

Zr-2.5Nb 압력관의 온도변화에 따른 수소취화 파괴거동

오동준[†] · 안상복^{*} · 김영석^{*}

Hydrogen Embrittlement of Zr-2.5Nb PT with Temperature

Dong Joon Oh, Sang Bok Ahn and Young Suk Kim

Key Words: Pressureized Heavy Water Reactor (PHWR, 중수로), Zr-2.5Nb Pressure Tube (Zr-2.5Nb 압력관), Transverse Tensile Specimen(횡방향 인장시편), CCT(곡선형 컴팩트인장시편), Hydrogen Embrittlement (수소 취화)

Abstract

The aim of this study is to investigate the effect of hydrogen embrittlement of Zr-2.5Nb CANDU pressure tube. The tests were performed at three hydrogen contents for transverse tensile and CCT specimens while the test temperatures were changed (RT to 300°C). The specimens were directly machined from the tube retaining original curvature using electric discharge machine. Both the transverse tensile and the fracture toughness tests showed the hydrogen embrittlement clearly at RT but this phenomenon was disappeared while the test temperature arrived over 250°C. From the fracture toughness test, it was found that fracture toughness K_{Ic} was increased up to 200°C and then decreased.

1. 서론

가동 20년째인 CANDU형 원성1호기의 압력관 재질인 Zr-2.5wt%Nb 합금은 (이후 Zr-2.5Nb) 원자로내의 고온냉각수 분위기에서 장기간 사용되는 동안 여러 이유들에 의해 수소 및 중수소를 흡수하게 된다¹⁾. 이로 인한 수소 함량이 기지(matrix) 내의 고용한도(terminal solid solubility, TSS)를 넘게되면 지체균열전파(Delayed Hydride Cracking, DHC)의 유발과 수소화물(hydride)에 의

한 파괴인성의 열화로 인하여 압력관 파손이 발생한다²⁾. 따라서 국내의 원성 원자로를 포함한 모든 CANDU 형 원자로의 경우 정기적으로 압력관내 수소흡수량 측정 및 균열발생 여부를 점검하도록 규정하고 있으며^{3, 4)}, 따라서 수소화물이 압력관의 파괴인성 거동에 어떠한 영향을 끼칠 수 있는가에 대한 연구의 필요성이 증가하고 있다.

그런데, 이런 압력관의 파괴인성 시험은 압력관의 제한된 제원 때문에, ASTM 표준시험 방법에 제시된 평면변형률의 조건을 만족하는 파괴인성 시험편 규격을 따르는데 어려움이 있다. 이런 이유로 캐나다의 AECL(Atomic Energy of Canada Limits)에서는 압력관의 곡면을 살린 곡선형 컴팩트인장(Curved Compact Tension, CCT) 시험편을 이용하여 ASTM에서 규정한 파괴인성 시험에 준한 파괴인성 시험법을 개발하였다^{5, 6)}. CCT시험편은 ASTM의 평면 용력 조건하에서의

[†] 책임저자, 회원: 안동대학교

E-mail : djoh@andong.ac.kr

TEL : (054)820-6016 FAX : (054)823-1766

^{*} 한국원자력연구소 Zr팀

과괴인성시험편의 제약조건을 완전히 만족하지는 않을지라도, 일반적인 압력관의 과괴거동 특성을 알 수 있게 하는 현존하는 최적의 대체 시험법이다.

따라서 본 연구에서는 기존의 AECL의 CCT 시험법을 이용하여 다른 농도의 수소화물을 장입한 소형 CCT시험편을 각기 여러 사용 온도에서 과괴인성 시험을 행하여 압력관에 내재하는 수소화물이 온도에 따라 Zr-2.5Nb 압력관의 수소취화 거동에 어떠한 영향을 끼치는가에 대하여 살펴보고자 한다.

2. 재료 및 시험법

2.1 재료 및 시험편

본 연구에 사용된 재료는 CANDU 4차 용해된 냉간 가공(cold-worked)된 Zr-2.5Nb 압력관이다. 캔두 압력관의 제조공정은 800℃에서 11:1로 고온 압출(hot extrusion)과 25%의 냉간 인발(cold drawing) 후에 400℃에서 24시간 오토클래브(autoclave)처리를 하였다.

Fig. 1은 광학현미경으로 관찰한 조대한 수소화물의 미세조직 사진이다. 이것은 Zr-2.5Nb합금의 표준 미세조직과 형태상으로 유사한 조직을 나타낸다. 광학현미경으로 관찰되어진 조대한 수소화물들은 축수직면에서 길게 늘어진 α -Zr에 평행한 방향으로 정렬되어 있다. 또한 원주 방향면에서도 수화물이 원주방향을 따라 분포한 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2(a)는 횡방향 소형 인장시험편의 형상을 보여주고 있다. 압력관의 횡방향을 따라 약 두께 2 mm의 소형 인장 시험편을 제작하였다. Fig. 2(b)는 CANDU 압력관으로부터 CCT 시험편을 채취하는 방향과 위치 그리고 CCT시험편의 치수를 보여주고 있다. 캔두 압력관의 내직경은 103 mm이며, 두께는 4.2~4.4 mm이다. CCT시험편의 균열 진전방향은 축방향이며, 폭(W)은 17 mm, 초기균열비(a/W)는 0.4이다.

2.2 실험 장치 및 방법

2.2.1 실험 장치

사용된 실험장치는 Instron 8501이며, 실험 시 사용된 그림은 Zr-2.5Nb 합금을 사용하여 가공하

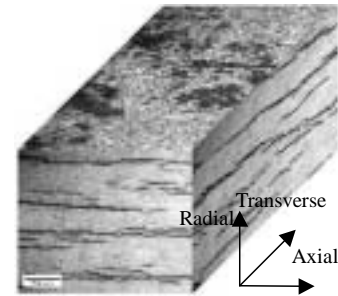
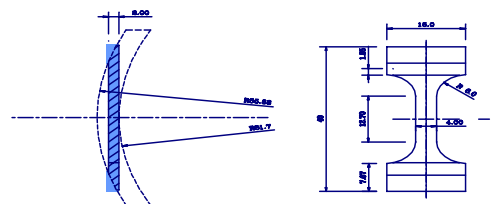
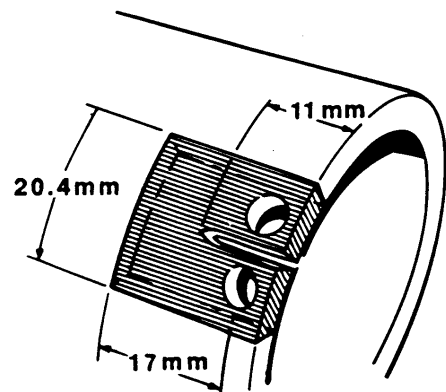


Fig. 1 Typical Microstructure of Circumferential Hydride on Zr-2.5Nb Pressure Tube



(a) Transverse Tensile Specimen



(b) Collection of CCT Specimen

Fig. 2 Geometry of Transverse Tensile and CCT Specimen

였으며, DCPD측정 시에 전류의 절연을 위하여 800℃에서 3시간 열처리 후에 공랭하여 산화막 처리를 하였다. 피로 균열의 측정은 육안측정법에 의해 양방향에서 두 대의 travelling microscope를 이용하여 직접 측정하였다. 과괴인성 시험동안의 균열 진전은 DCPD(direct current potential drop)방식에 의하여 측정하였으며, 시험이 끝난 후에는 과단면의 실제 균열 길이를 측정한 후에 DCPD의 보정작업을 행하였다.

2.2.2 수소 장입

인위적으로 두 종류 농도의 수소화물을 석출시키기 위하여 고온 음극 수소 장입 방법(Cathodic Hydrogen Charging Method)을 이용하여 수소를 각각 50과 100 ppm을 장입하였다. 이 방법은 전기화학적 방법으로 시편 표면에 수화물층을 형성시키고자 KAERI의 표준 수소 장입 절차서에¹⁷⁾ 의해 시편은 음극에 설치하고 음극의 2배 면적을 갖는 양극(납)을 655℃로 일정하게 유지되는 0.1~0.2 molar의 황산용액(전해액)에 담근 후, 150 mA/cm²의 전류밀도를 120시간 가해, 이론치보다 50% 이상 두껍게 시편표면에 수화물층이 형성되도록 하였다.

시편표면에 형성된 수화물 층으로부터 수소를 내부로 확산시키기 위해 균질화 처리를 수행하였다. 균질화 시간과 온도는 확산방정식을 이용하여 열처리하였다.

2.2.3 횡방향 인장시험

본 시험은 상온과 고온에서 ASTM E8^(8,9)에 준하여 인장시험을 행하였다. 시험 시 하중과 하중변위곡선과 0.2% 항복강도(*YS*)와 인장강도(*UTS*) 등을 얻었다. 사용된 인장시편은 Fig. 2(a)와 같은 shoulder type이었으며, 이렇게 얻어진 인장시험의 결과는 파괴인성의 계산에 필수적인 기본데이터로 사용되고 수소취화의 경향도 확인할 수 있다.

2.2.4 예비피로균열

폭 17 mm의 CCT 시험편을 사용하여 균일 예비피로균열을 얻는 것은 CCT시험편의 곡면에 의한 굽힘응력(bending)때문에 응력분포가 불균일하므로 보통 사용하는 예비피로균열 생성방법으로는 어렵다. 일반적인 평활편을 사용한다면 CCT시험편의 내벽쪽에 더 많은 응력이 작용하여 안쪽의 예비피로균열이 바깥쪽의 균열보다 더 많이 진전하게 된다. 그러나 적당한 각도의 테이퍼 편을 사용하여 작용하는 응력 분포를 균일하게 할 수 있다면, 만족할 만한 균일 예비피로균열을 얻을 수가 있다. 본 시험에서는 0.5° 경사의 테이퍼 편을 사용하여 균일 예비피로균열을 얻었다. 예비피로균열의 길이는 균열비(a_i/W)가 약 0.5 정도가 되게끔 하였으며, 하중비 (*R*)는 0.1로 하였다. 예비피로균열은 ΔK 감소법을 사용하였으며, 초기의 ΔK 는 약 12 MPa√m였으며,

최종 균열길이의 약 25 %가 남았을 때는 약 10 MPa√m가 되게끔 조절하였으며, 용력반복주기는 3Hz로 조절하였다¹⁰⁾.

2.2.5 압력관 파괴인성시험 및 계산

본 시험은 ASTM E 1737-96⁽¹¹⁾에 준하여 단수 시험편법(single-specimen method)에 의해 수행되었다. 시험이 이루어지는 동안에 하중치, 하중 변위값, 전위차(potential drop) 등을 측정하였다. 파괴인성시험은 0.10 mm/min의 하중선변위(Load Line Displacement, LLD) 속도로 변위량을 0.1 mm의 간격으로 조절하여 실시하였다. 시험이 끝난 후에는 약 300℃에서 30분간 가열차익 작업을 하였으며, 시편의 추가적인 변형을 방지하기 위하여 하중비, 0.7에서 피로균열 작업을 하여 시험편을 최종 과단시켰다.

J-R 곡선은 ASTM E-1820의 *J* 계산식에 의해 구할 수 있다. *J*값은 식(1)을 이용하여 하중, 하중변위값, 그리고 그 시점에서의 균열길이에 의해 구할 수 있다.

$$J = J_e + J_p \quad (1)$$

여기서 J_e 과 J_p 은 각각 탄성 및 소성에 해당되는 *J*의 값이다. J_e 값은 작용하중, P_e 와 균열 길이, a_e 의 함수이며, 식(2)에 의해 구해진다.

$$J_e = \frac{P_e(1-\nu)}{EBW} f\left(\frac{a_e}{W}\right) \quad (2)$$

*B*는 시편의 두께이며, ν 는 Poisson's ratio, *W*는 시편의 폭, 그리고 *E*는 Young's Modulus이다. 그리고

$$f\left(\frac{a_i}{W}\right) = \frac{2+a_i/W}{(1-a_i/W)^{3/2}} \left[0.865 + 4.64 \frac{a_i}{W} - 13.32 \left(\frac{a_i}{W}\right)^2 + 14.72 \left(\frac{a_i}{W}\right)^3 - 5.6 \left(\frac{a_i}{W}\right)^4 \right] \quad (3)$$

J_p 은 하중점 변위에 의해 구해진다.

$$J_p = \left[J_{p(i-1)} + \left(\frac{\eta}{b}\right) \frac{A_{p(i)} - A_{p(i-1)}}{B} \right] \left[1 - \gamma_i \frac{a_i - a_{(i-1)}}{b} \right] \quad (4)$$

여기서

$$\eta = 2.0 + 0.522 \frac{b}{W}, \gamma_i = 1.0 + 0.76 \frac{b}{W} \quad (5)$$

이때, $A_{p(i)} - A_{p(i-1)}$ 은 하중과 하중점 변위 곡선상의 소성영역 부분의 면적 증가분으로 식(6)에 의해 구할 수 있다.

$$A_{p(i)} = A_{p(i-1)} + [P_i + P_{i-1}][\delta_{p(i)} - \delta_{p(i-1)}]/2 \quad (6)$$

$\delta_{p(i)}$ 는 전체 하중점 변위, δ 의 소성영역에 해당

되는 부분이며, 현재 균열에 대한 단성 킴플라이언스로부터 구할 수 있다.

$$\delta_{\delta(i)} = \delta_i - P_i C_i \quad (7)$$

또한, C_i 는 시편의 킴플라이언스로 식(8)에 의해 계산된다.

$$C_i = \frac{1}{E^* B} \left(\frac{W+a_i}{W-a_i} \right)^2 \left[2.1630 + 12.219 \frac{a_i}{W} - 20.065 \left(\frac{a_i}{W} \right)^2 - 0.9925 \left(\frac{a_i}{W} \right)^3 + 20.609 \left(\frac{a_i}{W} \right)^4 - 9.9314 \left(\frac{a_i}{W} \right)^5 \right] \quad (8)$$

식(8)의 E^* 은 시험방법의 불확실성을 고려한 유효탄성계수(Effective Young's Modulus)이다. 이 값은 초기 시험편의 킴플라이언스의 값, C_0 와 원래 균열길이 a_0 에 의해 구해진다.

$$E^* = \frac{1}{C_0 B} \left(\frac{W+a_0}{W-a_0} \right)^2 \left[2.1630 + 12.219 \frac{a_0}{W} - 20.065 \left(\frac{a_0}{W} \right)^2 - 0.9925 \left(\frac{a_0}{W} \right)^3 + 20.609 \left(\frac{a_0}{W} \right)^4 - 9.9314 \left(\frac{a_0}{W} \right)^5 \right] \quad (9)$$

3. 시험 결과 및 논의

3.1 횡방향 인장실험

Fig. 3은 수소 장입의 양이 다른 3가지 종류의 시험편에 대한 횡방향 인장실험 결과를 보여주는 그림이다. 수소를 장입하지 않은 AR (As Received) 상태, 50, 그리고 100 ppm의 수소를 장입한 3 종류의 시편의 상온과 250℃와 300℃에서의 0.2% 항복강도 (YS)와 인장강도(UTS)를 동일 그림에 나타내었다. 이런 인장 결과는 수소함량과 온도와의 의존성의 영향을 보여주고 있었다.

Fig. 4와 Fig. 5는 이런 인장강도와 항복강도의 비율인 가공경화율에 의해 수소함량의 의한 의존성 정도를 보여주고 있다. AR시험편의 항복강도와 인장강도의 차이가 적은 것에 반해 수소함량이 증가함에 따라 그 차이가 증가하는 경향을 보이고 있으며, 온도가 증가함에 따라 가공경화율이 증가하고 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 6과 Fig. 7은 온도변화에 따른 항복강도와 인장강도의 변화를 보여주고 있다. 온도가 증가함에 따라 항복강도와 인장강도의 취화정도가 증가하는 경향을 알 수 있다. 그러나 50 ppm과 100 ppm의 수소화물 시험편의 인장계동은 매우 흡사하였다.

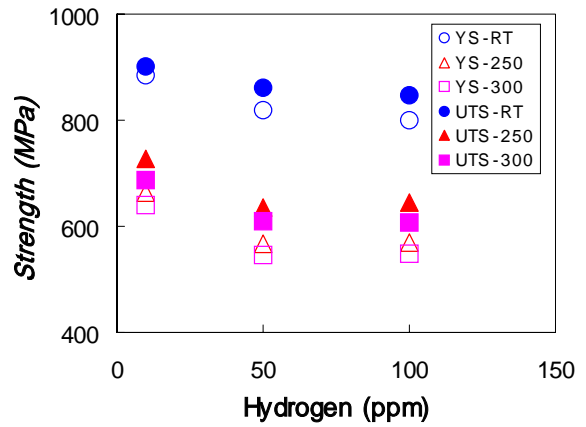


Fig. 3 YS and UTS of Transverse Tensile Test

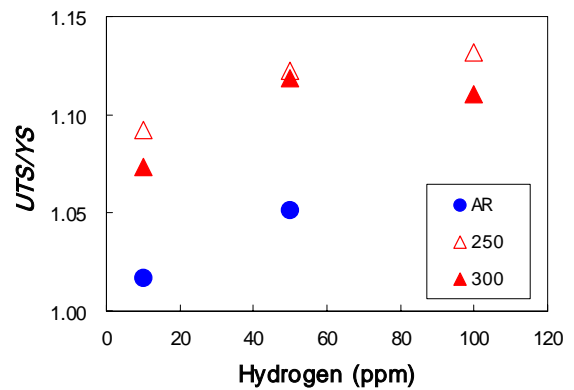


Fig. 4 UTS/YS of Transverse Tensile Test

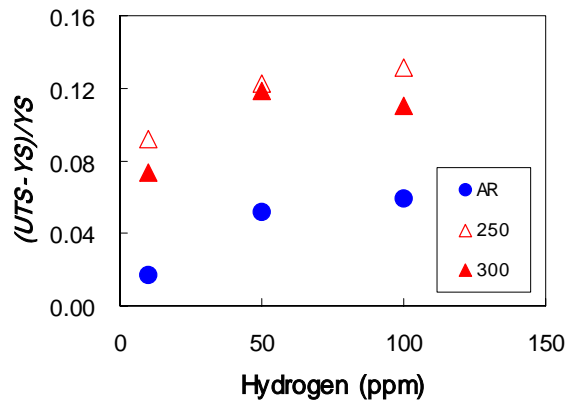


Fig. 5 (UTS-YS)/YS of Transverse Tensile Test

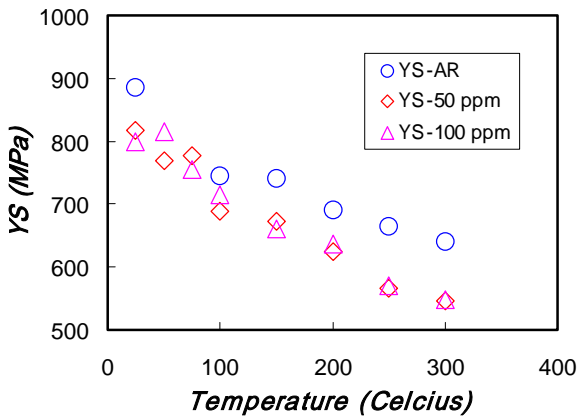


Fig. 6 YS of Transverse Tensile Test with Different Temperatures

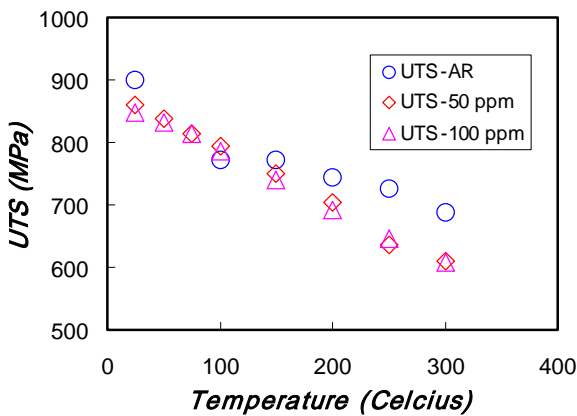


Fig. 7 UTS of Transverse Tensile Test with Different Temperatures

3.2 CCT 파괴인성시험

파괴인성 시험 결과는 하중-변위곡선, $J-R$ 곡선, J_{max} , 그리고 dJ/da 값의 비교 등의 순서로 이루어졌다. Fig. 8은 상온과 250°C에서 Zr-2.5Nb 압력관의 CCT 파괴인성 시험으로부터 얻은 3 종류 (AR, 50, 100 ppm) 수소함량에 따른 하중-하중 변위선도이다. 상온에서는 수소량이 증가할수록 하중-변위곡선이 취화되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 250°C에서는 50 ppm일때의 항복강도가 증가했던 것과 관련하여 약간 경한 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 그러나 100 ppm의 경우에는 역시 AS보다 취화되는 경향을 알 수 있다. 이런 것은 수화물의 분포 형태와도 연관된 것으로 여겨진다.

Fig. 9는 위의 경우의 $J-R$ 곡선을 나타낸 것이

다. 상온에서는 수소의 함량에 따른 취화의 정도가 달라지는 것을 명백히 확인할 수 있었지만 250°C가 됨에 따라 다시 연화되는 것을 알 수 있다. 이것은 온도가 상승함에 따라 고온에서의 TSS가 증가함으로써 수소화물이 석출되지 않기 때문이다.

Fig. 10은 온도변화에 따른 J_{max} 의 영향을 보여주는 그림이다. J_{max} 은 최대하중에 해당하는 파괴인성치로서 이때 균열이 시작되는 것으로 간주한다. 그리고 균열이 진전함에 따라 $J-R$ 곡선의 선형적인 부분의 기울기에 해당하는 dJ/da 를 Fig. 11에 나타내었다. 따라서 우리가 J_{max} 과 dJ/da 를 알고 있으면, 그때의 $J-R$ 곡선을 규정할 수 있다. Fig. 10의 J_{max} 의 거동을 살펴보면, 수소함유량이 증가함에 따라 상온에 가까운 온도가 됨에 따라 수소취화의 경향이 생기는 것을 알 수 있다. 이런 경향은 고온으로 갈수록 소멸되는 것을 확인할 수 있으나 수소함유량이 많을수록 취화경향이 감소되는 온도가 상승하고 있다.

Fig. 11에서 AR상태의 dJ/da 는 상온에서 200°C까지는 약간씩 증가하다가 그후에는 다소 감소하는 경향을 보인다. 50 ppm이나 100 ppm의 경우에도 200°C에서 가장 높은 정점에 도달하다가 그 이상의 온도에서는 점차적으로 감소하였다. 한편 상온에 가까워질수록 수소취화의 현상은 뚜렷하였으며, 그것은 수소함유량의 온도 의존성을 분명하게 보여주는 것이다. 또한 200°C 이상에서 dJ/da 의 값이 감소하는 경향도 수소함유량이 증가할수록 그 폭이 증가하였다.

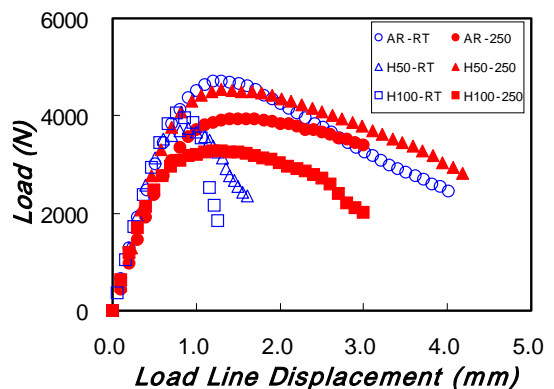


Fig. 8 Comparison of Load & Load Line Displacement Curves with Different Temperatures and Hydrogen

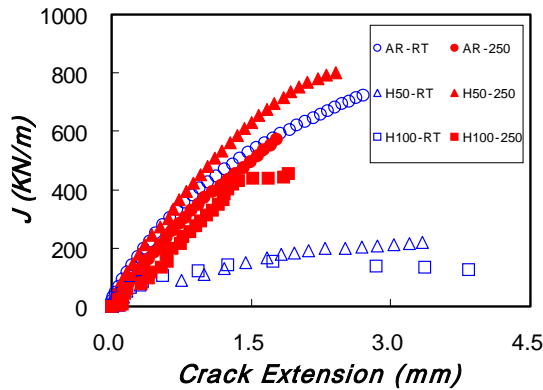


Fig. 9 Comparison of J - R Curves with Different Temperatures and Hydrogen

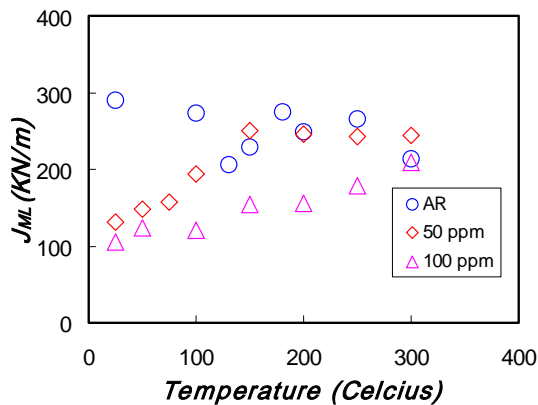


Fig. 10 Comparison of J_{IKL} with Different Temperatures and Hydrogen

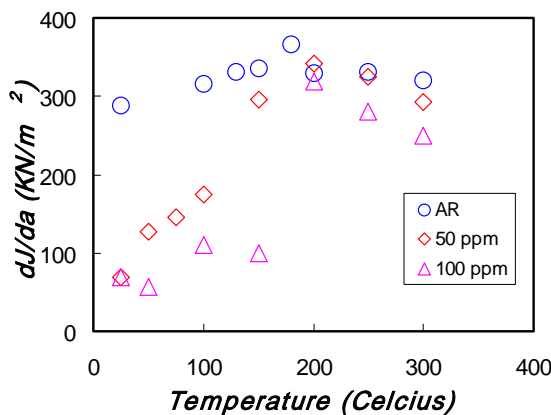


Fig. 11 Comparison of dJ/da with Different Temperatures and Hydrogen

4. 결론

AR와 50, 100 ppm으로 수소장입한 Zr-2.5Nb 압력관 재료를 사용하여 횡방향 인장실험과 파괴인성 실험을 상온과 300C구간에서 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) Zr-2.5Nb 압력관 재료는 수화물의 석출로 인하여 횡방향 항복 강도와 인장강도가 감소하였으나, 가공경화율은 상온에서 300℃ 까지 온도가 상승함에 따라 증가하였다.
- (2) 수소장입 시편의 경우에는 상온에 가까운수록 석출되는 수화물의 증가로 인하여 취성 파괴의 경향이 증가하였으나, 온도가 상승함에 따라 AR시편과 같은 연성 파괴의 특성을 보였다.
- (3) 인장 및 파괴인성 시험을 통하여 압력관의 취화정도는 석출되는 수화물의 양과 밀접한 것을 알 수 있으며, 또한 이것은 시험온도와의 의존성을 보여주고 있다.

참고문헌

- [1] IAEA, IAEA-TECDOC-684, IAEA, Vienna, 1993, pp.7-56.
- [2] B.A. Cheadle et als, ASTM STP 939, ASTM, Philadelphia, 1987, pp.224-240.
- [3] A National Standard of Canada, CAN/CSA-N285, 4-M94 (1994).
- [4] 한국원자력안전기술원, "월성원자력 1호기 정기 검사보고서 (1994년도), 1994
- [5] L.A. Simpson, C.K. Chow, and P.H. Davies, Standard Test Method for Fracture Toughness of CANDU Pressure Tubes, AECL Report COG-89-110-I, September 1989
- [6] D.D. Himbeault and P.H. Davies, Second International Round Robin on Fracture Toughness Testing of Pressure Tube Materials Using 17 mm Curved Compact (Toughness) Specimens, RC-2069, COG-98-161-I, Jan. 1999, AECL
- [7] KAERI, Zr-2.5Nb 압력관의 특성시험 절차서, KAERI/TR-1329/99
- [8] American Society for Testing and Materials, ASTM E 8, Standard Test Method of Tension Testing of Metallic Materials,
- [11] American Society for Testing and Materials, ASTM E 1737-96, Standard Test Method for J-Integral Characterization of Fracture Toughness