

## Zr-2.5Nb

### The Morphology and Crystal Structure of Hydrides in CANDU Zr-2.5Nb Pressure Tubes

김전식, 박순삼, 김상재, 김성수, 임경수, 김영석

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

#### 요 약

Zr-2.5Nb 압력관에서의 수소화물 석출은 지체균열전파와 블리스터 형성, 파괴인성 감소 등의 압력관에 대한 건전성 및 수명에 중대한 영향을 미친다. 따라서 수소화물의 석출거동에 대한 연구가 반드시 필요하며, 본 연구에서는 투과전자현미경을 이용하여 수소화물의 형상 및 결정구조 그리고 Zr 기지와 방위관계 등을 분석하였다. 수소화물의 관찰은 압력관의 길이방향단면과 원주방향단면의 두 방향에서 관찰되었으며, 분석 결과 수소화물의 상주면은 지체균열전파의 크랙 진전방향과 같은  $\{10\bar{1}7\}_{Zr}$  면이었다. 수소화물의 형상 및 석출패턴은 크게 두가지로 구분되었는데, 하나는 압력관의 길이방향을 따라 길게 성장해 있는 석출물이고, 다른 하나는  $\alpha$ -Zr 결정립계에서 일정한 각을 갖고 기지 내로 성장한 얇은 침상형태의 석출물이다. 이와 같이 형상이 다른 두 석출물에 대한 차이점을 MBD (micro beam diffraction) 도형을 이용하여 분석 및 고찰하였다.

#### Abstract

The morphology and crystal structure of zirconium hydrides in CANDU Zr-2.5Nb pressure tubes were investigated by transmission electron microscopy and electron diffraction pattern. The purpose of this study is to examine the precipitation behavior of zirconium hydrides. The hydride precipitates were observed on the two sections (longitudinal-normal (LN) and transverse-normal (TN) sections) from the Zr-2.5Nb pressure tube. As a result of this study, The hydride habit plane, related to the crack growth direction of DHC (delayed hydride cracking), was  $\{10\bar{1}7\}_{Zr}$  plane. The orientation relationship between the hydride and the Zr matrix on the LN section was found to be :  $[1\bar{2}10]_{Zr} // [1\bar{1}0]_H, (0001)_{Zr} // (111)_H$ . The morphology and growth pattern of hydrides on the TN section is classified two cases : one is long hydride grown along the  $\alpha$ -Zr grain, the other is thin needle type hydride across the  $\alpha$ -Zr grain. Based on the analysis of MBD (micro beam diffraction) patterns on each hydride, the difference in the precipitation pattern of hydrides is discussed.

#### 1.

가압 중수로용 발전로의 압력관 재료로 사용되는 Zr-2.5%Nb합금은 열 중성자에 대한 포획 단면적이 낮고 강도와 연성이 좋으며, 고온의 중수에 대한 부식저항성이 우수하다. 하지만, 원자로 가동중에 고온냉각수와의 부식반응에 의해 생성된 수소<sup>(1)</sup>의 일부가 압력관 내부로 침투하여, 한계

고용도(terminal solid solubility)를 초과하면 수소화물이 압력관 내에 석출한다<sup>(2)</sup>. 수소화물의 석출은 재료를 취약화시키고, 압력관의 파손기구 중 하나인 DHC(delayed hydride cracking) 현상의 원인이 된다<sup>(3)</sup>. 따라서, 수소화물의 석출로 인해 변화되는 압력관의 여러 가지 특성을 알기 위해서는 수소화물의 석출거동에 대한 연구가 반드시 필요하다.

지르코늄 수소화물은 Fig. 1의 Zr-H 2원계 상태도<sup>(4)</sup>에서 나타낸 바와 같이 세가지 상으로 존재한다. 조성과 결정구조에 따라, 수소화물은 면심입방정구조의  $\delta$ -수소화물( $ZrH_{1.6}$ )<sup>(5)</sup>과 면심정방정구조( $c/a < 1$ )의  $\epsilon$ -수소화물( $ZrH_2$ ), 그리고 준안정상(metastable phase)인 면심정방정구조( $c/a > 1$ )의  $\nu$ -수소화물( $ZrH$ )<sup>(6)</sup>로 구분된다. 지르코늄 수소화물은 면심배열(face-centered array)을 갖는 Zr 원자의 4면체 틈자리(tetrahedral interstitial site)에 수소원자가 침입형 원자로서 존재하는 원자배열을 갖는다.  $\delta$ -수소화물과  $\nu$ -수소화물의 석출은 Zr 내에 수소가 전부 고용되는 온도로부터의 냉각속도와 압력관 내의 수소농도에 의해 결정되어진다. 수소농도가 높고 냉각속도가 느릴수록  $\delta$ -수소화물이 석출되며, 수소농도가 낮고 냉각속도가 빠를수록  $\nu$ -수소화물이 석출된다<sup>(7)</sup>.

수소화물의 석출로 인해 발생하는 Zr-2.5Nb 압력관의 중대한 특성변화로 인해 수소화물의 석출거동(precipitation behavior)에 대한 많은 연구가 진행되어왔지만, 아직 분명하게 규명되지 않은 상태이다. 본 연구의 목적은 압력관의 단면에 따른 수소화물의 형상(morphology) 및 성장방향(growth direction) 등의 석출형태를 조사하여 수소화물의 석출거동 및 기지(matrix)와의 방위관계를 규명하는데 있다.

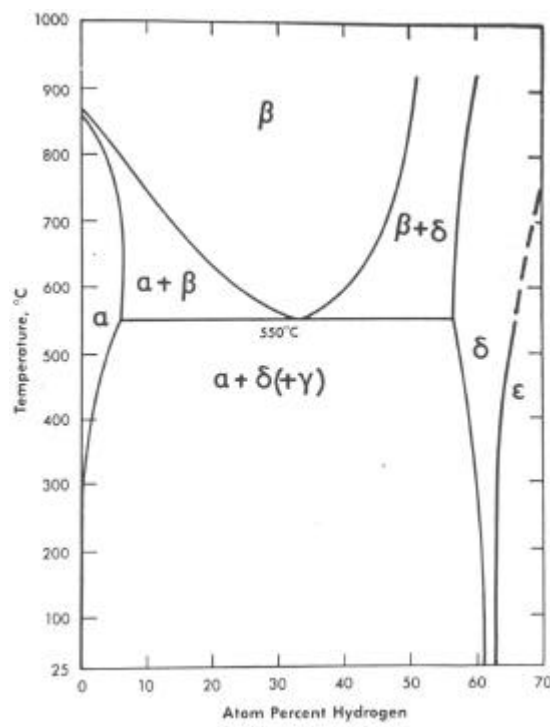


Fig. 1. The zirconium-hydrogen phase diagram<sup>(4)</sup>.

## 2.

### 2.1

본 연구에 사용한 재료는 CANDU Zr-2.5Nb 압력관으로, 표 1에 압력관의 조성을 나타내었다. CANDU 압력관은 780°C에서 압출하여 25%의 냉간가공 후에 400°C에서 24시간 열처리하여 제조

된다.

압력관 내에 수소화물을 석출시키기 위해, 음극수소충진법(cathodic hydrogen charging method)을 이용하여 일정농도의 수소를 KAERI의 표준수소장입절차서<sup>(8)</sup>에 따라 장입하였다. 수소장입은 음극에 시편을 연결하고 양극에 납을 사용하여 65±5°C의 전해액에서 전기분해방식으로 이루어지며, 시편 표면에 수화물층을 형성시킨다. 형성된 수화물층을 시편내부로 확산시키기 위해 균질화처리를 하여 시편 내의 수소량이 균일하게 분포하도록 하였다.

Table 1. Chemical composition of Zr-2.5Nb pressure tube

Element	Nb	Fe	O	Sn	Hf	C	Zr
Content	2.7	0.086	1020	<25	<25	89	Bal.
	wt(%)		ppm				

## 2.2 수소화물의 관찰

투과전자현미경(TEM)은 재료의 미세조직을 관찰하는데 있어 아주 중요한 장비로써, 전자빔(electron beam)에 의한 회절도형(diffraction pattern)을 이용하여 결정구조 및 여러 결정결합의 특성을 규명할 수 있다. 따라서 수소화물의 석출거동을 알아보기 위해 TEM을 이용하였고, 다음과 같이 시편을 제작하였다. Zr-2.5Nb 압력관에 수소장입한 시편을 LN(longitudinal-normal) 및 TN(transverse-normal) 단면의 2방향에서 1mm 정도의 두께로 절단하여 약 100 $\mu$ m의 두께로 기계적 연마를 하였다. 연마한 시편을 지름 3mm로 가공하였고, 최종적으로 twin-jet법에 의해 시편을 제작하였다. Jet 연마는 10% perchloric acid와 90% ethyl alcohol의 혼합액을 이용하여, -35°C의 온도와 20V의 전압하에서 시행하였다.

TEM 관찰을 통하여 수소화물의 형상과 석출패턴을 조사하였고, 제한시야회절도형(selected area diffraction pattern; SADP) 및 MBD(micro beam diffraction) pattern을 이용하여 수소화물의 결정구조 및 기지와의 방위관계를 알아보았다.

# 3.

## 3.1

냉간가공한 Zr-2.5Nb 압력관은 길이방향을 따라  $\alpha$ -Zr과  $\beta$ -Zr이 길게 늘어져 있는 미세조직을 갖고 있다. 광학현미경으로 압력관 내의 수소화물 분포를 관찰해보면, TN 단면에서는 길이 방향과 평행하게 길게 늘어져 있고, LN 단면에서는 길이가 짧은 수소화물이 원주방향을 따라 누워있다<sup>(9)</sup>. 즉, 수소화물은  $\alpha$ -Zr과 평행한 방향으로 석출하며, 일정한 석출패턴을 갖는다.

Westlake<sup>(10)</sup>에 의하면, 수소화물이  $\alpha$ -Zr 결정립에 석출하는 상주면(habit plane)은 (10 $\bar{1}7$ )면이다. (10 $\bar{1}7$ )면은 기저면(basal plane)과는 약 15도의 각을 이루고 있고(Fig. 2), DHC 현상에 있어서 크랙 진전방향과 밀접한 관련이 있다. 즉, 수소화물이 석출하는 (10 $\bar{1}7$ )면을 따라 크랙이 성장하게 되고, 크랙 성장패턴은 지그재그 패턴을 보이게 된다<sup>(11)</sup>. 이러한 수소화물의 석출거동을 자세히 알아보기 위해 TEM 관찰을 하였다.

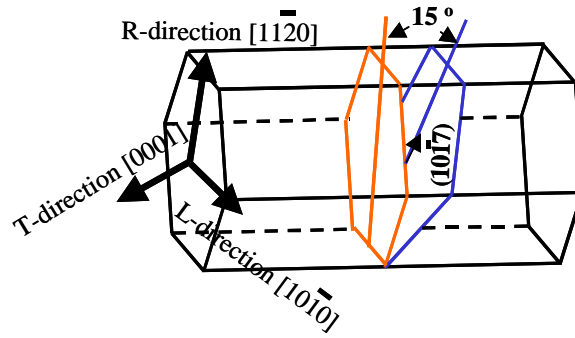


Fig. 2. Schematic diagram of  $(10\bar{1}7)$  hydride habit plane

Fig. 3은 LN 단면에서의 수소화물 석출패턴을 보여주는 명시야상 및 회절도형이다. LN 단면에서는  $\alpha$ -Zr 결정립에 평행하게 석출하는 수소화물뿐만 아니라, Fig. 3(a)와 같이 결정립을 가로질러 반경방향으로 석출한 수소화물이 많이 관찰된다. Fig. 3(b)의 전자회절도형은 Zr 기지의  $[1\bar{2}10]_{Zr}$  입사빔에 의한 회절패턴으로써, 석출물에 대한 회절패턴( $Z = [1\bar{1}0]_H$ )을 화살표로 표시하였고, 반경방향으로 석출한 수소화물이 기지의  $(10\bar{1}7)$ 면을 따라 성장했다는 사실을 회절도형으로부터 알 수가 있다. 이것은 수소화물의 상주면이  $(10\bar{1}7)$ 면임을 증명해주고 있는 것이며, 회절도형으로부터 기지와 석출물의 방위관계를 살펴보면 다음과 같다.

$$[1\bar{2}10]_{Zr} // [1\bar{1}0]_H, (0001)_{Zr} // (111)_H$$

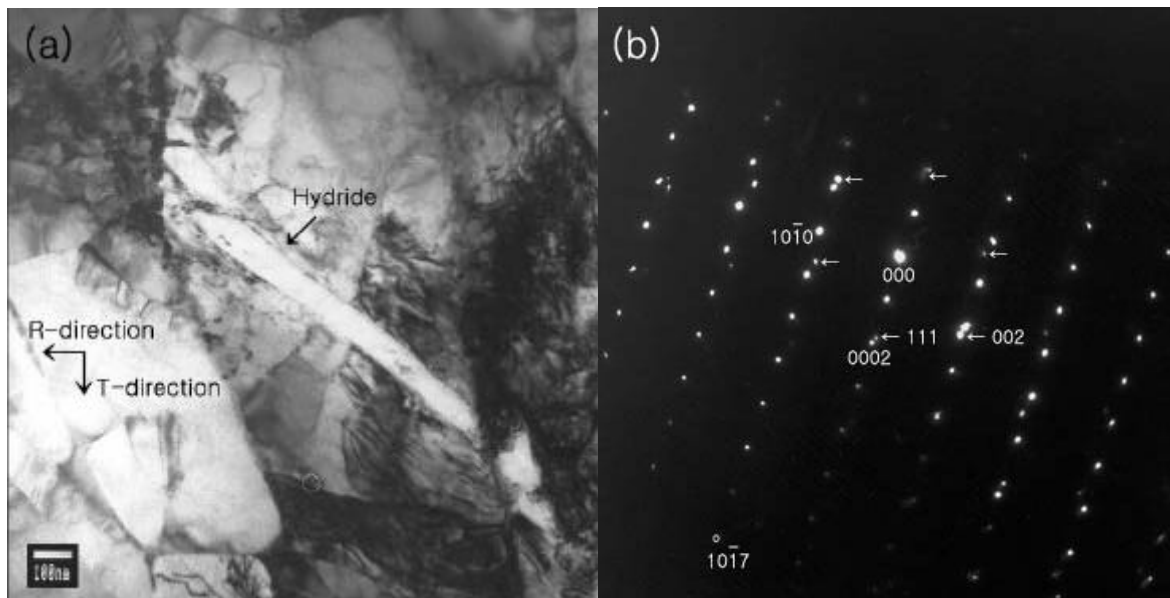


Fig. 3. (a) TEM micrograph of the hydride precipitation on the LN section of Zr-2.5Nb pressure tube. (b) Diffraction pattern from the hydride and the Zr matrix( $Z = [1\bar{2}10]_{Zr}$ ).

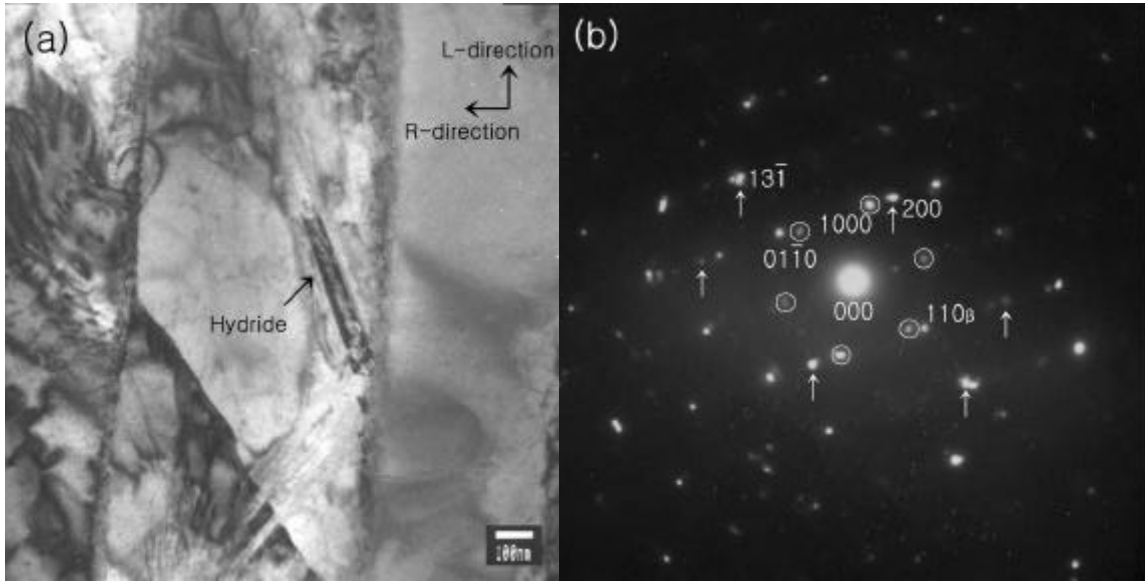


Fig. 4. (a) TEM micrograph of the hydride precipitation on the TN section of Zr-2.5Nb pressure tube. (b) Diffraction pattern from the hydride and the Zr matrix( $Z=[0001]_{Zr}$ ).

Fig. 4는 TN 단면에서의 수소화물에 대한 명시야상 및 회절도형이다. 수소화물은 약 40nm의 두께를 갖는 얇은 needle 형태로  $\alpha$ -Zr 결정립 내로 성장해 있다. Fig. 4(b)는  $\alpha$ -Zr 및 수소화물에 의한 전자회절도형으로, 화살표로 표시한 부분이 수소화물의 [013] 방향에 대한 회절패턴이고, Zr 기지에 의한 회절패턴( $Z=[0001]$ )은 원으로 표시하였다. Fig. 4(b)의 회절도형으로부터 수소화물과 기지와의 방위관계는 다음과 같다.

$$[0001]_{Zr} // [013]_H, (01\bar{1}0)_{Zr} // (13\bar{1})_H$$

일반적으로 TN 단면에서의 수소화물과 기지와의 방위관계는  $[0001]_{Zr} // [001]_H, (1\bar{2}10)_{Zr} // (1\bar{1}0)_H$ 이며<sup>(6)</sup>, 본 실험에서도 대부분의 수소화물이 위의 방위관계를 만족하였다. 하지만, Fig. 4의 수소화물의 경우에는 일반적인 방위관계를 만족하지 못하고 있다. 이러한 현상은 대부분의 TN 단면이  $\alpha$ -Zr 기지의 기저면과 평행하게 있지만, 일부 기저면은 TN 단면에 대해 약간 기울어져 있기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 기저면이 압력관의 TN 단면과 평행하지 않을 경우에는 Fig. 4에서와 같이, 수소화물의 석출이 일반적인 석출패턴과는 다르게 이루어질 수 있다.

### 3.2

Zr 기지 내에 석출하는 수소화물은 TN 단면에서 크게 2가지의 형상으로 구분된다. 하나는  $\alpha$ -Zr 결정립을 따라 압력관의 길이방향으로 크고 길게 늘어져 있는 것이고(Fig. 5(a)), 다른 하나는  $\alpha$ -Zr 결정립계에서 약 30°의 각을 갖고 기지 내로 성장한 얇은 needle type의 형상(Fig. 5(b))을 갖는 것이다. 이와 같이 다른 형상을 갖는 수소화물에 대해 각각 MBD pattern을 얻어 차이점을 알아보았다.

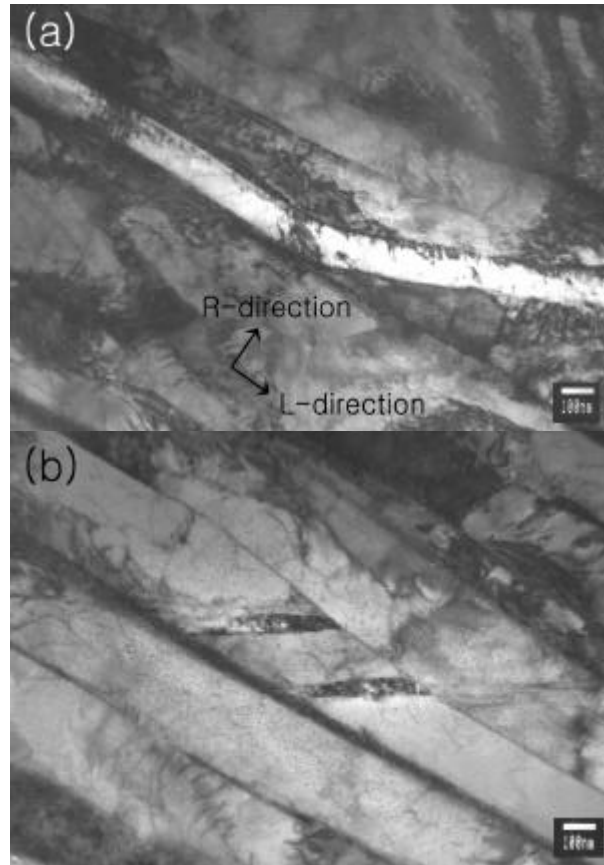


Fig. 5. (a) TEM micrograph of the long hydride and (b) needle type hydride on the TN section of Zr-2.5Nb pressure tube.

Fig. 6(a)는  $\alpha$ -Zr 결정립을 따라 길게 성장한 수소화물이고, 대응되는 MBD pattern을 Fig. 6(b)에 나타내었다. 각각의 회절점간의 거리와 각도 그리고 격자상수(lattice parameter)를 고려해보았을 때, Fig. 6(b)의 MBD pattern은 면심입방정구조의 [011]방향에 대한 회절도형과 일치한다. 따라서, 길게 성장한 형상의 수소화물은 면심입방정의 결정구조를 갖는  $\delta$ -수소화물임을 알 수가 있다. Fig. 6(c)는 약 60nm의 두께를 갖는 얇은 needle type의 형상을 갖는 수소화물을 보여주고 있으며, Fig. 6(d)는 수소화물에 대한 MBD pattern을 나타내고 있다. 위에서와 같이, 각각의 회절점간의 거리와 각도를 고려해보면, Fig. 6(d)의 MBD pattern은 면심정방정구조의 [110]방향에 대한 회절도형에 일치함을 알 수 있다. 그리고,  $\nu$ -수소화물의 격자상수는  $a=4.596\text{\AA}$ ,  $c=4.969\text{\AA}$ 으로 보고되어 있는데<sup>(12,13)</sup>, Fig. 6(d)의 회절도형에서 격자상수를 구해보면 보고된 값과 거의 일치한다. 따라서, 얇은 needle type의 형상을 갖는 석출물은  $\nu$ -수소화물이고 면심정방정의 결정구조를 갖는다.

위의 결과로부터, 석출물의 형상을 고려해보면 수소화물이  $\delta$ -상인지  $\nu$ -상인지를 알 수가 있다. Fig. 3의 경우에는 수소화물이 약 80nm의 두께를 갖고 결정립을 가로질러 길게 성장한 것으로

입방정구조를 갖는다는 것을 확인할 수 있다. 그리고, Fig. 4의 경우에는 needle type의 석출물로부터  $\delta$ -수소화물임을 알 수가 있는데, 사실상 수소화물에 대한 회절도형( $Z=[110]$ )으로부터  $\nu$ -수소화물임을 알 수가 있고, 수소화물의 회절도형( $Z=[013]$ )으로부터 회절점간의 거리와 각도를 측정해본 결과 면심정방정구조의  $\nu$ -수소화물임을 확인하였다.

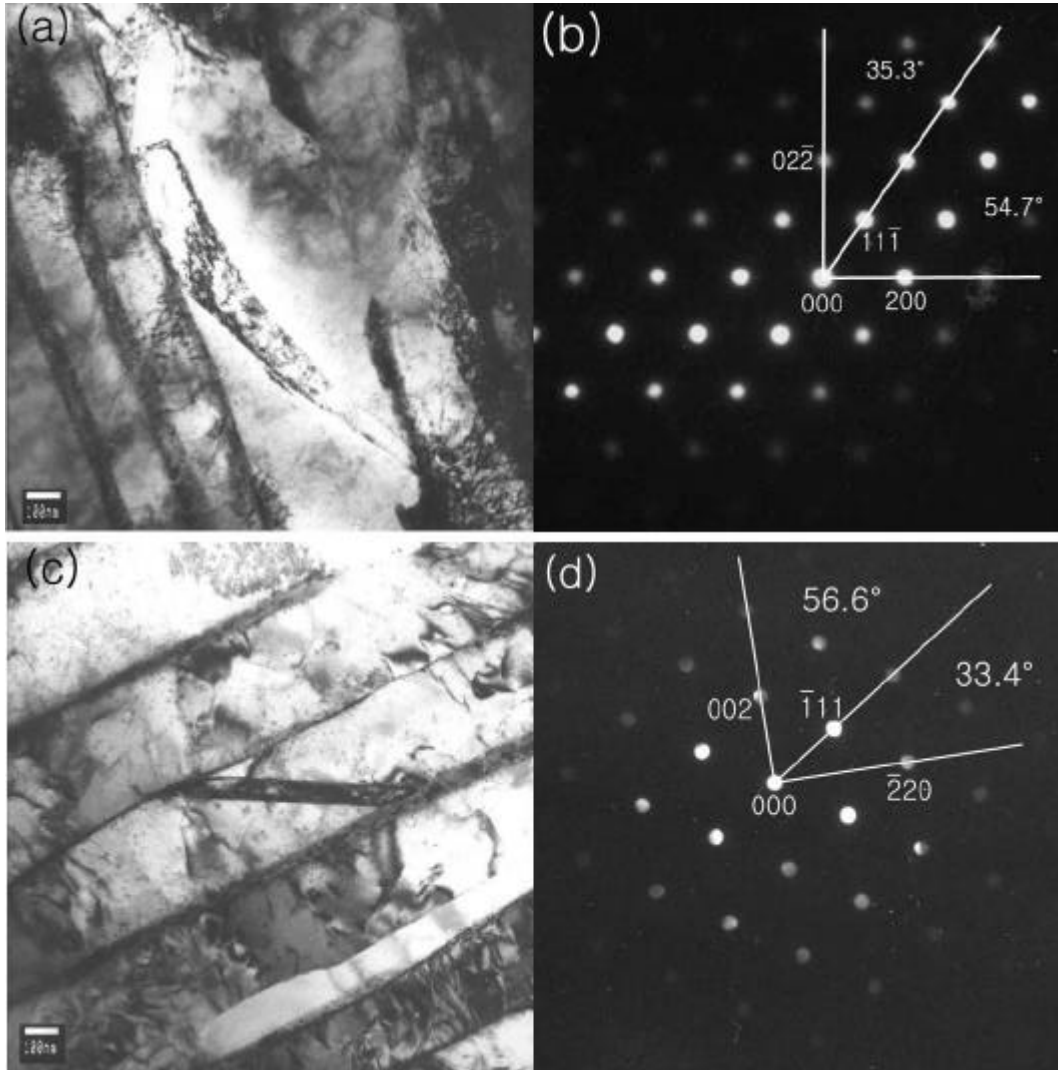


Fig. 6. (a) TEM micrograph of the long hydride grown along the  $\alpha$ -Zr matrix on the TN section. (b) MBD pattern of the long hydride( $Z=[011]_{\text{H}}$ ). (c) TEM micrograph of the needle type hydride on the TN section. (d) MBD pattern of needle type hydride( $Z=[110]_{\text{H}}$ ).

#### 4.

투과전자현미경(TEM)을 이용하여 CANDU Zr-2.5Nb 압력관 내의 수소화물 석출거동을 관찰한 결과는 다음과 같다.

- 1) 면심입방정의 결정구조를 갖는  $\delta$ -수소화물은 압력관의 길이 방향과 평행하게  $\alpha$ -Zr 결정립을 따라 길게 석출한다.
- 2)  $\alpha$ -Zr 결정립 내로 일정한 각을 갖고 석출한 얇은 needle type의 수소화물은 면심정방정의 결정구조를 갖는  $\nu$ -수소화물이다.

3) LN 단면에서의 수소화물과 Zr 기지와의 방위관계는 아래와 같으며, 수소화물의 상주면(habit plane)은  $\{10\bar{1}7\}_{Zr}$ 면이다.

$$[1\bar{2}10]_{Zr} // [1\bar{1}0]_H, (0001)_{Zr} // (111)_H$$

4) 수소화물과 Zr 기지와의 방위관계에서, Zr 기저면(basal plane)이 TN 단면과 평행하지 않을 경우에는 수소화물의 형성이 일반적인 석출패턴과 다르게 나타날 수 있다.

## 5.

본 연구는 한국원자력연구소 중수로 압력관 기술개발 과제의 일환으로 수행된 것입니다.

- (1) B. Cox, AECL Report, AECL-8702 (1984)
- (2) M. P. Puls, AECL Report, AECL-6302 (1975)
- (3) L. A. Simpson and K. Nuttall, ASTM STP 633 (1977) 608
- (4) W. M. Muller et al., Ed. Metal Hydrides, Academic Press (1968)
- (5) R. Nuttall, M. P. Puls and L. A. Simpson, Metall. Trans., 8A (1977) 1553
- (6) G. C. Weatherly, Acta Metall., Vol.29 (1981) 501
- (7) B. Nath, G. W. Lorimer and N. Ridley, J. Nucl. Mater., 58 (1975) 153
- (8) Y. S. Kim et al, KAERI/TR-1329/99, Korea Atomic Energy Research Institute (1999)
- (9) Y. S. Kim, Y. M. Cheong, S. S. Kim, K. S. Im, J. Kor. Inst. Met.&Mater., Vol.39, No.2 (2001) 150
- (10) D. G. Westlake, J. Nucl. Mater., 26 (1968) 208
- (11) Y. S. Kim, S. M. Seon, S. S. Kim, S. I. Kwun, J. Kor. Inst. Met.&Mater., Vol.38, No.1 (2000) 35
- (12) S. S. Sidhu, N. S. Salya Murphy, F. P. Campos and D. D. Zaubers, Advances in Chemistry Series, No.39, Am. Chem. Soc. (1963)
- (13) O. T. Woo and G. J. C. Carpenter, Scripta Metallurgica, Vol.20 (1986) 423