

2001 춘계 학술발표회 논문집
한국원자력학회

지르칼로이-4 와 Zirlo의 고온산화반응 비교

Comparative Studies on High-Temperature Oxidation of Zircaloy-4 and Zirlo

유태근, 박광현

경희대학교

경기도 용인시 기흥읍 서천리

요 약

지르칼로이-4와 장주기 고연소도용으로 개발된 신피복관 Zirlo에 대해 LOCA 사고시 피복관이 노출되는 온도영역에서 대기압 산화실험을 수행하였고, 산화속도 모델이 제시되었다. 이 모델은 산화시간, 온도와 같은 몇몇 실험변수로 표현되며, 화학적 배경을 갖는 산화식으로 제시된다. 이들 모델링의 결과는 기존의 산화식과 비교되었다. 대기압 수증기하에서 지르칼로이-4는 3차 법칙을, Zirlo는 2차 법칙을 따르는 것으로 나타났다. 두 합금의 산화거동차이를 분석하기 위해 산화된 시편을 광학현미경으로 비교하였다. 또한 피복관 표면에 이미 존재하는 산화막은 지르칼로이-4와 Zirlo 모두 일정시간 동안 보호성을 유지하는 것으로 나타났다. 본 연구에선 지르칼로이-4와 Zirlo의 산화거동차이를 분석하는데 목적을 두었다.

Abstract

The oxidation experiments of Zircaloy-4 and Zirlo were carried out in the temperature range from 700 ~ 1200 °C. Oxidation equation model for each alloy was also proposed. Both modeling results were compared with other experimental data available. Oxidation kinetics of Zircaloy-4 cladding in high temperature below 1000°C are known to follow cubic rate law. In the case of Zirlo, oxidation kinetics follow parabolic rate law. To analyze the oxidation behavior of two Zr-base alloys, the oxidized specimens were measured by optical microscope. The effects of pre-existing oxide was slight reduction in oxidation speed.

1. 서론

원자력 발전소가 장주기 고연소도화 됨에 따라 핵연료 피복관의 건전성은 관심사가 되고 있다. 미국에선 우리보다 앞서 이미 신피복관을 개발하여 상용로에 쓰이고 있다. PWR의 대표적 피복관인 지르칼로이-4에 대한 사고해석 자료는 다양하다. 미국 NRC(Nuclear Regulatory Commission)에선 사고해석시 Baker-Just식으로 평가할 것을 권고하고 있다[2]. 물론 최근에 Baker-just식의 보수성에 대한 논란은 분분하지만, 지르칼로이-4에 비해 Zirlo와 같이 개발된 신피복관에 대해선 어떠한 자료도 공개되지 않았다. 장주기 고연소도용 신피복관을 개발하는 국내에선 외국에서 개발된 신피복관에 대한 자료확보는 필수적이라 할 수 있다. 본 연구에선 LOCA와 같은 사고에서 피복관이 노출되는 온도영역(700~1200℃)에서 지르칼로이-4에 대해선 검증절차로 대기압 산화실험을 수행하였으며, Zirlo는 같은 방법으로 대기압 산화실험 수행후 비교하였다. 또한 운전중 피복관 표면에 형성된 산화막이 사고시 피복관 산화에 미치는 효과도 고려하여 실험을 수행하였다[1]. 본 연구에서 측정된 자료와 분석결과는 신피복관 개발에 기여할 것으로 사료된다.

2. 실험방법

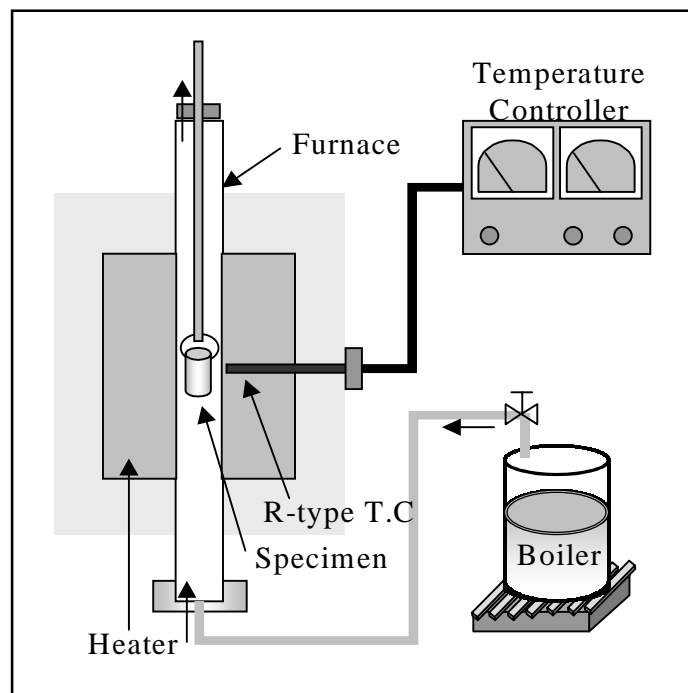


그림 1 대기압 고온 산화 장치

LOCA 사고는 600~1600℃의 온도범위의 산화가 발생한다. 본 연구에선 700~1200℃의 온도에 걸쳐 대기압 수증기 산화 실험을 수행하였다. 그림-1은 본 실험에서 사용된 실험장치로서 전기

로 내부에 위치한 알루미늄관은 대기와 개방되어 있어 실험중 대기압을 유지할수 있다. 실험은 다음과 같은 방법으로 이루어진다. 먼저 보일러에 물을 채운후 아래의 작은 히터를 가동시킨다. 동시에 주 전기로는 온도조절장치를 이용하여 설정온도를 정한후 가동시킨다. 약 2시간후 설정온도에서 안정되면 수증기 공급 장치의 밸브를 개방하여 알루미늄 내부로 수증기를 흘려준다. 이때 수증기 공급장치에서 알루미늄관 까지는 대기로 노출되어 있어 응축현상이 일어나기 쉬우므로 전열밴드로 온도를 유지시켜주었다. 약 10정도 지나면 알루미늄 내부의 수증기는 안정된다. 수증기는 유량은 5 ml/min으로 흘려주었다. 시편을 삽입후 실험시간동안 실험을 수행하였다.

본 연구에서 사용된 시편은 지르칼로이-4와 Zirlo이다. 표-1에는 두시편의 화학적 구성성분과 불순물 허용도를 나타내고 있다. 지르칼로이-4가 지르코늄외에 대표성분이 Sn이라면, Zirlo는 Nb이다.

표 1 지르칼로이-4와 Zirlo의 화학적 구성성분과 불순물 허용도

	Chemical Component(wt%)				ppm		
	Sn	Fe	Cr	Nb	H	N	C
Zircaloy 4	1.5	0.20	0.10		25	80	270
Zirlo	1.05~1.08	0.09~0.10		0.98~1.03	10	25	75~101

Donald Olander는 수증기하에서 지르칼로이-4가 산화실험시 설정온도가 안정되었지만 처음 시편을 장착할 경우 초기 수분간 시편 표면의 온도를 측정한 결과 설정온도를 넘어섰다가 안정되는 것을 볼 수있었다[5]. 본 연구에선 열전대와 시편이 접촉하도록 하여 실험온도에서 삽입하여 온도 분포를 측정하였다. 그림-2에서 잘 나타나듯이 Olander와 같은 결과는 나타나지 않았다. 1100℃에 설정하였는데 안정되기까지 약 50초가 소요되는 것으로 나타났다.

본 연구에서 크게 두가지 조건으로 실험을 하였다. 먼저 두합금을 각각 표면처리(echant)과정을 수행한 시편을 대기압하에서 실험온도 영역에서 온도, 시간에 따라 산화하여 산화기구를 측정하였으며, 운전중 형성되는 기존산화막 효과를 고려하기 위해 표면처리과정을 거친시편과 500℃에 산화시켜 일정두께의 산화막을 형성시킨 산화막시편을 제작하여 대기압하에서 같은 방법으로 수행하여 기존산화막의 효과를 알아 보았다. 형성된 산화막 두께는 얇은 것은 1 μm이며, 두꺼운 것은 20~50μm 으로 제작하였다.

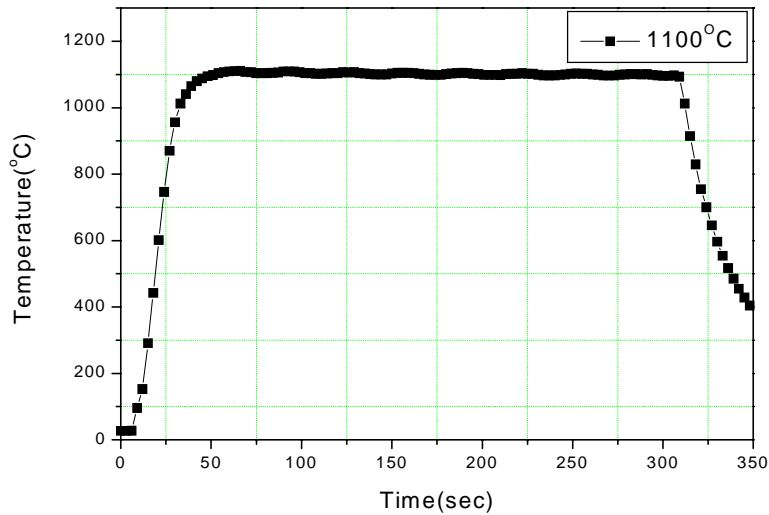


그림 2 산화시간에 따른 전기로내 온도분포도(설정온도 1100°C)

3. 실험결과 및 논의

가) 대기압 고온수증기중 산화

일반적으로 지르칼로이-4가 수증기중 고온산화시 열역학적으로 단사정이 안정한 1000°C 이하에선 천이점이 나타나며, 3차법칙을 따르다가 천이후 1차법칙을 따른다[1]. 정방정산화막이 안정한 1000°C 이상에선 2차법칙을 따르는 것으로 알려져 있다. 그림-3은 Zirlo의 대기압 고온산화후 무게 증가를 시간과 온도에 따라 나타낸 결과이다. 천이점이 발생한 시간은 온도에 따라 다소 다르긴 하지만 지르칼로이-4와 마찬가지로 대략 40~50분 사에서 발생하는 것으로 나타났다. 전체적으로 Leiskow의 결과에 비해 초기 10분간은 다소 낮은 산화속도를 나타내었다. 뿐만아니라 1000°C 이상에서 더욱 낮은 산화율을 보여주고 있다.

Bohmert와 Dietrich는 ZrNb1와 지르칼로이-4를 고온 수증기에 비교 연구를 수행하였다[4]. 그들의 결과에 따르면 1000°C 이상의 고온에선 지르칼로이-4와 거의 유사한 거동을 가지며, 900°C 이하에서는 ZrNb1 합금이 다소 낮은 산화율을 갖는 것으로 나타났다. 또한 ZrNb1은 900°C 이하에서 지르칼로이-4에 비해 천이점이 나타나지 않는 것으로 나타났다. 실제로 ZrNb1 합금이 산화막내 더 많은 결함을 갖고 있지만 산화시 지르칼로이-4에 비해 초기에 샌드위치구조의 산화막을 형성하여 국부적으로 수증기가 상태에서 산화가 된다고 하였다. 결국 수증기의 연속적인 교환이 이루어지지 않아서 낮은 산화율 뿐 아니라 천이가 나타나지 않는다고 설명하였다. Zirlo가 다소 낮은 산화거동을 갖는 것은 유사하나 본 연구에선 천이현상이 나타났다. ZrNb1이 Zirlo처럼 Nb이 첨가된 것은 유사하지만 열처리변수나 합금조성이 명확히 다르기 때문인 것으로 사료된다.

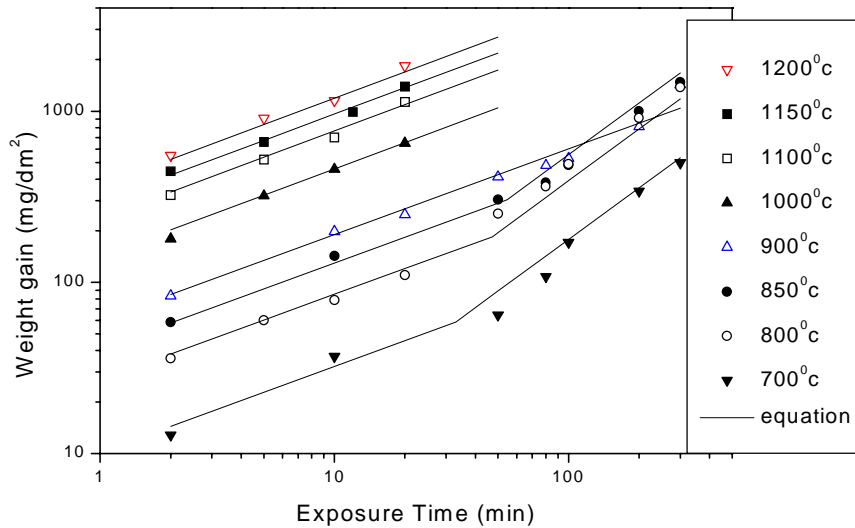


그림 3 Zirlo의 시간과 온도에 따른 무게증가와 산화식

Zirlo의 산화결과를 바탕으로 시간과 온도에 따른 무게증가를 700~900°C와 정방정상 산화막이 안정한 1000°C 이상으로 구분하여 다음과 같은 실험식을 구하였다.

- 700~900°C Zirlo 대기압 에서 고온 수증기중 산화시 천이점 이전 무게증가

$$W(\text{mg}/\text{dm}^2) = 4.348 \times 10^4 \times e^{\frac{-10122}{T}} \times t^{0.5}$$

천이점

$$W_T(\text{mg}/\text{dm}^2) = 1.286 \times 10^7 \times e^{\frac{-11964}{T}}$$

천이점 이후(850°C 미만)

$$W(\text{mg}/\text{dm}^2) = W_T + K_L(t - t_T)$$

$$K_L = 1.51 \times 10^2 \times e^{\frac{-8303}{T}}$$

$$t_T = 8.755 \times 10^4 \times e^{\frac{-3684}{T}}$$

- 1000°C 이상

$$W(\text{mg}/\text{dm}^2) = 1.934 \times 10^4 \times e^{\frac{-8912}{T}} \times t^{0.51}$$

여기서, 무게증가, W , W_T 의 단위는 mg/dm^2 ; 시간, t , t_T 는 초; 온도, T 는 절대온도이다.

그림-3에서도 잘 나타났듯이 실험식은 실험결과를 잘 설명해주고 있다. 이러한 실험식은 지르칼로이-4와 마찬가지로 사고해석시 중요한 자료가 된다.

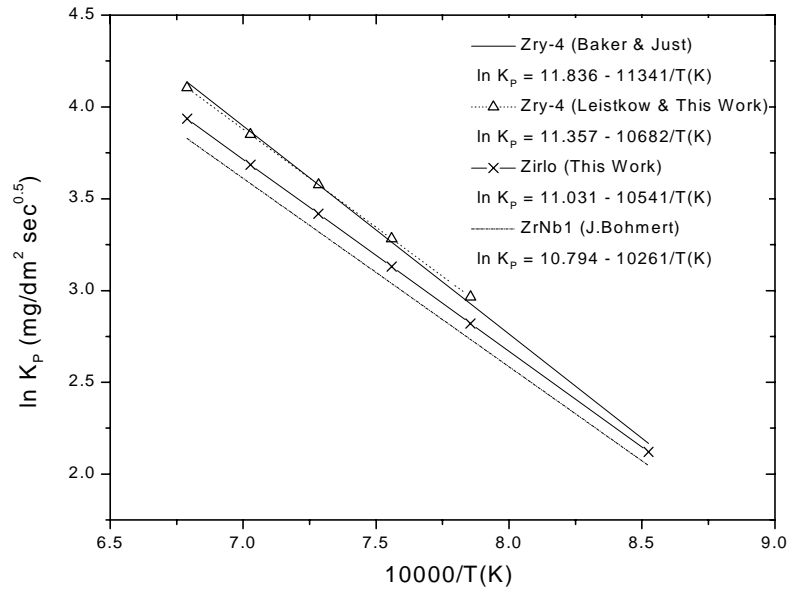


그림 4 본실험결과와 국외 기존연구결과 비교

그림-4에서는 본 연구에서 얻은 실험식과 국외 기존연구결과를 온도와 산화가속상수로 비교하였다. 지르칼로이-4에 대해선 잘알려진 Baker-Just 식과 Leistkow의 실험식은 모든 온도 영역에서 거의 동일한 것으로 나타났다. 반면 Bohmert가 실험한 ZrNb1의 산화가속상수 성장률에 비해 본연구에서 사용한 Zirlo가 다소 높은 성장률을 나타냈으며, 1000℃이상 고온에선 지르칼로이-4에 비해선 부식성이 우수한 것으로 드러났으며, 700℃에선 거의 유사할 것으로 예측된다..

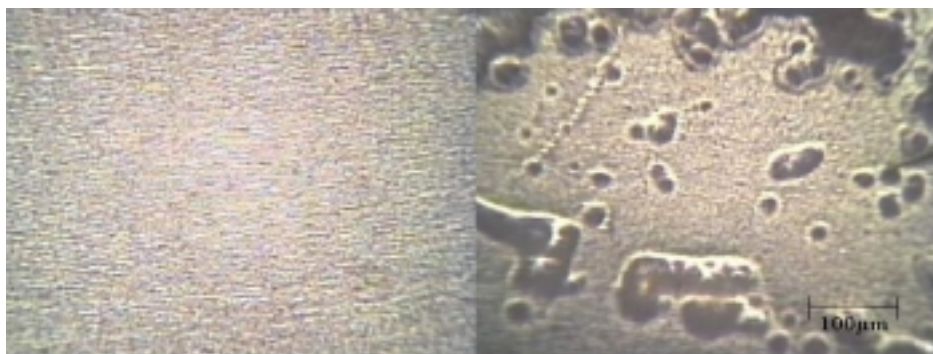


그림 5 1100℃ 5분간 산화시킨 지르칼로이-4와 Zirlo

Böhmert의 연구에 따르면 산화막이 균질하고 단일 산화층으로 형성되어 기계적강도가 우수한 산화막을 가진 지르칼로이에 비해 ZrNb1 합금은 비균질하며 다층 산화막을 형성하여 얇게 벗겨지는 현상을 관찰하였다[4]. 그림-5는 1100℃에서 5분간 산화시킨 지르칼로이-4와 Zirlo의 표면을 비교한 사진이다. 지르칼로이-4에 비해 Zirlo는 얇은 산화막이 비균질하게 산화막 위에 형성된 것을 관측할 수 있었다. 이러한 차이는 900℃ 이상에서 관측할 수 있었다.

일반적으로 지르칼로이-4의 경우 PB Ratio(Pilling-Bedworth 비)가 1.57로 균질한 산화막이 형성되어 산화시 보호성을 형성하고, PB Ratio가 2를 초과하면 산화시 비균질한 산화막 형성과 더불어 보호성 유지하지 못한다고 알려져 있다. 그러나 Zirlo의 경우 지르코늄외에 Nb을 함유하고 있는데, Nb의 경우 PB Ratio가 무려 2.57에 다다른다. 그림-5의 Zirlo와 지르칼로이-4 표면을 EDX로 분석한 결과 Zirlo가 Nb을 많이 함유하고 있다는 것외는 P, O, Sn 함량에 별다른 차이는 없었다. 그런데 PB Ratio가 높은 Nb을 함유한 Zirlo가 고온에서 더 낮은 산화율을 갖는 것은 PB Ratio에 따른 산화막의 보호성 유지 논리와는 모순되는 것 같다.

일반적으로 850℃ 이상 고온에선 열역학적으로 세가지층구조가 형성된다고 하였다[1,4]. oxide, α -layer, prior- β phase으로 나뉜다. 그림-6은 Zirlo를 1200℃에서 시간에 따른 산화막과 α -layer의 성장률을 보여준다. 시간에 따라 성장하는 것을 볼 수가 있다. 그림-7은 온도와 시간에 따른 α -layer와 산화막 성장률을 비교하였다. 시간이 지남에 따라 산화막 보다 α -layer가 더 넓게 분포하는 것을 알수 있으며, 온도가 올라갈수록 더 확실히 나타났다. 이러한 것은 지르칼로이-4에 비해 Zirlo가 고온에서 낮은 산화율을 갖는 것과 결부지어 볼 수 있다.

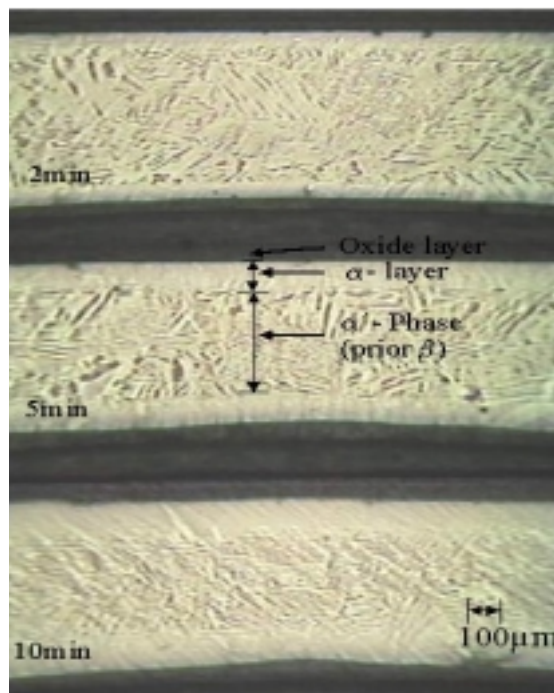


그림 6 1200℃에서 시간에 따라 산화시킨 Zirlo의 단면사진

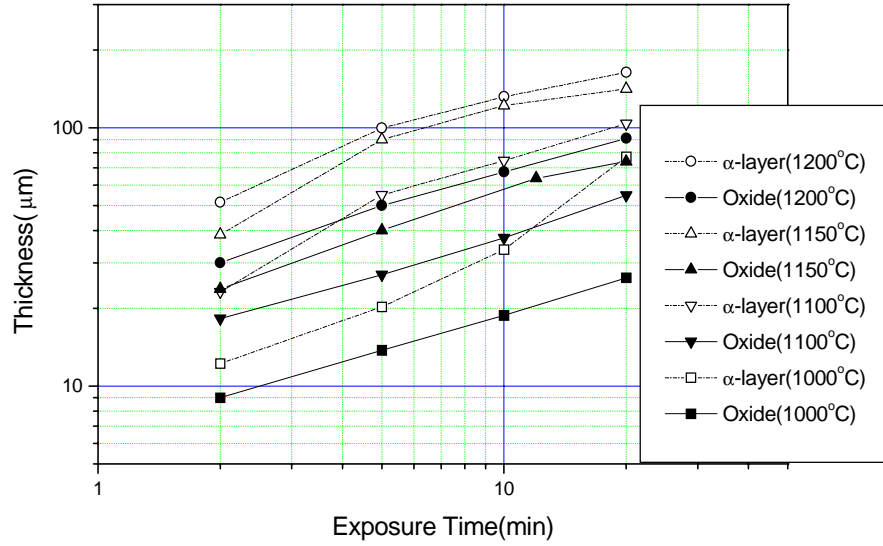


그림 7 시간과 온도에 따라 Zirlo의 산화막과 α -layer의 성장률 비교

Böhmert는 1000°C 이상에서 지르칼로이-4에 비해 ZrNb1 합금의 α 상층이 더 넓게 나타났는데 [4], 본 연구에서 Zirlo가 지르칼로이-4보다 1100°C에서 α 상층이 더 넓게 분포하는 것으로 나타났다(그림-8 참조).

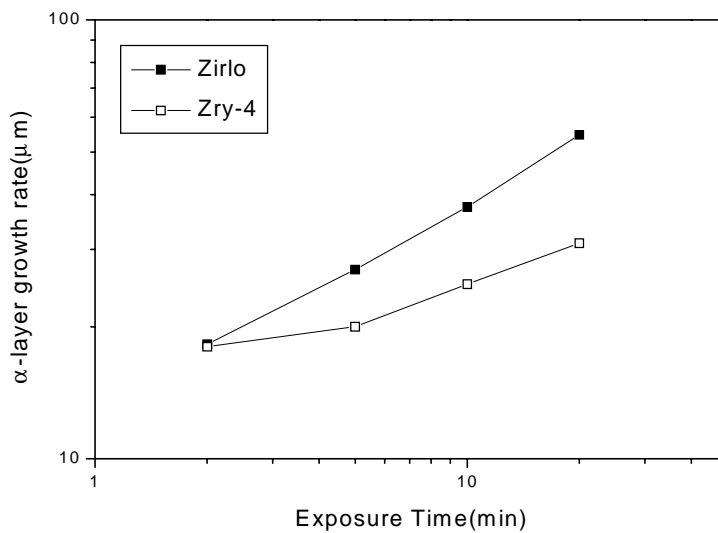


그림 8 지르칼로이-4와 Zirlo의 1100°C에서의 α -layer 성장률 비교

α -layer의 분포는 산화에 중요한 영향을 미치는 것으로 사료되며, 본 실험의 결과에선 무게증가를 오히려 떨어 지게 하는 것으로 사료된다. 이에 대해 산화막의 미세강도 측정이 수행되어야 할 것으로 사료된다. 미세강도는 산소함량과도 연관이 있다. 금속내 미세강도를 측정하면 지르칼로이-4와 Zirlo의 산화거동 차이에 또다른 해석이 논의 될 것으로 사료된다.

나) 대기압 고온수증기중 산화

실제 과도, 사고시 피복관의 산화량을 분석하기 위해서는, 운전중에 피복관 표면에 생성된 산화막의 효과도 고려해야 한다. 피복관 고온산화에 있어 이 산화막이 미치는 영향은 존재하는 것으로 알려져 있다[1].

Kass는 360°C와 400°C에서 천이점 이전과 이후 만큼 먼저 산화를 시킨 다음 다시 360°C, 400°C에서 산화시켰다[3]. 고온에서 먼저 산화된 시편을 저온에서 산화시킨 경우 천이점 이전의 시편은 이전의 산화가 낮은 온도에서 이루어진 것처럼 거동하였으며, 천이점 이후의 시편은 이전에 산화막이 없었던 것처럼 거동하였다. 저온에서 먼저 산화된 시편의 경우 천이점 이후의 시편은 이전 산화막이 없는 것처럼 거동하든지, 아니면 이전 산화가 더 낮은 온도에서 이루어진 것처럼 거동하였다. 이에 대해 이미 산화막이 존재하는 시편의 차후 산화거동은 산화막내 균열의 존재유무, 균열의 크기, 산화막내 균열의 치유능력에 달려있다고 하였다.

Lesitkow는 이미 존재하는 산화막이 수증기중 산화에 미치는 영향을 살펴보기 위해 400~800°C에서 산화된 수~50 μ m 두께의 산화막을 가지는 시편을 고온 수증기중에서 짧은 시간동안 산화시켰다[1]. 기존 산화막에서는 작은 균열이 과측되었지만 1000°C와 1100°C 실험에서 기존 산화막은 보호성을 가지고 있는 것으로 거동하였으며 천이현상도 나타나지 않았다. 1200°C에서는 산화막이 없는 시편과 같은 거동을 나타내었다. 이에 대해 천이는 제한된 영역에서만 발생하고 이미 존재하는 산화막의 형태에 의해서는 발생하지 않으며, 1100°C 이상에서는 정방정 산화막이 단사정 산화막으로 상변태 되기 때문에 이미 존재하는 산화막은 보호성을 상실한다고 설명하였다.

본 연구에선 지르칼로이-4와 Zirlo에 대하여 기존산화막 존재시 수증기중 산화에 미치는 영향을 알아보기 위해 먼저 천이점 이전의 경우에는 500°C 수증기중에 산화를 시켰고, 천이점 이후의 두꺼운 산화막은 공기중에서 형성시켰다. 지르칼로이-4, Zirlo 각각 단사정상 산화막이 안정한 900°C와 정방정상 산화막이 안정한 1100°C에서 수증기하에서 산화시켰다. 산화 후 증가된 산화막의 두께를 예칭시편의 결과와 함께 그림-9에서 그림-12에 나타내었다.

단사정상 산화막이 안정한 900°C에서 지르칼로이-4와 Zirlo에 대한 산화막 존재시 산화거동을 그림-9와 그림-10에서 나타내었다. 천이점 이전에서는 예칭시편과 산화량이 크게 다르지 않았다. 천이점 이후의 두께에서 초기 20분간은 더 낮은 온도에서의 산화거동이 나타났으나 약 50분경 부

터는 에칭시편과 산화거동이 거의 유사하게 나타났다. 900℃ 수증기중 산화에서 지르칼로이-4와 Zirlo의 기존산화막 효과는 거의 유사하게 나타났다.

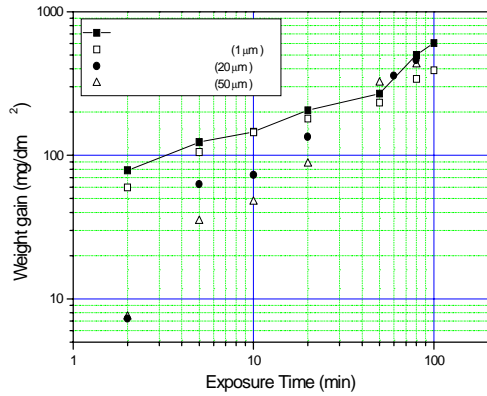


그림 9. 산화막 시편의 고온 수증기중 산화거동(Zry-4, 900℃)

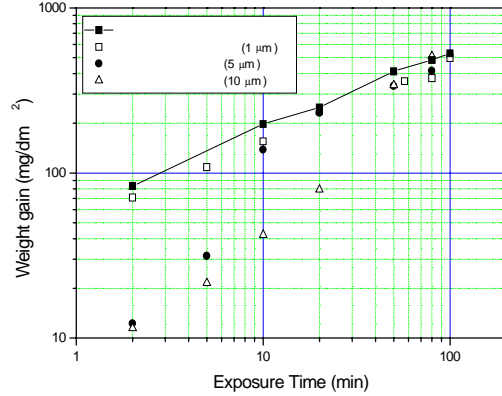


그림 10. 산화막 시편의 고온 수증기중 산화거동(Zirlo, 900℃)

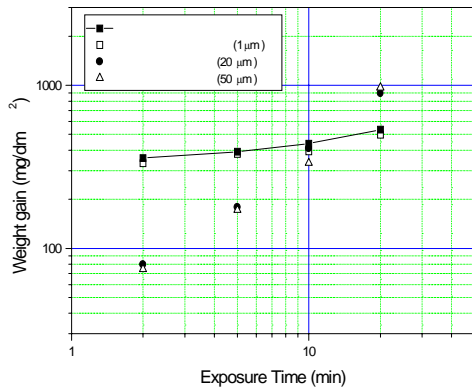


그림 11. 산화막 시편의 고온 수증기중 산화거동(Zry-4, 1100℃)

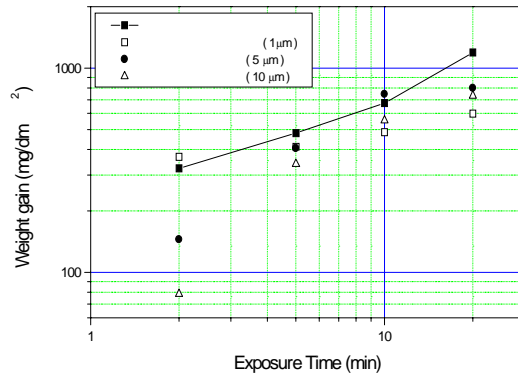


그림 12. 산화막 시편의 고온 수증기중 산화거동(Zirlo, 1100℃)

그림-11과 그림-12은 1100℃에서 기존산화막 두께에 따른 고온 수증기중 산화거동이다. 지르칼로이-4는 얇은 산화막 시편의 경우에 에칭시편과 유사한 산화 거동이 나타났으나 두꺼운 산화막 시편의 경우 처음에는 보호성을 유지하다가 10분 이후부터 기존 산화막의 보호성이 사라지는 것으로 나타났다. 한편 Zirlo의 경우 두꺼운 산화막 시편뿐만 아니라 얇은 산화막 시편 에서도 고온 수증기하에서 20분간 산화시 기존 산화막의 보호성을 유지하는 것으로 나타났다. 결국 기존산

화막 시편은 고온에서 산화시 산화막이 없는 시편에 비해 지르칼로이 뿐만 아니라 Zirlo에서도 보호성을 가지고 있는 것으로 나타났다.

만약 실제 사고시 1100℃ 정도의 고온에 놓이게 되면 지르칼로이-4에 비해 Zirlo가 기존산화막의 보호성으로 인하여 다소 내식성이 우수한 것으로 사료된다.

4. 결 론

지르칼로이-4와 Zirlo의 대기압 수증기중 산화와 기존산화막 효과 실험결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 지르칼로이-4에 비해 Zirlo는 다소 낮은 산화율을 가졌으며, 특히 1000℃이하에서 지르칼로이-4는 3차법칙을, Zirlo는 2차법칙을 따르는 것으로 나타났다. 또한 1000℃ 이상에선 Zirlo의 내부식성이 더 높게 평가되었다.

2. 700~1200℃ Zirlo 산화 후 단사정산화막 형성 온도영역과 정방정 산화막 안정온도 영역을 구분하여 산화속도식을 모델링한 결과 실험결과를 잘 평가하고 있으며, 사고해석에 유용할 것으로 사료된다.

3. 1000℃ 이상 고온에서 Zirlo의 내부식성은 고온으로 갈수록 Zirlo의 금속내 α -layer의 성장률이 지르칼로이-4에 비해 더 넓게 분포하는 것과 연관 지을 수 있다. 특히 금속내 산소함량과 미세강도 측정을 하면 세밀한 해석을 할 수 있을 것으로 사료된다

4. 지르칼로이-4와 Zirlo 모두 기존산화막에 의한 보호성이 일정시간 유지되는 것으로 드러났다..

감사의 글

본 연구는 원자력 연료주식회사에서 지원을 받아 수행한 과제입니다. 특히 김규태 박사님께 감사드립니다.

참고문헌

- [1] S.Leistikow and G. Schanz, "Oxidation kinetics and Related Phenomena of Zircaloy-4 Fuel Cladding Exposed to High Temperature Steam and Hydrogen-Steam mixtures under PWR Accident Conditions," Nuclear Engineering and Design, 103 (1987) 65
- [2] 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)
- [3] S. Kass, "Corrosion of Prefilmed Zircaloy", USAEC Report, (1966) 374
- [4] J. Böhmert, M. Dietrich, and J. Linèk, "Comparision studies on high-temperature corrision of ZrNb1 and Zircaloy-4", Nuclear Engineering and Design, North-Holland, 147 (1993) 53
- [5] Donald R. Olander, "Heat Effects inZircaloy Oxidation by Steam", Journal of the electrochemical Soc., 131 (1984) 9