2001 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr-2.5Nb 압력관에서 Delayed Hydride Cracking 을 일으키는 임계응력확대계수, K_{IH}의 온도 및 수소 농도 의존성

Dependence of Temperature and Hydrogen Concentration on the threshold Stress Intensity Factor, K_{IH} for Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5Nb pressure tube

김 영석, 오 동준, 안 창윤, 원자력 연구소
*박 순삼, 권 숙인, 고려대학교

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

Zr-2.5Nb 압력관 재료에서 K_{IH} 는 DHC 를 일으키는 최소 임계응력 확대계수(critical stress intensity factor)를 나타내는 것으로, 가동 압력관의 허용 결함의 크기를 결정하는 중요한 인자이다. 그러나 K_{IH} 의 온도 및 수소 농도 의존성이 과연 존재하는 지가 실험자료의 부족으로 불분명한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 Zr-2.5Nb 압력관의 축 방향에서 K_{IH} 의 온도 및 수소 농도 의존성을 조사하였다. 160 ~ 280 ℃ 온도 범위에서, 장입 수소량을 변화시켜 하중 증가법(load decreasing method)과 하중 감소법(load increasing method)을 사용하여 K_{IH} 를 결정하였다. 실험 결과, 하중 증가법이 감소법으로 측정한 경우보다 더 높은 K_{IH}를 나타내었고, 그 차이는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 하중 증가법은 온도가 증가함에 따라 K_{IH} 가 감소하였으나, 하중 감소법의 온도에 무관하게 일정한 값을 나타내었다. 수소함유량이 60 ppm 인 경우, 280 ℃ 에서 예외적으로 높은 K_{IH} (약 15.5 ㎫√m)를 나타냈으며, 지금까지 응력구배에 의해 발생하는 C 와 더불어 압력관 내에 존재하는 수소량과 실제 실험온도에서의 수소고용도의 차(C)가 DHC 구동력에 더 큰 영향을 미친다는 것을 알아냈다. 위의 실험 결과를 토대로 하여 실험방법과 온도 및 수소 농도 의존성이 K_{IH}에 미치는 영향을 토의하였다.

Abstract

In Zr-2.5Nb pressure tube, K_{IH} is the threshold stress intensity factor for the initiation of delayed hydride cracking(DHC), and defines flaw size for operating pressure tube. But, There are a few of K_{IH} data according to temperature and hydrogen concentration. In this study, We investigated K_{IH} in different condition of temperature and hydrogen concentration in axial direction of pressure tube. K_{IH} was measured in temperature range 160 to 280℃ with the load increasing method and load reducing method. The load increasing method produces higher K_{IH} values than the load decreasing method, and the difference of experimental methods seem to decrease with increasing temperature. K_{IH} showed no dependence on load decreasing method, but decreased with increasing temperature on load increasing methods. In the case of 60 ppm hydrogen concentration at 280℃, K_{IH} is very higher than other temperature range. We knew that hydrogen terminal solid solubility in zirconium matrix were very important initiation of DHC. Based on our experimental results, we discussed that dependence of K_{IH} according to temperature and difference of hydrogen solid solubility(C).

1. 서 론

Zr-2.5Nb% 합금은 CANDU 형 가압중수로(pressurized heavy water reactor) 압력관 재료로 사용되며, 원자로의 일차 압력 경계(primary pressure boundary)로서 압력 용기 기능을 하는 재료이다. Zr-2.5Nb% 합금은 열 중성자(thermal neutron)에 대한 포획 단면적(capture cross section)이 낮고 강도와 연성이 좋으며, 고온의 중수에 대한 부식 저항성도 좋다 [1]. 최초 캐나다 AECL 이 중수로를 설계 ·공급한 자료에 의하면 설계수명 30 년을 보장하는 것으로 되어 있다. 그러나, 중성자 조사에 의한 Zr-Nb 압력관 재료의 성장과 rolled joint 부위의 잔류응력과 압력관 자중 및 핵연료에 의한 처짐으로 calandria tube 와 접촉하여 응력 구배 및 온도 구배를 형성하여 수소와 중수소를 국부적으로 흡수하거나, 부식 반응을 통해 수소가 흡수되며, 이 합금의 수소 고용도는 고온에서는 높으나 온도가 감소하면 고용도는 급속히 감소하여 평형 고용도 이상의 수소는 지르코늄 수소화물(zirconium hydride)로 석출한다 [2]. 압력관 내부에 석출된 수소화물은 재료를 취약화(embrittlement) 시키며, 또 이러한 수소화물들은 원자로에서 압력관의 주된 파손기구인 지체 균열 전파(Delayed Hydride Cracking, DHC) 현상의 원인이 된다. DHC 파괴현상은 응력구배가 형성되는 균열선단 부근으로 수소가 확산 석출하고 이러한 수소화물을 통한 빠른 균열 전파에 의해 발생한다 [3]. 수소화물 파괴를 통해 전파한 균열은 연성의 기지에 의해 정지되어 다시 균열 앞에 수소화물이 형성될 때까지 균열전파가 지체된다. 이 과정의 반복을 통해 미소 균열이 불연속적으로 성장하게 된다. 실제 이와 같은 과정을 통한 균열진전으로 인하여 캐나다의 Pickering-2 기는 압력관 전량을 교체했으며 Pickering-3 와 4 호기 압력관 일부분을 교체하였다. DHC 속도는 그림 1 에서 보는 것과 같이 세 영역으로 나눌 수 있다. 영역 I 은 응력확대계수(K_I)이 증가함에 따라서 DHC 속도가 증가하는 영역으로 K_I 이 조그만 증가해도 급속히 증가한다. 영역 II 는 K_I 의 증가가 DHC 속도에

거의 영향을 미치지않는 구간이다. 특히 영역 I 에서 K_{IH} 는 DHC 를 일으키는 최소 임계응력 확대계수(critical stress intensity factor)로, 가동 압력관의 허용 결함크기를 정해주는 중요한 인자이다. 그러나, 현재 실험 자료의 부족으로 온도와 수소량에 따른 K_{IH} 가 명확히 규명되어 있지 않는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 온도와 수소량이 K_{IH} 에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보고자 했다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 재료 및 시편 준비

본 실험에서 사용된 재료는 CANDU Zr-2.5Nb 압력관재료로, 시편제작에 앞서 고온음극수소장입장치를 사용하여 수소를 장입하였다. 음극 수소 충진법이란 전기 화학적 방법으로 시편 표면에 수소화물을 형성시키는 방법이다. KAERI 의 표준수소장입절차 [4]에 따라 양극에는 시편 면적의 2 배인 납을, 그리고 시편은 음극에 설치한 후, 65±5℃ 로 일정하게 유지되는 0.1 ~ 0.2 molar 의 황산용액을 전해액으로 사용하여 150 ㎃/㎠의 전류밀도로 장입하고자 하는 이론치보다 50% 두껍게 시편표면에 수화물층이 형성되도록 하였다. 그 후 시편 표면에 형성된 수화물층으로부터 수소를 내부로 확산시키기 위해 균질화처리를 수행하였다. 압력관의 길이방향으로의 K_{IH} 측정을 위해 사용된 시편은 압력관의 곡률을 유지한 상태로 제작한 소형 CT(compact tension)시편으로 그림 2 와 같이 W 는 17mm, 피로균열이 없는 초기 균열비(a/W)가 0.4 가 되도록 하였다. 신뢰할만한 값을 얻기 위해서는 균일한 피로균열이 필요하나, 실험에 사용된 CT 시험편은 곡면 형태로 응력분포가 불균일하여 균일한 피로균열을 얻기가 어려웠다. 그러나 그림 3 과 같이 적당한 테이퍼 핀을 사용하여 응력분포를 균일하게 맞추었다. 피로균열에 의한 균열비는 a_0/W 가 약 0.5 가 되도록 1.7mm 정도 생성시켰다.

2.2 실험장치 및 DHC 실험

본 실험에서는 균열의 진전을 관찰하기 위해 직류전압강하법(DCPD)을 이용하였다. 장치는 그림 4 와 같이 기본적인 시스템은 하중부가장치, 노, Recorder 및 DC Power Supply 로 구성되어 있다. 하중 부가장치는 single lever type 으로 직접 하중을 제어할 수 있게 되어 있고, 시편 장착에 필요한 pull-rod 및 adapter 를 장착하였다. Adapter 는 시편 holder 로부터 전기적으로 절연시키기 위하여 Zr-2.5Nb 으로 제작하였고 표면을 ZrO_2 의 산화층을 형성시켜 사용하였다. 시간에 따라 DCPD 값과 온도 변화 측정은 recorder 와 computer data acquisition system 을 사용하였고, 가열 및 냉각 온도 cycle 을 변경할 경우에는 dummy 시편을 사용하여 보정하였다.실험은 compact tension 시편을 노내에 있는 Adapter 에 설치하고, 실험온도를 측정하기 위해 열전대를 시편의 밑부분에 위치시켰다. 실험온도는 그림 5 와 같이 분당 0.5 ~ 1℃ 로 soaking 온도까지 올렸고, soaking treatmen 는 TSS(terminal solid solubility)보다 10℃ 높은 온도에서 1 시간 유지한 후 undercooling 이 발생하지 않도록 서냉하면서 실험온도까지 나추었다. 하중 증가법은 초기 K_I 이 4.5 Mpa·$m^{1/2}$ 에서 시작하였으며, 24 시간 이내에 crack 의 진전이 없으면 DHC 가 시작할때까지 0.5Mpa·$m^{1/2}$ 씩 증가시켰다. 하중 감소법으로 실험한 경우에는, 증가법과는 반대로 초기 K_I 이 15 Mpa·$m^{1/2}$ 에서 시작하였으며, crack 진전이 일어나면 바로 하중을 0.5 Mpa·$m^{1/2}$ 씩 감소시켰으며, crack 진전이 24 시간동안 일어나지 않으면 실험이 끝난 것으로 간주하고 바로 중지하였다. 실험종료 후 Instron 8501 장치를 이용해 시편을 최종적으로 파단시켜 파단된 면적을 image analyzer program 을 이용하여 구하였다. 구한 면적에 시편의 폭을 나누면 DHC 에 의해 진행된 균열 길이를 구할 수가 있었다. 이 측정 결과는 9 point 법으로 측정한 값보다 전체적으로 높게 나타났으나 그 편차율은 5%미만이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도변화에 따른 K_{IH}

K_{IH}에 대한 온도 의존성을 알아보기 위해 4 개의 온도조건에서 실험을 수행하였다. K_{IH} 를 온도에 따라 나타낸 것이 그림 7 이다. 하중 증가법으로 실험한 경우에는 온도가 증가함에 따라 작게나마 감소하는 경향을 나타났으나 하중 감소법으로 실험한 경우에는 온도에 무관하게 일정하게 나타났다. 이는 기계적 가공에 의한 노치 선단의 잔류 응력이나 소성역의 영향을 제거하고 정확한 실험결과를 기대하기 위해 피로 예비 균열을 만들었음에도 불구하고, 하중 증가법의 경우는 피로 예비 균열시에 크랙 선단의 K 가 10 Mpa·$m^{1/2}$ 으로 피로균열 선단의 응력분포가 불균일하고 Notch radius(blunt notch)가 순수 DHC 에 의한 것보다 커서 수소가 확산해오는 구동력이 적어 확산해 들어올 수 있는 시간이 필요하나 24 시간이란 실험상의 제약으로 인해 높은 값을 나타내나, 온도가 증가함에 따라 작게나마 감소하는 경향은 나타내는 것은 수소 확산도가 증가하여 24 시간 이내에 파괴에 필요한 임계 길이로 성장할 수 있기 때문인 것으로 생각되어진다. 그러나, 하중 감소법은 경우는 이미 DHC 에 의해 sharp notch 를 가지고 있고 수화물의 취성 파괴에 의해 notch radius 가 매우 작아 낮은 온도에서도 24 시간이내에 수소가 확산해 올수 있으므로 온도에 무관하게 나타나는 것으로 생각되어진다.

그림 7 에서 온도에 증가함에 따라 실험 방법에 따른 K_{IH} 차이가 감소한다 할지라도, 하중 증가법이 감소법보다 더 높은 값을 나타내고 있다. 이는 자연적인 조건하에서 균열을 가능케 하기 위해, K 감소법을 사용하여 초기의 K 는 약 12 Mpa·$m^{1/2}$ 에서 피로 예비균열을 시작하여 크랙이 진전함에 따라 점차 하중을 감소시켜 최종 균열시에는 약 10 Mpa·$m^{1/2}$ 가 되게 하였다. 그러나 이 값은 순수 DHC 에 의해 K_{IH}(하중 감소법에 의한 K_{IH})보다 높은 값으로

크랙 선단의 소성역의 영향으로 보다 높은 값을 나타낸 것으로 추측 되어진다. 이에 대한 확인 작업으로 먼저 200°C에서 하중 증가법으로 실험한 후 바로 하중 감소법으로 실험을 마친 다음 다시 한번 thermal cycle을 가한 다음, 250°C에서 하중 증가법으로 K_{IH} 실험을 수행하였다. 그 결과 하중 증가법과 감소법의 차이는 0.5 Mpa·m$^{1/2}$로 실험 오차 범위의 값을 나타내었다. 비록 온도가 다르지만 하중 감소법으로 실험 했을 경우 온도에 무관하게 나타난 실험 결과에 비추어 볼 때, 하중 증가법으로 실험할 경우에는 보다 적은 K에서 피로 예비균열을 내야할 것으로 생각되어지며, 실제 원자로 가동 조건에서는 DHC에 의한 결함 보다는 자연적인 조건하에서의 결함이 허용결함의 크기를 정의해 줄 수 있으므로, 하중 증가법으로 실험한 data가 중요하다 하겠다.

3.2. 수소량에 따른 K_{IH}

하중 증가법으로 사용해서 얻은 K_{IH} 는 그림 8와 같이 수소량을 60 ppm으로 일정하게 한 경우 160°C에서 8.5 Mpa·m$^{1/2}$였고, 그 이상의 온도에서는 K_{IH}가 약간 감소하였으나, 예외적으로 280°C에서는 매우 높은 15.5 Mpa·m$^{1/2}$를 나타내었다. 이에 대한 확인 실험으로 수소량을 80 ppm 으로 높여 실험해 본 결과 6.5 Mpa·m$^{1/2}$가 나왔다. 이는 수소화물에 의한 지체 균열전파가 수소량 C(장입량–TSSD)에 의해 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. Puls의 TSSD[5]에 의한, 온도에 따른 수소 농도를 보면 160°C에서 6 ppm, 200°C에서 14 ppm, 250°C에서 32 ppm, 280°C에서 49 ppm의 고용도(TSS)를 가지고 있으므로 매트릭스 내에 과포화되어 있는 수소량과 해당 실험온도에서의 수소의 고용도(terminal solid solubility)의 차이가 160°C에서 56 ppm 으로 매우 크나 280°C에서는 11 ppm 으로 매우 적어짐을 알수 있다. 따라서 K_{IH} 에 직접적인 영향을 미칠 수 있는 중요 인자는 수소량(C) 이며 C가 30 ppm 이상이어야 K_{IH} 가 최저 값을 나타냄을 확인할 수가 있었다.

3.3. Striation and Striation Spacing

DHC에 의해 형성된 파면에서는 균일진전 방향에 수직한 면에서 피로파면과 유사한 물결무늬(striation)가 형성된다. 이러한 striation은 수소화물의 파괴와 남아있는 연성기지조직의 파괴에 의한 불연속적인 균열전파과정의 결과로 생성된다[6]. 그림 6에 나타낸 것과 같이, DHC에 의해 형성된 파면에서 striation 바로 뒤쪽에는 연성기지조직의 파괴에 의한 연신된 dimple 들이 striation을 따라서 분포되어 있고 striation 들 사이의 대부분은 수소화물의 파괴에 의한 벽개파괴양상이 관찰되어진다. 그리고, Dimple들은 전형적인 연성파괴의 모습을 보여주어 기지 조직의 연성파괴에 의한 것임을 알 수 있다. 즉, 응력구배(DHC 구동력)에 의해 크랙선단으로 수소가 확산해서 수소화물로 성장해 가다가 임계길이로 성장한 다음 수소화물의 파괴강도를 넘어서게 되면 수소화물 전체를 관통하게 된 다음 연성 기지인 모재에 의해 크랙진전을 멈추게 된다. 이러한 크랙진전의 방해한 결과 striation이

생성되는 것이다. 그림 9와 그림 10은 DHC 시험 후 크랙선단으로부터 크랙이 성장함에 따라 나타낸 stritation spacing과 각 실험온도에 따라 DHC 파면에서 측정한 평균 striation spacing을 나타낸 것이다. 하중 증가법으로 실험한 경우에 그림 9에 나타낸 것처럼 striation 간격을 관찰해보면 노치 선단에서 첫 줄무늬 간격은 120 ㎛ 정도의 큰 값에서 점차적으로 감소해 K가 증가함에도 불구하고 일정한 striation 간격으로 수렴하였다. 이는 K_{IH} 근처에서 가장 큰 critical hydride length를 나타낸다는 의미로, Eadie[7]에 의하면 $K_I < K_{IH}$ 에서는 K 가 증가함에 따라 hydride가 자랄 수 있는 최대 크기를 갖는다. 이것은 수소확산에 필요한 구동력이 hydride가 성장함에 따라 감소하기 때문이며, 결과적으로 K_{IH} 에서 최대 hydride length를 가지게 된다. $K_I > K_{IH}$ 이상에서는 크랙선단에서의 응력분포가 커져서 파괴를 일으키는 hydride length가 감소하기 때문에 striation spacing은 감소하게 된다. 그리고, 각 실험온도에 따라 측정된 striation 간격을 나타낸 그림 10과 같이 온도가 증가함에 따라 증가함이 관찰되었다. 이러한 관계는 striation spacing이 임계화물 길이라는 가정으로부터 설명이 가능하다. 응력장 내에서 수소화물이 걸리는 응력은 외부에서 걸리는 응력에 의하여 발생하는 균열부근의 응력장과 수소화물의 생성으로 인하여 발생하는 응력장의 합으로 표시될 수 있는데, 수소화물의 생성에 의한 응력장은 수소화물의 길이에 따라 달라지게 된다. 이 두 응력장의 합으로부터 임계수소화물의 길이를 구하면, 항복응력의 감소에 따라서 임계 수소화물의 길이가 길어지게 되며 striation spacing이 커지게 되는 것이다. 그러므로 온도가 증가함에 따라 항복응력이 낮아지게 되어 striation spacing이 커지는 것이다.

4. 결 론

온도에 따라 압력관의 길이방향으로의 K_{IH}를 측정해본 결과, 실험방법에 따라 다른 경향을 나타내었으며 수소량이 K_{IH} 에 영향을 미치는 주요인자임이 밝혀졌다.

1) 하중 증가법으로 실험한 경우는 온도가 증가함에 따라 K_{IH} 가 약간 감소하는 경향을 나타내었으나, 감소법으로 실험한 경우에는 온도에 무관하는 경향을 나타내었다. 이는 하중 증가법으로 실험한 경우 크랙선단에서의 재료 변형을 방지하고 정확한 실험결과를 나타내기 위해 피로 예비균열을 냈음에도 불구하고 delayed hydride cracking에 의한 것보다 더 큰 소성역을 받았기 때문이며 추가 실험시 보다 낮은 ÄK에서 피로 예비균열을 내야 할 것으로 생각되어진다.

2) K_{IH}에 영향을 미치는 중요 인자는 ÄC이며 ÄC가 30 ppm 이상인 경우 최저값을 나타내었다.

3) Striation은 critical fracture length로 K_{IH} 에서 가장 큰 striation striation을 나타내었으며, crack이 진전함에 따라 일정한 값으로 수렴하였다.

4) striation spacing 은 온도가 증가함에 따라 증가하였다.

후기

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업 중 중수로 압력관 재료 과제에서 수행되었습니다.

참고문헌

(1) B.G. Parfenov, V.V. Gerasimov and G.I. Venecliktova, "*Corrosion of Zirconium and Zirconium Alloys*", translated from Russian, Israel Progrem for Scientific Translations, 1984.P.A. Ross-Ros, J. T. Dunn, A. B. Mitchell, G. R. Towgood and T. A. Hunter : AECL Report, AECL-5261 (1976).

(2) M.P. Puls, "*Hydrogen-induced Delayed Cracking : 1. Strain Energy Effects on Hydrogen Solubility*", AECL-6302, 1975.

(3) L. A. Simpson, K. Nuttall, "*Factor controlling hydrogen assisted subcritical crack growth in Zr-2.5% Nb alloys*", ASTM STP 633, 1977, pp. 608-629.

(4) Y. S. Kim, Y. M. Jung, S. C. Kwon, S. S. Kim, S. B. Ahn, "Zr-2.5Nb 압력관의 특성시험 절차서," KAERI/TR-1329/99, KAERI-ZR-100-1(1999).

(5) Z. L. Pan, M. P. Puls, “The terminal solid solubility of hydrogen and deuterum in Zr-2.5Nb alloys”, J. Nucl. Mater., 228, pp. 227-237.

(6) K. Nuttall and A. J.Ragwski ; J.Nucl.Maer., 80(1979) 279.

(7) D. Yan and R. L. Eadie, “An approach to explain the stage I/II behaviour of the delayed hydride cracking velocity vs. K_I curve for Zr-2.5Nb”, Scripta mater 43, pp. 89-94.

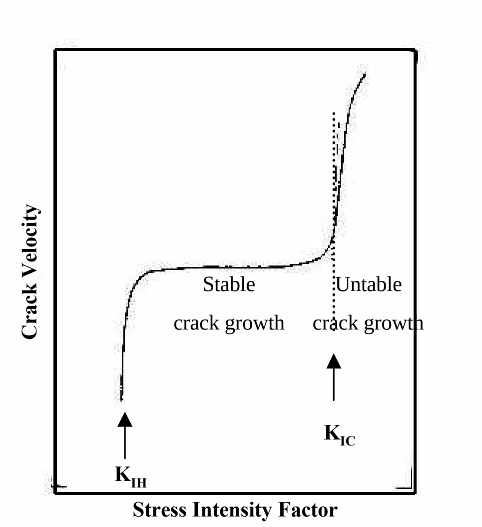

Fig. 1 Effect of stress intensity on delayed hydride crack velocity

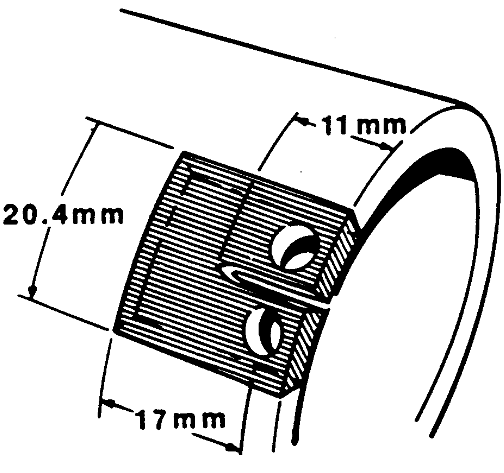

Fig. 2 CT Specimen from Pressure Tube and the Geometry (unit : mm)

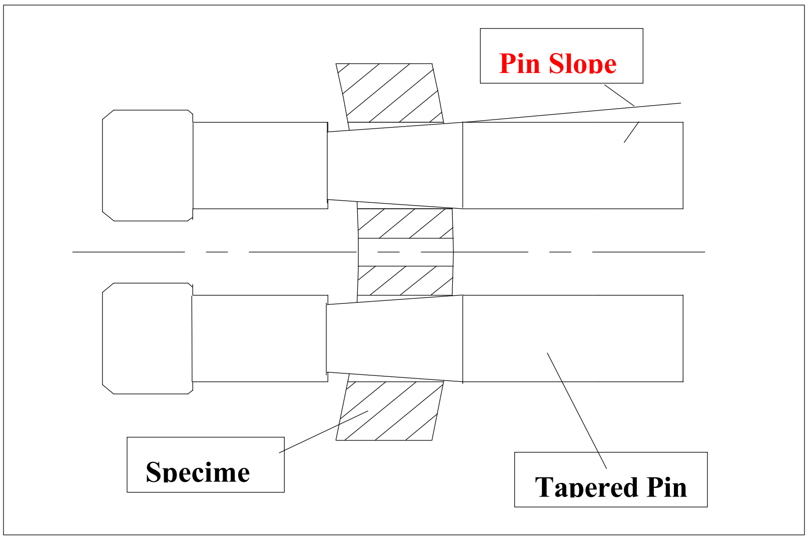

Fig. 3 Tapered Loading Pins for Fatigue Precracking

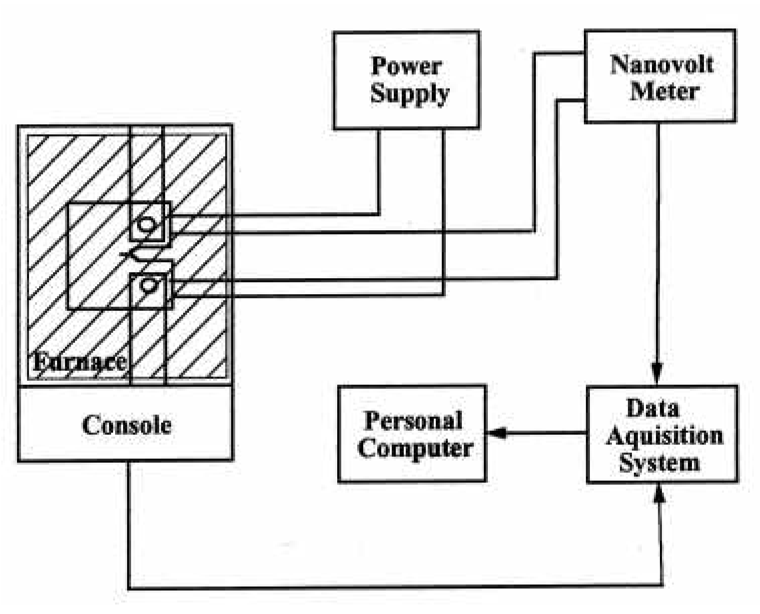

Fig. 4 Schematic diagram of K_{IH} test deviece and DCPD system

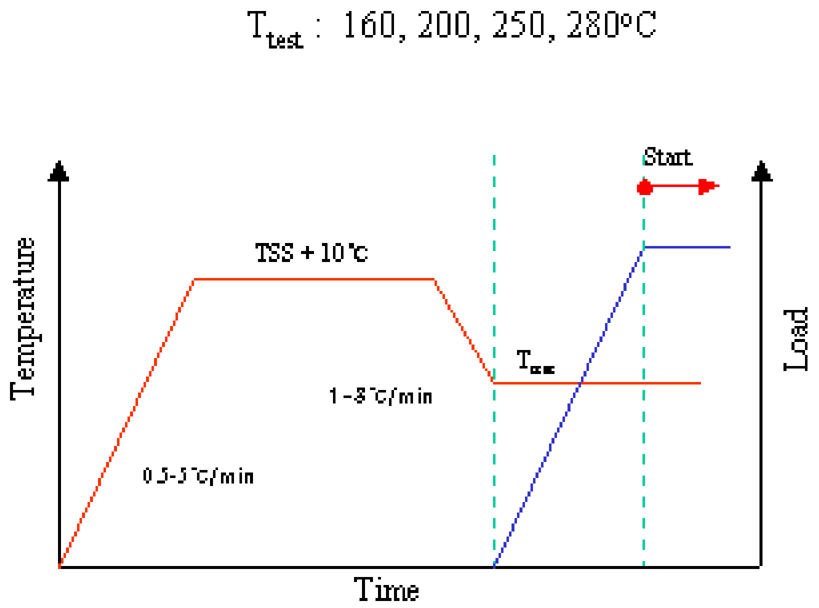

Fig. 5 Schematic diagram of temperature-time and loading schedule

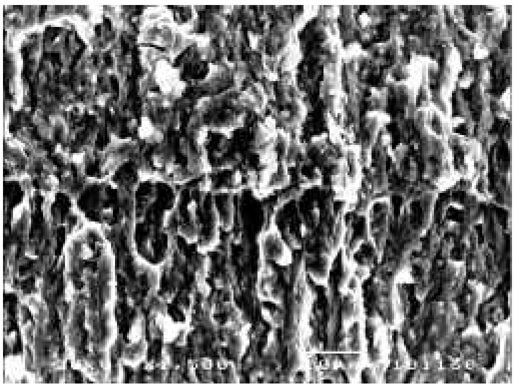

Fig. 6 The fracture surface of Zr-2.5Nb pressure tube after DHC test

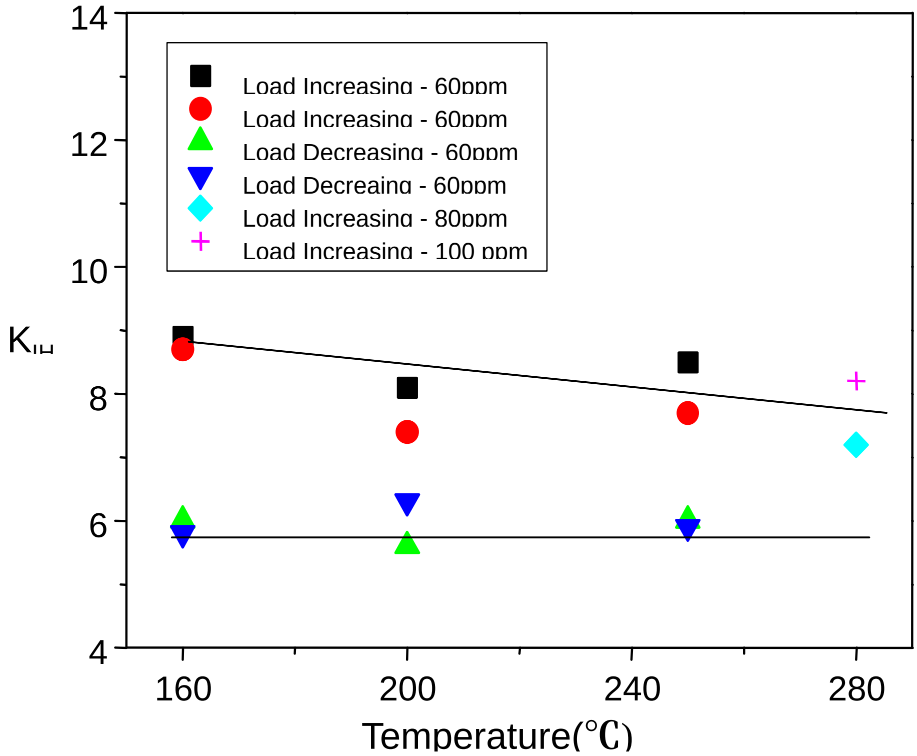

Fig. 7 Temperature dependence of K_{IH} from experimental data

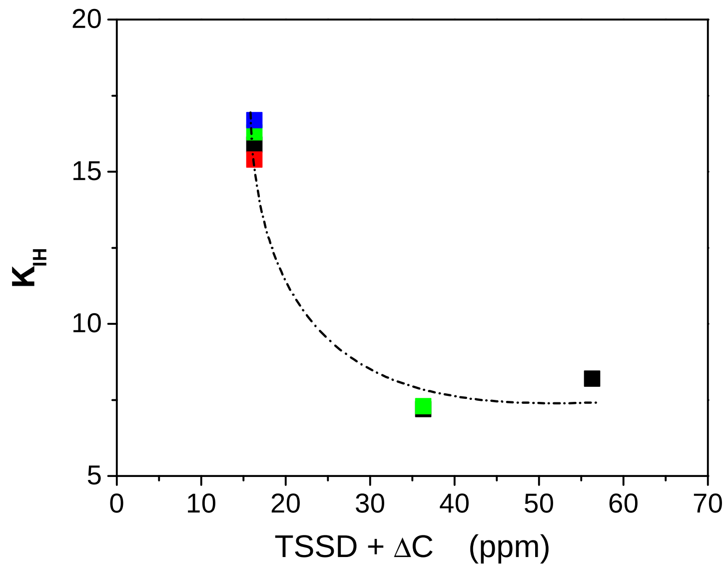

Fig. 8 The dependence of K_{IH} on hydrogen concentration(280℃)

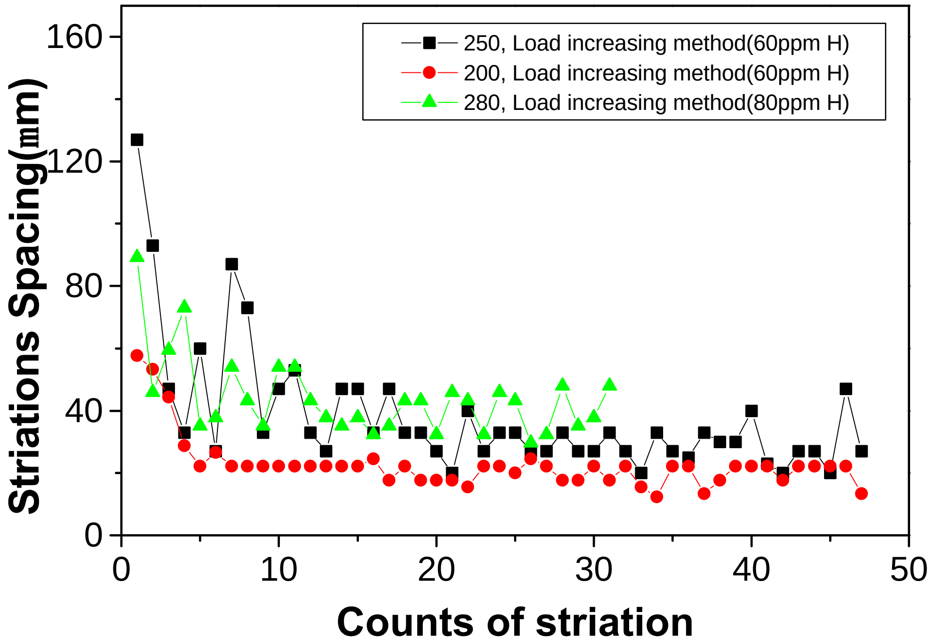

Fig. 9 Striation interval according to crack growth

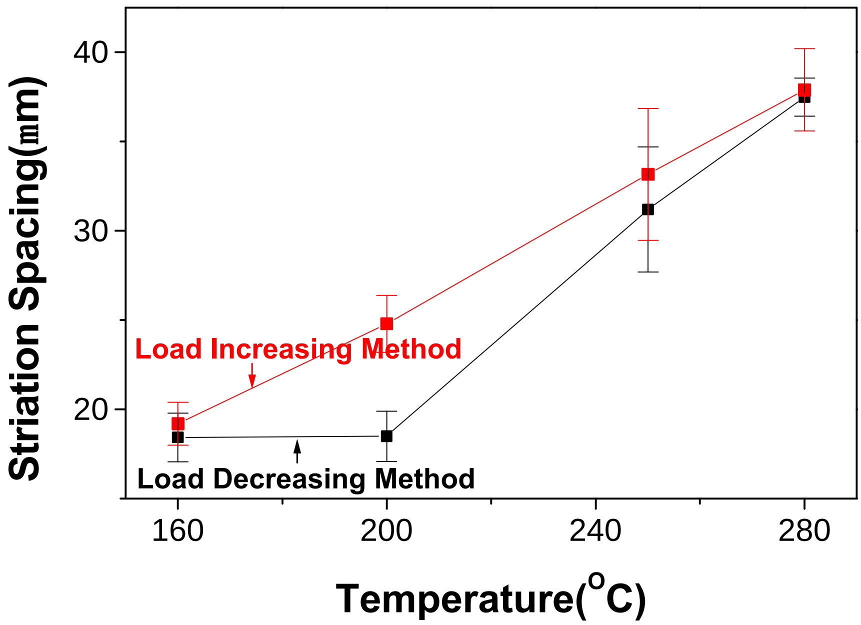

Fig. 10 Striation interval according to crack growth