Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2015. 4), Vol. 26, No. 2, pp. 114~119
DOI: http://dx.doi.org/10.7316/KHNES.2015.26.2.114
ISSN 1738-7264
eISSN 2288-7407

삼중수소 저장용기 이종용접부의 수소취화 거동 평가 (Ⅰ)

조경원[1] · 최재하[1] · 장민혁[2] · 이영상[2] · 홍태환[2†]
[1]충북대학교 신소재 공학과, [2]한국교통대학교 신소재 공학과

Evaluations of Hydrogen Embrittlement Behaviours on Dissimilar Welding Part of SDS Bottles (Ⅰ)

KYOUNGWON CHO[1], JAEHA CHOI[1], MINHYUK JANG[2], YOUNGSANG LEE[2], TAEWHAN HONG[2†]
[1]Dept. of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National Univ., Cheoungju, Chungbuk, 361-763, Republic of Korea
[2]Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju-si, Chungbuk, Republic of Korea

Abstract >> Nowdays, fossil fuels have been used as an important resource in development of industry. But it is limited and caused climate change such as pollution and global warming. So nuclear fusion research is being issued with tritium to develop eco-friendly and sustainable energy. Republic of Korea is in charge of Storage and Delivery System (SDS) in the International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER), weld present in the SDS bottles are easily exposed to the hydrogen embrittlement of special characteristics of the hydrogen in hydrogen atmosphere, When the hydrogen embrittlement is rapidly progresses, the cracking is generated in the weld zone. Due to this cracking ,the risk of leakage of tritium into the atmosphere occurs. In this study, hydrogen heat treatment was processed through the Pressure-Composition-Temperature (PCT) device according to the time variation. Also mechanical properties such as rupture strength test, three point bend test and hardness test in accordance with the respective time have been conducted and the fracture was observed by scanning electron microscopy(SEM) after the mechanical properties evaluation.

Key words : SDS(저장 및 공급), Tritium storage(삼중수소저장), Hydrogen embrittlement(수소취성), Hardness(경도), Hydrogenation(수소화)

1. 서 론

산업혁명 이후 화석연료는 산업발전의 주요한 에너지 자원으로 사용 되어 왔다. 화석에너지는 생산활동의 중요한 투입물로서 어떤 다른 투입물보다도 경제성장과 밀접한 관계를 갖는 것으로 인식되고 있다. 특히 우리나라처럼 경제성장이 화석연료에 크게 의존하는 경제는 화석에너지의 확보와 그 효율적 이용이 지속 가능한 경제에 중요한 영향을 미치게 된다[1)].

매장 되어 있는 전체 화석연료의 70%를 차지하고 있는 석탄의 경우 다른 화석연료에 비하여 공급 안정성이 뛰어나 많이 사용 되고 있으나[2)], 최근 석탄을 연소 하였을 경우 발생되는 환경오염 물질과 지구온난화 가스인 CO_2의 다량 배출로 인하여 환경오염의 심각성이 대두 되고 있다. 이와 동시에 화석연료

†Corresponding author : twhong@ut.ac.kr
Received : 2015.03.23 in revised form : 2015.04.27 Accepted : 2015.04.30
Copyright ⓒ 2015 KHNES

는 온실가스 배출의 주범으로 지난 20여 년 동안 기후변화라는 지구적 환경 문제를 야기하여 지구온난화를 가속시키고 있다.

따라서 노력의 차이는 있지만 대다수 국가들은 경제성장을 추구하면서 화석연료로 인한 지구온난화가 초래할 생태계와 경제에 미치는 영향을 최소화하기를 원한다. 지난 1997년 교토의정서에서 국가별로 차별적인 감축 의무를 규정하였고 이에 따라서 각 국가들은 온실가스를 감축하고 있고 일부 국가들은 자발적인 감축 노력을 기울이고 있는 실정이다[1].

이러한 화석연료를 대체하기 위한 친환경적이고 지속가능한 에너지 개발 및 연구가 현재 활발하게 진행 되고 있으며, 특히 삼중수소를 통한 핵융합 연구에 관심이 이슈화 되고 있다. 핵융합 반응에서 핵융합 연료 주기에 반드시 필요한 기술로서 삼중 수소 분리, 저장 및 공급, 정화 기술 등이 있으며, 현재 우리나라에서는 한국 원자력 연구원과 국가 핵융합 연구소를 중심으로 하여 International Thermonuclear Experimental Reactor(ITER)에서 Storage and Delivery System(SDS) 역할을 담당하고 있다[3].

삼중수소는 중성자 방사화 과정이나 삼중핵분열 과정에서 생성되며, 삼중수소는 베타선을 방출하는 방사성 폐기물이므로, 우리나라의 경우 월성 원전 삼중수소 제거 설비로 제거를 하고 있다. 삼중 수소화된 중수를 중수소와 향류 접촉시켜 삼중수소를 중수소 기체 내로 다단 화학 교환 반응을 일으키고, 삼중수소화된 중수소는 다단 초저온 증류 공정에서 농축된다. 또한 이러한 삼중수소를 저장, 공급하기 위해서는 티타늄스펀지 또는 ZrCo 및 Depleted uranium 등을 이용하여 안전한 형태로 저장 및 운송할 수 있는 500kCi급의 저장용기가 필요하나[4], 구조 및 기능 설계 특성상 이종재를 사용할 수밖에 없는 삼중 수소 저장 용기의 용접부는 용접 완료 후 용접 균열이 존재하지 않는 건전한 용접부를 확보해야 한다.

일반적으로 용접부는 급속 응고조직 및 기계적 성질이 미세조직의 차이로 인하여 모재와 다르며 용접부의 구조적 결함을 유발할 수 있는 기공의 경우 대부분이 대기 중으로부터 유입되는 산소(O_2), 수소(H_2) 또는 모재 표면의 산화막으로부터 확산과정을 통해 용접부로 유입되어 형성 된다고 알려져 있다[5].

또한, 열역학적으로 낮은 에너지 위치 상태에 존재하기 때문에 상대적으로 수소 취성에 노출될 확률이 높고, 이러한 수소 취성으로 인하여 균열이 발생하게 되면, 균열을 통해 삼중수소가 누출되어 방사선 피복을 일으키게 된다.

따라서 본 연구에서는 삼중수소 저장용기의 안전한 운용을 위하여 회피할 수 없는 용접부의 건조성을 확보하고자 장기간의 수소 노출 조건에 따른 삼점 굽힘 시험법을 통한 삼중수소 저장 용기의 이종 용접부의 수소취화 거동을 관찰 하여 SDS 구조 설계의 안전한 설계 요인을 제공하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작

이종 용접을 위하여 제작 된 시편은 실제 SDS용으로 검토되고 있는 Pure Cu(3N)과 STS304를 니켈 브레이징 용접(JIS B 0419-mH급, JIS B 0408-B급)으로 이종 용접하였으며, 삼점 굽힘 실험용 시편으로 제작하기 위해 Fig. 1과 같이 ASTM C1161에 근거하

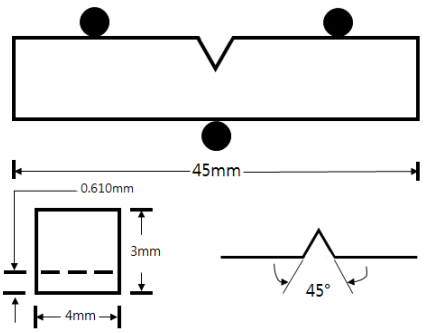

Fig. 1 Illustration of specimen for bending test[6]

여 Subsize 형태로 Wire cutting을 실시하여 시편을 제작하였다.

2.2 이종 용접부 특성 평가 및 수소 취화거동 분석

삼점 굽힘 실험용 시편을 Sievert's type의 Pressure-Composition-Temperature(PCT)장치를 이용하여 온도 조건의 경우 실제로 SDS 저장용기가 삼중수소를 저장 및 공급하여 운용되어지는 온도인 100℃로 설정하고, 압력 조건의 경우 실제로는 상압이지만 가속화 시험을 하기 위하여 수소를 1MPa로 가압하였으며, 이를 5, 10, 30일의 3가지 시간 조건으로 변화시켜 수소 열처리를 진행하였다. 또한 수소 취성 메커니즘 규명을 위하여 지그를 이용하여 다음과 같은 식을 통하여 굽힘강도 시험을 만능시험기로 1mm/min의 속도로 실시하였으며, 시편 10개 측정치의 평균값으로 삼점 굽힘실험의 결과 값을 나타내었다.

$$S = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (1)$$

P는 파단 강도이며, L은 지지대폭, b와 d는 각각 시편의 폭과 두께이다. 용접부와 용접 열 영향부에 따른 경도 변화 결과를 측정하기 위하여 Cu와 STS304부분을 마이크로 비커스 경도계(Micro-Vickers hardness tester)를 이용하여 각각 50gf, 100gf의 하중으로 10초간 유지하면서 상온에서 경도 변화를 측정하였다. 이 후 삼점 굽힘 실험과 경도 실험이 완료된 시편을 전자 현미경(Scanning electron microscopy, SEM)을 통하여 파단면과 표면 형상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 수소 열처리 시간을 5, 10, 30일로 설정하여 시간 변화에 따라 용접부 노치 부분의 파단 강도 및 삼점 굽힘 실험 결과를 측정한 결과이다.

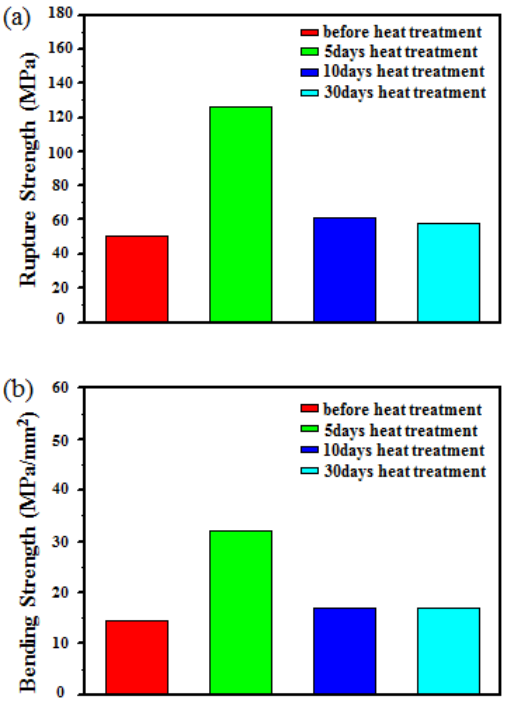

Fig. 2 The result of (a) fracture test and (b) bening test according to hydrogen heat treatment time

그 결과 수소 열처리 시간이 5일 동안 진행 되었을 때, 열처리가 진행 되지 않은 경우에 비해 파단 강도와 굽힘 강도가 크게 증가하는 경향을 보였고, 5일보다 수소 노출 시간이 길어지면 반대로 파단 강도와 굽힘 강도가 크게 줄어드는 경향을 보였다. 이는 용접부 시편 내에 수소가 유입될 때, 확산 거동에 의하여 비교적 적은 시간에는 수소화물이 수소의 침투를 방해하는 산화막을 형성하여 높은 강도를 보이지만, 열처리 시간이 증가할수록 열영향부 등의 삼축 응력이 작용하는 부위에서 응력 유기 확산에 의해 수소화물이 결정립계에서부터 집중되어 축적됨에 따라 시간이 경과한 후 균열이 발생하여 강도가 크게 감소하는 것으로 사료되며[7], 결정립계에 축적된 수소화물이 공극을 형성하게 되면 이러한 공극으로 수소들이 통과하여 금속과 직접 맞닿게 되면서 결정립계로부터 수소취성을 야기하게 되는 것으로 알려져 있다[8].

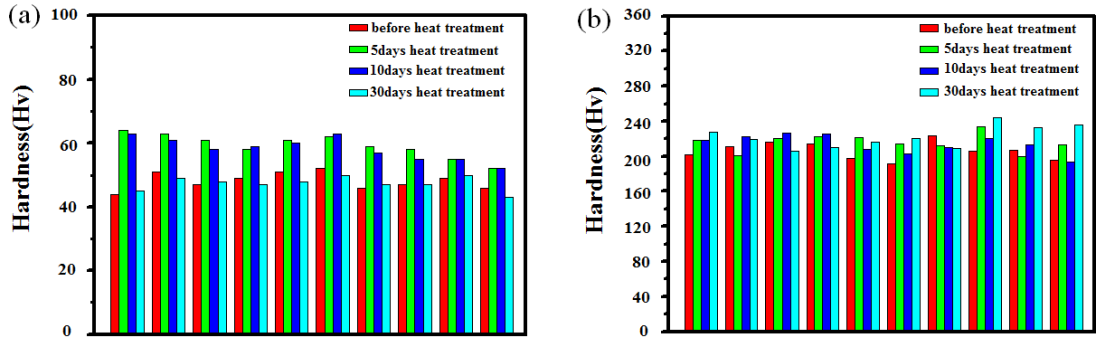

Fig 3. The graphs of result (a) Cu part and (b) STS304 part on hardness test

박광진 등[9]의 연구에 의하면 수소 취성 균열의 발생 원인을 3가지 가설로 설명하고 있는데, 첫 번째로는 작은 결함이나 격자 내로 침투한 수소에 의해 발생되는 높은 압력에 의해 금속이 파괴되는 수소 가스 압력설, 두 번째로 작은 결함에 수소가 흡착되어 금속의 표면 에너지를 감소시켜 금속의 기계적 강도를 감소시키는 수소 흡착설과 마지막으로 격자 결함 주위에 형성된 3축 응력지점에서 격자 원자와 수소 원자 사이의 상호 작용으로 인하여 수소 취성 균열이 발생하게 된다는 격자 취화설로서, 본 연구에서는 수소 흡착설과 격자 취화설에 부합하는 결과가 나타나는 것으로 판단된다.

Fig. 3는 마이크로 비커스 경도계를 이용하여 이종 용접부의 Cu와 STS304부분을 각각 50gf, 100gf로 시편의 안쪽부분인 용접부에서부터 열영향부를 걸쳐 용접의 영향이 없는 모재부분을 10회 측정하여 수소 열처리에 따른 경도의 변화를 관찰한 결과로서 (a)의 경우 수소 열처리 전과 후의 경도 값이 크게 차이나는 것으로 보아 이는 앞서 말했듯이 수소 열처리를 5일 진행하였을 경우 표면에 미세한 크기의 수소화물이 형성되어 표면을 강화시킨 것에 기인한 것으로 판단된다. 이에 비해 (b)의 경우에는 수소 열처리 전, 후로 경도 값이 크게 차이 나지 않는 것으로 확인 되었다. 따라서 (a)와 (b)를 비교한 결과 STS304부에 비해 Cu부가 수소 열처리에 더욱 민감한 것을 확인할 수 있었다.

이철치 등[10]의 연구에서는 수소에 노출된 고강도 Dual Phase Steel(DP Steel)과 Transformation Induced Plasticity Steel(TRIP Steel)의 표면의 경도를 측정한 결과 수소 노출 시간이 증가 할수록 경도 값이 감소하는 경향을 나타내었지만, 본 연구에서는 표면에 흡착된 수소화물이 전위 역할을 하여 경도가 증가하는 경향을 보인 것으로 판단된다. 또한 Cu부에서 30일 수소 열처리를 진행 하였을 경우 다른 경도 값보다 상대적으로 크게 감소하는 경향을 나타나는데 이는 앞서 진행한 굽힘시험과 파단 시험과 같이 수소 열처리로 인하여 수소 원자가 응력 구배에 따라 응력을 해소하기 위해 균열이 있는 부분으로 확산하게 되는데, 이 응력으로 인해 가장 높은 균열 선단 부근에 수소원자가 판상형태로 석출되어 임계 크기에 도달하게 되면 균열 부위의 응력에 의해 균열이 성장하여 경도가 감소하는 것으로 판단된다[11].

Fig. 4는 수소 열처리 전, 후 기계적 특성평가를 실시한 파단면의 형상을 SEM을 통해 나타낸 것이다. 시험편의 균열은 수소장입시간이 증가함에 따라 균열이 더욱 현저하게 나타났고, 파단이 진행된 형상이 관찰되었다. 임우조 등과 이철치 등[10]의 연구에 의하면 수소가 침투되기 전에 시편에서 연성 파단으로 판단되는 딤플이 관찰되는데, 수소 침투를 한 조건에서는 취성 파단이 관찰됨을 확인할 수 있었다. 이처

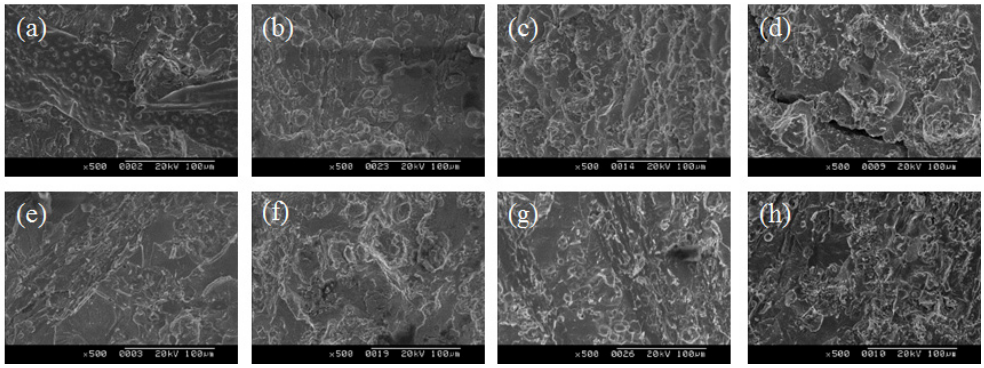

Fig. 4 SEM image of Cu part for (a) before, (b) 5days, (c) 10days and (d) 30days hydrogen heat treatment and STS304 part for (e) before, (f) 5days, (g) 10days and (h) 30days hydrogen heat treatment

럼 본 연구의 열처리 전, 후의 파단면 형상을 비교하면 Cu와 STS304 시편 모두 수소 열처리 전에는 일정한 크기와 모양을 갖는 입계가 늘어지면서 찢겨진 양상을 보이는 연성파괴가 관찰 되었다. 반면에 수소 열처리 후에는 모양과 크기가 일정치 않고 마치 뜯겨져 나간 듯한 취성파괴의 형상이 관찰되었다. 이는 계면으로부터 트랩 되는 수소에 의해 생성된 수소화물이 재료의 취화를 일으키고, 단면의 감소를 보이며, 수소 열처리시에 높은 에너지를 갖는 용접부에 수소화물 형성이 집중적으로 일어나고 수소장입에 의해 재료의 파면이 취성파면의 형태로 나타나는 것으로 판단되며 과도한 수소화물 석출물은 용접부의 기계적 성질에 악영향을 미치며, 수소화물이 부피 팽창을 하게 되면 국부적 응력 증가로 인하여 응력 변화에 쉽게 파단이 일어나게 되고, 용기 외면의 수소화물의 파단은 산화와 수소화를 가속시켜, hydride blister와 같은 건전성에 매우 취약한 손상기구가 나타날 수 있을 것으로 사료되어 용접부의 수소취화 거동을 파악하여 예방하는 것이 삼중수소를 저장하고 공급하는 용기의 설계 및 제작의 신뢰성을 제고할 것으로 사료 된다[12].

4. 결 론

ITER에서 삼중수소를 저장하고 공급하는 용기는 Cu와 STS304의 이종으로 용접되어 있는 용접부가 존재하며, 이에 따라 본 연구에서는 용접부의 내구성 평가를 위하여 파단강도 및 삼점 굽힘 실험을 실시하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 수소 열처리를 5일 진행하였을 때 미세한 수소화물이 표면에 형성됨에 따라 표면 강화가 진행되어 파단 강도와 굽힘 강도가 증가한 것으로 판단된다.
2) 파단 및 굽힘 강도가 증가 후에 다시 감소하게 되는 것은 장시간 수소 열처리로 인한 시편 내 지연균열 현상이 일어나면서 빠르게 수소 취성이 진행되어 발생한 것으로 사료된다.
3) 경도 실험 또한 1)항과 같이 비교적 짧은 수소 열처리 시간에는 표면경화와 같은 긍정적인 역할을 하여 높은 경도 값을 나타낸 것으로 사료되나, 이후 취화가 진행되면서 감소되는 값을 나타내었다.
4) STS304부에 비하여 Cu부에서 경도 값의 차이가 많이 나는 것으로 보아 Cu부가 수소열처리효과에 민감하게 반응 하는 것으로 판단된다.

후 기

This work was supported by the Ministry of Science, ICT and Future Planning of the Republic of Korea under the Korean ITER project contract.

References

1. Sangmok Kang, "Effect of Fossil Fuels and Green House Gas on Production Efficiency and Economic Growth", Environmental and Resource Economic Review, Vol. 23, No. 3, 2014, pp. 365~408.
2. R. Kurose, H. Tsuji, H. Makino, “Effects of moisture in coal on pulverized coal combustion characteristics”, Fuel 80, 2001, pp. 1457-1465.
3. Raymund K. I. Kim, Jung Seok, Hyungoo Kang, Minho Chang, Seihun Yun and Tae whan Hong, "Hydrogen Brittleness on Welding Part for SDS Bottles", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 24, No. 2, pp. 121~127.
4. 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, pp. 372~379.
5. Yang, Haejin, Yi, Huijun, Lee, Jungsoo and Oh, Myounghwan, "The effect of TIG Dressing on titanium alloy weldment", KSPE Spring Conference, 2011, pp. 303~306.
6. ASTM International, ASTM Welding Handbook, 2002.
7. Uh Joh Lim and Choi Byung Il, "The Study on the Mechanical Characteristics of Hydrogen Embrittlement for the Weld Zone of Ferrite Stainless Steel", Journal of the Korean Institute Gas, Vol. 9, No. 4, 2005.
8. F. Garzarolli, H. Seidel, R. Tricot, and J.P. Gros, "Oxide Growth Mechanism on Zirconium Alloys, Zirconium in the Nuclear Industry : Ninth International Symposium" ASTM STP 1132, 1991 395-415.
9. Kwangjin Park, JungHyun Kim, Jaehwa Jeong and Joongmyeon Bae, “Study on hydrogen embrittlement of fuel line for PEMFC”, Transactions of the Korean Society of mechanical engineers, No. 5, 2007, pp. 1104~1108.
10. Chulchi Lee, Jaewoo Park and KaeMyung Kang, “The change of Microstructures According to the Charging Amounts of Hydrogen in High Strength DP steels and TRIP Steel”, J. Kor. Inst. Surf. Eng., Vol. 45, No. 3, 2012.
11. R. Dutton, K. Nuttall, M.P. Puls, and L.A. Simpson, "Mechanism of Hydrogen Induced Delayed Hydride Cracking in Hydride Forming Materials", Metall. Trans.A, 8A, 1977, 1553-1562.
12. P. Rudling, R. Adamson, B. Cox, F. Garzarolli, and A. Strasser, “High Burnup Fuel Issues”, Nuclear Engineering and Technology, Vol.40 No.1 2008.