

열처리가 Zr-2.5Nb 압력관 재료의 지체균열전파 특성에 미치는 영향

김인섭, 오제용
한국과학기술원

김영석, 국일현
한국원자력연구소

요약

지체균열전파(DHC)는 중수로 압력관의 수명에 큰 영향을 미치는 중요한 현상 중의 하나이다. 본 연구에서는 열처리를 통하여 압력관 재료인 Zr-2.5Nb의 기계적 성질, 집합조직을 변화시켜 각 인자들이 DHC에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 지체균열전파속도(DHCV)는 항복강도와 경도와 비례한다는 것과 유사한 미세구조와 집합조직을 갖는 Zr-2.5Nb의 경우 항복강도와 Puls의 모델을 이용하여 지체균열전파속도(DHCV)를 예측할 수 있었다. 그리고 secondary cracking이 annealing한 시편들에서는 관찰되었으나 β 열처리 후 급냉한 시편에서는 관찰되지 않았다. 이것의 수소화물 형성의 차이에 의한 것으로 생각된다.

1. 서론

초기 중수로의 압력관 재료로는 Zircaloy-2가 사용되었으나 70년대 후반부터 압력관재료로 Zr-2.5Nb이 사용되었다. Zr-2.5Nb은 Zircaloy-2에 비하여 고온에서의 강도가 크고, 수소의 흡수가 적기 때문이다. 그러나 Zr-2.5Nb 압력관도 10년 정도의 장시간 운전시에는 수소의 흡수로 인한 재료의 열화 현상과 압력관의 치짐으로 인하여 압력관이 손상을 입어 중수가 누설되거나 심지어는 압력관이 파열되는 경우도 있었다.

지금까지 압력관 누설 및 파열 사고의 주요 원인으로 지적되는 것이 응력집중부위에 수소화물이 재배치되어 나타나는 지체균열전파(delayed hydride cracking)이다. 본 연구에서는 열처리를 통하여 Zr-2.5Nb 압력관재료의 기계적 성질과 집합조직을 변화시켜 지체균열전파(DHC)에 각각의 성질들이 어떤 영향을 미치는 지를 알아보고, DHC 시험법을 확립했다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 재료는 Nu-Tech에서 구입한 Zr-2.5Nb 압력관으로 화학적 조성은 Table 1과 같

다. DHC 시험에는 균열진전의 방향이 압력관의 축방향을 향하도록 제작한 compact tension 시편을 사용하였으며, 이 시편의 규격은 폭(W) 17mm를 기준으로 하여 ASTM E399-83에 준하여 제작하였으나 두께의 경우에는 압력관 자체의 두께 제한으로 인하여 규격보다 작게 되었다. Precrack은 마지막 단계의 최대 응력강도계수가 $7\text{MPam}^{1/2}$ 가 넘지 않는 조건에서 피로 균열을 내었다. 인장시편은 인장축이 압력관의 원주방향을 향하도록 하였고 gage length를 10mm로 하여 가공하였다. 수소의 주입량은 100ppm으로 하였고, 각 열처리는 10^{-5}torr 의 진공에서 Table 2에 나타나 있는 데로 수행되었다.

DHC 시험장치의 구성도는 Fig. 1과 같다. Cam은 시편의 변형에 관계없이 일정한 하중이 시편에 1:10의 비율로 부가되도록 설계하였고, 실제로 시편에 걸리는 하중을 하중셀을 이용하여 측정된 결과 1:9.61의 비율로 하중이 걸리는 것을 확인할 수 있었다. 균열길이의 측정은 직류전압강하법을 이용하여 측정하였다.

DHC시험은 시편을 300°C 로 가열하여 1시간 유지한 후에 실험 온도인 200°C 로 낮추어서 실험을 했다. 처음에는 $6\text{MPam}^{1/2}$ 에 해당하는 하중을 걸어 24시간 내에 균열이 성장하는지의 여부를 관찰하고 균열의 진전을 관찰할 수 없으면 하중을 증가시켰다. 균열의 진전이 관찰될 경우에는 최고 $30\text{MPam}^{1/2}$ 까지 단계적으로 증가시켜 응력강도계수(K_I)와 지체균열전파속도(delayed hydride cracking velocity)와의 관계를 구했다. 전위차와 균열길이와의 관계를 구하기 위하여, DHC 시험후에 시편을 heat tinting하여 균열의 처음 길이와 마지막 길이를 측정하고 균열길이와 전위차를 선형적으로 fitting하였다.

인장시험시 변형율은 $10^{-4}/\text{sec}$ 이었으며 대기 중에서 DHC 시험 온도인 200°C 에서 수행되었으며 미세경도시험은 상온에서 수행되었다.

수소화물의 형상을 관찰하기 위해서 polishing후 swab-etching하여 광학현미경으로 관찰하였으며, 미세조직도 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 또, DHC에 의한 균열진전면을 관찰하기 위하여 stereoscope와 주사전자현미경을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수소화물의 형상과 집합조직

Annealing을 한 시편은 노냉으로 인한 느린 냉각속도와 압축응력의 영향에 의하여 원주방향의 조대한 δ -수소화물이 균일하게 석출되었고, annealing에 의한 집합조직의 변화는 관찰할 수 없었다. 수소화물의 길이는 $150\sim 200\mu\text{m}$ 이고 간격은 $50\sim 100\mu\text{m}$ 로 annealing의 조건과는 관계없이 비슷한 두께와 길이, 수소화물간의 거리를 지녔다. 그러나 $\alpha+\beta$ 열처리나 β 열처리를 한 시편의 경우에는 수소화물의 분포가 불규칙하게 되어 있음을 관찰할 수 있었다. 특히 β 열처리 후 노냉한 시편의 경우 결정립계에 조대한 수소화물이 석출되었고, β 열처리 후 급냉한 시편은 짧고 가는 수소화물이 석출되었다. 이것은 노냉시에는 조대한 결정립을 갖게 되어 입계에 석출되는 수소화물이 더 조대하고 넓은 간격으로 석출되는 반면 급냉시에는 martensite가 형성되어 짧고 가는 수소화물이

석출된 것으로 생각된다. 한편 집합조직의 변화는 $\alpha + \beta$ 열처리의 경우, 열처리 중에 남아있던 α 상을 중심으로 냉각 중에 새로운 α 상이 생성되므로 기존의 집합조직을 유지하게 된다.[1] 그러나 β 열처리시에는 HCP상인 α 상과 BCC상인 β 상 사이의 결정학적 관계에 의하여 집합조직의 변화가 제한되어[1] 다소 완화된 집합조직이 생성되었다.

3.2 DHC

직류전압강하법에 의하여 얻어지는 지체균열전파속도(DHCV)는 heat tinting을 이용하여 구한 값보다는 다소 작은 값인데 이것은 균열진전 후에도 깨지지 않고 남아 있는 ligaments와 파면의 거칠음에 의하여 생기는 short-circuit가 형성되었기 때문으로 생각된다. 한편 annealing한 시편에서는 큰 하중이나 균열진전에 의하여 큰 응력강도계수(K_I)가 걸리는 부분에서는 secondary cracking이 관찰되었다. 반면 β 열처리 후 급냉한 시편의 파면에서는 secondary cracking이 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 이것은 β 열처리에 의하여 수소화물이 원주방향으로 석출되는 것이 아니라 무질서하게 석출되었기 때문으로 생각된다.

각각의 열처리에 따른 기계적 성질과 DHCV는 Table 2에 나타나 있으며, Fig. 2에 A-I (as-received) 시편의 K_I과 DHCV의 관계를 나타내고 있다. $\alpha + \beta$ 열처리한 시편과 β 열처리 후 노냉한 시편의 경우에는 DHCV가 느려서 관찰할 수 없었다. 그 외에도 항복강도에 대한 DHCV의 관계는 Fig. 3에 보는 것과 같이 비례관계가 있다. 항복강도의 증가는 소성변형영역의 크기를 줄이고 소성변형영역내의 응력을 증가시켜, 균열선단과 주위 기지조직간의 응력기울기를 증가시킨다. 따라서 기지와 균열선단의 수소화물과의 평형을 이루고 있는 수소의 차이가 증가하여 수소이동을 위한 구동력이 증가하여 DHCV가 빨라지게 된다.

한편 항복강도는 파괴가 일어나는데 필요한 결정적 수소화물의 크기에도 영향을 미친다. 어떤 결정립들은 수소화물이 석출되는데 적당치 못한 basal pole을 가지고 있어서 균열선단영역이 전부 수소화물이 되는 것은 아니다. 그러므로, local fracture toughness는 축적된 수소화물의 양과 균열선단에 남아 있는 기지의 파괴인성에 의존한다. 그런데 항복강도가 감소하면 일반적으로 파괴인성이 증가하므로, 균열진전이 일어나기 위해서는 국부파괴인성이 가해 준 K_I값보다 작아져야 하므로 수소화물의 더 많은 축적이 요구되어 균열진전속도를 늦추게 된다.[2]

경도와 DHCV의 관계는 Fig. 4에 보듯이 항복강도와 비슷한 경향을 보인다.

항복강도의 변화에 따른 DHCV의 변화를 예측하기 위하여, DHC에 대한 Simpson과 Puls의 모델 [3,4]을 적용시키고 수소화물의 두께를 τ 로 놓으면 다음과 같이 DHCV를 나타낼 수 있다.

$$DHCV = \frac{2\pi\Omega_{hyd}D_H C_H^S}{\Omega_{Zr}\Phi(l, L)x\tau} [E_L - E_I]$$

$$\text{여기서 } E_L = \exp\left(\frac{\overline{w}_l^{inc}(L)}{xRT}\right) \exp\left(\frac{\overline{w}_l^a(L)}{xRT}\right)$$

$$E_I = \exp\left(\frac{\overline{w}_l^{inc}(l)}{xRT}\right) \exp\left(\frac{\overline{w}_l^a(l)}{xRT}\right)$$

여기서에서 $\overline{w_i^{nc}} = \overline{w_i^{nc}(L)} = \overline{w_i^{nc}(l)}$ 라고 가정을 하고 계산을 하면 Table 2에 나타난 계산값들을 구할 수 있다. 한편 위 식을 이용할 때, 온도에 의한 항복강도의 변화 대신 각 열처리에 따른 시험 온도에서의 항복강도를 계산에 사용하였다.

이론적인 모델에 의한 DHCV와 실제 시험에 의한 DHCV는 Table 2에 나타나 있다. 이들을 비교해보면 annealing한 시편의 경우는 두 값이 유사할 것이라고 예상이 되었으나, β 급냉한 시편의 경우에는 annealing한 시편과는 다른 미세조직과 집합조직, 수소화물의 형상을 갖음에도 불구하고 항복강도의 변화만 예측한 모델로 충분히 예측할 수 있었다. 다른 연구[5]에서는 집합조직의 차이에 따라 최대 25배 가량의 DHCV가 변화하는 것으로 알려졌으나 본 연구의 β 급냉의 경우 α 상과 β 상의 결정학적 관계에 의하여 완전히 무질서한 집합조직이 얻어지는 것이 아니라 다소 완화된 집합조직이 얻어지기 때문에 집합조직의 효과가 나타나지 않았다.

따라서, 기존의 압력관 재료와 유사한 집합조직을 갖는 재료는 원하는 온도에서의 항복강도를 알면 Simpson과 Puls의 모델을 이용하여 DHCV를 구할 수 있을 것으로 생각된다.

한편 각각의 시편에서는 약 30~40 μ m 간격의 striation이 관찰되었다. Striation의 형상에 대하여서는 Fig. 5에서 더 분명히 볼 수가 있다. Striation은 수소화물의 파괴에 의한 벽개(cleavage) 파면과 균열선에 평행하게 dimple들이 모여 있는 곳으로 구성되어 있다. Fig. 5은 striation이 수소화물에 의한 균열진전 후 연성 기지 조직에 의한 균열 정지, 다시 균열진전의 과정을 반복하는 불연속적인 균열진전의 결과로써 생기는 것이라는 것을 증명하는 것이다.[6] 그리고, striation의 간격은 균열진전과 하중 증가에 의하여 K_I 가 증가함에 따라서 다소 줄어드는 것이 관찰되었으나 정량적으로 나타낼 정도는 아니었다. 균열이 성장하기 시작하는 부분의 striation 간격이 균열의 뒷부분에서의 간격보다 더 넓은 것으로 관찰되었다. 균열길이 증가에 의한 K_I 의 증가와 하중의 증가에 의한 K_I 의 증가로 인하여 파괴가 일어나는데 필요한 수소화물의 길이가 감소하기 때문이다.[2] 그러나 균열이 성장하기 시작하는 부분을 지나서 더 큰 K_I 영역에서는 K_I 과는 큰 관계없이 비교적 일정한 striation 간격이 관찰되었다. 균열이 성장하기 시작하면서 균열 진전 시작 잠복기(incubation time)는 관찰할 수 없었다.

4. 결론

- (1) Annealing한 시편들은 압축응력의 영향과 느린 냉각속도로 인하여 조대한 δ -수소화물이 원주방향으로 석출되었으며, $\alpha + \beta$ 열처리나 β 열처리를 한 시편의 경우 압축응력이 사라져 무질서한 수소화물이 석출되었다.
- (2) 지체균열전파속도(DHCV)와 항복강도, 경도는 비례관계에 있으며, 특정온도에서 항복강도를 알면 그 재료의 DHCV를 추정할 수 있다.
- (3) Annealing한 시편에서는 큰 하중이나 균열진전에 의하여 커다란 K_I 가 걸리는 부분에서는 secondary cracking이 관찰되었으나 β 열처리 후 급냉한 시편의 파면에서는 secondary cracking이 뚜렷하게는 관찰되지 않았다. 이것은 β 열처리의 영향에 의하여 수소화물이 원주방향이 아닌 무질

서하게 석출되었기 때문으로 생각된다.

(4) 약 30~40 μ m 간격의 striation이 관찰되었으며, 균열이 성장하기 시작하는 부분의 striation 간격이 균열의 뒷부분에서의 간격보다 더 넓은 것으로 관찰되었다. 그러나 균열이 성장하기 시작하는 부분을 지나서 더 큰 K_I영역에서는 K_I과는 큰 관계없이 비교적 일정한 striation 간격이 관찰되었다.

참고문헌

- [1] B.A. Cheadle, "Texture in Zirconium Alloys and Its Effects on Mechanical Properties", CRNL-1208, pp44~66.
- [2] Gordon K. Shek and David B. Graham, "Effects of Loading and thermal Maneuvers on Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5Nb Alloys", ASTM STP1023, 1989, pp89~110.
- [3] R. Dutton, K. Nuttal, M.P. Puls and L.A. Simpson, "Mechanisms of Hydrogen Induced Delayed Cracking in Hydride Forming Materials", Metall. Trans. A, vol. 8A, october 1977, pp1553~1562.
- [4] James F.R. Ambler, "Effects of Direction of Approach to Temperature on the Delayed Hydride Cracking Behavior of Cold-Worked Zr-2.5Nb", ASTM STP824, 1984, pp653~674.
- [5] C.E. Coleman, "Effect of Texture on Hydride Reorientation and Delayed Hydrogen Cracking in Cold-Worked Zr-2.5Nb", ASTM STP754, 1982, pp393~411.
- [6] K. Nuttall and A.J. Rogowski, "Some Fractographic Aspects of Hydrogen-Induced Delayed Cracking in Zr-2.5wt%Nb Alloys", J. of Nucl. Mat., 80, 1979, pp279~290.

Table 1. Chemical Composition of Zr-2.5wt%Nb Pressure Tube [Unit:ppm]

Element	H	N	O	Nb	Fe	Ta	C
Content	>6	45~52	1080~1200	2.5(wt%)	950	>250	80

Table 2. Heat Treatment condition, Mechanical Properties, and Delayed Hydride Cracking Velocity

Designation	Heat Treatment	Annealing after H Charging	σ_{ys} [MPa]	Hardness [VHN]	DHCV [$\times 10^{-9}$ m/sec]	Theoretical DHCV [10^{-9} m/sec]
A-I	As-received	400 $^{\circ}$ C, 1day	579	256	10.5	9.78
A-II	As-received	300 $^{\circ}$ C, 4day		248	11.9	
A-III	As-received	400 $^{\circ}$ C, 10day	525	209	4.32	8.00
A-IV	As-received	500 $^{\circ}$ C, 1day	519	213	4.26	7.79
A-V	As-received	550 $^{\circ}$ C, 1day	324	197	2.65	2.58
B-I	Water Quenching After 1050 $^{\circ}$ C, 1hour (β Heat Treatment)	400 $^{\circ}$ C, 1day	603	259	9.9	10.60
B-II	Furnace Cooling After 1050 $^{\circ}$ C, 1hour (β Heat Treatment)	400 $^{\circ}$ C, 1day	252	161	-	1.25
AB-I	Furnace Cooling After 850 $^{\circ}$ C, 1hour ($\alpha + \beta$ Heat Treatment)	400 $^{\circ}$ C, 1day	217	160	-	0.75

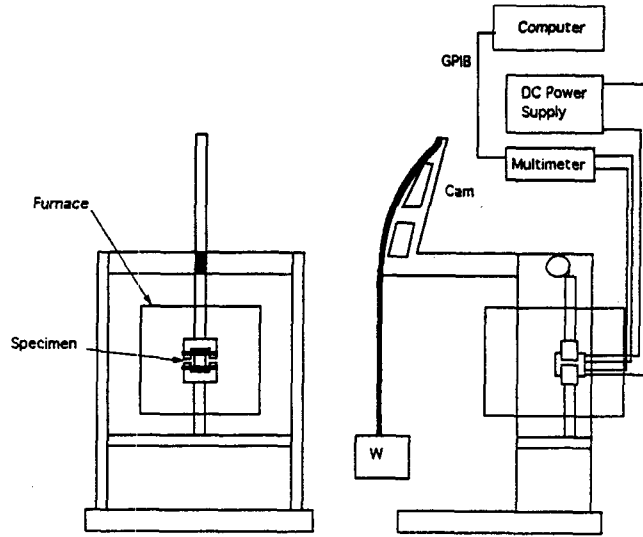


Fig. 1. Schematic Diagram of Delayed Hydride Cracking Test Device

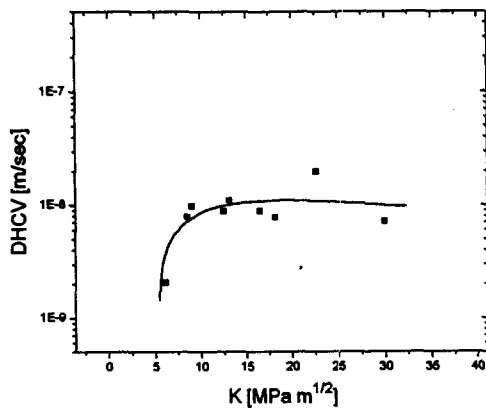


Fig. 2. Effect of K_I on Delayed Hydride Cracking Velocity (DHCV) on A-I Specimen

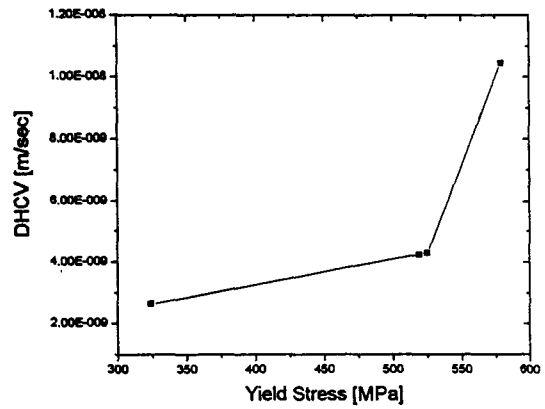


Fig. 3. DHCV as a Function of σ_{ys} For A-group

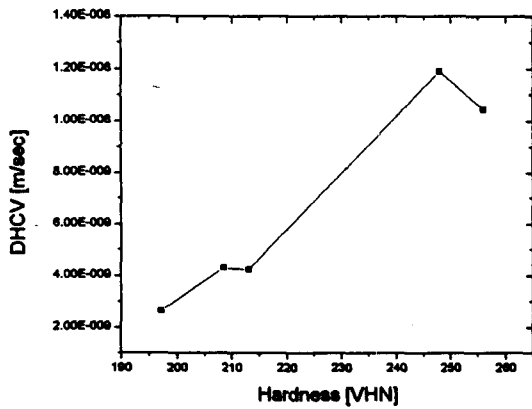


Fig. 4. DHCV as a Function of Hardness For A-group

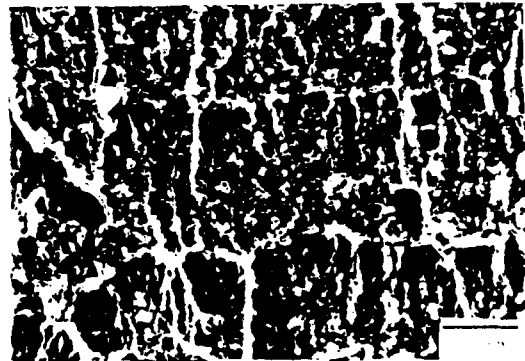


Fig. 5. Striation in A-II Specimen