

지르코늄합금의 Delayed Hydride Cracking 관련 미해결 현상의 이해

Understanding of Unresolved Issues related to Delayed Hydride Cracking of Zirconium Alloys

김영석, 김성수, 임영우, 정용무, 권상철
한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150 번지

요약

지르코늄합금의 delayed hydride cracking 현상을 일으키는 구동력은 크랙선단과 크랙선단에서 멀리 떨어진 지점에서의 응력구배로 알려져 있으나, 응력집중세기에 무관하게 일정한 DHC 속도, heat-up 및 cool-down 방식에 따른 DHC 속도의 차이가 나타나는 현상을 아직도 이해되지 못하고 있다. 이를 이해하고자, 본 연구에서는 310 °C 에서 시험온도 도달하도록 냉각시킬 때, 과냉각의 정도를 0 - 40 °C 에 변화시킨 후 이것이 Zr-2.5Nb 합금에서의 DHC 속도에 미치는 영향을 조사하였다. 아울러, 수소량에 따른 Zr-2.5Nb 합금의 DHC 속도를 조사하였다. Zr-2.5Nb 압력관의 DHC 속도는, 310 °C 에서 250 °C 로 냉각시킬 때 250 °C 에서의 과냉각 온도 크기에 따라 감소하였으며, 이것을 크랙선단과 크랙선단 아닌 지점에서의 TSSP_T-TSSD_{250°C}의 함수로 나타낸 결과, DHC 속도는 수소농도 차이에 지수함수적으로 증가한다는 것을 실험을 통하여 처음으로 보여주었다. Cool-down 방식으로 측정된 200 °C 에서의 DHC 속도는 heat-up 방식으로 측정된 DHC 속도에 비하여 크게 나타났으며, 이러한 차이도 크랙선단과 크랙선단에서 멀리 떨어진 지점에서의 수소농도의 차를 토대로 만족스럽게 설명하였다. 결론적으로, 지르코늄합금의 DHC 현상을 지배하는 주 구동력은 수소 고용도 이력현상으로 나타나는 크랙선단과 크랙선단에서 멀리 떨어진 지점에서의 수소농도의 차이였다.

ABSTRACT

Though a major driving force to cause delayed hydride cracking (DHC) of zirconium alloys is recognized as a stress gradient at between the crack tip and the bulk area away from the crack tip, it is yet to understand why the DHC velocity is constant independent of applied stress intensity factor or why the DHC velocity differs much with the heat-up method or the cool-down method. To understand these unresolved issues related to DHC of zirconium alloys, this study investigated a dependence of the DHC velocity of Zr-2.5Nb on the degree of under-cooling during an approach to 250 °C by cooling from 310 °C. Further, the effect of the hydrogen content on the DHC velocity of Zr-2.5Nb was systematically examined. The DHC velocity of Zr-2.5Nb alloy increased with increasing degree of the under-cooling. By outlining the DHC velocity with a difference of the hydrogen concentration in zirconium at the crack tip and away from the crack tip, the DHC velocity was found to exponentially increase with TSSP_T-TSSD_{250°C}. Supportive evidence was provided in which the DHC velocity increases linearly with the hydrogen concentration into zirconium. The DHC velocity at 200 °C was 6 to 8 times faster when the test temperature was approached by a cool-down method than when the test temperature was approached by a heating-up method. This difference in the DHC velocity with the cool-down or the heat-up was discussed on a difference in the hydrogen concentration between at the crack tip and away from the crack tip. Thus, we reached the conclusion that a major driving force of DHC in zirconium alloys is a difference of the hydrogen concentration between at the crack tip and away from the crack tip due to a hysteresis in the terminal solid solubility of hydrogen.

1. 서론

가압 중수로 Zr-2.5Nb 압력관은 가동 중 수소를 흡수하여 일종의 수소취성 즉 delayed hydride cracking (DHC)에 매우 민감하여, 이로 인한 많은 압력관의 손상 사례를 보이고 있다 [1]. 따라서 DHC 저항성을 향상시키고자 집중적인 연구가 70년대 이후로 지금까지 수행되어왔다. 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 지르코늄 합금의 DHC 현상과 관련하여 이해되지 못하고 있는 것이 여전히 많다. 예를 들면, DHC 현상의 주요 구동력은 인장응력이 작용 하에 크랙 선단과 거기서 멀리 떨어진 지점에서의 응력구배라고 주장하면서도 [4, 5], 작용하는 인장응력의 크기에는 무관하게 왜 일정한 DHC 전파속도를 보이는지, 그리고 시험온도에 도달하는 방식 즉 heat-up 또는 cool-down 방식에 따라 DHC 전파속도가 크게 달라지는 현상 등이 명확하게 이해하지 못하고 있다. 따라서, 무수한 이론적 모델링으로 DHC 현상을 설명하려고 시도하였지만 [4-8], DHC 현상 이해가 크게 부족하기에 어떠한 모델도 만족스럽게 DHC 현상을 설명할 수 없었다.

지금까지 간과하였던 중요한 현상은 지르코늄합금의 수소고용도가 heat-up 또는 cool-down 방식에 따라 달라진다는 것이다 [9]. 이러한 수소 고용도의 이력현상(hysteresis)은 cool-down 시 지르코늄 기지상 내의 수소의 고용도를 크게하여, 지르코늄 합금 내의 수소농도는 소위 Terminal Solid Solubility for Precipitation (TSSP)에 해당하는 과포화된 수소 농도에 달한다. 이때, 인장응력 하에서의 크랙선단 부위에서는 과포화된 수소농도가 쉽게 평형농도에 해당하는 수소농도 (Terminal solid solubility for dissolution)로 바뀌면서 수소화물이 석출된다. 따라서 DHC 속도를 지배하는 주요 인자는 크랙선단과 아닌 지점에서의 수소농도이며, 따라서 고용된 수소농도의 절대량에 따라 DHC 속도는 달라질 것으로 사료된다. 이러한 가설을 실험적으로 검증하기 위하여, 본 연구에서는 310 °C 에서 시험온도 도달하도록 냉각시킬 때, 과냉각의 정도를 0 - 40 °C 에 변화시킨 후 이것이 Zr-2.5Nb 합금에서의 DHC 속도에 미치는 영향을 조사하였다. 아울러, 수소량에 따른 Zr-2.5Nb 합금의 DHC 속도를 조사하였다.

2. 실험방법

DHC 시험은 그림 1 에 나타낸 바와 같이 60 ppm 의 수소를 첨가시킨 compact tension (CT)시편을 사용하여 250 °C 에서 수행되었으며, 자세한 절차는 KAERI 절차서 [10]에 나타났다. 시험온도인 250 °C 에 도달하기 앞서 310 °C 에서 1 시간 유지시켜 수소가 완전 고용되도록 한 후, 시험온도보다 더 낮은 온도로 낮추었다가 다시 시험온도에 도달하였다. 즉, under cooling 정도를 그림 2 에 나타낸 바와 같이 0-40°C 로 변화시킨 후 DHC 속도를 측정하였다. 아울러, 수소량에 따른 변화를 조사하기 위하여, 수소의 농도를 12-45 ppm 정도로 변화시켜 182 °에서 DHC 시험을 수행하였다.

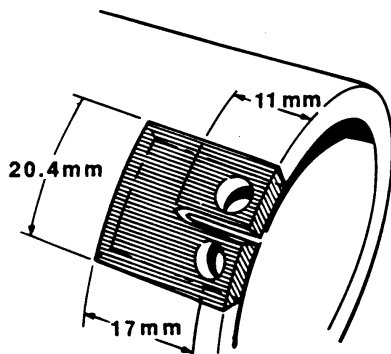


Fig. 1. Schematic illustration of curved compact tension (CCT) specimens.

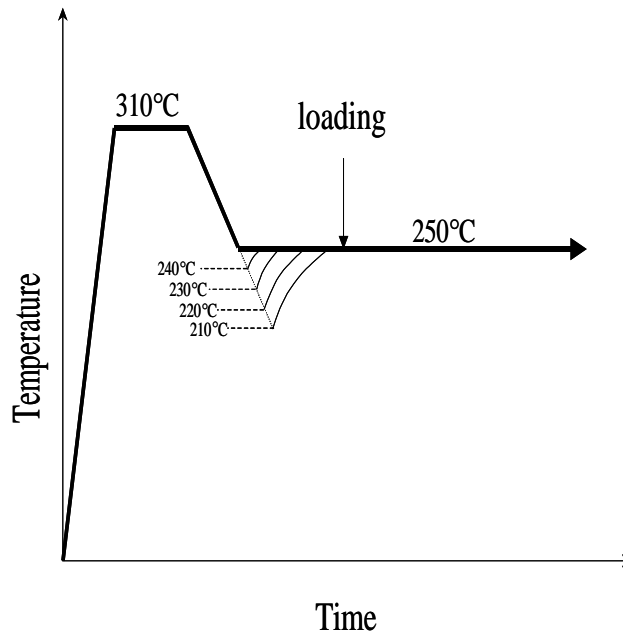


Fig. 2. Control of under-cooling at a cool-down from 310 to 250 °C in DHC tests.

3. 결과

3.1. Undercooling 정도에 따른 Zr-2.5Nb 압력관의 DHC 속도

그림 3은 under-cooling 정도에 따른 DHC 속도를 보여준다. Under-cooling 정도가 커질수록 DHC 속도는 감소하였다. 이처럼 과냉각 온도의 크기에 따른 DHC 속도의 변화를 보다 명확히 이해하기 위하여는 이를 수소 농도의 함수로 나타내는 것이 필요하다. 그림 4는 heat-up 및 cool-down 시의 각각의 수소의 용해도를 보여준다. 따라서 310 °C 에서 240 °C 로 10 °C 과냉각하면, 수소의 용해도는 그림 4의 TSSP를 따라가 240 °C 에서의 수소의 용해도는 57.8 ppm에 도달한다. 한편, 과냉각된 시편을 모두 가열하여 시편의 온도가 250 °C 에 도달하면 시편이 도달하려는 수소의 평형 농도는 TSSD에 의하여 결정되며, 31.2 ppm이다. 따라서 시편내의 수소농도는 과포화상태로 고용되어있으며, 과포화된 정도는 과냉각 정도에 반비례적인 관계를 보인다. 즉, 과냉각 온도가 클수록 수소농도의 과포화정도가 적다. 수소농도의 과포화정도 ($TSSP_{at T} - TSSD_{at 250\text{ }^{\circ}\text{C}}$) 함수로 DHC 속도를 나타내면, 그림 5에 나타낸 바와 같이, DHC 속도는 $TSSP_{at T} - TSSD_{at 250\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 의 지수함수적으로 증가한다.

상기의 연구결과는 Puls가 주장한 바와 같이 인장응력 하에서 크랙선단과 아닌 지점에서의 응력구배만이 DHC 속도를 지배하는 것이 아니라, 이처럼 크랙선단에서 멀리떨어진 지점과 크랙선단에서의 수소농도 용해도 차이가 DHC 속도를 지배한다는 것을 보여주는 결과이다. 따라서, 첨가된 수소의 농도가 시험온도에서의 TSSD보다는 크지만 TSSP보다 적은 정도의 수소량이 존재한다면 TSSD 이상의 초과량에 비례하여 DHC 속도는 빨라질 것으로 예상된다. 그림 5는 182 °C에서의 평형 수소농도(TSSD)이상으로 수소농도를 변화시켰을 때의 DHCV를 보여준다. 예상한 바대로, 평형 수소농도 (TSSD)이상의 수소농도에 따라 DHC 속도가 증가하였으며, 수소의 농도가 대략 20 ppm 이상이면 DHC 속도는 포화상태에 도달하였다. 그림 4에 따르면, 182 °C에서 TSSP-TSSD의 차이는 16 ppm이므로 이론적으로는 16 ppm 이상의 수소농도가 크면 DHC 속도는 포화상태에 도달해야 하지만, 실제 측정 결과는 20 ppm 정도 이상 되어야 포화되는 것으로 나타났다. 그러나 수소량의 측정치의 오차를 고려한다면, DHC 속도는 TSSP-TSSD에 의해서 결정되는 것으로 결론지을 수 있다.

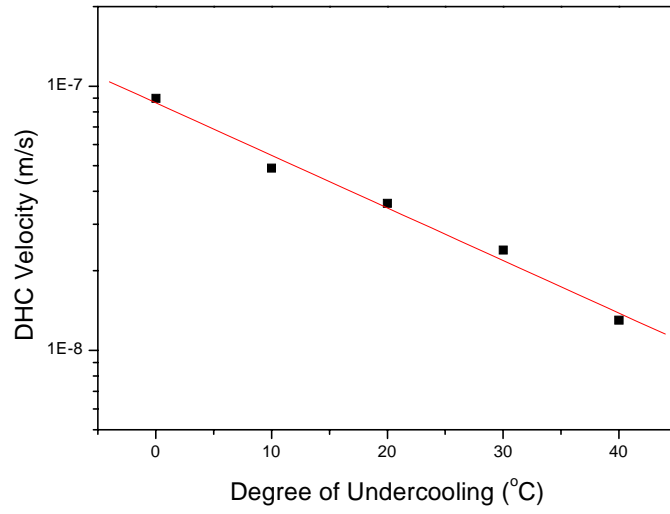


Fig. 3. DHC velocity as a function of the degree of undercooling from 250 °C

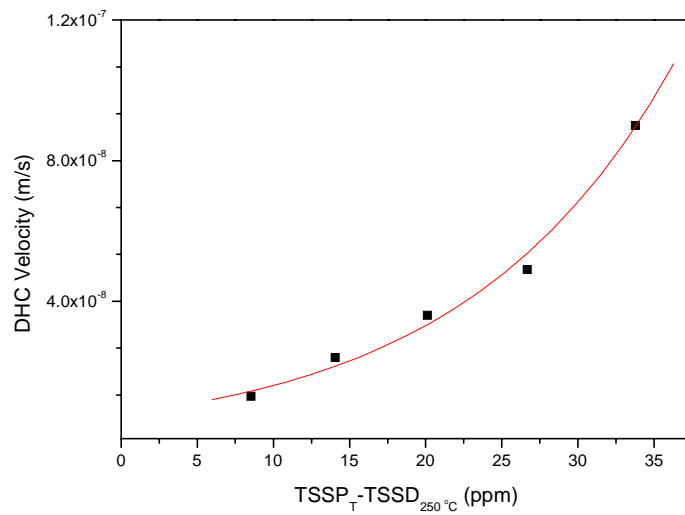


Fig. 4. A Plot showing a dependence of DHCV on TSSP_T-TSSD_{250°C}

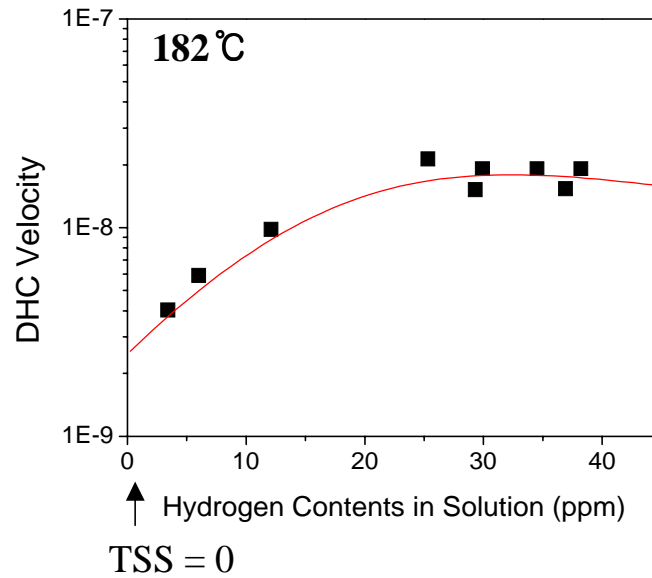


Fig. 5. Dependence of DHCV at 182 °C on the concentration of hydrogen exceeding TSSD

3.2. Heat-up 및 Cool-down 방식에 따른 DHC 속도

Heat-up 및 cool-down 방식에 따른 Zr-2.5Nb 압력관의 DHC 속도를 200 °C 에서 응력집중확대계수를 6.1–29.9 MPa√m 로 변화시켜가면서 조사하였다. 그림 6 에 나타낸 바와 같이, 300 °C 에서 시험온도 200 °C 로 냉각하는 cool-down 방식으로 DHC 속도를 측정하면 1.2×10^{-8} m/s 로 높게 나타나지만, 상온에서 200 °C 로 바로 접근하는 heat-up 방식으로 DHC 속도를 측정하면 $1.6-2.1 \times 10^{-9}$ m/s 로 매우 낮게 나타났다.

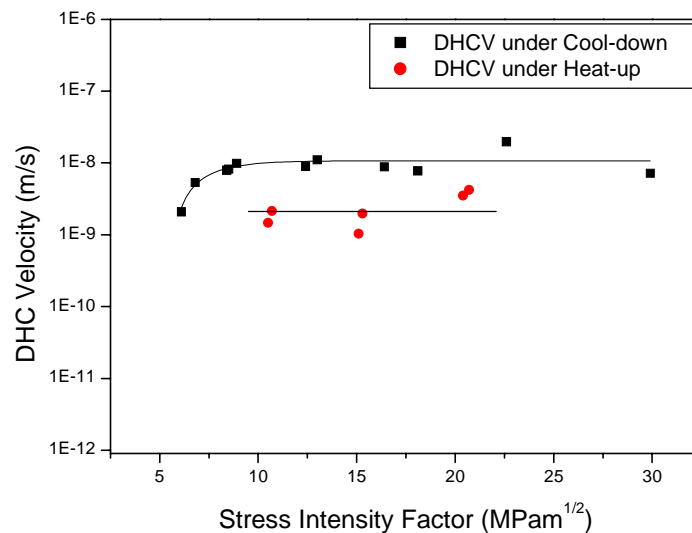


Fig. 6. Dependence of DHC velocity of Zr-2.5Nb pressure tube at 200 °C on the heat-up and cool-down methods.

이것은 다시 말해, DHC 속도는 cool-down 방식으로 시험온도에 도달하면 heat-up 방식으로 시험온도에 도달한 것에 비하여 6-8 배 정도 빨라진다는 것을 보여준다. Heat-up 방식에서 DHC 의 구동력

은 Puls 가 주장한 바와 같이 인장응력 하에서 크랙선단과 크랙선단 아닌 지점에서의 응력구배이므로, heat-up 방식에서 낮은 DHC 속도를 보인다는 것은 거꾸로 응력구배가 DHC 속도에 미치는 영향은 약 10-20% 정도에 해당할 정도로 미미하다는 것을 보여준다. 실제, DHC 의 주 구동력으로 응력구배만을 고려한 Puls 의 모델도 heat-up 방식으로 DHC 속도를 예측한 경우에는 cool-down 방식으로 결정한 DHC 속도보다 10 배 정도 낮게 예측하고있다 [5]. 한편, cool-down 방식에서는 응력구배 이외에도 TSSP-TSSD 의 수소농도의 차가 존재하기에 DHC 속도를 빠르게 하고, 결론적으로 이것이 DHC 속도를 결정하는 주 인자이다.

4. 토의

Cool-down 방식으로 시험온도에 도달하면 크랙선단이던 아니던 간에 모든 지르코늄 기지상에 고용된 수소농도는 그림 4 에 나타난 바와 같이 TSSP 로 결정된다. 시험온도 인 250 °C 에 도달한 후 인장응력을 가하면 크랙선단과 크랙선단에 멀리 떨어진 지점에서의 응력구배가 새롭게 형성되고, 특히 크랙선단에서의 과포화된 수소농도는 인장하중으로 인하여 수소화물을 석출시키면서 평형 수소농도인 TSSD 로 감소한다. 일단 크랙선단에서 수소농도가 평형상태인 TSSD 로 바뀌면, 크랙선단에서 멀리 떨어진 지점에서의 수소농도는 여전히 과포화된 TSSP 이므로, 크랙선단과 멀리 떨어진 지점에서 TSSP-TSSD 에 해당하는 수소 농도 차이가 존재하게 된다. 따라서, 수소농도 차이로 인하여 크랙선단으로 빠르게 수소가 확산해 가 크랙선단에 아주 빠르게 수소화물이 성장하게되고 그것이 임계응력크기 이상으로 커지면, 수소화물이 깨지면서 DHC 크랙성장이 일어나게 된다. 한편, heat-up 방식으로 시험온도에 도달하게 되면, 지르코늄 기지상에 고용된 수소농도는 그림 4 에 나타난 바와 같이 TSSD 에 도달하게 된다. 시험온도에 도달한 후 인장응력을 가하여 크랙선단과 크랙선단 아닌 지점에서의 응력구배가 존재하여도, 모든 지점이 평형 수소농도에 이미 도달하였기에, cool-down 방식에서 나타난 바와 같은 인장응력으로 인한 크랙선단에서의 수소농도의 변화는 없다. 즉, 이때는 단순히 응력구배에 의한 크랙선단으로의 수소확산만이 존재한다. 그러나 응력구배에 의한 수소확산은 매우 느리므로, 그림 6 에 나타난 바와 같이 heat-up 방식으로 DHC 시험을 수행할 경우에 낮은 DHC 속도를 보이는 것이다.

이러한 가설의 타당성을 보여주는 검증자료가 바로 그림 4-5 에 나타난 바와 같은 수소농도에 따른 DHC 속도의 변화이다. 즉, cool-down 방식에서의 DHC 속도는 인장응력 하에서 크랙선단과 아닌 지점에서의 TSSP-TSSD 크기에 의하여 결정되므로, 수소농도가 충분치 않으면 냉각시 TSSP 보다 적은 수소 고용도를 따라 가므로, 그 만큼 수소농도 차이가 작아져 DHC 속도가 감소되는 것이다. 그러나, 수소농도가 TSSP 이상으로 증가되어도, 기지상에 고용되는 수소의 농도는 TSSP 에 의하여 제한되므로, 수소의 농도에 따른 DHC 속도의 큰 영향은 나타나지 않는다 [11].

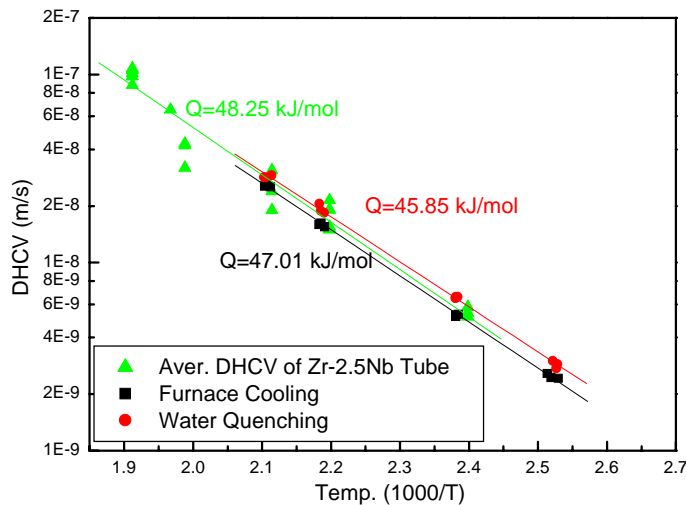


Fig. 7. DHC velocity of Zr-2.5Nb pressure tube with the slight dependence of the cooling rate.

그러나 cool-down 시 냉각속도를 변화시키거나 수소 용해 온도 300 °C 보다 높은 400 °C 이상으로 올린다면 [9], TSSP 가 달라지므로 DHC 속도는 달라질 것으로 예상된다. 특히, 냉각속도를 수냉과 노냉으로 변화시키는 경우에는 수냉시 높은 수소 고용도로 인하여 노냉 시 보다 그림 7에 나타낸 바와 같이 DHC 속도가 높게 나타나지만, TSSP 의 변화가 그다지 크지 않아 큰 차이는 나타나지 않는다.

결론적으로, 지르코늄 합금에서 DHC 속도를 결정하는 구동력은 수소의 고용도의 이력현상으로 인한 크랙선단과 크랙선단에서 멀리 떨어진 지점에서의 TSSP-TSSD 의 수소농도 차이 및 응력구배이며, 수소농도의 차이가 DHC 속도를 지배하는 주 구동력이다. 이것은 지금까지 규명하지 못하였던 응력집중세기에 무관하게 DHC 속도가 일정하는 현상 및 cool-down/heat-up 방식에 따른 DHC 속도의 차이를 만족스럽게 설명하였다.

5. 결 론

- 1) Zr-2.5Nb 압력관의 DHC 속도는, 310 °C 에서 250 °C 로 냉각시킬 때 250 °C 에서의 과냉각 온도 크기에 따라 감소하였으며, 이것을 크랙선단과 크랙선단 아닌 지점에서의 TSSP-TSSD_{250°C} 의 함수로 나타낸 결과, DHC 속도는 수소농도 차이에 지수함수적으로 증가한다는 것을 실험을 통하여 처음으로 보여주었다.
- 2) Cool-down 방식에서의 결정한 200 °C 에서의 DHC 속도는 cool-down 방식에서 결정한 DHC 속도에 비하여 6-8 배 높게 나타났으며, 이 현상은 DHC 의 주 구동력은 크랙선단과 크랙선단에서 멀리 떨어진 지점에서 수소농도의 차이, 즉 TSSP-TSSD 이라는 것을 보여준다.
- 3) 본 연구 결과는 지금까지 이해하지 못하였던 DHC 관련 여러 현상을 완전히 규명시켜주었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기계획 사업 중 중수로압력관재료의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사 드립니다.

6. 참고문헌

- (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) L. A. Simpson and M. P. Puls, 1978, Metall. Trans., Vol 10A, p. 1093.
- (5) M. P. Puls, 1990, Metall. Trans., Vol. 21A, 2905.
- (6) Y. S. Kim, Y. G. Matvienko, Y. M. Cheong, S. S. Kim and S. C. Kwon, 2000, J. Nucl. Mater., Vol 278, p. 251.
- (7) S. Q. Shi, M. P. Puls and S. Sagat, 1994, J. Nucl. Mater., Vol. 208, p. 243.
- (8) E Smith, 1995, Int. J. Press. Vessels Piping, Vol. 61, p. 1.
- (9) M. P. Puls, J. L. Pan and I. G. Rithie, 1995, J. Nucl. Mater., Vol. 228, p. 227.
- (10) Young Suk Kim, 1999, KAERI Report, KAERI/TR-1329/99, Korea Atomic Energy Research Institute.
- (11) Young Suk Kim, Seung Moon, Seon, Sung Soo Kim and Suk In Kwun, 2000, J. Kor. Insti. Met. & Mater, Vol. 38, p. 35.