Zr-2.5Nb 압력관에서 Striation Spacing과 DHCV의 관계

최승준**·안상복*·박순삼**·김영석†

(2003년 11월 20일 접수, 2004년 6월 9일 심사완료)

A Correlation of Striation Spacing and DHC Velocity in Zr-2.5Nb Tubes

Seung Jun Choi, Sang Bok Ahn, Soon Sam Park and Young Suk Kim

Key Words: DHC(수소지연파괴), Delayed Hydride Cracking(수소지연파괴), Striation Spacing(줄무늬선간격), Zr-2.5Nb(지르코늄 2.5나이오븀 합금), Pressure Tubes(압력관)

Abstract

The objective of this study is to elucidate what governs delayed hydride cracking (DHC) in Zr-2.5Nb tubes by correlating the striation spacings with DHCV(DHC Velocity). To this end, DHC tests were conducted on the compact tension specimens taken from the Zr-2.5Nb tubes at different temperatures ranging from 100 to 300 °C with a 3 to 6 data set at each test conditions. The compact tension specimens were electrolytically charged with 27 to 87 ppm H before DHC tests. After DHC tests, the striation spacings and DHCV were determined with the increasing the test temperature and yield strength. The striation spacing and DHCV increased as a function of yield strength^2 and the temperature. Since the plastic zone size ahead of the crack tip can be represented by $\sim(K_{IH}/\sigma_Y)^2$, we conclude that the striation spacing is governed by the plastic zone size which in turn determines a gradient of hydrogen concentration at the crack tip. The relationship between the plastic zone size and the striation spacing was validated through a complimentary experiment using double cantilever beam specimens. Two main factors to govern DHCV of Zr-2.5Nb tubes are concluded to be hydrogen diffusion and a hydrogen concentration gradient at the crack tip that are controlled by temperature and yield strength, respectively. The activation energy of DHCV in the Zr-2.5Nb tubes is discussed on the basis of temperature dependency of hydrogen diffusion and the striation spacing.

1. 서 론

지르코늄합금은 매우 낮은 수소의 고용도로 흡수된 수소의 대부분을 취성의 수소화물로 석출시킴에 따라, 원전에서 가동 중 낮은 파괴인성 및 delayed hydride cracking (DHC) 등의 열화현상을 보인다. 특히 중수로원전에서 가장 핵심 부품인 Zr-2.5Nb 압력관은 DHC로 인한 다수의 파손사례를 보임에 따라, 이를 이해하고 DHC 억제 방안을 도출하고자 많은 연구가 진행되어왔다.[1~4]

DHC 현상의 특징은 불연속적인 균열성장이며, 이로 인하여 지르코늄 합금의 파단면에는 줄무늬선들 (striation lines)이 형성된다. 특히 줄무늬선의 간격은 균열선단에 형성된 소성역의 크기에 비례하며,[5] 수소화물 크기와 연관이 있다고 보고하고 있다.[6] 아울러 온도 감소에 따른 줄무늬선 간격의 감소는 항복강도의 감소 때문에 일어났다고 주장하지만,[6,7] 줄무늬선 간격을 지배하는 기구를 명확하게 이해하지 못하여 줄무늬선의 항복강도 의존성을 명확하게 설명하지 못하고 있다.

† 책임저자, 회원, 한국원자력연구소, 지르코늄팀
E-mail : yskim1@kaeri.re.kr
TEL : (042)868-2367 FAX : (042)868-8346
* 회원, 한국원자력연구소, 지르코늄팀
** 한국원자력연구소, 지르코늄팀

DHC 시편의 파면에서 나타나는 줄무늬선은 형상 관점에서 보면 응력부식균열 또는 환경조장균열 파면 또는 피로균열파단면에서 나타나는 줄무늬선 패턴과 거의 동일하므로,[8,9] DHC 파면에서 나타난 줄무늬선의 형성 기구 이해는 응력부식균열 또는 환경조장균열 현상을 규명할 수 있는 중요한 기초자료를 제공할 것으로 보인다. 최근 김 등은 줄무늬선은 수소화물 파괴시 수반되는 기지상의 집합도 변화로 수소화물의 지속적인 석출을 억제하여 나타나는 기지조직의 연성파괴로 발생하는 것으로 보고하였다.[10]

본 연구의 목적은 지금까지 정확한 규명이 안된 지르코늄합금의 DHC 현상을 이해하고자, Zr-2.5Nb 압력관을 대상으로 DHC 속도(DHCV)와 파면에서 관찰되는 줄무늬선 간격의 상관관계를 정립하는 것이다. 이를 위하여 Zr-2.5Nb 압력관을 대상으로 온도 및 항복강도에 따른 줄무늬선 간격 및 DHC 속도, 그리고 줄무늬선의 외부 응력 확대계수 의존성도 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편

본 연구에 사용된 재료는 냉간 가공 후 400 °C에서 24시간 응력제거 열처리된 Zr-2.5Nb 압력관에서 채취한 Zr-2.5Nb 재질이며, 축방향 DHC 속도를 측정하기 위하여 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 W는 17 mm, 균열비 (a_i/W)는 0.4의 Curved Compact Specimen(CCT) 시편을 사용하였다.

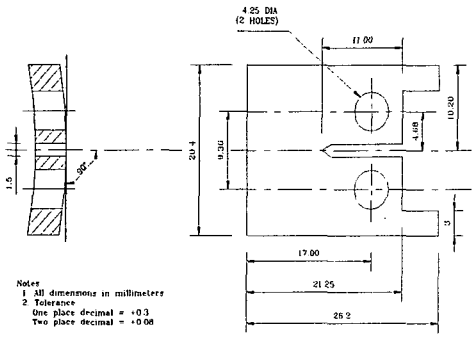

Fig. 1 CCT specimen for DHC test

2.2 수소장입 및 DHC TEST

재료에 수소장입은 전기분해 방식을 사용하여 충분한 두께의 수소화물 띠를 시편 표면에 형성시킨 후 장입시키고자 하는 수소의 량(27 ~ 87 ppm)에 맞는 균질화 온도 동안 진공중에서 균질화처리를 행하여 실시하였다. 보다 자세한 수소장입 절차는 한국원자력 연구소 절차서에 기술되어 있다.[11] 실제 시편 내 장입된 수소량은 LECO RH 404 수소장치를 이용하여 최소 5번 측정하여 측정치의 평균값으로 결정하여 이론적인 수소장입량과 실제 수소장입량을 비교하였다.

DHC 균열성장 속도는 직류전위차(Direct Current Potential Drop) 방법을 이용하여 측정하였다. DHC 실험을 위하여 CCT 시편에 피로예비균열은 약 1.7 mm 정도 생성시켜 초기 균열/시편의 폭, a_0/W가 약 0.5 정도 되도록 하였다. 0.5도의 tapered 핀을 사용하여, 균일한 피로 예비균열을 생성시켰다.

DHC 시험은 시편에 장입된 수소를 모두 고용시킬 수 있는 피크온도까지 시편을 가열시키고 그 온도에서 2시간 이상 유지한 후, 1~2℃/min의 속도로 냉각시켜 시험온도에 도달하는 열이력(thermal history)을 주도록 수행되었다. 피크온도에서 시험온도로 냉각시 과냉각은 1℃ 이하가 되도록 하였고, 시험온도에 도달 한 후 최소한 30분간 유지한 후에 응력을 부가하였다. 부가된 인장응력은 K_I 값이 약 15MPa $\sqrt{m}$ 가 되도록 하였으며, DHC 균열의 성장이 1.5~2mm 일 때 하중을 제거하고 DHC 시험을 중단하였다.

DHC 실험에 사용한 장비는 비조사재의 경우 자체 제작한 6채널 DHC 장치를 이용하였으며 조사재의 경우 hot cell에 설치된 Instron 8562 인장시험기를 이용하여 실험을 실시하였다.

DHC 시험을 종료한 후, 파단면에서, 피로균열 길이, DHC 균열 길이 및 줄무늬선 간격을 image analyzer로 직접 측정하였다. 측정된 피로균열과 DHC 균열의 길이는 초기 K_I값과 실험이 종료될 때의 K_I값을 계산하는데 이용하였다. DHCV는 아래와 같이 계산하였다:

DHCV = DHC 균열길이 / (DHC 종료시간 - DHC 시작시간) [m/sec] (1)

한편 줄무늬선 간격은 초기 잠복기 부분의 영향을 제거하고자 5번째 존재하는 줄무늬선부터 마지막 줄무늬선까지의 거리를 측정하여 이를 줄무늬선의 수로 나누는 방법을 이용하여 평균길이를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 항복강도에 따른 줄무늬선 간격

Fig. 2는 DHC 시험 후 파면에서 관찰되는 전형적인 줄무늬선 패턴을 보여준다. Fig. 3은 Fig. 2에 나타낸 줄무늬선의 간격을 항복강도의 함수로 나타난 것이다. 항복강도가 증가함에 따라 줄무늬선 간격은 작아졌다.

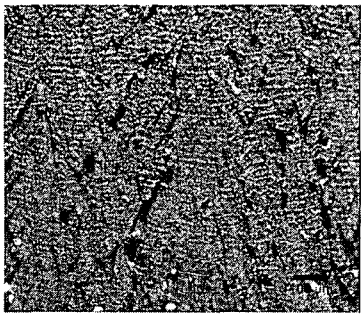

Fig. 2 Striation lines on the fractured surfaces of CT specimen of the Zr-2.5Nb tube after DHC tests at 250 °C

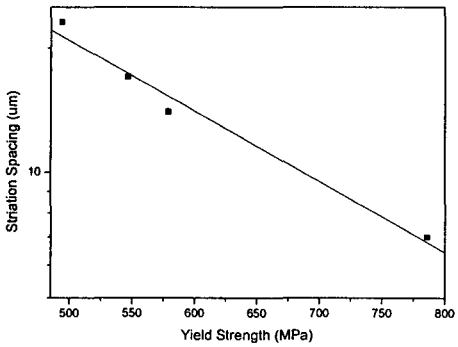

Fig. 3 Striation spacing of the Zr-2.5Nb tube with yield strength.

균열선단에 형성된 소성역의 크기는 균열선단에서의 수소농도 구배를 결정함과 동시에 석출되는 수소화물 크기를 결정한다. 균열선단에서의 소성역 크기(γ_p)는 아래와 같이 DHC 임계응력확대계수(K_{IH})및 항복강도(σ_Y)의 함수로 나타낼 수 있다:

$$\gamma_p = C\left(\frac{K_{IH}}{\sigma_Y}\right)^2, \text{ when } K > K_{IH} \qquad (2)$$

여기서 C는 상수이며, 소성역 크기가 K_{IH} 의하여 결정되는 것은 외부 응력확대계수가 K_{IH} 보다 크면 수소화물이 깨지면서 외부 응력이 제거되기 때문이다. 즉, 항복강도가 클수록 소성역은 작아지므로 균열선단에 석출되는 수소화물의 크기도 소성역 크기에 의하여 지배된다. 따라서 줄무늬선 간격은, 균열선단에 석출된 수소화물이 깨지면서 형성되는 것이므로,[6] 수소화물 크기 또는 소성역 크기에 의하여 지배를 받을 것이다. 즉, 높은 항복강도에서는 균열선단의 소성역이 작아 줄무늬선 간격이 좁아지게 되고(Fig. 3), 반대로 낮은 항복강도에서는 식 (2)에 따르면 소성역이 커져 넓은 줄무늬선이 나타난다. 식 (2)에 나타낸 관계식에 따라 소성역이 결정되고, 줄무늬선이 소성역 크기에 의하여 결정된다면 줄무늬선은 항복강도의 제곱 의존성을 나타내어야만 한다. 따라서 Fig. 3의 결과를 줄무늬와 항복강도의 제곱의 함수로 다시 나타냈다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 줄무늬선 간격은 항복강도의 제곱에 지수함수적으로 감소하였다.

따라서 Zr-2.5Nb 압력관을 포함한 모든 지르코

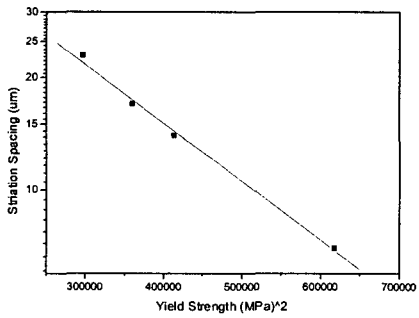

Fig. 4 Dependence of the striation spacing with the square of the yield strength

늄합금에서 나타나는 DHCV의 항복강도 의존[12,13]은 균열선단에 형성되는 소성역의 크기가 항복강도에 의하여 결정되고 이것이 균열선단에서의 수소농도 구배를 결정하기 때문으로 설명할 수 있다.

3.2 응력확대계수에 따른 줄무늬선 간격

식 (1)에 따르면 외부 응력확대계수가 충분히 K_{IH}보다 크다면, 줄무늬선 간격은 응력확대계수에 무관하게 일정해야한다. 이러한 줄무늬선 간격의 응력확대계수 의존성을 확인하고자, double cantilever beam 시편을 이용하여 10~26 MPa $\sqrt{m}$의 응력확대계수 조건에서 줄무늬선 간격을 250 및 280 °C에서 측정하였다. 예상한 바대로, 줄무늬선 간격은, Fig. 5에 나타낸 것과 같이, 외부 응력확대계수에 무관하게 일정하게 나타났다. 이러한 검증결과는 식 (2)로 나타낸 소성역 크기 표현식이 타당하다는 것을 입증시켜주며, 소성역 크기는 외부 응력확대계수가 K_{IH}보다 충분히 크면 식 (2)로 나타낸 바와 같이 외부 응력확대계수에 무관하게 일정하고 단지 항복강도의 제곱에 반비례하며, 소성역의 크기가 줄무늬선의 간격을 지배한다는 결론을 도출할 수 있다.

그러나 외부응력확대계수가 점차 작아져 K_{IH}에 근접하게 되면 균열선단에서의 소성역 크기는 K_{IH}가 아니라 외부 응력확대계수에 직접적으로결정되므로 크게 나타나게 될 것이다. 따라서 파단면에서 관찰되는 줄무늬선 간격은 첫 줄무늬선은 매우 길지만 점차 균열이 진전함에 따라 균열선단에 작용하는 응력구배는 일정하게되고 소성역 크기도 일정하게 되므로 줄무늬선 간격은 일정한 값으로 수렴할 것이다. 이를 검증해주는 실험 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 외부 응력확대계수를 4.5 MPa $\sqrt{m}$부터 단계적으로 증가시키면서 K_{IH}를 결정할 때, 파단면에서 관찰되는 줄무늬선의 간격을 피로예비균열로부터 줄무늬선의 순서에 따라 조사하였다. 예상한 바대로, 5-10번째 줄무늬선까지는 줄무늬선 간격은 온도에 무관하게 감소하다가 그 이상의 줄무늬선 부터는 일정한 값을 나타냈다. 주목해야할 것은 250 및 280 °C에서의 첫 줄무늬선 간격은 200 °C에 비하여 현저하게 커진다는 것이다. 소성역 크기 관점에서만 볼 때 고온에서는 항복강도가 감소하므로 소성역이 더 커져 Fig. 6에 나타난 바와 같이 고온에서 줄무늬선 간격이 커지는 것으로 설명할 수 있다. 여기서의 가정은 수소의 확산은 매우 빠르게 진행되어 소성역은 빠르게 수소화물로 덮히고 이들 수소화물이 깨지면서 DHC로 균열이 성장하고 줄무늬선 간격이 결정된다는 것이다.

3.3 온도에 따른 줄무늬선 간격

Fig. 7은 온도에 따른 Zr-2.5Nb 압력관의 파면에서 측정한 줄무늬선 간격을 보여준다. 온도가 증가함에 따라 줄무늬선 간격은 증가하였다. 줄

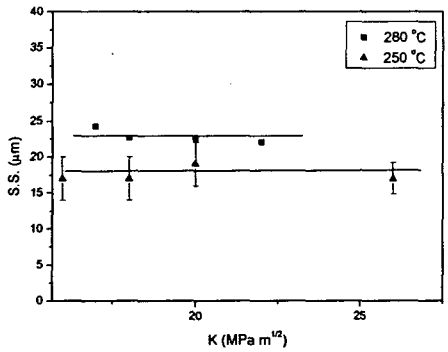

Fig. 5 Constant striation spacings of the Zr-2.5Nb tube independent of applied stress intensity fator

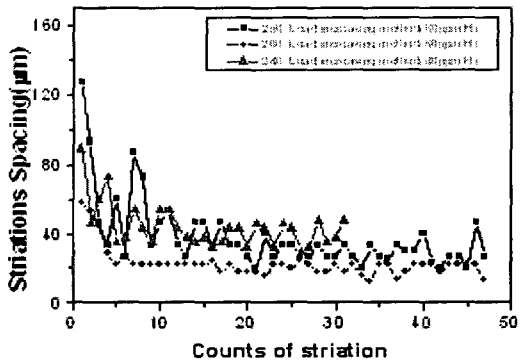

Fig. 6 Variation of the striation spacing with the number of the striation lines beginning from the pre-fatigue crack when the load-increasing method is applied to determine K_{IH} of the Zr-2.5Nb tube

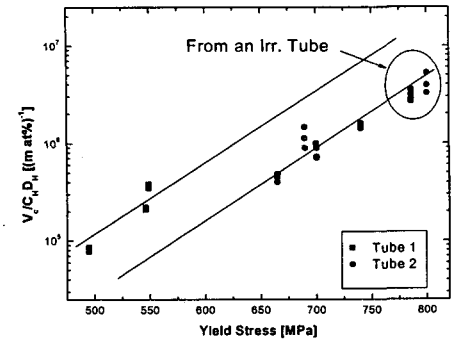

Fig. 7 Temperature dependence of the striation spacing of the Zr-2.5Nb tube

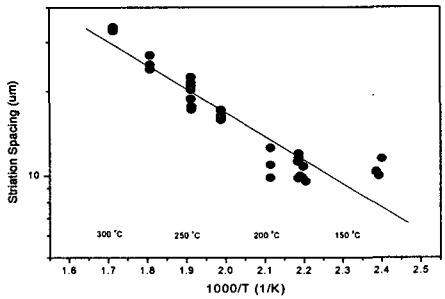

Fig. 8 DHCV of the Zr-2.5Nb tubes with yield strength normalized by hydrogen diffusivity, D_H and hydrogen solubility, C_H

무늬선의 온도 의존성은 식 (2)에 나타낸 바와 같이 고온에서는 항복강도가 감소하므로 소성역이 커지는 효과와 더불어 온도가 증가하면 수소의 빠른 확산으로 균열선단에 큰 크기의 수소화물의 석출이 동시에 일어나기 때문이다.

3.4 줄무늬선과 DHCV의 관계

Fig. 8은 항복강도에 따른 Zr-2.5Nb 압력관의 DHCV를 보여준다. 여기서 Tube 1과 2는 비록 공칭 조성은 Zr-2.5Nb으로 같지만 다른 제조공정으로 제조된 것으로 미세조직 및 강도가 다른 것이다.[14] 항복강도는 Zr-2.5Nb 압력관의 DHCV를 증가시켰다. Fig. 9에 나타낸 바와 같이, 항복강도의 제곱으로 DHCV를 나타내면 미세조직이 다르던 또는 조사재이던 간에 DHCV와 항복강도의 사이에 하나의 관계식을 얻을 수 있다. 따라서

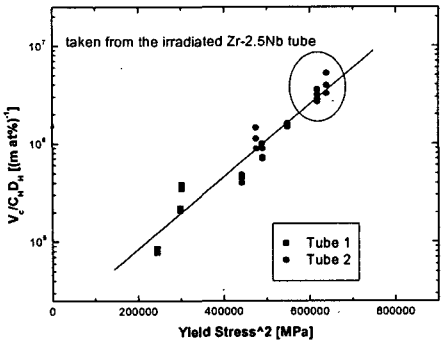

Fig. 9 Dependence of the normalized DHCV of the Zr-2.5Nb tubes on the square of the yield strength

높은 항복강도는 소성역 크기를 작게하고 이것이 균열선단에서의 수소농도 구배를 크게하여 빠른 DHCV를 야기시킨다는 결론을 도출할 수 있다. 결론적으로, 줄무늬선 간격과 DHCV의 관계는 줄무늬선 간격이 적을수록 DHCV를 증가시킨다는 것이다.

그러나 이러한 줄무늬선과 DHCV의 반비례적인 관계는 온도에 따른 Zr-2.5Nb 압력관의 DHCV 및 줄무늬선의 관계를 고려하면 성립하지 않는 것으로 보인다. Zr-2.5Nb의 DHCV는 그림 10에 나타낸 바와 같이 온도가 증가함에 따라 증가하고, 줄무늬선의 간격도 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 증가한다. 즉, DHCV 및 줄무늬선 간격의 온도 의존성을 고려하면, 마치 줄무늬선 간격이 증가함에 따라 DHCV가 증가하는 것으로 보인다.

따라서 고온에서 줄무늬선 간격의 증가에도 불구하고 빠른 DHCV를 보이는 것은 DHCV를 제어하는 인자가 열적인자인 수소의 확산과 균열첨단에서의 수소농도 구배라는 결론을 내릴 수 있다:

$$DHCV = CD_H \frac{\Delta C}{\Delta x} \tag{3}$$

여기서, C는 상수이며, D_H는 수소의 확산계수, $\Delta C/\Delta x$는 수소 농도구배이다. 항복강도는 균열선단에서의 수소농도구배를 결정하지만 온도는 수

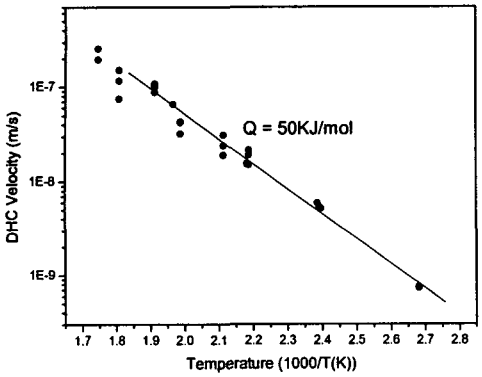

Fig. 10 Temperature dependence of DHCV of the unirradiated Zr-2.5Nb tube

소의 확산속도를 지배하므로, 고온에서 항복강도가 낮아져 수소농도 구배를 감소시키더라도 빠른 DHCV를 보인다는 것은 균열선단에서의 수소농두 구배보다는 수소의 확산속도가 DHCV를 지배하는 주 인자라는 것을 제시한다. 이것은 거꾸로 줄무늬선 간격의 온도의존성보다는 수소확산의 온도 의존성이 크다는 것을 시사하며, 이것은 DHCV 와 줄무늬선 간격의 활성화에너지로부터 확인할 수 있다. DHCV의 활성화에너지는 50 kJ/mol이지만(Fig. 10), 줄무늬선의 온도의존성은 16.3 kJ/mol (Fig. 7)로 확산속도이므로 줄무늬선의 온도의존성을 제외한 수소확산의 활성화에너지는 33.7 kJ/mol이다. 놀랍게도 이 값은 Sawatzky[15]가 보고한 Zr-2.5Nb 합금에서의 수소확산 활성화에너지, 33.6 kJ/mol 및 Skinner[16]가 Pickering tube의 축방향에서 결정한 수소 활성화에너지 34.7 kJ/mol과 거의 동일하다. 결론적으로 고온에서 줄무늬선이 증가함에도 빠른 DHCV를 보이는 것은 항복강도의 감소로 나타나는 줄무늬선 간격의 증가로 야기되는 수소농도구배의 감소보다는 수소 확산 속도가 지배적으로 작용하기 때문이다. 아울러 DHCV의 활성화에너지를 지금까지 Puls 모델을 토대로 수소 확산의 활성화에너지 및 수소고용도의 활성화에너지의 합[13]으로 결정되는 것이 아니며, 수소 확산의 활성화에너지와 줄무늬선 간격의 활성화에너지의 합으로 결정된다는 것을 보여준다. 결론적으로 DHCV의 활성화에너지는 수소 확산의 활성화에너지와 줄무늬선 형성의 활성화에너지의 합으로 결정되며, 이것이 캔두 압력관의 DHCV 활성화에너지를 50 kJ/mol로 낮추는 것이다.

4. 결 론

Zr-2.5Nb 압력관의 DHC 파면에서 관찰된 줄무늬선 간격은 항복강도 제곱에 반비례하고 온도에 비례적으로 증가하였으며, DHCV는 항복강도의 제곱에 비례하여 증가하였으며 온도가 증가하면 증가하였다. 줄무늬선 간격과 DHCV의 상관관계는 항복강도가 높으면 줄무늬선 간격을 결정하는 소성역 크기가 작아지고 이것이 균열선단에서의 수소농도 구배를 높여 빠른 DHCV를 야기시킨다. 이러한 줄무늬선 간격과 소성역 크기 관계는 double cantilever beam 시편을 사용하여 외부 응력확대계수에 무관하게 일정한 줄무늬선 간격을 보여주는 검증시험을 통하여 확인되었다. 결론적으로, DHCV를 제어하는 핵심 인자는 수소의 확산속도 및 균열선단에서의 수소농도구배이며, 온도는 수소의 확산속도를 결정하고 항복강도는 균열선단에서의 수소농도구배를 결정한다. 따라서 DHCV의 활성화에너지는 수소의 확산 활성화에너지 및 줄무늬선 간격의 활성화에너지의 합으로 결정되었다.

후 기

본 연구는 과학기술부 원자력 중장기 사업의 중수로 압력관 기술개발 과제의 일환으로 수행된 것으로 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

(1) Parfenov, B. G., Gerasimov, V. V. and Venceliktova, G. I., 1984, "Corrosion of Zirconium and Zirconium Alloys," translated from Russian, Israel Program for Scientific Translations

(2) Cox, B., 1984, "Mechanism of Hydrogen Absorption by Zirconium alloys," AECL-8702

(3) Puls, M. P., 1975, "Hydrogen-induced Delayed Cracking: 1. Strain Energy Effects on Hydrogen Solubility," AECL-6302

(4) Oh, D. J., Ahn, S. B., Park, S. S., Ahn, C. Y.

and Kim Y. S., 2000, "The study of brittleness of fracture toughness of Zr-.2.5Nb tube by hydride," KSME 2000, Autumn Regular Conference A, pp. 93~98.

(5) Oh, J. Y., Kim, I. S. and Kim, Y. S., *J.* 1999, *Kor. Inst. Met. & Mater.* 37, 680.

(6) Dutton, R., Nuttal, K., Puls, M. P. and Simpson, L. A., 1977, *Metall. Trans.* 8A, 1553.

(7) Shek, G. K., Jovanovic, M. T., Seahra, H., Ma, Li, Y. D. and Eadie, R. L., 1996, *J. Nucl. Mater.*, 231, 221.

(8) Pugh, E. N., 1985, *Corrosion*, 41, 517.

(9) Lynch, S. P., 1989, *Metallography*, 23, 147.

(10) Kim, Y. S., Perlovich, Y., Isaenkova, M., Kim, S. S. and Cheong Y. M., 2001, *J. Nucl. Mater.*, 297, 292.

(11) Kim, Y. S. et al., 1999, KAERI Report, "Procedure document of Zr-2.5Nb tube test", KAERI/TR-1329/99, Korea Atomic Energy Research Institute

(12) Oh, J. Y., Kim, I. S. and Kim, Y. S., 2000, *J. Nucl. Sci. & Tech.*, 37, 595.

(13) Shek, G. K. and Graham, D. B., 1989, "Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium", ASTM STP 1023, 89.

(14) Kim, Y.S. et al., 2003, presented at the CNS (Canadian Nuclear Society) 2003 Annual Conference Meeting, 2003. June 8

(15) Sawatzky, A., Ladoux, G. A., Tough, R. L. and Cann, C. D., 1982, in Proc. Miami Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems (Oxford: Pergamon Press), 109

(16) Skinner, B. C. and Dutton, R. 1990, Hydrogen Effects on Material Behavior, ed. N.R. Moody and A. W. Thompson, 93