

2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

국산 K-피복관의 부식 및 인장특성에 미치는 수소화물 영향
Effects of Hydrides on Corrosion and Tensile Properties of K-Claddings

방제건, 백종혁, 이명호, 정용환
한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150

요 약

상용 Zirclaoy-4 피복관과 K-피복관의 수소농도를 변화시켜 부식과 인장 특성을 평가하였다. 수소장입은 Sievert 법칙에 따른 gas 장입 방법을 이용하였고 장입된 수소의 함량은 300~900ppm 범위였다. 부식시험은 360°C 물과 360°C LiOH 조건에서 수행되었으며, 인장시험은 상온에서 수행되었다. 360°C 물 조건에서 K-피복관의 수소농도가 600ppm 이상에서 부식량이 증가하였으며, LiOH 분위기에서는 500 ppm 이후부터 부식량이 증가하였다. 인장시험결과 모든 피복관은 수소농도의 변화에 따른 항복강도 및 UTS의 변화는 크지 않았으나 연신율은 수소농도가 증가함에 따라 감소하였다.

Abstract

Corrosion and tensile properties were evaluated with varying the hydrogen concentration of K-claddings. Specimens were prehydrided by a gaseous charging method and the charged hydrogen contents were ranged from 300 to 900 ppm. Corrosion tests were performed at 360°C under water and 70 ppm LiOH conditions, and tensile tests at room temperature. Weight gain in water increased in hydrogen concentrations higher than 600 ppm, and that in LiOH increased abruptly in hydrogen concentrations higher than 500ppm. The yield and ultimate strengths are independent on the hydrogen content. However, the total elongation decreased gradually with increasing the hydrogen content.

1. 서론

지르코늄 합금은 원자력발전소의 주요 부품 및 핵연료 피복관의 재료로 사용되어 왔다. 최근의 원자력발전소의 운전경향은 경제성 뿐만 아니라 안전성 측면에도 중점을 두고 있다. 이에 따라 고연소도 및 고성능의 핵연료가 개발되어 장주기로

운전되고 있으며, 냉각수의 운전환경도 점점 더욱 가혹한 조건이 되고 있다. 고연소도 운전조건에서 핵연료 피복관이 건전성을 유지하기 위해서는 피복관의 부식 및 기계적 성능이 검증되어야 한다. 고연소도 운전시 핵연료 피복관의 부식속도가 가속되는 데, 이에 대한 여러 가정들이 있다. 조사효과, 높은 Li 농도, 재료 및 산화층 계면에서 수소화물이 부식속도를 증가시키는 것으로 추정되고 있으며, 이에 대한 많은 연구가 수행되고 있다[1-4].

Kido[2] 및 Blat[3,4]의 연구는 높은 수소농도에서 부식이 가속되는 현상을 보여주었다. 부식 가속현상은 전기화학적 방법으로 수소장입되어 산화층 아래 수소화물이 있을 때 더 증가하는 것으로 나타났다[4]. 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 도달하는 데, 온도가 더 낮은 산화층 계면 근처에서 수소화물 석출이 일어나기 때문인 것으로 추정된다. 또한 Cheng 및 Gilmore도[7] 고연소도 운전온도에서 수소화물층은 산화층 계면 가까이 존재하고 부식속도를 증가시키는 것으로 예측하였다. KAPL(Hanford and Knolls Atomic Laboratory)에서는 지르코늄 및 지르코늄 합금의 기계적 특성에 수소농도가 미치는 영향에 대해 연구하였다. 알파 열처리한 지르칼로이-2 피복관의 경우에 수소농도가 500 ppm까지 인장강도에 거의 영향을 주지 않았다[8,9].

본 연구에서는 한국원자력연구소에서 개발한 K-피복관과 상용 지르칼로이-4 피복관의 부식 및 기계적 특성에 미치는 수소화물(300-900 ppm)의 살펴보고자 하였다.

2. 실험 방법

시편

실험에 사용된 시편은 한국원자력연구소에서 개발한 고연소도용 신형 K-피복관이며, 화학조성이 표 1에 나타나 있다.

표 1. 화학조성

ID	(wt. %)			
	Nb	Sn	others	Zr
Cladding D	0.2	1.1	0.6	Balance
Cladding E	1.5	0.4	0.2	
Cladding G	0.4	0.8	0.6	
Zircaloy-4		1.3	0.3	

수소장입

피복관에 수소 장입은 가스 장입장치를 사용하였으며, 장입된 수소농도는 200-1000 ppm 범위에 존재하였다. 수소장입에 사용된 수소는 고순도의 수소가스 (99.9999%)가 사용되었고, 장입온도로 가열 전에 4×10^{-6} torr의 고진공이 되도록 하였다. 시편의 온도가 500℃에 도달했을 때, 수소가스가 500 torr의 초기 압력에 이를 때까지 수소를 시편에 장입하였다. 수소장입동안 시편으로의 수소 흡수량은 수소압력의 감소를 압력계를 통하여 계속하여 관찰되었다. 수소장입된 시편은 기지 내 수소화물의 supercharging을 피하기 위해 약 4×10^{-6} torr의 고진공분위기에서 분당 1℃ 씩 천천히 냉각시켰다. 이후 시편의 수소화물의 균질화를 위해 400℃에서 2시간 동안 진공에서 열처리를 수행하였다. 그림 1은 Cladding G의 수소농도별 수소화물을 보여주고 있다.

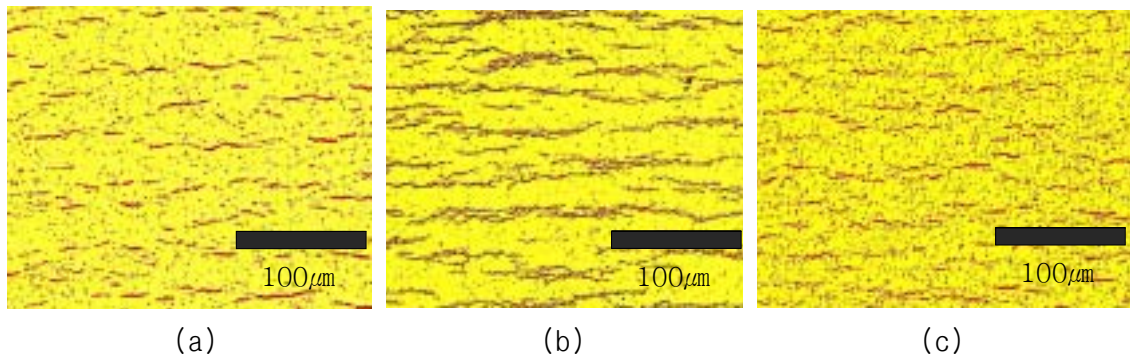


그림 1. Cladding G의 수소농도에 따른 수소화물 분포; (a) 314ppm, (b) 836ppm, (c) 878ppm

부식시험 및 인장시험

수소장입된 시편은 360℃ 물 및 70 ppm LiOH 조건에서 부식시험이 수행되었다. 그리고 인장시험은 상온에서 수행되었다. 인장시험용 시편은 그림 2와 같이 반튜브 시편을 사용하였고, 시험이 완료된 후 SEM을 이용하여 파단면을 관찰하였다.

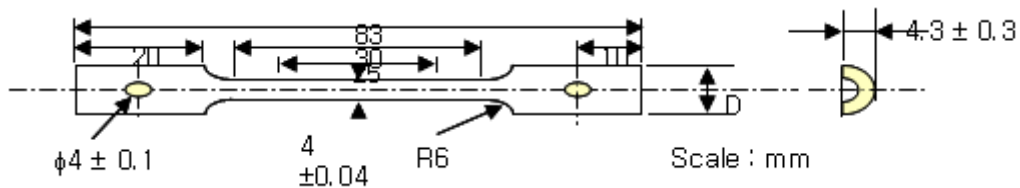


그림 2. 인장시험용 시편

3. 시험결과 및 토의

부식시험

본 연구에서는 K-피복관 부식에 미치는 수소화물의 영향을 알기 위해 360°C 물과 70 ppm LiOH 조건에서 부식시험을 수행하였다. 그림 3은 360°C 물 조건에서 135일 동안 부식결과를 보여주고, 그림 4는 360°C 70ppm LiOH 용액에서 150일 동안 수행한 부식결과를 보여주고 있다. 전체적으로 살펴보면, 수소화물의 농도가 증가하면 부식을 가속시키고 있었다. 그림 3에서 보여주듯이 360°C 물 분위기에서 수소농도가 600 ppm 보다 낮은 경우 수소농도 증가에 따른 가속부식 현상이 나타나지 않았으며, 수소농도가 600 ppm 보다 높은 시편에서는 부식이 가속됨을 알 수 있었다. 그리고 70 ppm의 Li 분위기에서 수소농도가 500 ppm 이상인 경우에 부식이 가속되는 현상을 관찰할 수 있었다. 또한 K-피복관과 Zircaloy-4 피복관의 수소화물 영향을 비교하였을 때, K-피복관이 지르칼로이-4 피복관보다 부식속도에 미치는 수소화물의 영향이 적은 것으로 나타났다.

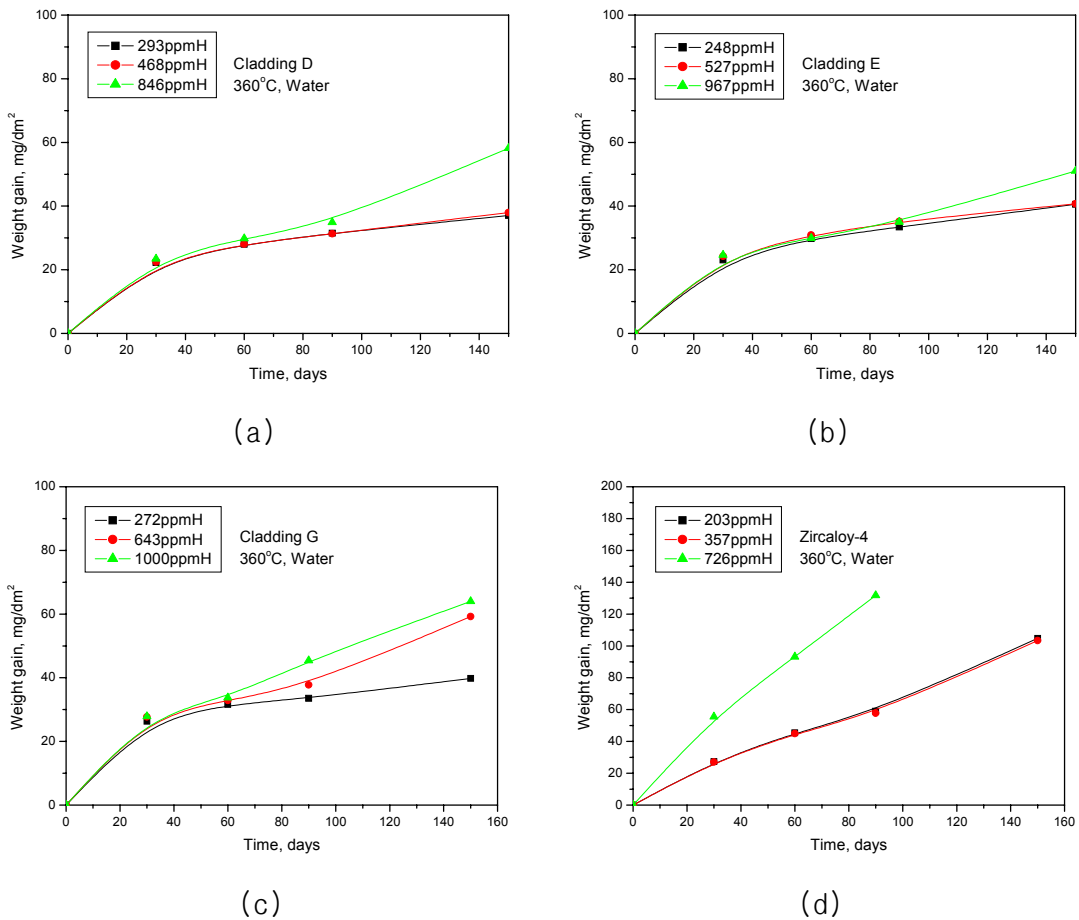
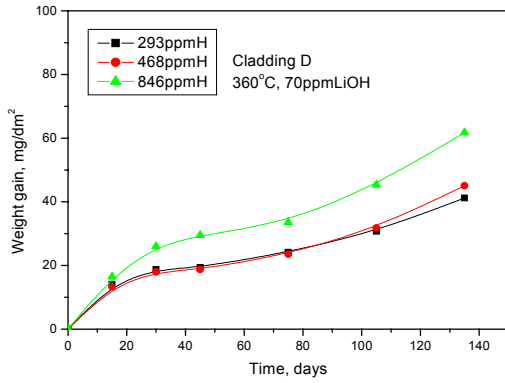
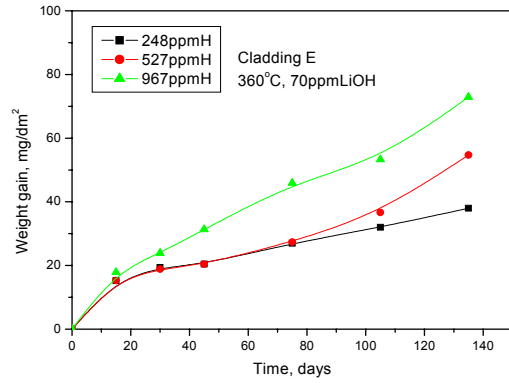


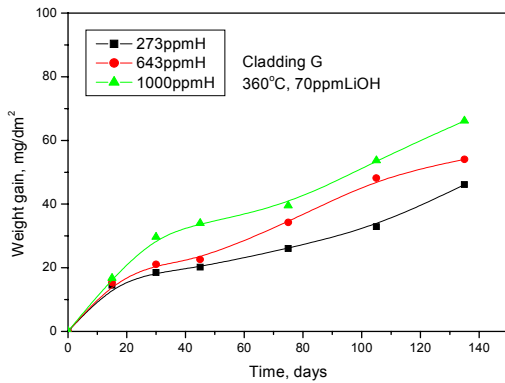
그림 3. 360°C 물분위기에서 수소농도 변화에 따른 부식속도; (a) Cladding D, (b) Cladding E, (c) Cladding G, (d) Zircaloy-4



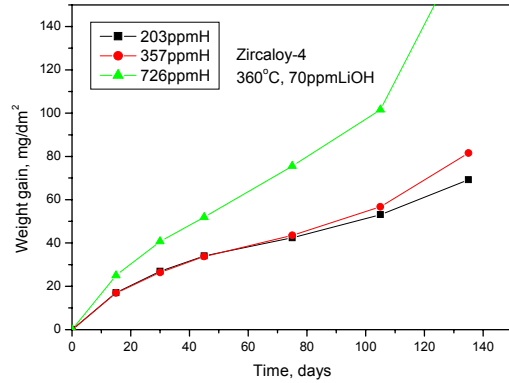
(a)



(b)



(c)



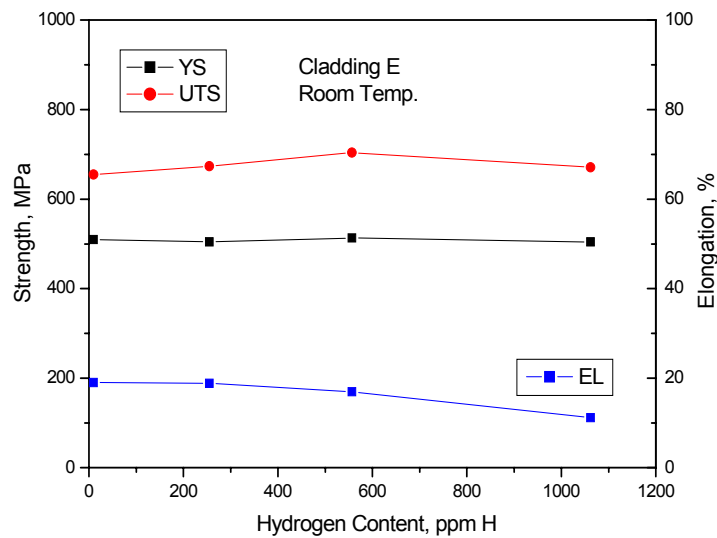
(d)

그림 4. 360°C, 70ppm LiOH 분위기에서 수소농도 변화에 따른 부식속도;
 (a) Cladding D, (b) Cladding E, (c) Cladding G, (d) Zircaloy-4

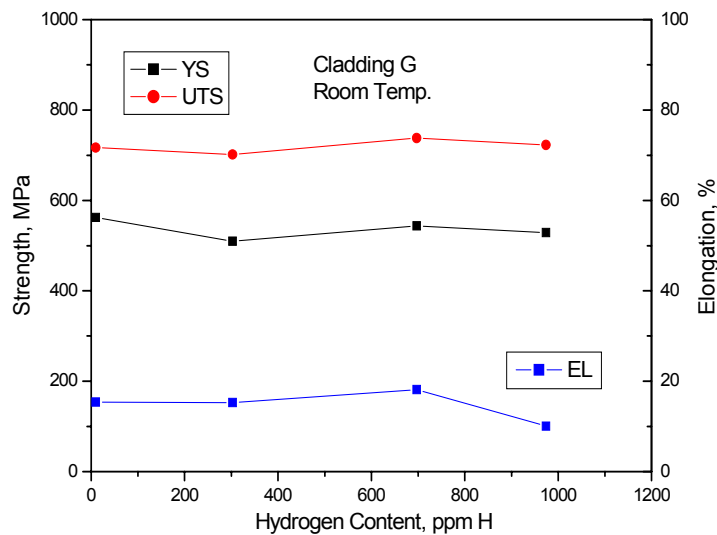
인장시험

상온에서 $8.33 \times 10^{-5}/s$ 의 속도로 수행한 인장 시험결과가 그림 5에 나타나 있다. 장입된 수소농도는 피복관의 항복강도 및 인장강도에 영향을 주지 않았다. 그림 5에서 항복강도 및 인장강도는 수소농도에 큰 영향이 없는 것으로 관찰되므로, 수소화물이 Zr 합금의 강도에 영향을 주지 않는 것을 생각되었다. 그러나 총연신율은 수소농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여주었다. 그림 5에 보여주는 Cladding E의 연신율은 수소장입 전에 약 20%에서 수소농도가 1080 ppm 이면 약 10% 정도로 감소하였다. 이는 수소농도가 증가함에 따라 수소화물을 생성시켜 취화되었기 때문이다.

그림 6은 인장시험후 파단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 그림 6(a)는 수소가 장입되지 않은 as-received 시편의 파단면을 관찰한 것으로 덩플 이완 형태의 연성 파단 특성을 나타내고 있다. 그러나 그림 6(b)-(d)에서 수소농도가 증가함에 따라 void의 깊이가 감소하는 것으로 나타났다. 또한 그림 6(b)-(d)에서와 같이 수소가 장입된 시편에서 작은 크기의 2차 균열이 관찰되었는데, 이는 석출물 제어에 의한 파손특성을 나타낸다.



(a)



(b)

그림 5. 인장특성에 미치는 수소농도의 영향; (a) Cladding E, (b) Cladding G

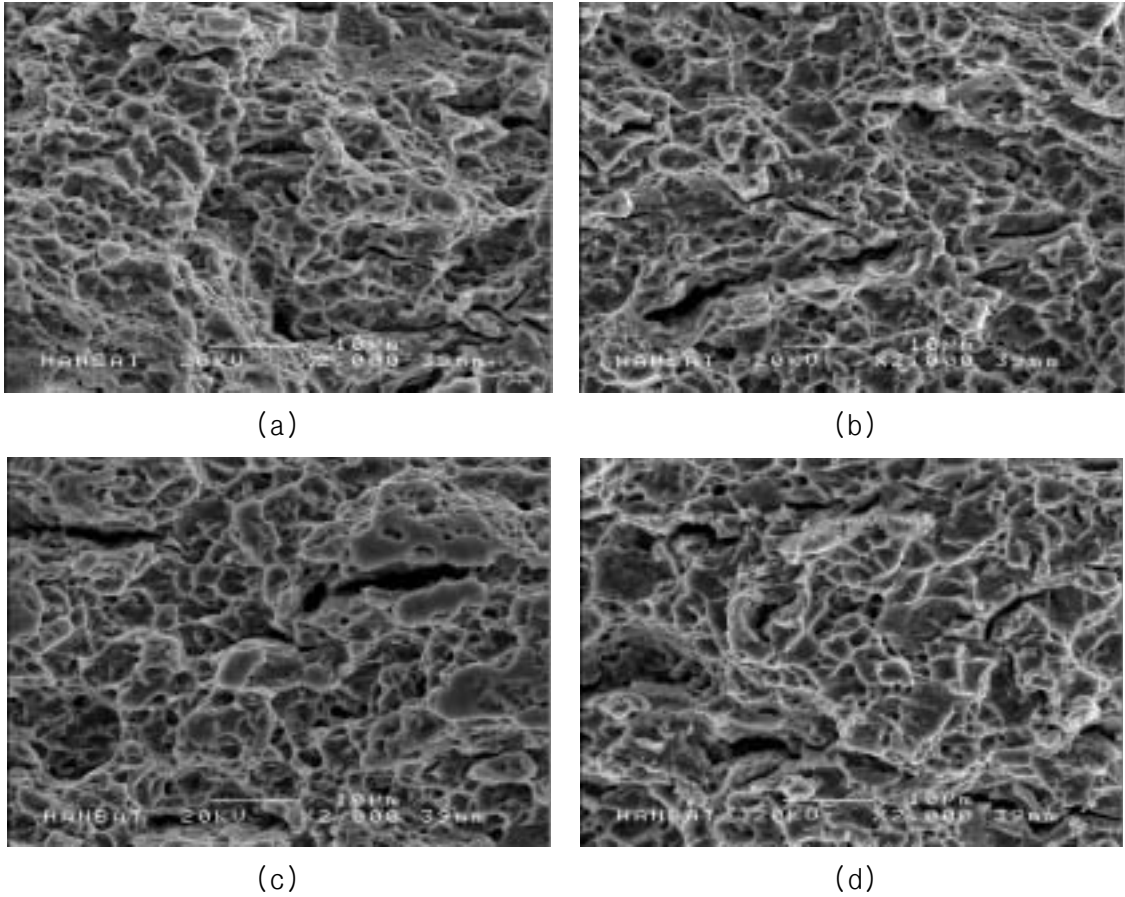


그림 6. Cladding E의 인장시험후 판단면 SEM 관찰결과 (a) as-received, (b) 수소농도 324 ppm H, (c) 수소농도 567 ppm H, (d) 수소농도 1070 ppm H

4. 결론

수소화물 농도가 500ppm 이하에서는 피복관의 부식속도에 큰 영향을 미치지 못하였다. 그러나 360℃ 물분위기에서 수소농도가 600 ppm 보다 높으면 부식속도가 가속되었고 360℃ LiOH 분위기에서는 약 500ppm 까지 부식속도에 영향을 주지 않았으나 500ppm 이후부터 부식속도를 가속시켰다. 또한 K-피복관 부식특성은 Zircaloy-4 보다 수소의 영향을 적게 받았다.

200-1000 ppm 범위의 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.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발 사업 중 지르코늄합금핵연료피복관과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1] A. M. Garde, "Enhancement of Aqueous Corrosion of Zircaloy-4 Due to Hydride Precipitation at the Metal/Oxide Interface", "Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1991, pp. 566-594.
- 2] T. Kido, "A Study of Enhancement Uniform Corrosion of Zircaloy-4 Cladding During High Burnup Operation in PWRs," Proceedings, 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in the Nuclear Power System, San Diego, August 1993, National Association of Corrosion Engineer, Houston, TX, 1993, pp.745-759.
- 3] M. Blat and D. Noel, "Detrimental Role of Hydrogen on the Corrosion Rate of zirconium Alloys," Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1996, pp. 319-337.
- 4] M. Blat, et al., "Contribution to a Better Understanding of the Detrimental Role of Hydrogen on the Corrosion Rate of Zircaloy-4 Cladding Materials" Zirconium in the Nuclear Industry; twelfth International Symposium, ASTM STP 1354, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2000, pp. 563-591.
- 5] G. Smith, et al., "Hot Cell Examination of Extended Burnup fuel from Calvert Cliff-1," EPRI-TR-103302, EPRI, Palo Alto, CA, Vol. 1, July 1994.
- 6] M. Blat and J. Bourgoin, "Corrosion Behavior of Zircaloy-4 Cladding Material: Evaluation of the Hydriding Effect," International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, ANS, Portland, OR, March 1997, pp. 250-257.
- 7] B. Cheng, et al., "PWR Zircaloy Fuel Cladding Corrosion Performance, Mechanisms, and Modeling," Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1996, pp. 137-160.
- 8] H. H. Burton, "Hydrogen Effects of Zircaloy-2 Tensile Properties," HW-61077. Office of Technical Services, Dept. of Commerce, Washington, D. C., July, 1959.
- 9] R. L. Mehan and F. W. Wiesinger, "Mechanical Properties of Zircaloy-2," KAPL-2110, Office of Technical Services, Dept. of Commerce, Washington, D. C., Feb., 1961.