

Nb과 Sn 첨가에 따른 Zr 합금의 재결정 및 TEP 거동

정홍식 · 오영민 · 정용환* · 김선진

한양대학교 공과대학 재료공학과

*한국원자력연구소 핵연료피복관 개발팀

Recrystallization and TEP Behavior of Zr-based alloy by addition of Nb and Sn

Heung Sik Jeong, Young Min Oh, Yong Hwan Jeong* and Seon Jin Kim

Dept of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791

*Development of Advanced cladding materials, KAERI, Taejeon, 305-353

(2000년 10월 19일 받음, 2000년 12월 11일 최종수정본 받음)

초 록 Zr-Sn-Nb 합금의 재결정에 미치는 Nb과 Sn의 첨가영향을 연구하기 위해 냉간압연한 시편을 300°C ~ 750°C의 온도 구간에서 열처리한 후에 미소경도와 TEP (Thermoelectric Power)를 측정하여 재결정 거동을 조사하였으며 광학현미경, 주사전자현미경 (SEM), 투과전자현미경 (TEM)으로 미세조직을 관찰하였다. 미소경도 및 미세조직의 분석 결과에 따르면, Nb과 Sn의 첨가에 의해 재결정 활성화 에너지가 증가하여 재결정이 지연되었으며, 재결정 완료 이후의 결정립 성장도 억제되었음을 관찰하였다. Zr 내의 고용도가 매우 낮은 Nb의 첨가는 석출물을 쉽게 형성하는 반면에 고용도가 비교적 큰 Sn은 기지상 내에 대부분 고용되어 석출물의 양이 매우 작았으나, Sn 첨가에 의한 재결정의 지연 효과가 더욱 컸다. Nb 보다 Sn의 첨가가 Zr 합금의 재결정 거동을 효과적으로 지연시킨 것은 고용도가 높은 Sn에 의한 치환형 고용체 형성과정에서 발생된 응력장이 전위의 이동을 효과적으로 억제했기 때문으로 생각된다. 한편, 회복과 재결정이 진행됨에 따라 전자 산란인자의 감소로 TEP는 증가하였으며, 재결정이 완료되면 TEP의 포화가 발생하였다. 석출물의 형성은 석출물 주변의 용질농도 감소로 인한 전자 산란인자의 감소에 기인하여 TEP의 증가를 가져왔다.

Abstract To investigate the effects of the addition of Nb and Sn on the recrystallization of Zr-Sn-Nb alloys, both Vickers micro-hardness test and TEP measurement were carried out on cold-worked specimens annealed at various temperatures from 300°C to 750°C. The microstructures of heat treated specimens were analyzed by optical microscope, SEM, and TEM. The study of microhardness and microstructures showed that both recrystallization process and grain growth were retarded as the activation energy was increased by the addition of Nb and Sn. Especially, the addition of Sn was more effective on retarding recrystallization. Precipitates were formed more easily when Nb was added because the solubility of Nb into Zr is lower than that of Sn. However, the recrystallization process was affected more by Sn than Nb because the strain field formed by substitutional Sn repressed the dislocation movement. TEP was increased due to the decrease of electron scattering as recovery and recrystallization were proceeded and saturated when the recrystallization completed. However, when precipitates formed, TEP was increased because the decrease of solute concentration near the precipitates caused the decrease of electron scattering.

Key words: Zr-based alloy, recovery, recrystallization, precipitate, TEP

1. 서 론

Zr 합금은 중성자 흡수단면적이 작고 고온에서의 기계적 강도, 크립 특성, 피로 특성, 내부식성 및 열전도도 등이 우수하여 오랫동안 원자력 발전소의 핵연료 피복관 및 구조재로 널리 사용되어 왔다.¹⁾ 특히 피복관 재료의 내식성 및 기계적 특성을 향상시키기 위해 수많은 연구를 거듭한 끝에 1960년대 초에 개발된 Zircaloy-4 합금은 원자로의 핵연료 피복관 재료로서 현재까지 사용되고 있다. 그러나, 최근에 이르러 발전효율의 증대와 1차 계통의 방사선량 감소를 위하여 원자력 발전소의 가동조건이 장주기·고연소도 및 고pH 운전으로 변화하는 추세에 따라 기존 Zr 합금의 사

용이 한계에 이르렀기 때문에 원전 선진국을 중심으로 이러한 가동조건에 적용할 수 있는 피복관 재료의 개발이 진행되고 있다.

이러한 핵연료 피복관용 재료를 개발하기 위해서는 합금 설계 및 열적기계적(thermo-mechanical) 처리의 최적화가 필요하며, 특히 새로운 재료의 공정 최적화는 합금마다 재결정 온도가 다르기 때문에 각각의 합금에 대하여 다르게 적용되어야 한다. 또한, 신합금의 내식성 및 기계적 특성은 합금의 열처리 정도에 크게 의존하기 때문에 신합금의 재결정 온도 및 재결정에 따른 조직 변화를 체계적으로 조사하는 것은 신합금 개발에 있어서 매우 중요하다.

따라서, 본 연구에서는 Zr계 핵연료 피복관용 재료의 주

Table 1. Chemical composition of two kinds of fabricated Zr-based alloys.

Alloy designation		Nominal chemical composition			Results of ICP analysis		
		Sn	Nb	Zr	Sn	Nb	Zr
Zr-0.8Sn-xNb	SW-2	0.8	0.2	bal.	0.76	0.23	bal.
	SW-8		0.8		0.76	0.87	
	SW-10		1.0		0.75	0.98	
Zr-0.4Nb-xSn	NS-8	0.8	0.4	bal.	0.68	0.38	bal.
	NS-14	1.4			1.14	0.38	
	NS-20	2.0			1.70	0.39	

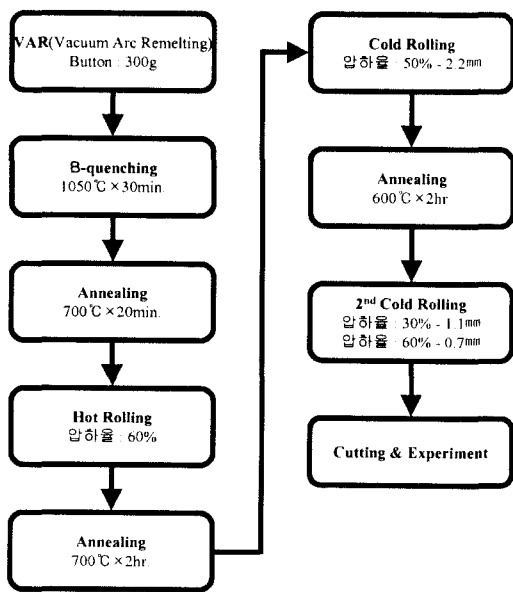
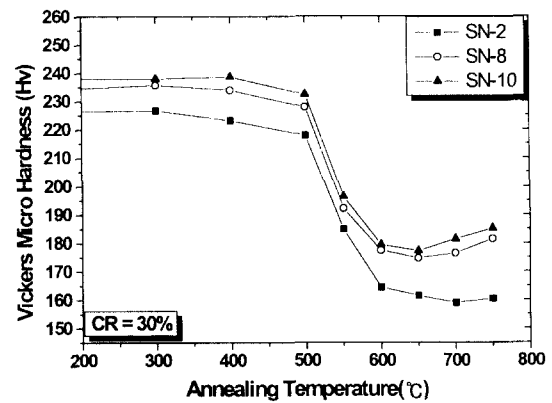


Fig. 1. Flow chart for fabrication of Zr-based alloys.

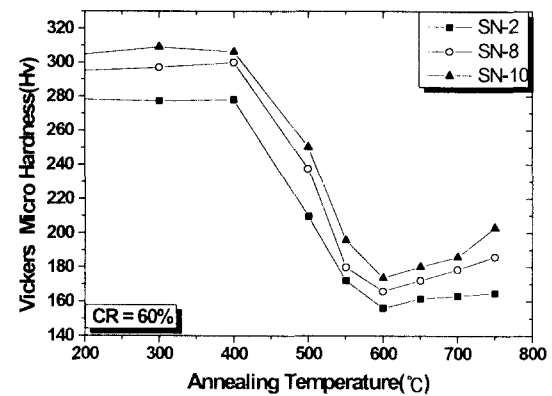
요 첨가원소인 Sn과 Nb를 첨가시킨 3원계 합금을 제조한 후에 가공도를 달리한 Zr-Sn-Nb 3원계 합금의 재결정에 미치는 Nb과 Sn의 영향을 평가하고, 이를 통해 Zr-Sn-Nb 3원계 신합금의 열처리 공정을 최적화하기 위한 자료를 구축하고자 하였다. 또한, 재결정 거동에 따른 TEP (Thermoelectric Power)의 변화를 조사함으로써 재결정 및 석출물 형성 거동의 분석에 TEP 측정방법의 응용 가능성을 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구를 위하여 3종류의 Zr-0.8Sn-xNb 합금과 3종류의 Zr-0.4Nb-xSn 합금을 제조하였다. 제조된 합금의 종류와 ICP로 분석한 화학조성 결과를 표 1에 나타내었다. 모든 합금들은 VAR (Vacuum Arc Remelting) 방법을 이용하여 button 형태로 제조하였으며, 합금원소들의 편석을 방지하기 위하여 5회 반복 용해를 수행하였다. 제조된 button 형태의 합금은 합금조성을 균일하게 유지하기 위하여 β영역인 1050°C에서 30분간 열처리한 후 수냉하였다. β 퀸칭된 시편은 700°C에서 20분간 유지한 후 압하율 60%



(a)



(b)

Fig. 2. Variation of Vickers microhardness of Zr-0.8Sn-xNb alloys with various annealing temperature for 60 min. (a) Thick Reduction : 30% (b) Thick Reduction : 60%

로 열간압연을 실시하였다. 열간압연 후에 진공로에서 2시간 균질화 처리한 다음 압하율 50%로 1차 냉간압연을 수행하였다. 1차 냉간압연 후 610°C에서 2시간동안 잔류응력 제거 열처리를 실시하였으며, 다시 압하율 30%와 60%로 2차 냉간압연을 각각 실시하였다. 제조된 최종 시편의 두께는 1.1mm와 0.7mm로 균일하였다. 냉간압연 후 재결정 열처리는 수직진공관상로를 이용하여 300°C~750°C의 온도구간에서 60분 동안 열처리 후 수냉시켰다. 그림 1에 시편제조 공정의 개요를 나타내었다. 열처리된 시편의 미소경도 변화는 하중 200g, 유지시간 10초의 조건으로 Vickers microhardness tester를 이용하여 측정하였으며, 모든 시

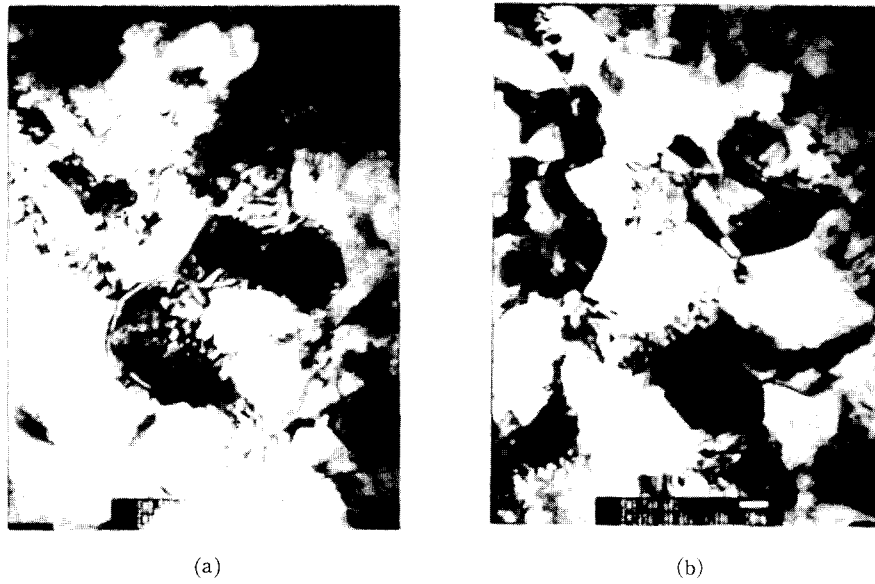


Fig. 3. TEM micrographs of Zr-0.8Sn-0.8Nb alloys after annealing at 500°C for 60 min. (a) Thick Reduction : 30% (b) Thick Reduction : 60%

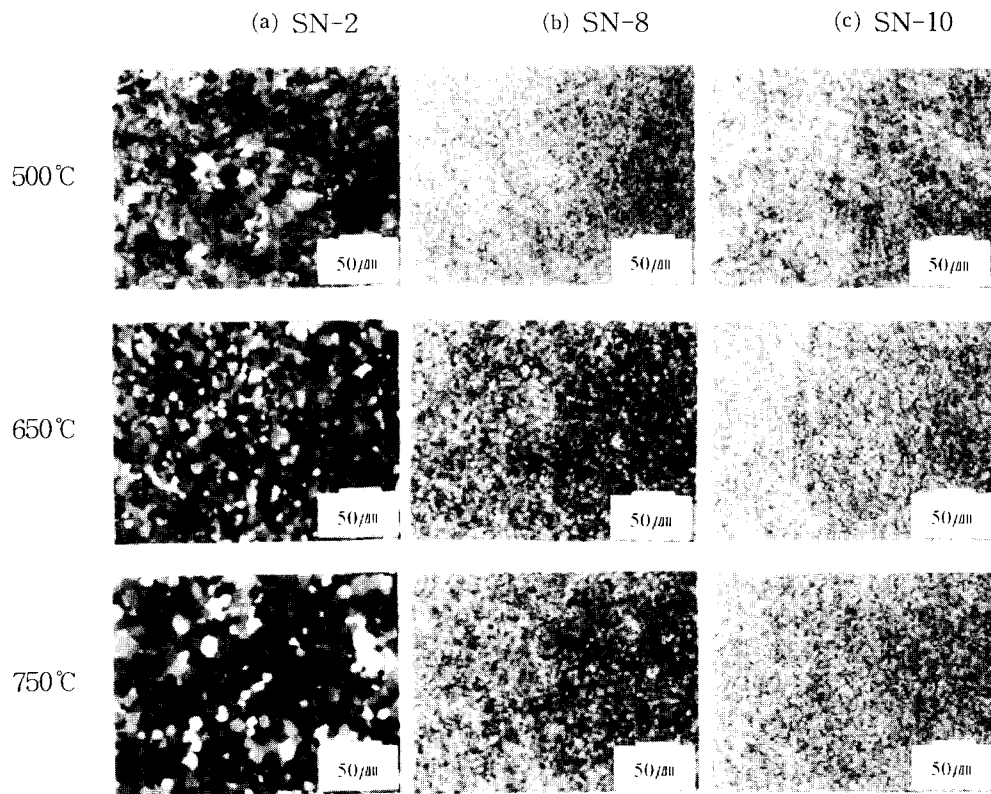


Fig. 4. Optical micrographs of Zr-based alloys after annealing at various temperature for 60 min. (Thick Reduction : 30%) (a) SN-2 (b) SN-8 (c) SN-10

편에 대해 동일하게 10회씩 측정하여 최대·최소값을 제외한 8개 값의 평균값을 취하였다. 또한 광학현미경을 사용하여 압연방향에 수직인 면을 200배의 배율로 관찰하고, 석출물의 분포 및 형상은 주사전자현미경과 투과전자현미경으로 관찰하였다. TEP는 시편 양단의 온도를 달리하여 발생하는 기전력을 온도차이로 나뉘는 값 ($\Delta S = \Delta V / \Delta T$)이며, 용질농도와 시편 상태에 민감하게 반응하므로 재결정

거동 및 석출물 분석에 유용한 측정방법이다. 본 연구에서는 시편 양단의 온도차를 10°C로 고정하였으며, 측정온도는 12°C로 냉각장치를 통하여 일정하게 유지하였으며, 열처리 시 발생된 산화막에 의한 오차를 줄이기 위하여 시편 양단을 기계적인 연마 후에 아세톤으로 세척하여 TEP를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Zr-0.8Sn-xNb 합금

그림 2는 냉간압연으로 두께를 30%와 60% 각각 감소시킨 Zr-0.8Sn-xNb(x=0.2, 0.8, 1.0at.%) 합금을 300~750°C 온도구간에서 60분 동안 진공 열처리한 시편들의 미소경도의 변화를 나타낸 그림이다. 그림 2(a)의 경우 SN-8, SN-10은 500°C의 열처리 온도까지 약 230~235Hv, 그리고 SN-2는 약 220~225Hv의 경도값을 나타내었다. 모든 합금에서 350°C~500°C 사이에서는 회복단

계에 따른 약간의 경도 감소를 보이고, 500°C 이상에서는 경도가 SN-8, SN-10은 약 175Hv, 그리고 SN-2는 160Hv로 급격하게 감소함을 볼 수 있다. 이는 재결정 과정이 500°C 이후의 열처리에서 급격하게 발생하여 650°C 부근에서 완료되는 것을 보여주는 전형적인 거동이다. 그러나, SN-8, SN-10은 SN-2와는 달리 650°C 이상에서 경도가 증가하는 경향을 나타내는데 이는 첨가원소인 Nb의 고용도가 매우 작기 때문에²⁾ 형성된 석출물에 의한 것으로 생각된다. Zr에 대한 Sn의 고용도는 600°C에서 약 1.6at.%로³⁾ 높은 반면에 Nb의 고용도는 상온에서 0.6at.%⁴⁾ 이

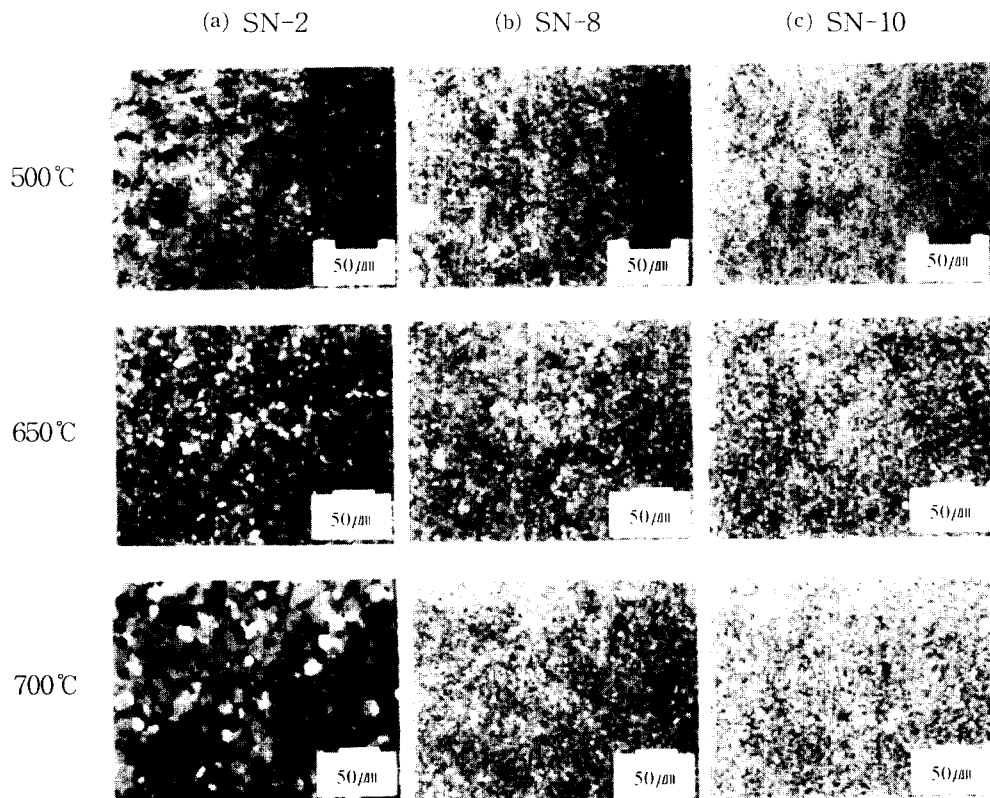


Fig. 5. Optical micrographs of Zr-based alloys after annealing at various temperature for 60 min. (Thick Reduction : 60%) (a) SN-2 (b) SN-8 (c) SN-10

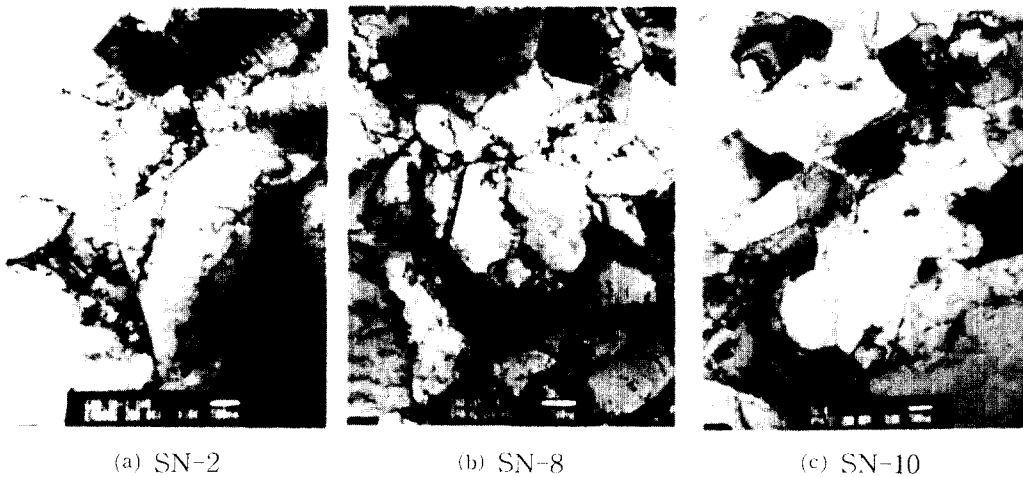


Fig. 6. TEM micrographs of Zr-based alloys after annealing at 600°C for 60 min. (a) SN-2 (b) SN-8 (c) SN-10

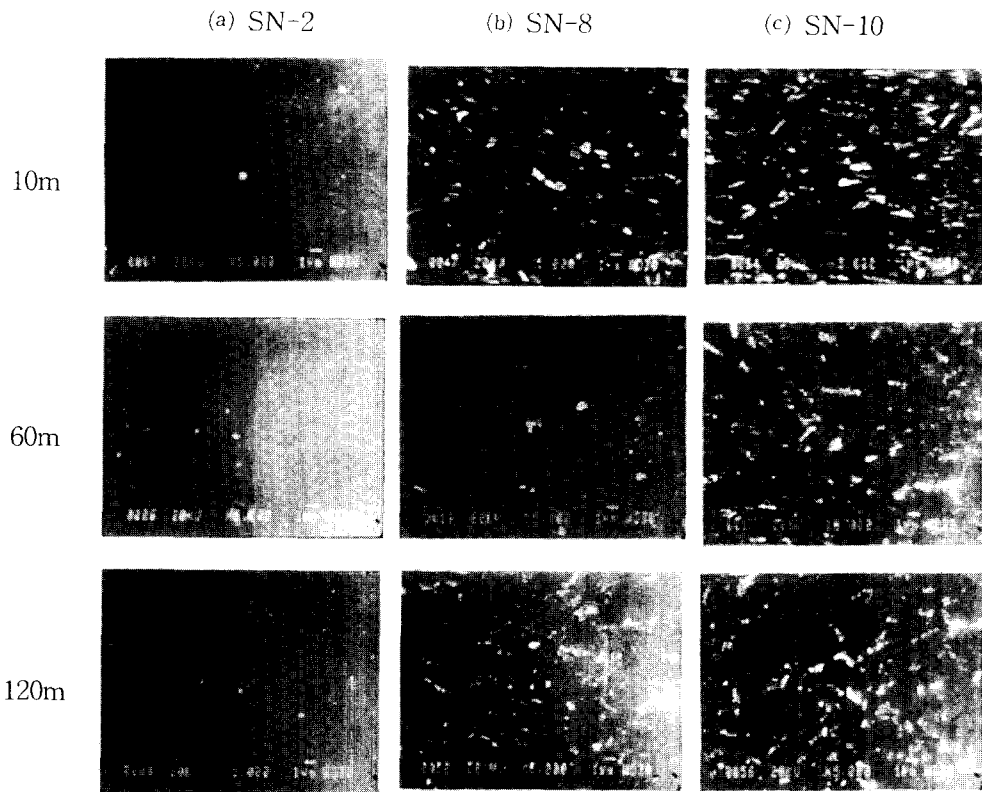


Fig. 7. SEM micrographs of precipitates of Zr-based alloys with various annealing time at 600°C. (a) SN-2 (b) SN-8 (c) SN-10

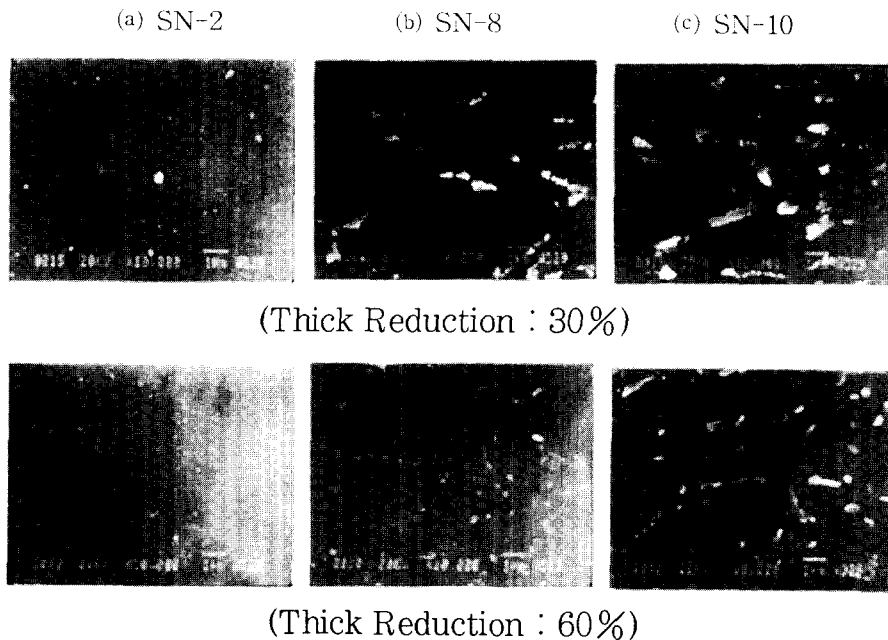


Fig. 8. SEM micrographs of precipitates of Zr-based alloys after annealing at 600°C for 60 min. (a) SN-2 (b) SN-8 (c) SN-10

하로 매우 낮아서, 열처리 온도 상승에 따라 결정립 내부와 결정립계에 Nb를 포함하는 석출물들이 형성되기 때문으로 생각된다. 압하율이 30%에서 60%로 증가함에 따라 초기 경도값이 SN-8, SN-10는 약 60Hv, 그리고 SN-2는 50Hv 정도 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이는 가공

경화 효과에 기인하는 것으로 생각된다. 압하율 60%인 시편의 미소경도 변화를 나타낸 그림 2(b)를 살펴보면, 상온에서 400°C의 열처리 온도까지 SN-8, SN-10은 약 300~310Hv, SN-2은 약 280Hv의 경도값을 나타내며, 400°C~600°C에서 경도가 급격하게 감소하여 약 155~175Hv

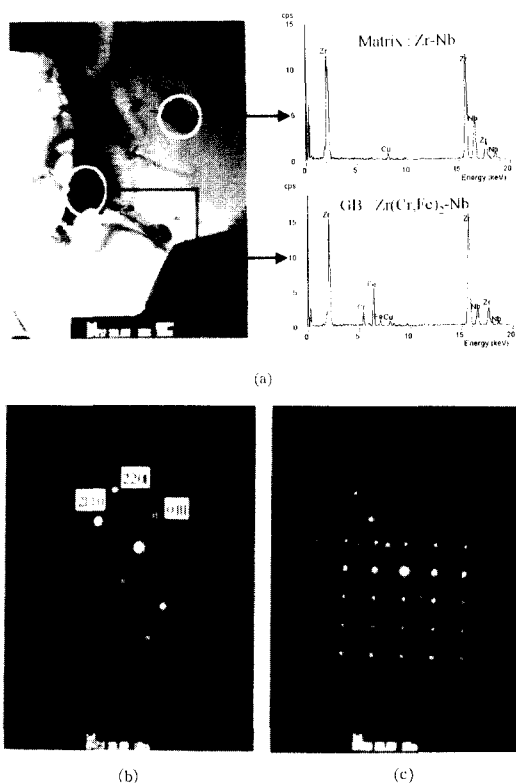


Fig. 9. TEM micrographs of Zr-0.8Sn-0.8Nb alloys after annealing at 600°C for 60 min. (a) TEM image of the precipitate (b) SAD pattern of the precipitate of boundary (c) SAD pattern of the precipitate of matrix

의 최소값을 나타내었으며, 이는 미소경도의 완만한 감소를 보인 그림 2(a)와는 달리 회복과 재결정이 동시에 일어났기 때문으로 생각된다. 이를 확인하기 위하여 500°C에서 60분 동안 열처리된 시편의 투과전자현미경 관찰결과를 그림 3에 나타내었다. 압하율이 30%인 시편은 냉간압연에 따른 distortion 때문에 경계가 대부분 불분명한 결정립들이 관찰되었을 뿐 재결정된 결정립은 거의 나타나지 않은 반면에 압하율이 60%로 증가한 경우에는 distortion을 포함하는 회복뿐만 아니라 재결정에 따른 전위가 거의 없는 결정립들을 쉽게 관찰할 수 있었다. 따라서, 압하율이 증가하면 축적에너지의 증가로 재결정이 빠르게 진행되기 때문에 회복과 재결정이 분리되지 않고 동시에 진행됨을 알 수 있다. 그림 2(a)에서처럼 SN-8과 SN-10은 재결정 완료 이후 경도의 증가를 나타내었으며, 압하율이 60%인 시편의 경우는 압하율이 30%인 시편에 비해 재결정 시작과 완료 온도가 약 50°C 정도 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 이러한 냉간가공도에 따른 초기 경도값과 재결정 거동의 차이는 냉간가공 과정에서 도입되는 여러 가지 결함의 농도 차이에 기인한 축적에너지⁵⁾ 차이에 의해서 발생하는 것으로 생각된다.

그림 2(a)와 (b)의 시편들을 광학현미경으로 관찰한 결과를 그림 4와 그림 5에 나타내었다. 동일한 첨가량을 가진 합금들을 비교해보면 냉간가공도가 높은 합금에서 결정립이 더욱 미세하였으며, 압하율이 서로 다른 두 합금 모두

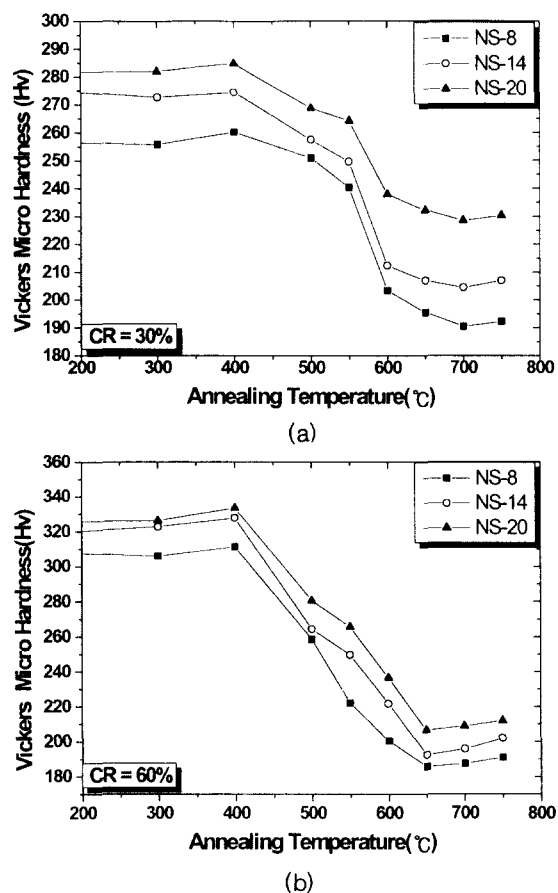


Fig. 10. Variation of Vickers microhardness of Zr-0.4Nb-xSn alloys with various annealing temperature for 60 min. (a) Thick Reduction : 30% (b) Thick Reduction : 60%

SN-2에서는 재결정 이후에 결정립의 조대화가 발생하였으며, SN-8과 SN-10의 경우에는 조대화 현상이 발생하지 않았다. 이는 합금제조 시 불순물로 첨가된 Fe와 Cr의 고용도가 수백 ppm으로 매우 낮아서 대부분 결정립계에 석출물로 생성되기 때문으로 생각된다.⁶⁾ 합금원소 첨가에 의한 결정립 미세화 현상을 관찰하기 위해서 600°C에서 60분 동안 열처리된 SN-2, SN-8 및 SN-10을 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 그림 6에 나타내었다. SN-2의 경우는 4.5 μ m, SN-8은 1.5 μ m, 그리고 SN-10은 1 μ m로 Nb의 첨가량이 증가할수록 재결정 완료 이후의 결정립 성장이 상당히 억제됨을 관찰할 수 있었다.

광학현미경으로는 관찰하기 어려운 석출물의 형성과 냉간가공도에 따른 석출물 거동을 확인하기 위하여 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 그림 7과 그림 8에 나타내었다. SN-2의 경우에는 600°C의 모든 열처리 시간에서 석출물이 발견되지 않았으나, SN-8과 SN-10에서는 다량의 석출물들을 관찰할 수 있었으며(그림 7), 냉간가공도가 증가할수록 석출물의 입자수가 증가하고 첨가되는 Nb 첨가량이 증가할수록 석출물의 평균 입자크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다(그림 8). 석출물을 자세하게 관찰하기 위하여 600°C에서 60분 동안 열처리한 SN-8을 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 그림 9에 나타내었다. 석출물들이 결정립 경계에 분포하거나 결정립 내부에 타원형을 이루면

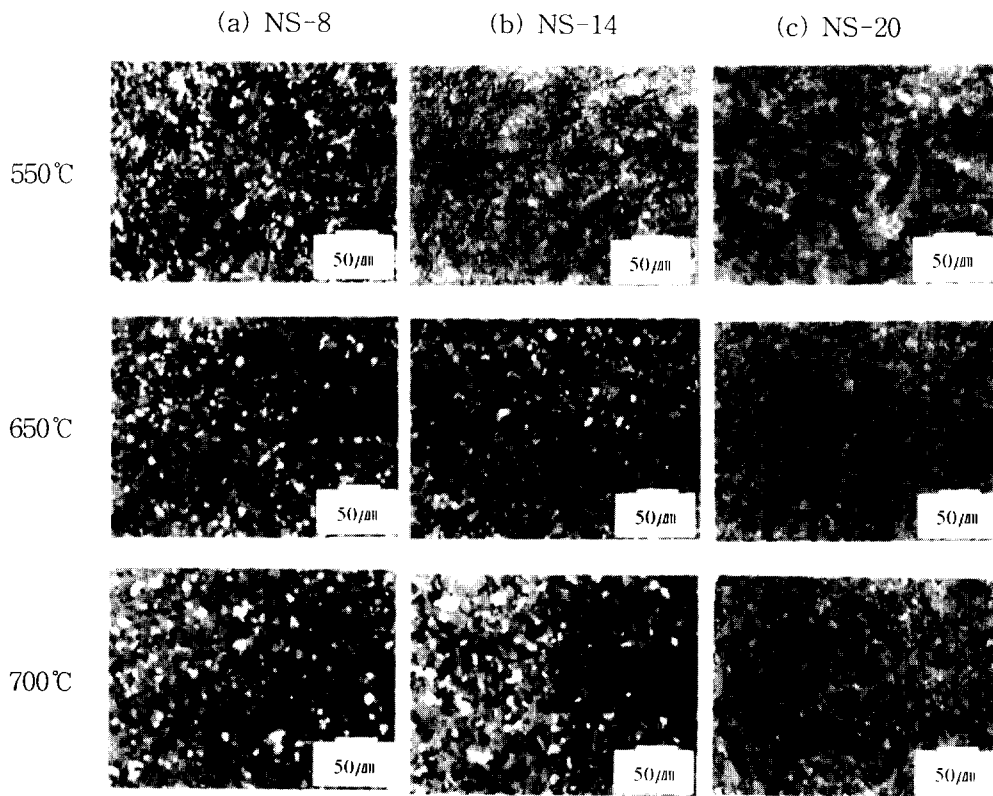


Fig. 11. Optical micrographs of Zr-based alloys after annealing at various temperature for 60 min. (Thick Reduction : 30%) (a) NS-8 (b) NS-14 (c) NS-20

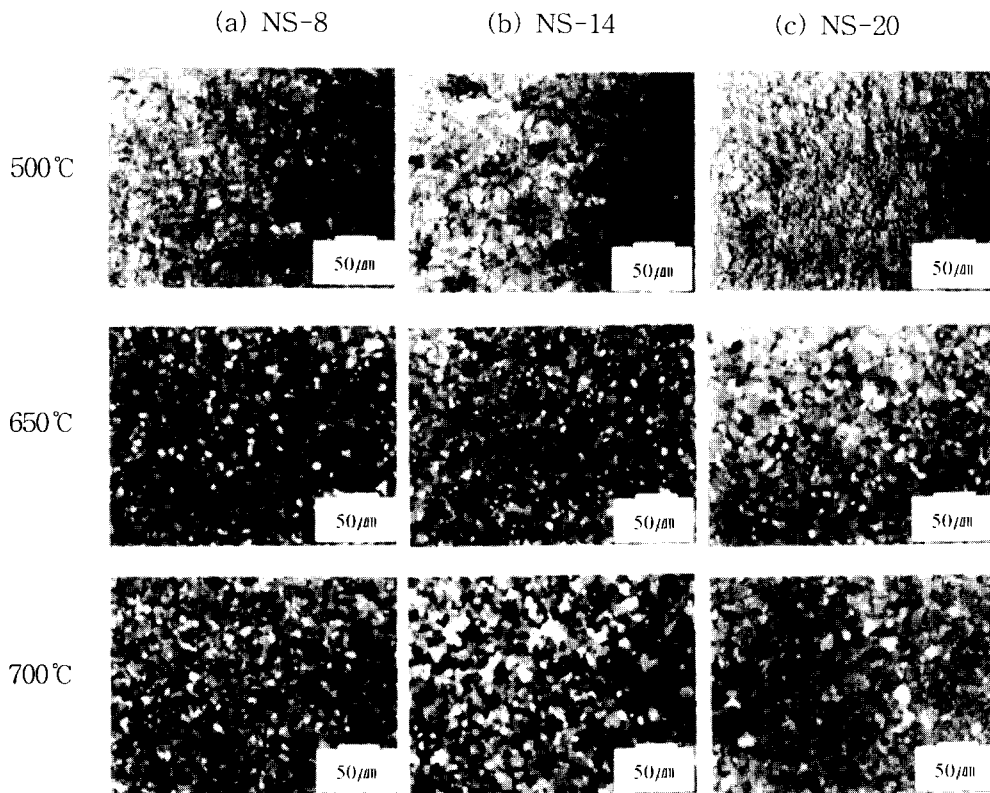


Fig. 12. Optical micrographs of Zr-based alloys after annealing at various temperature for 60 min. (Thick Reduction : 60%) (a) NS-8 (b) NS-14 (c) NS-20

서 존재함을 확인할 수 있었다. 결정립 경계에서는 Zr 외에 Cr과 Fe를 함유한 석출상과 Zr과 Nb으로 이루어진 석출

상이 관찰되었으며, 이를 분석한 결과 hcp 구조의 Zr(Cr, Fe)₂임을 확인할 수 있었다.^{7,8)} 또한 Zr과 Nb으로 이루어

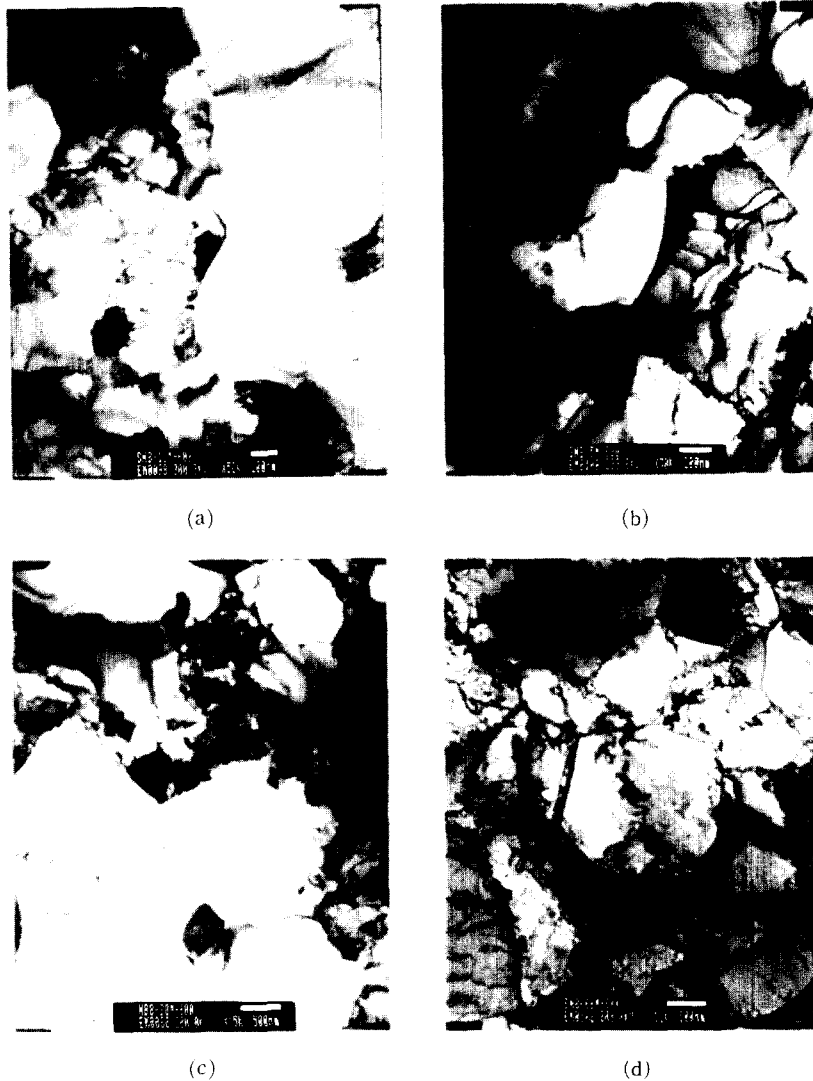


Fig. 13. TEM micrographs of Zr-0.8Sn-0.8Nb alloys after various annealing time at 600°C (a) 5min. (b) 10min. (c) 30min. (d) 60min.

진 석출물은 결정립 내부에서도 발견되었으며, 이를 분석한 결과 $a=3.031 \text{ \AA}$, $c=4.604 \text{ \AA}$ 을 가지는 hcp 구조이었지만, 지금까지의 연구보고에 나타났던 Nb과 관련된 석출물인⁹⁾ ω 상이나 β -Nb 등의 석출물과는 전혀 다른 구조인 것으로 생각되며, 정확한 결과를 위해 지속적인 연구가 필요하다고 생각된다.

열처리 시간에 따른 석출물의 조대화에 관하여 Chandra는^{10,11)} 열처리 시간의 0.2승에 비례하며, 이러한 재결정 열처리 과정에서의 석출물 조대화는 주로 pipe diffusion에 의해 일어나고 재결정이 발생하면 조대화 속도는 빨라진다고 주장하였다. 그러나, Haessner는¹²⁾ 열처리 시간과 온도가 증가하면서 일어나는 “이동하는 결정립 경계”(moving boundary)가 석출물의 조대화 속도에 영향을 미친다고 주장하였다. 그는 재결정 이후 발생하는 결정립계의 이동에 의해 미세한 석출물은 용해되고 남아있는 석출물은 오히려 조대화 된다고 하였다. 즉, 미세한 석출물의 경우 잉여압력(extra pressure)이 높아 Gibbs 자유에너지가 높기 때문에 기지에 재용해되고¹³⁾ 상대적으로 크기가 큰 석출물의 조

대화를 위한 공급원으로 작용하거나, 일부는 “이동하는 결정립 경계”에 용해되어 결정립 경계로 편석된다. 이때 이동하는 결정립 경계는 기지에 재용해된 Nb를 흡수하면서 이동하고, 따라서 결정립 내부의 석출물 주위는 용질원자의 고갈된 영역이 발생하여 석출물의 조대화 속도는 느려진다. 따라서, 본 연구에서 사용된 시편의 경우 Nb의 첨가량이 매우 적기 때문에 조대화 속도가 느릴 뿐만 아니라, 그림 7에서와 같이 열처리 시간 60분과 120분에서의 석출물의 크기 변화가 거의 없다고 본다.

3.2. Zr-0.4Nb-xSn 합금

그림 10과 그림 11~12는 Zr-0.4Nb-xSn ($x=0.8, 1.4, 2.0 \text{ at.}\%$) 합금에서 얻어진 경도변화와 광학현미경 관찰 결과이다. 모든 합금에서 Zr-0.8Sn-xNb 합금보다 높은 경도값을 보여주는데, 이는 Nb에 비해 고용도가 높은 Sn의 첨가로 인한 고용강화 효과에 기인한 것으로 생각된다. 그림 10(a)를 살펴보면, 300°C 열처리 온도에서 NS-14, NS-20의 경도값은 약 280Hv, 그리고 NS-8은 약 260Hv를 나타내고 있다. 열처리 온도 400°C~550°C 사이

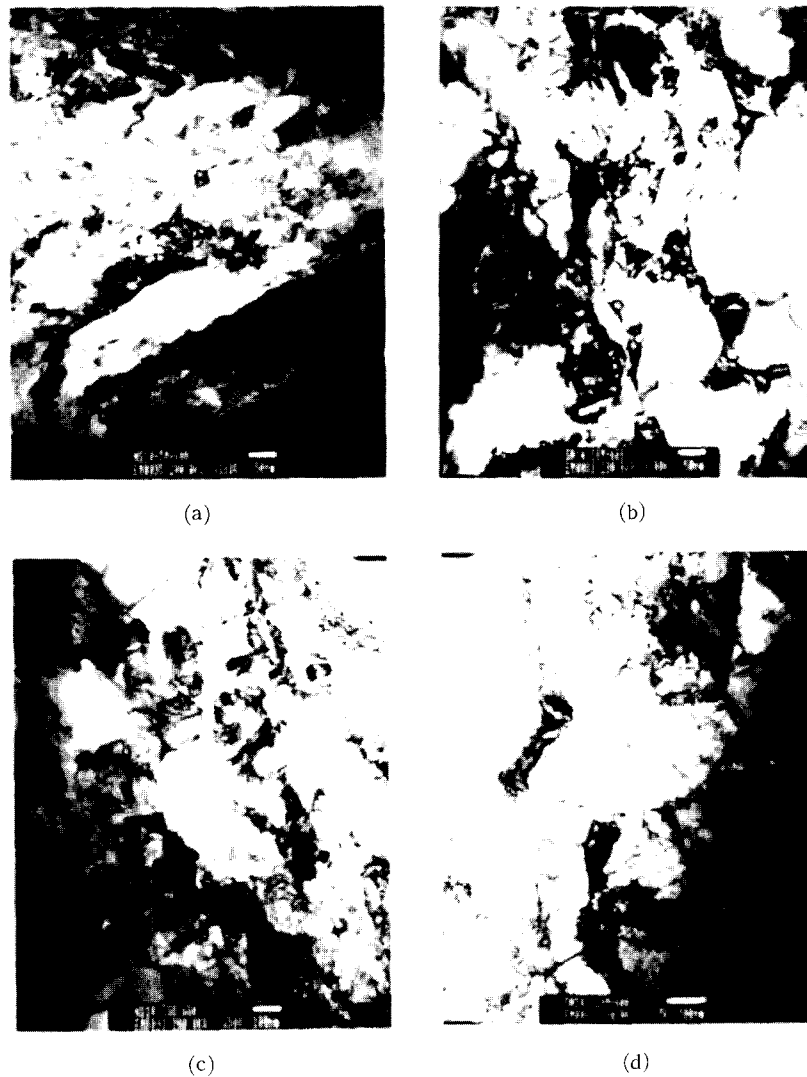


Fig. 14. TEM micrographs of Zr-0.4Nb-1.4Sn alloys after various annealing time at 600°C (a) 5min. (b) 10min. (c) 30min. (d) 60min.

에서는 그림 2(a)에서처럼 경도가 점진적으로 감소하는 회복단계를 나타내며, 550°C 이상의 열처리 온도에서는 재결정이 일어나면서 경도가 급격하게 감소하여 약 700°C에서 최소값을 나타낸다. NS-20의 경우에는 정도값의 감소가 다른 합금에 비해 상대적으로 작았다. 그러나 가공도가 높은 그림 10(b)의 NS-20의 경우 비교적 크게 감소하였다. 또한, 그림 10(a)와 그림 2(a)에서는 회복단계와 재결정 단계가 명확하게 구분되나, 그림 10(b)와 그림 2(b)에서는 회복단계와 재결정단계의 구분이 명확하게 나타나지 않고 회복과 재결정이 동시에 발생하는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 살펴본 바와 같이 냉간가공도에 따른 축적에너지 차이에서 기인하는 것으로 생각된다. 한편, Zr-0.8Sn-xNb 합금과 Zr-0.4Nb-xSn 합금에서 공통적으로 400°C 부근에서 약간의 정도 증가를 볼 수 있는데, 이는 기지에 포함된 용질원자가 전위 밀집지역에 편석되어 전위를 고착시키거나, 냉간가공 과정에서 파괴된 단범위 규칙이 복원되면서 기계적 성질을 향상시키는 Suzuki 효과¹⁴⁾ 때문이라고 생각된다.

Zr 합금에 첨가된 Nb과 Sn에 의한 재결정 거동의 차이를 투과전자현미경으로 관찰하여 그림 13과 그림 14에 나타내었다. 동일한 온도와 열처리 시간에서의 재결정 거동을 살펴보면, Zr 내의 고용도가 높은 Sn의 첨가로 인해 발생한 응력장과 전위와의 상호작용에 의한 재결정 억제효과가 Nb의 첨가 시 발생된 결정립 내부와 결정립계에 석출된 석출물에 의한 억제효과보다 크다는 사실을 확인할 수 있었다. Zr-0.4Nb-xSn 합금에서 석출물의 형성 여부를 확인하기 위하여 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 그림 15에 나타내었다. Zr-0.8Sn-xNb 합금과는 달리 모든 합금에서 석출물이 발견되지 않았으며, 따라서 본 연구에서 사용된 3원계 Zr 합금의 석출물은 Nb 첨가에 크게 의존하는 것을 알 수 있다.

3.3. TEP 거동 (Zr-0.8Sn-xNb 합금)

그림 16은 Zr-0.8Sn-xNb 합금의 재결정 거동 및 석출물 형성을 분석하기 위하여 석출물이 발견된 600°C에서 동일한 시편에 대한 열처리 시간에 따른 TEP 변화를 나타낸 것이다. SN-2의 경우에는 회복과 재결정에 의한 격자결

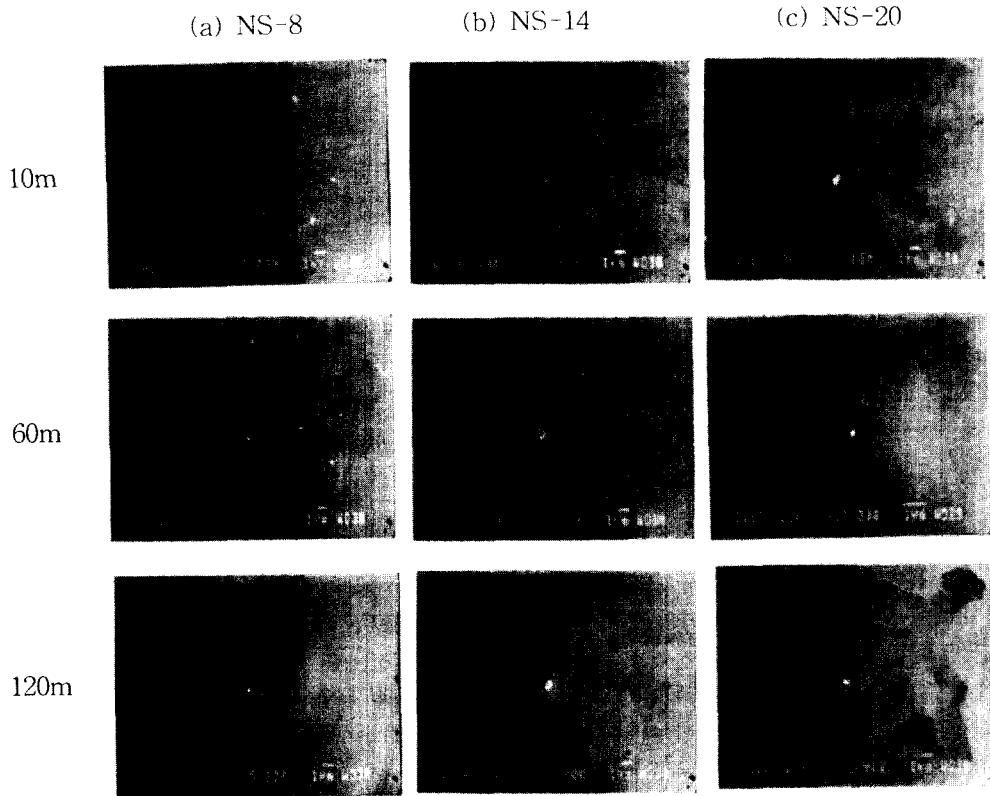


Fig. 15. SEM micrographs of precipitates of Zr-based alloys with various annealing time at 600°C. (a) NS-8 (b) NS-14 (c) NS-20

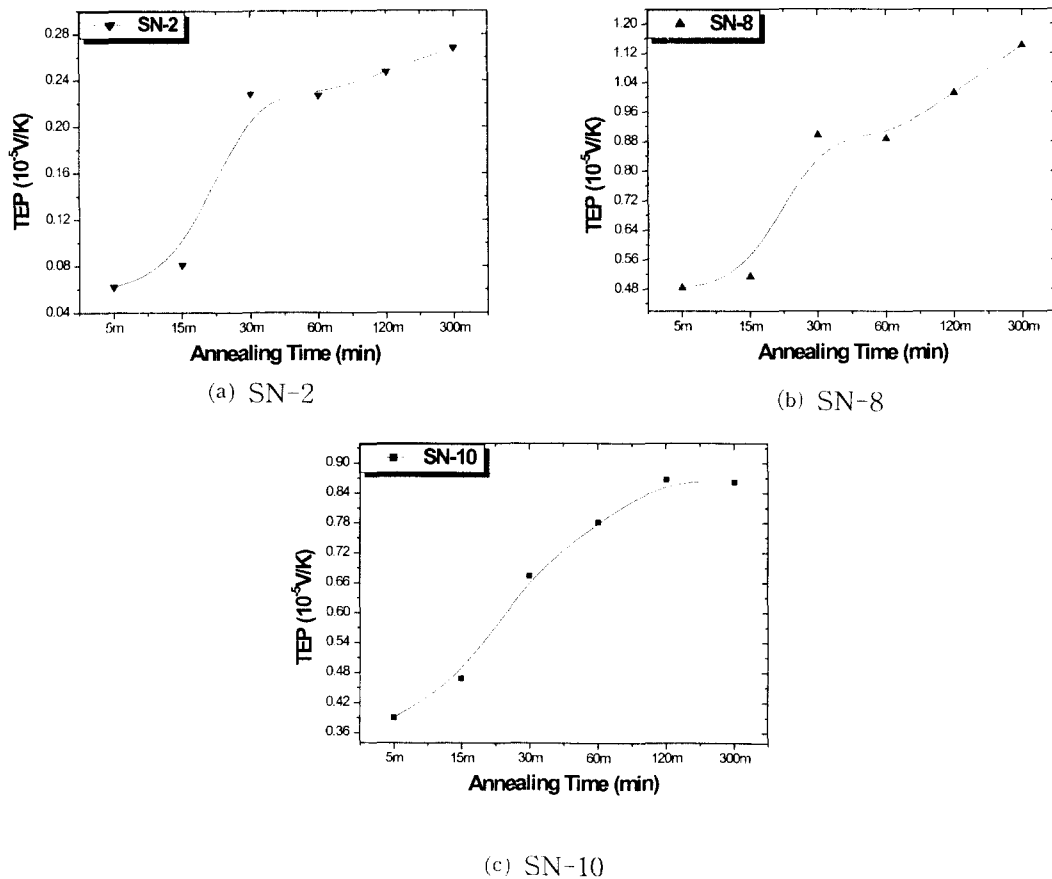


Fig. 16. TEP variation measured versus annealing time at 600°C for Zr-based alloys. (a) SN-2 (b) SN-8 (c) SN-10

합, 공공, 전위, 적층결함등의 이동·소멸에 의하여 TEP가 지속적으로 증가하다가 재결정이 완료되는 시점인 30분 열처리 시간 이후에서 포화된다. SN-2는 합금원소의 첨가량이 매우 적기 때문에 대부분 기지내에 고용되어 60분 이후의 열처리에서 석출물에 의한 결정립 경계의 고착효과가 없어 결정립의 조대화가 발생하고, 이로 인하여 전자의 산란인자인 결정립 경계의 표면적이 감소하여 TEP가 다시 증가한다. 그러나, SN-8의 경우는 재결정이 완료된 이후 석출물에 의한 결정립 경계의 고착으로 인하여 결정립의 조대화가 발생하지 않아 TEP는 포화되며, 60분 이상의 열처리에서는 석출물의 생성 및 성장과 함께 TEP가 다시 증가하기 시작한다.¹⁵⁾ 이는 석출물들의 생성과 성장으로 인하여 결정립 내부의 용질원자가 국부적으로 고갈되고, 따라서 전자의 산란이 감소하여 TEP가 급속하게 증가하는 것으로 생각된다. SN-10의 경우에는 다량의 합금원소로 인하여 재결정이 억제되고, 동시에 석출물의 생성이 진행되기 때문에 재결정이 완료되는 시점에서 TEP 값의 포화가 나타나지 않고 계속해서 증가하는 것으로 보인다. 이러한 TEP 값의 증가는 석출물의 성장이 멈추는 300분 이상의 열처리에서 사라진다. 이상에서처럼 Zr 합금의 TEP 측정 및 분석은 미소경도의 분석으로는 관찰할 수 없었던 석출물의 영향을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

Zr-Sn-Nb 3원계 합금의 재결정에 미치는 Nb과 Sn의 영향에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 냉간압연한 시편의 경도 및 미세조직 변화를 살펴본 결과, 냉간가공을 통한 압하율이 30%인 합금에서는 회복단계와 재결정단계가 명확하게 구분되며, 압하율이 60%인 합금에서는 회복과 재결정이 동시에 발생하는 거동을 보였다.

2) Zr-0.8Sn-xNb 합금에서 압하율이 증가할수록 석출물의 입자수가 증가하고, 합금원소인 Nb 첨가량이 증가할수록 석출물의 크기가 증가한다

3) 합금원소의 첨가에 기인한 응력장과 석출물 때문에 재결정 및 결정립 성장이 억제되었다. Zr 내의 고용도가 비교적 높은 Sn의 첨가는 재결정을 효과적으로 억제하였으며, 고용도가 매우 작은 Nb의 첨가는 결정립 성장의 억제에 효과적이었다.

4) TEP의 변화는 회복단계, 재결정 과정, 그리고 석출물 발생과 성장과정에서 전반적으로 증가하며 재결정이 완

료되는 시점에서 포화된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. Yong-Hwan Joeng et al., KAERI report **RR-1580/95** (1995).
2. F. Garzarolli, R. Schumann, E. Steinberg, "Corrosion of Optimized Zircaloy for BWR fuel elements", ASTM STP **1245**, 709 (1994).
3. N. Sano, K. Takeda, J. Nucl. Mat. **252**, 63 (1998).
4. T. Isobe and Y. Matsu, "Development of Highly Corrosion Resistant Zirconium-Based Alloys", ASTM STP **1132**, (1991).
5. P. Cotterill, P.R. Mould, *Recrystallization and Grain Growth in Metals*, 15 (1976).
6. D. Charquet, R. Hahn, E. Ortlieb, J.P. Gross and J. F. Wadier : ASTM STP **1023**, 405 (1988).
7. E. Nes, "Recrystallization and Grain Growth of Multi-Phase and Particle Containing Materials", Proceeding of the 1st international symposium on metallurgy and materials science, 93 (1980).
8. R.A. Versaci and M. Ipohorski, J. Nucl. Mat. **116**, 321 (1983).
9. Y.H. Jeong, Korean Journal of Materials Research, **Vol. 6, No.6** (1996).
10. T. Chandra, I. Weiss and J.J. Jonas, Metallurgical Science, **Vol. 10**, 97 (1982).
11. T. Chandra, I. Weiss and J.J. Jonas, Can. Metall. Quart., **Vol. 20**, 421 (1981).
12. F. Haessner, E. Hornbogen and M. mukherjee, Z. metallkunde, **Vol. 57**, 270 (1966).
13. D.A. Porter and K.E. Easterling, *Phase Transformation in Metals and Alloys*, pp. 46, (1981).
14. R.W. Cahn, R.G. Davis., Phil. Mag. **5**, 1119 (1960).
15. NEY JOSE LUIGGI, Metallurgical and Materials Transactions B, **Vol. 28B**, 125 (1997).