2002 춘계 학술발표회 논문집

한국 원자력 학회

수소 농도 및 온도가 CANDU 압력관의 파괴인성에 미치는 영향

Effect of hydrogen concentration and temperature on Fracture Toughness of CANDU Pressure Tube

오승진, 김인섭

한국과학기술원

대전시 유성구 구성동 373-1

김영석

한국원자력연구소

대전시 유성구 덕진동 150

요약

CANDU형 원자로 압력관은 수소화물의 생성되는 경우에 상온에서는 취성파괴가 발생하는 반면 고온의 경우에는 이 파괴인성의 감소가 회복하는 현상이 나타난다. 이러한 현상을 보다 명확히 규명하기 위해서 수소 장입량 및 온도를 변화시켜 가면서 압력관 재료의 파괴인성을 측정하였다. 수소는 Sieverts 장치를 이용하여 50ppm 200ppm 까지 장입 하였으며 파괴인성 시험은 상온에서 300℃까지의 온도구간에서 수행되었다.

수소취성에 의한 파괴인성의 감소현상이 사라지는 연성-취성 천이온도는 수소 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 수소 함량 증가가 수소화물의 길이를 증가시켜 수소화물의 파괴응력을 감소시키기 때문이다. 수소취성이 사라지는 천이온도 이상에서도 수소화물의 증가에 따른 파괴인성의 감소가 나타났다.

Abstract

The effects of hydrogen concentration on the axial fracture toughness of Zr-2.5 wt% Nb CANDU pressure tube material have been determined from room temperature to 300 . The specimens were charged to 50, 100, 150, 200ppm of hydrogen. As hydrogen concentration increased, hydride volume fraction, thickness and length increased. However, interhydride spacing remained nearly constant. At room temperature, fracture toughness decreased rapidly with increasing hydrogen concentration until hydrogen concentration was below 100ppm. However, fracture toughness remained at a similar level at above 100ppm. Ductile-brittle transition temperature increased slightly when hydrogen concentration increased. At high temperature, fracture toughness also decreased because yield stress increased by hydride volume fraction.

1. 서론

CANDU원자로에서 압력관은 일반적인 경수로에서 압력용기에 해당하는 1차 압력 경계이다[1]. 따라서 압력관은 CANDU의 전체 수명기간 동안에 핵연료의 하중을 견딜 수 있는 충분한 강도, 핵연료 교체시나 운전 중에 일어날 수 있는 마모를 견디어 낼 수 있는 충분한 내마모성, 고온의 중수에 대한 내부식성, 작은 중성자 포획 단면적, 그리고 경수로의 경우보다 훨씬 높은 중성자속에 의한 조사 크립에 대한 저항성을 가지고 있어야만 한다.

CANDU원자로의 압력관은 초기에는 Zircaloy-2로 만들어졌으나 현재는 좋은 강도와 크립 특성, 낮은 수소흡수속도를 갖는 Zr-2.5Nb합금으로 만들어져 있다. Zircaloy-2의 경우는 석출물들의 영향으로 인하여 가동년수에 따라 수소흡수량이 급격히 증가하는 경향을 가지고 있다[2]. 한편 Zr-2.5Nb합금도 장시간의 운전시 제조과정 시 존재하는 수소와 가동 중에 흡수되거나 압력관의 처짐에 의한 수소의 집중에 의하여 수소의 양이 증가하므로 수소화물에 의한 열화현상이 관찰되고 있다.

수소화물에 의한 열화는 크게 수소화물의 영향에 의한 파괴인성의 감소와 지체균열전파로 구분된다. 수소의 양이 용해도를 넘게 되면 수소화물이 압력관내에 석출하게 된다. 수소화물은 대부분의 온도구간에서 대단히 낮은 파괴인성을 가지므로 압력관의 파괴인성을 낮추게 되나, 높은 온도구간에서는 수소화물의 영향으로 인한 파괴인성 감소 효과가 완화되어 파괴인성이 회복되는 현상이 나타나게 된다.

그러나 높은 온도구간에서의 파괴인성이 회복되는 원인에 대해서 명확히 규명되어 있지 않으며, 수소화물이 영향이 크게 작용하는 저온구간에서 수소함량에 따른 파괴인성의 거동 및 고온 구간에서의 수소화물과 기지 내에 고용되는 수소가 파괴인성에 미치는 영향에 대한 연구가 이뤄지지 않은 상태이다. 본 실험에서는 수소함량 및 여러 온도구간에서 압력관의 파괴인성 시험을 수행하여 압력관내의 수소가 파괴인성에 미치는 영향에 대해서 알아보았다

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 시편은 CANDU 압력관에 사용중인 Zr-2.5Nb 합금이 사용되었다.

파괴 시험을 수행하기 위해 Fig. 1과 같이 CT(Compact Tension) 시편으로 두께 이외에는 W=17mm를 기준으로 ASTM E399-83에 준하여 균열 진전 방향이 압력관의 축 방향과 일치하도록 제작하였다. Precrack은 하중을 4단계로 나누어서 초기 하중이 15MPa√m, 마지막 단계의 최대하중이 10MPa√m가 넘지 않게 하면서 a/W= 0.5가 되도록 내었다. 가공한 시편은 Sieverts 장치를 이용하여 400℃에서 10^{-5} torr의 진공 환경에서 장입하였다. 장입한 후에는 장입된 수소를 시편 내에 균일하게 분포시키기 위해서 400℃에서 10^{-5} torr 까지 진공을 잡은 뒤에 24시간 동안 균질화 처리를 한 뒤 서냉하였다.

실험은 상온에서 300℃사이의 온도 구간에서 0.3mm/min의 변위율로 수행되었다. 파괴시험 중 균열의 진전은 직류전압강하법(DCPD, direct current potential drop)을 사용하여 측정되었다[3]. 균열시작점은 Fig. 2에서와 같이 전압강하의 선형성에서 벗어나는 첫 번째 점으로 정했다. 정확한 전압강하와 실제균열과의 관계를 구하기 위하여 각 시편의 시험 후

300℃에서 heat tinting을 하여 각각의 시편에 대하여 실제 균열 길이를 측정하여 보정을 했다. J-R곡선의 기울기인 dJ/da는 a=0.15와 1.5mm에서 blunt line를 그어서 그 사이의 J 값들을 사용하여 구했다.

3. 실험 결과 및 토의

3-1. 수소화물의 형상 및 파면 관찰

수소화물의 형상을 관찰하기 위하여 에폭시를 이용하여 cold-mounting을 하여 6μm diamond paste, 1μm chrome oxide로 polishing하고, H_2O: H_2SO_4: HNO_3: HF = 3:3:3:1 부피비의 에칭액으로 8회 swab-etching하여 광학현미경으로 관찰하였다.

Image analyzer program을 이용하여 수소화물의 부피분율 및 수소화물의 형상 특성을 수소 농도 별로 측정하였다.

파면은 아세톤으로 표면을 세척한 뒤에 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3-2. 수소화물의 형상

압력관의 축 방향과 수직한 면의 수소화물의 형상을 관찰하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 대부분의 수소화물은 원주방향과 평행하게 석출되었으며 수소화물은 다른 문헌에서 나타났듯이 균일하고 연속적으로 나타났다. Ells[4]가 밝혔듯이 cold-drawing시 생성되는 radial 방향의 잔류 압축응력이 이러한 habit plane을 결정하는데 있어서 중요한 역할을 한다.

이러한 수소화물들은 평형 δ 수소화물이 주로 α-β 계면을 따라 석출되기 때문인 것으로 생각된다. Ridley[5]는 다결정 재료에서 서냉하는 경우 δ 수소화물이 계면에서 우선적으로 형성되는 것을 밝혔다.

수소 농도에 따른 수소화물의 형상의 정량적인 특성치를 얻기 위해서 수소화물의 부피분율, 길이, 두께 및 수소화물간의 거리를 측정하였다. 그 결과, 부피분율의 경우, Fig. 4에서 보여지듯이 수소농도가 증가함에 따라 함께 증가하다가 수소농도가 임계값 이상이 되면 수렴하는 것을 볼 수 있었다. Fig. 5를 보면, 수소 농도가 증가함에 따라 두께는 5 10μm까지 증가하는 것을 볼 수 있었다. 두께도 부피분율과 마찬가지로 두께의 증가율이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 수소화물은 주로 계면을 따라 석출되기 때문에 두께증가로 인해 계면에서 수소화물의 두께방향으로의 압축응력이 증가할 것으로 생각된다. 이 압축응력이 수소화물이 두께방향을 성장하지 못하게 하는 요인이 되는 것으로 생각된다. 수소화물의 길이의 경우 Fig. 6에서와 같이 200 500μm까지 크게 증가하는 경향을 보여주었으며, 앞서 언급한 부피분율과 두께와는 달리 수소농도에 따라 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 한편, 수소화물간의 거리를 측정한 결과 Fig. 7에서 나타났듯이 수소 농도 증가에 따라 거의 변하지 않았다. 약 100μm로 일정한 값을 가지는 것을 볼 수 있었으며, 약간의 감소는 두께 증가로 인해 나타난 것으로 생각된다.

따라서 수소화물의 형상을 정량적으로 측정한 결과, 수소 농도 증가로 인한 부피분율의 증가의 주요 인자로는 수소화물의 두께와 길이를 들 수 있겠다. 특히 길이 방향으로의 성장은

매우 커서 수소화물의 길이가 압력관의 파괴인성에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다.

3-3. 파괴인성

파괴시험은 상온에서 300℃의 온도구간에서 수행하였다. 시험 전에 시편에 50ppm, 100ppm의 수소를 장입한뒤 파괴시험을 수행하였으며, 기본적인 압력관의 파괴인성치와 비교하기 위해서 as-received 시편에 대해서도 동일한 조건으로 파괴시험이 이루어졌다.

파괴인성 특성을 정량화 하기 위해서 J-R 곡선과 J-R곡선의 기울기 값인 dJ/da를 계산하였다.

as-received 시편의 경우, 온도가 파괴인성에 미치는 영향이 나타나지 않았다. Fig. 8(a)에서 보여지듯이, J-R 곡선은 상온에서 다른 온도에 비해 낮게 나타나는 것을 제외하고 거의 동일한 경향으로 증가하는 것을 볼 수 있었다.

50ppm의 수소를 장입한 시편의 경우, 상온에서 J-R 곡선은 Fig. 8(b)에서 볼 수 있듯이 균열길이 증가에 따라 J값이 거의 증가하지 않은 것을 볼 수 있었다. 상온의 경우 시편 내에 석출된 수소화물이 삼축인장응력에 의해 파괴되어 균열이 진전하는데 필요한 에너지가 매우 작기 때문에 작은 평탄한 형태의 곡선을 보여주는 것으로 생각된다. 온도가 증가함에 따라 100℃, 130℃의 경우 J-R 곡선이 증가하였으며, 130℃이상에서는 온도증가에 따른 영향이 나타나지 않았다.

이 결과, 수소화물이 석출된 압력관에서는 특정 온도 이하에서는 수소화물의 파괴에 의하여 파괴인성이 급격히 감소하며, 특정 온도 이상이 되면 수소화물이 파괴인성에 영향을 미치지 않게 됨을 알 수 있다. 이러한 특정 온도를 연성-취성 천이온도(DBTT)로 생각할 수 있으며 50ppm의 경우 DBTT는 약 100℃ 부근에서 나타난다고 생각할 수 있다.

100ppm의 수소를 장입한 경우, Fig. 8(c)에서 나타나듯이 온도에 따른 J-R 곡선의 특성은 50ppm을 장입한 경우와 유사하게 나타났다. 특이할 만한 점은, 100℃에서 시험한 결과 50ppm과는 다르게 상온의 J-R곡선과 유사한 값을 가졌다는 것이다. 이것을 통해 수소화물의 영향이 사라지는 천이 온도구간이 100℃이상에서 나타난다는 것을 알 수 있다. 따라서 수소화물에 의해서 나타나는 파괴인성의 DBTT는 수소농도가 증가함에 따라 증가한다고 볼 수 있다.

압력관에 수소화물이 석출되는 경우, 수소화물은 하중방향과 평행하게 석출되어 파괴인성에 직접적으로 영향을 주지는 못한다. 그러나 균열 선단근처의 삼축영역에서는 판상형태의 수소화물을 파괴할 수 있을 만큼의 큰 응력이 수소화물과 수직한 방향으로 발생한다. 따라서, 시편은 fissure에 의한 얇은 ligament들로 쪼개지며 cumulative mode[6]의 파괴가 일어나게 된다. 그러므로 DBTT이하에서는 J-R 곡선이 평탄하게 나타났다. DBTT이상의 온도에서는 앞에서 언급한 삼축영역이 소성의 증가로 인해 사라지게 되어 수소화물이 파괴인성에 영향을 주지 못하게 되어 파괴인성이 회복된다고 볼 수 있다.

Fig. 9는 온도에 따른 dJ/da의 변화를 나타낸 graph이다. 이 graph를 보면 DBTT는 약 130℃부근에서 나타나며, 수소농도가 증가함에 따라 DBTT도 증가하는 것을 볼 수 있다.

이것의 원인으로 온도 증가에 따른 수소화물의 파괴응력(σ^h_f)과 압력관 재료의 항복응력(σ_y)의 변화량의 차이로 들 수 있다. Fig. 10[7]은 σ^h_f와 σ_y 의 온도와의 함수관계를 나타낸 graph이다. 150℃이하에서는 σ^h_f가 σy 보다 낮기 때문에 기지 조직의 소성변형이 일어나기 전에 수소화물의 파괴가 먼저 일어나게 된다. 반면, 150℃이상에서는 σ^h_f 가 σ_y 보다 높기 때문에 수소화물의 파괴가 일어나기 전에 기지조직의 소성변형이 먼저 일어나 수소화물이 파괴되지 않게 되어 파괴인성이 회복된다고 생각할 수 있다. 한편, 조사된 압력관의 항복응력은 원자로의 운전 조건에서 수소화물의 파굉응력보다 높게 나타나기 때문에 조사된 압력관의 경우 300℃이상에서도 수소화물에 의한 파괴인성 감소가 나타날 것으로 생각된다.
Puls[7]는 수소화물의 파괴응력은 수소화물의 길이가 증가함에 따라 감소한다는 것을 발견했다. 따라서, Fig. 10에서 수소화물의 파괴응력 곡선은 수소농도가 증가함에 따라 아래로 이동하게 된다. 수소화물의 파괴응력과 기지의 항복응력이 같게 되는 온도를 DBTT라 생각하게 되면, 수소화물의 길이 증가는 DBTT의 온도를 증가시키게 하는 원인이 될 것이다.
Fig. 9에서 보면 수소를 장입한 경우, DBTT 이상에서도 파괴인성값이 수소농도 증가에 따라 감소되는 것을 관찰 할 수 있었다. 수소화물의 석출된 압력관을 일종의 복합재료 생각하면, 압력관의 전체 인장응력은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다[8].

$$s_{y,total} = V_f s^h_f + (1 - V_f) s_{m,y}$$

where V_f: 수소화물의 부피분율
σ^h_f: 수소화물의 파괴응력
$\sigma_{m,y}$: 기지의 항복응력

이 식에 이용하여 300℃에서 수소화물의 부피분율의 증가에 따른 압력관의 전체 항복응력을 계산하였다. 수소화물의 부피분율은 상온의 부피분율과 동일하다고 가정하였다. 계산 결과 Fig. 11에서 나타나듯이 부피분율이 증가함에 따라 항복응력은 증가하는 것을 볼 수 있었다. Fig. 12[9] 에 따르면 항복응력의 증가는 파괴인성의 감소하게 하는 것을 볼 수 있다. 따라서 부피분율의 증가가 항복응력의 증가를 유도하여 파괴인성을 감소하게 하는 것으로 생각된다.

수소농도가 파괴인성에 미치는 영향에 대한 정량적인 분석을 위하여 50ppm, 100ppm, 150ppm, 200ppm의 수소를 장입하여 상온에서 파괴시험을 수행하였다.

Fig. 13에서 수소농도증가에 따른 파괴인성의 변화를 나타냈다. 수소농도가 50ppm에서 100ppm 사이에서는 수소농도가 증가함에 따라 파괴인성은 급격히 증가하였으나 100ppm 이상에서는 수소농도의 증가함에도 불구하고 파괴인성은 일정한 값으로 수렴하였다.

3-4. 파면 관찰

파괴 시험 후, 파면을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. as-received 시편의 경우 Fig. 14와 같이 전형적인 연성파괴의 흔적인 dimple들이 나타났으며 온도에 의한 영향도 나타나지 않았다.

수소를 장입한 시편의 파면을 관찰한 결과, Fig. 15와 같이 파면에 균열 진행 방향과 평행하게 fissure들이 형성된 것을 발견하였다. fissure는 수소화물의 파괴에 의해서 생성된 것을 생각되며, 온도가 증가함에 따라 fissure의 크기와 fissure간의 거리는 증가하였다.

상온에서 수소 농도를 변화시켜 파괴시험을 수행한 시편의 파면을 관찰한 결과, Fig. 16과 같이 fissure의 길이는 수소농도가 증가함에 따라 급격히 증가하였으며, fissure 사이의 거리는 약 200μm로 일정하게 나타났다. 앞서 측정한 수소화물의 형상과 비교했을 때, 수소화물간의 거리가 약 100μm로 일정하게 나타난 것으로 보아 이것은 fissure가 수소화물의 파괴에 의해서 나타났다는 증거가 될 수 있다.

4. 결론

1. 수소 농도가 증가함에 따라 수소화물의 부피분율은 증가하였다. 수소화물의 길이 및 두께는 증가하였으나 수소화물간의 거리는 일정하였다.
2. 상온에서의 파괴시험결과 수소농도가 100ppm이하에서는 수소농도가 증가함에 따라 파괴인성은 감소하였다. 반면, 수소농도가 100ppm 이상인 경우에는 파괴인성이 수소농도에 영향을 받지 않고 일정한 값을 유지하였다.
3. 수소화물에 의해서 나타나는 연성-취성 천이 온도(DBTT)는 130℃에서 150℃사이에서 나타났다. 수소 농도가 증가함에 따라 천이 온도는 증가하였다. 이는 농도 증가로 인한 수소화물의 길이 증가하기 때문이다. 수소화물의 파괴 응력(σ^h_f)은 수소화물의 길이가 증가함에 따라 감소한다. 따라서 수소화물의 파괴응력(σ^h_f)-온도 곡선이 아래로 감소하게 되고 압력관 기지조직의 항복응력과 같아지는 온도가 증가하게 되어 천이온도가 증가하게 된다.
4. 천이온도(DBTT)이상에서 수소취성이 일어나지 않음에도 불구하고 수소 농도 증가에 따른 파괴인성의 감소가 나타났다. 수소 농도 증가로 인한 수소화물의 부피분율 증가가 압력관의 항복응력을 증가시킨다. 압력관의 경우 항복응력이 증가하게 되면 파괴인성이 감소한다.

Reference

[1] John R. Lamarsh, Introduction to Nuclear Enginering 2nd Ed.,Addison-Wesley, (1983).
[2] E.G. Price, AECL Report, AECL-8338, (1984)
[3] ASTM Designation E 399-83.
[4] C.E. Ells, J. Nucl. Mater., 28 (1968) 129.
[5] J.S. Bradbrook, G.W. Lorimer, and N. Rindley, J. Nucl. Mater., 42 (1972) 142.
[6] E. Smih and P. H. Davies, J. Nucl. Mater.,203 (1993) 206
[7] S.Q. Shi and M.P. Puls : J. Nuclear Materials, 312 (1999)
[8] Craig R. Barrett and William D. Nix, The Principles of Engineering Materials , chap 9 (1996)
[9] Je-Yong Oh, Ph.D Thesis, KAIST (2000)

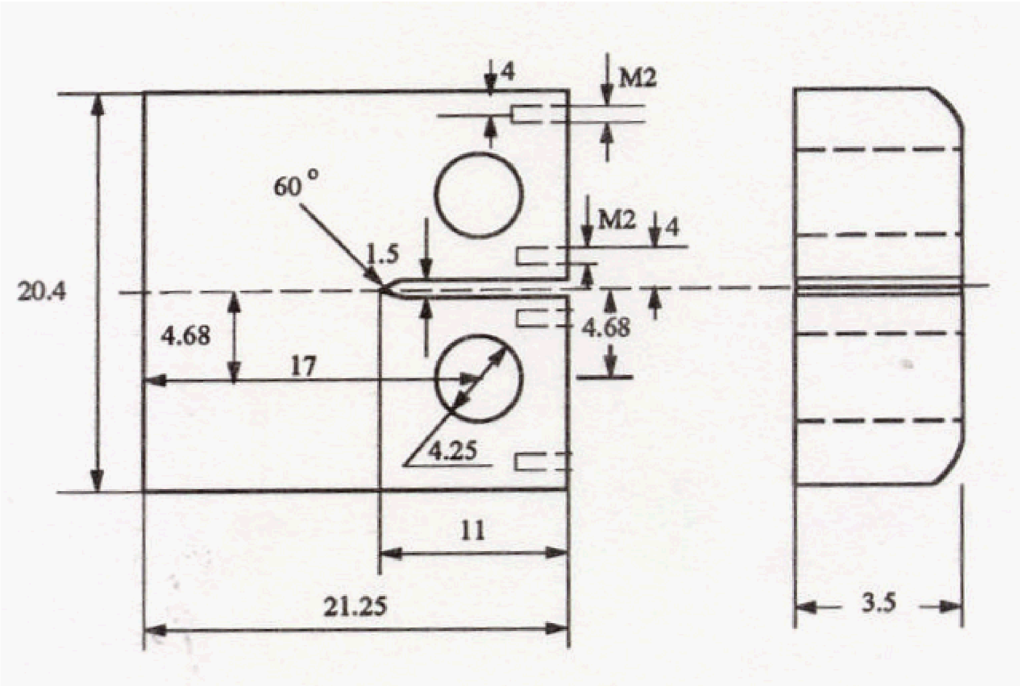


Fig. 1 The schematic diagram of Compact tension specimen

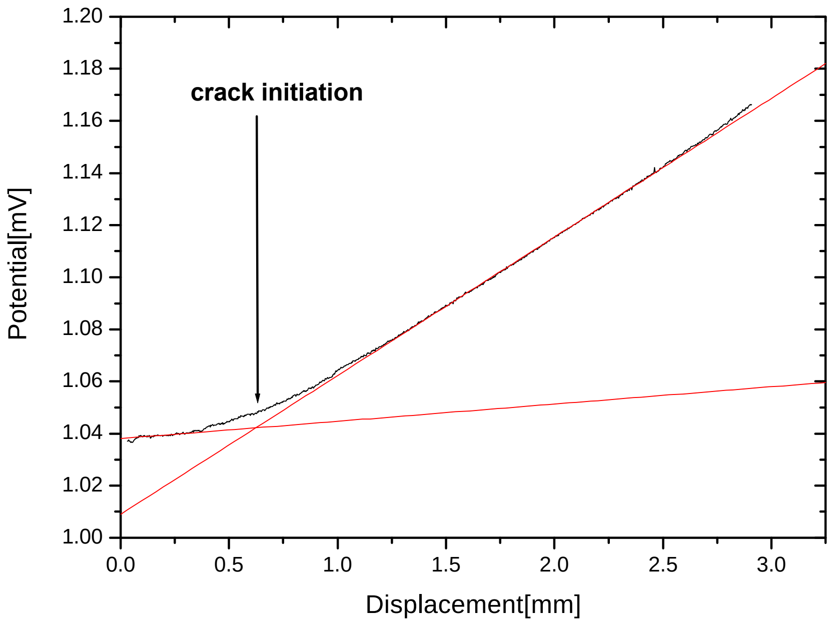
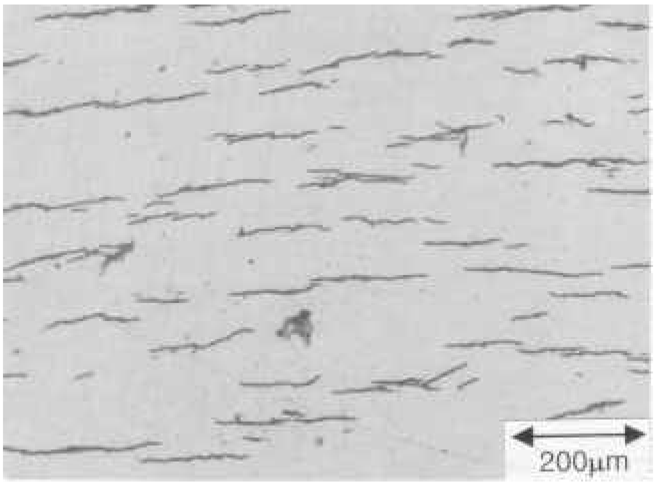
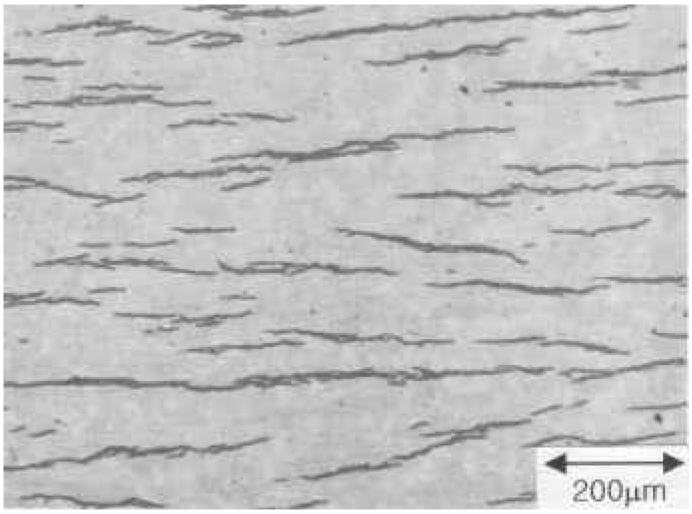


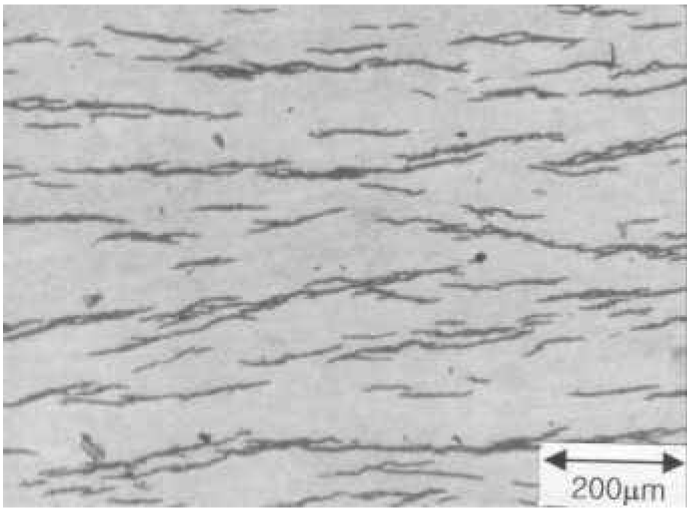
Fig. 2 The determination of crack initiation point



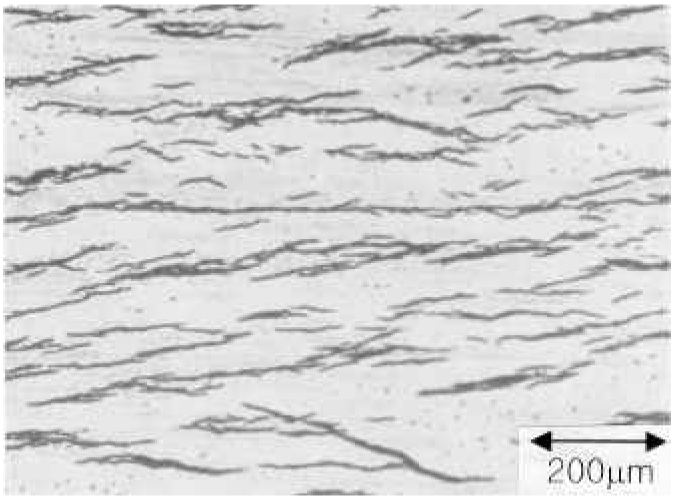
(a) 50ppm



(b) 100ppm



(c) 150ppm



(d) 200ppm

Fig. 3 The hydride morphology

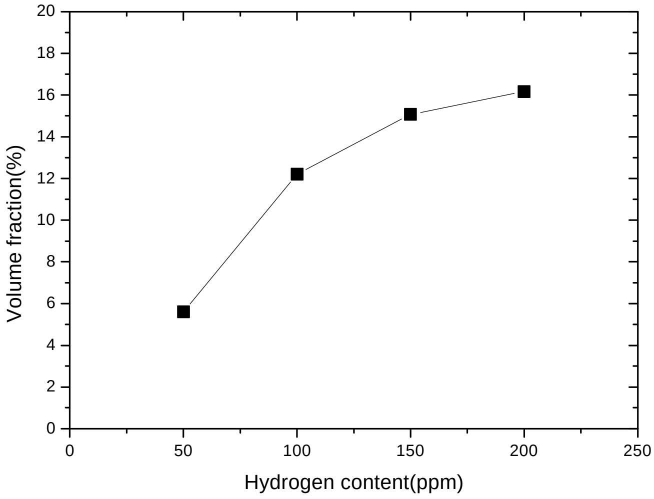


Fig. 4 Volume fraction of hydride with hydrogen concentration

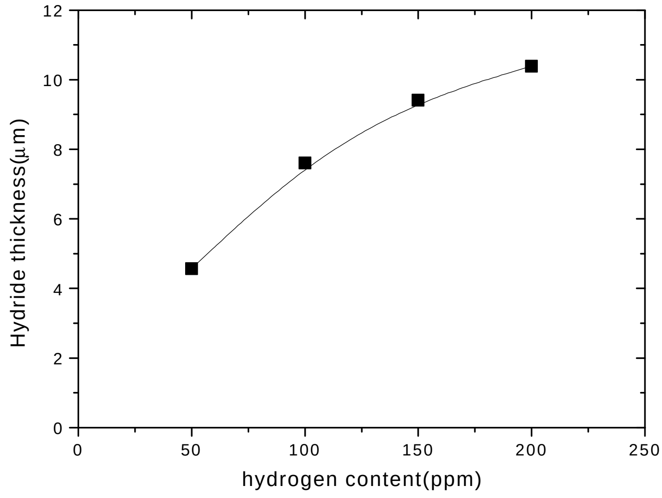


Fig. 5 Hydride thickness with hydrogen concentration

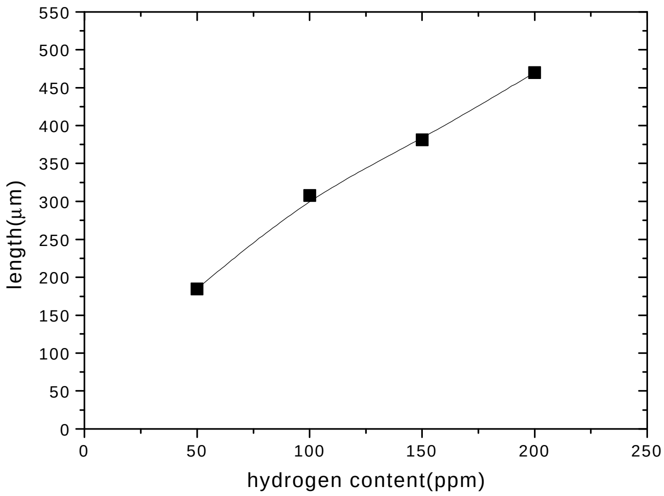


Fig. 6 Hydride length with hydrogen concentration

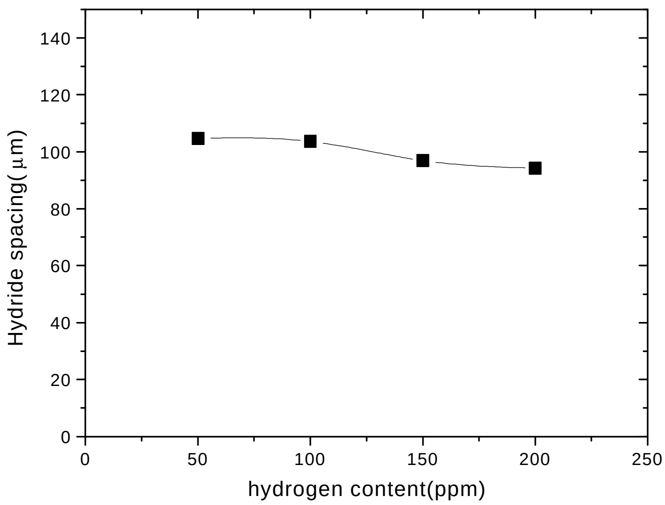
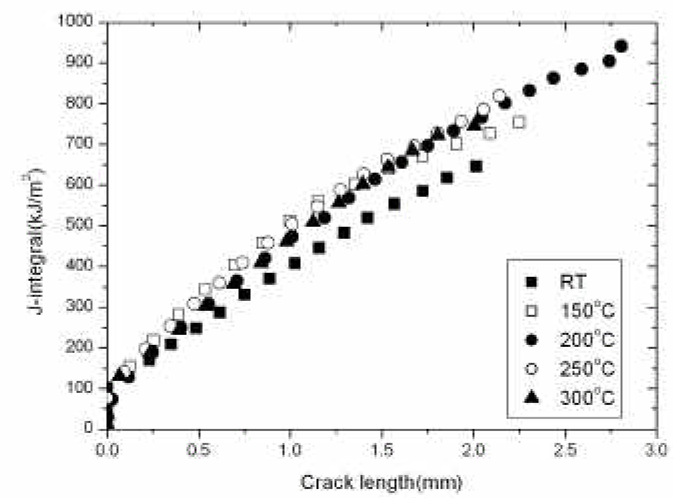
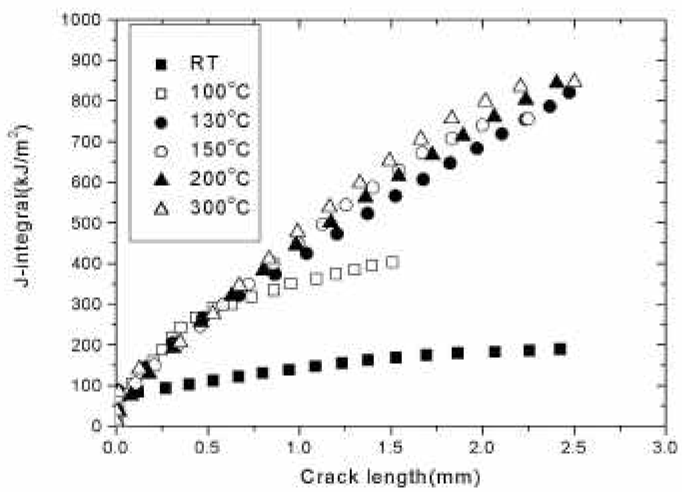


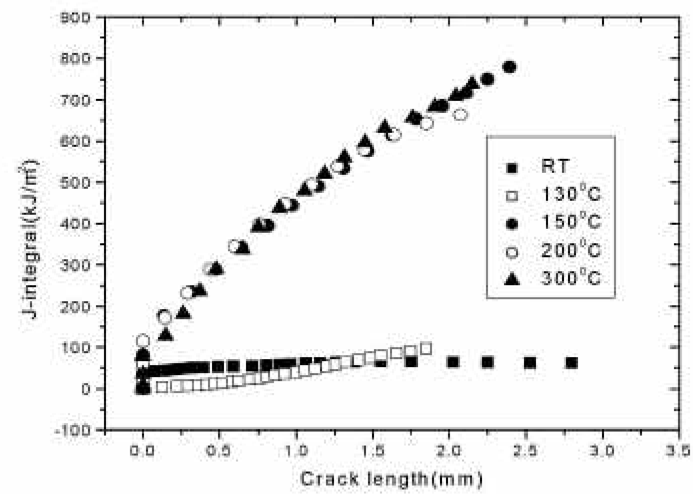
Fig. 7. Interhydride spacing with hydrogen content



(a) As-received



(b) 50ppm



(c) 100ppm

Fig. 8 J-R curves of (a)as-received ,(b)50ppm and (c)100ppm

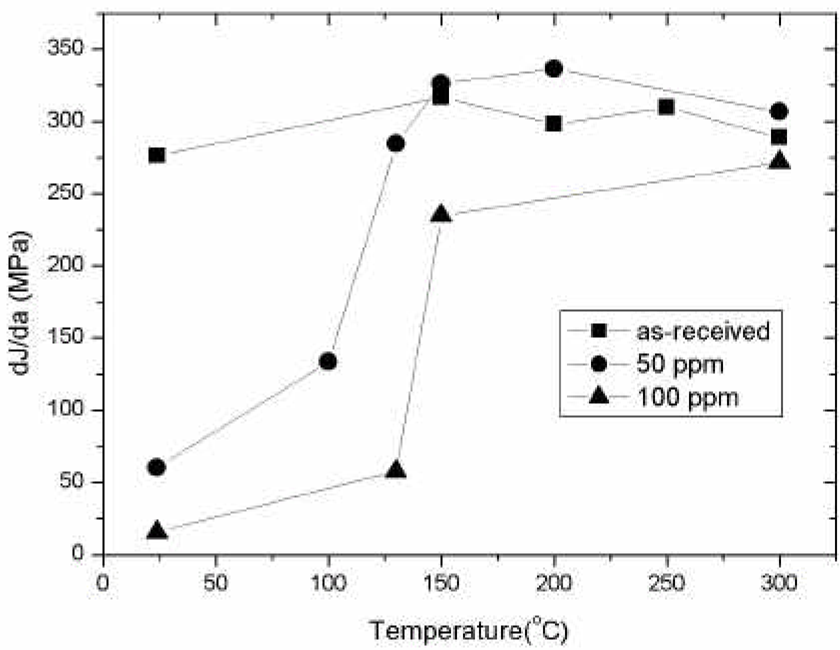


Fig. 9. dJ/da as a function of temperature

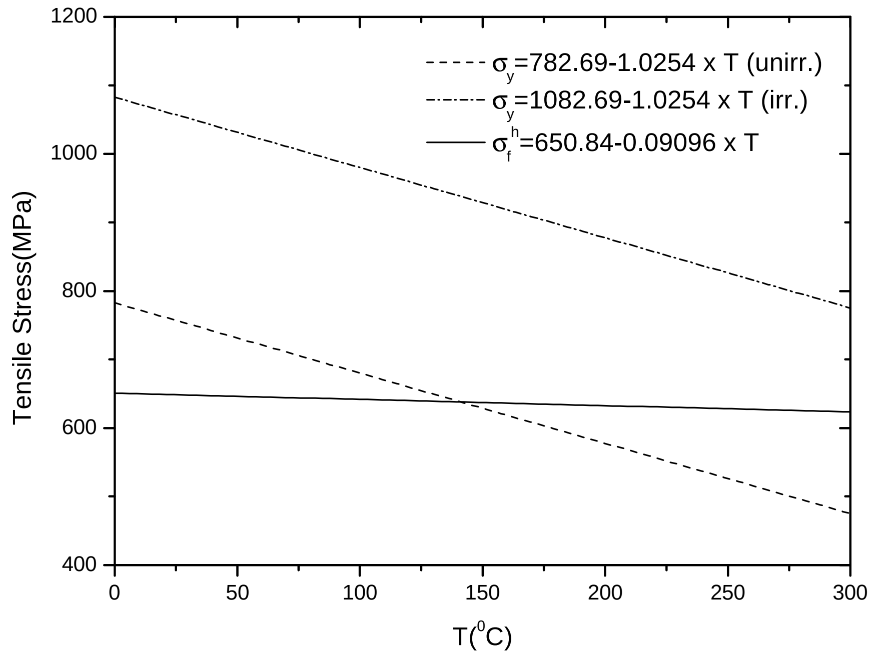


Fig. 10 The fracture stress of hydrides and the yield stress of Zr-2.5Nb as a function of temperature

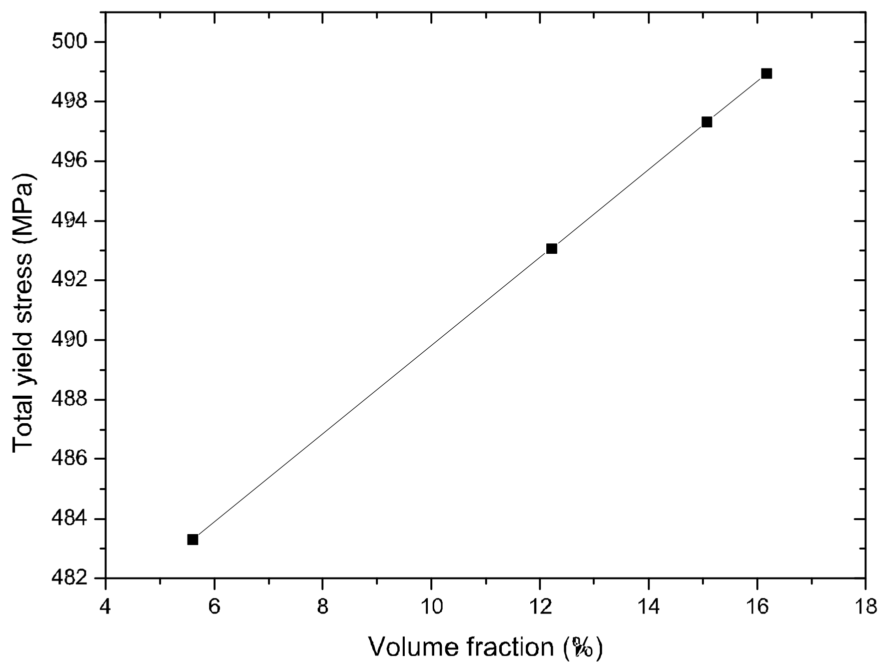


Fig. 11 the yield stress of pressure tube as a fuction of hydride volume fraction

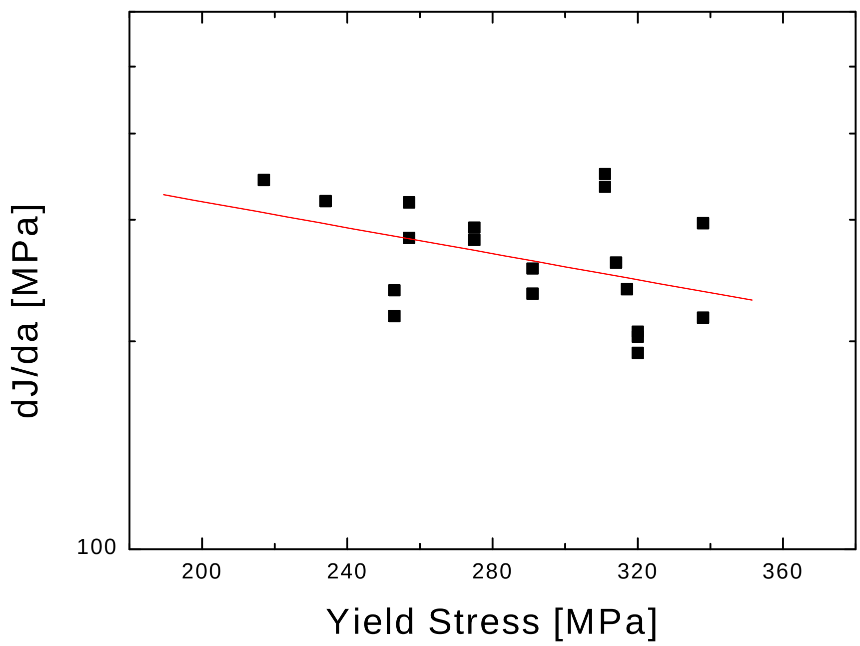


Fig. 12 dJ/da as a function of yield stress

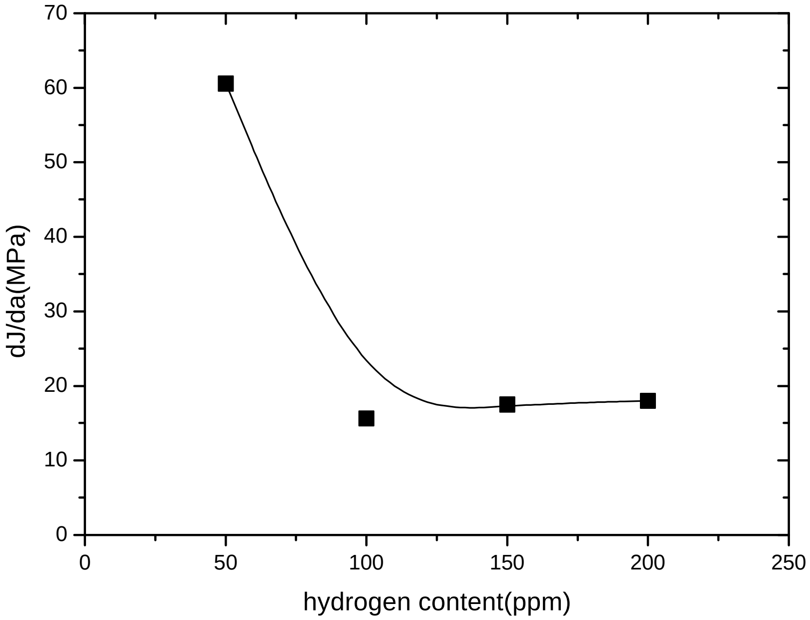
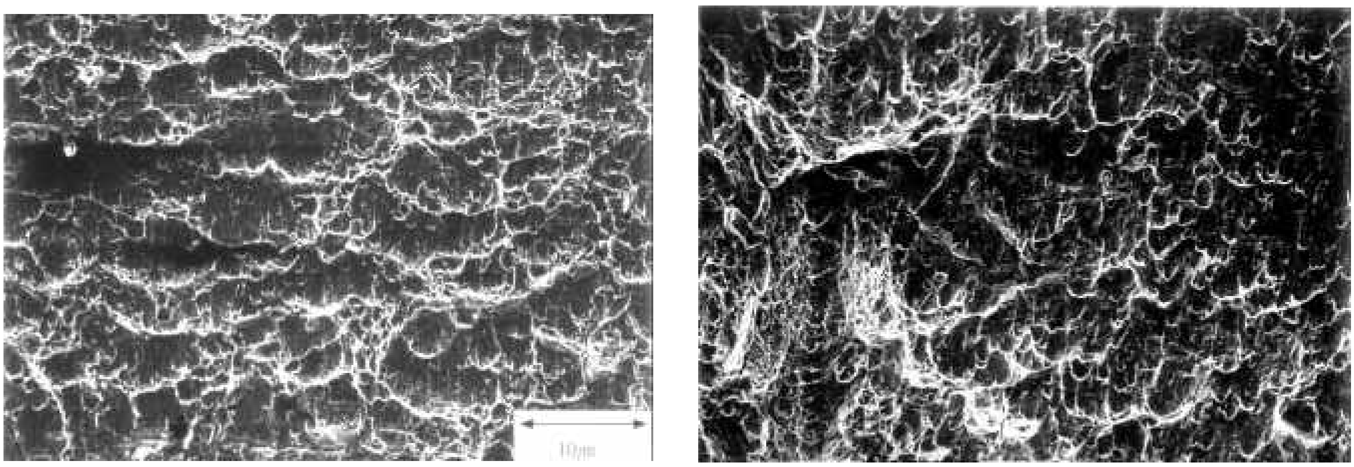


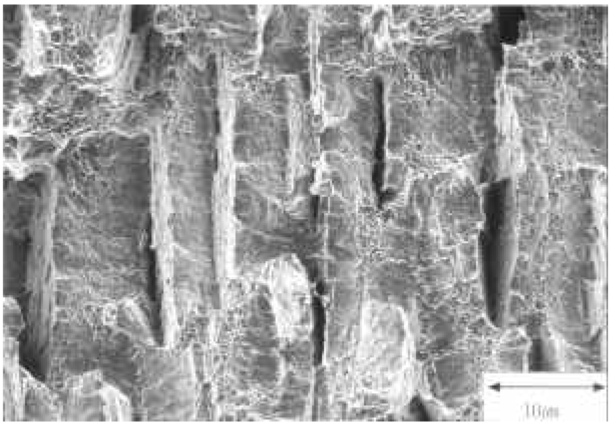
Fig.13 dJ/da as a function of hydrogen concentration



(a) (b)

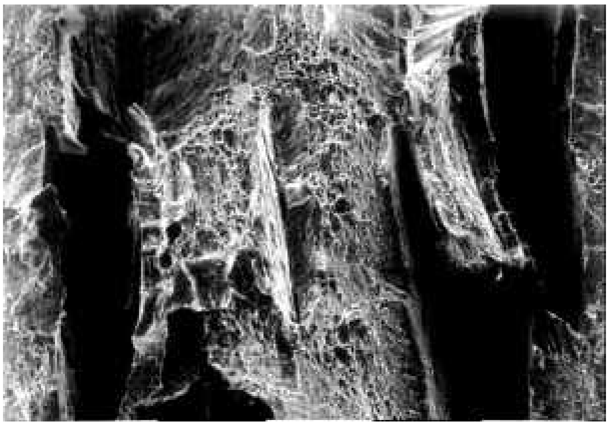
10μm 10μm

Fig.14 Fracture surface of as-received at (a) room temperature and (b) 100℃



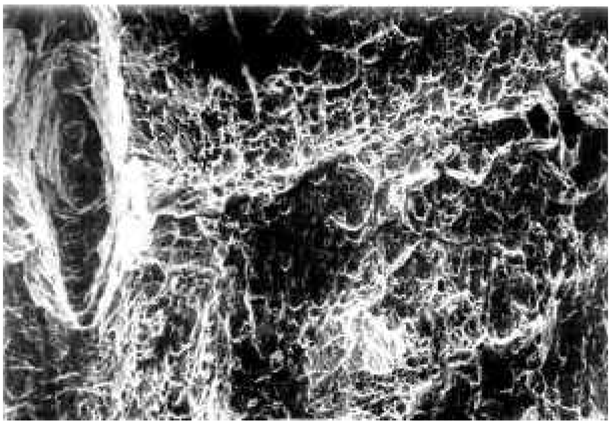
(a) room temperature

100μm



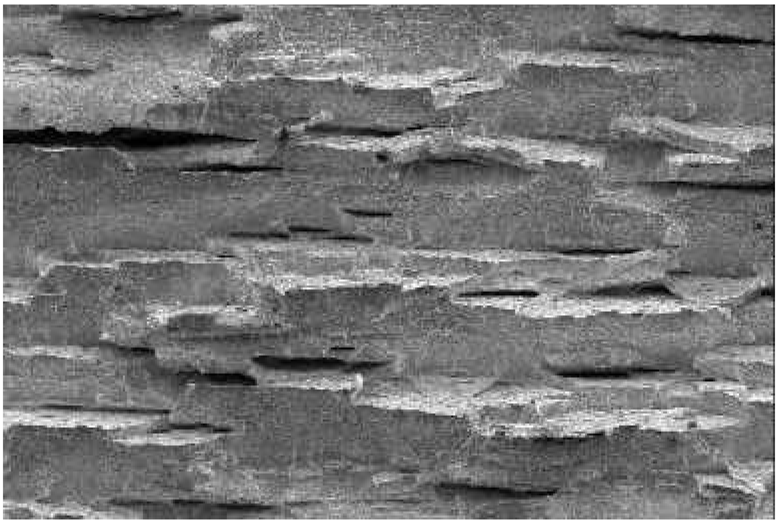
(b) 100℃

100μm



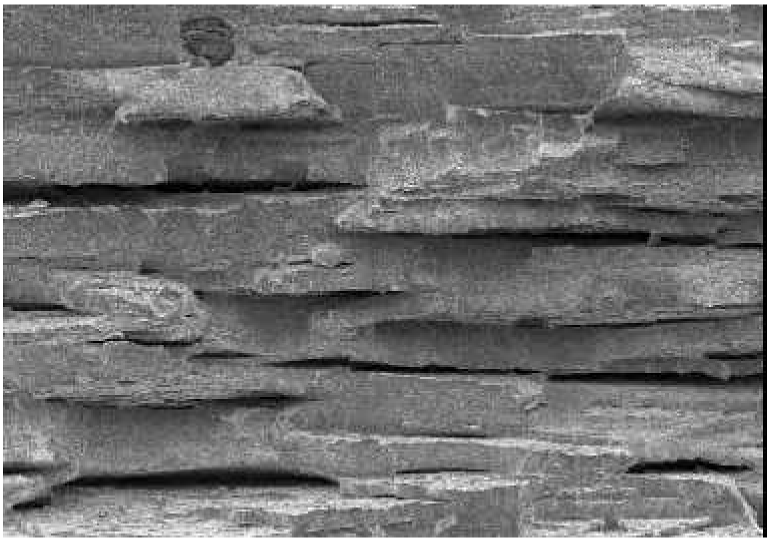
(c) 130℃

Fig.15 Fracture surface at (a) room temperature, 100μm and (c) 130℃



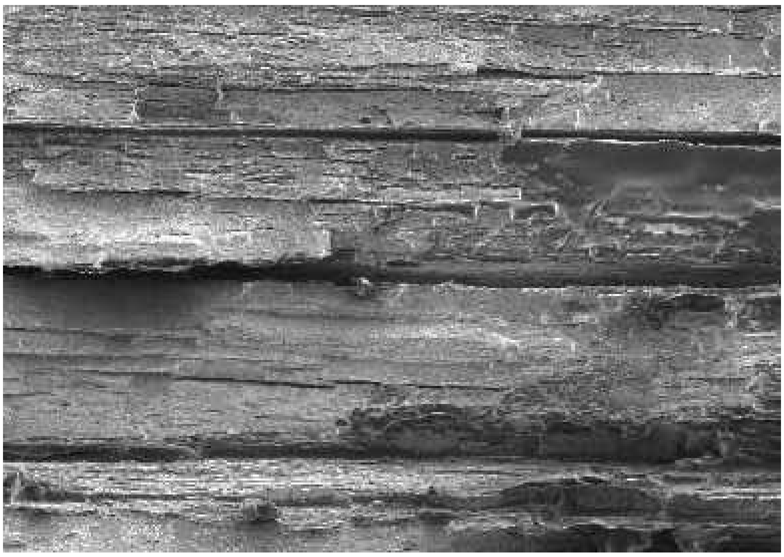
(a) 50ppm

200µm



(b) 100ppm

200µm



(c) 150ppm

200µm

Fig. 16 fracture surface of (a) 50ppm ,(b) 100ppm and (c) 150ppm