

Zr-0.8Sn-0.4Nb-0.35Fe계 신합금의 동적 변형시효현상 고찰 Dynamic Strain Aging of Zr-0.8Sn-0.4Nb-0.35Fe Alloy

이명호, 김준환, 방제건, 최병권, 정용환, 정연호

한국원자력연구소

305-353 대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

Zr-0.8Sn-0.4Nb-0.35Fe계 신형피복관의 동적변형시효를 고찰하기 위하여 low tin Zircaloy-4 및 Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.11Fe 피복관에 대한 semi-tube시편을 제조하여 상온에서 450℃까지 $6.7 \times 10^{-6}/s$, $4.0 \times 10^{-5}/s$, $8.3 \times 10^{-5}/s$, $1.6 \times 10^{-4}/s$ 의 변형속도로 인장시험을 실시하였다. 실험결과 각 피복관 시편의 동적 변형시효는 200℃ ~ 400℃에서 발생하였다. 그리고 Zr-0.8Sn-0.4Nb-0.35Fe계 신형 피복관의 연성 최저는 310℃근처에서 발생 하였는데 이때 동적 변형시효 활성화 에너지는 207kJ이었다.

Abstract

To study the dynamic strain aging of Zr-0.8Sn-0.4Nb-0.35Fe alloy system for nuclear fuel cladding, the tensile tests of the semi-tube specimens from the alloy system including low tin Zircaloy-4 and Zr-1.0Sn-1.0Nb-0.11Fe alloy system have been carried out with the strain rate $6.7 \times 10^{-6}/s$, $4.0 \times 10^{-5}/s$, $8.3 \times 10^{-5}/s$, $1.6 \times 10^{-4}/s$ at the various temperatures from room to 450℃. It was observed that the dynamic strain aging of tested specimens occurred between 200℃ and 400℃. The ductility of Zr-0.8Sn-0.4Nb-0.35Fe alloy system was at minimum around 310℃ and its activation energy for dynamic stain aging was 207kJ.

Key words: Cladding tube, Zr-based alloy, dynamic strain aging

1.

일반적으로 금속은 온도가 증가하면 강도는 감소하는 반면 연성은 증가하는 경향이 있다. 그러나 합금의 경우 소성변형 이후 일정한 시간이 지나면 연성이 감소하며 경화되는 현상이 발생한다. 이러한 현상은 이동이 정지된 전위 주위에 용질원자 분위기 형성되기 때문이다. 그러나 변형 후 용질원자 이동이 용이하도록 변형된 합금의 온도를 높여 주면 변형 후 짧은 시간에도 시효경화가 발생하며 심지어 변형 중에도 경화현상이 나타난다. 이러한 경우 이동하는 전위에 용질원자 분위기가 가하는 drag stress가 유동응력에 추가되어 변형속도 증가와 더불어 drag stress는 상승한다. 이러한 현상을 동적 변형시효(dynamic strain aging) 라고 부른다. 가압경수로(PWR)의 경우 핵연

료피복관은 UO_2 핵연료 pellet으로부터 방출되는 방사성핵분열생성물에 대한 1차 방호벽으로서 건전성 보장이 요구되고 있다. PWR 원자력발전소는 고온, 고압의 조건에서 가동됨으로 핵연료피복관은 동적 변형시효 환경에 처하게 된다. 따라서 핵연료피복관은 원자력발전소 가동온도 조건에서 연성감소로 인한 취성 증가로 변형 및 파괴에 대한 저항성이 저하된다. Zr합금 피복관의 동적 변형시효는 항복응력과 온도 관계가 무관한 일정한 원자력 발전소 가동온도 범위에서 발생한다. 이 온도범위에서는 소성유동이 불안정하기 때문에 Zr합금 피복관의 응력-변형 곡선에 불연속이 생길 수 있고 유동응력-온도 곡선상에 plateau나 peak이 형성될 수 있으며, 연성이 감소하고 변형속도 민감도(strain rate sensitivity)가 감소하게 된다. 동적 변형시효가 발생하는 온도는 변형속도에 따라 다르나 Zircaloy의 경우, 운전중인 PWR 내에서 핵연료 피복관의 표면온도인 약 341°C - 383°C 를 포함하는, $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 온도범위에서 동적 변형시효가 발생한다고 보고되어 있다^{1~4)}. Zr합금 핵연료 피복관의 동적 변형시효 원인은 용질원자로 저온에서는 수소, 고온에서는 탄소, 질소, 산소, Fe 등으로 알려져 있다. 특히, 고온에서 주요원인은 산소로 알려져 있다^{3~6)}. 본 연구는 새로 개발된 C(Zr-0.80Sn-0.40Nb-0.35Fe-TRM) 신형 피복관을 상온에서 450°C 까지 $6.7 \times 10^{-6}/\text{s}$, $4.0 \times 10^{-5}/\text{s}$, $8.3 \times 10^{-5}/\text{s}$ 및 $1.6 \times 10^{-4}/\text{s}$ 의 변형속도로 인장 시험하였을 때 C신형피복관 합금의 동적 변형시효 거동을 파악하기 위하여 실시되었다. 그리고 low tin Zircaloy-4 (Zry4) 피복관과 A 신형 피복관 (Zr-0.99Sn-1.00Nb-0.11Fe)의 동적 변형시효현상도 함께 관찰하여 기존의 연구결과와 일치하는지를 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

Table 1 과 같은 조성의 Zry4 및 신형피복관 A 및 C 를 방전 가공하여 각 semi-tube 인장시편을 그림 1 과 같이 제작하였다. 그리고 그림 2 (a)와 같은 grip 을 제작하여 그림 2 의 (b)와 같이 grip 과 semi-tube 시편을 결합하였다. 그리고 ASTM E4-99⁷⁾을 만족하는 만능재료 시험기를 사용하여 ASTM B352-01⁸⁾에 따라 다음 각 조건에서 2 개씩 인장시험을 실시하고 그 결과를 평균하여 실험 데이터를 구하였다. 그리고 필요한 경우 추가 시험을 실시하여 데이터를 보완하였다.

(1) 시험온도: 실온, 200°C , 250°C , 280°C , 310°C , 340°C , 370°C , 400°C 및 450°C

(2) 시험속도: $6.7 \times 10^{-6}/\text{s}$, $4.0 \times 10^{-5}/\text{s}$, $8.3 \times 10^{-5}/\text{s}$ 및 $1.6 \times 10^{-4}/\text{s}$

(3) semi-tube 시편 단면적(A) 계산

$$\text{단면적}(A) = [T \times (\theta_1 - \theta_2) \times 2\pi r_1 + 2\pi\theta_1(r_2^2 - r_1^2)]/360$$

$$T: \text{피복관 두께}, \quad \theta_1: \arcsin(W/2\pi r_2), \quad \theta_2: \arcsin(W/2\pi r_1)$$

$$r_1: \text{피복관 내반경}, \quad r_2: \text{피복관 외반경}, \quad W: \text{표점거리내 시편의 폭}$$

인장시험 후 항복강도는 ASTM E8M-00a⁹⁾ 요건에 따라 0.2% offset 방법에 따라 결정하였다. 그리고 200°C , 310°C 및 450°C 에서 인장 시험한 C 신형피복관시편 파단면 미세조직을 SEM 으로 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 논의

3.1 실험온도변화에 따른 항복강도 및 연신율 변화

그림 3은 각 실험온도에서 C, A 및 Zry4 각 피복관에 대한 semi-tube 시편을 $8.3 \times 10^{-5}/s$ 로 인장시험 했을 때 항복강도 및 연신율 변화를 나타낸 것이다. 각 피복관 모두 대략 200 ~ 400°C 범위에서 항복강도 변화에 plateau가 나타나며 연신율이 감소하는 현상을 보이고 있다. $1.33 \times 10^{-4}/s$ 의 변형속도에서 Zry4 피복관의 경우 250 - 400°C, A피복관의 경우 200 - 350°C에서 plateau가 나타난 것으로 보고되었다^{10,11,12}). 따라서 본 시험에서 나타난 동적 변형시효 발생온도 구간은 기존 보고와 일치한다고 볼 수 있다. 그림 4는 470°C와 520°C에서 각각 최종 열처리한 C신형피복관 시편을 $8.3 \times 10^{-5}/s$ 의 변형속도로 시험하였을 경우 온도변화에 따른 항복강도와 연신율을 변화를 나타낸 것이다. 470°C에서 최종 열처리한 경우가 520°C에서 최종 열처리한 경우보다 동적 변형시효가 더 낮은 온도에서 시작됨을 알 수 있다. Zr합금의 경우 일정한 온도 구간에서 동적 변형시효가 발생하는 주요원인은 산소 등 용질원자가 열활성을 받아 동적 변형중 전위와 상호작용하여 용질원자가 전위 이동을 방해하기 때문인 것으로 알려져 있다^{3,4,6,12}). 따라서 470°C에서 최종 열처리한 경우 520°C에서 최종 열처리한 경우 보다 전위가 소재에 내에 많이 남아 있기 때문에 용질원자와의 상호작용이 쉽게 발생하기 때문이라고 생각된다.

3.2 변형속도 및 실험온도변화에 따른 항복강도 및 연신율 변화

그림 5는 변형속도를 다르게 하여 시험하였을 경우 C신형피복관의 항복강도 및 연신율 변화를 나타낸 것이다. 변형속도가 증가할수록 항복강도 및 연신율-온도 곡선은 높은 온도 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이는 보다 높은 온도구역에서 용질원자의 이동이 용이하여 이동하는 전위와 효과적인 상호작용을 함으로서 drag stress가 증가하기 때문으로 생각된다. 그림 6은 변형속도 변경시 시험온도에 따른 유동응력의 변화를 단순하게 설명한 그림이다¹). 동적변형시효로 인한 유동응력 증가인 σ_D 가 동적 변형시효 발생온도에서 추가되어 변형속도가 증가하면 유동응력-온도 곡선은 우측상향으로 이동하게 됨을 설명하고 있다. 즉, 동적변형시효 구간에서 총 유동응력은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma_T = \sigma + \sigma_D$$

σ_T : 적변형시효 구역에서 총유동 응력 (total flow stress)

σ : 적변형시효가 없을 경우 예상되는 응력

σ_D : 적변형시효로 인한 응력증가 (strain rate 및 온도 의존성)

그러나 너무 높은 온도 즉, 동적 변형시효 발생온도 구역 이상의 온도에서는 용질원자가 전위와 함께 쉽게 이동하여 전위이동을 효과적으로 억제하기 어렵기 때문에 일정한 온도 구간에서 유동응력을 증가시키는 현상인 동적 변형시효현상이 나타나지 않게 된다.

3.3 실험온도 변화에 따른 변형속도 민감도

동적 변형시효로 인한 연성감소 현상은 온도변화에 따른 변형속도 민감도(strain rate sensitivity)의 변화로 쉽게 파악할 수 있다. 일반적으로 변형속도민감도는 온도증가와 함께 증가하며 연성도 증가하나 연성이 감소할 경우 크게 감소한다. 합금의 경우 변형속도 민감도는 동적 변형시효 온도 범위에서 낮아지게 된다. 즉, 합금의 변형속도 민감도는 온도와 함께 한결같이 증가

하지 않고 넓은 온도범위에서 사실상 하락하여 동적 변형시효 peak이 생기는 온도에서 최소가 된다^{1,4,13}). 동적 변형시효 온도범위에서 연성 변화의 온도의존성은 변형속도 민감도의 온도의존성과 같은 경향을 따르며, 변형속도 민감도는 다음과 같이 나타낼 수 있다¹).

$$m_t = \frac{d(\ln \dot{\sigma})}{d(\ln \dot{\epsilon})} = \frac{1}{\sigma^* + m_D} (\sigma^* m^* + m_D m_D)$$

m_t : 합금에서 관찰된 변형속도 민감도

m^* : 순금속(pure metal)에서 동적 변형시효가 없을 경우 예상되는 변형속도 민감도;

m^* 는 동적 변형시효가 없을 경우 절대온도 증가에 대해 직선적으로 증가하는 경향이 있음으

로 $m^* = \frac{d(\ln \dot{\sigma})}{d(\ln \dot{\epsilon})} = \alpha T + \beta$ (α, β 는 상수임)로 표시가 가능하다.

m_D : 변형속도 민감도 에 대한 동적 변형시효의 기여

그림 7는 470°C에서 최종 열처리한 C신형피복관을 6.7x10⁻⁶/s 및 4.0x10⁻⁵/s의 변형속도로 각 실험온도에서 실험했을 때 온도에 따른 변형속도 민감도 변화를 나타낸 것이다. 그림 7로부터 동적 변형시효가 발생하는 온도구간 및 연성 최소를 더욱 명확하게 알 수 있다. 즉, C신형 피복관의 경우 200°C~400°C구간에서 변형속도 민감도 곡선이 직선식 “ $m^* = 7.92 \times 10^{-4} T + 0.48$ ”아래에 위치한다. 따라서 200°C~400°C구간에서 C신형피복관의 동적 변형시효가 발생하며 300°C정도에서 연성이 최소가 됨을 알 수 있다.

3.4 C신형 피복관 동적변형시효 활성화

유동응력과 온도 및 변형속도에 대한 상태 방정식은 다음과 같이 표시할 수 있다¹⁴).

$$\dot{\epsilon} = B \tau^n \exp(-Q/kT)$$

여기서 B는 상수, τ 는 유동응력, n은 유동응력지수, Q는 활성화 에너지 상수, k는 Boltzmann 상수이고 T는 변형온도이다. n값은 일정한 온도에서 $\ln(\tau_1/\tau_2) = n \ln(\dot{\epsilon}_1/\dot{\epsilon}_2)$ 관계로부터 쉽게 구할 수 있다¹⁴). 상기 관계식을 이용하여 계산한 C신형피복관의 동적 변형시효 활성화 에너지는 연성최저를 보이는 310°C에서 207kJ 이었다. 이 값은 Zry4의 동적 변형시효 활성화 에너지 228kJ과 비슷한 값이다⁶).

3.5 파단면 미세조직

용질원자가 결정립계 편석할 경우 직접 취성(direct solute embrittlement)을 유발하고, 동적 변형시효에 의한 변형속도 민감도(Strain Rate Sensitivity)가 감소할 경우 간접취성(indirect solute embrittlement)을 유발한다¹). 직접 취성은 결정립계를 약화시키나 변형속도 민감도 감소로 인한 간접 취성은 그렇지 않다. 즉, 변형속도 민감도 감소에 의한 파괴는 전형적인 연성 파괴임에 반해 용질원자 결정립계 편석에 의한 파괴는 결정립계를 따른 낮은 에너지 파괴와 관련된다¹²). 그림 8은 200°C, 310°C 및 450°C에서 8.3x10⁻⁵/s의 변형속도로 실험한 C신형피복관 파단면의 미세조직 사진이다. 모두 dimple의 형성 및 합체에 의한 전형적인 연성파괴 특징을 보여주고 있다. 동적 변형시효 효과가 가장 큰 310°C 실험시편 파단면 dimple이 200°C 및 450°C 실험시편 파단

면 dimple보다 약간 적으므로 310°C 실험시편의 연성파괴 정도가 보다 적음을 알 수 있다.

4. 결 론

C신형 피복관과 Low tin Zry4 및 A 신형피복관 semi-tube시편을 실온, 200°C, 250°C, 280°C, 310°C, 340°C, 370°C, 400°C, 450°C에서 인장시험하고 C신형 피복관을 같은 온도에서 $6.7 \times 10^{-6}/s$, $4.0 \times 10^{-5}/s$, $8.3 \times 10^{-5}/s$ 및 $1.6 \times 10^{-4}/s$ 의 변형속도로 인장시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 실험한 피복관 모두 200°C~400°C부근에서부터 온도증가에 따라 항복강도가 감소하지 않고 연성이 증가하지 않는 이상거동을 보였다. 이는 피복관의 연성을 감소시키는 동적 변형시효(dynamic strain aging) 의한 것으로 볼 수 있다.
- (2) 동적 변형시효로 인한 연신율 감소 최대를 유발하는 C신형피복관 온도는 310°C 부근으로 이 온도에서 변형속도 민감도가 최소를 보였고, 이 때 동적 변형시효의 활성화 에너지는 Zry4 피복관의 동적 변형시효 활성화 에너지와 비슷한 207kJ이었다.
- (3) 변형속도 증가에 따라 C신형 피복관의 항복강도-온도 변화곡선은 고온 및 고응력 범위로 이동하였고 연성최소를 보이는 310°C 판단면의 dimple크기는 200°C 및 450°C 판단면의 dimple 크기보다 상대적으로 더 작아서 연성이 310°C에서 연성이 감소함을 알 수 있다.

감사의 글

본연구는 과학기술부의 원자력연구개발 사업중 “지르코늄합금해연료피복관개발”과제 수행의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Soon Kil Kim, Hyung Seop Kim, sun Ig Hong, Chang Burn choi, Kyu Tae Kim, Zircaloy-4 핵연료 피복관의 온도에 따른 연성변화, J. Kor. Inst. Met. & Mater. Vol. 37. No. 12(1999)
2. A.F. Armas, I. Alvarez-Armas and G. Moscato, Scripta Materialia Vol. 34, No. 2, pp 281-285, 1996
3. D. Lee, Metallurgical Transaction vol. 1, June 1970 - 1607
4. V. Ramachandran and R.E. Reed-Hill, Metallurgical Trans. Vol.1 Aug. 1970-2105
5. D.O. Northwood, J. Nucl. Mater. 89(1980) 147-154
6. Jae-Kyung Yi, Heung-Bae Park, Gi-Sung Park and Byong-Whi Lee, J. Nucl. Mater. 189 (1992) 353-361
7. ASTM E4-99, Standard Practices for Force Verification of Testing machines
8. ASTM B352-01, Standard Specification for Zirconium and Zirconium Alloy Sheet, Strip, and Plate for Nuclear Application
9. ASTM E8M-00a, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials

[Metric]

10. 한국원자력연료주식회사, 한국표준원전용 개량핵연료개발, KNFC/정(과)RR-위005/2001
11. Rajeev Kapoor, Shashikant L. Waderkar, Jayanta K. Chakravartty, Deformation in Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe using stress relaxation technique, Mater. Sci. and Eng. A 328(2002) 324-333
12. S.I. Hong: Temperature dependence of elongation in Zircaloy-4, Material Science and Engineering 86 (1987) L1-L4
13. Lubahn, J.D., Trans AIME, 185 702 (1949)
14. A. Akhtar, Basal Slip in Zirconium, Acta Metallurgica, Vol. 21, January 1973

Table 1. Chemical composition (wt.%) and dimension (mm) of the cladding tubes for semi-tube specimen

성분 피복관	Nb	Sn	Fe	Cr	TRM	O	Zr	Dimension, ODxIDxWT
Zry4	-	1.28	0.23	0.12	-	0.13	Bal.	9.7x8.43x0.63
A	1.0	1.0	0.11	-	-	0.11	Bal.	9.5x8.36x0.57
C	0.40	0.80	0.35	-	0.15	0.12	Bal.	9.5x8.36x0.57

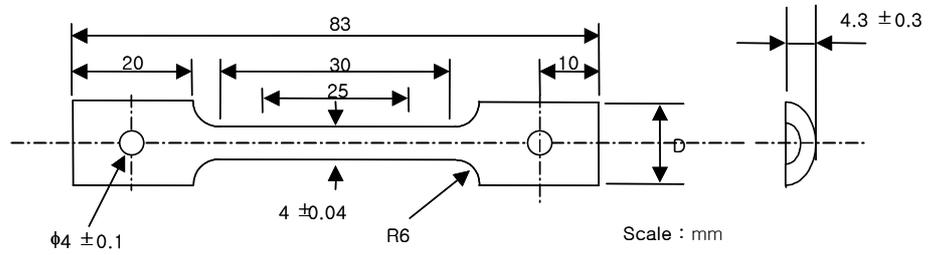


Fig. 1 Drawing of semi-tube specimen



(a) Before assembly for test



(b) after assembly for test

Fig. 2 Pictures of semi-tube specimen and grip which were specially designed and manufactured for the tensile test

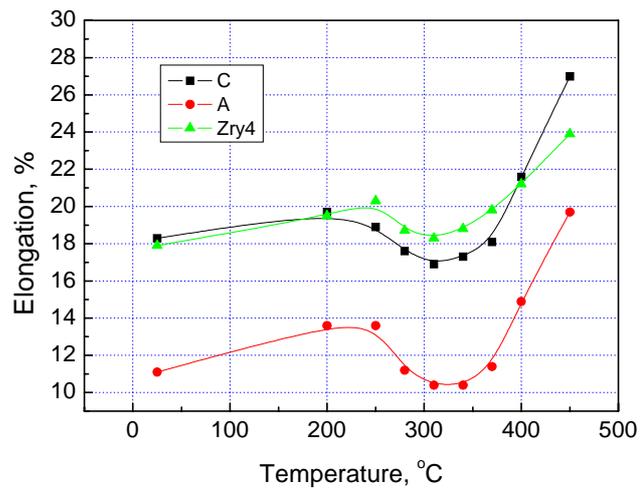
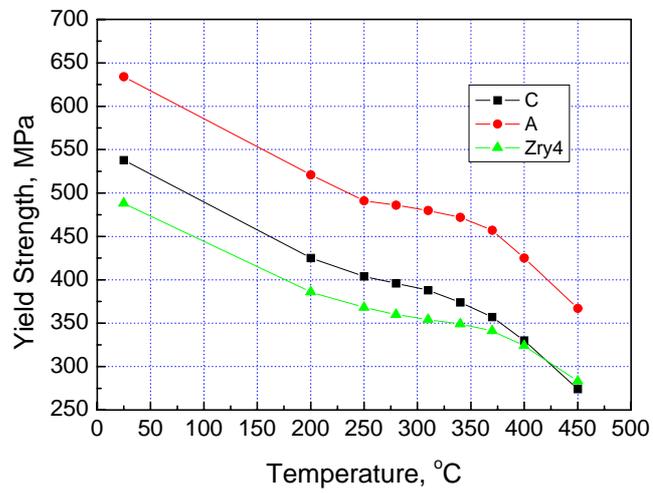


Fig.3 The yield strength and elongation of A, C and Zry4 semi-tube specimens at different test temperature when they tested with the strain rate $8.3 \times 10^{-5}/s$ from room temperature to 450°C.

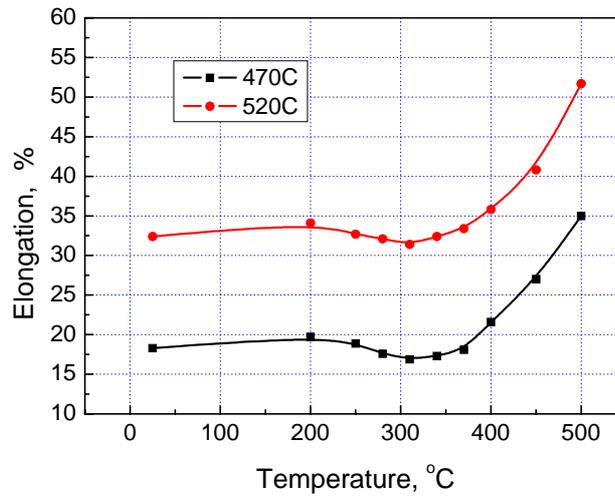
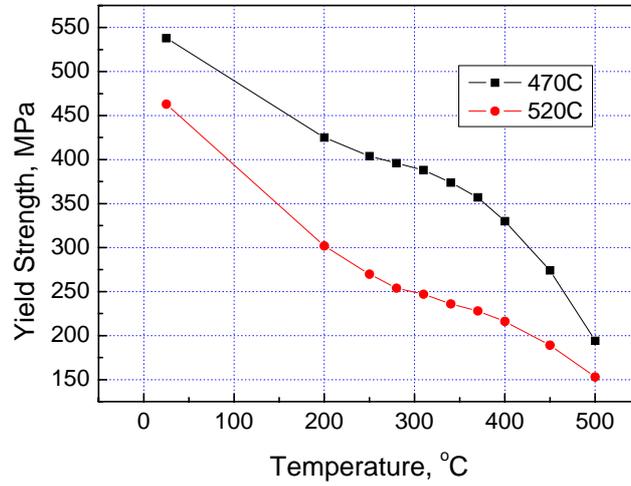


Fig.4 The yield strength and elongation of C semi-tube specimens, which were finally heat-treated at 470°C and 520°C, when they tested with the strain rate $8.3 \times 10^{-5}/s$ from room temperature to 450°C

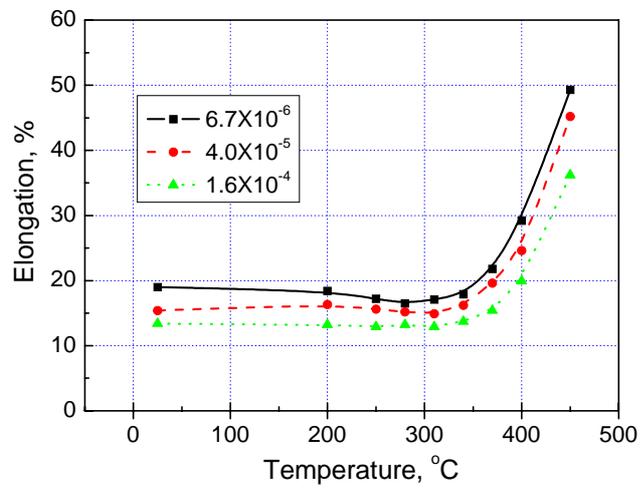
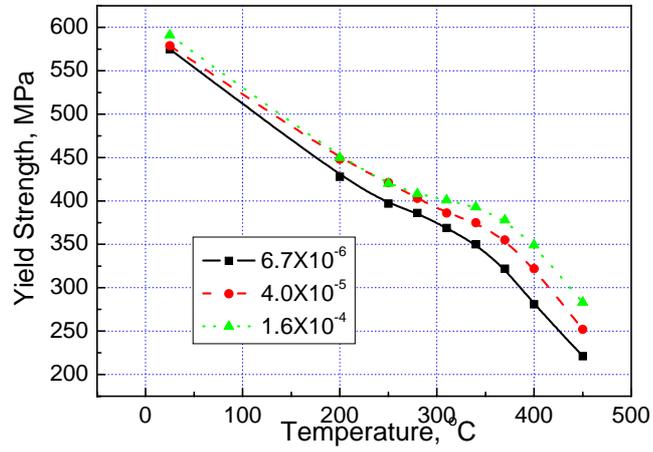


Fig.5 The yield strength and elongation of C tube, which were finally heat-treated at 470°C, when the specimens were tested with strain rates 6.7×10^{-6} /s, 4.0×10^{-5} /s and 1.6×10^{-4} /s

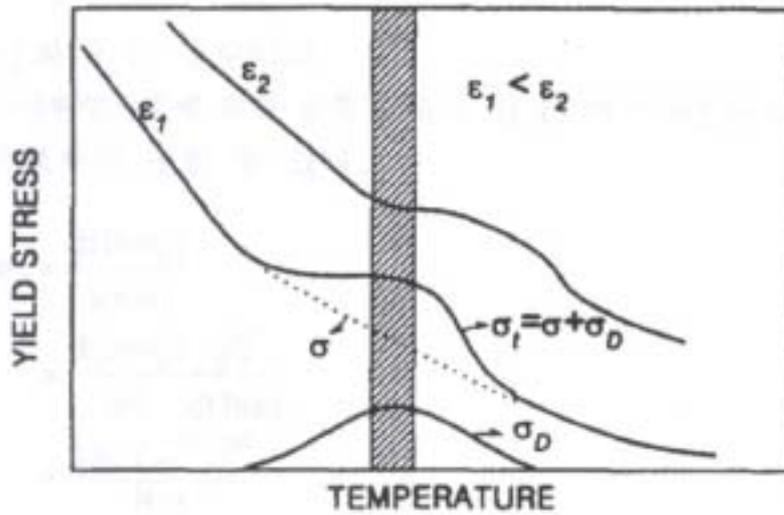


Fig. 6 Schematic flow stress versus temperature plots. The total flow stress σ_t consist of two separable parts $(\sigma + \sigma_D)^{1)}$

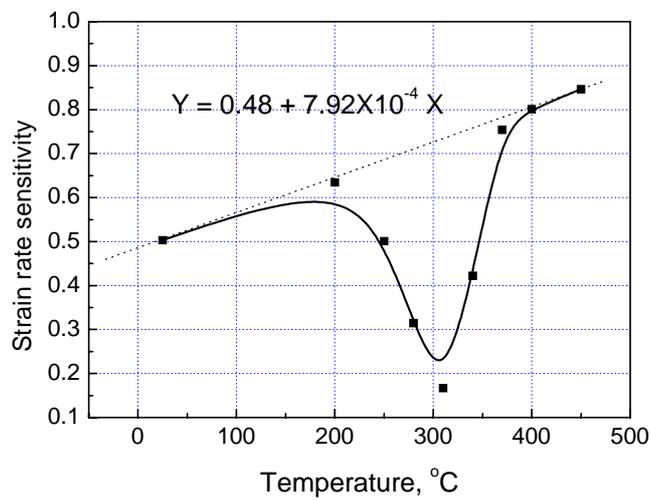
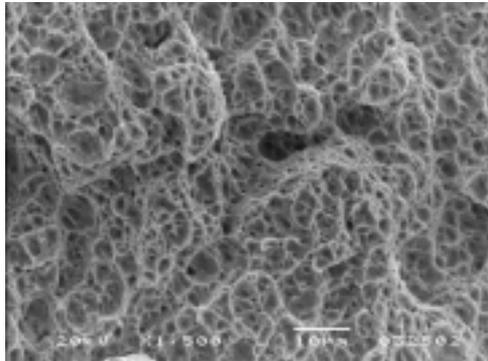
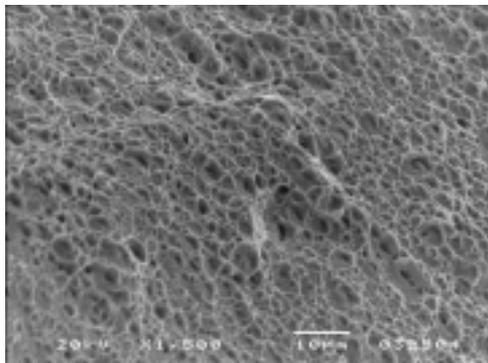


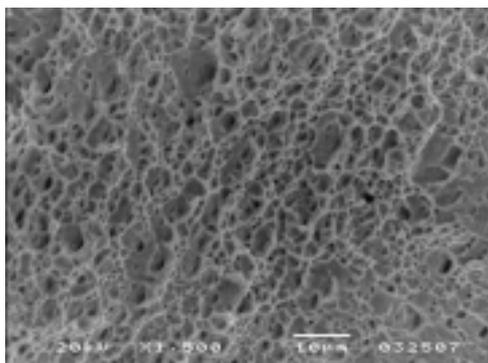
Fig.7 The strain rate sensitivity versus testing temperature of C tube, which were finally heat-treated at 470°C, when the specimens were tested with strain rates $6.7 \times 10^{-6}/s$ and $4.0 \times 10^{-5}/s$



(a)



(b)



(c)

Fig.8 The micrographs on the fractured surfaces of C cladding tubes tested with strain rate 8.3×10^{-5} /s at (a) 200°C, (b) 310°C and (c) 450°C