

CANDU Zr-2.5Nb 압력관의 수소농도와

온도에 따른 DHCV 평가

DHC Velocity Evaluation relating to the hydrogen concentration and Temperature for CANDU Zr-2.5Nb Pressure Tube

조 선영* • 김 영석** • 정 용무** • 임 경수** • 안 창윤**

* 한전 전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16

** 한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

압력관은 온도에 따른 포화 수소량이 다르며, 온도가 증가할수록 포화 수소량은 증가한다. 또한 압력관내의 포화된 수소는 냉각될 경우, TSSP curve 를 따라 수소화물이 석출되는데 동일한 수소화물이 석출하더라도 온도에 따른 DHC 특성은 달라지게 된다. 따라서 본 연구에서는 CANDU Zr-2.5Nb 압력관에 수소를 34ppm, 60ppm 장입하고, 균질화 처리한 후, 수소농도의 평형고용온도에서 서서히 냉각시켜 동일량의 수소화물이 30ppm 정도 석출되도록 실험 온도를 각각 182°C, 250°C로 설정하였다. 또한 실험분위기는 Round-Robin test 와 같이 공기중에서 실험하였고, 또한 실험환경을 모사한 고온고압수하에서도 DHCV 특성을 평가하였다. 그 결과, 250°C, 60ppm 의 경우가 182°C, 34ppm 경우보다 공기중, 고온고압수 분위기에서 모두 빠르게 나타났으며, 실험환경에 따른 DHCV 비교에 있어서 온도가 증가함에 따라 고온고압수인 경우의 DHCV 가 공기중의 DHCV 보다 느리게 나타났으며, 공기중인 경우와 고온고압수인 경우의 DHCV 차이도 온도증가에 따라 크게 나타났다. 압력관의 안전측면에서 평가하였을 때 공기중에서 실험결과보다 고온고압수상태에서의 실험결과가 더 보수적임으로 안전측면에서 유효한 자료로 평가될 수 있겠다. 또한 250°C, 60ppm 조건에서는 스트라이에이션을 확인할 수 있었으나, 182°C, 34ppm 에서는 확인할 수 없었다.

Abstract

Even though CANDU Zr-2.5Nb Pressure tube has been used in the water under the high temperature and pressure, the evaluation of DHCV for the pressure tube has been limited in the air. Therefore, it is necessary for DHCV of real condition such as in the water under the high temperature and pressure to be evaluated. The test was carried out under the simulated condition using the water of 182°C and 250°C for the pressure tubes which were saturated at 34ppm and 60ppm with the hydrogen. At each temperature, DHCV in the air was faster than that in the water. In addition, the difference of DHCV between in the air and in the water was increased as the temperature grew up. In terms of safety, DHCV in the water under the high temperature and pressure was conservative as compared with that in the air. The reason why DHCV in the air was different from that in the water under the high temperature and pressure seemed to be due to the corrosion resistance of pressure tube, the formation of the corrosive film at the crack tip and the influence of compression under the high temperature and pressure water.

1. 서론

압력관 재료로 사용되는 Zr-2.5Nb 합금은 강도와 연성이 좋고, 열 중성자에 대한 포획 단면적이 낮으며, 고온의 중수에 대한 부식저항성이 우수하여 가압 중수로용 발전로의 압력관 재료로 사용되고 있다. 그러나 압력관은 가동중 수소를 흡수하고, 제조과정에 이미 재료내에 존재하는 수소가 더해져 수소농도의 평균고용도(TSS)이상이 되면, 지르코늄 수소화물을 석출하게 된다. 압력관 내부에 석출한 수소화물은 재료의 연성을 감소시키며, 압력관의 주된 파괴기구인 Delayed Hydride Cracking (DHC)을 유발한다. 지금까지 DHC로 인한 많은 손상사례를 보고 되고 있으며,^(1,2) 특히 높은 인장응력이 존재하거나 온도구배가 형성된 지역에서는 DHC로 인한 빠른 크랙의 성장으로 관통결함이 생성되어 많은 압력관에 파손이 발생하였다. 따라서 DHC 저항성을 향상시키고자 많은 연구가 수행되어왔지만, 지금까지도 DHC 현상을 명확히 이해하지 못하고 있는 실정이다. 국외의 경우에는 캐나다 AECL과 COG(CANDU Owners Group)는 공동협력으로 중수로 압력관의 DHC, 중성자 조사에 따른 파괴인성 저하 및 길이변화 등의 문제를 해결하고자 장단기 대책을 수립하여 매년 수백만 달러의 집중적인 연구비를 투입하고 있는 실정이다. 국내의 경우, 원자력 중장기 연구개발과제를 통하여 Zr-2.5Nb 압력관의 건전성 해석 및 평가기술개발과 압력관 개량을 97년부터 지금까지 수행되고 있다. 일반적으로 Cold worked Zr-2.5Nb 합금은 월성 원자력발전로와 같은 가압 중수로형 발전로의 압력관 재료로 사용되고 있으며, 압력관은 핵연료 집합체 및 냉각재인 중수를 지지하는 부품으로, 1차 계통의 압력경계 부품 중 가장 핵심적인 부품이다. 그러나 압력관은 DHC에 매우 민감하여 rolled joint 부위 또는 표면결함부위 즉, 높은 인장 응력이 존재하거나 웰랜드리아 관과의 접촉으로 온도구배가 형성된 지역에서는 DHC로 인한 빠른 균열성장으로 관통결함이 생성되어 많은 압력관 파손이 발생하였다.⁽²⁾ DHC 파괴현상이 일어나는 과

정은 먼저 균열선단과 같이 인장응력이 작용하는 곳으로 수소가 확산하여 수소화물이 석출되고, 이 수소화물이 성장하여 파괴가 일어나기에 충분히 크게 되면 수소화물의 파괴가 일어나고 균열이 진전하게 된다.⁽³⁾ 수소화물의 파괴를 통한 균열의 전파는 연성기지에 의해 정지되고, 다시 처음과 같은 과정으로 수소화물이 형성될 때까지 균열의 전파가 지체된다. 이러한 수소의 확산, 축적과정과 수소화물의 파괴는 계속하여 반복되어지고, 압력관이 파손될 때까지 불연속적으로 균열의 성장을 나타내게 된다. 특히 DHCV는 압력관에 발생한 균열이 임계균열로 성장하기 전에 발전소를 폐쇄하는 안전 여유시간을 결정하는 중요한 인자이다. 그러나 현재까지 많은 DHC 실험은 공기중 조건에서 캐나다 AECL 및 세계 여러 나라와 공동으로 진행중인 Round-Robin test에 의한 방법을 이용하여 DHC 속도를 측정하였다.⁽⁴⁾ 그러나 압력관의 경우, 고온 고압수하에서 가동중인 것을 감안할 때 실험환경이 공기중인 경우와 고온 고압수중에서 압력관내에 흡수된 수소량의 차이에 따른 DHC 속도 특성을 비교·평가할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 고온고압수하에서 DHCV를 측정하기 위해 장비를 개발하여 신뢰성을 검증한 후, CANDU Zr-2.5Nb 압력관에 수소를 34ppm, 60ppm 장입한 후, 실험온도에서 동일량의 수소화물이 석출되도록 실험온도를 각각 182℃, 250℃로 설정하여 공기중과 고온고압수하에서 DHCV 특성을 평가하였다.

2. DHCV 실험

2.1 실험방법

본 실험에서 사용된 재료는 CANDU Zr-2.5Nb 압력관재료이며, 압력관을 단면방향으로 절단하여 그 일부분을 사용하였다. 시편의 화학적조성과 기계적 성질을 Table 1에 정리하였다. 시편을 가공하기 전에 전기화학적 방법으로 수소를 재료의 표면에 장입한 후, 균질화 열처리를 통하여 34ppm, 60ppm의 수소농도를 가지도록 제작하였다.⁽⁵⁾ 수소장입 후에는 원래 압력관의 곡률을 그대로 유지하고, 축방향의 노치를 가지는 17mm CCT(curved compact toughness)시편을 제작하여 DHCV 실험에 사용하였다. Fig. 1은 시편채취 및 형상을 나타낸 것이다. 피로예비균열은 약 1.7mm 정도 생성시켰으며, 이때 a0/W가 약 0.5 정도이다.⁽⁴⁾ 균일한 피로균열을 생성시키기 위하여 0.5°의 tapered 핀을 이용하였다. tapered 핀은 시편의 곡률로 인하여 생기는 bending stress를 보상하기 위하여 압력관의 외부에 더 많은 힘이 분포하도록 하는 역할을 한다.

Table 1 Chemical composition and mechanical properties of zr-2.5Nb pressure tube

Element	Nb	O	Fe	Sn	C	Zr
Content	2.7wt%	1020ppm	0.086wt%	24ppm	89ppm	bal.
Yield strength (MPa)		Ultimate tensile strength (MPa)		Elongation (%)		
625		841		17.8		

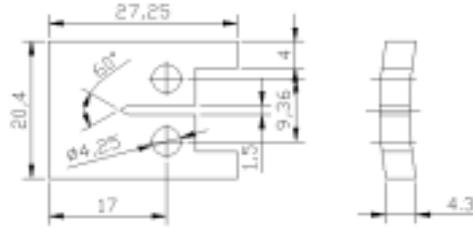


Fig. 1 Configuration of specimen (unit:mm)

DHC 실험시, 실험온도는 장입된 수소량이 34ppm, 60ppm 일 때, 182℃, 250℃로 설정하였으며, 실험온도보다 50℃이상에서 1 시간 이상 유지한 후, 1~2℃/min 의 속도로 냉각시켜 실험 온도에 도달하도록 하였다. 냉각시 undercooling 은 1℃이하가 되도록 하였고, 실험온도에 도달한 후 최소한 30 분간 유지한 후에 실험하중을 가하였다. 실험하중은 K_I 값이 약 15MPa·m^{1/2} 가 되도록 하였다. 이상과 같은 조건을 Fig. 2 와 같이 정리하였다.⁽⁶⁾ 모든 가열냉각과정은 컴퓨터로 제어되는 온도조절기를 이용하여 자동제어하였다.

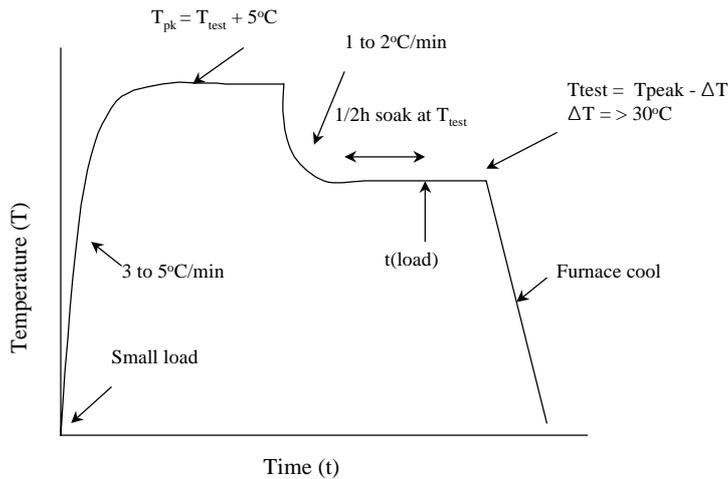


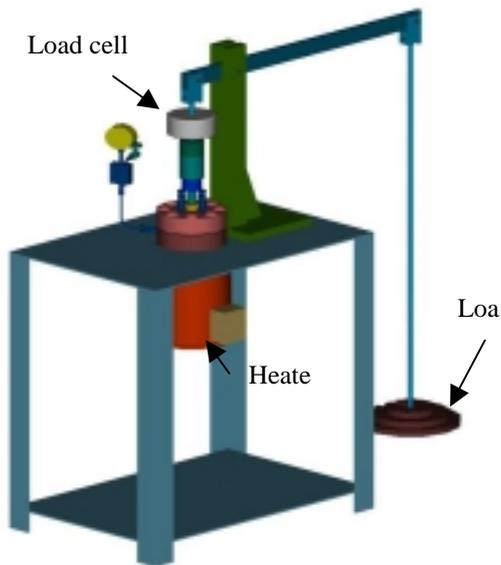
Fig. 2 Schematic diagram of Temperature-Time and loading schedule

균열길이는 직류전위차법에 의해 측정하였으며,⁽⁷⁾ 고온고압수환경의 시편에 연결하는 전류 입출력선, 전위차 검출선은 테프론 수축튜브를 이용하여 절연 및 기밀을 유지하도록 하였다. DHC 실험종료 후, 시편을 피로하중으로 파단하여 피로균열의 길이와 DHC 균열길이를 100 배 현미경을 이용하여 9 point 법으로 측정하였다.⁽⁸⁾ 측정된 피로균열과 DHC 균열길이는 초기 K_I 값과 실험이 종료될 때의 K_I 값을 계산하는데 이용하였다.⁽⁹⁾ DHCV 는 (1)식을 이용하여 계산하였다.

$$DHCV(m/s) = \text{DHC 균열길이} / (\text{DHC 종료시간} - \text{DHC 시작시간}) \quad (1)$$

2.2 DHC 실험장치

공기중 환경과 고온고압수상태의 DHC 실험을 위한 실험장치는 Fig. 3 과 같다. 고온고수압 용 DHC 장비의 경우, DHC 실험동안 직류전위차법을 이용하여 균열길이를 측정하기 위해서는 전선이 챔버내로 삽입되어 기밀을 유지해야 했으며, 또한 시편에 실험하중을 가하기 위해 스테인레스 재질의 연마봉을 이용하였고, 기밀유지를 위해 3 번의 실링(sealing)과 온도에 의한 변형을 방지하기 위한 워터자켓(water jacket)을 축에 설치하였다. 챔버내의 압력은 하중의 불균형을 발생해 시편에 정확한 하중전달을 어렵게 한다. 따라서, 압력에 의한 영향을 제거하기 위해 압력균형(pressure balancing)을 이용하였다. 하중은 레버형으로 한쪽에 추를 달고, 하중축에 로드셀(load cell)을 설치하여 정확한 하중으로 실험할 수 있도록 하였다. 내부의 온도를 측정하기 위하여 열전대(thermo-couple)를 시편에 점용접(spot welding)하여 사용하였으며, 모든 데이터는 AD/DA 장치를 이용하여 컴퓨터로 저장 및 측정, 평가할 수 있게 하였다.



(a) In water under high temperature and pressure



(b) In air

Fig. 3 DHC equipment for high temperature and pressure

3. 결과 및 고찰

일반적으로 압력관은 최고 300℃ 정도의 고온고압수상태의 중수와 접촉하고 있으나, 일반적인 DHCV 평가는 고온의 공기중에서 이루어지고 있다. 따라서, 본 연구는 수소를 미리 CANDU Zr-2.5Nb 압력관재료내에 34ppm, 60ppm 장입한 후, 시험편을 채취하였다. 시험온도에서 동일량의 수소화물이 석출되도록 시험온도를 각각 182℃, 250℃로 설정하였으며, 각 조

Table 2 DHCV of CANDU Zr-2.5Nb pressure tube both in the air and in the distilled water

($\times 10^{-8}$ m/s)

		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
250℃	A60ppm	8.80	10.6	9.80	10.6	9.80	10.8	10.2
	W60ppm	6.95	5.85	6.33	7.17	7.40	7.36	7.11
182℃	A34ppm	1.53	1.50	1.55				
	W34ppm	1.20	1.32	1.24	1.30	1.33		

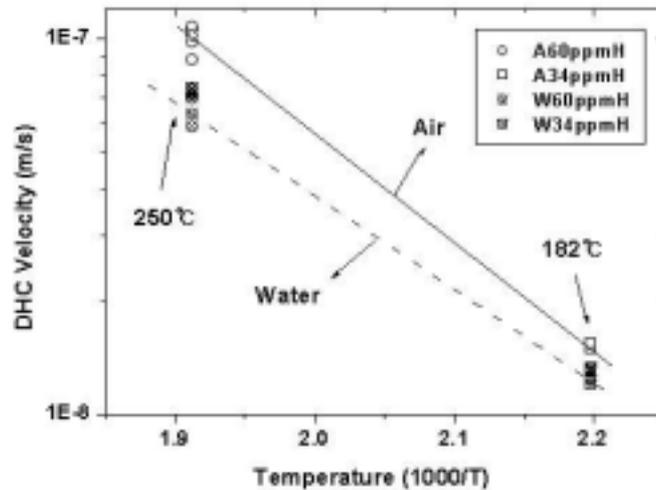
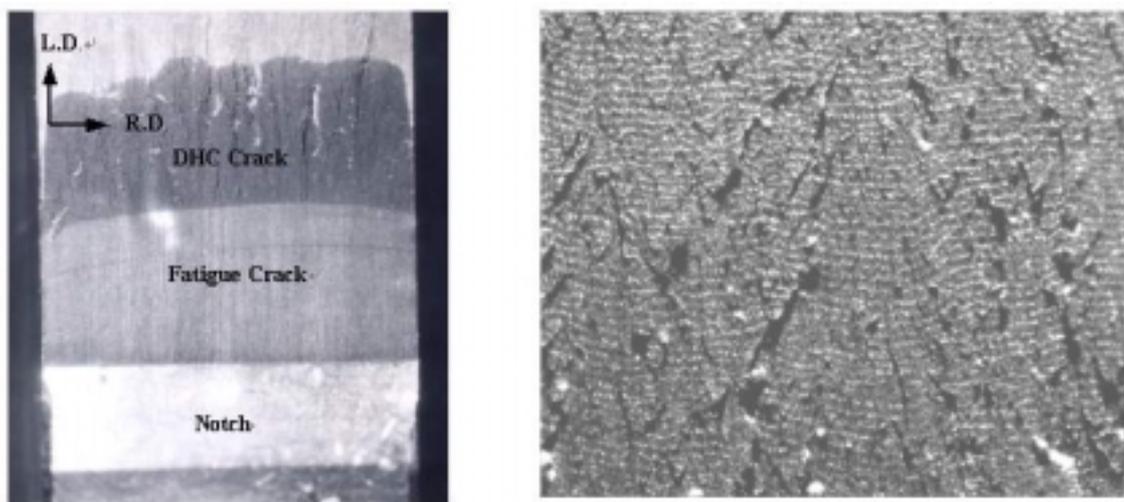


Fig. 4 The comparison of DHCV between the air and the distilled water of 182℃ and 250℃ for CANDU Zr-2.5Nb pressure tube as saturated 34ppm and 60ppm by hydrogen

건당 3 개이상의 시험편을 사용하여 공기중과 고온고압수하에서 DHCV 를 평가하였다. 일부 공기중 DHCV 실험데이터는 김찬중, 김영석⁽¹⁰⁾등의 공기중 DHCV 실험결과와 함께 본 실험 결과를 Table 2 와 같이 정리하였다.

실험환경에 따른 DHCV 비교에 있어서 250℃, 60ppm 의 경우, 공기중에서 DHCV 가 평균 10.1×10^{-8} m/s 이고, 고온고압수에서는 6.88×10^{-8} m/s 로 공기중에서 보다 고온고압수의 경우가 느리게 나타났다. 또한 182℃, 34ppm 의 경우, 공기중에서 DHCV 가 평균 1.53×10^{-8} m/s 이고, 고온고압수에서는 1.28×10^{-8} m/s 로 250℃, 60ppm 경우와 같이 공기중에서 보다 고온고압수환경에서 DHCV 가 느리게 나타났다. 이러한 실험결과를 Fig. 4 와 같이 DHCV - 1000/T 관계로 도시하였다. 온도가 증가함에 따라 고온고압수인 경우의 DHCV 가 공기중의 DHCV 보다 느리게 나타났으며, 공기중인 경우와 고온고압수인 경우의 DHCV 차이도 온도증가에 따라 크게 나타남을 알 수 있다. 이러한 결과는 공기중 조건에서 설계된 CANDU Zr-2.5Nb 압력관의 DHCV 보다 고온고압수조건에서 DHCV 가 느리다는 것을 의미하며, 압력관의 안전측

면에서 평가하였을 때, 공기중 환경에서 실험한 설계자료를 토대로 한 압력관의 잔존수명이 실제 고온고압수상태에서 가동중인 압력관보다 단수명이 되어 실험결과가 안전측면에서 유효한 자료로 평가될 수 있겠다. 그러나 일반적으로 부식환경에서 DHCV가 공기중일 때보다 빠르게 나타나야 하지만 CANDU Zr-2.5Nb 압력관재료가 우수한 내식성을 가지고 있으며, 온도상승에 따른 산화피막을 형성하여 균열선단에서 전기화학적인 반응을 최대한 억제함으로써 불연속적인 균열진전을 저하시킨 것으로 판단된다. 또한 현재 개발된 실험장치에서 모사된 실험환경 즉, 고온고압수 상태가 시험편 전체에 압축력으로 작용하여 시험편의 균열선단에서 형성되는 응력특성이 공기중에서 응력특성보다 낮게 나타나 DHCV 특성이 다르게 나타날 수 있다. Fig. 4에서 보는바와 같이 실험온도가 250℃일 때와 182℃일 때를 비교하여 보면 온도가 낮을수록 동일온도의 공기중인 경우와 고온고압수인 경우의 DHCV 차이가 줄어들고 있음을 확인할 수 있다. 즉, 온도감소에 따른 포화증기압이 낮아짐에 따라 시험편에 영향을 준 압축력이 감소한다는 것을 확인할 수 있다. 그러나 DHCV 특성을 평가하기 위해서 실험되는 초기 K_I 은 약 $15\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 정도로 일반적으로 안전균열성장영역인 II영역임을 감안할 때, 고온고압수 상태에서 압축력이 시험편에 어느정도 영향을 주는 지는 좀 더 연구가 필요하겠다. Fig. 5는 250℃, 60ppm 조건에서 DHCV 실험 후, 피로파단한 시험편의 단면사진이다. 시험단면에서 확인할 수 있는 것과 같이 노치선단에서 피로예균열(pre-crack)을 삽입한 후, DHCV 실험한 결과 전형적인 DHC 파면특징을 보여주고 있다. DHC에서 스트라이에이션(striation)은 수소화물의 파괴와 남아 있는 연성기지 조직의 파괴에 의한 불연속적인 균열진파에 의해 나타나는 DHC의 특징중의 하나이다. 그러나 182℃, 34ppm의 파면에서는 공기중과 고온고압수 경우에서 모두 분명한 스트라이에이션이 나타나지 않았다.



(a) Fracture surface

(b) DHC crack

Fig. 5 Fracture surface of CANDU Zr-2.5Nb pressure tube after DHCV test at 250℃. ($\times 16$)

4. 결 론

CANDU Zr-2.5Nb 압력관 재료는 실제로 고온고압수 환경하에서 사용되고 있어 장기간 사용되는 동안 여러 이유들에 의해 수소 및 중수소의 흡수가 발생하게 되어, 그 특성에 따른 DHC 속도특성을 보인다. 따라서 CANDU Zr-2.5Nb 압력관에 수소를 34ppm, 60ppm 장입한 후, 실험온도에서 동일량의 수소화물이 석출되도록 실험온도를 각각 182°C, 250°C로 설정하여 지금까지 일반적으로 평가하였던 공기중 DHCV 특성과 실제 환경을 모사한 고온고수압하에서 DHCV 특성을 평가하였다.

1) 실험환경에 따른 DHCV 비교에 있어서 온도가 증가함에 따라 고온고압수인 경우의 DHCV가 공기중의 DHCV보다 느리게 나타났으며, 공기중인 경우와 고온고압수인 경우의 DHCV 차이도 온도증가에 따라 크게 나타났다.

2) 압력관의 안전측면에서 평가하였을 때 공기중에서 실험결과보다 고온고압수상태에서의 실험결과가 더 보수적임으로 안전측면에서 유효한 자료로 평가될 수 있겠다.

3) 250°C, 60ppm 수소장입한 DHCV가 182°C, 34ppm 수소장입한 DHCV가 더 빠르게 나타났으며, 250°C, 60ppm에서는 분명한 스트라이에이션을 확인할 수 있었으나, 182°C, 34ppm의 경우에는 확인할 수 없었다.

후 기

본 연구는 과학기술부가 지원하는 원자력중장기사업과제인 한국 원자력연구소(KAERI) 중수로 압력관재료과제로 수행된 연구 결과의 일부이며, 관계자 여러분께 감사를 드립니다.

참고문헌

- (1)Kim, Y. S. et al, 1997, KAERI Report : KAERI /RR-1766/96, KAERI 365
- (2)Ross-Ros, P. A., Dunn, J. T., Mitchell, A. B., Towgood, G. R. and Hunter, T. A., 1976, AECL Report, AECL-8998.
- (3)Coleman, C. G. and Ambler, J. F. R., 1977, "Susceptibility of zirconium alloys to delayed hydrogen cracking, zirconium in the nuclear industry," ASTM STP 633, pp.589 ~ 607.
- (4)Himbeault, D. D. and Davies, P. H., 1999, "Second International Round Robin on Fracture Toughness Testing of Pressure Tube Material Using 17 mm Curved Compact Toughness Specimens," AECL, RC-2069, COG-98-161-I.
- (5)Kim, Y. S., Jung, Y. M., Kwon, S. C., Kim, S. S. and Ahn, S. B., 1999, "Zr-2.5Nb 압력관의 특성시험 절차서," KAERI/TR-1329/99, KAERI-ZR-100-1, pp.1 ~ 18.
- (6)Kim, Y. S., Jung, Y. M., Kwon, S. C., Kim, S. S. and Ahn, S. B., 1999, "Zr-2.5Nb 압력관의 특성시험 절차서," KAERI/TR-1329/99, KAERI-ZR-100-3, pp.1 ~ 17.

(7)American Society for Testing and Materials, 1995, "Guidline for Electric Potential Difference Determination of Crack Size," ASTM E647, pp.695 ~ 700.

(8)British Standard Institute, 1977, "Plain Strain Fracture Toughness(KIC) of Metallic Materials," BS5447.

(9)American Society for Testing and Materials, 1995, "Plane Strain Fracture Toughness of Metallic Materisals," ASTM E399.

(10)김찬중, 김영석, 권상철, 김성수 and 오동준, 2000, "CANDU Zr-2.5Nb 압력관의 수소지연과 피속도(DHCV)의 측정," 한국 원자력학회, 2000 춘계학술발표회논문집.