

고온변형시 Zr-2.5wt%Nb합금에서의 어닐경화와 유동연화거동

최성배, 권숙인  
고려대학교

황선근, 김명호  
인하대학교

김영석, 정용환  
한국원자력연구소

요약

본 연구는 Zr-2.5wt%Nb합금의 고온변형특성을 특이한 유동응력의 변화거동인 어닐경화와 유동연화의 기구에 대해 고찰하였다. 연구결과에서 이러한 고온변형특성은 온도와 다단변형도중의 어닐링 시간에 영향을 받는 것으로 나타났으나 분위기의 영향은 없는 것으로 나타났다. 즉, 변형 온도와 동일온도인 850℃에서 단시간인 5분동안 어닐링을 했을 때 경화현상이 일어났다. 미세조직을 관찰한 결과 다단열간변형 후의 미세조직과 집합조직은 다단열간압연된 미세조직과 집합조직과 직접적인 상관관계를 가진 것으로 나타났다. 어닐경화현상은 다단고온변형이 궁극적으로 변형시효와 유사한 효과 즉, 중간어닐링 동안에 Zr-2.5wt%Nb내의 불순물 원자와 열간압연시에 형성된 전위구조와의 강력한 인력형 상호작용하여 substructure가 안정화되기 때문이며 유동연화는 재결정으로 인한 유동응력의 감소인 것으로 사료된다.

1. 서론

어닐경화(anneal hardening)와 유동연화(flow softening)는 Zr계 합금을  $\alpha+\beta$  온도영역에서 변형을 할 때 나타나는 거동으로 어닐경화란 고온변형시에 변형을 중단하고 동일 시험온도에서 일정시간동안 유지한 후 다시 변형을 하면 이전 변형에서 얻어진 유동응력보다도 유동응력이 증가하는 현상을 말하는 것이며 유동연화란 어닐경화후에 변형량이 많아질수록 유동응력이 다시 감소하는 현상을 말한다<sup>1)</sup>. 이런 특이한 유동응력의 변화는 원자로에서의 압력관의 크리프 거동과 압력관의 파손으로 인한 냉각재의 누수와 이에 따른 원자로의 급격한 온도상승, 그리고 압력관에 과부하현상등과 같이 고온분위기에 노출될 때와 깊은 연관성을 가지고 있다고 보고되고 있으며<sup>2,3)</sup> 특히, Zr합금이  $\alpha+\beta$  영역에서 열간가공을 거치기 때문에 기계적, 물리적 성질에 영향을 줄 수 있다는 점에서 매우 중요한 의미를 가진다<sup>4)</sup>.

한편, 최등<sup>5)</sup>과 박등<sup>6)</sup>은 다단열간압연시 Zr-2.5wt%Nb의 미세구조가 압출방향으로 길게 늘어

난  $\alpha$ 상과 그 주위를  $\beta$ 상이 망목상(network)구조를 이루고 있는 현행 압력관과는 달리 압연방향으로 길게 늘어난 stringer형태의  $\alpha$ 상과 기지가 마르텐사이트구조를 가진  $\alpha'$ 으로 이루어졌으며,  $\alpha'$ 상은 자기수용과정(self-accommodation process)의 일종인 폭발변태(burst transformation)에 의해 형성되었다고 보고한 바 있다. 또한, 기계적 성질을 시험해본 결과 다단열간 압연판재가 현행 압력관보다도 약300MPa이상 높은 인장강도를 보였으나 연신율은 1~3%에 불과할 정도로 아주 낮게 나타난다고 하였다. 기계적 성질에 영향을 미치는 인자로는 크게 미세조직과 집합조직 두가지 면에서 접근할 수 있으나 기지인  $\alpha'$ 이 무질서한 집합조직을 가진다는 점에서 집합조직에 따른 영향을 무시할 수 있다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 열간공정에 따라 미세구조가 상이하게 변하며 이에 따라 기계적 성질이 영향을 받게 된다는 것을 알 수 있으며 다단열간 압연판재의 미세구조와 기계적 성질은  $\alpha'$ 의 형성, 즉 폭발변태와 깊은 연관관계를 가지고 있다고 생각할 수 있다. 폭발변태는 모상의 강도가 계속 높아져서 정상적인 마르텐사이트형성온도( $M_s$ )에서 마르텐사이트가 형성되어지지 못하고 좀더 많은 구동력을 가지기 위해  $M_s$ 보다도 낮은 온도에서 순간적으로 마르텐사이트가 형성되는 것으로 냉각에 의해 형성되는 일반적인 마르텐사이트 보다도 미세하며 그 판들이 삼각형을 이루는 것이 그 특징으로 알려져 있다<sup>7)</sup>. 이러한 폭발변태 기구를 이해하는 데에 있어서 우선적인 단서는 열간공정중에 모상의 강도가 점점 증가한다는 것이며 이를 설명할 수 있는 것으로는 용질원자와 전위와의 상호작용으로 인한 변형시효가 널리 받아들여지고 있으나<sup>8)</sup>, Zr계 합금, 특히 Zr-2.5Nb의 경우  $\alpha_{Zr} \beta_{Zr}$ 영역과 그 이상의 온도에서 변형시효거동은 보고되지 않았다. 한편, Jonas등<sup>1)</sup>과 Rizkalla등<sup>2)</sup>은 다단계 변형에서의 특이한 유동응력현상, 즉, 변형도중에 어닐링을 행할 경우 이전 단계의 변형에서보다도 큰 유동응력이 나타난다고 보고하였으며 이를 Nb용질원자의 clustering과 declustering과 관련된 현상으로 해석하였다. 한편, 어닐경화거동은 최등과 박등의 실험과정이 다단변형시험과 유사하다는 점, 즉, 약 5%정도의 압연을 행하고 변형과 동일한 온도에서 일정시간 유지한 후 다시 압연을 행한다는 점과 실험결과에서는 폭발변태의 기구를 설명하는 데에 있어 가장 중요한 단서인 모상의 강도가 증가한다는 것을 설명할 수 있다는 면에서 중요한 의미를 가진다. 따라서 본 논문에서는 다단고온변형시험을 통해 Zr-2.5Nb의 어닐경화특성을 결정립의 형상, 용질원자와 substructure, 전위개개와 관련된 일련의 현상으로 이를 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

고온변형시험은 고온인장과 고온압축시험을 동시에 행하였다. 고온압축시험은 Wah Chang사로부터 구입한 단조된 Zr-2.5Nb과 고온인장시험은 이전의 보고와 같은 방법으로 제조된 다단열간압연판을 이용하였으며 시편의 합금조성을 표.1에 나타내었다. 고온인장시편은 다단열간압연판을 ASTM E8크기의 판형 시편으로 가공하였으며 고온압축시편은 높이 12mm, 지름 8mm의 원기둥형태로 가공하였다. 시험조건은 850℃의 대기와  $5 \times 10^{-2}$  torr진공분위기에서  $10^{-3}$ /s.의 속도로 일정 변형을 행한 후 하중을 제거한 뒤 5분, 60분 동안 동일온도에서 유지한 후 다시 변형을 가하는 방식과 이전의 변형온도보다도 높은 온도인 1000℃로 온도를 상승하여 5분동안 유지한 후 다시 850℃로 냉각하여 변형을 하는 방법을 택하였다. 시험후 고온변형을 행하기 이전과 이후의 시편의 미세조직과 집합조직을 관찰하였으며 이때 동일한 조건에서 미세조직을 관찰하기 위해 각 시편의 냉각속도를 60℃/min으로 동일하게 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림1.은 다단열간압연된 Zr-2.5Nb합금을 850℃에서 다단고온인장시험을 행한 결과를 보여주고 있다. 진변형을 약0.25까지 변형을 실시한 후 변형을 중단하고 동일온도에서 약 5분동안 중간 어닐링을 행한 뒤 다시 변형을 가하면 다시 유동응력이 증가하고 변형이 진행되면 다시 유동응력이 저하되는 현상이 반복적으로 나타나는 것을 볼 수 있으며 특히 중간어닐링을 거친 뒤에 항복응력은 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 한편, Jonas등<sup>1)</sup>은 Nb를 10%이상 함유한 합금에서만 발견된다고 하였으며 Rizakalla등<sup>2)</sup>은 Zr-2.5Nb에서도 발견이 되었다고 보고하였으며 이를 Nb의 clustering과 declustering에 의한 현상으로 설명하였다. 어닐경화와 유동연화의 기구를 설명하기 위해 많은 기구들이 제시되었다. 그 중에서도 어닐경화의 기구는 시효에 의한 효과, substructure의 경화, 집합조직의 경화, 결정립 성장등과 유동연화의 기구는 substructure의 연화, 집합조직의 연화 Widmanstructure의 구상화, 재결정, 결정입계의 미끄럼등과 연관이 있는 것으로 알려져 있다.<sup>1,9,10,11)</sup> 이전의 연구자들이 보고한 것을 토대로 어닐경화와 유동연화는 어떤 특정한 하나의 기구에 의해 일어난 다기보다는 두 가지 이상의 기구가 복합적으로 작용한다고 생각된다. 본 연구에서 제시할 수 있는 어닐경화와 유동연화의 기구로는 첫째 substructure내지는 개개의 전위와 불순물로 들어간 용질원자들과의 인력형 상호작용, 둘째는 결정립의 변화등을 고려할 수 있다. 이러한 기구를 제시할 수 있는 것은 아래의 몇 가지 근거를 바탕으로 하였다.<sup>1,2,12)</sup>

① 본 연구뿐만 아니라 다수의 다른 연구에서 subboundary에 Fe의 농도가 기지에 비해 높게 나타났으며 심하게 편석되어 있다. 즉, Fe와 전위와의 상호작용이 강력한 인력형으로 작용하고 있다. ② 변형온도는 정적 재결정이 발생하는 온도여서 재결정의 가능성과 장시간 유지 시에는 결정립의 성장이 일어난 경향을 결코 배제할 수 없다. ③  $\alpha + \beta$  이상영역에서는  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상을 제외한 어떠한 석출물도 보고된 바가 없으며 실제로 모든 용질원자들은 고용된 상태이다. ④ 어닐경화와 유동연화가 나타나는 변형속도범위가 정해져 있다. 즉, 동일한 소둔시간을 유지하더라도 변형속도가 달라지면 이러한 거동이 영향을 받는다. 즉, 이것은 Nb의 clustering과 declustering에 의한 것이 아니라는 것을 말해주는 것이며 석출물 형성에 의한 것이라면 변형속도와 상관없이 동일한 거동을 보여야 한다. 이는 용질원자와 관련된 일련의 현상임을 말해준다. ⑤ 항복점현상이 발견된다는 점을 들 수 있다. 이상의 근거를 바탕으로 substructure와 불순물용질원자와의 상호작용이라는 것을 증명하기 위한 일련의 고온압축시험을 진행하였다.

그림2.는 850℃에서의 중간어닐링 시간에 따른 변형특성을 도시한 것으로 5분 동안 어닐링을 행한 경우 어닐경화현상이 나타났으나 60분 동안 어닐링을 행한 경우에는 어닐경화가 나타나지 않았다. 또한 그림3.은 850℃에서 1단계 변형후 중간어닐링 온도에 따른 변형특성을 도시한 것으로 850℃에서 5분 동안 어닐링을 한 경우에는 어닐경화가 일어났으나, 이전 변형에 의해 형성된 substructure를 제거하기 위해 일정변형후에 1000℃로 승온하여 다단변형을 한 결과에서는 어닐경화현상이 나타나지 않고 있다. 이러한 결과는 어닐경화현상이 온도와 시간에 관련된 현상이라는 것을 의미하며 어닐경화가 substructure와 용질원자분위기간의 상호작용과 관련된 현상이라는 뒷받침해주는 것이다. 그림4.는 분위기의 영향을 도시한 것으로  $5 \times 10^{-2}$  torr의 진공분위기와 대기라는 분위기에 상관없이 어닐경화현상이 일어나고 있으며 이것은 어닐경화거동에 미치는 산화의 영향은 거의 없다는 것을 말해준다. 고온다단인장시험결과와 고온다단압축시험결과를 비교해 볼때 고온다단인장시험의 경우가 고온다단압축시험의 어닐경화보다도 그 경화정도가 큰 것으로 나타났다. 이는 두 시험 합금의 조성에서 불순물로 존재하는 Fe, Cr, O의 양과 연관성이 있다(표1.). 즉, 다단인장시험편의 Fe, Cr의 양이 2000ppm인 것에 비해 다단압축시험편은 약 450ppm이 존재하고 있다. 따라서, 고온다단변형에서의 어닐경화현상은 substructure, 개개의 전

위와 상호작용하는 불순물의 양과도 연관성이 있다고 생각된다.

그림5는 다단압축시험후의 미세조직사진으로 다단변형을 하지 않은 (a)는 현행압력관과 유사한 조직을 보였으며 다단변형, 특히, 850℃에서 변형을 하고 동일온도에서 5분 동안 어닐링을 행한 (b)는 다단열간압연을 행한 미세조직과 거의 유사한 것으로 나타났다. 이것은 다단열간압연이 다단고온변형에서의 어닐경화와 직접적인 상관관계가 있다는 것을 알려주는 것이다. 그러나, 어닐링을 850℃에서 60분 동안 유지한 (c)와 1000℃에서 5분 동안 행한 (d)에서는  $\beta$  결정립의 급속한 성장이 있었음을 알 수 있다. 이는 어닐경화가 결정립의 변화와는 상관관계가 없다는 것을 말해주는 것이며 어닐링 시간이 길어질수록 어닐링 온도가 높을수록 다단열간압연된 조직과 상당히 다른 조직을 가지는 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

1.  $1.5 \times 10^{-3}/\text{sec}$ 의 변형속도로 시험한 다단고온인장시험과 다단고온압축시험 모두에서 어닐경화현상과 유동연화현상이 발견되었다.
2. 어닐경화현상은 1단변형후 850℃에서 어닐링을 행할 경우 5분 동안 어닐링을 했을 때만 발견되었고 60분동안장시간 어닐링한 경우에는 발견되지 않았다.
3. 어닐경화현상은 1단변형후 이전의 변형온도 보다도 높은 온도인 1000℃로 승온한후 5분 동안 어닐링을 행하고 다시 변형온도에서 2단변형을 행한 경우 발견되지 않았다.
4. 어닐경화현상은 분위기에 관계없이 일어났다.
5. 어닐경화는 Fe, Cr과 substructure 또는 개개의 전위와 관련된 현상이며 그 양과도 관련이 있다. 유동연화는 변형의 집적으로 인해 재결정이 진행되기 때문으로 사료된다.

#### 참고문헌

1. J.J.Jonas, B.Heritier, and M.J.Luton., Metall. Trans. vol 10A, 1977, 611.
2. A.S.Rizkalla, R.A.Holt, and J.J.Jonas., ASTM STP 681, 1979, 497.
3. W.V.Johnston., ASTM STP 633, 1977, 5.
4. A.S.Rizkalla, R. Choubey, and J.J.Jonas., ASTM STP 824, 1984, 176.
5. 최성배, 권속인, 황선근, 김명호., 대한금속학회지, vol 32, 1994, 1413.
6. 박종관., 인하대학교 석사학위논문, 1995
7. D.Srivastava, Madangopal K, S.Banerjee and S.Ranganathan, Acta Metall., vol 41, (1993), p.3445
8. Zenji Nishiyama, Martensitic Transformation., Academic Press, New York ,(1978)
9. R. Choubey, and J.J.Jonas., Metal Science, vol 15,1981, 30
10. J.J.Jonas, M.J.Luton., in Advances in Deformation Processing, Weiss.Eds, New York,1978, 215
11. A.M.Garde., J. of Nucl. Mater. vol 80, 1979, 195
12. A.Perovic, V. Perovic, G.C.Weatherly, G.R.Purdy and R.G.Fleck., J. of Nucl. Mater. vol 199, 1993, 102

Table.1. Alloy composition.

composition Specimen	Major composition (wt%)		Impurity (ppm)			
	Zr	Nb	Hf(max)	Fe	Cr	O
Nominal	Bal.	2.5	-	-	-	1600
Experimental	Bal.	2.17	44700	1200	1150	2300
Wah Chang	Bal.	2.66	45	440	100	1140

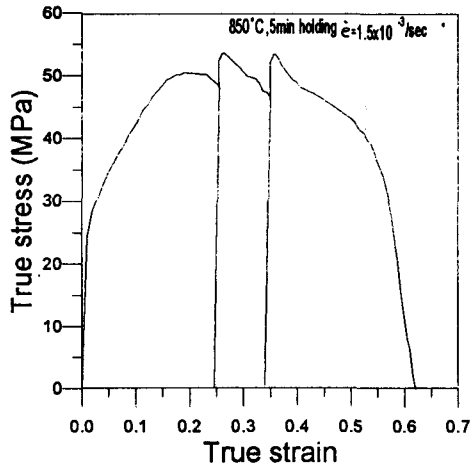


Fig.1. True stress-strain curves for multi-pass high temperature deformation

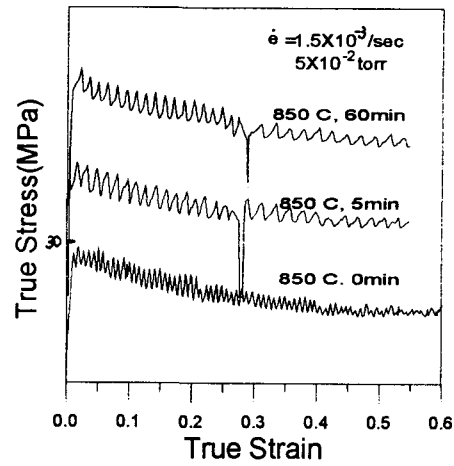


Fig.2. Effect of annealing time at 850 C

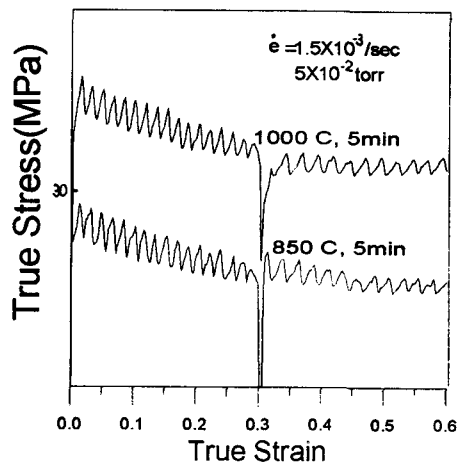


Fig.3. Effect of annealing temperature

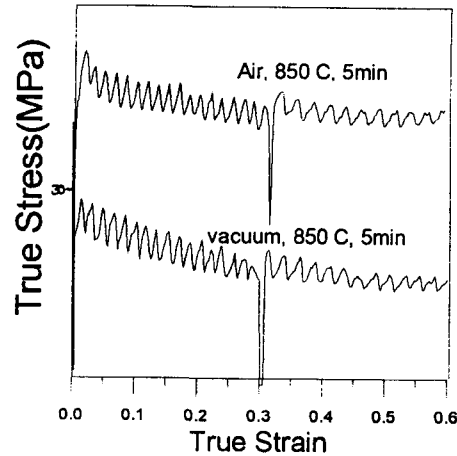


Fig.4. Effect of atmosphere

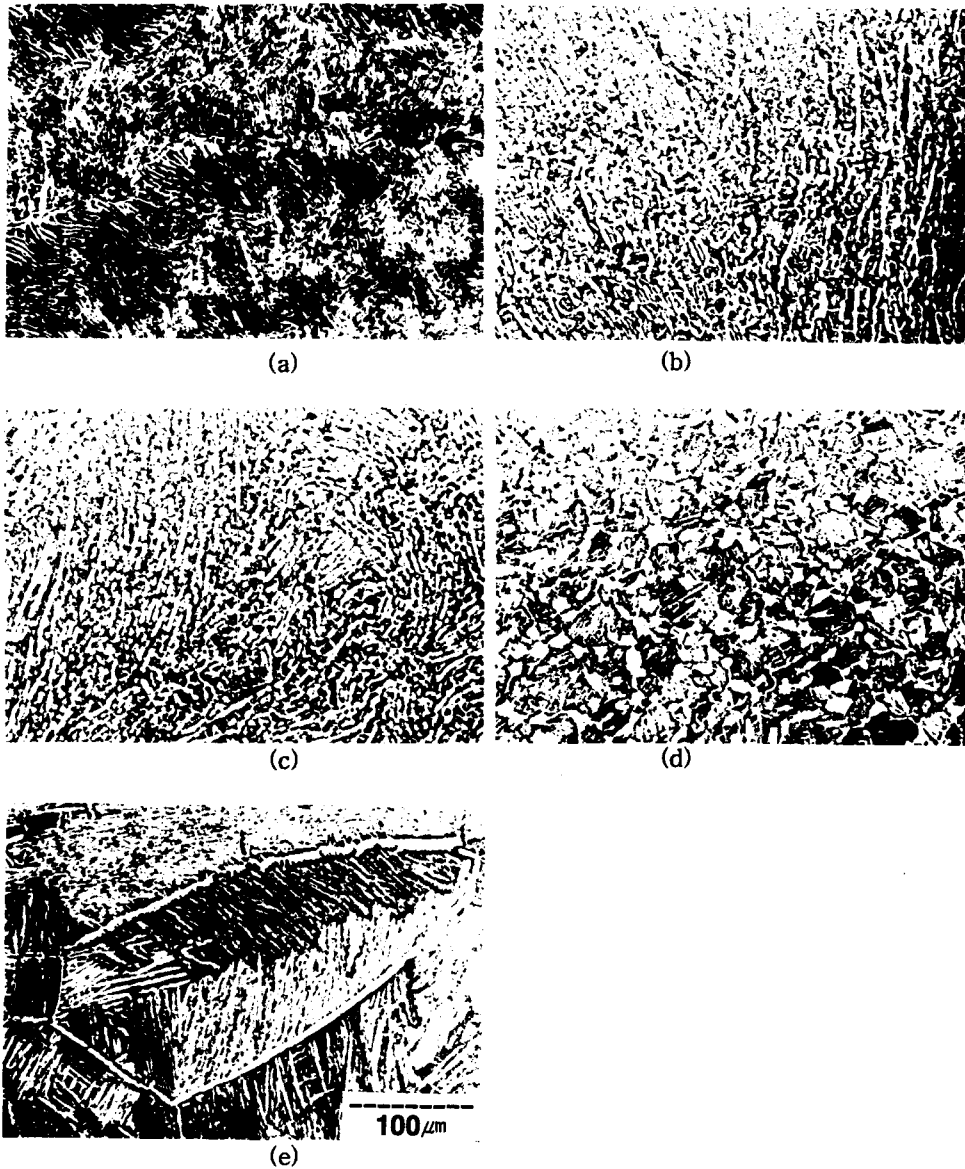


Fig.5. Microstructure of the Zr-2.5wt%Nb alloy before/after multi-pass high temperature compression test. (a) as-received (forged condition) (b) 850°C 1 pass (c) 850°C 1pass + 850°C, 5min hold + 850°C 2pass (d) 850°C 1pass + 850°C, 60min hold + 850°C 2pass (e) 850°C 1pass + 1000°C, 5min hold + 850°C 2pass