

경수로핵연료의 Zircaloy-4 피복관 부식 모델 개발  
Development of LWR Fuel Zircaloy-4 Cladding Corrosion Model

방제권, 이찬복, 김대호, 정연호  
한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

경수로핵연료의 Zircaloy 피복관의 부식 기구와 기존의 부식 모델들을 평가하여 새로운 부식모델식을 유도하였다. 핵연료 피복관의 부식에 영향을 주는 변수들로는 피복관의 재질 및 제조 특성, 냉각수화학, 수소화합물의 생성 및 속중성자속 등이 있는데, 각 변수가 피복관의 부식 기구에 주는 영향을 분석하여, 부식 모델식을 유도하였다. 유도된 모델은 각 변수의 민감도 분석과 피복관의 축방향 부식분포, 냉각수화학의 영향 및 고연소도 핵연료에서의 부식 가속 현상에 대한 예측성을 통해 평가하였다.

Abstract

Corrosion model of Zircaloy-4 cladding of LWR fuel was derived by analyzing the corrosion mechanisms and the other corrosion models. The parameters influencing the fuel cladding corrosion are the material and manufacturing characteristics of the cladding, coolant chemistry, hydride formation in the cladding and fast neutron flux. The model was derived by taking into account the effect of each parameter upon the Zircaloy corrosion. The derived model was evaluated by both the sensitivity analyses of the parameters and its predictability of such phenomena as the axial distribution of corrosion, the effect of water chemistry and acceleration of corrosion at high burnup.

1. 서 론

경수로 핵연료의 피복관 부식은 핵연료의 연소 한계를 결정하는 주요 성능 변수이다. 핵연료의 경제성 및 활용도 제고를 위한 핵연료 연소도의 증가와 원자로의 열효율을 향상시키기 위한 냉각수 온도의 증가 등이 요구됨에 따라, 1980년대부터 내부식성이 향상된 피복관의 개발에 대한 연구가 광범위하게 수행되어 왔다. 새로운 피복관은 재료의 화학 조성을 기존의 ASTM Zircaloy-4 Specification 내에서 각 구성 원소들의 조성을 최적화하여 내부식성을 향상시켰을 뿐만 아니라, ASTM의 Zircaloy-4 Specification을 벗어나는

새로운 Zirconium 합금도 개발되었다. 새로운 피복관 합금의 개발과 병행하여 Zircaloy 피복관의 부식 기구에 대한 연구도 노내외 시험을 통해 수행되어 왔다. 그리하여 Zircaloy 피복관의 노내 부식 기구에 대한 여러 현상 및 주요 인자들이 새로이 발견되었다.

Zircaloy-4 피복관의 노내에서의 부식을 예측하기 위해 많은 부식모델들이 개발되었다. Garzarolli에 의해 1980년대초에 개발된 모델[1]은 노내의 속중성자속 등의 방사선 조사환경하에서의 부식이 노외에서의 부식 보다 일정한 비율 보다 크다는 기본 가정에 기반하여 개발되었는데, 낮은 연소도에서는 비교적 잘 예측하였다. 그러나 모델의 단순성으로 인해, 수화학 등의 발전소 운전 특성, 피복관의 재질 특성, 그리고 피복관의 축방향 부식층 변화 등의 예측에는 정확성이 충분하지 못했다. Billot 등[2]이 개발한 COCHISE 모델은 냉각수내 LiOH의 영향을 고려하기 위해 Li 관련 항을 부식모델식에 반영하여 개발되었는데, 냉각수의 Li의 농도가 증가함에 따라 피복관의 부식도 증가하였다. 그리고 고연소도에서 피복관의 부식이 가속되는 현상이 발견되었는데, 이는 피복관에 부식으로 인해 생성된 수소화합물의 영향 때문인 것으로 나타났다.[3,4,5] 그리하여 Cheng[6]은 피복관의 부식이 수소화합물의 생성과 방사선 조사에 의한 Zircaloy matrix 내의 Zr(Cr,Fe)<sub>2</sub> 화합물의 분해에 의해 증가되는 모델을 제안하였다.

본 연구에서는 Zircaloy 피복관의 부식에 영향을 주는 인자들을 분석하고, 이들이 부식기구에 주는 영향을 시험자료를 통해 평가하여, 새로운 부식모델식을 유도하였다.

## 2 Zircaloy 부식 기구 분석

Zircaloy 피복관이 노내에서 고온의 물과 반응하면 산화층이 약 2  $\mu\text{m}$ 까지 도달할때까지는 - pre-transition 기간 - 시간에 0.33 승으로 비례하면서 증가하며, 그 후에는 - post-transition 기간 - 부식률이 시간에 거의 비례하여 증가하는 거동을 보인다. Post-transition 기간에는 산화층이 시간에 비례하여 증가하며, 핵연료가 노내에서 완전히 연소되어 방출될때에는 최대 100  $\mu\text{m}$  이상까지 도달할 수 있다. Post-transition 기간에서 부식이 일어나는 기구는 냉각수의 산소가 확산을 통해 산화층을 통과하여 산화층과 Zircaloy Matrix의 경계면에서 Zr와 반응하여 산화가 진행되는 것으로 알려져 있다.[6] 따라서 산소와 Zr의 반응률을 감소시키는 것이 Zircaloy의 부식률을 감소시키는 것인데, Zircaloy를 산소와의 반응을 저하시키는 것은 산화층의 전체 두께와 상관없이 Zircaloy matrix와 산화층 경계면에서 수  $\mu\text{m}$ 의 접착성이 좋은 산화층이 보호 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

Zircaloy 피복관의 내부식성을 향상시키기 위해 기존의 Zircaloy-4 Specification 내에서 화학조성, 열처리 및 냉간가공 등을 최적화하여 내부식성을 향상 시켰다. Zircaloy의 조성중 tin 감소시키면 내부식성이 향상되는 것으로 나타나서 Tin의 함량을 최소화 시켰

으며, Tin 외에도 Carbon을 감소 시키거나 Si을 증가시키면 피복관의 부식이 감소되는 것으로 나타났다. 이들을 Improved Zircaloy 혹은 Low Tin Zircaloy라고 하며, 고연소도에서 산화층 두께를 10-30% 감소시키는 것으로 나타났다. 그리고 기존의 Zircaloy-4 Specification을 벗어나서 Tin을 1.2 %이하로 줄이거나, Nb을 많이 첨가한 새로운 화학조성의 Zirconium 합금이 개발되고 있다. 이들 합금은 기본적으로 Zircaloy와 유사한데, 내 부식성이 상당히 향상되는 것으로 알려져 있다. 그 외에 피복관의 Annealing 등의 열처리와 냉간가공을 통해 피복관의 미세조직을 최적화하면 피복관의 부식이 감소시킬 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 피복관의 화학조성, 열처리 및 냉간가공 등 영향에 대한 체계적인 이해는 아직 되지 않았으며, 각 원소 혹은 인자들이 복합적으로 작용하여 피복관의 부식이 진행될 것이다. 따라서 피복관의 부식은 피복관의 제조사 또는 피복관의 제조 Lot 에 따라 변할수 있다.

노내에서 Zircaloy 피복관의 부식에 영향을 주는 인자로는 방사선 조사에 의한 냉각수의 방사분해에 의한 산화 이온기의 생성, Li 및 Boron 등의 냉각수에 용해된 이온과 산화층과의 상호 작용 등이 있는데, 냉각수의 Li은 산화층에 유입되어 산화층에서의 산소의 확산계수를 증가시켜 부식을 증가시키는 것으로 알려져 있다. 고연소 핵연료에서 피복관의 부식률이 증가될수 있는 것으로 나타났는데, 그 원인들로는 피복관의 산화가 진행됨에 따라 생성된 수소가 피복관에 흡수되어 수소화합물이 형성되고, 이로 인해 피복관의 산화보호층이 역할이 약화되어 피복관의 부식이 증가될 수 있다. Zircaloy-4 피복관의 노내 부식은 지수적인 열적제한을 포함하고 있으며, 활성화에너지는 모델마다 서로 다른 고정값을 갖고 있다.[7] 그러나 Billot[8]은 고정값 대신 Li 농도에 따라 변하는 활성화에너지를 제안했다. 또한 고연소도 핵연료에서는 핵연료겍의 소멸이후 소결체의 평운으로 인해 피복관에 인장응력이 작용할 수 있는데, 이로 인해 산화보호막의 기능이 또한 약화될 수 있다. 속증성자 조사는 Zircaloy-4 피복관의 산화층의 구조와 산화층 기공내의 화학적 특성에 영향을 준다.[1] 그 외에 고연소도 핵연료의 높은 증성자조사량으로 인해 Zircaloy Matrix의 미세조직상의 변화로 인해 피복관의 부식이 증가할 수 있다는 주장도 있다.

### 3. Zircaloy 부식모델 개발

Zircaloy 피복관의 부식 기구 및 부식기구에 영향을 주는 인자들을 고려하여 부식률을 아래식과 같이 유도하였다.

$$\frac{ds^3}{dt} = C_1 \cdot \exp(-Q_1/RT) \quad (1)$$

$$\frac{ds}{dt} = C_2 \cdot F_{Mst} \cdot F_{Flux} \cdot F_H \cdot \exp(-Q^*(C_{Li})/RT) \quad (2)$$

Pre-transition 기간의 부식은 산화층의 두께가 약 2  $\mu$ m로 작아서 피복관의 견전성에 주는 영향이 작기 때문에 기존의 Garzarolli 모델을 사용하였다. Post-transition 기간의

부식은 부식에 영향을 주는 인자들을 고려하여 상기 (2)와 같이 나타내었다. 피복관의 재질 특성은 피복관의 제조사의 제조 특성 별로 다를 수 있고, 여러 변수들이 복합적으로 피복관의 부식에 영향을 주기 때문에 하나의 인자,  $F_{Met}$ 로 정의하였다. 노내의 중성자 조사 효과는  $F_{Flux}$  인자로 나타내었다. 피복관의 Hydride의 영향은  $F_H$  인자로 나타내었는데, EPRI의 PFCC 모델과 같이 피복관의 수소농도가 400 ppm 이상에서  $F_H$ 가 아래와 같이 증가하는 것으로 가정하였다.

$$F_H = 1 \quad \text{for } C_{H_2} \leq 400 \text{ ppm} \quad (3)$$

$$F_H = 1 + 0.699 \log\left(\frac{C_{H_2}}{400}\right) \quad \text{for } C_{H_2} > 400 \text{ ppm}$$

냉각수 내의 Li이 부식에 주는 영향으로 Li이 피복관의 산화층에 유입되어 산소의 확산계수를 증가시키는 부식기구에 기반하여, Li의 영향은 부식의 활성화에너지에 영향을 주는 것으로 아래와 같이 나타내었다. Li의 농도가 증가함에 따라 활성화에너지가 감소하여 피복관의 부식을 증가시킨다.

$$Q^*(C_L) = 28200 - A \cdot (C_L - 0.5) \quad (4)$$

여기서  $C_L$ 는 냉각수내 Li의 농도(ppm)이며, A 값은 43.4 (cal/mol-ppm) 으로 설정하였다. 금속-산화층 경계면에서의 온도는 산화층의 열전도도에 매우 의존한다. 본 모델에서 사용된 산화층 열전도도의 값은 1.2(W/m-K) 이다.

그리고 속중성자속에 의한 부식 영향은 다음과 같이 표현하였으며,

$$F_{Flux} = C_F \cdot \phi^{0.24} \quad (5)$$

여기서 속중성자속 량의 지수상수는 Garzarolli가 제안한 0.24를, 상수  $C_F$  값은  $1.4 \times 10^{-3}$  ((neutrons/cm<sup>2</sup>-s)<sup>-0.24</sup>)를 사용하였다.

그림 1은 상용의 PWR에서의 피복관의 축방향 산화층 두께, 피복관 온도 및 연소도 분포를 보여준다. 피복관의 표면 온도가 23 °C가 차이가 핵연료 수명말에서의 산화층 두께의 차이는 77%가 됨을 알수 있다. 그림 2 및 3 은 냉각수내의 Li의 농도의 변화에 따른 피복관의 산화층 두께 변화 및 축방향 변화를 나타낸다. Li의 농도가 0.5 ppm에서 3.5 ppm으로 증가함에 따라 피복관의 산화가 약 14% 증가한다. 축방향 분포에서 Li의 농도가 증가함에 따라 최대 산화지점의 부식량이 상대적으로 증가하는 것은 온도회환에 의한 피복관의 산화 가속 현상 때문이다. 그림 4 및 5 는 피복관의 수소화합물의 영향이 있을 때와 없을 때의 시간별 부식과 축방향 분포를 보여준다. 피복관의 수소농도가 400 ppm 이상에서 수소화합물의 영향으로 인해 부식이 가속되는 현상을 보여준다. 그림 6은 속중성자속이 증가함에 따라 산화층 두께가 증가함을 예측하였다.

따라서 유도된 Zircaloy-4 부식모델식은 부식에 영향을 주는 인자들의 영향을 비교적 잘 예측하는 것으로 나타났으며, 부식모델식의 각 상수 및 인자들은 추후 피복관 제조 특성별 노내 부식자료와의 비교를 통해 결정될 것이다.

## 4 결 론

경수로핵연료의 Zircaloy 피복관의 부식 기구와 기존의 부식 모델들을 평가하여 새로운 부식모델식을 유도하였다. Zircaloy 피복관의 부식에 영향을 주는 인자들은 피복관의 화학조성 및 미세구조 등의 재질 특성, 냉각수의 Li 농도, 피복관의 수소농도 및 속중성자속 등이다. Li의 영향은 Li이 피복관의 산화보호막에 침투하여 이온의 확산 계수를 증가시키는 기구에 기반하여 부식의 활성화에너지를 변화시키는 것으로 고려하였으며, 다른 인자들은 증배계수를 통해 부식모델에 고려되었다. 유도된 모델은 피복관의 축방향 부식 분포, 냉각수화학의 영향 및 고연소도 핵연료에서의 부식 가속 등의 현상을 비교적 잘 예측하였다.

## 후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기계획사업의 일환으로 수행되었음.

## 참고문헌

- [1] Garzarolli, F., Jung, W., Shoenfeld, H., et al. "Waterside Corrosion of Zircaloy Fuel Rods," EPRI NP-2789, Research Project 1250-1, Kraftwerk Union, AG and Combustion engineering, Inc., Electric Power Research Institute, Palo, CA, Dec. 1982
- [2] Billot, P. and Giordano, A., "Comparison of Zircaloy Corrosion Models from the Evaluation of In-Reactor and Out-of-Pile Loop Performance," Zirconium in the Nuclear Industry : Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, American Society for Testing Materials, West Conshohocken, PA, 1991, pp. 539-565.
- [3] Garde, A. M., "Enhancement of Aqueous Corrosion of Zircaloy-4 Due to Hydride Precipitation at the Metal-Oxide Interface," Zirconium in the Nuclear Industry : Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, C. M. Eucken and A. M. Garde, Eds., American Society for Testing Materials, West Conshohocken, PA, 1991, pp. 566-594.
- [4] Kim, Y. S., Rheern, K. S., and Min, D. K., "Phenomenological Study of In-Reactor Corrosion of Zircaloy-4 in Pressurized Water Reactors," Zirconium in the Nuclear Industry : Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, A. M. Garde and E. R. Bradley, Eds., American Society for Testing Materials, West Conshohocken,

- PA, 1994, pp. 745-759.
- [5] 김선재, 김경호, 백종혁, 최병권, 정용환, "Zircaloy-4 합금의 부식에 미치는 LiOH 및 Hydride의 영향," '97 추계학술발표 논문집(II), 한국원자력학회, 1997, pp. 75-80.
- [6] Cheng, B., Kruger, R. M., and Adamson, R. B., "Corrosion Behavior of Irradiated Zircaloy," Zirconium in the Nuclear Industry : Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, A. M. Garde and E. R. Bradley, Eds., American Society for Testing Materials, West Conshohocken, PA, 1994, pp. 400-418.
- [7] Cheng, B., Gilmore P. M., and Klepfer H.H., "PWR Zircaloy fuel Cladding Corrosion Performance, Mechanics, and Modeling," Zirconium in the Nuclear Industry : Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295, E. R. Bradley and G.P. Sabol, Eds., American Society for Testing Materials, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 1995, pp. 137-160.
- [8] Billot, P. and Giordano, A., "Comparison of Zircaloy Corrosion Models from the Evaluation of In-Reactoer and Out-of-Pile Loop Performance," Zirconium in the Nuclear Industry : Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, American Society for Testing Materials, West Conshohocken, PA, 1991, pp. 539-565.

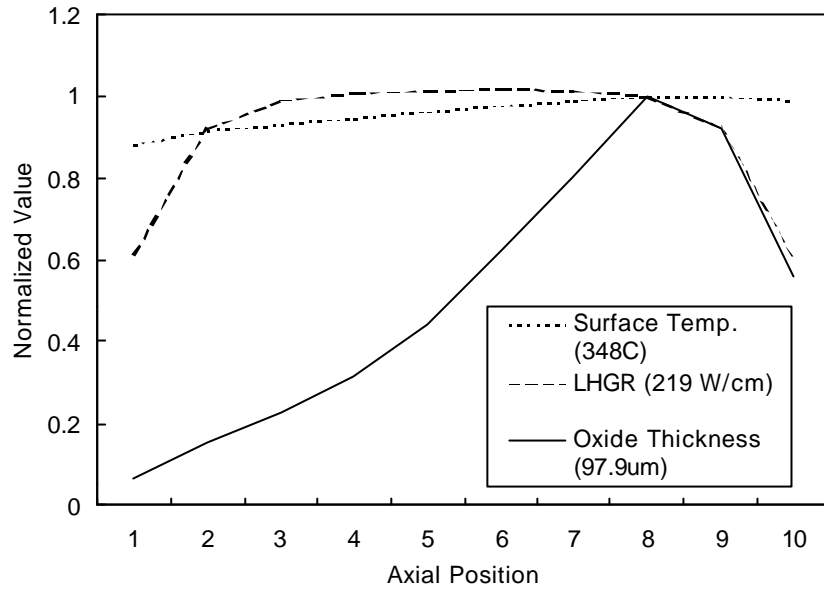


그림 1. 축방향 위치별 산화층두께, 피복관 표면온도 및 출력

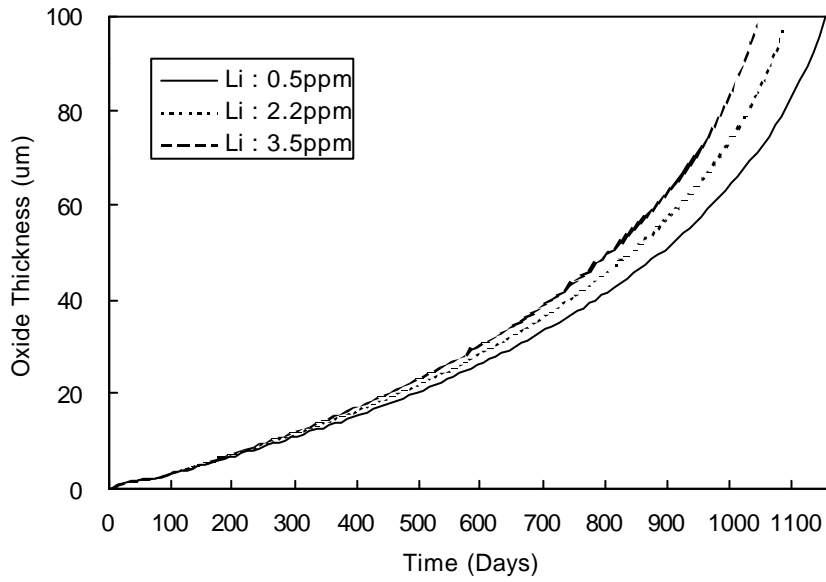


그림 2. Li 농도 변화에 따른 산화층 두께 변화

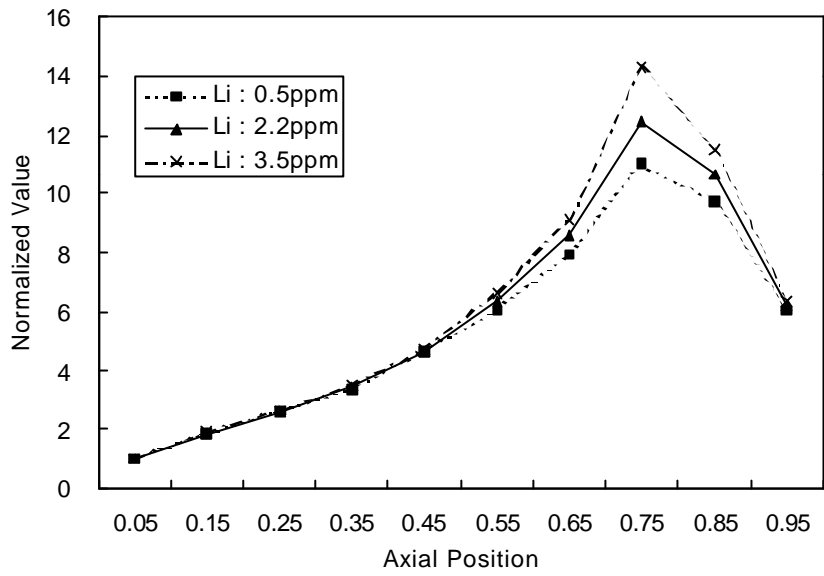


그림 4. Li 농도 변화에 따른 축방향 산화층 두께 변화

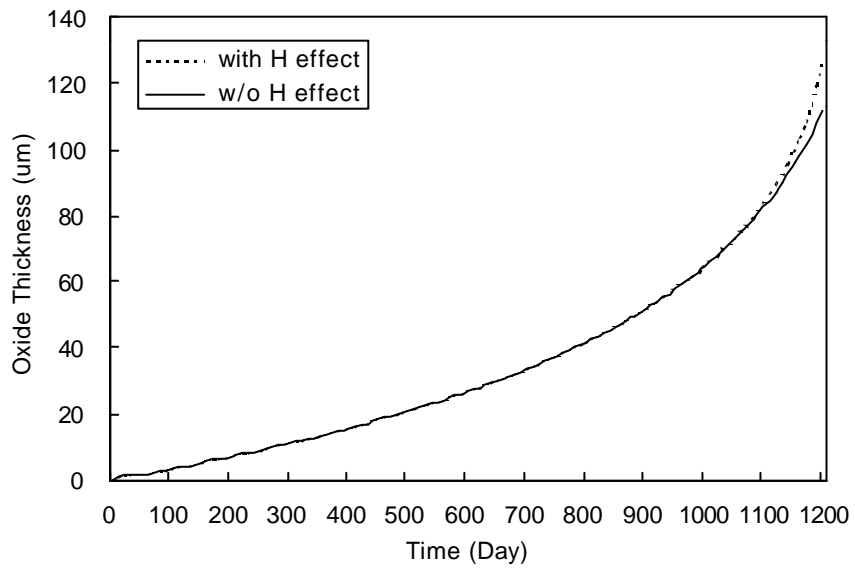


그림 4 수소농도 영향에 의한 산화층 두께 변화



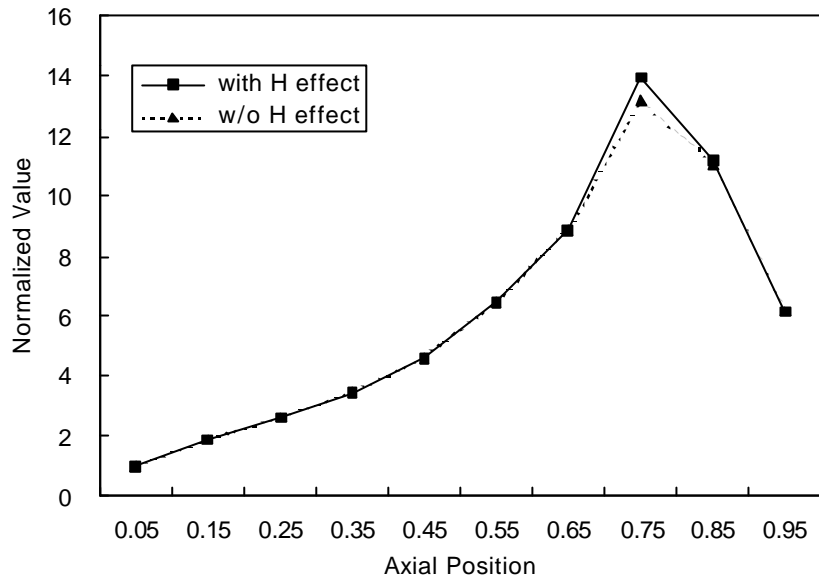


그림 5. 수소농도 변화에 의한 축방향 산화층 두께 변화

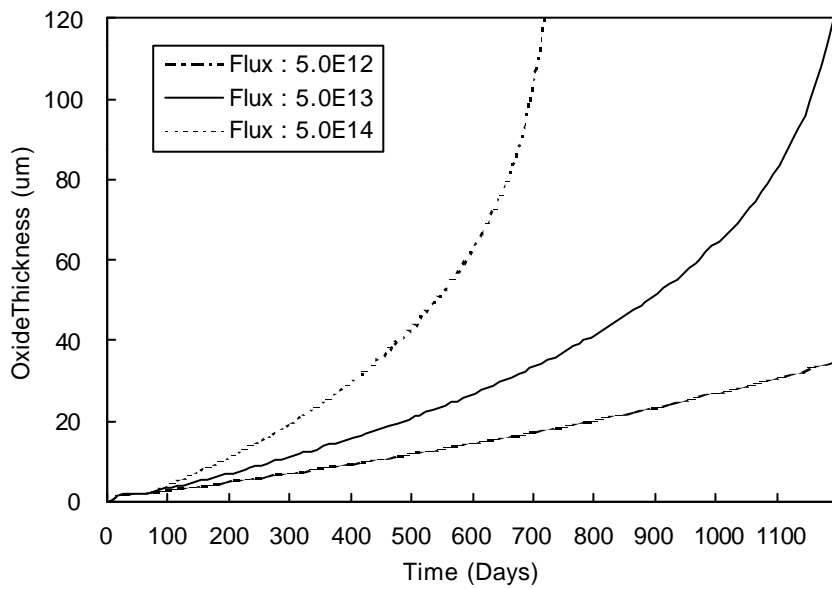


그림 6. 속증성자 변화에 따른 산화층 두께 변화