

열처리 및 가열방식에 따른 Zr-2.5Nb 압력관의 수소지연균열 특성에 관한 연구

나은영*

*서해지방해양경찰청 해양오염방제과

A Study on the Characteristics of Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5Nb Pressure Tube with the Heating-up and Heat-treatment

Eun-Young Na*

*Marine Pollution Response Division, W. Regional HQ. Korea Coast Guard, Mokpo, Korea

KEY WORDS: Delayed hydride cracking (DHC) 수소지연균열, Cooling rate 냉각속도, Hydride 수소화합물, Zr-2.5Nb pressure tube Zr-2.5Nb 압력관, Heat treatment 열처리

ABSTRACT: The objective of this study was to obtain a better understanding of the delayed hydride cracking (DHC) of Zr-2.5Nb alloy. The DHC model has some defects: first, it cannot explain why the DHC velocity (DHCV) becomes constant regardless of an applied stress intensity factor, even though the stress gradient is affected by the applied stress intensity factor at the notch tip. Second, it cannot explain why the DHCV has a strong dependence on the method of approaching the test temperature by a cool-down or a heating-up, even under the same stress gradient, and third, it cannot predict any hydride size effect on the DHC velocity. The DHC tests were conducted on Zr-2.5Nb compact tension specimens with the test temperatures reached by a heating-up method and a cool-down method. Crack velocities were measured in hydrided specimens, which were cooled from solution-treatment temperatures at different rates by being furnace-cooled, water-quenched, and liquid nitrogen-quenched. The resulting hydride size, morphology, and distributions were examined by optical metallography. It was found that fast cooling rates, which produce very finely dispersed hydrides, result in higher crack growth rates. This different DHC behavior of the Zr-2.5Nb tube with the cooling rate after a homogenization treatment is due to the precipitation of the γ -hydrides only in the water-quenched Zr-2.5Nb tube. This experiment will provide supporting evidence that the terminal solid solubility of a dissolution (TSSD) of γ -hydrides is higher than that of δ -hydrides.

1. 서 론

해양구조물의 부식을 억제하기위해 전기방식법 즉 희생양극 방식 혹은 외부전원법을 적용하는 경우가 많다. 이 경우 과방식으로 인해 피방식체 구조물의 내부로 수소의 침입에 의한 수소취성이 발생되어 구조물의 급격한 파단으로 인한 수명의 단축은 물론, 예기치 못한 안전재해사고의 위험을 초래 할 수 있다. 따라서 과방식 뿐만 아니라 수소분위기에서 사용되는 고장력강의 경우 야기되는 수소취성의 원인규명과 억제에 관한 연구는 중요한 과제라 하겠다. 수소취성은 크게 2가지로 나눌 수 있다. 첫째는 내적 수소취성(Internal hydrogen embrittle)이다. 이 현상은 가스 주입이나 음극전해 등으로 수소가 금속의 내부에 처음부터 과도하게 존재함으로써 생기는 현상이다. 둘째는 외적 수소취성(External hydrogen embrittlement)으로 이것은 모든 반응의 기간동안 외부 환경으로부터 수사가 끊임없이 공급되어 취성이 일어나는 현상이다. 그리고 금속의 수소취성은 Zr, Ti, V 등과 같이 취성의 수소화물석출로 인한 취화와 고강도 스테인리스강, Ni계 합금, 알루미늄계 합금 및 Cu 합금 등과 같이

취성의 수소화물을 석출시키지 않으면서도 취화되는 2 종류로 크게 나눌 수 있다. 이때 수소취성이 일어나는 위치는 수소가 외부에서 공급되느냐 내부에서 공급되느냐에 따라 다르다고 알려져 왔다. 이러한 수소취성에 대한 메카니즘을 설명하기 위하여 지금까지 많은 이론들이 제시되었다(오세규 등, 1988; Birmaum, 1990; Williams, 1975).

지르코늄합금은 높은 고온강도, 우수한 내부식성 및 중성자에 투명한 특성으로 원자력발전소 노심재료로 사용된다. 그러나 지르코늄합금은 사용 중에 수소를 흡수하면서 일종의 수소취성 현상인 수소지연균열(Delayed hydride cracking, DHC) 현상으로 파손되는 약점을 갖고 있다(Sagat et al., 1994). 따라서 DHC로 인한 금속의 손상을 억제하고자 많은 연구가 수행되어 왔으나, 명확하게 규명하지 못한 실정이다(Ross-Ros et al., 1976). 1983년도에는 Zr-2.5Nb 압력관이 온도가 낮은 캘란드리아 관(Calandria tube)과의 접촉한 후 파단 전 누설의 안전설계 개념을 만족시키지 않고, 파열되는 사고가 발생하였다(Price, 1984). 1994년도에는 월성 제 1발전소에서 운전된지 10년 정도 되는 시점에서 DHC로 인한 표면결합의 성장 우려로 압력관을 교체

한 바 있다(김영석 등, 2000). 이와 같이 DHC현상은 1970년대 이후 지금까지 중수로원전의 압력관의 가동수명을 결정하는 핵심인자로서 DHC를 제어하는 인자를 규명하려는 연구가 집중적으로 수행되고 있다(Dutto and Puls, 1975). 그러나, 지금까지 Zr-2.5Nb 압력관의 DHC 현상 및 수소화물 석출로 인하여 지르코늄 합금의 여러 가지 특성이 왜 변화되는지를 정확하게 이해하지 못하고 있다. 최근 IAEA(국제원자력기구) 주관 DHCV (Delayed hydride cracking velocity) 측정 라운드로빈 시험(Round robin test)에서 적용한 표준화된 DHC 시험 절차는 수소가 장입된 지르코늄합금을 310°C 피크온도까지 가열한 후 시험온도까지 냉각시킨 후 시험온도에서 임계응력집중세기(K_{IH})보다 큰 응력을 가하여 DHC 크랙을 진전시키는 것이다. 한편, Ambler는 일정조건의 Zr-2.5Nb 압력관을 Cool-down 냉각방식과 Heating-up 가열방식으로 DHC 도달온도를 달리하여 DHC 특성을 연구하였다. 그 결과 압력관의 DHCV 측정값은 가열방식에 따라 서로 다른 경향을 보였다(Amber, 1984). 그러나 각 시험의 냉각조건을 달리하고 Heating-up 가열방식과 Cool-down 냉각방식으로 DHC 온도에 도달 할 경우 그에 따른 DHCV 및 수소화물 거동에 대한 연구가 부족한 실정이다.

따라서 본 연구의 목적은 가열방식 및 냉각속도가 지르코늄 합금의 수소지연균열(DHC) 속도에 미치는 영향을 규명하는 것이다. 이를 위하여 캔두형(CANDU) Zr-2.5Nb 압력관 시험편을 사용하여 수소지연균열 속도 측정시험을 실시하였다. 시험온도에 도달하는 방식은 310°C 피크온도에서 냉각하는 방식과 상온에서 시험온도에 바로 도달하는 가열방식의 두가지로 변화시켰다. 시험편 내에 수소장입은 전기분해방식으로 수행되었으며, Muffle furnace DF-7을 사용하여 균질화처리 후 냉각속도를 수냉, 액체 질소급냉 및 노냉으로 변화시켰다.

2. 실험방법

2.1 시험제작

본 연구에 사용된 재료는 가압 중수로 Zr-2.5Nb 압력관이며, 780°C에서 압출하고 20~25%의 냉간 가공 후 400°C에서 24시간 응력제거 열처리를 한 것이다. Fig. 1은 CANDU 압력관으로부터

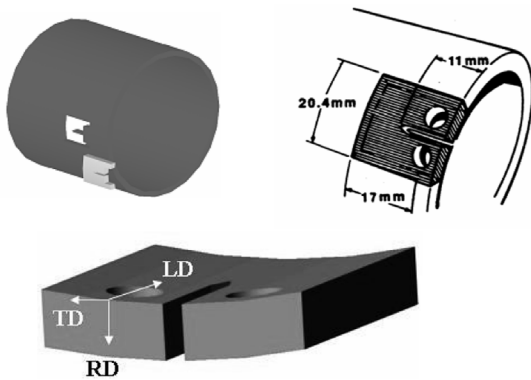


Fig. 1 Schematic diagram of the curved compact tension (CCT) specimen

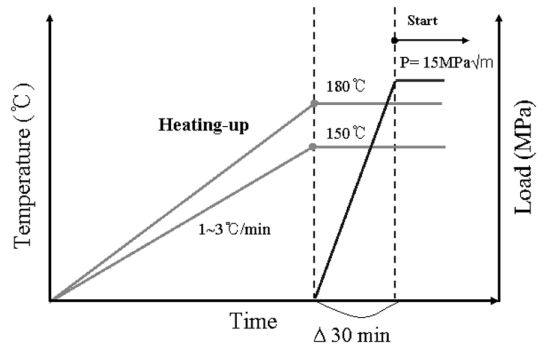
터 CCT(curved compact tension)시험편을 채취하는 방향과 위치 그리고 시험편의 치수를 보여주고 있다. 캔두 압력관의 내직경은 108mm이며, 두께는 4.2~4.4mm이다.

2.2 수소장입 및 열처리 절차

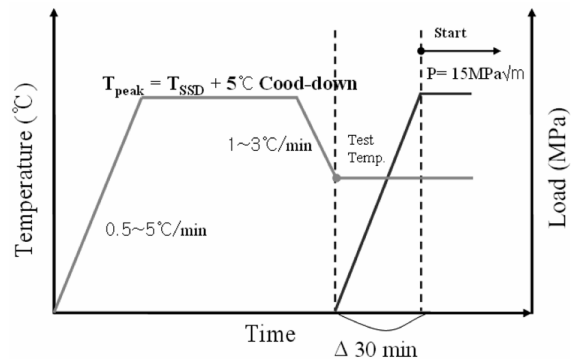
CCT 시험편내 음극수소장입(Cathodic hydrogen charging)으로 전기분해 방식을 사용하여 평균 60ppm 수소가 장입되도록 하였다. 이 방법은 한국원자력연구소 압력관 특성시험 절차서(김영석, 1999)에 의하여 양극은 Pb을, 전해액은 0.1M H₂SO₄을 사용하였고, 전류밀도는 0.2A/cm²였다. 시험편내의 수소량은 LECO RH 404 수소분석장치를 이용하여 분석하였으며, 적어도 5번 이상 측정하여 평균값을 얻었다. 이와 같이 충분한 두께의 수소화물 피를 시험편 표면에 형성시킨 후 302°C에서 30시간 균질화 처리 후 수냉, 액체질소급냉 및 노냉으로 달리하였다. 수소를 장입한 후에는 인스트론 8501 장비를 이용하여 1.7mm 크기의 피로크랙을 노치선단에 형성시켜, 균열 진전방향은 축방향으로 하였으며, 초기균열비(a_0/W)는 0.5가 되도록 하였다. 피로크랙 초기에는 12MPa \sqrt{m} 를 시험편에 걸었다가, 피로크랙이 1.7mm 성장한 후에는 10MPa \sqrt{m} 로 감소시켰다.

2.3 수소지연균열 시험 절차

균열성장이 길이방향인 CCT 시험편에서 DHC 시험은 시험편에 일정하중을 부하시킬 수 있는 6-channel 크립장치를 이용하여



(a) Heating-up



(b) Cool-down

Fig. 2 Thermal history applied during DHC tests on zirconium alloys

수행되었으며 DCPD(direct current potential drop 직류전압측정) 방법을 사용하여 크랙생성 및 성장을 측정하였다. 시편온도는 K-type 열전대를 시편에 용접으로 부착시켜 직접적으로 측정하였다. 수소지연균열 속도 측정시험은 144°C~250°C의 온도 구간에서 수행되었다. 시험시 사용된 열이력은 Fig. 2(a)에 나타난 바와 같이 CCT 시편을 Heating-up 방식으로 1~3°C/min 로 시편온도에 도달한 후 30분이 경과되면 시편에 하중을 가하도록 이루어졌다. Fig. 2(b)는 Cool-down 방식으로 310°C 피크온도까지 승온시켜 장입된 수소를 모두 지르코늄 내에 고용시킨 후 시험온도로 냉각시켰으며, 시험온도에 도달한 후 30분이 경과되면 시편에 하중을 가하도록 이루어졌다.

수소지연균열시험이 완료된 후에는 피로크랙으로 DHC 크랙을 진전시킨 후 시편을 파단시켜 Stereoscope 를 이용하여 파단면 사진을 촬영하였으며, 이때 파단면으로부터 Image analyzer 를 이용하여 균열길이(a)를 측정하였다. 이렇게 구한 균열길이는 DHCV를 계산하는데 이용되었다. $DHCV = a / (t_f - t_i)$ 라는 관계로부터 DHCV는 쉽게 계산할 수 있었다. 여기서 a는 균열길이이며 t_i 는 균열이 시작된 시간이고, t_f 는 균열이 끝난 시간을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

열처리 조건을 달리한 수냉, 액체질소급냉 및 노냉시편에서의 수소화물 분포를 Fig. 3에서 보여준다. 노냉시편은 길이방향으로 길게 성장한 큰 수소화물을 보이지만 수냉과 액체질소급냉 시편은 작고 미세하게 분포된 수소화물을 보인다.

이처럼 크기가 다른 수소화물을 함유한 시편을 310°C 피크온도로 가열한 후 동일한 속도로 250°C로 냉각될때 노치선단에

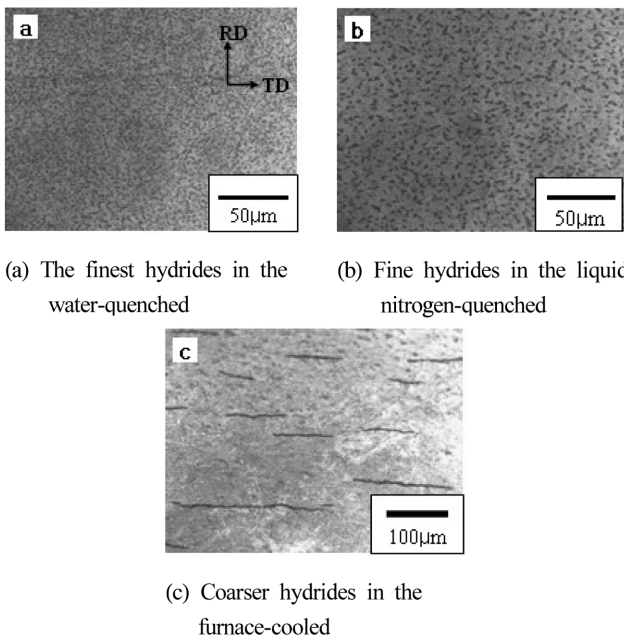


Fig. 3 The Hydride Morphology of Zr-2.5Nb CCT specimens (RD: radial direction, TD: tangential direction)

서의 수소화물의 석출패턴은 그 이전의 수소화물 석출패턴을 따라 간다. 즉, 수냉시편에서는 수소화물이 빠르게 생성되지만 노냉시편에서는 더디게 생성되기에 그 만큼 잠복시간이 길게 나타난 것이다(Cameron and Duncan, 1977). 이처럼 수소화물 석출패턴의 이력은 그 이전에 수소화물 석출로 인하여 생성된 결함이 310°C에서 열처리하여도 사라지지 않고 수소화물 생성 및 성장의 우선적인 장소로 작용하여 나타나는 것이다. 여기서 주목할 것은 열처리조건에 따라 수소화물 석출 이력효과가 나타난 것이다. Fig. 4와 Fig. 5는 Heating-up 방식과 Cool-down 방식의 시험온도 도달에 따른 수냉, 액체질소급냉 및 노냉시편의 수소지연균열 속도 V를 온도의 함수로 나타낸 것이다. 속도는 수냉 시편에서 가장 빠르게 나타났으며, 액체질소급냉 시편 및 노냉시편의 순서로 낮아졌다. 한편 노냉시편은 Heating-up 방식에 따른 시험온도 180°C~250°C의 온도 구간에서, 온도가 증가함에 따라 속도 V가 감소하였으나 Cool-down 방식의 시험

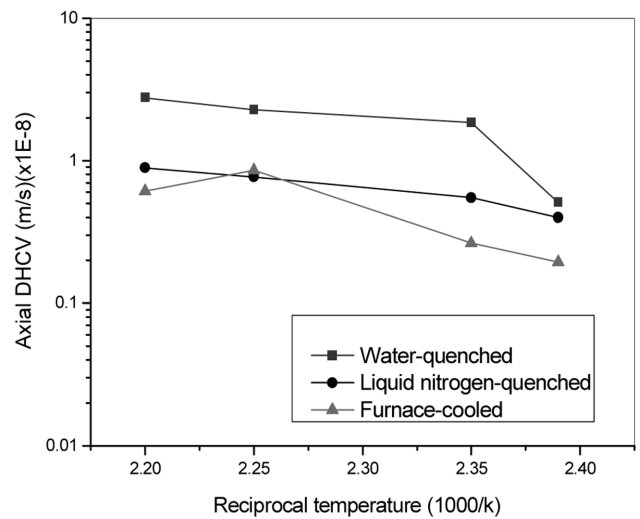


Fig. 4 DHC velocity with of the specimen at 144, 150, 180°C and 250°C by heating-up method as a function of cooling rate

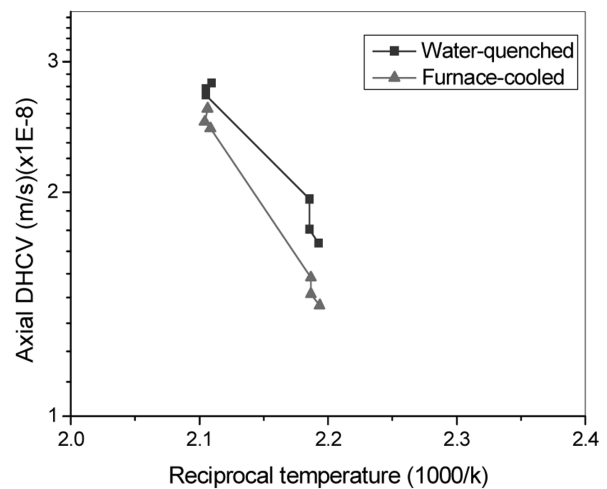
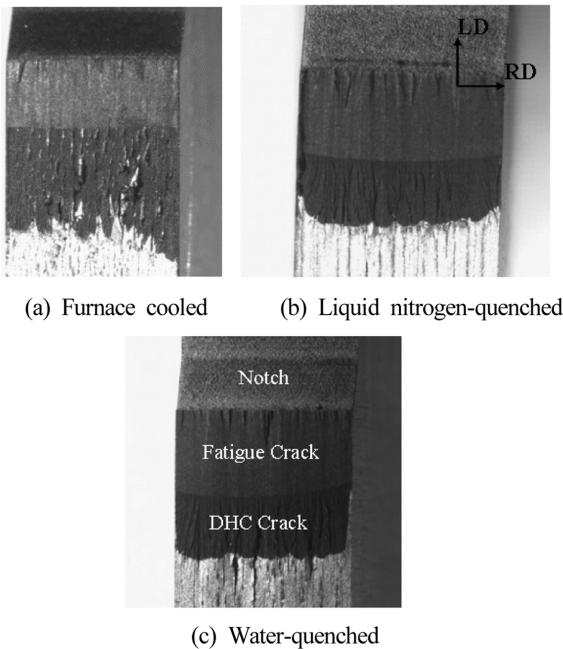


Fig. 5 DHC velocity with of the specimen at 180 and 200°C by a cool-down



RD: radial direction, TD: tangential direction

Fig. 6 Fracture surface of the CCT specimens at 180°C as a function of cooling method

온도 도달에 따른 시험온도 180°C와 200°C에서 온도 증가에 따라 속도 V 가 증가하였다. Fig. 6은 DHC 180°C 시험온도에서 노냉시편, 액체질소급냉 시편 및 수냉시편의 파단면을 보여준다. 노냉시편과 액체질소급냉 시편의 균열전진 방향은 길게 길이방향을 보이며 수냉시편의 경우는 짧고 미세하게 균열이 전진됨을 알 수 있었다. 즉, 수냉시편에서는 수소화물이 빠르게 생성되지만 노냉시편과 액체질소급냉 시편에서는 느리게 생성되기에 그만큼 잠복시간이 길게 나타난 것이다. 이는 수냉시편이 가장 높은 DHC 속도를 보이는 결과와 일치함을 알 수 있다.

다시말해 입자성장에 따라 수소화물이 작으면, 수소화물의 용해속도는 크기에 반비례하여 커지기에 DHC 속도는 증대한다고 판단된다. 한편, IAEA 주관 라운드로빈 DHC 시험결과(Choubey, 1998) 수냉시편과 노냉시편을 310°C 피크온도로 가열한 후 cool-down 방식으로 시험온도 250°C를 유지 할때 서로 다른 수소화물석출 이력을 보였다. 이러한 결과는 시편을 310°C로 가열하여 60ppm의 수소를 완전 고용시킨 후 시험온도 250°C로 냉각시키면 석출수소고용도(Terminal solid solubility for precipitation, TSSP)는 250°C 보다 낮아 모든 수소는 과포화 고용된 상태로 존재한 것이다. 그러나 노치 선단에 작용한 인장응력이 과포화로 고용된 수소를 수소화물로 석출시켜 노치 선단의 수소농도를 시험 온도인 250°C에서의 평형 수소농도인 용해 수소고용도(Terminal solid solubility of a dissolution, TSSD)로 낮춘다면, 노치선단과 노치선단에 먼 지역 사이에 수소농도 구배가 형성되고 이것이 DHC를 일으키는 구동력이다. 여기서 주목할 것은 DHC 도달온도 방식을 Heating-up과 Cool-down으로 달리할 경우 시편의 수소화물 석출이력에는 큰 차이를 구별할 수 없었다. 그러나 균질화 처리 후 수행되는 냉각속도가 다

르면 기지상에 과포화 상태로 고용된 수소량으로 인한 심한 수소 농도 구배로, 수소의 확산속도는 빨라져 DHC 속도는 증가한 것이다.

따라서 IAEA의 시험방법인 Cool-down과는 달리 시험조건이 간단한 Heating-up 방식의 DHC 시험을 권장하는 것이다. 그리고 DHC를 지배하는 구동력은 노치선단과 노치선단에서 먼 지역에서의 수소 농도 구배이므로, 수소화물 크기 및 분포가 서로 다른 냉각조건에 노냉시편과 액체질소급냉 시편 및 수냉시편에서의 용해 및 석출시 수소고용도의 차이에 대한 논의가 필요하다. 만약, 수소화물 석출 이력이 있다라도 수소용해 및 석출 고용도에 미치는 영향이 없다면 노치선단과 노치선단에서 먼 지역에서의 수소농도 구배가 없으므로 냉각조건에 따른 시편에서 DHC 속도 차이는 없어야 한다. 그러나 실제로는 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내 바와 같이 DHC 속도 차이가 다르게 존재하므로, 이것은 수소화물 석출 이력이 수소 용해 및 석출 고용도에 영향을 미친다는 것을 역설적으로 검증하는 것이다. 여기서 수소가 미세하게 석출되면 높은 탄성 에너지 때문에 수소화물의 용해를 빠르게 촉진시켜 많은 양의 수소가 고용될 것이고, 반대로 긴 수소가 석출된 경우에는 탄성 에너지의 일부가 전위 형성에 소모되어 낮은 탄성 에너지로 동일 온도에서 상대적으로 적은 양의 수소만 고용될 것이다. 따라서 Heating-up 방식의 도달온도 150°C와 180°C에서 고용되는 수소량이 미세한 수소화물이 형성된 수냉시편에서 많고, 이것은 시험온도에서 노치선단과 노치에서 먼 지역에서의 수소농도 구배를 크게 하여, 수냉시편에서 높은 DHC 속도를 야기시키는 것으로 사료된다. 또한 DHC 잠복시간을 짧게 하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

균열성장이 길이방향인 CCT 시편을 사용하여 시험온도에 도달하는 가열방식 및 냉각속도를 달리하여 Zr-5Nb 압력관의 수소지연균열(DHC) 속도를 조사하였다. DHC 속도는 Heating-up 방식과 Cool-down 방식의 경우 모두 수냉시편이 가장 빠르게 나타났으며, 액체질소급냉 시편 및 노냉시편의 순서로 낮아졌다. 그리고 노냉시편, 액체질소급냉 시편의 균열전진 방향은 길게 길이방향을 보이며, 수냉시편의 경우는 짧고 미세하게 균열이 전진되었다. 즉, 수냉시편에서는 수소화물이 빠르게 생성되지만 노냉시편과 액체질소급냉 시편에서는 느리게 생성되기에 그만큼 잠복시간이 길게 나타난 것이다. 이는 수냉시편이 가장 높은 DHC 속도를 보이는 결과와 일치함을 알 수 있다. 이와 같은 냉각속도에 따른 DHC 잠복시간의 차이는 수소화물 석출이력효과로 인하여 노치선단에서의 수소화물 석출 속도가 달라져서 나타난 것이다. 따라서 DHC 속도의 차이는 수소화물 석출 크기에 따른 피크 온도에서의 수소용해도 차이로 인한 노치선단과 노치에서 먼 지역에서의 수소농도 구배로 설명할 수 있는 것이다. 결론적으로 본 연구결과는 시험온도에 도달하는 방식이 Heating-up 방식과 Cool-down 방식의 경우 모두 DHC 현상의 구동력은 지금까지 알려진 응력 구배보다는 응력유기 수소화물 석출 또는 응력유기 수소화물 상변태로 인한 수소농도

차이(ΔC) 즉, 수소의 확산 및 수소농도구배에 의한 것을 증명해 준다.

후 기

본 연구는 원자력연구원의 지원으로 수행되었고, 연구를 지원 하여주신 원자력재료연구부의 김영석 박사님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 김영석, 손승문, 김성수, 권숙인 (2000). "Zr-2.5Nb 합금의 Delayed Hydride Cracking 특성", 대한금속재료학회지, 제 38권, 제1호, pp 35-43.
- 김영석 (1999). KAERI/TR-1329/99, 압력관 특성시험 절차서, 한국원자력연구원, 240.
- 오세규, 윤명환, 이상국, 김선진 (1988). "내식·내열강의 고온 크리이프 수명 예측", 한국해양공학회, 제2권, 제1호, pp 104-109.
- Amber, J.F.R. (1984). Proceedings of the 6th International Conference on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM, STP 824.
- Birmaum, H.K. (1990). Hydrogen Effects on Material Behavior, Edited by Moody NR, Thomson AW, The Minerals, Metal & Material Society, 639.
- Cameron, D.J. and Duncan, R.G. (1977). J. Nucl. Mater., Vol 68, pp 340.
- Choubey, R. (1998). AECL Report No. FC-IAEA-02, T1.20.13-CAN-27363-02.
- Dutto, R. and Puls, M.P. (1975). Conference on Effect of Hydrogen on Behavior of Materials, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, pp 516.
- Price, E.G. (1984). AECL Report, AECL-8338.
- Ross-Ros, P.A., Dunn, J.T., Mitchell, A.B., Towgood, G.R. and Hunter, T.A. (1976). AECL Report, AECL-5261.
- Sagat, S., Coleman, C.E., Griffiths, M. and Wilkins, B.L.S. (1994). Proceedings of the 10th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245.
- Williams, J.C. (1975). International conference, Effect of Hydrogen on behavior of Materials, Moran, Wyoming, TMS, AIME, 367.

2009년 1월 12일 원고 접수

2009년 3월 6일 최종 수정본 채택