

'98 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

냉간 가공 및 β 급냉된 Zr합금의 재결정에 관한 연구

Study on Recrystallization of Cold-worked and β -quenched Zirconium Alloys

구재송, 홍순익, 김형섭
충남대학교
대전 광역시 유성구 공동 220

정용환
한국원자력연구소
대전 광역시 유성구 덕진동 150

요 약

냉간 가공 및 β 급냉된 Zr합금의 재결정에 관한 연구를 위해 Zr-Sn 2원계 합금과 Zircaloy-4 합금에 대하여 미세 조직 관찰 및 경도 측정을 실시하였다. 모든 시편은 진공 분위기의 여러 온도 조건에서 열처리되었다. 냉간 가공 및 β 급냉된 Zr합금의 미세조직을 관찰한 결과, 열처리 온도가 증가함에 따라 냉간 가공된 시편은 500°C까지는 가공조직을 그대로 유지하다가 550°C~700°C 사이에서 재결정이 완료되었으며, β 급냉된 시편은 약 700°C에서 재결정이 시작되었다. 냉간 가공 및 β 급냉된 모든 시편에서 경도와 미세조직은 일치하는 경향을 보였다. 비록 냉간 가공재와 β 급냉재가 동일한 초기 경도값을 갖지만 재결정 거동은 다르게 나타났는데, 이는 재결정을 일으키는 기구가 다르다는 것을 의미한다.

Abstract

The observation of microstructure and the hardness test of Zr-Sn binary and Zircaloy-4 alloys were performed to investigate the recrystallization of cold-worked and β -quenched Zr alloys. All specimens were heat-treated in vacuum condition at various temperatures. From the observation of microstructures of cold-worked and β -quenched Zr alloys, the cold-worked specimens were shown to keep the cold-worked microstructure as annealing temperature increased up to 500°C and the recrystallization was completed at between 550°C and 700°C. Meanwhile, the recrystallization of β -quenched Zr alloys was started at about 700°C. In all specimens of cold-worked and β -quenched Zr alloys, the hardness value tended to be consistent with microstructure. Although the cold-worked and the β -quenched specimens had an equal initial hardness value, the recrystallization behavior was indicated to be different from each other, which means that recrystallization mechanism is different from each other.

1. 서 론

중성자 흡수 단면적이 적고 고온에서 기계적 강도, 크립 특성, 피로 특성, 내부식성 및 열전도도 등이 우수한 Zr합금은 이산화우라늄(UO_2)을 연료로 사용하는 경수로형 원자로의 핵연료 피복재 및 구조재로서 널리 사용되고 있다. 특히 1960년대 초에 개발된 Zircaloy-4합금은 그 동안 핵연료 피복관재료로서 커다란 문제없이 수 십년 동안 사용되어 왔다. 그러나 최근 원자로의 운전조건이 핵연료의 연소도를 증가시키기 위한 고연소도(High burnup), 열효율을 향상시키기 위한 고온 가동, 원전 1차계통의 방사선량을 감소시키기 위한 고pH 운전 등으로 가혹해짐에 따라 장주기나 고연소도 운전에서는 Zircaloy-4의 사용이 어려워지고 있다[1]. 따라서 현재 핵연료 피복관 재료로서 사용되고 있는 Zircaloy-4보다 내식성 및 기계적 특성이 우수한 신합금 개발에 대한 필요성이 매우 절실하게 되었다.

신합금을 개발하기 위해서는 합금설계, 용해, 여러 단계의 가공 및 열처리 과정을 필히 거쳐야만 한다. 특히 신합금의 열처리 공정은 합금마다 재결정온도가 다르기 때문에 각각의 합금에 대하여 다르게 적용되어야 한다. 본 연구에서는 이러한 신합금의 열처리 공정을 최적화하기 위한 일환으로 냉간 가공재와 β 급냉재의 재결정 거동을 비교 분석하기 위해 경도값을 측정하고 미세조직을 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구를 위하여 Zr-0.5wt.%Sn, Zr-1.5wt.%Sn의 2종합금을 설계 제작 하였고 여기에 상용 Zircaloy-4를 포함한 총 3종의 합금을 준비하였으며 각 합금마다 냉간가공 및 β 급냉재 시편 각각 1개씩을 준비하였다. 상용 Zircaloy-4를 제외한 나머지 합금들을 우선 모두 VAR(Vacuum Arc Remelting)방법을 이용하여 200g의 button 형태로 용해하였다. 합금 원소들이 용해되는 동안 불순물이 편석되거나 합금 조성이 불균질하게 분포되는 것을 방지하기 위해 4회의 반복 용해를 실시하였다. 냉간 가공재의 경우 우선 진공유도용해로에서 button형태의 주피를 제작한 후 1050℃에서 30분간 유지한 후 25℃ 물에서 냉각시켰으며 이들 시편을 700℃에서 20분간 유지한 후 압하율 60%로 열간 압연하였다. 열간압연 후 진공로에서 2시간동안 균질화 처리한 다음 압하율 50%로 냉간 압연하였으며 냉간 압연 후 610℃에서 2시간동안 유지하여 재결정 조직을 형성시킨 다음 단면감소율 60%로 다시 냉간 압연하였고 최종두께는 약 1.0mm로 균일하게 하였다. β 급냉재의 경우 냉간 압연재와 같은 공정을 거쳐 최종두께 약 1.0mm로 균일하게 하였고 그 후 1050℃에서 30분간 다시 열처리한 후 10℃의 물에 냉각하여 냉간 가공재와 경도값의 오차를 5%의 이내로 줄여 거의 동일하게 하였다. 위와 같이 제작된 냉간 가공재와 β 급냉재에 대해 각 시편을 10mm×15mm의 크기로 절단한 후 석영관에 넣어 고진공으로 밀봉한 다음 상온, 300, 400, 450, 500, 550, 600, 700, 800℃ 온도 조건에서 각각 1시간동안 3-zone의 관상로에서 열처리하였고 열처리한 직후 바로 수냉시켰다. 열처리한 모든 시편에 대해 편광광학현미경을 사용하여 압연 방향에 수직면을 200배의 배율로 관찰하였고, 같은 면에 대해 미소경도계를 사용하여 100g의 하중으로 10초간 유지시켜 경도를 측정하였으며 경도의 오차를 줄이고자 단면적이 넓은 Knoop indentor를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Zr-0.5Sn, Zr-1.5Sn, Zircaloy-4 합금의 재결정 거동을 열처리 온도와 경도값으로 나타낸 것이다. 먼저 그림 1-(a)의 냉간 압연재와 1-(b)의 β 급냉재의 초기 경도값을 여러번의 시행착오 끝에 5% 이내의 오차로 하였다. 그림 1의 (a)는 2차 냉간 가공한 냉간 압연재에 대하여 상온에서 800°C까지 1시간씩 열처리한 후 각 온도에서의 경도 분포를 나타낸 그래프이다. 각 합금에서 400°C까지는 가공상태 초기의 경도값을 거의 유지하다가 400°C ~ 600°C 구간에서 경도값이 급격히 감소하고 600°C이상에서 거의 일정한 경도값을 유지하는 3단계의 경도변화를 보여준다. 일반적으로 금속을 가공하면 금속 내에 많은 전위가 도입되어 경도가 증가하는데 이를 축적에너지라 하며 이는 회복과 재결정을 위한 구동력(driving force)으로 작용하게 된다[2]. 따라서 구동력이 클수록 회복과 재결정은 빨리 일어나게 된다. 위 그래프에서 재결정을 위한 구동력은 초기 경도값과 재결정 후의 경도값의 차이로 볼 수 있는데 Zr-xSn합금과 Zry4합금에서는 경도값의 차이가 거의 동일하였다. 즉 재결정을 위한 구동력은 동일하다는 결론을 얻을 수 있다. 위 사실에도 불구하고 각 합금마다 동일 온도에서 경도값의 차이가 있는 것은 첨가원소에 의한 고용강화의 차이에 기인한 것으로 사료된다. 회복 단계에서는 새로운 결정립이 생기는 것이 아니고 단지 전위의 소멸 현상이 일어나므로[3], 그림 1-(a), (b)에서 보는 바와 같이 400°C~500°C 구간에서 약간의 경도 감소현상만이 발생한다. 이러한 조직은 열처리 온도를 증가시키게 되면 완전히 새로운 결정립으로 바뀌게 되는데[3] 이때는 그림 1-(a)의 500°C~600°C 구간에서 보는 바와 같이 급격한 경도 감소현상이 발생한다. 그림 1-(b)는 2차 냉간 압연한 시편에 대해 β 영역인 1050°C에서 30분간 열처리하여 조직을 균질하게 한 후 상온에서 800°C까지 9개의 열처리 조건으로 열처리 한 시편의 온도에 따른 경도 분포 그래프이다. 우선 경도값이 동일하게 300°C 근처에서 감소하였다가 약간씩 다시 상승한 후 다시 감소하는 모습을 보이고 있다. 경도의 유동이 있는 것은 열처리 온도가 높아짐에 따라 전위와 용질원자의 고착효과와[4] 석출물의 생성에 기인한 것으로 사료된다. 또한 냉간 압연재의 경도분포와 비교하여 β 급냉재의 경도값에서 Zr-xSn계 합금의 재결정 완료 온도가 800°C 이상임을 알 수 있다. β 급냉재에서도 냉간 압연재와 마찬가지로 합금성분에 따라서 동일온도에서 경도값의 차이가 난다는 사실을 알 수 있다.

그림 2는 2차 냉간 압연 후 각 합금에 대해 열처리를 실시한 다음 온도에 따라 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 상온에서 500°C까지는 가공조직이 그대로 남아있는 것을 볼 수 있으며 0.5wt.%Sn은 약 500°C에서 1.5wt.%Sn은 약 550°C에서 Zry-4합금은 약 500°C에서 재결정이 완료됨을 관찰할 수 있다. 또한 Sn첨가량이 0.5wt.%에서 1.5wt.%로 증가함에 따라 결정립이 미세해지는 모양을 볼 수 있는데 이는 Sn 함량이 증가할수록 냉간가공 후의 축적에너지가 증가하여 재결정핵의 생성이 용이해지고, 석출물 입자의 수와 크기가 증가하여 재결정 입계의 이동이 어려워지기 때문으로 사료된다. 또한 재결정이 완료된 후 온도가 증가할수록 결정립이 조대해지는 것을 관찰할 수가 있다.

그림 3은 β 급냉재에 대한 각 온도에서의 미세조직 사진이다. Zr-xSn합금의 미세조직을 보면 침상조직이 관찰되는데 Zry-4의 미세조직 사진에서는 육안으로 침상조직이 관찰되지 않고 있다. 또한 Zr-0.5wt.%Sn 합금에서는 700°C에서 침상조직이 사라지고 부분적으로 거대한 재결정 조직이 관찰되고 있으며, Zr-1.5wt.%Sn에서는 800°C에서 재결정 조직이 관찰

된다. β 급냉재의 재결정 거동은 경도값의 분포와 미세조직의 변화에서 알 수 있듯이 냉간 압연재의 재결정 거동에 비해 상당히 불규칙적인 것을 알 수 있다.

냉간 가공재와 β 급냉재의 초기 경도값이 동일하더라도 재결정이 일어나는 과정과 재결정 온도가 다르게 관찰되었다. 이는 재결정을 일으키는 기구가 다르다는 것을 의미하는데, 냉간 가공재에서는 아결정립 합체 이론에 의해서 재결정이 일어나며 β 급냉재에서는 Bulge핵생성 기구에 의해 재결정이 일어나는 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행 되었음.

4. 결 론

1. 냉간 압연재의 미세조직 관찰결과 첨가 원소량이 증가할수록 재결정 후의 결정립의 크기가 감소하였고 결정립 성장도 억제되었는데, 이는 첨가원소가 Zr기지내에 고용되어 재결정과 결정립 성장을 억제하기 때문이라고 사료된다.
2. β 급냉재의 열처리 온도에 따른 경도 변화를 관찰한 결과 300℃ 부근에서 약간 감소하였다가 다시 상승한 후 감소하는 경향을 보였는데, 이는 전위와 석출물과의 고착효과와 석출물의 생성이 경도값에 영향을 미치는 것으로 사료된다.
3. β 급냉재의 온도에 따른 미세조직을 관찰한 결과 냉간 압연재의 미세조직에서 관찰할 수 없었던 침상조직을 관찰할 수 있었으며 Zircaloy-4를 제외한 Zr-xSn계 합금의 재결정 조직이 냉간 압연재와 비교하여 상당히 고온에서 관찰됨을 알 수 있었다.
4. 냉간 압연재와 β 급냉재가 동일한 초기 경도값을 갖지만 재결정 거동은 다르게 나타났는데 이는 재결정 기구가 다르기 때문으로 사료된다.

참고 문헌

1. 한국원자력연구소, “원자력 재료 기술 연구”, KAERI/RR-1668/(1996)
2. A. K. Jena, M. C. Chaturvedi, "Phase transformation in Metals", Prentice Hall, (1992) 264
3. S. H. Bush, R. S. Kemper, D. L. Gray, "Recovery and Recrystallization of Zirconium and It's Alloys", PART 1, "SPECIMEN COMPOSITIONS, COLD WORKING, HEAT TREATMENT, AND SURVEY OF THE LITERATURE", HW-69678, UC-25, Metals, Ceramics and Materials (TID-4500, 16th Ed.) (1961) 6
4. 이민하, “Fe 첨가에 따른 Zr의 재결정 현상”, 연세대학교 대학원 금속공학과 석사학위논문, (1997)

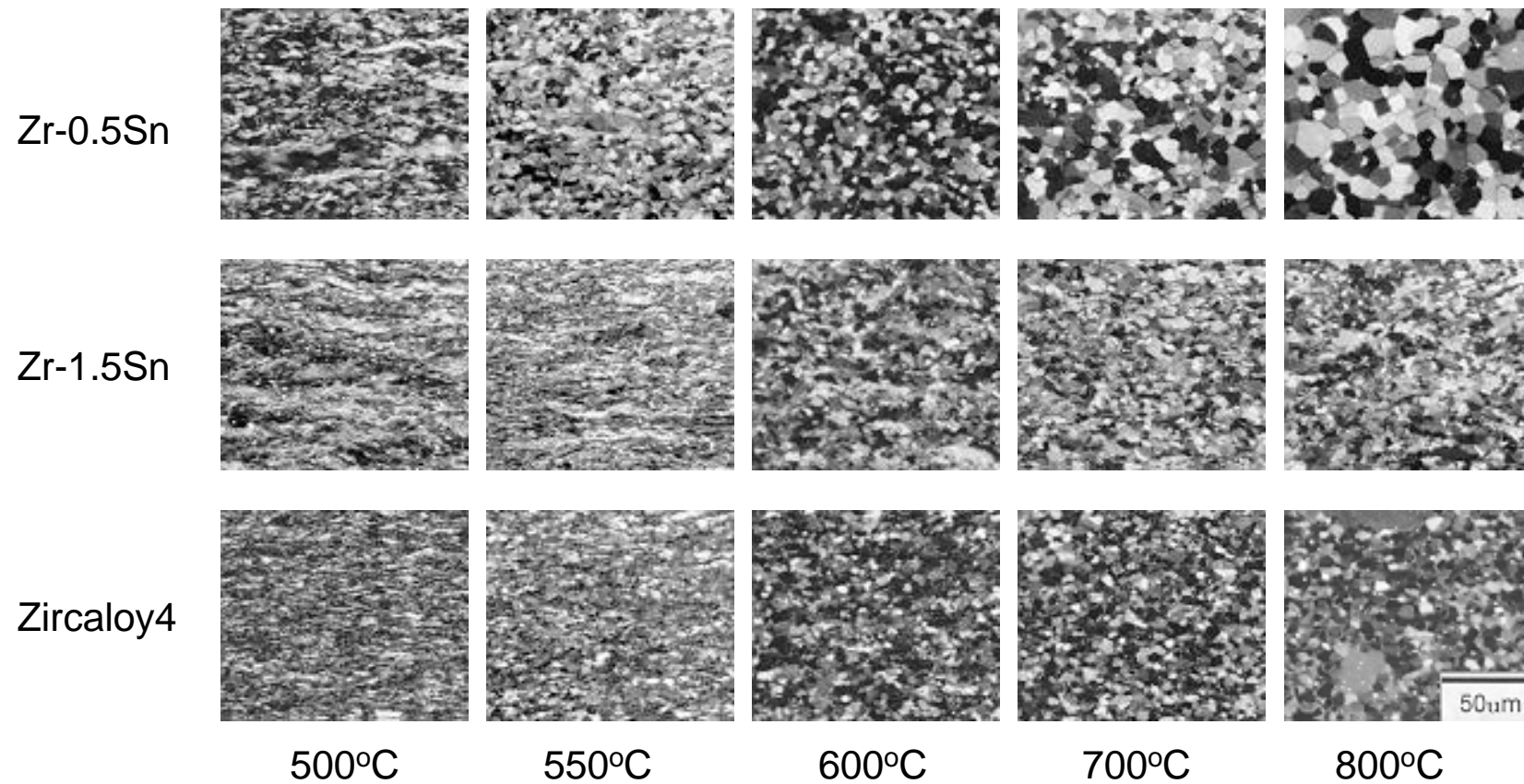


Fig. 2 Variation of microstructure of cold-worked Zr alloys with annealing temperature for 1 hour

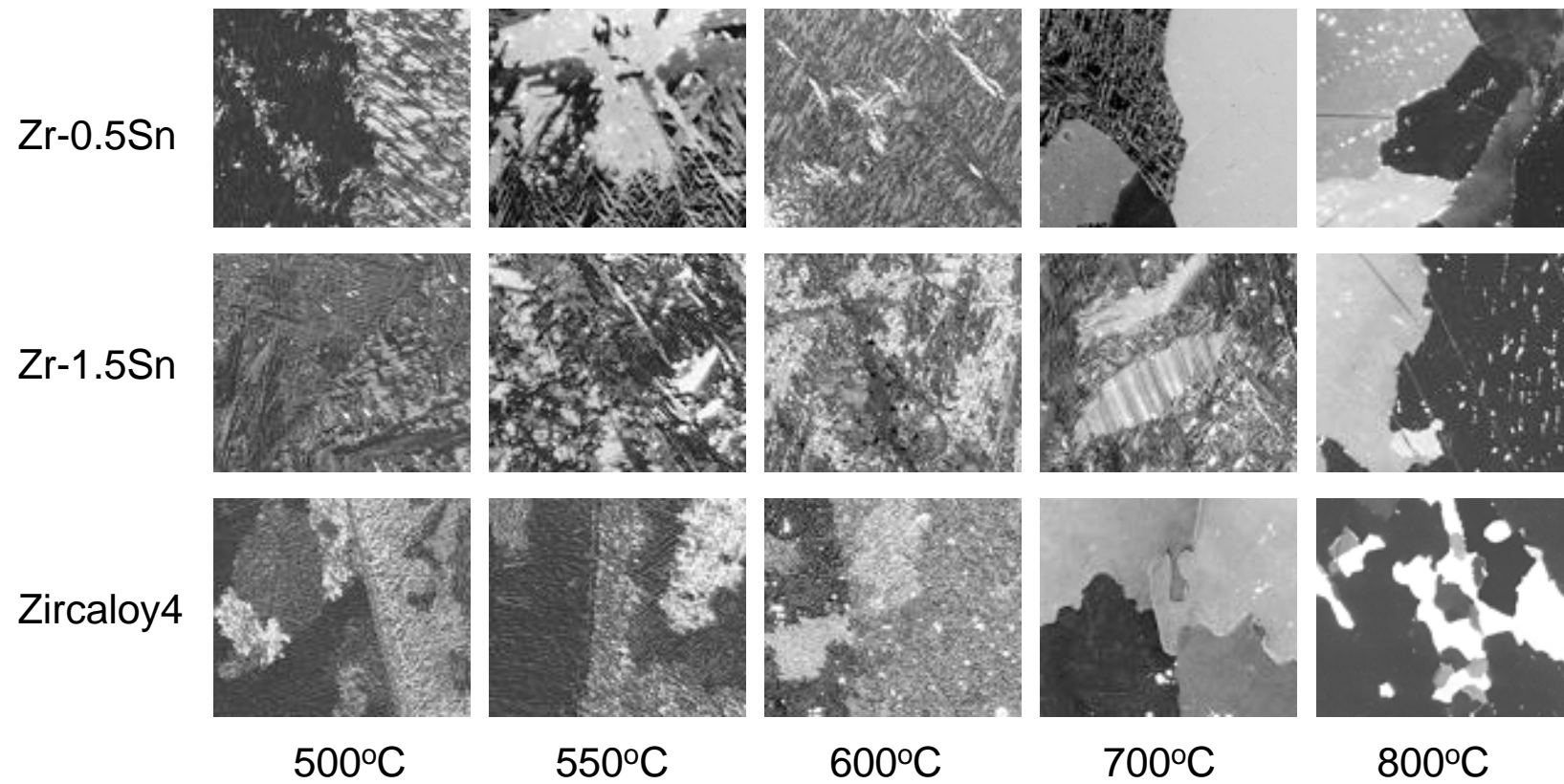


Fig. 3 Variation of microstructure of beta-quenched Zr alloys with annealing temperature for 1 hour