

수소화물에 의한 이방성재료의 소형편치(SP) 크리프 열화거동

오동준*

<국문초록>

본 연구는 이방성 재료인 Zr-2.5%Nb가 수소화물을 함유할 때, 고온 크리프 거동 특성을 규명하고자 한다. 이를 위해 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm의 수소화물을 장입한 Zr 합금을 이방성의 영향을 최소화하고 실제 하중 조건인 2축 응력을 구현하기 위해서 300℃에서 SP 크리프 시험을 행하였다. 이 시험을 통해 SP 크리프 곡선을 얻었으며, 각각의 시험편의 경향을 비교하였다. 50, 100 ppm의 경우에는 수소화물에 의한 고온 크리프의 열화 거동을 확연히 구분할 수 있었다. 반면에 200 ppm의 경우에는 크리프의 열화가 발생하지 않았다. 이런 사실은 SP 크리프 상수와 응력지수의 비교에 의해서도 확인할 수 있었다. 50 ppm과 100 ppm의 경우에는 크리프 상수가 감소하고, 응력지수는 증가하는 것으로부터 Zr 합금의 열화를 확인할 수 있으나, 반면에 200 ppm의 경우에는 크리프 상수가 도리어 증가하고, 응력지수는 감소하였다. 이런 사실로부터 수소화물이 Zr 합금의 고온 크리프 거동의 특성을 좌우하는 매우 중요한 인자임을 확인하였다.

주요어 : 수소화물, 이방성, 크리프

I. 서론

1. 문제 제기

지구상에 존재하는 화석연료의 급격한 고갈과 환경파괴로 인해 대체에너지의 개발은 전 인류가 반드시 풀어야만 할 우선적인 당면과제 중의 하나이다. 이런 이유로 인하여 한때 관심에서 멀어졌던 원자력발전에 대한 관심이 최근 UAE의 원자력발전소의 수주와 그린에너지에 대한 관심의 증폭과 함께 다시 관심의 대상으로 급부상하고 있다. 현재 원자력발전은 국내의 발전량의 40% 이상을 차지하고 있으며, 이런 분포는 점차적으로 50% 이상으로 확대될 전망이다.

국내 원자력 발전소는 원자로의 냉각수 종류에 따라 경수로와 중수로로 구분된다. 경수로는 일반 물을 냉각수로 사용하는 반면에 중수로는 중수를 사용하고 있다. 두 원자로의 핵심부품인 원자로의 1차 부품 중에 경수로의 핵연료를 싸고 있는 피복관(cladding tube)과 중수로의 압력관(pressure tube)이 지르코늄(Zr)으로 된 합금이다. Zr은 방사선의 차폐율이 타 금속 합금에 비해 월등하게 우수하기 때문에 원자로의 1차 부품의 재료로서 관심과 사용이 점차로 증가하는 재료이다.

현재 가동 27년째인 월성1호기(중수로형 원자로)의 압력관 재질인 Zr-2.5%Nb 합금은 원자로내의 고온냉각수 분위기에서 장기간 사용되는 동안에 수소 및 중수소의 흡수가 발생하게 되고(IAEA, 1993), 이들 함량이 기지(matrix) 내의 고용한계를 넘게 되면 수소지연균열파괴(delayed hydride cracking, DHC)를 유발하게 되어 압력관 파손 사고를 일으키는 것으로 보고되고 있다. 따라서 국내의 월성 1~4호기를 포함한 모든 중수로형 원자로의 경우 정기적으로 압력관내 수소 흡수량 측정 및 균열발생 여부를 점검하도록 규정하고 있다(CAN, 1994). 그리고 균열이 발생하였을 경우에 원자로의 운전 기준이 되는 LBB(Leak Before Break)의 시간을 산출하기 위해서는 DHC의 속도와 파괴 인성치에 의한 임계균열길이(critical crack length, CCL) 데이터를 필요로 한다. 이런 데이터를 추정하기 위해서는 이미 기준에 보유하고 있는 균열이나, 혹은 크리프와 같은 정적 하중 하에서의 균열거동, 또는 동적 하중 하에서의 피로균열 거동에 대한 규명이 필수적이다.

이런 재료의 균열거동을 파악하여 재료의 파괴특성을 정확히 규명하는 것은 원자로의 안전성과 수명을 예측하는데 있어서 필수적인 절차이다. 그러나 원자로 재료에 대한 파괴특성은 고온과 수소취화(hydrogen embrittlement, HE) 및 방사선의 조사(irradiation) 등과 같은 가혹한 사용 환경으로 인하여 정확한 파괴거동을 규명하는 것은 많은 애로사항이 존재한다. 특히, 정적하중이 일정하게 유지되어 있을 때, 시간이 흐름에 따라 재료의 변형이 증대하는 파괴현상인 크리프 파괴 거동의 이해는 매우 중요하다. 이축 응력 상태인 직경 105 mm, 두께 4.2 mm인 압력관 구조물의 재료인 Zr

합금의 크리프 강도를 직접 평가하는 방법으로는 표준 크리프 시험의 결과와 동일한 결과를 얻을 수 있는 소형 디스크 크리프 시험법 (minimum disk creep test)이 최적으로 여겨진다. 이 시험법은 1990년도 초반에 제안된 것으로 (Parker, 1993 & 1994), 소형펀치 크리프 시험법 (small punch creep test) 또는 SP 크리프 시험이라고 한다.

Zr 합금은 일반적인 등방성의 합금재료와는 달리 조밀육방격자(HCP) 구조로서 이방성(anisotropy)의 특징을 보유하고 있다. 이방성이란 등방성과 달리 각각의 방향에 따라 기계적 물성치의 차이가 발생하는 특성이다. 이런 이유로 기존의 재료물성을 파악하는 것과는 달리 그 분석이 매우 어렵고, 혹은 불가능할 경우도 있다. 따라서 기존의 많은 연구는 등방성재료 또는 이방성 재료를 마치 등방성인 것과 같이 단순화하여 연구를 수행하지만, 이런 경우에는 뜻하지 않던 오차나 결과를 초래하는 경우가 다수 발생할 수 있다. 따라서 이런 이방성재료의 경우에 어떤 방법에 의해 그런 문제를 해결할 수가 있는지에 대한 고민이 필요할 것으로 사료된다.

2. 연구 목적

본 연구의 목적은 수소화물을 포함하는 이방성 재료 중의 하나인 Zr 합금 시험편을 이용하여 중수로 가동 온도인 300°C에서 작용하중이 상이한 소형 펀치 크리프 시험을 행하여, 수소화물의 함유량에 따라 Zr 합금에 미치는 열화거동과 원인 등을 규명하고자 한다.

II. 이론적 배경

1. Zr-2.5%Nb 압력관 재료

가. 표준 Zr-2.5%Nb 합금

고온, 고압의 중수 냉각재에 대하여 압력용기의 기능을 갖는 압력관 재료는 냉각재의 온도가 270~310°C, 가동 중 압력이 약 150 MPa 그리고 고속중성자속이 약 $3 \times 10^{17}/m^2$ 의 조건에서 운전된다. 압력관은 지금까지 낮은 열중성자 포획 단면적과 함께 적절한 고온 강도와 내식성을 갖는 지르코늄 합금(Zr alloy)으로 제작되고 있다. 압력관 재료인 Zr-2.5%Nb의 제조공정은 잉곳(ingot)을 1120 K에서 관 형태로 압출한 후 다시 최종 크기까지 냉간 인발하여 제작하며, 조밀육방격자(HCP)의 α -Zr과 면심입방격자(FCC)의 β -Zr의 2상 구조를 갖는다. 압출에 의해 α -Zr 입계는 길게 변형된다. 따라서 압출된 상태의 압력관의 미세구조는 Nb을

고용한 판상의 α -Zr과 β -Zr이 α -Zr 입계 경계를 연속적으로 둘러싸고 있다(박순삼, 2001).

나. Zr 합금의 수소 흡수 및 석출

발전소 가동 중에 Zr-2.5%Nb 합금은 부식 반응 등을 통해 생성된 수소의 일부를 흡수하게 된다. 부식반응 결과로 생성되는 총 수소 또는 중수소 가운데 Zr 합금내로 흡수되는 양은 이미 형성된 산화막 두께, 수산화 성분 등에 따라 다르다. 수소흡수 현상은 명확히 규명되지 않으나, Zr-2.5%Nb 합금의 수소흡수량은 5%로 매우 낮지만 미세한 석출상으로 금속간 화합물이 존재하는 Zircaloy 합금의 수소흡수량은 20~30%로 높게 나타난다.

흡수된 수소는 다른 원소와 화합하여 2원소 화합물인 수소화물(hydride)을 석출하게 된다. 지르코늄 수소화물은 지르코늄-수소의 조성비에 따라 Zr-H 2원계상태도의 3가지 상(phase)으로 존재하게 된다. 면심입방격자(BCC)의 δ -수소화물과 면심정방격자(FCT)의 ϵ -수소화물의 안정한 두 개의 수소화물과 준안정 수소화물인 면심정방격자 구조의 γ -수소화물로 이루어진다. δ -수소화물과 γ -수소화물의 상대적인 석출량은 지르코늄 내부에 고용되어 있는 수소량 또는 수소가 지르코늄 내에 전부 고용되는 온도로부터의 냉각속도에 따라 결정된다. 이것은 수소화물의 형성에 따른 부피변화에 기인하다. 이러한 수소화물의 체적 증가는 국부적인 인장응력을 조성하게 되어 수소의 확산과 석출을 촉진하게 된다(Weatherly, 1981).

2. 크리프 거동

가. 크리프 곡선

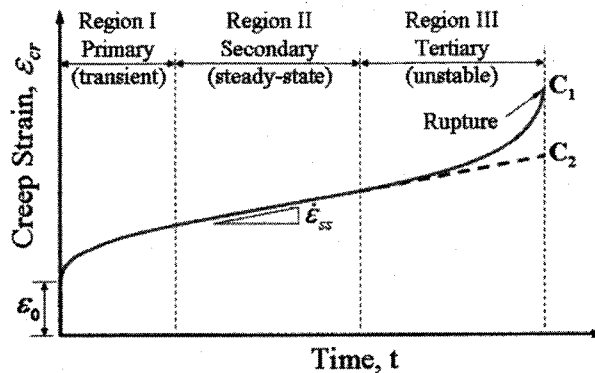
고온에서 금속재료는 항복강도보다 낮은 정적하중이 작용하여도 시간이 경과함에 따라 점차적으로 변형이 진행된다. 금속의 경우 고온은 절대온도로 표시할 때 $0.3\sim 0.4 T_M$ 이상일 때를 말한다. 이때 T_M 은 용융온도이다. 고온의 일정하중 조건에서 재료의 시간 경과에 따른 점진적인 변형을 크리프 변형이라 부른다. 크리프 곡선은 일정한 온도 조건하에서 인장시편과 동일한 시편에 정하중을 가한 후 시간에 따른 변형량을 특정함으로써 얻을 수 있다. [그림 1]의 곡선 C_1 은 전형적인 크리프 곡선을 잘 표현하고 있다.

크리프 곡선은 하중부하 초기에 순간적인 탄성 또는 탄소성 변형(ϵ_0) 발생 이후 시간 경과에 따른 크리프 곡선의 변화 양상에 따라 3단계의 변형구간으로 나뉜다. 크리프 곡선의 첫 번째 변형구간을 1차 크리프(primary creep)라 한다. 1차 크리프 동안 크리프 변형률 속도는 시간이 경과함에 따라 점차 감소한다. 이는 전위밀도(dislocation density) 증가에 의한 변형 강화(strain hardening), 응력완화(stress relaxation) 그리고 고온 활성화에 의한 회복(recovery)에 기인한다.

크리프 곡선의 두 번째 변형구간을 2차 크리프(secondary creep)라 한다. 이 단계에서는 변형경화와 회복의 두 과정이 서로 균형을 이룬다. 이로 인해 크리프 변형률 속도는 시간이 경과해도 일정하게 유지된다. 이 변형구간을 정상상태 크리프(steady state creep)라고도 한다. 정상상태 크리프 변형률 속도($\dot{\epsilon}_{ss}$)는 2차 크리프 구간의 변형률 속도를 평균함으로써 얻을 수 있다. 이때의 크리프 변형률 속도를 최소 크리프 변형률 속도(minimum creep strain rate)라 한다. 재료의 2차 크리프 변형 거동을 설명할 때는 일반적으로 최소 크리프 변형률 속도를 사용한다.

크리프 변형 곡선의 마지막 단계를 3차 크리프(tertiary creep)라 한다. 이 구간에서는 크리프 변형률 속도가 점차 증가하며, 최종적으로 파단이 발생한다. 이는 네킹(necking)이나 내부기공(internal void)이 형성되어 하중을 지탱하는 실제 단면이 감소하기 때문이다. 이러한 변형은 주로 높은 온도와 높은 응력 조건하에서 지배적이다.

[그림 1]에서 곡선 C_1 은 초기 응력을 실험응력으로 간주한 전형적인 일정하중 방식의 크리프 실험으로부터 얻어지는 결과이다. 만일 일정한 진응력(true stress) 조건하에서 크리프 실험을 수행하게 되면 곡선 C_1 에서 발생하는 3차 크리프 변형은 발생하지 않는다. 즉, 크리프 변형의 가속화가 발생하지 않는 곡선 C_2 가 얻어진다. 결과적으로 일정한 진응력 조건하에서는 1차 크리프와 2차 크리프 변형만 발생한다.



[그림 1] 전형적인 크리프 변형 곡선

출처 "직교이방성 크리프 재료의 천이크리프 조건에서 파괴매개변수의 평가식" 마영화, 2007, 중앙대학교 박사학위논문, p. 12.

나. 크리프 구성 방정식

금속재료에서 크리프 변형거동은 석출입자의 생성 및 조대화, 결정립의 성장 또는 재결정화, 존재하는 상(phase) 등과 같은 금속학적 변화와 관계가 밀접하다. 금속학적 변화가 크리프 변형 거동에 미치는 영향을 정량적으로 설명하는 것은 어렵다. 하지만, 이들의 영향이 반영된 크리프 곡선을 사용하면 크리프 변형거동을 설명하는 것이 가능하다.

크리프 변형거동을 설명하기 위해서는 크리프 곡선으로부터 얻은 크리프 변형률 속도를 수학적으로 나타낼 필요가 있다. Norton(1929) 은 일정한 온도 조건에서 응력(σ)과 정상 상태 크리프 변형률 속도($\dot{\epsilon}_{ss}$) 사이의 관계를 지수함수 형태로 식(1)과 같이 제안했다.

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A\sigma^n \quad (1)$$

이 식에서 $\dot{\epsilon}_{ss}$ 를 실험을 통해 결정할 때에는 최소 크리프 변형률 속도($\dot{\epsilon}_{min}$)로 정의하는 게 일반적이다. 여기서 σ 는 부하 응력, A 와 n 은 각각 크리프 상수(creep coefficient)와 응력 지수(stress exponent)이다. 여기서 A 는 일반적으로 온도의 함수로써 다음과 같이 정의 된다.

$$A = A_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2)$$

A_0 는 상수, ΔH 는 크리프의 활성화 에너지(activation energy), R 은 기체 상수(Boltzman's constant), T 는 절대온도이다(마영화, 2007).

III. 연구 방법

1. 재료 및 시험편

가. 실험 재료

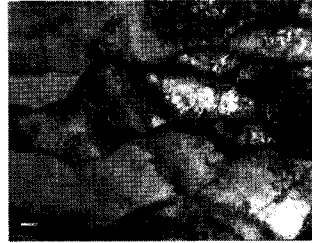
사용된 Zr-2.5%Nb 합금은 이방성 재료로서 조밀육방격자(HCP)의 구조로서, 수소취화에 의한 크리프 열화 특성을 규명하기 위해서 수소를 장입하지 않은 것(as-receive, 이하 AR로 표기함), 50 ppm, 100 ppm과 200 ppm의 수소를 장입한 재료들을 준비하였다. 인위적인 농도의 수소화물을 석출시키기 위하여 KAERI의 표준 수소 장입 절차서(1999)에 의해 고온 음극 수소 장입 방법으로 수소를 장입하였다. 시험 표면에 형성된 수소화물 층으로부터 수소를 내부로 확산시키기 위해 관상의 진공로를 사용하여 균질화 처리를 수행하였다. 균질화 열처리 후 장입된 수소량을 분석하여 수소 함유량을 확인 하였다.

고온에서의 크리프 거동을 비교하기 위해서 실험온도는 중수형 원자로의 압력관에 중수가 순환될 때의 온도인 300℃로 결정하였다. [그림 2]와 [그림 3]은 광학금속 현미경으로 관찰한 Zr-2.5%Nb 압력관의 미세조직(micro structure)과 재료에 장입된 조대한 수소화물(검게 표시된 부분)을 보여주고 있다. 수소화물은 Zr-2.5%Nb 합금의 표준 미세조직과 형태상으로 유사한 조직을 나타낸다. 광학현미경으로 관찰되어진 조대한 수소화물들은 축의 수직면에서 길게 늘어진 α -Zr에 평행한 방향으로 정렬되어 있다는 사실로부터 초기 미세조직이 수소화물의 석출과 분포에 밀접한 관련이 있다는 것을 추측

할 수 있다. 원주 방향 면에서도 수소화물이 원주방향을 따라 분포한 것을 확인할 수 있다.

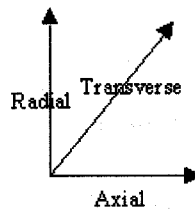
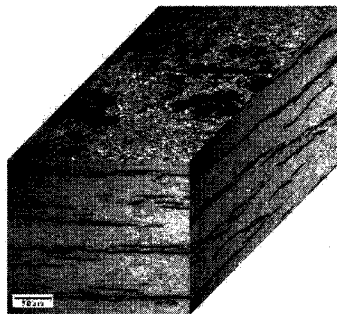


(a) 축방향의 미세조직



(b) 원주방향의 미세조직

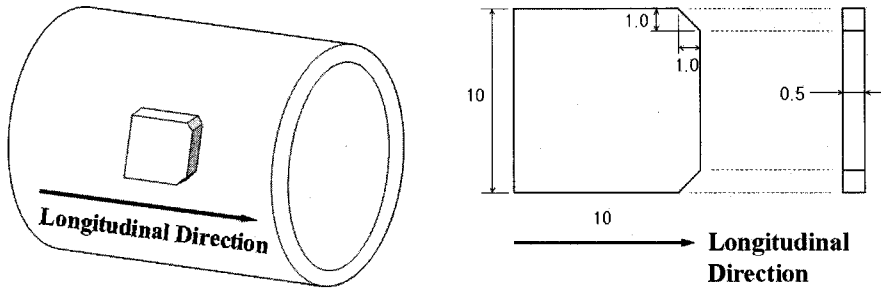
[그림 2] Zr-2.5%Nb의 미세조직



[그림 3] 수소 장입된 Zr-2.5%Nb 미세조직과 방향

나. 시험편

본 연구에 사용되는 크리프 시험법은 2축 응력 상태를 재현하는 소형 디스크형 시편 ($10 \times 10 \times 0.5$ mm)이 사용되므로 설비 부재에서 시편의 채취가 매우 용이하고 또한 직접적인 크리프 강도의 측정이 가능하다. [그림 4]는 SP 크리프 시험편의 채취 및 형상을 보여주고 있다. 초기에 Zr-2.5%Nb 재료에 수소를 장입하기 위하여 [그림 4]의 좌측 그림에 보인 바와 같이 두께 4.2 mm인 시료를 채취한 후 와이어 커팅에 의해 $10 \times 10 \times 0.6$ mm로 절단하여 압력관의 두께 방향으로 3개의 시험편을 얻었다. 화학적 수소 장입과 와이어 커팅에 의해서 수소화물의 분포가 불균일해진 영역과 열영향부 등을 제거하기 위하여 연마지를 사용하여 시험편 양쪽 표면을 두께가 0.5 mm가 되게 연마하였다. 시험편의 채취방향을 표시하기 위하여 오른쪽 두 모서리에 대하여 1 mm 모따기를 행하였다. SP 크리프 시험에 사용한 최종 시험편 형상 및 치수는 [그림 4]의 우측 그림과 같다.



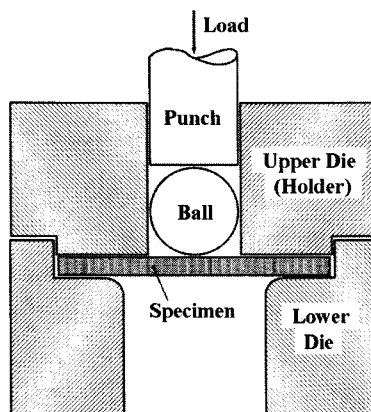
[그림 4] SP 시험편의 채취 및 SP 크리프 시험편의 형상

2. 시험 장비 및 방법

가. 시험 장비

SP 크리프 시험은 직접 하중식 SP 크리프 시험기를 사용하였다. SP 크리프 시험 장치는 최대하중 용량이 3000 N이며, 크리프 시험부 내의 지그(jig)와 볼(ball)은 인코넬(inconel) 재질을 사용하여 제작하였다. 지그는 시험편을 지지하는 상부 다이 및 하부 다이, 그리고 시험편에 하중을 부가하기 위한 편치와 볼로 구성되어 있다[그림 5]. 시험편의 크기는 10×10×0.5 mm, 하부 다이의 구멍 직경은 4 mm, 다이 모서리 반경은 0.2 mm이다.

편치와 볼을 통해 시험편에 일정하중을 가하면 시험편 중앙에서의 처짐을 1 μm의 분해능을 가진 LVDT(linear variable displacement transducer)로 측정하여 일정한 시간 주기마다 컴퓨터에 측정값을 저장하였다. 시험편 온도의 오차 범위는 ±1 °C이며 고온에서 발생하는 시험편의 표면산화에 따른 두께 감소 등의 오차를 제거하기 위해 알곤 불활성 가스 분위기에서 시험을 실시하였다.



[그림 5] SP 크리프 시험 장치

나. 시험 방법

Zr-2.5%Nb 재료에 수소를 전혀 장입하지 않은 재료인 AR와 수소를 인위적으로 장입시켜 상온에서 50, 100, 200 ppm의 수소화물이 석출되는 3종류의 시험편 재료를 중수로의 사용온도인 300℃에서 SP 크리프 시험을 하여 시간의 경과에 따른 변위를 측정하였다. 시험하중은 $P \leq 0.5\sigma$ 임을 고려하여 시험온도인 300℃에서의 AR의 길이방향 항복강도($\sigma_{ys}=640$ MPa)에 해당하는 하중($P=1280$ N)보다 낮은 정하중을 부가하였다(Sim, 2003). AR의 경우에는 850 N, 900N, 950 N, 1000 N의 4가지 종류, 50 ppm의 재료는 800 N, 850N, 900 N으로 3 종류, 100 ppm의 경우에는 750 Nm 800 N, 850 N의 하중으로 실험하였다. 200 ppm의 경우에는 시험결과에 따라 800 N을 시도한 후에 하중을 증가시켜서 850 N과 875 N 의 하중으로 시험하였다. 위 4가지 재료에서 공통적으로 부가된 하중은 850 N이었다. 시험은 정상상태 크리프 거동에 주안점을 두기 때문에 선형 구간이 잘 나타나는 500 시간 이전에 시험을 중단시켰다.

IV. 연구결과 및 분석

1. SP 크리프의 열화 시험 결과 (AR, 50 ppm, 100 ppm)

가. SP 크리프 시험의 하중과 변위속도와의 관계

[그림 6]은 선행연구(오동준, 2006)에서 구한 Zr-2.5%Nb 합금의 SP 크리프 시험 결과와 본 연구와의 결과를 업데이트해서 얻은 시간과 변위와의 SP 크리프 곡선이다. [그림 6]의 좌측 상단은 Zr-2.5%Nb의 AR 재료에 대하여 850 N, 900 N, 950 N 및 1000 N 등 4가지 하중 조건에 대해 부하시간에 따른 SP 편치의 변위선도를 나타낸 것이다. 부하시간이 경과함에 따라 초기 비선형 구간, 선형구간, 파단 시의 비선형 구간의 3단계 크리프 거동을 나타내는 것이 정상이나, 3번째 단계인 비선형 구간 전에 시험을 중단시킴에 따라 본 연구의 주관심사인 선형구간까지만이 표시되었다.

부하시간이 경과함에 따라 2차 크리프 거동과 유사한 변위 속도가 일정한 선형구간이 나타났다. 하중이 증가함에 따라 이런 선형구간의 크리프 변위 속도도 증가하였다. SP 크리프 변위 곡선에서 선형구간의 크리프 변위속도는 일반적인 일축 크리프 시험에서와 마찬가지로 멱급수법칙(power law)을 따른다(Parker, 1994). [그림 6]의 상단 우측과 하단 좌측 그림은 각각 상온에서 수소화물이 50 ppm과 100 ppm 석출되는 재료를 이용하여 300℃에서의 작용하중과 크리프 변위속도와의 관계를 나타내고 있다. [그림 6]의 상단 우측과 하단 좌측 그림에서 선형구간이 지난 후에 최종 파단 시까지 크리프 속도가 현저하게 증가하는 제3차 크리프와 비슷한 거동을 보여주고 있으나 그

구간은 매우 짧았다.

SP 크리프 시험의 결과는 이축 응력의 분석이 난해한 이유로 일반적인 일축 크리프 시험에서 구할 수 있는 (식 1)과 같은 크리프 응력과 변형률 사이의 관계를 바로 얻을 수가 없다. 따라서 SP 크리프 시험 결과인 변위속도와 작용 하중간의 관계를 나타내는 (식 3)을 구한 뒤, 이것을 이용하여 실험적인 환산식을 사용하여 일반적인 크리프 응력과 변형률 관계로 변환할 수 있다(Parker, 1994).

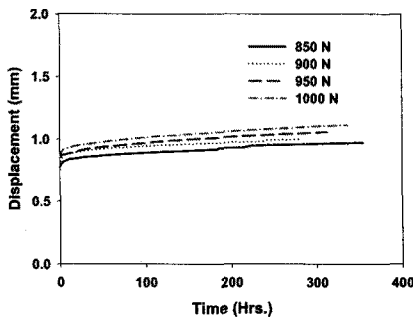
SP 시험의 선형구간에서 어떤 작용하중 하에서의 단위시간 당 변위의 변화량으로 표현되는 변위속도($\dot{\delta}$)는 작용하중 (P)에 의존적이며, 관계는 (식 3)으로 표현할 수 있다.

$$\dot{\delta} = \bar{A} \cdot P^{\bar{n}} \quad (\text{식 3})$$

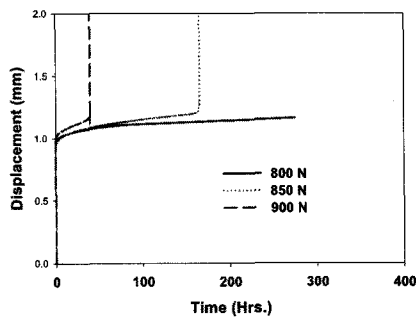
여기서 \bar{A} 는 선형구간의 SP 크리프 상수, \bar{n} 는 SP 크리프 하중 지수이다. <표 1>에는 이때의 작용하중(P)과 변위속도($\dot{\delta}$)와의 관계를 표로 나타내었다. 같은 하중 조건에서 수소화물의 함유량이 증가함에 따라 변위속도가 증가함을 알 수 있다. 선형구간에서의 변위 속도와 작용하중 간의 관계를 다시 log-log 도표 [그림 9]에 표시함으로써 각각의 재료에 따른 선형회귀선을 얻었다.

AR재의 경우에는 이전 연구에서 얻은 결과를 포함시켜서 더욱 정확한 결과를 얻도록 하였다(심상훈, 2003). [그림 9]에서 선형회귀선으로 표시되는 선형구간에서의 크리프 상수는 <표 2>와 같이 SP 크리프 상수 (\bar{A})는 수소화물의 함유량이 증가함에 따라 크기가 줄어들었다. 반면에 하중지수 (\bar{n})는 수소화물의 증가에 따라 점차로 커졌다. 이런 SP 크리프 상수의 감소와 하중지수의 증가는 이방성 재료인 Zr-2.5%Nb 합금이 수소화물의 증가에 따라 크리프 강도가 열화(degradation) 되는 것을 의미한다.

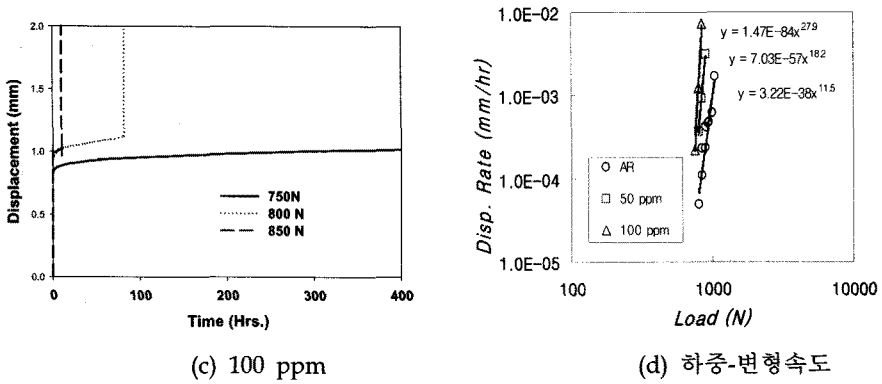
<표 1>은 SP 크리프 시험에 의해 구해진 AR, 50 ppm과 100 ppm 재료들의 하중과 변형속도를 비교한 것이며, <표 2>는 <표 1>에 의해 구해진 SP 크리프 상수와 하중계수를 표로 정리하였다.



(a) AR



(b) 50 ppm



[그림 6] 각 재료의 크리프 변형곡선

<표 1> 실험적으로 구해진 하중과 변형속도의 비교

P (N)	$\dot{\delta}$ (displacement rate)		
	AR	50 ppm	100 ppm
750	—	—	2.207E-04
800	—	3.730E-04	1.225E-03
850	3.629E-04	9.414E-04	7.248E-03
900	4.179E-04	3.175E-03	—
950	4.749E-04	—	—
1000	1.120E-03	—	—

<표 2> 하중과 변형속도에 의해 결정된 크리프 상수와 하중지수

	AR	50 ppm	100 ppm
$\bar{A}(N^{-n}h^{-1})$	3.22E-38	7.03E-57	1.47E-84
\bar{n}	11.482	18.153	27.882

나. SP 크리프 시험의 응력과 변형률 속도와의 관계

앞장에서는 300℃의 온도에서 SP 크리프 시험을 수행하여 수소화물의 함량(AR, 50 ppm, 100 ppm)의 변화에 따른 변위속도와 부하 시간과의 관계에 의한 2차 크리프 상수를 비교 분석한 결과를 보여주었다. SP 크리프 시험으로부터 구할 수 있는 변위 속도는 일축 크리프 시험으로부터 구할 수 있는 크리프 변형률 속도와 매우 유사한 경향을 보인다. 이런 변위속도가 응력 및 온도에 의존적이라는 것은 선행 연구로부터 이미 알고 있는 사실이다(Shewfelt, 1984). 또한 이전 연구에서는 선형구간에서 편치하중과 네킹부의 유효응력(σ)은 선형적인 관계가 성립하며, 변위 속도가 증가함에 따라 네킹부의 등가 크리프 변형률 속도($\dot{\epsilon}$)도 선형적으로 증가한다는 것을 실험적 연구와 유한요소해석을 통해 밝혔다. 이러한 선형적인 관계에서 Zr-2.5%Nb 합금의 경우에 다

음의 변환식이 제안되었으며, 본 연구에서도 시험조건과 시험편 그리고 시험재료가 동일한 경우이므로 (식 4)의 적용이 가능하다(Sim, 2003).

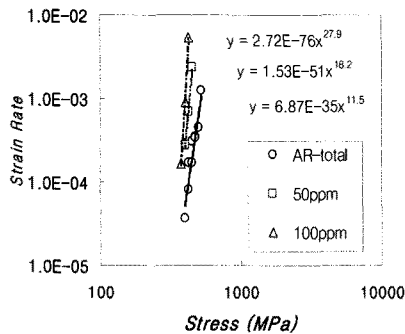
$$\sigma = 0.50P - 4.64, \quad \dot{\epsilon} = 0.75\dot{\delta} - 5.70 \times 10^{-6} \quad (\text{식 4})$$

위의 식으로부터 오차 범위 내에서 다음과 같은 간단한 SP 크리프 변환식을 얻을 수 있다.

$$P = 2\sigma \cdot \dot{\delta} = 1.34\dot{\epsilon} \quad (\text{식 5})$$

(식 5)는 SP 크리프 시험의 유한요소해석에서 구한 SP 크리프 상수 평가 변환식에 시험편 형상관련 상수들(볼 직경 2.4 mm, 시험편 두께 0.5 mm)을 적용하는 경우에도 잘 일치된다는 것이 이미 확인된 바 있다 (심상훈, 2003).

<표 3>은 (식 5)에 의해 변위속도와 작용하중을 각각 변형률 속도와 작용응력으로 환산한 것이다. 여기서 알 수 있듯이 수소화물의 함유량과 응력이 증가할수록 변형률 속도는 증가한다. 또한 응력과 변형률 속도와의 관계는 일반적인 크리프 관계식 (식 1)로 표현할 수 있다. [그림 7]은 (식 1)에 의해서 환산한 응력과 변형률 속도와의 관계를 log-log 도표에 표시함으로써 각각의 재료에 따른 선형회귀선을 얻을 수 있다. [그림 7]에서 선형 회귀선으로 표시되는 선형 구간에서의 SP 크리프 상수는 <표 4>와 같이 수소화물의 함유량이 증가함에 따라 크기가 감소하였다. 반면에 응력지수(n)은 하중지수와 거의 동일한 값을 보였으며, 역시 수소화물의 증가에 따라 점차로 커졌다. 따라서 수소화물 함유량이 100 ppm까지는 증가할수록 Zr-2.5%Nb 합금의 크리프 강도의 열화의 정도가 증가함을 확인할 수 있었다.



[그림 7] 응력과 변형률 속도

<표 3> 하중과 변형속도에 의해 변환된 응력과 변형률 속도의 비교

σ (MPa)	$\dot{\epsilon}$ (strain rate)		
	AR	50 ppm	100 ppm
375	—	—	1.647E-04
400	—	2.784E-04	9.143E-03
425	1.711E-04	7.025E-04	5.409E-03
450	3.119E-04	2.370E-03	—
475	3.544E-04	—	—
500	8.358E-04	—	—

<표 4> 응력과 변형률 속도에 의한 SP 크리프 상수 및 응력지수

	AR	50 ppm	100 ppm
$A(MPa^{-n}h^{-1})$	6.87E-35	1.53E-51	2.72E-76
n	11.482	18.153	27.882

2. 고농축 수소화물의 SP 크리프 시험 결과 (200 ppm)

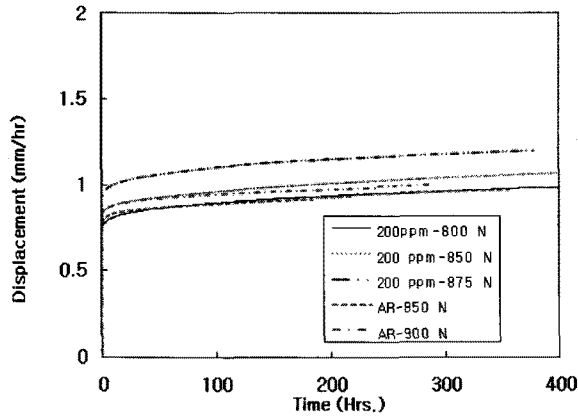
가. 200 ppm 고농축 수소화물의 SP 크리프 시험결과와 특이성

[그림 8]은 수소화물 200 ppm을 포함하고 있는 Zr-2.5%Nb 합금의 SP 크리프의 시간에 대한 변위로 표시한 곡선이다. 부하하중은 각각 800 N, 850N, 875 N을 사용하였다. 하중이 증가함에 따라 크리프 변위가 증가하는 것은 AR, 50 ppm, 100 ppm과 유사한 특성을 보였다. 하지만 수소화물 50 ppm과 100 ppm을 포함하는 합금의 경우와 같이 하중 증가에 따른 크리프의 열화 거동을 보이지 않았다. AR 재료의 하중이 약 850 N일 경우의 크리프 곡선과 200 ppm의 크리프 곡선의 형상은 매우 유사하였으며, 900 N의 AR 재료의 크리프 곡선과 200 ppm 재료의 850 N 곡선과는 초기에 거의 비슷하다가 100 시간이 경과함에 따라 기울기에서 약간의 차이가 관찰되었다. 하지만 역시 수소화물 50 ppm, 100 ppm을 포함하는 합금과 같이 크리프의 열화특성은 찾아볼 수가 없었다. 이런 사실은 앞 절에서 관찰되었던 수소화물의 존재에 따른 Zr 합금의 고온 열화 거동의 사실과 상이한 것이다. 이런 사실은 본 연구의 초기에 데이터를 의심하고, 연구의 진행에 문제가 있는가하는 의구심을 증폭시키며, 많은 시간을 소비하게 하였다. 하지만 계속적인 연구와 다음과 같은 분석 하에서 새로운 사실은 밝혀내었다.

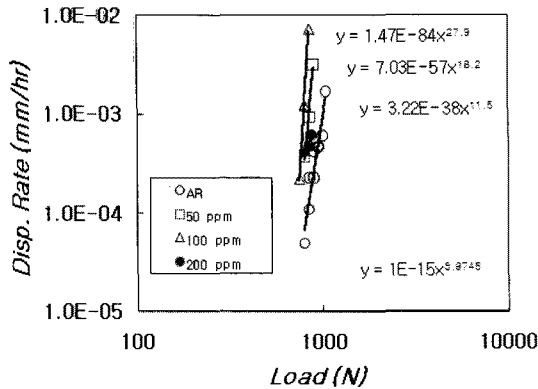
<표 5>는 200 ppm 재료와 AR 재료의 하중과 변위속도 수치를 비교한 것이다. [그림 9]는 200 ppm 재료의 하중과 변위속도에 의한 크리프 상수와 하중지수를 구하기 위해서 [그림 6]의 하단 우측 그림에 200 ppm의 결과를 첨부하여 비교한 것이다. <표 6>은 200 ppm 재료와 AR 재료의 하중과 변위속도에 의한 크리프 상수와 하중지수를 수치로 나타낸 것이다. 앞 절에서는 수소화물의 증가에 따라 고온 SP 크리프의 열화

거동이 점차 심해지는 것을 확인하면서, 수소화물이 증가하면 크리프 상수(\bar{A})는 감소하고, 크리프 하중 지수(\bar{n})은 점차적으로 증가하는 것을 확인하였다. 하지만 200 ppm의 경우에는 수소화물이 증가함에도 불구하고, 크리프 상수는 증가하고, 크리프 하중 지수는 도리어 감소한 것을 확인하였다.

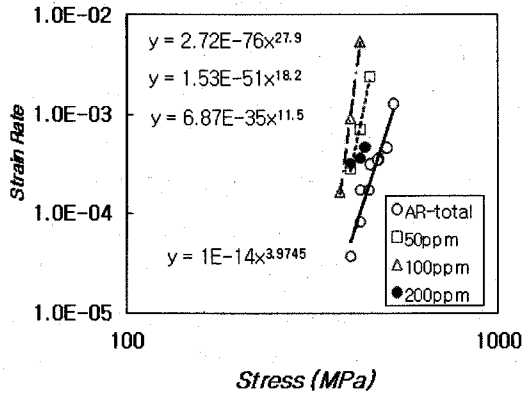
[그림 10]에서는 위의 사실을 재확인 할 수 있다. <표 7>은 하중과 변위속도를 이용해서 (식 5)에 의해 변환된 크리프 상수(σ)와 응력지수(n)를 수치로 표현한 것이다. 하중과 변위속도로부터 크리프 응력과 응력지수와의 관계로 전환하여 구한 크리프 상수(A)와 응력지수(n)의 경향도 위와 동일하였다. 따라서 크리프 상수의 변화와 응력지수의 변화가 크리프 곡선 없이 크리프의 열화거동을 잘 설명할 수 있는 파라미터라는 사실을 확인하였다.



[그림 8] 200 ppm 재료의 시간과 변위와의 SP 크리프 곡선



[그림 9] 200 ppm 재료의 하중과 변위속도와의 비교



[그림 10] 200 ppm 재료의 응력과 변형률 속도의 비교

<표 5> 200 ppm과 AR 재료의 하중과 변형률 속도와의 비교

σ (MPa)	$\dot{\epsilon}$ (strain rate)	
	AR	200 ppm
400	—	3.150E-04
425	1.711E-04	3.568E-04
437.5	—	4.639E-04
450	3.119E-04	—

<표 6> 200 ppm과 AR 재료의 SP 크리프 상수(\bar{A})와 하중지수(\bar{n})의 비교

	AR	200 ppm
$\bar{A}(N^{-n}h^{-1})$	3.22E-38	1.00E-15
\bar{n}	11.482	3.374

<표 7> 200 ppm과 AR 재료의 SP 크리프 상수(A)와 응력지수(n)의 비교

	AR	200 ppm
$A(MPa^{-n}h^{-1})$	6.87E-35	1.00E-14
n	11.482	3.975

나. 수소화물을 함유한 Zr-2.5%Nb 재료의 상이한 크리프 열화거동 분석

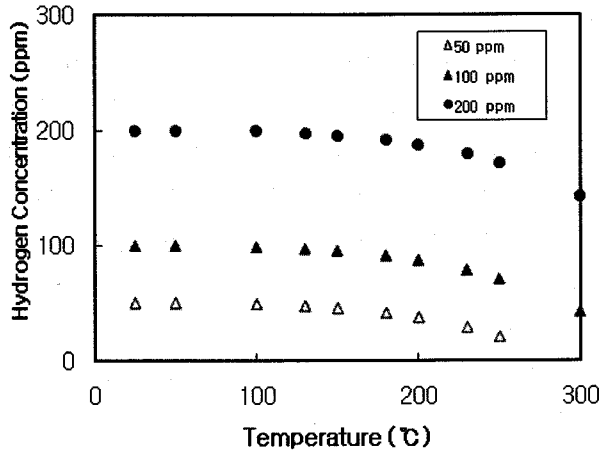
Zr-2.5%Nb 재료에서의 수소화물의 석출은 제조 시 열처리에 민감하여 합금의 미세 구조에 따라 석출양상에 차이가 있다. 반경방향 수소화물은 원자로의 가동 중에 가해지는 열의 팽창으로 인한 후프 응력에 의해 균열 성장의 통로를 제공한다. 그러나 본 재료는 제조 시에 냉간 인발에 의해 대부분 원주방향의 수소화물이 석출된다. 또한 수소화물은 주로 판상으로 석출된다. 수소화물은 입계면에 존재하거나 입계 내부를 관통하여 존재한다. 일반적으로 주로 안정상인 δ 수소화물이다. 지르코늄 내부에 고용

되어 있는 수소가 고용온도로부터 냉각속도에 따라 δ , γ -수소화물이 석출되며, 이 수소화물들의 상대적인 석출량은 수소량 및 냉각속도의 함수이다. 또한 지르코늄 기지로부터 수소화물이 석출될 때는 체적변화가 발생한다. δ -수소화물의 경우 체적변화는 +17.2%이고, γ -수소화물의 체적변화는 +12.3%이다(박순삼, 2001).

[그림 11]은 온도변화에 따른 수소화물의 석출량을 나타내고 있다. 상온에서 50 ppm이 장입된 시험편이 300℃가 되면 재료에 있던 석출 수소화물은 이론적으로는 모두 용해가 되어 석출 수소화물은 없어진다. 그러나 100 ppm의 경우에는 300℃가 될 지라도 약 42.5 ppm의 석출 수소화물이 남게 된다. 또한 200 ppm의 경우에는 142.5 ppm의 석출 수소화물이 남게 된다.

50 ppm의 경우에는 이론적으로는 석출 수소화물이 없게 되기 때문에 수소화물에 의한 열화거동이 없어져야 할 것이다. 하지만 수소화물이 석출되지 않더라도 상온에서 석출될 때 생겼던 수소화물의 위치에서의 미소 기공(micro-void)나 웨지(wedge) 균열 등이 고온에서의 계면의 미끄러짐이나 확산을 야기함으로써 고온 크리프의 열화거동을 촉진시키는 원인을 제공한다. 시험온도가 용융온도의 1/3이거나 1/3 이상인 300℃이므로 지르코늄 기지에서의 크리프 파괴 기구는 초기에 미소 기공이 발생하다가 입내 또는 입계파괴에 의해 이루어진다(Betten, 2005).

하지만 200 ppm의 수소화물이 장입된 경우에는 위와 다른 상황이 될 수 있다. 수소화물이 200 ppm 함유된 재료의 용융온도는 Zr의 용융온도보다 높아질 가능성이 많다. 더구나 수소화물 자체가 마치 세라믹 같이 매우 경한 재질이므로 당연히 용융온도는 높아지고 재질은 매우 취성이 높아질 것이다. 이런 이유로 실험온도가 실제로 용융온도의 1/3 이하로 떨어질 것이며, 또한 크리프 파괴기구는 초기에 소성에 의한 미소기공이 발생하지만 크리프에 의한 기공이 탄소성적으로 성장하는 것이 아닌 소성 변형으로 발전하거나, 취성재료의 특징인 cleavage 파괴나 입계파괴가 발생할 수 있다. 따라서 200 ppm 수소화물 재료는 연·취성 크리프의 특성과 다른 강도가 매우 높은 취성 크리프의 특성을 보일 것이다. 따라서 시험하중이 800 N~875 N에서는 수소화물에 의한 재료의 열화거동이 잘 나타나지 않고, 도리어 높은 취성 강도로 인한 크리프 특성을 보이는 것으로 사료된다. 200 ppm 재료의 SP 크리프 상수의 증가나 응력지수의 감소가 그런 사실을 뒷받침해주는 증거이다.



[그림 11] 온도에 따른 석출 수소화물의 분포

V. 요약 및 결론

1. 요약

본 연구는 이방성 재료 중에 하나로서 중수로 원자로의 핵연료를 지지하는 압력관 재료인 Zr-2.5%Nb가 사용 중에 냉각수로부터 수소를 흡수하여 수소화물로 석출되는 경우에 Zr 합금의 고온 크리프 거동에 어떤 영향을 끼치며, 원인이 무엇인지를 규명하기 위한 정량적이고 정성적인 분석을 행하였다. 먼저 수소화물을 인위적으로 Zr 합금에 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm을 장입하였으며, 이방성 재료의 특성과 실제 구조물의 응력 상태가 2축 응력 상태임을 감안하여 소형 디스크형의 시험편을 사용하는 소형편치 크리프 시험(SP)을 압력관의 사용온도인 300°C에서 행하였다.

먼저 각 시험편을 각각의 정적 하중 하에서 SP 크리프 시험을 행하여 시간이 경과함에 따라 SP 크리프의 변위가 어떻게 변화되는가를 나타내는 SP 크리프 곡선을 각각 얻었으며, 얻은 크리프 곡선으로부터 하중과 변위속도에 의한 SP 크리프 상수(\bar{A})와 하중지수(\bar{n})를 각각 구한 후에 하중과 변위속도로부터 크리프 응력과 변형률 속도에 의한 SP 크리프 상수(A)와 응력지수(n)을 구하였다.

50 ppm과 100 ppm의 수소화물이 함유된 Zr 합금의 크리프 곡선은 AR보다 2차 크리프 곡선의 영역이 줄어들고, 심지어 3차 크리프의 가속크리프의 특징이 분명하게 나타났다. 또한 50 ppm보다는 100 ppm에서 수소화물에 의한 고온 크리프 열화 특성

은 더욱 증가하였다. 하지만 200 ppm의 경우에는 AR와 거의 유사한 SP 크리프 곡선의 특징을 보였으며, 2차 크리프 영역도 충분히 나타났다. 하중이 증가함에도 2차 크리프의 기울기에는 50 ppm이나 100 ppm과 같이 크지 않았으며, 수소화물에 의한 고온 크리프의 열화거동을 나타나지 않았다. 하중과 변위속도에 의한 SP 크리프 상수(\bar{A})와 하중지수(\bar{n})의 경우에는 50 ppm과 100 ppm 재료가 AR의 경우에 비해 각각 감소하거나 증가하는 열화특성을 잘 나타내고 있었다. 하지만, 200 ppm 재료의 경우에는 도리어 SP 크리프 상수(\bar{A})와 하중지수(\bar{n})가 반대의 경향을 나타내고 있다. AR보다도 크리프 상수가 증가하였으며, 하중지수는 감소하였다. 응력과 변형률에 의한 SP 크리프 상수(A)와 응력지수(n)의 경향도 하중과 변위속도에 의한 SP 크리프 상수(\bar{A})와 하중지수(\bar{n})와 동일한 경향을 보였다.

이런 상반된 열화거동은 석출 수소화물로 인한 Zr 합금의 물성과 미세 구조에 영향을 주었기 때문으로 해석된다. 50 ppm의 수소화물은 300°C에서 석출수화물이 이론적으로 전무하여 수소화물에 의한 고온 크리프의 열화거동이 생기지 않을 것으로 생각되지만, 상온에서 석출되었던 수소화물의 빈자리로 인한 미소원공·웨이와 수소화물의 석출로 인한 부피팽창 등이 크리프 열화의 원인을 제공한 것으로 사료된다.

200 ppm의 수소화물의 경우에는 100 ppm보다 크리프의 열화거동이 심화될 것으로 추정되었으나, 실제로 200 ppm의 경우에는 AR의 경우에 비해 고온 크리프 열화거동이 거의 나타나지 않았던 이유는 200 ppm의 석출 수소화물로 인해 Zr 합금의 물성이 AR에 비해 급격히 취화되어 강성이 증가한 것으로 사료된다. 또한 많은 석출 수소화물에 의해 원래의 Zr 합금의 용융온도의 증가가 원래의 고온 크리프의 연·취성 파괴 거동과는 상이한 고온 취성 크리프 거동으로 천이가 되었기 때문으로 여겨진다.

2. 결론

본 연구에서 수소화물을 포함한 이방성 재료인 Zr 합금의 고온 SP 크리프 시험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

가. 50 ppm이나 100 ppm의 수소화물을 장입한 재료의 고온 SP 크리프 곡선은 AR 재료에 비해 수소취화 크리프 열화 거동이 나타난다. 이런 열화의 특징은 크리프 상수(A)의 감소와 하중지수(n)의 증가로 확인하였다.

나. 200 ppm의 수소화물을 장입한 재료의 고온 SP 크리프 곡선은 AR에 비해 수소취화 크리프 열화 거동이 거의 나타나지 않았다. 이런 사실도 역시 크리프 상수의 증가와 하중지수의 감소로서 확인하였다. 이런 이유는 상대적으로 적은 수소화물에 비해 많은 수소화물이 Zr 합금의 물성과 미세조직의 변화를 초래하여 고온 취성 크리프 메커니즘으로 변화시켰기 때문이다. 따라서 이런 수소화물의 상대적인 양에 의해 수소

화물에 의한 고온 크리프의 열화의 임계량이 존재한다는 사실을 확인하였다.

다. 이방성 재료인 Zr 합금의 고온 크리프에는 수소화물의 양에 따라 열화거동이 변화되는 것을 확인하였다. 따라서 수소화물이 고온 크리프의 열화거동의 변화에 영향을 미치는 중요한 인자 중에 하나인 것을 확인하였다.

후 기

이 논문은 2005년도 안동대학교 국제학술교류보조금에 의해서 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- 마영화(2007). 직교이방성 크리프 재료의 천이크리프 조건에서 파괴매개변수의 평가식. 중앙대학교 박사학위논문.
- 박순삼(2001). Zr-2.5Nb 압력관에서 DHC를 일으키는 임계응력확대계수의 온도 및 수소농도 의존성. 고려대학교 석사학위논문.
- 심상훈(2003). **Assessment of high temperature creep constants of isotropic materials using small punch creep testing.** 중앙대학교 박사학위논문.
- 오동준 외 3인(2006). Zr-2.5Nb 압력관의 수소화물에 의한 고온 크리프의 열화거동. 대한기계학회논문집 A권, **30(12)**, 1526-1533.
- CAN. (1994). *A National Standard of Canada*. CAN/CSA-N285.4-M94. 1994.
- Betten, J. (2005). *Creep Mechanics*. Springer, Berlin.
- IAEA. (1993). *IAEA-TECDOC-684*. IAEA, 7-56.
- KAERI. (1999). *Characterization Testing Procedures of Zr-2.5Nb Pressure Tubes*. KAERI/TR-1329-99.
- Norton, F. H. (1929). *The Creep of steel at high temperature*. New York McGraw Hill.
- Parker, J. D. & James, J. D. (1993). Disc-bend creep deformation behavior of $\frac{1}{2}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo- $\frac{1}{4}$ V low alloy steel. *Fifth International Conference on Creep and Fracture of Engineering Material and Structures*, 651-660.
- Parker, J. D. & James, J. D. (1994). Creep behavior of miniature disc specimens of low alloy steel. *ASMEPVP*, 279, 167-172.
- Shewfelt, R. S. et al. (1984). A high temperature creep model for Zr-2.5wt%Nb pressure tubes. *Journal of Nuclear Materials*, 125, 228-235.
- Weatherly, G. C. (1981). *Acta Metall. Mater*, 29, 501-507.

<Abstract>

**SP Creep Degradation of Anisotropic
Materials by the Hydride**

Dong-Joon Oh*

The purpose of this study was to investigate the high temperature creep behavior of anisotropic Zr-2.4%Nb alloy which includes the hydride. To minimize the effect of the anisotropy and to achieve the bi-axial stress condition, SP creep test was performed using the Zr alloys which have the 50 ppm, 100 ppm and 200 ppm hydride. Each SP creep curve was obtained and compared. While the creep degradation of 50 ppm and 100 ppm hydride specimens was clearly found, the degradation of 200 ppm was not cleared. By the comparison of SP creep constant and stress exponent, this fact was confirmed. As the degradation of 50 ppm and 100 ppm hydride was processed, the SP creep constant was decreased and the stress exponent was increased. However, while the SP creep constant of 200 ppm hydride was decreased, the stress exponent was decreased. Finally, it was confirmed that the creep degradation of 200 ppm was not found. In conclusion, the hydride was the major parameter to control the high temperature creep degradation of Zr alloy.

Key words : Hydride, Anisotropy, Creep

* Correspondence: Professor, Andong National University