

## 지르코늄 합금의 동적변형시효와 기계적 성질에 관한 연구

Study on Dynamic Strain Aging and Mechanical Properties of Zr-based Alloys

김경호, 김선재, 남철, 최병권, 백종혁, 정용환, 정연호

한국원자력연구소

### 요 약

성분이 서로 다른 2종의 Zr 합금을 판재로 제조한 후 시험 온도와 변형률 속도 변화가 기계적 성질에 미치는 영향에 대해서 조사하였다. 소성변형 후의 Zr 합금의 고온 변형 거동은 파단면 분석, 미세조직과 전위구조를 SEM과 TEM으로 관찰하여 분석하였다. 온도가 증가함에 따라서 강도는 감소하고, 연신율은 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 시험온도 300°C ~ 400°C 구간에서는 변형속도에 관계없이 강도의 plateau 현상과 연신율 최소값을 나타내는 동적변형시효 거동을 보였다. 인장시험 후 변형된 시험편에 대해 TEM 관찰을 실시한 결과, 동적변형시효가 일어나는 300°C ~ 400°C에서는 전위가 국부적으로 하부구조 입계에 집적되어 있는 배열을 가지며, 이 보다 고온에서는 전위가 균일하게 분산 분포되어 있는 배열을 갖는 것으로 관찰되었다. 그러므로 동적변형시효 현상과 전위 배열과는 밀접한 관련이 있는 것으로 사료된다.

### Abstract

The effects of temperature and strain rate on the mechanical properties of two kinds of Zr-based alloys were investigated for the sheet specimens. The high temperature deformation behaviour of Zr alloys were analyzed by the observation of microstructure and fractured surface using SEM and TEM. The strength decreased and elongation increased with increasing the test temperature. However, at the temperature range between 300°C and 400°C, the strength plateau and minimum elongation, which means the dynamic strain aging phenomena, were observed in the all test conditions of different strain rates. It was observed from the TEM study on the deformed specimens that the dislocations were piled up in the substructure boundaries at the temperature of 300°C ~ 400°C, while the dislocations at higher temperature were uniformly distributed without pile up. Therefore, it would be considered that dynamic strain aging has close relationship with the dislocation arrangement.

### 1. 서론

Zircaloy-4는 중성자 흡수 단면적이 작고, 내식성 및 기계적 특성이 우수하기 때문에 가압경수로(Pressurized Water Reactor)에서 수십 년 동안 커다란 문제없이 핵연료 피복관 재료로 사용되어 왔으나, 현재 원자력발전소의 가동조건은 기존의 Zircaloy-4 합금이 극복하기 어려운 상황으로 발전되고 있는 추세이다. 즉 핵연료의 경제성 때문에 연소도를 증가시키기 위한 고연소도, 열효율을 향상시키기 위한 고온 가동온도, 원전 1차 계통의 방사선량을 감소시키기 위한 고 pH 등으로 운전조건이 변함에 따라 60년대에 개발된 기존 Zircaloy-4 합금은 핵연료 피복관으로서 더 이상 사용하기가 어렵게 되었다. 따라서 원자력 선진국에서는

수년 전부터 Zr 합금의 내식성과 기계적 성질을 향상시킬 수 있는 방안에 대해 많은 연구를 수행해 오고 있다. 일반적으로 고온에서 사용되는 재료는 온도가 올라가면 상온에서는 발생되지 않는 가열과 냉각에 의한 온도구배에 의해서 야기되는 열응력에 의한 피로손상, 산화, 크리프, 회복 및 동적 변형 시효 등과 같은 여러 현상들이 나타난다. 이러한 현상들은 복잡한 양상을 띠고 파손원인 중의 하나로 작용하기 때문에 각각에 대한 연구가 건전성 확보차원에서 반드시 수행되어야 한다. 원자로의 가동온도는 약 300°C~330°C인데, 이 온도구역에서 Zr 합금 재료의 특성상 동적 변형 시효(Dynamic Strain Aging) 현상이 출현된다는 많은 연구가 보고되어 왔다[1,2,3,4]. 일반적으로 동적 변형 시효가 나타나면 다음과 같은 현상이 발생하는 것으로 알려져 있다[6~13]. 불연속적인 소성유동(discontinuous plastic flow)[4, 6,8,9,10,11], 가공경화( $\theta = \Delta\sigma / \Delta\varepsilon$ )와 온도와의 관계에서 peak, Hall-Petch 관계식에서 기울기 K와 온도와의 관계에서 peak, 연성과 온도와의 관계에서 elongation minimum, Serrated flow의 온도영역에서 변형속도감수성이 음의 값, 유동 응력과 온도의 관계곡선에서 peak 또는 Plateau의 출현[4,8,11,12,13], 비정상적인 유동 응력의 저 변형 속도 감수성[4,7,8], 활성화 에너지의 peak[11] 등이다. 그러나 이러한 현상들은 합금원소와 불순물들의 다양성 때문에 아직도 정확하게 특성이 밝혀지지 않고 있다. 1970년에 Ramachdran[4] 등은 시험온도 범위 402°C~602°C에서 지르칼로이 합금이 hardening peak과 elongation minimum의 출현을 관찰하였으나 이러한 현상에 대한 명확한 증거 없이 단순히 전위와 산소, 질소 및 탄소 사이에서의 상호작용에 의한 것이라고만 결론을 내렸다. 따라서 본 연구에서는 열효율을 향상시키기 위한 원자로의 고온 가동온도 변화에 따른 핵연료 피복관 재료의 고온 변형 거동에 대한 체계적인 실험을 통하여 그 재료의 특성을 평가하고, 기초자료 생산과 이에 대한 해석을 통하여 고연소도 핵연료 피복관의 성능 향상 및 건전성을 확보하고자, Zr 합금을 판재로 제조한 후 상온에서부터 700°C까지 10 단계의 온도 변화와 4종류의 변형 속도에 대해서 각각 인장시험을 실시하였다. 또한 인장시험전의 1단계 냉간가공부터 마지막 3단계 냉간가공까지의 각각의 시험편에 대해 중간열처리와 마지막 응력 이완 열처리를 한 후의 시험편에 대해서 광학 편광 현미경을 사용하여 미세조직을 관찰하였고, 인장시험후의 Zr 합금의 고온변형거동을 조사하기 위하여 TEM을 이용한 미세조직과 전위구조를 관찰하였으며, SEM을 이용하여 파단면 분석을 실시하였다.

## 2. 실험방법

고연소도 핵연료 피복관을 제조하기 위한 기반연구로 부식시험과 기계적 특성 시험 결과, 성능이 우수한 6원계(Zr-Nb-Sn-Fe-Cr-X)의 2종의 후보합금을 선정하여 합금을 설계하였다. 이 중 한 합금은 Nb량을 낮추고 Sn의 함량을 높인 합금이고, 나머지 다른 합금은 반대로 Nb량을 높이고, Sn 함량을 줄인 합금이다. 합금 용해시 아아크 열에 의한 증발로 합금원소들의 질량 감손을 고려하여 첨가원소에 대한 각각의 가중치를 주었다. 설계된 2종류의 합금을 가지고 동일한 제조 공정으로 시험온도와 변형 속도를 변화에 따른 기계적 거동을 평가하기 위하여 본 실험을 위한 합금을 제조하였다. 본 실험을 위해 설계된 2종의 합금은 VAR(Vacuum Arc-Remelting) 방법을 이용하여 200g의 button 형태로 용해하였다. 용해시 산화되는 것을 막기 위하여  $1 \times 10^{-4}$  torr의 진공상태를 유지시킨 다음 chamber내에 Ar gas를 주입하여 Ar 분위기에서 용해를 실시하였다. 용해 후 시편이 냉각되는 동안 시편 표면층의 산화를 억제하기 위하여 Ar gas를 주입하여 냉각시켰다. 그리고 진공 아아크 용해로에서 제조된 button형 잉코트(ingot)를  $\beta$  영역의 온도에서 용체화 처리하여 잉코트내의 합금조성을 균질화 하기 위해서  $\beta$  열처리를 수행하였다. 또한 고온에서 열처리 할 때 시험

편 표면의 산화 방지를 위하여 스테인레스(sus 두께 1mm)의 얇은 판으로 cladding을 하였다. 일반적으로 판재압연에서 두께가 6mm 이상의 소재와 같은 공작물을 한번에 많은 소성 가공량으로 가공할 수 있는 공정으로는 재결정 온도 이상에서 수행하는 열간 압연이 필연적이다. 이에 사용된 열간 압연기의 압연용량은 100 ton 이다. 열간 압연시 시편의 예열온도는 600℃에서 20분 정도 유지한 후에 압연속도(rolling speed) 32 m/min로 실시하였으며, 압하율(reduction in a pass)은 약 60%로 압연을 수행하였다. 열간 압연 후 cladding을 제거한 다음 고진공 열처리로서 700℃ 2시간 균질화 열처리를 실시하였다. 냉간 압연은 70 ton의 압연기를 사용하였으며, 1차 냉간 압연은 압하율 50%로 수행한 후 중간 열처리는 진공상태에서 600℃, 3시간 동안 실시하였다. 2차 냉간압연은 압하율을 조금 줄인 30%로, 중간열처리 온도 580℃, 3시간, 그리고 마지막 냉간 가공은 압하율 50%, 열처리조건은 냉간 가공 후 시험편에 존재하고 있는 잔류 응력을 제거하기 위하여 480℃에서 3시간 동안 열처리를 실시하였다.

위와 같은 공정으로 제조한 Zr 판재를 가지고 압연방향에 평행한 면에서 시험편을 채취하여 ASTM E8 규격의 subsize specimen을 제작하여 온도변화에 따른 기계적 성질을 알아보기 위하여 상온에서부터 700℃까지 10단계에서 인장시험을 실시하였다. 시험에 사용된 정적 인장시험기의 용량은 10 ton이었다. Zr 판재에 대한 인장시험 시험조건인 ASTM B352-85로 항복강도까지는 cross head speed를 0.127 mm/min로 수행한 후, 항복강도 이후부터는 10배로 cross head speed를 증가시킨 1.27mm/min으로 하였다. 또한 온도와 변형률 속도 변화에 따른 유동 응력의 특성을 알아보기 위하여 시험온도 4구역, 즉 상온, 200℃, 300℃, 350℃, 600℃와 변형률 속도  $1.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $6.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $3.33 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $6.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  등에서 인장시험을 수행하였다. 각 냉간가공 단계별로 열처리를 수행한 후 모든 시편에 대해서 광학 편광 현미경을 사용하여 압연방향에 대한 수직면에서 시험편을 채취하여 미세조직을 관찰하였다. 시편의 etching 은 HF 10%, HNO<sub>3</sub> 45%, 증류수 45%의 비율로 혼합한 용액을 사용하였다. 시편의 연마는 SiC 연마지 #220번으로 1차 연마를 한 후 #1200번의 연마지로 최종 polishing 을 하였다. 또한 인장시험 후의 미세조직과 전위구조를 관찰하기 위하여 소성변형이 가장 많이 일어난 necking된 바로 위, 아래 부분에서 시험편을 채취하였다. 시험편의 두께 100 $\mu\text{m}$ 까지는 기계적으로 연마하고, 80 $\mu\text{m}$ 까지는 화학적으로 연마한 후 methanol(15%)과 perchloric acid(85%)를 첨가한 혼합 용액을 사용하여 -35℃의 온도에서 12 volt의 전압을 걸어서 전해연마를 실시하여 박판 형태의 시험편을 준비하여 TEM 분석을 실시하였다. 상온, 350℃, 600℃에서 인장시험을 수행한 후의 각각의 시험편에 대해 파단면의 양상을 조사하기 위하여 SEM 관찰을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 기계적 성질

첨가원소의 성분이 다른 2 종류의 Zr 합금을 제조하여 온도변화에 따른 기계적 특성 시험을 실시하였다. 합금 1은 Zr-highNb-lowSn-Fe-Cr에 0.1Cu가 첨가된 합금이고, 합금 2는 Zr-lowNb-highSn-Fe-Cr에 0.1Cu를 첨가한 합금이다. 그림 1은 각 합금에서 시험온도변화에 따른 인장강도(Ultimate Tensile Strength) 값을 나타내며, 그림 2는 항복강도(Yield Strength)의 값을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 Sn의 함량이 많이 첨가된 합금 1이 Sn이 상대적으로 적게 첨가된 합금 2에 비해 온도 400℃까지는 인장강도와 항복강도가 50MPa 이상 높은 값을 유지함을 나타내다가 500℃ 이상부터는 강도값의 차이가 줄어들면서 600℃ 부터는 거의 차이가 없음을 보여준다. 이는 합금원소 Nb 보다는 Sn이 합금원소의

고용강화효과 관점에서 더 우세함을 의미하나[14], 시험온도가 약 500℃ 이상이 되면 고용강화관점으로의 해석은 무리함을 암시한다. 그림 3은 시험 온도 변화에 따른 연신율의 값을 보인다. 상온과 200℃에서는 강도값이 낮은 합금 1이 높은 연신율을 보이거나 300℃~400℃ 온도영역에서는 반대의 현상을 보인다. 이 온도 영역은 많은 연구자들에 발표된 지르칼로이 합금의 동적 변형 시효(Dynamic Strain aging) 현상이 나타나는 구역으로써 기계적 성질의 관점에서 보면 높은 강도와 좋은 연성을 보이는 합금 1이 더 유리함을 알 수 있다. 시편에 부과되는 변형속도는 유동 응력에 크게 영향을 미칠 수 있다. 변형속도는  $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$ 로 정의되며 일반적으로 단위는  $\text{sec}^{-1}$ 로 표현된다. 그림 4는 변형속도와 시험온도 변화에 따른 Zr 합금의 기계적 성질을 나타낸다. 변형 속도 증가에 따른 유동 응력의 증가를 보여준다. 더욱이 변형 속도가 강도에 미치는 영향은 일반적으로 온도가 증가함에 따라 더욱 커짐을 알 수 있다. 그림 5는 4종류의 변형속도와 시험온도 5구역 즉 상온, 200℃, 300℃, 350℃, 600℃에서의 항복 응력의 값을 나타낸다. 일반적으로 항복 응력이나 작은 소성 변형에서의 유동 응력은 변형 속도에 더욱 민감한데 그림에서 보여주듯이 잘 일치함을 알 수 있다.

### 3-2. 시험온도와 변형률 속도 변화에 따른 동적 변형 시효

시험온도 상온에서 200℃까지는 급격히 강도가 감소함을 보이다가 300℃~400℃ 영역에서는 강도의 감소가 현격히 둔화되거나 plateau가 나타남을 보이며, 400℃가 지나서 부터는 다시 급격한 강도 감소를 보인다. 그림 6은 온도의 변화에다 추가적으로 변형률 속도 변화에 따른 합금 1의 인장강도를 나타내는데, 각기 다른 변형률 속도 변화에도 같은 거동을 보였다. 시험온도 상온에서 200℃까지는 연신율의 변화가 없다가 300℃~400℃ 영역에서 특히, 375℃에서 elongation minimum이 나타남을 보이다가 375℃가 지나서 부터는 다시 급격히 연신율이 증가함을 나타낸다. 그림 7은 합금 1을 가지고 변형률 속도 변화에 대한 elongation의 변화를 보이는데 350℃에서 elongation minimum을 보이다가 그 온도를 지나서 부터는 급격한 증가를 나타내는 현상은 4종류의 전 변형률 속도에서 같은 거동을 나타내었다. 이상의 결과로부터 합금 1과 2에서의 동적 변형 시효 현상이 나타남을 확인할 수 있었으며, 온도의 영역은 300℃~400℃임을 알았다.

### 3-3. 미세조직 관찰

성분을 달리하는 합금 1과 2를 가지고 각 단계에서 냉간가공 후 열처리를 한 시편편에 대해 공정 단계별 미세조직의 거동을 조사하기 위하여 광학 편광현미경으로 공정 단계별 미세조직의 결과를 그림 8에 나타내었다. 압하율 50%로 1차 냉간압연후 600℃ 3시간 동안 1차 재결정열처리를 한 조직은 압연방향으로 합금 1, 2 모두 결정립이 elongate 되었고 동시에 결정립이 열간압연 조직에 비해 미세함을 알 수 있다. 그러나 합금 2의 미세조직은 완전재결정이 일어난 것이 아니라 가공조직이 아직 남아 있는 부분적으로 재결정이 진행되고 있는 과정을 보여준다. 합금 1과 2의 2차와 마지막 3차 냉간가공 후 열처리를 수행한 후의 미세조직은 완전재결정이 일어났음을 보이며, 공정을 더 진행할수록 결정립이 더욱 미세해지며 미세한 결정립이 시편편 전체에 균일하게 형성되어 있음을 보여준다. 또한 Nb의 함량이 적고 Sn의 첨가량이 많은 합금 2가 합금 1에 비해서 결정립이 더욱 미세함을 보여주며, 이러한 결정립 미세화가 강도의 증가에 기여하였을 것으로 생각된다.

### 3-4. 인장시험 후의 미세조직 및 전위구조 관찰

그림 9는 투과전자현미경(TEM) 사용하여 상온과 350℃, 600℃에서 인장시험을 각각 수행한 후의 시편편에 대해 미세조직과 전위구조의 관찰을 나타낸다. 상온에서의 전위구조는 시

험편의 전 영역에 비교적 균일하게 분포되어 있음을 나타내는데, 350°C에서는 하부구조 입계에 전위들이 pile up 되어있는 모습을 나타내며, 더욱 높은 온도 600°C에서는 전위들이 상당히 소멸된 현상을 보인다. 연신을 관점에서의 전위분포 양상은 상온에서와 같이 균일하게 퍼져 있을때가 350°C에서 처럼 하부구조에 전위들이 집적되어 있는 때보다 연신율이 좋다는 이미 다른 연구자들에 의해 밝혀진 연구결과와 그림 3에서 보이는 본 실험결과가 잘 일치함을 나타낸다. 또한 강도관점에서는 350°C에서 하부구조 입계에 집적된 전위들이 소성 유동을 방해하는 drag force를 작용시키기 때문에 소성 변형을 계속 유지하기 위해서는 추가적인 에너지가 필요하다. 따라서 이 온도구역에서 강도의 plateau 현상이 나타난다고 생각되며, 이는 앞서 설명하였듯이 동적 변형 시효 현상과 밀접한 관련이 있다고 사료된다.

#### 3-5. 파단면 관찰

상온, 350°C, 600°C에서 인장시험을 수행한 후의 각각의 시험편에 대해 파단면의 양상을 명확하게 이해하기 위하여 주사전자현미경(SEM)으로 파단면을 관찰하였다. 각각의 온도에서 인장시험 후의 파단면 사진을 그림 10에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 미세한 dimple들이 서로 연결되어 파괴가 일어나는 전형적인 연성파괴를 보이며, 온도가 증가함에 따라 dimple의 크기가 증가함을 나타내었다.

#### 4. 결 론

성분이 서로 다른 2종의 Zr 합금을 제조하여 합금원소, 인장시험온도와 변형률 속도의 변화에 따른 동적 변형 시효와 기계적 성질의 특성과 미세조직을 관찰하였다.

1. 두 종류의 합금에 대한 강도를 평가한 결과, Sn 첨가가 강도 향상에 크게 기여하는 것으로 나타났다.
2. 온도 증가에 따른 항복강도와 인장강도를 조사한 결과, 300~400°C 온도 범위에서 plateau 현상이 나타났으며, 연신율은 이 온도구역에서 minimum 값을 보였다. 따라서 이와 같은 결과를 근거로 할 때, 본 실험에 사용한 Zr-Nb-Sn-Fe-Cr-Cu 합금은 동적 변형 시효현상이 이 온도구역에 나타남을 확인하였다.
3. TEM에 의한 전위조직 관찰 결과와 항복강도와와의 상호관계로 평가할 때, 온도에 따른 강도 변화와 동적 변형 시효는 전위조직 변화와 밀접한 관계가 있는 것으로 밝혀졌다.

#### 후기

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Sun Ig Hong, Woo Seog Ryu and Chang Saeng Rim, "Elongation Minimum and Strain rate Sensitivity Minimum of Zircaloy-4", J. of Nucl. Mater, 116 (1983) 314-316.
2. Z. TROJANOVA, A. DLOUHY, P. LUKAC, "Plastic Deformation of Zr-Sn Polycrystals at Intermediate Temperatures", J. of Mater. Sci., 30 (1995) 2930-2935.
3. Sun Ig Hong, "Temperature Dependence of Elongation in Zircaloy-4" Materials Science and Engineering, 86 (1987) L1-L4.
4. V. Ramachandran and R.E. Reed-Hill, Met. Trans, 1(1970) 2105.
5. P. Rodriguez, Bull. Mater. Sci., vol. 6, No. 4(1984) 653].
6. B. Ramaswami and G.B. Graig, Trans. AIME 239 (1967) 1226.
7. D. Lee, Met. Trans, 1 (1970) 1607.
8. A.M. Garde, E. Aigeltinger, B.N. Woodruff and R.E. Reed-Hill, Met. Trans, 6A (1975)

1183.

9. W.R Torpe and I.O. Smith, J. Nucl. Mater, 78 (1978) 49.
10. W.R Torpe and I.O. Smith, J. Nucl. Mater, 80 (1979) 35.
11. J.L. Derep, S. Ibrahim, R. Rouby and G. Fantozzi, Acta, Met, 28 (1980) 607.
12. O.D. Sherby and A.K. Miller, Development of the Materials Code, MATMOD, EPRI NP-567 (1977).
13. E. Alp, ELESIM 2, MOD 9, User's Manual and Code Description, CWAPD-336 (1978).
14. 김경호, 정용환 등, "Zr 합금의 기계적 특성에 미치는 Nb와 Sn의 영향", 한국재료학회지 vol.9, No. 2 (1999) 190-191.

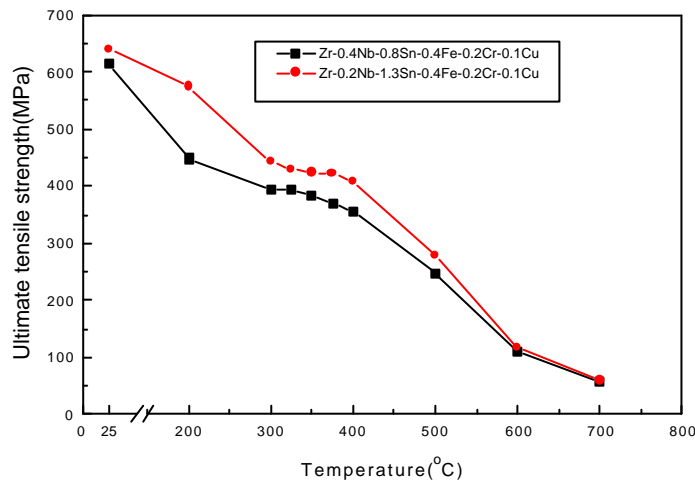


Fig. 1 Ultimate tensile strengths of Zr-based alloys with elevated temperature

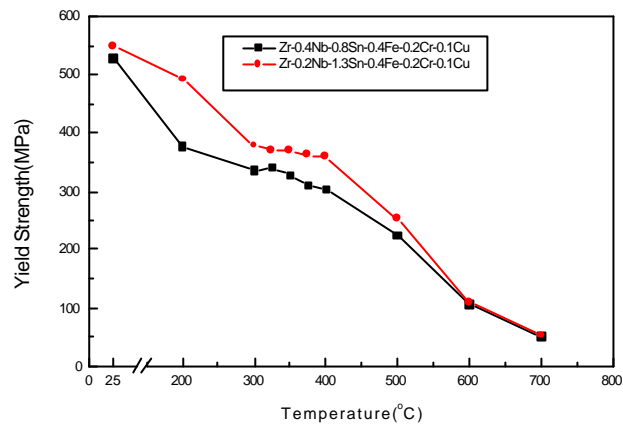


Fig. 2 Yield strengths of Zr-based alloys with elevated temperature

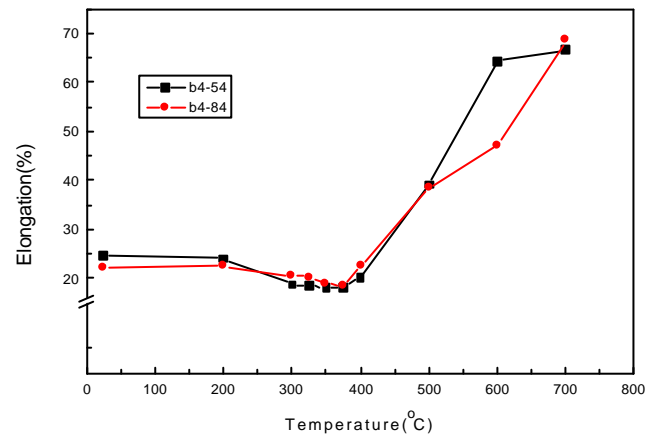


Fig. 3 Elongations of Zr-based alloys with elevated temperature

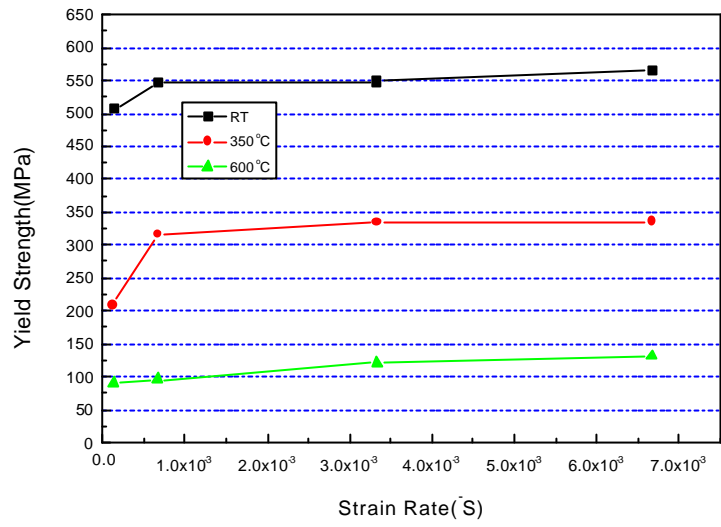


Fig. 4 Yield strengths as a function of strain rate of Zr-based alloy

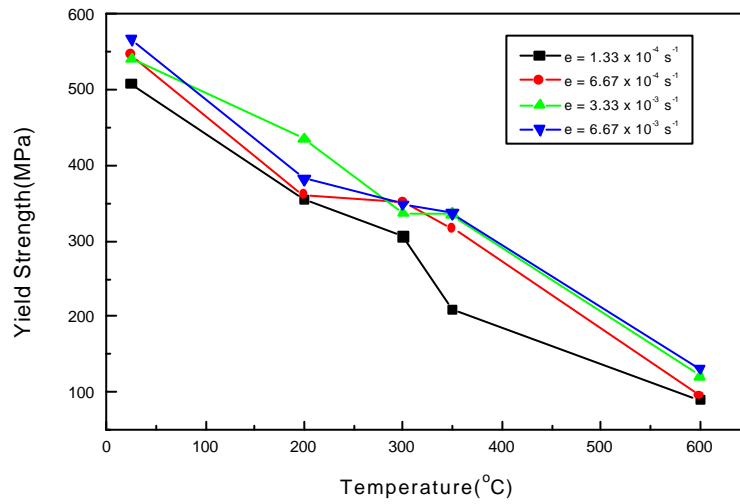


Fig. 5 Temperature dependence of yield strength of Zr-based alloy for the four strain rates



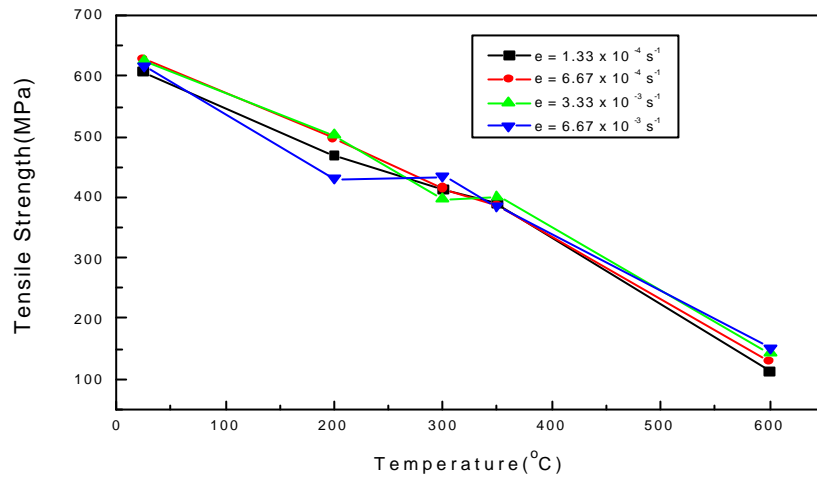


Fig. 6 Temperature dependence of tensile strength of Zr-based alloy for the four strain rates

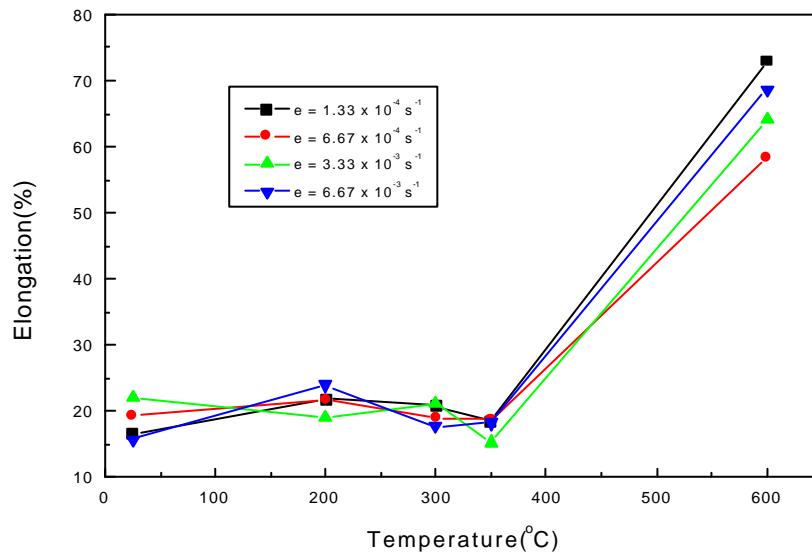


Fig. 7 The percentage elongation of Zr-based alloy versus temperature for the four strain rates

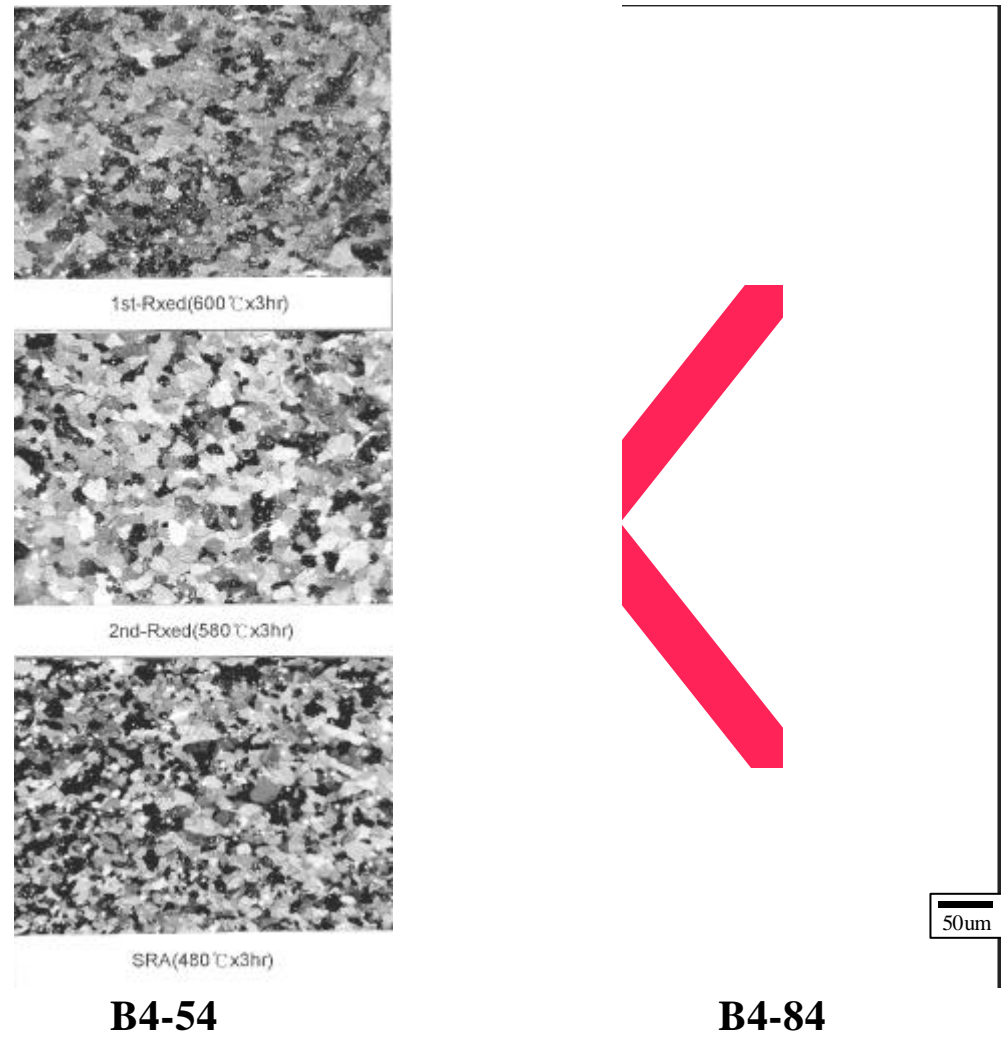


Fig. 8 Optical microstructures of Zr-based alloys before tensile testing

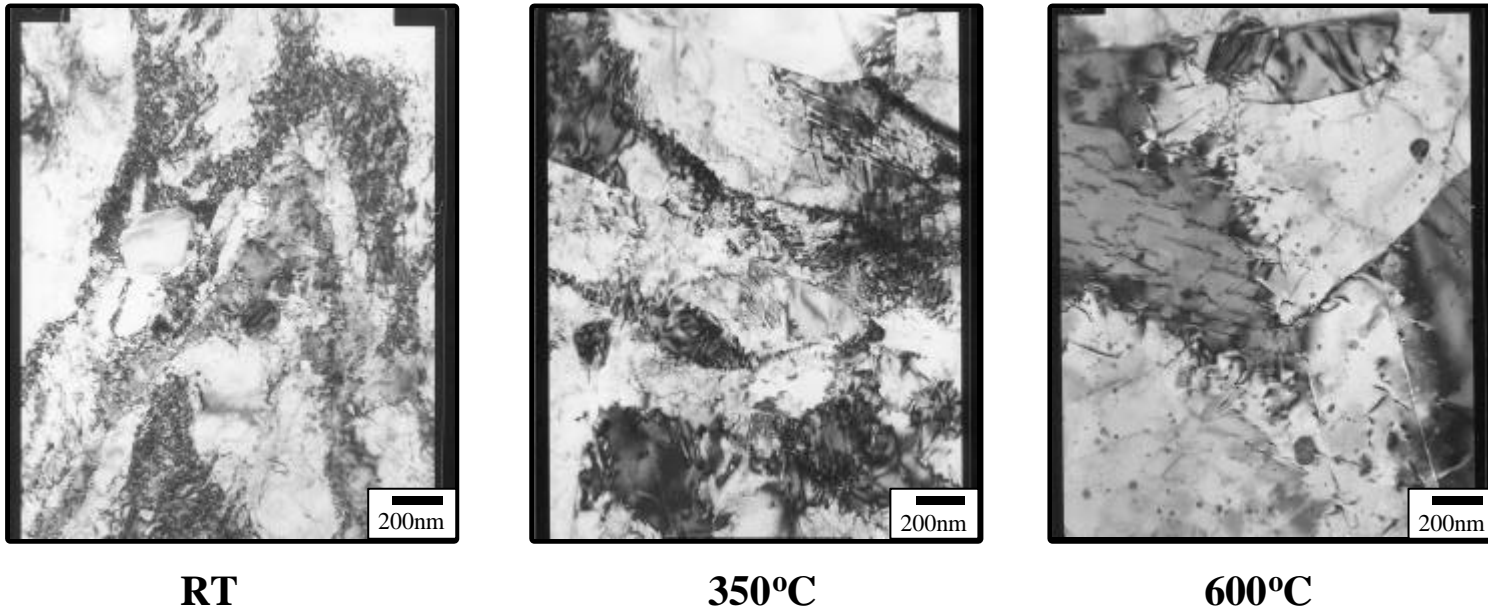


Fig. 9 TEM micrographs showing morphology of the plastic deformed Zr-based alloy(b4-84) after tensile testing

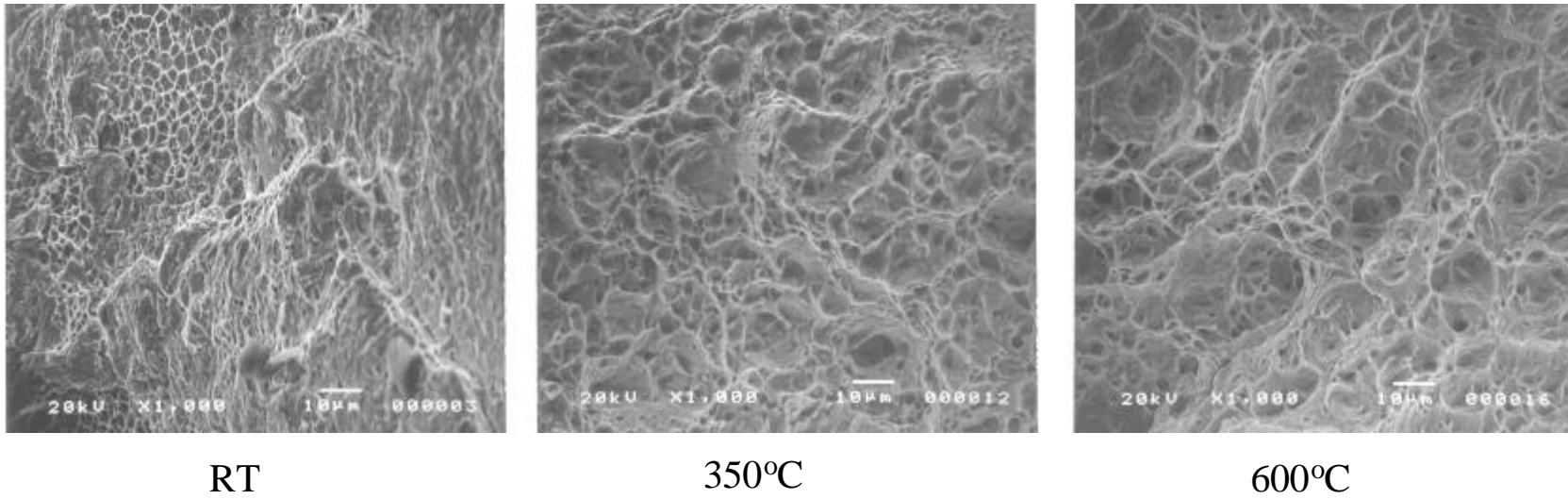


Fig. 10 SEM fractographs showing morphology of the ruptured Zr-based alloy(b4-54) after tensile testing