

## Zr-2.5Nb 합금의 하중방향에 따른 지연수소균열

권상철, 김영석  
한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요 약

Zr-2.5Nb 합금에서 응력방향에 따른 DHC특성의 차이를 알아보려고 하였다. 판상의 CT시편을 이용하여 수소를 200 ppm 주입하고 응력을 압력관의 길이 방향으로 가하고 notch를 원주방향으로 한 경우와 원주방향으로 응력을 가하고 notch를 길이 방향으로 한 경우의 균열전파속도를 측정하여 본 결과 길이 방향으로 응력을 가하였을 때 균열전파속도가 1/100 정도 감소하였으며, 균열발생을 위한 임계응력확대계수도 크집을 알 수 있었다. 그리고 균열전파 방향도 원주방향으로 응력을 가하였을 때는 균열이 precrack을 따라 그대로 진행되었으나, 응력을 길이 방향으로 가하였을 때는 precrack을 따라 균열이 전파되지 못하고 균열분리 현상을 보였다. 이것은 원래 모재가 보유하고 있는 집합조직과, 응력에 의하여 수소화물이 재배열할 때 기존의  $\alpha$ 상에서의 특정 방향 관계를 유지하여 석출함으로써 균열이 수소화물을 따라 전파됨이 원인인 것으로 생각된다. 응력을 원주 방향으로 가하였을 때 균열주위에 수소화물이 길게 석출하지만, 응력을 길이 방향으로 가하였을 때는 수소화물이 20 $\mu$ m 정도의 작은 크기로 분리된 균열과 같은 방향으로 분포하고 있음을 관찰하였다. 이로 부터 집합조직을 개량함으로써 DHC저항성에 대한 효과를 얻을 수 있음을 확인 할 수 있었고 DHCV model에서 방향성을 수소화물의 재배열인자로 부터 고려할 필요성이 있음을 알게 되었다.

### 1. 서 론

CANDU형 원자로에 사용되는 Zr-2.5wt%Nb 합금은 (이후 Zr-2.5Nb) 원자로내 장기간 사용중 여러 이유들에 의해 수소 및 중수소의 흡수가 발생하게 되고 이들 함량이 matrix 내의 고용한도(TSS)를 넘게되면 주로 rolled joint 가까이에서 Delayed Hydride Cracking (DHC)을 유발하게 되어 압력관 파손사고를 일으키는 것으로 보고되고 있다. DHC문제를 해결하기 위하여 rolled joint 부위를 도금을 하거나, 잔류응력을 제거함으로써 수소흡수 또는 수소화물의 생성을 억제하는 방법을 사용하거나, 초기부터 수소의 농도를 줄이거나 유해한 원소의 농도를 줄이기 위하여 quadruple melting 방법을 제시하거나, 합금을 개량하거나, 집합조직의 개량등을 제시하고 있으며 이에 대한 연구가 진행되고 있다. 그러나 아직 DHC문제를 해결하지 못하고 있으며 주기적인 점검을 통하여 파손의 우려가 있는 압력관은 교체하고 있고 이에 많은 경제적 손실을 부담하고 있는 실정이다.

압력관의 DHC발생의 원인과 특성에 관하여 많은 연구가 진행되어 왔으며, 그 연구는 주로 수소의 흡수, 수소화물의 석출, 응력에 의한 수소화물의 재배열 및 균열생성과

전과속도등에 관한 것이었다. 이러한 연구 결과에 기초하여 응력확대계수와 균열전과속도의 관계에 대한 이론적 model이 제시되고 있으나 아직 보완할 점이 남아 있다. 특히 재료의 집합조직이 균열생성과 균열전과속도에 미치는 영향이 크에도 불구하고 현재 사용되고 있는 압력관재료를 근거로한 model이기 때문에 제조공정을 변경하여 집합조직을 변경하였을 때 이 model을 그대로 적용될 수 없다. 압력관에 응력을 가하지 않고 임계농도이상으로 수소를 장입하면 수소화물은 판상형태로 압력관의 두께방향으로  $\alpha$ 상의 입계에서 석출한다. 그러나 외부에서 응력을 가하면 이 수소화물은 재배열하게 되는 데 이 재열한 수소화물은  $\alpha$ 상과 특정한 방향관계를 가지면서 입내에 존재하게 된다. 그리고  $\alpha$ 상은 압연방향을 따라 길게 배열하면서 집합조직을 구성하므로 외부응력이 어떻게 가해지는가에 따라 DHC특성은 다르게 나타날 것이다. 본 연구에서는 이러한 점을 고려하여 상용 압력관재료를 사용하여 압력관의 원주 방향으로 응력을 가하고 notch를 길이 방향으로 하였을 때와 길이 방향으로 응력을 가하고 notch를 원주방향으로 하였을 때의 집합조직이 수소화물의 재배열과 균열전과 속도에 미치는 영향을 알아보고 차후 가공방법을 변경하여 집합조직을 개량하였을 때 어느 정도의 DHC저항성 효과가 있을 것인지를 예측해보고자 하였으며, DHC model에서 집합조직과 응력방향에 대한 변수를 반영하여 개선을 위한 기초 자료로 삼고자 하였다.

## 2. 실험 및 분석방법

CANDU형 원자로에 사용되는 Zr-2.5Nb 압력관으로부터 DHC시험용 compact tension(CT) 시편을 제작하였다. 길이 방향이 축방향으로 되도록하여 25 mm x 100 mm의 band를 절취한 후, 일차 press를 사용하여 평평하게 고르고 길이 방향으로 압연함으로써 완전히 판상이 되도록 성형하였다. 집합조직에 따른 DHC 특성을 알아보기 위하여 notch가 압력관의 축방향과 원주방향인 두 종류의 CT시편을 제작하였다. CT시편의 규격은 ASTM E399-83에 따라 제작하였으며 시편의 두께는 4 mm로 하였다. 잔류응력을 제거하기 위하여 진공분위기로 400°C에서 48시간 열처리 하였다. 수소장입은 Sieverts 장치를 사용하여 수소주입량이 200 ± 20 ppm되도록 하였다. 수소농도를 균질화하기 위하여 400°C, 10<sup>-5</sup> torr의 진공분위기에서 24시간 유지시켰다. precrack은 Instron 인장시험기를 사용하여 최종응력확대계수가 7 MPa√m 되도록 하여 3단계로 나누어서 응력을 줄여가면서 피로균열을 내었다.

DHC시험은 시편의 변형에 관계없이 일정 인장하중이 부가되도록 설계된 장치를 사용하였다. 처음  $K_I = 4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 에 해당하는 하중을 걸어 300°C에서 1시간 유지한 후에 200°C로 낮추어서 24시간내에 균열성장이 있는 지를 확인한 후, 균열전과를 관찰할 수 없으면 하중을 증가시킨 후, 다시 균열성장의 확인을 반복하였다. 균열성장이 확인되면 균열성장 속도가 느린 하중조건에서는 장시간 유지하였고 하중을 증가시키기 전에 300°C로 1시간 가열하여 heat tint시켰다. 균열전과속도가 빠른 하중조건에서는 12시간 정도 유지하였고 heat tint는 시키지 않았다. 시험도중 균열발생의 확인은 DCPD방법을 사용하였으며, 균열길이의 측정은 DCPD로 얻은 전압강하값과, 파단면으로부터 직접 측정된 것을 사용하였다. 각 하중에서의 유지시간과 측정된 균열길이로부터 DHCV(균열성장속도)를 구하여  $K_I$ 에 따른 영향을 검토하였다.

수소화물의 확인은 HNO<sub>3</sub> : HF = 90 : 10의 부피비로 섞은 etching 용액을 사용하여 swab etching한 후, 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. DCPD법에 의한 균열길이

측정은 Cu선을 사용, power supply를 통하여 7A의 정전류를 공급하고, 전압강하는 Zr선을 시편에 spot welding하여 multimeter로 측정함으로써 수행하였다. 또한 파단면을 주사전자현미경으로 관찰함으로써 균열길이를 직접 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 응력방향과 균열전파속도

응력방향에 길이방향(L방향)과 원주방향(C방향)인 시편의  $K_{IH}$ 에 대한 균열전파속도는 그림 1과 같다. C방향의 시편은  $8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  이하에서는 어떤 임계값( $K_{IH}$ )이상에서 균열전파속도가 급격히 증가하다가  $8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  이상에서 균열전파속도가 약  $1 \times 10^{-8} \text{ m/sec}$ 로 거의 일정함을 보이고 있으며, 이것은 기존의 연구결과[2-5]와 같은 경향을 보인다. 한편 L방향의 시편에서는 비슷한 경향을 보이는데 임계값이 C방향의 시편보다 크고  $20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  이상에서  $1.5 \times 10^{-10} \text{ m/sec}$  정도로서 1/100정도로 느리다. 또한 그림에서는 나타나 있지 않지만 약  $35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  이상에서는 균열전파속도가 급격히 증가한다. 그리고  $K_{IH}$ 값은 본 실험에서는 C방향의 시편에서는 약  $6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , L방향의 시편에서는 약  $18 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  이었다. 즉, C방향으로의 균열전파는 L방향보다 큰 응력조건에서 발생하며, 균열전파속도도 느림을 알 수 있다. Dutton등[1]은 이러한 응력확대계수에 대한 DHCV변화를 stage I과 stage II로 구분하여 stage I에서는 notch 선단에서 소성영역이 수소화물보다 크고 stage II에서는 소성영역이 수소화물보다 작기 때문이라고 해석하였으나, 이들의 model로서는 응력방향에 따른 균열전파속도의 차이를 설명하기에 아직 부족하다. 본 실험의 결과로 볼 때 균열선단에서의 응력구배로 인한 수소의 확산, 석출과정에서 수소화물은 재료의 집합조직과 밀접한 관계를 갖고 있다고 본다. 즉 수소는 인장응력의 구배로 인하여 균열선단으로 확산하여 들어와서 임계수소농도(TSS)이상이 되면 수소화물이 형성되며 이것은 취성을 갖고 파단을 일으킨다고 볼 때, 임계농도 이상에서 수소화물의 석출은 모재의 집합조직에 따라 notch 선단에서 notch 방향을 따라 석출되는 경우에는 기존의 연구결과와 같이 설명될 수 있지만, 응력이 L방향으로 가해질 경우 수소화물이 notch 방향으로 석출하기에는 집합조직으로 인하여 곤란하므로 그만큼 균열이 전파되기 어려워 진다고 생각된다.

#### 3.2 응력방향과 균열전파방향

응력방향에 C방향일 경우 균열은 L방향으로 전파되지만 응력방향에 L방향으로 가한 시편에서는 균열전파가 precrack을 따라 일어나지 않으며 C방향으로 부터 약  $75^\circ$ 로 균열이 양쪽 인장응력방향으로 분리되는 현상을 보인다.(그림 2) 또한 응력방향에 L방향으로 가해진 시편은 균열전파의 초기과정에서 방향을 결정하지 못하고 톱니모양을 보이며 균열의 끝 부분에서는 shear band를 보인다. 이러한 균열의 분리현상은 응력방향을 L방향으로 하고 notch 방향을 radial 방향으로 한 cantilever beam 시편에서도 나타남이 보고되어 있다.[6] 이것은 수소화물이 균열의 선단을 따라 외부인장응력의 수직선을 따라 석출하지 못하고 균열선단에서 균열의 분리되는 두 방향으로 석출되는 것으로 보인다. 수소화물은 재배열시  $\alpha$ 상의  $(10\bar{1}7)$ 면을 따라 석출하는 것으로 알려져 있다.[7] 응력방향에 따라  $\alpha$ 상의  $(10\bar{1}7)$ 면과  $(\bar{1}017)$ 면을 따라 notch 선단에서 분리되어 석출하고 균열이 이를 따라 분리한다고 했을 때, 그

사이각은  $150.5^\circ$  가 된다. 그리고 basal plane (0001)과  $(10\bar{1}7)$ 면의 사이각은  $14.7^\circ$  가 된다. 그림 2에서 분리된 균열의 사이각이 약  $150^\circ$  를 유지하는 것으로 볼 때, 균열이 분리되는 현상은 수소화물이 집합조직과 응력방향의 영향으로 재배열됨으로써 일어나는 것으로 설명할 수 있다. 수소화물의 재배열이 균열분리현상에 미치는 효과를 알아보기 위하여 광학현미경으로 관찰한 결과 그림 3과 같다. 응력이 C방향으로 가해진 시편에서 수소화물의 재배열은 이미 잘 알려진 바와 같이 균열 주위 및 선단에 길게 배열되며[4,8] L방향으로 이 수소화물을 따라 균열이 전파되어 감을 알 수 있다. 응력이 L방향으로 가해진 시편에서는 약  $20\ \mu\text{m}$  정도의 작은 수소화물이 분리된 균열 주위에서 균열의 전파방향으로 분포되어 있음을 알 수 있다. 즉  $\alpha$ 상과 방향관계를 유지하기 위하여 수소화물이 C방향의 면을 따라 석출하지 못하고  $75^\circ$  의 각도를 유지하면서 양쪽 인장응력 방향으로 재배열하며 응력이 C방향으로 가해진 경우 보다 길이가 짧은 수소화물이 석출 한다. 이로 부터 응력이 L방향으로 가해진 시편에서 균열전파속도가 응력방향이 C방향으로 가해질 때 보다 느리게 됨을 설명하기가 쉬워진다. Precrack 선단에서 외부응력에 의하여 수소화물의 석출방향에 수직으로 작용하는 인장응력성분이 그만큼 작기 때문에, 균열이 시작하기 위한 임계응력값이 그만큼 크야할 것이며, 균열 전파방향으로의 인장응력구배 역시 작기 때문에 균열전파속도가 느리게 된다. 본 실험에서 균열이 분리된 후의 평균 균열 전파 속도는  $5.6 \times 10^{-9}$  m/sec이었다.

L방향으로 응력이 가해진 경우 분리된 균열의 끝부분에 이어져 석출된 수소화물을 관찰하면(그림 4)  $20\ \mu\text{m}$  정도의 크기로 계단식 모양으로 분리되어 있다. 이것은 파단면에서 보이는 striation과 관련이 있는 것으로 사료된다. C방향으로 응력이 가해진 시편에서의 수소화물을 관찰했을 때는 길게 배열되어 있어 계단식 모양을 확인하기 어려웠기 때문에 수소화물의 길이와 striation 길이와의 관계를 설명하기 어려웠으나, 이 경우에는 확인이 가능하다. 또한 DCPD로 측정되는 전압강하도 시간에 따라 계단식으로 증가함을 보이므로 상호의 관계를 보다 명확히 알 수 있다.

#### 4. 결 론

1. Zr-2.5Nb 압력관의 수소화물에 의한 균열전파 속도는 판상의 CT시편에서 응력방향에 따라 차이가 있음을 보인다. 응력이 L방향으로 가해지고 균열이 C방향으로 진행되는 경우 응력이 C방향으로 가해지고 균열이 L방향으로 진행되는 경우 보다 속도가 1/100정도로 느린 것으로 측정되었다.
2. 수소화물에 의한 균열전파발생에 필요한 임계응력확대계수가 응력이 L방향으로 가해질 때 응력이 C방향으로 가해지는 경우보다 크다. 따라서 그만큼 균열이 C방향으로 전파되기 위하여서는 외부응력이 크야 함을 보인다.
3. 수소화물에 의한 균열전파는 가해지는 외부응력에 의하여 재배열되는 수소화물의 방향에 의하여 전파방향이 결정되며 이 수소화물의 재배열은 재료의 집합조직과 외부응력의 방향에 따른다. 따라서 L방향으로 응력이 가해질 경우 균열은 C방향으로 전파되지 못하고 분리되는 현상을 보인다.
4. 균열주위에 재배열되는 수소화물은 응력이 C방향으로 가해질 경우 precrack 방향으로 길게 석출하지만 L방향으로 응력이 가해지는 경우 precrack과  $75^\circ$  의 각도를 유지하면서  $20\ \mu\text{m}$  정도의 작은 크기로 석출한다.

## 참고문헌

1. R. Dutton, K. Nuttall, M.P. Puls and L.A. Simpson, Met. Trans. A. Vol. 8A, (1977), 1553
2. L.A. Simpson and Keith Nuttall, ASTM STP633, (1976), 608
3. C.E. Coleman and J.F.R. Ambler, ASTM STP633, (1976) 589
4. L.A. Simpson and M.P. Puls, Met. Trans. A, Vol. 10A, (1979) 1093
5. J.F.R. Ambler, ASTM STP804, (1984), 653
6. C.E. Coleman, ASTM STP824, (1982), 393
7. D.G. Westlake, J. Nucl. Mat., Vol. 26, (1968), 208
8. L.A. Simpson, Third International Conference on Mechanical Behavior of Materials, K.J. Miller and R.F. Smith Eds., Vol. 2, (1979), 445

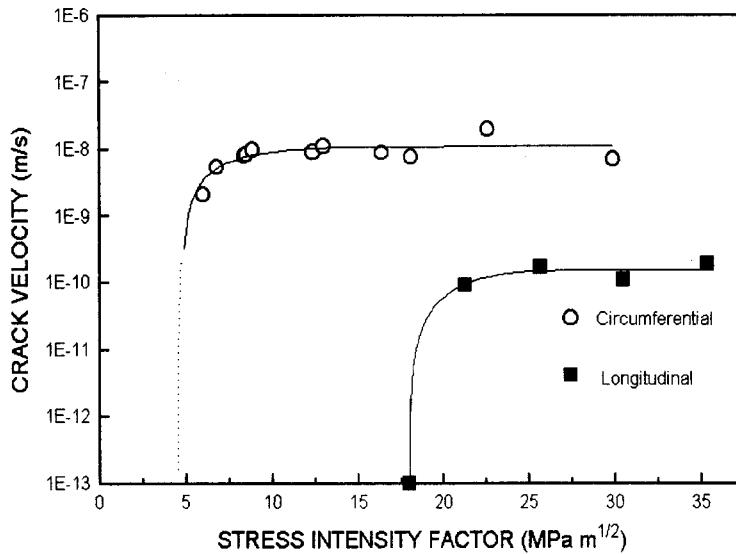
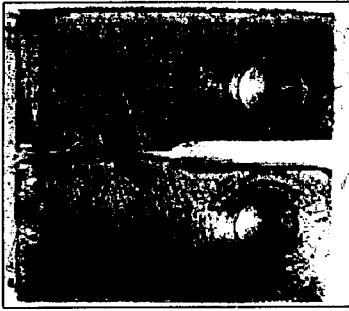
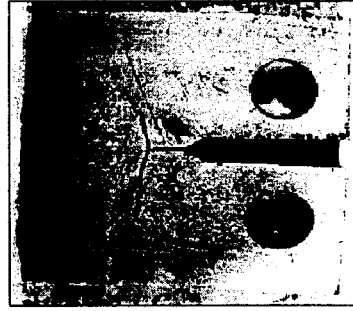


Fig. 1 Delayed Hydride Cracking Velocity of Zr-2.5Nb Pressure Tube.

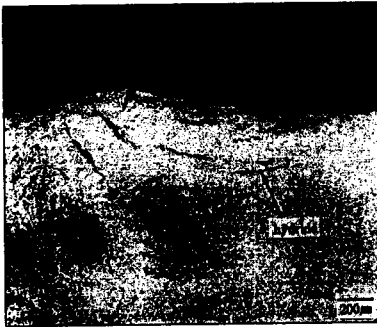


(a)

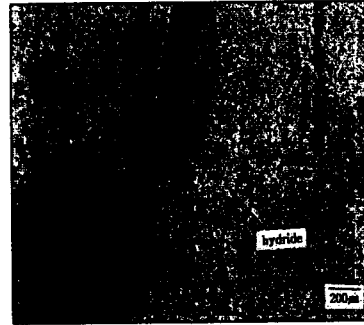


(b)

Fig. 2 Compact tension specimens tested at 200°C (200 ppm [H]): (a) circumferential specimen fractured along the direction of precrack: (b) longitudinal specimen showing crack branching at the tip of precrack.



(a)



(b)

Fig. 3 Metallographic profiles showing reoriented hydrides near the crack: (a) circumferential specimen: (b) longitudinal specimen.

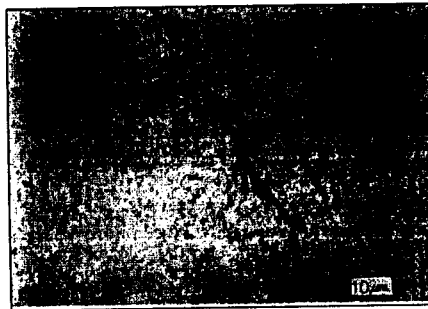


Fig. 4 Hydrides at the crack tip of longitudinal specimen.