

2000 추계 학술발표회 논문집

한국원자력학회

수소지연파괴 (DHC) 시험에서 과냉각 효과에 대한 고찰

Consideration on the Effect of Undercooling in Delayed Hydride Cracking (DHC) Tests

김성수, 정용무, 권상철, 임경수, 김영석

한국원자력연구소

요약

수소지연파괴 (delayed hydride cracking, DHC) 거동 시험에 있어서 soaking 처리 후 발생할 수 있는 과냉각의 효과를 조사하였다. DHCV 시험 온도가 250℃이고 과냉각 온도가 10℃일 때 DHCV는 과냉각이 없을때에 비하여 DHCV는 1/2 정도로 감소하였으며, 과냉각의 온도가 40℃일 때는 약 1/5 정도로 감소하였다. 이 거동을 준 평형 상태에서의 수소화물의 용해와 석출에 관계에 따라 온도에 따른 수소의 용해도, DHC 균열의 진전, 관찰되는 현상의 측면에서 해석하였다. 과냉각에 따른 온도의 DHCV의 감소 현상을 설명하기 위하여 DHC 시험 온도에서 석출되어 있는 수소화물의 역할에 대한 논의하였다.

Abstracts

The effects of the undercooling on DHCV, which can be applied in delayed hydride cracking (DHC) tests after soaking treatment, have been investigated. DHC velocity (DHCV) has been decreased to 1/2 when the amount of undercooling temperature is 10℃, and then DHCV's have been decreased to about 1/5 when the amount of undercooling temperature is 40℃. This behavior is interpreted in terms of terminal solid solubility for dissolution (TSSD) and precipitation (TSSP), the nature of DHC, and the observed phenomenon of DHC. In order to explain the effects of undercooling on DHCV, the role of the existing hydride at DHC testing temperature on DHCV has been proposed.

1. 서론

중수로 압력관 재료에서 나타나는 DHC 현상을 설명하고 적절히 예측하기 위하여 개발된 DHC 관련 모델은 균열 선단에서의 수소의 용해도 차이로 재료 내에 석출되어 있는 수소화물이 용해되어 균열의 선단으로 이동, 핵 생성, 성장, 파괴의 과정에 의한 것이며, 이 과정에 대한 구동력은 응력 구배에 의한 용해도의 차이 및 농도의 구배라는 것에 기초를 두고 있다 [1, 2].

그러나 이들 모델들은 DHC 거동의 일부를 설명할 수 있으나 가열 과정과 냉각 과정에서 나타나는 DHC 속도 (DHCV)의 차이를 정확히 서술하지 못하는 단점을 가지고 있었다. 또한 DHC 시험 절차에 있어서 soaking 처리 후 시험 온도로 도달하는 과정에서 과냉각이 발생하지 않도록 과정이 중시되고 있으나 이 이유는 용존 수소의 감소 때문인 지 아니면 다른 이유가 있기 때문인지는 정확히 밝혀지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 과냉각의 온도의 크기가 DHCV 에 미치는 영향을 확인하고 이 결과를 온도에 따른 수소의 용해와 석출 사이의 관계를 바탕으로 과냉각이 DHCV의 변화에 미치는 영향을 정성적으로 고찰하였으며, 아울러 DHC 시험 온도에서 존재하는 수소화물의 역할에 대하여 논의하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 재료는 월성 원자력 1호기의 M11 offcut으로, Fig. 1에 보인 바와 같은 모양의 cantilever beam(CB) specimen으로 가공하여 시험하였다. DHC 시험은 실시하기 전에 60ppm 인 경우 307℃에서 1시간 동안 유지(soaking)후 냉각하여 250℃에서 실시하였다. 과냉각의 온도의 효과 시험은 각각 과냉각 온도가 10, 20, 30, 40℃가 되도록 냉각했다가 250℃로 재 가열하여 실시하였다. 이 과정을 Fig. 2에 보였다.

수용액에서 전해 방법으로 시편의 표면에 약 20 μ m 정도의 수소화물을 형성시킨 후 300℃에서 96시간 동안 균질화 처리한 후 수소 함량을 분석한 결과 수소는 60ppm으로 나타났다. 이 방법으로 수소를 장입한 후에도 표면에는 수소화물이 잔류하고 있지만 수소량과 동일한 고용한도 이내에서 시험하는 경우에는 soaking 처리 온도를 적절히 선택하면 이 표면 수소화물의 영향을 무시할 수 있다.

DHCV 시험에서 균열의 진전은 음향 검출 (acoustic emission, AE)에 의하여 확인하였으며 음향 방출에 따라 하중을 감소하여 일정 K_I 이 유지되는 방법을 사용하였다. 또한 K_{IH} 의 계산에는 다음의 관계식이 사용되었다.

$$K_I = 4.12 M(X^{-3} - X^3)^{0.5} / BD^{1.5} \quad (1)$$

여기서 M은 bending moment (grip weight x length of center of gravity of bar + applied force

x distance from notch to loading point)이고, B는 시편의 폭, D는 시편의 살 두께, A는 균열의 깊이, $X=1-A/D$ 이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에 나타낸 수소화물의 석출 양상과 같이 수소화물은 압력관의 길이-원주 면에 평행하게 석출하였다. 수소의 장입 과정에서 균질화 처리 후 공기 중에서 냉각한 과정을 생각한다면 DHC 과정에서 가해지는 soaking 후의 냉각 과정에서 초기의 수소화물 석출 패턴으로 되돌아간다는 것은 수소화물의 석출 거동이 기억의 효과를 나타내는 것이라고 할 수 있다.

Fig. 4에는 과냉각 온도의 크기가 증가함에 따라 250°C에서의 DHCV가 어떻게 변화하는 지를 나타내었다. 10°C의 과냉각이 이루어질 때 DHCV는 약 반 정도로 감소되고 20, 30, 40°C 정도의 과냉각이 이루어짐에 따라 DHCV는 계속하여 1/5 정도까지 감소한다.

Fig. 5에는 과냉각된 온도를 이용하여 DHCV를 도시하였다. 시험 과정은 10, 20, 30, 40°C의 과냉각을 거쳐 시험 온도인 250°C로 재 가열하여 DHCV를 측정하는 것이므로 이 DHCV의 온도 의존성은 한 가지 과정에 대한 온도의존성을 나타내는 것은 아니지만 과냉각이 DHCV에 미치는 영향은 DHCV 시험 온도의 의존성보다는 크게 나타난다는 것이다.

수소가 용해되어 있는 Zr 합금이 평형 상태라면 주어진 온도에서 용해도만큼 만의 수소가 용해하고 용해도가 넘는만큼의 수소는 수소화물로 석출한다는 것이 Zr-합금 내에서의 수소의 거동을 해석하는 기초적인 가정이라고 할 수 있다. 그러나 실제 상황은 평형 상태가 아니며 수소의 용해도는 가열과 냉각의 과정에 따라 다른 용해도를 갖는다는 것이 보고된 바 있다. Zr-2.5%Nb 합금과 같이 두 상 합금인 재료에서 α 및 β -상의 수소 용해도가 같다면 60ppm의 수소가 포함된 재료는 모든 수소가 용해되어 수소화물은 존재하지 않으며, 온도를 낮추어도 약 240°C 정도로 냉각되어야 수소화물이 석출한다는 것이다.

용해 과정에서의 용해도를 나타내는 TSSD 및 TSSP는 $TTSD = C_1 \exp(-Q^*/RT)$ 의 관계를 갖는 것으로 알려져 있다 [3]. 이 관계식에 따르면 같은 농도를 나타내는 TSSD와 TSSP의 차이는 20-100 ppm 사이에서 약 58-66°C 정도의 차이를 나타낸다. 이 관계는 DHCV를 측정하는 온도가 수소화물의 석출에 관계된 TSSP보다 높은 온도라면 재료에 장입하는 수소의 양이 중요하다는 것을 의미한다.

한편, TSSP와 TSSD의 관계에 따르면 60ppm의 수소를 함유한 재료는 310°C 부근에서 모든 수소화물이 용해하고 243°C가 되어야만 수소화물이 석출하기 시작하지만 250°C에서 DHCV를 시험하는 것이 가능하다. 이것은 수소화물이 석출하지 않는 온도에서 DHC 현상이 일어난다는 모순된 것이다. 따라서 TSSP보다 높은 온도에서도 응력이 작용하는 균열 선단과 같은 곳에서는 수소화

물이 석출할 수 있고 DHC 기구에 의하여 균열이 전파할 수 있다고 해석하는 타당할 것이다. 즉 냉각 과정에서 인장 응력이 작용하는 구역에서는 TSSP보다 높은 온도에서도 수소화물이 석출할 수 있다는 것을 위미하고, 이것은 인장 응력이 작용하는 구역에서의 수소의 용해도를 낮춘다고 할 있다.

위에서의 관계를 따르면 60 ppm의 수소를 함유한 재료를 310°C로 가열하여 유지하면 석출되어 있는 모든 수소화물은 용해되어 수소화물은 더 이상 존재하지 않는다. 이 상태의 재료를 저온으로 냉각하면 243°C에서 수소화물이 석출하기 시작하고 240°C로 냉각되면 절대량으로 약 2 ppm이 수소가 수소화물로 석출하며, 230, 220, 210°C로 냉각되면 각각 9, 16, 22 ppm의 수소가 수소화물로 석출하게 된다.

이 과정을 Fig. 6에 도식적으로 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 약 310°C 정도가 되어야 모든 수소화물이 용해되고 시험편이 냉각되어도 약 243°C 정도가 될 때까지 수소화물은 석출하지 않는다는 것이다. 그리고 과냉각 후 재 가열한다면 약간의 용해도가 증가할 것이다.

Fig. 4에서 보인 바와 같이 240°C 냉각했다가 250°C로 재 가열하여 시험하는 경우 DHCV는 약 1/2로 감소하는 등 과냉각 온도의 증가에 따라 DHCV는 감소한다는 것을 알 수 있다. 이 과정에서 과냉각에 따른 DHCV의 감소가 단순히 용해되어 있는 수소의 감소에 따른 것인 지는 명확하지 않다. 그러나 10°C의 과냉각에서 용해된 수소 60ppm 중 약 2ppm이 석출한다는 사실을 감안하면 DHCV가 1/2로 감소한다는 것을 충분히 설명하지 못한다. 즉, 냉각에 따른 수소화물의 석출 과정에서 석출하는 수소의 절대적인 양이 감소하는 양에 비하여 DHCV의 감소 속도는 매우 크다는 것을 알 수 있다.

그렇다면 과냉각 과정이 DHCV에 미치는 효과는 용존 수소의 양이 감소하는 것 이외에 석출한 수소화물이 DHC 거동에 미치는 영향이 있다는 것을 암시하며 이것은 과냉각 과정에서 석출한 수소화물이 용존 수소의 흡수체로서의 작용할 뿐만 아니라 수소의 이동을 방해하여 균열 선단으로의 수소화물의 핵생성을 저지하는 역할을 하기 때문인 것으로 보인다. 이들 과정에 대하여 Fig. 7에 요약하여 도식적으로 나타내었다.

4. 결론

1. DHC 시험에 앞서 가해지는 과냉각의 온도의존성은 DHC의 온도의존성보다 큰 것으로 보인다.
2. DHC 시험에서 과냉각 과정은 용존 수소의 양을 감소시킬 뿐만 아니라 재 가열 후에도 용존 수소를 흡수하며 균열 선단에서의 수소화물의 석출을 방해하는 역할을 하는 것으로 보인다.
3. DHCV를 기술하는 모델은 DHC 시험 온도에서 존재하는 수소화물의 역할을 반영하여야 한다.

감사의글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구 개발 사업 중 중수로 압력관 재료 과제에서 수행되었습니다. 월성원자력 1호기 압력관 재료를 제공해 주신 한국전력과 시험에 도움을 AECL-CRL에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Sagat, C. E. Coleman, M. Griffiths, and B. J. S. Wilkins, ASTM STP 1245, 1994, pp. 35-61.
2. S. Sagat, C. K. Chow, M. P. Puls, C. E. Coleman, Journal of Nuclear Materials Vol 279 (2000), pp. 107-117.
3. M. Javanovic, A. Stern, H. Kneis, G. C. Weatherly, and M. Lager., Canadian Metallurgy Quaterly, Vol 27, pp. 323-330.

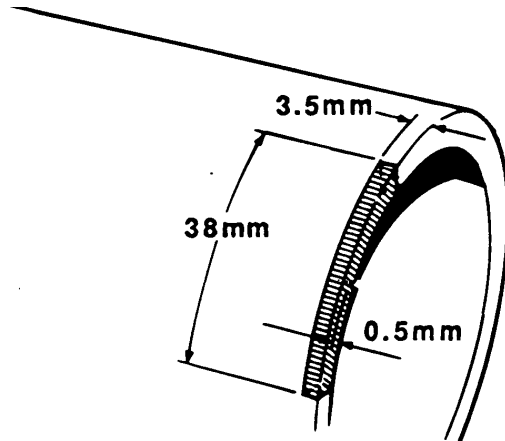


Fig. 1. Schematic illustration of cantilever beam (CB) specimens [1].

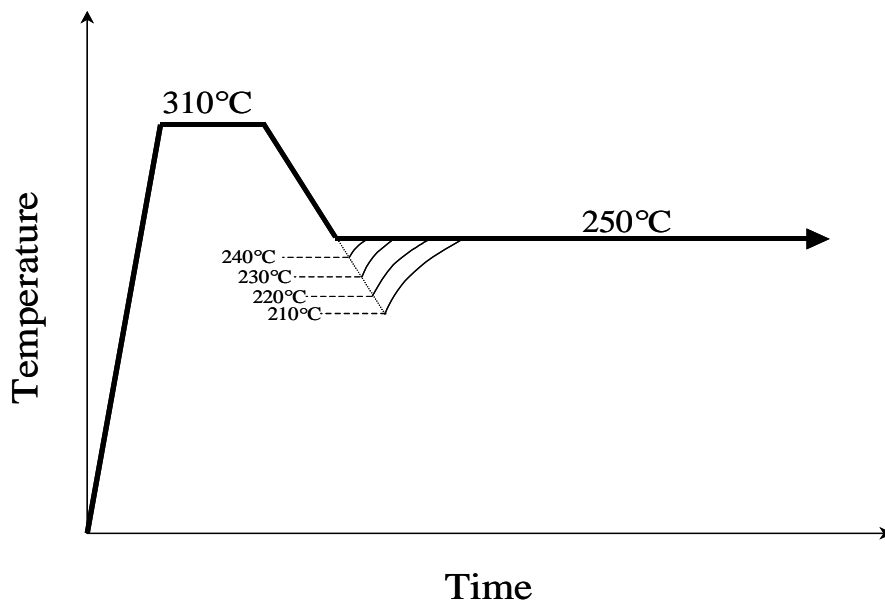


Fig. 1. Schematic illustration of testing methods of the effects of undercooling on DHCV.

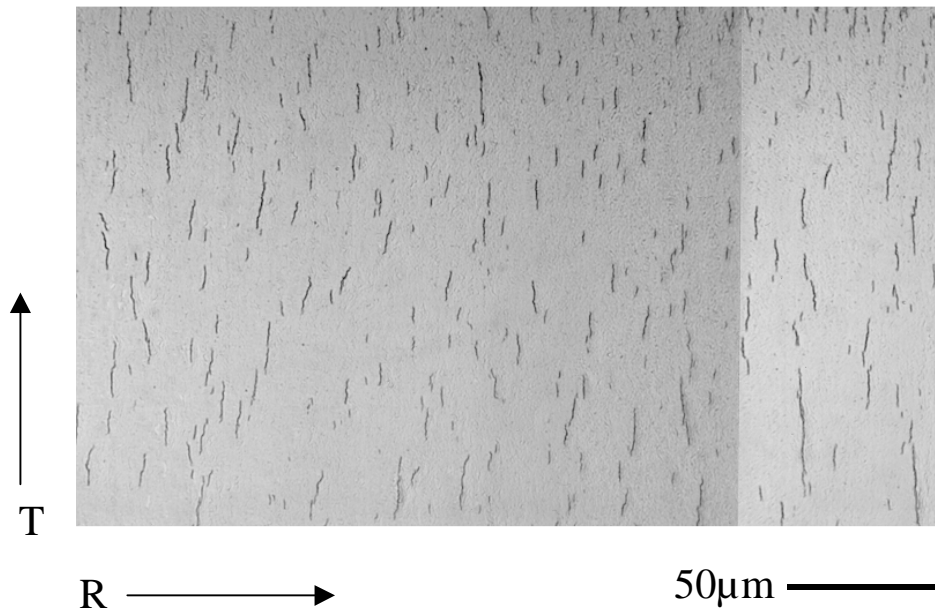


Fig. 3. Hydride Morphology in Wolsung unit 1 M11 Pressure Tube.

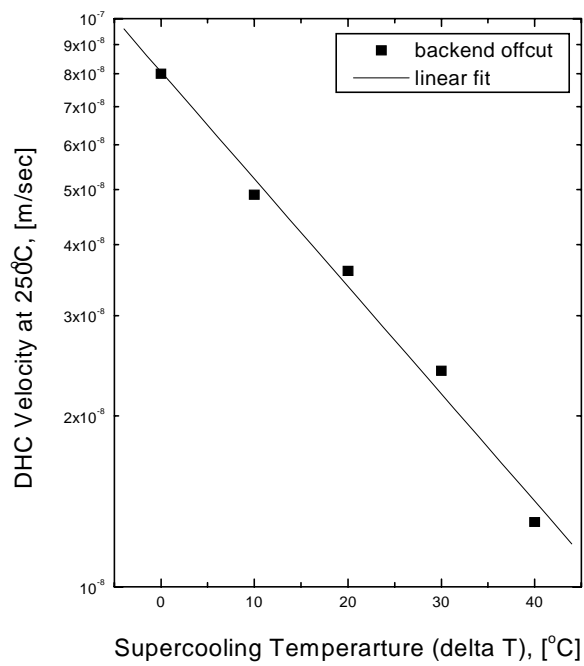


Fig. 4. Effect of Undercooling Temperature on DHC Velocity at 250°C in M11 Pressure Tube.

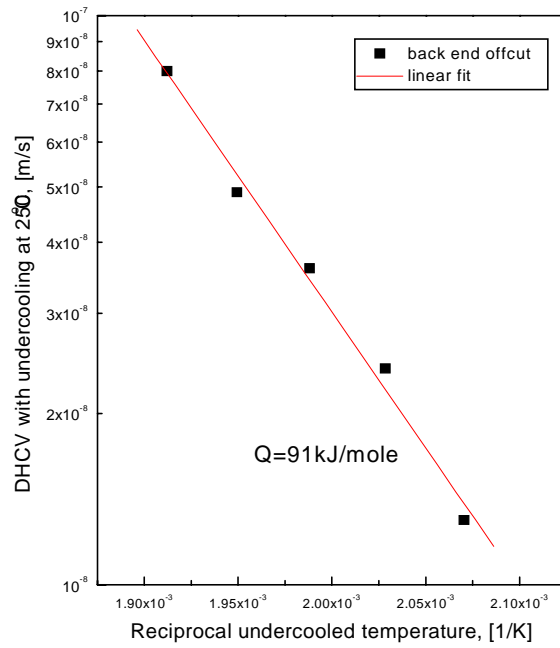


Fig. 5. Effect of the Undercooled Temperature on DHC Velocity at 250°C.

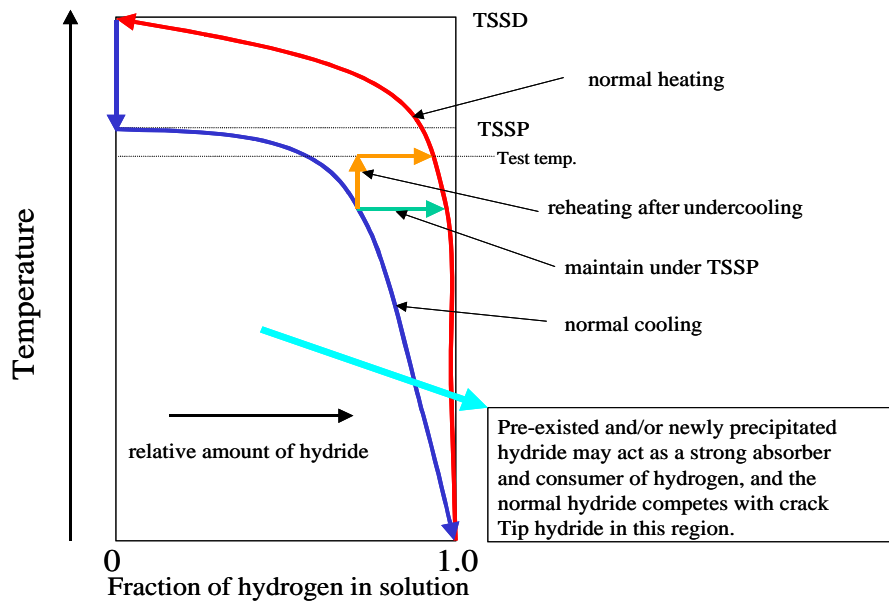


Fig. 6. Effect of heating and cooling process for 60 ppm materials.

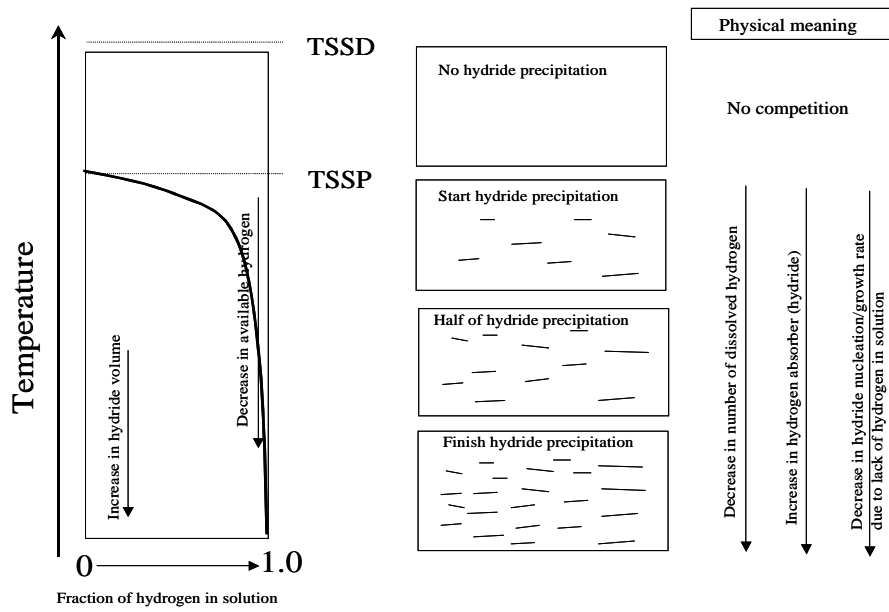


Fig. 7. Effect of existing hydride on DHC processes.