

삼중수소 저장용기 이종용접부의 수소취화 거동 평가 (II)

조경원¹ · 최재하¹ · 장민혁² · 이영상² · 홍태환^{2†}

¹충북대학교 신소재 공학과, ²한국교통대학교 신소재 공학과

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

KYOUNGWON CHO¹, JAEHA CHOI¹, MINHYUK JANG², YOUNGSANG LEE², TAEWHAN HONG^{2†}

¹Dept. of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National Univ., Cheongju, Chungbuk, 361-763, Republic of Korea

²Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju-si, Chungbuk, Republic of Korea

Abstract >> Recently, the ever-increasing use of fossil fuels for rapid industrial development and population significantly caused an environment pollution and global warming such as climate change. So research and development of sustainable and eco-friendly energy have been performed. Especially the interest in nuclear fusion fuel was significantly increased from the developed countries. The system of fusion energy production was tritium separation, storage and delivery, and purification. Republic of Korea is in charge of Storage and Delivery System (SDS) in the International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER). Welding part of the SDS bottles for storing the tritium is known to be susceptible to hydrogen embrittlement. In this study, conducted a study for the relaxation of the stability and hydrogen embrittlement of the weld area. The hydrogen heat treatment was processed through the Pressure-Composition-Temperature (PCT) device according to the time variation. Also mechanical properties such as impact test and hardness test according to using the alkaline cleaning liquid for hydrogen embrittlement relief and the fracture was observed by scanning electron microscopy (SEM) after the mechanical properties evaluation.

Key words : Welding part (용접부), Heat affected zone (열영향부), Hydrogen embrittlement (수소취성), Tritium storage (삼중수소저장), SDS (저장 및 공급)

1. 서 론

20세기 들어 세계적으로 산업발전을 위하여 석유 중심의 에너지 공급이 이루어져 왔고, 1970년대 석유 위기 이후에는 석유 산업 이 외에 천연가스나 원자력 이 인구의 급증과 생활수준의 향상에 따른 에너지 수

요 증가와 일부분을 담당해왔다¹⁾. 하지만 화석 연료는 지구상에서 매장 지역의 편중이 심하고 매장량이 한정 되어 있어 가격과 공급면에서 항상 불안정한 요소를 지니고 있다²⁾. 이와 동시에 화석연료는 기후 변화라는 환경 문제를 야기시키는데, 기후 변화에 관한 정부간 협의체(IPCC)의 2007 보고서에 의하면 우리가 이산화 탄소 배출을 줄이지 않으면 2100년까지 최대 6.4°C의 온도가 상승할 것으로 예상되며 이러한 모습들이 지구 온난화와 대기 오염을 가속화 할 것으로 보고 있다³⁾.

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

Received : 2015.03.23 in revised form : 2015.04.27 Accepted : 2015.04.30

Copyright © 2015 KHNES

이러한 문제를 해결하고자 지속 가능하고 친환경적인 미래를 실현하기 위하여 배기가스의 감소와 새롭고 향상된 효율을 지닌 진보적인 에너지 변환 기술에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 삼중수소는 중수소와 함께 핵융합 반응의 주원료로 사용되며, 이 핵융합 반응은 지속 가능한 미래 에너지원으로 각광받고 있다. 핵융합 반응에서 핵융합 연료 주기에 필수적인 기술은 삼중수소 분리, 저장 공급, 삼중수소 정화 기술 등이 있으며 현재 대한민국에서는 한국 원자력 연구원과 국가 핵융합 연구소를 중심으로 International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER)에서 Storage and Delivery System(SDS) 역할을 담당하고 있다⁴⁾. 하지만 수소 저장용 합금에 사용되는 합금은 고가이고, 구조 및 기능 특성 상 불가피하게 이종재를 사용해야만 하는 삼중수소 저장용기의 용접부는 이상적으로 항상 건전한 상태를 유지해야하나, 일반적으로 용접 금속의 급속 응고 과정에서 발생하는 수축에 의해 기공 형성되어 용접부의 피로 수명을 감소시키며 인성 저하 및 용접부의 구조적인 결함을 유발하여 수소분위기에서는 수소취성의 원인이 된다. 이러한 수소취성으로 인하여 용접부 내에 균열이 발생하여 용기 내에 보관되어 있던 삼중수소가 대기 중으로 노출되는 방사선 피폭 위험이 발생하여 이에 따라 저장 능력 감소에 큰 어려움을 겪는 것으로 알려져 있다⁴⁾.

이러한 용접부의 수소취성을 예방하고자 기공 형성의 원인이 되는 대기 중의 산소 혹은 수소를 차단하기 위하여 불활성 가스인 Ar 가스 등을 이용하여 Ar gas purging을 하거나 모재 표면부에 형성된 산화막으로부터 확산 과정을 통해 유입되는 산소와 수소를 제거하기 위해 용접 전 산세 처리 혹은 기계적 사상 작업을 통해 산화막을 제거하는 과정을 선행하고 있지만⁴⁾ 산세처리 과정이나 기계적 사상 작업을 통한 방법은 상용하기 다소 번거롭고, 경제적으로 긍정적인 효과를 기대하기 힘들며, 산화막과 가공유등의

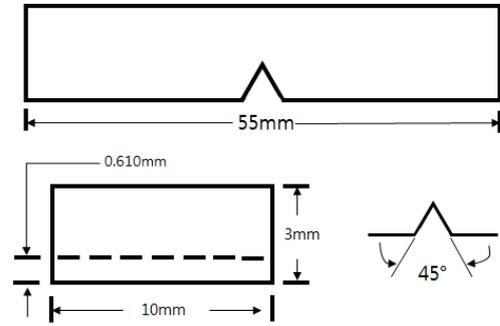


Fig. 1 Illustration of specimen for impact test⁵⁾

오염 물질을 제거하는 과정이 추가로 수반되는 번거로움이 생기게 된다.

따라서 본 연구에서는 삼중수소 저장용기의 안전한 운용 및 용접부의 수소취성을 예방하여 용접부의 건조성을 확보하고자 다른 예방 방법보다 시간적, 경제적으로 긍정적인 효과를 보일 것으로 예상되는 알칼리성 세정액을 사용하여 용접부의 수소취화 거동을 관찰하였으며, SDS의 안전한 구조 설계 자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작

이종용접에 사용된 시편은 Pure Cu(3N)과 STS304를 니켈 브레이징 용접(JIS B 0419-mH급, JIS B 0408-B급)으로 이종 용접하였으며, 충격 실험용 시편으로 제작하기 위해 Fig. 1과 같이 ASTM E23을 통해 Subsize 형태로 Wire cutting을 실시하여 시편을 제작하였다.

2.2 용접부 특성 평가 및 수소취화 거동 분석

충격시험용 시편을 Sievert's type의 Pressure-Composition-Temperature(PCT)장치를 이용하여 압력 조건의 경우 실제로는 상압으로 운용되지만, 가속

화 시험을 하기 위하여 수소를 1MPa로 가압하였으며, 온도 조건의 경우 SDS 저장용기가 삼중수소를 저장 및 공급하여 운용되어지는 온도인 100°C로 설정하였으며, 이를 각각 12, 24, 48시간으로 변화시켜 수소 열처리를 실시하였다. 이 후 수소 취화 예방을 위하여 용접부에 알칼리성 세정액을 이용하였고, 다른 예방법보다 시간적으로 긍정적인 효과를 기대하기 위해 초음파로 1시간 세척하여 클리닝 공정 전, 후 파단 강도 및 경도 변화를 측정하였다. 충격 시험은 샤르피 충격 시험기를 대신하여 만능시험기로 100mm/min의 비교적 빠른 속도로 진행하였다. 또한, 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 충격시험이 완료된 시편을 전자 현미경(Scanning electron microscopy, SEM)을 통하여 파단면과 표면 형상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

충격시험에 사용된 시편은 Fig. 2과 같이 12, 24, 48시간 동안 수소 열처리를 실시하여 시간 변화에 따라 용접부 노치의 부분에 충격 시험을 하여 기계적 특성 변화를 측정하였다. (a)는 클리닝 공정을 실시하지 않은 시편의 충격시험 결과이고, (b)는 클리닝 공정을 실시한 시편의 충격시험 결과이다. 측정결과 표면 클리닝 공정을 진행 하지 않고 수소 열처리만 하였을 경우는 열처리 전보다 다소 낮은 파단 강도가 측정됨을 확인 할 수 있었다. (a)의 경우 용접부 시편이 수소에 노출되어 시편 내에 수소가 유입됨에 따라 확산 거동에 의하여 용접부와 열영향부로부터 일정한 잠복기간을 거친 균열이 나타나고 이러한 균열이 수소취성을 야기 하여 강도가 낮게 측정된 것으로 사료된다. 이러한 균열을 통해 수소취성이 발생

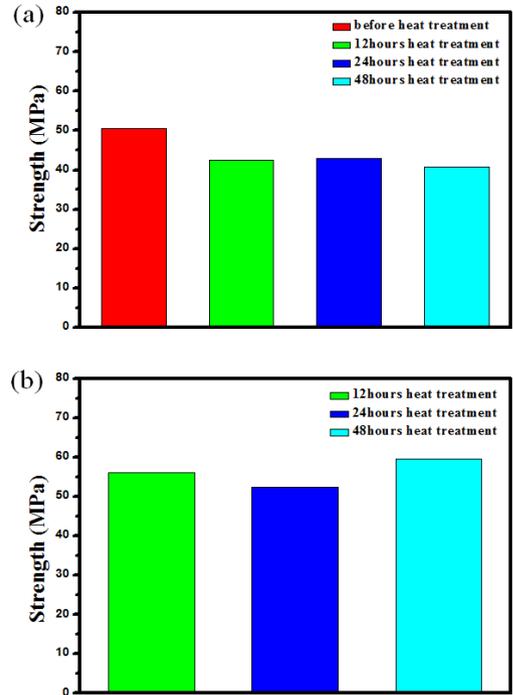


Fig. 2 The result of impact test of the (a) no cleaning process and (b) cleaning process according to hydrogen heat treatment time

하게 되는 이유는 용접 후 대기 중으로부터 주입된 수소와 수소 열처리로 인해 삼축 응력이 작용하는 열영향부에서는 응력 유기 확산에 의해 수소가 집중되기 때문에 임계 수소 농도까지 시간이 경과한 후 균열이 발생하기 때문인 것으로 알려져 있다⁶⁾. 하지만, 클리닝 공정을 적용 하였을 경우에는 클리닝 공정을 진행 하지 않았을 경우와 비교 하였을 때 전체적으로 증가된 강도를 확인 할 수 있었는데, 이는 클리닝 효과로 인하여 결정립 크기가 미세하게 되어 파단 강도가 증가하는 것으로 사료된다.

또한, 클리닝 공정을 12시간 진행 한 것에 비하여 48시간 진행 하였을 경우 장시간 수소열처리에 의하여 균열로 인한 감소된 강도를 나타낼 것으로 예상하였으나, 반대로 높게 나오는 것은 비교적 긴 시간 동안 수소에 노출 후 클리닝 공정을 통해 결정립계의 성장을 억제하여 많은 미세한 수소화물이 표면에

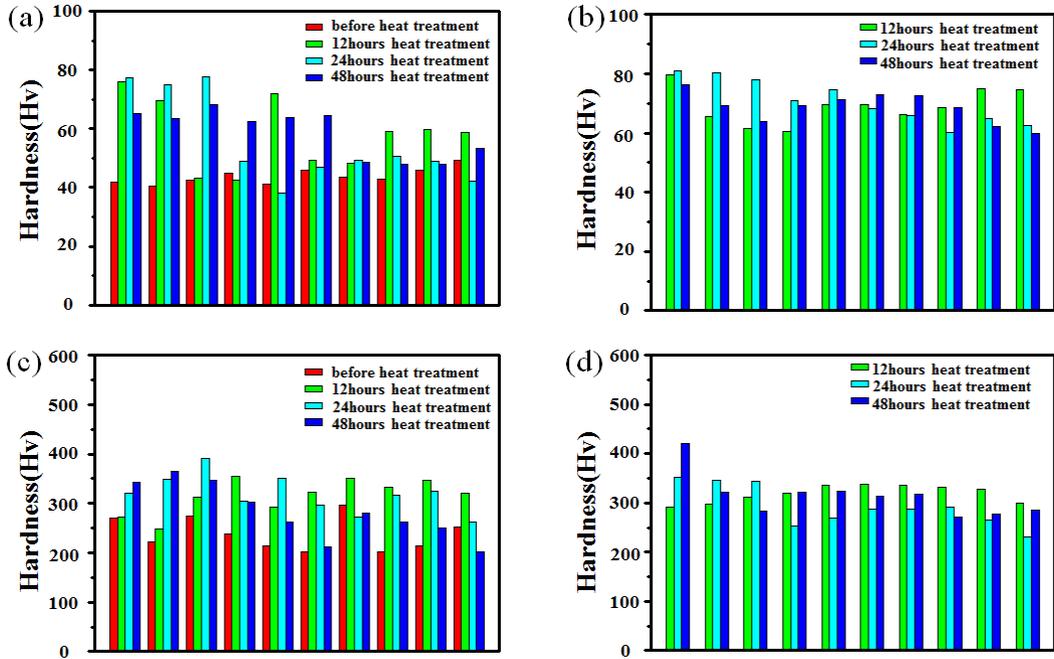


Fig 3. The graphs of result on hardness test. Cu part (a) for no cleaning process, (b) for cleaning process and 304 part (c) for no cleaning process, (d) for cleaning process

형성됨에 따라 표면 강화에 의하여 강도가 높게 나온 것으로 판단된다. 따라서 클리닝 전, 후에 따른 파단 강도 측정 결과 용접부의 수소 취성을 방지하기 위해서는 용접부에 알칼리성 클리닝 공정 적용이 매우 유용할 것으로 사료된다.

Fig. 3는 마이크로 비커스 경도계를 이용하여 이종 용접부의 Cu와 304부분을 클리닝 여부에 따라 각각 50gf, 100gf로 시편의 안쪽부분인 용접부에서부터 열영향부를 걸쳐 용접의 영향이 없는 모재부분을 10회 측정 한 결과이다.

이철치 등⁷⁾의 연구에 의하면 고강도의 강이 수소에 노출되면 표면의 경도 측정값이 수소 노출시간이 증가 할수록 경도 값이 감소하는 경향을 나타내었지만, 본 연구의 (a)의 경우 용접부가 수소에 노출되어 시편 내에 수소가 유입됨에 따라 확산 거동에 의하여 비교적 적은 시간에는 초기 산화막을 이루는 수소화물이 수소의 침투를 방해하는 보호성 산화막을 띄어 다소 높은 경도 값을 나타내고 있지만, 열처리

시간이 증가할수록 고용도 한계를 초과한 수소화물이 결정립계에 축적되면서 공극을 형성하게 되어 경도가 감소하는 것으로 판단된다. 이 공극을 통해 수소들이 산화막을 통과해 금속과 수소의 직접 반응하게 되어 균열을 야기하게 되는데⁸⁾, 수소 열처리로 인하여 수소 원자가 응력 구배에 따라 응력을 해소하기 위해 균열이 있는 부분으로 확산하게 되면서 가장 높은 균열 선단 부근에 수소원자가 판상형태로 석출되고, 임계크기에 이르게 되면 균열 부위의 응력에 의해 균열이 성장하게 되어 경도가 감소하는 것으로 판단된다⁹⁾.

(c)의 경우에는 (a)에 비해서 열처리 시간에 따른 경도 값의 차이가 크지 않은 것으로 확인되었다. 이를 통해 Cu부분이 STS304부분에 비하여 수소 열처리 효과에 의해 민감하게 반응 하는 것으로 사료된다. 클리닝 공정을 실시한 (b)와 (d)의 경우 클리닝 공정을 실시하지 않은 (a)와 (c)의 경도 값과 비교하였을 때 전체적으로 증가된 경도 값을 확인할 수 있

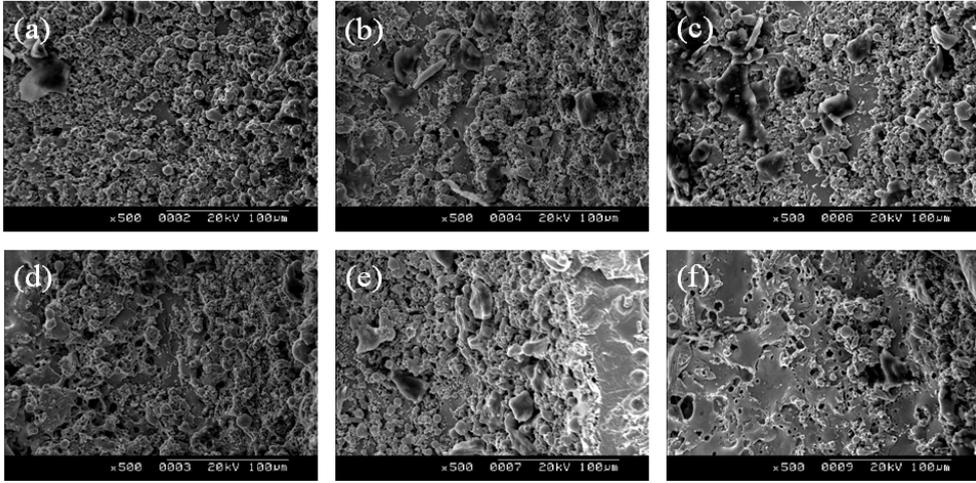


Fig. 4 SEM image of Cu part for (a) 12hours, (b) 24hours and (c) 48hours hydrogen heat treatment for no cleaning process and 304 part for (d) 12hours (e) 24hours and (f) 48hours hydrogen heat treatment for no cleaning process

었는데, 그 이유는 알칼리성 세정액이 결정립계에 축적된 수소화물을 완화하는 역할을 하고 균열이 발생하는 것을 억제하여 다소 증가한 경도 값을 나타낸 것으로 사료된다.

Fig. 4는 클리닝 공정을 실시하지 않은 상태에서 12, 24, 48시간 수소 열처리 후 파단면의 형상을 SEM을 통해 나타낸 것으로 Cu와 STS304 시편 모두 시간별 수소 열처리를 진행 한 파단면의 형상이 임우조 등⁶⁾과 이철치 등⁷⁾의 연구처럼 수소 침투 초기에는 연성 파단으로 판단되는 덩플이 관찰되고, 이후 조건에서는 취성 파단의 모습이 관찰되어 수소 열처리를 진행 하지 않은 파단면 형상에 비하여 시험편의 균열이 더욱 현저하게 나타났을 것으로 예상하였으나⁶⁻⁷⁾, 본 연구에서는 48시간이라는 비교적 짧은 수소 열처리의 시간의 수소 열처리로는 덩플형상의 연성파단이나, 취성 파단의 형상을 확인하기 어려웠다. 수소 열처리 시간을 좀 더 길게 진행 한다면 파단 형상에 대한 비교가 수월해질 것으로 판단된다. 하지만 열처리 진행 전보다 48시간 열처리 한 결과의 파단 형상이 좀 더 조대화 된 입자들로 관찰이 되었음을 확인 할 수 있었다. 이러한 조대화 된 입자들이 관찰되는 것은 수소화물이 입계 및 입자들 사이로 이

동하여 결정립계에 흡착된 것으로 판단되며, 이러한 결정립계 강화가 용접부의 경도 값에 영향을 미쳤을 것으로 예상된다.

Fig. 5는 클리닝 공정 후 수소 열처리를 시간의 변화에 따라 실시한 파단면의 형상을 나타낸 것이다. 용접부에 수소가 모재 표면에서 확산 과정을 통해 기공이나 침입수소로 흡착하면서 수소취성을 야기시키는 것으로 알려져 있는데 Fig. 4와 파단면을 비교하면 표면 클리닝 공정을 적용할 경우 보다 조대화된 입자들이 관찰되었고 이처럼 관찰 되는 것은 수소취성을 발생시키는 기공이나 침입수소가 흡착하는 것을 알칼리성 세정액이 완화함으로써 조대화된 입자들이 관찰되는 것으로 사료되고 이는 충격시험과 파단강도시험의 결과에 긍정적인 영향이 있었을 것으로 사료된다.

4. 결 론

삼중수소를 저장하고 공급하는 용기에 존재 하는 이중 용접부는 모재에 비해 수소 취성에 의한 균열 발생확률이 높고, 이에 따라 본 연구에서는 용접부에 대하여 클리닝 공정을 통해 기계적 특성평가를 실시

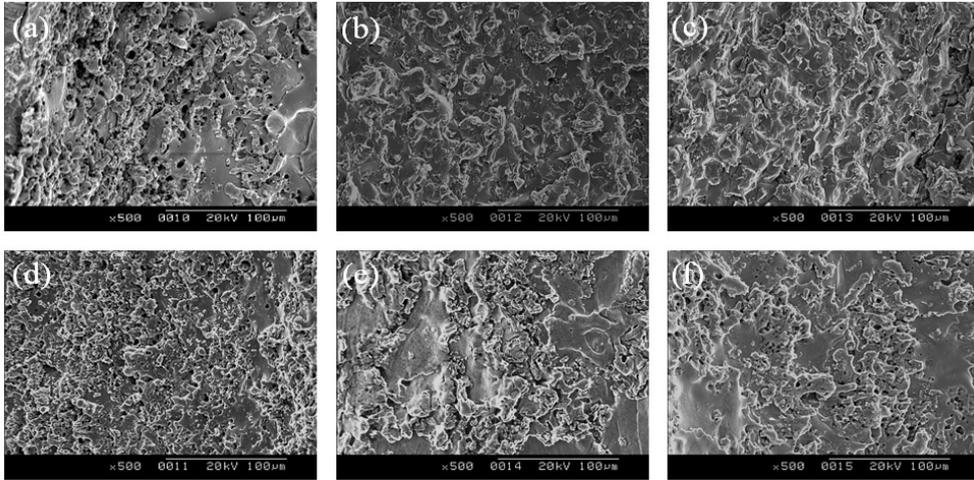


Fig. 5 SEM image of Cu part for (a) 12hours, (b) 24hours and (c) 48hours hydrogen heat treatment for cleaning process and 304 part for (d) 12hours (e) 24hours and (f) 48hours hydrogen heat treatment for cleaning process

하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 수소 열처리를 진행 하였을 경우에는 열처리를 진행하지 않았을 경우보다 다소 낮은 파단 강도가 측정되었고, 시편 내에 수소가 유입됨에 따라 잠복기간을 거친 균열이 나타나 수소취성을 야기하여 강도가 낮게 측정된 것으로 판단된다.
- 2) 클리닝 공정을 적용 하였을 경우에는 클리닝 공정을 진행 하지 않았을 경우와 비교 하였을 때 전체적으로 증가된 강도를 확인 할 수 있었고, 이는 수소 열처리의 효과로 보이는 결정립 미세화 등으로 인해 파단 강도가 높게 나타난 것으로 사료된다.
- 3) 수소 열처리 전, 후의 Cu의 경도 값이 STS304에 비해 많이 차이나는 것으로 보아 Cu가 수소열처리 효과에 민감하게 반응하는 것으로 판단된다.
- 4) 파단면 관찰 결과 표면 클리닝 공정을 적용할 경우 좀 더 조대화된 입자들이 관찰되었고 이러한 조대화된 입자들이 충격시험의 파단강도의 결과에 영향이 있었을 것으로 사료된다.

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. Byoung-Jun Kwon, Moon-Sun Kim, "Study on Development of Bio-Mass Energy for Replacement by Fossil Energy", Korean J. EHS Assessment, Vol. 5, No. 2, 2007, pp. 29~38.
2. 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.
3. 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.
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. ASTM International, ASTM Welding Handbook, 2002.
 6. 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.
 7. 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.
 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. 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.
 10. Raymund K. I. Kim, Jung Seok, Hyungoo Kang, Minhoo 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.
 11. 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.
 12. J.S Kim, J.S Park and T.E. Jin, "Development of Analytical Procedure for Hydrogen Induced Cracking on Carbon Steel Welds", KSME, 2002, pp. 65~72.