

## Zr-0.8Sn-xFe 3원계 합금의 재결정 거동에 관한 연구

林潤洙 · 崔洋鎮 · 魏明燾\*  
대전산업대학교 금속공학과  
\*충북대학교 재료공학과

### A Study on the Recrystallization Behavior of Zr-0.8Sn-xFe Ternary Alloys

Yoon-Soo Lim, Yang-Jin Choi and Myeong-Yong Wey\*

Dept. of Metallurgical Engineering, Taejon National University of Technology, Taejon, Korea

\*Dept. of Materials Engineering, Chungbuk University, Cheongju, Korea

**Abstract** Effect of tin and iron content on the recrystallization behavior of ternary Zr-0.8Sn-x%Nb alloys were studied. The specimens with 0.1, 0.2 and 0.4 wt.% of iron were prepared under various annealing temperatures from 400°C to 800°C and times from 30 to 5000 minutes after vacuum arc remelting. The recrystallization behavior was observed using a polarized optical microscope, TEM and micro-vickers hardness tester. The recrystallization temperature of the alloys slightly increased with iron content due to increase of activation energy. The grain growth of the alloys with 0.1 and 0.2 wt.% of iron occurred rapidly, however, that of the alloys with 0.4 wt.% iron was gradually retarded due to precipitation. The hardness of the alloy with a high iron slightly increased by the precipitation of beta phase after annealing at 800°C

(Received May 16, 2000)

**Key words:** Recrystallization behavior, Zr alloys, Niobium, Precipitates, Vacuum arc remelting, Grain growth, Polarized optical microscope

### 1. 서 론

공업용재료들의 일반적 특성은 재료의 미세구조에 의존하게 되며, 미세구조는 재료의 화학적 조성과 가공 공정에 의하여 크게 지배되는 특성을 가지고 있는데[1], Zr 합금도 예외는 아니다.

고온에서의 기계적 강도와 creep 특성, 내부식성 및 열전도 등이 우수하고 중성자 흡수성이 적은 것으로 확인되고 있는 Zr 합금은 1960년대 개발된 Zircaloy-4로 커다란 문제없이 수십 년 동안 원자로의 핵연료 피복재 및 구조재로 널리 사용되고 있다. 그러나 원자력 발전소의 가동조건이 열효율 향상을 위한 고 연소도, 발전 효율을 증가시키기 위한 부하 추종 운전, 원전1차 계통의 방사선량을 감소시키기 위한 고 pH 운전 등 기존의 핵연료 피복관으로는 극복하기 어려운 상황으로 변화하고 있기 때문에 이에 상응하는 부식 및 기계적 특성이 향상된 핵연료 피복관 재료의 개발이 요구되고 있으며 원전선진국에서는 현재 피복관 재료로 사용되고 있는 Zircaloy-4보다 성능이 우수한 합금을 개발하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다[2-4].

Zr 합금 개발에 사용되는 많은 원소 중 Fe는 Zircaloy 합금에 첨가되는 중요한 합금원소 중 하나이며, 고온의 수증기 분위기에서 내식성을 향상시키는 역할을 한다. Fe의 최대 고용도는 860°C의  $\alpha$ -Zr에서 120 ppm이고,  $\beta$ -Zr에서는 6.75 at.%이다. Zircaloy-4에서 Fe 함량을 0.15~0.24 wt.%로 증가시킴에 따라 400°C, 중기 상태에서 내식성이 크게 증가되었다는 보고가 있다[5].

Fe는 Zircaloy 합금 개발단계에서 내식성을 향상시킬 목적으로 첨가된 원소로서 너무 미량이거나 많은 양이 첨가되면 오히려 내식성을 감소시키고 가공성을 저해하는 결과를 초래하게 된다. 따라서 Fe의 첨가량은 0.1~0.2 wt.% 범위로 제한하는 것이 바람직하다. 본 연구에서는 700°C에서  $\alpha$ -Zr에 치환형 원소로 4 wt.%라는 비교적 높은 고용도를 가지며 고용도 이하로 첨가 시 Zr 기지내에 고용되어 고용강화 효과를 나타내는[6] Sn이 내식성과 기계적 특성을 고려할 경우 바람직한 조성으로 보고된 0.8 wt.%[7] 첨가된 기지에 Fe를 복합 첨가하여 Fe의 함량에 따른 재결정 거동 및 기계적 특성을 분석하여 합금개발 및 가공조건 확립을 위한 기

**Table 1.** Chemical compositions of Zr-0.8Sn-xFe ternary alloys

Alloy	ID	Nominal Composition	Analyzed Composition
Zr-0.8%Sn-x%Fe	SF1	Zr-0.8Sn-0.1%Fe	Zr-0.88Sn-0.12%Fe
	SF2	Zr-0.8Sn-0.2%Fe	Zr-0.87Sn-0.21%Fe
	SF3	Zr-0.8Sn-0.4%Fe	Zr-0.86Sn-0.41%Fe

초자료로 제공하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 시편은 순도 99.9%의 Zr에 0.8 wt.% Sn을 기지로 하여 Fe를 각각 0.1, 0.2, 0.4 wt.% 첨가한 3종의 Zr-0.8Sn-xFe 3원계 합금이다. 합금의 용해는  $1 \times 10^{-7}$  torr의 진공상태에서 30 cmHg까지 Ar 가스를 주입한 후 용해하였으며, 용해시 편석 및 합금조성의 불균일 등을 방지하기 위하여 4회 반복 용해하는 VAR(Vacuum Arc Remelting) 방법으로 300g의 button형태의 ingot을 제조하였다. 합금별 조성은 Table 1과 같다.

주괴의 조성을 균질화 하기 위하여  $\beta$ 영역인 1,050°C에서 30 분 동안 용체화 처리 후 수냉 하였는데, 열처리 과정에서의 고온산화를 방지하기 위하여 시편은 두께 1 mm의 스테인레스 판재로 피복 하였다. 용체화 처리 후 60%의 압하율로 열간 가공을 실시하였으며, 여기서 얻어진 시편에 700°C에서 2 시간 동안의 중간 열처리하였다. 열처리 된 시편은 1차 냉간 가공 후 610°C에서 2 시간 동안 아닐링 처리하고, 압하율 70%로 2차 냉간 가공하여 두께 0.6 mm의 판재시편으로 제조하였다. 조성별로 냉간 가공된 시편을 각각 석영관에 진공 봉입하여 상온, 400, 500, 550, 600, 700, 800°C의 온도에서 30, 60, 180, 600, 1200 및 5000 분 동안 열처리하여 시편을 준비하였다.

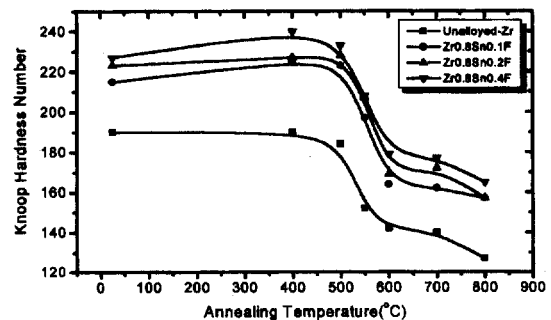
얻어진 시편은 가공방향의 수직단면에 대하여 조직 관찰 및 경도의 측정이 가능하도록 마운팅하여 연마하였고, HF(10%)+HNO<sub>3</sub>(45%)+H<sub>2</sub>O(45%)의 용액으로 에칭 시킨 후 편광현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 관찰된 조직은 Heyn의 방법을 이용하여 결정립 크기를 측정하였다.

미세조직을 관찰한 면과 동일한 면에서 경도를 측정하였는데, 경도측정은 Buehler사의 microvickers 경도시험기를 이용하였으며, Knoop scale로 하중 300g, 가중시간 10초로 모든 시편에 10회씩 측정하여 평균하였

다. 또한 각 합금별로 열처리된 시료에 대하여 하부조직의 변화와 석출물의 존재와 형상에 대한 구체적인 정보를 얻기 위하여 시편을 60  $\mu$ m 까지 기계적 연마 후 에탄올(90%)과 과염소산(10%)의 용액에 -45°C, 15 V의 조건으로 jet-polishing하여 투과전자현미경으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Zr-0.8Sn기지에 Fe가 각각 0.1, 0.2, 0.4 wt.% 첨가된 3원계 합금을 각각의 온도(400, 500, 550, 600, 700, 800°C)에서 60분 동안 등시 아닐링 하였을 때의 경도 값을 나타낸 것이다. Fe의 함량이 0.1, 0.2, 0.4 wt.%로 증가함에 따라서 가공 직후 열처리 전 초기 경도 값이 HKN 215에서 HKN 227로 높아지고, 열처리 온도에 관계없이 Fe의 함량이 많은 시편에서 항상 높은 경도 값을 나타내고 있다. 모든 합금에서 아닐링 온도 500°C까지는 경도의 연화현상이 일어나지 않으나 500°C에서 재결정이 시작되어 600°C 부근에서 완료되는 것을 예측할 수 있는 경도 값의 감소 경향을 보이고 있다. 2차적으로 600°C이상의 온도에서 경도의 저하 현상을 보이는 것은 재결정이 완료된 후 결정립의 성장에 기인한 것으로 생각된다. 제일 하단의 곡선은 첨가 원소의 영향을 비교하기 위하여 동일조건으로 실험된



**Fig. 1.** Variation of Knoop hardness number of the Zr-0.8Sn-xFe alloys with various annealing temperature for 60 min.

Fig. 2. Optical microstructures of the Zr-0.8Sn-xFe ternary alloys after annealing with various temperature for 60 min.

unalloyed-Zr의 경도변화 곡선이다[8]. Fe의 첨가량이 증가함에 비례하여 경도 값이 증가하는 것은 700°C에서 4 wt.%의 고용도를 갖는 Sn이 Zr원자와 치환되어 고용강화에 기여함과 병행하여 860°C의  $\alpha$ -Zr내에 120 ppm의 고용도를 갖는 Fe는 대부분이 석출물로 형성되는데 증가하는 Fe가 생성 석출물의 양을 증가시키기 때문으로 판단된다[5].

이와 같은 결과를 가지적으로 확인하기 위하여 합금별로 각각의 온도에서 60분 동안 등시 아닐링된 시료의 미세조직을 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다.

모든 합금에서 550°C의 아닐링 조건에서 가공조직이 흐트러지기 시작하여 600°C에서 재결정이 완료된 등축정 조직을 보이고 있다. 그러나 합금원소가 첨가되지 않은 unalloyed-Zr 금속이 동일조건에서 뚜렷이 조대해진 결정립을 보여주었던 결과와는[8] 달리 Fe가 첨가된 실험의 합금에서는 상대적으로 600°C이상의 고온에서도 결정립은 미세하며 Fe 함량이 증가함에 따라 더욱 미세한 결정립을 갖게 됨을 볼 수 있다. Fe의 첨가량이 증가함에 따라 미세한 결정립을 보이는 것은 합금원소로 첨가된 Fe가 용고과정에서 핵생성에 필요한 site수를 증가시켜 초기결정립을 미세하게 할 뿐 아니라 Fe의 석출물이 재결정과정에서 아결정립의 합체에 기여하는 전위의 이동을 방해하고 재결정후에도 결정립의 성장 및 이동을 방해하기 때문으로 생각된다.

Fig. 3은 Zr-0.8Sn-xFe 3원계 합금에서 재결정을 위한 활성화 에너지 Q값을 구하기 위하여 Fe 함량을 달리하는 3종류의 합금에서 일정분율의 변태에 요하는 시간을 얻기 위한 등온아닐링에 따른 경도 값의 변화를

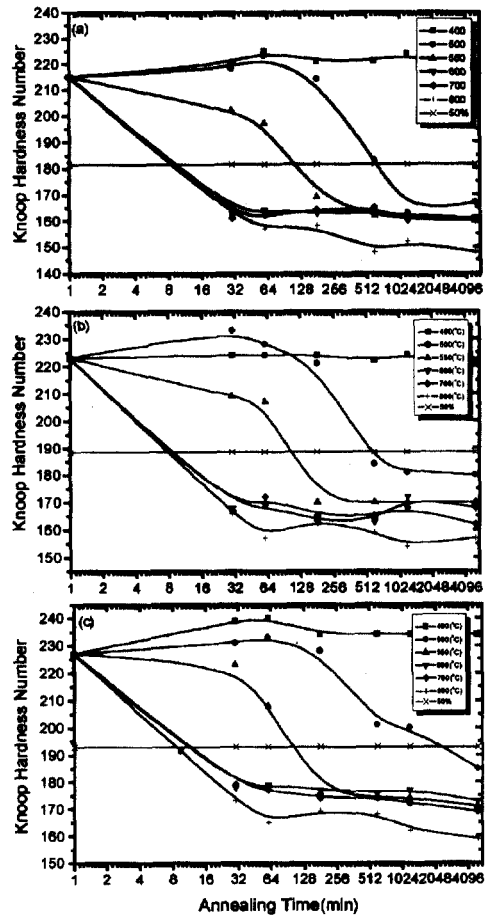


Fig. 3. Variation of Knoop hardness number of the Zr-0.8Sn-xFe alloys with various annealing time(30~5,000 min); (a) Zr-0.8Sn-0.1Fe, (b) Zr-0.8Sn-0.2Fe and (c) Zr-0.8Sn-0.4Fe.

나타낸 것이다[9].

측정 대상인 Zr-0.8Sn-xFe 3원계 모든 합금에서 400°C에서는 5000분 동안 아닐링 하여도 경도 값의 변화현상은 나타나지 않았다. Fe가 0.1 wt.% 첨가된 3원계 합금(a)의 경우 아닐링온도가 500°C로 상승함에 따라 180분에서 경도의 변화가 시작되어 600분에서 완전 변화되는 거동을 보이고 있다. 500°C의 등온아닐링에서 합금원소로 첨가된 Fe가 각각 0.1, 0.2, 0.4 wt.%로 증가함에 따라 각 합금별 경도 값이 50% 변화되는데 소요되는 시간은 514분에서 637분 그리고 2391분으로 지연되는 것이 확인되어 첨가된 Fe량이 재결정의 지연에 기여하고 있음을 알 수 있다. 더욱 온도가 높은 550°C에서는 약 30분의 등온아닐링 조건에서 50% 정도의 경도값 저하를 가져왔으며, 600°C에서는 30분 이내에 완전 변화된 거동을 보이고 있다.

Fig. 4는 Fig. 3에서 얻어진 결과를 이용하여 활성화 에너지 Q값을 얻기 위하여 절대온도의 역수와 일정분율의 변태에 요하는 시간을 plot한 곡선이다.

Fe의 첨가량에 따른 재결정 거동에서 경도와 미세조직의 변화들을 관찰하였는데, 결국 이러한 현상들은 변태과정의 속도와 관련된다. 변태속도는 절대온도의 역수 및 활성화 엔탈피의 지수함수와 관계되므로 변태과정의 특징을 나타내는 활성화 에너지 Q의 지수함수로서 나타낼 수 있다. 변태속도에 필요한 활성화 에너지 Q는 실험적으로 구할 수 있다[10]. 본 실험에서는 일정분율의 변태에 요하는 시간측정법을 이용하였으며 일정분율은 50%로 하여 그 기울기로부터 합금별 활성화에너지 Q값을 구하였다. 그 결과 Fe가 증가함에 따라 활성화 에너지 값도 113, 117, 149 KJ/mol로 증가하는 결과를 가져왔다.

그림에서 600°C를 기점으로 저온 및 고온 측으로 기울기를 달리하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 다른 합금들과 마찬가지로 온도구간에 따라서 기울기를 달리하는 재결정 및 결정립 성장의 구동력에 지배되기 때문이다. 즉, 실험조건인 600°C 이하에서는 축적에너지의 소모를 구동력으로 하는 재결정이, 600°C 이상에서는 결정립 계면에너지 감소를 구동력[11]으로 하는 결정립성장이라는 변태가 이루어지고 있음을 의미한다.

Fig. 5는 실험에 사용된 조성 중 대표적으로 Zr-0.8Sn-0.1Fe 합금의 등온 및 동시아닐링 결과의 미세조직을 보여주고 있다. Fig. 3에 나타난 경도값의 변화와 일치하는 결정립의 조직거동을 보여주고 있다.

고온영역인 800°C에서 600 분 이상의 아닐링 조건에서는 2차 재결정에 의하여 상당히 조대해진 결정립을 보여주고 있다. 그러나 Fe의 함량이 증가함에 따라 고온측에서도 결정립의 성장이 억제되었음을 볼 수 있는데 이는 앞에서 이미 설명한 바와 같이 Fe의 석출물이 결정립계 이동 및 성장을 억제하였기 때문으로 사료된다. Fe는 860°C의  $\alpha$ -Zr에 120 ppm 정도의 고용도를 갖지만 치환형 고용체인 Sn이 0.8 wt.% 첨가됨에 따라 실질적인 고용도의 저하에 따른 미고용의 Fe가 석출물로 형성되었을 것으로 생각된다.

Fig. 6은 Fe의 첨가량에 따른 합금의 하부조직 변화

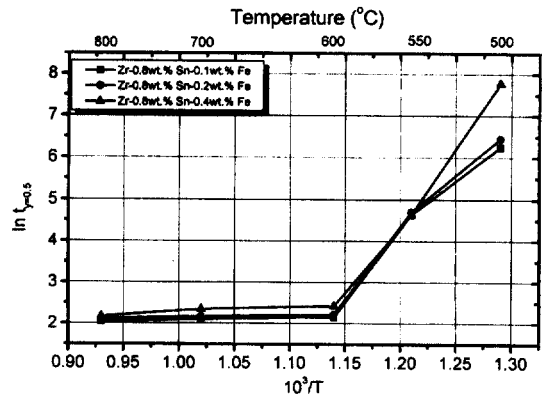


Fig. 4. Linear variation of logarithm of time for 50 percent transformation with reciprocal of absolute temperature for recrystallization of 70% cold worked Zr-0.8Sn-xFe alloys.

Fig. 5. Optical microstructures of the Zr-0.8Sn-0.1Fe ternary alloys after isothermal and isochronal annealing.

**Fig. 6.** TEM micrographs of the Zr-0.8%Sn-xFe alloy after annealing at 550(a), 600(b) and 800°C(c) for 60 min.

를 관찰하기 위하여 0.1 및 0.2 wt.% Fe 조성의 합금을 550, 600 및 800°C에서 60분 동안 아닐링하여 TEM으로 관찰한 사진이다. 550°C의 아닐링 조건에서 0.1 wt.% Fe 합금에서는 부분적으로 흐트러진 가공조직과 부분적으로 재결정이 진행된 혼합조직을 보이고 있으나, 0.2 wt.% Fe 합금에서는 변형조직과 망상의 전위 띠들로 둘러싸인 입자들이 혼재하여 있음을 볼 수 있다. 또한 600°C에서 0.1 wt.% Fe 합금은 기지전체가 등축정조직을 보이고 있으나 0.2 wt.% Fe 조성의 합금에서는 재결정이 진행중인 것으로 판단되는 다각형의 결정립들이 남아있음을 볼 수 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 전위의 해소, 아결정립합체, 재결정, 그리고 결정립 성장이 일루어짐을 알 수 있다. Fe의 양이 증가함에 따라 가공조직의 소멸이 지연되고 입계석출물

**Fig. 7.** TEM micrographs of the Zr-0.8%Sn-xFe alloy after annealing at 800°C for 60 min; (a) Zr-0.8%Sn-0.1%Fe, (b) Zr-0.8%Sn-0.2%Fe and (c) Zr-0.8%Sn-0.4%Fe.

의 양상이 달라짐도 확인된다.

Fig. 7은 Fe의 첨가량에 따른 석출물의 거동을 보다 구체적으로 규명하기 위하여 3종의 합금을 800°C에서 60분 동안 아닐링한 시료를 TEM으로 관찰한 결과이다. 0.1 wt.% Fe 조성의 합금(a)에서는 석출물이 거의 관찰되지 않고 있다. 그러나 Zr 기지 중에 Fe의 고용도는 매우 낮기 때문에 석출물이 존재하지만 석출물 입자가 미세하여 관찰한 조건에서는 보이지 않는 것으로 생각된다[5]. 그러나 Fe량이 증가한 0.2 wt.% Fe 조성의

Fig. 8. TEM micrographs of the Zr-0.8Sn-0.4Fe after annealing at 800°C for 60 min; (a) Shape of precipitates and (b) EDS spectra of the precipitates.

Fig. 9. Correlation of mechanical properties(HKN) in Zr-0.8Sn-1Fe alloys with various annealing temperature and time.

합금(b)에서는 입계에 뚜렷한 석출물이 분포된 것을 볼 수 있다. Fe의 첨가량이 보다 증가한 0.4 wt.% Fe 합금(c)에서는 입계 뿐만 아니라 결정입내에도 둥근 형태의 석출물이 다량으로 분포된 것이 관찰되어 Fe량의 증가에 비례하여 석출물의 생성량도 증가하는 것이 확인된다. 결국 풍부하게 석출된 석출물이 재결정 및 결정립성장의 억제에 기여하는 것으로 판단된다.

합금에서 생성되는 석출물의 조성을 알아보기 위하여 800°C에서 60 분간 아닐링된 0.4 wt.% Fe 조성의 합금에서 임의의 석출물(a)을 택하여 EDS로 분석한 결과(b)를 Fig. 8 에 나타내었다. 700°C에서 4 wt.%의 비교적 높은 고용도를 갖는 치환형 원소인 Sn은 전량  $\alpha$ -

Fig. 10. Correlation of mean diameter of grains with in Zr-0.8Sn-1Fe alloys various annealing temperature and time;

Zr 기지에 고용되어 석출물로는 나타나지 않았다. 관찰된 석출물은  $\alpha$ -Zr 기지내에 860°C에서 약120 ppm의 비교적 낮은 고용도를 갖는 Fe가 Zr과 3:1 조성의 orthorhombic 구조의  $Zr_3Fe$ 로 구성되어 있음을 분석결과로부터 알 수 있다.

Zr-0.8Sn-xFe 3원계 합금의 아닐링조건에 따른 경도 값의 변화 및 결정립크기와의 상관관계를 3차원 그래프로 입체화하여 조성 중 대표적으로 Zr-0.8Sn-0.1Fe 합금의 결과를 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. 동일조성을 갖는 합금이나 유사합금의 아닐링 조건의 설정 및 결과치 예상에 유효하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

Zr-0.8Sn 기지에 Fe를 각각 0.1, 0.2, 0.4 wt.% 첨가한 3원계 합금에서 Fe 함량에 따른 재결정 거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 등은 및 등시 아닐링한 Zr-0.8%Sn-xFe 3원계 합금에서 Fe 함량이 증가함에 따라 재결정에 의한 정도의 연화현상이 지연되는 것으로 관찰되어 첨가된 Fe가 재결정 온도의 상승과 지연에 기여하며, 재결정 후 결정립 성장을 억제하여 미세한 결정립을 갖게 됨이 확인되었다.

2. Fe량의 증가에 비례하여 재결정을 위한 활성화 에너지  $Q$ 값도 113 및 117, 149 KJ/mol 로 증가하였다.

3. Fe 함량의 변화에 따른 재결정 거동 및 결정립 크기를 온도와 시간을 함수로 3차원적으로 데이터를 구축하므로 피복관 개발시 열처리 조건 및 미세조직 제어에 필요한 기초자료를 확립할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Hsun Hu, B.B.Rath and R.A Vandermeer: Internation Conference on Recrystallization in Metallic Materials, RECRYSTALLIZATION '90, 1990, p. 3.
2. G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and Roberts:

- "Development of Clading Alloy for High Burnup," Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth Conference, ASTM STP 1023, L. F. P. Van Swam and C. M. Eucken, ed., ASTM, (1989) 227.
3. Y. H. Jeong and C. H. Kim : J. Kor. Inst. Met. & Mater. 33(1995) 682.
  4. Y. H. Jeong and C. H. Kim : J. Kor. Inst. Met. & Mater. 25(1996) 160.
  5. H. Hu : "In Recovery and Recrystallization of Metals, Interscience, New York, (1963) 311.
  6. M. Inagaki, et al : Workshop on Second Phase Particle and Matrix Properties of the Zircalloys, Erlangen, Germany, July 1-2, (1985) 25.
  7. Young Myeong, Yeon: "Effect of Sn and Nb on Corrosion Behavior and precipitate Characteristics in the Zr-based Alloys" A thesis for the degree of Master, ChungBuk University, (1997) 86.
  8. Yoon Soo, Lim: Journal of the Korean Society for Heat Treatment Vol. 12, No. 4 December (1999) 287-293.
  9. M. Mantel, B. Baroux, D. Gex, P. Pédarrie: RECRYSTALLIZATION '90, International Conference on Recrystallization in Metallic Materials "The effect of niobium on the recrystallization of 17% Cr ferrite stainless steel" (1990) 346-350.
  10. A. K. Jena: "Phase Transformation in materials" Prentice Hall., (1992) 105-114.
  11. Myeong Yong, Wey: Journal of the Korean Institute of Metals, Vol. 22, No. 7. July, (1984) 601.