

## 수증기 산화 및 수소 침투가 질코늄 합금 튜브의 건전성에 미치는 영향 연구

정 성연, 김 선기, 제 원목, 김 용수  
한양대학교

김 용환, 임 현대, 목 용균, 이 승재, 김 재원  
한국원전연료주식회사

### 요 약

핵연료 피복관의 일차 결함을 통해서 유입되는 냉각수에 의한 피복관 내면의 산화와 이에 따른 수소 침투가 핵연료 피복관의 기계적 건전성에 미치는 영향을 규명하기 위한 연구를 수행하였다. 시험 시편은 Westinghouse, NRG, Sandvik에서 제조되는 Zircaloy-4 tube와 Westinghouse사에 개발한 신 합금인 ZIRLO™를 동일한 조건에서 수증기 산화와 수소 주입 실험을 수행하여 제조회사별 성능 평가를 하였으며 기계적 건전성 저하의 평가 방법으로 튜브 파열 실험(tube burst test)을 상온에서 수행하였다. 그 결과는 수소 침투량에 따라 피복관의 기계적 건전성이 지속적으로 감소하는 경향을 보였으며 500ppm 이상에서는 취성과 파괴현상을 보이며 심각한 연성저하를 나타냈다. 제조회사별 성능 평가에서는 A사 제품이 내식성과 수소 흡수 특성에서 다른 B, C, D사 제품에 비해 떨어지는 것으로 나타났다.

### 1. 서 론

핵연료 피복관에 fretting 등의 원인에 의해 1차 결함이 발생할 경우 냉각수는 그 결함을 통해 봉내로 유입되어 수증기화 되는데 피복관 내면은 이 수증기에 의해 산화되게 되고 이 산화반응에 의해 발생하는 수소의 일부는 다시 피복관 내부로 흡수된다. 이러한 수소 침투에 의한 핵연료 피복관 파손 현상은 대형 2차 파손의 주원인 중 하나이다.[1]

본 연구에서는 기존의 핵연료 피복관에 대한 부식 저항성 연구가 원자로 사고 분석을 위한 고온 자료임에 반해 장주기, 고연소도 핵연료 성능 연구에서 문제가 될 수있는 secondary hydriding과 같은 연구에 있어서는 상대적으로 부족한 피복관의 저온 수증기 산화 자료를 생산하고 각 제조 회사별 제품의 성능 비교 평가를 위하여 현재 사용되고 있는 제조회사별 Zircaloy-4와 새로운 핵연료 피복관으로 부각되고 있는 ZIRLO™ 을 시험 시편으로 사용하여 실험을 수행하였다. 또한 수소 침투에 따른 핵연료 피복관의 기계적 성질 저하를 관찰하였으며 시편의 기계적 성질 저하 평가 방법은 핵연료 피복관이 실제 원자로 가동 조건에서 핵분열 생성물의 방출에 의한 봉내 압력 상승으로 가해지는 응력을 모사하여 튜브 파열 실험(tube burst test)[2][3]을 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험 장치와 시편 준비

본 연구의 수행을 위해 고온 고압의 이중 Autoclave system이 제작되었으며 장치의 개략도는 그림1과 2와 같다. 그림1에서 수증기 산화및 수소침투 반응이 일어나는 Autoclave는 Autoclave I로써 실험에서 사용되는 수증기는 별도의 Autoclave II에서 공급받도록 제작되어 실험 온도 및 압력의 조절이 용이하며, 최고 150기압에서 625℃까지 온도를 올릴 수 있다. 각 Autoclave의 내부 체적은 660ml이고 시편 처리 용량은 300mm 길이 지르코늄 튜브 4개와 20mm 지르코늄 튜브 8개이다. 이중 고온 고압 Autoclave system은 ASME code section VIII, Div. 2 의 설계 기준에 따라 제작되었다.

본 실험에서 사용된 시편은 Westinghouse, NRG, Sandvik사에서 제조된 Zircaloy-4 와 Westinghouse사에서 개발한 ZIRLO™을 한국원전연료(주)로 부터 공급받아 사용하였으며 무게증가, Fn 지수 평가 및 미세구조분석을 위한 1.5cm 길이 시편과 튜브 파열 실험용 12cm 길이 시편을 준비하였다.

### 2.2 실험 방법

#### 2.2.1 수증기 산화 실험

450℃ ~ 650℃의 온도 범위에서 1기압 수증기를 autoclave I 에서 공급받아 온도와 시간을 변수로 실험을 수행하였으며 전자저울로 무게 증가를 측정하여 부식 정도를 알아보았다. 수소침투량 측정은 Hydrogen Content Analyzer (LECO)을 이용하였다.

## 2.2.2 수소 주입 실험

ASTM tube specification[4]에 따라 400℃에서 시간을 변수로 수소가스와 시편을 반응시켰으며 수소화물의 방향성 평가(Fn지수)를 위해 냉각 속도는 1℃/분으로 하였다.

상기 두 실험에서는 각 회사 제품별로 1.5cm시편과 12cm시편을 HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=3:47:50의 조성으로 혼합된 용액에서 3분간 동시에 pickling하였으며 반응로내에 장착 시에도 모두 uniform heat zone 안에 위치시켜 동일한 조건에서 수행하였다. 튜브 파열 실험은 ASTM tube spec.에 따라 12cm 길이의 시편 한쪽 끝단을 용접한 후 상온에서 실시하여 원주 방향의 기계적 강도(Ultimate Hoop Strength)와 원주 방향의 연신율(Total Circumferential Elongation)을 계산하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

튜브 파열 실험을 수행하여 수소침투량에 따른 Ultimate Hoop Strength의 변화를 그림 3에 실었으며 그림에서 보듯이 수소침투량이 증가함에 따라 UHS값은 지속적으로 감소함을 알 수 있다. 4종의 시편 모두 유사한 거동을 보이고 있으며 대체적으로 1000ppm의 수소침투량에서 초기 값의 30%정도까지 감소함을 알 수 있으며 원주 방향의 연신율 측정 결과도 500ppm이상에서는 취성파괴가 이루어져 연성 저하가 심각한 상태임을 알 수 있다. 광학현미경 사진을 통해 석출된 수소화물의 방향성을 관찰한 결과 D사의 튜브가 상대적으로 낮은 Fn 지수를 보이며 C사의 경우 D사와는 달리 튜브의 연성에 악영향을 미치는 반경 방향 수소화물이 많이 관찰되어 상대적으로 높은 Fn 지수를 갖는 것으로 평가된다. 수소 주입 실험에서는 A사의 경우 다른 B, C, D사와 동일 온도, 동일 수소 압력에서 동일시간 반응시켰는데도 불구하고 수소침투량이 B, C, D사의 수소침투량보다 많았으며 최고 2.5배 이상의 침투량을 보이기도 했다. 그림 4는 600℃ 수증기 산화시 무게 증가량을 제조 회사별로 비교한 것인데 A사 제품이 B, C, D사에 비해 내식성이 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 기존의 연구 발표[5]가 Zr-Sn-Nb-Fe조성을 갖는 A사 제품이 기존 Zircaloy-4보다 상대적으로 내식성이 좋으며 이에 따라 수소침투량도 좋다는 것과 상반되는 결과로서 현재 국내에서 진행중인 고연소도, 장주기 용 핵연료 피복관으로서 A사 제품처럼 Nb첨가 합금이 주목을 받고있는 점을 감안한다면 상당히 주목할 만한 결과이다. 이러한 실험 결과는 기존의 연구 발표[6][7][8]에서 알 수 있듯이 Nb의 첨가가 내식성 측면보다는 핵연료 피복관의 기계적 성질 향상 측면에서 이루어지며 Nb이 0.5 wt.% 이상 첨가시 내식성이 떨어진다는 참고문헌[9]과도 일치

하여 A사의 내식성이 떨어지는 것이 B, C, D사와의 가장 큰 차이인 합금 조성에서 기인하는 것으로 생각할 수 있으나 내식성 결과에 영향을 미치는 인자가 많기 때문에 단정지을 수 없는 상태이며 본 실험이 완료된 상태가 아니라 현재 계속 진행 중이므로 좀 더 많은 실험 자료가 확보된다면 A사 제품에 대한 보다 정확한 성능 평가가 이루어질 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

이상의 수증기 산화 및 수소 침투가 질코늄 합금 튜브의 건전성에 미치는 영향 연구의 실험 결과로부터 다음과 같은 잠정적인 결론에 도달하였다.

- 1) 수소 침투량에 따른 Ultimate Hoop Strength 값의 변화는 같은 수소 침투량에서 4종의 시편 모두 지속적으로 감소하는 거동을 보였으며 500ppm 이상에서는 취성과 파괴를 보이며 심각한 연성저하를 나타냈다.
- 2) 광학 현미경 사진을 통한 수소화물의 방향성 분석에서는 D사 제품이 A, B, C, D사 중 상대적으로 좋은 수소화물 방향성을 갖는 반면 C사 제품의 경우 상대적으로 떨어졌으므로 나타났다.
- 3) 수소 주입 실험과 1기압, 600℃ 수증기 산화 실험 결과 A사 제품이 B, C, D사에 비해 내식성과 수소 흡수 특성이 떨어지는 것으로 나타났으며 추후 실험 결과를 종합해 보면 A사 제품에 대한 좀 더 정확한 평가가 이루어질 것으로 기대된다.

#### 참 고 문 헌

- 1] Y.Kim, D.R.Olander, and W.Jea, *J. Kor. Nucl. Soc.*, 25(1993)570
- 2] Y.Mishima, *ASTM STP* 633(1977)650
- 3] D.R.Hardy, J.R.Stewart, *ASTM STP* 551(1974)15
- 4] Standard Specification for Wrought Zirconium and Zirconium Alloy Seamless and Welded Tubes for Nuclear Service, *ASTM B353*
- 5] G.P.Sabol, G.R.Klip, *ASTM STP* 1023(1989)277
- 6] E.Hillner, *ASTM STP* 633(1977)211
- 7] E.Hillner, *WAPD-TM-1412* (1980)
- 8] E.Hillner, *ASTM STP* 551(1974)449
- 9] 정 용환, 김 영석, 국 일현, '93 추계 학술발표회 논문집, 한국원자력학회(1993)

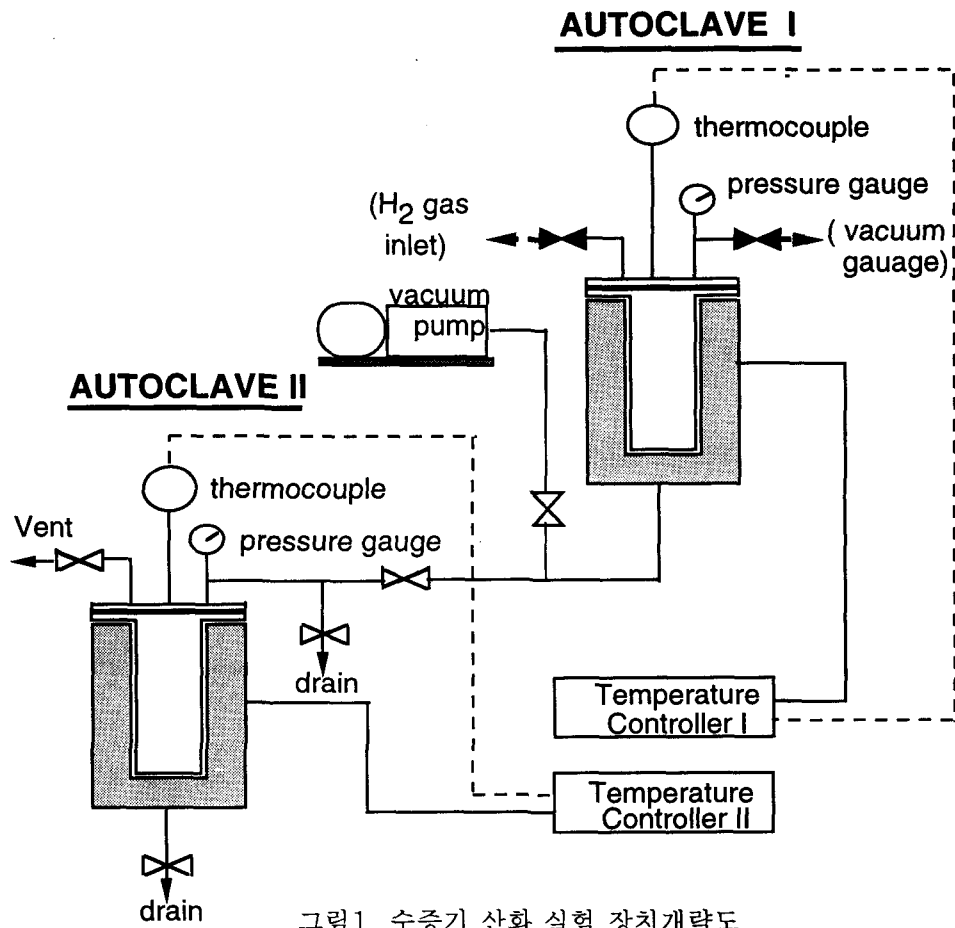


그림1. 수증기 산화 실험 장치개략도

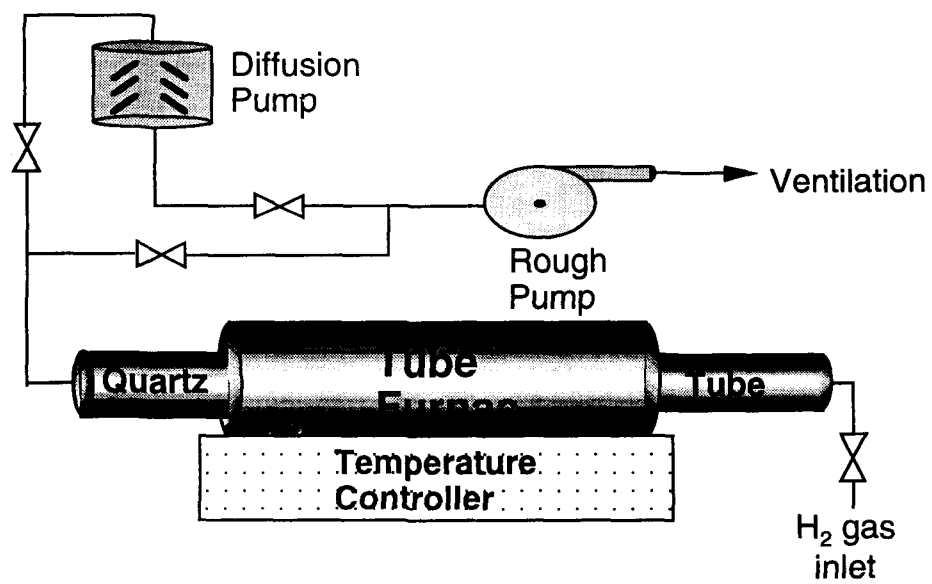


그림2. 수소 주입 실험 장치 개략도

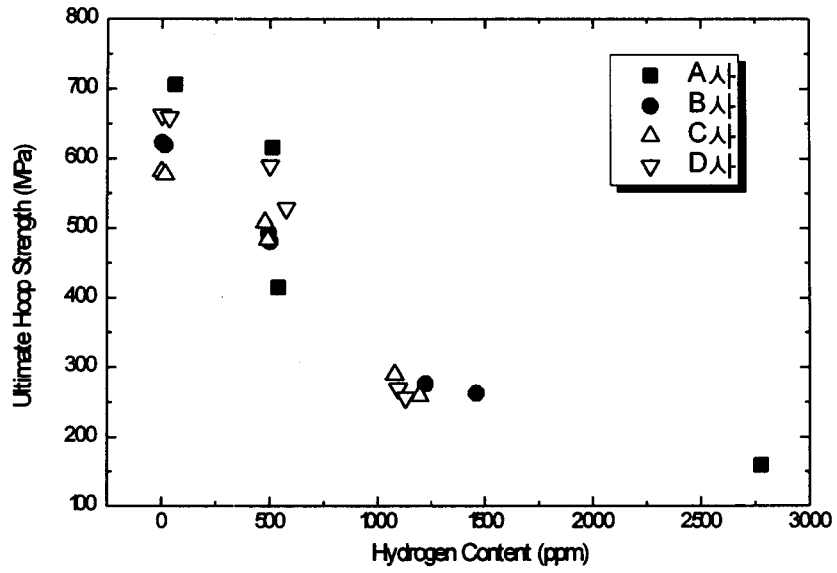


그림 3. 수소침투량에 따른 강도변화의 제조 회사별 비교

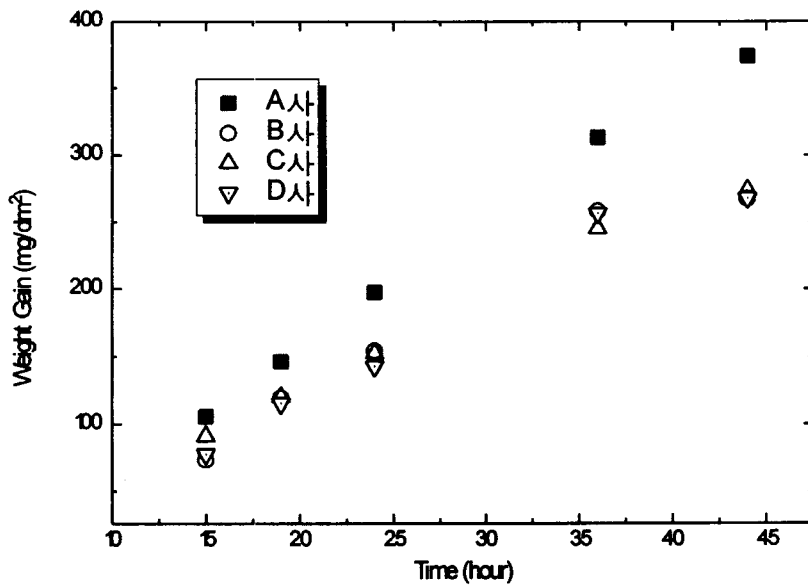


그림 4. 600°C 수증기 산화에 따른 무게증가량의 제조회사별 비교