

'99 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

Zr-2.5wt% Nb 압력관의 DHC 성장

Delayed Hydride Crack Growth of Zr-2.5wt% Nb Pressure Tube

권상철, 김성수, 주기남, 정용무, 김영석

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

Zr-2.5wt% Nb의 상용 압력관 재료에서 DHC 특성을 시편의 방향에 따른 효과를 분석하였다. 노치 방향을 원주 방향과 길이 방향으로 제작한 CT 시편을 비교한 결과 원주방향의 시편이 길이 방향의 시편보다 DHC 저항성이 있음을 보였다. 파면을 분석한 결과 노치가 원주 방향인 시편은 원래 원주 방향으로 석출되어 있던 판상의 수소화물에 의한 2차 균열생성으로 파면의 굴곡이 길이 방향의 시편에서 보다 심하다. Striation mark를 관찰할 수 있었으며, 그 생성 원인을 검토 하였다.

Abstract

The effect of specimen direction on the delayed hydride crack(DHC) growth was analyzed with the specimens of Zr-2.5wt% Nb alloy which has been used for the pressure tubes in CANDU nuclear reactors. The specimen of circumferential notch direction showed more DHC resistance than that of longitudinal notch direction did. The fracture surface of the circumferential specimen showed severe roughness because of secondary cracking of original circumferential hydride platelets. The striation marks were observed and the formation of them was reviewed.

1. 서론

CANDU형 원자로에 사용되는 Zr-2.5wt%Nb 압력관은 사용중에 냉각수로 부터 수소를 흡수하여 DHC를 발생시킨다[1]. 이 현상은 균열선단으로 응력구배에 의해 수소가 모여들어 수소의 임계농도 이상이 되면 수소화물은 석출하고, 균열선단의 응력집중으로 인하여 수소화물이 깨짐으로 인하여 균열이 생성 및 성장하는 것으로 해석되고 있다. 이 때까지의 연구 결과에 의하면, DHC현상은 CT시편에서 응력방향을 원주방향으로 하고 노치 방향을 길이 방향으로 하면, 응력을 가하기 전에 판상의 수소화물은 원주 방향으로 배열되어 있으나, 응력을 가하면 균열선단에서 인장응력의 수직면을 따라 두께 방향으로 석출하고 균열은 두께방향의 수소화물이 파괴됨으로써 길이 방향으로 성장한다고 한다. 그리고 실제 압력관에서도 hoop stress로 인하여 길이 방향으로 DHC 균열이 생긴다. 본 연구에서는 DHC 균열생성 및 성장이 압력관의 집합조직과 어떤 관계를 갖고 있는 지를 알아보기 위하여, 노치 방향을 길이 방향과 원주 방향으로 한 CT 시편을 사용하여 실험하였으며, 특히 수소화물의 석출면이 $(10\bar{1}7)$ 면 이므로, habit plane이 균열성장에 미치는 효과와 stiation mark를 관찰하고 그 생성원인을 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

CANDU형 원자로에 사용되는 Zr-2.5wt% Nb 압력관 재료를 사용하여 길이 방향으로 100 mm, 원주방향으로 33 mm가 되는 band를 절취하였다. 일차 press를 이용하여 평평하게 고르고, 길이 방향으로 압연하여 완전한 판상이 되도록 하였다. 노치방향을 압력관의 길이 방향과 원주 방향인 두 종류의 compact tension(CT) 시편을 제작하였다. CT시편의 크기는 ASTM E-399-83에 따르되 두께는 4 mm로 하였다. 잔류응력을 제거하기 위하여 진공분위기에서 400℃로 48시간 열처리하였다. 수소장입은 Sievert 장치를 사용하여 수소농도가 200 ± 20 ppm이 되도록 하였다. 수소농도를 균일하도록 하기 위하여 400℃, 10^{-5} torr의 진공분위기에서 24시간 가열하였다. 각 시편의 precrack은 Instron 인장시험기를 사용하여 최종 응력확대계수가 $7 \text{ MPam}^{1/2}$ 되도록, 3단계로 인장하중을 줄여가면서 형성시켰다.

시편의 변형에 관계 없이 일정 니장하중이 부가되도록 설계된 장치에서 DHC 시험을

수행하였다. 시편을 응력확대계수가 $2 \text{ MPam}^{1/2}$ 정도 되도록 하중을 부가한 후, furnace 온도를 300°C 로 가열 1시간 정도 유지 후, 200°C 로 낮추어서 응력확대계수가 $4 \text{ MPam}^{1/2}$ 되게 초기하중을 부가하였다. 노치가 길이 방향인 시편은 보통의 방법으로 24시간 유지 후, DCPD 방법을 사용하여 균열 성장이 있는지를 확인하고, 하중을 다시 증가 시킨 후, 다시 균열성장의 확인을 반복하면서 가능한 한, K_{th} 값을 정확하게 측정하고자 하였다. 노치가 원주 방향인 시편에서는 균열성장이 매우 느린 관계로, 각 하중조건에서 3일 유지 후, 하중을 증가시키면서 균열 성장을 확인 하였다. 균열이 생성되면 하중을 제거하고, 300°C 로 가열 1시간 유지하는 heat tinting을 시켜서, 각 하중조건에서의 균열성장길이를 측정할 수 있도록 하였다. 균열 길이의 측정은 DCPD로 측정된 전압강하값과, 파단면으로 부터 stereoscope로 직접 측정하는 방식을 택하였다. DCPD로 확인 한 값은 균열성장 길이와 비례관계가 유지되지 않아서 각 하중조건에서의 유지시간을 조절하는데 사용하였으며, 균열성장속도는 파단면으로 부터 측정한 길이와 유지시간으로 부터 계산하였다. 균열길이는 heat tinting으로 생성된 파단면의 band에서 두께방향으로 7개의 등간격으로 나누어 측정한 후, 평균하였다. 각 균열에서의 응력확대계수는 균열성장이 시작되는 곳과 끝나는 곳의 응력확대계수 값의 중간 값을 취하였다.

수소화물의 확인은 $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 90 : 10$ 의 부피비율로 섞은 etching용액을 사용하여 swab etching한 후, 광학 현미경과 SEM으로 관찰 하였다.

압력관의 집합조직을 파악하기 위하여 Siemens D5000 X선 장치를 사용하여 (0002) 및 $(11\bar{2}0)$ 의 극점도를 구하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1. 균열성장속도와 임계응력확대계수

기 발표한 바와 같이[2], 노치방향이 길이 방향인 시편에서는 $8 \text{ MPam}^{1/2}$ 이하에서 균열성장속도가 급격히 증가 증가하고, $8 \text{ MPam}^{1/2}$ 이상에서 약 $1 \times 10^{-8} \text{ m/sec}$ 로 거의 일정하였다. 노치방향이 원주방향인 시편에서는 $18 \text{ MPam}^{1/2}$ 에서 148시간 까지 유지하였으나 균열이 성장하지 않았으며, 이후 균열의 성장을 DCPD로 감지 할 수 있었다. 균열이 노치 방향을 따라 성장하지 않고 Fig. 1과 같이 노치 방향과 약 75° 의 각도로 균열이 분리되어 성장하였고, 균열 성장속도는 $1 \times 10^{-10} \text{ m/sec}$ 이었다.

일반적으로 DHC 현상은 노치 선단에서 응력의 수직 방향으로 응력구배에 의하여 주변의 수소화물이 수소로 분해되어 노치방향으로 확산되어 들어와서 임계농도 이상이 되면 수소화물이 다시 응력 방향의 수직면을 따라 재배치되고 이 수소화물이 파괴되면서 균열이 성장하는 것으로 알려져 있다[3,4]. 그러나 노치방향이 원주 방향이고 응력 방향이 길이 방향인 시편에서는 이러한 설명이 적합하지 않음을 알 수 있다. 임계응력확대계수는 노치방향이 길이 방향인 시편에서 균열성장속도를 응력확대계수가 작은 방향으로 연장시켰을 때, $6 \text{ MPam}^{1/2}$ 정도이었으며, 원주 방향인 시편에서는 $18 \text{ MPam}^{1/2}$ 정도로 사료된다. 이것은 압력관에서 DHC 특성이 재료의 이방성과 관련이 있으며, 수소화물의 재배열이 재료의 이방성에 영향을 받고 있음을 시사한다. 또한 재료의 집합조직을 달리하면 DHC 특성을 개선할 수 있다는 것을 의미하기도 한다.

3.2. 집합조직과 균열성장 방향

상용압력관 재료는 HCP인 α 상과 BCC인 β 상으로 구성되어 있다. α 상은 길이방향으로 길게 배열되어 있고, β 상은 α 상의 입계를 따라 주위를 포위한 미세조직을 가지며, 집합조직을 갖는다[5]. (0002)면과 $(11\bar{2}0)$ 면의 극점도는 Fig. 2와 같다. 극점도에서 보는 바와 같이 기저면의 pole이 원주 방향으로 놓여 있으며, $(11\bar{2}0)$ 면의 pole은 두께 방향과 두께 방향으로 부터 60° 되는 위치에 놓여 있음을 알 수 있다. 따라서 $(10\bar{1}0)$ 면의 pole은 길이 방향으로 놓여 있게 된다. 압력관은 다결정 조직이지만 극점도에서 보는 바와 같이 이방성면에서는 단결정과 유사하다.

수소화물은 외부인장응력에 의하여 재배열될 때, Zr합금에서 일정한 결정면 $(10\bar{1}7)$ 면을 따라 석출하는 것으로 알려져 있다[6,7]. 그렇다면 CT시편의 노치선단에 인장응력이 부가되었을 때, 수소화물이 석출하는 면이 외부 인장응력방향의 수직면이 아니라 $(10\bar{1}7)$ 면을 따라 석출한다고 가정하고 압력관의 길이 방향, 즉 (0002)면과 $(10\bar{1}7)$ 면과의 사이각을 계산하면 14.7° 가 된다. 즉 원주 방향과는 약 75° 를 이루게 된다. 노치 방향이 원주방향인 시편에서 DHC에 의한 균열이 원주 방향과 75° 를 이루며 성장하는 것은 이 사실을 증명한다고 사료된다.

각 시편에서 수소화물의 재배열 석출면과 precrack 방향 및 HCP 결정방향과의 관계를 검토하면 노치가 원주방향이고 응력을 길이 방향으로 가한 시편에서는 노치 방향은

$\langle 0002 \rangle$ 방향이고, 외부응력방향은 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 방향이다. Precrack 선단에서 $(10\bar{1}7)$ 면과 $(\bar{1}017)$ 면이 각각 노치 방향과 75° 로 대칭적으로 놓이게 된다. $\{10\bar{1}7\}$ 면은 총 12개가 있으나, 외부 인장응력에 의한 효과가 가장 크게 미칠 수 있는 것은 2개이다. 두 면은 응력분포상태가 동일하므로 수소화물은 두 면을 따라 석출하고 균열은 이를 따라 노치면에 대칭적으로 성장한다고 본다. 노치 방향이 길이 방향이고 응력이 원주 방향으로 가한 시편에서는 $(10\bar{1}7)$ 면과 $(\bar{1}017)$ 면이 노치 방향과 각각 15° 로 대칭적으로 놓인다. 균열이 이 두 면을 따라서 성장한다면, 균열분리 현상이 있어야 하겠지만, 시편에서 거시적으로는 노치면을 따라 균열이 성장하였다. 이것은 두 habit plane 간의 각도가 작기 때문에, precrack 선단에서 응력분포 및 grain의 배열에 의하여 수소화물이 석출하기 쉬운면을 선택하여 균열이 성장하되, 확률적으로는 두면이 동일하므로 zig-zag로 성장하여 평균적으로는 노치 방향으로 성장하는 것으로 사료된다. Fig. 1에서 보면 노치 방향이 원주 방향인 시편의 precrack 선단에서 DHC 균열이 처음부터 분리되는 것이 아니고, 틈니모양으로 균열이 경사각을 갖고 성장하다가 균열분리가 발생하는 것을 알 수 있다. 즉, 수소화물의 habit plane의 노치방향과의 각도와 균열 선단에 부가되는 응력에 따라, 경사진 균열이 바로 성장하거나 다른 habit plane으로 방향을 전환한다고 보인다.

일반적으로 DHC의 임계응력확대계수에 대한 model은 균열이 노치 방향으로 성장하는 경우로 가정하고 균열선단의 수소화물의 파괴에 대하여 설명하고 있다. Shi와 Puls[8]의 critical stress criterion에 의하면 DHC에 의한 균열의 초기생성은 외부의 인장응력과 균열선단에서 수소화물의 석출에 의하여 발생하는 응력의 합이 수소화물의 파괴강도보다 클 경우 발생하는 것으로 본다. 균열발생 시점에서 수소화물의 석출로 인하여 발생하는 응력이 항상 일정하다고 보고 임계응력확대계수를 구하였으나, 수소화물이 노치 방향과 θ 의 각으로 경사지게 석출한다면 다음과 같이 표시할 수 있다[9].

$$K_{IH} = \frac{\sigma_t \sqrt{2\pi r}}{\left[\frac{3}{4} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{1}{4} \cos\left(\frac{3\theta}{2}\right) \right]} \quad (1)$$

따라서 노치방향인 길이 방향인 시편에서 $\theta = 15^\circ$, 원주 방향인 시편에서 75° 로 하

면, 원주 방향의 시편의 임계응력확대계수 값이 길이 방향의 시편의 1.95배가 된다. 본 연구에서 측정한 결과로는 3배가 되고, 기 발표된 문헌[8]에 의하면 길이 방향의 시편에서 임계응력확대계수가 $4.3 - 12.0 \text{ MPam}^{1/2}$ 이며, 길이 방향의 실측치가 $18 \text{ MPam}^{1/2}$ 이므로 타당성이 있다. 한편, Coleman[9]은 constant K_{Ic} CT 시편을 사용하여 노치가 원주 방향일 때 임계응력확대계수가 $15 \text{ MPam}^{1/2}$ 이라고 추정하였다. 실측치가 계산치 보다 큰 이유는 실험자료가 아직 충분하지 않은 점과, 노치가 원주 방향인 시편에서 원래 원주 방향으로 놓여 있던 수소화물로 인한 2차 균열의 생성이 길이 방향의 시편 보다 심한 데도 원인이 있는 것으로 사료된다. 응력이 크게 작용할 경우 그만큼 2차 균열이 많이 생성되고, 2차 균열이 존재하면 그 부위에서 3축응력이 가해 질 수 없기 때문이다.

3.3. DHC 파면

각 방향의 DHC 파면을 stereoscope로 관찰하면 Fig. 3와 같다. 노치가 길이 방향인 시편에서는 channelling 현상이 원주 방향의 시편 보다 심하지 않다. 이것은 원주 방향의 시편이 임계응력확대계수가 크기 때문에 균열선단에서 2차 균열이 심하게 발생하기 때문으로 사료된다. 아울러 2차 균열로 인하여 표면 굴곡이 심하므로 그만큼 파면의 면적이 크며, 이로 인하여 파면 생성에 필요한 surface energy가 크다는 것을 의미하며, 2차 균열 주변은 소성변형이 되므로 균열성장이 그만큼 어렵다는 것을 의미한다. 이것으로 노치방향이 원주 방향인 시편의 임계응력확대계수에서 실측치가 계산치 보다 크게 되는 것을 어느정도 설명할 수 있다고 본다. 그러나 두 시편의 파면을 SEM을 사용하여 고배율로 소성변형이 없는 부분만을 관찰하면 Fig. 4와 같이 큰 차이가 없었다.

두 시편 모두 Fig. 4에서는 striation mark를 관찰할 수가 없다. 아직 까지 striation의 생성원인에 대하여는 분명하지 않으나, 일반적으로 DHC에 의한 균열성장 기구로서 Dutton등[11]에 의하면 균열선단에 인장응력이 가해지면 주위의 수소가 균열선단으로 확산해 들어와서 수소화물이 석출하고, 이 수소화물이 파괴되면서 수소화물의 길이 만큼 균열이 성장하고, 다시 수소가 확산 인입, 석출, 파괴가 반복됨으로써 서굴된 수소화물의 길이 만큼 striation이 생성된다고 한다. 그러나 일반적으로 그동안 항상 파면에서 striation을 관찰할 수 있는 것은 아니었다. 본 연구에서는 stereoscope로 관찰하면서 광원의 방향을 조정하였을 때, 어느 일정 방향 특히 균열의 발생위치에서 성장방향으로 하였을 때 관찰이 가능하다는 것을 알게 되었으며, 거의 대부분의 시편에서 이러한 방법으로 관찰이 가능하였다. 그러나 파면에 굴곡이 심할 경우 초점을 국부적으로 맞출

수가 있기 때문에 부분적으로 관찰이 가능하며, SEM에서는 stereoscope에서 처럼 시편의 방향을 조정하기가 용이하지 않아서 어려웠다. 즉 이것은 striation mark가 일정방향으로 배열되어 있다는 것을 의미한다. Fig. 5는 노치방향이 원주방향인 시편에서 관찰한 striation mark를 보여준다. SEM을 사용하여 저배율로 노치방향이 원주 방향인 시편의 파면을 관찰하면 Fig. 6와 같다. Striation간의 간격은 약 20-30 μm 정도가 됨을 알 수 있다. 한편 노치 방향이 원주 방향인 시편에서 균열 선단에 재배열된 수소화물을 광학현미경으로 관찰한 결과 Fig. 7과 같다. 석출된 수소화물이 일렬로 배열되어 있는데 길이는 약 20 μm 정도이며 수소화물간에 바로 이어지지 않고 간격을 두고 있으며 끝이 짧게 굽어져 있는 것을 알 수 있다. 굽어진 방향은 정확하지 않지만 거의 일정하게 시편의 길이 방향 또는 길이 방향보다 하중 방향으로 배열하고 있다. 이것은 길게 배열된 수소화물이 $(10\bar{1}7)$ 면에 배열되어 있다고 보면 $(10\bar{1}7)$ 면의 방향과 매우 일치한다. 수소화물의 끝 부분에서 응력분포를 확인하지 않았지만, $(10\bar{1}7)$ 에 석출된 수소화물의 끝에서의 수직인장응력과 $(10\bar{1}7)$ 면에 짧게 석출된 수소화물에서의 수직인장응력이 같기 때문에 수소화물이 석출방향을 전환한 것으로 사료된다. 따라서 균열이 이러한 수소화물을 따라 성장하게되면 작은 굴곡이 일정한 방향으로 굽게될 것이다. 각 수소화물의 길이가 striation 간격과 일치하며, stereoscope의 광원의 일정방향에서 striation mark가 관찰되므로, striation의 생성원인 역시 수소화물의 habit plane과 관계가 있다고 사료된다.

4. 결론

Zr-2.5%Nb 압력관의 DHC 특성을 노치방향에 따라 분석하여 본 결과 다음과 같다.

1. DHC에 의한 균열 생성은 균열선단에서 수소화물의 석출면과 관계가 있다. 수소화물의 habit plane이 $(10\bar{1}7)$ 면이기 때문에 노치 방향이 원주 방향인 시편에서 균열은 노치 방향으로 부터 75° 각을 유지 하면서 대칭적으로 균열분리 현상을 보이면서 성장하였다. 노치 방향이 길이 방향인 시편에서는 거시적으로 균열이 노치 방향으로 성장하였으나, 미시적으로는 $(10\bar{1}7)$ 면을 따라 zig-zag로 성장하며 평균적으로는 노치 방향으로 성장한다고 사료된다.

2. 균열성장속도는 노치 방향이 원주 방향인 시편이 길이 방향의 시편보다 약 100배 느리며, 임계응력확대계수는 노치 방향이 원주 방향의 시편이 길이 방향의 시편보다 약 3배 크다. Critical stress criterion을 적용하여 임계응력확대계수를 경사진 균열에 대하여 계산한 결과 원주 방향의 시편이 약 2배 큼을 알 수 있었다.
3. DHC 파면을 관찰한 결과 노치 방향이 원주 방향인 시편이 길이 방향인 시편에 비하여 2차 균열 생성이 심하고, 2차 균열 주위에서 소성변형이 발생함으로써 굴곡이 심하다. 따라서 그만큼 균열성장이 어렵게 됨으로써 임계응력확대계수가 이론치 보다 크게 된다고 사료된다.
4. Sereoscope의 광원 방향을 조절함으로써 striation mark를 관찰할 수 있었다. Striation의 생성은 수소화물이 균열선단에서 재배열되는 과정에서 끝 부분이 바로 성장하지 못하고 외부응력조건에 의하여 굽어지기 때문으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구 개발 사업 중 중수로압력관재료과제에서 수행되었습니다.

참고문헌

1. K. N. Choo, S. C. Kwon and Y. S. Kim, J. of KNS, Vol. 30., 1998, p318.
2. 권상철, 김영석, '97 춘계원자력학회 발표회 논문집(II), 1997, p153.
3. R. Dutton, K. Nuttall, M. P. Puls and L. A. Simpson, Metall. Trans., Vol. 8A, 1977, p1553.
4. X. Q. Yuan and K. Tangri, J. Nucl. Mater., Vol. 105, 1982, p310.
5. 김영석외 8인, 한국원자력연구소 연구보고서, KAERI/RR-1766/96.
6. D. G. Westlake, J. Nucl. Mater., Vol. 26, 1968, p208.
7. V. Perovic, G. C. Weatherly and C. J. Simpson, Acta Metall., Vol. 31, 1983, p1381.
8. S. Q. Shi and M. P. Puls, J. Nucl. Mater., Vol. 208, 1994, p232.
9. T. L. Anderson, "Fracture Mechanics", CRC Press, Boca Raton, 1995, p91.
10. C. E. Coleman, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 754, 1982, p393.
11. R. Dutton, C. H. Woo, K. Nuttall, L. A. Simpson and M. P. Puls, Hydrogen in Metals, Paper3C6, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1978.