

## Zr 합금의 기계적 특성에 미치는 열처리와 합금원소(Mo, Cu)의 영향

### Effect of Heat Treatment and Alloying Elements(Mo, Cu) on Mechanical Properties of Zr-based Alloys

윤영균, 김경호, 남철, 이명호, 정용환

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

위명용

충북대학교  
충북 청주시 개신동 산 48번지

#### 요약

M5형(Zr-1Nb-0.2X;X=Mo, Cu)합금과 ZIRLO형(Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe-0.1X;X=Mo, Cu) Zr 합금의 기계적 특성에 미치는 마지막 열처리 온도와 Mo, Cu의 영향을 조사하기 위하여 미세조직 관찰, 인장시험 및 Creep시험을 수행하였다. 재결정 조직에 비해 응력이완조직의 강도가 약 50%정도 높았으며, 강도증가 요인으로 고용강화, 석출강화, 결정립 미세화가 작용하는 것으로 나타났다. 인장강도와 Creep강도는 합금원소량이 많을수록 높게 나타났으며, Mo첨가 합금이 Cu첨가 합금보다 강도증가 효과가 컸다. 또한 Creep강도에 미치는 합금원소의 영향도 인장강도에 나타난 경향과 같은 결과를 보였다.

#### Abstract

To investigate the effect of final annealing temperature, and alloying elements(Mo, Cu) on mechanical properties of zirconium alloys, the tensile and creep test and microstructural analysis were performed on M5 type(Zr-1Nb-0.2X;X=Mo,Cu) and ZIRLO type(Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe-0.1X ;X=Mo, Cu) zirconium alloys. The strength of stress relieved specimen was about 50% higher than that of fully anneald specimen. The strengthening effects were discussed on the basis of the solid solution hardening, the precipitate hardening, and grain size effect. Tensile and creep strength were increased with increasing the alloying elements. Molybdenum is more effective than copper to increase the strength. The effect of alloying element on creep strength is similar to that on tensile strength.

## 1. 서 론

Zr 합금은 낮은 중성자 흡수성과 우수한 내식성 및 기계적 성질을 갖고 있기 때문에 원자력 발전소의 노심재료로 사용되고 있다. 1960년도에 미국에서 Zircaloy-4가 개발되어 서구권의 경수로에, 러시아에서는 Zr-1Nb 합금이 개발되어 동구권의 원자로에서 핵연료 피복관 재료로 사용되고 있다. 그러나, 핵연료의 연소조건이 고연소도, 고PH 및 장주기 운전으로 발전하고 있는 현상황에서 Zircaloy 합금은 더 이상 피복관 재료로 사용하기에는 한계가 있다. 그러므로, 원전 선진국을 중심으로 Zircaloy보다 성능이 우수한 신합금을 개발하려는 연구가 집중적으로 이루어지고 있으며, ZIRLO (Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe), M5 (Zr-1Nb-0.12O) 등과 같은 신합금들이 개발되어 현재 노·내외 시험 중에 있다. [9] 따라서, 본 연구에서는 ZIRLO형 (Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe)와 M5형 (Zr-1Nb) 합금의 기계적 특성에 미치는 마지막 열처리 온도와 Mo, Cu의 영향을 알아 보고자 하였다.

일반적으로, Mo는 재결정과 회복을 지연시키고, 고용강화 및 석출물강화체로 잘 알려져 있으며, 또한 입자 미세화에 상당한 기여를 한다고 알려져 있다. [1] 그러나, Mo이 Zr 합금에 첨가될 때 기계적 성질과 부식특성에 미치는 연구는 현재 체계적으로 연구된 바가 없으며, Cu에 대한 연구는 거의 전무하다 할 수 있다. 본 연구에서는 마지막 열처리 온도와 Mo, Cu가 Zr 합금의 기계적 특성에 미치는 영향에 대해 체계적인 연구를 수행함으로써 합금설계자료를 구축하고, 미세조직을 금속학적인 관점에서 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험의 목적인 ZIRLO형과 M5형 Zr 합금의 기계적 특성에 미치는 마지막 열처리 온도와 Mo, Cu의 영향을 체계적으로 평가하기 위하여 Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe 합금과 Zr-1Nb 합금에 Mo, Cu를 각각 0.2, 0.1Wt% 첨가한 6종의 합금을 VAR(Vacuum Arc Remelting)방법을 이용하여 400g의 button형태로 용해하였다. 표 1은 본 실험에 사용된 시편의 화학조성을 보여주고 있다. 진공 아크 용해로에서 제조된 button형 ingot내의 합금조성을 균질화하기 위해서  $\beta$  영역의 온도인 1020°C에서 30분동안 용체화 처리를 하고 수냉하였다.  $\beta$  열처리된 시편은 590°C에서 30분 정도 유지한 후에 60%의 압하율로 열간 압연하였다. 열간 압연 후 고진공 열처리로에서 590°C, 3시간 균질화 열처리를 실시하였으며, 70ton의 압연기를 사용하여 압하율 30%로 1차 냉간가공, 압하율 40%로 2차 냉간가공을 수행하였다. 1차 냉간가공된 시편은 재결정을 위해 고진공 열처리로를 이용하여 590°C에서 3시간 동안 2차 균질화 열처리를 하였으며, 2차 냉간가공된 시편도 590°C에서 3시간 동안 균질화 열처리를 실시 하였다. 마지막 냉간가공은 압하율 57%로 수행하였으며, 시편에 발생된 잔류응력을 제거하고, 마지막 열처리 효과를 보기 위하여, 450°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C에서 각각 3시간 동안 최종 열처리를 수행하였다.

본 논문에서는 실험 절차상 450°C에서 열처리된 시편에 대해서 Creep 시험, TEM(투과전자 현미경)분석을 수행하였으며, 450°C, 600°C에서 열처리된 시편에 대해서 인장시험(상온, 고온:400°C), O/M(광학 현미경)분석을 수행하였다. 인장시험용 및 Creep시험용 시편은 표점거리 25mm의 ASTM 규격으로 제작하였으며, 인장시험은 상온과 고온(400°C)에서 0.05/mm의 변형속도로 시험을 수행하였으며, Creep시험은 Constant Loading Type Creep Tester로 400°C, 150MPa의 일정하중 조건에서 240시간동안 시험을 수행하였다. 인장시험용 및 Creep시편은 압연방향과 같은 방향에서 채취하였다. 또한 O/M으로는 결정립 크기 변화를 관찰하였으며, TEM으로는 전위 및 석출물 분포 관찰에 중점을 두었다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3-1. 미세조직 관찰

Fig.1은 ZIRLO형과 M5형 합금을 450℃, 600℃에서 마지막 열처리 한후의 광학 현미경 조직사진을 보여주고 있다. 본 실험에서 사용한 시편 모두 450℃에서 가공조직을 나타내고 있으며, 600℃에서 모든 합금이 재결정 조직을 갖고 있음을 알 수 있다. 그러나 결정립 크기는 M5형보다 ZIRLO형 합금이 더 미세함을 알 수 있다. 또한 Mo, Cu를 첨가한 합금의 결정립이 그렇지 않은 경우보다 더 미세하며, Cu에 비해서 Mo를 첨가했을 경우에 이러한 경향은 더욱 뚜렷하게 보였다. [8] 이는 Mo이 재결정을 지연시키며, 석출물 형성을 촉진시켜, 석출물들이 결정립이 성장하는 것을 억제하기 때문으로 사료되며, 일반적으로, Mo의 고용량은 약 0.13wt%, Cu의 고용량은 약 0.2wt%, Nb의 고용량은 약 0.5wt%, Sn의 고용량은 약 1.5wt%, Fe의 고용량은 100ppm 정도로 알려져 있다. [2], [3], [4] 이와같은 조직을 갖는 위 합금에서 마지막 열처리 온도가 450℃인 시편에 대해서 우선적으로 TEM 관찰을 실시하였다.

Fig.2는 ZIRLO형과 M5형 합금을 450℃에서 마지막 열처리 하였을시의 TEM 조직사진을 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 M5형에 비해서 ZIRLO형 합금이 전위밀도가 높고 석출물이 많이 분포되어 있음을 알 수 있으며, Mo, Cu를 첨가한 합금이 그렇지 않은 경우보다 전위밀도가 높고 석출물이 더 많이 분포되어 있었다. 또한, Mo첨가 합금이 Cu첨가 합금보다 전위밀도가 높고 커고 둥근 석출물들이 다량으로 분포되어 있었다. M5형 합금에서 작은 석출물들은 EDX 분석 결과  $Zr(Cr,Fe)_2$  형의 석출물로 사료되는데 이는 원소재인 Sponge Zr내에서 Fe, Cr이 약 300ppm이상으로 함유되어 있고, Fe, Cr의 고용량은 약 100ppm이하이기 때문에 불순물로 첨가된 대부분의 Fe, Cr이 석출물로 형성되기 때문이다.

#### 3-2. 인장시험

Fig.3은 ZIRLO형과 M5형의 상온 인장강도를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 재결정 조직의 인장강도에 비해 가공조직의 인장강도가 약 38%정도 높았으며 M5형에 비해 ZIRLO형의 인장강도가 상당히 높음을 알 수 있다. 이는 앞에서 살펴 보았듯이 가공조직내에 산재되어 있는 다수의 전위에 기인한 것으로 추정되며, M5형에 비해 ZIRLO형의 인장강도가 높은 것은 고용강화 및 다수의 석출물에 기인한 것으로 사료된다. [2], [3] 또한 재결정시 결정립이 미세할수록 강도값은 높아지는데, Mo를 첨가한 합금이 Cu를 첨가한 합금보다 인장강도가 높게 나온 것은 O/M 및 TEM상에서 관찰한바와 잘 일치한다.

Fig.4는 ZIRLO형과 M5형의 고온 인장강도치를 보여주고 있다. 전반적인 강도변화 거동은 상온에서의 거동과 매우 흡사하나 고온강도는 상온강도에 비해 약 50%이하로 떨어짐을 알 수 있다. 이는 400℃에서의 고온에서 열적 여기에 의해 활성화 에너지 및 E(Young's Modulus)가 작아지며, 전위들의 움직임을 용이케 하기 때문이며, 상당수의 전위들은 소멸될것으로 사료된다. [5] 중요한 점은 재결정 조직에서 Mo, Cu를 첨가한 합금이 그렇지 않은 합금에 비해 강도값이 증가되나 그 경향이 상온강도에 비해 미미함을 알 수 있는데, 이는 강도 증가에 미치는 요소중 고용강화에 의한 강도증가 효과가 가장 큼을 의미하며, 결정립 크기, 고용한 이상에서의 석출물에 의한 석출강화 효과는 상대적으로 덜 커다 하겠다.

#### 3-3. Creep시험

Fig.5는 ZIRLO형 및 M5형 합금의 Creep곡선을 보여주고 있다. Creep거동은 전위밀도 및 전위 이동속도, 재결정 정도, 화학조성등에 지배를 받으며, [7] 본 실험에서는 2차영역에서의 Creep률을 구하였다. ZIRLO형 합금의 Steady state creep rate가 M5형 합금의 Steady state creep rate보다 작았으며, Mo첨가 합금이 Cu첨가 합금보다 우수하였다. 이는 다수의 전위와 이들의 이동을 방해하는 석출물 및 고용체의 상관관계로 설명할 수 있는데, 앞서 살펴본바에 의하면 ZIRLO형 합금이 M5형 합금보다 전위와 석출물 및 고용체가 많았고, 이는 지금의 결과와 잘 일치한다. 일반적으로 Zr합금의 경우 약 550°C이상의 온도에서 diffusional creep이 나타나며, 이때는 결정립이 큰 경우에 Creep 저항성이 우수하다고 알려져 있다. 그 이하의 온도에서는 전위 상승 및 활주 기구로 Creep이 진행되며, 이때는 결정립 크기와는 무관하다. [6] 따라서 본 실험조건에서의 Creep저항성 증가는 고용체 및 석출물의 증가로 평가할 수 있다.

#### 4. 결 론

Zr 합금의 기계적 특성에 미치는 마지막 열처리 온도와 Mo, Cu의 영향을 알아보기 위하여, 미세조직 관찰, 인장시험 및 Creep시험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1). 미세조직 관찰결과 ZIRLO형 합금이 M5형 합금에 비해, Mo첨가 합금이 Cu첨가 합금에 비해 결정립이 더 미세하였고 석출물 및 전위의 밀도도 더 높게 관찰되었다. 재결정 후에도 이러한 경향은 그대로 유지되었다.
- 2). 인장 및 Creep시험 결과, ZIRLO형이 M5형 합금에 비해, Mo첨가 합금이 Cu첨가 합금에 비해 인장강도 및 Creep저항성이 좋았다.
- 3). 인장강도 및 Creep강도는 합금원소의 고용강화와 석출강화에 기인하며, 결정립 미세화는 인장강도 증가에 기여하는 것으로 평가되었다.
- 4). 첨가된 원소가 많을수록 결정립이 좀 더 미세해지며 전위 및 고용강화 효과가 두드러지게 나타난다.
- 5). 재결정 조직에 비해 SR조직의 기계적 성질이 더 우수하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

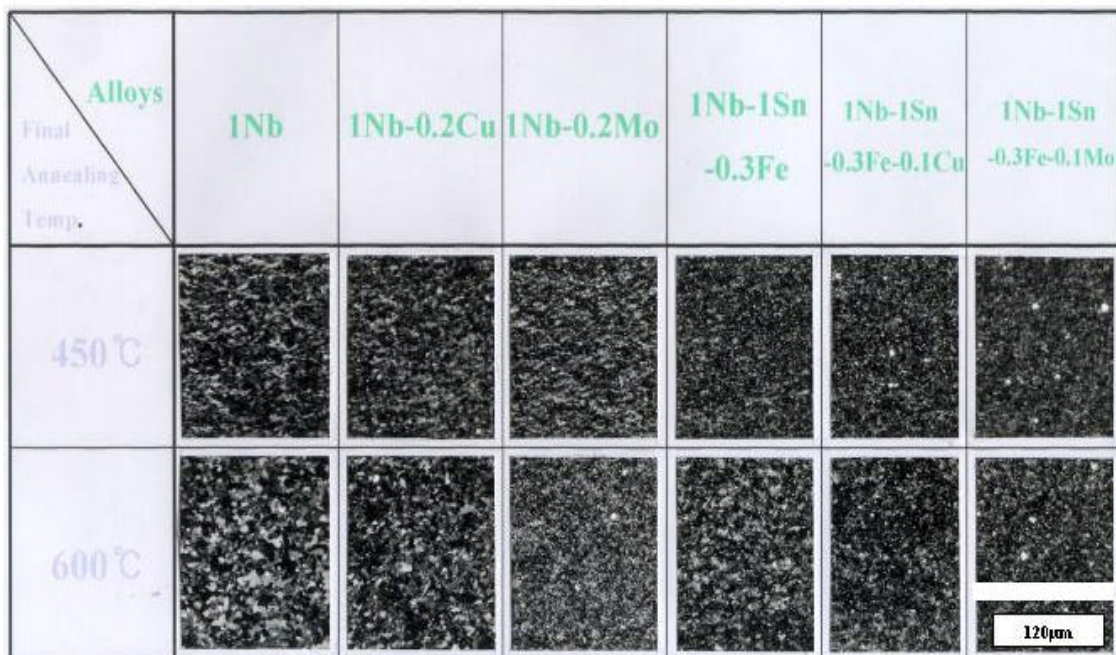
#### 참 고 문 헌

1. M. Pahutova, J. Cadek., Creep and Creep Rupture of Zr-6%Sn-1%Mo Alloy. (1977) 111-121
2. K.L. Merty, J. Ravi and Wiratmo., Transitional Creep Mechanisms In A Zr-1Nb-1Sn-0.2Fe Sheet (1993) 21-33
3. K. Linga Murty, J. Ravi Wiratmo., Transitions in Creep Mechanisms and Creep Anisotropy in Zr-1Nb-1Sn-0.2Fe Sheet. (1995) 359-371
4. J.K Chakravartty, G.K. Dey, S. Banerjee., Characterization of hot deformation behaviour of Zr-2.5Nb-0.5Cu using Processing Maps. (1995) 247-255
5. M. Pahutova, J. Cadek., Some Creep Characteristics of Zr-Sn-Mo and Zr-Sn-Mo-Nb Alloys Part II: Fracture in Creep. (1977) 249-255
6. D.B. Knorr and M.R. Notis., Deformation Mechanism Mapping of  $\alpha$ -Zr and Zircaloy-2. J. Nucl. Mat. 56 (1975) 18

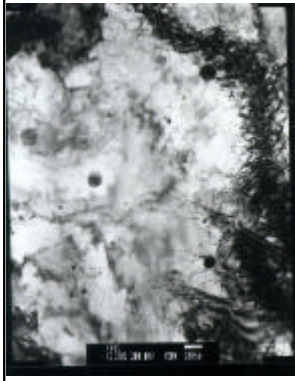
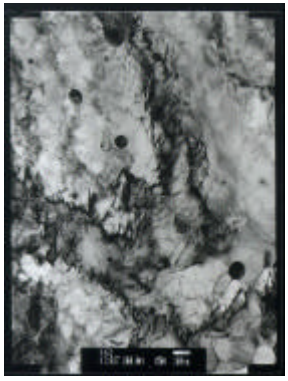
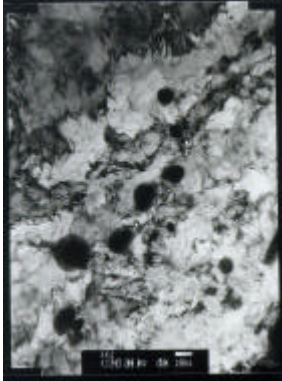
7. S.L. Wadekar, S. banerjee, V.V. Raman., Correlation of Microstructure and Mechanical Properties of Zr-Sn Alloys, (1991) 140-155
8. Y.B. Chun, S.K. Hwang., J. of Nucl. Mater, 265, (1999) 28-37
9. 김경호, 최병권, 정용환, 한국재료학회지, 제9권 제2호 (1999)

**Table.1 Chemical Composition of experimental alloys**

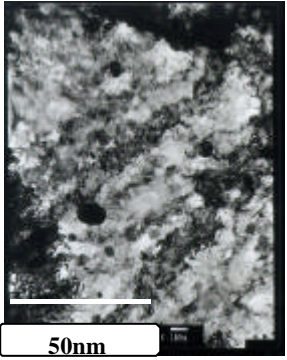
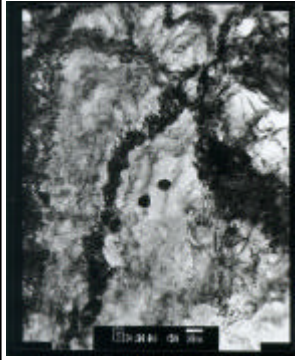
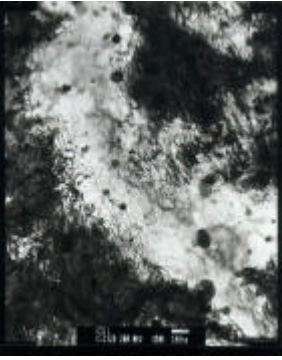
ID	Chemical composition(wt%)
K01	Zr-1Nb
K02	Zr-1Nb-0.2Cu
K03	Zr-1Nb-0.2Mo
K11	Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe
K12	Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe-0.1Cu
K13	Zr-1Nb-1Sn-0.3Fe-0.1Mo



**Fig.1 Optical microstructure of ZIRLO and M5 type alloys after final annealing at 450°C and 600°C for 3hr**

Final Annealing Temp. \ I.D	K01	K02	K03
450			

(a)

Final Annealing Temp. \ I.D	K11	K12	K13
450			

(b)

Fig.2 TEM morphologies of Zirconium alloys after final annealing at 450°C for 3hr. (a) ME type alloy (b) ZIRLO type alloy

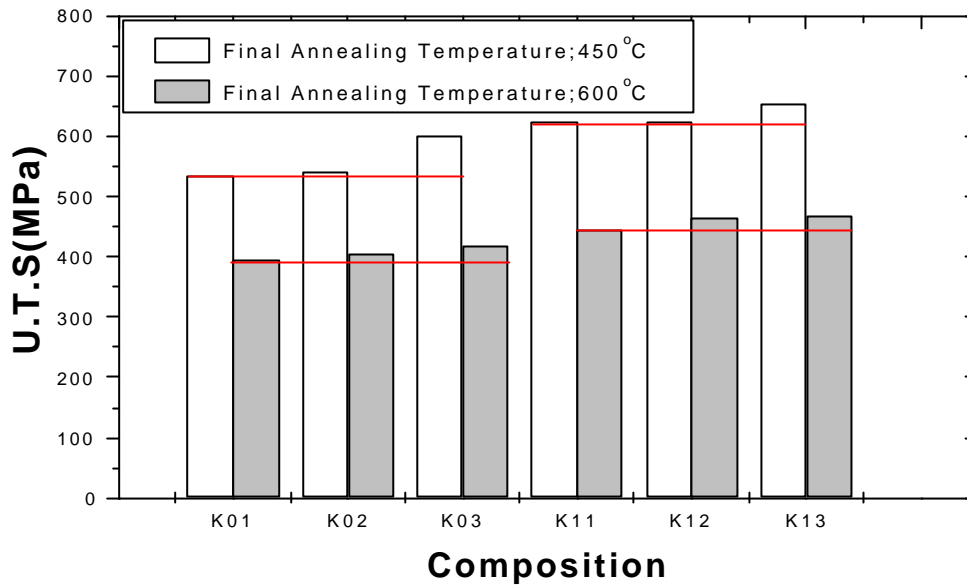


Fig.3 Tensile Properties of M5 and ZIRLO type at room temperature

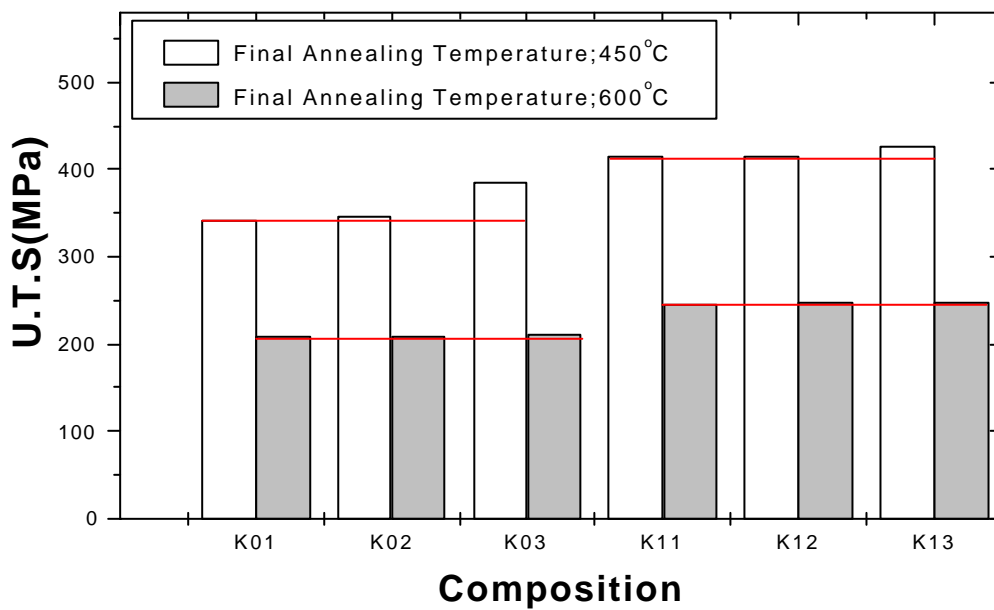


Fig.4 Tensile Properties of M5 and ZIRLO type at 400°C

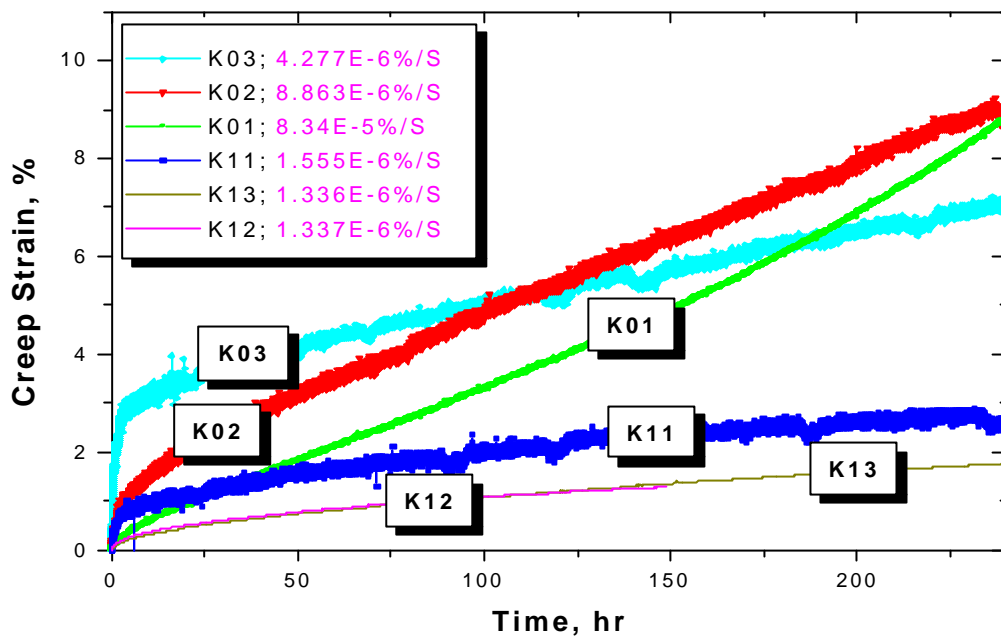


Fig.5 Creep curves as a function of time for M5 and ZIRLO type alloys at 400°C under applied stress of 150MPa. Parameters in figures indicate the steady state creep rate.