'99 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr-2.5Nb 압력관 재료에서 Hydride Blister의 균열 현상

Cracking in Hydride Blisters in Zr-2.5Nb Pressure Tubes

정용무, 공운식, 주기남, 김성수, 김영석

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

CANDU원자로의 압력관이 calandria관과 접촉하는 경우 Zr-2.5Nb 압력관 내에 온도 경사가 수소의 재배치를 유발하며 hydride blister를 형성한다. 이러한 hydride blister로 인한 표면 부풀음 현상은 압력관 기지에서 δ-상 hydride로 변환할 때 발생하는 부피 팽창의 결과이며 Hydride blister 내에 균열이 발생할 경우 압력관 파손의 원인이 되기도 하고 지연수소균열로 발전할 가능성도 있다. Zr-2.5Nb 압력관 재료에 전해 수소 장입법으로 수소를 장입하고 수소 확산을 고려한 시간 및 온도 조건에서 균질화 처리를 하였다. 415° C로 유지되는 heat bath와 15° C의 물로 냉각되는 알루미늄 냉점 조건으로 시편의 외면에 열확산에 의한 hydride blister를 생성시켰다. 광학 현미경 및 3차원 profilometry를 사용하여 blister를 분석하였다. 실험 결과, 수소 농도가 높을수록, 열확산 시간이 길수록 균열이 발생도가 높았으며 이러한 균열의 발생 원인을 고찰하였다.

Abstract

When the pressure tubes contact to the calandria tubes in the CANDU reactor, temperature gradient in the Zr-2.5Nb pressure tube causes the thermal diffusion of hydrogen and formation of hydride blisters. This surface shape change is a result of the volume expansion associated with the transformation from pressure tube matrix to δ-phase hydride. Cracking in the hydride blisters may cause a direct failure of pressure tubes or develope to the delayed hydride cracking. The Zr-2.5Nb pressure tube specimen are hydrided by an electrolytic method and homogenized considering the temperature and time of hydrogen diffusion. The hydride blisters are formed on the outer surface of the specimen by a thermal diffusion between a heat bath maintained at the temperature of 415° C and an aluminum cold finger cooled with the flowing water of 15° C. An optical microscopy and 3-dimensional profilometry were used to characterize the hydride blisters with different hydrogen concentrations and thermal diffusion times. It reveals higher possibility of cracking for higher hydrogen concentration and longer time for thermal diffusion. The mechanism of cracking in the hydride blister is discussed.

1. 서론

중수로 압력관이 calandria관과 접촉할 경우 접촉 부위에서 발생하는 온도 구배로 인하여 접촉 지역으로 수소가 확산하여 hydride가 발생하는 데 이 때 hydride의 부피 팽창에 의하여 부풀어오르는 현상을 hydride blister라고 한다. 이러한 hydride blister는 fcc 구조의 δ-상으로써 표면에서의 최대 수소농도는 약 16,000 ppm에 이르며 부피가 약 17% 팽창하여 압력관 외면이 부풀어오르게 되는 데 심한 경우에는 균열이 발생하기도 해서 압력관의 건전성에 영향을 끼치는 중요한 인자의 하나이다.
1983년 8월에 발생한 캐나다 Pickering 원전 2호기에서 압력관 파열 사고[1]를 통하여 국부적인 온도 구배 효과에 대한 연구가 시작되었는데 특히 압력관과 calandria관의 접촉[2-5]으로 시작되는 cold spot 같은 것이 전형적인 온도 구배 효과이다. 기본적인 물리적 메카니즘은 수소가 hcp 구조 α-상에서 열확산하여 저온부에서 일단 국부적인 용해도 한계를 넘어서면 hydride가 석출되는 현상으로써 중수로 운전 온도 구간에서 metastable한 γ-상은 석출되지 않으며 δ-상만이 존재한다.[6] 이 분야에서 대한 다양한 실험과 이론적 모델[7-11] 개발된 바 있으나 제안된 모델을 실험적으로 확인할 수는 없었는데 이것은 주로 α-δ 상변태를 고려하지 않기 때문이다.[12-13]
본 실험에서는 실제 중수로 압력관 재료인 Zr-2.5Nb 합금 압력관 내면과 외면에 온도 경사를 조성하여 냉점 부근에서 hydride blister를 형성하였다. 실제 원자로 운전 조건보다 가속 실험을 하기 위해서 압력관 내면을 415° C의 항온 알루미늄 block으로 접촉하고 외면에는 15° C의 흐르는 물로 냉각되는 알루미늄 냉점으로 접촉하였다. 다양한 조건에서 형성된 hydride blister 특성과 전반적인 수소 분포를 금속학적으로 분석하고 3차원 profilometry로 blister의 크기를 정밀 측정하였다. 일부 시편에서 blister 표면 또는 내부에서 균열이 발견되었는 데 이들 균열의 발생 가능성과 수소 농도 및 열확산 시간 간의 관계를 실험하였으며 균열의 발생 원인에 대해서 논의하였다.

2. 실험 방법

중수로에서 실제 사용되는 Zr-2.5%Nb 압력관(직경 112 mm, 두께 4.25 mm)을 가지고 다양한 수소 농도를 가진 시편을 제조하였다. 시편은 약 30 - 35 mm의 장방형 형태를 사용하였으며 압력관 특성시험 절차서 KAERI-ZR-100-1에 의거하여 수소 장입을 하였다.[14] 사용된 황산 전해액의 농도는 0.2 M, 전해액 온도 65± 5 ° C, 전류 밀도 2 kA/m^2 이었으며 양극으로는 두께 3 mm의 Pb 판을 사용하였다. 목표 수소 농도를 장입하기 위하여 필요한 최소 수화물층 두께를 계산하여 이에 따른 소요시간을 계산하였다. 자세한 내용은 압력관 특성시험절차서, KAERI-ZR-001-1 지르코늄합금의 수소장입 절차서를 따른다. 전해 수소 장입을 위한 시편은 표면을 grind한 후 초음파 세척하여 이물질을 제거하였으며 전해액의 증발을 방지하기 위하여 상부에 냉각수를 흘렸다.
전해 수소 장입에 의해 시편 표면에 부착된 hydride를 균질화하기 위하여 유리로 진공 밀봉한 후 annealing하여 균질화 처리하였다. Annealing 온도는 최종 목표 수소 농도를 고려하여 한계고용도 방정식에 따라 결정하며 균질화에 소요되는 시간은 시간에 따른 농도 profile에 기초한 확산 거리 공식을 적용하여 두께 2L인 시편에 hydride가 양면에 덮인 경우 중앙에서의 농도가 표면의 97% 가 되도록 목표로 할 조건으로 균질화 시간을 계산하였다.[15-16]
균질화 처리 후에 수소 농도는 각 시편마다 화학 분석하여 정확한 수소 농도를 측정하였으며 hydride 분포를 확인하기 위하여 Annealing 후에 수화물 층은 grinding으로 제거하고 현미경 사진을 촬영하였다.
시편 외면에 blister를 형성하기 위하여 Fig. 1과 같은 장치를 통하여 steady thermal field가 시편에 가해졌다. 415±2 ° C로 유지되는 항온 알루미늄 블록 위에 시편을 놓고 시편-블록간에 열접촉을 균

일화하기 위하여 직경 0.05 m Al_2O_3 분말을 도포하였다. 시편의 상부 중앙은 평평하도록 연마하고 수냉 알루미늄 finger를 사용하여 냉점을 구성하였다. 냉각수의 온도는 14 - 16 °C였으며 알루미늄 finger는 길이 10 mm, 직경 1.0 mm의 원형이었다. 냉점에서 blister를 형성하기 위한 열확산 시간은 1×10^5 sec (28 hr) - 6×10^5 sec (6.9일)이었다. 별도의 온도 분포 측정은 실시하지 않았으며 Fig. 2에 보인 바와 같이 유한요소법으로 본 실험 조건에서의 온도 분포를 분석한 결과 냉점과 접하는 위치에서 172.9 C, 전기로와 시편 접촉면에서 368.9 C로 나타났으며 이 결과는 다른 연구 결과[17]와도 유사하다.

시편 외면에 형성된 blister의 표면 상태를 현미경으로 관찰하였으며 3차원 laser profilometry로 정밀 측정하여 blister 높이 및 원주 방향 및 축 방향에서의 직경을 측정하였다. 레이저 측정 정밀도는 0.1 μm 이다. 이후 blister 중앙부를 transverse하게 절단하고 연마, 에칭하여 hydride blister의 직경과 깊이를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. Blister 표면에서의 온도 구배

Fig. 3에 시편 외면에 형성된 전형적인 hydride blister 표면을 보였다. 냉점이 접촉하였던 부위를 중심으로 동심원 color pattern이 나타났다. 이러한 color pattern이 나타난 이유는 온도에 따라 냉점 주위에 형성되는 산화물층의 두께가 다르기 때문이다. 따라서 냉점 주위에서 color 변화를 관찰함으로써 냉점 주위에서의 온도 구배를 추정할 수 있다. Fig. 3의 color pattern을 보면 냉점 접촉면 부분에서는 비교적 온도가 일정하나 냉점 boundary 부근에서 급격한 온도 구배가 형성됨을 알 수 있다. 이는 Fig. 2에 유한요소법으로 분석한 온도 분포와도 일치한다.

3.3. Blister의 Profilometry

Fig. 4에 3차원 laser profilometry로 측정한 전형적인 blistering 결과를 보였으며 Fig. 5에 blister 높이와 수소 농도간의 관계를 보였다. 수소 농도가 증가할수록 blister 높이는 증가하였으며 수소 농도 100 ppm 이하에서 blister의 최대 높이는 40 μm정도였다.

3.2. Blister 내에 균열 발생

일부 시편에서 blister 형성 시에 균열이 확인되었는 데 Fig. 6에 압력관 표면에서의 균열 상태를, Fig. 7에 blister 단면에서의 균열을 보였다. Fig. 7을 보면 Blister 내에 균열은 표면에서 시작하며 blister 내부로 전진하고 있음을 알 수 있으며 그럼에도 불구하고 어떤 경우에도 균열은 blister와 matrix 경계면을 넘지 않는다는 점이다. Fig. 8에서는 수소 농도와 열확산 시간에 대해서 균열의 발생 여부를 보였다. 일반적으로 균열은 수소 농도가 높을수록, 접촉 시간이 길수록 발생 확률이 높았으며 수소 농도 약 30 ppm을 6×10^5 sec(6.9일)동안 열확산시킨 경우에도 균열이 발생할 확률이 있다.

3.3 균열 발생 원인

Blister 형성 과정에서 생성 가능한 응력은 온도 구배에 기인한 응력과 blister 형성시 부피 팽창에 따른 응력을 고려할 수 있다. Fig. 2에서와 같이 냉점과 모재 간에 온도 차이는 약 200 °C 정도인데 모재의 [0002] 방향으로의 열팽창계수 10.4 X 10^{-6}/K 를 고려해서 온도 구배에 의한 변위를 구해보면 약 $\varepsilon = 20 \times 10^{-4}$ 정도인 반면에 matrix가 blister로 변환함에 따른 체적 변위는 $\Delta V = 14 - 17\%$ 정도로 온도 구배에 의한 영향은 무시할 정도이다. 이러한 응력은 1) hydride의 소성 가공, 2)Zr-2.5Nb 합금의 탄소성 변형, 3) hydride의 탄성 파괴(균열)로 응력 이완이 일어나야 하는 데 본 경우에는 주로 균열이 발생함으로서 응력이 이완된 것으로 판단된다. 이것은 Fig. 9.에 보인 바와 같이 수소가 냉점 주위로 확산하여 hydride blister를 형성하면서 부피가 팽창하면서 부풀어 오르는 데 이 때 blister와 Zr-2.5Nb 계면에서의 잔류 응력 상태를 살펴보면 blister 쪽은 압축 응력이, Zr-2.5Nb 모재 쪽은 인장 응력 상태가 되며, 이에 따라 blister 표면에서는 인장 응력이 작용하게 되며 과도한 인장 응력으로 인하여 균열이 발생한다고 판단된다.

이것은 실제 균열 발생 위치가 온도 구배가 심한 지역인 blilster와 모재 사이의 경계 부위가 아니라 blister 내부에서인 점으로도 확인된다. 즉 온도 구배 자체는 단지 수소의 확산에만 영향을 줄 뿐 균열 발생에 대한 열응력의 영향은 무시할 만하며 따라서 blister의 부피 팽창에 의한 응력 분포가 균열 발생의 주된 원인이라고 판단된다. 과거에 유한요소법을 이용하여 blister 주변에 대한 응력 해석을 수행한 결과,[18] blister-matrix 경계면을 중심으로 matrix에는 인장 잔류 응력이, blister에는 압축 잔류 응력이 발생하며 blister의 깊이가 증가함에 따라 압축 잔류 응력이 감소하여 인장 상태로 변화해 간다고 예측하였다. blister 내에서 특히 경계 부근에서 큰 압축 잔류 응력이 존재하여 균열이 전진하는 데 방해 역할을 해서 경계선을 넘기 어렵다고 판단된다.

4. 결론

중수로 원전에서 사용되는 Zr-2.5Nb 압력관에 수소를 장입한 뒤 온도 경사를 유지하여 수소의 열확산에 의한 hydride blister를 생성하였다. 일부 hydride blister에서 균열이 발생하였으며 이러한 균열은 blister 표면에서 시작하여 내부로 전진하였다. 균열의 발생 원인은 온도 구배에 따른 열응력이 아니라 matrix가 blister로 변환함에 따른 체적 팽창에 의한 blister 표면에서의 인장 응력으로 추정된다. 균열의 선단은 blister와 matrix 경계선을 넘지는 않았으며 이는 matrix 경계면에서 압축 응력이 존재하기 때문으로 판단된다.

앞으로 hydride blister 생성과 관련된 정밀 응력 해석, blister에 의한 압력관의 기계적 성질 변화, hydride blister생성 시의 수소 확산 기구 및 matrix/hydride 간의 계면 미세 분석 및 중수로 압력관에서 시행되고 있는 garter spring 위치 변경 작업을 통한 압력관/calandria관 접촉/분리상태를 모의하여 blister 성장/소멸 가능성 여부에 대한 연구가 필요하다고 사료된다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 사업 중 중수로 압력관 재료 과제에서 수행되었습니다.

참고 문헌

1. G. J. Field, J. T. Dunn and B. A. Cheadle, Can. Metall. Quart. 24 (1985) 181.
2. M. Jovanovic et al., Can. Metall. Quart. 27 (1988) 323.

3. A. Sawatzky, Can. Metall. Quart. 24 (1985) 227.
4. A. J. White, A. Sawatzky and C. H. Woo, AECL Report AECL-8386 (1985).
5. K. N. Choo et al., J. Korean Nucl. Soc. 30 (1998) 318.
6. M. Plus, Acta Metall. 29 (1981) 1961.
7. J. M. Markowitz, Trans Metall. Soc. AIME 221 (1961) 819.
8. A. Sawatzky, J. Nucle. Mater. 2 (1960) 321.
9. A. Sawatzky, J. Nucle. Mater. 2 (1960) 62.
10. A. Sawatzky and E. Vogt, Trans Metall Soc. AIME 227 (1963) 917.
11. A. Sawatzky and B. Wilkins, J. Nucle. Mater. 22 (1967) 304.
12. W. Erickson and D. Hardie, J. Nucl. Mater. 13 (1964) 254.
13. G. F. Slattery, J. Inst. Met. 95 (1967) 43.
14. 김영석, 정용무, 권상철, 김성수, 안상복, "Zr-2.5Nb 압력관 특성시험 절차서", 한국원자력연구소, KAERI/TR-1329/99, (1999.6).
15. J. J. Kearns, J. Nucl. Mater., 22(1967) 298.
16. J. J. Kearns, J. Nucl. Mater., 43 (1972), 336.
17. Galdys Domizzi, et. al, J. Nucl. Mater. 229 (1996) 36.
18. M. L. Vanderglas and Y. J. Kim, J. Pres. Ves. & Piping, 22 (1986) 177.

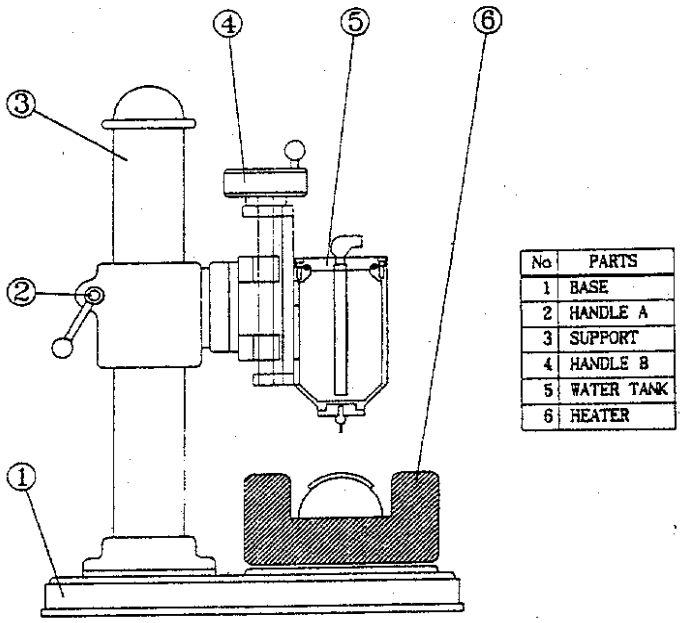


Fig. 1 Experimental device for blister formation and growth.

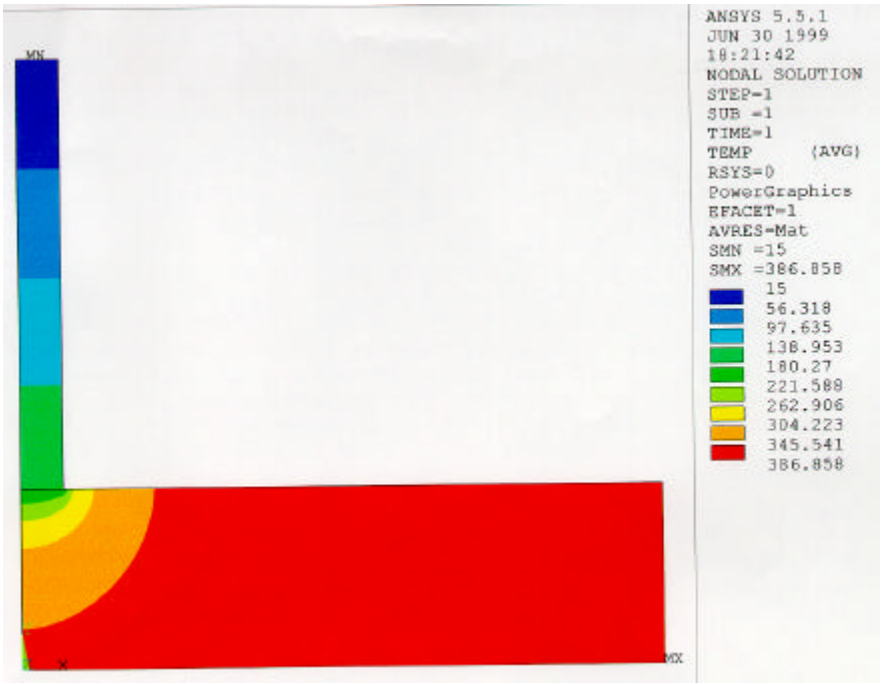


Fig. 2 Finite element calculation of temperature field in the specimen and in the cold finger.

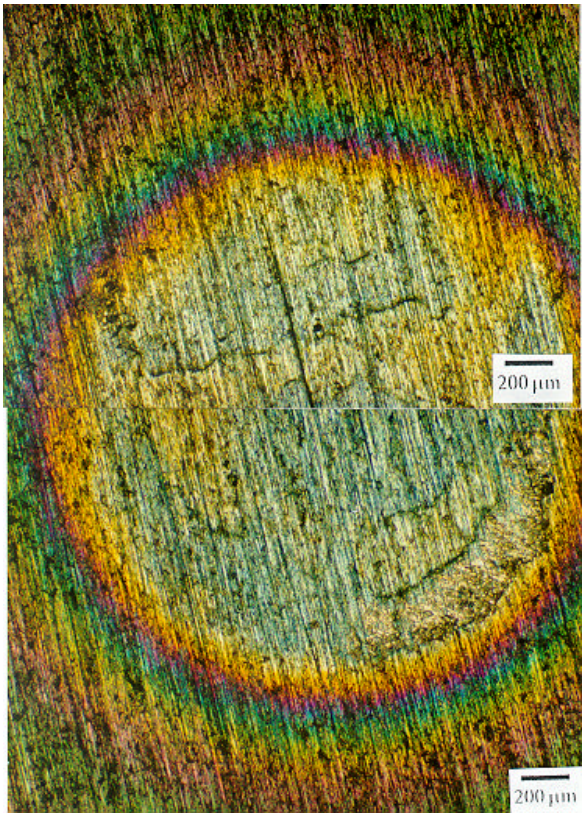


Fig. 3. Typical photo of the blister surfaces taken from the top.

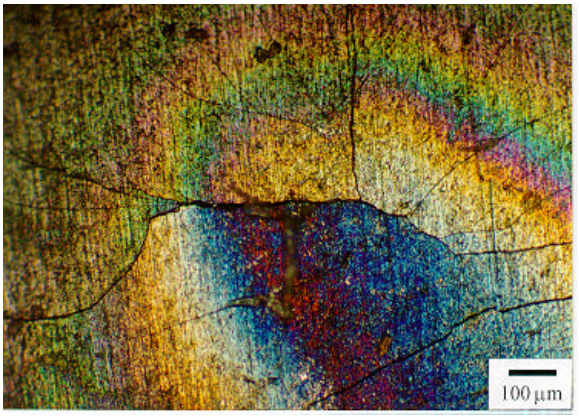
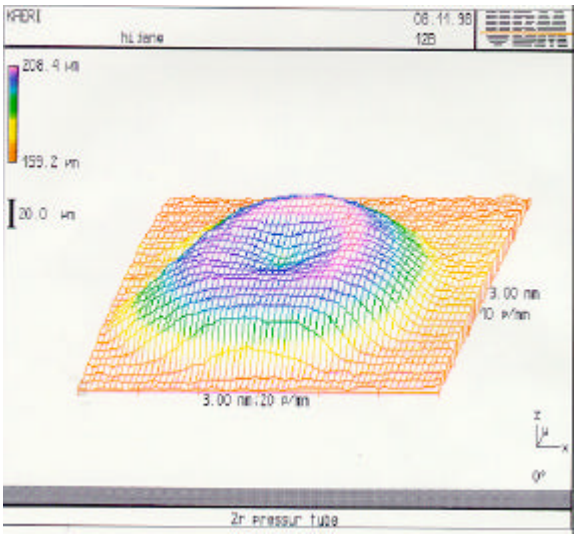


Fig.4. Cracks are shown on the surface of blister.([H]=285 ppm, t= 1×10^{5}sec)



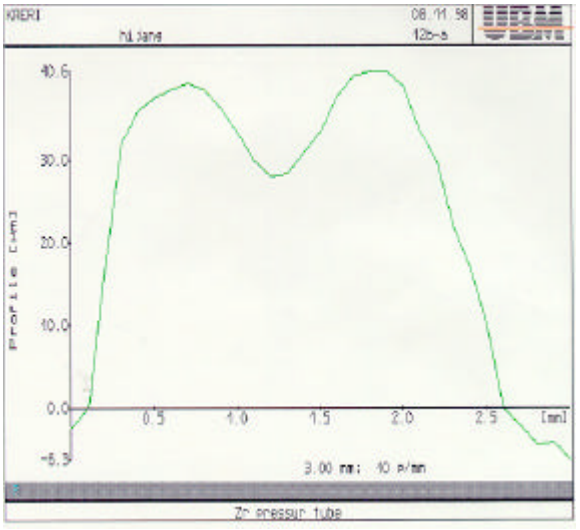


Fig. 5. Typical laser profilometry of a hydride blister

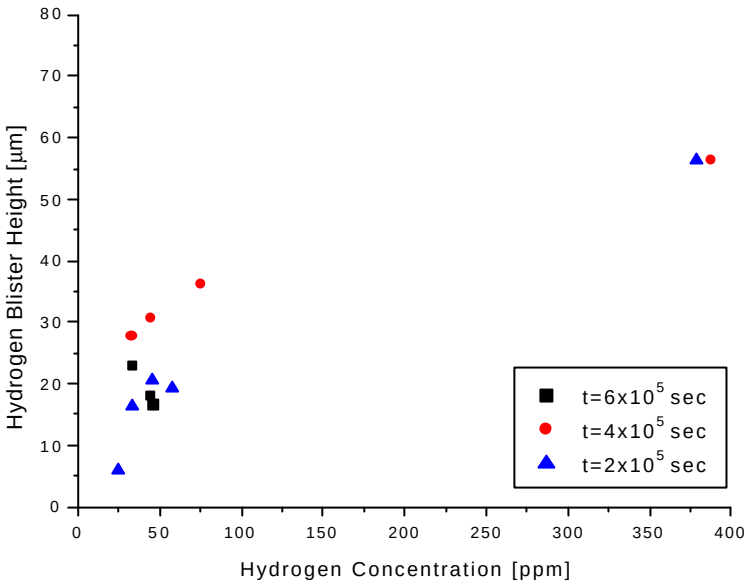


Fig. 6. Blister height for different hydrogen concentration and thermal diffusion time.

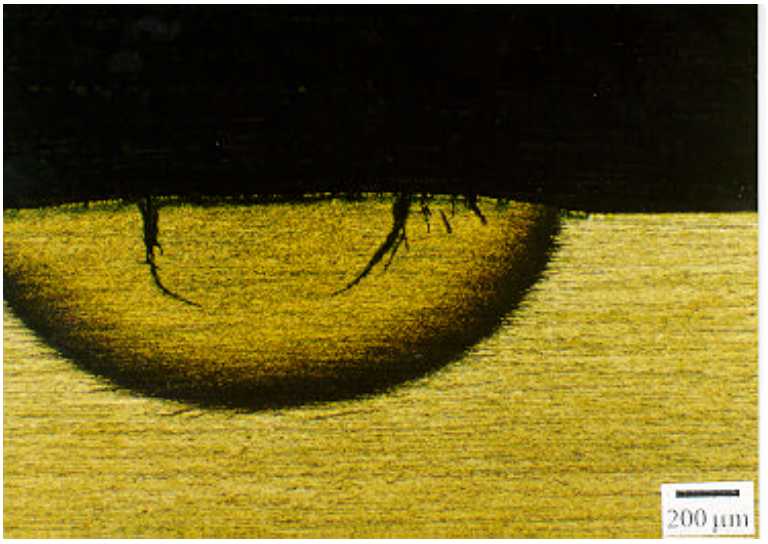


Fig. 7. Cross-sectional view of hydride blister. ([H]=86 ppm, $t=6\times10^5$sec)

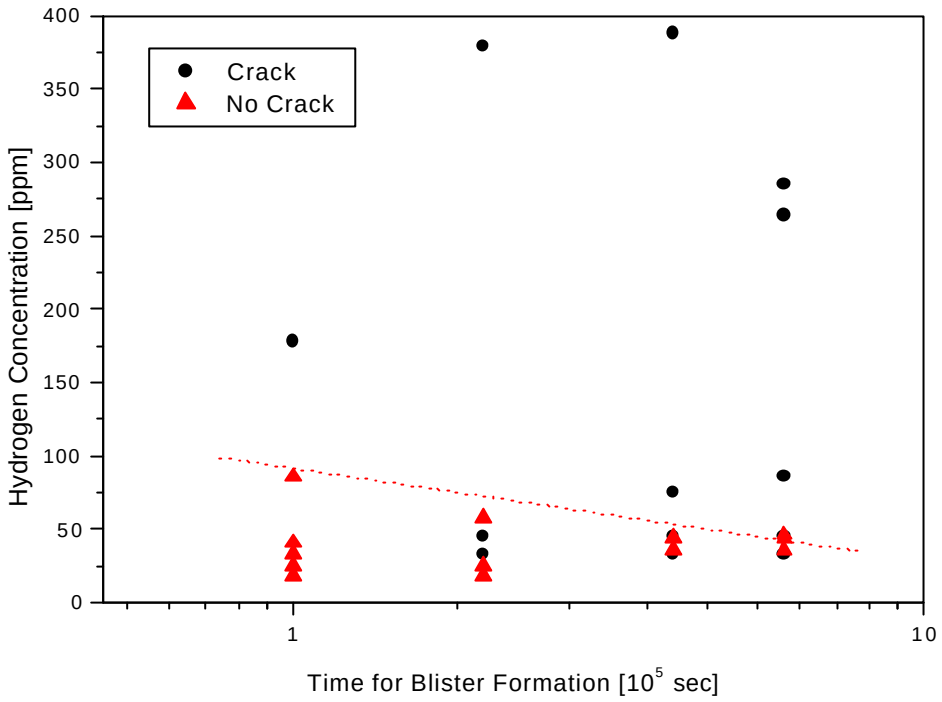


Fig. 8. Cracking boundary in the hydride blisters, function of hydrogen concentration and thermal diffusion time.

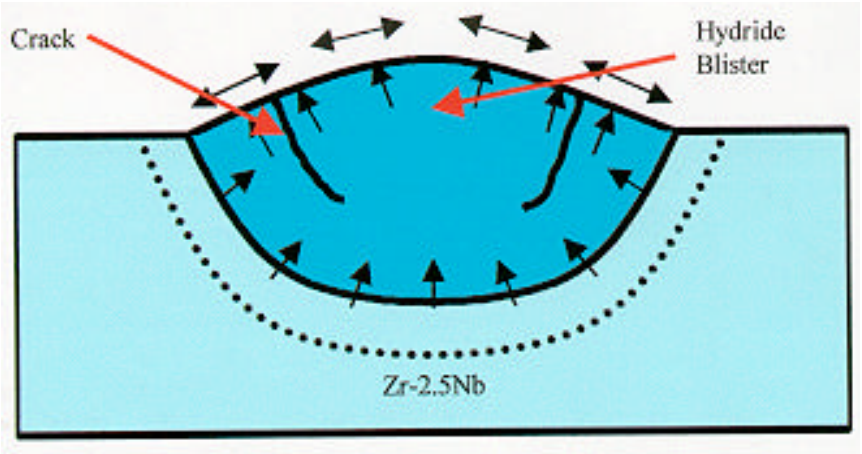


Fig. 9. A cracking model during blister formation.