

수소화물 석출에 따른 지르코늄 합금 튜브의 기계적 강도 열화 평가

Effects of Hydride Formation on the Ultimate Hoop Strength of Zirconium Alloy Tubes

서용대, 김용수
한양대학교
서울시 성동구 행당동 17

김용환, 김규태
한국원전연료(주)
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

수소 침투에 따른 지르코늄 합금 피복관 재료의 기계적 성질 저하를 평가하기 위해 상용 핵연료 피복관 재료인 low tin Zircaloy-4에 대해서 상온 및 고온(400℃)에서의 튜브 파열 시험을 수행하였다. 수소 침투량이 증가함에 따라 UHS값의 변화는 모두 지수적으로 감소하는 거동을 관찰하였으며 상온 파열 시험의 경우 약 1,000 ppm의 수소 침투량이 되면 초기 UHS값의 50%까지 감소하는데 반해 고온 파열 시험의 경우에는 약 2,000 ppm의 수소 침투량이더라도 초기값의 80%의 강도를 유지하였다. 수소 침투량 증가에 따른 TCE값의 변화는 급격히 감소하여 포화되는 거동을 관찰하였으며, SEM을 이용한 튜브의 파단면 분석을 통해서 고온 파열 시험의 경우 약 700 ppm이내의 수소 침투량 시편에서는 덤플과 덤플 경계부가 인장되어 있는 파단면 특성을 확인할 수 있었으며 그 이상의 수소 침투량을 가진 시편의 경우 연성을 잃어가는 형태의 파단면을 확인할 수 있었다.

Abstract

The burst tests of the low tin Zircaloy-4 tubes are performed at room and high temperature (400℃) in order to evaluate the degradation of mechanical integrity of the hydrided tubes. Experimental results show that as the hydrogen content increases, UHS (Ultimate Hoop Strength) values decreases exponentially in both cases. When the hydrogen content increases to 1,000 ppm, the UHS decreases to 50% of the initial value in case of room temperature test while it decreases only by 20% of the initial value in the high temperature test when the hydrogen content exceeds 2,000 ppm. Also with increasing hydrogen content, TCE (Total Circumferential Elongation) and drastically decrease and then is saturated down to almost zero. Fractographical analysis with SEM (Scanning Electron Microscope) confirms the TCE results. In a tentative conclusion, Zircaloy-4 tubes can possibly lose its ductility during reactor operation when hydrogen content exceeds 700 ppm by hydrogen pick-up.

1. 서 론

상용 핵연료 피복관 재료인 Zirconium 합금의 기계적 강도에 대한 자료는 있으나 수소

침투에 따른 Zirconium 합금의 기계적 건전성 저하에 관한 연구는 거의 보고된 바 없는 실정이다. 최근 국제적으로는 물론 국내에서도 고연소, 장주기 원전운전으로 진행되고 있는 점을 감안할 때, 그에 따른 수소 침투량도 증가할 것이므로 수소 침투량 증가에 따른 핵연료 피복관의 건전성 열화평가는 반드시 확보되어야 한다.

튜브의 기계적 건전성을 평가하는 방법에는 크게 인장시험(tensile test)과 튜브의 내압을 증가시켜서 기계적 성질을 평가하는 파열시험(burst test)이 있다. 이 중 인장 시험은 튜브의 길이방향 강도를 측정하는 시험인 반면 실제 원자로 내에서 UO_2 의 열팽창, 그리고 연료의 swelling이나 핵분열 생성물의 방출에 의한 봉내 압력상승에 의하여 핵연료 피복관에 가해지는 응력이 길이 방향과 원주방향에 동시에 가해진다는 것을 고려해본다면 핵연료 피복관의 기계적 성질을 평가 할 때는 파열 시험이 적합하며 이 중에서도 closed-end법이 가장 적절한 시험방법이라고 할 수 있다[1-2].

따라서 본 연구에서는 수소 침투에 따른 핵연료 피복관의 기계적 건전성을 평가를 위해 국내 원전 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4에 대한 상온 및 고온(400℃) 튜브 파열 시험을 수행하였다.

2. 실험

본 연구에서는 상용 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4 튜브의 수소 함유량에 따른 건전성 평가를 위한 튜브 파열 시험을 수행하기 위해 먼저 수소 주입장치(그림1)를 이용해 압력과 온도를 일정(450℃, 1기압)하게 유지한 후 상용 지르코늄 합금 튜브와 수소와의 반응속도는 직선속도법칙(linear kinetic law)을 따름[3]을 이용하여 튜브 시편(low tin Zircaloy-4; Sandvik 사)에 수소를 주입시켰다. 파열 시험 결과에 영향을 미치는 인자들은 mandrel과 튜브 사이의 간격, 압축률(pressurization rate) 등이 있지만 모두 ASTM에 따라 각각 0.01 ± 0.002 in 와 2000 ± 200 psi/min(138 ± 14 bar)로 수행하였으며, 고온에서의 압축률은 50 bar/min으로 수행하였다.

2.1 상온 파열 시험

시험편을 120 mm로 절단한 후 시험편의 외경 및 튜브 두께를 측정하고 시험편의 평균 외경을 산출한 뒤, 시험편 내에 오일과 mandrel을 넣고 공기를 제거하였다. 시료번호, 시편 두께를 입력하고 가압속도를 138 ± 14 bar/min로 원주방향 대 축방향 유압비를 2:1하여 시험을 실시하고, 시험편이 파열되면 시험편을 탈착하여 시험편의 벌어진 부위를 제외한 최대 외경부위의 외경을 측정(cellulose acetate, 투명 테이프를 이용)하여 연신율을 산출하였다.

- Total Circumferential Elongation (TCE)

$$T.C.E = \frac{C_2 - C_1}{C_1} \times 100(\%)$$

단, C_1 : 시험편의 시험 전 원주

C_2 : 시험편의 시험 후 파열 부위를 제외한 최대원주

- Hoop Strength

$$S = \frac{PD}{2t}$$

단, S= Ultimate Hoop Strength, MPa
P= Maximum Fluid Pressure, MPa
D= 평균내경, mm
t= 시험편의 시험 전 최소두께, mm

2.2 고온 파열 시험

시험편을 길이 120 mm로 절단한 후 시험 전 평균 외경을 산출한 뒤, 시험편에 mandrel을 삽입 시킨 후 시험편 홀더의 연결 부위에 시험편을 고정시킨 다음 고압 호스의 연결 부위를 시험편 홀더의 연결 부위에 연결한다. 노내 온도 분포가 400℃ ±3℃의 범위에서 온도가 안정될때까지 가열한 후, 압축기를 작동시켜 분당 5 MPa 이상의 압력으로 Ar가스를 시험편 내부로 주입하여 파열시까지 가압하였다. 시험편이 파열된 후 시험편을 해체하여 연신율을 계산하였다.

3. 결과 및 논의

지르코늄 합금 튜브의 건전성의 열화는 수소화물의 석출에 기인하게 된다. 대개 수소화물의 석출모양은 판상 (platelet hydride)이나 침상모양 (needle-like hydride)이 있으며 판상의 경우 원주방향, 반경방향 그리고 임의방향으로 석출될 수 있는데 이중 반경방향으로 석출된 수소화물이 튜브 연성에 가장 악 영향을 미치게 된다. 그러므로 석출된 수소화물의 방향성은 매우 중요하며 F_H 지수로 평가한다. F_H 지수는 전체 hydride 수에 대한 반경 방향으로의 hydride 갯수로 정의하며 일반적으로 40° 범위내에 있는 것을 반경 방향으로 간주한다. 그림 3은 수소 주입 실험 장치를 통해서 수소를 주입 시킨 후 수소화물의 석출 모습을 200 배율의 광학현미경으로 찍은 모습이다. 이 그림에서는 오른쪽 그림 3. (b)의 F_H 지수가 큰 것으로 볼 수 있으며 이러한 방향성의 차이는 열처리 방식 및 cumulative annealing parameter의 차이, 튜브 제조시의 pilgering process등의 차이에 기인한다. 본 실험에서는 동일한 F_H 지수를 가진 수소 함유량에 따른 기계적 건전성을 평가하기 위해 수소 주입 후 1℃/min 로 동일하게 냉각하였다.

전술한대로 지르코늄 합금 튜브에 수소를 주입한 후 파열실험을 두 온도에서 수행하였다. 상온 튜브 파열시험의 경우, 수소침투가 되지 않은 시편과 최고 2777ppm까지, 고온튜브 파열시험의 경우, 역시 수소침투가 되지 않은 시편과 최고 3824 ppm까지 수소를 주입시킨 시편들에 대해 실험을 수행하여 원주방향 기계적 강도 (Ultimate Hoop Strength), 원주방향 연신율(Total Circumferential Elongation)을 측정하였다.

상온 튜브 파열시험의 수소 침투량에 따른 UHS 값의 변화를 그림4에, TCE 값의 변화를 그림5에 나타내었다. 그림4에서 보는 것처럼 수소 침투량이 증가함에 따라 튜브의 UHS값은 지속적으로 감소하는 거동을 보이고 있으며 1000 ppm의 수소 침투량에서 초기의 50% 정도

까지 감소하였고 1200 ppm~1300 ppm 정도에서 포화를 보이고 있다. 원주 방향의 연신율(TCE)측정에서도 100 ppm 미만에서는 10% 정도의 연신율을 보였지만 500 ppm 이상에서는 거의 0%값을 보이고 있다. 이는 100 ppm 미만의 수소침투는 연성저하가 심각하지 않아 연성파괴(ductile failure)현상을 보이고 있지만 약 500 ppm이상 수소가 침투한 경우에는 파열전 튜브의 변형이 거의 없이 취성파괴(brittle failure)가 일어나 튜브의 연성이 완전히 상실된 것으로 평가된다.

고온 튜브 파열 시험의 수소 침투량에 따른 UHS 값의 변화를 그림6에, TCE 값의 변화를 그림7에 각각 나타내었다. 그림6에서 보는 것처럼 수소 침투량이 증가함에 따라 기계적 강도는 상온에서처럼 지속적으로 감소하는 거동을 보이고 있으며 2,000 ppm의 수소 침투량에서 UHS가 초기의 20% 정도까지 감소함을 보이며 4,000 ppm 정도에서 UHS 값의 포화를 보이고 있다. 그림7의 TCE 값의 변화를 보면 700 ppm 이상의 수소가 침투한 경우에는 연성을 거의 상실하는 것으로 나타났는데, 상온에서의 경우 500 ppm 일때 나타난 현상으로서 고온 일때가 상온 일때보다 연성이 더 좋아진다는 기존 사실을 잘 알 수 있다.

또한 튜브 파열시 파단 부위의 파단면 분석을 위해 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 파단면을 관찰하였다. 그림 8은 상온에서의 튜브 파열시험 결과이며, 고온에서의 결과는 그림9의 (a)~(d)에 나타내었다. 그림 9, (a)는 약간의 수소를 침투시킨 수소함유량이 27 ppm인 시편의 파단면 사진이다. (Zircaloy 피복관 재료는 불순물로서 약 10~20 ppm의 수소를 함유하고 있음.) 파단면 모습에서 볼 수 있듯이 덩플(dimple) 및 덩플과 덩플 경계 부분이 상당히 인장(elongation)되어 있음을 알 수 있다. 이러한 모습은 연성파괴(ductile fracture)의 전형적인 모습으로서 연성파괴에 대한 기구인 void sheet mechanism과 잘 일치하는 현상이다[4]. 이러한 파단면은 그림8의 상온 결과도 마찬가지였다. 그러나 수소 침투량이 증가할수록 인장 정도가 감소함을 그림9의 (b)를 통해서 알 수 있으며, 수소 침투량이 약 700 ppm 내지 그 이상인 시편의 경우 앞서 언급한 연성파괴라기 보다는 덩플과 덩플 경계부가 거의 인장되지 않은, 연성을 잃어 버린 형태의 취성파괴(brittle fracture) 양상이 관찰되었다. 이는 수소 침투량이 약 700 ppm 이상이 되면 원자로 가동 조건이더라도 Zircaloy 피복관 재료의 연성에 심각한 영향을 미칠 수 있음을 시사한다. 최근 고연소도 운전을 하면서 핵연료봉의 수소 침투량이 최고 500 ppm 이상까지 보고되기도 하였음을 고려할 때 LOCA와 같은 severe accident시 ECCS에 의한 가압열충격(pressurized thermal shock)에 의한 취성파괴도 고려될 수 있다. 그림 9의 (b)는 연성파괴에서 취성파괴로의 천이 과정이라고 볼 수 있는데 수소 침투가 거의 안된 시편에 비해 덩플의 크기가 상당히 작음을 알 수 있다. 모든 파단면 사진은 $\times 2,000$ 의 배율로 관찰하였으며 수소 침투가 거의 안된 그림 9 (a)의 경우 덩플의 크기가 최고 10 μm 에 이르는데 반해 수소 침투량이 684 ppm인 (b) 시편인 경우 덩플이 약 2~3 μm 의 크기를 보여주고 있다.

재료의 연성파괴는 외부의 응력이 작용함에 따라 재료내 보이드의 핵생성(nucleation), 보이드의 성장(growth), 그리고 합체(coalescence, void link-up 이란 표현도 씀)라는 일련의 과정이 반드시 수반된다 [5]. 이러한 보이드 핵생성이 시작되는 site로는 Zircaloy내 금속간 석출물(intermetallic precipitate)이나 석출된 hydride platelet들이 일차적인 후보 site로 보고되고 있다 [5]. 재료내에 hydride platelet가 존재할 경우 hydride의 균열이나 파괴에 의해 보이드가 핵생성되는 것으로 설명하는 보고[6-7]도 이를 뒷받침해주고 있다. 따라서 수소침투량이 증가함에 따라 덩플의 크기가 감소하는 것에 대해 두가지 해석이 가능하다. 첫 번째로, 위에서 언급한 것처럼 수소침투량이 증가하면 석출된 hydride도 많이될 것이고 이러한

hydride가 보이드 핵생성의 site로 작용하므로 보이드의 수가 증가하게 되어 덩플의 크기가 줄어들는 것으로 볼 수 있다. 또 다른 하나는, 보이드가 핵생성되고 성장한 후, 외부응력에 의해 재료가 변형(elongation)하면서 보이드가 link-up 되어 합체되는데 수소침투량이 많아지게 되면 연성이 감소하므로 재료의 변형이 줄어들게 되고, 따라서 보이드의 link-up이 줄어들므로 그만큼 합체기회가 줄어들게 되므로 보이드의 크기는 수소가 침투하지 않은 재료에 비해 작게 된다고 해석할 수 있다. 그림10은 Zircaloy 튜브의 파단을 설명해주고 있다. Zircaloy 튜브가 hoop stress를 받음에 따라 변형 혹은 인장이 되면서 그림10의 (a)처럼 한 평면상에 보이드(void)가 생성이 되고(void sheet) 이 평면과 수직인 평면을 따라서 파단이 일어나게 된다. 이러한 파단면은 그림10의 (b)에 나타난 것처럼 보이드가 반으로 갈라진 형태로 나타나게 된다. 따라서 앞에서의 그림 9에 나타난 SEM 파단면 사진은 그림 10(b)의 두 그림 중 하나가 되는 것이다.

4. 결 론

수소침투에 따른 지르코늄 합금 피복관 재료의 기계적 성질 저하를 평가하기 위해 상용핵연료 피복관 재료인 low tin Zircaloy-4에 대해 수소 주입에 따른 상온 및 고온(400℃) 튜브 파열 실험을 수행하여 수소침투량에 따른 기계적 건전성 평가를 수행한 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

(1) 수소침투량이 증가함에 따라 UHS값의 변화는 모두 지속적으로 감소하는 거동을 보였는데 상온파열실험의 경우에는 약 1,000 ppm의 수소 침투량이 되면 초기 UHS값의 50%까지 감소하는데 반해 고온파열실험의 경우에는 약 2,000 ppm의 수소침투량이 존재해도 초기 UHS값의 80%의 강도를 유지하였다.

(2) 수소침투량이 증가함에 따라 TCE값의 변화는 상온, 고온파열실험의 경우 모두 급격히 감소하여 포화되는 거동을 보였으며 상온파열실험의 경우에는 수소 침투량이 약 500 ppm이되면 초기 TCE값이 영(zero)으로 감소 포화되었으며 고온파열실험의 경우에는 약 700~800 ppm의 수소 침투량에서 거의 영(zero)으로 포화되었다. 이는 상온에서 지르코늄합금 튜브는 500 ppm의 수소만 함유하여도 연성을 거의 잃는다는 것을 의미하며 고온의 경우는 약 700~800 ppm의 수소침투량이 존재하면 연성이 거의 사라짐을 의미한다. 이러한 연성 상실 온도가 고온에서 증가한다는것은 재료가 고온에서 연성을 더 갖는다는 사실과 잘 일치한다.

(3) SEM을 이용한 파단면 분석을 통해 고온 파열 실험의 경우 약 700 ppm이내의 수소침투량 시편에서는 덩플과 덩플 경계부가 인장(elongation)되어 있는 파단면 특성을 확인할 수 있었고 그 이상의 수소침투량을 가진 시편의 경우 덩플과 덩플 경계부가 거의 인장되지 않은 연성을 잃어버린 형태의 취성파괴의 파단면을 확인하였다. 이는 앞서 언급한 수소침투량에 따른 TCE값의 상관관계와 잘 일치함을 보여주고 있다.

(4) 500~700 ppm의 수소함유량은 고연소도 운전(60,000 MWD/MTU)의 경우 냉각수 부식에 의한 정상상태 수소 침투가 가능한 양이므로 고연소도 운전시 핵연료 피복관의 기계적 건전성에 심각한 영향을 미칠 수도 있다는 것을 암시하고 있다. 따라서 이 정도 수소 침투량에서의 수소화물 석출에 따른 지르코늄 합금 튜브의 기계적 강도 열화에 대한 좀더 철저한 연구가 추후 이루어져야 할 것이다.

5. 참고문헌

- [1] Y. Mishima, *ASTM STP* 633 (1977) 650
- [2] D.R. Hardy, J.R. Stewart and A.L. Lowe, Jr. *ASTM STP* 551 (1974) 15
- [3] Y. Kim and S. Kim, Kinetic Studies on Massive Hydriding of Commercial Zircaloy, *J. Nucl. Mater.* (in print)
- [4] R. E. Reed-Hill and Reza Abbaschian, *Physical Metallurgy Principles* 3 (1991) 745
- [5] M. P. Plus, *Metall Trans. A*, 19 (1988) 1507
- [6] F. Yunchang and D.A. Koss, *Metall Trans. A*, 16 (1985) 675
- [7] R. J. Bourcier and D.A. Koss, *Acta Metall*, 32 (1984) 2091

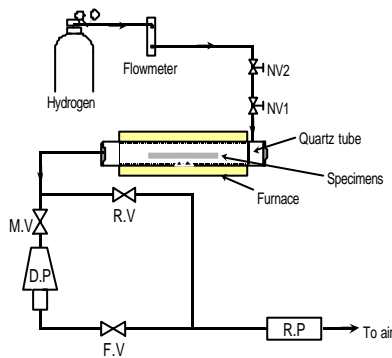


그림 1. 수소 주입 장치 개략도

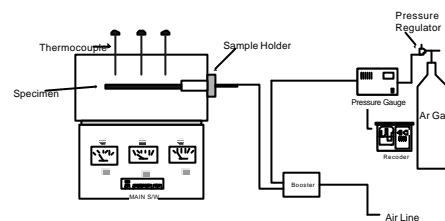
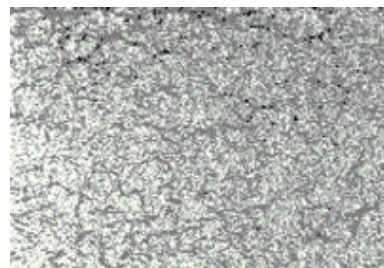


그림 2. 고온파열시험장치 개략도



(a) (577 ppm, 400°C)



(b) (1194 ppm, 400°C)

그림 3. 수소침투에 따른 수소화물 석출 사진

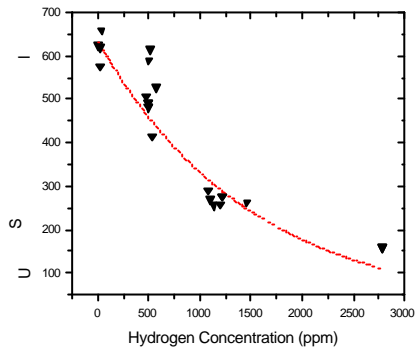


그림 4. 수소 침투량에 따른 UHS값의 변화(상온)

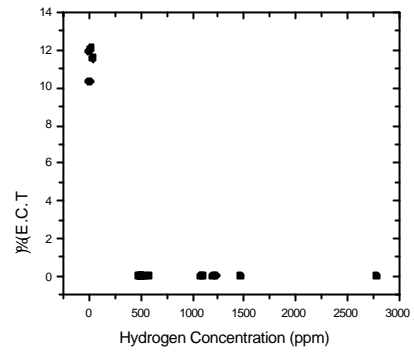


그림 5. 수소 침투량에 따른 TCE값의 변화(상온)

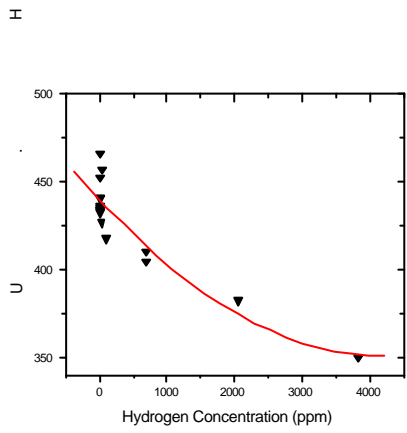


그림 6. 수소 침투량에 따른 UHS값의 변화(400°C)

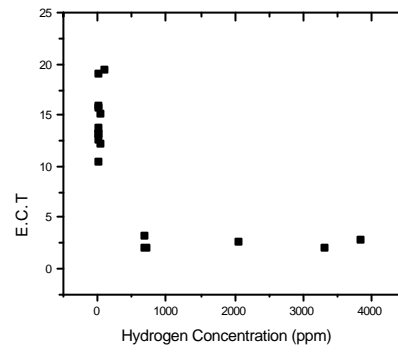


그림 7. 수소 침투량에 따른 TCE값의 변화(400°C)

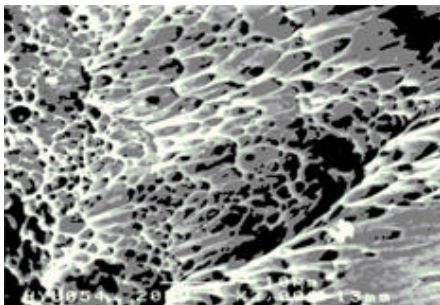


그림 8 수소침투에 따른 파단면 미세구조 ($\times 2,000$, 3ppm, 상온)

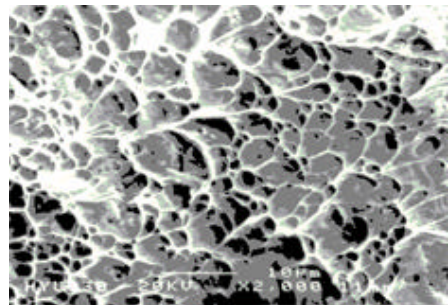


그림 9(a) 수소침투에 따른 파단면 미세구조 ($\times 2,000$, 27ppm, 400°C)

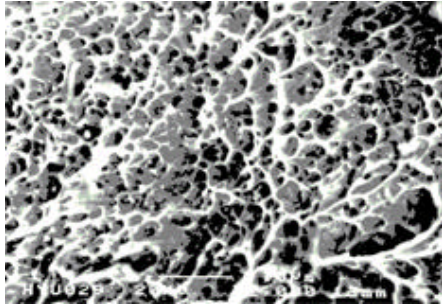


그림 10(b) 수소침투에 따른 파단면 미세구조($\times 2,000$, 684ppm, 400°C)

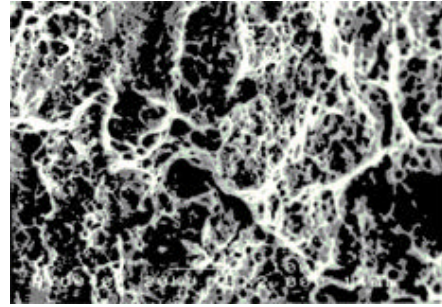


그림 10(c) 수소침투에 따른 파단면 미세구조($\times 2,000$, 2,051ppm, 400°C)

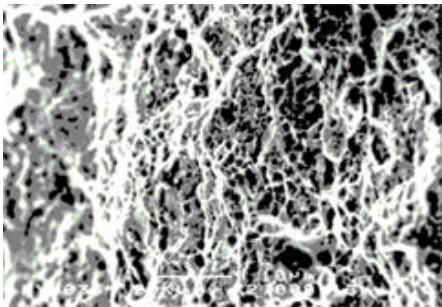


그림 10(d) 수소침투에 따른 파단면 미세구조($\times 2,000$, 3,824ppm, 400°C)

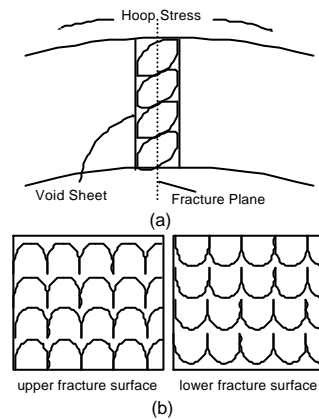


그림 11. 튜브 파열시 void sheet와 void sheet의 파단에 따른 파단면의 형상 개략도