

Zr 합금의 고온산화 특성 평가 Characteristics of High Temperature Oxidation in Zr-based alloys

연세 대학교 *박기범, 김도향
한국원자력연구소 백중혁, 최병권, 정용환

요약

LOCA온도 구간에서 Zircaloy-4와 ZIRLO 피복관의 고온 산화 거동을 살펴보기 위하여 수증기 분위기 700~1200°C에서 산화 시험을 TGA를 응용한 장비를 이용하여 수행하였다. 두 합금 모두 산화 시험온도가 증가하면 parabolic rate에 따라서 무게 증가량은 증가하였다. 그러나 Zircaloy-4의 경우에 1050~1100°C 온도구간에서는 무게증가량의 불연속점이 나타났고 ZIRLO는 1100°C에서 불연속점이 각각 나타났다. 이와 같은 불연속성은 고온 산화 시험이 종료된 시험편의 색깔변화에서도 관찰되었고, 산화속도 상수를 계산하였을 때도 동일한 온도구간에서 확인 할 수 있었다. 산화속도의 불연속성은 산화막 구조가 단사정에서 정방정으로 상변화를 일으키기 때문에 기인되었다고 생각되며, Nb이 포함된 ZIRLO합금에 Nb의 정방정 산화막 안정화로 인하여 Zircaloy-4보다 약 50°C 높은 온도에서 산화 속도 천이가 발생하였다. 그리고 ZIRLO 피복관의 산화 속도 상수는 Zircaloy-4와 거의 유사한 값을 갖고 있었으나 1200°C에서 구조 건전성을 유지할 수 있을것이다.

Abstract

It was investigated to elucidate the high temperature oxidation behaviors of Zircaloy-4 and ZIRLO claddings in the LOCA temperature ranges(700~1200°C) using a TGA(Themogravimetric analysis) method. As the test temperature increased, the weight gain of two claddings increased according to the parabolic rate law. But the discontinuity of K_p in Zircaloy-4 cladding was attributed to the microstructural changes of oxide at the temperatures of 1000~1050°C, where the oxide structures were transformed from monoclinic-ZrO₂ to tetragonal-ZrO₂. These results were matched to the surface color of tested specimens and the calculation of the parabolic rate constants. And the discontinuity temperature of K_p in ZIRLO cladding was appeared at 50°C higher than that in Zircaloy-4 cladding. It was thought that ZIRLO oxidation kinetics, comparing Zircaloy-4 cladding, were resulted from the stability of tetragonal-ZrO₂ phase in the ZIRLO cladding due to Nb addition. Since the parabolic rate constants of ZIRLO cladding were similar to that of Zircaloy-4 cladding, ZIRLO cladding would be maintained the mechanical integrity under the LOCA conditions.

1. 서론

원자력 발전소의 경제성을 향상시키기 위하여 핵연료의 연소도는 지속적으로 증가되어 왔다. 1993년 프랑스의 CABRI 원자로에서 수행된 RIA(reactivity initiated accident) 사고 모사 시험에서 62MWD/kgU 연소된 핵연료가 기존의 핵연료 손상기준 보다 현저히 낮은 상태에서 핵연료 손상이 발생됨에 따라 고연소도 핵연료의 안전성에 대한 주의를 집중시켰다¹⁾. 대부분 핵연료 손상 자료가 낮은 연소도를 갖는 핵연료(40MWD/kgU)로부터 생산되었기 때문에 고연소도 핵연료의 사고 손상 거동을 모사하는데 한계가 있음을 시사하고 있다. 고연소도 핵연료에서 가장 큰 문제점으로 대두되는 내식성과 크립 특성을 향상시킨 신형 핵연료 피복관에 대한 사고 손상기준은 아직 정확하게 평가되어지지 않았다. 따라서 국내에서 개발 중인 고연소도 핵연료의 안전성의 체계적인 분석 및 관련분야에 대한 자체적인 연구를 통한 국산 핵연료의 안전성 검증이 필요하다고 할 수 있다. LOCA(loss of coolant accident)가 발생하면 핵연료 피복관은 온도와 내압 상승에 의한 ballooning, 고온산화, 급냉의 순서로 변형이 진행 되는데, 각 진행 과정은 피복관 건전성에 커다란 영향을 미치게 되므로 단계별 시험이 수행되어야 한다. 그 중에서 고온산화는 노 외 조건에서 열적인 거동만으로도 신뢰성 있는 평가가 가능하여 원자로에서 시험한 결과와 큰 차이가 없는 것으로 알려지고 있다²⁾.

Zircaloy-4에 대한 고온 산화시험은 많은 연구자들에 의해 수행되었다³⁾⁻¹¹⁾. 이들 연구자들은 1000℃와 1500℃ 온도 구역에서 산화막의 상변화가 발생하여 산화 속도의 천이가 발생한다고 하였다. Urvanic은⁶⁾ 주로 고온산화에 의한 무게증가 속도 측정에 의해 무게 증가량을 수소 방출량 측정법과 무게증가법을 이용하여 ZrO_2 와 α -Zr(O)상의 성장 및 β -Zr 내의 산소 함량과의 상관관계를 연구하였고, Hee M. Chung은⁷⁾ 수소 열 발생량에 관련하여 고온산화에 미치는 영향 연구들을 수행하였다. Kawashaki는⁸⁾ 산화에 의한 피복관의 기계적 성질 연구를 수행하였다. Bohmert는⁹⁾ Nb이 첨가된 Zr-1Nb와 Zircaloy-4 피복관으로 산화막 형성, 산소에 의한 안정화 Zr상(O-stabilized α -Zr상), 수소 흡수, 금속 내 산소 분율 및 분율 구배 등을 연구하였다. 또한 Urvanic은¹⁰⁾ Zr-2.5Nb으로 역시 수증기 분위기에서의 고온산화 거동 실험을 하였는데 1500℃ 영역에서의 상변화에 대해 주로 언급하고 있다.

따라서, 본 연구에는 기존 경수로 원전의 대표적 피복관인 Zircaloy-4와 국내 원전에 공급되기 시작하는 ZIRLO 피복관에 대해 700-1200℃ 온도의 고온에서 발생하는 산화 거동을 면밀히 평가하였으며, 이에 동반되는 미세조직 변화와 산화 속도의 상관식을 도출하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편

본 연구에서 사용된 시편은 상용 Zircaloy-4와 ZIRLO 피복관으로 시험을 위해 Zircaloy-4와 ZIRLO 피복관을 8mm 길이로 가공 한 후 양쪽 절단면을 SiC 1200번까지 연마하였다. 그

리고 시편의 표면조건이 시험결과에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 5% HF, 45% HNO₃, 50% H₂O의 혼합용액을 이용하여 산세를 수행하였으며 무게 증가량을 평가하기 위해 시편의 초기 표면적과 무게를 측정하였다.

2.2 고온산화 실험장치

연구에 사용한 실험장치 모식도를 그림1에 나타내고 있는데, TGA(Thermo-gravimetric analysis)를 이용하여 시험 시간에 따른 무게 변화량을 연속적으로 측정할 수 있도록 고안되었다. 시험 온도까지 온도를 상승시키는 도중에 발생하는 초기 산화를 최소화하기 위해서 Ar 가스를 1시간이상 충분히 흘려 보냈다. 시편 온도가 실험을 위한 설정온도에 도달한 직후에 수증기는 공급되었으며 공급되는 수증기의 양은 수증기 분출에 의해 측정값에 영향을 미치지 않으면서 산화가 활발히 일어나는 범위(0.5~0.6ml/min) 을 채택하였다⁸⁾.

2.3 미세조직 관찰

산화 시험이 완료된 시편에 대한 미세조직을 관찰하였다. 이를 위하여 에칭 용액은 피복관 조성에 따라 다르게 사용 하여 (Zircaloy-4: 10% HF + 45% HNO₃ + 45% H₂O, ZIRLO: 10% HF + 60% HNO₃ + 30% H₂SO₄ 30%) 준비 하였으며 편광 현미경을 이용하여 기지조직과 산화막의 미세 구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고온 산화 거동

700℃ 이상의 고온에서 산화 과정의 실험 온도 의존성이 높고 정확한 온도 측정의 어려움으로 인해 기존에 발표된 고온산화 실험 결과들은 약간의 불확실도가 발생한다고 알려지고 있다⁶⁾. 이에 비해 본 고온산화 연구에서 수행한 실험은 연속적인 무게 측정으로 실험 오차를 최대한으로 줄였다. 본 연구에서 수행된 산화 시험은 LOCA 해석 시 핵연료피복관의 최대 허용 온도인 1200℃ 이하에서 수행되었다. 그림 2 는 Zircaloy-4와 ZIRLO 피복관에 대해 700℃와 1200℃ 온도 구간에서 고온산화 시험을 수행하였을 때 산화 시간에 따른 연속적인 무게 증가량을 각각 보여주고 있다. 모든 온도구간에서 산화 초기에는 무게 증가량이 parabolic rate에 의해 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 산화막을 통한 산소 이온의 확산에 의해 무게 증가량이 발생하고 있음을 짐작할 수 있는 것이다. 그림 2에서 표시한 바와 같이, Zircaloy-4 피복관은 1000~1050℃ 온도 구간에서 무게증가량의 천이가 발생하고 있음을 관찰할 수 있으며, ZIRLO 피복관도 1050℃에서 Zircaloy-4와 마찬가지로 무게증가량의 천이가 발생하고 있었다. 이와 같은 천이 현상은 여러 번의 반복 실험에서도 계속해서 발생하고 있음을 확인할 수 있었는데, 이와 같은 현상은 산화막의 상변화에 기인되었다고 생각하였다. 즉, 이 온도 구역에 지르코늄 산화막은 단사정(monoclinic) 결정구조에서 정방정(tetragonal) 결정구조로 상변화가 발생하여 천이 현상이 발생하였다 판단되었으며, ZIRLO 피복관은 Nb이 첨가되어 있어 Zircaloy-4에 비해 보다 높은 온도에서 산화막의 상변화가

발생하였다. 따라서, 정방정 산화막 안정화 원소로 1.0 wt % Nb을 포함한 ZIRLO 피복관은 Zircaloy-4 피복관에 비하여 보다 높은 온도 구간에서 상변태가 발생하고 있었다.

상변화가 발생하는 1000°C를 기준으로 1000°C 이전 온도 구간에서는 Zircaloy-4의 무게 증가량이 ZIRLO가 Zircaloy-4에 비하여 낮은 무게증가량을 나타냈다. 이는 Nb이 정방정 산화막의 안정화에 기여하여 ZIRLO 피복관이 상변태 온도 이상에서 무게 증가량이 Zircaloy-4보다 오히려 낮아 졌을 것으로 생각한다.

3.2 미세조직 변화

수증기 분위기에서 고온 산화실험이 수행된 시험편에 대한 표면 상태를 확인하기 위해 접사촬영을 수행한 결과를 그림 3에 나타냈다. Zircaloy-4는 시편표면은 대체적으로 갈색 계통의 우유 빛을 나타냈고 ZIRLO는 회색 계통의 우유 빛을 나타냈다. 즉, Zircaloy-4의 수증기 분위기에서의 표면색의 변화는 온도가 증가함에 따라 어두운 갈색, 옅은 갈색, 보라색, 어두운 남색, 어두운 회색, 회색에서 마지막 하얀색이 되기까지의 변화를 관찰할 수 있었다. 이러한 색의 변화는 산화막의 기공을 통한 산소의 침투에 따라 반응한 산화막의 색의 변화로 나타난 것으로 ZrO_2 의 비화학양론적인 구조와 관련된다. 그림 3의 (a)는 1000~1050°C 산화 시험 후 시험편 표면의 색깔은 1100°C 시험편 색깔보다 더 회색을 띄고 있는데, 이는 앞에서 서술한 부식 속도의 차이와 연관된다. 즉, 1000~1050°C 온도 구간에서는 산화막 구조의 차이가 발생하였기 때문에 시편 표면색깔의 변화에도 이 온도 영역에서 완전히 다른 진한 갈색 빛이 발생한 것으로 생각된다. 그림 3의 (b)에 나타난 ZIRLO의 경우에도 1000°C 시험편이 1050°C 보다 회색빛을 나타내고 있는데 이 역시 ZrO_2 구조의 상변태에 기인하였다.

고온에서 산화시험이 이루어지면 기지금속은 크게 2개영역으로 구별되는 미세조직을 갖는다. 산화막에 가까운 곳에는 산화막으로 확산된 산소에 의해 안정화 α -Zr상(O-stabilized α -Zr상)을 형성하고 중심 부위는 산소의 확산이 용이하지 않아 β 영역으로부터 급랭 되었을 때 생성되는 α' 조직을 갖는 상(β -Zr)이 만들어진다. 그림 4와 5에는 고온 산화 시험된 Zircaloy-4와 ZIRLO 피복관의 미세조직을 각각 보여주고 있다. 그림 4의 Zircaloy-4의 경우에 산화시험 온도가 증가함에 따라 미세조직의 변화를 관찰 할 수 있었다. 1000°C 이하에서 산화시험이 수행된 시편은 시험온도가 증가함에 따라 α -Zr상의 결정립이 성장하는 구조를 나타내고 있었으나, 1000°C 이상에서 시험이 수행되면 산화막에서 확산된 산소에 의해 안정화된 α -Zr이 관찰되기 시작하여 1050°C에서 산화된 시험편의 미세조직은 1000°C 및 1100°C와 완전히 상이한 미세조직을 나타내고 있었는데, 이와 같은 현상도 산화막이 단사정에서 정방정 구조로 변태하기 때문에 발생한 것으로 사료된다. 즉, 산소에 의해 안정된 α -Zr 구조도 산화막의 결정구조 변화와 매우 밀접한 연관성이 있는 것으로 생각된다.

그림 5에 ZIRLO 피복관에 대한 산화 시험 후에 관찰된 미세조직의 변화를 보여주고 있는데 Zircaloy-4와 거의 동일한 경향을 보였다. 즉, 1000°C 이하에서는 결정립 성장만 관찰되고 있었고 1000°C 이상에서는 산소 안정화 α -Zr상과 β -Zr상이 크게 발달하고 있었다. ZIRLO 피복관이 Zircaloy-4 피복관에 비하여 산소 안정화된 α -Zr상의 발달이 약 50°C 높게 나타나는

이유는 ZIRLO합금은 Nb을 포함하고 있기 때문에 정방정 산화막의 안정화 온도 범위가 약간 상승하였기 때문이라고 생각한다. 두가지 피복관에 대해 1000℃ 이상 온도 구간에서 β상 발달정도를 비교할 때 ZIRLO 피복관이 Zircaloy-4에 비하여 보다 치밀한 침상형태를 나타내고 있었다. 고온 산화시험 후 β상의 발달이 왕성하면 피복관의 구조 건정성을 유지할 수 있으므로 ZIRLO가 Zircaloy-4에 비하여 1000-1200℃ 온도구간에서 기계적 강도는 보다 크게 유지될 것으로 예상된다.

3.3 경도 측정

미세 조직을 관찰한 시편을 가지고 미세조직상의 차이에 대한 산소 함량과의 관계를 알아보고자 그림 6에 두 합금의 경도 값을 각 온도에 따라 나타내었다. 일반적으로 산소함량이 많은 지역에서의 경도 값이 높게 나타난다. 역시 이번 실험을 통해서도 α-Zr상에서의 경도 값이 온도가 증가함에 따라 증가함을 확인 할 수 있었다. 이는 α-Zr에서의 산소 고용도가 온도가 증가함에 따라 증가하고 이에 경도의 증가 현상을 수반함을 확인 하였다. 그림 6의 (a)는 Zircaloy-4의 경도 값을 나타낸 것으로 표면에서 내부로 들어가면서 경도를 측정하였고 산화막의 경도 값은 배재하였다. 각 온도에서의 경도 값을 관찰하면 산화막과 α-Zr사이에서의 경도값이 최대값을 가지다가 급격하게 경도값이 감소함을 알 수 있다. 이는 산소 안정화된 α-Zr층의 분포를 나타내며 α-Zr 과 β-Zr층이 함께 존재 하는 구역에서 경도 값이 완화되다 β-Zr층이 존재하는 구역에서는 거의 일정한 값을 가짐을 확인 할 수 있었다. 그림 6의 (b)는 ZIRLO의 경도 값을 나타낸 것으로 Zircaloy-4의 경도 값과 경향은 거의 비슷하게 관찰이 되지만 β-Zr층의 분포가 1000℃와 1100℃ 사이에서 많이 증가함을 관찰 할 수 있었다. 이는 ZIRLO에 함유된 Nb이 β 안정화 원소로 작용하여 β-Zr층에서의 산소 고용도를 증가시켜 상변화 이후로 경도의 증가 현상을 야기한 것으로 생각이 든다⁹⁾.

3.4 부식속도 상관식

그림 7은 두 가지 피복관에 대해서 산화 속도 상수를 산화시험 온도의 역으로 나타낸 것이다. 그림 7의 (a)는 Zircaloy-4의 속도 상수 값을 보여 주고 있는데, 1050℃ 온도에서 산화 속도 상수의 기울기가 변했다. 즉, 1050℃ 이하에서 산화속도 상수값은 17.78 kcal/mole 이었으며 1050℃ 이상에서는 20.6 kcal/mole을 나타냈다. 이 산화속도 상수값은 Zircaloy-4에 대해서 1000℃ 이상에서 구한 baker-just의 22.8kcal/mole(>1000℃)와 leistikow의 20.8kcal/mole(700-1300℃)의 결과와도 매우 잘 일치하고 있음을 그림 7의 (a)에 비교하고 있다. 1050℃에서 산화 속도 상수값이 변화는 이유는 앞에서 여러 번 설명한 ZrO₂ 산화막의 단사정 구조에서 정방정 구조로 변화와 직접 관계된다고 생각된다. 그림 7 (b)는 ZIRLO에 대한 산화 속도 상수를 나타낸 것으로 Zircaloy-4 와 마찬가지로 속도 상수의 천이가 발생하였으나 Zircaloy-4보다 50℃ 높은 1100℃ 온도에서 일어났다. ZIRLO의 결과는 Zircaloy-4를 이용한 선행 연구자들의 실험결과와도 잘 일치하고 있었다. ZIRLO 피복관의 경우에 산화 속도 상수값은 1100℃ 이하에서는 16.20 kcal/mole, 1100℃ 이상에서는 18.5 kcal/mole 이었다.

4. 결 론

Zircaloy-4 와 ZIRLO 피복관에 대한 700~1200℃ 온도 구간에서 수증기 고온 산화 시험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Zircaloy-4는 1000-1050℃ 구간에서 산화 속도 천이가 발생하였고 ZIRLO는 1100℃에서 산화 속도의 천이 현상이 발생하였다.

2. Zircaloy-4와 ZIRLO 피복관은 1050~1100℃ 온도에서 산소 안정화된 α -Zr상이 크게 두 합금 모두 발달되었다.

3. 산화 속도 상수값은 산화막구조의 상변태와 관련되어 두 영역으로 구분되었으며, ZIRLO가 Zircaloy-4에 비해 약 50℃ 높은 온도에서 산화속도 천이가 발생하였다.

4. 1200℃ 이하 온도 영역에서 ZIRLO 피복관의 기계적 건전성은 Zircaloy-4 와 유사하여 LOCA 조건에서 커다란 문제가 발생하지 않을 것으로 예상된다.

후기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업중 지르코늄신합금 핵연료피복관 개발과제의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] F. Schmitz and J. Papin, J. Nucl. Mater., 270 (1999) 55.
- [2] F. J. Erbacher and F. J. Leistikow, ASTM STP 939 (1987) 451.
- [3] S. Leistikow, G. Scanz, and H. V Berg, KFK 2587, March, 1978.
- [4] L. Baker and L.C. Just, ASTM-6548, Argonne National Laboratory (1962).
- [5] R. E Pawel, J. V. Cathcart, and R. A. Mckee, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 1105.
- [6] V. F. Urbanic, J. Nucl. Mater., 75 (1978) 251.
- [7] H. M. Chung ASTM STP 824 (1984) 793.
- [8] S. Kawashaki, T. Furuta, and M. Suzuki, J. Nuc. Sci. Tech., 15 (1978) 589.
- [9] J. Bohmert and M. Dietrich, Nuclear Engineering and Design, 147 (1993) 53.
- [10] V. F. Urbanic, ASTM STP 633 (1977) 168.
- [11] J. T. Prater and E. L. Courtright, ASTM STP 939 (1987) 489.

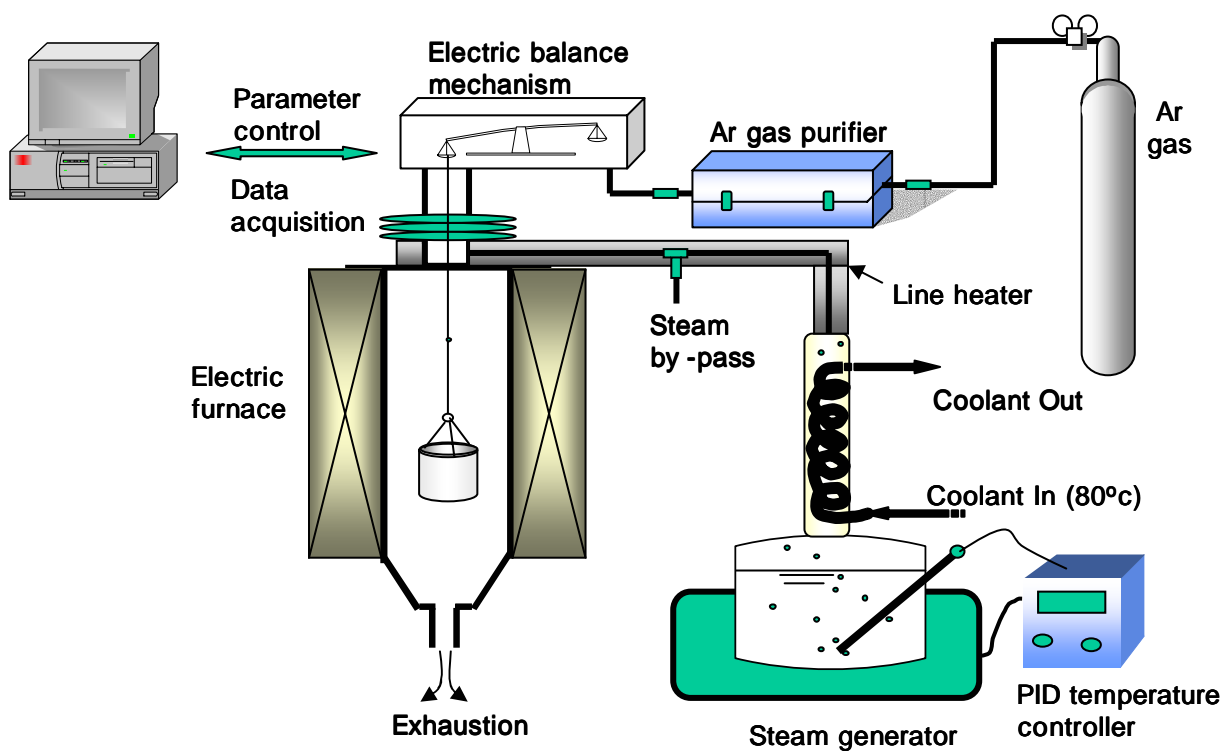
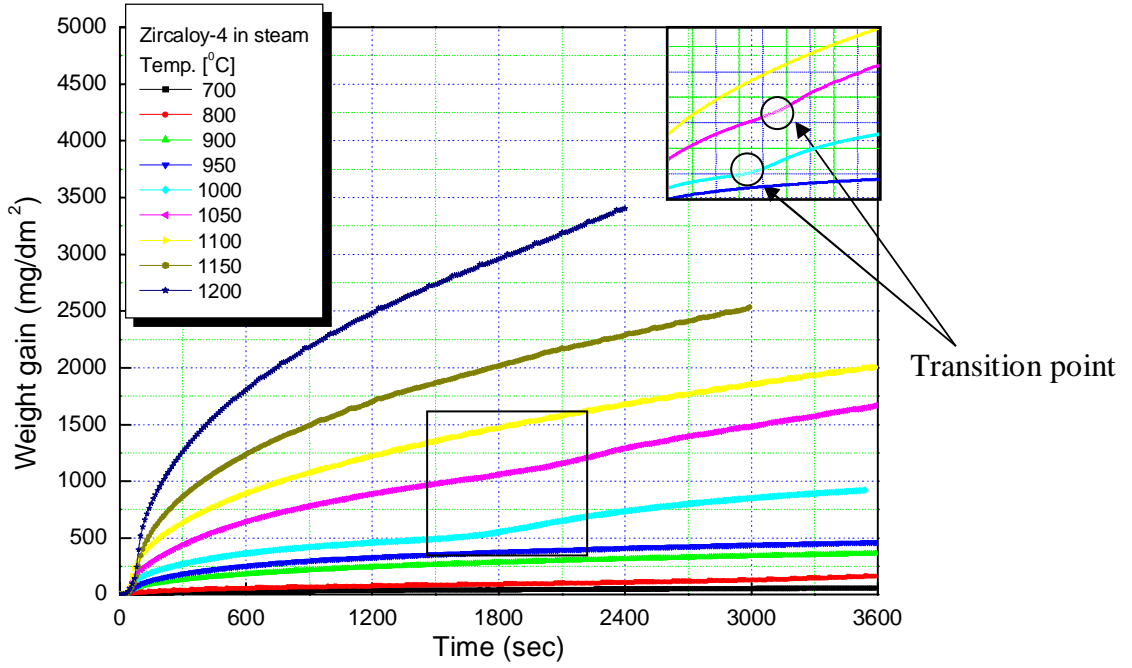
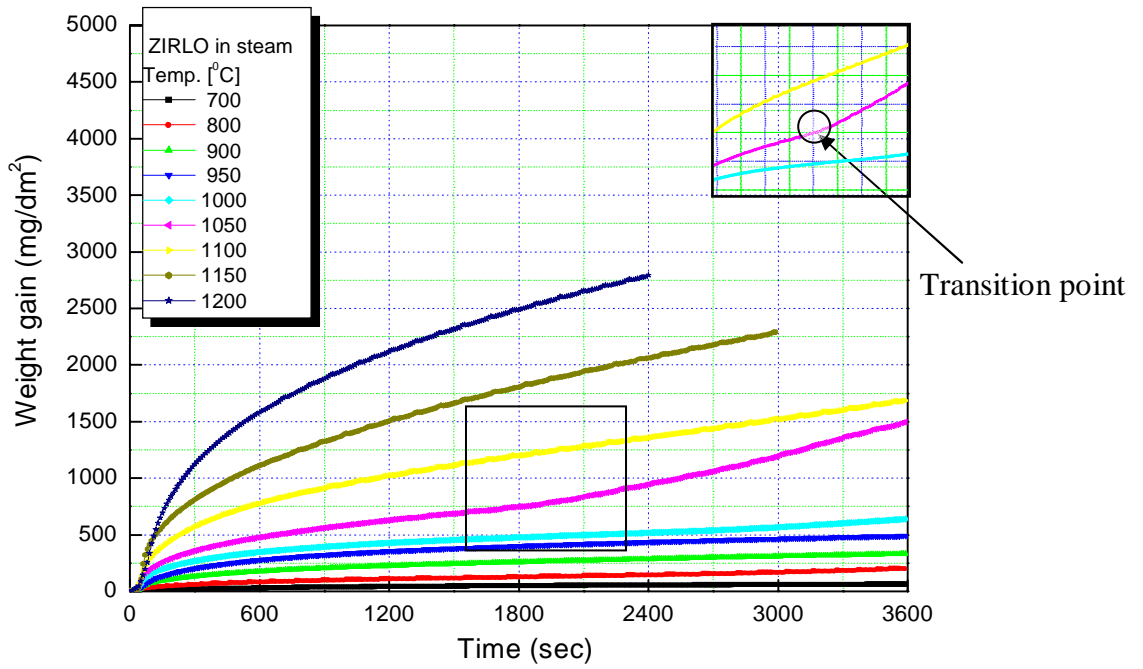


Fig.1 Test apparatus for the high temperature oxidation

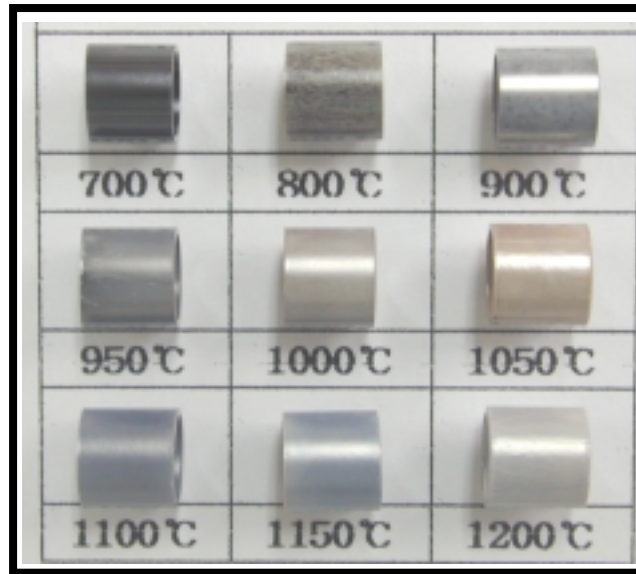


(a)

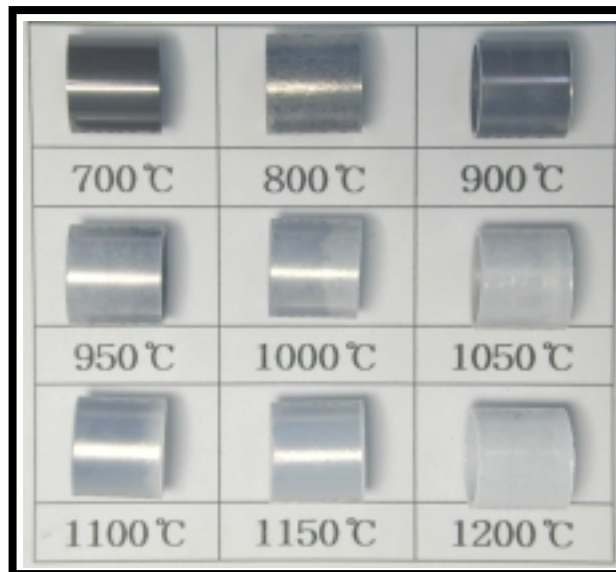


(b)

Fig.2 Oxidation behaviors of Zr cladding tubes under the steam condition at the temperatures of 700 -1200 ; (a) Zircaloy -4, (b) ZIRLO



(a)



(b)

Fig.3 Surface appearances of Zr cladding tubes after the steam oxidation;
 (a) Zircaloy -4, (b) ZIRLO

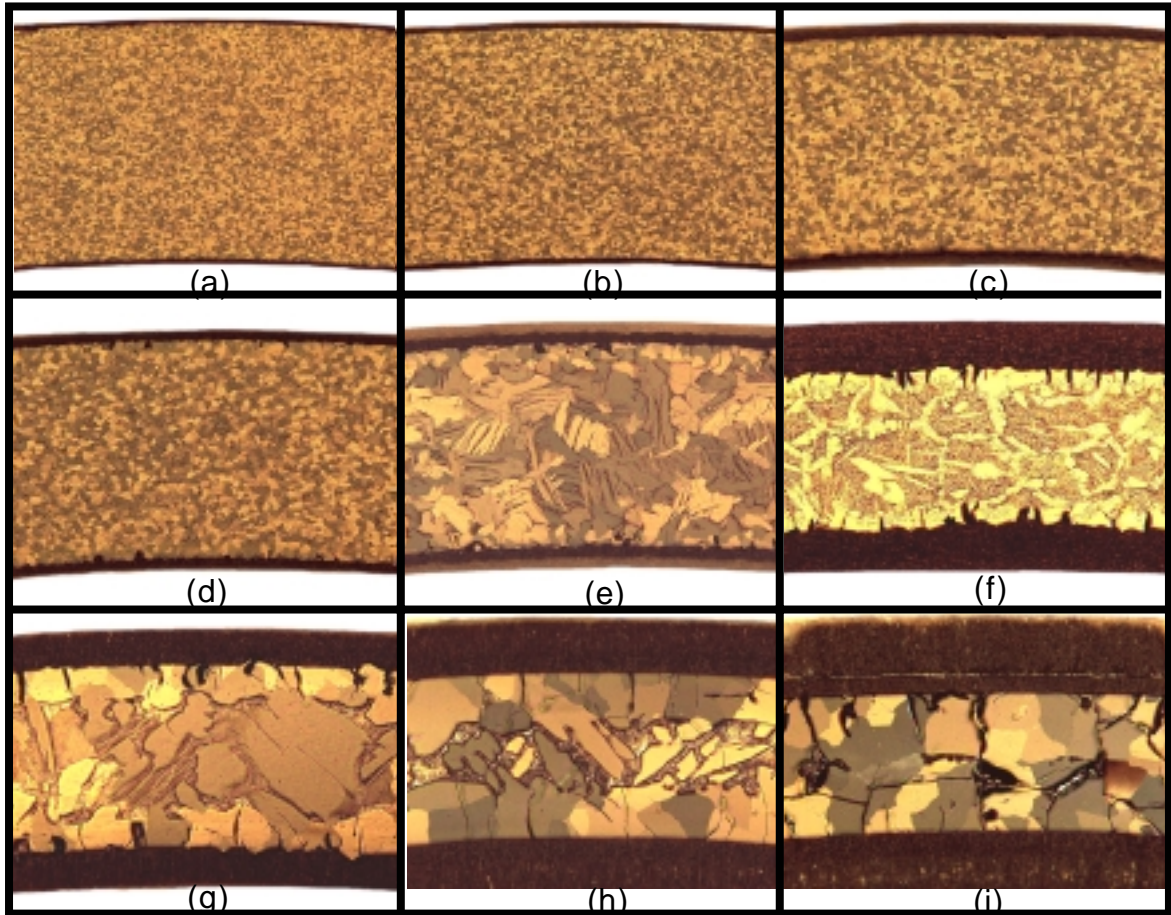


Fig. 4 Microstructures of Zircaloy -4 claddings after the steam oxidation;
(a) 700, (b) 800, (c) 900, (d) 950, (e) 1000,
(f) 1050, (g) 1100, (h) 1150, and (i) 1200

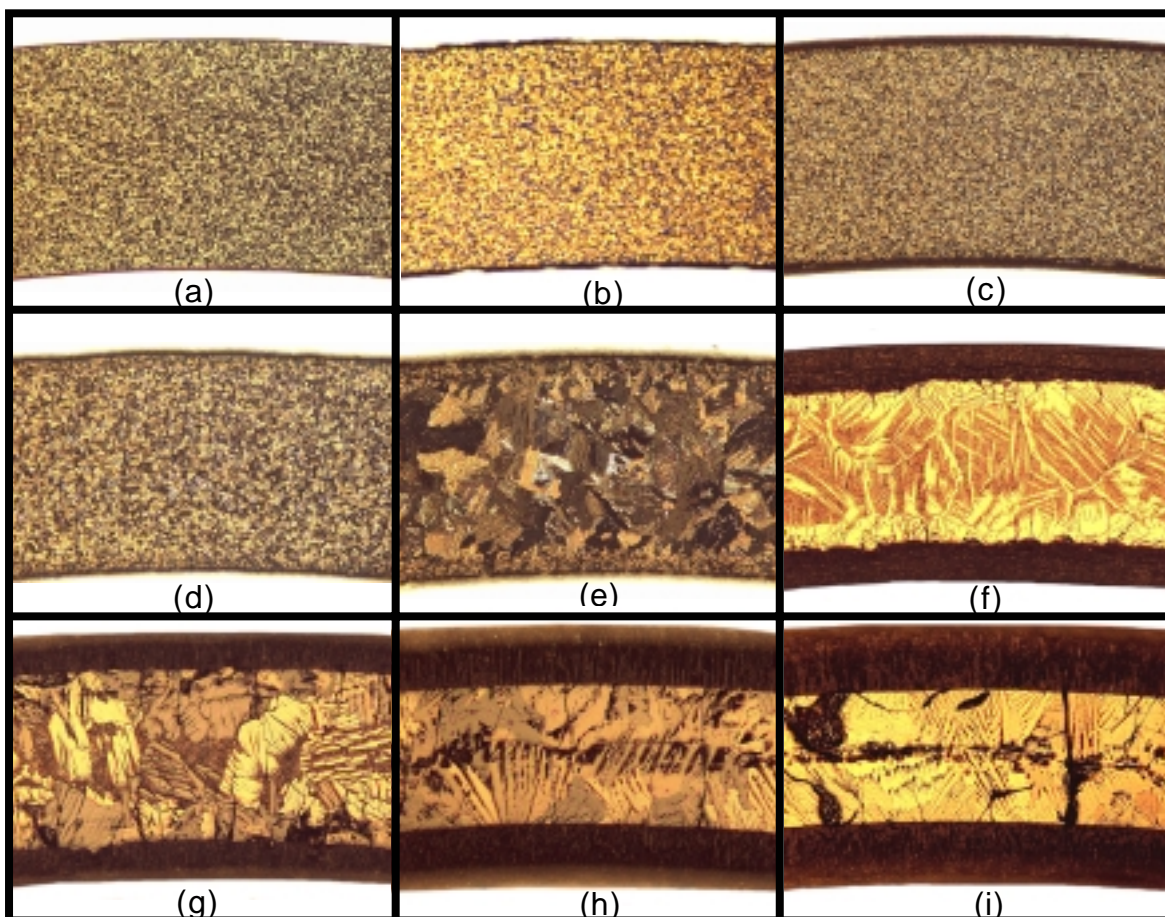
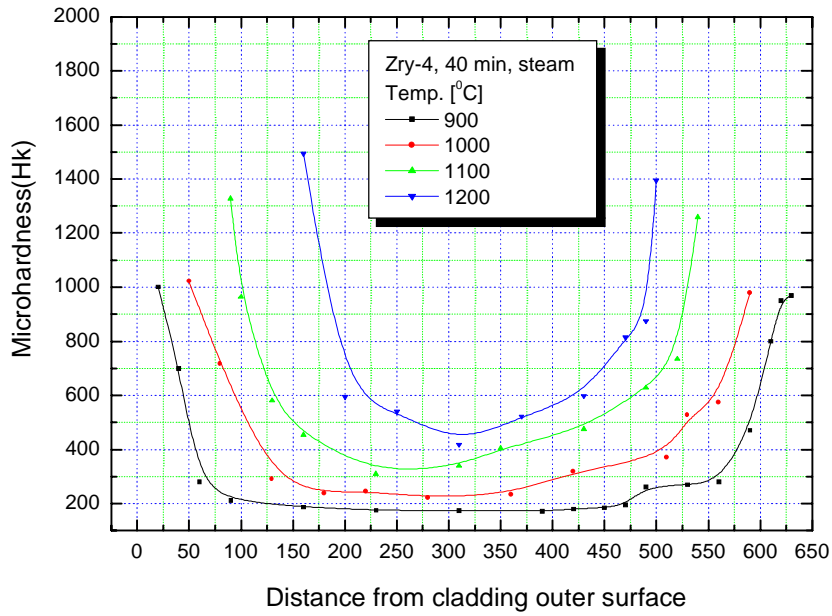
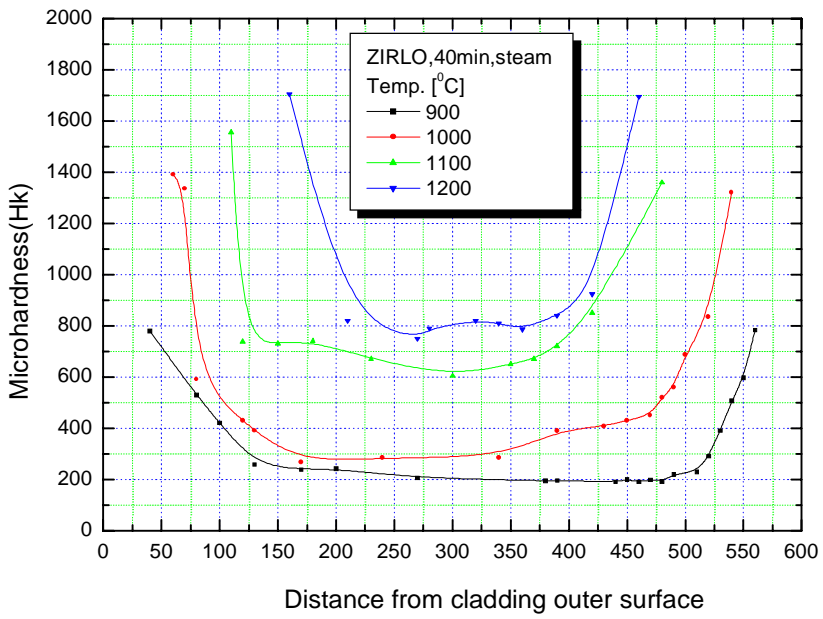


Fig. 5 Microstructures of ZIRLO claddings after the steam oxidation;
(a) 700, (b) 800, (c) 900, (d) 950, (e) 1000,
(f) 1050, (g) 1100, (h) 1150, and (i) 1200

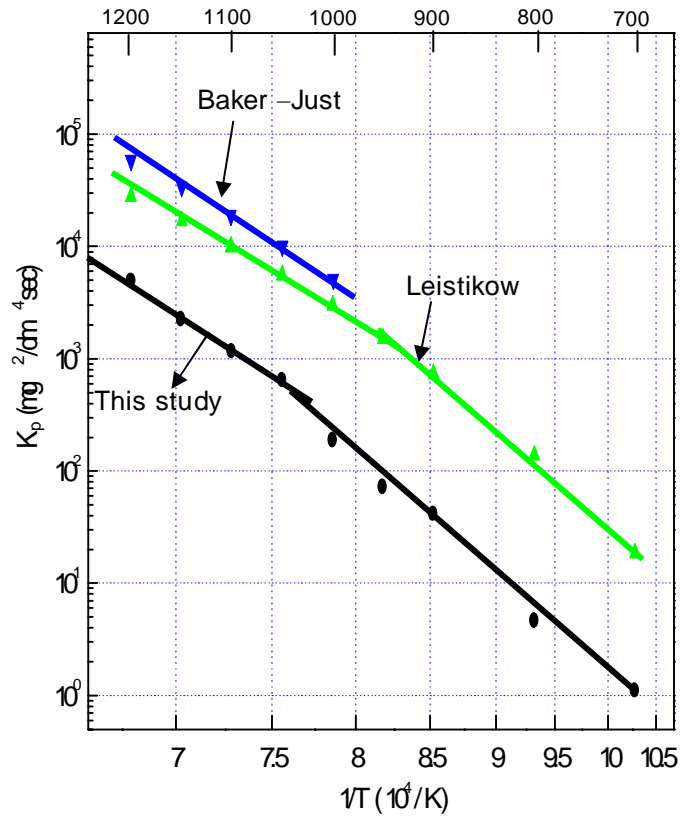


(a)

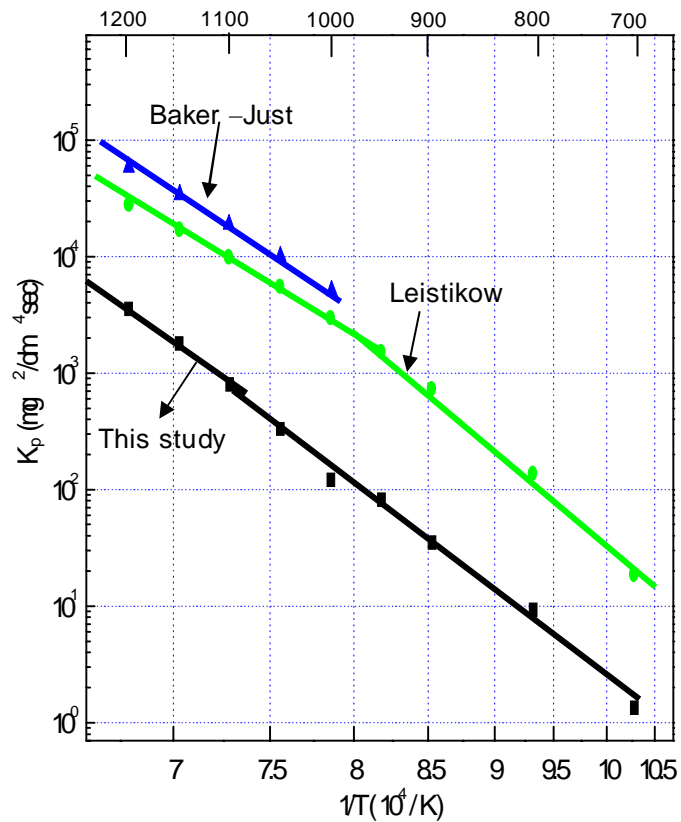


(b)

Fig.6 Microhardness of Zr cladding tubes after steam oxidation;
 (a)Zircaloy -4, (b)ZIRLO



(a)



(b)

Fig.7 Arrhenius plots of parabolic constant for the steam oxidation;

(a) Zircaloy -4, (b) ZIRLO