2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

K - 피복관의 동적 변형시효 거동
Dynamic Strain Aging Behavior of K - Cladding tube

이명호, 김준환, 박상윤, 방제건, 최병권, 정용환, 정연호
한국원자력연구소
305 - 353 대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

PWR 가동온도 범위에서 K - 피복관의 동적변형시효 현상을 고찰하기 위하여 470℃ 및 510℃에서 각각 최종 열처리한 2종의 K4 피복관에 대한 인장시험을 상온에서 500℃까지의 온도에서 $1.67X10^{-2}$/s 및 $8.33X10^{-5}$/s의 변형 속도로 실시하였다. K4피복관은 약 340℃에서 동적변형시효거동을 유발하며, 470℃ 에서 최종 열처리한 경우가 510℃에서 최종 열처리한 경우보다 50℃ 정도 낮은 온도에서 동적변형시효가 시작되었다. 열활성으로 인한 산소의 확산이 K피복관 동적변형시효의 주된 원인중의 하나로 보인다.

Abstract

To study the dynamic strain aging behavior of K - cladding tube in the range of PWR operation temperature, the tensile tests of K4 cladding tube specimens, which had been finally heat - treated at 470℃ and 510℃, have been carried out with the strain rate $1.67x10^{-2}$/s and $8.33x10^{-5}$/s at the various temperatures from room temperature to 500℃. It was observed that the dynamic strain aging of tested specimens occurred around 340℃ and the aging of the specimens started at 50℃ lower temperature when they were finally heat - treated at 470℃ than at 510℃. It seemed that the diffusion of oxygen by thermal activation into the specimens was one of the main causes of dynamic strain aging behavior.

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

1. 서 론

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 분위기기 형성되기 때문이다.[1] 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 소재의 총응력은 상승

한다. 이러한 현상을 동적 변형시효(dynamic strain aging) 라고 부른다. 가압경수로(PWR)의 경우 Zr합금 핵연료피복관은 UO_2핵연료 pellet으로부터 방출되는 방사성핵분열생성물에 대한 1차 방호벽으로서 건전성 보장이 요구되고 있다. 그러나 Zr합금 핵연료피복관은 원자력발전소 가동온도 범위에서 동적변형시효 현상이 발생하여 연성이 감소하고 취성이 증가하여 변형 및 파괴에 대한 저항성이 저하됨으로 피복관의 파괴위험성이 증가한다. 동적 변형시효가 발생하는 온도는 변형속도에 따라 다르지만, 핵연료피복관 소재로 사용되는 Zircaloy 합금의 경우 가동중인 PWR내 핵연료 피복관의 표면온도인 약 341℃ – 383℃를 포함하는, 227 ~ 427℃ 온도범위에서 동적 변형시효가 발생하여 취성이 증가한다고 보고되었다 [1~4]. Zr합금 핵연료 피복관의 동적 변형시효 원인은 용질원자로 수소, 탄소, 질소, 산소 등으로 알려져 있고[3~6], Zircaloy-4 피복관의 경우 750℃ 근처의 고온에서 동적변형시효의 원인은 Sn으로 보고되었다.[7] 본 연구는 한국원자력연구소에서 개발중인 K4 피복관(Zr-0.4Sn-1.5Nb-0.2Fe-TRM)의 동적변형시효 거동을 파악하기 위하여 상온에서 500℃까지의 온도범위에서 $1.67x10^{-2}$/s 및 $8.33x10^{-5}$/s의 변형속도로 인장 시험하였을 때 응력-변형 특성, 온도별 연신율 및 항복강도 변화, 각 온도구간에서의 활성화 에너지의 변화, 시험오도구간에서의 변형속도 민감도 변화 및 가공경화지수의 변화, 그리고 시편의 어깨부와 판단부의 산소농도차이 변화 파악을 통하여 PWR 가동온도 범위에서 K4 피복관의 동적 변형시효 거동을 파악하고자 하였다.

2. 실험 방법

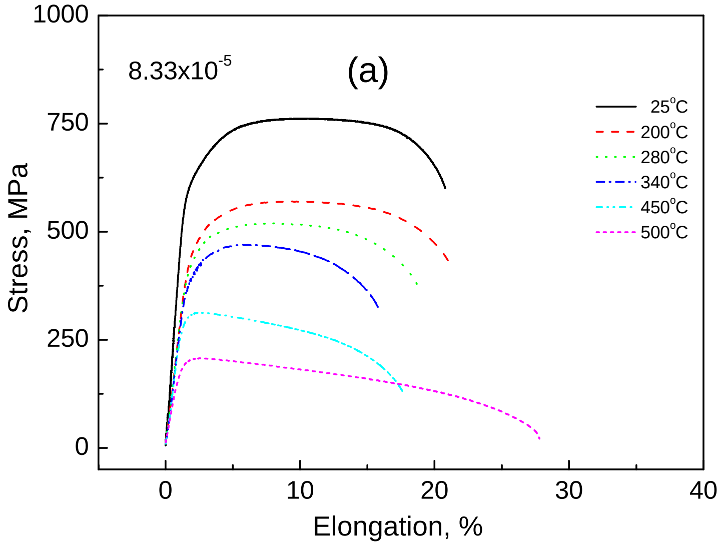
한국원자력연구소 실험피복관 제조시방[8-9]에 따라 제조된 길이 150mm, 표점거리 50mm인 실험피복관(ID 8.36mm X OD 9.5mm) 시편을 각 시험마다 2개씩 사용하여 ASTM B811-97[10] 요건에 따라 인장실험을 실시하고 그 결과를 평균하여 실험 데이터를 구하였다. 동적변형시효 관찰을 위한 시험은 470℃ 및 510℃에서 각각 2.5시간 최종 열처리한 K4 피복관 시편을 ASTM B21-92[11]요건에 요건에 따라 25, 200, 250, 280, 310, 340, 370, 400, 450, 500℃의 각 시험온도에서 20분간 가열로를 안정시킨 후 ASTM B811-97[10]요건에 따라 $1.67x10^{-2}$/s 및 $8.33x10^{-5}$/s의 변형속도로 인장실험을 실시하였다. 실험 후 항복강도는 ASTM E8M-00a[12] 요건에 따라 0.2% offset방법으로 구하였다. 동적 변형시효 원인을 파악하고자 25, 200,280, 340, 450 및 500℃ 시험편중 파단부위와 어깨부위의 시편을 산소농도를 불활성기체 용해 및 적외선 흡수법을 이용하여 LECO TC-136 Oxygen analyzer로 분석하였다.

3. 실험 결과 및 논의

3.1 실험온도변화에 따른 인장특성

그림 1은 470℃, 510℃에서 각각 최종 열처리한 피복관을 상온에서 500℃까지 $8.33X10^{-5}$/s의 변형속도로 인장시험 했을 경우 응력-변형 곡선이다. 시험온도가 높아질수록 응력은 감소하나 470℃에서 최종 열처리한 경우 200-500℃ 온도구간에서, 510℃에서 최종 열처리한 경우 200-450℃ 온도구간에서 연신율이 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 연신율이 감소하는 이들

구간에서 경화현상이 발생함을 알 수 있다.



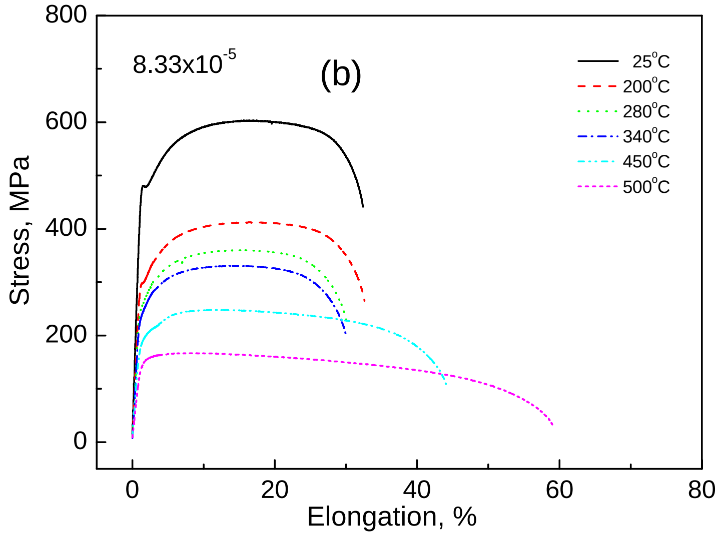
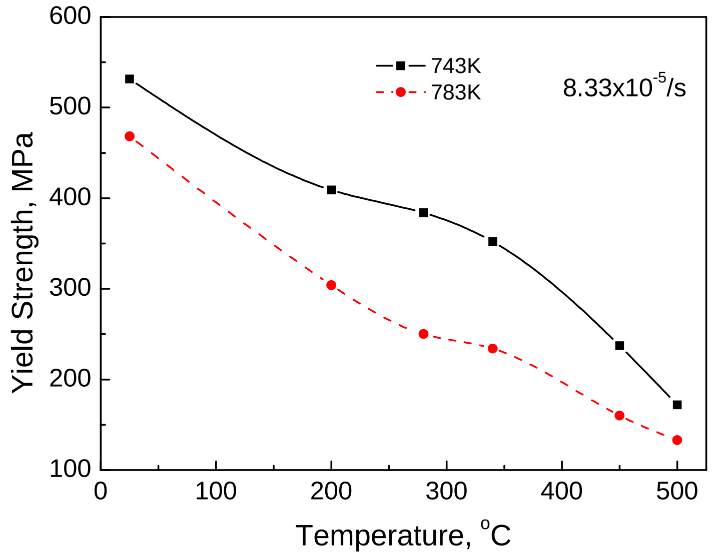


Fig. 1 Tensile stress-strain curve of the tube specimens with the strain rate 8.33x 10^{-5}/s at different temperatures after being finally heat-treated at (a) 470°C and (b) 510°C

그림 2는 그림 1의 응력-변형 곡선에 나타난 항복강도 및 연신율 변화를 실험온도변화에 따라 각각 나타낸 것이다. 510℃에서 보다 470℃에서 최종 열처리한 경우 강도-온도 그래프상 더 낮은 온도에서 낙타봉(hump)이 시작됨을 보여준다.



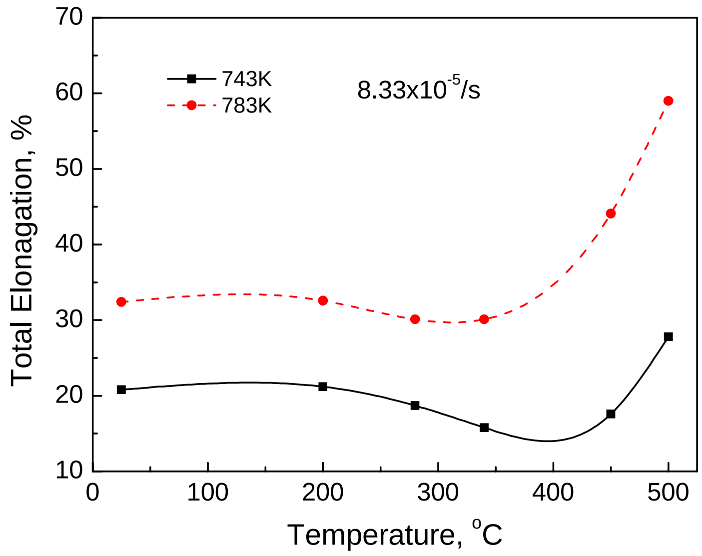


Fig. 2 Yield strength and total elongation of the tube specimens when they were deformed at different temperatures with strain rate $8.3x10^{-5}$/s after they were finally heat-treated finally at 470°C and 510°C

470℃에서 최종 열처리한 경우 200 - 500℃온도 구간에서, 510℃에서 최종 열처리한 경우 200 - 450℃온도 구간에서 총연신율이 낮음을 알 수 있다. 따라서 K4 피복관 소재는 200 - 500℃온도 구간에서 최종열처리 상태에 따라 다르게 동적변형시효가 발생한다고 할 수 있다. 동적변형시효가 발생하는 온도구역에서는 용질원자의 이동이 용이하여 이동하는 전위와 효과적인 상호작용을 함으로서 견인응력(drag stress)이 증가한다. 동적변형시효로 인하여 증가된 유동응력(σ_D)이 유동응력 - 온도 곡선상에 추가되어 동적변형시효 구간에서 총 유동응력은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$\sigma_t = \sigma_o + \sigma_D$ - - - - - - - (1)

σ_t: 동적변형시효 구역에서 총유동 응력 (total flow stress)

σ_o: 동적변형시효가 없을 경우 예상되는 응력

σ_D: 동적변형시효로 인한 응력증가 (변형속도 및 온도 의존성)

너무 높은 온도 즉, 동적 변형시효 발생온도 구역 이상의 온도에서는 용질원자가 전위와 함께 쉽게 이동하여 전위이동을 효과적으로 억제하기 어렵기 때문에 유동응력을 증가시키는 동적 변형시효현상이 나타나지 않게 된다. 470℃에서 최종 열처리한 피복관의 경우 응력완화 열처리로 인하여 전위 밀도는 크게 변하지 않고 전위배열은 변하게 된다. 그러나 510℃에서 최종 열처리한 피복관의 경우 재결정으로 인하여 전위 밀도가 감소하여 가동전위의 이동속도가 높아져 용질 원자가 가동전위 이동을 억제하기 어렵기 때문에 더 높은 온도에서 용질 원자가 열활성 되어야 가동전위 이동을 억제할 수 있다. 따라서 510℃에서 최종 열처리한 K4 피복관의 경우 동적변형시효 시작온도는 470℃에서 최종 열처리한 K4 피복관의 경우 보다 높게 된다. 그림 3은 470℃에서 최종 열처리한 시편을 각 온도에서 인장시험 했을 경우 파단부와 어깨부의 산소농도 차이를 나타낸 것이다. 온도가 상승할수록 시편의 파단부의 산소농도가 어깨부의 산소농도보다 큼을 알 수 있다. 이는 변형과 함께 전위가 증가하는 파단부 쪽으로 산소가 이동하여 동적 변형시효로 인한 응력증가에 기여하였다고 볼 수 있고 온도가 증가 할수록 산소이동이 많아져 전위와 산소원자의 상호작용이 증가하였다고 생각된다.

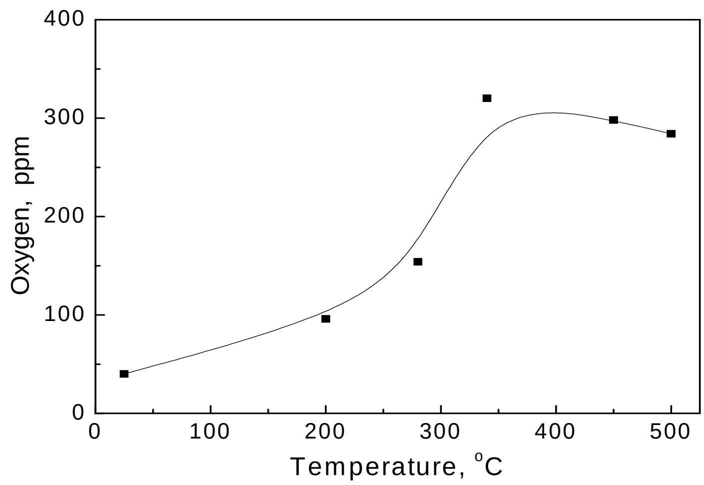


Fig. 3 Oxygen difference between the shoulder region and the necking region of the tensile specimens, which were finally heat-treated at 470°C, strained with 8.33×10^{-5}/s at different temperatures

3.2 변형속도 변화에 따른 인장특성

활주면에서 변형을 유발하는 전단응력으로 항복강도를 표시하여 변형기구를 고찰하는 것이 바람직하나 전단응력(τ) = 항복응력(σ)/M (여기서 M은 활주면에서 normal 변형속도와 shear 변형속도를 관련시켜주는 상수) 관계[13]가 있음으로 항복응력의 변화를 이용하여 변형거동을 고찰하여도 큰 무리는 없을 것으로 생각된다. 실험온도변화에 따른 동적변형 시효현상을 좀더 심도 있게 관찰하고자 510℃에서 최종 열처리한 K 피복관에 대한 추가 인장시험을 1.67x10^{-2}/s의 변형속도로 실시하고, 실험온도($\sqrt{T}$) 변화에 따른 항복강도변화를 그림 4에 나타내었다.

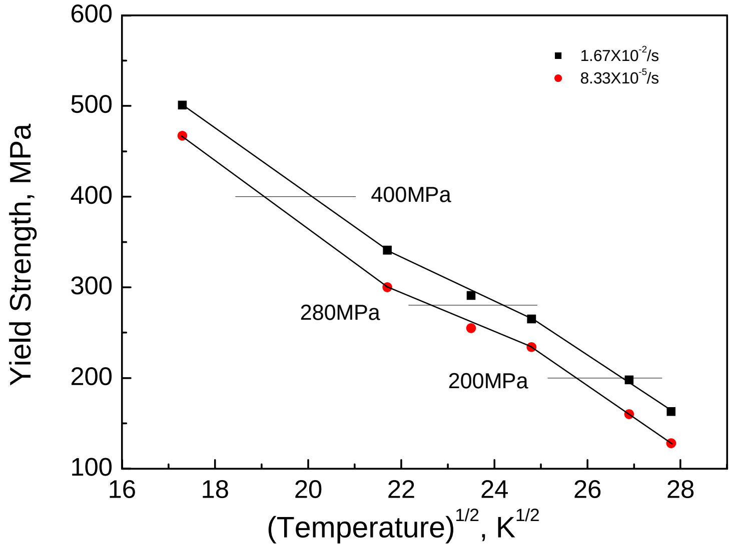


Fig. 4 Yield strength and total elongation of the tube specimens when they were deformed with strain rate 1.67x10^{-2}/s and 8.33x10^{-5}/s at different temperatures after being heat-treated finally at 510^{o}C: The activation energies were calculated with 160.3, 182.6 and 407 kJ/mole at constant stress 400, 280 and 200 MPa, respectively

1.67x10^{-2}/s의 변형속도로 인장 시험했을 경우에도 8.33x10^{-5}/s의 변형속도로 인장 시험했을 경우처럼 동적변형시효가 발생하는 구간에서 항복강도-온도 기울기가 변함을 알 수 있다.

변형속도와 유동응력 및 온도와의 관계는 Arrhenius식으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.[14]

$$= B\,\tau^{n}\exp(-Q/kT) \quad \text{- - - - - - - - - - - - - - -} \quad (2)$$

여기서 B는 상수, τ는 유동응력, n은 유동응력지수, Q는 활성화 에너지 상수, k는 Boltzmann 상수이고 T는 절대온도로 표시되는 변형온도이다. 상기 관계식을 이용하여 계산한 K4 피복관의 활성화 에너지는 583℃에서 207kJ/mole 이었다. 선행 연구자들이 보고한 Zr합금의 α-Zr상에서 산소의 확산 활성화 에너지는 92.5 – 220kJ/mole이다.[15] 따라서 K4 피복관의 동적변형시효 활성화 에너지는 선행 연구자들이 보고한 활성화 에너지 범위에 해당한다고 할 수 있다. 변형속도가 일정할 경우 시험온도가 상승하면 항복강도는 다음과 같은 관계로 감소하게 된

다. [15)]

$\sigma_T = \sigma_0 - m\sqrt{T}$ - - - - - - - - - - - - - - (3)

여기서 σ_T는 시험온도에서 항복강도, σ_0는 절대온도에서 항복강도, m은 기울기, T는 절대온도로 표시되는 시험온도를 나타낸다. 변형속도가 일정할 경우 상기 (3)식에서 기울기 m은 시험온도에 좌우된다. 그러므로 항복강도 감소에 대한 온도영향을 알아보기 위하여 온도-항복강도 그래프에서 m이 일정한 온도구역의 임의 항복강도에서 변형 활성화에너지를 측정해볼 필요가 있다. 그림4에서 m이 서로 다른 구역 즉, 동적 변형시효현상발생 온도구역과 이 구역 전.후 일정한 임의 항복강도 400MPa, 280MPa 및 200MPa에서 상기 (2)식에 따라 활성화 에너지를 구하면 각 항복강도에서 각각 160.3kJ/mole, 182.6kJ/mole 및 407.0kJ/mole이었다. 용질원자와 전위가 효과적으로 상호작용을 하는 동적 변형시효현상발생 온도 구역의 일정한 응력인 400MPa 및 280MPa에서 활성화 에너지는 비슷하나 이들 상호작용이 효과적이지 못한 고온부의 일정한 응력인 200MPa에서 활성화 에너지가 2배 정도 큼을 알 수 있다.

동적 변형시효로 인한 연성감소 현상은 온도변화에 따른 변형속도 민감도(strain rate sensitivity)의 변화로 쉽게 파악할 수 있다. 변형속도민감도는 온도증가와 함께 연성증가와 더불어 증가하나 연성이 감소할 경우 감소한다. 합금의 경우 변형속도 민감도는 동적 변형시효 온도범위에서 낮아지게 된다. 즉, 합금의 변형속도 민감도는 합금원소의 영향으로 온도증가와 함께 한결같이 증가하지 않고 넓은 온도범위에서 사실상 하락하여 동적 변형시효 첨단(peak)이 생기는 온도에서 최소가 된다[1,2,16)]. 동적 변형시효 온도범위에서 연성 변화의 온도의존성은 변형속도 민감도의 온도의존성과 같은 경향을 따른다. 변형속도 민감도는 다음과 같이 나타낼 수 있다[2)].

$$m_t = \frac{d(\ln\sigma)}{d(\ln\dot{\varepsilon})} = \frac{1}{\sigma^* + \sigma_D}(\sigma m^* + \sigma_D m_D) \text{ - - - - - - - - - - (4)}$$

m_t: 합금에서 관찰된 변형속도 민감도

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

m_D: 변형속도 민감도 에 대한 동적 변형시효의 기여

m^*는 동적 변형시효가 없을 경우 절대온도 증가에 대해 직선적으로 증가하는 경향이 있음으로 $m^* = \frac{d(\ln\sigma)}{d(\ln\dot{\varepsilon})} = \alpha T + \beta$ (α, β는 상수임)로 표시가 가능하다. 그림 5는 510℃에서 최종 열처리한 K4 피복관을 $1.67x10^{-2}$/s 및 $8.33x10^{-5}$/s의 변형속도로 각 실험온도에서 실험했을 때 항복강도 변화로부터 도출한 변형속도 민감도를 실험온도 변화에 따라 나타낸 것이다.

변형속도 민감도는 "$m^* = 6.84X10^{-5}T - 7.64X10^{-3}$"을 따라 실험온도에 비례하여 증가하나 340℃를 전후하여 연성 감소와 더불어 변형속도 민감도가 현저히 감소함으로 340℃를 전후한 온도범위에서 동적 변형시효가 발생함을 더욱 쉽게 알 수 있다.

탄성한계이후 necking까지 변형에서 진응력-진변형 곡선은 일반적으로 다음과 같이 Hollomon 실험식으로 나타낸다.

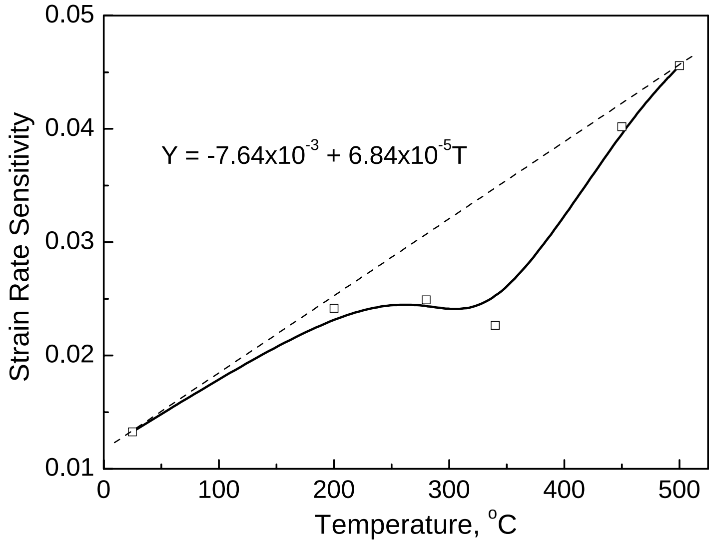


Fig. 5 Strain rate sensitivity of the tube specimens when they were deformed with strain rate $1.67x10^{-2}$/s and $8.33x10^{-5}$/s at different temperatures after being heat-treated finally at 510°C.

$\sigma = K \varepsilon^{n}$ - - - - - - - - - - - - - - - - (5)

σ : 진응력(true stress)

ε : 진변형(true strain)

n: 가공경화지수(strain hardening coefficient)

K: 재료상수 (진변형 = 1 일 때 진응력)

재료의 추가변형에 대한 저항능력은 가공경화지수(n)의 크기로 알 수 있다. 그러나 일정한 온도에서 n 값은 항복강도(τ) 및 변형속도($\dot{\varepsilon}$)에 대한 관계[$\ln(\tau_1/\tau_2) = n \ln(\dot{\varepsilon}_1/\dot{\varepsilon}_2)$]로부터 구할 수도 있다[14].

그림 6는 470℃, 510℃에서 최종 열처리한 K4 피복관에 대한 상온 인장시험 결과에 대한 Ln 응력-변형값과 온도변화에 따른 가공경화지수를 표시한 것이다. 상온 인장시험 결과를 나타낸 그림 6(a)는 응력-변형 지수값의 기울기 n은 510℃에서 최종 열처리한 시편의 경우 변형속도에 따라 큰 차이가 없다. 그리고 470℃에서 최종 열처리한 시편의 경우 변형이 증가함에 따라 기울기 n은 약간 낮아진다. 그림 6(b)는 510℃에서 최종 열처리한 시편의 경우 초기 전위밀도가 낮기 때문에 470℃에서 최종 열처리한 시편의 경우보다 가공경화 지수가 커서 탄성이 큼으로 추가변형 저항성도 클 것으로 생각된다. 특히, 그림 5에서와 같이 변형속도 민감도가 작은 310℃-370℃ 범위에서 n 값도 큼으로 이 온도범위에서 전위 이동성이 감소하여 동적변형시효 효과가 크다고 생각할 수도 있다.

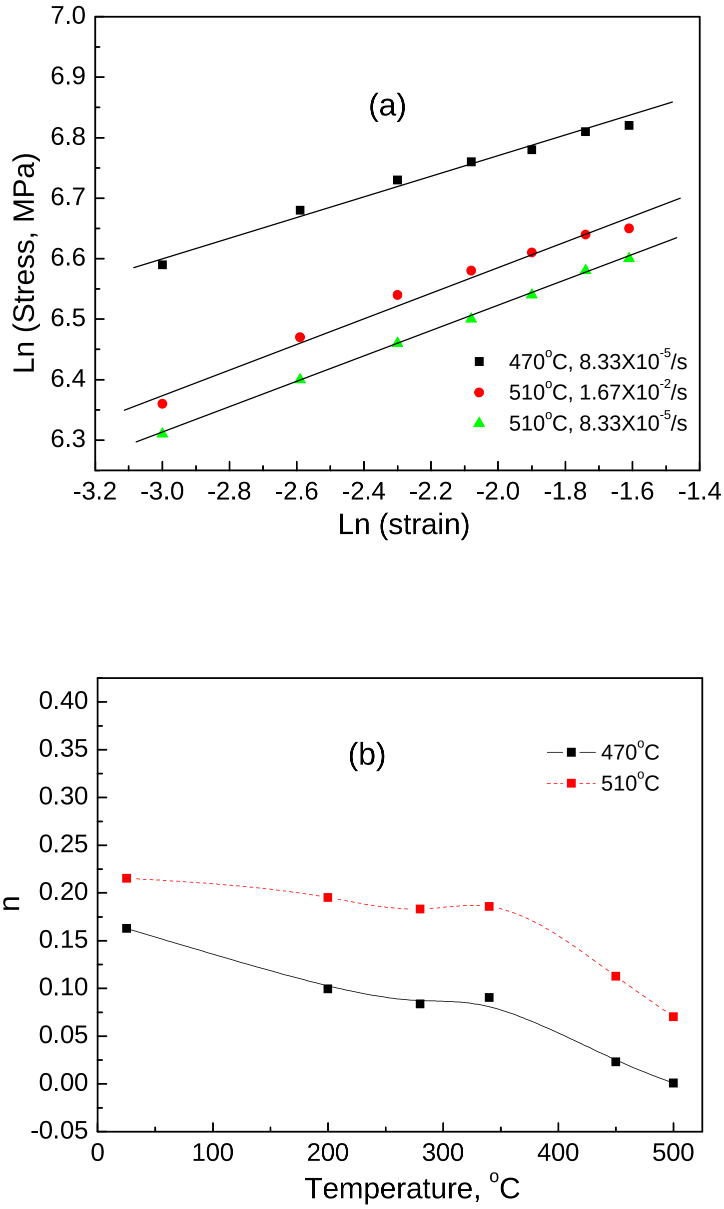


Fig. 6 Strain hardening of the tube specimens when they were heat-treated finally at 470°C and 510°C: (a) ln true stress(ó) versus ln true strain(å) at room temperature at different strain rates. (b) the change of strain hardening exponent (n) when the specimens were strained with $8.33x10^{-5}$/s at different temperatures

4. 결 론

470℃ 및 510℃에서 최종 열처리한 K4 피복관을 상온에서 500℃까지의 온도범위에서 $1.67x10^{-2}/s$ 및 $8.33x10^{-5}/s$의 변형속도로 각각 인장시험 하였을 K4 피복관은 다음과 같은 인장특성을 보였다.

(1) Zircaloy-4 피복관의 동적변형시효온도와 일치하게 200℃-500℃온도 구간에서 동적변형시효가 발생하였다. 특히, 동적변형시효 현상이 현저한 온도인 340℃를 전후하여 총연신율 및 변형속도 민감도가 낮았고 가공경화지수는 높았다. 510℃에서 보다 470℃에서 최종 열처리한 경우 강도-온도 그래프상 50℃정도 더 낮은 온도에서 동적변형시효가 시작되었다.

(2) 470℃에서 최종 열처리한 경우 시편의 경우 인장시편의 파단부와 어깨부간 산소농도 차이는 시험온도 상승과 더불어 40ppm에서 320ppm까지 증가하였다. 따라서 산소원자의 이동이 동적변형시효현상의 주된 원인중의 하나라고 생각된다.

(3) 510℃에서 최종 열처리한 경우 동적 변형시효 발생온도 이전의 일정한 응력 400MPa에서 변형 활성화 에너지는 160.3kJ/mole이었고 동적 변형시효 발생 온도 구간의 일정한 응력 280MPa에서 변형 활성화 에너지는 182.6kJ/mole이었다. 그러나 동적 변형시효 발생온도 이상의 일정한 응력 200MPa에서 변형 활성화 에너지는 407kJ/mole이었다. 따라서 상온에서 동적 변형시효 발생온도 구역까지의 온도에서 변형 활성화 에너지가 그 이상의 온도 구역에서 보다 작은 것은 산소원자와 전위의 상호작용 때문인 것으로 생각된다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. V. Ramachandran and R.E. Reed-Hill, Metallugical Trans. Vol.1 Aug. 1970-2105
2. Soon Kil Kim, Hyoung Seop Kim, sun Ig Hong, Chang Burn choi, Kyu Tae Kim, J. Kor. Inst. Met. & Mater. Vol. 37. No. 12(1999)
3. A.F. Armas, I. Alvarez-Armas and G. Moscato, Scripta Materialia Vol. 34, No. 2, pp 281-285, 1996
4. D. Lee, Metallurgical Transaction vol. 1, June 1970 – 1607
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. A.M. Garde, H.M. Chung, and T.F. Kassner, ANL-77-30, June 1977

8. Specification for the manufacturing of the TREX (Tube Reduced Extrusion) for KAERI Cladding Tubes Revision 1, 한국원자력연구소, 2001.8.01
9. Specification for the manufacturing of the KAERI cladding tubes, 한국원자력연구소, 2000.3.27
10. ASTM B811 - 97, Standard Specification for Wrought Zirconium Alloy Seamless tubes for Nuclear Reactor Fuel Cladding
11. ASTM E21 - 92, Standard Test Methods for Elevated Temperature Tension Tests of Metallic Materials
12. ASTM E8M - 00a, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials [Metric]
13. J.L. Derep, S. Ibrahim, R.rouby and G. Fantozzl, Acta Metallurgica Vol. 28 pp 607
14. A. Akhtar, Basal Slip in Zirconium, Acta Metallurgica, Vol. 21, January 1973
15. A.M. Hammad, S.M. El - Mashri and M.A. Nasr, J. Nucl. Mater. 186 (1992) 166 - 176
16. Lubahn, J.D., Trans AIME, 185 702 (1949)