

## 원자로 조사 Zircaloy-4의 500°C 공기중 산화거동 연구

유길성, 김건식, 민덕기, 노성기, 김은가  
한국원자력연구소

### 요 약

사용후핵연료에 대한 장기건식저장과 관련하여 원자로에서 조사된 사용후 핵연료피복관에 대한 산화시험을 공기분위기에서 수행하였다. 피복관 시료의 500°C 공기중 산화시험 결과 산화 초기에 급격한 산화율을 보였으며, 이 후 천이점까지 느리게 산화가 진행되다가 천이 후에는 선형적으로 급격히 무게가 증가하는 지르코늄 합금의 수증기 및 공기중에서의 전형적인 산화양상을 나타내었다. 시편별로는 가장 두꺼운 노내 산화막을 가진 시편이 가장 높은 산화율을 나타내었으며, 노내 산화시 천이점에 근접한 시편들이 가장 낮은 산화율을 보였다. 산화율이 가장 높은 시편의 천이후 영역에서의 산화율은  $\Delta W = 0.74 t + 38.61$ 과 같은 관계식으로 표현될 수 있었다. 이 때  $\Delta W$ 는 무게이득( $\text{mg}/\text{dm}^2$ )이고  $t$ 는 산화시간(h)을 나타낸다. 시험에 사용된 피복관의 단위 산화막두께( $1 \mu\text{m}$ )에 대한 산화무게증가량은 약  $15.4 \text{mg}/\text{dm}^2$ 으로 나타났다. 이러한 결과들은 사용후핵연료 중간저장 시설 및 저장캐스크의 설계 전산코드 작성 및 저장시설의 운영에 관련되어 기반자료로 활용될 수 있을 것이다.

### 1. 서 론

사용후핵연료의 장기저장에 따른 핵연료 피복관의 건전성에 영향을 주는 인자로 주로 피복관의 산화, 수소화 및 응력부식균열등이 고려되고 있다[1,2]. 이러한 인자들 중에서도 건식저장시 피복관의 안전성에 가장 큰 영향을 미칠수 있는 인자들중 하나가 피복관의 산화현상이다. 따라서 피복관의 재료로 사용되고 있는 Zircaloy-4의 산화거동에 대한 연구는 후행핵연료주기 정책이 확정되지 못해 사용후핵연료를 앞으로도 상당히 장기간 중간저장 할 수 밖에 없는 우리실정으로는 필요불가결한 연구로 생각된다.

Zirconium 합금의 공기중 산화에 대한 연구는 1960년대경 R.S.Ambartsumyan과 V.B. Kishinevskii 등[3]에 의해 수행되었으며, 최근에 와서 Suzuki[4], Kawasaki[2], 박광현[5] 및 유길성[6-14] 등과 같은 연구자들에 의해 사용후핵연료의 장기저장 거동과 관련하여 수행되고 있다. 그러나 이런 연구중 대부분은 실제 사용후핵연료 피복관 재료에 대한 연구보다는 미조사 시편을 사용한 연구들로서 실제적인 사용후핵연료 저장사업에의 적용에는 의의가 제기될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 실제 상용 원자로에서 연소된 사용후핵연료의 피복관 시편을 이용하여 산화거동의 속도론적 및 금속조직학적 시험을 통해 연구하므로써, 사용후핵연료 장기저장 사업에 실제적으로 활용될 수 있는 자료생산에 그 목표를 두었다.

## 2. 시료채취 및 시험방법

사용후핵연료 피복관 시편은 고리원자력발전소에서 연소한 핵연료봉에서 취출하였다. 연료봉은 초기 U-235가 1.8%인 가돌리니아 혼합연료봉을 사용하였으며 연료봉 평균 연소도는 25GWD/MTU였다. 상용 원자로에서 조사된 핵연료봉의 피복관 외관은 연료봉의 하단으로부터 일정한 거리까지는 검은색의 보호적인 산화막으로 덮혀 있으며, 다시 산화막은 검은색과 흰색의 반점이 섞여있는 일정한 천이구역을 지나 연료봉의 상단부에서는 흰색의 두꺼운 막으로 변화해가는 모습을 보여준다. 시험에 사용된 핵연료봉의 외관을 관찰한 결과는 그림 1과 같으며 그림에서 보듯이 봉의 하단으로부터 71mm(그림 1(a))의 위치에서는 검은색의 단단하고 보호적인 산화막이 형성되었으며, 하단으로부터 691mm 위치(그림 1(b))에서는 이 검은색의 산화막이 흰색의 산화막으로 천이되는 모습을 보여주고 있다. 그림 1(c)는 연료봉 하단으로부터 1214mm 지점의 연료봉 외관 모습으로 전체 표면이 회백색의 산화막으로 천이된 모습을 보여주며, 그림 1(d)의 2259mm 위치에서의 연료봉 표면은 두꺼운 흰색의 산화막으로 완전히 변화한 모습을 보여주고 있다. 핵연료봉으로부터 시료 취출은 시료 채취전에 수행된 연료봉 비파괴검사 결과를 참조하여 연료봉의 길이방향을 따라 7군데 위치로 부터 절단 취출되었다. 연료봉의 절단위치에서의 산화시험전 초기 조건을 알아보기 위하여 시험시편의 바로 인접부위에서 금속조직시험을 위한 시편들을 역시 취출하였다. 취출된 시편들의 금속조직시험 결과는 다음 그림 2 및 3과 같다. 그림에서 보듯이 연료봉 시편들의 외면은 비교적 균일한 형태의 산화막을 보여 주었으며, 두꺼운 산화막의 경우 연료봉의 길이 방향으로 작은 균열들을 볼 수 있었다. 연료봉 내면의 산화막은 거의 관찰되지 않았다. 채취된 시편은 증류수와 초음파세척기를 사용하여 세척하였다. 산화시험은 한국원자력연구소 조사후시험시설의 납셀내에 설치된 1kW용량의 tubular furnace와 시료무게 측정용 METTLER microbalance AE240(정밀도: $10^{-5}$  g)을 사용하여 수행하였다. 시험은 핵연료봉에서 취출된 각 시편들을 납셀에 설치된 전기로에 넣어 일정한 시간동안 산화시킨 후 산화된 시편을 취출하여 무게를 재고 무게측정 후 다시 전기로에 시편을 넣어 가열하는 방법으로 수행하였으며 산화온도는 500°C였다.

## 3. 시험 결과 및 분석

그림 4는 시편들에 대한 약 500시간 동안의 산화시험 결과를 보여준다. 이 시편들이 보여주는 전체적인 산화 경향은 일반적인 Zircaloy-4 재료의 수증기 또는 물속에서의 산화경향과 비슷하였다. 그림에서 보듯이 40mm 위치의 시편을 제외하고는 초기산화시 상당히 빠른 산화 경향을 보여주고 있으며, 약 70-100mg/dm<sup>2</sup>의 위치에서 천이 후 거의 선형적으로 무게증가가 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 40mm 위치로부터 채취된 시편의 경우 처음부터 매우 완만한 무게증가 현상을 보여주었으며, 특별한 천이현상도 나타나지 않았다. 전체적으로 볼 때 시편의 초기 산화막(노내에서 형성된 산화막)이 두꺼울수록 산화율이 빠르게 나타났다. 이런 현상은 노내에서 형성된 산화막의 특성, 즉 검은색의 산화막일 경우 계속되는 산화에 보호적인 특성을 가진 반면 회백색, 즉 비교적 두꺼운 산화막의 경우 비보호적인 산화특성을 가진다는 사실로 설명될 수 있을 것이다. 3210 및 3430mm 위치 시편의 경우 앞서 수행된 연구[11]에서 언급된 같은 시편들에 대한 450°C 공기중에서의 결과와 상반되는 현상을 보여주고 있는데, 이것은 원자로에서 노내 산화막 형성시 형성조건에 따른 산화막 특성의 차이에 기인된 것으로 생각된다. 그림 5는 7개 시편에 대한 평균 무게증가율을 취한 것으로 조사 핵연료봉 피복관의 전반적인 산화 특성을 잘 보여주고 있다. 전체적인 산화특성은 그림에서 보는 바와 같이 초기에 급격한 산화가 진행되며, 일정한 무게이득 위치에서 선형적인 증가현상을 나타낸다. 그림 6에서와 같이 7개의 시편들 중 가장 산화증가율이 높은 3430mm 위치 시편에 대한 천이후의 선형적인 무게증가율은 다음과 같은 관계식으로 표현될 수 있었다.

$$\Delta W = 0.74 t + 38.61 \text{ (500}^\circ\text{C 공기중)}$$

이 때  $\Delta W$ 는 무게이득(mg/dm<sup>2</sup>)이고 t는 산화시간(h)을 나타낸다.

이러한 관계식은 실제 사용후핵연료의 저장시설의 설계 코드 및 안전성 분석 관련 코드에서 사용될 수 있을 것이다.

그림 7은 산화시험을 마친 7개의 시편중 두 개(690, 1,250mm)에 대한 피복관 단면의 금속조직 시험결과(100배의 확대율)를 보여준다. 그림에서 보듯이 피복관 외면의 경우 비교적 균일한 산화양상을 나타내는 반면, 피복관 내면의 경우 매우 불규칙적인 산화막 양상을 나타내고 있다. 이러한 산화막 양상의 차이는 피복관 내·외면에서의 내부응력의 차이 및 조사 핵연료봉에서 외면의 경우는 냉각수와 접촉한 반면 피복관 내면의 경우 실제 핵연료와의 접촉을 통한 조사손상등의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 그림 8 및 9는 두개의 시편들(690, 3,430mm)에 대한 630배의 금속현미경 사진으로 산화막의 단면에 대한 자세한 양상을 볼 수 있다. 비교적 얇은 노내 산화막을 가졌던 시편들의 경우는 피복관 외면에 비해 피복관 내면에 더 두꺼운 산화막이 형성되었으며, 비교적 두꺼운 노내 산화막을 가진 시편들의 경우 피복관의 외면에 더 두꺼운 산화막을 가진 것으로 나타났다. 산화시험전 초기조건을 알기 위한 금속조직시험 결과는 피복관 내면의 경우 거의 노내 산화막 형성을 관찰할 수 없었으며, 이러한 피복관 내면의 경우 산화막이 형성된 외면에 비해 더 빨리 산화가 진행할 수 있었던 것으로 생각된다. 이 외에도 앞서 언급된 연료와의 직접적인 접촉을 통한 여러 가지 산화가속증가 요인이 생겼을 수도 있다. 산화막 외면의 경우 실제 증가된 두께와 피복관 내면에 형성된 산화막과의 비를 계산해보면 시편의 순서에 따라 183, 185, 185, 141, 164, 135 및 120%로 나타났으며, 이 비에서 알수있듯이 노내 산화막이 두꺼울수록 이 비가 낮아지는 것을 알 수 있다. 이것은 노내 산화막이 두꺼워질수록 공기중 산화시 보호적인 특성의 감소에 영향을 받은 것으로 해석할 수 있다. 그러나 실제 사용후핵연료의 장기저장의 경우를 고려할 때 결합핵연료를 제외하면 피복관의 내면보다 외면에 대한 산화거동이 중요하며, 따라서 이러한 공기중 산화 후 전체적인 산화막의 두께에서 초기 노내 산화막의 두께를 제한 후 단위 두께에 대한 산화량을 나타내면 다음 표 1과 같다. 표에서 보듯이 500°C 공기중에서 사용후핵연료 피복관의 단위 산화막 두께(1  $\mu$ m)에 대한 산화량은 약 15.4mg/dm<sup>2</sup>으로 나타났으며, 이것은 조사 핵연료 피복관의 공기중 산화시 물이나 수증기내에서 일반적으로 알려진 미조사 시편에 대한 단위 산화막 두께(1  $\mu$ m)당 산화량인 14.7mg/dm<sup>2</sup>과 거의 차이가 없는 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

가. 사용후핵연료의 피복관 시편은 초기산화시 상당히 빠른 산화 경향을 보여주고 있으며, 약 70-100mg/dm<sup>2</sup>의 무게증가 위치에서 천이한 후 거의 선형적으로 무게증가가 일어난다.

나. 가장 산화증가율이 높은 시편의 천이후 무게증가영역에서의 무게이득( $\Delta W$ )과 산화시간(t)과의 상관식은 다음과 같다.

$$\Delta W = 0.74 t + 38.61$$

다. 공기중 산화 후 피복관 단면의 금속조직시험 결과 피복관의 외면의 경우 산화막의 양상은 균일하였으나, 내면의 경우 산화막의 양상은 매우 불규칙적이다.

라. 500°C 공기중에서 조사된 핵연료 피복관의 단위 산화막두께(1  $\mu$ m)에 대한 산화무게증가량은 약 15.4mg/dm<sup>2</sup>이다.

#### 참 고 문 헌

- [1] IAEA, "Behavior of Spent Fuel Assemblies during Extended Storage", IAEA-TECDOC-414 (1987)

- [2] IAEA, "Behavior of Spent Fuel and Storage Facility Components during Long-term Storage", IAEA-TECDOC-673 (1991)
- [3] B.G.Parfenov et al., "Corrosion of Zirconium and Zirconium Alloys", Atomizdat Moskva 1967
- [4] M.Suzuki et al., J.of Nucl.Mater.140 (1986)
- [5] 박광현외, "사용후 핵연료 건식저장조건에서 지르칼로이 산화연구"  
한국전력공사, 1994.
- [6] 유길성외, "습식 저장 시 결함 핵연료 거동 연구", 한국원자력연구소, 년말보고서,  
KAERI II/RR-27/90 (1990)
- [7] 유길성외, "결함 핵연료의 거동 연구", 한국원자력연구소 부설 원자력환경관리센터, 년말보고서,  
KAERI-NEMAC/RR-57/91 (1991)
- [8] 유길성외, "건식저장조건에서의 Zircaloy-4 핵연료 피복관 재료의 산화 거동",  
'93춘계학술발표회, 원자력학회 (1993)
- [9] 유길성외, "Zircaloy-4 피복관 재료의 공기 중에서의 산화 거동", '93추계학술발표회,  
원자력학회 (1993)
- [10] 유길성외, "조사 및 미조사전처리 Zircaloy-4 피복관재료의 공기중 산화거동",  
'94춘계학술발표회, 원자력학회 (1994)
- [11] 유길성외, "사용후핵연료 피복관의 공기중 산화거동 연구", '94추계학술발표회,  
원자력학회 (1994)
- [12] 유길성외, "사용후핵연료 중간저장시설의 사고시 피복관의 산화거동 연구", '95춘계학술발표회,  
원자력학회 (1995)
- [13] G.S.You et al., "Oxidation Behavior of Irradiated Zircaloy-4 in Air", Proceedings of 1995  
Joint PIE Tech. Seminar between KAERI and JAERI, KAERI, Sep.20-22, 1995



그림 1. 시험 핵연료봉 외관검사 결과

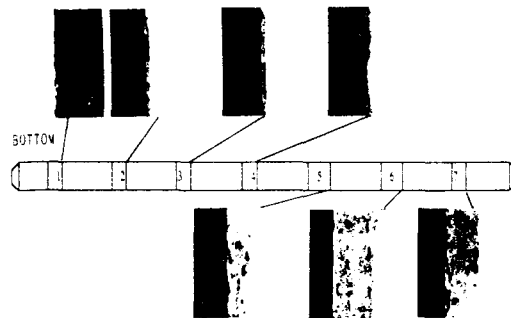


그림 2. 시험 핵연료봉 절단 위치 및 단면 조직 사진

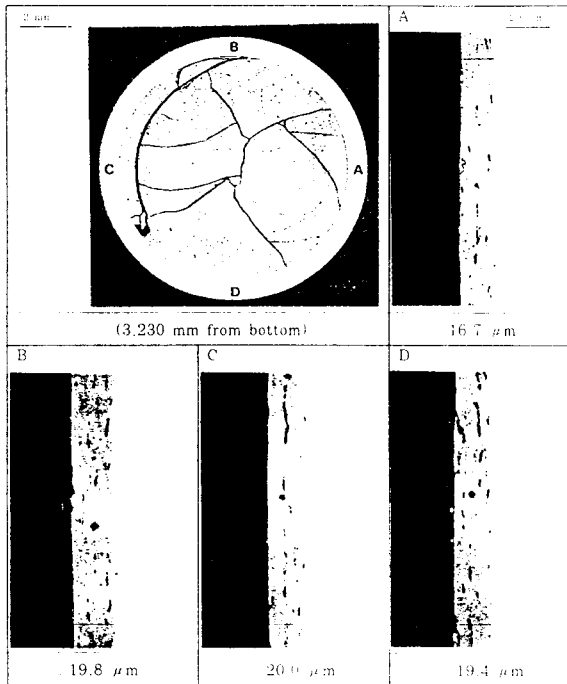


그림 3. 시험 핵연료봉 3230mm 위치의 거시 및 미시 조직 사진

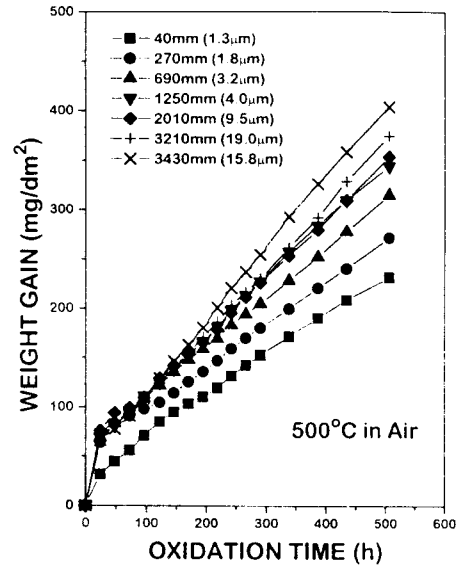


그림 1. 500°C 공기중 산화시험 결과

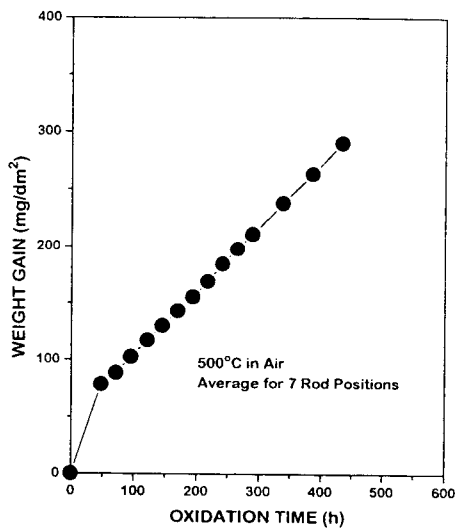


그림 5. 7개 시편 산화량 평균

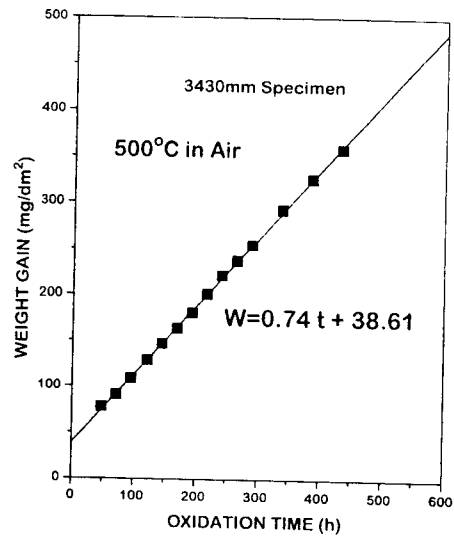


그림 6. 최대 산화를 시편의 천이후 영역 산화무계증가



그림 7. 산화후 시편의 금속단면 조직 사진 x100  
(위:690mm, 아래:1250mm)

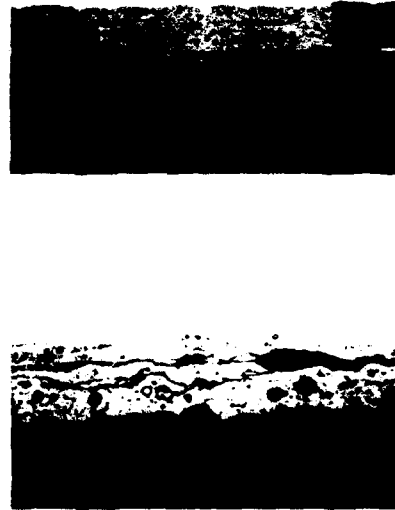


그림 8. 산화후 시편의 금속단면 조직 사진 x630  
(690mm, 위:외면, 아래:내면)

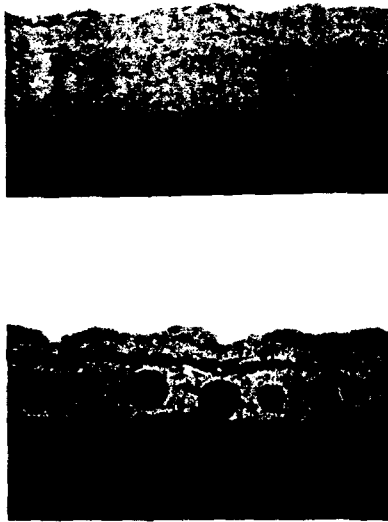


그림 9. 산화후 시편의 금속단면 조직 사진 x630  
(3,430mm, 위:외면, 아래:내면)

표 1. 공기중 산화 전후의 산화막 두께

연료봉바닥으로 부터의 위치 (mm)	공기중산화후 두께 - 초기산화막 두께 (μm)	공기중 산화시 산화량(mg/dm <sup>2</sup> )	단위 두께당 산화량 (mg/dm <sup>2</sup> /μm)
40	13.0	231.257	17.789
270	15.3	271.252	17.729
690	18.9	314.495	16.640
1,250	25.7	343.884	13.381
2,010	20.8	353.124	16.977
3,210	28.9	374.148	12.946
3,430	32.4	403.545	12.455
평	균		15.417