2000 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr-2.5Nb 압력관에서 δ-수소화물의 석출거동

서용찬, 박순삼*, 김영석, 임경수, 김성수
원자력 연구소 지르코늄 팀
고려대학교 재료금속공학부*

Precipitation Behavior of δ-Hydride in Zr-2.5Nb Pressure Tube

Young Chan Suh, Soon Sam Park*, Young Suk Kim, Kyung Soo Im, Song Soo Kim
Korea Atomic Energy Research Institute Zirconium Team
Korea University*

요 약

50- 300 ppm 의 수소를 포함하는 Zr-2.5Nb 압력관 합금에서 δ- 수화물의 석출거동이 연구되었다. δ- 수화물은 α-β 계면에서 우선적으로 핵생성하고, 수화물의 성장은 α-β계면의 성질에 따라 매우 민감하게 변화였다. 연속적인 β-Zr 상의 부분분해로 불연속적인 ω- 나 β-Nb 입자를 갖고 있는 미세조직에서, 두 가지의 수화물, 즉 입계와 입내수화물이 관찰되었다. β-Zr 상이 완전히 β-Nb 으로 변태되는 평형미세조직에서는 입계를 따라 성장하는 것보다는 입내를 가로질러 수화물이 성장하였다. 이들 두 가지 미세조직에서 수화물은 모두 $(111)_d // (0001)_a$ $[1\bar{1}0]_d // [11\bar{2}0]_a$ 방위관계와 (0001) 에 거의 평형한 $\{10\bar{1}7\}$ 상주면을 갖고 있었다.

Abstract

The precipitation behavior of δ-hydride plates in a Zr-2.5%Nb pressure tube alloys containing from 50 to 300 ppm hydrogen has been studied. δ-hydride is preferentially nucleated at the α-β interface and its growth was shown to be sensitive to the nature of the α-β interface. For microstructure which the continuous β-Zr films have broken up partly into a series of discrete particle of the ω- or β-Nb phase, two types of hydride plate, namely the intergranular and transgranular hydride were observed. For equilibrium microstructure which the retained β-Zr has completely decomposed to α and β-Nb, δ-hydride grows across the α-grain transgranular rather than along the interface. For both microstructural conditions, the hydrides appear to have the same orientation relationship, i.e. $(111)_d // (0001)_a$ $[1\bar{1}0]_d // [11\bar{2}0]_a$ and to have habit plane $\{10\bar{1}7\}$ lying close to (0001).

1. 서 론

Cold worked Zr-2.5Nb 합금은 월성원자력발전로와 같은 가압 중수로형 발전로의 압력관 재료로 사용되고 있으며, 압력관은 핵연료 집합체 및 냉각재인 중수를 지지하는 부품으로, 1 차계통의 압력경계 부품 중 가장 핵심 부품이다. 그러나 cold worked Zr-2.5Nb 압력관은 delayed hydride cracking(DHC)에 매우 민감하여 DHC 로 인한 많은 압력관의 파손사례가 보고되고 있다 [1,2]. 특히, rolled joint 부위 또는 표면결함(surface flaw) 부위와 같이 높은 인장응력이 존재하거나, 캘란드리아관과의 접촉으로 온도구배가 형성된 지역에서는 DHC 로 인한 빠른 크랙성장으로 관통결함이 생성되어 많은 압력관 파손이 발생하였다 [2].

이와 같은 DHC 현상은 그림 1(a) 에서와 같이 크랙성장에 앞서 결함선단에서 반경방향의 수화물(radial hydride) 필수적으로 석출되어야 하고, 석출된 수화물의 파손과 더불어 크랙이 성장하는 패턴을 갖고 있기 때문에, DHC 저항성이 우수한 재료를 개발하거나, DHC 현상을 이해하기 위해서는 지르코늄 합금내의 수화물의 석출거동을 명확히 이해하는 것이 선행되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 상용 CANDU 압력관에 수소를 장입한 후 석출되는 수화물의 핵생성위치, 성장 방향 그리고 기지와의 방위관계를 조사하였다.

2. 실험방법

수화물의 석출거동을 규명하고자, cold worked Zr-2.5wt%Nb 상용 압력관에 고온음극수소장입방법(Cathodic hydrogen charging method)을 사용하여 수소를 각각 60ppm 과 300ppm 장입된 두 종류의 시편을 제조하였다. 즉, 전기 화학적 방법으로 시편표면에 수화물층을 형성시키고자, KAERI 의 표준수소장입절차[3]에 의해 음극의 2 배 면적을 갖는 양극은 납을, 그리고 시편은 음극에 설치한 후, 65±5℃ 로 일정하게 유지되는 0.1 ~ 0.2 molar 의 황산용액을 전해액으로 사용하여 150 ㎃/㎠의 전류밀도를 120 시간 동안 가해, 이론치 보다 50% 두껍게 시편표면에 수화물층이 형성되도록 하였다.

시편표면에 형성된 수화물층으로부터 수소를 내부로 확산시키기 위해 균질화처리를 수행하였다. 균질화 시간과 온도는 확산방정식을 이용하여 60ppm 의 수소를 얻기 위해 300℃에서 23 시간, 300ppm 의 수소를 얻기 위해 450℃ 에서 6 시간 열처리 후 수냉하였다. 균질화 열처리 후 Hot Vacuum Extraction 장치를 사용하여 장입된 수소량을 분석하였다.

또한 장입된 수소로부터 석출되는 수화물을 관찰하기 위해 광학현미경(OM), 투과전자현미경(TEM)이 사용되었다. 광학현미경용 시편은 시편의 표면을 sand paper 로 2000 번까지 연마한 후, 6 ㎛ 의 diamond 분말로 최종연마하여 45%H2O - 45%HNO3 - 10%HF 에칭용액으로 swab-etching 을 하였다. TEM 용 시편은 90% Ethanol + 10% Perchloric Acid 을 이용하여 -35℃, 20mA 하에서 jet-polishing 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1(b) 은 광학현미경으로 관찰된 조대한 수화물(macroscopic hydride)의 미세조직사진을 나타내었다. 이것은 Zr-2.5Nb 합금의 표준미세조직과 형태상으로 유사한 조직을 나타낸다. 일반적으로 cold worked Zr-2.5Nb 압력관은 고온압출 후 압출방향(압력관의 길이방향)으로 길게 늘어선 α-Zr 과 α-Zr 결정립 사이에 β-Zr 로 구성되어 있다. 따라서 광학현미경에서 관찰되어진 조대한 수화물들은 축방향단면(axial section)에서 길게 늘어진 α-Zr 에 평행한 방향으로 정렬되어 있다는 사실로부터, 초기 압력관의 미세조직이 수화물의 석출과 분포에 밀접한 관련이 있다고 판단할 수 있다. 또한 원주방향단면(circumferential section)에서도 수화물이 원주방향을 따라 분포하였다.

그림 2 는 60 ppm 의 수소가 함유된 cold-worked Zr-2.5Nb 합금의 축방향단면에서 수화물의 여러 가지 석출패턴을 나타내었다. 수화물의 핵색성은 α/β 계면에서 관찰되었으며, 성장은 α-Zr 결정립 내를 벗어나지 않았다. 또한 수화물의 성장은 크게 두 가지가 관찰되었다. 첫번째는 그림 2 (a)-(c) 에서와 같이 계면에서 β-Zr 의 분해로 수화물의 성장이 계면에 경사지게 일렬로 성장하거나, 양쪽으로 성장하였다. 두 번째는 그림 2(d) 에서와 같이 계면에 이웃하게 수화물이 성장하였지만, 그림 2(a)에 비해서는 극히 일부분에서만 관찰되었다. 이와 같은 성장패턴은 Pervoric [4] 등이 cold worked Zr-2.5Nb 합금에서 보고한 수화물의 성장패턴과 잘 일치하였다. 즉 β-Zr 의 연속성이 유지되는 미세조직에서 α-Zr 과 β-Zr 사이의 계면에서 형성된 [000c] mismatch 전위가 수화물의 변형을 수용하기 때문에 계면에 이웃하게 수화물이 성장하고(intergranular hydride), β-Zr 이 β-Nb 입자로 분해되면 α/β_{Nb}, 혹은 α/α 계면에서 입내로 수화물이 성장(transgranular hydride)하는 성장패턴을 갖기 때문이다.

또한 그림 2(d) 에서 관찰되는 입내수화물(transgranular hydride)은 열처리조건에 의존한다. 현재의 상용압력관은 압출직후 β-Zr 이 20%Nb 을 포함하는 연속적인 필름상이지만, 400℃ 에서 24 시간 잔류응력제거 열처리가 수행되면 β-Zr 의 부분분해로 β 상은 약 43%Nb 을 포함하는 입자로 형상이 변화되기 때문이다. 특히 완전히 열처리된 Zr-2.5Nb 합금(β-Nb 상은 약 78%Nb 을 포함)에서는 그림 3 에서와 같이 β-Zr 의 완전분해로 입내수화물만 관찰된다.

그림 4 는 원주방향단면에서 수화물과 α-Zr 기지와의 방위관계를 나타낸다. 수화물의 회절패턴으로부터 δ-수화물이 $\{10\bar{1}7\}$ 의 상주면(habit plane)에서 석출하였으며, 방위관계는 서로 최조밀면(close-packed plane)이 만나는 $(111)_d//(0001)_a$, $[1\bar{1}0]_d//[11\bar{2}0]_a$ 을 갖는다. 이것은 Northwood [5] 결과와도 일치하고 있으며, 그들은 더욱이 원주방향의 수화물(circumferential hydride)와 응력하에서 재배열된 반경방향의 수화물(radial hydride)가 동일한 방위관계를 갖고 있다고 주장하고 있다. 그러나 지르코늄합금에서 δ-수화물의 상주면이 순수 지르코늄에서 $\{10\bar{1}0\}$, 혹은 쌍정면 $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{1122\}$, Zircaloy 합금에서는 $\{10\bar{1}7\}$ 등, 합금원소와 입자크기에 따라 서로 일치하지 않고 있다 [6]. 특히 그림 1(b) 에서와 같이 겉보기 수화물이 α-Zr 입자와 평행하기 때문에, 상주면이 $\{10\bar{1}0\}$이라고 예측할 수 있지만, 실제 TEM 으로 판단된 상주면은 Zr-2.5Nb 합금에서 $\{10\bar{1}7\}$ 이다.

그림 5 는 수소가 300 ppm 으로 증가될 때, Zr-2.5Nb 합금에서 수화물의 미세조직사진을 나타낸다. 특히 60 ppm 의 수소가 장입된 경우, 수화물의 성장이 상업용 압력관의 제조시 발생하는 반경방향으로의 압축변형(Compressive Strain)때문에 α-Zr 입자내에서 축방향으로만 국한되는 것으로 예측할 수 있지만, 그림 5(b) 와 그림 5(d) 와 같이 수소함량이 증가될수록 축방향과 원주방향 단면에서 조대한 수화물이 몇 개의 입자를 가로질러 성장하였다. 또한 길이방향단면에서 α-Zr 과 일정한 각도를 형성하고 있는 조대한 수화물은 반경방향의 미세한 수화물판(hydride plate)이 겹쳐서 형성되었다. 왜냐하면, 그림 4 의 미세한 수화물과 기지와의 방위관계가 그림 6 의 원주방향과 축방향에서 조대한 수화물의 방위관계와 동일하기 때문이고, 그림 7 의 길이방향단면에서 수화물의 암시아상으로 부터 조대한 수화물 내부에 미세한 수화물이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

그림 8 은 그림 2-6 의 결과와 수화물의 상주면이 $\{10\bar{1}7\}$ 이라는 가정하에 길이방향단면과 원주방향단면에서 에너지적으로 가능한 수화물의 배열을 도식적으로 나타내었다 [7]. 길이방향단면에서 c 축이 길이방향에 수직하게 존재할 때, 계면에 약 15º 도 경사지게 형성된 미세한수화물이 겹쳐져서 조대한 수화물로 성장한다. 이것은 압력관 제조공정시 수행된 400℃에서 24 시간의 잔류응력제거 열처리와 수소장입시 450℃ 에서 6 시간 수행된 균질화열처리가 β-Zr 의 분해를 유발시켜, 입계수화물보다는 입내수화물이 상주면을 따라 그림 5(a) 와 같이 성장하기 때문이다. 또한 원주방향단면에서는 c 축이 원주방향으로 배열될 때 수화물은 계면에 약 75º 경사지게 성장하고, 이웃 입자에서 형성된 수화물과 결합하여 마치 하나의 수화물이 몇 개의 입자를 가로질러 그림 5(d) 와 같이 성장하는 것처럼 나타난다.

4. 결 론

수소가 50 - 300 ppm 장입된 cold worked Zr-2.5Nb 합금에서 수화물의 석출거동을 OM, TEM 으로 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Zr-2.5Nb 압력관에서 관찰되는 수화물은 δ-Hydride 이며, 기지와 수화물은 수소함량에 관계없이 $(111)_d // (0001)_a$, $[1\bar{1}0]_d // [11\bar{2}0]_a$ 의 방위관계를 가졌다.
2. 수화물은 α-Zr 과 β-Zr 사이의 계면에서 핵생성 후 $\{10\bar{1}7\}$ 의 상주면을 따라 성장하였다. 특히 β-Zr 이 분해되지 않은 일부 α-Zr 과 β-Zr 사이의 계면에서는 수화물이 입계를 따라 성장하였으며, 잔류응력제거 열처리로 부분분해가 발생된 대부분의 α-Zr 과 β-Nb 사이의 계면에서는 입내로 성장하였다.
3. 조대한 수화물은 기지와 동일한 방위관계를 갖는 미세한 수화물이 서로 이웃하면서 길이방향으로 성장하였다.

감사의 글

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

참고문헌

[1] Young Suk Kim et al. KAERI Report ; KAERI/RR-1766/96, KAERI (1997) 365.

[2] P. A. Ross-Ros, J. T. Dunn, A. B. Mitchell, G. R. Towgood and T. A. Hunter, AECL-5261 (1976).

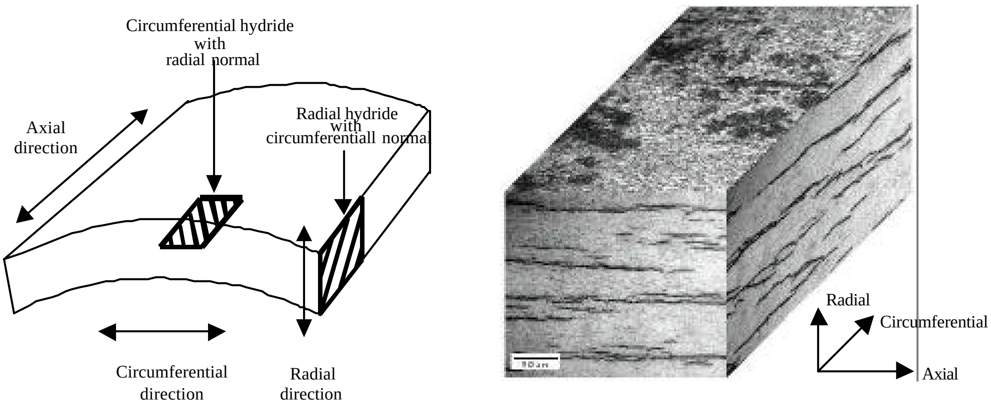
[3] 김영석, 정용무, 권상철, 김성수, 안상복, "Zr-2.5Nb 압력관의 특성시험절차서", KAERI/TR-1329/99.

[4] V. Perovic and G.C.Weatherly, "The nucleation of hydride in a Zr-2.5Nb alloy", J. Nucl. Mater. 126 (1984) pp.160-169.

[5] D.O.Northwood and R.W.Gilbert, "Hydride in Zr-2.5Nb alloy pressure tubes", J. Nucl. Mater., 78 (1978) pp.112-116.

[6] C. E. Ells, "Hydride precipitates in zirconium alloy", J. Nucl. Mater. 28 (1968) pp.129-151.

[7] V. Perovic et al., "Hydride precipitation in α/β zirconium alloys", Acta metall. 31 (1983) pp.1381-1391.



(a) **(b)**

Fig. 1. (a) A segment of a pressure tube, showing the orientation of the circumferential and radial hydride platelets relative to the principal directions in the pressure tubes. (b) axial and circumferential sections of cold worked Zr-2.5Nb pressure tube alloy containing 500 ppm H, showing alignment of hydrides in the circumferential-axial and plane of tube with the same morphology as the α-Zr grains..

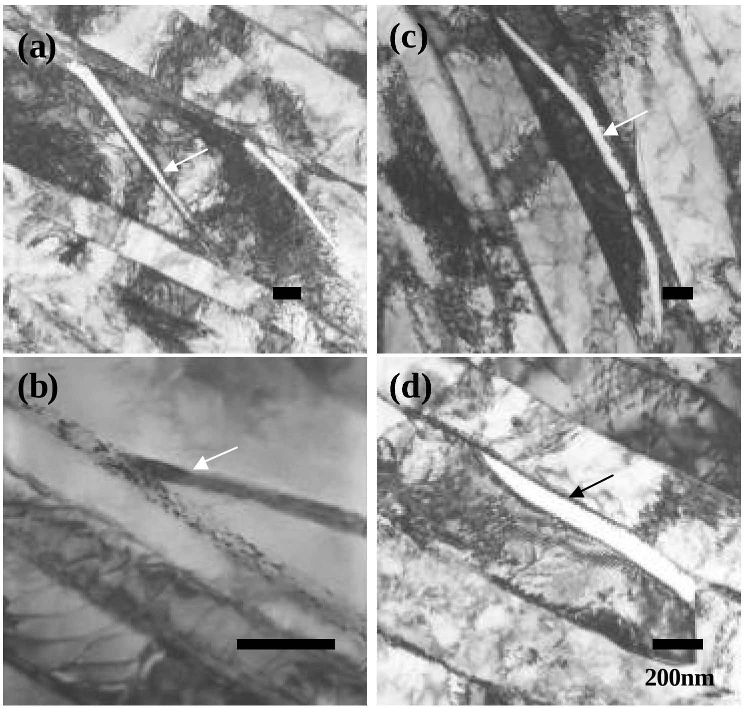


Fig. 2. TEM micrographs of axial section of Zr-2.5Nb pressure tube containing 60 ppm H. (a) the hydride plate (arrowed) nucleated at the interface and grew across the α-grain, (b) the decomposition of the retained β-Zr phase into a series of discrete particles of the ω- or β-Nb phase, (c) two variants of the hydride plate nucleated at the interface, and (d) the hydride plate grown in the α-phase along the interface.

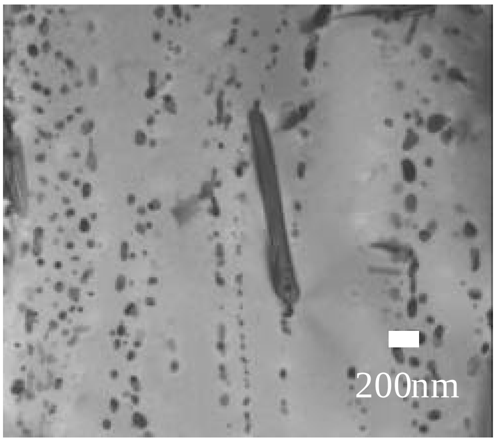


Fig. 3. TEM micrograph of annealed Zr-2.5Nb pressure tube containing 50 ppm H.

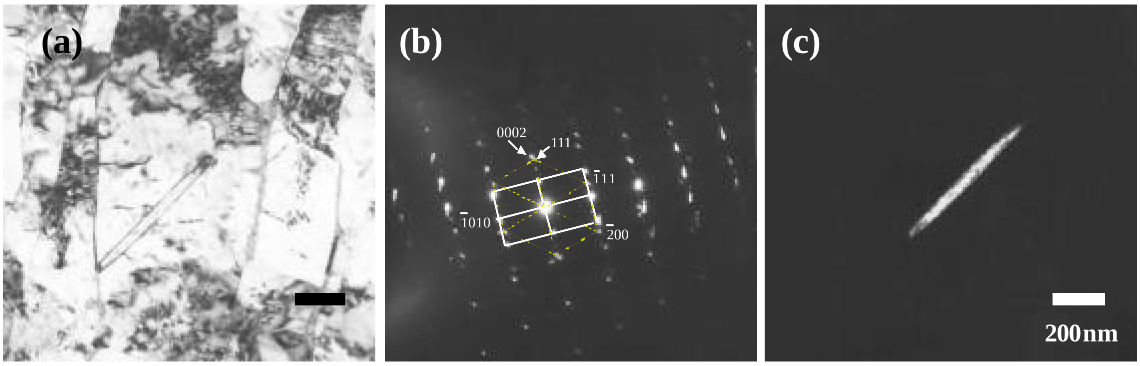


Fig. 4. Circumferential section of Zr-2.5Nb pressure tube containing 60 ppm H. (a) bright field TEM micrograph showing the hydride plate nucleated at the interface and grew across the α-grain, (b) diffraction pattern from δ-hydride and α-matrix showing $(111)_d // (0001)_a$ $[1\bar{1}0]_d // [11\bar{2}0]_a$, (c) dark field TEM micrograph using a hydride reflection

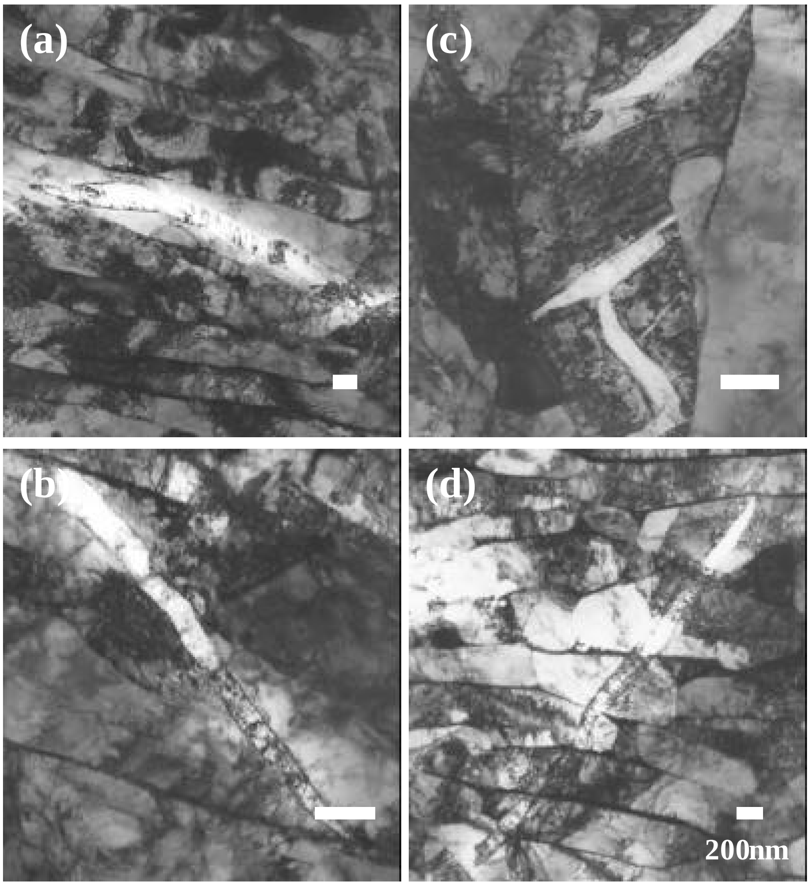


Fig. 5. TEM micrographs of Zr-2.5Nb pressure tube containing 300 ppm H. (a) and (b) axial sections, (c) and (d) circumferential sections showing δ-hydride nucleated at the interface and grown across a number of α-grain boundaries.

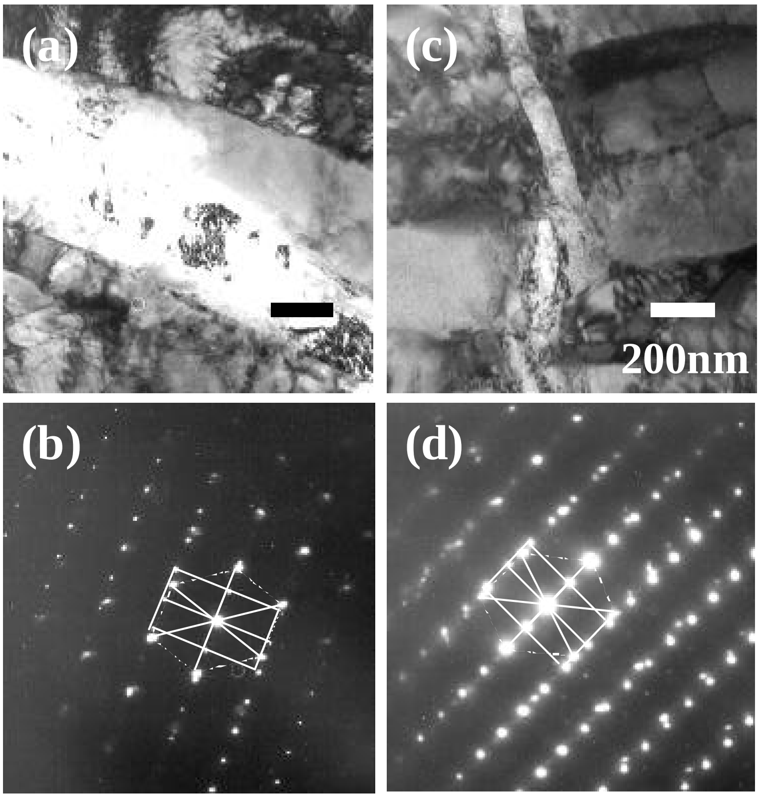


Fig. 6. TEM micrographs of Zr-2.5Nb pressure tube containing 300 ppm H. (a) and (b) axial section, (c) and (d) circumferential section. The diffraction pattern from δ-hydride and α-matrix showing $(111)_{\delta}$ // $(0001)_{\alpha}$ and $[110]_{\delta}$ // $[1120]_{\alpha}$.

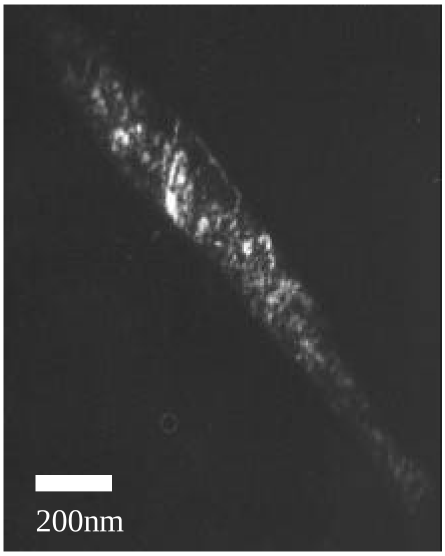


Fig. 7. Axial section of Zr-2.5Nb pressure tube containing 300 ppm H. In dark field using a hydride reflection, individual plates in the stack can seen.

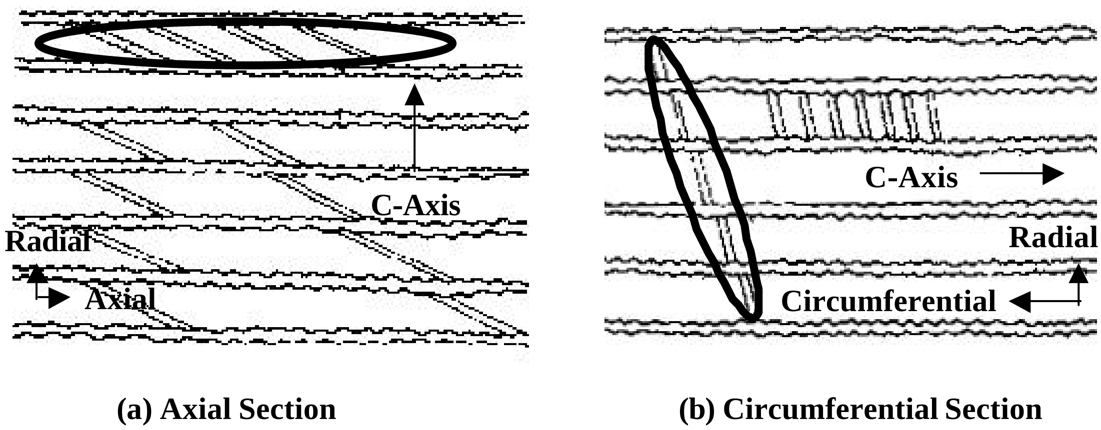


Fig. 8. Possible stacking arrays of hydride plates in pressure tube alloys as views (a) in a axial section and (b) in a circumferential section. Note that all the arrays are shown in grains with normal to the habit plane lying at about 15^{o} to the basal pole in each case.