

Zr-2.5Nb 압력관의 수화물에 의한 파괴인성 취화에 관한 연구

오 동준 . 안 상복 . 박 순삼 . 안 창윤 . 김 영석*

Fracture Toughness Embrittlement by Hydride in Zr-2.5Nb Pressure Tube

Dong-Joon Oh, Sang-Bok Ahn, Soon-Sam Park, Chang-Yun An, and Young-Suk Kim

Key Words : Zr-2.5Nb Pressure Tube, Hydride Embrittlement, Small Curved Compact Tension (CCT) Specimen, Transverse Tensile Specimen, Fissure

Abstract

Unpredictable failures can occur due to the DHC (delayed hydride cracking) or the degradation of fracture toughness by hydride embrittlement in CANDU pressure tube which can result from the absorption of hydrogen or deuterium in the high temperature coolant. To investigate the hydride embrittlement of CANDU Zr-2.5Nb pressure tube, the transverse tensile test and the fracture toughness test were performed from room temperature to 300° C using three different specimens which have an AR (As Received), 100, and 200 ppm hydrogen. As the amount of absorbed hydrogen was increased, the transverse yield strength and the ultimate tensile strength were also increased. In addition, as the test temperature became higher they were decreased linearly. While, at room temperature, the hydrogen absorbed specimens represented the embrittlement which resulted in sudden decreasing of fracture toughness, the fracture characteristics became ductile such as AR specimen at high temperatures. Through the observation of fracture surface using SEM, it was found that the stress state of mixed mode could be related to the fissure which was believed to decrease the global fracture toughness.

1. 서 론

현재 가동 18년째인 월성 1호기의 (CANDU형 원자로) 압력관 재질인 Zr-2.5wt%Nb 합금은 (이후 Zr-2.5Nb) 원자로내의 고온냉각수 분위기에서 장기간 사용되는 중 여러 이유들에 의해 수소 및 중수소의 흡수가 발생하게 되고[1], 이들 함량이 matrix 내의 고용한도를 넘게되면 Delayed Hydride Cracking (DHC)의 유발과 수화물(Hydride)에 의한 파괴인성치의 취화로 인하여 압력관 파손사고를 일으키는 것으로 보고되고 있다[2]. 따라서 국내의 월성 1,2,3,4호기를 포함한 모든 CANDU형 원자로의 경우 정기적으로 압력관내 수소흡수량 측정 및 균열발생 여부를 점검하도록 규정하고 있으며[3,4], 수화물에 따른 압력관의 거동에 대한 연구의 필요성이 증가하고 있다.

한편, 압력관의 파괴인성 실험은 압력관의 제한된 제원 때문에, ASTM 표준시험 방법에 제시된 시험편 규격을 따르는데 어려움이 있다. 캐나다의 AECL에서는 압력관의 곡면을 살린 Curved Compact Tension (CCT) 시험편을 이용하여 ASTM에서 규정한 파괴인성 실험에 준한 파괴인성 실험법을 개발하였다[5,6]. 이 실험법의 CCT 시험편은 ASTM의 평면 응력 조건하에서의 파괴인성시험편의 제약조건을 완전히 만족하지는 않을지라도 일반적인 파괴인성치의 경향을 잘 나타내므로, 압력관의 대형 burst test에 의한 파괴인성 실험과 병행하여 실험실에서의 소형 시험편을 이용한 파괴인성치를 얻기 위해서 주로 이용되고 있다.

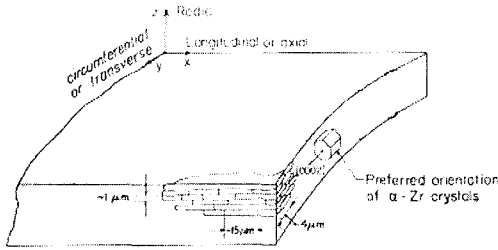
따라서 본 연구의 목적은 인위적으로 수소를 장입한 Zr-2.5Nb 압력관의 CCT 시험편을 이용하여 여러 온도 구간에서의 파괴인성 시험을 행하여 수화물에 의한 파괴인성의 취화에 대한 거동의 특성 과 그것에 영향을 주는 변수 등을 규명하는데 있다.

* 한국 원자력 연구소

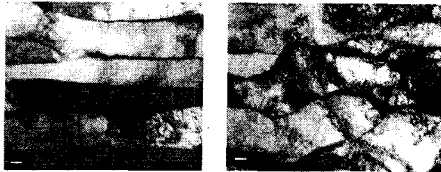
2. 재료 및 실험

2.1 재료 및 시험편

본 연구에 사용된 재료는 CANDU 4 차 용해된 cold-worked Zr-2.5Nb 압력관이다. 캔두 압력관의 제조공정은 800°C 에서 11:1 로 Hot Extrusion 과 Cold Drawing (25%) 후에 400 °C 에서 24 시간 Autoclave 처리를 하였다. 캔두 압력관은 압출시의 심한 소성변형 (11:1 의 압출비율)으로 축 방향으로 길게 늘어진 결정립자를 관찰할 수 있다(Fig. 1). 또한 길게 축 방향으로 늘어진 결정립자는 α -Zr 이었으며, α -Zr 와 α -Zr 사이에 β -Zr (β_1) 입자들이 길게 늘어져 있다.



(a) Zr-2.5Nb 압력관의 표준조직



(b) Axial Section (c) Circumferential Section

Fig. 1 Typical Microstructure of Zr-2.5Nb Pressure Tube

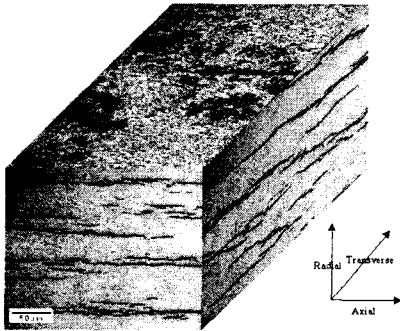
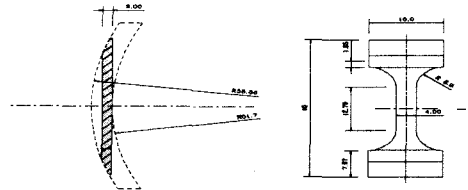


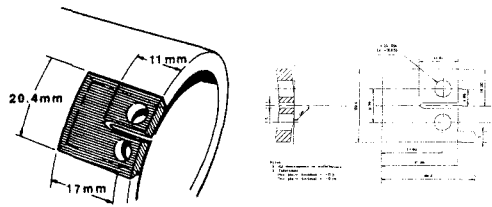
Fig. 2 Typical Microstructure of circumferential Hydride on Zr-2.5Nb Pressure Tube

Fig. 2 는 광학현미경으로 관찰한 조대한 수화물의 미세조직 사진이다. 이것은 Zr-2.5Nb 합금의 표준 미세조직과 형태상으로 유사한 조직을 나타낸다. 광학현미경으로 관찰되어진 조대한 수화물들은 Axial-section 에서 길게 늘어진 α -Zr 에 평행한 방향으로 정렬되어 있다는 사실로부터, 초기 압력관의 미세조직이 수화물의 석출과 분포에 밀접한 관련이 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 원주 방향면에서도 수화물이 원주방향을 따라 분포한 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 3(a)는 횡방향 소형 인장시험편의 형상을 보여주고 있다. 압력관의 횡방향을 따라 약 두께 2 mm 의 소형 인장 시험편을 제작하였다. Fig. 3(b)는 CANDU 압력관으로부터 CCT 시험편을 채취하는 방향과 위치 그리고 CCT 시험편의 치수를 보여주고 있다. 캔두 압력관의 내직경은 103 mm 이며, 두께는 4.2-4.4 mm 이다. CCT 시험편의 크랙진전방향은 Axial 방향이며, W 는 17 mm, 크랙비 (a/W)는 0.4 이다.



(a) Transverse Tensile Specimen



(b) Collection and CCT Specimen

Fig. 3 Geometry of Transverse Tensile and CCT Specimen

2.2 실험 장치 및 방법

2.2.1 실험 장치

사용된 실험장치는 Instron 8501 이며, 실험 시 사용된 Grip 은 Zr-2.5Nb 합금을 사용하여 가공하였으며, DCPD 측정 시에 전류의 절연을 위하여 800 °C 에서 3 시간 열처리 후에 공랭하여 산화막 처리를 하였다. 피로크랙은 0.5° 테이퍼 핀을 이용하여 균일하게 만들었으며, 피로 크랙의 측정은 Visual Method 에 의해 양방향에서 측정하였다[7].

파괴인성 실험 시, 실험동안의 크랙 진전은 DCPD 방식에 의하여 측정하였으며, 실험이 끝난 후에는 Nine point average method [8]에 의하여 실제 크랙 길이를 측정한 후에 DCPD의 보정이 이루어졌다.

2.2.2 수소 장입

인위적으로 두 종류 농도의 수화물을 석출 시키기 위하여 고온 음극 수소 장입 방법 (Cathodic Hydrogen Charging Method)을 이용하여 수소를 각각 100, 200 ppm을 장입하였다. 이 방법은 전기화학적 방법으로 시편 표면에 수화물 층을 형성시키 고자 KAERI의 표준 수소 장입 절차서에 [9]의 시편은 음극에 설치하고 음극의 2 배 면적을 갖는 양극(납)을 $65 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지되는 0.1~0.2 molar의 황산용액(전해액)에 담근 후, 150 mA/cm^2 의 전류밀도를 120 시간 가해, 이론치보다 50% 두 겹께 시편표면에 수화물 층이 형성되도록 하였다. 시편표면에 형성된 수화물 층으로부터 수소를 내부로 확산시키기 위해 균질화 처리를 수행하였다. 균질화 시간과 온도는 확산방정식을 이용하여 100 ppm을 얻기 위해 336°C 에서 16.3 시간, 200 ppm은 402°C 에서 6.9 시간동안 열처리 하였다. 균질화 열처리 후 Hot Vacuum Extraction 장치를 사용하여 장입된 수소량을 분석하였다.

2.2.3 횡방향 인장실험

본 실험은 상온에서는 ASTM E 8 [10], 250°C 와 300°C 에서는 ASTM E 21 [11]에 준하여 인장실험을 행하였다. 실험시 사용된 프로그램은 Instron의 Series IX 이었으며, 하중과 하중변위곡선이 자동으로 그려졌으며, 0.2% 항복강도와 UTS 등이 자동으로 계산되었다. 인장실험의 결과는 파괴인성치의 계산에 필수적인 데이터이다.

2.2.4 파괴인성실험 및 계산

본 실험은 ASTM E 1737-96 [12]에 준하여 single-specimen method에 의해 상온에서 300°C 구간에서 수행하였다. 고온실험의 경우에, 하중제어방식에 의해 초기 하중을 0.2 KN을 가한 후에 바라는 실험온도가 되기를 기다렸다. 실험온도에 달하면, 평형상태를 얻기 위해서 1시간이상의 soaking time을 주었으며, 실험온도의 오차는 $\pm 3^\circ\text{C}$ 이었다. 실험이 이루어지는 동안에 하중치, 하중 변위값, potential drop 과 온도 등은 Instron의 Fast Track JIC 프로그램에 의하여 측정되었다. 실험이 끝난 후에는 약 300°C 에서 10분간 heat-tinting 작업을 하였으며, 시편의 추가적인 변형을 방지하기 위하여

하중비, 0.7에서 파괴크랙 작업을 하여 시험편을 파단시켰다. 파단된 시험편의 최종 크랙길이를 9-point average method에 의해 측정하였다. *J-R curve*는 ASTM E-1152 [13]의 *J* 계산식에 의해 구할 수 있다.

3. 실험 결과 및 토의

3.1 횡방향 인장실험

Fig. 4는 3가지 종류의 시험편에 대한 횡방향 인장실험 결과를 보여주는 그림이다. 수소를 장입하지 않은 AR (As Received)시편, 100, 200 ppm의 두 종류의 수소를 장입한 시편 등의 0.2% 항복강도와 UTS를 1개의 그림에 나타내었다. 상온과 $250, 300^\circ\text{C}$ 에서의 인장 결과는 온도와 선형적인 경향을 잘 보여주고 있었다. 그리고 각각의 항복강도와 인장강도는 100 ppm이 가장 높았으며, 200 ppm, 그리고 AR 시험편의 순서로 낮아지는 것을 알 수 있었다.

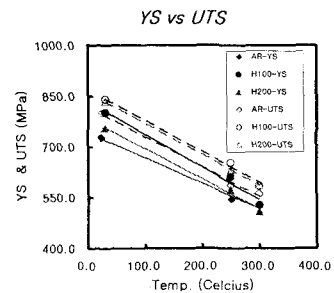


Fig. 4 YS and UTS of Transverse Tensile Test

3.2 CCT 파괴인성실험

파괴인성 실험 결과는 *J-R curves*의 비교, *dJ/da*, Tearing Modulus, *J(1.5 mm)*값의 비교 등의 순서로 이루어졌다. Fig. 5는 Zr-2.5Nb 압력관의 CCT 시험편을 사용하여 얻은 *J-resistance curve*이다. 3가지 종류 (AR, H100, H200)의 파괴인성치를 온도에 따라 종합적으로 나타낸 그림이다. AR의 시험편은 온도의 영향이 적은 것으로 보이나, 수소장입 시편은 수소량에 따라 차이가 있으며, 온도에 따른 변화가 심한 것을 쉽게 알 수 있었다. 수소장입 시편의 경우에는 모두 230°C 구간(◆)에서 가장 높은 파괴인성치를 나타냈으며, 이때는 AR 시편과의 차이는 경미하였다.

한편 상온(Δ)에서는 수소 장입 시편의 인성치가 급격히 감소한 것을 알 수 있으며, 130°C 의 경우 (□)에는 수소량이 증가함에 따라 감소하는 폭이

증가하였음을 알 수 있었다. 반면에 300°C(O)에서는 130°C 에서와는 달리 수소량이 많은 200 ppm 경우에 100 ppm 보다 더 높은 인성치를 보여주었다. 그리고 수소량과 무관하게 모든 시편의 경우에, 상온에서 약 230°C 구간까지 온도가 증가함에 따라 파괴인성치가 증가하는 경향을 보이다가 그 후에는 감소하였다.

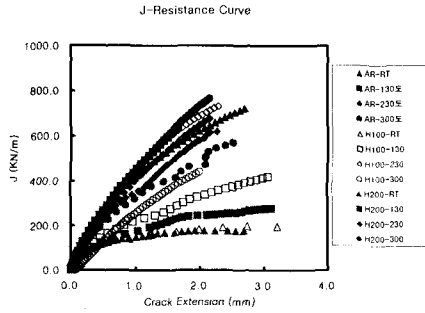


Fig. 5 J-R Curve Variation with the Temperatures

파괴 인성치와 온도와의 관계를 보다 쉽게 알기 위하여 Fig. 6 (a)-(c) 에서는 각각의 dJ/da 와 Tearing Modulus 값과 $J(1.5 \text{ mm})$ 등을 비교하였다. 여기서 dJ/da 는 0.15 mm 와 1.5 mm offset-line 사이의 J-R Curve 기울기를 나타내며, 찢어짐 계수

$$T = \frac{E}{\sigma_y^2} \frac{dJ}{da}$$

(Tearing Modulus)는 $\frac{E}{\sigma_y^2} \frac{dJ}{da}$ 의 관계로부터 구하였다. $J(1.5 \text{ mm})$ 값은 크랙 길이 1.5 mm 에서의 offset-line 과 J-R curve 와 만나는 점에서의 J 값을 의미한다.

Fig. 6 (a) 는 온도에 따른 dJ/da 의 변화를 보여주고 있다. AR 시편(o)의 dJ/da 는 상온에서 온도가 증가함에 따라 점차적으로 증가하다가 약 180°C 부근에서 가장 높은 값을 나타내다가 온도를 계속 증가 시키면 감소하는 경향을 잘 보여주고 있다. 수소 장입 시편들은 상온에서 AR 보다 매우 낮은 파괴 인성치를 보이다가 약 230°C 에서는 AR 시편 과 거의 같은 정도의 파괴인성치에 이르렀다. 그러다가 다시 300°C 부근에서는 다소 감소하는 경향을 보였다. 그리고 수소량이 증가함에 따라 파괴 인성치는 더욱 큰 폭으로 감소하였음을 확인할 수 있었다. 그리고 수소장입 시편의 온도 의존성이 AR 시편보다 훨씬 높음을 확인할 수 있었다.

Fig. 6(b)의 tearing modulus 의 경우에는 온도의 증가에 따라 점차적으로 증가함을 알 수 있는데, 이런 경향은 시편의 종류에 따라 T 값의 차이는 있으나 경향은 동일함을 확인할 수 있었다.

Paris 등[14] 은 dJ/da 는 대부분의 재료에 대해

온도 의존성을 보이지만, 이것을 flow stress 로 나눈 항은 비교적 온도에 민감하지 않다고 하여 tearing modulus 가 재료상수가 될 수 있다고 하였다. 하지만 캔두 Zr-2.5Nb 압력관의 경우는 T 값이 온도에 민감하여 재료상수로서의 의미를 부여하는 것은 문제가 있음을 알 수 있다.

Fig. 6(c)는 $J(1.5 \text{ mm})$ 의 값이 온도에 따른 의존성을 나타내는 그림으로, 온도에 따른 경향은 dJ/da 나 T 와 유사하였다.

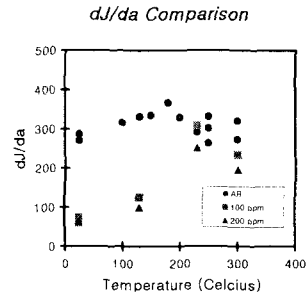


Fig. 6(a) dJ/da Variation with Temperature

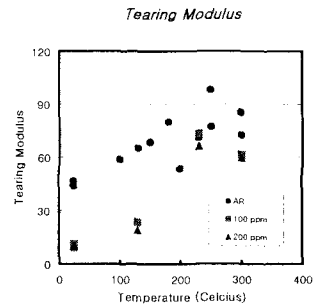


Fig. 6(b) Tearing Modulus Variation with Temperature

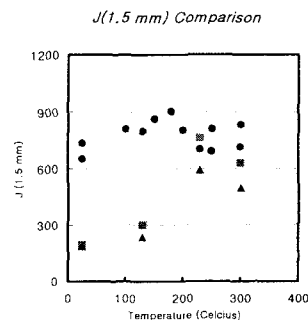


Fig. 6(c) $J(1.5 \text{ mm})$ Variation with Temperature

4. Fractography

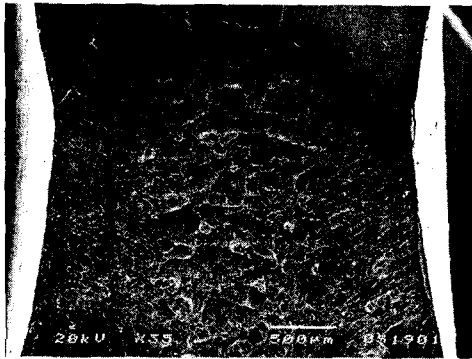


Fig. 7(a) Fracture Surface of AR at RT

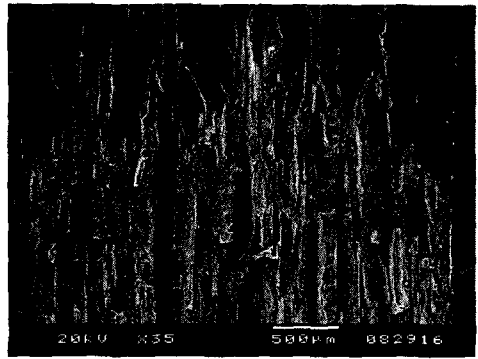


Fig. 7(e) Fracture Surface of 200 ppm H at RT

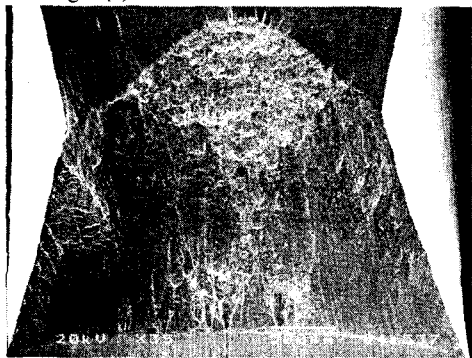


Fig. 7(b) Fracture Surface of AR at 300°C



Fig. 7(f) Fracture Surface of 200 ppm H at 300°C

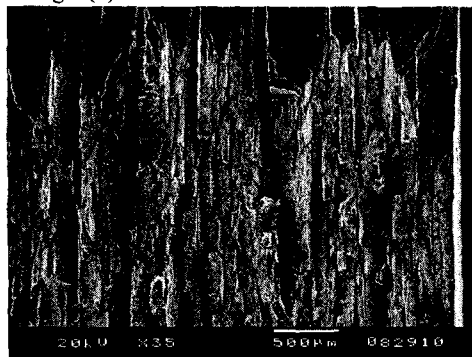


Fig. 7(c) Fracture Surface of 100 ppm H at RT

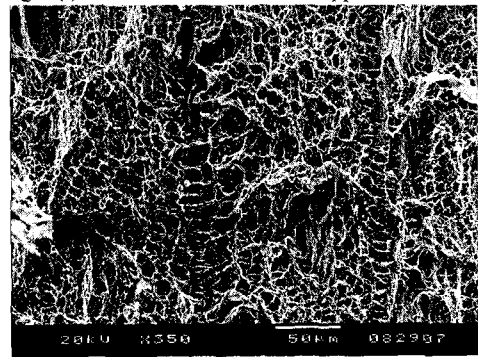


Fig. 7(g) Dimples and Fissure Formation of AR at RT

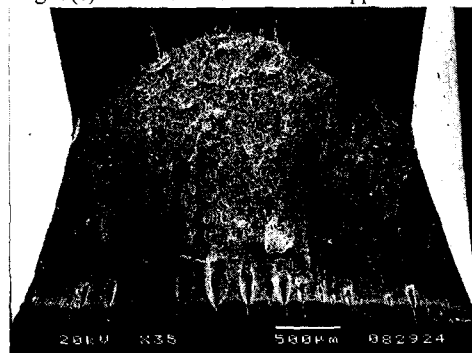


Fig. 7(d) Fracture Surface of 100 ppm H at 300°C

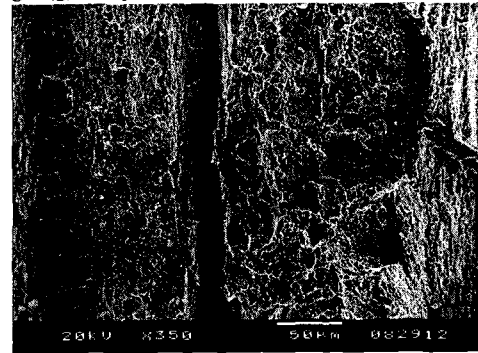


Fig. 7(h) Dimples and Cleavage Fracture of H-100 ppm at RT

Fig. 7은 파괴인성 실험후의 CCT 시험편의 파단면을 SEM을 이용하여 촬영한 사진들이다. 먼저 Fig. 7(a) ~ (f)들은 각각의 수소량에 따른 파단면을 상온과 300°C에서 거시적으로 비교한 것이다. AR 시험편 (Fig. a & b)은 전형적인 연성파괴의 파단면의 특징인 Thickness yielding과 dimple Fig. (g)들이 뚜렷이 관찰된다. 반면에 수소장입 시험편들은 상온에서는 크랙 선단이 표면보다 중앙부에서 많이 진전해 있는 tunneling 현상과 cleavage fracture가 관찰되고 두께 방향의 변형인 thickness yielding은 거의 찾아 볼 수 없으나 (Fig.7-c, e), 고온에서는 AR 시험편과 같이 연성파괴의 특징을 잘 보여주고 있다(Fig.7-d, f). Fig. 7(g, h)에서는 크랙 진전면에 수직인 방향의 fissure가 관찰되고 있는데, 이런 fissure의 생성은 Zr 합금의 Cl의 성분 또는 다른 비금속 개재물 또는 수화물과 관련이 있는 것으로 보고되고 있다[15]. 하지만 아직도 Fissure의 생성 원인과 메커니즘의 규명은 충분히 이루어지지 않고 있는 실정이다. Fig. 7(g)에서 알 수 있듯이 파괴인성 실험시에 가해지는 하중 방향과 수직인 방향으로 dimple이 형성되는 것을 확인하였으며, 이런 국부적인 혼합모드로 인해 전체 인성치를 감소시키는 역할을 Fissure가 하고 있음을 발견하였다.

5. 결론

AR와 100, 200 ppm으로 수소장입한 Zr-2.5Nb 압력관 재료를 사용하여 횡방향 인장실험과 파괴인성 실험을 상온과 300°C 구간에서 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) Zr-2.5Nb 압력관의 수화물의 석출은 항복 강도와 인장강도를 증가시켰으며, 상온에서 300°C까지 온도가 상승함에 따라 선형적으로 항복 강도와 인장강도는 감소하였다.
- (2) 수소장입 시험편의 경우에는 상온에서 수화물의 석출로 인하여 취성파괴의 특성을 보였으나, 온도가 상승함에 따라 AR 시험편과 같은 연성파괴의 특성을 보였다.
- (3) 수소장입 시험편도 AR 시험편과 같이 온도가 파괴인성치 (dJ/da , Tearing Modulus, J_{1S})에 영향을 주는 변수임을 확인하였다.
- (4) Fissure의 생성시에 형성되는 dimple의 관찰을 통하여, Fissure가 국부적인 혼합모드를 형성하여 전체적인 파괴인성치의 저하를 초래함을 발견하였다.

- [1] IAEA, IAEA-TECDOC-684, IAEA, Vienna, 1993, pp.7-56.
- [2] B.A. Cheadle et als, ASTM STP 939, ASTM, Philadelphia, 1987, pp.224-240.
- [3] A National Standard of Canada, CAN/CSA-N285.4-M94 (1994).
- [4] 한국원자력안전기술원, "월성원자력 1호기 정기 검사보고서 (1994년도), 1994
- [5] L.A. Simpson, C.K. Chow, and P.H. Davies, "Standard Test Method for Fracture Toughness of CANDU Pressure Tubes", AECL Report COG-89-110-I, September 1989
- [6] D.D. Himbeault and P.H. Davies, "Second International Round Robin on Fracture Toughness Testing of Pressure Tube Materials Using 17 mm Curved Compact (Toughness) Specimens," RC-2069, COG-98-161-I, Jan. 1999, AECL
- [7] 오 동준외 4인, "Cold-worked Zr-2.5Nb 압력관의 탄소성 파괴인성과 CCL 거동에 관한 연구," 대한기계학회 2000년도 제2회 재료 및 파괴부문 학술대회 논문집, pp. 239-244, 2000
- [8] British Standaes Institute BS5447: 1977, "Plain Strain Fracture Toughness (K_{IC}) of Metallic Materials"
- [9] KAERI, "Zr-2.5Nb 압력관의 특성시험 절차서," KAERI/TR-1329/99
- [10] American Society for Testing and Materials, ASTM E 8, "Standard Test Method of Tension Testinf of Metallic Materials,"
- [11] American Society for Testing and Materials, ASTM E 8, "Standard Recommended Practice for Elavated Temperature Tension Tests of Metallic Materials"
- [12] American Society for Testing and Materials, ASTM E 1737-96, "Standard Test Method for J-Integral Characterization of Fracture Toughness"
- [13] American Society for Testing and Materials, ASTM E 1152-87, "Standard Test Method for Determining J-R Curves"
- [14] P.C. Paris et al, "The Theory of Instability of the Tearing Mode of Elastic Plastic Crack Growth," Elastic-Plastic Fracture, ASTM STP 668, American Society for Testing and Materials, pp. 5-36, (1979) Philadelphia
- [15] P.H. Davies et al., "Size, Geometry, and Material Effects in Fracture Toughness Testing of Irradiated Ar-2.5Nb Pressure Tube Material," ASTM STP 1354, 2000, pp. 356-376