

실험 환경에 따른 Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe 압력관의 DHCV 비교

Delayed Hydride Cracking Velocity of Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe Pressure Tube with
Different Environmental Conditions.

조충형*, 김선식, 김성수, 정용무, 김영석

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

요 약

높은 DHC 저항성이 기대되는 Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe 압력관을 사용하여 29~60ppm 농도범위의 수소를 장입한 후, 각 실험온도에서 대기중과 고온고압하에서의 DHCV 특성을 비교 평가하였다. 그 결과, 온도가 증가함에 따라 DHCV 값은 비례하여 증가하는 경향을 보였으며, 특히 고온고압하의 경우가 대기중의 결과보다 상대적으로 낮은 DHC 저항성을 나타내고 있다. 이러한 경향은 수소 농도가 낮을수록 두드러지게 관찰되나 상대적으로 높은 60ppm H의 경우에 있어서는 그 차이가 거의 관찰되지 않는다. 이러한 구체적인 원인에 대해서는 현재 검토중이며, 대기중의 경우에 비해 부식환경하에서 DHC 현상이 상대적으로 용이하게 진행되며, 특히 이러한 경향이 소멸되는 60ppm의 경우는 온도상승에 따른 시편표면의 산화피막의 형성으로 인하여 크랙선단에서의 전기 화학적반응이 크게 억제되는 결과에 기인하였으리라 판단된다. 가동중인 압력관의 안전성 측면에서 고려해 보면 고온고압중에서의 결과가 대기중의 결과보다 더욱 유효한 자료로 평가된다고 기대되어진다.

Abstract

Delayed hydride cracking velocity of a Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe tube was evaluated in air and pressurized water to investigate the effect of the environmental conditions on the DHC characteristics. Compact tension specimens charged electrolytically with 29 to 60 ppm H were subjected to DHC tests at temperatures ranging from 144 to 250°C. DHC velocity increased with increasing temperature but was slightly higher in pressurized water conditions than air.. This environmental effect on DHCV of the Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe tube appeared striking at low temperature but disappeared at the temperature as high as 250°C. A discussion was made on the effect of the environmental conditions on DHCV of the Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe tube. For the

sake of the safety of pressure tubes operating in reactors, DHCV velocity obtained in pressurized water seems more valid than that in air.

1. 서론

가압중수로용 발전로의 압력관재료로 사용되고 있는 Zr 합금의 수소 및 수소화물에 의한 지체 균열전파(Delayed Hydride Cracking) 현상으로 인한 많은 사고사례가 보고되어지고 있다⁽¹⁾. 압력관은 핵연료 집합체 및 냉각재인 중수를 지지하는 부품으로, 1차 계통의 압력경계 부품 중 가장 핵심적인 부품이다. 그러나 압력관은 DHC에 매우 민감하며, rolled joint 부위 또는 표면결함부위와 같이 높은 인장 응력이 존재하거나 켈란드리아 관과의 접촉으로 온도구배가 형성된 지역에서는 DHC로 인한 빠른 균열성장으로 관통결함이 생성되어 많은 압력관 파손이 발생한다고 알려져 있다.⁽²⁾ 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 진전하게 된다.⁽³⁾ 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 반복되어지고, 압력관이 파손될 때까지 불연속적으로 균열의 성장을 나타내게 된다. 특히 DHC속도는 관통 결함이 된 후 압력관이 두 개로 절단되는 급파단을 일으킬 정도의 임계균열로 성장하기 전에 발전소를 폐쇄하는 안전 여유시간을 결정하는 중요한 인자이다. 그러므로 DHC 속도를 정확하게 결정하는 것은 아주 중요한 문제이다. 따라서 압력관의 안정성 평가차원에서 DHC에 의해 발생한 미세균열이 임계크기로 성장하기까지의 시간을 예측평가하기 위해서는 보다 정확한 DHCV 값을 결정하는 것은 매우 중요하다. 그러나 현재까지 보고되어진 압력관재료의 DHC의 연구결과는 대기중에 얻어진 한정된 결과에 의존하고 있는 실정이며, 압력관이 고온고압수 중에 가동중인 점을 고려할 때 실험 환경이 고온고압수중에서 압력관의 수소량의 차이에 따른 DHC속도 특성을 비교평가할 필요성이 있다. 따라서 본 연구에서는 높은 DHC 저항성이 기대되는 Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe 합금을 사용하여 29, 34, 60ppm의 수소를 장입한 후 각 실험온도에서 대기중과 고온고압하에서의 DHCV 특성을 비교 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작

본 실험에서 사용된 재료는 Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe 압력관재료이며, 압력관을 단면방향으로 절단하여 그 일부분을 사용하였다. 시편의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 시편을 가공하기 앞서 전기화학적 방법을 이용하여 일정한 농도의 수소를 재료의 표면에 장입하였으며 균질화 열처리를 통하여 29~60ppm의 수소농도를 가지도록 조정하였다.⁽⁵⁾ DHC 시험에 사용한 시험편은 원래 압력관의 곡률을 그대로 유지하고 있으며 축방향으로 노치크기 17mm를 갖는 CCT(curved

compact tension)시편을 제작하여 사용하였다. Fig. 1 은 시편채취 및 형상을 나타내고 있다. 피로 예비균열은 약 1.7mm정도 생성시켜 a_0/W 의 크기가 약 0.5정도가 되도록 하였다.⁽⁴⁾ 또한 균일한 피로균열을 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.

Table 1 Chemical compositions of Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe alloy

elements	wt%			ppm																
	Nb	Sn	Fe	P	C	N	Cl	H	O	Al	Cr	Co	Cu	Hf	Mg	Ni	Si	Ti	U	W
compositions	1.0	1.4	0.31	<100	100	32	<1000	4.1	882	<100	44	<10	16	<100	<10	37	<100	<10	<100	<100

이와 같이 제작한 시편은 고온고수압 조건을 만족시키기 위해 개발한 장치에 장착하였다. DHC 실험시, soaking 온도에서 1시간 이상 유지한 후, 1~2°C/min의 속도로 냉각시켜 각 실험온도에 도달하도록 하였다. 냉각시 undercooling은 1°C 이하가 되도록 하였고, 실험온도에 도달한 후 최소한 30분간 유지한 후에 실험하중을 가하였다. 실험하중은 K_I 값이 약 $15 \text{ MPa}\sqrt{m}$ 가 되도록 하였다. 이상과 같은 조건을 Fig. 2 에 정리하여 나타내고 있다.⁽⁶⁾ 모든 가열냉각과정은 컴퓨터로 제어되는 온도조절기를 사용하였다.

균열길이의 제어는 직류전위차법을 이용하였으며⁽⁷⁾ 대략적인 구성도를 Fig. 3 에 나타내고 있다. 시편에 연결하는 전류입출력선, 전위차 검출선은 테프론 수축튜브를 이용하여 절연 및 기밀을 유지하도록 하였다. DHC실험종료 후, 시편을 피로하중으로 파단하여 피로균열의 길이와 DHC균열 길이를 stereoscope을 이용하여 관찰한 후 image analysis soft를 이용하여 진행한 crack의 길이의 크기를 결정하였다.⁽⁸⁾ 측정된 피로균열과 DHC 균열길이는 초기 K_I 값과 실험이 종료될 때의 K_I 값을 계산하는데 이용하였다.⁽⁹⁾ DHC 속도는 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$DHCV(m/s) = \frac{DHC}{DHC - DHC} \quad (1)$$

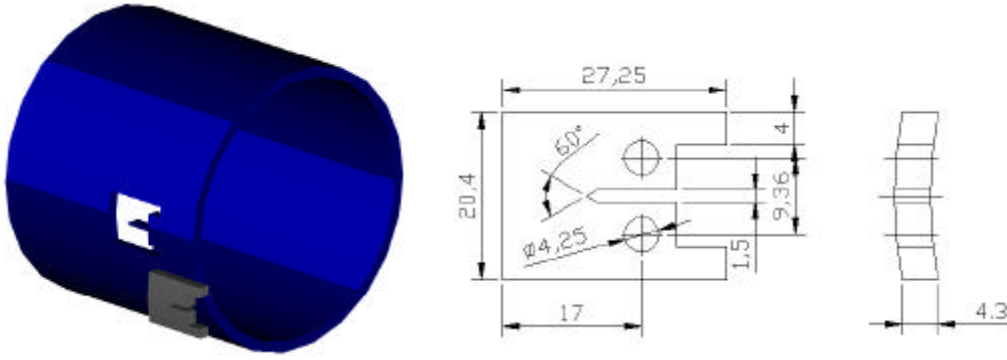


Fig. 1 CCT specimen shape and dimensions. (unit: mm)

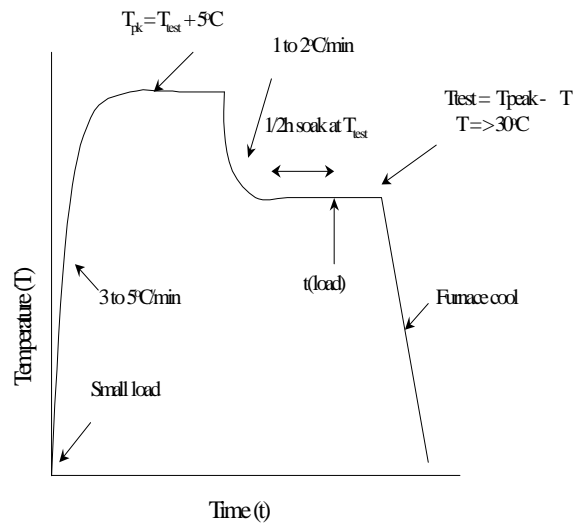


Fig. 2 Schematic diagram of Temperature-Time and loading schedule.

2.2 고온고수압 DHC 실험장치

고온고수압상태의 환경을 모사할 수 있는 실험장치를 개발하여 DHC 실험을 행하였다. 실험 장치의 대략적인 개략도를 Fig. 4에 나타내고 있다. 우선 DHC 실험동안 성장하는 균열길이는 직류전위차(DCPD)법을 이용하여 제어하였으며 사용된 각 lead wire는 챔버내로 삽입되어 기밀을 유지하도록 고안하였다. 또한 시편에 실험하중을 가하기 위해 스테인레스 재질의 연마봉을 사용하였다. 기밀유지를 위해 3번의 실링(sealing)과 온도에 의한 변형을 방지하기 위한 워터자켓(water jacket)을 축에 설치하였다. 챔버내의 압력은 하중의 불균형을 발생해 시편에 정확한 하중전달을 어렵게 하므로 압력에 의한 영향을 제거하기 위해 압력균형(pressure balancing)을 이용하였다. 하중은 레버형으로 한쪽에 추를 달고, 하중축에 로드셀(load cell)을 설치하여 정확한 하중으로 실험할 수 있도록 하였다. 내부의 온도를 측정하기 위하여 열전대(thermo-couple)을 시편에 점용접

(spot welding)하여 사용하였으며, 모든 데이터는 AD/DA 장치를 이용하여 컴퓨터로 저장 및 측정, 평가할 수 있게 하였다. 이 장비는 138bar, 320°C에서 10일간 성능평가를 하였으며, 기밀 및 온도유지, 안정된 데이터 획득 등 신뢰성측면에서 우수함을 확인할 수 있었다.

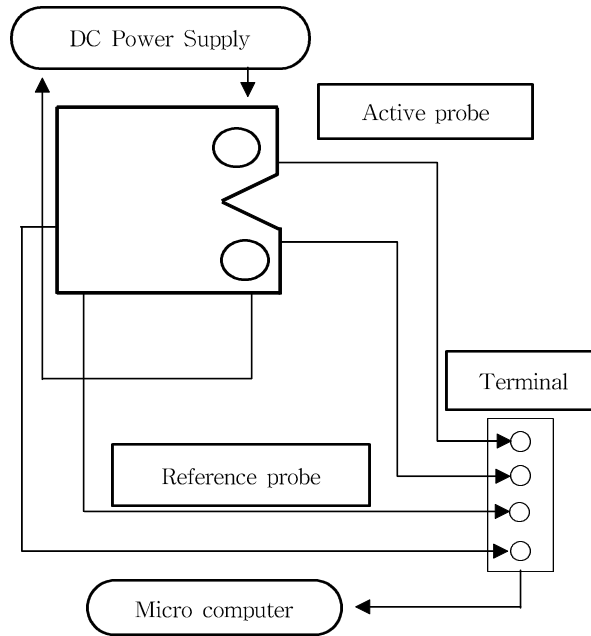


Fig. 3 Schematic diagram showing DCPD system.

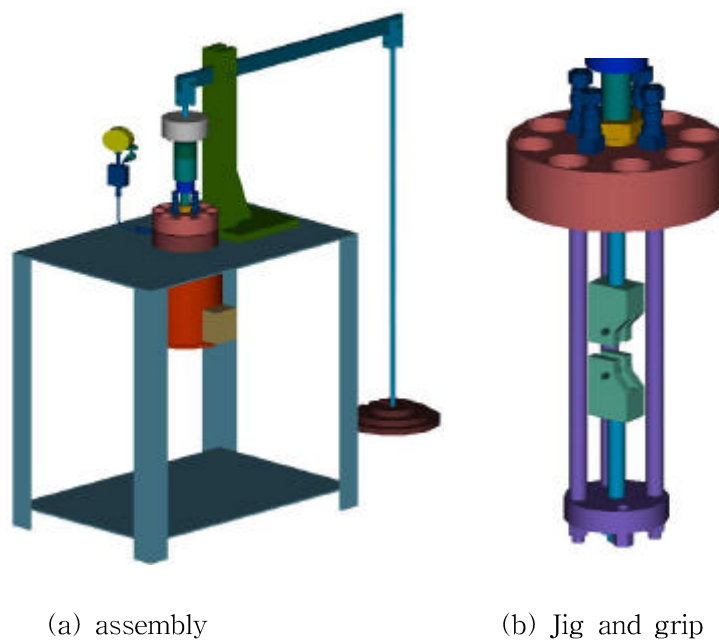
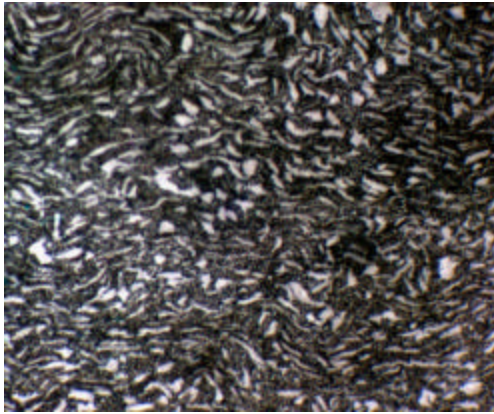


Fig. 4 Schematic drawings showing DHC equipment for high temperature and pressure.

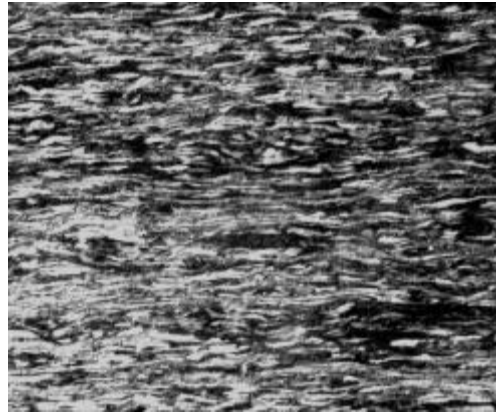
3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직

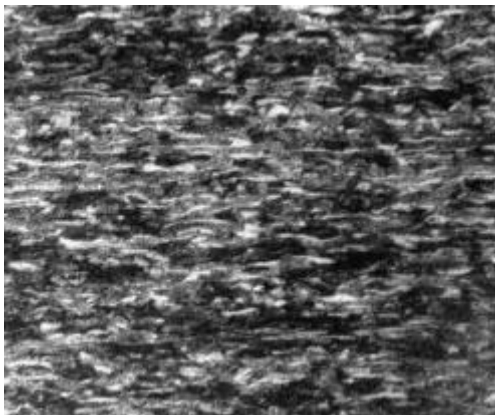
Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe 압력관은 다른 Zr합금 압력관 재료와 동일하게 transvers normal 한 면에 대해 basal plane이 우선적으로 배열된 전형적인 집합조직을 나타낸다고 알려져 있다. Fig 5는 Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe합금의 미세조직을 axial, transvers, 그리고 radial section에서 OM 관찰한 결과를 나타내고 있다. 이러한 결과에 근거해 볼 때 길이방향으로 α -Zr상이 길게 늘어진 전형적인 가공조직을 보여주고 있다. 한편 TEM을 이용하여 관찰한 결과, Fig 6에서 나타난 바와 같이 길이방향으로 늘어진 가공조직과 함께 부분적으로 재결정된 조직도 함께 관찰되고 있다. 이러한 재결정 조직의 분율은 약 30vol% 전후로 알려져 있으며 Fig. 6에서 보여준 결과는 이에 유사함을 보여주고 있다. 재결정조직 이외 입내 및 입계에 걸쳐 미세한 구형의 석출상이 관찰되어지고 있으며 EDX 성분분석 결과 이들은 hcp 결정구조를 갖는 $Zr(Nb,Fe)_2$ 화합물일 것이라 사료된다.



(a) LN

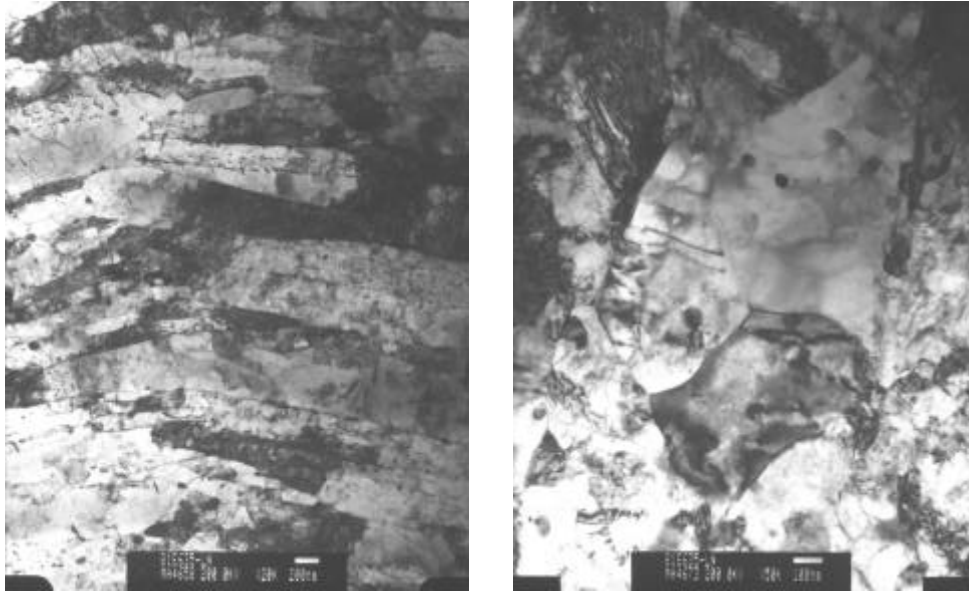


(b) TN



(c) RN

Fig. 5 Optical micrographs of Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe alloy.



(a) LN

(b) LN

Fig. 6 TEM micrographs of a Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe alloy showing grains (a) elongated along circumferential direction and (b) partially recrystallized.

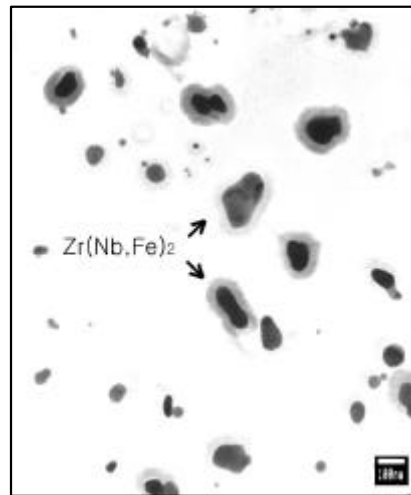


Fig. 7 TEM micrographs of a Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe alloy showing precipitates. .

3.2 DHCV의 온도의존성

Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe 압력관의 DHCV의 온도와와의 관계를 Fig. 8 에 나타내고 있다. 본 연구

에서 사용된 온도에 따른 수소함량의 조건은 본래 시편이 갖고 있는 수소함량에서 실험온도에서 석출한 수소의 양이 25ppm으로 동일하도록 하여 시편내에서 석출하는 수소화합물이 DHC의 속도에 미치는 영향을 제거하였다.

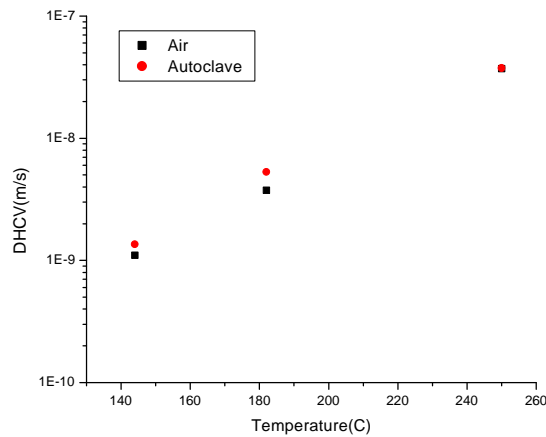


Fig. 8 DHCV vs temperature of Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe alloy.

Fig. 8 은 Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe 압력관의 대기중과 고온고압하에서의 온도에 따른 DHCV의 변화를 도시하여 비교하여 나타낸 결과이다. 온도가 상승함에 따라 양쪽 경우 대기중 및 고온고압하에서의 경우 모두 DHCV의 값은 크게 증가하는 경향을 보이고 있다. 시험온도 144℃의 경우, 고온고압 및 대기중 측정하여 얻은 DHCV의 평균값은 각각 $1.355 \times 10^{-9} \text{m/s}$ 와 $1.1 \times 10^{-9} \text{m/s}$ 이다. 따라서 대기중의 결과가 고온고압하에서 얻은 결과에 비하여 상대적으로 높은 DHCV 를 나타내고 있음을 알 수 있다. 시험온도가 144℃ 에서 250℃로 상승할 경우 DHCV의 크기는 약 30배 정도의 매우 큰 증가를 보이고 있다. 이것은 온도상승으로 인한 수소의 활발한 확산효과 등에 의해 DHCV가 증가되는 현상과 밀접하게 관련지어 생각할 수 있다. 이와 같이 온도가 상승함에 따라 이들의 차는 상승하는 일반적인 경향을 나타내지만 수소농도가 60ppm 인 250℃의 경우 이들의 DHCV의 차는 거의 관찰되지 않는다. 이러한 원인으로서는 고려될 수 있는 것은 우선 온도상승으로 생성된 시편표면의 산화막의 crack 침단에서의 전기화학적 반응을 크게 억제하는 효과등을 생각할 수 있다.

한편 얻어진 DHCV 결과는 다른 Zr 압력관재료에서 얻어진 값에 비하여 낮은 값을 나타내며, 따라서 상대적으로 높은 DHC저항성을 갖고 있음을 시사하고 있다.

4. 결론

높은 DHC 저항성이 기대되는 Zr-1Nb-1.4Sn-0.3Fe 압력관 재료는 실제로 고온고수압의 환경에서 사용되고 있으며 장기간 사용되는 동안 여러 이유들에 의해 수소 및 중수소의 흡수가 발생하게 되며 그 특성에 따른 DHCV 특성을 보인다. 따라서 실제환경과 유사한 실험환경을 모사하여

DHCV를 평가함으로써 지금까지 공기중에서 DHCV를 평가한 방법에 대해 비교하고자 하였으며, 이의 기초가 되는 고온고수압 DHC 장치를 개발하여 신뢰성을 검증하고자 하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) DHCV의 값은 온도에 비례하여 크게 증가하는 경향을 나타내며, 특히 고온고압하에서의 경우는 대기중의 결과보다 상대적으로 낮은 DHC 저항성을 나타내었다. 이러한 경향은 수소 농도가 낮을수록 두드러지게 관찰되었으며. 상대적으로 높은 수소농도인 60ppm의 경우에 있어서는 그 차이가 그다지 관찰되지 않았다.
- (2) 대기중의 경우에 비해 부식환경하에서 DHC현상이 상대적으로 용이하게 진행됨을 알 수 있으며, 특히 이러한 경향이 소멸되는 수소농도 60ppm의 경우는 온도상승에 따라 시편표면에 형성된 산화피막이 크랙선단에서의 전기화학적 반응을 크게 억제하였다고 판단된다.
- (3) 본연구를 위해 개발된 고온고압용 DHC장치는 138bar, 320℃에서 10일간 성능평가를 하였으며, 기밀 및 온도유지, 안정된 데이터 획득 등 신뢰성측면에서 우수함을 확인할 수 있었다
- (4) 고온고압중하에서 얻어진 DHCV 결과는, 압력관의 안전성 측면에서 고려할 때 대단히 유효한 자료로 평가되리라 기대되어진다.

참고문헌

- (1)Kim, Y. S. et al, 1997, KAERI Report : KAERI/RR-1766/96, KAERI 365
- (2)Ross-Ros, P. A., Dunn, J. T., Mitchell, A. B., Towgood, G. R. and Hunter, T. A., 1976, AECL Report, AECL-8998.
- (3)Coleman, C. G. and Ambler, J. F. R., 1977, "Susceptibility of zirconium alloys to delayed hydrogen cracking, zirconium in the nuclear industry," ASTM STP 633, pp.589~607.
- (4)Himbeault, D. D. and Davies, P. H., 1999, "Second International Round Robin on Fracture Toughness Testing of Pressure Tube Material Using 17mm Curved Compact Toughness Specimens," AECL, RC-2069, COG-98-161-I.
- (5)Kim, Y. S., Jung, Y. M., Kwon, S. C., Kim, S. S. and Ahn, S. B., 1999, "Zr-2.5Nb 압력관의 특성시험 절차서," KAERI/TR-1329/99, KAERI-ZR-100-1, pp.1~18.
- (6)Kim, Y. S., Jung, Y. M., Kwon, S. C., Kim, S. S. and Ahn, S. B., 1999, "Zr-2.5Nb 압력관의 특성시험 절차서," KAERI/TR-1329/99, KAERI-ZR-100-3, pp.1~17.
- (7)American Society for Testing and Materials, 1995, "Guidline for Electric Potential Difference Determination of Crack Size," ASTM E647, pp.695~700.
- (8)British Standard Institute, 1977, "Plain Strain Fracture Toughness(K_{IC}) of Metallic Materials," BS5447.
- (9)American Society for Testing and Materials, 1995, "Plane Strain Fracture Toughness of Metallic Materisals," ASTM E399.
- (10)김찬중, 김영석, 권상철, 김성수 and 오동준, 2000, "CANDU Zr-2.5Nb 압력관의 수소지연과괴 속도(DHCV)의 측정," 한국 원자력학회, 2000 춘계학술발표회논문집.