

## Zr-2.5Nb 압력관에서 수소화물의 석출거동

### Precipitation Pattern of Hydrides in Zr-2.5Nb Pressure Tubes

김영석, 박순삼, 김선식, 서용찬, 김성수  
한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150 번지

#### 요약

본 연구의 목적은 Zr-2.5Nb 압력관에서 수소화물의 석출패턴을 규명하는 것이다. Zr-2.5Nb 압력관은 780 °C 에서 압출, ~25%의 냉간가공 및 400 °C, 24 시간 열처리하여 제조된 것이며, 수소화물 관찰을 위하여 60 또는 450 ppmH의 수소를 장입시켰다. 거시적인 수소화물 거동은 광학현미경 및 주사전자 현미경을 이용하여 관찰하였으며, 미세한 수소화물의 석출패턴은 투과전자현미경으로 조사하였다. 압력관의 단면에 따라 수소화물의 석출패턴은 다르게 나타났다. 길이방향 단면에서는 거시적으로 볼 때 길이방향으로 길에 석출되어있는 모든 수소화물은 미시적으로는 반경방향으로 서있는 미세한 침상의 수소화물의 층으로 구성되어있으며, 길이방향에 평행하게 누워있는  $\alpha$ -Zr 결정립을 교차하면서 반경방향으로 성장하는 수소화물은 전혀 관찰되지 않았다. 그러나 원주방향 단면에서는 원주방향으로 비교적 길게 성장한 수소화물과  $\alpha$ -Zr 결정립을 반경방향으로 교차하면서 성장한 수소화물이 모두 나타났다. Zr-2.5Nb 압력관의 각 단면에서 X-ray로 측정된 잔류응력 결과를 토대로, 압력관의 단면에 따라 다르게 나타나는 수소화물의 석출거동을 토의하였다.

#### ABSTRACT

The objective of this study is to investigate the precipitation pattern of hydrides in Zr-2.5Nb pressure tubes. Hydrogen of 60 or 450 ppm H was charged electrolytically to a Zr-2.5Nb pressure tube made by extrusion at 780 °C, cold drawing of ~25% and stress relief at 400 °C for 24 h. The hydrides precipitated on the transverse normal section (TS) and longitudinal normal section (LS) planes of the Zr-2.5Nb tube were subjected to detailed examination macroscopically by an optical microscope and a scanning electron microscope and microscopically by a transmission electron microscope. The precipitation pattern of hydrides was different on each section plane; microscopically, the hydrides precipitated mostly in the longitudinal direction on the TS plane, but TEM examination of the hydrides revealed that these long hydrides consisted of arrays of small stacked hydrides growing only along the long axis of a  $\alpha$ -Zr grain. On the LS plane of the Zr-2.5Nb tube, two kinds of precipitates were observed: one grew along the circumferential direction in the  $\alpha$ -Zr grain and the other grew across several  $\alpha$ -Zr grains in the radial direction. The residual stress distribution of the hydrided Zr-2.5Nb tube was determined by an X-ray analysis on the TS and LS planes. The precipitation pattern of hydrides was discussed in association with the distribution of residual stress on the section planes of the Zr-2.5Nb tube.

#### 1. 서론

가압 중수로 압력관 재료인 Zr-2.5Nb 합금은 가동 중 수소를 흡수하여 석출되는 수소화물로 인하여 파괴인성이 저하되는 일종의 수소 취성과 더불어 크랙과 같은 응력집중 부위에 수소화물이 선택적 석출로 인하여 빠른 크랙의 성장으로 손상되는 사례 (delayed hydride cracking)가 많이 보고된 바 있다 [1]. 따라서 DHC 현상을 이해하고 DHC 저항성을 증대시키고자 많은 연구가 추진되어 왔으며, 최근 김[2, 3] 등은 Zr-2.5Nb 압력관의 DHC 저항성은, 크랙면에서의 수소화물의 상주면 (habit plane)에 의존한다는 것을 처음으로 밝히고, 집합도 (texture) 조절을 통하여 DHC 저항성을 향상시킬

수 있다는 것을 제시하였다. 그러나 수소화물 석출로 인한 Zr-2.5Nb 압력관의 수소취성을 완전히 규명하기 위해서 근본적으로 규명되어야 할 것은 수소화물의 석출 거동이다. 지르코늄합금에서 수소화물의 석출이 {10-17} 상주면에서 우선적으로 일어난다고 하면, 그림 1 과 같이 원주방향의 집합도를 갖는 Zr-2.5Nb 압력관에서 수소화물은 반경방향으로 서있도록 석출되어있어야 하지만 실제의 수소화물의 석출패턴은 그림 2 에 나타난 바와 같이 거시적으로 보면 반경방향의 수소화물은 그리 많지 않고 대부분은 원주방향 또는 길이방향으로 누워있도록 수소화물이 석출된다. 이것은 수소화물 상주면 관점에서는 이해가 안되는 것으로 그림 2 에 나타난 수소화물의 석출방위를 Coleman 은 “natural orientation”의 정의하였으나[4] 이것이 무엇인지 분명하게 제시하지 못하고 있다. Perovic 등은 이러한 것에 관심을 갖고 지르코늄 합금의 압력관에서 수소화물의 석출패턴을 조사한 결과, 길이방향으로 길게 성장한 수소화물은 작은 수소화물 들이 평행하게 나열되어 나타난다고 보고하면서 수소화물의 우선적 석출 장소인  $\alpha$ -Zr 상과  $\beta$ -Zr 상의 상경계의 조건에 따라 수소화물의 생성 및 성장 패턴이 결정된다고 달라진다고 주장하였다 [5]. 그러나 이들은 Zr-2.5Nb 압력관의 LS 단면에서 관찰되는 수소화물의 석출패턴에 대하여만 토의하였으며, 단면에서 다르게 나타나는 수소화물의 석출패턴에 대한 설명을 하지 못하므로서 일관성있는 수소화물의 패턴을 명확히 규명하지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서 캔두 Zr-2.5Nb 압력관에서 수소화물 석출 거동을 원주방향 수직 단면 및 길이방향 수직 단면에서 TEM, SEM 및 광학현미경으로 조사하였으며,  $\alpha/\beta$  상의 경계 조건에 따른 석출거동을 조사하고자 압력관을 530 °C, 15h 열처리 한 것과 열처리 하지 않은 상태에서 수소화물의 석출 거동을 조사하였다. 아울러, 수소화물의 성장 거동을 보다 명확히 관찰하고자, 수소화물 blister 시편에서 시편을 채취하여 TEM 으로 수소화물의 성장 거동도 조사하였다. 아울러 수소화물이 석출과 잔류응력과의 관계를 조사하고자, X-ray 를 사용하여 각 단면에서 잔류응력을 결정하였다.

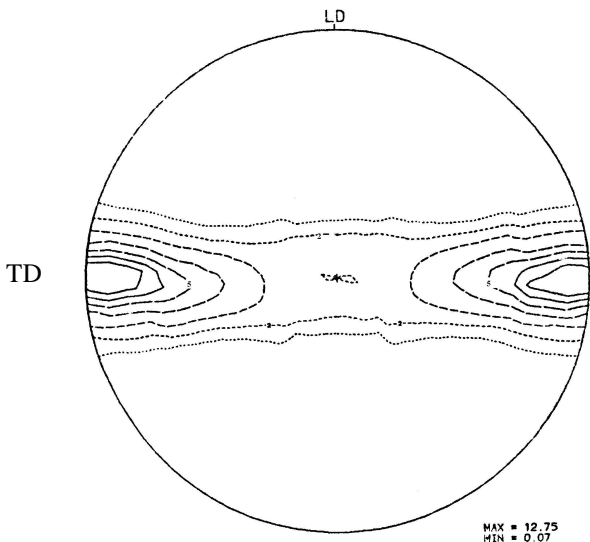


Fig. 1. Texture of (0001) pole of a Zr-2.5Nb Tube

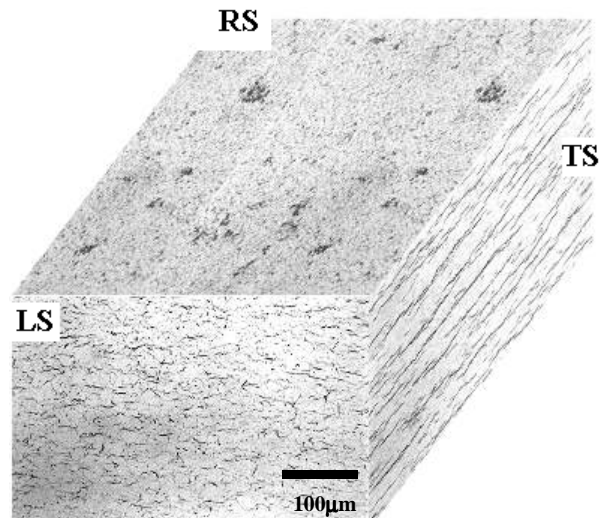


Fig. 2. Hydride distribution on the three section planes of

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 재료는 캔두 Zr-2.5Nb 압력관이며, 780 °C 에서 압출하고 20-25%의 냉간가공 후 400 °C 에서 24 시간 응력제거 열처리를 한 것이다. 황산용액에 압력관 시편을 담그고 전기분해 방식으로 하여 시편 표면에 일정 두께 이상의 수소화물 층을 형성시킨 후, 수소량에 따라 결정되는 균질화 처리 온도에서 소둔시켜 수소를 시편에 장입시킨다. 균질화처리 온도는 310 °C 에서 31 h 또는 530 °C, 15 h 로 변화시켰다. 보다 자세한 수소장입절차는 [6]에 기술되어있다.

Zr-2.5Nb 압력관의 각 단면에서 수소장입에 따른 잔류응력 및 격자변형에 미치는 영향을 평가하고자 각 단면에서 {12-33}면의 면간거리 및 회절선의 반가폭을 측정하였다. {12-33}면을 선택한 이유는 각 단면에서 보아서 가장 균일한 분포를 보이기 때문이다 [7]. 보다 자세한 측정 절차

는 [7]에 기술되어있다. 아울러 잔류응력은 면간거리로부터 계산되는 {12-33}면의 격자변형을  $\sin^2\psi$ 의 함수로 나타내어 그 기울기로부터 결정하였다:

$$\varepsilon = [(1+\nu)\sigma_\varphi \sin^2\psi - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{22})]/E,$$

여기서,  $\sigma_\varphi$  = 잔류응력,  $\varepsilon=(d_{\varphi\psi}-d_0)/d_0$ ,  $d_0=d$  ( $\psi=0$ ),  $\nu$ =Poisson ratio=0.3 그리고 {12-33}면의 탄성계수,  $E=84.2$  GPa [8].

### 3. 결과

#### 3.1. 수소화물의 석출 거동

그림 3, 4는 그림 1에 나타낸 각 단면에서의 수소화물 석출 패턴을 SEM으로 관찰한 사진이다. 그림에서 흰 선으로 나타나는 것은  $\beta$ -Zr 상으로 각 단면에서의  $\alpha$ -Zr 결정 입자의 모양을 전체적으로 잘 보여준다. TS 면에서는 관의 길이 방향으로 길게 성장한  $\alpha$ -Zr 결정 입자가 잘 나타나지만, LS 단면에서는  $\alpha/\beta$  상 경계가 훨씬 무질서하게 분포된 것처럼 나타났다. 아울러, 수소화물의 석출 패턴도 TS 면에서는  $\alpha$ -Zr 입자 내에서 압력관의 길이 방향으로 길게 성장한 수소화물을 볼 수 있다. 한편, 그림 3b에서는 일부의 작은 수소화물이 일정한 방향을 갖으면서 성장하는 일종의 stacked hydride와 같은 것을 볼 수 있다. 이러한 모양의 수소화물은 Perovic [5]이 관찰한 바와 같은  $\alpha$ -Zr 입자 내에 일정 각도를 이루면서 조그만 수소화물이 쌓여져 성장하는 것과 어느 정도 유사하다.

LS 단면에서는  $\alpha$ -Zr 입자의 장축인 원주방향으로 석출한 수소화물 (그림 4a) 뿐만 아니라  $\alpha$ -Zr 결정립자를 가로 질러 마치 압력관의 반경방향으로 성장한 수소화물이 관찰된다 (그림 4b). 여기서 주목할 것은 수소화물은 항상  $\alpha$ -Zr 결정립 기지상에 석출하였으며, Perovic [9]이 보고한 바와 것과는 달리  $\beta$ -Zr 상 입자에서 생성되는 수소화물 석출은 관찰되지 않았다.

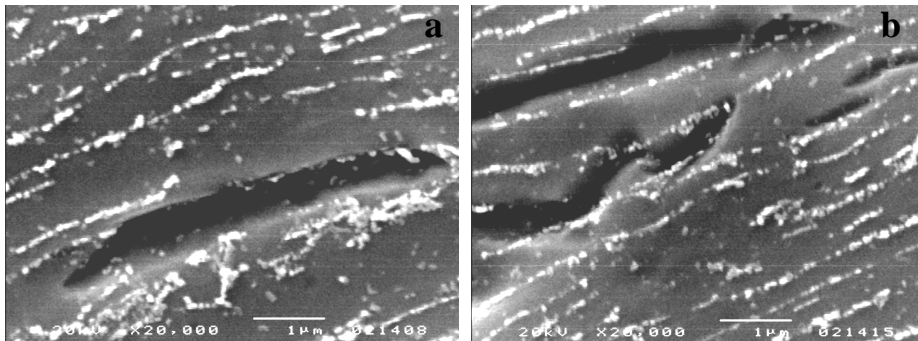


그림 3. SEM photographs of hydrides on the TS plane of a CANDU Zr-2.5Nb tube

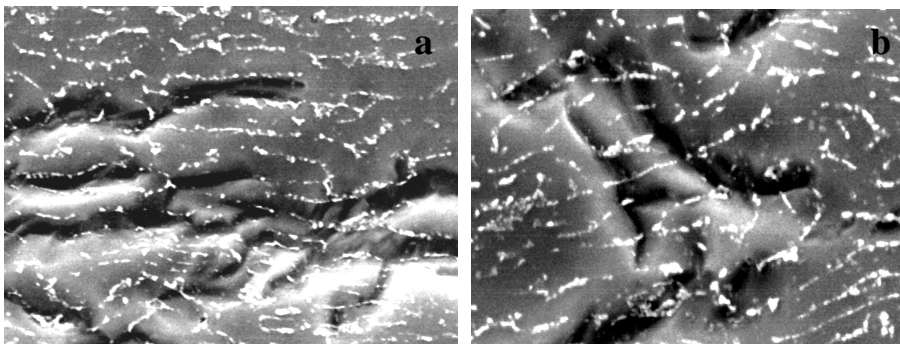


Fig. 4. SEM photographs of hydrides on the LS plane of a CANDU Zr-2.5Nb tube.

그림 5 는 TN 면에 석출된 수소화물을 TEM 으로 확대한 사진을 보여준다. 수소화물은 SEM 사진에서 보여준 바와 같이  $\alpha$ -Zr 입자 내에 석출된다는 것을 확인해준다.  $\alpha$ -Zr 입자 내에 석출된 수소화물 사진을 bright field 및 dark field 로 조사하면, 그림 6 에 나타낸 바와 같이 수소화물은 미세한 수소화물이 stack 되어있다는 것을 보여준다. 아울러, stack 수소화물의 인접한  $\alpha$ -Zr 입자 내에는 전위가 stack 수소화물과 거의 평행하게 배열되어있다. 이러한 평행하게 전위 stack 은 미세한 수소화물이 석출되면서 야기되는 격자변형 때문으로 사료된다. 이러한 수소화물의 stack 은 TN 단면에  $\alpha$ -Zr 입자 내에 길게 성장한 모든 수소화물에서 나타났다. 따라서 길고로 보기에 수소화물은 길이 방향으로 길게 성장한 것으로 보여, 수소화물의 결보기 상주면은 [0001] 방향에 거의 평행한 면인 것으로 보인다. 그러나 실제 stack 된 미세한 수소화물은 압력관의 반경방향으로 누워있으며 (그림 6), 상주면은 (0001)면에 평행하다는 것을 보여준다.

그림 7 은 LS 면에서 관찰되는 수소화물을 보여준다.  $\alpha$ -Zr 입자를 가로질러서 즉 압력관의 반경방향으로 성장하는 수소화물이 많이 보인다. TS 면에서의 수소화물 생성은 LN 면에서의 수소화물과 같이  $\alpha/\beta$  상 경계에서 시작하지만  $\alpha$ -Zr 입자 내로 가로 질러서 성장하는 것이 매우 다른 점이다. 그러나 수소화물의 성장은 한 입자의 위 아래의 상 경계면에서 무작위로 시작하여 그 입자의 기지상으로 일어났다 (그림 8a). 아울러, TS 면에서도  $\alpha$ -Zr 입자 내에 stack 된 수소화물이 일정한 규칙을 갖고 일어났다 (그림 8b). 즉 일정한 방위를 갖고 수소화물은 평행하게 석출하였으며, 일부 수소화물은 인접하여 생성되었으며, 그 인접한 수소화물 간의 방위각은 150 도이었다. 이것은 인접한 {1017}면의 각도가 150 도인 점을 고려할 때 [10], 수소화물의 석출면은 {1017}면이라는 것을 시사한다.

그림 5-8 의 결과는 수소화물의 석출패턴은 Zr-2.5Nb 압력관의 단면에 따라 완전히 다르게 일어나지만 각 단면에서의 관찰되는 수소화물을 종합하면, 수소화물은 미세한 수소화물이 stack 되면서 압력관의 길이방향으로  $\alpha$ -Zr 입자 내에서 성장한다. 따라서 이러한 수소화물의 석출 패턴으로 압력관의 TS 단면에서는 수소화물은 stack 된 hydride 로 보이겠지만, LS 단면에서는 그림 8 에 나타낸 바와 같이 길이방향으로  $\alpha$ -Zr 입자를 가로질러 성장한 작은 수소화물이 잘 보일 것이다. 이처럼 수소화물의 다양한 석출패턴은, Perovic [5]이 주장한 것과 같이  $\alpha/\beta$  상 경계면의 성질의 차이로 나타나는 것이 아니라, 미세한 수소화물의 stack 으로 성장하는 고유의 성질 때문에 압력관의 단면에서 나타나는 수소화물의 형상이 다르게 나타나기 때문에 일어나는 것이다. 문제는 이처럼 stack 된 수소화물이 나타나게 원인이 분명하지 않다. 이에 대한 설명으로, 수소화물 석출에 따른 압력관 내부의 잔류응력의 최소화를 제시하였다. 수소화물의 부피는 지르코늄 기지상보다 크기에 수소화물의 석출은 Zr-2.5Nb 압력관 내에서 잔류 인장 또는 압축 응력을 유발시키므로, 이러한 수소화물 석출로 인한 잔류응력이 석출패턴에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 그림 9 는 수소화물 석출 전과 후에 X-ray 로 측정된 세 단면에서의 잔류응력의 변화를 보여준다. 예상한 바대로, LS 면에는 수소화물 석출로 인하여 인장응력이 유발되었으며, 반면 TS 면에는 그 반대로 잔류 압축응력이 발생하였다. 다시말해, 수소화물 석출은 LS 면에서는 인장응력을, TS 단면에서는 압축응력을 발생시킨다는 것이다. 이것은 LS 면의 인장응력이 가장 최소화되도록 수소화물 석출이 일어날 것이며, 이것은 바로 가장 격자 변형이 제일 적은 상주면인 {10-17}면에 우선적으로 수소화물이 석출케하며 아울러 인장방향에 수직하게 수소화물을 석출시킨다. 이것은 바로 LS 면에서 그림 8 에 나타낸 바와 같이  $\alpha$ -Zr 입자를 가로 질러 석출하는 즉 상주면을 따라 즉 압력관의 반경방향으로 우선적으로 석출된 수소화물을 설명할 수 있다. 이에 반하여 TS 면은 그림 9 에 나타낸 바와 같이 수소화물 석출은 TS 면의 압축응력을 유발시키므로, 압축응력이 가장 최소화되도록 즉 압축방향에 일치하도록 수소화물이 반경방향으로 stack 되는 것이다. 결론적으로 수소화물의 석출패턴은 수소화물 석출로 인하여 야기되는 Zr-2.5Nb 압력관 내의 잔류응력이 최소화되도록 결정되며, 격자변형이 가장 적은 상주면인 {10-17}에 우선적으로 석출하고 동시에 압력관 내부의 각 단면에서의 잔류응력을 최소화하도록 stack 된 수소화물이 생성 및 성장되는 것이다.

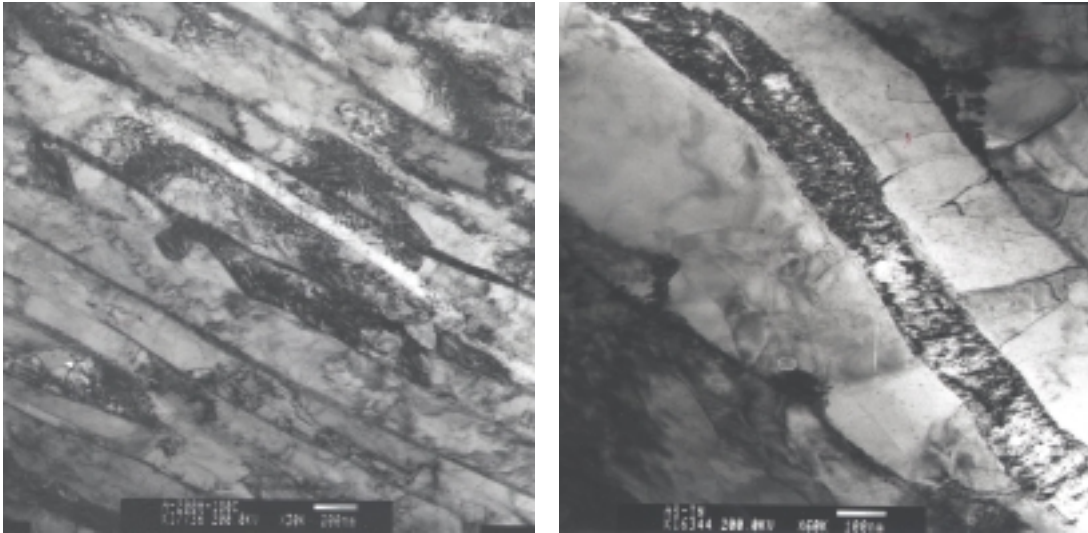


Fig. 5. Hydrides precipitated along the  $\alpha$ -Zr grain elongated in the longitudinal direction on the TN plane

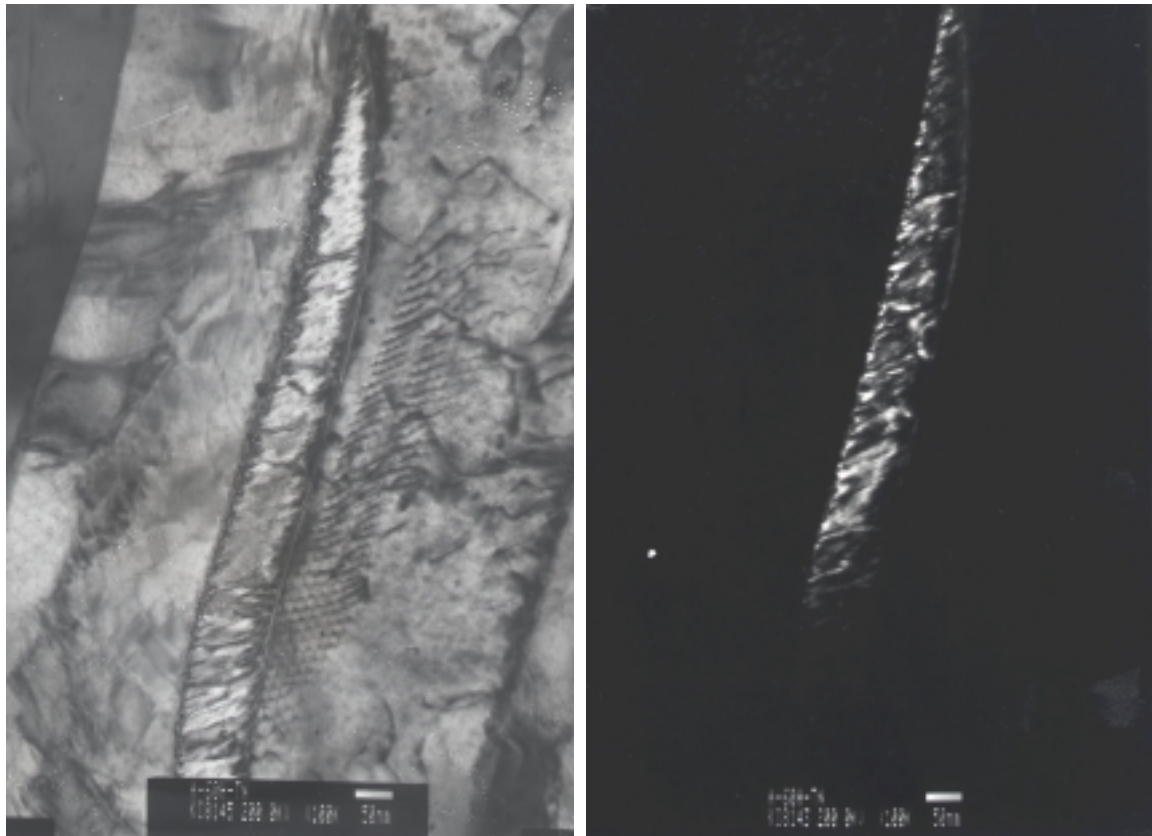


그림 6. Stacked hydrides observed on the TS plane of Zr-2.5Nb tube in a bright (a) and dark field (b).

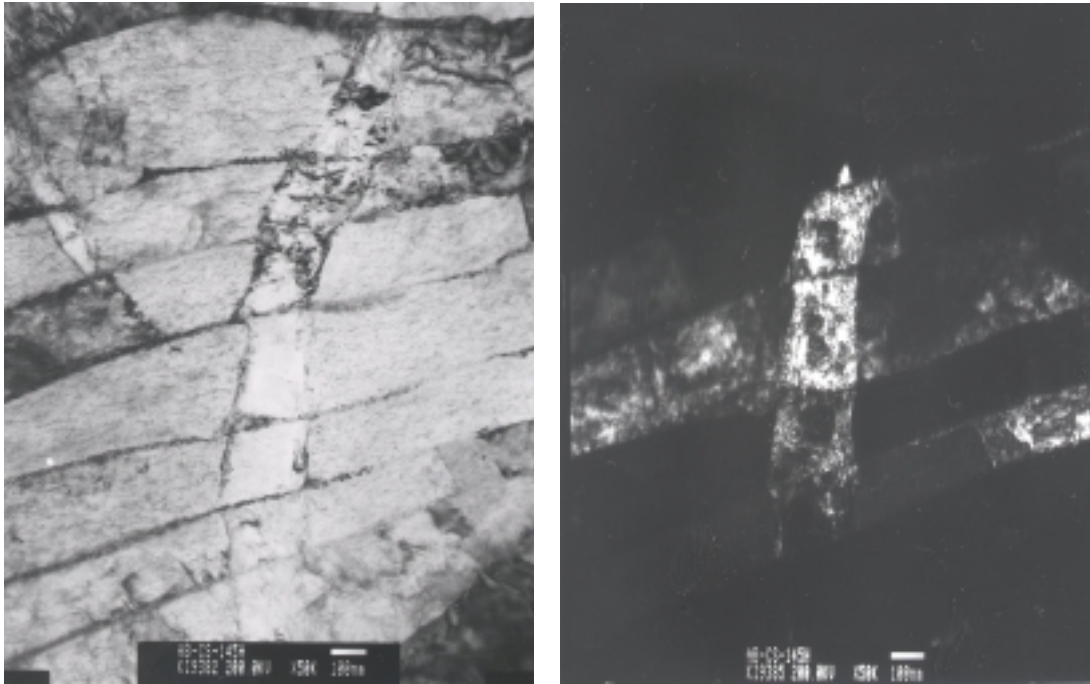


Fig. 7. Hydrides grown across  $\alpha$ -Zr grains in a bright (a) and dark fields (b) on the LS plane of the Zr-2.5Nb tube

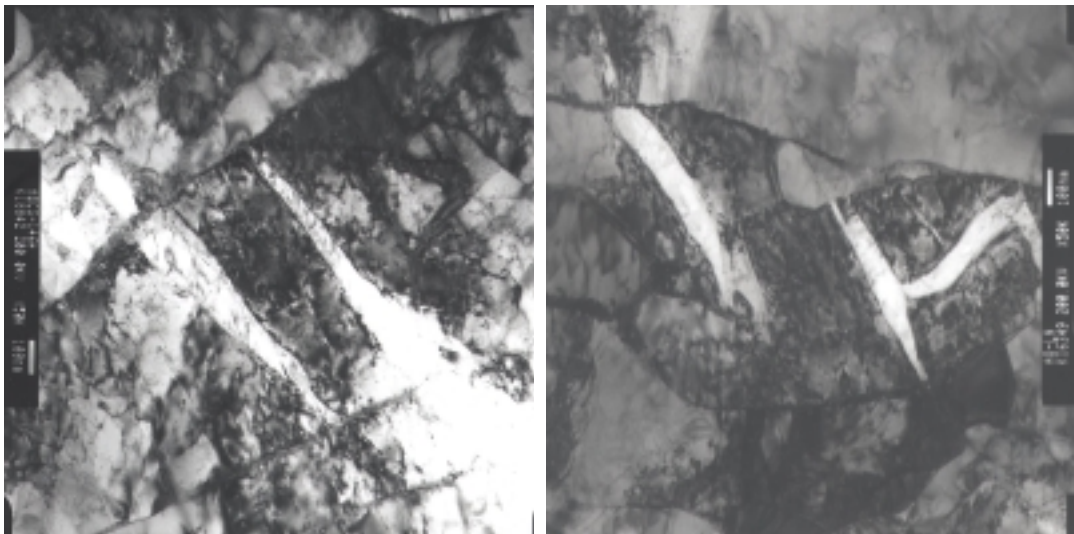


Fig. 8. Growth of hydrides from the phase boundary into the  $\alpha$ -Zr grains (a) and the stacked hydrides in a  $\alpha$ -Zr grain on the LS plane of the Zr-2.5Nb tube.

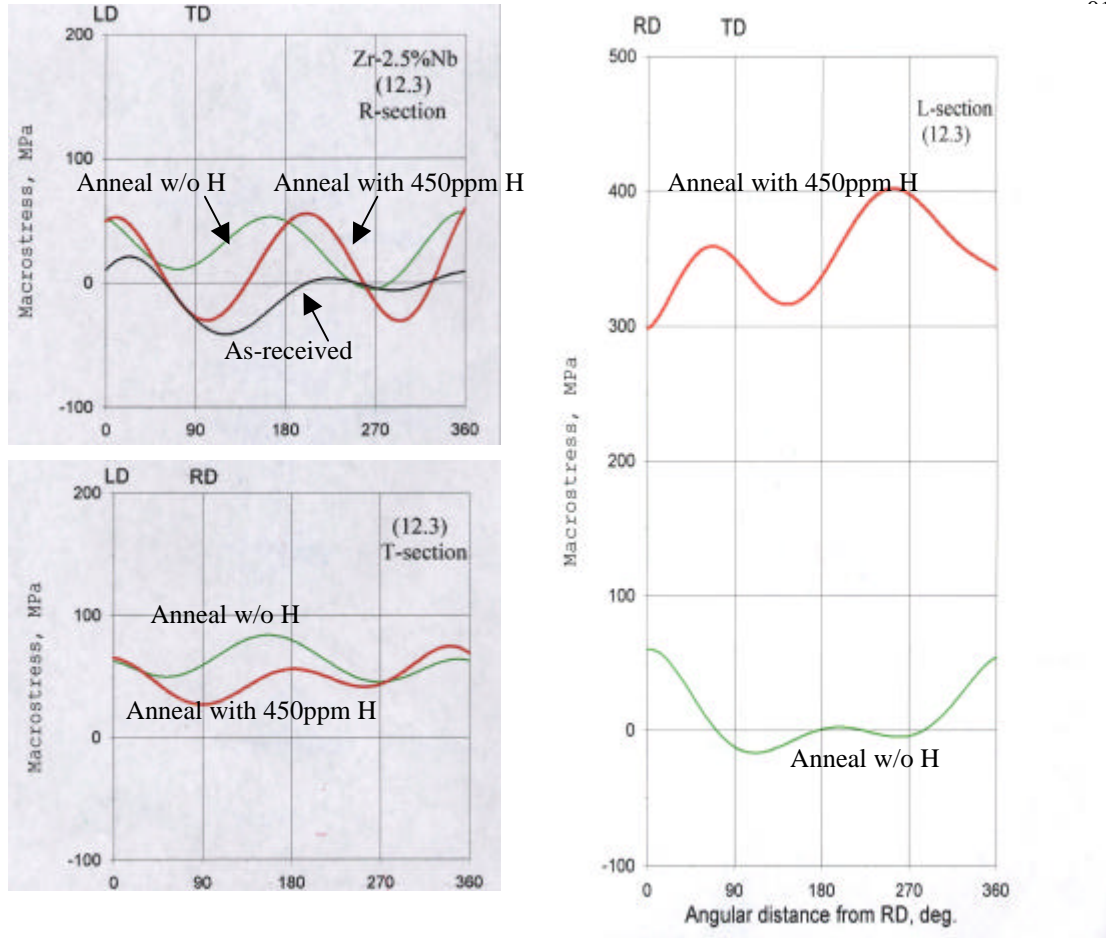


Fig. 9. Residual stresses on the three section planes of a Zr-2.5Nb tube with and without charging of hydrogen with 450 ppm H after homogenization treatment at 530 °C for 15h (note that the As-received represents the initial stress distribution of Tube A before homogenization treatment).

5.

Zr-2.5Nb

c-

TEM

LS  
αβ

Zr-2.5Nb

TS

stack

α-Zr  
α-Zr

TS

가 , LS

가

stack

가

6.

- (1) Kim, Young Suk, 1997, KAERI Report, KAERI/RR-1766/96, Korea Atomic Energy Research Institute, p. 365
- (2) Kim, Y. S., Kwon S. C., Kim, S. S., Cheong Y. M., Choo, K. N., 1999, Proc. Korea Nuclear Society Meeting, Spring.

- (3) Young Suk Kim, Sang Chul Kwon and Sung Soo Kim, 2000, J. Nucl. Mater., Vol. 280, p. 304.
- (4) C. E. Coleman, 1982, Zirconium in the Nuclear Industry, : 5<sup>th</sup> Conference, ASTM STP 754, p. 393.
- (5) V. Perovic, G.C. Weatherly and C.J. Simpson, 1983, Acta metal., Vol. 31, p. 1381.
- (6) Young Suk Kim, 1999, KAERI Report, KAERI/TR-1329/99, Korea Atomic Energy Research Institute.
- (7) Y.S. Kim, Y.M. Cheong, S.S. Kim and K.S. Im, 2000, J. Korean Inst. Metals and Materials, Vol. 39, p. 150.
- (8) D.L. Douglass, 1971, The Physical Metallurgy of Zirconium, International Atomic Review, IAEA, Vienna, ch.3
- (9) V. Perovic and G.C. Weatherly, 1984, J. Nucl. Mater., Vol. 126, p. 160.
- (10) Young Suk Kim, Sang Chul Kwon, Sung Soo Kim, 2000, J. Nucl. Mater. Vol. 280, p. 304.