'2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

CANDU Zr-2.5Nb 압력관의 수소지연파괴속도(DHCV)의 측정

Determination of Delayed Hydride Cracking Velocity of CANDU Zr-2.5Nb Pressure Tubes

김찬중, 김영석, 권상철, 김성수, 오동준

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동

요 약

본 연구에서는 현재 캐나다의 AECL 및 세계 여러 나라와 공동으로 진행중인 Round-Robin test에 의한 방법으로 압력관 재료의 DHC 실험을 하였다. 250℃의 온도에서 7개의 시편에 대해 실험한 결과 DHC 속도는 평균 10.1×10^{-8}m/sec로 $\pm0.7\times10^{-8}$m/sec의 오차범위 내에 모든 data가 들어가 DHC 실험방법으로 적합함을 확인하였다. 모든 시편은 실험온도에서 수소화물의 석출량이 약 30ppm으로 비슷하게 되는 조건으로 수소를 전기화학적으로 장입하였다. CCT(curved compact toughness)시편을 이용하여 144℃ 250℃의 온도범위에서 DHC 속도를 구하고 이로부터 DHC 활성화에너지를 구하였다. 또한 DHC 실험이 마친 후, stereoscope를 이용하여 파단면의 striation 간격을 측정하였다. DHC 속도는 온도가 증가함에 따라 증가하였으며, DHC 활성화에너지는 전체 실험온도 범위에서는 약 49 kJ/mol로 비교적 낮은값을 나타내었다. 그러나 182도 이상의 온도에 대해서만 구한 값은 68 kJ/mol로 이론적인 활성화에너지 값과 유사하게 나타났다. striation 간격은 온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 이는 온도가 증가함에 따라 소성역의 크기가 증가하여 임계수소화물의 크기가 증가하기 때문으로 생각된다.

Abstract

Untill now, the results of DHC(Delayed Hydride Cracking) testing on Zr-2.5Nb pressure tubes have shown a wide range of scattering due to different testing methodes. This study has reported the DHC characteristics of Zr-2.5Nb pressure tubes obtained by using the qualified DHC test procedure set-up through the IAEA round robin test on DHC with curved compact toughness specimens. The DHC velocity was measured at temperature ranging from 144℃ to 250℃, and an activation energy for DHC of Zr-2.5Nb alloys was determined. After

DHC testing, fracture surface were investigated with a stereoscope to measure the striation spacing. The DHC velocity and striation spacing increased with temperature. DHC activation energy of total temperature range was determined to be 49 kJ/mol, but above 182℃ was 68 kJ/mol.

1. 서 론

Zr-2.5Nb 합금은 열 중성자에 대한 포획 단면적이 낮고 강도와 연성이 좋으며, 고온의 중수에 대한 부식저항성이 우수하여 가압 중수로용 발전로의 압력관 재료로 사용되고 있다. 그러나 Zr-2.5Nb 압력관은 제조과정시에 존재하는 수소와 원자로 가동 중 중수와의 부식반응 등을 통하여 중수를 흡수하고[1)], 수소농도가 평형고용도(TSS) 이상이 될 경우, 지르코늄 수소화물을 석출하게 된다[2)]. 압력관 내부에 석출한 수소화물은 재료의 연성을 감소시키며, 압력관의 주된 파손기구인 delayed hydride cracking(DHC)의 원인이 된다[3)]. 지금까지 DHC로 인한 많은 압력관의 파손사례가 보고되고 있으며[4,5)], 특히 높은 인장응력이 존재하거나 온도 구배가 형성된 지역에서는 DHC로 의한 빠른 크랙의 성장으로 관통결함이 생성되어 많은 압력관의 파손이 발생하였다[5)].

DHC 파괴현상이 일어나는 과정은 먼저 균열선단과 같이 인장응력이 작용하는 곳으로 수소가 확산하여 수소화물이 석출되고, 이 수소화물이 성장하여 파괴가 일어나기에 충분히 크게 되면 수소화물의 파괴가 일어나고 균열이 전파하게 된다[3,6)]. 수소화물의 파괴를 통한 균열의 전파는 연성기지에 의해 정지되고, 다시 처음과 같은 과정으로 수소화물이 형성될 때까지 균열의 전파가 지체된다. 이러한 수소의 확산, 축적과정과 수소화물의 파괴는 계속하여 반복되어 지고, 압력관이 파손될 때까지 불연속적인 균열의 성장을 나타내게 된다.

특히 DHC 속도는 관통 결함이 된 후 압력관이 두 개로 절단되는 급파단을 일으킬 정도의 임계크랙으로 성장하기 전에 발전소를 폐쇄하는 안전 여유시간을 결정하는 중요한 인자이다. 따라서 DHC 속도를 정확하게 결정하는 것은 아주 중요한 문제이다. 그러나 현재까지 많은 DHC 실험에 의한 data들의 sctttering이 너무 심하고, 또한 실험방법에 있어서도 서로 일치하지 않기 때문에 공통적으로 이용할 수 있는 DHC 실험방법의 확립이 중요한 실정이다. 본 실험은 현재 캐나다의 AECL 및 세계 여러 나라와 공동으로 진행중인 Round-Robin test에 의한 방법을 이용하여 DHC 속도를 측정하였다. 온도에 따른 DHC 속도로부터 활성화에너지를 구하여 지금까지 연구된 결과와 비교하였다. 또한 파단면의 striation을 stereoscope로 관찰하여 실험온도와 striation 간격과의 관계를 고찰해 보았다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 재료는 비조사된 cold worked Zr-2.5Nb 압력관으로, 캐나다의 chalk River

Laboratory(CRL)에서 제공한 것을 사용하였다. 시편을 가공하기 전에 전기화학적인 방법으로 수소를 재료의 표면에 장입한 후, 균질화 열처리를 통하여 29ppm 60ppm의 수소농도를 가지는 재료를 제작하였다. 수소 장입 후에는 원래 압력관의 곡률을 그대로 유지하고, 축방향의 노치를 가지는 17mm CCT 시편을 제작하여 DHC 실험에 이용하였다.

피로예비균열은 약 1.7mm 정도 생성시켰고, 이 때 a_0/W가 약 0.5 정도이다. 균일한 피로 균열을 생성시키기 위하여 0.5도의 tapered 핀을 이용하였다. tapered 핀은 시편의 곡률로 인하여 생기는 bending stress를 보상하기 위하여 압력관의 외부에 더 많은 힘이 분포하도록 하는 역할을 한다. 이렇게 제작한 시편은 out-put용 wire로 0.5mmΦ의 Zr-2.5Nb wire를 spot welding으로 부착하여 크랙이 진행됨에 따른 potential drop을 측정하였다.

DHC 시험시, 시험온도는 최소 50℃ 이상 높은 온도에서 1시간 이상 유지한 후, 1 2℃/min의 속도로 냉각시켜 도달하도록 하였다. 냉각시 undercooling은 1℃ 이하가 되도록 하였고, 시험온도에 도달 한 후 최소한 30분간 유지한 후에 실험하중을 가하였다. 실험하중은 K_1 값이 약 15MPa $m^{1/2}$가 되도록 하였다. 모든 가열-냉각 과정은 컴퓨터로 제어되는 온도 controller를 이용하여 자동으로 제어하였다. 전형적인 시간에 따른 온도와 하중의 변화를 그림 1에 나타내었다. 크랙의 성장은 DCPD를 사용하여 측정하였다. 6mA의 정전류를 공급하여 크랙의 진행에 따른 DCPD의 변화를 측정하여 크랙의 길이를 예측하였다. 그림 2는 크랙의 길이와 DCPD의 관계를 나타낸 그림이다. a/W가 0.7정도까지는 크랙의 길이와 DCPD의 변화 사이에 직선적인 관계가 성립함을 알 수 있다. 실험은 DHC 균열의 길이가 1.5 2mm 정도가 되면 중단하였다. .

DHC 시험을 종료한 후, 시편을 파단하여 피로균열의 길이와 DHC 크랙의 길이는 100배의 배율을 가지는 현미경(Micro-Vickers Hardness, Model No. HMV-2000) 하에서 직접 9-poiint법(ASTM E 1737)을 이용하여 측정하였다. 측정된 피로크랙과 DHC 크랙의 길이는 초기 K_1값과 실험이 종료될 때의 K_1값을 계산하는데 이용하였다. DHCV는 다음식을 이용하여 계산하였다.

DHCV = DHC 균열길이 / (DHC 종료시간 - DHC 시작시간)

3. 결과 및 고찰

3-1. DHC 속도 및 활성화에너지

250℃의 온도에서 7개의 Zr-2.5Nb 압력관 시편에 대해 축방향의 DHC 속도를 측정하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. DHC 속도는 8.8×10^{-8}에서 10.8×10^{-8}의 값을 가지며, 평균 10.1×10^{-8}의 DHC 속도를 나타내었다. 그러나 8.8×10^{-8}의 DHC 속도를 나타낸 시편은 크랙길이가 3.98mm로 다른 시편의 크랙길이가 2mm 정도인데 비해 크랙이 상당히 많이 진행되었고, 실험 종료시의 K_1 값이 40.3 MPa $m^{1/2}$로 너무 큰 하중이 시편에 가해져서 속도에 영향을 준 것으로 생각된다. 따라서 이를 제외한 나머지 시편의 DHC 속도를 비교해 보면, 모든 시편의 DHC 속도는 9.8×10^{-8}에서 10.8×10^{-8} 사이의 값을 가져 실험의 오차가 거의 없음을 알 수 있고, 이 때의 평균

DHC 속도는 10.3×10^{-8}로 나타났다. Round Robin test에 의한 다른 여러 나라의 실험결과들도 이와 유사한 값을 나타내어 본 실험에서 이용한 방법이 적절한 DHC 시험방법이 될 가능성을 보여주었다. 따라서 동일한 실험방법으로 여러 온도에서 DHC 속도를 측정하였다.

모든 시편의 수소함량은 시험온도에서 수소화물의 석출량이 약 30ppm으로 비슷하게 되도록 조절하여, 시편 내에서 석출하는 수소화물의 양이 DHC 속도에 미치는 영향을 제거하였다. 그림 4는 여러 실험온도에서의 DHC 속도를 나타낸 것이다. 각 시험온도에서 적어도 3개씩의 시편을 이용하여 DHC 속도를 결정하였다. DHC 축방향의 속도는 온도가 증가함에 따라 점차 빨라졌으며, 그림 4에 나타낸 DHC 속도와 1/T의 기울기로부터 활성화에너지를 결정하였다. 그림 4로부터 182℃에서의 실험결과와 다른 온도에서의 결과를 비교하면, 182℃의 경우가 시편에 따라 DHC 속도의 scattering이 심하고, incubation time도 시편에 따라 아주 큰 편차를 나타내었다. 또한 182℃를 기점으로 하여 전체적인 DHC 속도의 온도에 따른 경향이 크게 변화하는 것을 볼 수 있다. 그 원인에 대해서는 아직까지 정확히 알 수는 없지만, Root등[7)]이 보고한 것처럼 180℃ 근처에서 지르코늄 수소화물이 $\delta\leftrightarrow\gamma$ 상전이가 일어나고, 이러한 수소화물의 상전이가 DHC 속도에 영향을 미치는 것으로 생각되어 진다. Zr-2.5Nb 합금은 DHC 속도뿐 아니고 180℃ 부근에서 여러 가지 특이한 현상이 나타나는데, 파괴인성 값이 최대로 나타나고, 연성-취성 천이가 일어나는 등의 현상이 모두 수소화물의 상전이와 관계가 있는 것으로 생각되어 진다. 이에 대한 연구는 앞으로 더 진행되어야 하리라 생각된다. 그림 3으로부터 Zr-2.5Nb 합금의 축 방향의 DHC 활성화에너지는 48.83 kJ/mol 이었다. 이 결과는 Sagat등[8)]이 제시한 비조사재 캔두 압력관에서 보고한 활성화에너지 값보다는 약 10kJ/mol 정도 작은 값이다. 그러나 182℃ 이상의 온도에서 구한 활성화에너지는 68.41 kJ/mol로 Ambler[9)]가 제시한 활성화에너지 값과 거의 일치하였다. DHC의 속도는 크랙 주위에서의 수소농도 및 시편 내 평균 수소농도와의 구배와 기지상을 통한 수소의 확산계수 값에 비례[8,10,11)]하기 때문에, 이론적인 활성화에너지는 수소의 확산계수(D_H)와 수소의 고용도(C_H)의 활성화에너지(각각 35 kJ/mol)의 합으로 계산되어 약 70kJ/mol의 값을 갖는다. 그러나 지금까지 보고된 DHC의 활성화에너지는 실험온도와 수소농도등 여러 가지 실험방법과 조건에서 차이가 있긴 하지만, 42 72 kJ/mol[6,9,12)]로 그 편차가 너무 심하고 일관성이 없이 나타났다. 본 실험의 결과로 나타난 활성화에너지 값도 지금까지 보고된 값들의 범위를 벗어나지는 않지만, 182℃를 경계로 DHC 속도와 1/T의 기울기가 크게 변하여 활성화에너지 값에 크게 영향을 주는 현상등은 앞으로 더 실험적 확인이 요구된다.

3-2. striation 간격

DHC에서 striation은 수소화물의 파괴와 남아있는 연성기지 조직의 파괴에 의한 불연속적인 균열전파에 의해 나타나는 DHC의 특징중 하나이다. 그림 5에는 250℃에서 DHC 실험한 시편의 단면을 나타낸 것으로 균열의 진행방향에 수직인 striation들이 균열 초기부터 거의 등간격으로 잘 발달되어 있음을 볼 수 있다. CCT 시편에서는 기계적 노치에 피로균열을 형성시킨 후 DHC 실

험을 하기 때문에 비교적 sharp한 노치로부터 균열이 시작된다. 따라서 초기 크랙의 선단과 DHC가 진행되는 중의 크랙 선단의 곡률반경이 비슷하기 때문에 크랙 선단에서의 최대 하중은 일정한 값으로 되고, 크랙 선단에서의 소성역의 크기 및 파단되는 수소화물의 임계크기도 일정하게 되어, striation이 전 DHC 파면에 걸쳐 균일한 간격으로 형성된다.

그림 6은 실험온도에 따른 striation 간격의 변화를 나타낸 것으로 실험온도가 높을수록 striation spacing이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 오등[13]은 striation 간격이 크랙 선단에서의 소성영역의 크기와 비례한다고 보고하였다. 일반적으로 모든 재료는 온도가 증가함에 따라 항복응력이 감소하며, 다음의 식[14]으로부터 일정한 K_1 값에서는 소성영역의 크기가 항복응력에 반비례함을 알 수 있다.

$$PZ = 0.032\frac{K_1^2}{\sigma_{ys}^2}$$

여기서 PZ는 소성영역의 크기, K_1은 인장응력, σ_{ys}는 항복응력을 나타낸다. 일정 K_1에서 온도가 증가할수록 항복응력이 감소하게 되므로, 위의 식으로부터 온도가 증가하면 소성영역은 넓어진다. 가해진 에너지의 일부분이 소성영역을 형성하는데 이용된다고 하면, 일정한 인장응력이 가해진 경우에 소성영역이 커진다는 것은 수소화물의 파괴에 이용될 수 있는 에너지가 줄어든다는 것을 의미한다. 따라서 온도가 증가할수록 수소화물의 파괴에 이용되는 에너지가 감소하기 때문에 수소화물이 더 크게 성장할 수 있고, 임계수소화물의 길이가 길어져서 striation의 간격이 증가하게 된다.

4. 결론

1. Zr-2.5Nb 합금의 DHC 속도는 182℃ 부근에서 전체적인 온도의존성을 크게 벗어나는 현상이 나타났다. 이것은 180℃를 경계로 하여 나타나는 수소화물의 $\gamma \leftrightarrow \delta$ 상전이와 관계가 있는 것으로 생각된다.

2. Zr-2.5Nb 합금의 DHC 속도는 온도에 따라 증가하는 경향을 나타내며, DHC 활성화에너지는 약 49 kJ/mol로 비교적 낮은 값을 나타내었다. 그러나 182℃까지 만의 data로 구한 활성화에너지는 68 kJ/mol로 이론적인 활성화에너지와 거의 비슷한 값을 가졌다.

3. 파단면을 관찰한 결과, striation 간격은 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 온도가 증가함에 따라 수소화물의 파괴에 이용되는 에너지가 감소하게 되어 임계수소화물의 크기가 증가하기 때문으로 생각된다.

참고문헌

1) B. Cox, AECL Report, AECL-8702 (1982)
2) M.P.Puls, AECL Report, AECL-6302 (1975)

3) L. A. Simpson and K. Nuttall, ASTM STP 633 (1977) 608

4) Young Suk Kim et al, KAERI Report : KAERI/RR-1766/96, KAERI (1997) 365

5) P.A. Ross-Ros, J. T. Dunn, A. B. Mitchell, G. R. Towgood and T. A. Hunter : AECL Report, AECL-5261 (1976)

6) C. G. Coleman, J. F. R. Ambler, ASTM STP 633 (1977) 589

7) J. H. Root and R. W. L. Fong, J. of Nuclear Materials 232 (1996) 75

8) S. Sagat, C. E. Coleman, M. Griffiths and B. J. S. Wilkins, ASTM STP 1245 (1994) 35

9) J. F. R. Ambler, ASTM STP 824 (1984) 653

10) M. P. Puls, Metall. Trans. A, 21A (1990) 2905

11) R. Dutton, K. Nuttal, M. P. Puls and L. A. Simpson, Metall. Trans. A, 8A (1977) 1553

12) K. F. Amouzouvi and L. J. Clegg, Metall. Trans. A, 18A (1987) 1687

13) Je Youg Oh, In Sup Kim and Young Suk Kim, J. Kor. Inst. Met. & Mater., 37 (1999) 680

14) J. R. Rice and M. A. Johnson, Inelastic Behavior of Solids, M.F. Kanninen et al(Ed.), New York (1970) 641

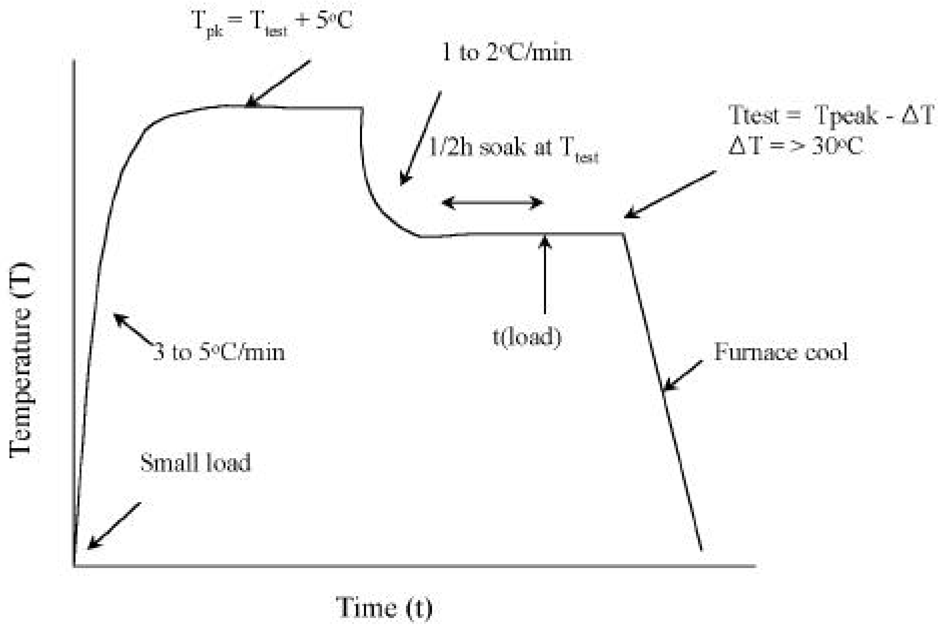

Fig. 1. Schematic diagram of Temperature-Time and loading schedule

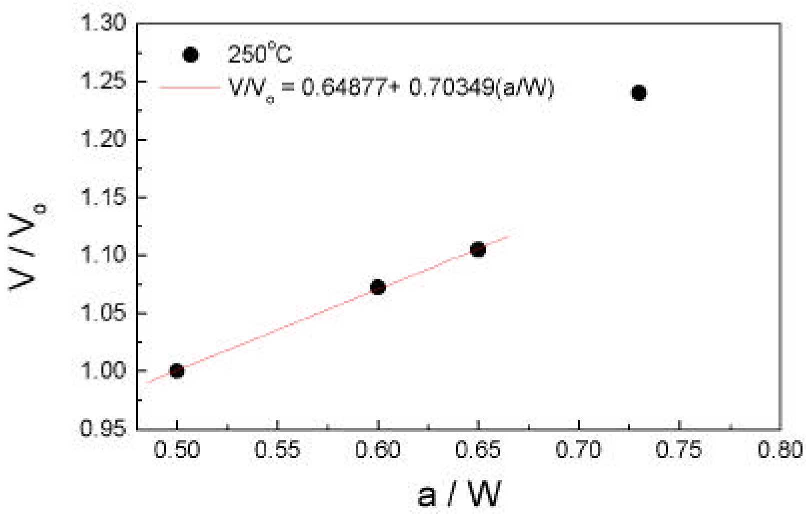

Fig. 2. A linear relationship between crack length and dc potential drop

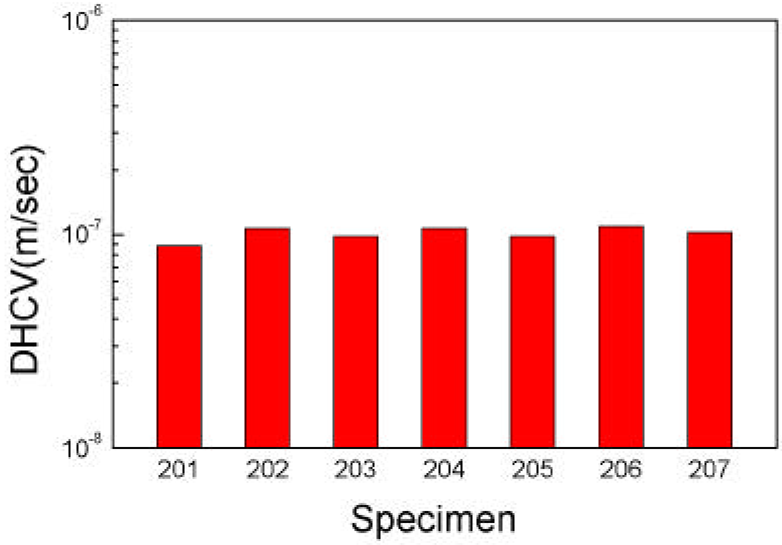

Fig. 3. DHC velocity of various specimens at 250℃ test temperature.

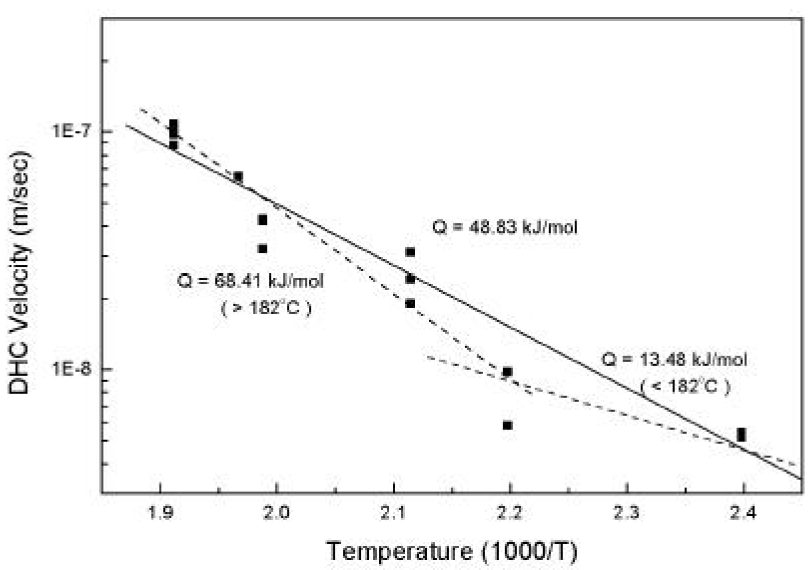

Fig. 4. DHC velocity vs. temperature(1000/T) for Zr-2.5Nb alloy.

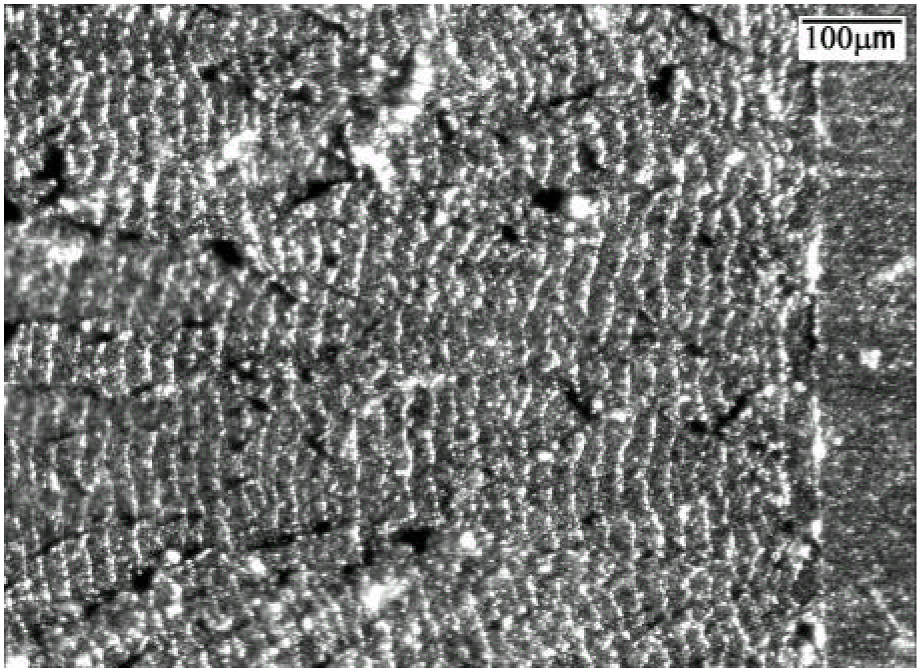

Fig. 5. Typical striation pattern on the fractured surface of Zr-2.5Nb tube after DHC testing

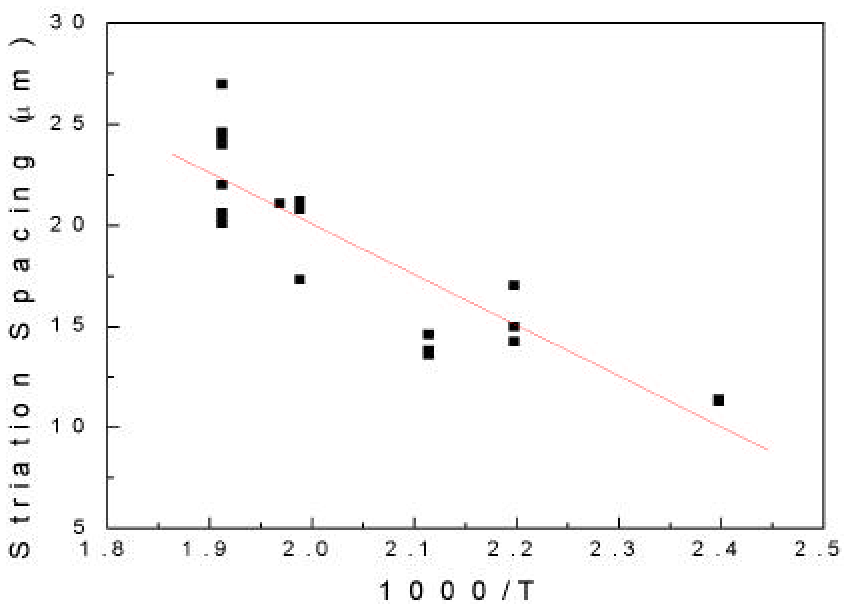

Fig. 6. Variations of striation spacing with temperature.