

## Zircaloy-4와 개량형 피복관(Zirlo) 고온산화 비교연구

### Comparison of Zircaloy-4 and Zirlo by High-Temperature Oxidation

유재룡, 정훈, 박광현

경희대학교

경기도 용인시 기흥읍 서천리

유태근

FNC Technology

서울특별시 관악구 신림동 산56-1

#### 요 약

PWR 원자로의 연료피복관으로 사용되는 개량형 피복관(Zirlo)을 LOCA모사시 요구 온도인 850°C ~ 1150°C인 영역에서 실험을 하였다. 시편은 Tube 형 Zirlo를 사용하였으며 연마를 한 후 화학적 연마를 거친 후에 세척을 하여서 실험을 하였다. 산화실험을 한 후 질량을 측정하여 산화막 형성을 관찰하였다. 그리고 산화막과  $\alpha$ -상,  $\beta$ -상 의 형성확인을 위해 광학현미경(Optical Microscopy)촬영과 경도측정(Hardness)을 하였다. 본실험에 의한 자료로 zircaloy-4 와 Zirlo의 LOCA 사고시 안정성을 비교/검증 하도록 할 것이다.

#### Abstract

An experiment on the oxidation of Zirlo was performed in steam between 850°C and 1150°C. Zirlo cladding of the reactor fuel was used for the specimen. Temperature was the range appropriate for LOCA analyses of PWR. Tube-type Zirlo was manufactured as specimens by cutting, grinding, polishing and chemical polishing (etching). After the oxidation experiments, the mass increase of each specimen was measured, and the oxidation layer was observed by an optical microscope. Oxidation layer, and those of  $\alpha$ -phase,  $\beta$ -phase were also observed at the specimens oxidized at high temperatures. The hardness with respect to depth also was measured. It can be compared and verified safety of Zircaloy and Zirlo in LOCA according to the data of experiment.

## 1. 서론

원자로내 1차 계통의 사고인 LOCA(Loss of Coolant Accident)시 중요한 반응중의 하나는 수증기와 지르칼로이 피복관의 반응이다. 이 때 피복관은 고온의 수증기 분위기에 놓이게 된다. LOCA사고시 피복관은 고온의 수증기와 산화반응을 일으킨다. 이때 피복관의 온도는 급상승하게 되며, 이후 피복관의 온도는 다소 감소하는 경향을 나타낸 후 비상노심냉각장치(ECCS, Emergency Core Cooling System)가 작동하기까지 서서히 증가한다.

마지막으로 재급수(reflooding)가 발생하여 냉각될 때까지 핵연료 피복관은 600~1000℃ 범위의 온도에 노출된다. 만일 LOCA사고시 ECCS 작동이 늦어지거나 고장난 경우에 중대연료손상(SFD; Severe Fuel Damage)을 초래한다.

이러한 LOCA사고시 핵연료 봉에 대한 주요 문제는 다음과 같다. 피복관의 산화는 피복관이 취성을 갖게 하며, 결국 파손되며 이로 인해 핵분열 생성물의 방출과 수소를 생성시킨다. 그리고, 피복관의 변형으로 냉각수 흐름의 단면적이 축소되고 이로 인해 노심에서 냉각수로 열 전달이 감소되어 결국 핵연료 봉의 손상을 초래한다.

여기서 미국 NRC에서 요구하는 LOCA 사고시 갖추어야 할 조건을 확인해 본다면 다음과 같다. 피복관 최대온도는 1204℃ (2200 °F) 이하, 최대 산화막 두께는 피복관 두께의 17% 이하, 피복관 산화에 따른 수소 발생량은 Plenum영역을 제외한 피복관이 모두 산화됐을 때 발생된 수소량의 1% 이하로 규제하고 있다.

고연소도 핵연료를 개발하기 위해서 현재 원자로내의 장기간 가혹한 조건에서 부식을 극복할 수 있는 새로운 피복관의 개발에 국내외에서 많은 투자가 이루어지고 있다. 이러한 신형 피복관은 사용되기 전에 검증 절차를 반드시 밟아야 한다. 이 검증 절차는 기존의 지르칼로이-4 피복관의 비교로 이루어져야 한다.

본연구에서 LOCA사고시 개량형 피복관(Zirlo)의 건전성을 알아보고 Zirlo의 산화막과 미세조직의 특성을 알아 본 후 지르칼로이-4와의 비교검토를 실시하여 그 차이점을 알아보았다.

## 2. 실험장치/ 시편준비

### 2-1. 실험장치

본 실험에서는 850℃에서 1150℃까지 100℃간격으로 2, 5, 10, 20, 50, 80분 간격으로 시간을 늘려가면서 개량형 피복관(Zirlo)을 산화시켰다. 이를 위한 실험장치는 <그림 1>과 같으며 실험장치는 전기저항로, 온도조절기, 증기발생기, 3Kw 전기가열판으로 구성되어 있다. 전기저항로는 시편을 850℃이상의 온도를 올리기 위하여 온도조절기에 연결된 것이며, 최고 1350℃까지 온도를 상승시켜보았다. 전기저항로를 조절하는 온도조절기의 온

도가 정확한 수치를 나타내는 것이 아니었으므로 지속적으로 온도계를 이용하여 온도를 측정하고 유지하도록 하였다. 증기발생기는 용기와 밸브, 압력계로 구성되어 있는데 밸브는 물이 끓기 시작한 이후에 증기를 방출시킬 때 이용을 하였으며 압력계는 과도한 용기의 가열로 인해 압력이 증가하여 용기가 파손되는 것을 방지하기 위해서 장착을 하였다. 증기발생기와 전기저항로 사이에 SUS로 제작된 관이 연결되어 있는데 이 장치는 상온과 접촉하는 부분이다. 이 장치에서 응축(condensing)이 일어나는 것을 방지하기 위하여 열선(heatingband)을 둘러쌌으며 이로 인해 순수한 수증기를 얻을 수 있게 되었다. 온도계는 K-type을 이용하였다.

산화실험을 한 후에는 미세저울(micro balance)를 이용하여 산화실험이후 시편의 무게증가를 측정하였다. 산화실험을 마무리 한뒤 KAERI의 신합금개발팀이 연구를 하고 있는 정보과학동에가서 시편을 절단(cutting), 밑판제작(mounting), 연마(grinding, polishing), 에칭(etching)을 하여 광학현미경(Optical Microscopy)촬영을 하였으며, 산화막주위와 시편 전체의 경도(Hardness)를 측정하였다.



<그림 1> 실험장치(전기저항로, 증기발생기, 가열판)

## 2-2. 시편준비

시편은 개량형피복관(Zirlo) Tube를 이용하였으며 길이가 1.5cm가 되도록 절단하여 시편으로 사용하였다. 시편의 외경은 4.65mm이며 내경은 4.15mm가 되므로 시편의 두께는 0.5mm이다. 시편을 산화시킬 때 전기저항로에 넣어야 하는데 이때 시편을 고리에 걸기 위한 구멍을 만들었다. 구멍은 3.5mm 드릴을 이용하여 구멍을 만든다.

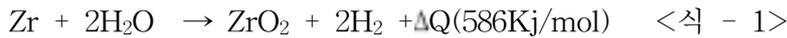
적당한 크기로 만들어진 시편은 사포로 연마(grinding)를 한 후에 시편표면을  $H_2O$ ,  $HNO_3$ ,  $HF(50:45:5)$  혼합용액으로 55초간 에칭 처리하였다. 그 이후에 초음파(ultrasonic)로 세척을 한 후 산화실험을 실시하였다.

### 3. 실험결과

실험은 각각 850℃, 950℃, 1050℃, 1150℃에서 2, 5, 10, 20, 50, 80분 동안의 조건에서 산화 실험을 하였으며 <그림 3>과같이 시간/온도가 증가할수록 무게가 높은 증가율을 보인다는 것을 확인할 수 있다. 특이한 점은 1050℃까지의 온도영역에서는 상승곡선을 그린다는 점이다. 이것은 지르칼로이 산화물의 특성을 나타내는 것인데 <그림 2>에서와 같이 1050℃이하의 영역에서는 1차법칙(monoclinic)을 나타내고 1050℃에서 1580℃사이의 영역에서는 2차법칙(tetragonal)을 나타낸다는 것을 알 수가 있다. Zirlo 산화물의 미세조직은 <그림 4>에서와 같이 시간/온도가 증가할수록 α-상이 커지는 것을 확인할 수가 있다.

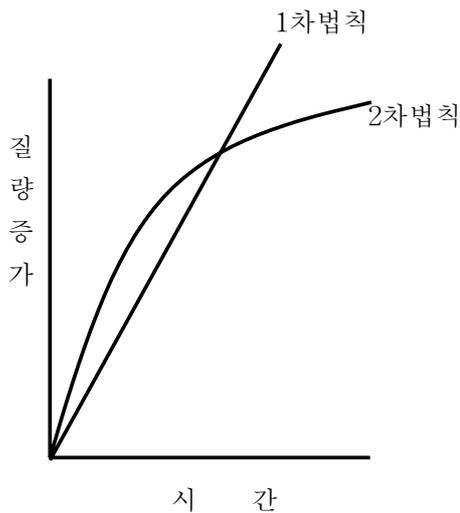
경도측정결과 역시 시간/온도가 증가할수록 경도 값이 커진다는 것을 확인할 수가 있는데 <그림 6>에서와 같이 산화막 부근에서의 경도 값이 가장 높은 수치를 나타낸다는 것이다. 이것은 지르칼로이 금속의 계면에 형성된 ZrO<sub>2</sub>의 영향 때문이며 α-상 형성에도 영향을 미치게 된다.

지르칼로이의 산소와 반응은 다음 <식 -1>과 같다.

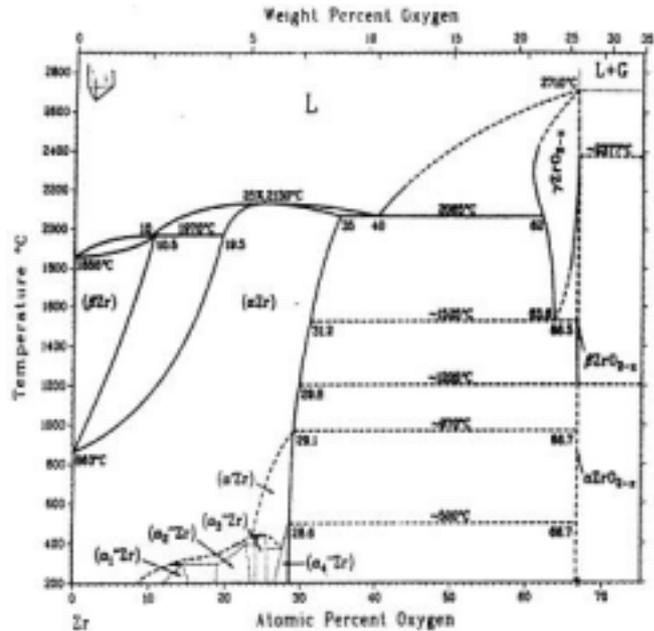


지르칼로이 표면에서는 산화반응이 일어날 때 산소이온(O<sup>-</sup>)가 금속 내로 침입을 하여 ZrO<sub>2</sub>를 생성하고 2H<sub>2</sub> 역시 생성하게 된다. 그리고 이때 발생하는 열로 인해 지르칼로이의 산화는 더욱 가속화 된다.

시간/온도가 증가할수록 무게증가율이 커지는 이유가 이때문인 것이다.



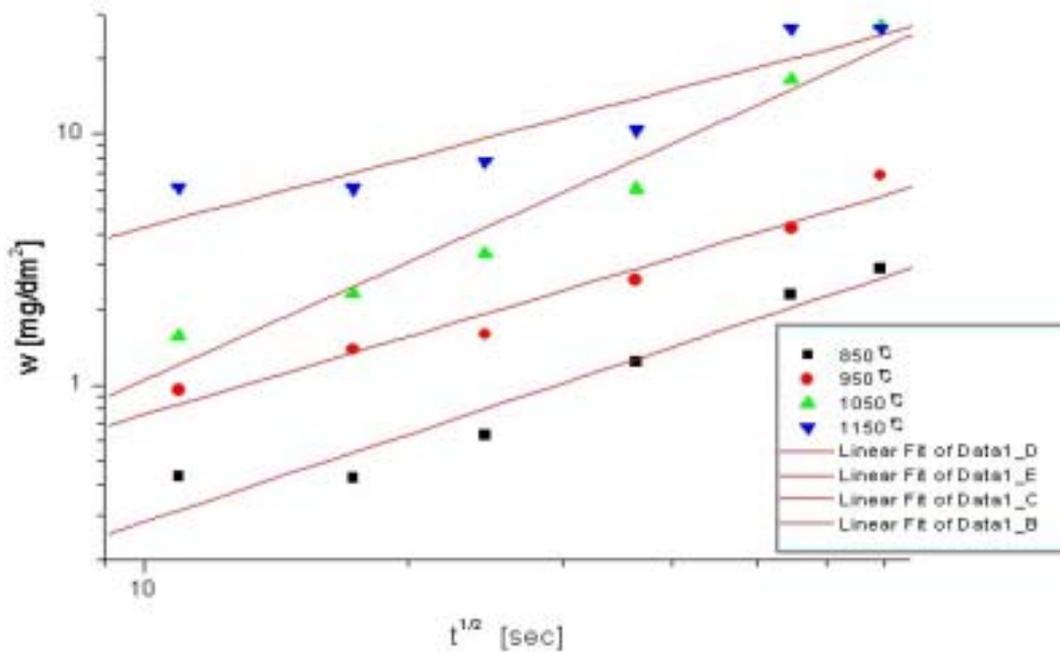
<그림 2> 산화막 성장곡선



<그림 3> Zr-O 상태도

<그림 3>은 Zr-O의 상태도를 나타낸 것이다. 상온에서 대략 1050℃ 근방까지 단사정(monoclinic)으로, 그리고 대략 1580℃까지 정방정(tetragonal), 그 이상 융점 까지 입방정(cubic)으로 존재한다.

### 3-1. Zirlo의 산화막 형성



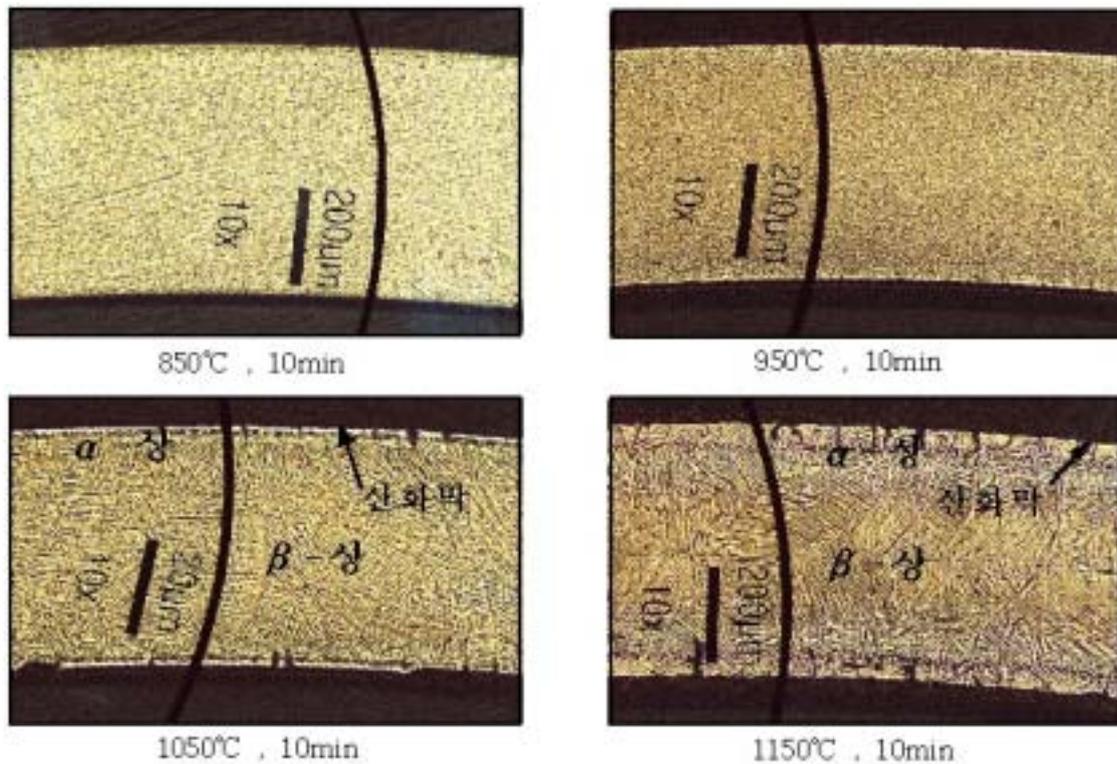
<그림 4> 시간당 무게증가 그래프

<표 1> 시간당 무게증가 데이터

온도 시간( $t^{1/2}$ )[sec]	850℃ 산화량 [mg/dm <sup>2</sup> ]	950℃ 산화량 [mg/dm <sup>2</sup> ]	1050℃ 산화량 [mg/dm <sup>2</sup> ]	1150℃ 산화량 [mg/dm <sup>2</sup> ]
$\sqrt{100}$	0.43182	0.95032	1.5599	6.10757
$\sqrt{200}$	0.42384	1.37968	2.31157	6.08896
$\sqrt{600}$	0.62720	1.58438	3.32436	7.75168
$\sqrt{1200}$	1.23919	2.61282	6.02844	10.32837
$\sqrt{2000}$	2.28189	4.19538	16.40638	26.29893
$\sqrt{4800}$	2.88590	6.80541	26.84707	

Zirlo가 고온에서 산화될 때 고온에서의 이온 확산속도가 빠르기 때문에 산화과정이 훨씬 빨리 진행되는데 이로 인해 산화막의 형성이 가속화되고 <그림 4>에서와 같이 시간/온도가 증가할수록 무게증가율이 커진다는 것을 알 수가 있다. 이것은 지르칼로이 피복관의 산화속도론적(kinetics) 차이를 나타내는 그림이다. 따라서 산화막의 생성속도는 온도에 의해 결정된다고 볼 수 있다.

### 3-2. 미세조직 O. M 촬영



<그림 5> 각 온도별 미세조직 O. M 촬영

온도가 증가할수록 Zirlo의 산화물의 미세조직은 α-상의 크기가 증가하는 것을 볼 수가 있다. 여기서 850°C 에서 1150°C까지의 산화막두께의 차이가 현저하게 늘어난다는 것을 알 수가 있다. 또한 β-상의 크기도 증가를 하게 되는데 이것은 지르코늄의 상(phase)이 850°C 이상에서 α-상(HCP)만으로 존재하는 것이 아니라 α-상과 β-상(BCC)이 공존하기 때문이다. 일반적으로 고온 수증기하에서 지르칼로이 산화는 <식 -2>와 같이 2차법칙을 따른다.

$$W^2 = K_p t \quad \langle \text{식-2} \rangle$$

여기서  $K_p$ 는 온도에 따라 <식-3> 과 같이 나타낼수 있다.

$$K_p = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad \langle \text{식-3} \rangle$$

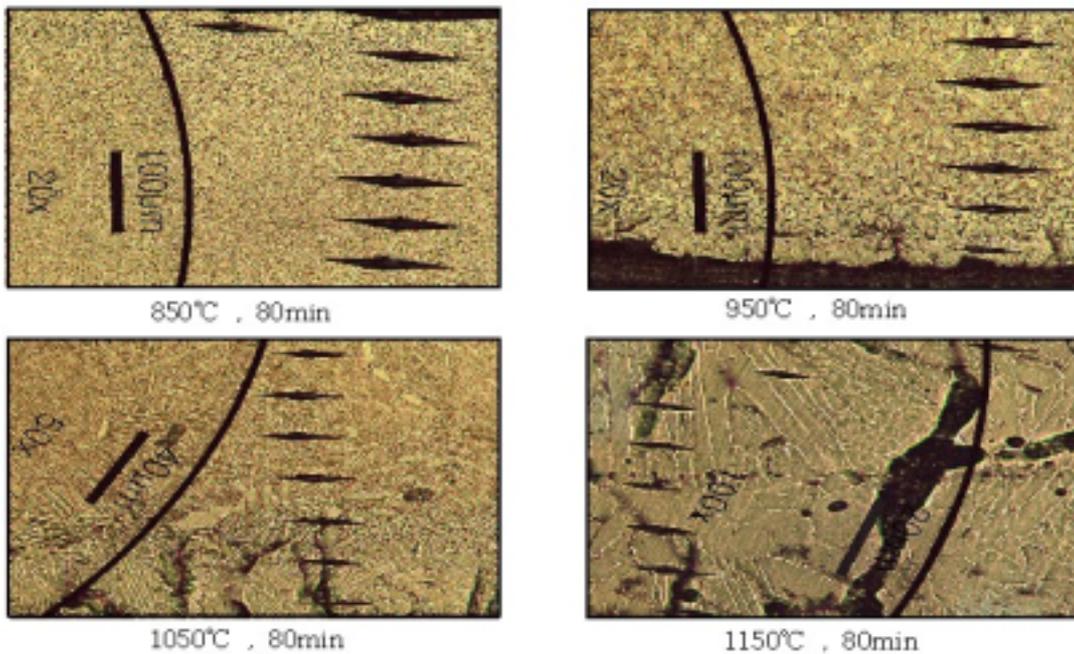
1000℃ 이상에서 아레니우스(Arrhenius)형태의 온도함수로서, 2차법칙상수(Parabolic state constant,  $K_p$ )의 주요인자중에서 B-J(Baker-Just) 와 Lemmon 의 상수를 참고하였다.

<표 - 2> 지르칼로이의 수증기하 산화에서 2차법칙 상수의 주요인자(A.E)

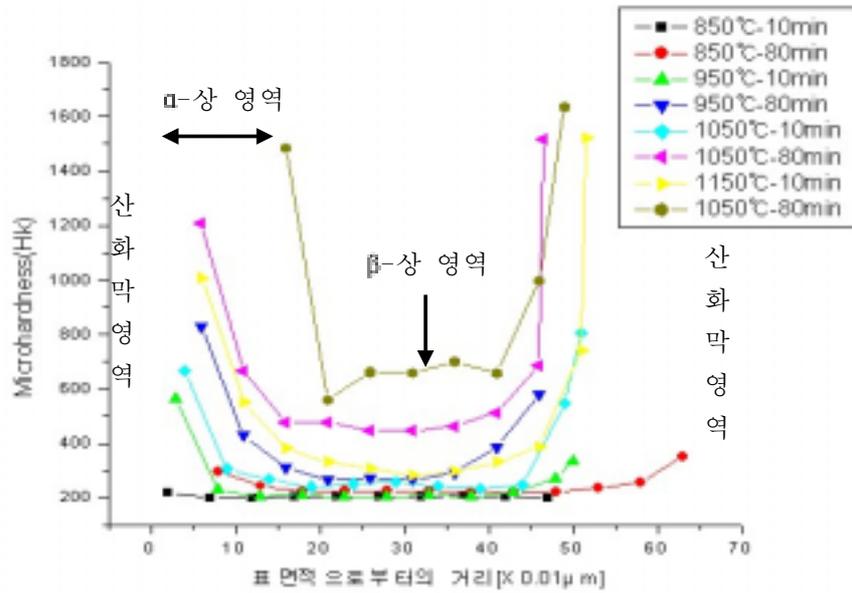
Temperature Range(℃)	$K_0$ [ $\text{mg}^2/\text{dm}^4 \cdot \text{s}$ ]	Q [cal/mole]	Reference
1000 - 1700	$3.94 \times 10$	$3.32 \times 10^4$	Lemmon [2]
1000 - 1850	$3.33 \times 10^3$	$4.55 \times 10^4$	Baker - Just [3]
890 - 1577	$3.58 \times 10$	$3.35 \times 10^4$	Janni [5]

본 실험중 950℃ 까지의 실험은 Janni [5] 의 상수를 참고 하였으며, 1050℃ 이상의 실험에서는 Lemmon [2] 의 상수를 참고하였다. <식 - 3>에서 본실험의 결과값을 계산한 결과 약간의 차이를 보이지만 대체적으로 유사한 수치를 나타내었다.

### 3-3.경도측정



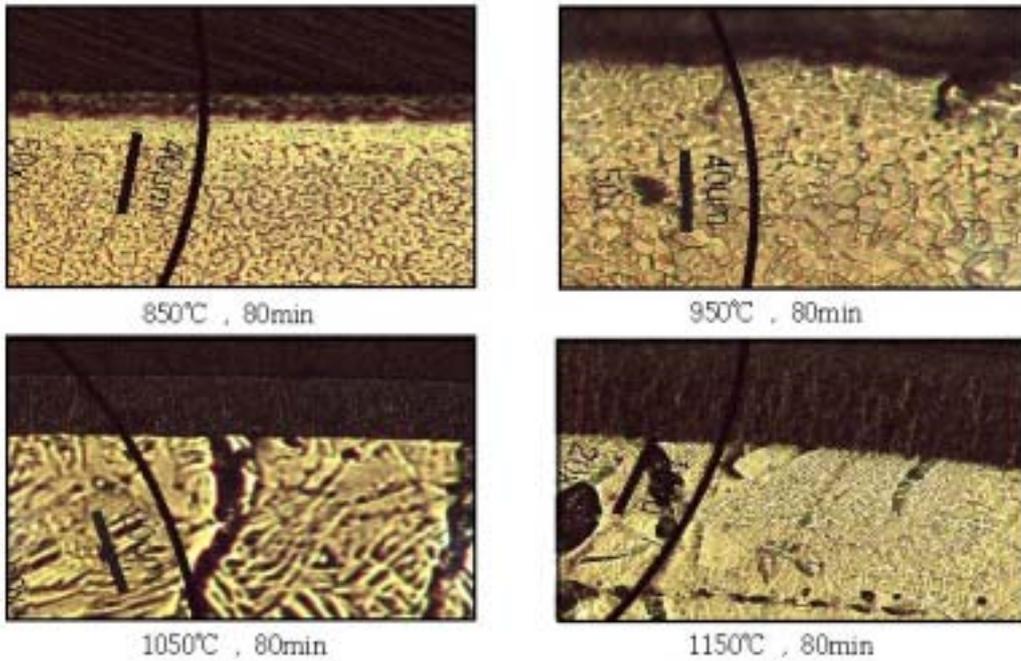
<그림 6> 경도측정 그래프



<그림 7> 각 온도/시간별 경도측정 그래프

Zirlo 산화물의 경도는 <그림 7>에서 나타난 것과 같이 산화막 부근에서 가장 높은 것을 확인할 수 있으며 온도/시간이 증가할수록 경도가 증가하게 된다는 것도 확인할 수가 있다. 이것은 온도/시간이 증가할수록 금속내 산소함량이 증가하기 때문이라고 사료된다.

### 3-4. 산화막 형성 및 미세조직



<그림 8> 각 온도별 산화막 형성



고온으로 갈수록 산화막의 두께는 두꺼워지며 형태는 원주형으로 발달을 하게 된다. <그림 3>에서 나타난바와 같이 1050 °C에서 생성되는 산화막은 단사정 산화막에서 정방정 산화막으로 상변태 되기 때문에 산화막이 원주형으로 발달을 하게 되는것이라고 사료 된다.

#### 4. 결론

기존의 실험데이터를 참고하여 지르칼로이-4의 특성을 살펴본다면, 지르칼로이-4는 얇은 산화막 시편의 경우에 에칭시편과 유사한 산화거동이 나타났으나 두꺼운 산화막 시편의 경우 처음에는 보호성을 유지하다가 10분 이후부터 기존 산화막의 보호성이 사라지는 것으로 확인되었다. 한편 Zirlo의 경우 <그림 8>에서와 같이 두꺼운 산화막 시편뿐만 아니라 얇은 산화막 시편에서도 고온수증기하에서 20분간 산화시 기존 산화막의 보호 성을 유지하는 것으로 나타났다. 결국 기존산화막 시편은 고온에서 산화시 산화막이 없는 시편에 비해 지르칼로이뿐만 아니라 Zirlo에서도 보호성을 가지고 있는 것으로 나타났다. 만약 LOCA 와 같은 사고시 ECCS가 늦어도 10분 안에 작동된다고 했을 때 본 연구 결과로 미루어보면 지르칼로이-4보다 Zirlo가 사고시 안정성이 우수한 것으로 사료된다.

기존의 실험식을 측정된 결과 지르칼로이-4는 3차 법칙(cubic)을, Zirlo는 <그림 4>에서와 같이 2차법칙(tetragonal)을 따르는 것으로 나타났으며 1050°C 이상의 고온에서는<그림 5>, <그림 6>, <그림 8> 에서와 같이 세 가지 금속층 구조를 관측할 수 있었으며 거의 유사한 거동을 가진다. 기존의 실험데이터와 비교하면 1150°C에서 지르칼로이-4보다 Zirlo 의  $\alpha$ 상층이 더 넓게 분포하였다.

본 실험에서는 고온수증기하에서 Zirlo의 산화거동만을 관찰하였고 지르칼로이-4와 비교를 하였으나 고온/고압의 조건 하에서 실험을 하여서 고수증기압에서 지르칼로이 금속의 가속효과에 대한 메커니즘을 뒷받침할 수 있는 가정을 세우려 하였으나 고압의 조건을 제외하였기 때문에 명확한 결론을 지을 수는 없었으며 향후 연구가 더 수행되어야 할 것이다.

## 5. 감사의 글

본 실험은 과학기술부 지원 Kistep 주관하에서 개최된 대학생 인력양성 프로그램에 의한 연구임을 밝힙니다. 그리고 경도측정, 광학현미경 촬영 장비를 사용하게 해 주신 한국 원자력 연구소 정보과학동 신소재 개발팀의 정용환 박사님께 감사드립니다.

## 6. 참고문헌

[1] S.Leistikow and G.Schanz, "Oxidation kinetic and Related Phenomena of Zircaloy-4 Fuel Cladding Exposed to High Temperature Steam and Hydrogen-steam mixture under PWR Accident Conditions," Nuclear Engineering and Design, 103(1987) 65

[2] A. W. Lemmon, BMI-1154, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio (1957)

[3] L. Baker and L. C. Just, "Study of Metal-Water Reactions at High Temperature III, Experimental and Theoretical Studies of Zirconium-Water Reaction," ANL 6548 (1962)

[4] J. Böhmert, M. Dietrich, and J.Linèk, "Comparison studies on high-temperature corrosion of ZrNb1 and Zircaloy-4", Nuclear Engineering and Design, North-Holland, 147 (1993) 53

[5] P. W. Janni, APLD-5454, General Electric Co., San Jose, Calif (1968)