2002 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

순수 Zr 의 쌍정분율을 높이기 위한 가공열처리기법 연구

Study of Thermomechanical Processing Method to Promote Twins in Pure Zr

정준호*, 황선근*, 김명호*,
권숙인**, 채수원**
*인하대학교
인천광역시 남구 용현동 253 번지
**고려대학교
서울 성북구 안암동 5가 1번지

요 약

상업용 순도의 Zr 에 대한 입계공학적 시도로서, 쌍정을 다수 발생시키는 가공열처리법이 개발되었다. 냉간가공과 풀림 열처리를 반복한 결과 변형쌍정의 분율이 40%까지 증가 하였으며, 이에 따라 조직이 미세화 되었다. EBSD 법을 이용해 분석한 쌍정들은 대부분 $\{10\bar{1}2\}$ 및 $\{10\bar{1}1\}$ 쌍정이었으며, 이들의 생성조건은 비교적 낮은 쌍정계면 에너지 및 최소 전단 변형률 기준과 일치한다. 본 연구 결과는 hcp 결정구조의 Zr 및 그 합금들도 fcc 금속과 같이 입계공학적으로 장점이 큰 미세조직을 만드는 것이 가능함을 입증한다.

Abstract

A Thermomechanical processing has been developed to introduce a high density of twins in Commercial-purity Zr as a grain boundary engineering approach. With repeated cold working and annealing heat treatment, the fraction of deformation twins reached up to 40%, and accordingly the microstructure was refined. The twins, as analyzed by EBSD, turned out to be mostly $\{10\bar{1}2\}$-type or $\{10\bar{1}1\}$-type twins, the condition of generation of which is consistent with the criteria of comparatively low twin boundary energy and minimum shear strain. The present result asserts that it is possible to produce a microstructure favorable for the

application of the grain boundary engineering in Zr and its alloys of hcp crystal structure like fcc-based metals.

1. 서 론

지르코늄 합금은 중성자 흡수 단면적이 적고, 고온에서의 기계적 성질 및 내식성이 우수하여 현재 원자로의 핵연료 피복관 및 구조용재료로 널리 쓰이고 있다. 이러한 용도의 합금개발에는 전통적 방법인 합금화에 의한 고용경화, 가공경화 및 집합조직 조절 등의 방법이 사용되어 왔다 [1-3]. 그러나 장주기 연소 등 가혹한 설계조건의 필요성은 한 차원 높은 재료 개선 방법의 모색을 요구한다 [4-10]. 최근 입계공학(Grain Boundary Engineering)의 진전에 따라 면심입방정(fcc)계통의 금속들에 대해 결정 정합성이 높은 특수 입계를 생성 시켜 강도 및 전기화학적 성질의 개선을 실현한 사례들이 보고되고 있다[11, 12]. 그러나 조밀육방정(hcp)계 금속인 Zr 에 대해서는 이러한 연구가 전무한 상태이다.

본 연구의 목적은 hcp 계 금속인 Zr 에 대해 입계공학적 시도를 함으로서 향후 재료 성질개선의 발판을 마련하고자 함이다. 이에 따라, 무질서 입계에 비해 정합성이 비교적 큰 쌍정계면을 다수 발생 시킬 수 있는 가공열처리법을 개발하고, 또한 쌍정의 실험적 확인을 바탕으로 그 생성기구를 규명함을 구체적 연구목표로 삼았다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 재료는 평균 결정립 크기가 약 15㎛인 두께 10mm의 상용 순수지르코늄(commercial-grade pure Zirconium) 판재를 사용하였다. 상용 지르코늄의 화학조성은 1.5%Hf-0.1%(Fe+Cr)-0.005%H-0.025%N-0.05%C이였다. 조직은 균질화 열처리를 통해 조대결정립 조직으로 만들어 졌다. 열처리과정 중 시편의 산화를 최소화하기 위해 시편을 열처리용 스테인리스 강판봉투에 밀봉하였다. 열처리는 상자형 전기로를 이용했고 승온속도는 7°C/min이었으며, 1000°C에서 30분간 유지하고 800°C까지 1시간 동안 노냉하였다. Fig 1에 보인 바와 같이 20% 냉간가공을 거친 후, 500°C/30분 응력이완 열처리하는 과정을 반복하여 시편을 제조하였다. 광학 현미경 관찰을 위해 압연면에 수직인 방향(ND)을 절단하여 경면 연마 후 미세조직을 관찰하였다. 쌍정분율을 측정하기 위해 광학사진 상의 쌍정의 평균길이와 평균너비를 모두 구하여 전체면적에 차지하는 분율을 구했다.

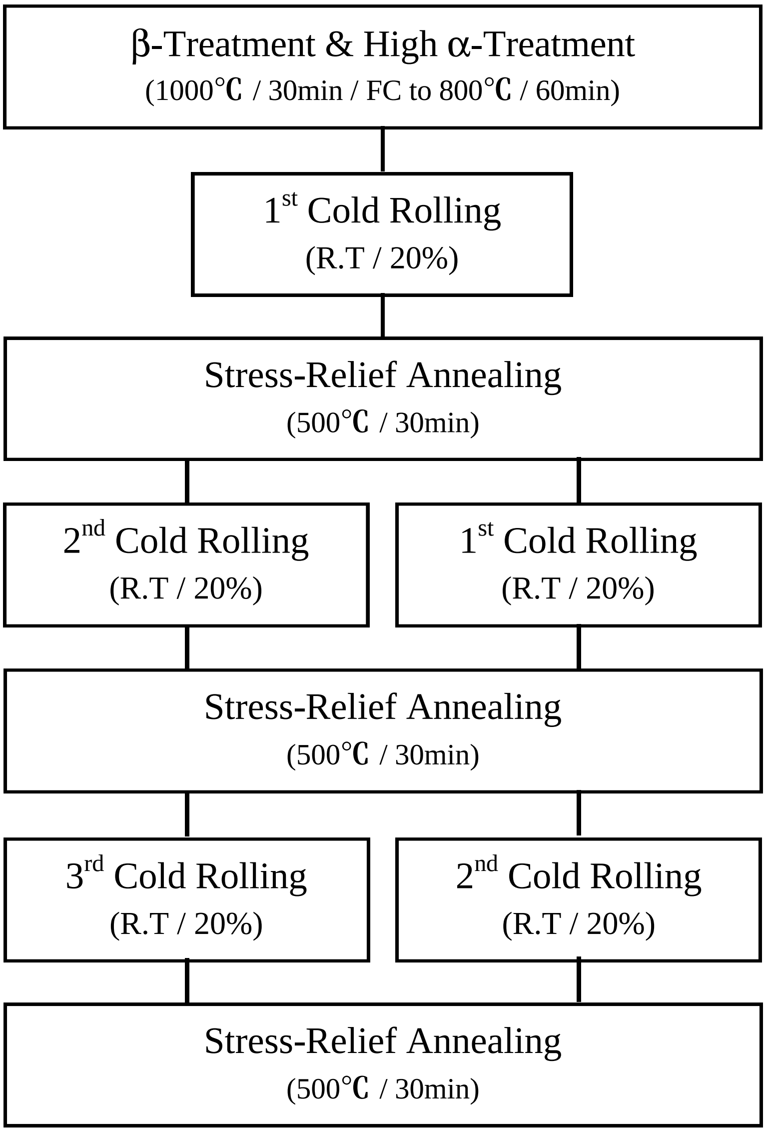


그림. 1 실험순서도

전자후방회절(Electron Back - Scattered Diffraction, EBSD) 측정을 위하여 시편을 7mm×7mm로 절단 후 수직방향(ND)에 대하여 기계적으로 연마하고 전해액 Water(25%)+Methanol(30%)+ Perchroric acid(25%)+2-Butoxyethanol(20%), **온도15℃, 전압 7V의 조건으로 전해연마 하였다. EBSD장비는** LINK OPAL**로서** JEOL JSM-6300**에 부착된 것을 사용하였다**.

3. 결 과

초기조직은 래스형태이며 그 길이는 평균 97.0㎛, 폭은 평균 23.7㎛ 정도이었다(Fig. 2).

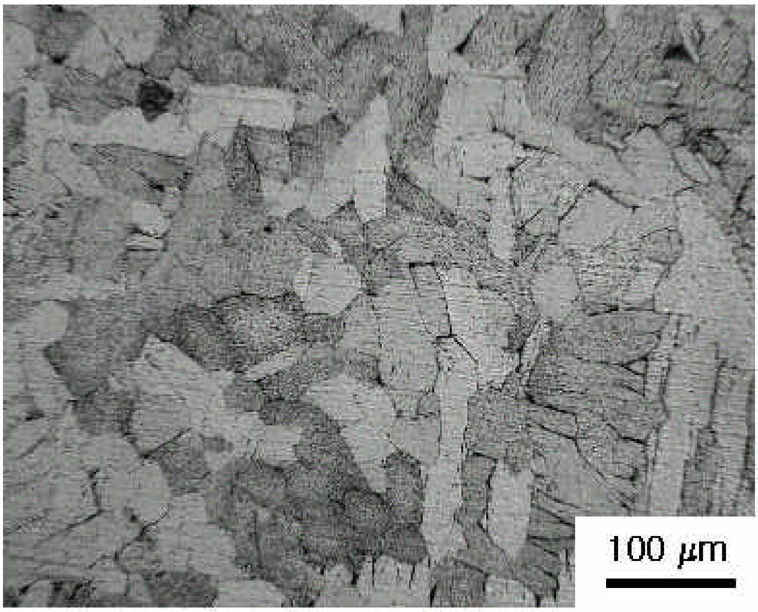


그림. 2 조대화 열처리한 지르코늄의 미세조직

1000℃에서 30 분간 전처리하여 균질화한 이유는 초기시편에 무질서한 집합조직을 형성시킴으로써 반복가공열처리의 영향만을 고려하기 위함이었다. 균질화 열처리가 끝난 후 조대한 결정립을 형성시키기 위해 800℃(고온 α 영역)에 1 시간 동안 노냉 하였는데, 등축정 조직이 아닌 래스형태의 초기조직이 생성된 이유는 고온 α영역 하에서 노냉이 이루어져 입자들이 β상의 형태로 입자성장이 일어난 것으로 생각된다.

쌍정은 반복가공열처리에 의해 생성되었으며 너비는 평균 9㎛, 길이는 평균 63㎛ 정도였고 그 모양은 렌즈형태(Lenticular)였다(Fig 3(a)-(f)). 반복가공열처리한 시편의 미세조직을 관찰한 결과, 1회, 2회, 그리고 3회 반복한 시편 모두 렌즈모양의 쌍정이 관찰되었다. 또한 반복횟수의 증가함에 쌍정의 평균 너비와 평균길이가 소폭 감소하였다.

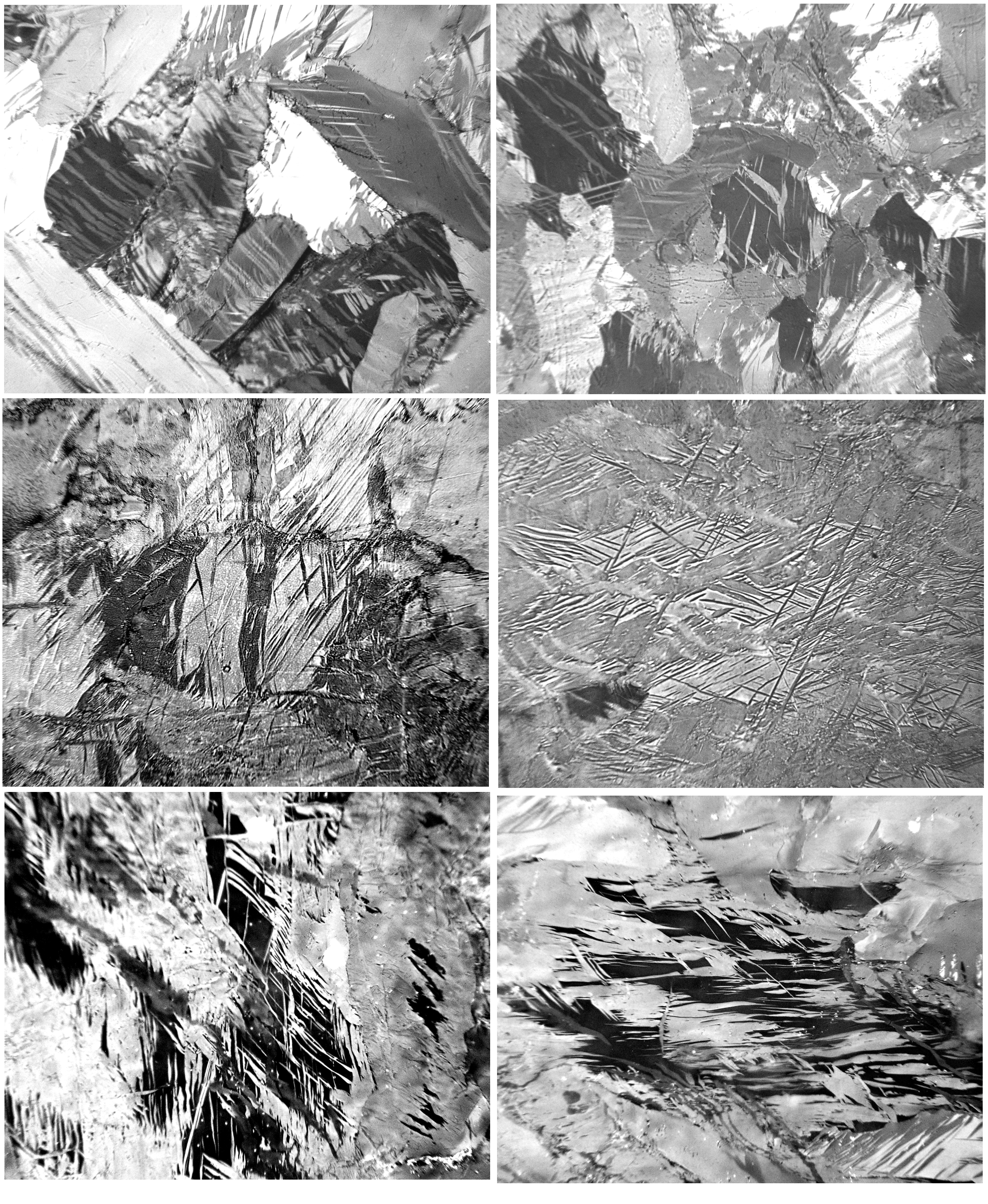


그림. 3 반복가공열처리에 따른 지르코늄의 미세조직 사진. (a)1차 가공, (b) 1차 가공+응력이완열처리(500°C/30min), (c) 1차 가공+응력이완열처리+2차 가공, (d) 1차 가공+응력이완열처리+2차 가공+응력이완열처리, (e) 1차 가공+응력이완열처리+2차 가공+응력이완열처리+3차 가공, (f) 1차 가공+응력이완열처리+2차 가공+응력이완열처리+3차 가공+응력이완열처리. 빗살 모양의 상 들은 변형쌍정 임.

쌍정의 분율은 반복가공열처리의 회수에 따라 증가했다. Fig 4는 반복가공열처리에 따른 시편 내의 쌍정분율의 변화를 나타낸 것이다.

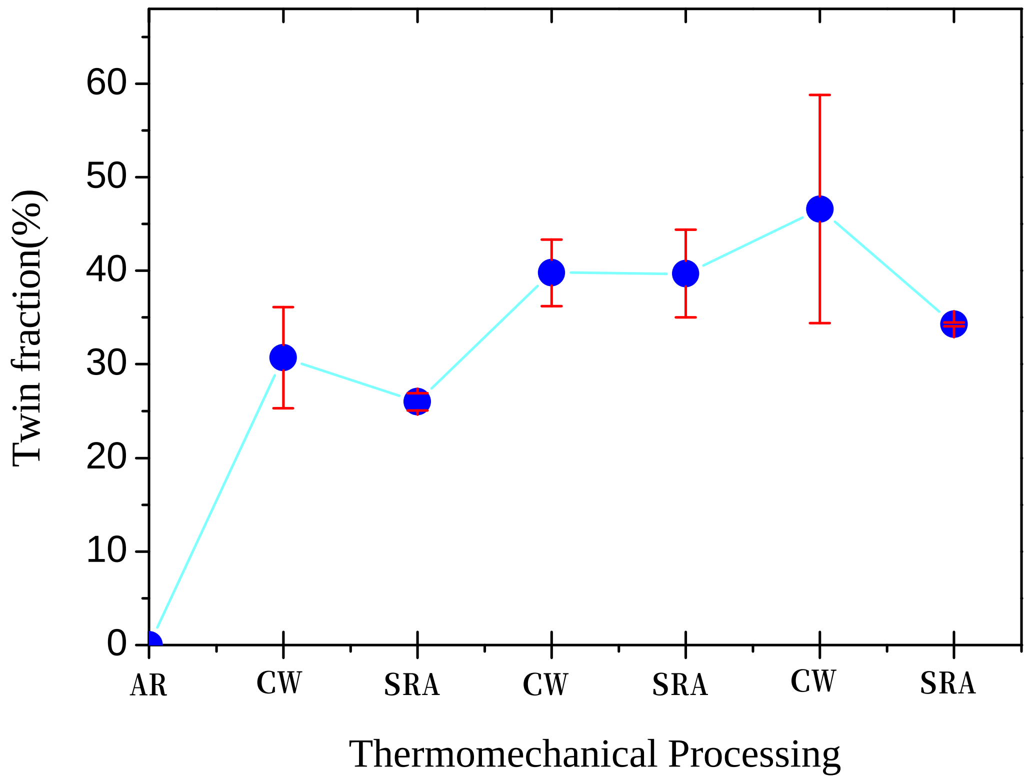
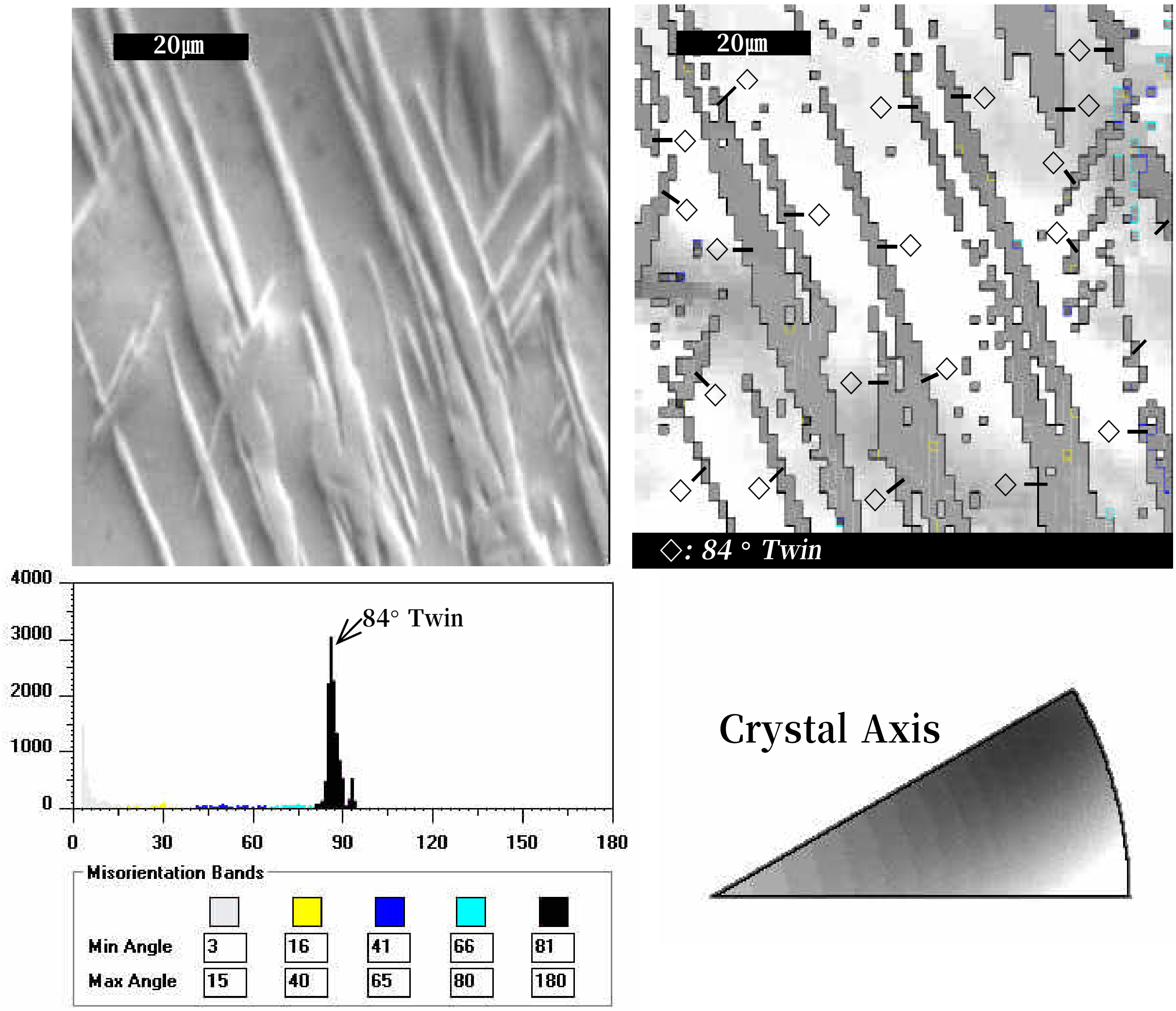


그림. 4 반복가공열처리에 따른 쌍정분율 변화 (AR: As - Received; CW: Cold - Working; SRA: Stress Relief Annealed)

1차 반복가공열처리 시 약 30% 정도의 쌍정분율을 보였고, 2차 가공 시 약 40%의 쌍정분율 증가가 나타냈다. 그러나 그 후의 반복가공열처리는 쌍정분율을 더 이상 증가시키지 않았다. 가공공정 후 응력이완열처리 후에는 표면에서 중심부까지 거의 균일한 분율을 보였다.

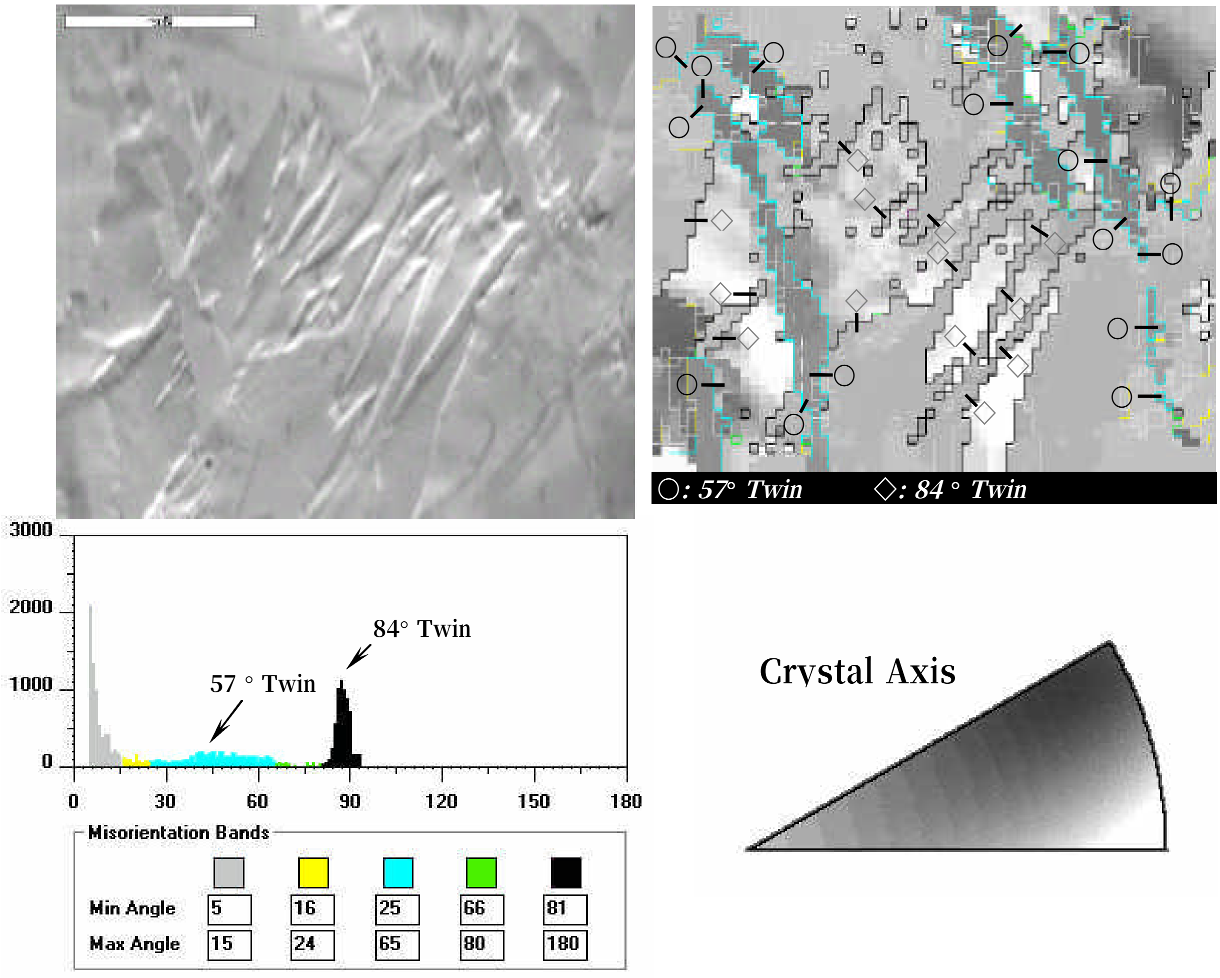
EBSD 를 통한 쌍정의 상세 분석 결과, 대부분의 쌍정이 84° 인장쌍정이며, 소량의 57° 압축쌍정이 공존하고 있음이 발견되었다. 반복가공열처리를 1 회 및 2 회 수행한 시편의 방향영상지도(Orientation Image Map, OIM) 분석결과를 보면 동일한 방향으로 배열된 쌍정을 확인되었고 쌍정이 발생한 영역과 모상과 이루는 어긋남 각이 84°를 이루고 있음을 확인할 수 있었으며, 이를 광학현미경 사진과 비교해 본 결과 $\{10\bar{1}2\}<10\bar{1}1>$형의 인장쌍정임을 확인 하였다(Fig 5a). 3 회 반복가공열처리를 수행한 시편의 OIM 분석 결과, 84° 쌍정 이외에 또 다른 방위관계를 지닌 쌍정을 확인 할 수

있었다. 이 쌍정입계의 어긋남 방위를 추출해 본 결과, 비 쌍정 영역과 약 57°의 방위관계를 가진 $\{10\bar{1}1\}<10\bar{1}2>$형의 압축쌍정임을 알 수 있었다(Fig 5b).



(a)

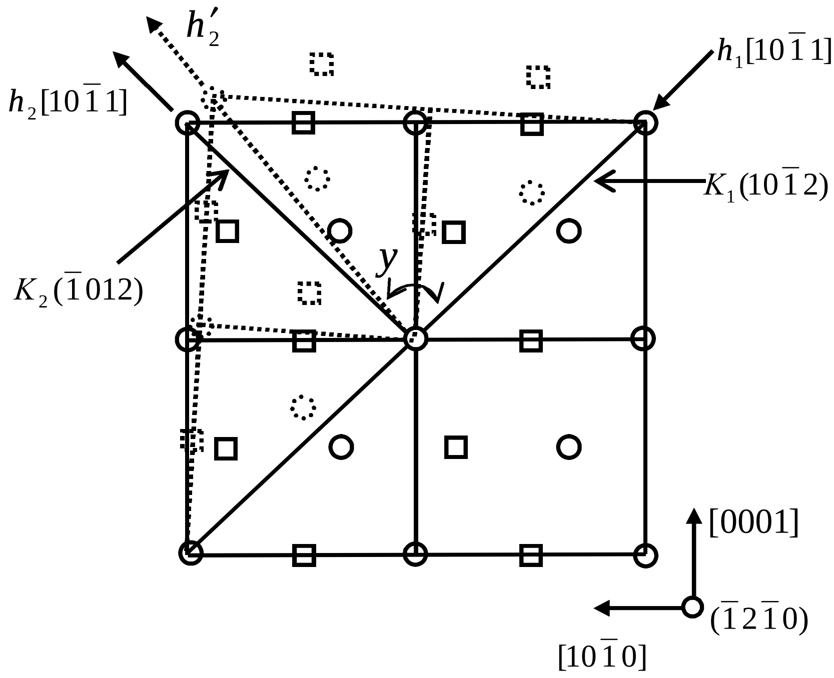
그림. 5 반복가공열처리를 통해 얻은 EBSD. (a) 2차 반복가공열처리한 시편의 OIM 쌍정 모상간의 어긋남 각이 84°를 나타내고 있다. (b) 3차 반복가공열처리 시편의 OIM. 쌍정과모상간의 어긋남 각이 84° 및 57°인 쌍정이 나타나있다.



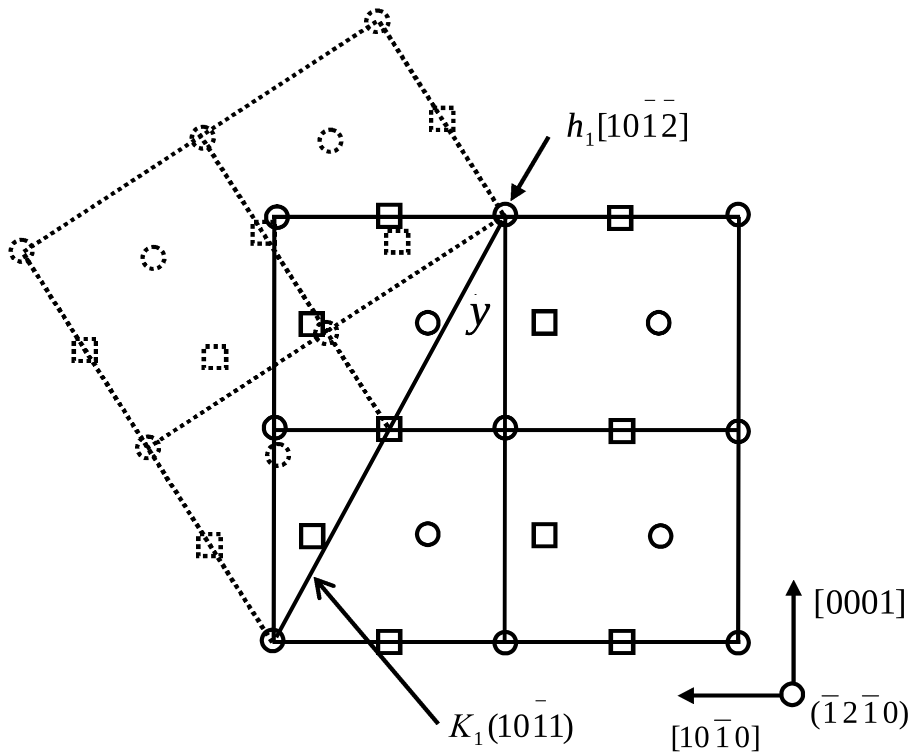
(b)

그림. 5(계속)

지르코늄에서 인장쌍정, 압축쌍정의 모식도는 다음과 같다. 압연 시 결정의 c 축으로 평행하게 인장응력이 걸리게 되면 프리즘면에 평행한 인장응력, 기저면에 평행한 압축응력이 주어지게 됨으로 인장모드인 $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}\bar{1}\rangle$, 84°쌍정이 발생하게 된다.



(a)



(b)

그림. 6 대표적인 쌍정 모식도: (a) $\{10\bar{1}2\}<10\bar{1}1>$**, 84° 인장쌍정, (b)** $\{10\bar{1}1\}<10\bar{1}\bar{2}>$**, 57° 압축쌍정**

반면에 압연 시 일부 결정이 c 축으로 평행하게 압축응력이 걸리게 되면 프리즘면에 평행하게 압축응력이, 기저면에 평행한 인장응력이 걸리게 되어 $\{10\bar{1}1\}<10\bar{1}\bar{2}>$, 57° 압축쌍정이 발생하게 된다. EBSD 를 통해 얻은 OIM 에서 관찰된 쌍정통계를 내어 본 결과, 총 165 개 중, $\{10\bar{1}2\}<10\bar{1}\bar{1}>$ 인장쌍정 과 $\{10\bar{1}1\}<10\bar{1}\bar{2}>$ 압축쌍정이 각각 159 개와 6 개로 전체쌍정의 96% 와 4%를 차지하였다. 이러한 결과로부터 본 실험에서는 $\{10\bar{1}2\}<10\bar{1}\bar{1}>$ 인장쌍정이 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있었다.

4. 고 찰

조밀육방정 금속의 소성변형에는 변형쌍정(mechanical twin)이 중요한 역할을 한다. 이 사실은 널리 알려진 것으로서 Zr, Ti, Mg, Sn, 등의 금속에서 실험적으로 입증되었다. 쌍정의 생성은 그 자체로서 전단변형응력을 이완시키는 역할을 하며, 또한 결정을 회전시키는 역할을 함으로서 후속변형을 주 슬립계에 유리하게 만들어주는 효과도 있다. Zr에서 주로 관찰되는 쌍정계는 주 쌍정면(Principal twin plane, K_1)이 $\{10\bar{1}2\}$, $\{10\bar{1}1\}$ 및 $\{11\bar{2}2\}$ 등으로 알려져 있으며, 본 연구에서는 $\{10\bar{1}2\}$ 와 $\{10\bar{1}1\}$ 계 쌍정이 주로 발견되었다.

쌍정은 그 계면의 정합성으로 인하여 입계공학의 중요한 단초이다. 예를 들어서 fcc 결정의 재결정 쌍정은 CSL(Coincidence Site Lattice)의 관점에서 보면 $\Sigma 3^n$(n=1,2,3...)으로 불리우는 결정학적 관계를 갖고 있다. 즉, 모상과 쌍정은 <111>축으로 60° 회전되어 있으며, 그 계면은 격자의 연결성이 비교적 잘 보존되어 있는 정합성계면(Coherent Interface)이다. 따라서, 무질서입계(Random Boundary)에 비해 쌍정계면은 비교적 낮은 계면에너지를 갖는다. 입계공학적 관점에서는 이러한 정합성 계면은 균열이나 부식발생 등에 대한 저항성이 큰 것으로 간주되며, 실제로 그러한 관점에서 fcc계 금속인 Pb-합금이나 Ni-합금에서 $\Sigma 3^n$ 형태의 계면을 다수 도입하는 공정을 통해 재료의 성질 향상이 가능해 졌다[11, 12].

본 연구의 결과로 얻어진 다수의 쌍정생성은 fcc금속의 경우와 같은 맥락으로 재료의 기계적 성질 및 전기화학적 성질에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 생각된다. 연구결과에 나타낸 바와 같이(예, Fig. 3) 다수의 쌍정생성은 조직을 미세화하는 효과를 낳는다. 즉, 비교적 정합성이 높은 계면으로서 입자공간을 세분화 하게 되는데, 이 계면들은 전위의 움직임에 장애를 초래할 것이고, 그로 인해 강도가 향상될 것이다. 한편, 이 계면들의 높은 정합성은 전기화학적 침투를 용이치 않게 할 것이며 그로 인해 부식 저항성이 높아질 것으로 기대된다.

기초학문적 관점에서, 본 연구 결과는 hcp계 금속의 쌍정형성 기구에 중요한 단서를 제공한다. 고전적으로 이 기구를 균질 핵생성으로 보는 견해들이 Orowan[13], Cahn[14]

등에 의해 제시 되었으며, 근래에 와서 불 균질 핵생성이론이 Christian 과 Crocker[15], Hirth 와 Lothe[16] 등에 의해 제기 되고 있다. 후자의 경우, 핵생성자리로서는 초 전위(Super Dislocation)과 같은 응력 집중지역, 또는 pole 기구로 불리우는 <c+a>전위, $b = \frac{a}{3} < 11\bar{2}3 >$, 는 매우 중요한 역할을 하는 것으로 생각되고 있다. 그러나 이러한 생각들은 아직은 이론적인 수준에서 크게 벗어나지 못하고 있다.

본 연구의 결과는 hcp계 결정의 변형쌍정에 계면에너지(Twin Boundary Energy)와 최소전단변형률이 작은 조건이 결정적으로 작용한다는 근거를 제공한다. 최근 Yoo 등은 [17] *ab initio* 원자 모델링 계산에 의해 hcp계 금속의 쌍정계면에너지를 추정하였다. 이 결과에 의하면, Zr의 경우 $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$ 및 $\{11\bar{2}2\}$ 쌍정들의 계면에너지가 각각 82, 150 및 316 mJ/m^2 임이 밝혀졌다. 따라서 이 기준에 의하면, 쌍정의 빈도는 계면에너지의 대소에 따라 $\{10\bar{1}1\}$ 쌍정이 가장 많이 발생 될 것이다. 본 연구 결과에서는 $\{10\bar{1}1\}$ 쌍정도 발견되었으나 주로 $\{10\bar{1}2\}$ 쌍정이 대부분 이었다. 한편, 이들 쌍정의 생성을 가능하게 하는 최소전단변형률은 각각 1.30($\{10\bar{1}1\}$, 57° 압축), 0.21($\{10\bar{1}2\}$, 84° 인장) 및 0.98($\{11\bar{2}2\}$, 64° 압축)이다. 따라서 이 계산에 의하면 $\{10\bar{1}2\}$ 쌍정의 핵 생성이 가장 유리한 조건을 갖고 있다. 따라서 Zr의 경우, 쌍정 핵생성에는 에너지와 전단변형응력의 기준이 같이 고려되어야 한다. 이 점은 fcc 금속의 경우 낮은 적층결함에너지(Stacking Fault Energy)가 결정적으로 중요한 요소임을 강조한 문헌들의 결과와 일치한다[18-20].

5. 결 론

(1) 순수 지르코늄의 쌍정분율을 높일 수 있는 방법으로서 반복가공열처리법을 개발하였다. 이 방법에 의하면 최대 40%까지의 쌍정분율을 얻을 수 있으며, 쌍정형성에 따른 조직의 미세화로 인해 경도 증가 등의 재료 성질 향상을 기대 할 수 있다.

(2) 발견된 쌍정들은 대부분 $\{10\bar{1}2\}$ (84° 인장)과 $\{10\bar{1}1\}$ (57° 압축)이었다. 이러한 결과는 쌍정 핵 생성에 쌍정계면에너지와 최소전단변형률의 영향이 큰 것을 입증하며, fcc계 금속에서 낮은 적층결함에너지가 정합 특수 계면을 생성시키는데 유리한 조건임과 일맥 상통한다.

후 기

본 연구는 과학기술부/과학기술평가원(KISTEP)지원 2001년 원자력 연구기반 확충사업 및 2001년 국가지정연구실 사업 프로그램의 일환으로 이루어진 것으로서 이에 감사 드립니다. 또한 논문 작성에 도움을 준 김영준군에게 감사 하는 바 입니다.

참고문헌

[1] Y. B. Chun, S. K. Hwang, M. H. Kim, S. I. Kwun and Y. S. Kim, *JNM, Volume 265, Issues 1-2, 1999, pp. 28-37*

[2] J. K. Lee, S. K. Hwang and M. S. Yang, J. of the Korean Inst. Of Metals, vol. 26, no. 8, 1988, pp. 799-809

[3] Y.B.Chun, S. K. Hwang, M. H. Kim, S. I. Kwun and S. W. Chae, JNM, 2001, v. 295, p.31-41

[4] G.P. Sabol, R.J. Comstock, R.A. Weiner, P. Larouere, R.N. Stanutz, ASTM STP 1245 (1994) 724

[5] A. V. Nikulina, V. A. Markelov, M. M. Peregud, V. N. Voevodin, V.L. Panchenko , J. Nucl. Mater., 238 (1996) 205

[6] A.V. Nikulina, A.M. Vladimir, M.M. Peregud, Y.K. Bibilashvili, V.A. Kotrekhov, A.F. Lositsky, N.V. Kuzmenko, Y.P. Shevnin, V.K. Shamardin, G.P. Kobylyansky, A.E. Novoselov, ASTM STP 1295 (1996) 785

[7] S. Doi, S. Suzuki, M. Mori, T. Takahashi, Proc.of the 2000 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Park City, Uath, April 10-13 (2000)

[8] K.Yamate, A.Oe, M.Hayashi, T.Okamoto, H.Anada, S.Hagi, Proc. of the 1997 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, (1997) 318

[9] J.P. Mardon, D. Charquet, J. Senevat, ASTM 1354 (2000) 505

[10] R.G. Mclelland, P.M. O'Leary, Transactions of the American Nuclear Society, 66 (1992) 198

[11] E. M. Lehockey, G. Palumbo, P. K. Lin, D. L. Limoges, U.S. Patent number 6,086,691

[12] E. M. Lehockey, G. Palumbo, Mater. Sci. Eng., A237, 1997,pp. 168-172.

[13] E. Orowan: Dislocations in Metals, AIME, New York, NY, 1954, p.116.

[14] R.L. Bell and R. W. Cahn: Proc. R. Soc., 1957, vol.239, pp. 494-521.

[15] J. W. Christian and A. G. Crocker: in Dislocations in Solids, F. R. N. Nabarro, ed., North-Holland, Amsterdam, 1980, vol. 8, pp. 221-35.

[16] J. P. Hirth and J. Lothe: theory of Dislocations, 2^{nd} ed., John Wily & Sons, New York, NY, 1982, pp. 365-821.

[17] M. H. Yoo, J. R. Morris, K. H. Ho, and S. R. Agnew, Metall. Mater. Trans. A. 2002, vol. 33A, pp. 813-822

[18] J.A. Venebles, Phil. Mag. 6, 1961, p.379

[19] J.A. Venebles. In: R. E. Reed-Hill, J. P. Hirth and H.C. Rogers, Editors, Deformation twinning, Golden & Breach, New York, 1964, pp.77-116

[20] M.A. Meyers, O. Vohringer and V. A. Lubarda, Acta. Mater., vol. 49, issue. 19, 2001, pp. 4025-4039