2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr-2.5Nb 합금의 크립강도와 미세구조

Microstructure and Creep Strength of Zr-2.5Nb Alloys

서용찬, 김영석, 김성수, 주기남, 안상복

원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

Zr-2.5Nb **합금의 크립특성에 미치는 제조공정의 영향을 조사하고자**, 350℃-400℃, 120MPa **하에서 크립실험이 수행되었다**. Zr-2.5Nb **합금은** quadruple vacuum arc melting **에 의해** 4 **가지의 다른 제조공정에 의해 판재로 만들어졌다**. P2 **공정은** primary α-Zr **과 변태된** α'-Zr **으로 구성되어 있으며**, α'-Zr **내의 높은** Nb **고용함량에 때문에 높은 인장강도와 낮은 크립변형을 나타내었다**. **반면에** P3 **와** P4 **공정은 낮은 인장강도와 높은 크립변형을 나타내었다**. **이것은 조대한** β-Nb **석출물의 형성으로 기지내의** Nb **고용도가 감소하였기 때문이다**. P1 **공정은 길게 늘어진** α-Zr **와** β-Zr **으로 구성되었으며**, **높은 인장강도와 낮은 크립변형을 갖는 최적의 제조공정이다**.

Abstract

In order to investigate the effect of manufacturing processes on the creep behavior in the Zr-2.5Nb alloys, creep test was carried out at 350-400℃ and 120MPa. The Zr-2.5Nb alloys were made by quadruple vacuum arc melting and made into sheets with 4 different manufacturing processes. Process P2, yielding the microstructure of primary α-Zr grains and transformed α'-Zr, results in the higher strength and the low creep strain due to the higher amount of Nb contents dissloved in the α'-Zr grains. On the other hand, P3 and P4 processes lead to higher creep rate since the precipitation of a coarse β-Nb decreased Nb contents in the α-Zr grains. Process P1, yielding the microstructure of the elongated α-Zr grains and a fraction of β-Zr, was found to be the most optimized process for Zr-2.5Nb sheets with high strength and good creep resistance.

1. 서론

Cold worked Zr-2.5Nb 합금은 월성원자력발전로와 같은 가압 중수로형 발전로의 압력관 재료로 사용되고 있으며, 압력관은 핵연료 집합체 및 냉각재인 중수를 지지하는 부품으로, 1차 계통의 압력경계 부품 중 가장 핵심 부품이다. 그러나 CANDU 압력관은 delayed hydride cracking(DHC)에 의한 압력관의 파손 [1] 과 조사크립(*irradiation creep*) 및 조사성장(*irradiation growth*)에 의한 압력관의 변형문제 등이 가장 치명적인 문제점으로 보고되고 있다 [2]. 특히 25mm 의 설계허용치로 설계된 CANDU 압력관은 조사변형에 의해 년간 약 4 mm 의 길이가 늘어나, 30 년간의 설계수명을 다하지 못하고 교체되고 있는 실정이다.

최근 조사변형을 억제하기 위해 CANDU 압력관의 새로운 제조공정에 대한 연구가 시도되고 있다. 조사변형 등은 입자의 모양, 크기, 분포 및 집합도 등의 금속학적 요인에 의해 주로 영향을 받고, 이들은 제조공정에 따라 변화한다. Parker [3] 등은 제조공정의 변화에 따라 상이한 조사성장거동을 나타낸다고 보고하고 있다. 이것은 제조공정이 집합도, 전위밀도 및 입자모양 등의 미세구조를 바꿀 수 있기 때문이다. 즉 압출비를 낮추면 원주방향의 집합도를 감소시킬수 있고, 냉간가공과 열처리는 열간압연의 온도차이에서 발생하는 압력관의 길이방향에 따른 불균일한 미세구조를 제거할 수 있다 [4].

따라서 본 연구에서는 4 가지 상이한 제조공정에 의해 제조된 Zr-2.5Nb 합금의 부식성, 인장강도, DHCV, 크립강도와 같은 물성치를 종합적으로 평가하여 최적의 압력관 제조공정을 확립하고자, 현재의 논문에서는 여러 가지 물성치 중에서 미세조직이 크립강도 및 인장강도에 미치는 영향을 중점적으로 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

시편제조

250g 의 주괴는 quardruple vacuum arc metling 에 의해 제조하였다. 주괴는 입자미세화와 조성 균질화를 위해 1050℃ 에서 0.5 시간 열처리 후, 4 가지의 다른 제조공정에 의해 판재로 제작되었다 [5]. P1 공정은 CANDU 압력관의 제조공정을 모사한 것으로 압출 대신에 850℃ 에서 70% 고온압연 후 30% 냉간압연하였다. P2 공정은 P1 공정의 냉간압연 후 추가적으로 592℃ 에서 열처리와 냉간압연을 2 회 반복하고 다시 850℃ 에서 (α+β) 열처리 후 냉간압연을 하였다. P3 공정은 세가지 공정에 반해 monotectoid (Zr-Nb, 620±10℃) 이하의 570℃ 에서 열간압연 후 다시 592℃ 에서 열처리와 냉간압연을 2 회 반복하였다. P4 공정은 700℃ 에서 열간압연 후 680℃-592℃ 에서 열처리와 냉간가공을 3회 반복하였다. 최종적으로 4 가지 공정에 의해 제조된 판재는 잔류응력을 제거하기 위해 450℃ 에서 24 시간 동안 열처리되었다. 제조 후 합금의 화학분석결과는 표 1 에 나타내었다.

미세조직관찰

본 실험에 사용된 시편의 미세조직을 조사하고자 Simens 의 X-선 회절기와 Jeol 2000-FX-II 의 투과전자현미경을 이용하였다. X-선 회절시험은 30-50 범위에서 실시하였으며 투과전자현미경을 통한 분석은 최종시편을 #1500 까지 연마한 후 10%과염소산과 90%의 메탄올 혼합용액을 이용

하여 20V, -40℃ 조건하에서 전해연마를 행한 후 수행하였다.

석출물을 분석하기 위해 replica 방법이 사용되었다. 시편을 연마 후 70%의 그리세린과 20%의 불산, 10%의 질산 혼합액에서 에칭 후 200Å 정도의 두께로 카본을 코딩한다. 코팅면 위에 제라틴을 다시 코팅 후 시편으로부터 카본과 제라틴 층을 분리한 후 최종적으로 제라틴을 제거하여 카본층만 얻어 EDX로 분석하였다.

<u>인장실험과 크립실험</u>

인장실험은 0.25 mm/min. 의 cross head 속도로 300℃ 에서 수행되었으며, 이때 사용된 시편은 그림 1 과 같이 ASTM E8-93 규격에 준하여 게이지 길이 25mm 를 가진 판형 시편이었다. 크립시험은 Applied Test System 사의 크립시험기를 이용하여, 120MPa 의 일정하중과 400±1℃ 온도에서 크립변형량을 LVDT (Linear Variable Differential)로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

<u>미세조직</u>

그림 2 는 4 가지의 다른 제조공정에 의해 제조된 Zr-2.5Nb 합금의 미세조직을 나타낸다. P1 공정은 그림 2 (a) 에서와 같이 열간압연시의 심한 소성변형으로 α-Zr 이 압연방향으로 길게 늘어져 있으며, α-Zr 와 α-Zr 사이에 β-Zr 입자들이 길게 늘어져 있는 전형적인 CANDU 압력관의 미세조직을 나타낸다. α-Zr 내부에는 그림 3 과 같이 심한 소성변형으로 많은 <a> 전위들이 subcell 을 형성하고 있으며, <c> 전위들도 일부 관찰된다. β-Zr 은 carbon replica 방법으로 EDX 분석 결과, 표 2 와 같이 48.9at.%Nb 함유하고 있다. 일반적으로 열간압연온도는 α-Zr 와 β-Zr 의 부피분율과 조성을 결정하기 때문에, 800℃ 에서 압출하는 CANDU 압력관에서 β-Zr 은 약 20%Nb 을 함유하고 있다 [6, 7]. 그러나 P1 공정에서는 Nb 함량이 2 배 정도로 높게 측정되었지만, 그림 5 의 X-ray 회절실험결과는 2θ=35.79 에서 (110) 의 회절피이크가 관찰되므로 준안정상의 β-Zr 임을 확인할 수 있다.

P2 공정은 최종 냉간가공에 앞서 (α+β) 의 이상영역에서 급랭 열처리로, 그림 2 (b) 에서와 같이 등축정의 결정립자가 큰 primary α-Zr 와 미세한 판상의 변태된 α'-Zr 으로 구성되어 있어, P1 공정과는 완전히 다른 미세조직을 보여준다. β-Nb 은 primary α-Zr 입자내에서는 관찰되지 않았지만, 그림 4 (f) 과 같이 변태된 α'-Zr 입자들의 경계에만 주로 조그만 알갱이들의 띠 같이 석출하였다. 이들의 정량적인 분석은 표 2 에서와 같이 Zr-61.8at.%Nb 이다. P2 공정의 β-Nb 입자는 P1 공정의 β-Zr 보다 Nb 함량이 약간 증가하였으나, 그림 5 에서 회절피이크는 관찰되지 않았다.

P3 공정은 그림 2 (c) 에서와 같이 α-Zr 입자가 심하게 변형된 미세조직을 갖고 있다. 왜냐하면 열처리 온도가 monotectoid 온도(620℃) 이상으로 증가된 적이 없기 때문이다. 반면에 P4 공정은 그림 2 (d) 에서와 같이 변형된 결정립이 재결정되면서 재결정입자의 내부에도 석출물이 잔류하였고, 재결정이 되지 않은 결정입내에는 많은 수의 전위 및 석출물이 존재하였다. 다시 말해 부분 재결정이 일어났다. 이것은 Fe 첨가로 그 만큼 재결정 속도가 빠르게 진전되었기 때문이다.

P3 공정의 β-Nb 은 표 2 에 나타낸 바와 같이 P1 과 P2 의 β-Zr 이나 β-Nb 에 비해 조대

하였으며, 이들의 조성분석을 위해 EDX 분석결과, 석출물은 Zr-81.8at.%Nb 이었으며, 그림 5 의 X-ray 회절실험결과와도 일치하였다.

기계적성질

그림 6 은 4 가지 다른 제조공정에 의해 제조된 판재의 300℃ 에서의 인장강도 및 변형량을 나타낸다. P1 과 P2 공정은 300℃ 에서 높은 인장강도를 갖고 있는 반면에, P3 와 P4 공정은 높은 연신률을 나타낸다. 이것은 그림 2 의 미세조직으로부터 P3 와 P4 공정은 열처리와 냉간압연의 반복으로 많은 부피의 재결정조직을 갖고 있는 반면에 P1 과 P2 공정은 열간압연시 형성된 조직이 변화되지 않고 용질이 과포화되었기 때문이다. 특히 P2 공정은 α+β 영역에서 급냉으로 형성된 α'-Zr 때문에 인장강도가 P1 보다 높게 측정되었다.

그림 7 는 4 가지 다른 제조공정에 의해 제조된 판재의 350℃-400℃ 에서의 크립변형량을 나타낸다. P1 공정이 가장 크립변형량이 작았으며, P3 와 P4 공정이 가장 큰 크립변형을 나타낸다. 이것은 표 2 에서와 같이 Zr-2.5Nb 합금에서 4 가지 공정의 석출물은 주로 β-Zr 이나 β-Nb 이기 때문에, 기지내의 용질의 고용도 변화는 주로 Nb 에 의해 결정되기 때문이다. 즉, Nb 는 제조공정의 변화에 따라 석출물 형태로 기지를 빠져나가므로, Nb 고용도는 P1-P2-P4-P3 순으로 감소한다. Perovic [8] 은 CANDU Zr-2.5Nb 압력관에서 β-Nb 의 Nb 함량이 46.7% 일 경우 기지의 Nb 고용도는 약 0.6%Nb 라고 보고하고 있다. 따라서 기지의 Nb 고용도 관점에서 크립저항성은 P3-P4-P2-P1 순으로 증가하기 때문에 실험적 결과와도 잘 일치한다. 단지 P2 공정에서 석출물의 Nb 함량이 P1 공정에 비해 높지만, 이것은 P2 공정의 석출물은 국부적으로 α'-Zr 내의 입계에만 국부적으로 분포하기 때문이다.

4. 결론

4 가지의 다른 제조공정에 의해 제조된 Zr-2.5Nb 합금에서 제조공정에 따른 크립과 인장특성은 다음과 같다.

1) P1 공정은 높은 인장응력과 낮은 크립변형을 갖는 최적의 제조공정을 나타낸다. 이것은 기지내의 Nb 고용도가 높기 때문이며, 반면에 기지내의 낮은 Nb 고용도를 갖는 P3 와 P4 공정은 낮은 인장강도와 높은 크립변형을 나타낸다.
2) P3 와 P4 공정에 의해 형성된 조대한 석출물은 β-Nb 평형상이다. 또한 P1-P2-P4-P3 순으로 β-상에 고용된 Nb 는 증가한다.

감사의 글
본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 사업 중 중수로압력관 과제에서 수행되었습니다.

참고문헌

[1] S. Sagat, C. E. Coleman, M.Griffiths and B. J. S. Wilkins, *"The effect of fluence and irradiation temperature on delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb"*, ASTM STP 1245 (1994) pp.35-61.

[2] N. Christodoulou, A. R. Causey, R. A. Holt, C. N. Tome, N. Badie, R. J. Klassen, R. Sauve and C. H. Woo, *"Modeling in-reactor deformation of Zr-2.5Nb pressure tube in CANDU power reactors"*, , ASTM STP 1295 (1996) pp.518-537.

[3] J. D. Parker, V. Perovic, M. Leger and R. G. Fleck, Zirconium in the Nuclear Industry, 7th Internation Symposium, STP 939, ASTM, Philadelphia, 1985, pp. 86-100.

[4] D. Srivastava, G. K. Dey and S. Banerjee, *"Evolution of microstructure during fabrication of Zr-2.5Nb alloy pressure tubes"*, Metall. and Mater. Trans., 26A (1995) pp. 2707-2718.

[5] Y. S. Kim, *“Characteristics of Nb containing Zr alloys with a variable of manufacturing process”*, Transactions of the 15th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology (SmiRT-15), Seoul, Korea, August.15-20, 1999.

[6] O. N. Derek, M-B Xianying and D. W. Brian, *"Microstructure of Zr-2.5Nb alloy pressure tubing"*, Zirconium in the Nuclear Industry, 9th Internation Symposium, STP 1132, ASTM, Philadelphia, 1991, pp.156-176.

[7] Y. S. Kim, *"The characterization of Zr-2.5Nb pressure tube"*, KAERI/TR-1137/98.

[8] V. Perovic, A. Perovic, G. C. Weatherly, L. M. Brown, G. R. Purdy, R. G. Fleck and R. A. Holt, *"Microstructure and microchemical studies of Zr-2.5Nb pressure tube alloy"*, J. Nucl. Mater., 205 (1993) pp.251-257.

Table 1. Analyzed chemical composition of Zr-2.5Nb alloys

Element	Zr	Nb	O
Zr-2.5Nb	bal.	2.5-2.6	1240-1490

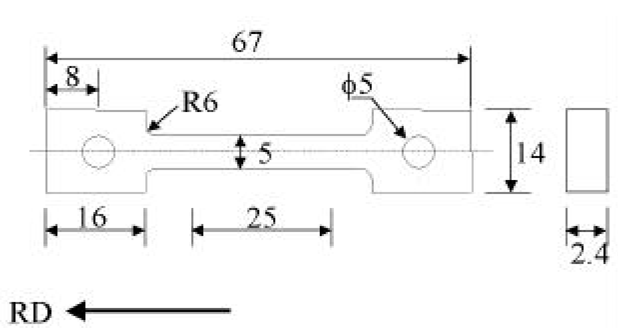

Fig. 1. Dimension of tensile and creep test specimen.

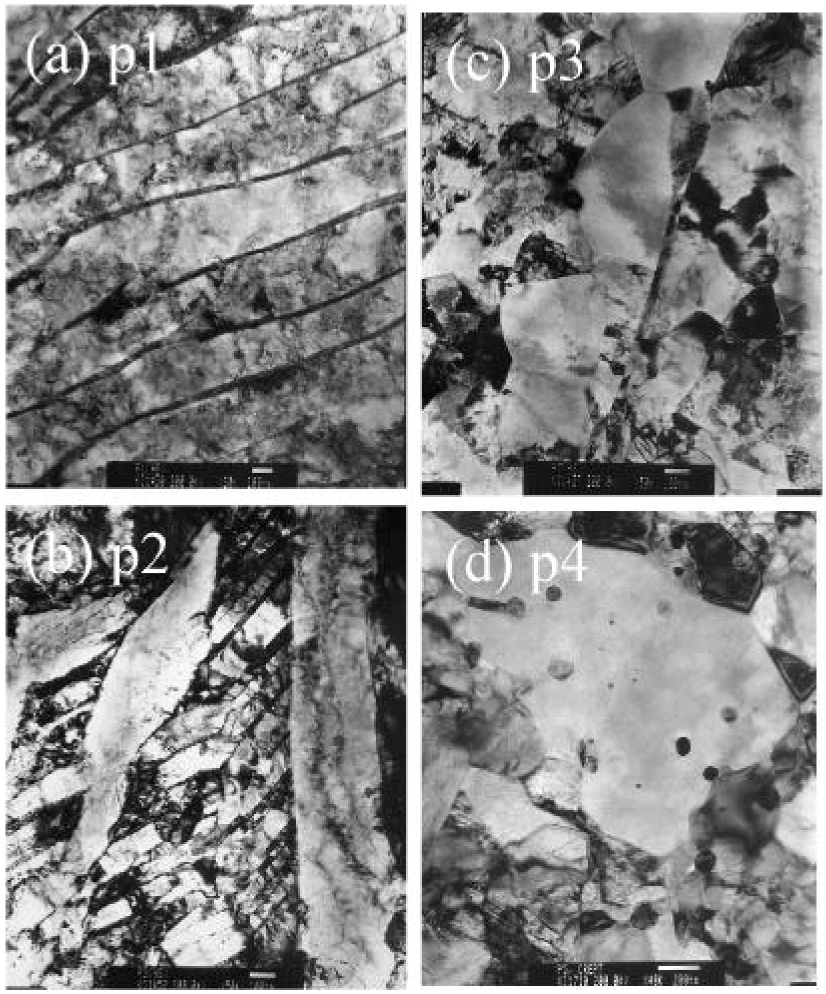

Fig. 2. TEM microstructures of Zr-2.5Nb alloys made by 4 different manufacturing processes.

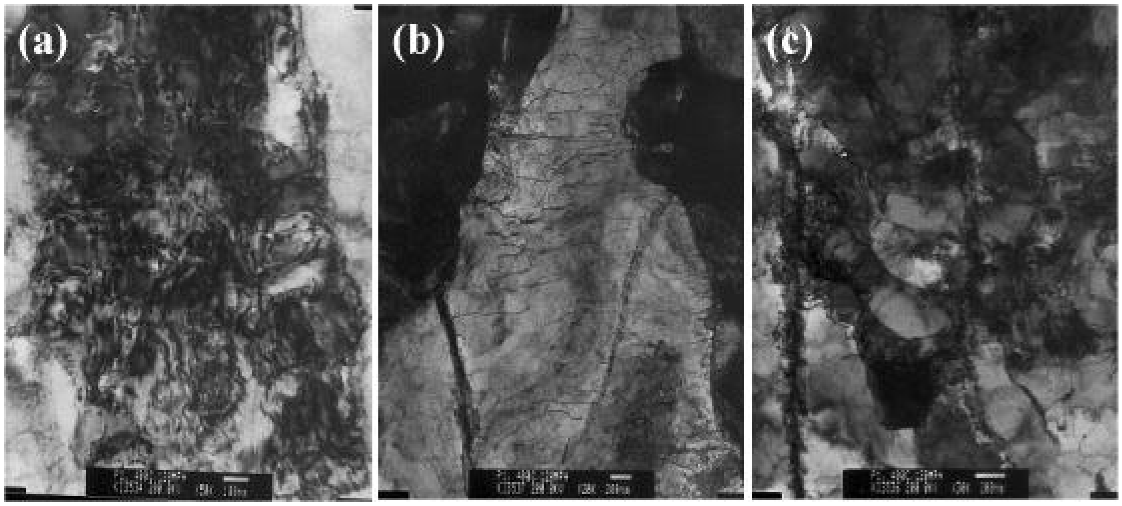

Fig. 3. TEM microstructures of Zr-2.5Nb alloys made by P1 process; (a) <a> type dislocation, (b) <c> type dislocation, (c) subcell structure.

Table 2. Texture coefficient and microchemical composition of β-phase measured by replica method in as-received Zr-2.5Nb alloys.

Processes	Precipitate size (μm)	Composition (Nbat.%)		Kearns Number		
		Replica	D.P	f_N	f_R	f_T
P1	0.01 0.04	48.9	44.8*	0.33	0.24	0.42
P2	<0.02	61.8	64.5*	0.49	0.16	0.35
P3	0.05 0.1	81.8	-1	0.63	0.07	0.30
P4	0.04 0.1	80.8	-	0.66	0.08	0.26

* In order to determine the Nb composition of β-Zr, the lattice constant of β-Zr calculated from diffraction pattern taken from Fig. 4 (b) and (e). Then β-Nb content was determined from the following equation, $a_\beta = 3.5872 - 0.00285 \times$ [at.%Nb].

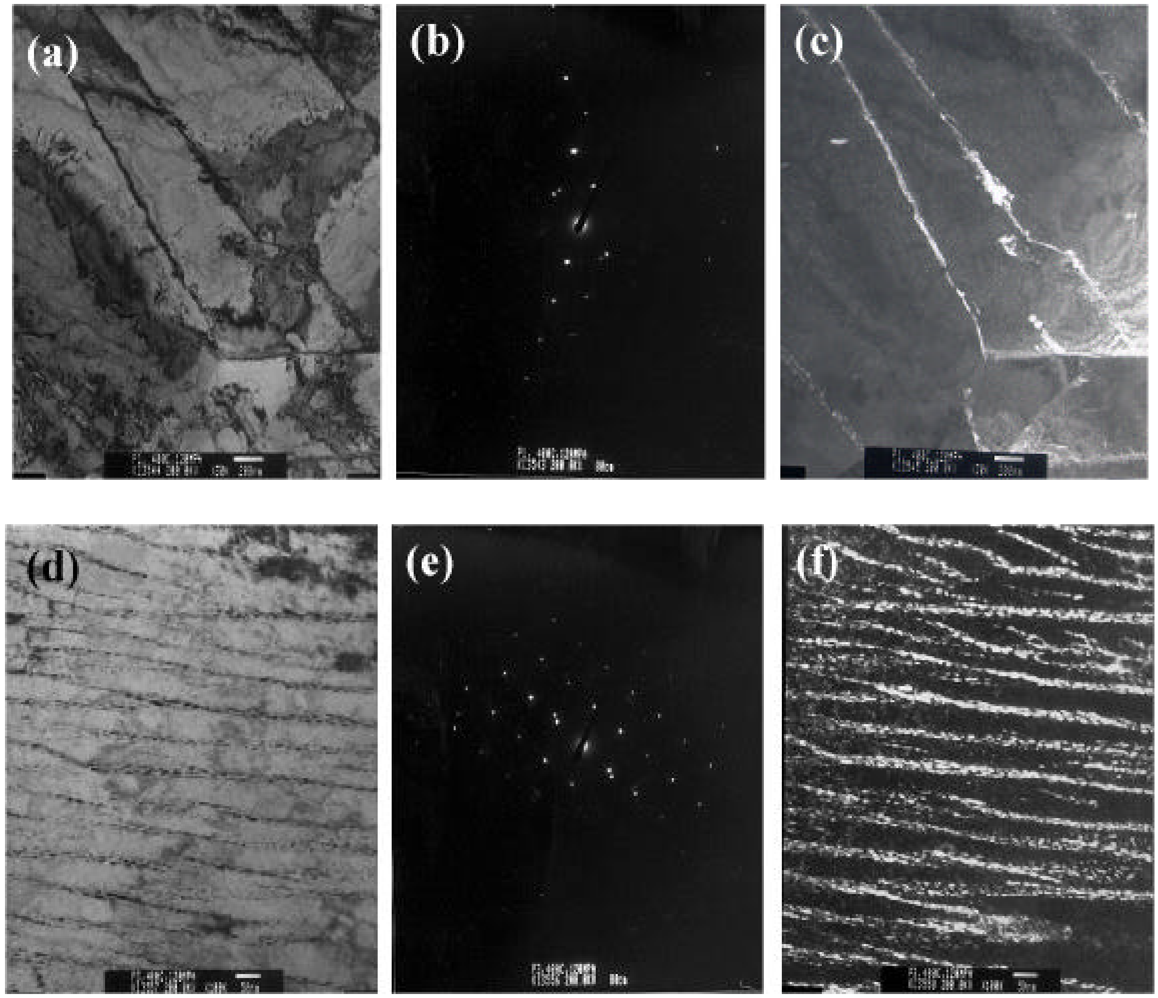

Fig. 4. TEM microstructures of Zr-2.5Nb alloys made by (a)-(c) P1 process and (d)-(f) P2 process.

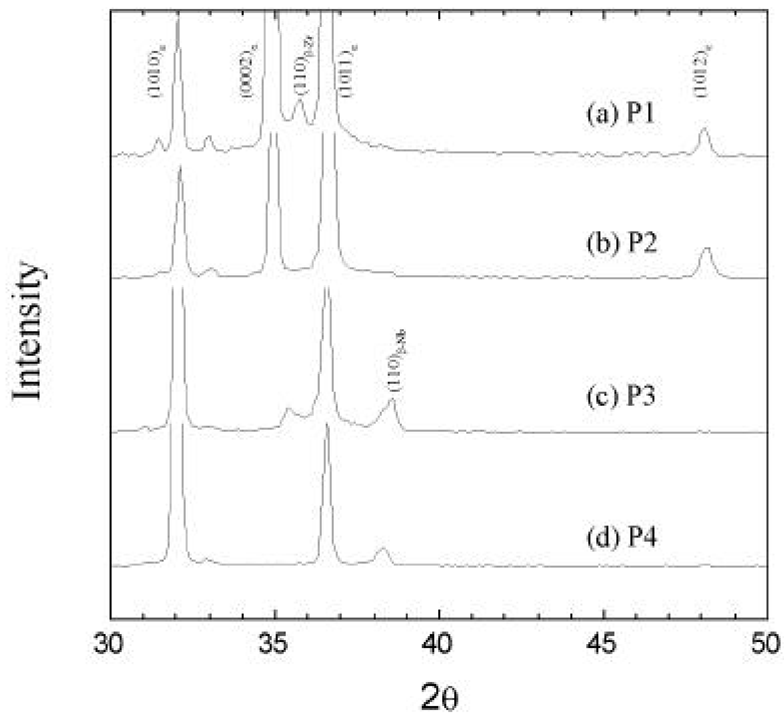

Fig. 5. XRD patterns of as-received Zr-2.5Nb alloys in the rolling normal plane.

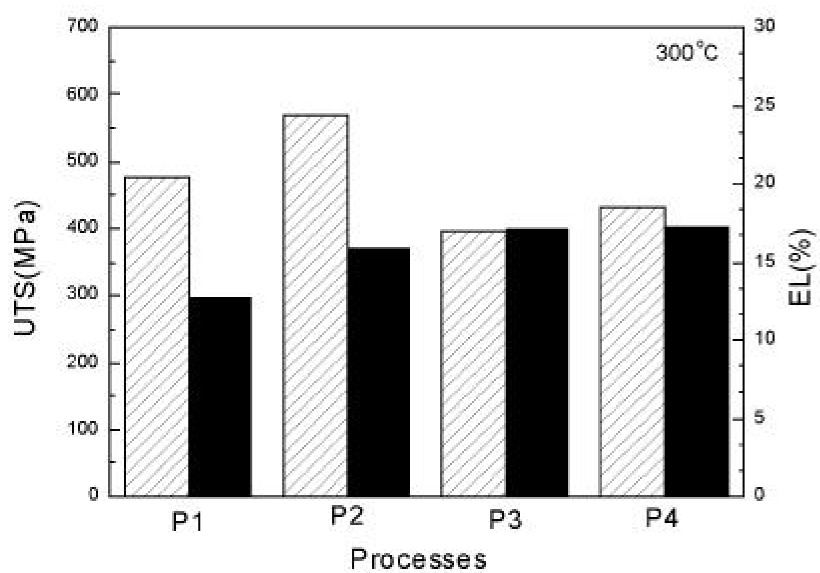

Fig. 6. Tensile properties of Zr-2.5Nb sheets with manufacturing processes at 300℃.

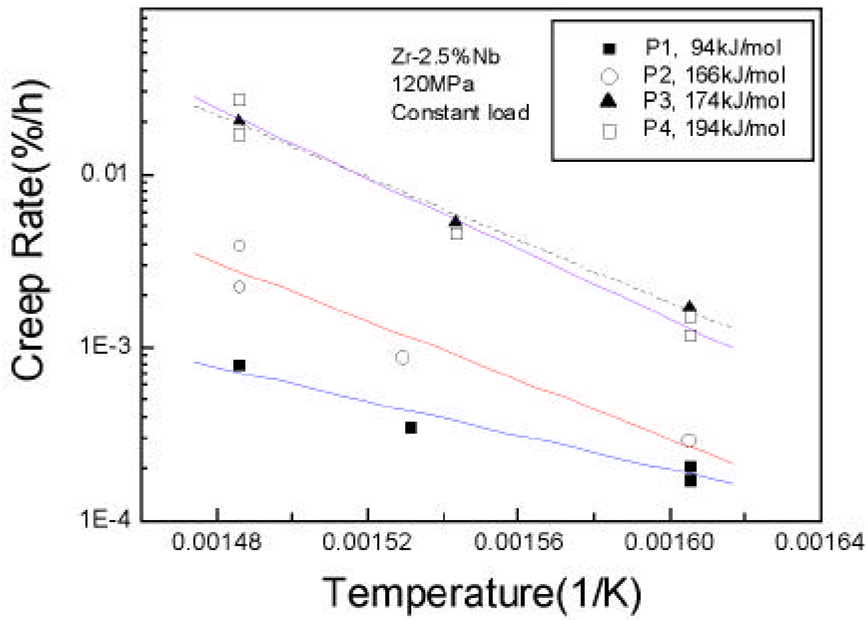

Fig. 7. Temperature dependence of creep of Zr-2.5Nb alloys in the load of 120MPa.

<논문발표신청서>

접수번호 :　　**접수일자** : 2000. 3. 31　**논문발표** : **가**(　) **불가** (　)not new　(　)out of scope
(　) not clear (　)inadequate format

저자	**서용찬, 김영석, 김성수, 주기남, 안상복**				**희망분야**	1**순위** : 5.2 2**순위** : 5.3
논문제목	(**총페이지수** : 10) Zr-2.5Nb **합금의 미세구조와 크립강도**					
연락처	**주 소**	(**우편번호** 305-353) **대전광역시 유성구 덕진동** 150				
	사전등록자명	**서용찬**	**전화**	(042) 868-2061	FAX	(042) 868-8346

접수번호 :　　**접수일자** : 2000. 3. 31　**논문발표** : **가**(　) **불가** (　)not new　(　)out of scope
(　) not clear (　)inadequate format

저자	**서용찬, 김영석, 김성수, 주기남, 안상복**				**희망분야**	1**순위** : 5.2 2**순위** : 5.3
논문제목	(**총페이지수** : 10) Zr-2.5Nb **합금의 미세구조와 크립강도**					
연락처	**주 소**	(**우편번호** 305-353) **대전광역시 유성구 덕진동** 150				
	사전등록자명	**서용찬**	**전화**	(042) 868-2061	FAX	(042) 868-8346

접수번호 :　　**접수일자** : 2000. 3. 31

저자	**서용찬, 김영석, 김성수, 주기남, 안상복**				**희망분야**	1**순위** : 5.2 2**순위** : 5.3
논문제목	(**총페이지수** : 10) Zr-2.5Nb **합금의 미세구조와 크립강도**					
연락처	**주 소**	(**우편번호** 305-353) **대전광역시 유성구 덕진동** 150				
	사전등록자명	**서용찬**	**전화**	(042) 868-2061	FAX	(042) 868-8346