Zr-2.5%Nb 압력관 재료에서 수소 농도와 균질화 처리 온도에 따른 수소화물 석출 거동

임상엽 · 김성수* · 이경근

한국원자력연구원 원자력재료안전연구부

Hydride Precipitation Behavior with Hydrogen Concentration and Homogenization Temperature in Zr-2.5%Nb Pressure Tube Material

Sang Yup Lim, SungSoo Kim*, and Gyeong-Geun Lee

Nuclear Reactor Materials Research Division,
Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34057, Republic of Korea

Abstract: The precipitation characteristics of hydrides in Zr-2.5% Nb pressure tube material were investigated for various hydrogen concentrations and homogenization temperatures. A surface hydride was formed using the electrolytic method and homogenized at various temperatures up to at 550 °C. The homogenization treatment was carried out at 300-550 °C over 240 hours, and the hydrogen concentration in the Zr-2.5% Nb alloy varied from 28 to 144 ppm. Hydrides were observed by optical microscopy and the precipitation parameters of the hydrides were analyzed by MATLAB, quantitatively. This is the first achievement of quantitative analysis of hydrides in Zr-alloys. The length of hydrides increased linearly with hydrogen concentration when homogenized at or below 400 °C. The area fraction of hydrides increased linearly with the hydrogen concentration regardless of homogenization temperature. The length and the ratio (length/thickness) of the hydrides decreased with increasing homogenization temperature at 350-475 °C in 81-86 ppm hydrogen. The changes in the precipitation behavior of the hydrides with homogenization temperature are considered to be due to microstructure changes, both the decomposition of β -Zr and grain growth of α -Zr.

(Received December 26, 2018; Accepted February 8, 2019)

Keywords: Zr-2.5%Nb alloy, homogenization, hydrogen concentration, hydride, microstructure

1. 서 론

Zr-2.5%Nb 합금은 고온 강도, 내식성, 중성자 흡수 단면적 특성이 우수하여 중수로 압력관 재료로 사용된다 [1]. Zr-2.5%Nb 합금 압력관 재료는 $\alpha+\beta$ 영역인 850 °C에서 용체화 처리 후, 고온 압출 (hot extrusion)과 냉간 인발 공정으로 제조된다 [2,3]. 그 후 압력관 재료는 400 °C에서 24시간 응력 제거 처리를 한다. As-received 상태의 미세조직은 β -Zr 상은 α -Zr 상 사이의 계면에 분포한다. α -Zr은 90% 정도의 부피 분율을 가지며, 10% 정도

의 부피 분율을 갖는 β -Zr은 약 20% 정도의 Nb를 함유하고 있다.

중수로 압력관은 원자로 가동 중 냉각재인 D₂O가 흐르는 유로를 제공하여 원자로 1차 경계를 형성한다[4]. 정상 운전 시 냉각재 온도는 입구 측에서 260 °C 정도이고 출구 측에서 310 °C 정도이다. 압력관 재료의 Zr 원소는 D₂O와 반응하여 ZrO₂가 형성되고 중수소(D, deuterium) 원자가 발생하여 압력관 내부로 흡수된다. 가동 압력관의 총 수소 농도는 제조 공정에서 유입된 초기 수소에 가동 중 흡수된 중수소의 합으로 정의된다.

압력관에 침투되는 중수소 양은 압력관의 위치에 따라 다르다 [5]. 중수소 침투율(ingress rate)은 압력관의 roll joint에 가까운 inlet 및 outlet 부위가 다른 곳보다 훨씬 더 높은 것으로 알려져 있다. 압력관에 흡수된 총 수소가

- 임상엽 · 김성수 · 이경근: 연구원

*Corresponding Author: SungSoo Kim

[Tel: +82-42-868-2061, E-mail: sskim6@kaeri.re.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

고용 한도 이내일 때는 완전히 고용되고, 고용한도를 넘으면 수소화물로 석출한다 [6]. 압력관은 가동 초기에는 수소 농도가 낮아 수소화물이 석출되지 않으나, 가동 기간이 길어지면 inlet이나 outlet 부위에서 고용한도를 넘어 원자로 냉각 중 수소화물이 석출될 수 있다.

수소 농도가 수소 고용 한도를 넘으면 취약한 수소화물을 석출하여 파괴인성을 저하시키므로 원자로 가동 중의 총 수소 농도는 매우 중요하다 [7]. 또한 압력관 재료내의 수소는 균열 선단에서의 응력 집중 부위에서 상대적으로 쉽게 석출하며 수소지연 파괴 (delayed hydride cracking, DHC) 기구에 의한 균열 전파를 일으키기 때문이다 [8-11]. 이런 이유로 압력관에서 수소 및 중수소 농도의 증가는 압력관 건전성을 가장 위협하는 요인 중 하나이다. 이에 따라 가동 압력관의 총 수소 농도는 일정 주기를 따라 추적 및 관리되어야 한다 [12].

압력관의 roll joint 주위의 특정 부위는 중수소의 침투가 빠르게 이루어지므로 압력관 재료에서 수소 농도에 따라 수소화물이 어떻게 석출하는지를 이해할 필요가 있다. 특히 압력관에서 최대 응력이 작용하는 방향은 횡 방향이므로 횡 방향에 수직인 수소화물은 DHC 기구에 의한 손상이나 파괴인성의 저하에 큰 영향을 미친다 [8-11].

Zr-2.5%Nb 압력관 재료에서 수소화물의 석출 거동을 이해하는 것은 중요하지만 [13], 이에 대한 정량적인 석출 거동 평가 연구는 거의 없었다. 따라서 본 연구는 압력관 재료에서 수소 농도 및 균질화 처리 온도를 변화시킨 시편을 만들고 광학현미경으로 수소화물을 관찰한 후 MATLAB을 이용하여 정량적으로 평가하여 이들 변수가 수소화물의 석출 거동에 미치는 영향을 최초로 조사하였다. 수소 농도의 증가에 따른 수소화물의 길이 변화와 균질화 처리 온도에 따라 수소화물 석출 특성이 달라지는 이유에 대하여 논의하였다.

2. 실험

실험에 사용한 압력관 재료는 Zr-2.5%Nb 합금으로 화학 조성은 표 1에 보였다. 압력관 재료는 30×100 mm 정도로 절단한 후 표면을 광택이 나도록 연마하였다. 1 Mol 황산 용액을 사용하여 85 ± 5 °C에서 100 mA/cm^2 의 전류 밀도로 24-40시간 전해 방법으로 재료 표면에 수소화물을 형성시켰다 [6]. 이 시편들은 Pyrex와 quartz를 사용하여 vacuum sealing 후 300-550 °C의 전기로에서 균질화 처리하였다. 균질화 처리는 350 °C 이하에서 500시간, 400 °C 이상에서 240시간 유지하였다. 이 유지 시간은 수소가 균

Table 1. Chemical composition of Zr-2.5%Nb pressure tube material (wt%).

Zr	Nb	Fe	O	N	P
97.4	2.5	0.05	0.097	0.007	0.003

Table 2. Summary of specimen preparation condition in Zr-2.5%Nb pressure tube material.

specimen number (No.)	homogenization temperature (°C)	time (H)	tubing material	hydrogen concentration (ppm)
1	as-received	none	none	14
2	300	500	Pyrex	28
3	350	240	Pyrex	86
4	400	240	Pyrex	64
5	475	240	Quartz	33
6	550	240	Quartz	54
7	400	240	Pyrex	81
8	475	240	Pyrex	82
9	500	240	Pyrex	144

질화되는데 필요한 시간의 20배 이상이다. Vacuum sealing tube는 균질화 열처리 후 공기 중에서 냉각하였다. 공기 중에서 냉각하였지만 냉각 조건은 vacuum sealing tube의 열전달 특성상 냉각 과정은 서서히 냉각된 것과 유사하다. 이 조건들은 표 2에 요약하여 나타내었다.

수소화물은 연마와 $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 용액으로 etching 하여 광학 현미경으로 관찰하였다. 수소화물의 관찰은 200 배로 실시하였으며, 각 시험편에 대하여 각각 다른 부위에서 20장의 광학 사진을 촬영하였다. 이를 MATLAB image으로 정량적 처리하여 수소화물의 수, 길이, 두께, 면적 비율 (area fraction) 등을 측정하였다.

수소 장입 및 균질화 처리 후 미세조직의 변화는 투과전 자현미경(TEM)으로 관찰하였다. 전해 연마 용액은 10% Perchloric acid + Methanol 용액을 사용하였으며 -35 ± 5 °C에서 전해 연마하였다. 미세조직 관찰은 JEOL JEM2100F TEM을 사용하였다.

균질화 처리된 시편의 수소 농도는 LECO사의 gas 분석기를 사용하였다. 이 방법은 고온 extraction 방법으로 수소를 추출하고 수소가 포함된 carrier gas의 열전도도를 측정하여 수소 농도를 측정하는 방법이다. 분석 신뢰도를 높이기 위하여 시험 장비의 보정은 분석 시편에서 예상되는 수소 농도와 유사한 표준 시료를 분석하는 방법으로 이루어진다. 수소 분석은 300 mg 정도의 시편을 사용하였으며 분석된 수소 농도는 3개의 분석 결과를 평균한 것이다.

수소 농도 분석 결과의 표준 편차는 대략 ± 2 ppm으로

나타났다. 수소 농도는 as-received 시편에서 14 ppm이고, 수소를 장입하고 균질화 시킨 시편의 농도는 28-144 ppm 범위로 나타났다. 이 시편들은 수소 농도와 균질화 처리 온도에 따른 석출 패턴을 분석하는데 유용하였다.

3. 결 과

실험에 사용한 as-received Zr-2.5%Nb 합금 압력관 재료의 TEM 미세조직은 그림 1에 보였다. 미세조직은 압력관의 길이 방향에 수직한 면에서 관찰한 것이다. As-received Zr-2.5%Nb 합금의 미세조직은 α -Zr 결정립이 압력관의 두께 방향으로 납작하게 보이고 그 계면에 β -Zr으로 덮여 있다.

그림 2 (a)는 28 ppm (300 °C 균질화), (b)는 64 ppm (400 °C 균질화), (c)는 144 ppm (500 °C 균질화)의 수소를 함유한 시편의 수소화물의 형상을 나타낸 것이다. 수소화물은 압력관의 횡 방향으로 길게 석출된다. 이것은 수소화물이 길이 및 횡 방향을 따라 판상으로 석출하기 때문에 단면으로는 길게 늘어난 선으로 보인다. 수소 농도 증가에 따라 수소화물의 길이는 증가하고 석출물 사이의 거리가 짧아진다.

그림 3은 수소화물 길이에 따른 빈도를 그래프로 나타낸 것이다. 300 °C에서 균질화 처리하여 28 ppm의 수소를 함유한 시편은 대부분의 수소화물은 20 μ m 이하이고 최대 빈도는 8-10 μ m 정도에서 나타난다. 350 °C에서 균질화 처

리하여 수소 농도가 86 ppm인 경우는 최대 40 μ m 정도의 수소화물이 형성되고 길이가 5-15 μ m 정도인 수소화물이 30개 정도의 빈도로 석출한다. 500 °C에서 균질화 처리하여 144 ppm의 수소를 함유한 시편에 대한 것으로 5-15 μ m 정도의 수소화물의 빈도가 80개 정도로 나타나며

Fig. 1. Microstructure of as-received Zr-2.5%Nb pressure tube material.

Fig. 2. Hydride morphology in Zr-2.5%Nb pressure tube material, (a) 28 ppm homogenized at 300 °C, (b) 86 ppm homogenized at 350 °C, and (c) 144 ppm homogenized at 500 °C.

Fig. 3. Distributions of hydride size with 28 ppm homogenized at 300 °C, with 86 ppm homogenized at 350 °C, and with 144 ppm homogenized at 500 °C in Zr-2.5%Nb pressure tube material.

최대 수소화물의 길이는 50 μm 정도이다.

본 연구에서 제작한 9개의 시편에 대하여 수소화물의 길이, 비율 (=길이/두께), 면적 분율 등의 특성 자료는 표 3에 요약하였다. 표 3은 Zr-2.5%Nb 압력관 재료에서 수소 농도 및 균질화 처리 온도에 따른 수소화물의 석출 특성을

Table 3. Summary of parameters of hydride precipitation through quantitative analysis in Zr-2.5%Nb pressure tube material.

specimen number (No.)	hydrogen concentration (ppm)	Length (μm)	thickness (μm)	ratio (length/thickness)	hydride fraction (%)
1	14	5.8	1.31	4.4	0.39
2	28	9.5	1.27	7.4	1.35
3	86	18.5	1.38	13.4	3.14
4	64	15.0	1.37	10.9	2.48
5	33	9.4	1.48	6.4	1.82
6	54	11.9	1.51	7.9	2.03
7	81	12.4	1.38	9.0	3.02
8	82	10.9	1.53	7.1	4.60
9	144	17.9	1.63	11.0	6.22

Fig. 4. Area fraction with hydrogen concentration homogenized below 400 °C in Zr-2.5%Nb pressure tube material.

최초로 정량 분석한 것이다.

표 4는 400 °C 이하에서 균질화 처리한 시편에서 수소화물 석출 특성을 정리하여 나타낸 것이다. 400 °C 이하에서 균질화 처리한 것만을 따로 비교한 이유는 400 °C 이상에서 균질화 처리하면 β-Zr 상의 분해가 일어나기 때문이다. 이 표에서 수소화물의 분율은 광학현미경 사진에서 수소화물이 차지하는 면적의 비율이고, 수소화물의 수는 광학현미경 사진 1장당 석출되는 수소화물의 수이다.

그림 4는 표 4에 보인 수소화물 분율을 수소 농도에 따라 도시한 것이다. 수소화물의 분율은 수소 농도의 증가에 따라 거의 직선적으로 증가하고, 수소화물의 면적은 수소 농도에 비례하여 증가한다는 것을 잘 보여 준다. 이 결과는 본 연구에서 수소화물의 정량적인 평가를 위하여 사용한 MATLAB image 적용이 매우 합당하다는 것을 나타내는 것이다. 수소화물 관찰 사진을 MATLAB image에 적용하면 재료의 수소 농도를 개략적으로 측정할 수 있다는 의미이기도 하다.

그림 5는 표 4에 나타낸 수소화물의 길이와 수소화물의 비율(길이/두께)을 수소 농도에 따라 도시한 것이다. 수소화물의 길이와 비율은 농도의 증가에 직선적으로 증가한다.

그림 6은 표 4에 나타낸 수소화물의 수를 수소 농도에

Table 4. Summary of hydride precipitation parameters with hydrogen concentration homogenized at below 400 °C in Zr-2.5%Nb pressure tube material.

specimen number (No.)	homogenization temperature (°C)	hydrogen concentration (ppm)	Number of hydride per 1 picture	Length (μm)	thickness (μm)	ratio (length/thickness)
1	as-received	14	130	5.8	1.31	4.4
2	300	28	392	9.5	1.27	7.5
3	350	86	364	18.5	1.38	13.5
4	400	64	373	15.0	1.37	11.0

Fig. 5. Hydrides length and ratio of (length/thickness) with hydrogen concentration homogenized below 400 °C in Zr-2.5%Nb pressure tube material.

Fig. 6. Number of hydrides with hydrogen concentration homogenized below 400 °C in Zr-2.5%Nb pressure tube material.

따라 나타낸 것이다. 수소 농도가 약 30 ppm 정도까지는 급격히 증가하여 400개 정도에 이르고 수소 농도가 증가하여도 수소화물의 수는 증가하지 않고 400개 내외의 일정한 값을 나타낸다. 이것은 수소 농도가 증가할 때 짧은 수소화물이 서로 어이지는 형태로 석출하기 때문으로 판단된다.

그림 7 (a)는 86 ppm (350 °C 균질화), (b)는 81 ppm

Fig. 7. Hydride morphology in Zr-2.5%Nb pressure tube material, (a) 86 ppm homogenized at 350 °C, (b) 81 ppm homogenized at 400 °C, and (c) 82 ppm homogenized at 475 °C.

Table 5. Summary of hydride precipitation parameters with 81-86 ppm homogenized at 350-475 °C in Zr-2.5%Nb pressure tube material.

specimen number (No.)	homogenization temperature (°C)	hydrogen concentration (ppm)	Number of hydride per 1 picture	Length (μm)	thickness (μm)	ratio (length/ thickness)
3	350	86	364	18.5	1.38	13.5
7	400	81	555	12.4	1.38	9.0
8	475	82	821	10.9	1.53	7.1

Fig. 8. Distributions of hydride size with 86 ppm homogenized at 350 °C, with 81 ppm homogenized at 400 °C, and with 82 ppm homogenized at 4750 °C in Zr-2.5%Nb pressure tube material.

(400 °C 균질화), (c)는 82 ppm (475 °C 균질화)의 수소를 함유한 시편의 수소화물의 형상을 비교하여 나타낸 것이다. 이들 시편의 수소 농도는 서로 비슷하지만 균질화 처리 온도는 각각 다르다. 그림 7은 수소화물의 석출 거동이 균질화 처리 온도에 따라 달라진다는 것을 보인다. 수소화물의 석출 방향이 400 °C 이하에서는 횡 방향으로 석출하는 반면 475 °C에서 균질화 처리한 것은 수소화물의 석출 방향이 무작위하게 바뀐다. 또한 균질화 처리 온도가 증가하면 수소화물의 길이는 짧아지고 점차 두꺼워지는 것으로 보인다.

그림 7 (b) 및 (c)에서 알 수 있는 바와 같이 균질화 처리 온도가 400 °C 이상으로 증가하면 α -Zr과 β -Zr의 분해가 일어나 400 °C 이하에서 균질화 처리된 것과 다른 석출 거동을 보이는 것으로 판단된다. 이것은 그림 4에서 설명한 바와 같이 수소 농도의 증가에 따라 수소화물이 성장할 때 작은 수소화물이 이어지지 않기 때문으로 보인다. 이것은 균질화 처리 온도의 증가에 따라 수소화물의 수가 증가하는 것으로부터 확인할 수 있다.

그림 8은 그림 5에 나타난 수소화물의 길이와 그에 대한 빈도를 나타낸 것이다. 350 °C에서 균질화 처리하여 수소 농도가 86 ppm인 경우는 3 μ m 정도로 짧은 것으로부터 50 μ m 정도까지 석출 빈도가 점진적으로 감소한다. 400 °C에서 균질화 처리하여 수소 농도가 81 ppm인 경우는 5-15 μ m 정도의 수소화물이 60개 정도로 형성되고, 최대 30 μ m 정도의 크기까지 형성된다. 475 °C에서 균질화 처리하여 82 ppm인 경우는 수소 농도의 증가에 따라 5-15 μ m 정도의 수소화물이 100개 정도의 빈도로 석출된다.

Fig. 9. Number of hydrides and ratio of (length/thickness) with homogenization temperature in Zr-2.5%Nb pressure tube material.

그림 9는 그림 7 및 8에 보인 시편의 수소화물의 수, 두께, 비율(길이/두께)을 균질화 처리 온도에 따라 도시한 것이다. 균질화 처리 온도가 350에서 400, 475 °C로 증가하면 수소화물의 수는 160%, 230%로 증가한다. 이 이유는 온도의 증가에 의해 수소화물의 수가 증가한 효과와 두께의 증가에 의한 효과가 포함되었기 때문이다. 그림에는 나타나지 않았지만, 균질화 처리 온도가 350에서 400, 475 °C로 높아지면 길이 30-50 μ m 범위의 수소화물의 빈도는 감소한다. 400 °C로 증가하면 길이 5-15 μ m 정도의 수소화물 빈도가 증가한다. 475 °C로 증가하면 5-15 μ m 정도의 빈도가 현저히 증가한다. 즉, 균질화 처리 온도의 증가에 따라 수소화물은 짧아지고 숫자는 많아지는 것을 알 수 있다.

그림 10 (a)는 수소 농도가 64 ppm인 경우와 그림 10 (b)는 54 ppm인 경우를 비교하여 나타낸 것이다. 그림 10 (a)는 400 °C에서 균질화 처리한 것으로 횡 방향에 평행하게 석출된 수소화물이 대부분이다. 그에 반해, 550 °C에서 균질화 처리한 그림 10 (b)는 수소화물의 석출 방향이 거의 random하다. 이와 같이 균질화 처리 온도의 증가에 따라 수소화물의 석출 거동이 달라지는 것은 균질화 처리 과정에 나타나는 미세조직의 변화 때문으로 보인다. 이런 거동은 그림 7 (b) 및 (c)에서 나타난 거동과 유사하다.

그림 11은 본 연구에 사용된 시험편에서 14-144 ppm의 수소 농도에 따른 수소화물의 분율을 나타낸 것이다. 수소화물의 분율은 수소 농도의 증가에 따라 거의 직선적으로 증가한다. 이 결과는 400 °C 이하에서 균질화 처리한 결과를 나타낸 그림 4와 같은 경향을 보인다.

Fig. 10. Hydride morphology in Zr-2.5%Nb pressure tube material, (a) 28 ppm homogenized at 400 °C and (b) 64 ppm homogenized at 550 °C.

Fig. 11. Area fraction of hydride with hydrogen concentration in Zr-2.5%Nb pressure tube material homogenized at below 550 °C.

그림 12은 400 °C에서 240시간 동안 수소 균질화 처리한 압력관 재료의 미세조직을 나타낸 것이다. 그림 1과 비

Fig. 12. TEM micrograph of Zr-2.5%Nb pressure tube material homogenized at 400 °C for 240 hours.

교하면 400 °C에서 균질화 처리하면 연속적인 조직의 β -Zr이 분해되어 단속적인 형태로 바뀌는 것을 알 수 있다. 즉, β -Zr은 초기 압력관 재료에서 α -Zr 계면에 연속적인 필름 형태에 가까운 상태로 존재하였으나 분해되기 시작하여 불연속적인 형태로 바뀐다.

그림 13은 475 °C에서 240시간 동안 수소 균질화 처리한 압력관 재료의 미세조직을 나타낸 것이다. 미세조직은 β -Zr이 분해되고 β -Nb의 형태가 변화했을 뿐만 아니라 α -Zr의 재결정을 일으켜 초기 α -Zr 결정립은 사라진다. β 상은 400 °C에서 열처리한 시편보다 더 분해되어 약간 길게 늘어난 구상으로 보인다.

그림 14는 550 °C에서 240시간 동안 수소 균질화 처리한 압력관 재료의 미세조직을 나타낸 것이다. α -Zr은 수 μm 로 성장하여 결정립의 모양이 등방으로 바뀌었다. 아울러 β 상은 100 nm 정도로 성장하여 구상화 되었으며 초기 α -Zr을 둘러싸고 있던 위치에서 분해되어 남아 있거나 성장한 결정 사이에 남아 있다.

그림 15는 XRD 분석에 의하여 균질화 처리 온도의 증가에 따라 as-received 상태에서 존재하는 β -Zr의 분해 과정을 비교하여 나타낸 것이다. 350 °C에서 240시간 균질화 처리하면 β -Zr 상의 일부가 분해되어 ω (omega) 상이 된다. 400 °C에서 240시간 균질화 처리하면 β -Zr과 ω 상은 완전히 사라져 β -Nb이 형성되기 시작하지만 $\text{CuK}\alpha$ X-ray로 2 θ 38.5° 부근에 표시된 β -Nb 상과는 약간 다르다. 475 °C

Fig. 13. TEM micrograph of Zr-2.5%Nb pressure tube material homogenized at 475 °C for 240 hours.

Fig. 14. TEM micrograph of Zr-2.5%Nb pressure tube material homogenized at 550 °C for 240 hours.

에서 240시간 균질화 처리하면 격자면 거리가 β -Nb에 더욱 더 가까워지고, 550 °C에서 β -Nb 상에 가까워진다. 균질화 처리 온도가 550 °C로 높아지면 β -Nb가 형성될 뿐만 아니라 그림 14에 보인 바와 같이 α -Zr 상도 커진다.

4. 논 의

Zr-2.5%Nb 합금 압력관 재료에서 수소화물의 석출 거동을 연구하는 것은 실제 가동 압력관 재료에서 수소화물의

Fig. 15. Decomposition of β -phase with homogenization temperature in Zr-2.5%Nb pressure tube material.

Fig. 16. TSSD and TSSP determined by specific heat variation in Zr-2.5%Nb with 86 ppm hydrogen homogenized at 350 °C.

석출 거동을 모사하기 위한 것이다. 실제 중수로 압력관 재료는 원자로 가동 조건인 260-310 °C에서 표면으로부터 수소를 흡수하고 내부로 확산하여 수소화물을 석출한다. 본 연구에서 수소 장입은 실제 압력관의 상황을 고려하여 전해 방법으로 표면에 수소화물을 형성시킨다. 이 과정은 85 °C의 수용액에서 이루어지기 때문에 수소를 재료 내부로 충분히 확산시킬 수 없다. 압력관 재료 내부로 수소를 확산시키는 방법은 균질화 처리를 통하여 표면의 수소를 압력관 재료의 내부로 확산시킨다 [6].

Zr-2.5%Nb 합금 압력관은 두께가 4.3 mm 정도이므로 α -Zr에서의 확산 속도를 고려하면 350 °C에서 약 13시간이면 수소 농도의 균질화가 완료되는 것으로 계산된다. 그럼에도 불구하고 본 연구에서는 이보다 20배 정도의 긴 시간을 균질화 처리하였다. 이 이유는 균질화 처리 중 표면의 산화를 방지하고 수소 장입 과정에서 시편의 표면에 형성된 수소화물이 잘 유지될 수 있도록 Pyrex 또는 Quartz 진공 tubing 속에서 균질화 처리하기 때문이다. 균질화 처리 온도는 표 2에 보인 바와 같이 300-550 °C에서 실시하였다. 그러나 실제 균질화 처리 시편의 온도는 전기로의 온도보다 약간 낮을 수 있다.

균질화 처리 과정에서 표면의 수소는 내부로 확산한다. 수소 확산은 기지의 결정립계, α -Zr, β -Zr을 통하여 이루어진다 [2,3]. 수소 확산 경로 중에서 수소의 확산 속도는 입계 확산이 가장 빠르고, BCC 구조의 β -Zr을 통한 확산, HCP 결정 구조를 가진 α -Zr을 순으로 느려질 것이다. 이 이유는 입계가 가장 열린 구조를 가지고 있고, BCC인 β -Zr은 조밀한 HCP 구조의 α -Zr보다 확산이 더 용이하기 때문이다 [14]. 이 과정에서 실제 수소 확산은 입계 확산

과 격자 확산의 평행 (parallel) 과정이므로 입계 확산 과정에 의해 지배될 것이다.

균질화 처리에 의하여 표면의 수소가 기지 내부로 이동하여 고용 한도에 도달했을 때 수소는 어디에 어떻게 배치되는가 하는 것이 냉각 과정에서 수소화물의 석출 과정에 큰 영향을 미친다. 수소 고용도(terminal solid solubility, TSS)는 결정 구조 상 공극의 크기가 더 큰 HCP 결정의 α -Zr에서 BCC 구조의 β 상보다 더 클 것이기 때문에 대부분의 수소는 α -Zr에 머물 것으로 판단된다.

수소 고용도는 온도가 낮아지면 낮아지기 때문에 수소화물은 균질화 처리 이후 냉각 과정에서 석출하게 된다. 수소화물의 형상은 냉각 속도에 따라 달라지는데 서랭하면 큰 수소화물이 석출하고 급랭하면 작은 수소화물이 석출한다 [13]. 급랭하면 수소의 확산에 필요한 충분한 시간을 제공하지 못하므로 작은 수소화물이 석출되는 것은 당연하다. 본 연구에서 균질화 처리 시편은 Pyrex tubing 속에 든 상태로 공기 중에서 냉각되었다. 이 과정은 진공이라는 특성 때문에 노냉(furnace cooling)과 유사하게 냉각되었을 것으로 판단된다. 시편의 냉각 속도는 그림 2에 보인 바와 같이 판상의 수소화물이 석출한 것으로부터 서랭되었다는 것을 유추할 수 있다.

균질화 처리 온도에서 냉각할 때 수소화물이 석출을 시작하는 온도는 수소 농도에 따라 달라진다. 그림 16에 보인 바와 같이 DSC 분석으로 비열을 측정된 결과에 따르면 86 ppm의 수소를 함유한 시편에서 수소화물은 가열할 때 324 °C에서 용해되고 냉각될 때는 265 °C정도에서 석출되기 시작한다. 즉, 수소화물이 석출하기 시작하는 TSSP 온도는 Kearns 등[6]이 α -Zr에 대한 수소 고용도를 측정하여 제시한 TSSD 온도보다 약 60 °C 정도 낮다.

본 연구에서 사용한 시편 중에서 350 °C에서 균질화 처리하여 수소 농도가 86 ppm인 시편은 수소가 용해된 상태에서 수소는 265 °C까지 고용되어 있다가 석출하기 시작한다. 수소화물이 석출하기 전 수소는 확산 계수가 큰 β -Zr에서 확산 계수가 작은 α -Zr으로 이동하기는 용이하지 않으므로 수소는 α -Zr 및 β 상의 계면에 머물 가능성이 크다. 위에서 언급한 바와 같이 압력관 재료는 as-received 조건에서 α -Zr과 β -Zr로 구성되어 있고, β -Zr은 α -Zr의 계면에 연속적으로 분포한다 [2,3]. 대부분의 석출 과정은 불균일 (heterogeneous) 핵생성에 의해 일어나므로 수소화물은 석출도 α/β 상 계면에서의 불균일 핵생성에 의해 지배된다.

그림 15에 나타낸 바와 같이 균질화 처리 온도에 따라 미세조직이 변화된다는 것은 확인되었다. 미세조직이 as-

received 조건에 가장 유사한 350 °C 균질화 처리 시편은 α -Zr과 β -Zr 계면이 연속적인 구조이다. 수소화물은 이 계면을 따라 용이하게 핵생성 되고 이들은 서로 연결되면서 성장하기 때문에 50 μm 까지 긴 수소화물이 형성되는 것으로 판단된다. 즉, 350 °C 균질화 처리 시편은 핵생성 위치보다는 수소화물 성장에 의해 지배되는 과정이라고 설명할 수 있다. 그림 16에 보인 바와 같이 DSC 분석 결과는 수소화물 석출은 265 °C 이하에서 일어나는 반응이기 때문이다.

본 연구에서 수소화물 석출 거동은 400 °C 이하에서 균질화 처리한 시편과 475 °C 이상에서 균질화 처리한 것을 따로 설명하고자 하였다. 이 이유는 그림 15에 보인 XRD 결과는 350 °C에서 500시간 열처리하면 ω 상이 나타나고 400 °C에서 240시간 유지하면 β -Zr 상은 완전히 분해되고 β -Nb 상이 형성되는 것을 보인다. 또한 Zr-2.5%Nb 압력관의 제조 과정에서 응력 제거 처리는 400 °C 24시간 조건에서 실시하기 때문에 400 °C 이하에서 균질화 처리한 시편은 미세조직의 변화가 가장 적기 때문이다.

400 °C 이하에서 균질화 처리한 경우, 그림 6에 보인 바와 같이 수소 농도가 14 ppm에서 28 ppm으로 증가할 때 수소화물의 개수는 약 300% 증가하고 길이는 약 60% 정도 늘어난다. 그러나 농도가 86 ppm으로 증가하여도 수소화물의 수는 약 10% 감소하고 길이는 300% 정도 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 수소 농도가 14 ppm에서 28 ppm으로 증가하면 수소화물의 수가 급격히 증가하고, 그 이상으로 증가하면 수소화물의 수는 증가하지 않고 수소화물의 길이가 길어진다. 이 과정은 수소 농도가 증가할 때 수소화물의 성장은 짧은 수소화물이 서로 연결되면서 성장하기 때문으로 보인다.

β 상의 분해가 일어나는 400 °C 이상에서 균질화 처리하면 수소화물 석출 특성이 달라진다. 수소 농도가 유사한 81-86 ppm의 시편들은 350, 400, 475 °C에서 균질화 처리한 것이다. 이 시편의 수소화물 석출 특성은 그림 9에 보인 바와 같이 수소화물의 수는 균질화 처리 온도에 따라 직선적으로 증가하고, 길이/두께의 비율은 감소한다. 그림 12-14에 보인 바와 같이 400, 475, 550 °C에서의 TEM 미세조직의 변화에 의해 잘 뒷받침된다. 400 °C 이상에서 균질화 처리하면 β 상은 분해되어 불연속적인 형상으로 바뀌므로 핵생성이 용이한 위치가 증가하기 때문에 수소화물의 길이가 짧아지고 수는 늘어나는 것으로 판단된다.

본 연구는 광학현미경으로 수소화물을 관찰하여 거시적인 수소화물 석출 거동을 연구한 것이다. 수소화물의 석출 형태를 논의할 때 거시적인 면과 미시적인 면을 고려하여야 한다. 거시적으로 수소화물은 압력관의 길이-횡 면에 평

행한 판상으로 석출하는 것으로 보인다. 그러나 미시적으로는 수소화물의 석출 면(habit plane)에 석출한 수소화물이 연결되어 거시적으로는 큰 판 형태로 보이는 것일 수도 있다 [15].

실제 압력관에서 일어나는 수소 지연 균열 (delayed hydride cracking, DHC) 현상은 균열이나 노치가 존재하는 상황에서 일어난다. 결함에 의해 응력이 집중되거나 응력이 가해진 상태에서는 응력이 수직인 방향으로 거시적인 수소화물이 석출되고 파괴되는 과정을 반복한다 [16]. 그러나 본 연구에 사용한 시편들은 응력을 받지 않는 상태에서의 석출 거동을 분석한 것이다. 그럼에도 불구하고 본 연구에서 거시적인 수소화물의 석출 특성을 정량적으로 연구한 것은 최초이며, 압력관 재료의 수소화물 석출의 거동을 정량적으로 평가하는 전기를 마련했다는 측면에서 의미 있다.

5. 결 론

Zr-2.5%Nb 합금 압력관 재료에서 14-144 ppm의 수소 농도와 300-550 °C에서의 균질화 처리 온도 변화에 따른 거시적인 수소화물의 석출 특성을 MATLAB image로 정량 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 수소화물 면적 비율(분율)은 균질화 처리 온도와 관계없이 수소 농도에 따라 거의 직선적으로 증가한다.
2. 400 °C 이하에서 수소 농도의 증가에 따른 수소화물의 길이 성장은 짧은 수소화물이 서로 연결되는 과정을 통해 일어난다.
3. 수소 농도가 81-86 ppm으로 유사한 경우 균질화 처리 온도의 증가에 따라 석출 수소화물의 수는 증가하고 길이/두께의 비율은 감소하는데, 이것은 수소화물이 서로 연결되기 어렵기 때문으로 판단된다.
4. 475 °C 이상으로 균질화 처리 온도가 증가할 때 나타나는 수소화물 석출 거동의 변화는 α -Zr과 β 상 조직 변화에 따른 핵생성과 성장 거동의 변화 때문이다.

감사의 글

이 연구는 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다(세부과제번호: 2017M2A8A4015157).

REFERENCES

1. E. F. Ibrahim and B. A. Cheadle, *Can. Metal. Quart.* **24**, 273

- (1985).
2. D. Srivastava, G. K. Dey, and S. Banerjee, *Metal. Mater. Trans.* **26**, 2707 (1995).
 3. S. A. Parodi, L. M. E. Ponzoni, M. E. De Las Heras, J. I. Mieza, and G. Domizzi, *J. Nucl. Mater.* **477**, 305 (2016).
 4. G. J. Field, *J. Nucl. Mater.* **159**, 3 (1988).
 5. Z. L. Pan, I. G. Ritche, and M. P. Puls, *J. Nucl. Mater.* **228**, 227 (1996).
 6. J. J. Kearns, *J. Nucl. Mater.* **22**, 292 (1967).
 7. G. J. Field, J. T. Dunn, and B. A. Cheadle, *AECL-8335* (1984).
 8. C. E. Coleman and J. F. R. Ambler, *Reviews on Coatings and Corrosion* **3**, 105 (1979).
 9. G. K. Shek and D. B. Graham, *Am. Soc. Test. Mater. : Eighth International Symposium, ASTM STP* **1023**, 89 (1989).
 10. L. A. Simpson and C. D. Cann, *J. Nucl. Mater.* **87**, 303 (1979).
 11. K. F. Amouzouvi and L. J. Clegg, *Metal. Trans. A* **18A**, 1687 (1987).
 12. Canadian Standard, CSA 285.4-14 Periodic inspection of CANDU nuclear power plants components.
 13. J. Lee, H. Kim, D. Kook, and Y. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 79 (2018).
 14. N. Kishimoto, T. Tanabe, T. Suzuki, and H. Yoshida, *J. Nucl. Mater.* **127**, 1 (1985).
 15. V. Perovic, G. C. Weatherly, and C. J. Simpson, *Perspective in Hydrogen in Metals*, 469 (1986).
 16. C. E. Coleman, S. Sagat, and K. F. Amouzouvi, *Atomic Energy Canada Limited Report AECL-9524* (1987).