

에너지이완 열처리된 지르코늄 피복관의 부식 및 인장특성에 미치는 수소화물 영향 평가

방제건[†] · 백종혁 · 이명호 · 정용환
지르코늄피복관개발팀, 한국원자력연구소

Evaluation of Hydrides Effects on Corrosion and Tensile Properties of Stress-relieved Zirconium Claddings

Je-Geon Bang[†], Jong Hyuk Baek, Myung Ho Lee and Yong Hwan Jeong
Zirconium Cladding Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

Abstract The hydrides in cladding affect the corrosion and tensile properties. In this study corrosion and tensile properties were evaluated with varying the hydrogen concentration. The charged hydrogen contents were ranged from 200 to 1000 ppm. The corrosion rate in water and LiOH solution increases with the hydrogen concentration. The hydride did not affect the corrosion mechanism in the pre-transition region, but in the post-transition region the corrosion rate was accelerated. Cladding E contained higher Niobium content was slowly accelerated compared with other claddings. The yield and ultimate strengths were independent on the hydrogen content. However, the total elongation decreased gradually with increasing the hydrogen content. SEM observation of fracture surface showed that an average depth of voids decreased with increasing the hydrogen content and small secondary cracks were observed.

(Received 25 October 2004; accepted 15 November 2004)

Keywords: Hydride, Zirconium, Corrosion, Cladding, Niobium

1. 서 론

지르코늄 합금은 우수한 부식 저항성과 낮은 열중성자 흡수단면적을 갖고 있어 원자력발전소의 주요 부품 및 핵연료 피복관의 재료로 사용되고 있다. 최근의 원자력발전소의 운전경향은 경제성뿐만 아니라 안전성 측면에도 중점을 두고 있다. 이에 따라 고연소도 및 고성능의 핵연료가 개발되어 장주기로 운전되고 있으며, 고연소도 핵연료 운전을 위해 냉각수 조건도 핵연료가 견디기 어려운 가혹한 조건으로 변하고 있다. 고연소도 운전조건에서 핵연료 피복관이 건전성을 유지하기 위해서는 피복관의 부식 및 기계적 성능이 입증되어야 한다. 미국의 Westinghouse 사는 ZIRLO 피복관을 개발하여 현재 원자력발전소에 사용중에 있으며, 프랑스에서는 M5 피복관을 개발하여 상용화를 시작한 단계이다. 이외도 일본에서도 고연소도용 피복관을 개발하였다. 국내에는 피복관을 개발하여 상용화한 경험이 전무하였으나, 한국

원자력연구소에서 고연소도용 핵연료 피복관인 K-피복관을 개발하여 현재 노내의 성능을 검증하는 시험을 수행중에 있다.

고연소도 운전시 핵연료 피복관의 부식속도가 가속되는데, 이는 원자로내에서의 조사효과, 냉각수의 높은 Li 농도 및 산화층 계면에서의 수소화물이 부식속도를 증가시키는 것으로 추정되고 있다[1-4]. Kidof[2] 및 Blat[3,4]의 연구는 높은 수소농도에서 부식이 가속되는 현상을 보여주었다. Blat은 Zircaoy-4 피복관에 수소장입을 위해 가스장입방법 및 전기화학적 방법을 사용하였으며, 부식 가속현상은 전기화학적 방법으로 수소가 장입된 시편에서 더 증가하는 것으로 나타났으며, 또한 산화층 밑에 수소화물이 존재할 때 부식이 가속되었다. 고연소도까지 연소한 지르칼로이-4 피복관에서 산화층 아래 계면 근처에 두껍고 높은 밀도의 수소화물이 존재하는 것으로 조사후 시험결과에서 나타났다[5,6]. 실제로 피복관 내에서 수소 고용도는 원자로 운전중 한계에

[†]E-mail : jgbang@kaeri.re.kr

도달하는 데, 이는 수소화물 석출이 온도가 더 낮은 산화층 계면 근처에서 일어나기 때문인 것으로 추정된다. 또한 Cheng 및 Gilmore도[7] 고연소도 운전 온도에서 수소화물층은 산화층 계면 가까이 존재하고 부식속도를 증가시키는 것으로 예측하였다.

Zircaloy-4 피복관내 수소화물은 피복관을 취화시킨다. 수소취성은 피복관내 수소화물의 양뿐 아니라 인가응력에 의한 수소화물의 방향에 의해 영향을 받는다[8]. 지르코늄 합금의 기계적 특성에 미치는 수소농도의 영향에 대한 연구도 광범위하게 진행되고 있으며, 많은 연구자들이 지르코늄 합금은 수소에 의해 인장시험에서 연성이 감소하는 것으로 발표하였다[9-11]. Grange[10]는 수소농도범위가 200-1200 ppm 인 Zircaloy-4 판재에 대하여 기계적 특성 및 파괴기구에 미치는 수소화물의 영향에 대한 연구를 수행한 결과, 수소화물은 연성 및 균열저항성을 감소시키는 것으로 나타났다. Puls 와 Choubey[12,13]는 여러 온도에서 인장시험의 수소화물 파손에 대한 연구를 수행하였으며, 수소화물에 의한 취화는 온도가 증가함에 따라 감소하고 300°C 이상에서 억제되는 것으로 나타났다.

본 연구는 위에서 기술한 바와 같이 수소화물이 지르코늄 피복관의 부식 및 기계적 특성에 영향을 미치고 있으므로, 고연소도용으로 한국원자력연구소에서 개발한 열처리 조건 및 다양한 합금조성의 K-피복관의 부식 및 기계적 특성에 수소화물이 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 시편

실험에 사용된 시편은 한국원자력연구소에서 개발한 고연소도용 신형 K-피복관 3종과 상용피복관인 Zircaloy-4이며, 화학조성이 표 1에 나타나 있다. 피복관 D와 H는 낮은 함량의 Nb과 비교적 높은 함량의 Sn을 갖고 있는 반면, 피복관 E는 높은 함량의 Nb과 낮은 함량의 Sn을 갖고 있다. 이들 피복관은 다양한 열처리 공정에 의해 제조되었으며, 피복관 D, E의 최종열처리는 470°C에서 2.5시간, 피복관 H는 470°C에서 8시간 최종열처리되었다. 참조

Table 1. Chemical composition of zirconium claddings (wt. %)

ID	Nb	Sn	others	Zr
Cladding D	0.2	1.1	0.6	Balance
Cladding E	1.5	0.4	0.3	Balance
Cladding G	0.4	0.8	0.55	Balance
Zircaloy-4		1.3	0.3	Balance

피복관으로 사용된 Zircaloy-4는 입수상태로 시험에 사용되었다. 여기서 사용된 모든 피복관은 열처리 이력이 약간씩 다르지만 조직학적으로 모두 응력이완 열처리 조직을 갖는다.

2.2 수소장입 및 수소화물 조직 관찰

피복관에 수소 장입은 Sievert 방법에 의한 가스 장입장치를 사용하였으며, 장입된 수소농도는 200-1000 ppm 범위로 조절하였다. 수소는 고순도의 수소가스 (99.9999%)를 사용하였으며, 시편의 산화를 막기 위해 장입온도에서 4×10^{-6} torr의 고진공 분위기에서 수소장입을 실시하였다. 수소장입된 시편은 기지내 수소화물의 과다장입(supercharging)을 피하기 위해 약 4×10^{-6} torr의 고진공분위기에서 분당 1°C 씩 천천히 냉각시켰다. 이후 시편의 수소화물의 균질화를 위해 400°C에서 2시간 동안 진공에서 열처리를 수행하였다.

수소장입용 시편의 길이는 102 mm 이었으며, 수소장입 및 열처리가 완료된 후 시편의 양 끝을 3 mm 길이로 절단하여 수소화물 조직을 관찰하기 위한 시편으로 사용하였고, 다시 4 mm 씩을 절단하여 수소분석용 시편으로 사용하였다. 이때 부식시험용 시편은 가운데 부분도 약 4 mm를 절단하여 수소분석용 시편으로 사용하였다. 열처리한 수소장입 피복관내 수소화물 조직을 광학현미경으로 관찰하였다. 광학현미경 관찰용 시편은 220, 600, 1200 및 2000번의 사포를 사용하여 연마한 후 에칭하였으며, 에칭액은 증류수에 HNO₃, H₂SO₄, 그리고 HF를 혼합한 용액을 사용하였다. 각 시편의 수소농도는 LECO 수소분석장비를 사용하여 측정하였다. 수소분석용 시편은 아세톤으로 약 5분간 초음파세척을 한 후 분석을 하였다. 각 시편의 수소농도 분석결과는 표 2에 나타나 있다.

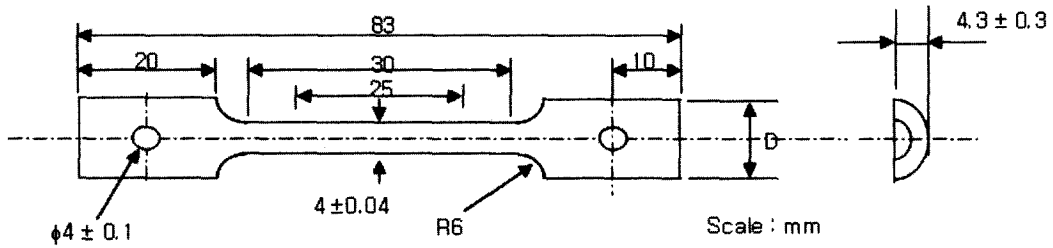


Fig. 1. Tensile specimen.

Table 2. Weight gain and hydrogen contents after 90 days corrosion test at 360°C water.

Cladding	Initial H content (ppm)	After 90-Day Corrosion Test in Water at 360°C	
		Weight Gain (mg/md2)	H Content (ppm)
K-Cladding D	308	31.7	326
	340	31.7	
	554	37.4	
	846	34.9	
	1010	37.1	
K-Cladding E	266	32.5	228
	287	34.3	
	516	33.4	
	598	34.0	
	1010	37.1	
K-Cladding G	246	30.6	273
	297	31.7	
	525	33.5	
	684	35.4	
	968	36.9	
Zircaloy-4	174	30.0	
	433	28.7	
	847	45.1	
	1000	46.8	

2.3 부식시험 및 인장시험

수소장입된 시편에 대하여 360°C 물 및 70 ppm LiOH 조건에서 부식시험이 수행되었고 인장시험은 상온에서 수행되었다. 부식시험용 시편은 수소장입 후 수소화물 조직 및 수소농도 분석용 시편을 제외한 시편을 4등분하여 2개의 시편은 360°C 부식시험에 그리고 다른 2개의 시편은 70 ppm LiOH 조건에서의 부식시험에 사용하였다. 인장시험용 시편으로는 그림 1과 같이 반튜브시편을 사용하였고, 시험조건은 상온에서 8.33×10^{-5} /s의 변형속도로 수행하였다. 인장시험이 완료된 후 SEM을 이용하여 파단면을 관찰하였다.

3. 시험결과 및 토의

3.1 수소화물 분포 및 조직

수소장입한 피복관의 수소화물을 광학현미경으로 관찰하였다. 그림 2는 피복관 E의 서로 다른 수소농도에서의 수소화물 분포를 광학현미경으로 관찰한 것이다. 지르코늄 기지내 수소화물은 원주방향으로 균일하게 분포하고 있으며, 수소농도가 증가함에 따라 수소화물의 분포가 더욱 조밀해지는 것을 알 수 있었다.

3.2 부식특성

본 연구에서는 Zircaloy-4 및 K-피복관 부식에 미

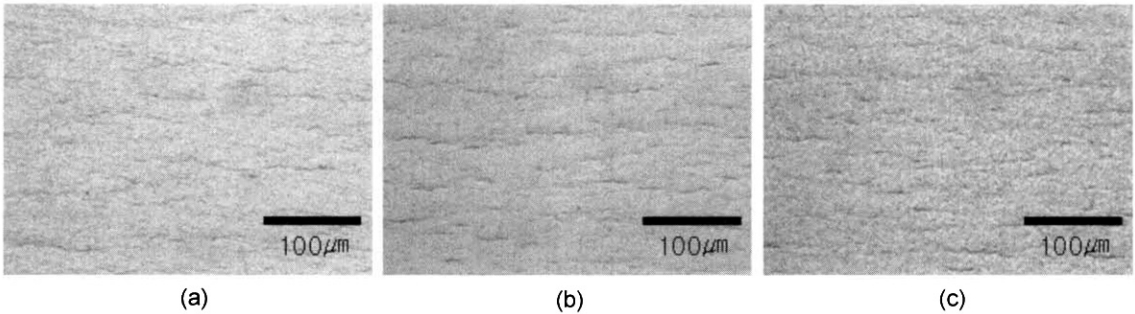


Fig. 2. OM Observations of hydride distribution of cladding E at various hydrogen content; (a) 258 ppm, (b) 691 ppm, (c) 889 ppm.

치는 수소화물의 영향을 알아보기 위해 360°C 물과 70 ppm LiOH 조건에서 부식시험을 수행하였다. 그림 3은 360°C 물 조건에서 210일 동안 수행한 부식시험결과를 보여주고 있으며, 피복관내 장입된 수소의 농도가 증가함에 따라 부식량이 증가하는 것

을 알 수 있다. 그림 3에서 보여주듯이 360°C 물 분위기에서 수소농도가 550 ppm 보다 낮은 시편들은 수소농도 증가에 따른 가속부식 현상이 나타나지 않았으나, 수소농도가 550 ppm 보다 높은 시편들에서는 부식이 가속되는 것을 알 수 있었다. Kido[2]

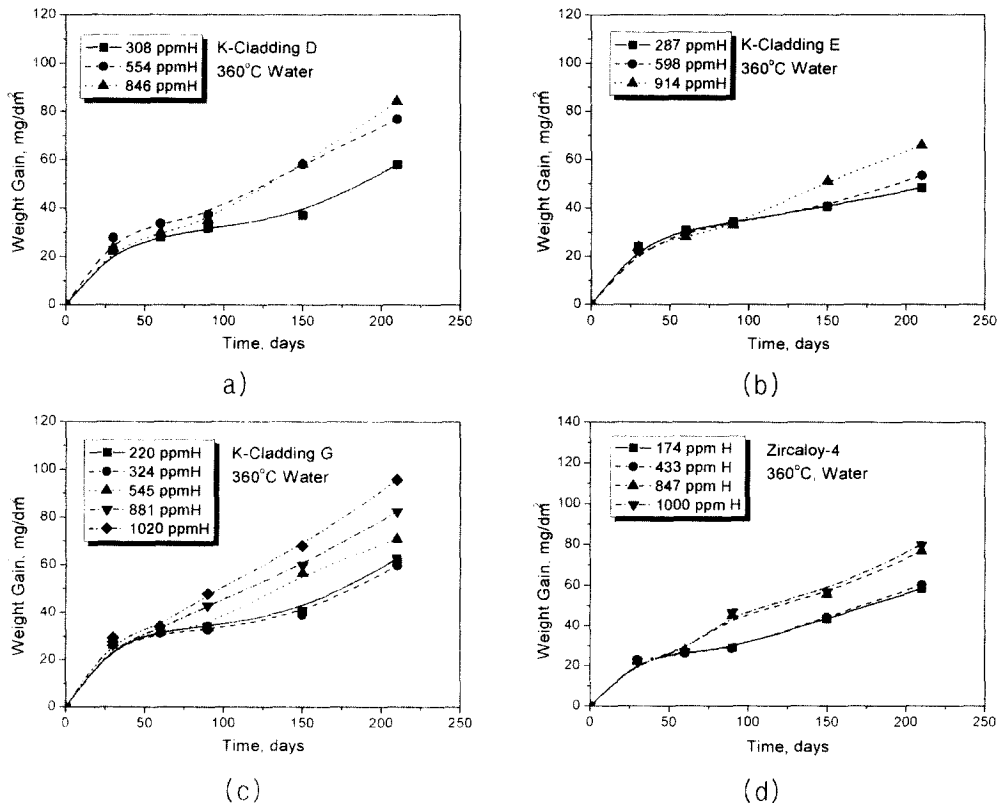


Fig. 3. Effect of hydrogen content on the weight gain of (a) Cladding D, (b) Cladding E, (c) Cladding G, and (d) Zircaloy-4 after 360°C water corrosion test.

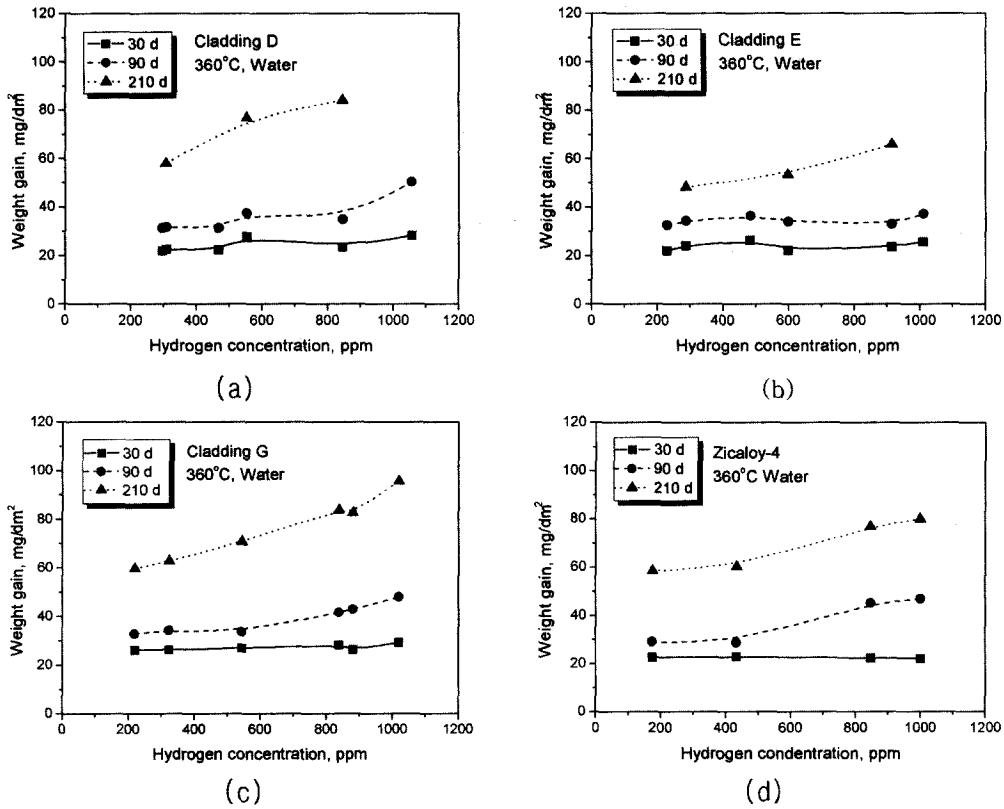


Fig. 4. Effect of initial hydrogen content on the corrosion rate at 360°C in water; (a) Cladding D, (b) Cladding E, (c) Cladding G, and (d) Zircaloy-4.

및 Blat 등[3,4]이 수행한 연구에서도 수소농도가 600 ppm 이상일 때 부식이 가속되는 것으로 보고 되고 있다. 수소화물에 의한 부식가속은 천이전 영역에서는 나타나지 않았고, 천이가 일어난 이후에 일어났다. 천이전의 부식속도는 표 2의 부식량 측정 값과 그림 3 및 4의 서로 다른 조성의 피복관의 부식량에 나타난 것과 같이 합금조성과 무관하였다. Balt 등[3,4]이 수행한 연구결과에서도 천이전 영역에서는 부식가속현상이 나타나지 않았다. 그림 3(b)는 Nb의 함량이 가장 많은 피복관 E의 부식량을 보여주고 있으며, 그림 3(d)의 Nb 이 포함되지 않은 Zry-4의 부식결과와 그림 3(a)와 그림 3(c)의 Nb 함량이 적은 피복관 D 및 G의 부식결과와 비교하여 부식가속현상이 이들 피복관보다 더 늦게 가속되는 것을 알 수 있었다. 그림 4는 초기의 평균 수소농도에 따른 부식량의 증가를 보여주고 있으며, 부식량은 30

일, 90일 및 210일에서 측정하였다. 30일 부식시험 결과에서는 수소농도의 변화에 따른 부식량의 증가가 아직 나타나지 않음을 알 수 있으며, 90일 부식시험 결과에서는 다소간의 부식량의 증가가 나타났다. 그러나 210일이 경과한 후 측정된 부식량은 수소농도가 증가함에 따라 부식량도 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 표 2는 부식량이 30 mg/dm² 이상되었을 때인 부식이 90일 경과한 후에 측정된 부식량을 보여주고 있으며, 비슷한 농도의 시편 중 1개의 시편에 대하여 수소량을 분석하였다. 90일 부식시험후 측정된 일부 시편의 수소농도가 초기 수소농도보다 낮게 측정되었다. 이는 수소량의 일부가 부식시험기간동안 탈착되어 수소농도가 낮게 측정된 것이다. 이러한 현상은 autoclave 온도가 증가하거나, 산화막의 두께가 작을 때인 시험초기에 나타나며, 시험기간, 수소농도의 량, 그리고 탈착된 수소량과는 관계가 없는 것으로 알려졌다[3].

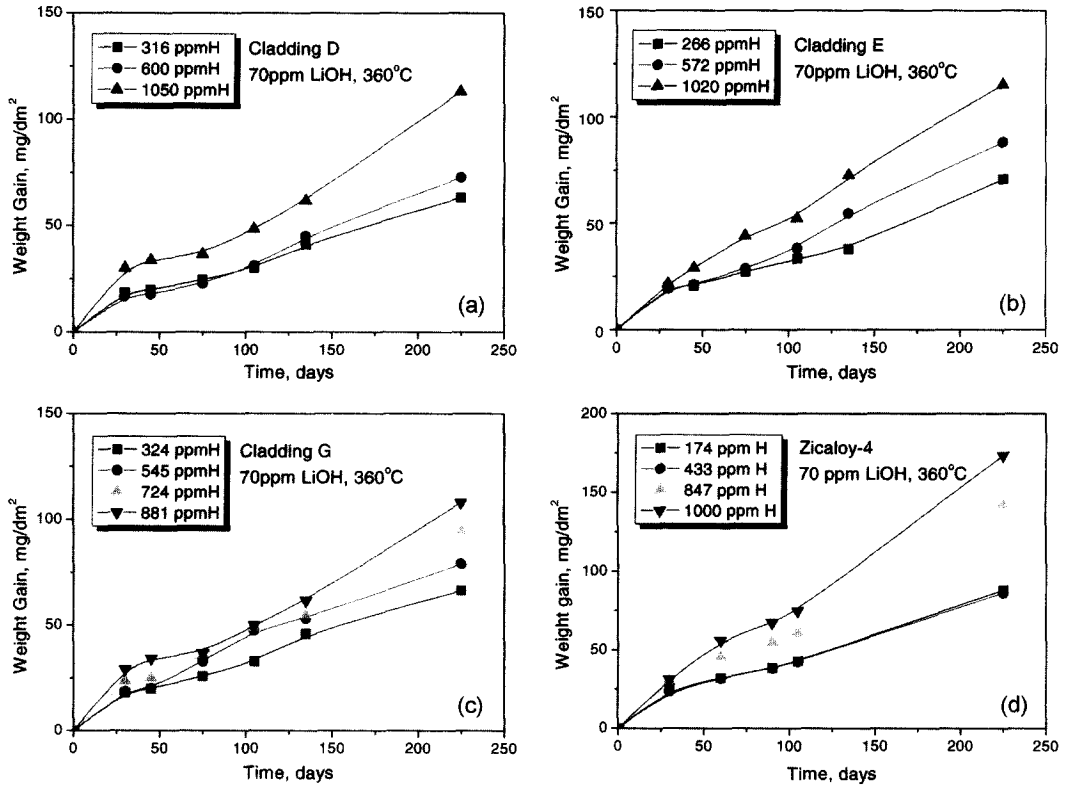


Fig. 5. Effect on the corrosion rate on hydrogen pre-charged claddings at 360°C in 70ppm LiOH; (a) Cladding D, (b) Cladding E, (c) Cladding G, and (d) Zircaloy-4.

그림 5는 360°C, 70 ppm의 Li 분위기에서 225 일간 진행된 부식시험결과를 보여 주고 있다. 수소농도가 500 ppm 이상인 경우에 부식이 가속되는 현상을 관찰할 수 있었다. 또한 360°C 물 조건과는 다르게 높은 수소농도를 갖는 피복관의 부식량이 부식시험 초기단계부터 낮은 수소농도의 피복관보다 높게 측정되었다. 그림 6은 부식시험기간이 30일, 105일, 그리고 225일에서 수소농도에 따른 부식량의 증가를 나타낸 것이다. 수소농도가 500-600 ppm 범위에서는 부식가속현상이 대략 105일이 지난 후부터 나타나, 그 이상의 수소농도에서는 부식가속이 이보다 일찍 일어났다.

피복관 D 및 G는 Nb 함량이 낮고, 비교적 Sn의 함량은 비교적 높은 합금으로 이들 피복관의 부식량은 Nb 함량이 높고, Sn 함량이 적은 피복관 E 보

다 부식가속되는 시점이 더 일찍 일어났다. Sn의 함량이 높고 Nb이 포함되지 않은 Zircaloy-4는 피복관 E 및 G의 부식거동과 유사한 거동을 보여주었다. Berry 등[14]은 Zircaloy-2와 비교하여 Sn은 산화막을 통한 수소진입에 거의 영향을 주지 않으며, Fe 및 Cr은 이를 감소시키고 반면에 Ni은 증가시킨다고 발표하였다.

수소화물이 금속내에 석출되면 부피가 증가하게 되고, 증가된 부피는 금속의 두께방향으로 흡수된다. 따라서 수소화물에 의해 성장한 산화층은 지르코늄 기지내의 성장한 산화층과 비교하여 낮은 응력을 갖게 되고, 압축응력에 의한 부식저항성이 사라진다. 이는 부식저항성이 큰 정방정의 ZrO_2 가 감소하여, 부식저항성이 적은 사방정의 ZrO_2 가 증가하게 되어 부식이 증가하게 된다.

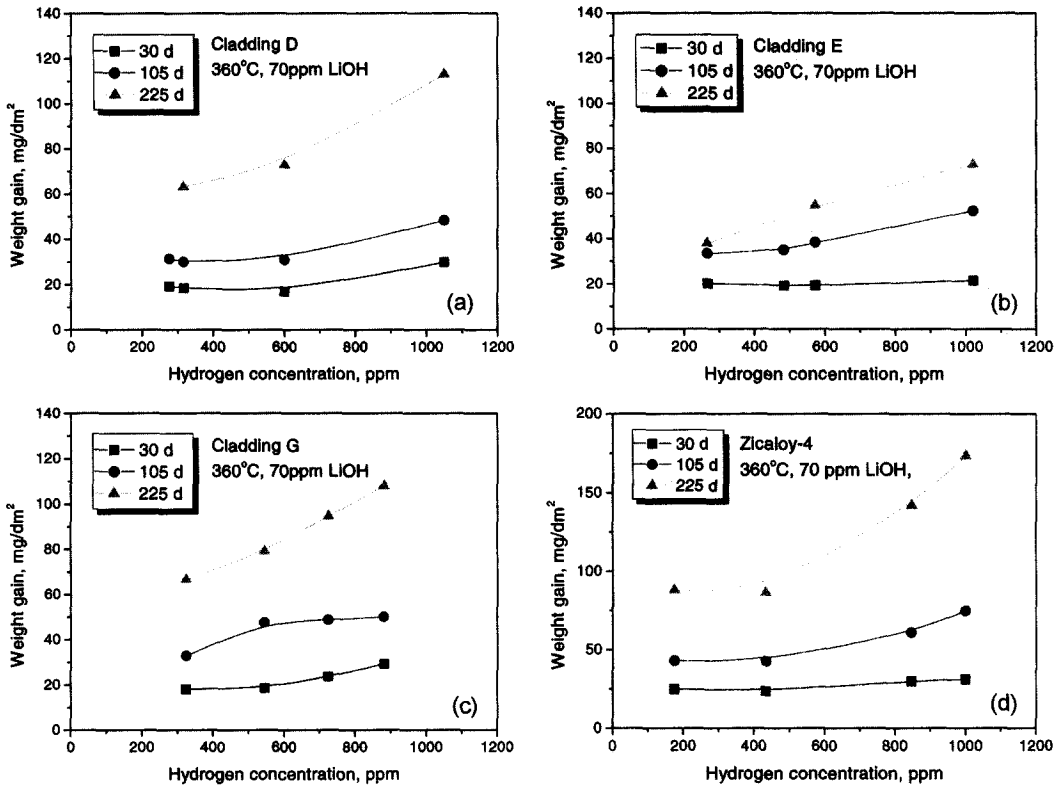


Fig. 6. Effect of initial hydrogen content on the corrosion rate at 360°C in 70 ppm LiOH ; (a) cladding D, (b) cladding E, (c) Cladding G, and (d) Zircaloy-4.

3.3 인장특성

그림 7은 수소가 장입된 피복관에 대하여 상온에서 수행한 인장시험결과를 보여주고 있다. 피복관의 항복강도 및 인장강도는 수소의 농도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 그러나 총연신율은 수소 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여주고 있다. 그림 7(b)에 보여주는 피복관 E의 연신율은 수소 장입 전에 약 20%에서 수소농도가 1080 ppm 이면 약 10% 정도로 감소하였다. 이는 수소농도가 증가함에 따라 수소화물을 생성시켜 취화되었기 때문이다. 수소화물에 의한 취성파괴는 입계간 수소화물이 먼저 파괴되고 입내 수소화물의 파괴는 가장 늦게 일어나며, 큰 수소화물이 먼저 파괴된다. 본 연구에 사용된 피복관은 모두 응력이완 조직을 갖고 있으며, 응력이완 조직은 수소화물이 결정립내에 그리고 재결정조직은 결정립계에서 수소화물이 석출되는 것으로 알려져 있다. 수소화물은 연성파괴를 가속시

키는 데, 이는 수소화물의 분율이 증가하면 void 핵 생성수가 증가하고 연성은 감소한다. 고용도 이상 존재하는 수소는 취성 ZrH 형태로 석출되며 이들은 상온 및 원자로 운전조건에서 연성, 파괴인성 및 충격강도를 현저히 감소시키는 것으로 알려졌다.

그림 8은 수소장입된 피복관 E의 인장시험후 파단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 그림 8(a)는 수소가 장입되지 않은 시편의 파단면을 관찰한 것으로 담플 이완 형태의 연성 파단 특성을 나타내고 있다. 그러나 그림 8(b)-(d)에서는 담플 이완 형태의 연성 파단 특성뿐만 아니라 수소농도가 증가함에 따라 void의 깊이가 감소하는 것으로 나타났다. 또한 그림 8(b)-(d)에서는 수소가 장입된 시편에서 석출물의 파손특성인 2차 균열(화살표)이 관찰되었다. 연성파괴는 수소화물 길이를 따라 수소화물 파면이 형성되고 주변 기지의 소성변형에 의해 cavity가 성장하게 되고 void들이 합체하여 최종 파괴를 발생시킨다.

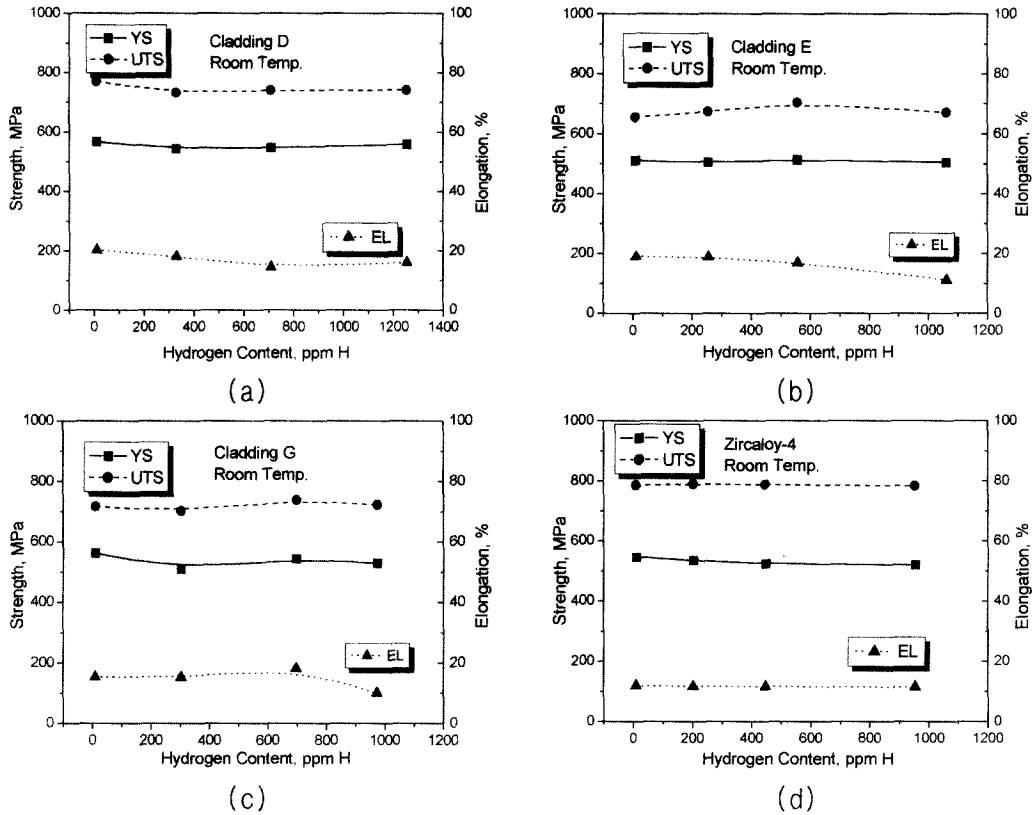


Fig. 7. Effect of hydrogen content on tensile properties; (a) Cladding D, (b) Cladding E, (c) Cladding G, and (d) Zircaloy-4.

4. 결 론

한국원자력연구소에서 개발한 고연소도용 K-피복관의 부식 및 인장 특성에 미치는 수소화물의 영향을 평가하였다. 360°C 물 조건 및 LiOH 조건에서 피복관의 수소농도가 증가함에 따라 부식은 가속되는 것으로 나타났다. 부식가속현상은 부식초기인 천이전 부식에서는 나타나지 않았으나, 천이후 영역에서는 두드러지게 나타나는 것으로 조사되었다. 합금별 수소화물의 영향 평가에서는 Nb의 함량이 가장 많은 피복관 E의 부식거동이 Nb 함량이 포함되지 않은 Zircaloy-4와 함량이 비교적 낮은 피복관 D 및 G에 비해 수소화물의 영향을 가장 적게 받는 것으로 나타났다.

수소화물은 Zircaloy-4 및 K-피복관의 인장 특성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 항복강도 및 인장강도는 수소농도의 변화에 큰 차이를 보이지

않았으나, 연신율은 수소농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여 주었다. SEM으로 파단면을 관찰한 결과 모든 시편에서 딴플형태의 연성과괴 특성을 보여주고 있으며, 수소농도가 증가함에 따라 수소화물에 의한 균열흔적을 발견할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발 사업 중 지르코늄합금핵연료피복관과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. A. M. Garde, ASTM STP 1132 (1991) 566.
2. T. Kido, Proceedings, 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in the Nuclear Power System, (1993) 745.

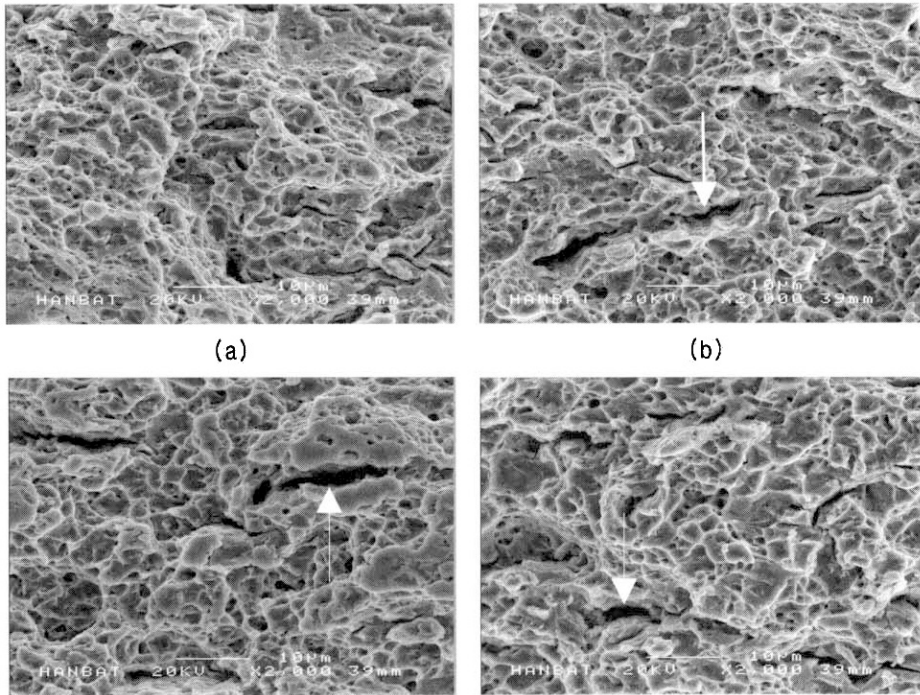


Fig. 8. SEM observation of fracture surface after tensile test of cladding E; (a) as-received, (b) 324 ppm H, (c) 567 ppm H, and (d) 1070 ppm H.

3. M. Blat and D. Noel, ASTM STP 1295 (1996) 319.
4. M. Blat, L. Legras, D. Noel, and H. Amanrich, ASTM STP 1354 (2000) 563.
5. G. Smith, EPRI-TR-103302, 1 (1994).
6. M. Blat and J. Bourgoin, International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, ANS, Portland, OR, (1997) 250.
7. B. Cheng, ASTM STP 1295 (1996) 137.
8. L. G. Bell, R.G. Duncan, AECL Report, AECL-5110 (1975)
9. J. H. Hwang and M.S. Yeh, 6th International

- Symposium on environment Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor, (1993).
10. H. H. Burton, HW-61077 (1959).
 11. R. L. Mehan and F. W. Wiesinger, KAPL-2110, (1961).
 12. M. P. Puls, Metall. Trans A, 22A (1991) 2327.
 13. R. Choubey and M. P. Puls, Metall. Trans. A. 25A (1994) 993.
 14. W. E. Berry, D.A. Vaughan, E.L. White, Corrosion (1961) 109.