

Zircaloy-4 의 고압 수증기 산화 및 수소침투

옥 영길, 김 선기, 김 용수
한양대학교

유 길성, 민 덕기, 노 성기
한국원자력연구소

요 약

Zircaloy-4 의 수증기 산화와 이에 따른 수소침투의 압력에 대한 영향을 평가하기 위해 pre-transition 과 post-transition 의 영역에서 1~103 기압의 압력 범위에서 실험을 수행하였다. 그리고 시편의 edge 부분에서의 산화율 및 수소침투 가속화 현상을 알아보기 위해 시편의 edge 분율에 따른 산화율 및 수소침투량 실험을 압력영향과 함께 수행하였다. 또 steam corrosion 과 waterside corrosion 의 비교를 위해 산화율에 따른 수소침투를 평가하였다. 잠정적인 결과로서 pre-transition 영역, 즉, 370°C, 72 시간에서 103 기압에서의 산화가 1 기압에서의 산화보다 약 50% 증가된 값을 가졌고, post-transition 영역, 즉, 700°C, 210 분에서는 최고 150%의 산화 가속화를 관찰할 수 있었으며 수소 침투량 역시 산화가 가속화된 만큼 증가하였다. 그리고 압력이 증가함에 따라 산화율이 점진적으로 증가함을 pre-transition 영역과 post-transition 영역에서 관찰할 수 있었다. 시편의 edge 분율에 따른 산화율의 변화에 대해서는 370°C, 72 시간의 경우 산화량이 적어 별다른 영향을 관찰할 수 없었으나, 700°C, 210 분에서는 시편의 표면적에 대한 edge 의 비율이 증가할수록 산화율이 증가하고 있음을 볼 수 있다. 하지만 기존의 논문들에서 주장하고 있는 뚜렷한 edge 의 영향을 관측하기는 어려웠다.

1. 서 론

최근 원전의 운전조건이 고연소/장주기로 가면서 핵연료가 가혹한 조건에 처하게 됨에 따라 새로운 문제들이 야기되고 있다. 이차수소화 현상은 이러한 문제중의 하나로, 비록 PWR 형 핵연료의 경우 그 문제의 심각성이 BWR 형 핵연료에서 보다 낮지만, 이 문제를 해결하기 위한 국제연구가 진행중이다. 이차수소화 손상의 주요 과정은 Fretting 이나 제조상의 결함으로 인해 발생

한 일차결함을 통해 피복관 내부로 침입한 냉각수가 과열증기화 되고 수시간 내지 수일후 원전 가동압력에 이르게 된다. 이 고압 수증기가 피복관 내벽, 이산화우라늄 펠렛과 산화를 일으키면서 반응생성물로 축적된 수소가 어떤 임계치에 이르러 가속적, 국부적으로 피복관내에 대량의 수소침투를 일으켜 대형 이차손상을 유발하는 것이다.

이러한 대량의 수소침투를 설명하기 위해 제안된 메카니즘중의 하나가 미세균열, 기공, 또는 intermetallic particle sites 와 같은 국부적인 기계적 결함이 수소침투의 통로가 된다는 것이다. 사실 그동안 수증기 산화 실험은 여러 연구자들에 의해 폭넓게 수행되어 왔으나, 특히 고압수증기 산화의 경우, 실험결과에 대한 재현성 문제 및 상반된 결과로 인해 아직도 연구되어야 할 과제로 남아 있다. 이중 몇몇 연구자들은 산화 자체에 대한 압력영향의 존재를 주장하고 있지만, 정확한 메카니즘은 물론 압력과 산화량과의 정량적인 상관관계도 확립되어 있지 못한 상태이다.[1-4] 최근에는 가속화된 수소침투가 고압 수증기 분위기에서는 더 낮은 수소 대 산소비에서도 발생한다는 것이 밝혀졌다.[5]

특히, Pawel[2], Cox[3], Bramwell[4]은 고압의 수증기에 대한 압력영향을 평가하였는데, Pawel 의 연구결과에 의하면 zircaloy-4 에 대한 500-1500psi 범위의 수증기 압력에서 905°C 의 경우 압력영향이 관찰되었으며 그는 이 원인을 고압으로 인해 형성된 산화막 내부의 미세균열이 산화율 증가를 야기시키는 것으로 설명하고 있다. 그리고 1100°C 이상의 고온에서 압력영향이 나타나지 않는 것은 산화막에서의 미세균열 등의 치유가 고온에서 상대적으로 원활하기 때문이라고 주장하였다. Cox 역시 350-600°C 온도 범위에서 5000psi 수증기 압력 내에서 압력증가에 따른 산화율 증가를 확인하였으며 이러한 결과에 대해 고압에서 산화막 내의 기공도(porosity) 증가가 압력영향을 유발한다고 주장하고 있다. 또한 Bramwell 역시 800-900°C 온도 범위에서, 18.6MPa 내의 수증기 압력에서 압력증가에 따른 산화율 증가를 확인하였으며 이러한 결과의 원인으로서는 결정립계를 따라 형성된 미세균열이 압력영향을 유발하는 것으로 주장하고 있으며 그 또한 1000°C 에서 압력영향의 가속화가 거의 관찰되지 않는 이유는 압력영향이 1000°C 이상의 고온에서는 온도가 증가함에 따라 감소하고 있다고 설명하고 있다.

따라서 본 연구는 지르코늄 합금의 산화 및 수소침투에 미치는 수증기 압력 영향을 좀더 철저히 평가하기 위한 자료 생산을 위해 370°C 와 700°C 의 두온도 범위에서 수증기 압력을 103 기압까지 변화시켜 가며 zircaloy-4 튜브 시편의 산화실험 및 수소침투량 측정 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1 실험장치 및 시편준비

본 연구는 1기압 및 103기압에서의 수증기 산화실험을 위해 고온 고압 Twin Autoclave System[6]을 이용하였다. Autoclave system은 온도 조절과 압력 조절을 독립적으로 수행할 수 있으며 최고 150기압에서 625°C까지 온도를 올릴 수 있도록 제작되었다.

본 실험에 사용된 시편은 Sandvik사에서 제조된 zircaloy-4 튜브와 Westinghouse사에서 제조된 Zirlo™ 튜브이며 실험 전 공기 중에서 형성된 산화막을 제거하기 위해 $H_2O : HNO_3 : HF = 50:47:3$ 의 비율로 혼합된 용액에서 3분간 pickling 한 후 아세톤으로 초음파세척을 수행하였다.

2.2 실험방법

370°C 및 700°C의 온도에서 수증기 압력에 따른 산화량 및 수소침투량 평가를 위해 1기압 및 103기압하에서 수증기 산화실험을 수행하였다. 산화시간은 370°C 온도하에서는 72시간으로, 700°C 온도하에서는 210분으로 고정하였으며 압력의 증가에 따른 산화량을 측정하였다. 산화량의 정확한 측정을 위해 10µg까지 측정 가능한 전자저울(Satorius BP210D)로 반응 전후의 무게증가를 측정하였으며 시편 장착시 모든 시편을 같은 높이의 원주방향으로 배열함으로써 uniform heat zone 내에 위치시켰다. 수소침투량 측정실험은 Hydrogen Determinator (LECO사)를 이용해 수행하였다. 또한 시편의 edge 부분에서의 산화율 및 수소침투 가속화 영향을 알아보기 위해 시편의 edge 분율에 따른 산화율 및 수소침투량 측정실험을 함께 고려하여 수행하였으며 압력의 증가에 따른 산화 및 수소 침투량의 증가를 측정하였다.

3. 실험결과 및 논의

1기압 및 103기압하에서의 370°C와 700°C 수증기 산화실험은 각각 2번씩의 batch 실험을 수행하였으며 실험오차를 최소화하기 위해 각 batch마다 2개 이상의 크기가 같은 시편을 장착하였다. 각각의 온도에서 시편의 edge 분율에 따른 산화량을 그림 1과 그림 2에 각각 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼 post-transition 영역뿐 아니라 pre-transition 영역에서도 103기압 하에서의 산화량이 1기압 하에서의 값보다 증가하였음을 볼 수 있는데, 이러한 결과는 압력영향의 존재를 주장하였던 몇몇 연구자들, 즉 Pawel[2], Cox[3], Bramwell[4]의 결과와 일치하고 있다.

일반적으로 수소침투는 시편의 기하학적 형태에 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다. Clayton[7]의 경우 동일한 실험 조건하에서도 시편의 geometry에 따라 plate 시편, 튜브시편, 구형 시편 순으로 산화량 및 수소침투율이 큰 것으로 보고하고 있으며 이러한 시편의 기하학적 형태가 시편의 edge 분율과 관련이 있는 것으로 보인다. 따라서 본 연구는 이러한 edge의 영향을 측정하기 위해 3mm에서 10mm까지, 즉 0.17에서 5.0cm까지의 surface to edge ratio를 갖도록 다양한 길이의 시편을 이용하여 edge 분율에 따른 고압 수증기 산화와 수소 침투량을 측정하였다.

그림 1의 경우 산화량의 값이 적어 뚜렷한 edge 영향을 관찰하기 어려우나, 그림 2, 3의 경우 edge ratio가 적은, 즉 0.3cm 길이의 시편이 10cm 길이의 시편보다 산화량과 수소침투량에서 약 1.5~2 배 정도 증가된 값을 가짐을 볼 수 있다. 그림 5와 그림 6은 zircaloy-4 시편의 steam corrosion과 waterside corrosion에서의 수소침투량을 비교한 결과이다. 370°C, 72 시간의 경우 steam corrosion에서의 수소침투량이 waterside corrosion에서보다 최소 50%, 최고 약 200%까지 증가되었음을 관찰할 수 있으며, 고압에서의 수소침투량이 1기압보다 평균적으로 큰값을 나타내고 있다. 700°C, 210 분의 경우 steam corrosion에서 수소침투가 가속화되는 현상을 분명히 볼 수 있다. 따라서 steam corrosion에서 수소침투량은 1기압의 경우 150%, 103기압에서는 최고 약 400%까지 증가하고 있음을 관찰할 수 있고, 이 결과에서도 역시 고압에서의 수소침투 가속화 현상을 관찰할 수 있다. 그림 4는 370°C와 700°C에서 압력 증가에 따른 산화량 변화를 나타낸 것인데, pre-transition 영역과 post-transition 영역 모두에서 산화량이 증가하는 경향을 나타내고 있으나, 산화량이 증가하는 거동은 각각의 영역에서 다른 형태를 나타내고 있다.

서론에서 이미 언급했던 것처럼 산화반응의 압력영향은 어떤 열역학적인 영향보다는 산화막 내의 미세균열이나 기공도의 형성과 같은 물리적인 변화와 관련되어 설명되고 있다. 따라서 이러한 미세균열이나 기공도를 관측하기 위해 광학 현미경이나 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 미세구조 분석을 수행하였다. 하지만 압력영향을 주장하는 다른 연구자들과 마찬가지로 압력영향을 유발하는 미세균열이나 기공의 발견은 굉장히 어려운 작업이었고 그림 7에서 볼 수 있듯이 post-transition 영역의 산화막에서 전형적으로 볼 수 있는 수직 방향의 균열이 관찰되었다. Pre-transition 영역에서의 산화막의 경우 산화량이 5-15mg/dm²로서 이는 약 1μm의 산화막 두께에 해당되는데 이러한 산화막은 여전히 보호적인 성질을 지니고 있으므로 어떠한 미세균열이나 기공 등을 관찰할 수 없었다.

4. 결 론

수증기 산화와 이에따른 수소침투에 미치는 수증기 압력 및 시편의 edge에 대한 영향을 평가하기 위해 370°C, 700°C에서 각각 1기압 및 103기압하에서 zircaloy-4에 대한 수증기 산화실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론에 얻었다.

- 1) 370°C의 온도에서 고압 수증기 산화 반응이 pre-transition 영역임에도 불구하고 약 50%정도의 가속화가 관찰되었고, 700°C의 경우 최고 150%가량의 가속화를 관찰할 수 있었다. 그리고 수소침투 역시 산화가 가속화된 만큼 증가하였다.
- 2) Zircaloy-4의 산화 반응에 대한 압력 영향은 어떠한 임계압력을 갖는 것이 아니라 압력 증가에 따라 산화량이 점진적으로 증가한다는 사실을 알 수 있다.

- 3) Zircaloy-4 의 steam corrosion 에서의 수소침투가 waterside corrosion 에서의 수소침투량보다 훨씬 큰 값을 가졌으며 pre-transition 영역에서는 80%정도의 증가를, post-transition 영역에서는 150%이상의 증가를 보여주고 있다.
- 4) 산화량과 수소침투에 대한 edge 영향의 경우 pre-transition 영역에서는 산화량이 적어 edge 의 영향을 관찰하기 어려우나, post-transition 영역에서는 시편이 작을수록, 즉 surface to edge ratio 가 적을수록 산화량이 증가됨을 뚜렷하게 관찰할 수 있다.
- 5) 미세균열이나 기공과 같은 산화막의 물리적 변화는 설령 있다 하더라도 이전의 연구자들이 주장한 것처럼 관측이 매우 어려웠다.

참고 문헌

1. R. E. Westerman, *HW-73511*, (1962)
2. R. E. Pawel, J. V. Cathcart, and J. J. Campbell, *J. Nucl. Mater.*, 82 (1979) 129
3. B. Cox, *AECL-4448*, (1973)
4. I. L. Bramwell, T. J. Haste, D. Worswick, P. D. Parsons, *ASTM STP 1245*, (1994) 450
5. D. R. Olander, W. Wang, Y. Kim, C. Y. Li, S. Lim, S. K. Yagnik, *The 2nd Seminar on Nuclear Materials and Related Technology*, (1996) 7-1
6. Y. S. Kim, S. K. Kim, Y. K. Ok, D. K. Min, S. G. Ro, M. G. Park, *1997 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance*, (1997) 204
7. J. H. Clayton, *ASTM STP 1023*, (1989) 266

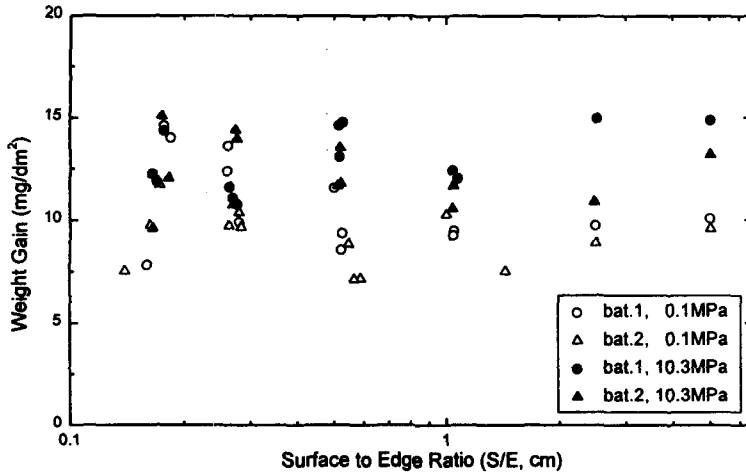


그림 1. Zry-4 시편의 edge분율에 따른 산화량 (370°C, 72hr)

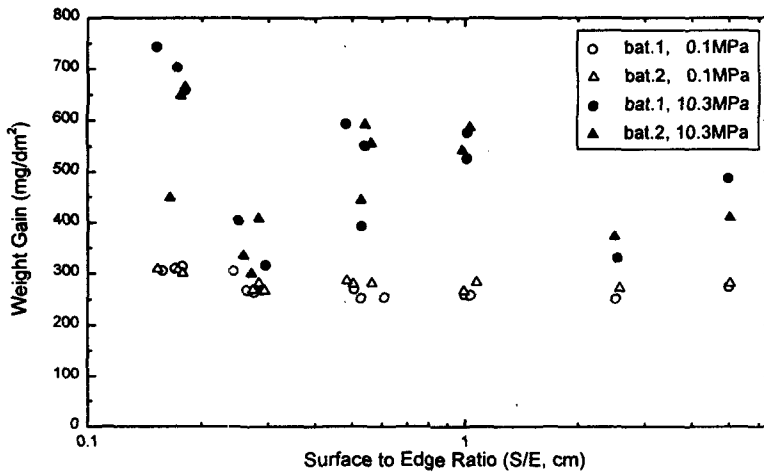


그림 2. Zry-4 시편의 edge분율에 따른 산화량 변화 (700°C, 210min)

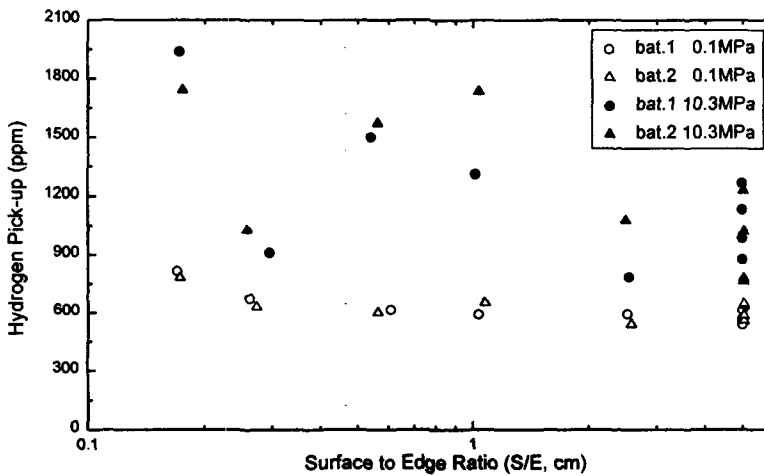


그림 3. Zry-4 시편의 edge분율에 따른 수소침투량 (700°C, 210min)

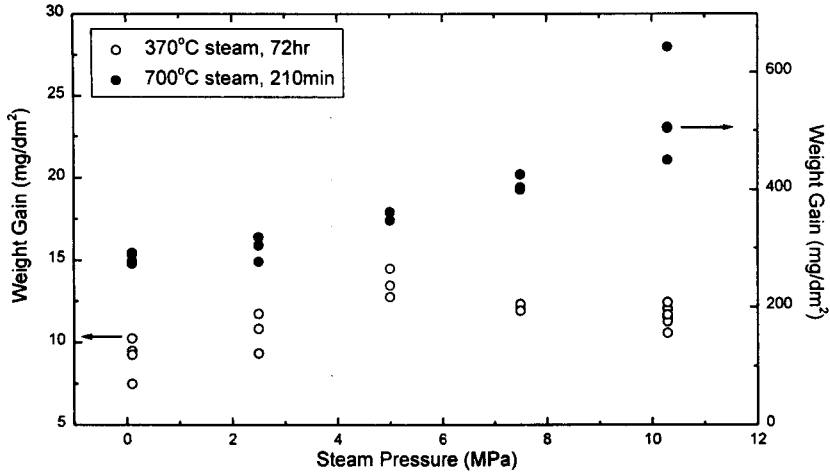


그림 4. 수증기 압력증가에 따른 산화량의 변화

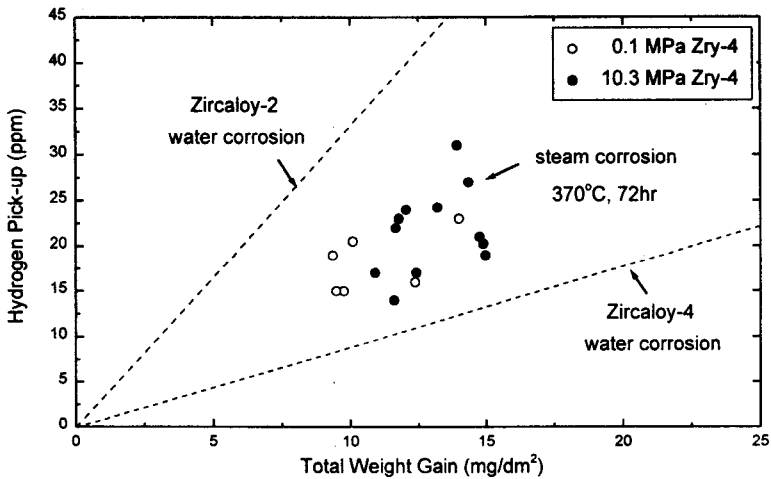


그림 5. 산화량에 따른 수소침투량 비교

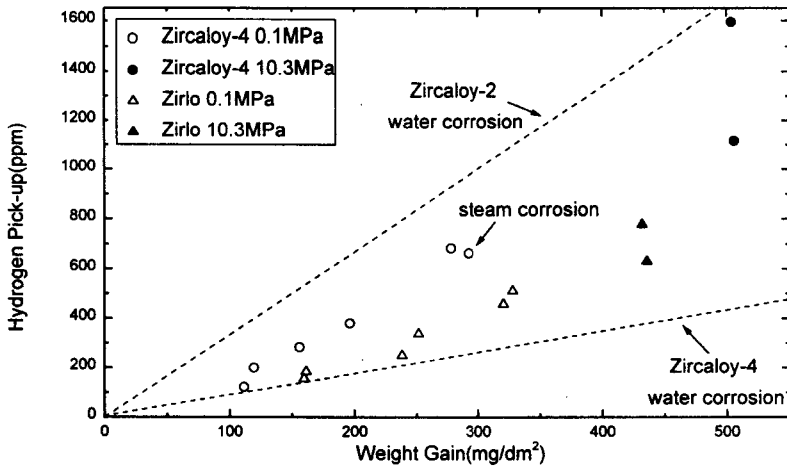


그림 6. 산화량에 따른 수소침투량 비교 (700°C)

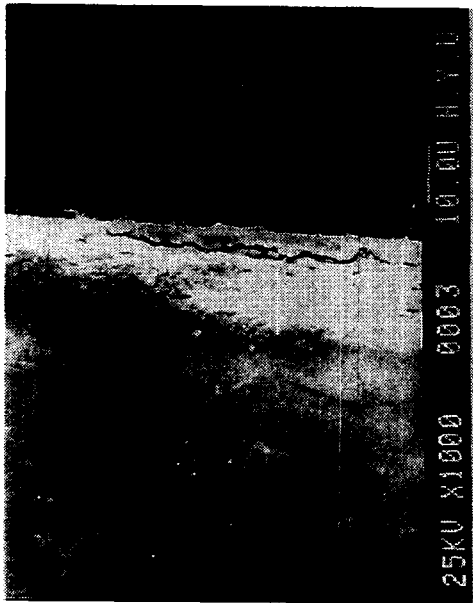


그림 7(a). Zircaloy-4 튜브 시편의 산화막 구조 (0.1 MPa Steam at 700°C, 210min)

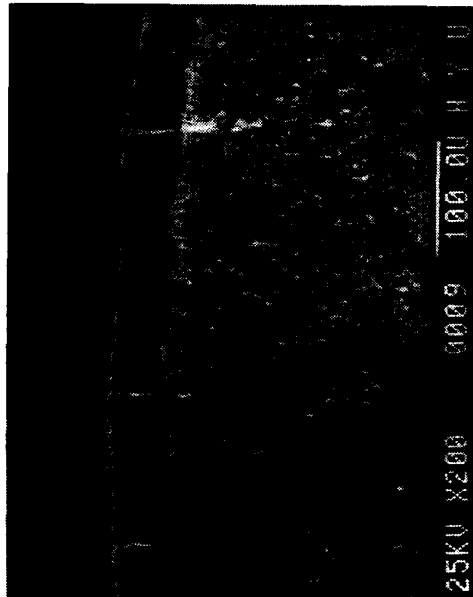


그림 7(b). Zircaloy-4 튜브 시편의 산화막 구조 (10.3 MPa Steam at 700°C, 210min)

