

## Zircaloy-4에서 산화가 기계적 성질에 미치는 영향에 대한 연구

고진현, 김상호, 황용화\*

한국기술교육대학교 신소재공학과, \*한국원자력연구소

## A Study of the Effect of Oxidation on the Mechanical Properties of Zircaloy-4

J. H. Koh, S. H. Kim, Y. H. Hwang\*

Department of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education,  
Gajeon-ri, Byungcheon-myon, Cheonan, Chungnam 330-708 Korea.

\*Korea Atomic Energy Research Institute, P.O.Box 105, Yuseong, Daejeon, 305-600 Korea

### Abstract

A study on the change of mechanical properties and oxidation behavior of Zircaloy-4 fuel cladding after exposing at 900°C and 1000°C for various periods of exposure time under the steam atmosphere was carried out. The growth of the  $ZrO_2$  layer combined with an oxygen-rich  $\beta$ -phase layer into the Zircaloy tube material can be described by an expression,  $E = 1.1\sqrt{Dt} + 2 \times 10^{-4}$ . The tensile strength of Zircaloy tubes increased for a short period of exposure time and decreased rapidly with further exposure while the hoop strength was not decreased greatly. In the meantime, the axial and circumferential elongations of oxidized Zircaloy tubes were decreased drastically with increasing exposure time as a result of embrittlement phenomena.

Keywords : Zircaloy-4, Oxidation, Strength

### 1. 서 론

국내 월성 발전소에서 가동중인 중수형 원자로 (Heavy Water Reactor, HWR 또는 CANDU)에서 냉각재 상실사고 (Loss of Coolant Accident, LOCA)가 발생하면 핵연료 피복관으로 사용되고 있는 지르칼로이 (Zircaloy)-4는 온도가 급격히 상승하고 (Fig. 1) 동시에 스팀 분위기에 노출될 것이다<sup>1)</sup>. 피

복관이 고온의 스팀 분위기에 노출될 경우 일어나는 현상에 대해서는 경수형 원자로 (Pressurized Water Reactor, PWR)의 경우에는 많은 연구들이 수행되었고 그 결과에 의하면 일반적으로 지르칼로이 피복관 표면에 산화막이 형성되고 이것이 온도와 시간에 따라 점차적으로 두꺼워지는 것으로 보고되었다<sup>2-5)</sup>.

지르칼로이 피복관은 원자로의 가동 분위기인 고온 및 고압하에서 스팀 (수증기)과 반응하여 다음식

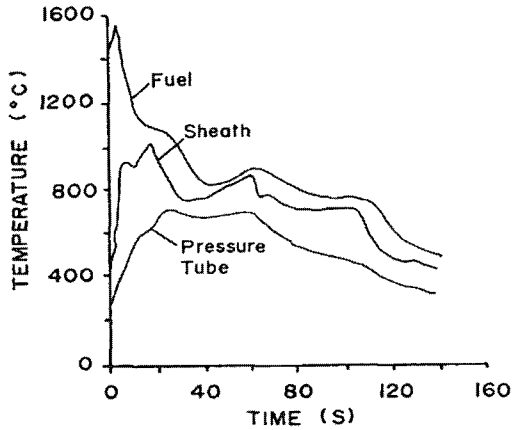
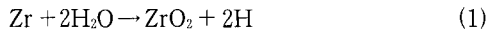


Fig. 1 Temperature variations calculated for a 50% break in a pump suction header

(1) 과 같이 지르코늄 산화물과 수소가 생성된다.



이 반응은 확산에 의해 일어나며 산소의 확산 반응은  $\sqrt{Dt}$  의 관계로 진행될 것이다. 여기서 D는 온도에 의존하는 확산계수이고, t는 노출시간이다.

핵연료 피복재 지르칼로이 튜브의 강도 및 연성은 산화정도에 따라 영향을 받고 또 산화율은 스팀 분위기에서 온도와 시간의 함수이지만 원자로의 종류에 따라 가동 온도, 압력 및 핵연료 연소 기간이 다르기 때문에 산화 현상 및 기계적 성질의 변화도 다를 것이다.

경수형 원자로에서 핵연료의 냉각재 상실사고를 가정한 연구는 많이 수행되었지만 가동중인 원자로의 수가 경수조에 비해 월등히 작은 중수형 원자로 핵연료 경우에는 그 연구결과도 적고 거의 알려지지 않고 있다<sup>6)</sup>. 그러나 우리나라에서는 1982년부터 중수형 원자로 1호기가 가동된 이후 후속으로 2호기, 3호기 및 4호기도 증설되어 가동중에 있으므로 이에 대한 연구가 시급히 요구되고 있는 실정이다. 특히 소규모의 냉각재 상실 사고 발생시 핵연료는 노출된 상태로 단기간 유지될 수 있기 때문에 이러한 경우에 핵연료의 재사용 가능성을 결정하기 위해서

는 중수형 핵연료 피복관을 사용하여 실제 상황과 유사한 조건에서 수행된 실험 결과는 이 분야에 필요한 데이터로 제공될 수 있을 것으로 사료된다.

본 연구에서는 중수형 핵연료 피복재인 지르칼로이-4 튜브를 스팀 분위기에서 가열하여 사고와 유사한 급가열 조건으로 가열하여 900°C와 1000°C에서 유지시간을 변화시켜 피복관의 산화층 형성 및 두께변화와 이들이 피복관의 인장강도, 후프강도 및 연신률 등의 기계적 성질에 미치는 영향을 제조된 상태 (as-received)의 튜브와 비교조사 하였다.

## 2. 실험방법

### 2. 1. 시편 및 실험장치

본 실험에 사용된 시편은 상용 원자로 규격에 따라 제조된 중수로형 핵연료 피복재 지르칼로이-4 시임리스 튜브로 시편의 직경은 13.08mm, 두께 0.42mm였고, 인장시험에 적합하도록 길이 240mm로 절단하였다.

Fig. 2는 지르칼로이 피복관의 고온 산화 장치로 피복관이 고온 스팀 분위기를 유지할 수 있도록 석영관내에 수평으로 고정시켰고 실제 핵연료 사고발생 조건과 유사하게 하기 위하여 직접 저항 가열방법을 사용하여 스팀을 6cc/min 속도로 공급하면서 급속 가열하였다<sup>7, 8)</sup>.

가열시 피복관 양단을 구리 단자로 고정시켰고, SCR로 가열 및 유지를 자동 조절하는 가열장치로

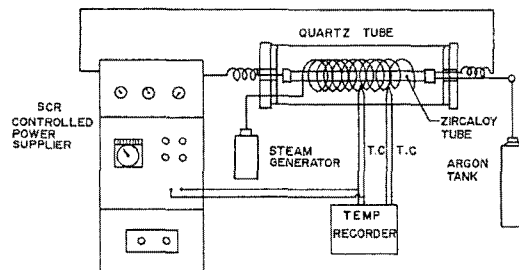


Fig. 2 A Schematic diagram of zircaloy tube oxidizing apparatus.

교류를 사용하여 가열하였다.

가열시 균일한 스팀 분위기를 만들기 위하여 일렬로 구멍이 뚫려있는 구리관을 시편주위에 코일 모양으로 감았다.

피복관을 산화시키기 위해 900°C와 1000°C에서 가열하였으며 유지시간은 5초에서 600초 범위였다. 1000°C에서 가열시간은 12초가 소요되었으며 냉각 속도는 약 30°C/sec를 유지하였다.

## 2. 2. 산화층의 미세조직 및 두께 검사

산화된 시편의 미세조직을 조사하기 위하여 반경 방향으로 절단한 후 에폭시 수지로 마운팅하고 연마지를 사용하여 입자가 미세한 순서인 240→320→600번으로 연마하였다. 시편의 부식 용액은 질산(HNO<sub>3</sub>):불산(HF)의 체적비를 9:1로 하여 혼합용액을 사용하였으며 부식 용액을 뿌리면서 연마하는 방법인 어택 폴리싱(attack polishing) 한 후 광학 현미경으로 산화층의 미세 조직을 관찰하였다. 산화층의 두께는 0.005mm의 정밀도를 갖는 다이얼 게이지(dial gage)를 사용하여 산화된 피복관의 직경과 제조된 상태의 피복관의 직경을 측정하여 비교하였다.

## 2. 3. 기계적 성질 조사

산화된 시편의 인장시험은 ASTM E8 방법에 따라 수행되었으며 이때 게이지 길이는 50mm를 사용하였다. 후프강도 측정을 위한 시편은 길이 방향으로 8mm를 절단하여 Fig. 3과 같은 특수 지그(jig)를

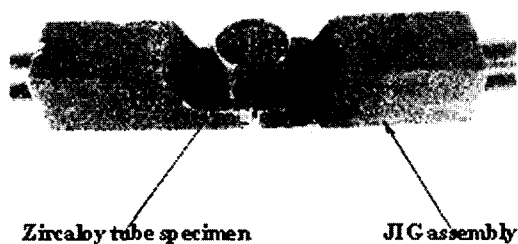


Fig. 3 photograph of jig for a ring tensile test

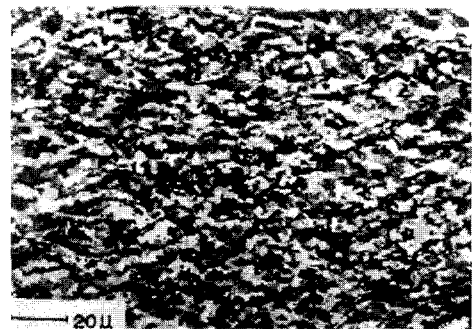
사용하여 반경 방향으로 인장력을 가하였다. 인장시 변형률(strain rate)은  $8.3 \times 10^{-3}/\text{sec}$ 이었다.

여기서 사용한 링 시편의 시험은 피복관의 원주방향(tangential direction)에 대한 강도를 나타내므로 실제 핵연료봉에 적용되는 2축 방향 응력(biaxial stress)과는 차이가 있으나 산화된 피복관에 대한 실험상 난이점을 감안할 때 파열 시험(burst test)에 상응 하다고 생각되어 수행되었으며 이는 인장시험과 그 결과를 유용하게 활용할 수 있기 때문이다<sup>9, 10</sup>.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1 산화된 피복관의 미세조직 특성

제조된 상태의 지르칼로이 피복관의 미세조직은 Fig. 4(a)와 같이 가공에 의해 형성된 변형된 조직과 어닐링 처리에 의한 일부 재결정이 발생된 작은



(a)



(b)

Fig. 4 Photomicrographs of Zircaloy-4 fuel cladding (a) As-received (b) Oxidized at high temperature and steam environment (X250)

결정입자들로 구성되어 있는데 이는 ASTM B-353<sup>(11)</sup>에 규정된 조건과 일치하는 원자로급에 해당되는 규격으로 결정립의 크기는 평균 10 $\mu$ m 정도였다. 그러나 고온 및 스팀 분위기에서 유지한 후 그 미세조직은 아주 크게 변화하였다. Fig. 4(b)는 1000에서 15분간 산화된 피복관의 미세조직을 보여주고 있다. 산화된 시편의 바깥 표면에는 ZrO<sub>2</sub>층이 형성되었고 그 안쪽으로는 산소의 농도가 높은  $\alpha$ -Zr 및  $\alpha$ 상으로 변태된 구 (prior)  $\beta$ -결정립 등으로 구성되어 있다. Fig. 5는 Zr-O<sub>2</sub>의 상태로  $\alpha$ -Zr,  $\alpha + \beta$  혹은 상에 산소가 고용될 수 있는 양을 보여주고 있다.

$\alpha$ -상의 Zr은 농도가 높은 산소가 피복관내로 확산되어 구성된 상으로 고온에서도  $\beta$ -상을 유지하게 된다. 또한 산소가 포화된  $\beta$ -상을 천천히 냉각할 경우 산소는  $\alpha$ -결정립계에 석출되며 이 경우 재료를 매우 취화시킨다<sup>(12, 13)</sup>.

산소가 포화된  $\alpha$ -Zr이 지르칼로이 피복관내로 확산되어 들어가는 거리에 대한 관계식은 다음식 (2)와 같이 표현할 수 있다.

$$E = A\sqrt{Dt} \quad (2)$$

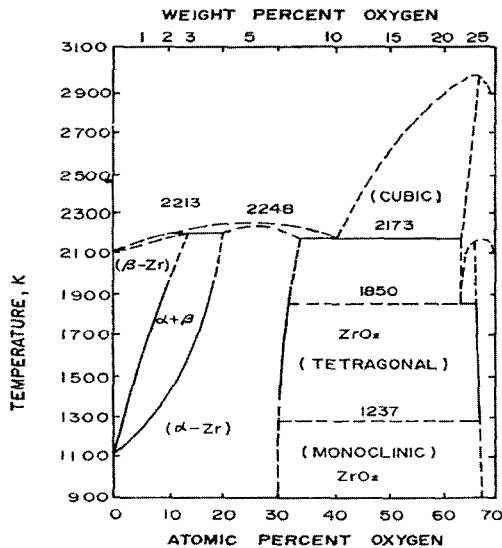


Fig. 5 phase diagram of Zirconium-Oxygen system

여기서 E=ZrO<sub>2</sub>층 및 산소가 포화된  $\alpha$ -층의 폭, (cm)

A = 상수 (dimensionless)

D = 확산계수 (cm<sup>2</sup>/sec)

t = 시간 (time)

본 실험에서 사용한 D 값은 A.W.Lemmon이 실험에서 구한 값을 사용하였으며 그 값은  $D = 1.196 \exp(-41,000/RT)$  이었다<sup>(4)</sup>.

산화된 피복관에서 형성된 ZrO<sub>2</sub>/ $\alpha$ 층을 현미경으로 측정하여 시간의 함수로 나타내면 Fig. 6과 같다.

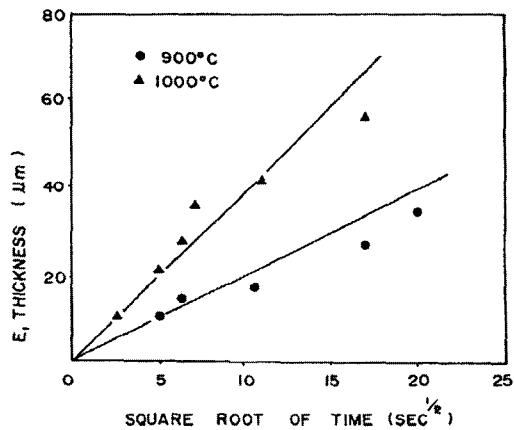


Fig. 6 Thickness (E) of the combines ZrO<sub>2</sub>/ $\alpha$  phase layer against the square root of holding time.

여기서  $\sqrt{Dt}$  값과 시간과의 실험 결과로부터 식 (3)과 같은 관계식을 유도할 수 있었다.

$$E = 1.1\sqrt{Dt} + 2 \times 10^{-4} \quad (3)$$

또 Fig. 7에 나타낸 E와  $\sqrt{Dt}$ 와의 관계는 온도와 상관없이 하나의 직선으로 나타낼 수 있으며 이것을 최소자승법 (least square method)으로 구하였다. 그리고 산화된 지르칼로이 피복관의 치수는 제조된 상태와 비교하여 직경이 최대 1.5% 증가하였는데 이것은 고온에서 장시간 유지할수록 그 정도는 더욱 컸다.

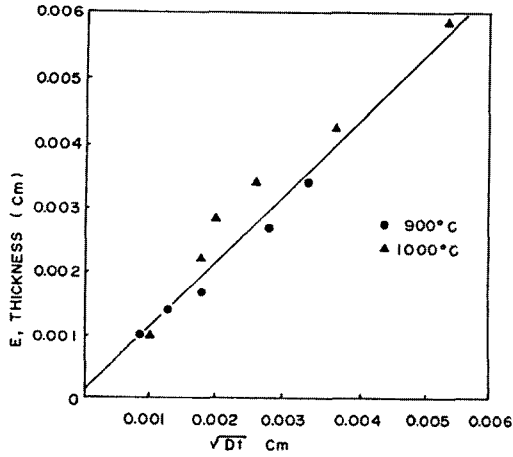


Fig. 7 Oxide thickness (E) plotted against  $\sqrt{Dt}$

이것은 이미 고찰된 바와 같이 Zr이  $ZrO_2$ 로 됨에 따라 결정구조가 변화되면서 야기되는 체적증가 때문으로 사료된다<sup>15)</sup>.

3. 2. 산화된 피복관의 기계적 성질 변화

Fig. 8은 900°C와 1000°C에서 산화된 지르칼로이 피복관의 인장시험 결과이다. 인장강도는 20초 이하의 아주 짧은 유지시간에서는 약간 증가하다가 유지시간이 길어짐에 따라 감소하였고 1000°C에서 더 크게 감소하였다.

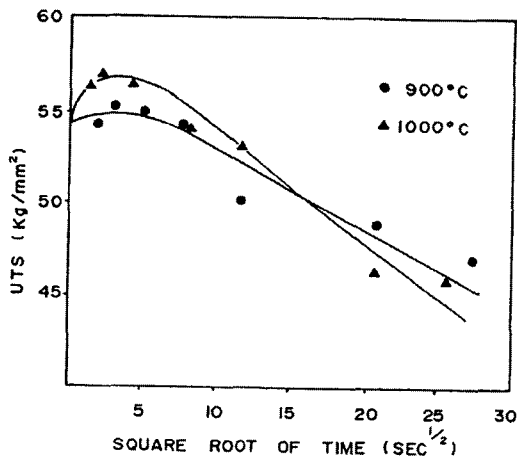


Fig. 8 Ultimate tensile strength variations plotted against the holding time

초기에 강도가 증가한 것은 기지 내에 고용된 산소와 산화물에 의한 일시적인 경화현상으로 유지시간이 길어짐에 따라  $ZrO_2$  산화막이 두꺼워지므로써 강도가 감소한 것으로 사료된다.

Fig. 9는 인장시험에서 연신율 변화를 나타낸 것으로 산화시간이 길어짐에 따라 연신율은 급격히 낮아졌으며 그 정도는 1000°C에서 더욱 크게 낮아 졌고 유지시간 30초에서는 연신율이 5%이하로 감소하였다.

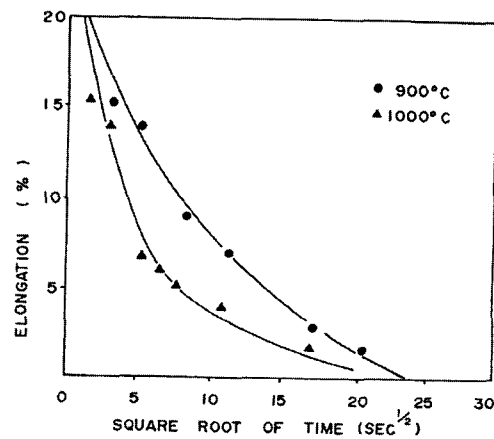


Fig. 9 Elongation variations plotted against the holding time

Fig. 10은 링 시험의 인장시험에서 얻은 후프강도이고, Fig. 11은 원주방향 연신율(circumferential elongation)이다. 원주방향 연신율은 인장시험과 마찬가지로 급격한 감소현상을 보였으며 1000°C에서는 그 정도가 더욱 컸다. 이러한 현상들은 모두 지르칼로이 피복관이 산화로 인한 취화현상(embrittlement phenomena)으로 설명할 수 있으며<sup>15, 16)</sup> 고온에서도 유지시간이 길수록 심하게 나타났다.

Fig. 10에 나타난 후프강도 역시 인장시험결과와 비슷한 양상을 보였으나 유지시간에 따라 감소하는 정도가 작은 것은 인장시험 결과와는 차이가 있었다.

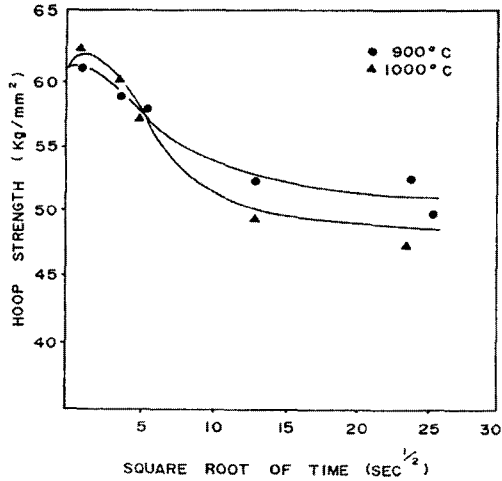


Fig. 10 Hoop strength variations plotted against the holding time

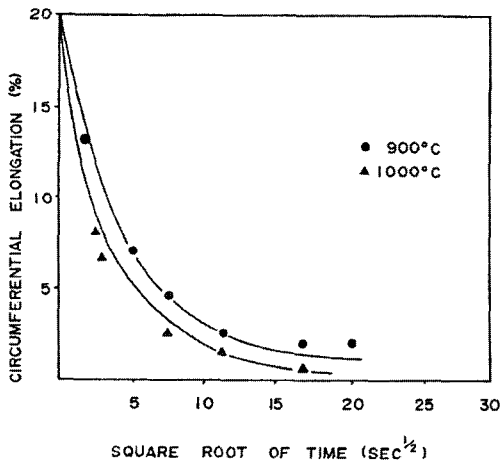


Fig. 11 Circumferential elongation variations plotted against the holding time

#### 4. 결 론

본 연구에서는 지르칼로이 핵연료 피복관이 인위적 또는 가상적인 사고에 의하여 고온 스팀 분위기에 노출될 때 지르칼로이-4 피복관이 산화됨에 따른 기계적 성질변화를 조사하였다. 이를 위하여 피복관을 900°C와 1000°C온도와 스팀 분위

기에서 노출시간을 변화시키며 산화시켰을 때 산화현상 및 기계적 성질 변화에 대해 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 피복관의 산화과정으로, 유지시간과 비례하여  $ZrO_2$ 층과 산소농도가 높은 층의 두께가 증가하였으며 그 정도는 1000°C에서 더욱 컸다. 이 결과를 온도와 시간의 함수로 나타내면 다음식과 같다.

$$E = 1.1\sqrt{Dt} + 2 \times 10^{-4}$$

2) 산화된 지르칼로이 피복관은 산화시간에 따라 직경치수가 증가하였으며, 장시간일수록 그 정도는 컸고 최대 1.5%까지 증가하였다.

3) 인장시험결과 단시간 산화시킨 피복관의 인장강도는 약간 증가하였으나 계속 유지함에 따라 강도는 급격히 감소하였으며 고온에서는 그 정도가 더욱 크게 나타났다.

4) 피복관 인장시험 및 링 시편 시험결과 연신율은 온도 및 시간에 따라 모두 급격히 감소하였으며 이 현상은 가상적인 냉각재 상실 사고시 야기될 수 있는 지르칼로이 피복관 취화현상을 나타내었다.

#### 참고문헌

1. S. Banerjee and W. Hankox : Private communication (1990)
2. R. W. Griebe and J. O. Zance : (BWR-FLECHET) IN-1385 (1970) 327
3. R. S. Shumay and J. O. Zane : (PWR-FLECHT) IN-1386 (1970) 548
4. C. M. Moser and R. W. Griebe : (PWR-FLECHT) IN-1355 (1970) 109
5. R. J. Jensen : (FHUST) IN-1398, (1970) 785
6. E. Kohn : AECL-EC (1981) 29
7. H. M. Chung and T. F. Kassner : ANL-77-31 (1978) 115

8. H. M. Chung and T. F. Kassner : ANL-79-48 (1980) 39
9. D. G. Hardy : CRNL-2494-3 (1983) 28
10. K. P. Steward and B. A. Cheadle : AECL-2627 (1966) 17
11. ASTM B 353-71 :Standard Specification for Wrought Zirconium and Zirconium Alloys Seamless and Welded Tubes for Nuclear Service (1973)
12. M. J. Garber and W. F. Zelezny : Trans. Am. Nucl. Soc. 23 (1969) 358
13. F. H. Krenz : AECL-1313 (1972) 13
14. A. W. Lemmon : ASTM STP 633 ( 1976) 211
15. T. Furata, H. Uetsuka and S. Kawasaki : ASTM STP 824 (1984) 734

accepted days : 2002. 7. 2

received days : 2002.10.11