2003 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

CANDU 압력관에서 지르코늄-수소화물 재배열 연구

Hydride Reorientation in Zr-2.5Nb Pressure Tube

윤여범. 김영석. 임경수, 김성수, 정용무
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

본 연구는 수냉과 로냉한 Zr-2.5Nb 압력관에 대해서 상온부터 최대온도까지 열기계적 이력을 가하는 동안 압력관에 존재하는 지르코늄 수소화물의 재배열에 미치는 영향을 조사하였다. 수소화물 재배열은 전기분해 방식으로 60ppm의 수소를 장입한 cantilever beam 시편에 대해서 상온부터 각각 최대온도를 310℃와 380℃ 까지 열기계적 이력을 가하여 실험하였다. 그 결과 열기계적 이력동안 최대온도를 310℃에서 380℃로 증가시킴에 따라 수소화물의 재배열이 상대적으로 잘 일어났다. 또한 열기계적 이력을 가할 때 가해진 응력이 증가함에 따라 수소화물의 재배열이 잘 일어났고, 응력 부가 시점의 변화가 수소화물의 재배열에 영향을 주었다.

Abstract

The objective of this study is to investigate the reorientation of Zirconium-Hydrides for the water-quenched and furnace-cooled Zr-2.5Nb tube with the different peak temperature and stressing. Hydride reorientation tests were carried out under thermomechanical hysteresis from room temperature to peak temperature of 380℃ and 310℃ on CB specimens subjected to furnace cooling or water quenching after electrolytic charging with 60ppm hydrogen, respectively. The hydrogen reorientation increased remarkably with increasing peak temperature from 310℃ to 380℃. Hydride reorientations increased with increasing external stress during thermomechanical hysteresis, and represented the different aspect with varying the location of the applied stress under the same stress.

1. 서 론

냉간 가공한 Zr-2.5wt.%Nb 압력관은 400℃ 정도의 온도에서 가동시 상당한 수소 pickup을 받게 되고 흡수된 중수소의 양이 고용한계를 초과하면 압력관 내에 판상(plate)이나 침상(needle) 형태의 수소화물로 석출하게 된다[1]. 석출된 수소화물은 지르코늄 합금을 취화시키고 수소화물의 취성에 기인한 지체 균열전파(Delayed Hydride Cracking)라는 파괴 메커니즘에 의해서 중수로 압력관의 파손을 유발한다[2,3]. DHC 현상은 Zr-2.5Nb 압력관 표면에 표면결함 부위나 rolled joint 같은 높은 인장응력이 존재하는 결함 부위에 수소화물을 석출시키고 수소화물의 파단에 의한 균열성장에 의해서 압력관을 파손시킨 바 있다[4,5]. 수소화물 취성(hydride embrittlement)은 합금 내에 존재하는 수소화물의 양, morphology, 가해진 응력에 대한 수소화물의 방위(orientation)에 의존한다. 가동시 내부압력을 받는 Zr-2.5%Nb 압력관에 존재하는 판상 형태의 수소화물은 압력관의 원주방향(circumferntial direction)으로 배열되어 있는 것이 바람직하다. 이 판상 형태 수소화물의 주축(major axis)이 반경방향(radial direction)으로 배열될 경우 압력관의 기계적 특성 같은 성질의 변화가 유발된다[6,7,8]. Zr 합금에서 수소화물의 재배열이 파괴거동에 유해한 효과를 나타내기 때문에 수소화물의 석출시 우선방위(preferential orientation)을 유발하는 인자들에 대한 많은 연구가 행해지고 있다. Ells는 석출된 수소화물의 방위(orientation)는 합금 제조시 발생되는 변형, 즉 제조이력(fabrication history)과 밀접한 관계가 있다고 보고하였다[9]. Marshall과 Louthan은 수소화물 석출시 가해지는 인장응력이 응력축에 수직방향으로 수소화물을 석출시키는 경향이 있다고 보고하였다[10]. Puls는 Zr-2.5%Nb 압력관에서 수소화물의 재배열은 노치 선단 지역과 노치에서 먼 지역의 응력구배가 수소화물 재배열의 구동력으로 작용한다고 하였다[11,12]. 위 연구자들과 달리 Kim은 Puls의 이론대로 응력구배가 구동력으로 작용한다면 노치 선단 반경크기에 따라 응력구배가 달라지므로 DHC 속도가 달라져야 하지만 Kim의 실험 결과 DHC 속도는 일정하고 수소의 농도에 따라 지수 함수적으로 증가하는 사실을 토대로 DHC 메커니즘에서 수소화물의 재배열은 응력구배가 아니고 노치선단과 노치에서 먼 지역에서의 수소농도 구배라는 모델을 제시하였다[13,14]. 이와 같이 수소화물의 방위(orientation)는 열기계적 이력(thermomechanical history)에 의존하고, 적당한 조건하에서 응력을 가할 경우 수소화물의 재배열이 일어난다. 그러나 현재 압력관 내의 수소농도에 영향을 미치는 냉각속도 같은 열이력, 수소화물 석출시 가해주는 응력 같은 수소화물의 재배열(reorientation)에 영향을 미칠 수 있는 지배인자들 중 어느 인자가 수소화물의 재배열에 지배적인 역할을 하는지에 대한 연구는 미진한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Zr-2.5Nb 합금에서 수소화물의 재배열에 영향을 미치는 지배인자를 고찰하기 위해서 이 합금에 대한 다양한 열이력(thermomechanical hysteresis), 열이력 동안 가해주는 외부응력 부가방식의 변화가 수소화물의 재배열에

미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험재료 및 시편 형상

본 연구에 사용된 재료는 냉간 가공 후 400℃에서 24시간 응력제거 열처리된 Zr-2.5Nb 압력관이며, 수소화물 재배열 연구를 위한 시편은 Fig.1과 같은 너비 3.2 mm, 길이 38 mm의 cantilever beam (CB) 시편을 사용하였다. 원주방향에서 반경방향으로 수소화물을 재배열 시키기 위해서 노치 가공은 압력관의 반경 방향으로 가공하였으며, 사용된 노치 크기는 노치 깊이 0.5mm, 노치 선단 반경 0.05 mm 이었다.

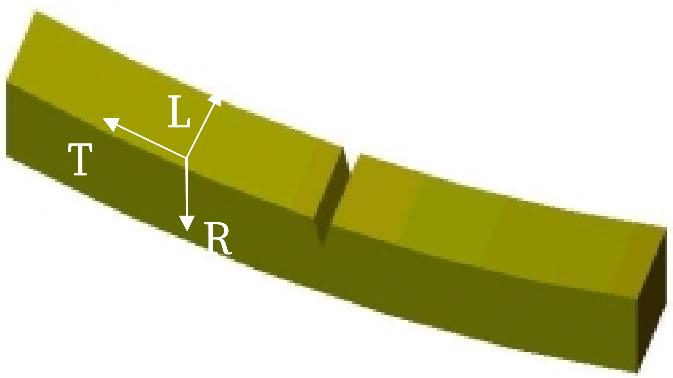


Fig.1. Schematic diagram of the cantilever beam specimens taken from a CANDU Zr-2.5Nb tube

2.2. 수소장입 및 선 열처리(pre-heattreatment)

Cantilever beam 시편 내 수소장입은 전기분해 방식을 사용하여 충분한 두께의 수소화물 띠를 시편 표면에 형성시킨 후305 °C에서 30 시간 균질화처리를 통하여 이루어졌으며, 이론적으로 60 ppm 수소가 장입되도록 하였다. 보다 자세한 수소 장입 절차는 KAERI 절차서에 기술되어있다[15]. 실제 시편 내 수소량은 LECO RH 404 수소분석장치로 최소 5번 측정치의 평균값으로 결정하였으며 노냉시편 및 수냉시편은 각각 평균 57 및 72ppm을 함유하였다. 냉각속도 변화에 따른 미세구조내의 수소화물의 양상 및 방위(orientation)을 알아 보기 위해서 균질화처리 후 노냉(furnace-cooled)한 시편과 균질화처리 후 다시 400℃에서 24시간 열처리 후 수냉(water quenching)한 시편을 이용하였다.

2.3.수소화물 재배열을 위한 열 기계적 이력 및 응력 부가 방식

60ppm의 수소를 장입한 cantilever beam 시편의 노치선단 주위의 수소화물 재배열(hydride reorientation)에 대한 열 기계적 이력(thermomechanical hysteresis) 효과를 알아 보기 위해서 균질화처리 후 노냉한 시편과 균질화처리 후 400℃에서 24시간 열처리 후 수냉 한 시편에 대해서 Fig.2.와 같은 열 기계적 이력을 행하였다. 또한 열 기계적 이력 동안 수소화물 재배열에 대한 응력효과를 알아 보기 위해서 Fig.2.에 나타낸 각각의 A, B, C 지점에서 응력을 부가함으로써 수소화물 재배열에 대한 응력효과를 관찰 하였다. 시편 내에 존재하는 수소화물의 분포 및 재배열 관찰은 abrasive paper(#2000)를 사용하여 시편을 연마한 후 swap etching을 행 한 후 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 이 때 사용된 부식액은 10%HF - 30%HNO_3 – 30%H_2SO_4 - 30%H_2O을 사용하였다.

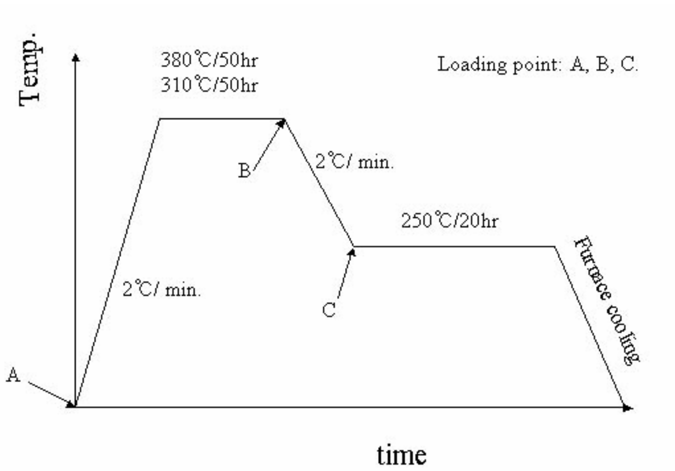
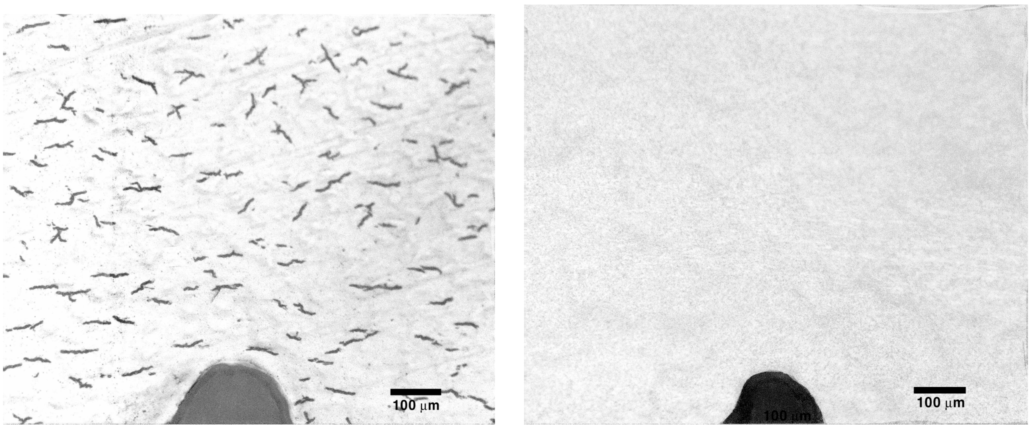


Fig.2. Schematic diagram on thermomechanical hysteresis for Hydride Reorientation

3. 결과 및 고찰

3.1. 수소화물 재배열 거동에 대한 최대온도와 선 열처리 효과

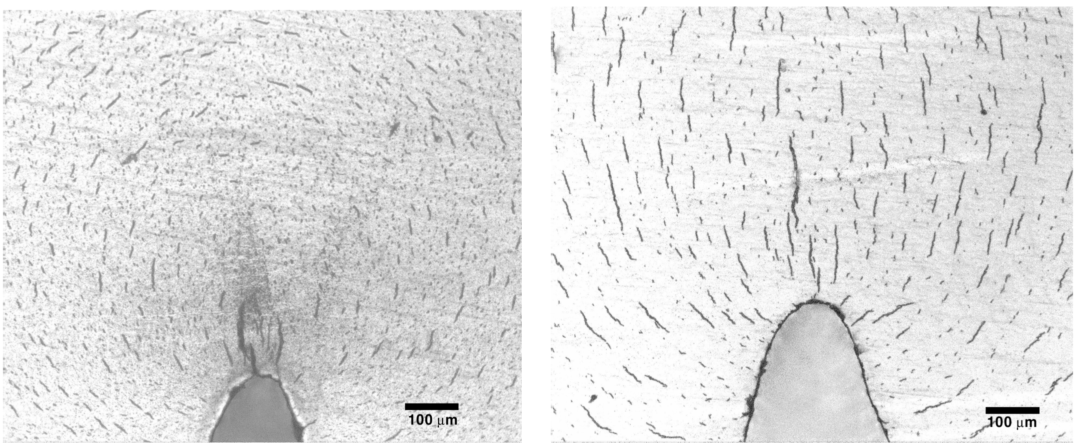
Fig.3(a)와 3(b)는 각각 균질화처리 후 노냉한 경우와 균질화처리 후 400℃에서 24시간 열처리 후 수냉을 행한 시편에 대한 미세구조 사진을 나타낸 것이다. 수냉을 행한 경우 급냉에 의한 수소 과포화고용체 형성에 의해서 매우 미세한 수소화물이 압력관 미세구조 내에 존재하며, 노냉의 경우 상온까지 냉각동안 수냉에 비해서 상대적으로 큰 수소화물이 석출되고 석출된 수소화물 상은 Zr-2.5%Nb 압력관의 원주방향(circumferential direction)으로 배열되어 있음을 알 수 있다.



(a) (b)

Fig.3. Distributions of hydrides on (a) the furnace-cooled and (b) the water –quenched cantilever beam specimens.

Fig.4.는 선열처리(400℃/24hr.→급냉) 후 600MPa의 동일한 외부응력 하에서 열 기계적 이력(thermomechanical hysteresis)을 가하는 동안 수소화물 석출에 대한 최대온도 변화가 Zr-2.5%Nb 압력관 내에 존재하는 수소화물 재배열에 미치는 영향을 알아 보기 위해서 석출 시 최대온도를 각각 310℃와 380℃로 하여 실험한 결과를 나타낸다.



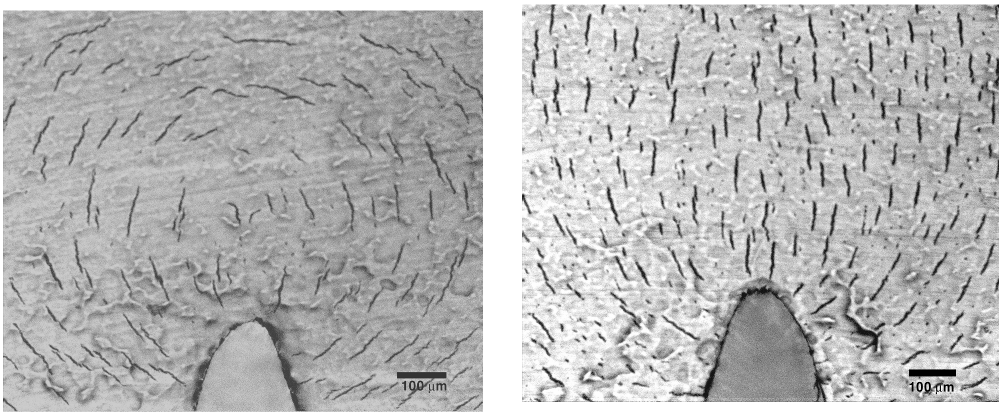
(a) **(b)**

Fig.4. Photomicrographs on Hydride Reorientation with varying the peak temperature of hydride precipitation: (a) peak temperature:310℃ (b)peak temperature: 380℃.

석출 시 최대온도가 310℃인 경우[Fig.4(a)] 노치 선단 주위에 소량의 수소화

물 만이 원주방향에서 반경방향(radial direction)으로 재배열(reorientation)되고 미세구조 내에서 전반적인 수소화물의 재배열은 일어나지 않았다. 그러나 석출 시 최대온도가 380℃인 경우[Fig.4(b)]는 석출 동안 미세구조 내에 원주방향에서 반경방향으로 전반적인 수소화물 재 석출이 관찰되었다. 이는 열 기계적 이력을 가하는 동안 높은 최대온도에서 재용해 되는 수소의 양이 최대온도가 낮은 경우에 비해서 상대적으로 높고, 따라서 최대온도에서 냉각 시 높은 석출 구동력 존재에 의해서 가해진 외부 인장응력에 수직한 반경방향으로 재 석출되는 수소화물의 양이 증가되기 때문이다.

Fig.5는 600MPa의 외부 인장 응력 하에서 상온부터 최대온도 380℃까지 열 기계적 이력을 가할 때 선열처리가 최대온도로부터 냉각동안 수소화물의 재배열에 미치는 영향을 나타낸 것이다.



(a) **(b)**

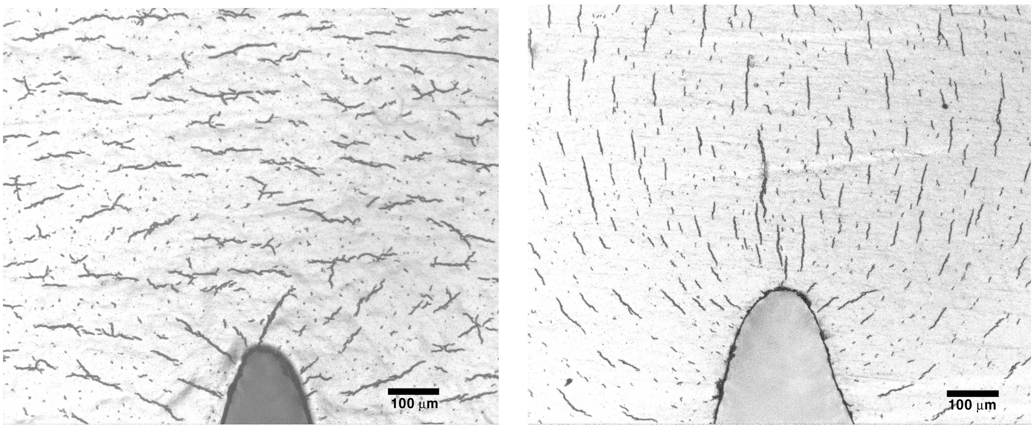
Fig.5. Photomicrographs showing Hydride reorientation during thermomechanical hesteresis after a different pre-heat treatment : (a) Furnace- cooled (b) Water- quenched

Fig.5(a)와 같이 균질화처리 후 노냉한 경우 최대온도 380℃까지 열 기계적 이력을 가하는 동안 최대온도(peak temperature)에서 냉각 시 노치 선단 주위에 반경방향으로의 약간의 수소화물 재배열이 관찰 될 뿐 시편 전반에 걸친 수소화물의 재배열은 일어나지 않았다. 그러나 Fig.5(b)와 같이 400℃에서 급냉한 후 열 기계적 이력을 가한 경우 최대온도에서 냉각동안 시편 전반에 걸쳐 수소화물의 재배열이 발생됨을 알 수 있다. Puls는 수소가 완전히 고용되어 있는 온도로부터 냉각 시 10℃/min. 이하의 냉각속도에서 평형상인 δ-수소화물이 결정입계에 석출되고, 냉각속도가 빠른 경우 준 안정상(metastable phase)인 γ-수소화물이 결정입내에 석출된다고 보고하였다[16]. 본 연구에서 균질화처리 후 노냉한 경우 열역학적으로 안정한 δ-수소화물이 미세구조 내에 석출됨으로써 열기계적 이력을 가하는 동안 최대온도에서 냉각시 압력관의 원주방향에서 반경방

향으로 수소화물의 재배열이 노치 선단 주위에 국한되어 존재하나 400℃에서 급냉한 경우 급냉 동안 준안정 천이상인 γ-수소화물이 미세구조 내에 석출되고 석출된 γ-수소화물이 열 기계적 이력동안 최대온도에서 재 용해되고 냉각 시 가해진 외부 인장응력의 수직방향으로 평형상인 δ-수소화물로 재석출 됨으로써 미세구조 전반에 걸친 수소화물의 재배열이 발생한 것으로 사료된다. 따라서 열 기계적 이력을 가하기 전에 행해진 선 열처리 공정이 수소화물의 재배열에 중요한 역할을 나타냄을 알 수 있다.

3.2.열 기계적 이력동안 가해진 외부응력 및 응력부가 시점 변화에 따른 수소화물 재배열 거동

Fig.6.은 최대온도 380℃까지 열 기계적 이력동안 상온에서 각기 다른 외부 인장응력을 가한 경우가 Zr-2.5%Nb 압력관 내의 수소화물 재배열 거동에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Fig.6(a)와 같이 200MPa의 외부인장응력을 가한 경우가 Fig.6(b)처럼 600Mpa의 응력을 가한 경우보다 동일한 열 이력 조건 하에서 상대적으로 적은 수소화물 재배열 거동을 나타냄을 알 수 있다.



(a) (b)

Fig.6. Photomicrographs showing the hydride reorientation at the different external stresses during thermomechanical hysteresis: (a) 200MPa (b) 600MPa.

이는 열이력을 가하는 동안 가해진 인장응력의 증가가 Puls가 제안한 식(1)에 의해서 Zr-2.5%Nb 기지내의 수소의 고용도(solubility)를 증가시키기 때문이다[16].

$$C_H = C_H^{\circ} \exp[p^A \bar{V}_H/RT] \qquad 식(1)$$

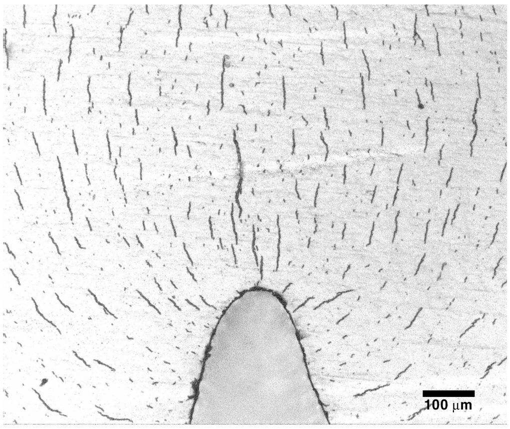
C_H: Hydrogen solubility of a sample under stress

C_h^o: Hydrogen solubility in an unstressed solid

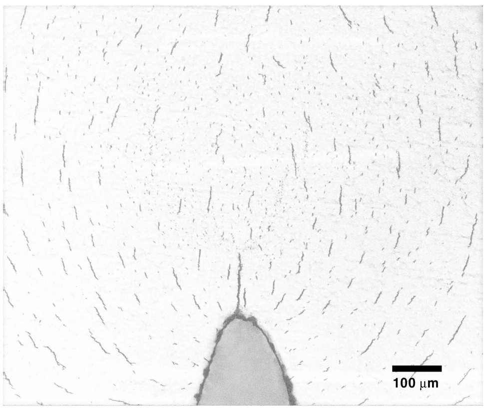
P^A: the hydrostatic stress, R: Gas constant, T: Temperature

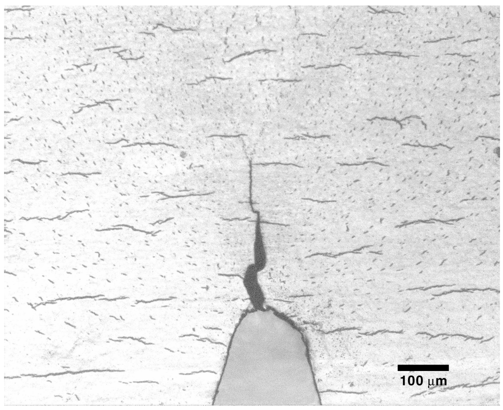
V_H^-: the partial molar volume of hydrogen in the solid solution

즉, 600MPa의 응력을 가한 경우가 상대적으로 200MPa의 응력을 가한 경우보다 상대적으로 많은 수소를 최대온도에서 재 용해 시킴으로써 냉각 시 재석출 되는 수소화물의 양이 증가되기 때문이다. 또한 Fig.6. 에서 열 기계적 이력 동안 가해진 외부 인장응력이 Zr-2.5%Nb 압력관 내의 수소화물 재배열 거동에 영향을 미치지 못하는 임계 외부 인장응력이 존재함을 알 수 있다.



(a)





(b) (c)

Fig.7. Photomicrographs showing hydrides reorientation and DHC crack with varying the stressing- point during the same thermomechanical hysteresis:
(a) Stressing at R.T. (b) Stressing at end of peak temp. (c) Stressing at 250℃

Fig.7.은 상온부터 380℃까지 열 기계적 이력을 가하는 동안 가해주는 응력 부가 시점의 변화가 Zr-2.5%Nb 압력관 내의 수소화물 재배열에 미치는 영향을 조사하기 위해서 Fig.2의 각각 상온, 최대온도 종점, 250℃에 외부 인장응력을

가하여 실험한 결과를 나타낸다. 상온[Fig.7(a)]과 최대온도 종점[Fig.7(b)]에서 응력을 부가한 경우 수소화물 재배열에 큰 차이는 나타나지 않으나 최대온도 종점에서 응력을 가한 경우 노치 선단에 DHC 균열이 발생하였다. 250℃에서 응력을 부가한 경우[Fig.7(c)]는 원주방향에서 반경방향으로의 수소화물 재배열이 관찰되지 않았으며, 단지 노치선단에 국부적인 응력집중에 의해서 발생된 DHC 균열 선단에만 수소화물의 재배열이 발생되었다. Fig.7.에서 Zr-2.5%Nb 압력관에서 수소화물의 재배열은 외부응력이 존재하는 상태에서 최대온도에서 냉각 시 발생됨을 알 수 있다. 또한 동일한 열 기계적 이력조건 하에서 상온과 달리 최대온도로부터 냉각 시나 250℃에서 응력을 부가한 경우 DHC 균열이 발생하는데, 이는 Fig.8에 나타낸 바와 같이 상온부터 외부응력이 존재할 경우 외부응력이 존재하지 않는 경우에 비해서 열기기계적 이력에서 최대온도까지 승온 할 때 수소의 최종용해도(Terminal solid solution, TSSD)가 증가하고, 최대온도에서 냉각 시 상대적으로 많은 수소화물의 석출에 의한 농도구배(Δc in Fig.8)가 감소하기 때문에 상온부터 외부응력을 가한 경우 동일 응력하에서 DHC 균열이 발생하지 않는다.

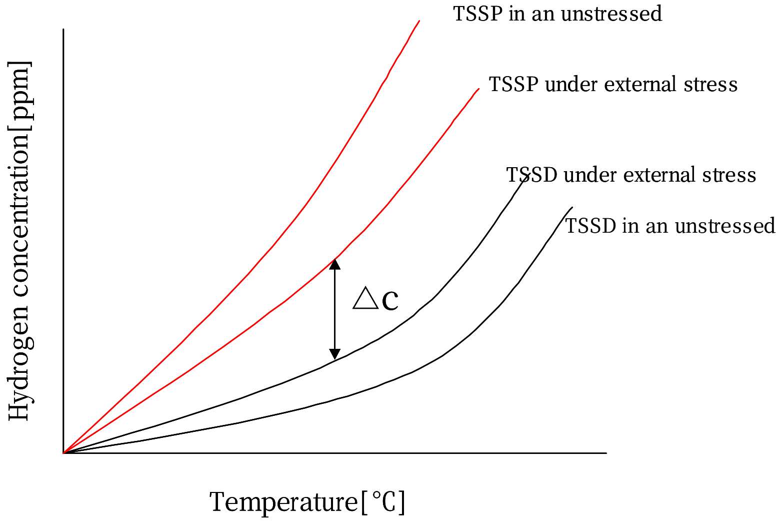


Fig.8.TSSP and TSSD behaviors under external stress and without external stress

즉, 상온부터 외부응력을 가한 경우 TSSD가 증가하고 또한 TSSP가 감소됨으로써 ZR-2.5%Nb 합금 내에 고용되어 있는 수소농도 감소 때문이다. 열 기계적 이력 동안 최대온도에서 냉각 시나 최대온도 보다 낮은 250℃에 외부 인장응력을 가한 경우 노치 선단에서 국부적인 응력집중에 의한 노치선단과 노치에서 먼 지역 사이에 수소농도구배가 생기고, 이 수소농도구배가 DHC 균열의 구동력(driving force)로 작용함으로써 노치 선단에 DHC 균열이 발생되는 것으로 사료된다.

4. 결 론

CANDU 압력관에 수냉을 행한 경우 급냉에 의한 수소 과포화고용체 형성에 의해서 매우 미세한 수소화물이 압력관 내에 존재하며, 노냉의 경우 상온까지 냉각동안 압력관의 원주방향으로 수냉에 비해서 상대적으로 큰 수소화물이 석출된다. 열기계적 이력동안 최대온도 310℃에서 냉각한 경우 노치 선단 주위에 만 소량의 수소화물 재배열(reorientation)이 관찰 되나 석출 시 최대온도가 380℃인 경우 압력관 내에 전반적인 수소화물 재 석출이 관찰되었다. 이는 열 기계적 이력을 가하는 동안 높은 최대온도에서 재용해 되는 수소의 양이 최대온도가 낮은 경우에 비해서 상대적으로 높고, 따라서 최대온도에서 냉각 시 높은 석출 구동력 존재에 의해서 가해진 외부 인장응력에 수직한 반경방향으로 재 석출되는 수소화물의 양이 증가되기 때문이다. 균질화처리 후 노냉한 다음 최대온도 380℃까지 열 기계적 이력을 가한 경우 노치 선단 주위에 반경방향으로의 소량의 수소화물 재배열이 관찰 되고 400℃에서 급냉한 후 열 기계적 이력을 가한 경우 시편 전반에 걸쳐 수소화물의 재배열이 관찰되었다. 즉, 열 기계적 이력을 가하기 전에 행하는 선열처리가 수소화물의 재배열에 영향을 미침을 알 수 있다.동일한 선열처리 및 열 기계적 이력 조건하에서 가해진 외부 인장응력이 증가함에 따라 상대적으로 많은 수소화물의 재배열이 관찰되고 열 기계적 이력 동안 응력 부가 시점을 달리 할 경우 수소화물 재배열 거동에 있어서 다른 양상을 나타낸다

참고문헌

1. Brian W. Leitch and Manfred P. Puls, Metall. Trans., 23A, 797(1992).
2. Y. S. Kim et al., KAERI Report, KAERI/RR-1766/96, Korea Atomic Energy Research Institute (1997).
3. Y. S. Kim, Y. M. Cheong, S. S. Kim and K. S. Im, J. Kor. Inst. Met. & Mater. 39, 150(2001).
4. K. Edsinger, J. H. Davies and R. B. Adamson, in Proceedings of the Twelfth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry (eds., G. P. Sabol and G. D. Moan), 1354, 316, ASTM STP(2000).
5. P. Efsing and K. Petterson, in Proceedings of the Eleventh International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry (eds., E. R. Bradley and G. P. Sabol), 1295, 394, ASTM STP(1996).
6. M. P. Puls, L. A. Simpson and R. Dutton, in Fracture Problems and Solutions in the Energy Industry(ed. L. A. Simpson), 13(1982).

7. M. P. Puls, Metall. Trans., 21A, 2905(1990).
8. R.P.Marshall and M.R.Louthan Jr., Trans. of ASM. 56, 693(1963).
9. C.E.Ells, J. of Nuclear Materials,28,129(1968).
10. M.R.Louthan Jr.,and R.P.Marshall, J. of Nuclear Materials,9, 2, 170(1963).
11. S. Q. Shi and M. Puls, J. Nucl. Mater., 218, 30 (1994).
12. S. Q. Shi, G. K. Shek and M. P. Puls, J. Nucl. Mater. 218, 189 (1995).
13. Y. S. kim, S. S. Park, S. S. Kim, Y. M. Cheong, K. S. Im, in Proceedings of the 1st Materials and Fracture Symposium, 82 (2002).
14. S. J. Kim, Y. S. Kim, K. S. Im, S. S. Kim, and Y. M. Cheong, 41, 1, 21(2003).
15. Y. S. Kim, et al., KAERI Report, KAERI/RR-1766/96, Korea Atomic Energy Research Institute (1997).
16. M. P. Puls, AECL-8381, Atomic Energy of Canada Limited Whiteshell Nuclear Research Establishment Pinawa, Manitoba ROE 1L0, 12, (1984).