

삼중수소 저장용기 이중 접합부의 수소 취성

김경일¹ · 정 석² · 강현구³ · 장민호³ · 윤세훈³ · 홍태환^{1†}

¹한국교통대학교 신소재공학과, ²명지대학교 신소재공학과, ³ITER 한국사업단 국가핵융합연구소 삼중수소 기술팀

Hydrogen Brittleness on Welding Part for SDS Bottles

RAYMUND K.-I. KIM¹, JUNG SEOK², HYUNGOO KANG³, MINHO CHANG³,
SEIHUN YUN², TAE-WHAN HONG^{1†}

¹Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk, 380-702, Republic of Korea

²Dept. of Materials Science and Engineering, Myongji University, 116 Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin, Gyeonggi-do, 449-728, Republic of Korea

³Tritium Technology Team / ITER KOREA / National Fusion Research Institute, Gwahangno 113, Yuseong-gu, Daejeon 305-333, Republic of Korea

Abstract >> Tritium was attracted with high energy source in neutron fusion energy systems. A number of research was performed in tritium storage materials. The Korea was raised storage and delivery systems (SDS) of international thermonuclear experimental reactor (ITER) research. However, bottles of SDS would be important because of stability. The bottles have a welding zone, this zone will be vulnerable to hydrogen embrittlement. This zone have a high thermodynamic energy and heat deterioration. Therefore bottles were studied about hydrogen embrittlement to retain stability. The heat treatment of hydrogen was carried under pressure-composition-temperature (PCT) apparatus because of checking at real time. And then, mechanical properties were evaluated by tensile test and hardness test. In results of this study, hydrogen atmosphere condition is very important by tensile test and kinetics test. The samples were evaluated, that is more weak hydrogen pressure, increasing temperature and time. This results could be useful in SDS bottle designs.

Key words : Hydrogen embrittlement(수소 취성), Hydrogenation(수소화), Tensile test(인장 시험), Hardness(경도), Tritium storage(삼중수소저장), SDS(저장 및 공급)

1. 서 론

20세기 화학연료를 기반으로 한 산업분야가 급성장하면서 화석연료의 고갈과 연소 시에 배출되는 배출가스에 의해 기후변화 등 환경문제 또한 초래되고 있다. 이러한 시점에서 친환경에너지 및 지속가능한

에너지원에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며 특히 삼중수소를 이용한 핵융합발전에 대한 관심이 선진국들을 중심으로 급속하게 전파되고 있는 실정이다. 특히 1980년대 후반부터 국제원자력기구(IAEA)의 지원 하에 핵융합에너지 연구 프로젝트를 수행하고 있으며 국제핵융합실험로(international thermonuclear experimental reactor, ITER), 일명 인공 태양이라고 불릴만큼 막대한 에너지를 생산할 수 있는 초고온 플라즈마장치 개발을 미국, 유럽연합, 일본, 러시아 등의 강대국들이 공동협력과제로 연구중에 있다. 이에

[†]Corresponding author : twhong@ut.ac.kr

[접수일 : 2013.4.1 수정일 : 2013.4.22 게재확정일 : 2013.4.26]

Copyright © 2013 KHNES

며 특히 안정성확보를 위해 내열, 내충격 등이 반드시 확보되어야 한다⁵⁾.

따라서 본 연구를 통하여 수소화물을 이용하여 삼중수소를 저장하는 방법들을 간단히 소개하고 내부의 수소저장재를 담아두는 용기에 안정성에 대한 연구 결과를 소개하고자 한다. 방사선 누출을 절대적으로 막아야하는 용기는 어쩔수 없이 용접부가 존재하고 이러한 용접부는 수소 분위기에서 반드시 수소의 특수한 특성인 수소 취성에 쉽게 노출된다. 수소 취성이 급격히 진행되면 용접부에 크랙이 발생하고 이를 통해 대기 중으로 삼중수소가 쉽게 노출된다. 따라서 삼중수소저장재료에 대한 연구도 중요하지만 삼중수소를 담아 두는 길용기에 관한 수소 취성 연구가 반드시 필요하다. 본 연구결과를 통하여 삼중수소 SDS용 용기의 사용주기 및 교체주기를 판단하는 간접적인 자료를 제공하고자 한다.

2. 금속수소화물(Metal Hydride, MH)을 이용한 삼중수소 저장기술의 이론적 배경

2.1 수소저장

수소 저장방법에는 압력용기를 이용하여 기체 상태로 저장하는 방법, 액체수소로 저장하는 방법, 높은 비표면적을 가지는 나노물질 및 다공질 재료를 이용하여 수소를 저장하는 방법 및 금속수소화물 형태로 수소를 저장하는 수소저장합금 기술 등이 있다.

기체 수소를 압력용기에 저장하는 방법은 저장밀도가 낮고 수소 누출에 따른 폭발의 위험이 있다. 또한 액체수소는 저장밀도는 높으나 액화(10~14kw/kg H₂) 및 저온 유지하는데 많은 에너지 소비가 필요하다. 나노물질 및 다공질 재료를 이용하는 방법은 저장 밀도가 낮고 화학적 결합을 하지 못하므로 장시간 저장 상태가 유지되지 않는다.

하지만 금속수소화물 형태로 수소를 저장하는 금속수소저장합금 기술의 경우 체적당 저장밀도가 높으며 수소와 화학적으로 결합된 MH 형태로 저장되기 때문에 매우 안정하다. 하지만 수소 취성 및 열화

Table 1 수소화물의 생성열, 밀도 및 용점

	생성열 (ΔH_{298}° : kJ/mol)	밀도 (g/cm ³)	용점 (°C)
MgH ₂	-74.5	1.45	280: 분해
VH	-33.5	5.4	-
UH ₃	-127.2	10.92	분해
TiH ₂	-144.4	3.7	분해
ZrH ₂	-166.2	5.6	분해
PdH	-18.4	11.8	140: 분해

현상에 의한 수소 저장능력 감소하고 중량당 저장밀도가 낮다. 또한 대부분의 수소저장용 합금은 고가인 문제가 있어 실용화 단계 진입이 어려운 실정이다. 이러한 문제를 해결하고자 많은 과학자들이 관련 연구에 매진하고 있고 특히 수소저장금속으로 주목하고 있는 금속에 대한 간단한 성질을 Table 1에 나타냈다.

특히 우라늄은 범용 삼중수소 저장베드로서 현재 가장 유용한 재료이다. 상온에서 우라늄 분말이 존재할 때 삼중수소는 우라늄 삼중수소화물을 형성한다. 베드내에 삼중수소 부분압력은 대단히 낮다. 그 결과로 상온에서 베드는 모든 수소 동위원소를 제거하는 진동펌프와 같은 역할을 수행한다. 상온에서 팔라듐은 수소 분위기에 노출 될 경우 팔라듐 체적의 900배 까지 수소를 흡수한다. 이는 높은 팔라듐이 높은 수소 용해도를 가지고 있기 때문이다. 이러한 이유 때문에 팔라듐은 수소첨가 및 탈수소화 반응에 좋은 촉매로 사용되고 따라서 팔라듐 분말은 현재 범용 삼중수소 저장베드용으로 두 번째로 많이 사용되는 재료이다. 티타늄은 10⁻⁷ torr의 삼중수소 압력하에서 밀도가 노은 고체형태로 흡수되어 저장할 수 있다. 하지만 미립자 형태로 TiH₂가 분해되면 288°C에서 폭발적인 반응을 일으켜 폭발성 위험물에 해당한다. 반면 벌크 형태로 상온에서 장시간 동안 안정하여 장기용 삼중수소 저장 매체로 활용하고 있다. 예상사용 주기는 10~20년 정도로 보고되고 있다⁵⁾. 마지막으로 장기용 삼중수소 저장재료 지르코늄에 주목하고 있다. 지르코늄은 파우더 형태로 가연성이 있어 Ti

보다 더 폭발성이 높다. 미세한 ZrH_2 분말은 430°C 에서 점화된다. 하지만 벌크형태의 지르코늄 수소화물은 600°C 이하에서는 공기중에서도 장기간 안정하다. 지르코늄 대체를 위해 현재는 $ZrCo$ 에 대한 연구도 많이 되고 있다⁷⁾.

삼중수소나 중수소를 금속에 저장하는 방법 역시 수소저장합금을 이용하여 수소를 저장하는 방법과 별반 차이가 없다. 다만 질량과 엔트로피에 차이가 있어 일반적으로 삼중수소의 평탄압력이 가장 높고 중수소 수소의 순으로 낮아진다. 따라서 모든 수소저장 합금은 삼중수소나 중수소 저장에 적용이 가능하다. 그러나 삼중수소는 중수소나 수소와는 달리 자연 붕괴가 일어나면서 방사선을 방출하기 때문에 저장 재료의 선택에 극히 유의하지 않으면 안된다^{8,9)}.

따라서 삼중수소 저장재를 선택하는 데에 있어서 수소저장 밀도, 사이클 수명, 합금가격 등이 가장 중요한 인자가 된다. 반면 삼중수소 저장금속에서는 안전성과 삼중수소의 저장목적에 적합함의 여부가 가장 중요한 인자이다. 저장기간에 따라 단기저장용, 중기저장용, 장기저장용으로 구분하여 설계를 해야 한다.

3. SDS용 용기 이중접합부의 수소 취성

3.1 실험방법

SDS용 용기는 Cu-SUS 이중 접합체이다. 따라서 Cu-SUS 이중 접합 샘플은 Pure Cu(3N)과 SUS304를 가지고 니켈 브레이징(JIS B 0419-mH級 JIS B 0408-B 級)법을 이용하여 Cu-SUS를 이중접합 하였다. 온도, 압력, 시간 등의 수소 노출 조건을 설정하여 수소 노출 후에 인장시험, 경도시험을 실시하였다. 따라서 접합된 Cu-SUS 시험편을 KS 규격(KS B 0802, 14A 호)에 맞는 인장 시험편을 wire cutting을 이용하여 제작하였다.

제작된 시험편에 대하여 Sievert's type의 Pressure-Composition-Temperature(PCT) 장치를 이용하여 온도, 압력, 시간에 조건 변화에 따라 수소화 열처리를

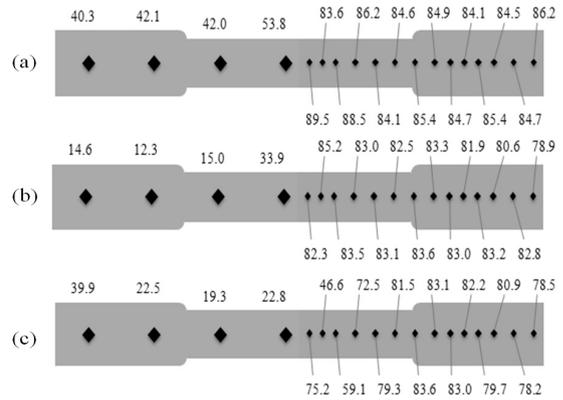


Fig. 2 The results of micro-Vickers hardness test. (a) surface modification, (b) before heat treatment, (c) after heat treatment (condition : 1MPa H_2 atmosphere at 473K during 15 days)

하였다. PCT 장치의 Kintetics 시험법을 이용하여 열처리 조건에 따른 수소화 반응곡선을 확인 하였다. 각각 조건의 시험편에 대하여 인장시험(tensile test, INSTRON 4485), 광학 현미경(optical microscopy, OM, CarlZeiss DE/SteREO Lumar v.12)과 전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, Hitachi, JP/S-2400)을 이용하여 표면형상과 파단면을 관찰하였다. 인장시험은 5mm/min.의 속도로 변형을 주어 실험을 진행하였다. 또한 인장시험의 경우 그 값이 동일한 조건이라도 상이하게 나타나는 경향이 있어 10개의 동일 시험편을 제작하여 평균값으로서 결과값을 결정하였다. 로크웰 경도계(Rockwell hardness tester, Future-tech, FR-1E)와 마이크로 비커스 경도계(micro-Vickers hardness tester, Future-tech, JP/FM-7)를 이용하여 열처리 전후, 각 조건에 따른 시험편에 대하여 경도 측정하였다.

3.2 결과

Fig. 2는 마이크로 비커스 경도계를 이용하여 각각의 열처리 조건별로 경도를 측정한 결과이다. 본래에 로크웰 경도계를 이용하여 측정을 실시하였으나 Cu와 SUS 재료 사이에 경도차가 높게 나타나 스케일을 조절하더라도 값을 표준화 또는 정규화 하는데 어려움이 있었다. Pure Cu의 경우 매우 무른 금속으

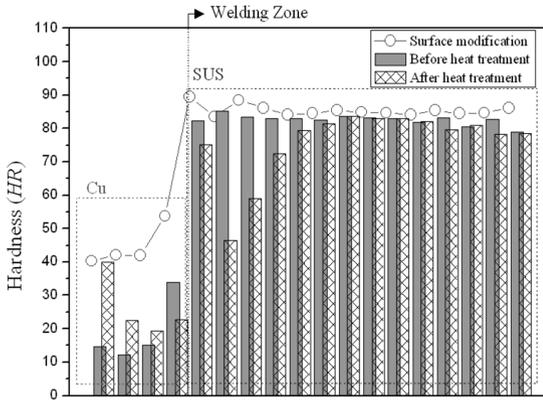


Fig. 3 The graphs of result on micro-Vickers hardness test. (a) surface modification, (b) before heat treatment, (c) after heat treatment (condition : 1MPa H₂ atmosphere at 473K during 15 days)

로 알려져 있어 B, F, H, M 스케일 등을 이용하여 측정하였으나 SUS와의 경도차가 앞서 언급했듯이 매우 크고 압흔자의 크기에 따라 경도측정 부 간격을 조절하여야 하는데 로크웰 경도계의 경우 마이크로 비커스 경도계와 달리 압흔자도 매우 크다. 따라서 로크웰 경도계를 통하여 결정한 결과들을 가지고 직/간접적으로 비교 서술하기 어려웠다. 결과론적으로 로크웰 경도계를 통하여 값을 결정하기 어려워 로크웰 경도계에 반해 압흔자가 비교적 작고 이중 재료 간에도 공통적으로 적용 사용이 가능한 마이크로 비커스 경도계를 이용하여 각각 수소 열처리 조건에 따라 경도값을 결정하였다.

Fig. 2의 결과는 각 조건별로 시편을 5개로 제작하여 그 결과를 평균화 시킨 값이다. 시편의 정상상태인 (b)의 경우와 연마를 통한 표면 처리 후 (a) 시편의 결과값을 비교해 본 결과 SUS 부에 비해 Cu 부의 표면 경화 현상이 나타남을 확인 하였다. 또한 수소 열처리 후인 (c) 시편의 경우 수소 열처리를 통하여 Cu 부가 경화된 것을 확인 할 수 있다. 따라서 마이크로 비커스 경도계를 통하여 결과를 비교 해본 결과 SUS에 반해 Cu가 표면 처리 및 열처리 효과에 의해 민감하게 반응하는 것을 확인하였다.

Fig. 3은 Fig. 2 결과를 도식화한 그래프이다. 위

Table 2 The results of tensile test

condition	Stress at Max Load (MPa)	Stress at offset Yield (MPa)	Strain at Max Load (%)
열처리 X	97.72	67.05	3.39
열처리 O	131.40	49.52	8.53
노취 X	97.72	67.05	3.39
노취 O	98.00	79.58	1.05
1MPa H ₂	131.40	49.52	8.53
2MPa H ₂	106.00	78.94	1.33

결과를 통하여 표면처리 및 수소 열처리에 따른 경도의 변화를 관찰할 수 있다. 앞서 언급했던바와 마찬가지로 SUS에 반해 Cu가 각 조건에 따라 경도값이 민감하게 반응하였다. 수소 열처리 후에 Cu의 경도가 약 3배정도 증가하는데 이는 표면에 미세한 크기의 수소화물이 형성되어 표면을 강화시킨 것에 기인한 것으로 판단된다. 하지만 용접부의 경우 열처리 전후에 Cu 부에서 경도가 급감하는 경향이 나타나는데 이러한 이유는 브레이징 용접 시에 높은 온도에 의해 용접부 부근에 열화에 의한 stress 때문에 경도가 높게 측정되고 수소 열처리 중에 용접 시 생긴 stress를 풀어주는 역할을 하여 경도가 2/3 수준의 값으로 줄어든 것으로 판단된다.

인장시험 조건을 설정하여 시편의 노취 유무, 수소 열처리 전/후, 수소 열처리 조건 변화에 따라 기계적 특성변화를 측정하였다. 위 결과 수소 열처리 후에 최대인장강도가 증가하는 경향이 나타났다. 이는 미세한 수소화물이 표면에 형성됨에 따라 표면강화에 의한 인장강도 증가를 확인할 수 있다. 하지만 탄성영역에서 항복강도는 오히려 낮은 값이 측정되었다. 이는 Cu나 SUS 내부까지는 수소화물이 형성되지 않아 열처리에 의해 연화 효과가 나타나고 따라서 연신율이 증가하는 경향을 보였다. 노취(KS B 0809) 유무에 따른 시험 결과는 본래 인장시험은 면적에 가하는 힘으로 측정되기 때문에 노취 유무와는 상관없이 측정값들이 거의 비슷하게 측정되었다. 마지막으로 수소 열처리 조건 중에 수소 가압력을 달리하였을 경우 최대 인장강도는 줄어들고 항복강도는 증

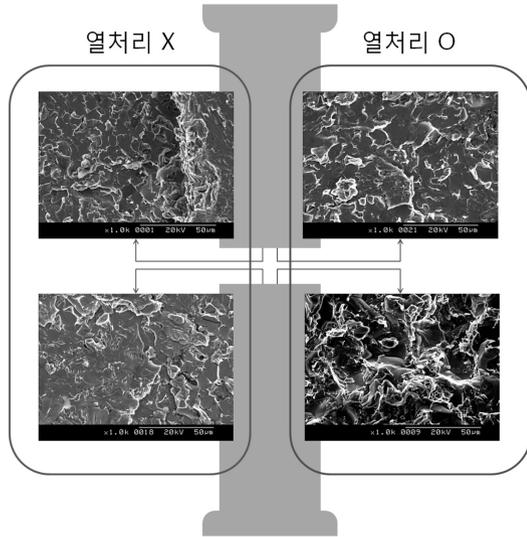


Fig. 4 The cross section images on samples of tensile test

가하였다. 반면 연신율은 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 2MPa의 수소압력 때문에 시편의 내부까지 영향을 주어 항복강도가 증가하고 연신율이 감소하는 경향을 보였다. 2MPa 수소 분위기에서 장시간에 노출될 경우 1MPa의 수소 분위기 보다 내구성에 급격하게 줄어들 것으로 판단된다.

Fig. 4는 전자 현미경을 이용한 파단면 형상이다. 인장시험 후에 용접부가 끊어진 부분 즉, 파단면을 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 열처리 전/후 파단면의 형상을 비교하면 열처리 전에는 파단면에서 일정한 크기와 모양을 갖는 입체가 관찰된 반면 수소 열처리 후에는 모양과 크기가 일정치 않고 마치 뜯겨진 듯한 형상이 관찰되었다. 이는 수소 열처리 시에 높은 에너지를 가지는 용접부에 수소화물 형성이 집중적으로 일어났고 인장시험 시에 이로 인해 파괴가 일어난 것으로 판단된다.

Fig. 5는 PCT 장치를 이용하여 수소 열처리 중에 Kinetics법을 이용하여 수소화 반응을 도식화한 결과이다. 본래 수소가 표면에 쉽게 흡착하려면 표면이 매끄러운 것보다 거친 것이 유리하다. 즉, 비표면적이 높은 쪽에 수소 확산 거리가 짧아 수소 흡착에 유리하다. 따라서 bulk 형태보다 powder 형태의 재료가

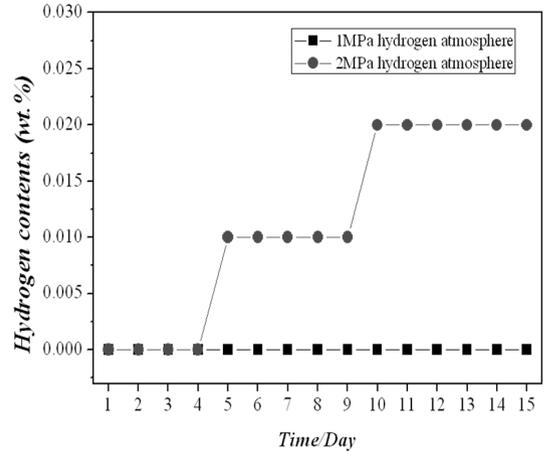


Fig. 5 The result of hydrogen sorption profile during heat treatment

수소 흡착이 용이하다¹⁰⁾. 하지만 본 연구에서 시편이 bulk 형태이면서 Cu/SUS 수소화물이 1, 2MPa의 수소 압력, 473K 온도 분위기에서 충분히 수소화물이 내부까지 형성되기 어렵다. 또한 반응기의 용적이 매우 넓어 미세한 흡착 거동에 대해 측정이 까다로운 점이 있다. 후에 반응기 형태 및 모양 또는 시편 형상 개선을 통하여 미세한 흡착 거동도 검출할 수 있도록 하겠다.

4. 결 론

ITER SDS 구조 및 형태를 이해하고 삼중수소 저장재를 담은 용기의 사용주기 및 내구성 평가를 위하여 인장시험, 경도 시험 등을 실시하였고 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 현재 검토되고 있는 삼중수소 저장용 재료 적용을 위해 수소저장 조건에 별로 데이터베이스를 구축하여 단기간, 중기간, 장기간용 저장재료를 구분하여 개발해야 한다.
- 2) 수소화물 형태로 삼중수소를 저장하더라도 잦은 수소 노출에 따라 안정성이 침해될 경우가 있는데 이러한 것을 예방하기 위해 용기의 사용 및 교

체 주기를 파악해야 한다.

- 3) 현재 용기 제작중에 어쩔 수 없이 용접을 하게 되는데 용접부는 열화되거나 에너지가 집중되어 쉽게 수소에 노출 된다.
- 4) 수소 열처리 조건에 따라 수소 취성 가속화 실험을 실시한 결과 수소 압력이 1MPa에서 2MPa로 증가됨에 따라 재료 내부에 수소화물이 형성되고 특히 용접부가 다른 부분에 비해 쉽게 수소화물을 형성할 가능성이 높다는 결과를 도출하였다.
- 5) 15일까지 수소 열처리를 실시한 결과 15일 전/후로는 크게 사용이 가능하나 수소 노출 압력이 높고 사용 온도가 높아 질 경우 수소화 반응이 급속도로 증가하여 SDS용 용기로는 사용이 어려울 것으로 판단된다.

후 기

“This research was supported by National Fusion Research Institute of Korea through the ITER Project contract.”

참 고 문 헌

1. M. Glugla, A. Antipenkov, S. Beloglazov, C. Caldwell-Nichols, I.R. Cristescu, I. Cristescu, C. Day, L. Doerr, J. -P. Girard and E. Tada, “The ITER Tritium System”, Fusion Engineering and Design, Vol. 87, 2007, p. 472.
2. H. Chung, M. Shim, Yoshida, H. Jin, J. Lee, D/-H. Ahn, K.-K. Kim, K.-M. Song, S.-H. Yun and S. Cho, “Korea’s Progress on the ITER Tritium System”, Fusion Engineering and Design, Vol. 84, 2009, p. 599.
3. Hongsuk Chung, Dongyou Chung, Daeseo Koo, Jisung Lee, Myunghwa Shim, Seungyon Cho, Kijung Jung and Seihun Yun, “Storage and Delivery of Hydrogen Isotopes”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 22, No. 3, 2011, p. 372.
4. Seihun Yun, Minho Chang, Hyungoo Kang, Chanshuk Kim, Seungyon Cho, Kijung jung, Hongsuk Chung and Kyumin Song, “Tritium Fuel Cycle Technology of ITER Project”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 23, No. 1, 2012, p. 56.
5. Minsoo Lee, Seung-Woo Paek, Kwang-Rag Kim, Do-Hee Ahn, Sung-Paal Yim, Hongsuk Chung, Heui-Joo Choi, Jeong-Won Choi, Soon-Hwan Son and Kyu-Min song, “Safety evaluation of type B transport container for tritium storage vessel”, J. of the Korean Radioactive Waste Society, Vol. 5, No. 2, 2007, p. 155.
6. Do-Hee Ahn, Kwang-Rag Kim, Sung-Paal Yim, Minsu Lee, Hongsuk Chung and Seengwoo Paek, “Performance Test of the Tritium Storage Vessel”, Korean Chem. Eng. Res., Vol. 42, No. 6, 2004, p. 771.
7. Haneul Yoo, Seihun Yun, Minho Chang, Hyungoo Kang, Hyunchul Ju, “A Numerical Investigation of hydrogen Absorption Reaction Based on ZrCo for Tritium Storage (I)”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 23, No. 5, 2011, p. 448.
8. D. Koo, D. Jung, H. Chung, S. Cho, M. Chang, S. Yun, H. Kang, K. Song, “Fabrication and Unspection of a Rectangular Type-Bed for Tritium Sotrage”, Aplied Chemistry, Vol. 14, No. 1, 2010, p. 89.
9. M. Shim. H. Chung, K. Kim, H. Yoshida, S. Cho, D. Kim and M. Ahn, “Heat analysis on the initial reference design of ZrCo hydride beds for ITER”, Fusion Engineering and Design, Vol. 83, 2008, p. 1433.
10. Z.G. Huang, Z.P. Guo, A. Calka, D. Wexler, C. Lukey, and H.K. Liu, “Effects of iron oxide (Fe2O3, Fe3O4) on hydrogen storage properties of Mg-based composites”, J. Alloys Compd., Vol. 422, 2006, p. 299.