

Zr-2.5%Nb 합금의 온도에 따른 변형 거동

Deformation behavior with temperature variation in Zr-2.5%Nb alloy

김성수, 주기남, 권상철, 김영석
한국원자력연구소

요 약

Zr-2.5 % Nb 합금 압력관을 약 10%정도 압연한 후 여러 방향으로 가공하여 인장 시험편에서의 집합조직을 변화시킨 후 인장 시험하고 이 시험편에 대한 역극점도를 측정함으로써 시험 온도에 따른 변형 기구를 확인하였다. (0002) pole이 인장 방향에 집중되어 있는 횡 방향에서 330℃까지는 (1012) 쌍정 변형만이 발생하고 약 350℃ 부근에서는 <a+c> slip이 작용하는 것으로 나타났다. (0002) pole이 인장 방향과 약 30° 정도 떨어져 있는 30° 회전 시편에서는 (1012) 및 (1121) 쌍정 변형이 작용하고 45° 회전시킨 시편에서는 (1121) 쌍정 변형이 일어나는 것으로 확인되었다. 한편 압력관의 길이 방향 시편에서는 쌍정 변형이 일어나지 않는 것으로 나타났다. 350℃에서 나타나는 변형 기구의 변화는 이 온도 부근에서 나타나는 항복 강도의 감소 둔화 현상과 관련된 것으로 보인다. 이 강화 효과는 <a+c> slip 기구의 작용에 따른 전위의 교차 가능성의 증가와 전위 교차에 따른 jog의 형성과 관련되는 것으로 보인다. 이 결과는 Zr-합금에서 350-400℃에서 나타나는 강화 및 활성화 부피의 증가 현상을 설명하는 단서를 제공할 것으로 보인다.

Abstract

Deformation mechanisms with temperature variation in Zr-2.5%Nb alloy has been examined by tensile testing at various temperature and inverse pole figure measurement using differently textured tensile specimens machined by different angle from about 10% cold rolled and flattened CANDU pressure tube. It is appeared that only (1012) twinning system occurred up to 330℃ and above 400℃ and <a+c> slip operated around 350℃ in the transverse specimen in which (0002) poles are concentrated in the tensile direction. It is confirmed also that (1012) and (1121) twinning system operated in 30° tilted specimen and only (1121) twinning system operated in 45° tilted one in which (0002) poles are declined by 30° and 45° from the tensile direction, respectively. However, there was no detectable twinning operation in longitudinal specimen up to 550℃. The occurrence of <a+c> slip near 350℃ seems to be related to strengthening phenomenon around 350℃ in Zr-base alloys, because the additional operation 12 <a+c> slip system increase the possibility of dislocation intersection and enhance the formation of dislocation jogs. This observation may provide the proper explanation for strengthening and increase in activation volume appearing in 350-400℃ in Zr-base alloy.

1. 서론

원자로 재료로 사용되고 있는 Zr 합금은 주로 HCP 결정 구조의 α -Zr으로 구성되어 있으며, Zr 합금 부품들은 성형 과정에서 집합조직이 형성된다. 월성형 원자로의 Zr-2.5% Nb 압력관은 원주 방향으로 $\langle c \rangle$ 축이 집중된 집합조직을 가지고 있으며, 원주 방향의 항복 강도가 $\langle a \rangle$ 축이 집중되어 있는 길이 방향의 항복 강도보다 높다[1]. 또한 압력관 재료의 항복 강도는 설계 근거 자료로 중요할 뿐만 아니라 균열 선단의 소성역 형성 및 재료내에서 수소의 확산에 영향을 미쳐 수소 지연 파괴(DHC) 균열 전파 속도를 변화시키는 것으로 알려져 있다[2, 3].

한편 슬립 및 쌍정의 작용은 Zr 합금의 집합조직의 형성을 설명하거나 변형에 따른 집합조직을 예측하는데 중요하지만 여러 Zr-합금에서는 이들 변형 기구가 언제 어떻게 작용하는지 깊이 연구되어 있지 않으며, 특히 온도의 변화에 따른 변형 기구의 작용에 대한 이해가 부족한 상태이다.

본 연구에서는 인장 시험편을 여러 가지 각도로 제작하여 인장 응력의 축에 대하여 재료의 집합조직을 변화시킴으로써 집합조직이 변화된 인장 시험편을 만들고 항복 강도에 미치는 온도 및 집합조직의 영향을 조사하였다. 시험이 끝난 인장 시험편을 사용하여 역극점도를 측정함으로써 인장 변형 중 작용하는 변형 기구를 확인하였으며 기저면 성분의 변화를 관찰함으로써 약 350°C 부근에서 $\langle a+c \rangle$ slip 이 작용함을 확인하였다.

2. 실험

실험에 사용한 Zr-2.5% Nb 압력관은 캐나다의 Nu-Tech precision사에서 제조하여 공급한 것으로, 압력관의 제조에 사용된 billet의 화학 조성은 table 1에 보였다.

인장 시험편은 인장 축이 원주 방향으로부터 0°, 30°, 45°, 90° (L) 회전된 방향으로 변화되도록 가공되었다. 인장 시험에 사용한 시험편은 gage length 10 mm, 직경 2.5 mm 정도의 thread type 시험편과 gage length 25 mm, 단면적 4x4 mm 정도의 pin type 시험편이며, 이중 pin type 시험편은 시험 후 절단되어 집합조직의 분석에도 사용되었다.

인장 시험은 $5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 의 초기 변형률로 실시하였으며, 항복 강도는 0.2% offset 값을 사용하였다. 집합조직을 측정하기 위하여 작게 절단된 인장 시험편들은 동일 방향으로 배치하여 X-선 회절을 일으킬 수 있도록 하였으며, 연마 후 표면 층의 변형 층을 제거하기 위하여 HF-8v% + HNO₃-45v% + H₂O 용액으로 30초 정도 chemical etching 하였다.

집합조직은 Cu K α radiation으로부터 측정된 자료와 Zr 합금 분말로부터 구한 random 값을 사용하여 inverse pole figure를 작성하여 측정하였으며, 이로부터 기저면 성분 (basal pole component, F)은 식 (1)에 따라 계산되었다[4].

$$F_i = \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^n V \alpha \cos^2 \alpha \quad (1)$$

여기서 F_i 는 L, T, N 방향과 같은 관심의 대상이 되는 방향에서의 기저면 성분

α 는 L, T, N 방향과 같은 방향으로부터 기울어진 각도

$V \alpha$ 는 L, T, N 방향으로부터 각도 α 만큼 기울어진 결정립의 부피이다.

3. 결과

압력관의 집합조직은 Fig. 1에 보인 바와 같으며, as-received 압력관의 집합조직은 기저면(0002)이 압력관의 원주 방향에, (1010) 면은 길이 방향에, (1120) 면은 직경 방향으로 집중되어 있다. 각 방향에 대한 기저면 성분은 $F_R=0.27$, $F_T=0.67$, $F_L=0.06$ 으로 나타났다. 원주 방향으로부터 30° 기울어진 시험편의 경우 (1013), (1124) 면이, 45° 기울어진 시험편의 경우 (1012) (2023), (1122) 면이, 60° 기울어진 경우 (1011) 면이 집중되어 있다. 기저면 성분은 30° 기울어진 경우 $F=0.42$, 45° 기울어진 경우 $F=0.30$ 으로 측정되었다.

두 가지 type의 원주 방향 및 길이 방향 시편에서 온도에 따른 항복 및 인장 강도의 변화를 Fig. 2 및 3에 각각 비교하여 나타내었다. 모든 시편에서 온도의 증가에 따라 항복 및 인장 강도가 공통적으로 감소하였으며, F의 증가에 따라 항복 강도는 증가하였다. Thread type 원주 방향 시편에서의 항복 강도는 pin type 시편에서의 결과보다 높게 나타났다.

온도의 증가에 따른 항복 강도의 감소 경향은 일정하지 않으며, 특히 원주 방향에서는 약 350°C 까지 항복 강도가 서서히 감소하다가 그 이상의 온도에서 급격히 감소하였다. 인장 강도 역시 온도의 증가에 따라 감소하지만 항복 강도의 크기와 반드시 비례하지는 않는 것으로 나타났으며, 이것은 가공 경화의 정도와 관련되어 있기 때문인 것으로 보인다. 원주 방향에서는 상온에서 항복 및 인장 강도의 차이가 거의 없다가 온도의 증가에 따라 약간 증가하는 것으로 나타난 반면 길이 방향에서는 온도의 증가에 따라 차이가 서서히 감소하는 것으로 나타났다.

인장 시험한 시편에서 결정립의 분포를 조사하기 위하여 여러 온도에서 인장 시험한 시편에 대한 역극점도를 측정된 결과를 Fig. 4에 보였다. (0002) pole이 인장 방향에 집중되어 있는 횡 방향에서 330°C까지는 (1012) 쌍정 변형만이 발생하고 350°C 정도에서는 <a+c> slip이 작용하는 것으로 나타났다. 그림에는 나타나지 않았지만 (0002) pole이 인장 방향과 약 30° 정도 떨어져 있는 30° 회전 시편에서는 (1012) 및 (1121) 쌍정 변형이 일어나고, 45° 회전시킨 시편에서는 (1121) 쌍정 변형이 일어나는 것으로 확인되었다. 그러나 압력관의 길이 방향 시편에서는 쌍정 변형이 일어나지 않는 것으로 나타났다.

역극점도로부터 계산한 기저면 성분은 Fig. 5에 보인 바와 같으며, 350°C에서는 기저면 성분의 변화가 나타나지 않았다. 이 현상은 350°C 부근에서 강도의 감소가 둔화되는 현상과 밀접한 관계를 갖는 것으로 보인다.

X-ray line broadening을 사용하여 측정된 인장 시험 온도에 따른 <a> 및 <a+c> type 전위 밀도는 Fig. 6에 보인 바와 같다. 시험 온도의 증가에 따라 전위밀도는 감소하며 약 350°C에서는 오히려 전위밀도가 증가하였다. 이 온도 구간은 온도에 따른 강도의 감소가 둔화되는 온도와 거의 일치하는 온도 구간이다.

4. 논의

4.1. 변형 기구와 집합조직

Fig. 6에 보인 바와 같이 원주 방향 시편의 경우 상온에서는 슬립과 쌍정이 동시에 발생하거나 쌍정이 우선적으로 발생하는 반면, 약 330°C의 경우에는 <a+c> 슬립이 우선적으로 발생하는 것으로 보인다. 또한 30° 및 45° tilted 시편의 경우 상온에서 시험된 경우 집합조직의 변화가 현저하게 나타났으며 이 결과는 (1121) 및 (1012) 쌍정 계의 작용 및 쌍정에 뒤이은 슬립의 작용으로 적절히 설명할 수 있다. 반면, 길이 방향의 시편에서는 집합조직의 변화가 관찰되지 않았다.

Tenckhoff[5]는 슬립이 작용하면 결정의 방위가 서서히 회전하며 결정 방위의 회전도 크지 않은 반면 쌍정의 발생 시에는 결정 방위의 회전이 크고 변형량은 작으며, 변형량이 불과 0.5% 정도인 경우에도 쌍정은 발생하는 것으로 보고한 바 있어 인장 곡선의 관찰 결과 및 위에서의 설명은 매우 타당한 것으로 보인다.

Fig. 4 e) 및 f)에 보인 330 및 350°C 부근에서 시험된 시편의 집합조직은 작은 온도차이지만 상당한 변화를 일으키는 것으로 나타나 이 온도 부근에서 변형 기구의 변화가 나타나는 것으로 생각되며 이와 관련하여 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

고온 및 remote 시험에서의 편리성 때문에 가장 먼저 고려되는 pin type 시험편을 사용할 때는 grip 및 pin 등의 변형에 의해서 인장 곡선의 왜곡이 나타날 수 있다. 특히 압력관 재료의 원주 방향 시편에서는 상온에서 이 효과가 매우 현저하게 나타나는데, Fig. 2 및 3에서 보면 시편 type에 따라, pin type 시편의 경우 extensometer의 적용 여부에 따라 차이가 현저하게 나타나는 것을 알 수 있다. 반면 thread type 시편의 경우에는 extensometer를 사용하여 얻은 인장 곡선과 거의 유사하다.

항복 강도와 인장 강도의 차이가 작은 경우 extensometer를 사용하지 않는다면 pin type 시편에서는 항복 강도가 낮게 측정될 수 있다는 것을 의미하며, 이것은 안전성의 평가 파괴 해석에 사용되는 항복 강도의 오차가 커질 수 있음을 의미하는 것으로 주의가 필요할 것이다.

4.2. <a+c> slip의 작용과 강화 효과

Zr에서 <a> type 전위의 Burgers 벡터는 {1010}에서 $1/3[1120]$ 으로 알려져 있으나 문헌에 따라서는 {0001} 면이 슬립 면이라고 보고되기도 한다. 또한 <a+c> type 전위는 {1010}, {1011}, {1121}, {1122}에서 $1/3[1123]$ 의 12개가 존재하는 것으로 보고되어 있다.

인장 변형의 온도가 300-400℃에서 나타나는 항복 강도의 감소 둔화 현상은 dynamic strain aging (DSA)의한 것이라는 해석도 있으나, 홍순익 등[6]의 실험과 해석에 따르면 이 영역에서 나타나는 활성화 부피는 전위의 교차나 조그의 비보존 운동(non-conservative motion of jog)에 해당하는 $200-300b^3$ 으로 보고되었으며, Zircaloy에서 나타나는 강도의 감소 둔화 현상은 조그의 비보존 운동에 의한 것이라고 해석한 바 있다. 그러나 왜 이 온도 구간에서 전위의 교차에 의한 조그가 발생하고 조그의 비보존 운동이 일어나야만 하는 지에 대해서는 설명하지 않았었다.

한편, Zr-2.5%Nb 합금에서 나타나는 항복 강도 감소 둔화 현상의 활성화 부피는 측정되지 않았지만 Zircaloy의 경우와 유사할 것으로 보이며, 이 현상은 CANDU 압력관의 길이 방향에서 잘 나타났다. 압력관의 횡 방향에서는 변형 중 나타나는 쌍정 변형 때문에 항복 강도의 감소 둔화 현상이 현저히 관찰되지 않았으나 350℃에서 변형된 시편의 경우 인장 변형 후에 거의 집합조적이 변화하지 않아 변형 중 쌍정 변형이 일어나지 않았음을 알 수 있었으며, [0002] 방향으로의 변형이 일어날 수 있다는 것은 <a+c> type 전위의 작용이 있었음을 추측하는 것이 타당하다 (Fig. 4 f)).

일반적으로 예측되는 <a> type 전위의 슬립만 일어나는 경우보다는 12개의 <a+c> type 전위의 추가적인 작용은 [0002] 방향으로의 변형을 일으킬 수 있을 뿐만 아니라 <a>와 <a+c> type 및 <a+c> type 전위간의 교차 가능성은 $((6+12)P^2+12P^2)/6P^2$ 만큼 증가할 것이며, 이로 인한 조그의 발생은 쉽게 예측할 수 있다.

칼날 전위의 교차에 의해 형성되는 조그는 나선 전위의 성분을 가지며 이것은 칼날 전위의 움직임에 따라 쉽게 움직일 수 있다는 것은 잘 알려진 사실이다. 그 반면 소성 변형의 대부분을 담당하는 나선 전위의 교차에 의하여 형성되는 조그는 칼날 전위의 성분을 가지며 이 조그는 나선 전위의 움직임에 따라 움직일 수 없다. 따라서 전위를 따라 이 조그가 움직이기 위해서는 조그의 비보존 운동을 수반하며, 나선 전위가 움직이는데는 추가적인 응력이 필요하고 이것이 항복 강도의 감소를 완화시키는 것으로 보인다.

즉, 300-400℃에서 Zr 합금을 변형시킬 때 나타나는 항복 강도의 감소 둔화 현상은 <a+c> type 전위 작동에 따른 <a>과 <a+c> type 사이의 교차 및 <a+c> type 전위간의 교차 현상 증가와 교차에 의한 조그의 발생과 이들 조그의 비보존 운동에 의해 나타나는 현상이다.

5. 결론

- 1) Zr-2.5% Nb 압력관 재료에서 <c> 축이 인장 방향에 45° 이내에 놓인 재료는 인장 변형 중 (1012) 및 (1121) 쌍정 변형을 수반하며, 쌍정 변형을 일으키는데 필요한 임계전단 응력이 크기에 항복 강도가 높게 나타난다.
- 2) Zr-2.5% Nb 압력관 재료의 횡 방향 시편을 약 350℃에서 인장 변형 중 쌍정 변형이 작용하지 않은 이유는 <a+c> slip의 작용이 변형을 주도하기 때문이다.
- 3) 온도에 따른 변형 중 약 350℃ 부근에서 항복 강도의 감소가 둔화되는 강화 효과는 <a+c> slip의 작용에 의한 부동 조그의 형성과 관련된 것으로 보인다.

참고문헌

1. Ibrahim, E. F. and Cheadle, B. A., Canadian Metallurgical Quarterly Vol. 24, pp.273-281
2. Coleman, C. E., S. Sagat, and Amouzouvi, K. F., AECL-9524 (1987)
3. Amouzouvi, K. F. and Clegg, L. G., Metal. transactions A 18A (1987), pp. 1687-1694
4. Evans, W. M., Gessner, R. F. and Goodwin, J. G., Metal. Transactions Vol. 3 (1972), pp. 2879- 2887
5. Tenckhoff, E., 'Deformation Mechanisms, Texture, and Anisotropy in Zirconium and Zircaloy' STP 966, 1988
6. Hong, S. I., Ryu, W. S., and Rim, C. S., Journal of Nuclear Materials Vol. 120 (1984), pp.1-5

Table 1. Chemical composition of Zr-2.5% Nb billet used to manufacture of pressure tube

elements	Nb	H	C	N	O	Fe+Cr	Hf	Zr+Hf
spec. max. [wt%]	2.0-3.0	0.005	0.05	0.025	0.18	0.2	0.005	Bal.
top	2.66	0.0003	0.0086	0.0027	0.114	<0.054	0.0045	Bal.
bottom	2.52	0.0006	0.0079	0.0025	0.105	<0.056	0.0045	Bal.

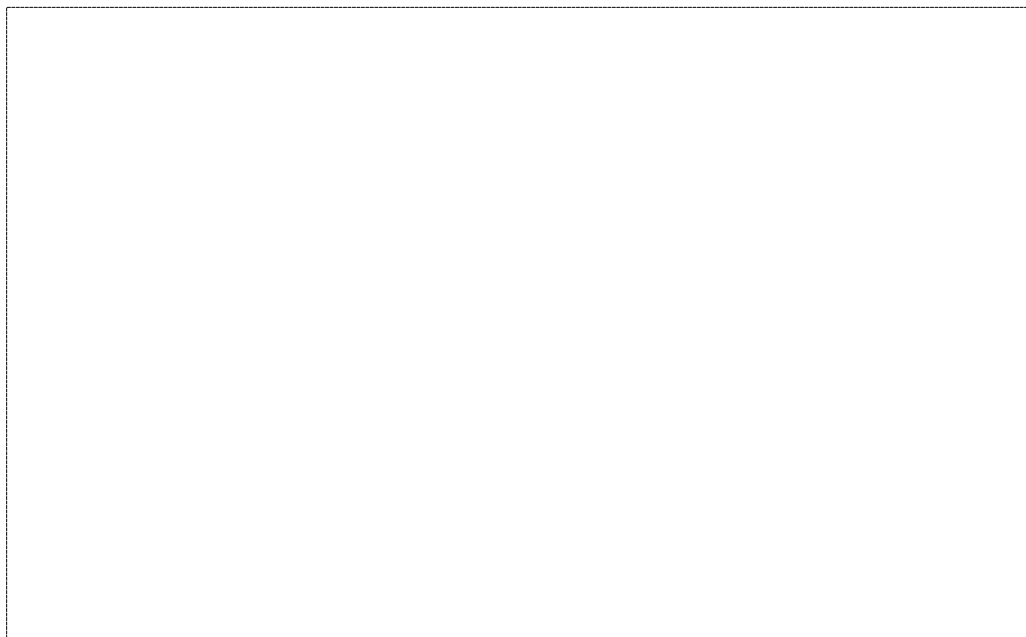


Fig. 1. Inverse pole figures for as-received Zr-2.5%Nb pressure tube

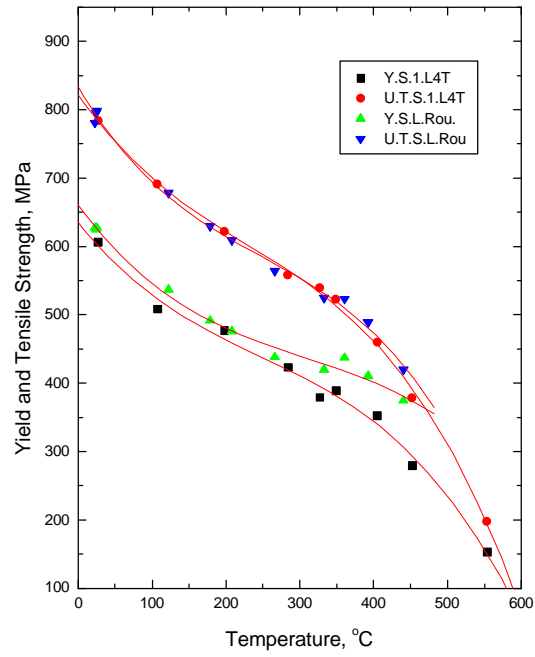


Fig. 2. Yield and tensile Strength with temperature in longitudinal direction.

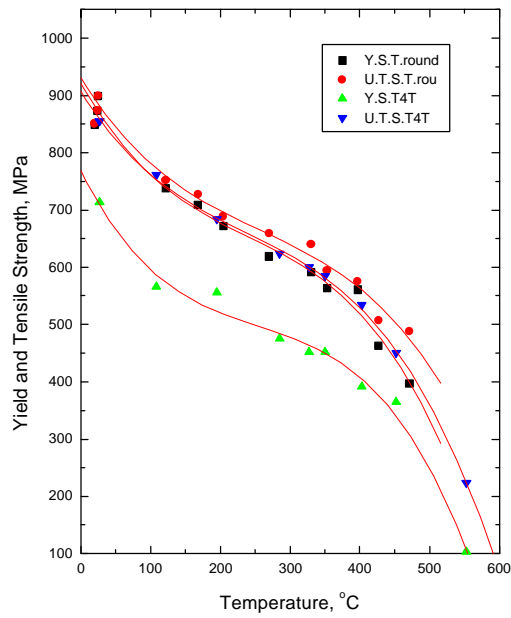


Fig. 3. Yield and tensile Strength with temperature in transverse direction.



Fig. 4. Inverse pole figures in transverse specimen after tensile test at various temperature.

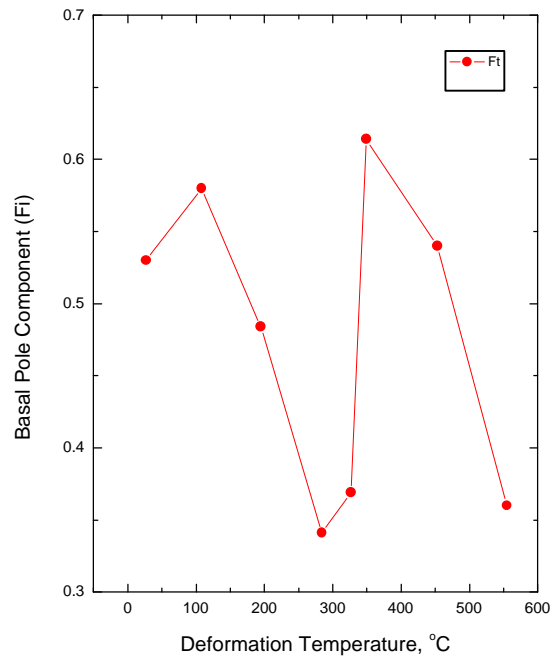


Fig. 5. Basal Pole Component variation in the tensile direction in transverse specimen.

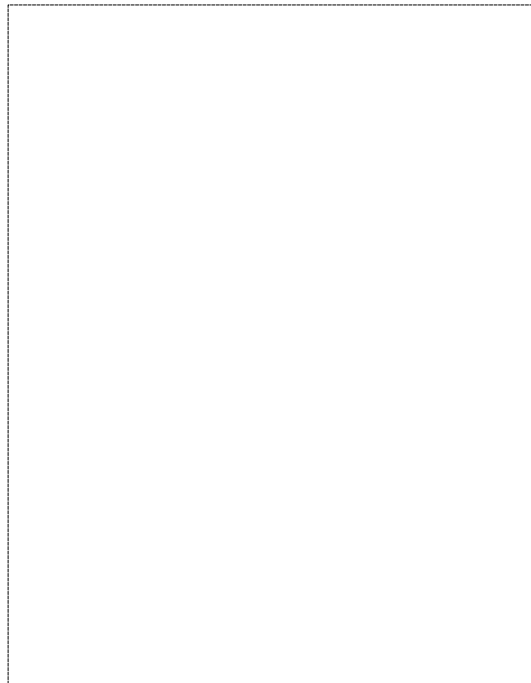


Fig. 6. <a> and <c> type dislocation density with temperature in transverse direction.