

수소화시킨 지르칼로이-4의 고온인장성질에 관한 연구

조열래 · 정해용 · 김인배

부산대학교 공과대학 금속공학과

A Study on the High Temperature Tensile Properties of Hydrided Zircaloy-4

Youl Rae Cho, H. Y. Jeong, In Bae Kim

Department of Metallurgical Engineering

Pusan National University, Pusan 609-735

Abstract

Effects of temperature on the tensile properties of annealed and hydrided Zircaloy-4 plate in which hydrides are precipitated parallel to the rolling direction were investigated.

The main results obtained are as follows :

- 1) In annealed Zircaloy-4, the yield point phenomenon was found in the temperature range of 200-550°C, while in hydrided alloy the phenomenon was found in the range of 200-400°C.
- 2) The dynamic strain aging behavior was occurred in the temperature interval of 400-550°C in both annealed and hydrided Zircaloy-4.
- 3) The nearly same values of yield strength, tensile strength and elongation are obtained in both annealed and hydried Zircaloy-4. From this result, we are led to conclude that the hydrides which are precipitated parallel to the circumferential direction of nuclear fuel are not so harmful for tensile properties of the clad.

1. 서 론

지르코늄에 소량의 Sn, Cr, Fe 등의 원소를 첨가한 합금인 지르칼로이 (Zircaloy)는 열중성자 흡수 단면적인 작고, 고온의 물 또는 수증기에 대한 내식성이 좋으며 원자로 가동조건에서의 기계적성질이 우수하며, 용접성 및 기계가공성이 비교적 좋다는 장점 때문에 원자로용 핵연료의 피복재 및 노심 구조용 핵연료 피복관으로 지르칼로이-4가 사용되고 있다. 이와같은 지르칼로이-4는 325-400 °C의 비교적 고온에서 사용되기 때문에 지르칼로이-4의 고온인장 성질에 관한 연구는 원자로 가동시 온도가 증가함에 따라 연속적으로 감소하지 않고 유통응력-온도 곡선에서 Plateau

혹은 peak가 나타나고 이러한 plateau나 peak는 변형 속도에 의존하며 동적변형 시효와 관련된다고 보고되었다.¹⁻⁵⁾

원자로 가동시 냉각수중의 수소는 대부분이 고용될 수 있으나 장기간 연소할 경우 고용한계 보다 많이 흡수된 수소는 지르코늄-수소화합물로서 석출되는데 이와같이 지르코늄-수소화합물중 피복관의 반경방향으로 형성 된것은 균열의 발생원이 되어 연성을 크게 감소시키며 기계적 성질을 나쁘게 한다.⁶⁻⁹⁾

따라서 실제 핵연료 피복관의 가공에 있어서는 지르코늄-수소화합물이 원주방향으로 형성 되도록 하고 있으나 원주방향으로 형성된 지르코늄-수소화합물의 인장성질에 미치는 영향을 좀더 명확히 밝혀 보기 위

하여 본 연구에서는 지르칼로이-4 판재를 이용하여 어닐링시킨 지르칼로이-4와 피복관의 반경방향이 아니라 원주방향 즉 지르칼로이-4 판재에서 압연방향에 거의 평행하게 지르코늄-수소화물이 석출되도록 수소화시킨 지르칼로이-4를 상온에서 700 °C까지의 온도 범위에서 인장성질의 변화를 조사 하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 수소화 및 인장시험

본 연구에 사용된 시료는 미국의 Teledyne Wah Chang Albany 사의 0.75mm 두께의 지르칼로이-4 판재를 이용하였으며, 그 성분 조성은 표1에 표시되어 있다. 인장시편은 압연방향에 대해 0°, 45°, 90°, 방향으로 절단하여 ASTM E8의 규격에 준해 기계가공하여 그림1과 같은 pin loaded 인장시편을 만들었으며, 기계가공시 생긴 잔류응력을 제거하기 위하여 수평관로에서 4×10^{-5} Torr의 진공 분위기로 550°C에서 1시간동안 어닐링한 후 노냉시켰다.

Table 1. Chemical composition of Zircaloy-4 sheet

Element	Sn	Fe	Cr	Fe+Cr+Zr	Zr
wt%	1.50	0.21	0.10	0.31	balance

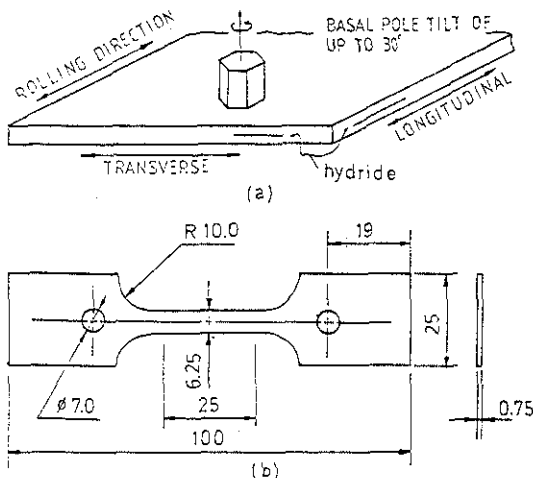


Fig. 1. Zircaloy-4 Sheet and tension test specimen (a) Sketch of zircaloy-4 sheet showing the orientation of the tensile specimens and the hydride precipitates (b) Shapes and dimension of specimen(unit : mm)

어닐링된 시편을 그림2에 나타낸 수소화 장치를 이용하여 gaseous hydriding method 에 의해 수소화시켰으며, 이때 사용된 수소의 순도는 99.999% 였다. 시편을 로에 넣기 전에 아세톤으로 충분히 탈지한 후, 알콜로 세척하여 건조시킨 후 장입하였으며, 시편의 산화를 방지하기 위하여 로의 압력을 $\sim 10^{-5}$ Torr까지 낮춘 후, 수소 gas로 purging하였다. 이런 과정을 3차례한 후, 로의 내부 수소 압력이 260Torr가 되도록 하여 로의 온도가 460 °C에 도달된 후 2시간 유지시켰다가 노냉시켰고 이때 냉각속도는 약 6 °C/min이었다.

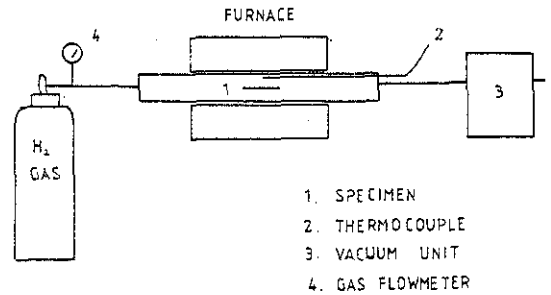
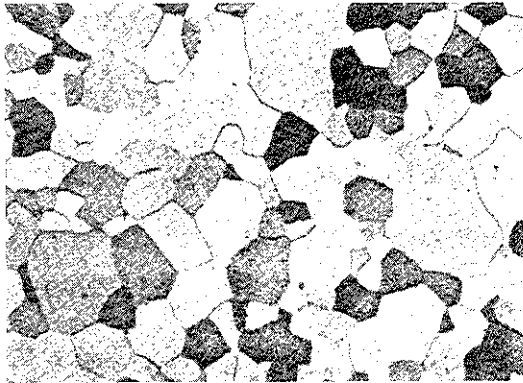


Fig. 2. Schematic diagram of hydriding apparatus.

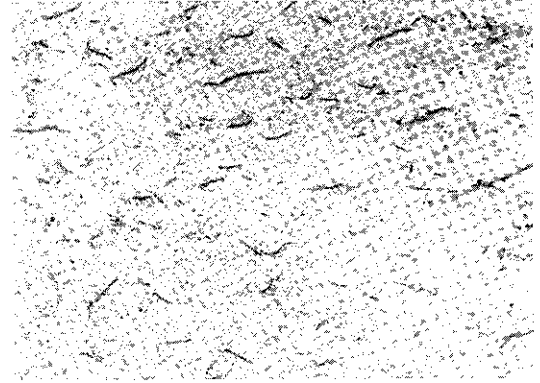
수소화시킨 시편의 평행부를 종방향 및 횡방향으로 절단하여 지르코늄-수소화물의 모양 및 분포상태를 관찰한 결과, 사진1과 같이 plate type의 지르코늄-수소화물이 균일하게 분포되어 있음을 확인 하였다.

인장시험은 그림3에 나타낸 것처럼 본 실험을 위하여 설계 제작한 고온로를 만능시험기에 부착하여 행하였다.

고온로는 Kantal선을 발열체로 하였고 고온인장시험에서 시편의 산화를 방지하기 위하여 알루미늄나튜브 양단에 알루미늄봉으로 냉각장치가 내장된 sealing unit를 제작하여 설치하였다. 이때 만능시험기의 universal joint에 연결된 load arm과 냉각장치와의 seal-ing을 위하여 silicon rubber O-ring을 삽입하였다. 그 결과, 시험에서 가열하기 전 purging을 행하였을 때 $\sim 10^{-3}$ Torr정도의 진공도가 유지되었다. 그리고 로내에서 일축응력 (uniaxial stress)이 유지되도록 치구를 제작하여 시편을 핀으로 고정시킬 수 있도록 하였다. 발열체와 알루미늄나튜브 벽 사이에 온도 조절용 열전대를 삽입하였고 온도 조절은 각 실험 온도에서



(a)



(b)

Photo. 1. Microstructure of zircaloy-4

(a) vacuum-annealed Polarized light

(b) hydried condition (200X) ; Bright field

$\pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도 편차가 유지되도록 하였으며, 로내에 온도 측정용 열전대를 삽입하여 온도를 측정하였다. 제작된 로의 관입대 ($\pm 1^\circ\text{C}$ 범위)는 30mm였는데 관입대의 중심에 온도 측정용 열전대가 위치되도록 하였으며 사용된 열전대는 모두 Alumel-chromel 이었다.

인상시험은 지르칼로이-4가 hcp 구조를 갖는 α 상 영역에서 행하였다. 이때 실험 온도는 상온, 200, 400, (500), 550, 700 $^\circ\text{C}$ 였다. 시편의 산화를 방지하기 위하여 일단 시편을 grip에 고정시키고 로를 밀폐시킨 후 purifier를 가진 아르곤 gas로 3차례 purging 한뒤 가열하기 시작하였고 실험온도에 도달된 후 관입온도가 유지되었을 때 아르곤 gas 분위기에서 인장을 시작하였다. 인상시험시 cross-head velocity 는 0.5mm/min였다. 변형속도 감수성인자 (strain rate sensitivity parameter)m을 구하기 위한 differential cross-head velocity test는 E=0.05에서 cross-head velocity를 0.5mm/min.에서 5mm/min. 으로 변화시켜 측정하였다.

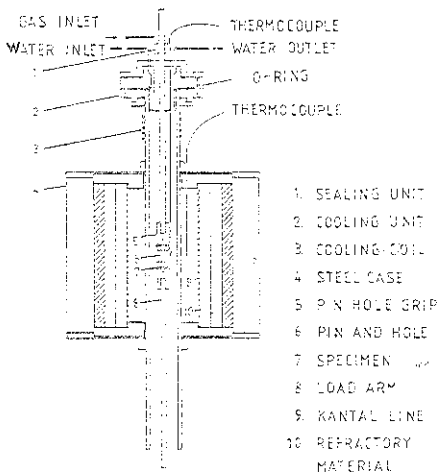


Fig. 3. Schematic diagram of high temperature furnace

2. 2. 현미경 조직관찰

지르칼로이-수소화물의 형상 및 분포 관찰은 용적비율이 d-H₂O : ethyle alcohol : nitric acid : HF = 50 : 25 : 10 : 2의 용액으로 swatb etching 하여 광학현미경으로 관찰하였고, 지르칼로이-4조직은 용적비율이 d-H₂O : nitric acid : HF = 50 : 45 : 5의 용액으로 역시 swatb etching하여 편광현미경으로 관찰하였으며 표면처리에 생긴 porosity는 시편을 종방향으로 절단하여 d-H₂O : HF = 100 : 5의 용액으로 attack polishing 하여 광학현미경으로 관찰 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 항복점 현상

그림 4는 각 실험온도에 대한 지르칼로이-4의 공칭응력-변형을 곡선을 나타낸 것으로서 상온에서는 어닐링된 지르칼로이-4 및 수소화시킨 지르칼로이-4 공히 항복점 현상을 나타내지 않았으나 어닐링된 지르칼로이-4는 200-550°C 온도 범위에서, 수소화된 경우는 200-400°C 온도 범위에서 항복점 현상이 나타남을 알 수 있다. 두 경우 모두 공통적으로 온도범위는 다르지만 항복점 현상이 나타나며 항복응력 강하의 크기는 온도 의존성을 갖고 있고, 온도가 증가할수록 항복점현상은 점차 소멸되어 700°C에서는 완전히 소멸된다.

한편 가공경화가 일어나는 부분의 기울기는 수소화시킨 경우가 약간 크고 항복능력 강하의 크기는 수소화시킨 경우가 더 작아 지르코늄-수소화물이 가공경화에 기여할 뿐만 아니라 항복점 현상을 억제 시킨다고 할 수 있다.

석출물은 일반적으로 전위장벽으로서 작용하나 그 크기 및 분포에 따라 전위원으로 작용하기도 한다. 그리하여 Weinstein⁹⁾은 32ppm의 수소를 가진 지르코늄과 수소를 가지지 않은 지르코늄의 유동곡선 변화 실험에서 지르코늄 수소화물은 전위원으로 작용한다고 하였는데 이러한 결과를 인정하고 Hahn¹⁰⁾등의 항복점현상에 관한 dynamic dislocation mechanism 즉 유효활주 전위의 밀도가 증가되면 항복점 현상이 억제된다는 기구에 근거를 두면 수소화시킨 지르칼로이-4의 경우, 형성된 지르코늄-수소화물이 전위원으로 작용하여 활주전위의 수를 증가시키기 때문에 수소화시킨 경우가 어닐링한 경우에 비해 항복점 강하의 크기가 작아진다고 할 수 있을 것이다. 온도가 증가함에 따라 지르코늄-수소화물의 분해가 일어나므로 전위원으로서의 수소화물의 기여도는 점차 감소할 것이나, 각 실험 온도에서 잔류하는 수소화물이 있을 경우에는 이들 잔류 수소화물이 전위원으로서 작용하게 되어 항복점 소멸에 기여 하리라고 생각된다. 어닐링된 지르칼로이-4의 경우 550°C에서도 항복점이 나타나지만, 수소화된 지르칼로이-4의 경우는 550°C에서 부터 항복점이 소멸되는 것으로부터 이를 확인할 수 있다. 그리고 550°C 이상에서는 수소화물이 완전히 분해되어

기지내에 용해되는데, 기지내에 고용된 수소는 항복점 현상에 영향을 주지 못함을 알 수 있다.

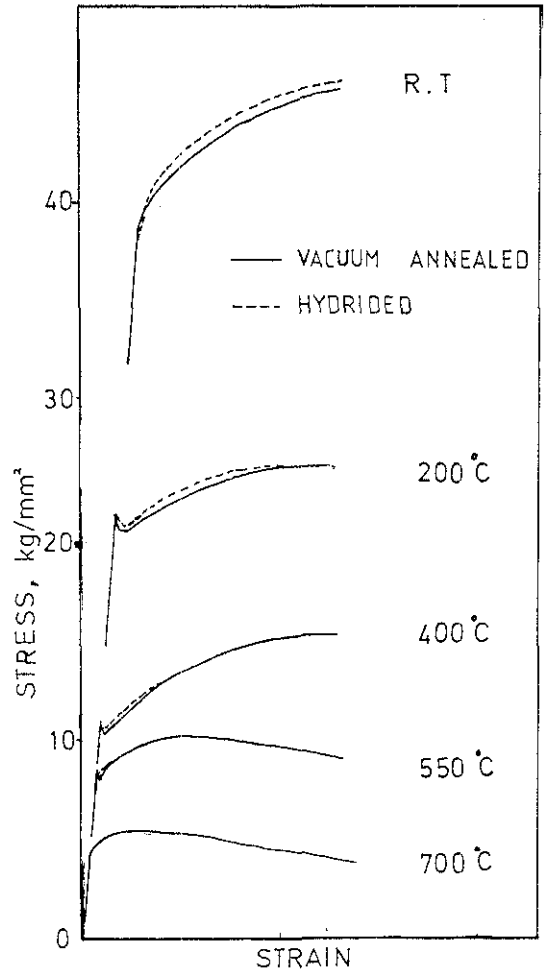


Fig. 4. Engineering stress-strain curves for Zircaloy-4 deformed at various temperatures.

3. 2. 인장성질의 변화

그림 5에 온도에 따른 인장강도 및 항복강도의 변화를 나타내었다. 상온에서는 수소화된 시편의 인장강도, 항복강도가 약간 큰 값을 보이나 200°C부터는 온도가 증가함에 따라 지르코늄-수소화물이 분해되어 응력집중부로서 역할이 감소되기 때문이라고 생각되며, 400~550°C 온도구간에서 곡선의 기울기가 완만한 부분이 나타나는 데 이것은 동적변형시효가 일어난 증거이다.

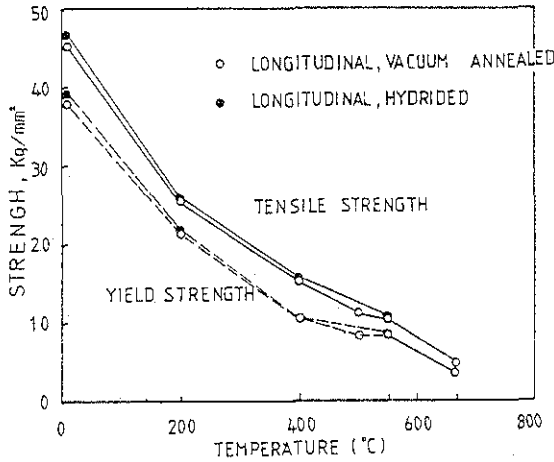


Fig. 5. Effect of temperature on tensile strength and yield strength of Zircaloy -4

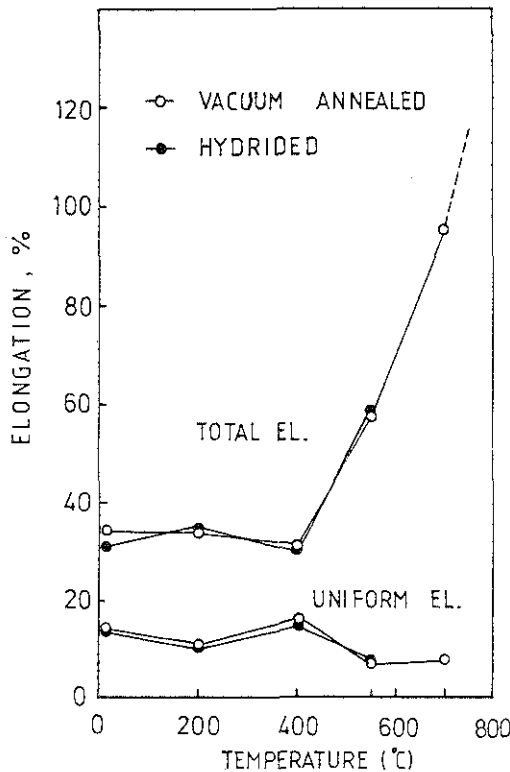


Fig. 6. Effect of temperature on uniform elongation and total elongation of Zircaloy Poy-4

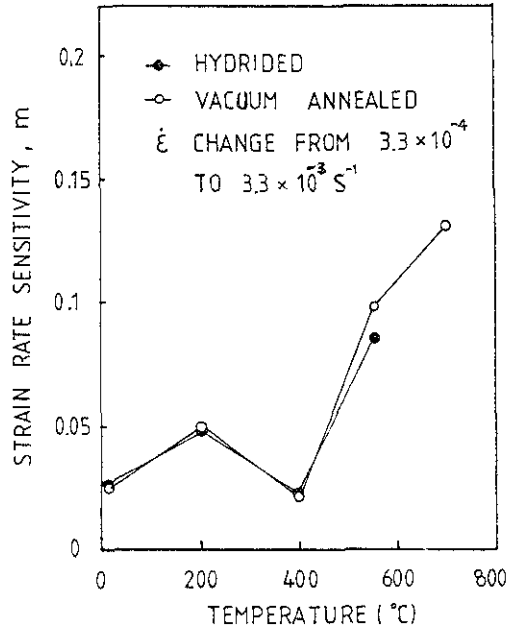


Fig. 7. Effect of temperature on strain-rate sensitivity of Zircaloy Poy-4

그림 6은 균일연신을 및 총연신율에 대한 온도 효과를 나타낸 것으로서, 400°C에서 max.균일연신을 및 min.총연신율을 보이고 있는 데 400°C는 동적변형시효 온도구간으로서 이 온도구간에서의 소성유동은 불안정하기 때문에 유동용력곡선 상에 불규칙성을 보이게 되는데, 본 실험에서도 이 온도 구간에서 그러한 serration이 나타났다.

이러한 동적변형시효 현상은 Veevers,¹¹⁾ Rheem¹²⁾ 등의 연구결과와 같이 O 및 Fe등의 원소가 전위와의 상호작용의 결과로 나타난다고 생각한다. 한편 지르코늄-수소화물은 온도가 증가함에 따라 점차 분해되고 550°C 근방에서는 완전히 분해되어 기지에 고용된다.¹¹⁾ 이와같이 기지내에 고용된 상태에서 수소가 동적변형시효에 영향을 미친다는 증거는 data에 나타나지 않았다.

그림 7은 종방향시편의 변형속도 감수성인자 m을 온도에 대해 나타낸 것으로서 역시 400°C에서 최소인 m값을 보이고 있는데 이것은 동적변형시효의 또 다른 증거로 생각된다. 어닐링 및 수소화시킨 두 경우 모두 m값의 차이는 없었다.

3. 3. Texture 영향

본 실험에 사용된 0.75mm 지르칼로이-4 판재는 대부분의 결정립이 압연면에 수직방향으로 약 30°정도로 기울어진 basal pole을 갖는 시료였다. 따라서 종방향 시편은 횡방향 시편 보다 prism slip에 용이하도록 배향된 결정립을 더 많이 가지고 있다.

그림 8에 압연방향에 대해 0°, 45°, 90° 시편의 강도를 온도에 대해 나타내었는데, 인장강도는 실험온도 구간에서 texture와 무관하나, 항복강도는 550 °C 온도까지 다소 texture 의존성을 띠고 있음을 보여주고 있다.

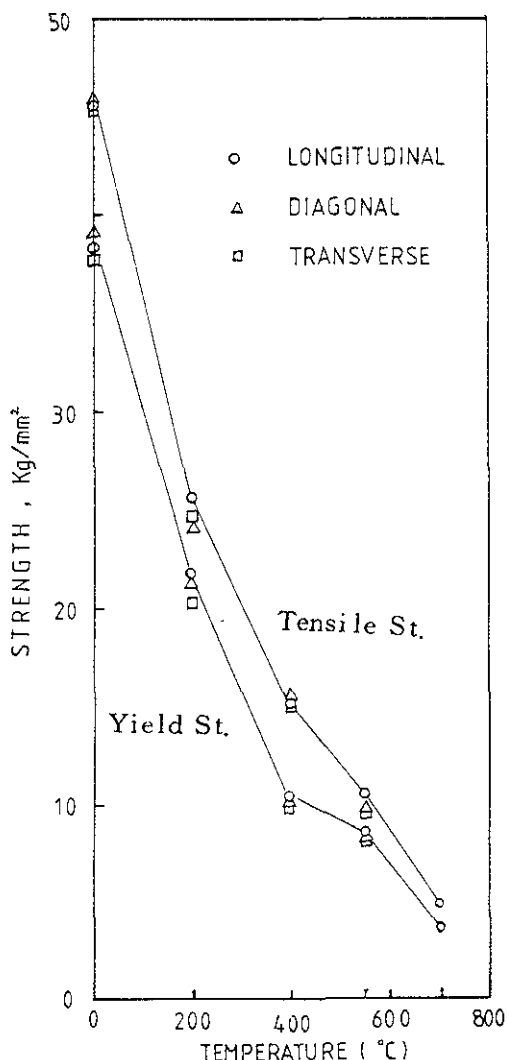


Fig. 8. Temperature dependence of tensile strength and yield strength on texture

3. 4. Porosity 관찰

연강, 알루미늄등의 상온 인장 파면을 종방향으로 절취해 검경해 보면 변형-유기 porosity (strain-induced porosity) 가 관찰된다.^{13, 14)}

지르칼로이-4의 경우 그 정도는 작으나 역시 파면 부위가 스폰지 형태를 갖는 변형-유기 porosity들로 충만되어 있음을 확인할 수 있다. 사진 2에서 200 °C를 제외하고는 어닐링된 시편의 파단 종단면 (a~e)과 수소화된 시편의 파단 동단면 (f~i) 의 porosity 양 및 분포의 차이가 명백하지 않다.

Forscher¹⁴⁾에 의하면 지르코늄을 수소화시켜 인장 시험 후, 그 파단 종단면을 관찰한 결과, 수소가 기지에 고용된 온도에서는 porosity가 존재함을 관찰하여 파면 근처의 porosity가 지르코늄-수소화물과 관계 있다고 하였다. 사진 2에서 수소화된 경우 온도가 증가하게 되면 수소화물도 분해되어 기지내 고용되는 양이 증가하기 때문에 porosity도 점차 감소하는 경향을 보이고 있고 700 °C에서는 전혀 보이지 않는다.

한편 어닐링된 경우도 유사한 경향을 띠고 있는데 이 경우 수소량 (혹은 수소화물) 은 수ppm에 불과하므로 앞서 Forscher¹⁴⁾의 결과만으로 설명되지 않으며 국부영역에서의 porosity를 3축응력 상태로 존재하게 될 때 지르칼로이-4내 Fe, Cr, Sn 등의 제2상 입자 및 지르코늄-수소화물과 지르칼로이-4 기지와 불연속 부위에서 기지의 소성 유동이 일어나 pore가 형성된다고 예측할 수 있으며, 이들 불연속부위 및 내부 notch는 지르칼로이-4기지의 우수한 연성 때문에 쉽게 전파되지 않는 대신 파면 근처에서 porosity가 광범위하게 형성된다고 생각된다. 또한 온도가 증가함에 따라 기지의 연성은 더욱 증가하여 porosity의 형태도 소성유동을 수용하기 위해 인장축에 평행한 방향으로 연신된 lens형태의 porosity를 갖게 된다고 생각된다.

4. 결 론

어닐링시킨 지르칼로이-4와 피복재의 원주방향, 즉 판재에서 압연방향에 거의 평행하게 판상의 지르코늄-수소화물이 석출되도록 수소화시킨 지르칼로이-4를 상온에서 700 °C까지의 온도범위에서 인장성질의

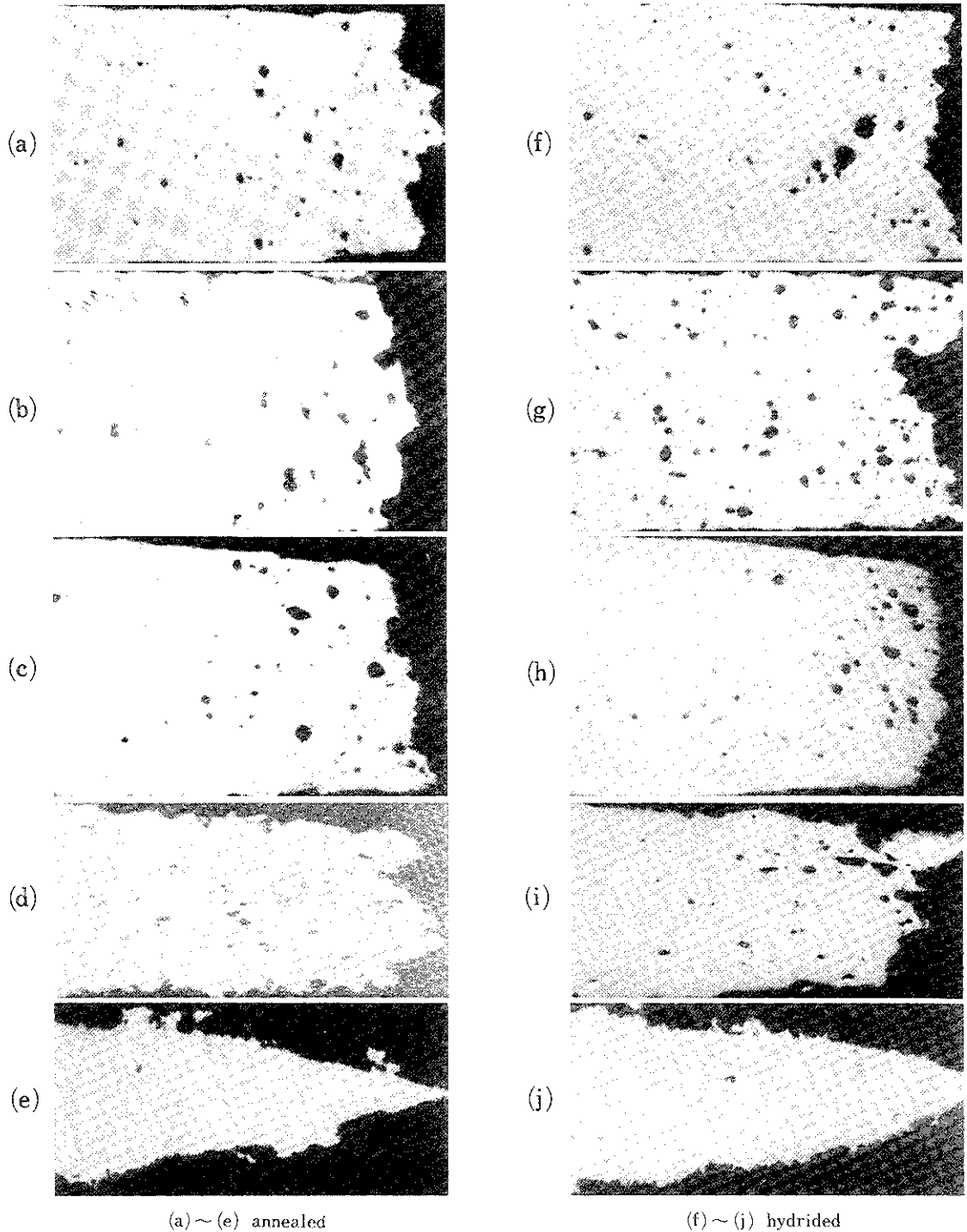


Photo. 2. Appearance of longitudinal sections through fracture in vacuum annealed and hydrided Zircaloy-4
 (a),(f) : Room Temp. (b),(g) : 200 °C (c),(h) : 400 °C (d),(i) : 550 °C (e),(j) : 700 °C

변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 어닐링된 지르칼로이-4는 200~550 °C 온도범위에서 항복점 현상이 나타나고 수소화시킨 지르칼로이-4는 200~400 °C 온도범위에서 나타났고 수소(혹은 지르코늄-수소화물)은 항복점 현상을 억제시키는 경향을 나타내었다.

2. 인장강도 항복강도는 온도가 증가함에 따라 감소하며 400~550 °C 온도구간에서 동적변형시효 기동이 나타났다.

3. 전 온도구간에서 수소화시킨 지르칼로이-4의 인장강도, 항복강도, 균일연신율, 종연신율은 어닐링된 지르칼로이-4와 비교해 큰 차이가 없었다. 이러한 결과는 핵연료 피복관의 원주방향에 평행하게 석출된 지르코늄-수소화물은 피복관의 기계적 성질에 영향을 미치지 않음을 말해준다.

후 기

본 연구는 1989년도 문교부 학술연구 조성비에 의해서 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Mills and G. B. Graig, Trans. AIME, 242 (1968) 1881
2. V. Ramachandran and R. E. Reed-Hill, Metallurgical Trans. 1 (1970) 2105
3. B. Heritier, M. J. Luton and J. J. Jones, Metal Science, 8 (1974) 4
4. A. El-shanshoury, I. M. Voronin, M. N. Bassim and V. A. Rudenko, J. Nucl. Mater, 27 (1968) 102
5. K. Kallstrom and M. Svenzon, Scand. J. Metall, 2 (1973) 55
6. R.P. Marshall and M.R. Louthan, Jr., ASM Trans. Quart., 56(1963) 693
7. J.J. Kearns and C.R. Woods, J. Nucl. Mater, 20 (1966) 24
8. C.E. Ells and C.J. Simpson, Hydrogen in Metals, 23-27, Sept. (1973) 345
9. D. Weinstein, Elect. Chem. Tech., 4(1966) 307
10. G.T. Hahn, Acta, Met., 10(1962) 727
11. K. Veevers, and K.U. Snowden, J. Nucl. Mat., 47 (1973) 311
12. K.S. Rheem and W.K. Park, J. Korean Nud. Soc., 8,(1976) 19
13. W. Erans and G.W. Parry, Electro. Chem. Tech., 4(1966) 225
14. F. Forscher, J. Metals, May(1956) 536