

Nb 첨가 Zr 합금의 미세조직과 Creep 특성에 미치는 마지막 열처리 온도의 영향

박용권[†] · 윤영균 · 위명용 · 김택수 · 정용환*

충북대학교 공과대학 재료공학과

*한국원자력연구소 지르코늄합금핵연료피복관개발팀

Effect of Final Annealing Temperature on Microstructure and Creep Characteristics of Nb-containing Zirconium Alloys

Yong Gwon Park[†], Young Gyoon Yoon, Myeong Yong Wey, Taek Soo Kim, and Yong Hwan Jeong*

Department of Material Engineering, ChungBuk University, CheongJu 361-240

*Advanced Zr-Alloy Development, KAERI, TaeJön 305-353

(2001년 7월 13일 받음, 2001년 10월 8일 최종수정본 받음)

Abstract The effects of final annealing temperature on the microstructure and creep characteristics were investigated for the Zr-1Nb-0.2X (X=0, Mo, Cu) and Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe-0.1X (X=0, Mo, Cu) alloys. The microstructures were observed by using TEM/EDS, and grain size and distributions of precipitates were analyzed using a image analyzer. The creep test was performed at 400°C under applied stress of 150 MPa for 10 days. The β -Zr was observed at annealing temperature above 600°C. In the temperature above 600°C, the grain sizes of both alloy systems appeared to be increased with increasing the final annealing temperature. The creep strengths of Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe-0.1X alloys were higher than those of Zr-1Nb-0.2X ones due to the effect of solid solution hardening by Sn in Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe-0.1X alloy system. Also, Mo addition showed the strong effect of precipitate hardening in both alloy systems. The creep strength rapidly decreased with increasing the annealing temperature up to 600°C. However, a superior creep resistance was obtained in the sample that annealed to have a second phase of β -Zr. It was considered that the appearance of β -Zr would play an important role in the strengthening mechanism of creep deformation.

Key words: Creep, Final annealing, Microstructure, Nb addition, Zr alloy

1. 서 론

Zr 합금은 고온에서의 기계적 강도, creep 저항성, 내부식성 및 열전도성 등이 우수하고, 중성자 흡수성이 적기 때문에 원자로의 핵연료 피복관 및 구조재로 널리 사용되고 있다.¹⁾ 1960년대에 미국에서는 Zircaloy-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 합금이 개발되어 서구권의 경수로에, 러시아에서는 Zr-1Nb 합금이 개발되어 동구권의 원자로에서 핵연료 피복관 재료로 사용되고 있다. 그러나, 핵연료의 연소조건이 고 연소도, 고 pH 및 장 주기 운전으로 발전하고 있는 현 상황에서 Zircaloy 합금은 더 이상 피복관 재료로 사용하기에는 한계가 있다. 그러므로, 원전 선진국을 중심으로 Zircaloy 보다 성능이 우수한 신 합금을 개발하려는 연구가 집중적으로 이루어지고 있으며, 미국의 ZIRLO (Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe), 프랑스의 M5 (Zr-1Nb-0.120) 등과 같은 신합금들이 개발되어 현재 노·내외 시험 중에 있다.^{2~4)} 1970년대 초부터 미국의 Westinghouse사에 의해 개발되어온 ZIRLO 합금은 응력 이완 조건인 480°C에

서 마지막 열처리를 수행하고 있으며, 585~616°C의 온도 범위에서 aging 처리를 함으로써 기존의 Zircaloy-4 합금의 석출물에 비해 상당히 미세한 석출물을 분포시켜 creep 저항성을 매우 개선시킨 것으로 알려져 있다.^{2,3)} M5 합금은 프랑스 Framatome사에 의해 1980년대부터 개발되어 온 합금으로 Zircaloy-4 합금에 비해 상당히 높은 완전재 결정 조건인 580°C에서 마지막 열처리를 수행하고 있다.⁵⁾ Mardon⁴⁾ 등은 중간 열처리와 마지막 열처리 온도를 600°C 이하에서 수행한 결과 미세한 β -Nb이 균일하게 분포되어 부식 저항성은 향상되었으나 creep 저항성은 감소한다고 보고하고 있다. 또한 중간 열처리와 마지막 열처리 온도를 각각 700~730°C, 600°C 이하에서 수행한 결과 다수의 β -Zr이 생성되어 부식 저항성은 저하되나 creep 저항성은 향상되었다고 보고하고 있다. Sabol 등의 다른 연구²⁾에서는 Zr-1Nb 합금과 ZIRLO 합금을 316°C에서 444°C 범위의 온도에서 부식 시험을 수행한 결과 표준 Zircaloy-4 보다 천이 후 부식속도가 낮다고 보고하였다. Zircaloy-4의 경우 마지막 열처리 온도가 올라갈수록 부식 저항성은 향상

[†] E-mail: pyg1224@lycos.co.kr

Table 1. Chemical composition of experimental alloys

Specimens	Nominal Composition(wt%)	Analyzed Composition(wt%)
M5 type alloys	Zr-1Nb	Zr-1.01Nb
	Zr-1Nb-0.2Mo	Zr-1.01Nb-0.22Mo
	Zr-1Nb-0.2Cu	Zr-1.0Nb-0.22Cu
ZIRLO type alloys	Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe	Zr-1.0Nb-0.98Sn-0.3Fe
	Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe-0.1Mo	Zr-1.03Nb-0.98Sn-0.31Fe-0.1Mo
	Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe-0.1Cu	Zr-1.04Nb-0.97Sn-0.3Fe-0.12Cu

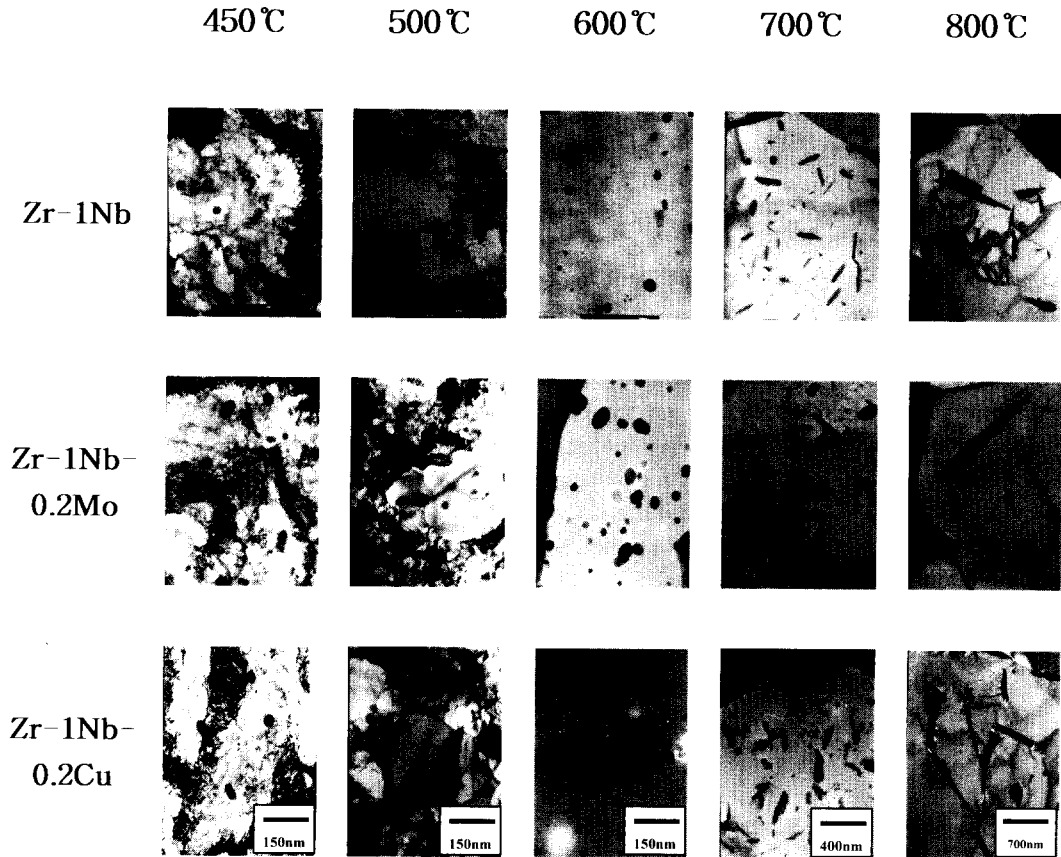


Fig. 1. TEM micrographs of M5 type alloys with final annealing temperature.

되나, 고응력하에서 creep 저항성은 저하되는 것으로 알려져 있다.^{6~8)} 일반적으로 Nb 첨가 Zr 합금은 내식성이 우수하다고 알려져 있으나 Nb 첨가 Zr 합금에서의 마지막 열처리 온도에 따른 상 변화 거동 및 creep 특성에 미치는 연구는 현재 체계적으로 연구된 바가 없다. 따라서, 본 연구에서는 Nb 첨가 Zr 합금인 ZIRLO형 (Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe-0.1X; X=Mo, Cu) 합금과 M5형 (Zr-1Nb-0.2X; X=Mo, Cu) 합금에서 마지막 열처리 온도가 creep 특성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험 방법

Nb 첨가 Zr 합금은 미세조직 및 상 변화에 따라 creep 특성에 많은 차이가 있는데, Zr 합금의 미세 구조 및 상 변화 거동은 첨가 원소와 열처리 과정에 의하여 결정된다. 따라서 본 연구에서는 Table 1에 제시한 6종의 합금에 대하

여 마지막 열처리 온도에 따른 미세조직 변화와 이에 따른 creep 특성과의 상관 관계를 고찰하고자 하였다. 본 연구에 사용된 6종의 합금은 VAR (vacuum arc remelting) 방법을 이용하여 400g의 button 형태로 용해한 다음, 합금조성을 균질화하기 위해서 β 영역의 온도인 1020°C에서 30분 동안 용체화 처리를 하고 수냉하였다. β 열처리된 시편은 590°C에서 30분 정도 유지한 후에 60%의 압하율로 열간 압연하였다. 열간 압연 후 고진공 열처리로서 590°C에서 3시간동안 열처리를 실시하였으며, 70ton의 압연기를 사용하여 압하율 30%로 1차 냉간 가공, 압하율 40%로 2차 냉간 가공을 수행하였다. 1차 및 2차 냉간 가공 후 고진공 열처리를 이용하여 590°C에서 3시간동안 재결정 열처리를 수행하였다. 마지막 냉간 가공은 압하율 57%로 수행하였으며, 시편에 발생된 잔류 응력을 제거하고, 마지막 열처리 효과를 보기 위하여 450°C, 500°C, 600°C,

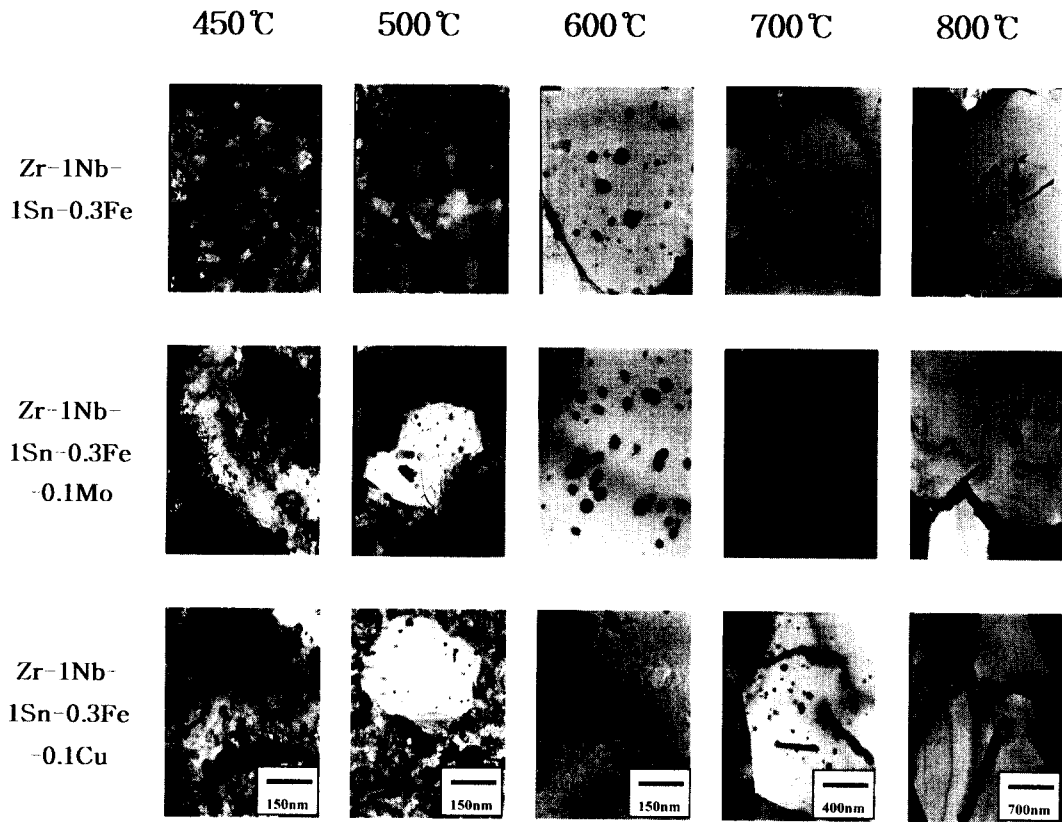


Fig. 2. TEM micrographs of ZIRLO type alloys with final annealing temperature.

700°C, 800°C에서 각각 3시간동안 최종 열처리를 수행하였다. 마지막 열처리 온도와 합금의 조성에 따른 기지조직의 변화와 석출물에 대한 거동을 살펴보기 위하여 투과 전자 현미경 관찰을 실시하였으며, TEM 관찰용 시편은 약 70 μ m까지 기계적으로 연마한 후 과염소산 (perchloric acid) 10%와 ethanol 90%를 혼합한 용액을 사용하여 -35°C, 인가 전압 20V 하에서 전해 연마 (jet-thinning) 하여 준비하여 JEOL사의 200kV 용량의 TEM 장비를 이용하여 관찰하였다. 또한 TEM에 부착된 EDS를 이용하여 석출물의 화학 성분을 분석하였다. 석출물의 면적 분율, 평균 크기 및 결정립은 TEM 사진으로부터 image analyzer를 이용하여 분석하였으며, 오차를 최소화하기 위하여 수십장의 TEM 사진에 대해 실시하였다. creep 시험용 시편은 압연 방향과 동일한 방향에서 시편을 채취하여 표점 거리가 25mm인 시편으로 가공 하였으며, creep 시험은 ASTM 139-3 규격⁹⁾에 의거, 400°C, 150 MPa의 일정 하중 조건에서 240 시간 동안 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 특성

Fig. 1과 2는 M5형 합금과 ZIRLO형 합금의 마지막 열처리 온도에 따른 투과 전자 현미경 조직 사진이다. 그리고 Table 2와 3은 이와 관련된 특성을 요약한 표이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 450°C에서 마지막 열처리한 경우 M5

형 합금 3종 모두 가공 조직을 보여주고 있다. Mo과 Cu를 각각 0.2 wt%씩 첨가한 합금이 첨가하지 않은 합금에 비해 전위 밀도가 높게 나타났으며, 이러한 경향은 Mo 첨가 합금에서 두드러졌다. 500°C에서 마지막 열처리한 경우 세 합금 모두 가공 조직과 재결정 조직이 혼재되어 있었으며, Mo 첨가 합금에서 더 많은 가공 조직을 나타내었다. 600°C에서 마지막 열처리한 경우 세 합금 모두 완전 재결정 조직을 나타내고 있었으며, 세 합금 모두 둥근 형태의 석출물로 이루어져 있었다. Table 2에서 알 수 있듯이 Mo과 Cu를 첨가한 합금이 첨가하지 않은 합금에 비해 석출물이 조대하였으며 면적 분율 또한 높음을 알 수 있었다. 또한 마지막 열처리 온도가 높을수록 세 합금 모두 평균 석출물 크기 및 면적 분율이 증가하는 경향을 나타내었다. 700°C에서 마지막 열처리한 경우 세 합금 모두 긴 바늘모양의 석출물이 형성되어, 800°C에서 성장하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 ZIRLO형 합금의 투과 전자 현미경 조직 사진으로서 전반적으로 M5형 합금과 유사한 거동을 보였다. 그러나, 450°C에서 마지막 열처리한 경우 ZIRLO형 합금 3종 모두 M5형 합금에 비해 전위 밀도가 높았으며, 500°C의 경우 세 합금 모두 M5형 합금에 비해 가공 조직이 훨씬 더 많이 산재되어 있음을 알 수 있으나 M5형 합금과는 달리 고용도 이내인 0.1 wt%씩 Mo과 Cu를 첨가한 합금이 첨가하지 않은 합금에 비해 두드러진 재결정 지연 현상은 찾아볼 수 없었다. 또한 600°C에서 마지막 열처리한 경우,

Table 2. Characteristics of precipitates in M5 type alloys with final annealing temperature

Alloys		Temp.	450°C	500°C	600°C	700°C	800°C
Zr-1Nb	ppt. type		β -enriched	β -enriched	β_{Zr} (major), β -enriched(minor)	β_{Zr}	β_{Zr}
	ppt. shape		round	round	round, oval	needle(major), oval(minor)	needle
	ppt. size(nm)		-	-	31.0	46.0, W211×L2100	W365×L7450
	ppt. area vol. fraction(%)		-	-	5.1	8.1	11.3
	Nb content in ppt.(wt%)		43.3	42.3	14.8	7.3	6.4
	grain size(μ m)		-	-	3.5	4.3	5.1
Zr-1Nb-0.2Mo	ppt. type		β -enriched, ZrNbMo	β -enriched, ZrMo ₂	β_{Zr} (major), ZrMo ₂ (minor)	β_{Zr}	β_{Zr}
	ppt. shape		round	round	round	needle(major), oval(minor)	needle
	ppt. size(nm)		-	-	42.3	54.5, W465×L6450	W512×L8690
	ppt. area vol. fraction(%)		-	-	7.0	11.7	14.7
	Nb content in ppt.(wt%)		34.6	35.2	11.0	6.6	5.6
	grain size(μ m)		-	-	3.0	3.6	4.7
Zr-1Nb-0.2Cu	ppt. type		β -enriched, Zr ₂ Cu	β -enriched, Zr ₂ Cu	β_{Zr} (major), Zr ₂ Cu(minor)	β_{Zr}	β_{Zr}
	ppt. shape		round	round	round, oval	needle(major), oval(minor)	needle
	ppt. size(nm)		-	-	38.3	46.8, W434×L5940	W544×L8482
	ppt. area vol. fraction(%)		-	-	7.0	9.3	12.5
	Nb content in ppt.(wt%)		38.6	37.2	12.1	7.2	5.7
	grain size(μ m)		-	-	3.1	3.8	5.0

- : Not measured

세 합금 모두 둥근 형태의 석출물과 타원형의 석출물로 이루어져 있었으며, M5형 합금에 비해 석출물의 평균 크기 및 면적 분율이 높음을 알 수 있었다. 이는 ZIRLO형 합금 내에 포함되어 있는 Fe의 고용도가 120ppm¹⁰ 정도로 매우 낮아 대부분 석출되었기 때문인 것으로 사료된다. 또한 M5형 합금과 마찬가지로 마지막 열처리 온도가 높을수록 석출물의 평균 크기 및 면적 분율이 증가하는 경향을 나타내었다. ZIRLO형 합금에 Mo과 Cu를 각각 0.1 wt%씩 첨가한 합금의 경우 평균 석출물 크기는 Mo과 Cu를 첨가하지 않은 합금에 비해 약간 조대해졌으며, 면적 분율 또한 약간 상승하였다. 이는 M5형 합금과는 달리 Mo과 Cu가 대부분 모재내에 고용되어 있기 때문인 것으로 사료된다. 700°C에서 마지막 열처리한 경우 M5형 합금과는 달리 긴 바늘모양의 제 2상이 거의 형성되지 않았음을 알 수 있었으며, Cu 첨가 합금의 경우 긴 바늘모양의 제 2상이 다수 출현하였

다. 이는 ZIRLO형 합금 내에 포함되어 있는 Sn이 α 상 안정화 원소로 작용함으로써 제 2상의 출현을 지연시킨 것으로 사료되며^{11,12} Cu 첨가 합금의 경우, Cu가 Zr 모재의 확산능을 빠르게 함으로써 제 2상의 출현을 촉진시킨 것으로 사료된다.^{13,14} 이러한 석출물에 대한 EDS 분석을 실시한 결과, Mo과 Cu를 첨가하지 않은 M5형 합금에서는 450~500°C에서 마지막 열처리한 경우 작고 둥근 형태의 Nb를 약 48% 함유한 β -enriched 상이었으며, 600°C의 경우 약간 큰 타원 형태의 Nb를 약 14% 함유한 β -Zr이 공존하고 있었다. 이와는 달리 Mo과 Cu를 첨가한 M5형 합금에서는 450~500°C에서 마지막 열처리한 경우 작고 둥근 형태의 Nb를 약 40% 함유한 β -enriched 상 이외에 각각 Mo과 Cu를 각각 약 15% 함유한 둥근 형태의 석출물이 존재하고 있었다. 또한 600°C에서 마지막 열처리한 경우 이들 두 합금에서도 β -Zr이 공존하고 있었다. 700°C

Table 3. Characteristics of precipitates in ZIRLO type alloys with final annealing temperature

Alloys		Temp.	450℃	500℃	600℃	700℃	800℃
Zr-1Nb-1Sn -0.3Fe	ppt. type		ZrNbFe(major), β -enriched(minor)	ZrNbFe(major), β -enriched(minor)	ZrNbFe(major), β_z (minor)	ZrNbFe, β_z	β_z
	ppt. shape		round	round	round, oval	round, oval	needle
	ppt. size(nm)		-	-	42.0	54.0	W580×L9820
	ppt. area vol. fraction(%)		-	-	7.2	10.8	15.4
	Nb content in ppt.(wt%)		29.0	23.7	9.9	5.7	4.2
	grain size(μ m)		-	-	2.7	3.6	4.6
Zr-1Nb-1Sn -0.3Fe-0.1Mo	ppt. type		ZrNbFe(major), β -enriched(minor)	ZrNbFe(major), β -enriched(minor)	ZrNbFe(major), β_z (minor)	ZrNbFe, β_z	β_z
	ppt. shape		round	round	round, oval	round, oval	needle
	ppt. size(nm)		-	-	45.8	58.7	W618×L8820
	ppt. area vol. fraction(%)		-	-	8.7	12.6	15.9
	Nb content in ppt.(wt%)		34.6	35.2	10.7	6.6	4.1
	grain size(μ m)		-	-	2.6	3.4	4.5
Zr-1Nb-1Sn -0.3Fe-0.1Cu	ppt. type		ZrNbFe(major), β -enriched(minor)	ZrNbFe(major), β -enriched(minor)	ZrNbFe(major), β_z (minor)	ZrNbFe, β_z	β_z
	ppt. shape		round	round	round, oval	oval(major), needle(minor)	needle
	ppt. size(nm)		-	-	45.2	55.1, W286×L2850	W621×L8560
	ppt. area vol. fraction(%)		-	-	8.2	11.3	13.9
	Nb content in ppt.(wt%)		39.2	37.0	13.2	7.1	4.2
	grain size(μ m)		-	-	2.6	3.5	4.5

- : Not measured

에서 마지막 열처리한 경우 M5형 합금 3종 모두 대부분 가늘고 긴 바늘모양의 Nb을 약 7.5% 함유한 β -Zr이었으며, 800℃의 경우, 세 합금 모두 긴 바늘모양의 Nb을 약 6.6% 함유한 β -Zr만이 존재하였다.

ZIRLO형 합금의 경우 세 합금 모두 450~500℃에서 마지막 열처리한 경우 Nb과 Fe을 각각 약 30~35, 25% 함유한 ZrNbFe 석출물이 주류를 이루고 있었으며, β -enriched상도 일부 공존하고 있었다. 600℃의 경우에도 이러한 경향은 지속되었으며, 타원형의 β -Zr이 일부 관찰되었다. 700℃에서 마지막 열처리한 경우 세 합금 모두 긴 바늘모양의 Nb을 약 6% 함유한 β -Zr이 일부 관찰되나, 대부분이 타원형으로 존재하고 있었으며 여전히 ZrNbFe 석출물이 공존하고 있었다. 800℃에서 마지막 열처리한 경우 세 합금 모두 M5형 합금과 마찬가지로 Nb을 약 4.5% 함유한 긴 바늘모양의 β -Zr만이 관찰되었다.

따라서 마지막 열처리 온도가 상승할수록 두 합금형 모두 석출물내 Nb 함량이 감소하였으며, Mo과 Cu를 0.2wt%씩 첨가한 M5형 합금의 경우 석출물내 Mo과 Cu를 함유한 석출물이 관찰되었으나, ZIRLO형 합금에서는 관찰할 수 없었다. 또한 ZIRLO형 합금의 경우 600℃까지 마지막 열처리한 경우 ZrNbFe 석출물이 주류를 이루고 있었으며, M5형 합금에 비해 모든 열처리 온도 구간에서 석출물내 Nb 함량이 낮게 나타났다.

Fig. 3과 4는 각각 M5형 합금과 ZIRLO형 합금의 투과 전자 현미경 조직 사진으로서 결정립 크기를 측정하기 위하여 3000 배의 저 배율로 찍은 것이다. 또한 Table 2와 3에 그 결과를 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 600℃에서 마지막 열처리한 경우 M5형 합금의 평균 결정립 크기는 Mo과 Cu를 첨가한 합금이 첨가하지 않은 합금에 비해 좀 더 미세하였다. 또한

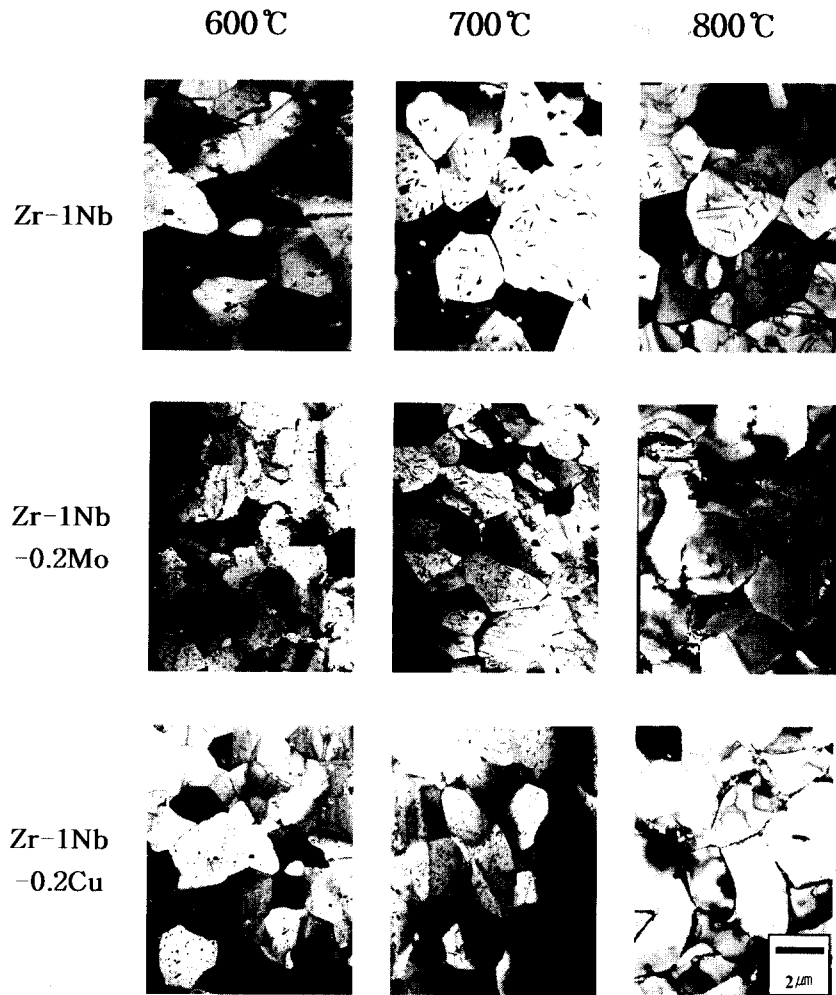


Fig. 3. Low magnification ($\times 3000$) of TEM micrographs in M5 type alloys with final annealing temperature.

재결정 이후 700°C, 800°C로 마지막 열처리 온도가 증가할수록 세 합금 모두 결정립이 조대해졌으며, Cu에 비해 Mo이 결정립 미세화에 대한 효과가 더 큰 것으로 사료된다. 이는 Mo 첨가시 석출물 형성을 촉진시켜 석출물에 의한 pinning 효과^{15,16)} 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 4는 ZIRLO형 합금의 투과 전자 현미경 조직 사진으로서 600°C에서 마지막 열처리한 경우, 평균 결정립 크기는 Mo과 Cu를 첨가한 합금이 첨가하지 않은 합금에 비해 약간 미세하였다. 또한 3종의 ZIRLO형 합금 모두 M5형 합금의 평균 결정립보다 훨씬 미세하였다. Wadekar⁵⁾는 ZIRLO형 합금에 포함되어 있는 Sn은 재결정을 지연시키며 결합의 밀도를 증가시켜 재결정 시 결정립을 미세화시킨다고 보고하였다. 또한 첨가된 원소가 많을수록 재결정이 지연되며, 재결정시 결정립이 더 미세해진다고 알려져 있다.¹⁷⁾ 따라서 ZIRLO형 합금에 포함되어 있는 Sn과 Fe의 영향으로 ZIRLO형 합금의 결정립이 M5형 합금의 결정립보다 더 미세한 것으로 사료된다. 재결정 이후 마지막 열처리 온도가 높을수록 ZIRLO형 합금의 평균 결정립 크기도 M5형 합금과 마찬가지로 증가하는 경향을 보였으며, M5형 합금과는 달리 ZIRLO형 합금에서는 첨가 원소에 의

한 결정립 미세화 효과가 두드러지게 나타나지 않았다. 이는 ZIRLO형 합금에 Mo과 Cu를 각각 0.1wt%씩 고용도 이하로 첨가함으로써 기지조직 내에 모두 고용되어 Mo과 Cu 석출물에 의한 pinning 효과가 없기 때문으로 판단된다. 또한 ZIRLO형 합금내의 Sn과 Fe의 영향에 비해 미량으로 첨가된 Mo과 Cu의 영향이 미미한 것으로 사료된다.

3.2 creep 특성

Fig. 5는 M5형 합금 및 ZIRLO형 합금의 마지막 열처리 온도에 따른 creep 곡선을 보여주고 있다. 일반적으로 creep 거동은 전위 밀도 및 전위 이동 속도, 재결정 정도, 화학 조성등에 지배를 받는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 본 실험에서는 2차 영역(steady state region)에서의 creep 속도를 구하였다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 완전 재결정 조건인 600°C까지는 마지막 열처리 온도가 상승할수록 두 합금형 모두 creep 저항성이 감소하였다. 그러나 마지막 열처리 온도가 700°C와 800°C인 경우에서 두 합금형 모두 가장 우수한 creep 저항성을 보였다.

Fig. 6은 M5형 합금 및 ZIRLO형 합금의 마지막 열처리 온도에 따른 정상상태 creep 율을 보여주고 있다. 모든 열처리 온도 구간에서 ZIRLO형 합금의 creep 저항성이 M5

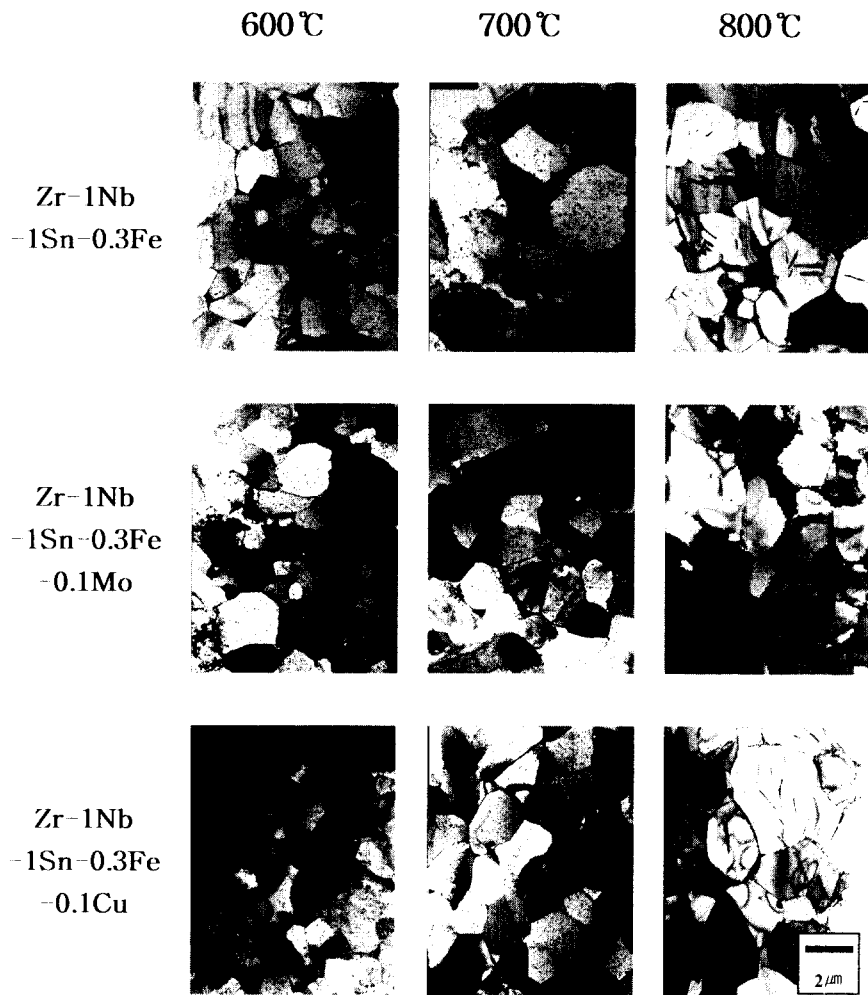


Fig. 4. Low magnification ($\times 3000$) of TEM micrographs in ZIRLO type alloys with final annealing temperature.

형 합금의 creep 저항성보다 우수하였다. 일반적으로 용질 원자와 전위와의 상호작용이 적을 경우 전위의 상승운동 (climb) 이 쉽게 일어나며 creep 저항성은 떨어지게 된다. 따라서 ZIRLO형 합금내의 Sn의 고용체가 전위의 이동을 방해하는 주요 장애물 (obstacle)로 작용함으로써 ZIRLO형 합금의 creep 저항성이 M5형 합금의 creep 저항성보다 우수한 것으로 사료된다. 또한 합금 원소의 첨가에 의해 적층 결함 에너지 (stacking fault energy, S.F.E)가 낮아지는 경우에는 전위가 확장하기 때문에 climb이 어렵게 되며 creep 저항성은 커지게 된다. Mcinteer¹⁷⁾ 등에 의하면 Zr 합금에 Sn이 첨가될 때 S.F.E를 현저히 낮춘다고 보고하고 있다.

또한 Mo 첨가 합금이 Cu 첨가 합금에 비해 creep 저항성이 우수하였다. 이는 앞선 TEM 분석 결과에서 알 수 있듯이 Mo 첨가 합금이 Cu 첨가 합금에 비해 석출물의 면적 분율이 높았고 이것들이 전위 이동의 장애물로 작용함으로써 creep 저항성을 높인 것으로 사료된다. 이에 비해 Cu는 Nam¹⁰⁾ 등에 의해 보고 되어 졌듯이 Zr 기지 내의 자기 확산 속도를 높임으로써 creep 저항성 향상에 큰 기여를 하지 않은 것으로 사료된다. 본 시험에서의 M5형 합금 및 ZIRLO형 합금은 마지막 열처리 온도가 600°C까지는

creep 저항성이 감소하였다. 450°C에서 마지막 열처리 시 두 합금형 모두 응력 이완 조직이었으며, 이럴 경우 subgrain의 형성으로 내부 에너지가 감소하는 것으로 사료된다. 따라서 고용력하에서 이러한 subgrain들이 전위의 이동을 방해하는 장벽으로 작용하는 것으로 사료된다. 600°C에서 마지막 열처리 시 두 합금형 모두 완전 재결정 조직이었으며, 재결정 시 전위 밀도의 감소로 전위들간의 상호작용이 드물기 때문에 creep 저항성이 떨어지는 것으로 사료된다. 주목할 만한 것은 700°C 이후, 즉 β -Zr이 다량으로 출현한 시점에서 이러한 첨가 원소의 영향이 거의 나타나지 않는다는 점이다. 이는 700°C 이후에 형성된 제 2상들이 creep 저항성에 지배적인 역할을 하기 때문인 것으로 사료된다. 즉, 700°C 이상의 열처리 구간에서는 결정립도가 증가함에도 불구하고 creep 속도가 감소하였다. 이는 700°C 이상의 열처리 시 형성된 β -Zr의 영향으로 평가할 수 있다. 일반적으로 제 2상이 고용체로부터의 석출에 의해 형성이 되면 운동 전위가 제 2상과 부딪힐 때 이들을 절단하여 통과하지 못하고 고정되는데, 그 이유는 제 2상들의 강도가 matrix의 강도보다 더 크기 때문이다. 따라서 전위는 제 2상 사이에서 휘게 될 것이며 결국 제 2상 주위를 둘러싸게 되어 제 2상을 중심으로 하여 전위 고리를 남기게

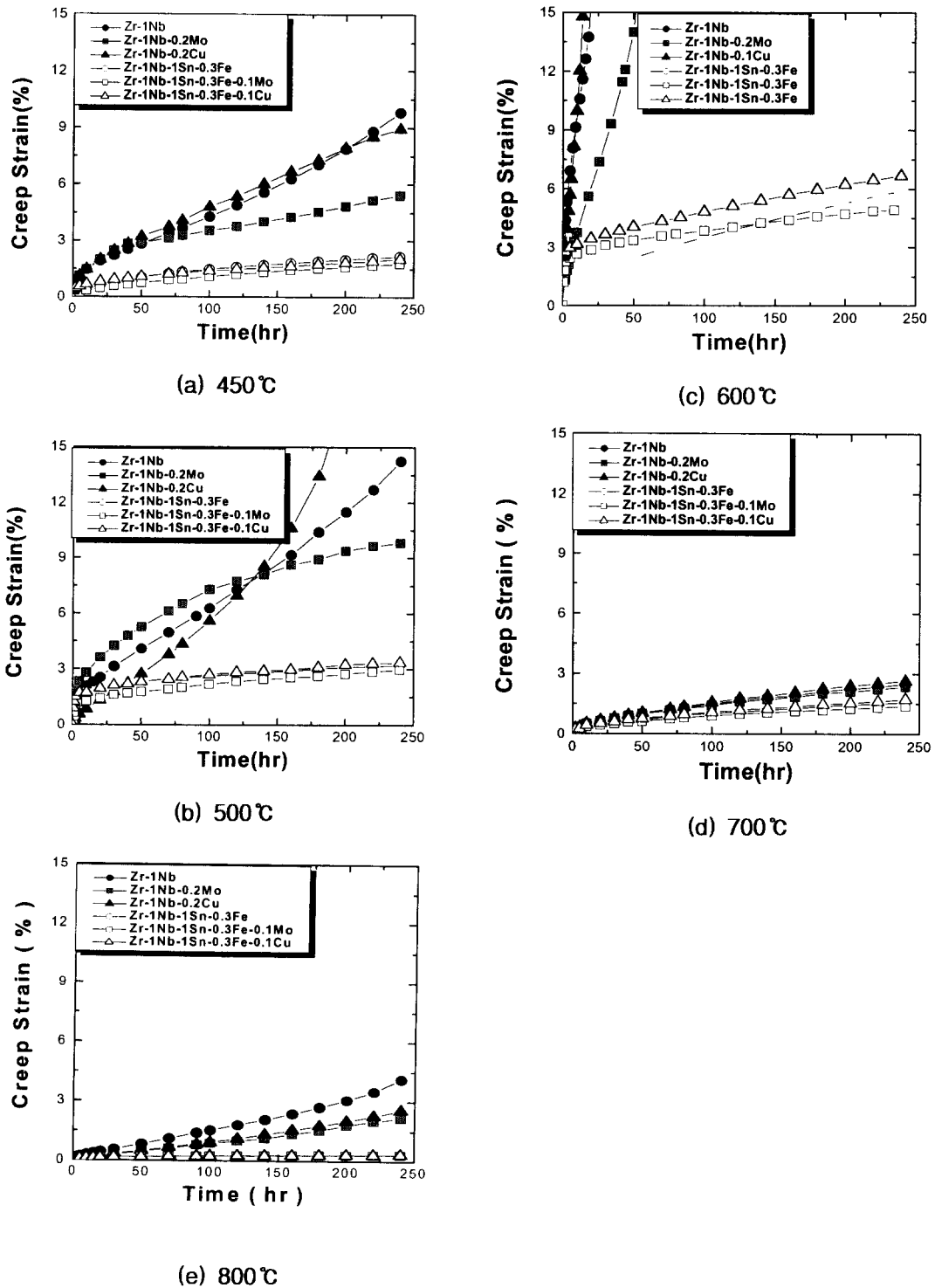


Fig. 5. Creep curves of M5 and ZIRLO type alloys with final annealing temperature under test condition of 400°C and 150 MPa.

된다. 따라서 전위가 제 2상들을 통과하기 위해서는 대단히 큰 응력이 가해져야 하며 재료의 creep 강도는 커진다. 따라서 M5형 합금 및 ZIRLO형 합금에서 700°C 이상의 열처리 구간에서 형성된 β-Zr이 전위의 이동을 방해함으로써 creep 저항성이 커지는 것으로 사료되며, Nb 함유 Zr 합금에서 이러한 제 2상의 creep 저항성에 대한 영향은 잘 알려진 사실이다.^{2, 4, 7)}

Fig. 7은 정상 상태 creep률과 결정립 크기, 석출물의 면

적 분율과의 관계를 나타낸 것이다. Zr 합금의 경우 약 550°C 이상, 80 MPa 이하의 저응력 하에서 diffusional creep이 나타나며, 이 때는 결정립이 커질수록 creep 저항성이 우수하다고 알려져 있다.¹⁸⁾ 이것은 결정립계가 diffusion 통로로 작용하기 때문에 결정립이 미세할수록 이러한 확산 통로가 많아지게 되고 creep 저항성은 감소하게 된다. 그러나 550°C 이하, 고응력 하에서는 전위상승 및 활주 기구로 creep이 진행되며 이 때는 결정립이 커질수록 creep

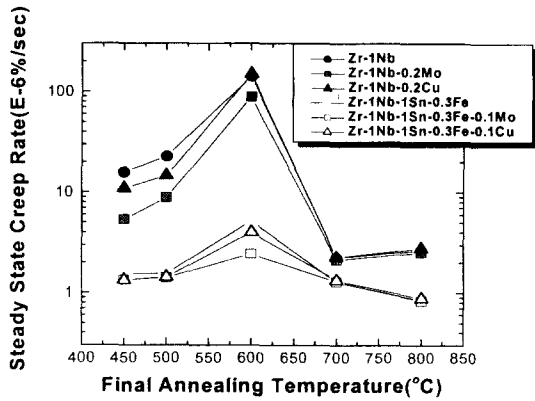


Fig. 6. Effect of final annealing temperature on steady state creep rate of M5 and ZIRLO type alloys.

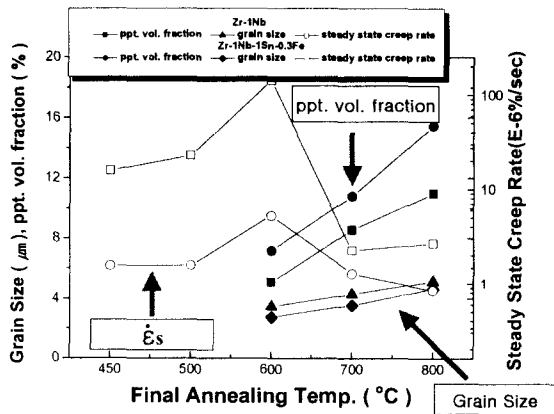


Fig. 7. Steady state creep rate vs. grain size and precipitate volume fraction of M5 and ZIRLO type alloys with final annealing temperature.

저항성은 감소하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험조건인 400°C, 150 MPa 하에서는 전위상승 및 활주 기구로 creep이 진행될 것으로 사료된다. Fig. 7을 보면 600°C 이후에 결정립이 커짐에도 불구하고 creep 저항성이 증가함을 알 수가 있다. 이것은 결정립 증가에서 오는 creep 저항성 감소 영향보다 700°C 이후에 형성된 제 2상의 영향이 훨씬 크음을 의미한다. 또한 M5형 합금의 경우 800°C에서 creep 저항성이 다시 상승하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 ZIRLO형 합금과는 달리 700°C에서 대부분 β-Zr이 형성되어 800°C에서 그 영향이 감소하였기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

Zr 합금의 creep 특성에 미치는 마지막 열처리 온도의 영향을 조사하기 위하여, 미세조직 관찰 및 creep 시험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 미세조직 관찰 결과, 두 합금형 모두 600°C에서 마지막 열처리한 경우 재결정이 완료되었으며, 재결정 후 ZIRLO형 합금의 결정립이 더 미세하였다. 또한 Mo 첨가 합금이 Cu 첨가 합금에 비해 결정립이 더 미세하였다. 두 합금형 모두 마지막 열처리 온도가 높을수록 석출물 및 제2상의 면적 분율이 증가하였으며, 결정립이 조대해졌다. 또

한 마지막 열처리 온도가 높을수록 석출물 내 Nb 함량이 감소하는 경향을 나타내었다. 700°C와 800°C에서 마지막 열처리한 경우 두 합금형 모두 β-Zr이 관찰되었다.

2) 400°C, 150 MPa 조건하에서 10일 동안 creep 시험을 수행한 결과, 모든 열처리 온도 구간에서 ZIRLO형 합금이 M5형 합금에 비해 creep 저항성이 우수하였다. 또한 Mo 첨가 합금이 Cu 첨가 합금에 비해 creep 저항성이 우수하였다. 두 합금형 모두 완전 재결정 조직의 creep 저항성이 응력 이완 조직에 비해 저하되었으며, β-Zr이 형성된 700°C 이후에서 가장 우수한 creep 저항성을 나타내었다. 이는 모상과 반정합을 이루는 β-Zr이 전위의 이동을 방해하는 강력한 장애물로 작용하였기 때문인 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구 개발사업중 “지르코늄 신합금 핵연료피복관 개발과제”의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. J. H. Baek : KAERI Report, KAERI/AR-547/99, (1999) 17.
2. G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1989) 227.
3. R. J. Comstock, G. Schoenberger and G. P. Sabol : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996) 710.
4. Jean P. Mardon, Daniel Charquet and Jean Senevat : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354 (1998) 357.
5. S. L. Wadekar, S. Banerjee, V. V. Raman and M. K. Asundi : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132 (1991) 140.
6. D.B. Knorr and M.R. Notis : J. Nucl. Mater., (1975) 18.
7. S. Nomura and C. Akutsu : Electrochem. Technol., 4 (1989) 198.
8. J. H. Schemel : Zirconium alloy fuel clad tubing engineering guide, Sandvik Special Metals, Kennewick, WA., (1989) 298.
9. ASTM-139-3 : Standard Test Method for Creep Testing of Metallic Materials.
10. C. Nam, K. H. Kim, M. H. Lee and Y.H. Jeong : J. of the Kor. Nucl. Soci., 32 (2000) 372.
11. K. H. Kim, B. K. Choi, J. H. Baek, S. J. Kim and Y. H. Jeong : J. Kor. Inst. Met & Mater, 9 (1999) 188.
12. K. Holm and J. D. Embury : Acta Metallurgica. 25 (1977) 1191.
13. Y. Shimomura : J. Nucl. Mater., 271 (1999) 230.
14. G. C. Imarisio : J. Nucl. Mater., 37 (1970) 257.
15. F. Garzarolli, R. Schumann, E. Steinberg : Zirconium in

- the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, (1994) 709.
16. J. H. Lee, S. K. Hwang, M. H. Kim and S. I. Kwun : J. Kor. Inst. Met & Mater., 6 (2000) 745.
17. W. A. Mcinteer, David L. Baty and K. O. Stein : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1989) 621.
18. M. Pahutova and J. Cadek. : J. Nucl. Mater., (1977) 249.