

Pilgering 법에 의해 제조된 Zr-Nb-O 및 Zr-Nb-Sn-Fe 합금 피복관의 원주방향 Creep 거동

이상용¹ · 고산² · 박용권¹ · 김규태³ · 최재하¹ · 홍순익[#]

Circumferential Creep Behaviors of Zr-Nb-O and Zr-Nb-Sn-Fe Alloy Cladding Tubes Manufactured by Pilgering

S. Y. Lee, S. Ko, Y. C. Choi, K. T. Kim, J. H. Choi, S. I. Hong

(Received June 18, 2008)

Abstract

In this study, the circumferential creep behaviors of pilgered advanced Zirconium alloy tubes such as Zr-Nb-O and Zr-Nb-Sn-Fe were investigated in the temperature range of 450~500°C and in the stress range of 80~150MPa. The test results indicate that the stress exponent for the steady-state creep rate of the Zr-Nb-Sn-Fe alloy decreases with the increase of stress(from 6~7 to 4), while that of the Zr-Nb-O alloy is nearly independent of stress(5~6). The activation energy of creep deformation is found to be nearly the same as the activation energy for Zr self diffusion. This indicates that the creep deformation may be controlled by dislocation climb mechanism in Zr-Nb-O. On the other hand, the transition of stress exponent(from 6-7 to 4) in Zr-Nb Sn-Fe strongly suggests the transition of the rate controlling mechanism at high stresses. The lower stress exponent at high stresses in Zr-Nb-Sn-Fe can be explained by the dynamic deformation aging effect caused by interaction of dislocations with Sn substitutional atoms.

Key Words : Cladding Tube, Creep, Zr-Nb-O, Zr-Nb-Sn-Fe, Stress Exponent, Fracture, Activation Energy

1. 서 론

Zr 합금은 높은 고온강도와 내식성을 갖고 있으며, 우수한 기계적 특성 및 작은 중성자 흡수성으로 인하여 원자로의 핵연료 피복관 및 구조재로 사용되고 있다[1]. Zr 핵연료 피복관은 핵분열 반응 시 UO₂ 소결체에서 발생하는 핵 생성물 및 방사선을 일차적으로 막는 방호재 역할을 하며, 아울러 내부에서 생성된 에너지를 효율적으로 외부로 전달한다. Zr 핵연료 피복관은 내부에서의 핵분열 시 발생하는 하중과 외부에서의 고온 냉각수로 인한 하중을 받고 있으므로, 원자로 가동의 안

정성 측면에서 핵연료 피복관에 대한 고온에서의 creep 거동 평가는 부식특성과 함께 가장 중요하게 고려해야 할 사항 중 하나이다. 한편, 제1세대 Zr 합금 피복관은 1960년대 중반에 개발된 Zircaloy-4 합금(Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr)으로서 수십년 동안 큰 문제없이 사용되어 왔지만, 원전 운영자들에 의해 원전 안전성 및 경제성 향상이 지속적으로 추구된 결과, Zircaloy-4 합금에 비해 원자로내 연소성능이 상대적으로 우수한 제2세대 Zr 합금 피복관(Zirlo, M5, MDA, NDA 등)이 1980년대부터 미국, 프랑스 및 일본 등 원자력선진국 중심으로 개발되었으며 Zirlo 및 M5 피복관 등은 현재 상용 공

1. 충북대학교 재료공학과

2. 충남대학교 나노소재공학과

3. 한전원자력연료㈜

교신저자: 충남대학교 나노소재공학과, sihong@cnu.ac.kr

급 중에 있다 제2세대 핵연료 피복관의 주요 첨가원소로는 Nb 및 Sn이 사용되고 있으며, 우리나라에서도 1990년대 중반부터 제2세대 Zr 합금 피복관인 HANA 개발에 착수하여 현재는 연구로 및 상용로에서 연료봉 단위의 조사시험 중에 있다.

그동안 Zr 합금에 대한 creep 특성에 대한 연구는 많이 수행되어 왔지만, 실험상의 어려움 때문에 대부분의 creep 특성 평가는 임의로 제조된 판재형 시편에 국한되어 실제 Zr 합금 피복관의 열처리 및 가공조직 등에 큰 차이가 있었다. 따라서, 본 연구에서는 판재형 시편이 아닌, 링형 피복관을 사용하여 제2세대 Zr 합금 피복관인 Zr-Nb-O 및 Zr-Nb-Sn-Fe 합금 피복관에 대한 온도 및 응력 변화에 따른 creep 비교 시험 후 creep 특성을 평가하였다. 즉 원자로내에서 연소도의 증가에 따라 핵연료 소결체의 열팽창과 팽윤, 핵분열 생성물 방출에 의해 피복관에 가해지는 응력이 주로 원주방향인 것을 고려하여, 피복관의 길이방향에 수직으로 자른 링형 그림을 제작하여 원주 방향의 creep 거동을 연구하였다. 또한, 원자로 사고시 핵연료 온도가 급격히 올라가는 경우 예도 피복관 creep 거동을 정확히 예측하기 위해 원자로 정상가동 온도보다 상대적으로 높은 온도에서도 creep 거동을 연구하였다. 이러한 creep 시험을 통해 creep 변형기구를 규명하였고, 피복관 시험시편의 미세조직 관찰을 통해 creep 변형거동을 분석하였다. 또한 제2세대 Zr 합금 피복관에 대한 creep 특성 비교 평가를 토대로 하여 향후 제3세대 Zr 합금 피복관의 개발 및 설계 시 활용될 기초자료를 생산하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 응력이완 처리된(stress-relieved) Zr-Nb-Sn-Fe 합금과 재결정처리 된(fully recrystallization) Zr-Nb-O 합금을 사용하여 creep 실험을 수행하였다. 본 연구에 사용된 Zr 합금의 화학 조성은 Table 1에 나타내었다.

원주방향의 creep 특성을 알아보기 위해 Fig. 1에서 보듯이 Zr 합금 피복관의 길이 방향에 수직으로 잘라 4mm 반지모양의 링형 시편을 제작하였다. 가공중의 미세한 열적 변형을 최소화하기 위해 낮은 속도의 diamond saw를 이용하여 절단하였으며, 시험중에도 피복관의 원형적인 형태를 유지할 수 있도록 특수한 그림이 사용되었다.

Table 1 Chemical composition of Zr alloys

Element	Nb	Sn	Fe	Cr	O	Zr
Zr-Nb-Sn-Fe	1.0	1.0	0.1	-	-	bal.
Zr-Nb-O	1.0	-	-	-	0.12	bal.

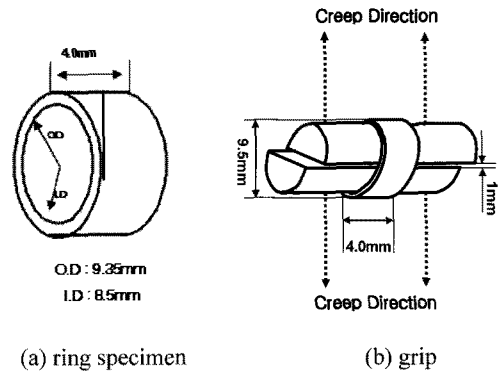


Fig. 1 Schematic configuration of tensile and creep test sample

Table 2 Conditions of creep test for Zr alloy tubes

Zr alloy tube	Zr-Nb-Sn-Fe, Zr-Nb-O
Temp. (°C)	450, 480, 500
Stress (MPa)	80, 100, 120, 150
Atmosphere	Air

일반적으로 Zr 피복관의 집합 조직은 기저면의 축(Basal pole)이 피복관의 축방향에서 원주방향으로 약 30° 기울어져 있는 것으로 알려져 있으며[2], 주로 일어나는 변형이 prism slip 이므로 원주방향과 축방향의 조직의 인장 특성은 비슷하게 나타날 것이라 예상된다. 실제로 Hong[3] 등은 Zr 합금 피복관의 인장시험을 통해 축방향과 원주방향의 기계적 강도가 유사하다는 것과 축방향 인장시험을 토대로 하여 링형 시편의 gauge 길이를 5mm로 정하였을 경우 연성, 변형률 속도 등이 기준치와 일치한다고 보고하였으며, 실제로 변형이 5mm 이내로 국한됨을 관찰하였다[2].

이에 따라 본 실험에서도 gauge 길이를 5mm로 정하였다.

본 실험에서는 Zr 합금 피복관의 creep 변형을 유발하는 creep 변형 기구를 정확히 규명하기 위해 일정응력 방식의 creep 시험기를 사용하였으며,

실험 조건은 Table 2에 나타내었다.

Creep에 의한 변형은 LVDT(Linear Variable Differential Transformer)를 이용하여 출력 전압을 Signal conditioner를 통해 증폭시켜 연결된 recoder에 기록하여 정상상태 creep 속도 ϵs 를 구하였다.

Creep 파단기구를 규명하기 위해 creep 시험 후, 파단된 시편을 아세톤 용액에 초음파 세척한 후, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 파단조직을 관찰하였다.

전위 및 석출물 거동을 분석하기 위해서, 파단되지 않은 2차 구간의 creep 시편을 70 μ m까지 SiC 연마지로 우선 연마한 후, 편치로 지름 3mm 디스크 형태의 시편을 제작하였다. 이 디스크형 시편을 과염소산 10%과 에탄올을 혼합한 용액을 Twin Jet Polisher 사용하여 -40~45 $^{\circ}$ C, 인가전압 12~20V 하에서 전해연마를 실시하여 박판 시편을 제작하였다. 이와 같이 제작된 시편을 200kV 가속전압의 TEM(JEOL-2010) 장비를 사용하여 관찰하였고, 석출물의 화학적 성분 분석은 TEM에 부착된 EDS 장비를 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

원자로 사고 시 온도가 급격히 증가하는 경우에 대한 피복판 creep 거동을 모사하기 위해, 원자로 정상가동 온도(300~400 $^{\circ}$ C)보다 높은 온도(450, 480, 500 $^{\circ}$ C) 및 다양한 응력 조건(80, 100, 120, 150MPa)에서 Zr-Nb-Sn-Fe 합금과 Zr-Nb-O 합금에 대한 creep 특성을 비교 분석하였다.

Fig. 2는 상온, 500 $^{\circ}$ C 600 $^{\circ}$ C 등 각각의 온도에서 약 8시간동안 열처리된 Zr-Nb-Sn-Fe 합금과 Zr-Nb-O합금을 편광현미경으로 측정된 것으로 가공방향과 반경방향의 미세조직을 삼차원적으로 나타낸 그림이다. Fig. 2에서 보듯이 상온에는 두 합금 모두 미세한 결정립을 나타내며, 압연에 의해 연신된 결정립을 볼 수 있다. 500 $^{\circ}$ C에서 열처리된 조직에서는 연신된 결정립이 관찰되지 않았고, 모두 재결정과 결정립 성장이 일어남을 확인할 수 있었다. 600 $^{\circ}$ C에서는 재결정된 결정립이 좀더 크게 성장함을 관찰할 수 있었다. 또한 압연에 따른 길이방향의 재결정 구동력이 커져 재결정이 반경방향보다 급속히 진행되었으며, 재결정온도가 열처리 시간과도 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다.

Table. 3은 두합금에 대한 열처리 온도에 따른 평균 결정립 크기 변화를 나타낸 것이다.

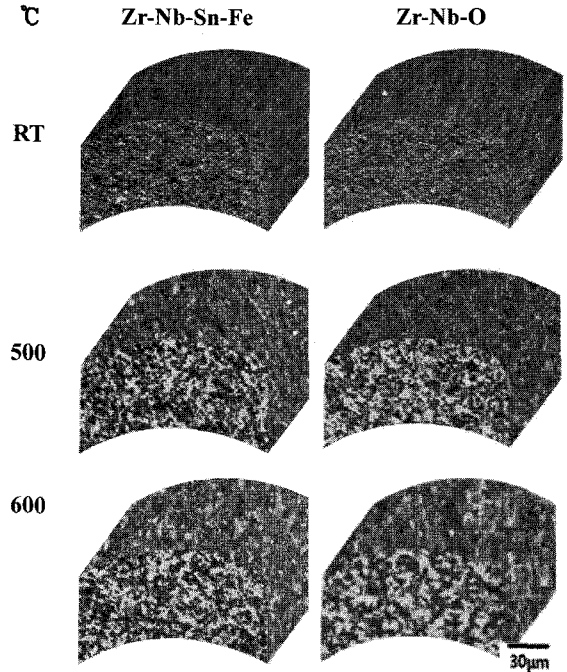


Fig. 2 Three-dimensional view of Zr alloys microstructure heat-treated for about 8 hrs at room-temperature, 500 $^{\circ}$ C and 600 $^{\circ}$ C

Table 3 Grain size of Zr alloys after heat treatment

Alloy	Zr-Nb-Sn-Fe	Zr-Nb-O
500 $^{\circ}$ C	3.2 μ m μ m	3.6 μ m μ m
600 $^{\circ}$ C	3.5 μ m μ m	5.4 μ m μ m

재결정이전의 온도에서는 결정립이 매우 미세하여 결정립도를 측정하기 불가능하였다. 그러나 재결정되는 500 $^{\circ}$ C 이상의 온도에서는 응력 이완 처리된 Zr-Nb-Sn-Fe합금의 결정립이 완전 재결정 처리된 Zr-Nb-O합금에 비해 좀더 미세한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 600 $^{\circ}$ C에서 Zr-Nb-Sn-Fe 및 Zr-Nb-O 합금의 원주방향의 결정립은 3.5 및 5.4로써 Zr-Nb-O합금은 Zr-Nb-Sn-Fe 합금에 비해 결정립이 크게 나타났다. 이는 Zr 기지내의 Sn은 결정립 성장을 억제시키고, 결정립을 미세화시키기 때문이다. 또한 Sn은 결정입계 이동을 어렵게 하며, 재결정을 지연시키는 것으로 알려져 있다[4]. 일반적으로 냉간가공한 상태에서 금속은 열역학적으로 불안정상태이며, 내부에 축적된 에너

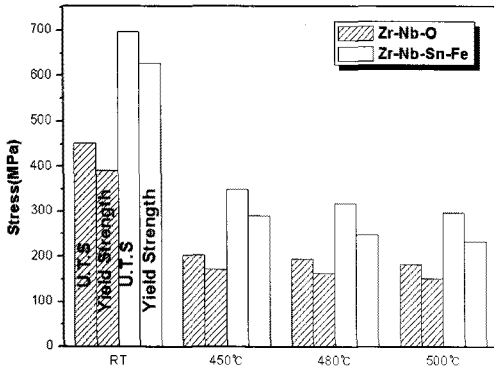


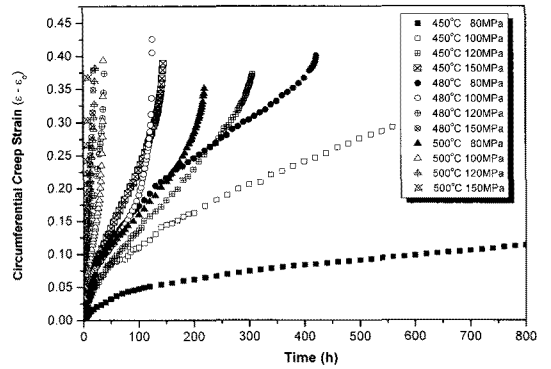
Fig. 3 Comparison of the yield strength for Zr alloys room temperature, 450, 480 and 500 °C, respectively

지는 변형이 없는 새로운 결정립(재결정) 및 결정립 성장의 구동력이 되므로, Zr 피복관의 냉간가공도가 높으면 재결정 온도는 감소하고, 냉간가공도가 낮으면 재결정 온도는 증가한다[5]. 상기 사실로 미루어 보아 Zr-Nb-Sn-Fe합금의 결정립이 Zr-Nb-O합금보다 작은 이유는 각 합금의 최종 열처리 온도, Sn 함량 및 냉간가공도 등과 같은 제조공정 변수 차이에 기인한 것으로 판단된다.

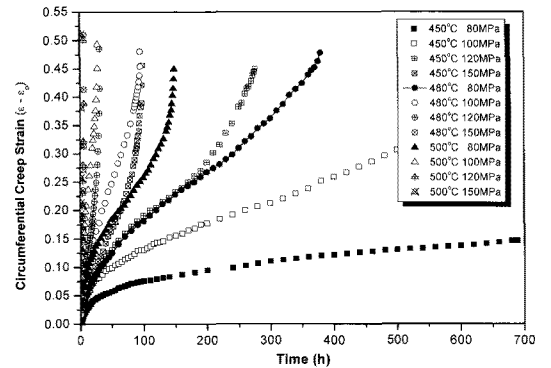
Fig. 3을 보면 재결정조직인 Zr-Nb-Sn-Fe합금은 Zr-Nb-O합금에 비해 30~40%에 큰 인장강도값을 나타내는데, 이는 최종 열처리를 재결정온도 이하에서 응력이완처리(470~480°C) 된 Zr-Nb-Sn-Fe합금의 Sn이 α -Zr 기지내에서 치환형 고용체로 존재하여 고용강화에 의해 격자 뒤틀림을 유발함으로써[6], 내부 응력을 증가시키고, 전위와 공공의 이동을 방해하기 때문인 것으로 판단된다. 이는 결정립 크기에도 약간의 영향을

미치는 것으로 생각된다. 두 합금 모두 450°C 이상에서의 온도에서는 기계적강도의 저하가 둔화되고 있음을 볼 수 있으며, 특히 Zr-Nb-O합금의 기계적강도 감소폭은 미미하게 나타났다. 이것은 합금원소의 조성차이 보다는 열처리 온도 및 시간, 냉간가공도와 같은 제조공정 변수에 차이에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 4에는 일정응력조건에서의 시간에 따른 원주방향의 creep 변형량(초기 변형량 제외)이 나타나 있다. 두 합금 모두 전 구간에 걸쳐 전형적인 1, 2 및 3차 구역을 갖는 creep 변형 곡선을 나타내고 있으며, 이로부터 creep 변형속도가 최소가 되는 2



(a) Zr-Nb-Sn-Fe



(b) Zr-Nb-O

Fig. 4 Creep curves generated by constant applied stress acting on Zr alloys at 450, 480 and 500 °C, respectively

차구간의 정상상태 creep 변형속도(steady state creep rate, $\dot{\epsilon}_s$)를 산출하였다.

일반적으로 Zr 피복관의 creep 변형속도는 최종 열처리 및 냉간가공도, 합금원소의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Fig. 5에는 450°C, 480, 500°C 각각의 실험온도에 따른 각 합금의 creep 변형속도를 비교하여 나타내었다. 이 그림에서 보듯이 온도 및 응력이 올라갈수록 정상상태 creep rate가 증가하고 있으며, 응력이완 처리된 Zr-Nb-Sn-Fe 합금이 재결정된 Zr-Nb-O 합금에 비해 creep 변형속도가 상대적으로 낮게 나타나고 있다.

일반적으로 Sn은 Zr 기지내에서 치환형 고용체로 존재하며, Sn과 Zr의 원자반경 차이에 의해서 격자 뒤틀림을 유발하고, 그 결과 발생된 응력장은 전위나 공공의 이동을 방해하는 주요 장애물

의 역할을 하는 것으로 알려져 있다[6]. 또한 Sn은 Zr기지내의 적층결합에너지를 감소시키는 역할을 하는 것으로 보고되고 있다[7]. 적층결합은 부분전위로 둘러싸여 있으며, 적층결합의 폭은 적층결합 에너지에 반비례하므로. 낮은 적층결합 에너지를 갖는 경우, 부분전위들 간의 간격을 넓어져 전위 climb이나 cross slip을 억제함으로써 creep 강도를 향상시킨다. 이와 같은 사유로 Sn은 creep 속도 감소에 큰 영향을 주는 인자라고 사료되며, 따라서 Sn이 첨가된 Zr-Nb-Sn-Fe 합금은 Nb의 함량이 낮음에도 불구하고 Zr-Nb-O 합금에 비해 creep 특성이 더 우수하게 나타난 것으로 생각된다. 또한 Fe 석출물에 의한 석출강화도 부분적으로 작용한 것으로 판단된다. Zr-Nb-Sn-Fe 합금 및 Zr-Nb-O 합금에 첨가되어 있는 Nb의 최대 고용한계는 0.6wt% 이므로 이 고용한계까지는 고용강화효과를 보이지만, 그 이상의 농도에서는 β -Nb 석출물로 존재하여 석출강화효과를 갖는다[8]. 결론적으로 Zr-Nb-Sn-Fe 합금이 Zr-Nb-O 합금에 비해 creep 특성이 우수하게 나타난 이유는 높은 Sn 함량에 의한 고용강화효과가 Nb의 고용 및 석출물에 의한 전위 이동억제 효과에 비해 더 크게 작용했기 때문이라 생각된다.

Nb만이 주요 첨가원소로 들어가 있는 Zr-Nb-O 합금 피복관은 Zr-Nb-Sn-Fe 합금 피복관에 비해 낮은 creep 특성을 나타내고 있지만, Zr-Nb-O 합금의 인장강도 대비 상대적 creep 강도는 다른 합금에 비해 그리 작지 않은 것으로 판단된다. 이는 Zr-Nb-O 합금 피복관에 함유되어 있는 대부분의 Nb이 결정립내 및 결정립계에서 β -Nb 석출물로 존재함으로써 전위를 고착시켜 전위의 이동을 억제시키는 석출강화효과가 발생하기 때문인 것으로 생각되며, 결정립 크기 증가에 의하여 결정립계를 통한 확산기여도가 감소하여 전체확산계수가 낮아져 확산이나 전위상승에 의한 크립속도의 기여도를 감소시키기 때문인 것으로 판단된다.

일반적으로 creep은 전위의 점진적인 이동에 의하여 변형을 유발하는 것으로 시간이 경과함에 따라 일어나는 열적 활성화 과정에 의한 소성변형이며, creep 변형속도는 응력의 지수함수로 나타나고 아래와 같은 Power law creep 식(1)으로 표현될 수 있다[9].

$$\dot{\epsilon} = BD\sigma^n = A\sigma^n \exp(-Q_c / RT) \quad (1)$$

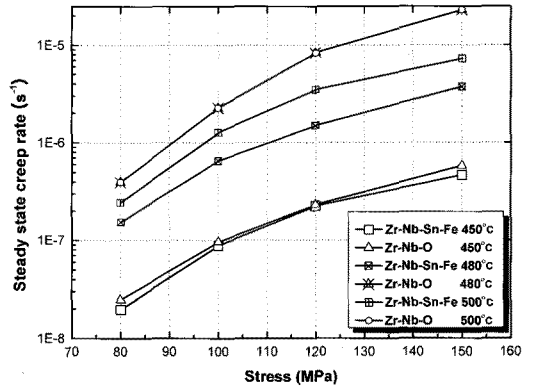


Fig. 5 Effect of stress and temperature on steady state creep strain rates of Zr-Nb-Sn-Fe and Zr-Nb-O alloys

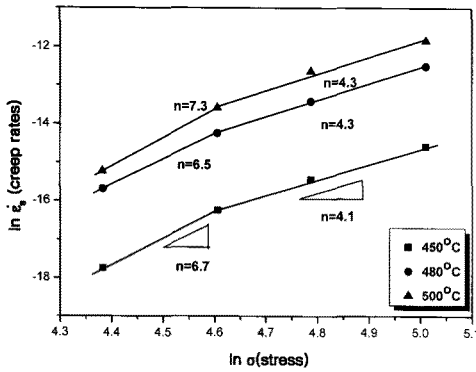
여기서 $\dot{\epsilon}$ 는 steady-state creep rate, σ 은 적용응력, A, B는 재료특성에 관련된 상수, n은 응력지수, Q_c 는 creep 변형에 필요한 활성화 에너지, R은 기체상수, T는 절대온도이다.

응력지수 n은 일정온도에서의 응력의 함수이며, log-log σ 그래프의 기울기로부터 구할 수 있다. 응력지수 n은 일정온도에서의 응력의 함수이며, log-log σ 그래프의 기울기로부터 구할 수 있다. 즉 Fig. 5에 제시된 creep rate를 식(1)에 적용하여 구한 각 Zr 합금의 응력지수값을 Fig. 6에 나타내었다.

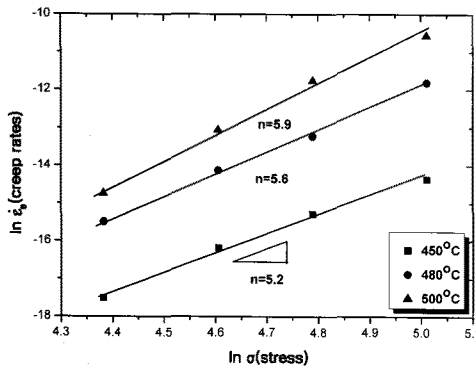
Fig. 6(a)에서 보듯이 Zr-Nb-Sn-Fe 합금의 경우 저 응력구간에서의 응력지수는 대략 6~7의 값을 나타내다가 고 응력구간에서는 응력지수가 약 4로 감소하였다. 이러한 고 응력구간에서 응력지수값이 감소하는 현상은 Zr-Nb-Sn-Fe 합금에 포함되어 있는 용질원자 Sn의 확산과 전위의 상호작용에 따른 동적변형시효현상에 의한 것으로 생각할 수 있다.

Hong[10~14]은 고용합금에 대한 log-log σ 그래프로부터 용질 원자의 동적변형시효에 의해 응력범위에 따른 응력지수의 변화를 설명하였다. Fig. 6(b)에 제시된 Zr-Nb-O합금의 응력지수는 전 응력구간에 걸쳐 5~6의 값을 가지고 있음을 알 수 있다.

Sn이 첨가되지 않은 Zr-Nb-O 합금에서는 응력 변화에 따른 응력지수의 감소가 나타나지 않은 사실은 Sn의 동적변형시효에 따르는 고용강화현상을 더욱 뒷받침해주고 있다. Zr 합금에서 O도



(a) Zr-Nb-Sn-Fe

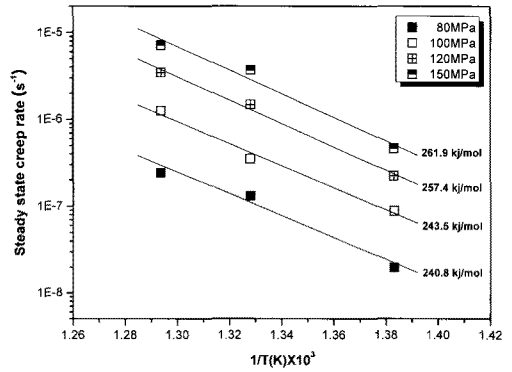


(b) Zr-Nb-O

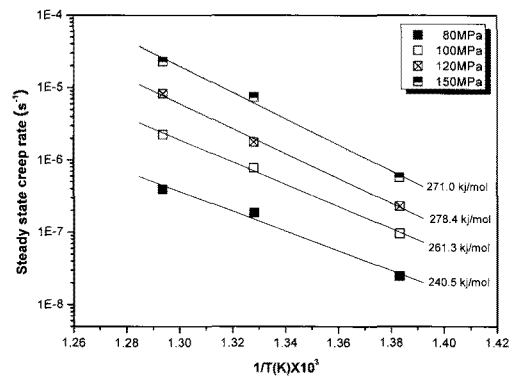
Fig. 6 Relationships of steady state creep rate and stress for Zr alloys at 450, 480 and 500 °C, respectively

동적변형시효 현상을 나타내나 원자의 크기가 작아 본 연구의 온도구간 보다 낮은 온도 구역 또는 빠른 변형속도 구간에서 관찰될 수 있다. 한편 온도가 증가할수록 응력지수는 비록 큰 차이는 아니지만 약간 증가함을 볼 수 있는데, 이 사실로부터 동적변형시효에 따른 응력지수 증가는 변형속도가 증가할수록 고온으로 이동하는 것[11]과 잘 일치된다.

Creep 변형에 필요한 활성화 에너지는 식(1)에서 Arrhenius의 속도식을 이용하여 구할 수 있다 [9]. 식(1)으로부터 creep 변형에 필요한 활성화 에너지 Q_c 는 $Q_c = -R[(\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial (1/T))]_{\sigma}$ 로 나타낼 수 있다. 본 연구에서는 일정 응력방식으로 각 온도 및 응력 구간에서의 정상상태 creep 변형속도($\dot{\epsilon}$)를 측정 한 후 $1/T$ 와 $\ln \dot{\epsilon}$ 의 직선 관계로부터 구한 Q_c 를



(a) Zr-Nb-Sn-Fe



(b) Zr-Nb-O

Fig. 7 Relationships of steady state creep rate and $1/T$ for Zr alloys at 450, 480 and 500 °C, respectively

Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)에서 보듯이 Zr-Nb-Sn-Fe 합금에서는 응력이 증가함에 따라 활성화 에너지가 미미하게 증가하고 있으며, 이는 Sn 용질원자에 의한 동적변형시효 영향에 의한 것으로 판단된다. 실제로 Hong[10~14]은 응력지수가 감소하는 고응력 구역에서 동적변형시효에 의하여 응력지수가 감소하고 활성화에너지가 증가할 수 있음을 제시하였다. 이는 Oikawa등[15]이 Mg의 강화 효과가 있는 Al-Mg합금에서 관찰한 크립 실험결과와 일치한다.

Murty[16] 등은 Zr-Nb-Sn-Fe 합금과 조성이 비슷한 Zr-1Nb-1Sn-0.2Fe합금에 관해 응력지수값에 따라 creep 변형기구의 변화를 설명하였다. 즉 Murty 등은 500 °C~700 °C에서 20~140MPa의 creep

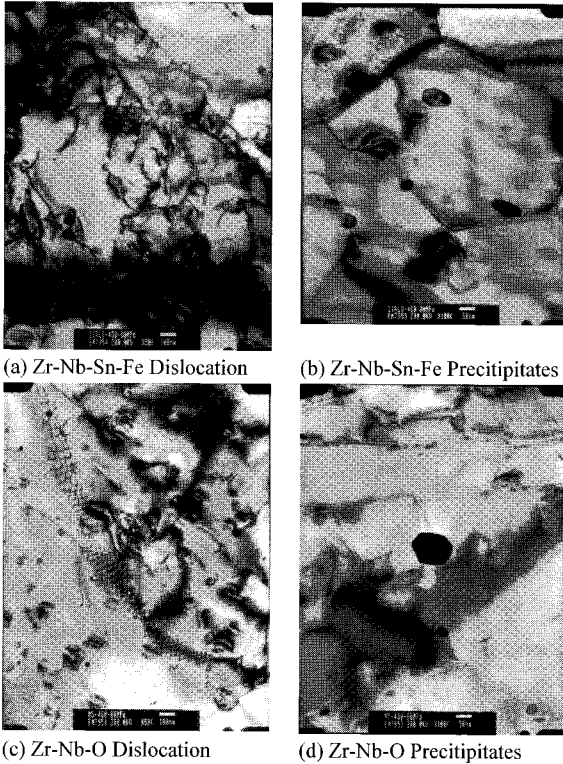


Fig. 8 TEM micrographs of Zr alloys at 480°C (x100K)

시험을 통해 $n=1$ 일 때는 Nabarro-Herring과 Coble creep과 같은 격자나 결정입계를 통해 응력에 따른 공공의 확산에 의한 creep 기구, $n=3$ 일 때는 Weertman[17] 등이 제시한 용질원자 고용강화 합금에서의 creep과 유사한 칼날전위의 점성 glide에 의해 지배되는 creep 기구, $n=5\sim7$ 에서는 칼날전위의 상승(climb)에 의한 creep 기구가 작용하고 있다고 보고하였다. 이와 같은 creep 변형기구는 Kaddour[18] 등이 제안한 Zr-Nb-O 합금의 creep 변형지도(Deformation map)에 대해서도 잘 적용되고 있다. 또한 본 실험에서 구한 활성화 에너지는 대략 260~270kJ/mol로서 Kidson[19]과 Murty[20]등에 의해 보고된 Zr 자기확산에 필요한 활성화 에너지와 거의 일치하는 것을 알 수 있다. Zr 자기확산에 필요한 활성화 에너지는 공공의 생성과 이동에 필요한 에너지라는 것을 감안하면, creep 변형속도를 제어하는 것은 전위 상승에 의한 것이라고 생각할 수 있으므로 본 연구에서 구한 각 Zr 합금의 응력지수와 활성화 에너지를 고려해볼 때, Zr-Nb-O 합금의 creep 변형 속도를 지배하는 creep 변형

기구는 주로 전위 상승(Dislocation climb)기구라고 판단된다. Zr-Nb-Sn-Fe 합금의 경우에는 응력지수가 6~7인 구간에서는 전위상승에 의해 율속되는 creep 변형기구, 응력지수값이 약 4인 고응력 구간에서는 전위-합금원소의 dynamic strain aging에 의한 전위활주에 율속하는 creep 변형기구가 작동하는 것으로 판단된다.

Fig. 8에는 480°C 80MPa 실험조건에서 정상상태 creep 영역에 도달한 각 Zr 합금 시편에 대해 투과전자현미경(TEM)으로 관찰된 전위 및 석출물 영상이 나타나 있다. 두 합금 모두 장시간의 고온의 creep 변형으로 전위들이 생성되고 재배열되어 아결정립의 합체 및 성장이 일어나 재결정 조직이 많이 발달되어 있음을 알 수 있다. 또한 조직 내에 둥근 형태의 작은 석출물들이 불균일하게 분포되어 있고, 두 합금 모두 석출물들 간의 크기 차이는 관측되지 않으며, 이 석출물들 주위에 일부 전위가 직접되어 있는 것으로 보아 전위에 이동을 방해하는 역할을 하는 것으로 판단된다.

Fig. 8(a)에서는 Zr-Nb-Sn-Fe 합금의 경우, 석출물 주위에 전위 tangle 및 전위 pile-up이 관찰되었으며, Fig. 8(a)에서는 석출물이 결정립뿐만 아니라 결정립계에도 형성되어 고루 분포하고 있음을 알 수 있다. EDS 분석결과, 석출상은 β -Nb 상으로 확인되었으나 일부 Fe의 성분을 갖고 있는 금속간 화합물도 관찰되었다. 이는 본 연구에서 사용된 Zr-Nb-Sn-Fe합금과 유사한 합금계에서 β -Nb상과 ZrNbFe상이 석출된다는 보고[21~22]와 일치한다. Fig. 8(c)의 Zr-Nb-O 합금의 조직을 보면, 여러 전위선들이 만나 전위망(dislocation network)이 형성되고 있으며 석출물 주위에 전위 tangle도 관찰되고 있다. 한편, Zr-Nb-O 합금의 대부분의 석출물들은 bcc 구조의 β -Nb 상을 가지는 것으로 보고되고 있음을 감안하면[23], 본 연구에서 EDS로 관측된 Zr-Nb-O 합금의 석출물들은 β -Nb 상인 것으로 추정된다.

원자로 내에서 장시간의 운전에 따라 안정성 및 경제적인 측면에서 피복관의 대안 수명 예측 및 평가는 절대적으로 필요하다. Creep 변형속도와 파단 시간과의 관계를 검토해 보면 온도와 응력이 증가할수록 creep 수명이 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. 특정 온도에서 파단시간이 주어지면 다른 온도에서의 파단 시간을 예측할 수 있다. Creep 수명을 예측하는 방법[24]으로는 Larson-Miller Parameter, Orr-Sherby-Dorn Parameter, Manson-

Haford parameter 및 Manson-brown parameter 등이 있다. 본 연구에서는 비교적 간단하면서도 정확하기 때문에 널리 쓰는 Larson-Miller Parameter(LMP)를 이용하였다.

$$LMP = T\{C + \log(t_r)\} \quad (2)$$

여기서 T는 화씨온도(oF)의 절대값 oR, t_r은 파단시간(hr), C는 재료상수값이다. C는 17~23 범위에 있는 것으로 알려져 있으며[25] 본 연구에서는 20을 사용하였다.

본 연구에 사용된 두 종류의 Zr 합금 피복관에 대하여 (2)식에 의해 온도에 무관하게 구한 LMP와 가해진 응력과의 관계를 Fig. 9에 나타내었다. 이 그림에서 보듯이 응력이 증가함에 따라 LMP가 감소하는 일반적인 경향이 나타나고 있으며, 상수 C값은 본 실험구간에서 대체로 잘 적용되고 있는 것으로 보인다. 고온 creep 시험 후에, 각 Zr 합금 피복관에 대하여 creep 파단면을 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 보듯이 모든 실험온도구간에서 분화구 모양의 움푹 파인 독특한 조직인 dimple이 관찰됨을 볼 수 있다. 일반적으로 전형적인 연성파괴인 dimple은 주로 미소 공동의 발생, 성장 및 합체에 의해 일어나며, 온도가 올라갈수록 dimple의 크기도 커지는 경향을 볼 수 있다.

한편 Zr-Nb-Sn-Fe 합금 조직의 dimple형상이 Zr-Nb-O 합금 조직에 비해 비교적 작고, 균일하게 분포되어 있는데, 이는 응력이완 처리된 Zr-Nb-Sn-Fe 합금이 Zr-Nb-O 합금에 비해 강도가 높은 것과 연관시킬 수 있다. 또한 Fig. 10(a)에 제시된 450°C 100MPa 실험조건에서의 creep 파단면을 보면, 두 합금 모두 결정립 내부를 통한 입내파괴가 나타난 반면, Fig. 10(b)에 제시된 500°C 100MPa 실험조건에서의 creep 파단면에서는 결정립계를 통한 입계파괴가 많이 관찰되고 있다. 금속이나 합금의 creep 파단은 거의가 cavity들의 형성에 의해서 이루어지고 이러한 cavity들이 생성과 합체를 유발하여 결국 입계 주위에 모여진 cavity가 궁극적으로 파단에 이르게 된다. 즉 온도 및 응력이 높을수록 결정립계를 따르는 2차 균열이 발달되는데, 온도가 높아질수록 열적 평형 공공의 수가 증가하고, 또한 확산이 용이해지므로 결정립계로 더욱 많은 공공 혹은 불순물들이 확산하여 입내에서 입계파괴로 천이되는 것으로 판단된다.

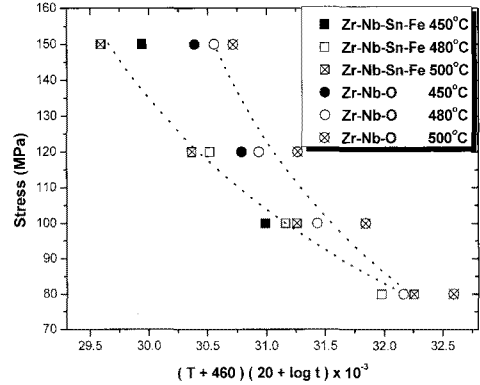
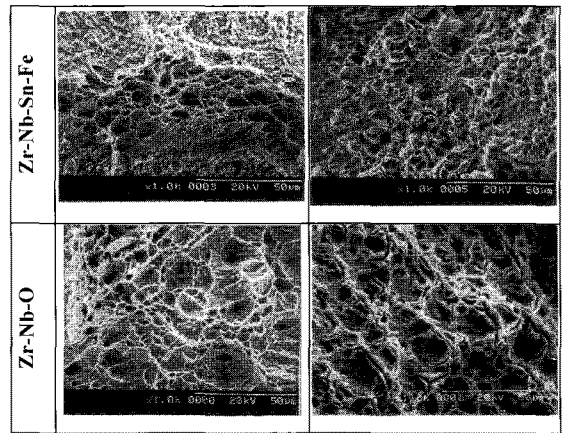


Fig. 9 Larson-Miller Parameter of Zr alloys



(a) 450 °C 100MPa (b) 500 °C 100MPa
Fig.10 SEM fractographs of Zr alloys after creep deformation tests

4. 결론

본 연구에서는 Zr-Nb-Sn-Fe와 Zr-Nb-O 합금에 대하여 온도 및 응력 변화에 따른 원주방향 creep 거동에 대해 비교 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Creep 변형 시, Zr-Nb-Sn-Fe 합금의 경우에는 응력이 커질수록 응력지수가 감소한 반면, Zr-Nb-O 합금에서는 거의 일정하게 나타났다. 이는 Zr-Nb-Sn-Fe 합금에 포함되어 있는 Sn 용질원자의 전위와의 상호작용에 따르는 동적변형시효 효과에 의해 설명할 수 있다.

(2) Zr-Nb-O 합금에서 온도가 증가할수록 응력지수는 다소 증가하는 경향을 보였으나, 5~6의 값을 가지고 있으며 평균 활성화 에너지는 대략 250~270kJ/mol이었다. Zr-Nb-O 합금의 경우 creep 변형

은 전위 상승 기구(Dislocation climb mechanism)에 의해 제어된다고 생각된다.

(3) Zr-Nb-Sn-Fe 합금의 경우에는 응력지수 값이 6~7인 저응력 구간에서는 전위상승에 의해 율속되는 creep 변형기구, 응력지수값이 약 4인 고응력 구간에서는 전위-합금원소의 dynamic strain aging에 의한 전위활주에 율속하는 creep 변형기구가 작동하는 것으로 판단된다.

(4) 480°C, 150MPa 실험조건에서 두 합금 피복관에 대하여 미세조직 관찰 결과, 주로 재결정이 많이 발달되어 있는 것으로 관찰되었으며, 둥근 형태의 석출물이 관찰되었고, 이는 α -Zr 기지내에 전위이동을 방해하는 Nb 석출상으로 판단된다.

(5) Zr-Nb-Sn-Fe 합금 및 Zr-Nb-O 합금에 대한 creep 파단 유형을 관찰한 결과, 두 합금 모두 비슷한 유형의 파단을 보여주고 있으며, 온도 및 응력이 증가할수록 파단유형이 입내 파괴에서 입계 파괴로 천이되고 있음을 확인하였다.

후 기

본 연구는 지식경제부 지원 원자력연료주 위탁 과제로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] E. Kohn, 1977, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP, Vol. 633, p. 402.
 [2] K. D. Lee, S. I. Hong, M. S. Song, Y. Choi, Hydride Formation Characteristics and the Influence of Hydrides on the Performance of Zircaloy-4 Cladding Produced by Various Manufacturer, KNFC/TR-030/95.
 [3] K. W. Lee, S. K. Kim, K. T. Kim, S. I. Hong, 2001, J. Nucl. Mater., Vol. 295, pp. 21~26.
 [4] G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour, E. Roberts, 1989, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP, Vol. 1023, p. 227.
 [5] D. O. Northwood, X. Meng, B. O. Warr, 1991, ASTM STP, Vol. 1132, p. 156.
 [6] O. S. Ivanov, U. K. Grigorovitch, 1958, Second

International Conference on Peaceful Uses of Atomic energy, Genova, Vol. 5, p. 34.
 [7] W. A. Mcinteer, David L. Baty, K. O. Stein, 1989, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP, Vol. 1023, p. 621.
 [8] B. Cox, C. E. Lundin, 1962, Proceedings of the USAEC Symposium on Zirconium Alloy Development, Castlaewood, Pleasanton, California, Nov. Vol. 12, p. 9.
 [9] F. Garlalo, 1965, Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals, McMillan, New York, p. 73.
 [10] S. I. Hong, 1987, Mater.Sci.Eng., Vol. 91, p. 137.
 [11] S. I. Hong, 1986, Mater.Sci.Eng., Vol. 82, p. 175.
 [12] S. I. Hong, 1986, Mater.Sci.Eng., Vol. 79, p. 1.
 [13] S. I. Hong, 1987, Mater.Sci.Eng., Vol. 86, p. 211.
 [14] S. I. Hong, 1984, Mater.Sci.Eng., Vol. 64, p. L19.
 [15] H. Oikawa, K. Honda, S. Ito, 1984, Mater. Sci. Eng., Vol. 64, p. 237.
 [16] K. Linga Murty, J. Ravi, Wiratmo, 1995, Nuclear Engineering and Design., Vol. 156, p. 359
 [17] J. Weertman, 1960, Trans, AIME, Vol. 218, p. 207.
 [18] D. Kaddour, S. Frechinet, A. F. Gourgues, J. C. Brachet, L. Portier, A. Pineau, 2004, J. Nucl. Mater., Vol. 51, p. 515
 [19] J. D. Lubahn, R. P. Felgar, 1961, Plasticity and Creep of Metals, p. 210.
 [20] K. L. Murty, G. S. Clevinger, T. P. Papazogloa, 1977, Trans, of the 4th Int. Conf. on Structural Mechanics in Reactor Technology, Vol C, SF, CA, p. C3/4.
 [21] G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour, E. Roberts, 1989, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP, Vol. 1023, p. 227.
 [22] D. O. Northwood, X. Meng, B. O. Warr, 1991, ASTM STP, Vol. 1132, p. 156.
 [23] J. Y. Park, H. G. Kim, Y. H. Jeong, Y. H. Jung, 2004, J. Nucl. Mater., Vol. 335, p. 433.
 [24] J. D. Lubahn, R. P. Felgar, 1961, Plasticity and Creep of Metals, p. 210.
 [25] Y. Zhoy, B. Devarajan, K. L. Murty, 2004, Nuclear Engineering and Design., Vol. 228, p. 3.