

Zr-2.5Nb 압력관의 DHC 속도 및 수소농도 측정 Round Robin 시험

Round Robin Tests on DHCV and Hydrogen Concentration in Zr-2.5Nb CANDU Pressure Tubes

김영석, 임경수, 김성수, 정용무, 안상복
한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150 번지

요약

본 연구에서는 IAEA 가 주관 하에 9 개국이 참여하여 수행된 Zr-2.5Nb 압력관의 DHC 속도 및 수소량 측정을 위한 round robin 시험 결과를 제시하였다. DHC 속도는 144-283 °C 에서 AECL 이 제시한 DHC 시험절차를 이용하여 캔두 및 RBMK Zr-2.5Nb 압력관을 대상으로 측정되었다. 우리 팀이 결정한 캔두 압력관 및 RBMK 의 DHC 속도 값은 나머지 참가국이 제시한 평균치와 잘 일치하는 결과를 보였다. 우리팀이 결정한 DHC 속도 값만을 사용하여 결정한 DHC 활성화에너지는 모든 참가자들이 측정한 압력관의 DHC 속도값으로부터 결정한 활성화에너지와 매우 잘 일치하였다. 캔두 압력관은 RBMK 압력관에 비하여 빠른 DHC 속도를 그리고 낮은 활성화에너지 값을 보였다. 한편 Zr-2.5Nb 합금 시편 내의 수소량은 AECL 이 제조한 수소량을 알고 있는 시편 10 개를 각 참가자가 각 참가팀의 고유 측정방법을 이용하여 측정한 결과, KAERI 의 수소량 측정 결과는 참가국 중 가장 수소량 예상치에 근접하는 결과를 보여, 가장 정확한 것으로 나타났다. 모든 참가국이 제시한 DHC 속도 측정의 round robin 시험 결과를 토대로, 캔두 압력관의 RBMK 압력관의 DHC 활성화에너지 및 두 압력관에서의 DHC 속도 차이를 논의하였다.

ABSTRACT

This study summarized the results of the round robin tests on delayed hydride cracking velocity (DHCV) and hydrogen concentration in Zr-2.5Nb tubes carried out as the coordinated research program of the International Atomic Energy Agency in which 10 research labs participated. Using the procedure suggested by the Chalk River Laboratory of the Atomic Energy Canada Limited, DHC tests were conducted at 144 to 283 °C on CANDU and RBMK Zr-2.5Nb tubes. Round robin test on hydrogen concentration was performed using the hydrogen analysis procedure and analytical equipment of each participant on the Zr-2.5Nb pellets whose hydrogen concentration was controlled to 46.9 µg/g. We determined a temperature dependence of DHCV for the CANDU and RBMK Zr-2.5Nb tubes whose activation energy was 49 KJ/mol and 56 KJ/mol, respectively. Surprisingly, our data agreed perfectly with the activation energies for DHC of CANDU and RBMK that were determined using all the DHCV data produced by all the participants. Among all the participants, KAERI's data of the hydrogen concentration excellently agreed with the standard hydrogen concentration set up by AECL. As a conclusion, the round robin tests on DHCV and hydrogen concentration confirm that KAERI can determine the DHCV and hydrogen concentration in Zr-2.5Nb tubes with high accuracy. Comparing all the DHCV of CANDU and RBMK Zr-2.5Nb tubes, a difference in the activation energy of DHCV for both tubes was discussed.

1. 서론

가압 중수로 압력관 재료인 Zr-2.5Nb 합금은 가동 중 수소를 흡수하여 석출되는 수소화물로 인하여 파괴인성이 저하되는 일종의 수소 취성과 더불어 크랙과 같은 응력집중 부위에 수소화물이 선택적 석출로 인하여 빠른 크랙의 성장으로 손상되는 사례 (delayed hydride cracking(DHC)가 많이 보고된 바 있다 [1]. 특히 DHC 로 인한 크랙전파속도는 압력관의 파단전누설 (leak-before-break) 평가 시 압력관의 불안정파괴가 일어나기 전에 중수로 원전을 안전하게 정지시킬 수 있는 시간적 여유를 결정한다. 따라서 Zr-2.5Nb 압력관의 DHC 속도를 보다 정확하게 측정할 수 있는 표준화된

DHC 시험절차가 요구된다. 문제는 DHC 현상을 정확하게 이해하지 못하고 있기에, 시편 내 장입되는 수소량, 시험온도에 도달하는 방법 (고온에서 시험온도로 냉각시키는 방법 (냉각법) 아니면 저온에서 시험온도에 바로 도달하는 방법 (가열법)) 또는 가열속도/냉각속도 등을 표준화시킨 시험절차가 구축되어지지 않았었다. 이러한 다양한 실험변수는 DHC 속도 측정값의 분산을 크게 하고, 심지어는 비보수적인 DHC 속도 값을 생산하기도 하였다. 지금까지 수소량이 DHC 속도에 미치는 효과는 명확하지 않았으나, 최근 Kim [2]의 결과는 압력관에 장입된 수소량이 시험온도에서 예상되는 과포화수소농도보다 적으면 낮은 DHC 속도를 야기시킨다는 것이 밝혀졌다. 따라서 조사재 Zr-2.5Nb 압력관에서 측정한 DHC 속도는 인위적으로 수소를 추가로 장입시키지 않고 적게 흡수된 수소량을 토대로 저온에서 결정되기도 하였기에 [3], DHC 속도 값이 낮게 평가되었을 가능성도 있다.

가동 중 Zr-2.5Nb 압력관에 흡수된 수소량은 압력관의 DHC 발생 여부 및 수소취성 정도를 평가하는 인자이므로, 압력관 내부에 정확하게 흡수된 수소량을 측정하는 것이 요구된다. 이처럼 지르코늄합금 내에 수소량을 정확하게 측정하는 것은 매우 중요함에도 불구하고 이에 대한 round robin 시험이 지르코늄 산업계에서 수행된 바 없다. 특히, 1993 년도 월성 1 호기 결함 압력관의 DHC 평가 시 문제가 되었던 것은 off-cut 압력관을 대상으로 측정하였던 초기 수소량이었으나, 수소량 측정치의 신뢰도 자료가 없어 관련 기관 간의 수소량 측정치의 이견을 좁힐 수가 없었다.

따라서 본 연구에서는 IAEA Coordinated Research Program 으로 수행된 캔두 및 RBMK Zr-2.5Nb 압력관의 DHC 속도 및 수소량 측정의 round robin 시험 결과를 보고하였다. 본 CRP 프로그램에 참여한 팀은 10 개로, 한국원자력연구소, AECL (캐나다), BARC (인도), PINSTECH(파키스탄), Lithuania Energy Institute (리투아니아), NPIC(중국), CNEA (아르헨티나), VNIINM (러시아), Institute for Energy Research (루마니아) 및 Studsvik (스웨덴)이었다.

2. 실험방법

2.1 DHCV round robin 시험

캔두 Zr-2.5Nb 압력관은 quad-melted 압력관으로 AECL 이 제공하였으며, RBMK 압력관은 리투아니아의 Ignalina 제 1 발전소에 사용되는 압력관의 archive 이다. DHC 시험은 AECL 이 제공한 시험절차 [4]를 이용하여 144-283 °C 의 온도에서 15 MPa√m 하중 조건에서 수행하였다. 수소량은 시험온도에 따라 AECL 의 권고안을 따라 표 1 에 나타난 바와 같이 변화되었으며, 17mm curved compact tension (CT) 시편 (그림 1) 내에 전기분해방법을 이용하여 일정량의 수소를 장입시켰다. 피로예비균열은 약 1.7mm 정도 생성시켜 a_0/w 가 0.5 되도록 하였으며, 0.5° 미만의 tapered 핀을 사용하여 균일한 피로균열을 생성시켰다. DHC 크랙이 진행됨에 따른 전압강하를 측정하고자 피로예비균열을 만든 CT 시편에 Zr-2.5Nb 선을 점용접시켰다.

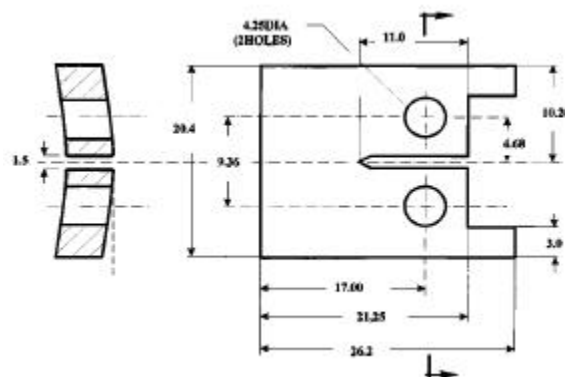


Fig. 1. Schematic diagram of DHC CT specimen.

DHC 시험에 도달하기 전에 그림 2 에 나타난 바와 같이 시험온도보다 50 °C 높은 온도 (peak temperature)에서 1 시간 이상 유지한 후, 1-2 °C/min 의 속도로 냉각시켜 시험온도에 도달하였다. 시험온도에 도달할 때, undercooling 은 가능한 없도록 하고 최대 1 °C 이하가 되도록 하였고, 시험온도에 도달한 후 30 분 지나면 15 MPa√m 하중을 부과하였다. 6mA 의 정전류를 공급할 때 compact

tension 시편에서 측정한 direct current potential drop (DCPD)의 변화로 크랙의 길이를 예측하였다. 좀 더 자세한 DHC 시험 절차는 KAERI 연구보고서에 기술하였다 [5]. DHC 시험을 종료한 후에는 피로균열을 성장하게 하여 시편을 파단시켜, DHC 크랙 길이는 9 point 법으로 현미경 상에서 직접 측정하였다. 측정된 피로크랙과 DHC 크랙 길이로 초기 K_I 값과 종료 시점의 K_I 값을 계산하였으며, DHCV 는 아래의 식으로 계산하였다:

$$\text{DHC 속도} = \text{DHC 크랙 길이} / (\text{DHC 종료시간} - \text{시작시간}).$$

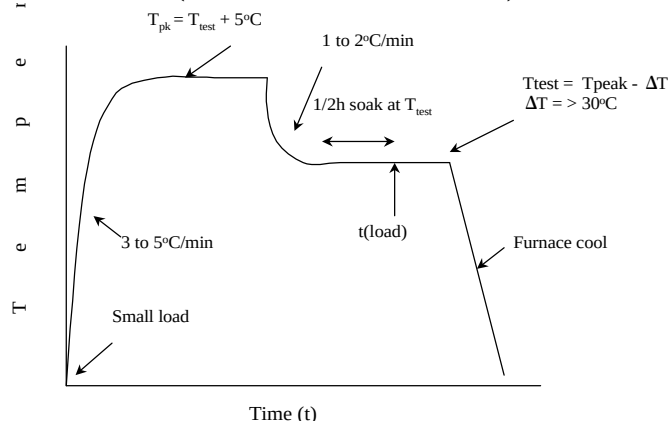


Fig. 2. Thermal history of CT specimens during DHC tests.

2.2. 수소량 측정 round robin 시험

Zr-2.5Nb 압력관에 약 200 mg의 원통형 펠렛을 펀치로 제작한 후 950 °C 이상의 온도로 고진공에서 가열하여 펠렛 내의 용해된 수소를 모두 제거하였다. 진공시스템을 닫고 대신 일정량의 수소를 흘려보내 시편에 수소를 장입시킨 후 상온으로 냉각시켰다. 장입 전 후에 펠렛 무게 변화로부터 장입된 수소량을 제어하였다. 펠렛 1 개 당 목표 수소량은 47 ìg/g 이었으나 고온 진공에서 수소를 제거하여도 약 1 ìg/g 정도의 수소가 잔류함에 따라, 펠렛에 장입된 수소는 47-49 ìg/g 이었다. 1 batch 당 49 개 펠렛 시편을 무작위로 나누고, 4 batch 에서 각 10 개의 펠렛을 무작위로 선택하여 AECL 이 hot vacuum extraction – isotope dilution mass spectrometry (HVE – IDMS)로 분석하였다. 40 개의 시편의 수소량 평균치는 46.9 ìg/g 이었으며 표준편차는 0.5 ìg/g (1% rsd) 이었다. 4 batch 에 남아있는 모든 시편을 무작위로 섞은 후 10 개의 펠렛을 9 개의 CRP 참여 기관에게 각각 배분하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. DHCV round robin 시험 결과

그림 3a 는 우리 팀이 144-250 °C 온도에서 캔두 압력관에 결정한 DHCV 자료를 보여주며, 그림 3b 는 144-283 °C 에서 모든 10 개 참여팀이 결정한 DHCV 자료를 종합적으로 나타낸 것이다. 우리 팀이 보여주는 DHCV 의 온도의존성은 49 KJ/mol 의 활성화에너지를 보여준다. 한편 CRP 에 참여한 10 개 팀이 여러 온도에서 측정한 166 개의 DHCV 자료를 토대로 구한 활성화에너지는 49.5 KJ/mol 로, 놀랍게도 우리의 측정 DHCV로부터 구한 활성화에너지 값과 잘 일치하였다. 그림 4 는 RBMK Zr-2.5Nb 압력관의 DHCV 온도 의존성을 보여준다. 우리 팀이 결정한 DHCV 자료로부터 결정한 활성화에너지 값은 56 KJ/mol 이었으며, 캔두 압력관에서 이미 확인하였듯이 모든 DHCV 자료로부터 결정한 활성화에너지 값과 같은 값이었다. 이러한 결과는 적어도 우리 팀이 결정한 DHCV 자료가 10 개 팀이 생산한 모든 자료의 평균값과 잘 일치함과 동시에 높은 신뢰성이 있다는 것을 보여준다.

그림 3, 4 의 결과는 캔두 Zr-2.5Nb 압력관이 RBMK Zr-2.5Nb 압력관에 비하여 빠른 DHCV 를 보이며, 활성화에너지 값도 낮다는 것을 보여준다. 달리 말하면, 캔두 Zr-2.5Nb 압력관이 RBMK Zr-2.5Nb 압력관에 비하여 DHC 저항성이 낮다는 것을 보여준다. 이처럼 두 압력관에서 DHCV 차이가 항복강도의 차이로 인한 것임을 검증하고자, RBMK Zr-2.5Nb 압력관의 DHCV 를 수소농도 및 확

산 속도로 나누어 온도의존성을 제거한 후 DHCV 를 측정한 온도에서의 항복강도의 함수로 나타냈다. 그림 5 에 나타난 바와 같이, RBMK Zr-2.5Nb 압력관의 normalized DHCV 는 항복강도에 지수함수적으로 증가하였다. 이것은 오제용이 보여준 캔두 Zr-2.5Nb 압력관에서의 DHCV 는 항복강도에 지수함수적으로 증가한다는 것과 일치하는 것이다 [6]. 따라서 캔두 압력관이 RBMK Zr-2.5Nb 압력관에 비하여 빠른 DHCV 를 보이는 것은 높은 항복강도 때문이라는 것을 결론을 도출할 수 있다. 이처럼 DHCV 의 항복강도 의존성은 그림 6 에 나타난 바와 같이 Markelov 가 250 °C 에서 여러 종류의 Zr-2.5Nb 압력관을 대상으로 측정한 DHCV 와 항복강도의 관계로부터 확인할 수 있다[7].

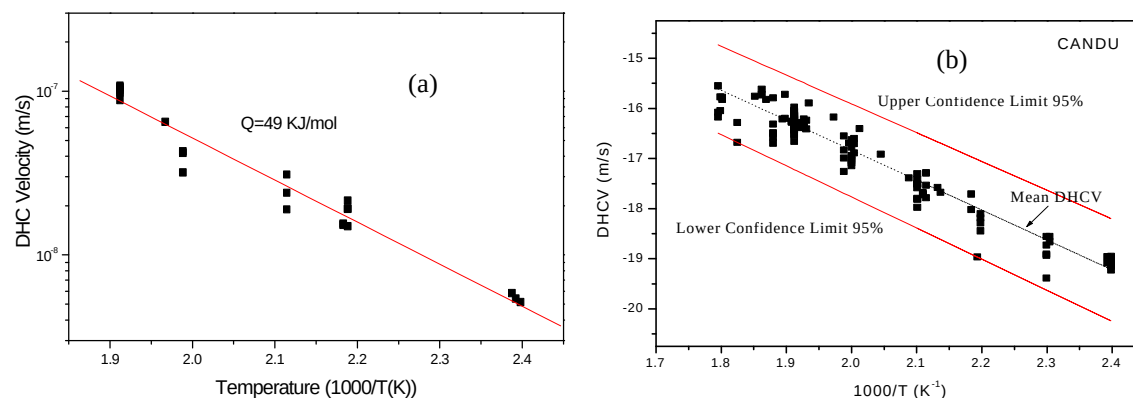


Fig. 3. Temperature dependence of DHCV of CANDU Zr-2.5Nb tubes determined from (a) KAERI data and from (b) all the data produced by 10 participants.

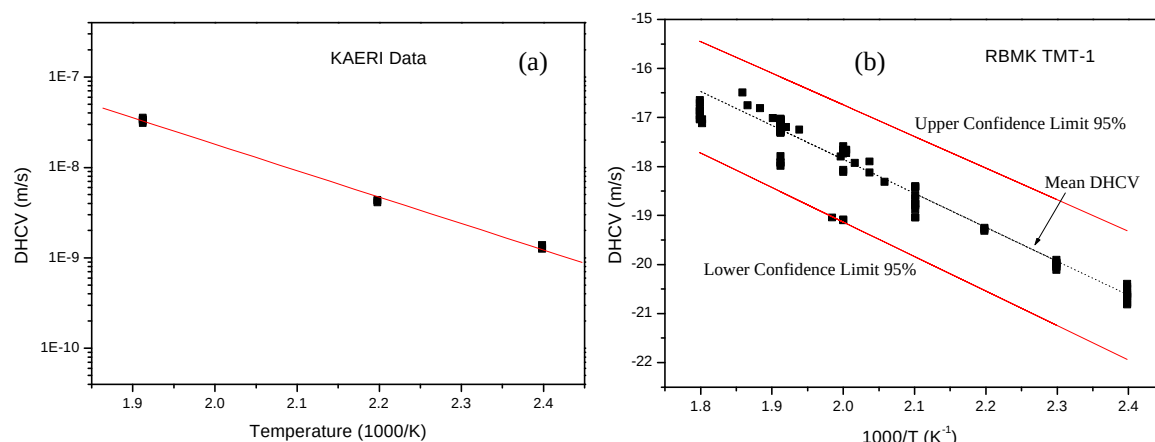


Fig. 4. Temperature dependence of DHCV of RBMK Zr-2.5Nb tube determined from (a) KAERI data and from all the data produced by 10 participants in the CRP

그림 3, 4 에 나타난 바와 같이 DHCV 의 겉보기 활성화에너지는 캔두압력관 (49 KJ/mol)에 비하여 RBMK 압력관 (56 KJ/mol)에서 높게 나타났다. 이러한 활성화에너지 차이는 그림 7 에 나타난 바와 같이 수소가 빠르게 확산할 수 있는 β -Zr 상의 분포가 캔두 및 RBMK 압력관에서 서로 달라서 일어난다는 가설을 제시할 수 있다. 다시말하면, RBMK 압력관에서는 α -Zr 결정립 사이에 존재하는 β -Zr 상이 연속상이 아닌 구형의 β -Nb 상으로 불연속적으로 존재하지만, 캔두 압력관은 거의 연속적인 β -Zr 상으로 존재하기 때문에, RBMK 압력관에서 β -Zr 상을 통한 수소의 확산이 거의 없기에 캔두 압력관에 비하여 상대적으로 높은 활성화에너지가 나타난 것으로 보인다. 그러나 Zr-2.5Nb 합금에서 수소의 확산 활성화에너지는 33.6 KJ/mol 이고 [8], 수소석출고용도의 활성화에너지는 약 28 KJ/mol 이므로 [9], DHCV 의 활성화에너지는 이론적으로는 61.6 KJ/mol 이지만, 이 값은 측정자료로부터 구한 활성화에너지 값보다 크다. 따라서, DHCV 의 겉보기 활성화에너지 값의 물리적 의미에 대한 보다 완벽한 이해가 요구된다.

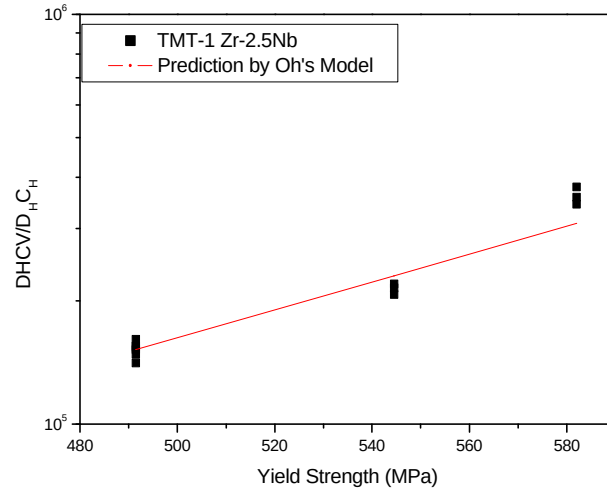


Fig. 5. Normalized DHCV of RBMK pressure tube with transverse yield strength.

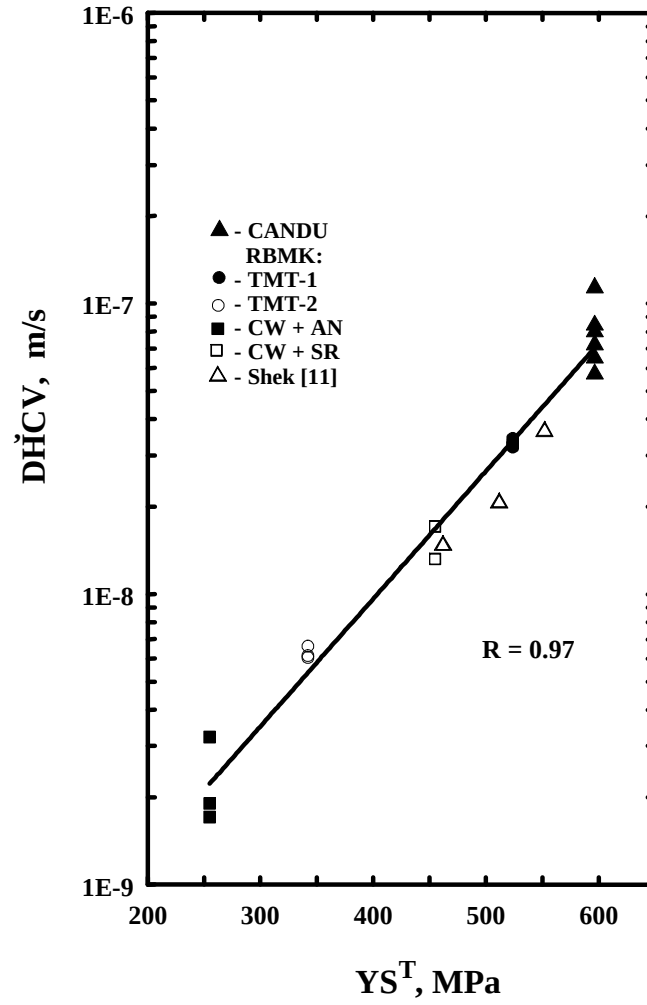


Fig. 6. Yield strength dependence of DHCV at 250 °C for Zr-2.5Nb tubes.

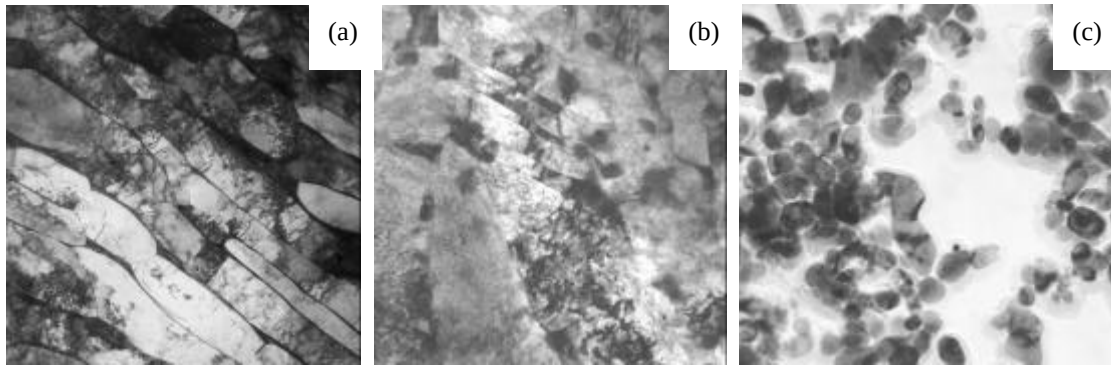


Fig. 7. Microstructures of (a) CANDU Zr-2.5Nb tube with the continuous β -Zr phase and (b) RBMK Zr-2.5Nb tube showing the discontinuous β phase of spherical shape.

3.2. Striation spacing 측정

캔두 Zr-2.5Nb 압력관을 DHC 시험 한 후 CT 시험편 파면은 그림 7 과 같이 striation line 들이 관찰되며, striation spacing 을 측정하여 온도의 함수로 나타내면 그림 7b 에 나타난 바와 같이 온도가 증가됨에 따라 striation spacing 은 증가된다. 그림 8 은 각 참가팀이 DHC 시험편 파단면에서 측정한 striation spacing 자료를 비교한 것이다. 그림 8 에 따르면 우리 팀, AECL 및 VNIINM (러시아) 등이 측정한 자료는 거의 일치하는 경향을 나타냈으며, 리투아니아에너지연구소의 자료는 이들 세팀이 측정한 자료보다 큰 striation spacing 값을 보이고 있다. 그러나 온도의존성 관점에서 보면 리투아니아에너지연구소의 결과는 이들 세팀의 결과와 일치한다. 한편 RBMK 압력관의 파단면에서 관찰된 striation spacing 을 보고한 팀은 리투아니아에너지 연구소 뿐이었으며, 낮은 DHCV 를 보이는 RBMK 압력관은 높은 DHCV 의 캔두 압력관에 비하여 큰 striation spacing 을 보였다. 한편 그림 8 에 아르헨티나의 CNEA 가 측정한 striation spacing 을 자료를 함께 나타내면 그림 8b 와 같이 혼란스러운 경향을 나타냈다. 다시말해서, 아르헨티나 CNEA 가 보고한 striation spacing 은 다른 4 팀이 보고한 경향과 완전히 일치하지 않는 경향을 나타냈다.

문제는 striation spacing 과 DHCV 사이의 어떠한 관계가 있는지 지금까지 명확하지 규명된 것이 없다는 것이다. 그림 8 에 나타난 바와 같이 온도가 증가하면 striation spacing 이 증가한다는 결과는 이미 20 년 전에 발표한 바 있으며 [10], 전혀 새로운 결과가 아니다. 그러나 striation spacing 을 온도에 따른 수소의 확산 및 고용도 효과를 제거하기 위하여 이들 인자로 나누어 온도의 함수로 나타내면 그림 9 에 나타난 바와 같이 온도가 증가하면 오히려 striation spacing 은 증가하는 것이 아니라 감소하였다. 이처럼 고온에서 normalized striation spacing 이 감소한다는 것은 크랙선단에 수소화물이 적게 성장하여도 쉽게 깨지면서 크랙성장이 일어나기에 결국에는 높은 DHCV 를 야기시킨다는 것을 의미한다. 결론적으로, normalized striation spacing 은 Zr-2.5Nb 압력관의 DHCV 를 나타내는 거시적 인자이다.

3.3. 수소량 측정 round robin 시험

각 팀이 10 개의 펠렛에서 측정한 수소량을 AECL 이 40 개의 펠렛에서 측정한 수소량을 기준으로 한 상대치로 그림 10 에 나타냈다. 참고로, 10 개의 팀 중 여기에 나타내지 않은 팀은 분산이 심한 수소량 측정 결과를 보였다. AECL 이 측정한 평균 수소량과 값과 가장 정확하게 일치하는 결과를 보이는 것은 KAERI 팀의 수소측정 결과이었으며, 나머지 팀 들은 AECL 측정치와 다른 수소량 값들을 보였다.

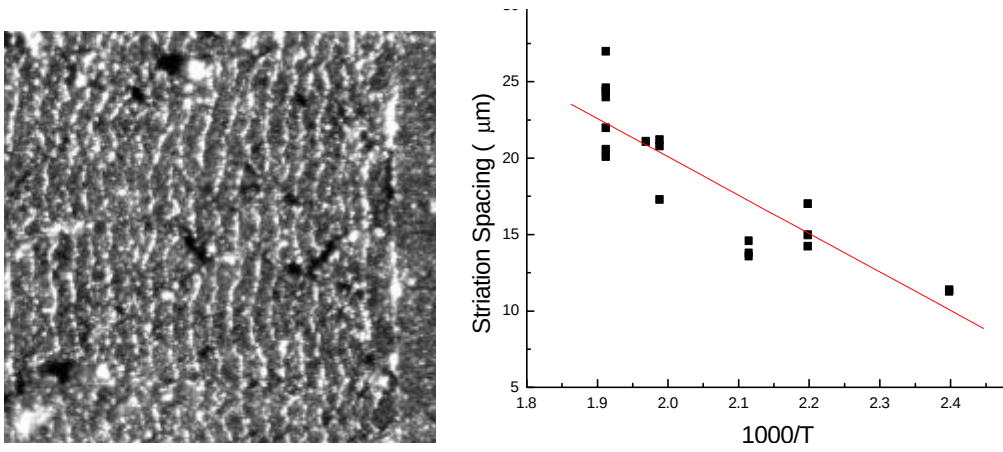


Fig. 8. Typical striation lines on the fractured CANDU Zr-2.5Nb tube compact tension specimens after DHC tests on (a) and the temperature dependence of striation spacing (KAERI' s data).

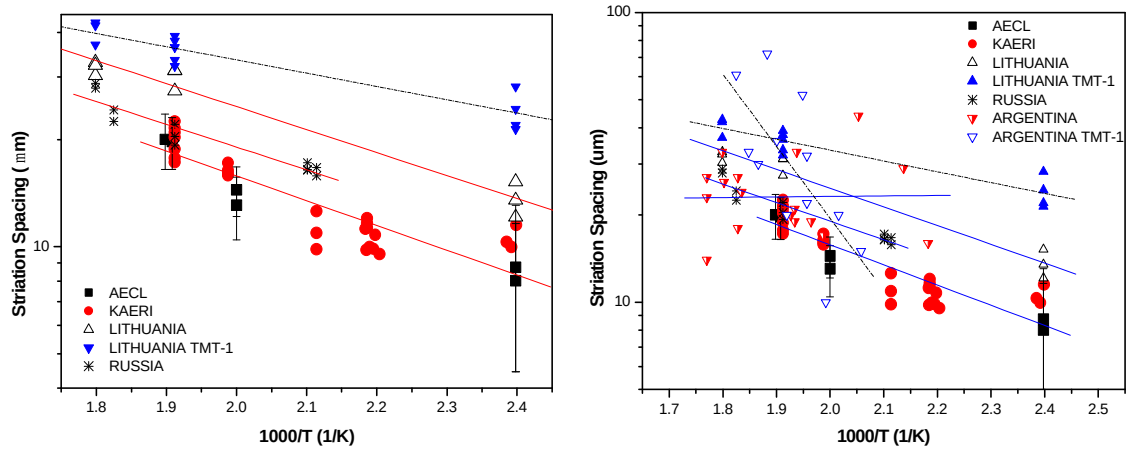


Fig. 9. Comparison of the striation spacing data determined by each participants (a) without and (b) with Argentina' s data with a big scatter.

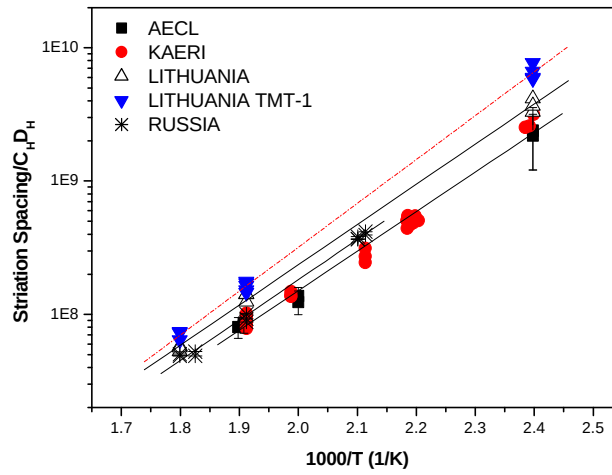


Fig. 10. Temperature dependence of the normalized striation spacing.

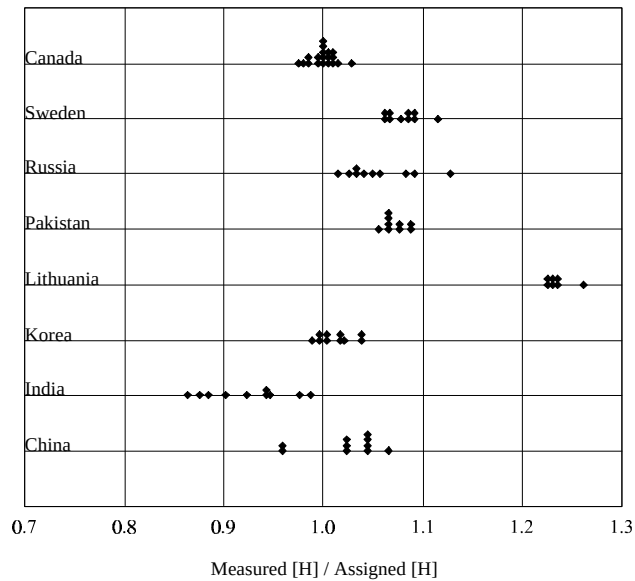


Fig. 11. Individual hydrogen concentration measurements of round robin specimens relative to the assigned hydrogen concentration ($46.9 \pm g/g$).

5. 결 론

IAEA coordinated research program 으로 10 개국의 10 연구팀이 참여하여 DHC 시험절차 및 수소량 측정 관련 round robin 시험이 수행되었다. AECL 이 제시한 일관된 DHC 시험절차를 사용하여 144-283 °C 의 온도 구간에서 캔두 및 RBMK Zr-2.5Nb 압력관의 DHCV 를 측정하여 비교하였다. Round robin 시험으로 생산된 캔두 및 RBMK 압력관의 DHCV 자료는 각각 166 및 100 개 정도로 충분히 많은 자료이었다. 우리가 측정한 캔두 및 RBMK 압력관의 DHCV 의 활성화에너지는 10 개팀이 생산한 모든 자료를 이용하여 95% 신뢰도로 결정화 DHCV 활성화에너지와 거의 동일한 값이었다. 결론적으로, 본 round robin 시험을 통하여 우리팀은 Zr-2.5Nb 압력관의 DHCV 를 높은 신뢰도로 측정할 수 있는 표준화된 시험절차를 구축하였다. 이러한 결론의 검증은 DHC 시험후 파단면에서 측정한 striation spacing 자료의 종합적인 비교에서도 확인되었다. 한편 수소의 확산 및 고용도의 온도의존성을 제거시킨 normalized striation spacing 은 온도가 증가하면 오히려 감소하는 경향을 나타냄에 따라, striation spacing 은 지르코늄합금의 DHCV 를 나타내는 거시적 인자라는 것을 최초로 제시하였다. AECL 이 제공한 일정량의 수소가 장입된 Zr-2.5Nb 펠렛의 수소량을 10 개팀이 측정하여 AECL 이 측정한 수소량 평균치와 비교한 결과, 10 개팀 중 KAERI 팀이 분석한 수소량은 가장 정확한 것으로 나타났다. 결론적으로 DHCV 및 수소량 측정 round robin 시험에 참여한 결과, KAERI 팀의 연구결과는 가장 높은 신뢰성을 갖는다는 것을 객관적으로 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부가 지원하는 원자력연구개발 중장기사업 중 중수로압력관재료과제의 일환으로 수행되었습니다. 아울러, 수소량 측정과 관련하여 협조하여 주신 한국원자력연구소의 조기수박 사에게 감사드립니다.

6. 참고문헌

- (1) Kim, Young Suk, 1997, KAERI Report, KAERI/RR-1766/96, Korea Atomic Energy Research Institute, p. 365
- (2) Y.S. Kim, S.S. Park, S.S. Kim, Y.M. Cheong, K.S. Im, 2000, Proceedings of the 1st Materials and Fracture Symposium, p. 82.
- (3) 한국전력공사, 1995, 월성원자력발전소 2-4 호기 최종안전성분석보고서, Chapter 5.

- (4) R. Choubey, 2000, AECL Report No. FC-IAEA-02, T1.20.13-CAN-273.63-02.
- (5) Y.S. Kim, 1999, KAERI Report, KAERI/TR-1329/99, Korea Atomic Energy Research Institute.
- (6) J.Y. Oh, I.S. Kim and Y.S. Kim, 2000, J. Nucl. Sci. and Tech., 2000, Vol. 37, p. 595.
- (7) V.A. Markelov, T.N. Zheltkovskaya, V.V. Tsevelev, 2002, Final Report on IAEA CRP (No. 10378).
- (8) G. A. Sawatzky, R.L. Ledoux, R.L. R.L. Tough and C.D. Cann, 1982, Metal-Hydrogen Systems, Proceedings, Miami International Symposium, p. 109
- (9) Z.L. Pan, I.G. Ritchie, M.P. Puls, 1996, J. Nucl. Mater. Vol. 228, p. 227.
- (10) L.A. Simpson and M.P. Puls, 1979, Met. Trans. Vol. 10A, p. 1093.