2003 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

지르칼로이-4 수증기 산화에서의 수소화물 영향

The Effect of Hydride Precipitate on Zircaloy-4 steam oxidation

김용수, 김동주, 오승준, 전상환, 백종혁*, 정용환*
한양대학교
서울특별시 성동구 행당동 17
*한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

원자로 핵연료 피복관 재료인 지르칼로이-4 튜브 시편에 대하여 autoclave 및 TGA (Thermo-Gravimetric Apparatus) 등의 장치를 이용하여 수증기 산화 실험을 400~700 ℃, 1 atm의 영역에서 수행하였다. 또한 수소화물에 의한 영향을 평가하기 위하여 gaseous charging method를 통해 pre-hydrided 시편 (667 ppmH)을 제작하였으며, 순수 시편의 거동과 비교 하였다. 그 결과, 수소화물이 산화량을 증가 시켜 post-transition 영역에서는 그 영향이 더욱 크게 나타남을 확인하였다.

Abstract

The steam oxidation of Zircaloy-4 tube specimen as used fuel rod cladding material was performed using twin autoclave system and TGA (Thermo-Gravimetric Apparatus). The test was performed in 400~700 ℃, 1 atm, steam environment. The specimens were pre-charged using gaseous charging method and pre-hydrided Zircaloy-4 was compared with intact one. In result, weight gain increased due to hydride precipitate and this increment was more larger in post-transition region.

1. 서 론

원전의 경제성 증진을 목적으로 원자로 운전방식을 고연소 장주기 환경으로 전환시킴에 따라 핵연료 피복관의 역할은 더욱 열악한 환경에 처하게 되었고 이에 따

라 핵연료 피복관 손상빈도가 기존 보다 한층 높아질 가능성이 많아지게 되었다. 이러한 핵연료 피복관 손상의 주요 원인들은 최근 국제적으로 수행된 핵연료봉 고연소도 조사시험에서 확인되었으며, 주요 원인으로서 FGR (Fission Gas Release) 가속화, 2차수소화, 산화가속화 등을 들 수 있다. 실제 이들은 고성능 핵연료 피복관의 성능향상에 있어서 제한요인 (Limiting Factor)으로써 작용하고 있다.

이들 중 특히 산화가속화에 의한 영향은, 고연소 장주기 연소 핵연료의 경우, 산화층 두께 제한치(피복관 두께의 17% 이내)를 넘어서게 할 수 있으며 이에 따라 함께 증가하는 수소침투량의 증가로 수소화 손상의 가능성도 한층 높아질 수 있다.

이러한 피복관 산화가속화에 대해서는 상당히 많은 요인들이 복합적으로 작용한다고 알려져 있는데[1], 수소화물의 석출, 열궤환 (thermal feedback), 방사선 조사, LiOH에서의 Li pickup, 금속 내 합금원소 변화 등의 요인들로 정리 되고 있다. 그리고 여러 시험 데이터에 의해 이 중에서 열궤환에 의한 금속-산화막 계면 온도 증가 영향과 함께 수소화물의 석출에 의한 영향이 가장 지배적이라고 알려져 있다.

수소화물이 석출함에 따라 산화가 가속화 되는 반응 기구에 대해서는, 수소화물 형성에 따른 부피변화 및 조직의 취화 등에 의해 산화막과 금속기지 사이의 coherency loss가 가장 지배적인 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 수소화물 석출에 의해 산화현상이 순수 상태의 지르칼로이-4에 비해 더욱 가속화 되는 것을 실험적으로 확인하고자 하였으며, 이를 위하여 400~700 ℃, 1 atm의 수증기 분위기에서 autoclave와 TGA 등을 이용하여 순수 시편과 pre-hydrided 시편을 비교 실험하였다. 또한 형성되어진 monoclinic-ZrO_2 상을 확인하기 위하여 SEM (Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

2. 실험 방법

시편은 일단 동일한 조건을 갖추기 위하여 튜브 형태의 순수 시편을 1 cm 길이로 하였으며, 표면 조건은 증류수:질산:불산의 비를 50:47:3으로 한 pickling solution을 사용하여 동일하게 산화막을 제거한 후 실험을 수행하였다.

지르칼로이-4 순수 시편과 비교하기 위한 pre-hydrided 시편을 제작하기 위한 방법으로써 일반적으로 gaseous charging method와 cathodic charging method가 사용[5]되어지고 있지만, 시편 기지 내에 고르게 수소화물이 분포하게 하기 위한 방법으로써 gaseous charging method를 사용하였다. 이 방법에서는 수소 분위기에서 400 ℃, 500~600 Torr.의 환경에서 등온구간을 두어 유지함으로서 수소화물이 형성될 수 있게 하였다(그림 1). 수소 주입 시간이 끝난 후 냉각 시간은 ASTM spec.의 권고[6]에 따라 1 ℃/min.으로 하였다. 이 방법을 통하여 667 ppmH의 pre-hydrided 지르칼로이-4 시편을 제작하였다. 여기서 수소침투량 분석은 ASTM

spec.의 권고[7]에 따라 LECO 수소 분석을 사용하였다.

수소침투 및 표면처리가 된 시편들은 autoclave 등의 장치를 이용하여 실험을 수행 하였으며 그 개략도는 그림2와 같다. 이 장치는 autoclave 1에 시편을 장입한 후 원하는 온도를 등온 유지하며, autoclave 2에서 분위기를 위한 수증기를 만들어 공급하는 방식으로 사용되었다. 이 장치를 이용하여 400~700 ℃, 1 atm의 수증기 분위기에서 산화 실험을 수행하였으며, 무게변화는 intermittent 방식으로 10^{-5} 범위에서 microbalance를 이용하여 측정하였다. 그리고 1기압의 수증기 분위기를 유지하기 위하여, 저압 영역 (1~5 기압)을 측정할 수 있는 압력계를 설치하여, 정확한 압력을 유지하고자 하였다.

3. 실험 결과 및 토의

먼저 지르칼로이-4는 수소화가 산화보다 훨씬 빠른 속도로 진행된다는 것을 TGA 장치를 이용하여 in-situ 방식으로 측정하였으며 그 결과는 그림 3에 나타내었다. 이를 통해 산화가 되기에 앞서 지르칼로이-4 기지 내에 수소화물이 생성되어 자리 잡을 수 있다는 것을 확인하였다.

이러한 결과를 토대로, 지르칼로이-4 기지 내에 자리 잡고 있는 수소화물이 얼만큼 어떤 반응 기구에 의해 산화량을 증가 시키게 되는지를 확인하기 위한 실험으로서, autoclave를 이용하여 550~700 ℃에서 1기압 수증기 산화 실험 (그림 4)을 수행하였으며, 이 때 순수 시편과 pre-hydrided 시편 (667 ppmH)의 산화량을 비교 하였다. 그 결과, pre-hydrided 시편 역시 순수 시편과 마찬가지로 다음의 일반적인 지르코늄 산화거동[8)-10)]을 따른다는 것을 확인 하였으며,

$$\text{pre-transition region} : w^3 = k_c t$$
$$\text{post-transition region} : w = k_L t$$

pre-hydrided 시편이 순수 시편에 비해 pre-transition 영역에서는 큰 차이를 보이지 않으나, post-transition 영역에서 특히 큰 증가를 보임을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 지르코늄의 일반적 산화거동과 연관 시켜서 설명 할 수 있다.

일반적으로 지르코늄의 산화거동으로 알려져 있는 이론은, Zr가 ZrO_2로 전환될 때의 Pilling-Bedworth ratio가 1.56이라는 것에 따라 산화막-금속 계면에 생성된 응력으로 인해 생겨난 보호적 성질을 갖고 있는 tetragonal-ZrO_2상이 산화가 진행되면서 보호적 성질을 잃어버린 monoclinic-ZrO_2상으로 천이하게 되며, 또한 이러한 천이에 따른 부피팽창 및 미세균열 등으로 인해 산화가 빠르게 진행된다는 것[2)-4)]이다.

이러한 잘 알려진 이론과 Zr이 ZrH_2로 전환될 때의 Pilling-Bedworth ratio는

1.4라는 사실에 의해 수소화물 (ZrH_2)에 의한 산화량 증가 및 산화가속화 현상도 설명이 될 수 있는데, 수소화물의 중간적 밀도 (ZrH_2: 5.7 g/cm^3, ZrO_2: 5.8 g/cm^3, Zr: 6.5 g/cm^3)로 인해 부피팽창 (~14%)으로 인한 응력 집중이 완화 되어 tetragonal-ZrO_2상 형성을 저해함으로서, 궁극적으로 monoclinic-ZrO_2상으로의 천이를 도와 산화를 증가시키게 되는 것으로 설명할 수 있다.

이 실험 결과는 실제 노내에서 생성되는 것과는 달리 수소화물을 시편에 고르게 분포 (그림 5)시켜서 얻은 결과이다. 여기서 관심을 가질 부분은 노내에서 생성되는 것처럼 표면에 집중된 수소화물 형태가 아닌, 기지 내에 고르게 분포된 수소화물 형태도 산화를 분명하게 증가시키고 가속화 시킬 수 있다는 것이다. 또한 그림 6은 산화된 지르칼로이-4 미세조직 중 산화막-금속 계면에서의 산화막 면을 관찰한 결과로서, monoclinic-ZrO_2상으로 형성된 미세조직을 확인 할 수 있다. 이 상은 앞서 언급한 바와 같이 이미 보호적 성질을 잃은 상태로 천이된 상이라고 할 수 있다.

4. 결 론

핵연료 피복관 재료인 지르칼로이-4 튜브 시편의 수증기 산화반응 실험을 수행하였으며, 순수 시편과 pre-hydrided 시편의 산화 거동을 비교하였다.

1) 온도 증가에 따라 수증기 산화반응에 의한 산화량은 급격히 증가 하였으며, pre-hydrided 시편의 경우 순수 시편에 비해 특히 post-transition 영역에서 큰 증가를 보였다.
2) 이러한 수소화물에 의한 산화량 증가는 Pilling-Bedworth ratio의 차이 (Zr→ZrO_2: 1.56, Zr→ZrH_2: 1.4)에 의한 응력완화로 인해 촉진되는 tetragonal-ZrO_2상에서 monoclinic-ZrO_2상으로의 천이가 산화막의 보호막적 성질을 잃게 하는 역할 때문이다.

5. 참고문헌

[1] B. Cheng, ASTM STP 1295 (1996) 137
[2] T. Ahmed, L.H. Keys, J. Less-Common Metal, 39 (1975) 99
[3] J.P. Pemsler, J. Electrochem. Soc., 113 12 (1966) 1241
[4] C. Roy, G. David, J. Nucl. Mat., 37 (1970) 71
[5] M. Blat, ASTM STP 1295 (1996) 319
[6] *ASTM Designation*: C696-80 (1993) 77
[7] *ASTM Designation*: B353-91 (1993) 21
[8] B. Cox, AECL-4448 (1973)
[9] E. Hillner, ASTM STP 633 (1977) 211

[10] F. Garzarolli, ASTM STP 754 (1982) 430
[11] A.M. Garde, ASTM STP 1245 (1994) 760

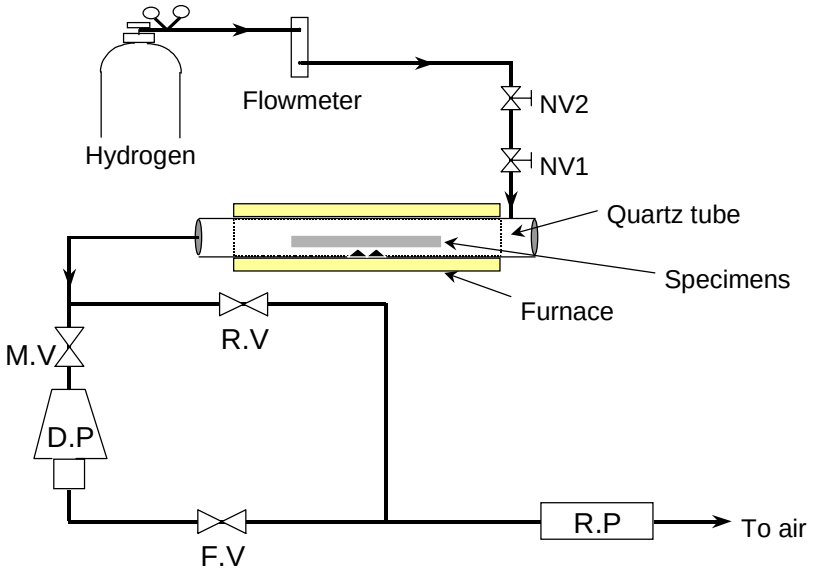


그림 1. multi-purpose apparatus (hydrogen pre-charging)

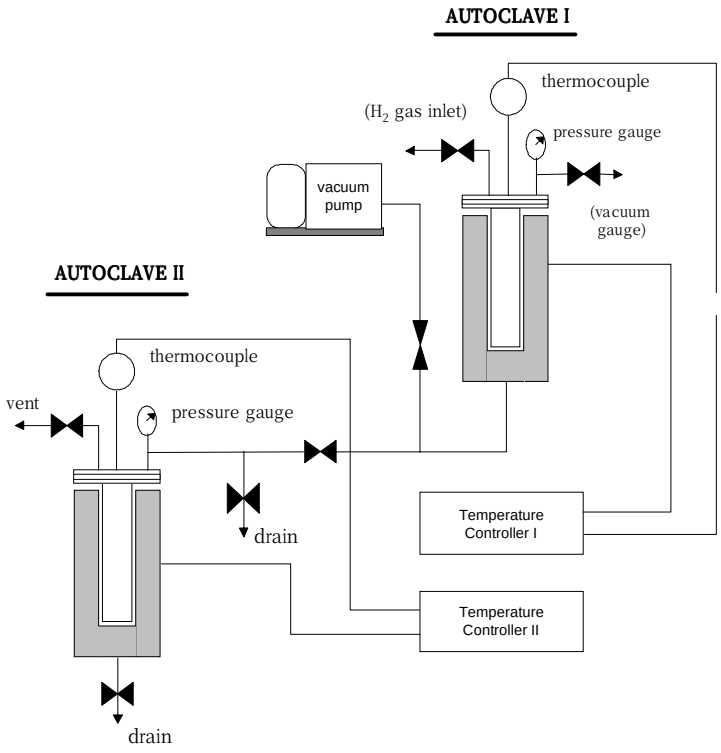


그림 2. high pressure and temperature twin autoclave system

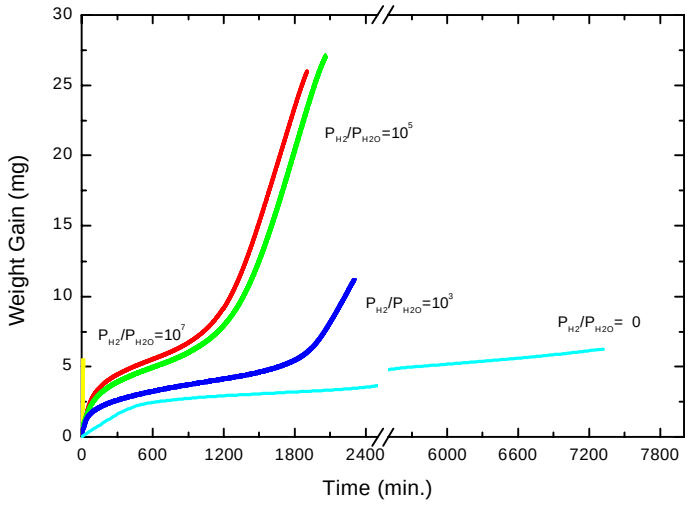
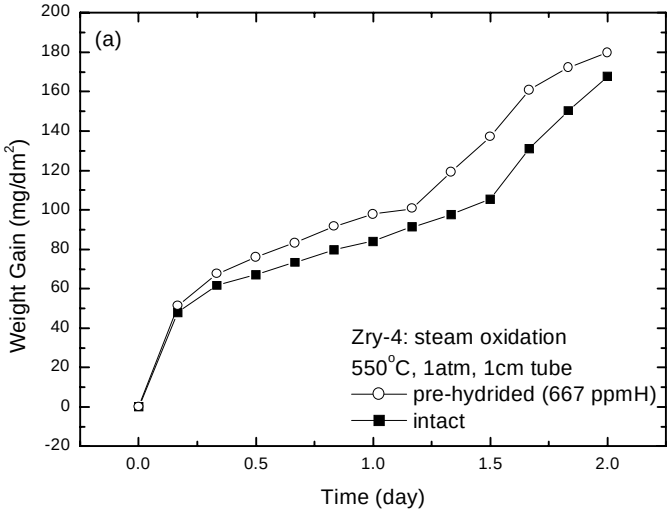
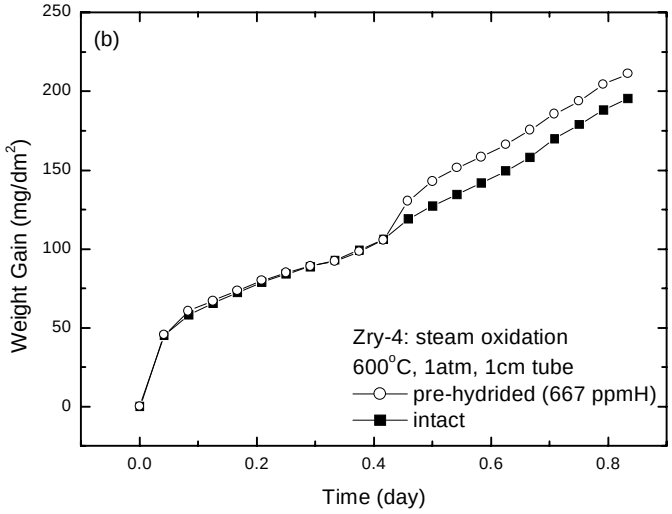


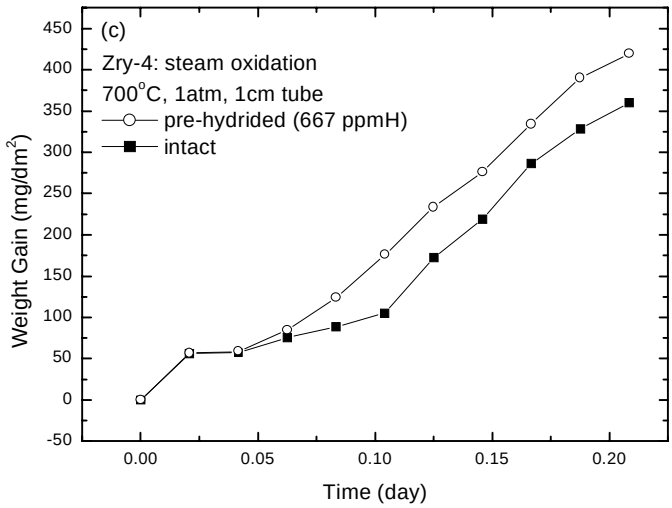
그림 3. 수소/수증기 분압 비율에 따른 Zircaloy-4 시편의 무게 증가의 비교



(a)

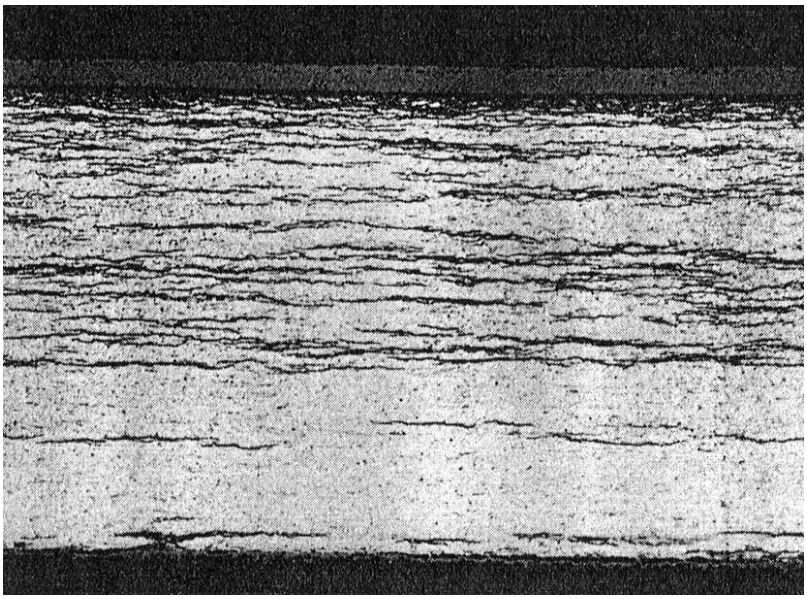


(b)

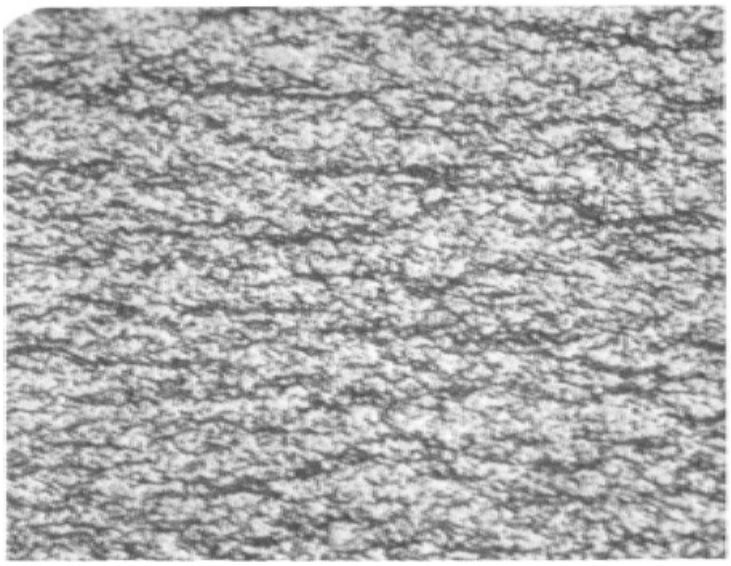


(c)

그림 4. 온도 변화에 따른 pre-hydrided 시편과 순수 시편의 수증기 산화 거동 비교 (a: 550 ℃, b: 600 ℃, c: 700 ℃)



(a)



(b)

그림 5. (a) 피복관 외면에 집중되어 형성된 수소화물 형상
(63.6 GWd/MTU, A.M. Garde, 1991[11])
(b) gaseous charging에 의해 고르게 분포된 수소화물 형상

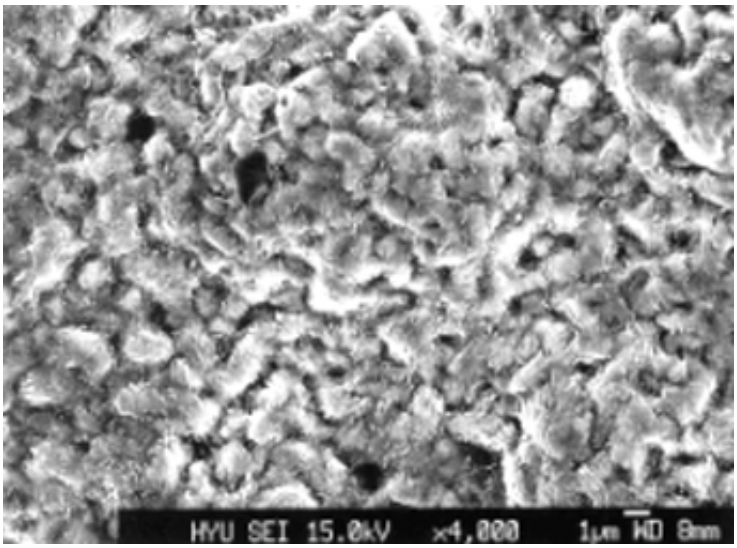


그림 6. 지르칼로이 금속-산화막 계면에서의 산화막에 대한 SEM 형상
(monoclinic -ZrO_2상, ×4,000)