

Zr-2.5%Nb 합금에서 DHC 파면의 striation 생성

Striation Formation during Delayed Hydride Cracking in Zr-2.5%Nb

권상철, 김성수, 김영석
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

Zr-2.5%Nb 압력관 재료의 균열선단에서 수소화물의 재배열 현상과 파단면에서의 striation 생성을 조사하였다. CT 및 CB 시편에 수소를 장입하여 200°C에서 수소화물 의한 균열성장 실험을 하였다, 균열선단에 작은 판상의 수소화물이 zigzag형태로 석출하였으며, 이 작은 수소화물의 크기는 20-30 μ m으로서 파단면에서의 striation 폭과 일치하였다. Striation은 notch 방향으로 급경사를 이루고, 균열의 진행 방향으로 완만하게 경사진 ridge 형상을 하고 있었다. 이것은 재배열된 수소화물간의 불연속 부분에서 균열의 성장을 멈추어 소성변형이 일어나면서 blunting되어 나타나는 현상이다. 재배열된 수소화물의 길이는 임계크기 보다 길게 성장한 것으로부터 DHCV에 대한 새로운 해석을 시도하였다.

Abstract

These experiments were designed to characterize the reorientation of hydride at the crack tip and the formation of striation at the fracture surface of Zr-2.5% Nb pressure tube material. The growth of crack due to hydrides was investigated using CT(compact tension) and CB(cantilever beam) specimens at 200°C after charged with hydrogen. Hydride platelets were precipitated at the crack tip with zigzag shape. The length of hydride platelets was 20-30 μ m and equal to the spacing of striations. The striations showed ridge shape of steep angle to notch direction and smooth angle to crack advance direction. The shape was performed by blunting crack tip at the gap between discontinuous reoriented hydride platelets through stopping crack propagation

and plastic deformation. A new approach of DHCV analysis was tried with the experimental results of longer hydride reorientation than the size of critical hydride platelet length.

1. 서론

중수형 원자로에 사용되는 압력관은 Zr-2.5%Nb 합금으로서, 발전소 운전중 냉각재인 중수로부터 중수소를 흡수하여, 결함과 같은 응력집중부위에서 수소지연파괴(DHC)현상이 발생한다. DHC에 의한 파면에 피로균열에서와 같이 striation이 존재한다. Striation의 생성은 피로균열에서 생성되는 것과는 mechanism이 다른데, 균열선단에서 수소화물이 임계크기로 성장하면 균열이 전파되고, 다시 수소화물이 성장하면 균열이 전파되어 불연속적인 균열전파에 의한 것으로 설명하고 있다. 그러나 아직까지 균열선단의 수소화물에서 균열성장이 이루어지는 임계크기에 대하여 충분한 실험적 및 이론적 설명을 하지 못하고 있다. 따라서 본 연구에서는 striation이 Zr-2.5%Nb 합금의 방향성과 수소화물의 석출면의 방향관계를 통하여 결정학적인 요인에 의하여 생성됨을 밝히고자 하였다.

2. 실험방법

Striation의 생성을 비교 관찰하기 위하여 CT시편과 CB시편을 상용압력관으로부터 제작하였다. CT 시편은 원주방향으로 강한 집합조직을 갖고 있는 압력관을 길이방향으로 100 mm 절취하고, 폭 33mm의 1/4원으로 짜른 후, press를 사용하여 평형하게 만들었다. 이때 두께는 원래 압력관의 두께인 4mm 이었다. $w=17$ mm의 compact tension specimen을 Fig. 1(a)와 같이 ASTM E-399-83에 따라 제작하였다. Notch 방향이 압력관의 길이 방향인 것과 원주방향의 두 종류의 시편을 제작하였다. CB 시편은 Notch가 radial 방향으로 하고, Fig. 1(b)와 같이 길이가 38 mm, 폭 4 mm, 두께 3.1 mm가 되도록 하였다. 잔류응력을 제거하기 위하여 400°C에서 48시간 진공열처리 하였다. CT 시편은 수소농도가 200 ppm이 되도록 하였고 CB 시편은 60ppm이 되도록 한 것을 사용하였다. 수소장입 후, 400°C에서 25시간 10^{-5} torr의 진공하에서 균질화 처리하였다. CT시편의 피로 균열은 Instron 8562를 사용하여 생성시켰고 CB시편은 CB 전용 DHC시험기를 사용하여 반복하중에 의하여 생성시켰다. CT 시편은 creep 장비를 사용하여 일정하중을 부가하였고, CB 시편은 CB전용 DHC시험 장치를 사용하여 하중을 가했다. 균열의 생성 및 전파는 CT시편의 경우 DCPD법을, CB시편에서는 AE장치를 이용하여 확인하였다. 300°C에서 4 MPam^{1/2}의 하중을 초기에 가하였으며, 300°C에서 1시간 유지한 후, 시험온도인 200°C로 온도를 낮추었다. 매 하중조건에서 균열이 성장하면, 응력을 제거하고 300°C에서 1시간 heat-tint시켰다. 수소화물의 관찰은 각 시편의 옆면을 연마한 후, swab etching 또는 attack polishing을 통하여 광학현미경을 사용하였다. 파단면에서 striation관찰은

stereoscope와 SEM을 사용하였다.

3. 실험 결과 및 검토

3.1 수소화물의 재배열

균열선단에서 Fig. 2와 같이 수소화물이 재배열함을 알 수 있다. 통상 균열선단에서 응력의 수직방향으로 수소화물이 재배열하는 것으로 알려져 있으나, 미세하게는 균열선단에서 zigzag형으로 석출한다. Notch가 원주방향인 CT시편에서는 균열이 notch방향에서 75°로 갈라져 성장하였으며, 균열 선단에서 수소화물은 거의 계단식으로 길이가 20 μm 정도의 작은 수소화물이 불연속적으로 배열하였다. 균열선단의 수소화물은 총 길이가 100 μm 보다 길게 석출한 것으로 보인다. 일반적으로 수소화물은 균열선단에서 인장응력이 부가되면 응력구배에 의하여 주변의 수소화물 또는 수소가 확산으로 균열선단에 인장응력의 수직방향으로 재배열하여 생성되는 것으로 본다. 균열선단에 모인 수소는 임계농도 이상이 되면 수소화물로 석출하고, 수소화물이 주어진 응력조건에서 임계 크기가 되면 깨어지면서 균열이 생성되는 것으로 본다. 따라서 이러한 균열의 생성기구에 의하여 균열의 불연속적 성장을 해석하고 있다. 즉, 균열이 생성되면, 균열이 일정크기로 다시 성장하려면 균열선단에서 임계크기의 수소화물이 석출될 시간이 필요하다는 것이다[1]. 이 임계크기를 파단면에서 생성되는 striation의 폭과 동일하게 보고 수소지연균열의 속도를 계산하고자 많은 시도가 있었다. 그러나 본 실험 결과와 같이 균열선단에 수소화물이 임계크기, 보통 20-30 μm 보다 크게 재배열하고 있음을 알 수 있으며, 비슷한 실험 결과를 Mills 등과 Jovanovic등이 발표한 바가 있다[2,3]. 오히려 striation의 폭은 zigzag형태로 이어지지 않고 재배열되어 있는 작은 수소화물의 길이와 일치하고 있다. 이 작은 수소화물이 불연속적으로 zigzag 형태를 이루고 있는 것은 기 발표한 내용과 같이 수소화물의 habit plane이 $\{10\bar{1}7\}$ 면이기 때문으로 사료된다[4]. 균열선단과 접하고 있는 $\{10\bar{1}7\}$ 면은 응력축에 수직방향의 면과 일치하지 않고 약간의 각도를 가지므로, 수소화물이 habit plane을 따라 일정크기로 석출하면 더 이상 성장하지 못하고 보다 notch 방향에 가까운 habit plane을 따라 성장하는 것이 응력구배를 고려하면 타당하다. 그러나 CB 시편에서는 $\{10\bar{1}7\}$ 면이 균열의 진전 방향으로는 경사를 갖지 않고 있으므로 수소화물이 경사를 갖기 보다는 직선적으로 재배열하기가 쉽다. 하지만 실제 CB 시편에서 수소화물이 연속적이지 않고 불연속성을 보이는 것은 균열 진행방향에서 수소화물이 석출에 용이한 grain을 선택하여 석출하기 때문으로 사료된다.

3.2 Striations

DHC에 의하여 생긴 파단면을 관찰하면 Fig. 3과 같이 균열의 성장방향으로 물결무늬 모양의 striation을 보인다. 시편의 절단면 상하의 striation이 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 형상으로는 피로에 의하여 발생하는 striation과 비슷하다. 흰 선으로 구분되는 striation의

생성은 균열이 불연속적으로 진전하는 과정에서 균열이 멈추었을 때, 균열 선단에서 소성 변형이 일어나면서 blunting되어 생기는 ridge로 해석하고 있다[3].

Striation의 관찰은 stereoscope, 광학현미경 및 SEM으로 가능하지만, 시편에 따라 관찰이 어려운 경우가 있기 때문에 주의를 기울여야 할 필요가 있다. 관찰이 어려운 시편의 경우 균열의 진행방향으로 빛의 방향을 조절하거나 시편을 경사지게하면 잘 관찰 할 수 있다. 이것은 ridge가 blunting에 의하여 생성되기 때문에 균열의 진행 방향으로는 급경사면이 나타나지만 반대 방향으로서는 경사가 거의 없기 때문에 빛이 반사되지 않기 때문이다. 시편을 균열의 진전 방향과 반대 방향으로 기울여서 striation을 관찰한 효과를 Fig. 4에서 알 수 있다. 시편의 과면을 radial 방향으로 볼 때 왼쪽에서 오른쪽 방향으로 균열 진전방향이 되게하고, 시계방향으로 시편을 경사지게 하면, Fig. 4(a)에서 화살표로 표시한 striation이 Fig. 4(b)와 같게된다. 그림에서 검게 띠 모양으로 나타난 부분이 striation의 급경사 진 부분이다. 검은 띠 안에서도 균열진전방향의 경계선들이 나타나고 있다. 이것이 grain boundary인지 slip band인지는 명확하지 않다. 반대로 경사지게 할 경우 Fig. 4(c)와 같이 striation을 볼 수 없으나, 경계선의 확인은 가능하다.

CT 시편의 DHC 과면을 바로 위에서 SEM으로 관찰하면 Fig. 5와 같다. 광학현미경을 사용할 경우에는 striation이 빛의 반사로 밝게 나타나기 때문에 어느 정도 관찰이 용이하지만 SEM을 사용할 경우에는 윤곽만 나타나기 때문에 관찰이 어렵다. 따라서 SEM에서 striation을 확인하려면 균열진전 방향의 좌우로 시편을 tilting하면 확인이 용이하다.

CT 시편 중에서 notch 방향이 원주방향인 시편의 striation은 Fig. 6과 같다. Notch 방향이 압력관의 길이 방향인 CT 시편보다 striation이 잘 보였다. 균열이 응력의 수직방향이 아니기 때문에 과면의 관찰을 위하여 시편을 균열의 진전방향에서 시계방향으로 경사지게 하였기 때문에 striation이 SEM에서 명확하게 보이겠지만 광학현미경으로 관찰이 용이하였다. Fig. 6(a)에서 원으로 표시한 부분을 확대하면 Fig. 6(b)와 같다. 이것은 하중을 증가시켜서 생긴 DHC band 부분에서의 striation이 각 band에서 어떻게 형성된 것인가를 보여준다. 이 band들은 CT 시편의 옆면과 가까운 곳에서 tunnelling 효과로 인하여 시편의 내부 band보다 나중에 생성된 것이다. 즉 표면에 가까운 band일수록 나중에 생긴 band이다. 각 band에서의 striation이 서로 동일선상에 놓여 있고 연결되어 있음을 알 수 있다. 나중에 생긴 band에서 striation이 이전에 생긴 striation과 무관하게 생성된 것이 아님을 알 수 있다. 이전의 striation 생성과 관련하여 발표된 자료에 의하면, 균열이 전파되는 과정에서 먼저 생성된 수소화물에서 파단이 일어난 후 파단의 끝 부분에서 소성 변형에 의한 blunting으로 striation이 생성되고, 다시 수소화물이 재배열하여 파단이 진행된다고 할 때, 과연 이후 하중의 증가로 인하여 생성된 새로운 band에서 생성된 수소화물의 간격과 일치하면서 striation끼리 연결된다고 보기 어렵다. 수소화물이 임계 크기 이상으로 균열선단에서 성장하고 있는 Fig. 2(b)에서와 같이 이미 처음부터 수소화물이 같은 크기로 notch 전면에 재배열하지만, plain strain condition을 만족하지 않는 시편의 옆 표면 가까이의 수소화물에서 파단이 일어나지 않았다고 가정할 수도 있다. 즉 수소화물이 이어

지지 않고 zigzag로 생성되며, 균열선단에서 먼 쪽에 생성된 수소화물이 응력조건이나 수소화물의 두께가 파단이 일어날 조건을 만족시키지 않고, 앞부분의 수소화물에서 파단이 일어나며 불연속 부분에서 blunting이 되어 striation이 생성된다고 하여도 현재까지의 striation 생성에 대한 현상을 설명할 수 있다.

3.3 DHC 전파 속도

이전에 DHC의 생성기구에 관한 이론들[1, 5-8]이 모두 균열선단에서 응력구배에 의한 수소확산으로 임계크기의 수소화물이 재배열 석출하면 파단이 일어나고, 다시 수소화물에 의한 확산 및 파단이 불연속적으로 일어나는 것으로 하여 DHCV를 설명하였다. 수소화물의 임계크기는 실험결과에서 striation 간격을 구하여 사용하였으며, 수소의 확산에 의한 유입량을 계산하여 임계크기의 수소화물이 생성되는 시간과 수소화물의 임계크기에 의하여 DHCV를 계산한 것이다. 이러한 계산 결과는 실측의 DHCV와 일치하지 않는다. DHCV를 측정하면 응력집중계수에 의한 DHCV곡선은 일정 응력집중계수(K_{II}) 이상이 되면 DHCV는 급격히 증가하다가 일정하게 된다. DHCV가 급격히 증가하는 구간을 Stage I, 일정하게 되는 구간을 Stage II라고 하여, Stage I에서는 수소화물의 크기가 균열선단의 소성영역보다 크고, Stage II에서는 소성영역내에 존재하는 것으로 가정하여 해석을 시도하였으나, 계산 결과는 Stage I에서 DHCV가 실측치보다 서서히 증가하는 것으로 나타나며, Stage II에서는 오히려 DHCV가 감소하게 된다.

위와 같은 생성기구들은 무리하게 수소화물이 균열선단에서 임계크기까지만 생성 및 성장하는 것으로 해석하여, 실험에서 관찰되는 임계크기 이상의 수소화물의 석출을 고려하지 않았다. 그리고 설명이 용이하지 않은 부분을 균열선단에서 수소화물이 생성 분포를 가정하여 설명하고자 하였으나, 실험에 의하여 그러한 가정에 대한 확인을 하지 못하였다. 이러한 이론들은 응력집중계수가 크짐에 따라 실측치의 DHCV보다 작아진다는 공통점이 있다. 그렇다면 본 실험 결과의 임계크기 이상의 수소화물이 균열선단에 석출되는 현상으로부터 기존의 이론들을 보완할 수 있다고 본다. 즉 임계크기이상으로 석출된 수소화물이 충분히 파단이 일어날 조건을 만족시키지 못하여 균열선단에 아직 남아 있다면 이후 균열이 성장하기 위한 조건을 만족시키기 위한 수소의 확산 유입량(flux)은 그만큼 적어도 가능하기 때문이다. 임계크기 이상으로 성장한 수소화물에서 이후 파단이 일어나기 위한 조건을 파악하기 위하여서는 석출한 수소화물의 상태를 정확히 파악하여야 하고, 이후 파단이 일어나기 위하여 필요한 수소의 유입량을 계산할 수 있어야 한다. 이러한 가정을 충족시키기 위하여 보다 정밀한 실험이 필요하다. 현재까지의 재배열된 수소화물의 상태를 측정하는 수준에서는 어렵다고 사료되지만 기존의 DHC에 관한 model을 보완하는 것으로는 이론적으로 타당하다고 본다.

4. 결론

- 1) 균열선단에서 재배열한 작은 수소화물의 판상은 수소화물의 habit plane이 {1017}으로 notch방향과 약간의 경사각을 갖고 zigzag 형태로 석출하였다.
- 2) 재배열한 수소화물은 불연속적으로 석출하며 각각의 작은 수소화물의 길이는 20-30 μm 이지만 전체 길이는 DHC 생성을 위한 임계수소화물의 크기보다 길다.
- 3) Striation은 각 수소화물의 불연속 위치에서 생성되며, 수소화물의 파단이 일어나는 끝 부분에서 소성변형이 일어나고, 균열의 선단에서 blunting이 된다. 따라서 striation의 notch방향으로는 급경사를 이루는 반면에 이후 수소화물의 취성 파단이 일어남으로써 균열진전 방향으로는 완만한 경사를 이룬다.
- 4) DHC 모델에서 구한 DHCV와 실험결과에 의한 DHCV의 차이는 균열선단에서 재배열하는 수소화물의 길이가 임계수소화물의 길이보다 큰 것으로부터 설명이 가능하다.

후기

본 연구는 과학기술부 후원으로 수행되는 원자력중장기 연구개발사업의 일부로 수행되었음.

참고문헌

1. Dutton R., Nuttall K., Puls, M. P. and Simpson, L. A., Mechanisms of hydrogen induced delayed cracking in hydride forming materials, Metall. Trans., Vol. 8A, 1977, pp. 1553-1562.
2. J. W. Mills and F. H. Huang, Engineering Fracture Mechanics, Vol. 39, No. 2, 1991, pp. 242-257.
3. M. T. Jovanovic, G. K. Sharda, H. Seahra and R. L. Eadie, Materials Characterization, 40, 1998, pp. 15-25.
4. S. C. Kwon, Y. M. Cheong, S. S. Kim, K. N. Choo and Y. S. Kim, Trans. 15th Int. Conf. on SMiRT, Seoul Korea, Aug. 13-20, 1999, p. X-291.
5. Dutton R., Woo C. H., Nuttall K., Simpson L. A. and Puls M. P., Hydrogen in Metals, Paper 3C6, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1978.
6. L. A. Simpson and M. P. Puls, Met. Trans. A, Vol. 10A, 1979, pp. 1093-1105.
7. R. L. Eadie and R. R. Smith, Can. Met. Quart., Vol. 27, No. 3, 1988, pp. 213-223.
8. M. P. Puls, Met. Trans. A, Vol. 21A, 1990, pp. 2905-2917.

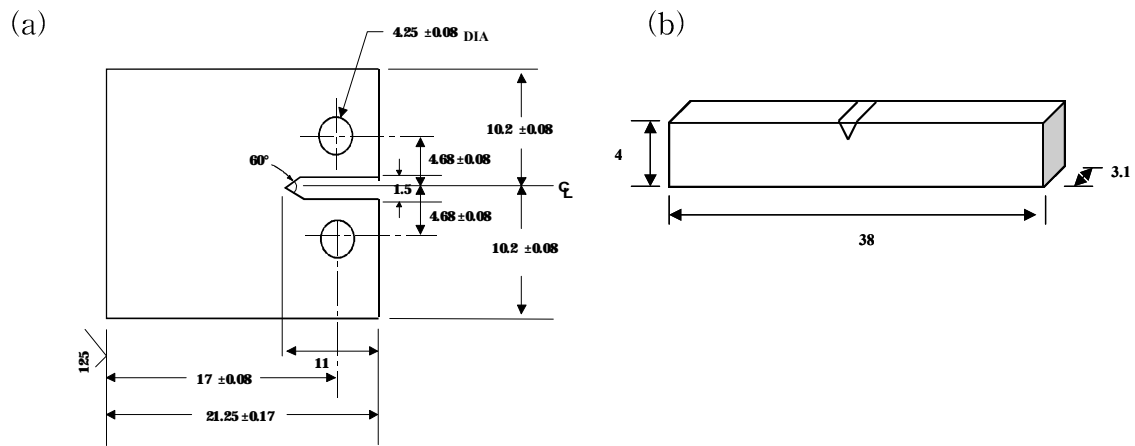


Fig. 1 Specimens: (a) CT, (b) CB

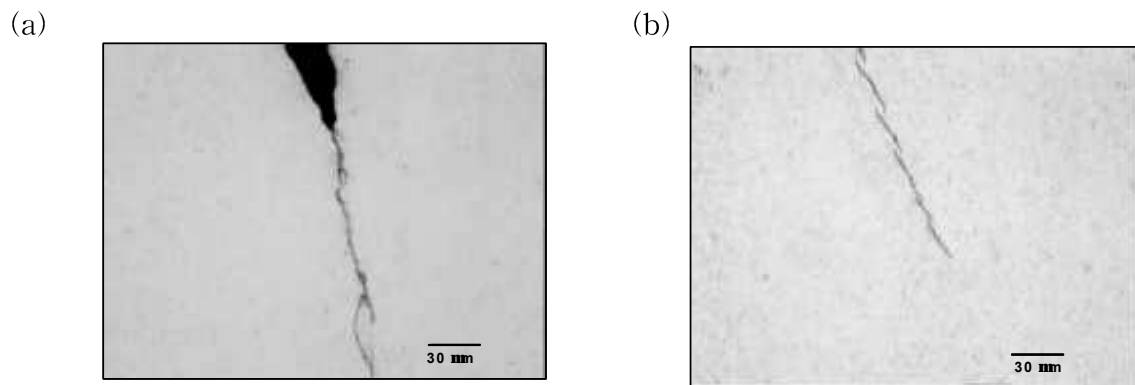


Fig. 2 Metallographic profile showing (a) delayed hydride cracking and (b) reoriented hydrides

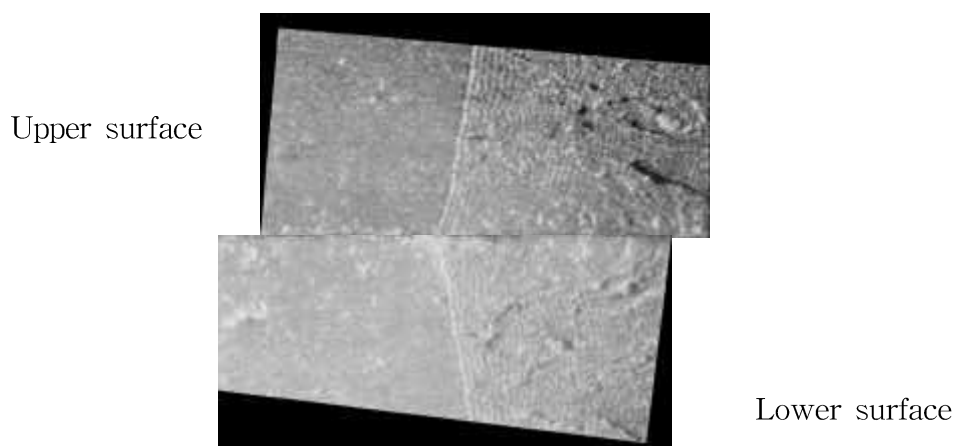


Fig. 3 Striations on the fracture surface.

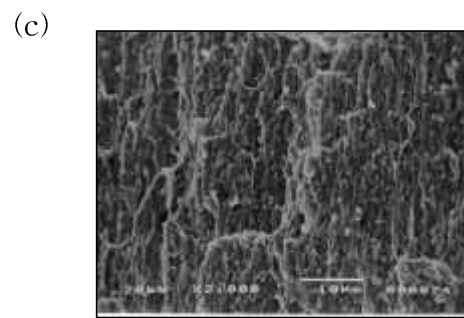
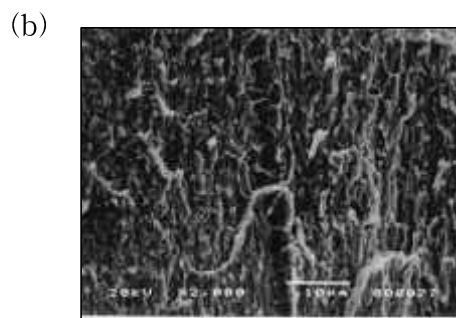
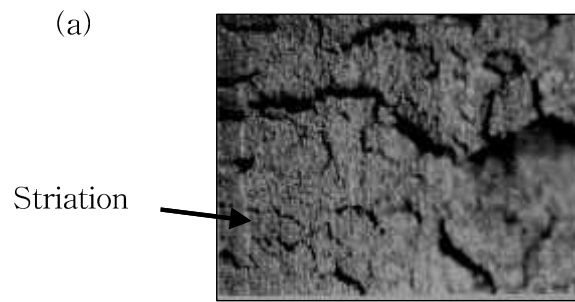


Fig. 4 Effect of tilting fractured surfaces : (a) Not tilted, (b) tilted clockwise (c) tilted counterclockwise, when cracking direction is from left to right.

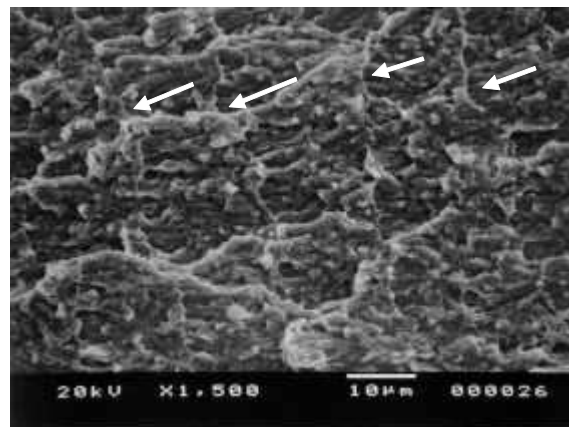
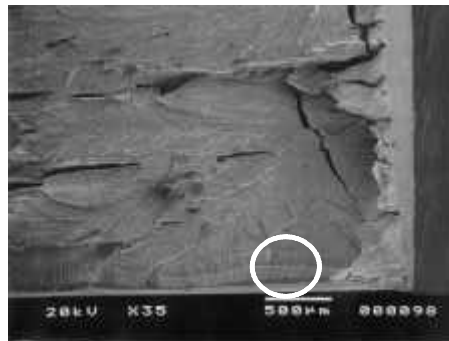
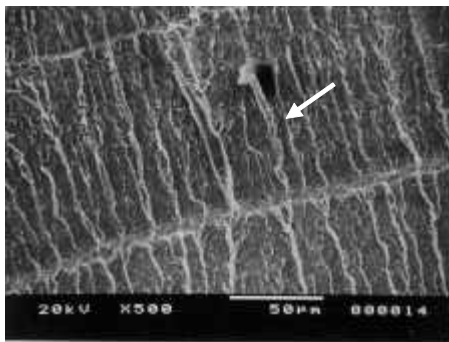


Fig. 5 SEM fractography of CT specimen, Arrow indicates striation.

(a)



(b)



(c)

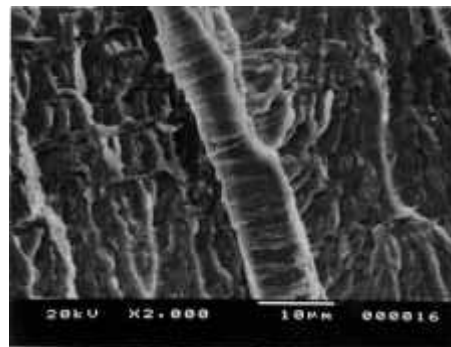


Fig. 6 Fractography of CT specimen. Notch direction is circumferential.
(a) low magnification, (b) magnified the circle area of (a),
(c) magnified arrow marked striation of (b).