

냉각속도가 지르칼로이-4 피복관의 취성에 미치는 영향

김준환[†] · 이명호 · 최병권 · 정용환
지르코늄신합금 개발팀, 한국원자력연구소

Effect of Cooling Rate on the Behavior of the Embrittlement in Zircaloy-4 Cladding

Jun Hwan Kim, Myoung Ho Lee, Byoung Kwon Choi and Yong Hwan Jeong
Zirconium Fuel Cladding Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute
Daejeon 305-353, Republic of Korea

Abstract Study was focused on the effect of the cooling rate on the embrittlement behavior of Zircaloy-4 cladding simulated Loss Of Coolant Accident (LOCA) environment. Claddings were oxidized at given temperature and given time followed by various water quenching in the range of 0.6°C and 100°C per second. Cladding failed after water quenching above the threshold oxidation. Threshold oxidation was decreased as the cooling rate increased, which is due to the matensite structure formed during fast cooling rate.

(Received 15 February 2005; accepted 15 March 2005)

Key words: Zirconium cladding, Loss of coolant accident (LOCA), Water quenching, Oxidation

1. 서 론

원자력 발전소에서 사용되고 있는 핵연료 피복관은 핵연료를 가두며 핵분열 생성물이 냉각수 내로 유입되는 것을 막아주는 중요한 노심재료중의 하나이다. 320°C, 15.4MPa에 해당하는 높은 압력과 온도, 그리고 방사선 조사 환경에서 내식성이나 기계적 특성을 유지하는 것이 피복관 재료 선택에 있어서 매우 중요시되고 있다. 이러한 특성을 만족시키는 재료로서, 중성자 흡수성이 낮고 내식성 및 기계적 특성이 우수한 지르코늄 합금이 핵연료 피복관 재료로 연구되어 왔다. 이러한 지르코늄 피복관은 노내, 외 조건에서 정상 운전시 그 성능을 보장해야 할 뿐만 아니라 사고 상태 조건에서의 안전성 또한 검증되어야 한다. 이러한 견지에서 대표적 설계기준 사고인 1차 측 냉각 계통이 파단되어 냉각 능력을 상실하는 냉각제 상실사고(LOCA, loss of coolant accident, 이하 LOCA) 조건에서 피복관의 거동 연구는 원자력발전소 안전성 측면에 있어서 매우 중요하다. LOCA시 원자로 일차계통은 계통 개방에 의한 압력강하와 냉각제 상실에 따른 온도상승, 피복관의 과열

을 방지하기 위한 비상노심 냉각계통의 작동과 그에 따른 재충수(reflooding)와 같은 일련의 과정을 겪는다. 초기에는 붕괴열의 발생과 냉각수 상실에 의하여 핵연료봉의 온도가 급격하게 상승하며 재충수 이전까지 가열된 피복관이 계통 내 잔류한 수증기와 반응하여 산화현상을 겪게 된다. 재충수시 고온 취화된 피복관이 찬 냉각수와 접촉하게 되면서 급랭에 의하여 피복관 길이방향으로 수축 열응력을 받게 되며 산화반응으로 소실되지 않은 피복관 두께가 일정 이하로 수축 하중을 충분히 지지할 수 없을 때, 열충격에 의한 취성 파단을 겪게 된다[1]. LOCA시 고온 산화 후 주입되는 냉각수에 의하여 피복관에 부과되는 단위길이당 축방향 하중은 400 N/m이며 이는 산화 후 금속 두께가 초기의 0.57 mm에서 0.3 mm 정도로 얇아진 피복관에서 큰 응력으로 작용하게 된다[2]. 이에 냉각속도의 변화가 열충격에 의한 피복관의 변형속도를 변화시키는 주요 원인이 될 수 있으며 이러한 냉각속도의 변화에 따라 피복관의 취성이 달라질 수 있다는 연구가 최근 보고되고 있다[3]. 그러나 기존의 LOCA 연구는 주로 산화온도 및 산화시간에 따른 지르코늄 피복관의 취화

[†]E-mail : junhkim@kaeri.re.kr

거동에 대한 연구가 주로 이루어지고 있으며[4,5] 냉각속도의 영향에 대한 연구는 타당성 조사 수준에 그치고 있으며 냉각속도의 변화에 대한 피복관의 거동을 체계적으로 연구한 결과는 전무한 실정이다. 본 연구는 LOCA 현상을 모사하는 열처리 후 다양한 냉각속도의 변화가 지르칼로이-4 피복관의 취성 현상에 미치는 영향을 연구하였으며 미세구조와 기계적 시험을 통하여 그 거동을 평가하였다.

2. 실험과정

2.1. 실험 재료

실험에 사용된 피복관은 470°C로 열처리되어 잔류응력이 제거된 상용급 지르칼로이-4(Zr-1.3Sn-0.21Fe-0.1Cr)로 미국 웨스팅하우스에서 제작하였다. 시험에 사용된 피복관의 제원은 9.5 mm의 외경과 약 0.57 mm의 벽두께를 가지며 시험에 사용된 피복관의 길이는 200 mm 였다.

2.2. 실험 절차

Fig. 1은 LOCA 모사장치를 나타낸 그림이다. 지르코늄 피복관의 양 끝에 고전류가 흐르는 전극을

장착하여 전류의 흐름에 따른 Ohm 저항 가열에 의하여 시편을 1000°C 부터 1250°C의 온도 범위에서 일정 시간동안 산화시켰다. 시편 주위에는 석영관을 설치하고 석영관 내에 고온의 수증기를 흘려 넣어 모사 LOCA 환경을 만들었다. 일정 산화시간 후 재충수 조건을 모사하기 위하여 석영관에 냉각수를 채워 넣어 급랭하였다. LOCA 후 재충수시 원자력발전소 계통 내부는 초기에는 고온의 금속에 소량의 냉각수가 접촉하여 다량의 증기 및 기포가 형성되고 이것이 열전달을 방해하여 피복관의 온도가 바로 떨어지지 않고 700°C 내지 800°C에서 일정시간 유지하다가 이후 수위가 높아짐에 따라 피복관에 냉각재가 직접 닿으면서 온도가 급격히 떨어지게 된다[6]. 급랭 조건은 냉각속도 및 시간을 고려하여 다음과 같은 4가지를 선정하였다.

- 1) 고온산화 후 700°C에서 200초간 유지 후 급랭하는 조건(700°C-200sec)
- 2) 700°C에서 2000초 유지 후 급랭하는 조건(700°C-2000sec)
- 3) 950°C, 900°C, 850°C, 800°C, 700°C에서 각각 200초 유지 후 급랭하는 조건(step cooling)
- 4) 고온 산화 후 700°C 중간 과정 없이 직접 급랭하는 조건 (direct flooding)

고온산화 중 부착된 전극과 절연체의 지중으로 의하여 의도하지 않은 피복관의 변형을 방지하고 비구속 조건을 모사하기 위하여 부착된 전극과 절연체의 무게만큼 역하중을 가하여 시편에 실제 가해지는 하중이 0이 되도록 하였다. 시험이 끝난 후, 시편을 가로방향으로 절단하여 광학현미경을 이용한 미세구조 관찰을 수행하였다.

산화 후 급랭된 피복관의 기계적 연성을 평가하기 위해 열충격 시험이 끝난 시편을 15 mm의 길이로 절단한 후, 인장시험기를 이용하여 시편을 파단에 이르기까지 분당 1 mm의 속도로 압축하는 링압축 시험을 수행하였다. 산화막이 있는 시편인 경우 취성을 띤 산화층과 연성을 띤 금속층에 의하여 이중-변위곡선은 Fig. 2와 같이 산화막이 최대 하중을 버틴 후 1차 파단이 일어나고 금속층이 잔여 하중을 버티다 파단하는 톱니모양의 곡선을 얻게 된다. 본 논문에서

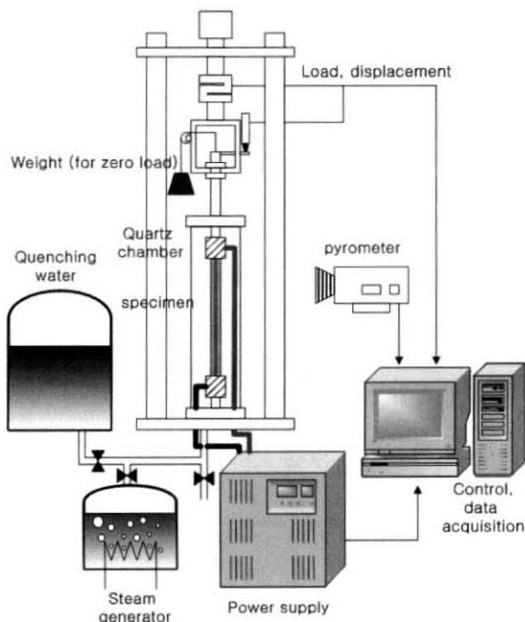


Fig. 1. Experimental setup for LOCA quenching facility.

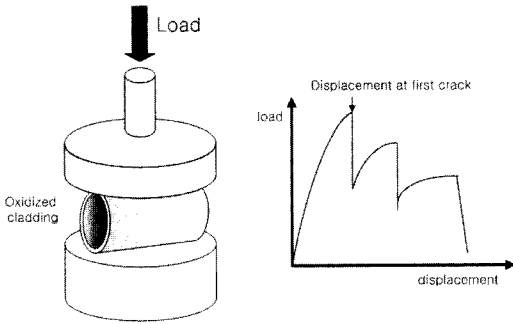


Fig. 2. Schematic illustration of ring compression test.

연성은 산화된 피복관이 처음으로 파단되는 점의 변위로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 LOCA시 지르칼로이-4의 취성에 미치는 냉각속도의 영향

Fig. 3은 여러 가지 냉각속도에 따른 지르칼로이-4 피복관의 온도-시간 그래프이다. 각 조건에 대하여 피복관의 냉각속도의 거동이 비교적 정확히 수행되고 있음을 보여주고 있다. 제일 느린 냉각속도를 보이고 있는 step cooling의 경우 평균 냉각속도가 초당 0.6°C를 보여주고 있으며 제일 빠른 direct flooding의 경우 평균 냉각속도가 초당 100°C에 다다르고 있다.

Fig. 4(a)는 1000°C부터 1250°C까지 고온 산화 후에 700°C, 200sec 유지 후 급랭시 피복관의 온도 및 시간에 따른 취성거동을 나타내는 그림이다. 열린

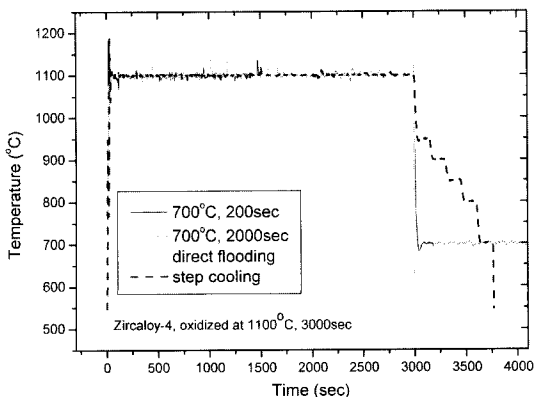


Fig. 3. Temperature profile of Zircaloy-4 cladding with the various cooling rate.

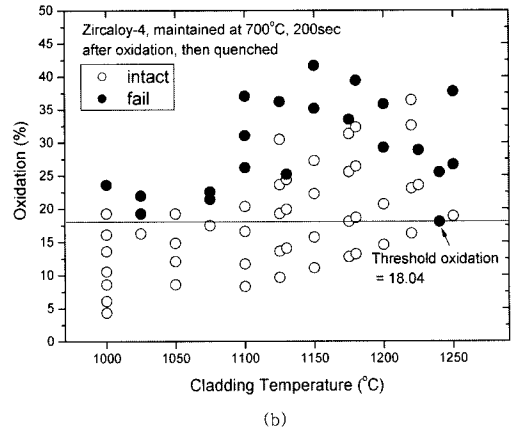
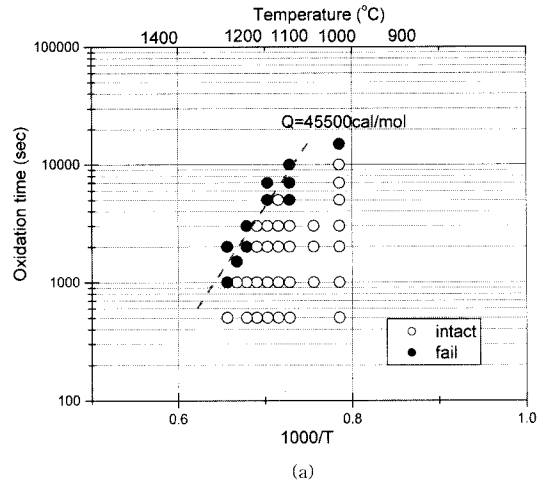


Fig. 4. Failure map of Zircaloy-4 with respect to (a) temperature-time, (b) temperature-oxidation.

(open) 기호는 급랭시 피복관이 수축응력을 버티고 그 건전성을 유지한 경우인 반면, 닫힌(closed) 기호는 고온산화로 취화된 피복관이 급랭시 수축응력을 버티지 못하고 파단된 시편을 의미한다. 낮은 온도인 1000°C를 제외하고 파단 거동이 온도에 따른 열 활성화 거동을 보이고 있으며 활성화 에너지는 약 45500 cal/mol을 보이고 있다. 두 개의 변수인 산화 온도 및 산화시간을 한 변수로 단일화 하기 위하여 산화량을 다음과 같이 정의하였다[7].

$$\text{Oxidation}(\%) = A \cdot \{ \exp(-Q/RT) \cdot t \}^{0.5}$$

여기서 T와 t는 산화온도(K) 및 산화시간(sec)이며 Q와 R은 각각 활성화 에너지와 기체상수를 의미

하며 A는 실험에서 구한 상수이다. (=1561.01) Fig. 4(b)는 피복관 온도와 산화량에 대한 피복관의 취성거동을 나타낸 그림이다. 피복관 온도에 관계없이 일정 산화량 이상에서 급랭시 피복관이 파단함을 보여주고 있다. 최초에 파단이 일어나게 되는 산화량을 문턱 산화량(threshold oxidation)이라 정의할 때 냉각시 700°C, 200sec 유지 후 급랭하는 조건에서의 문턱 산화량 값은 약 18.04%이 얻어졌으며 이는 지르코늄 금속이 산소를 18.04% 이상 흡수했을 때, 피복관은 700°C, 200sec 유지 후 급랭시 온도 차이에 의한 응력변화를 견디지 못하고 파단함을 의미한다.

Fig. 5는 냉각속도에 따른 문턱 산화량 값의 변화를 도시한 그래프이다. 냉각속도가 가장 느린 step cooling의 경우, 파단에 이르는 문턱 산화량이 26.25%이며 700°C에서 2000sec 유지하는 경우와 200sec 유지하는 경우, 문턱 산화량이 20.34%와 18.04%로 다소 감소하였으며 700°C 유지 없이 직접 급랭한 경우, 파단에 이르는 문턱 산화량이 16.13%로 냉각속도가 빨라짐에 따라 파단에 이르는 산화량의 감소가 관찰되었다. 냉각속도가 증가함에 따라 파단에 이르는 산화량이 감소하였고 이는 동일한 산화량을 갖는 피복관에서 냉각속도가 증가할수록 파단을 일으킬 수 있는 경향이 존재함을 의미한다.

3.2. 냉각속도에 대한 지르칼로이-4 피복관의 기계적 특성 및 미세구조

Fig. 6은 LOCA 분위기에서 산화 후 급랭 처리된

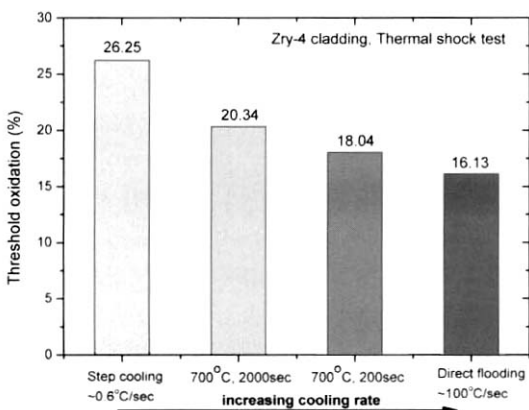


Fig. 5. Threshold oxidation values of Zircaloy-4 with the cooling rate.

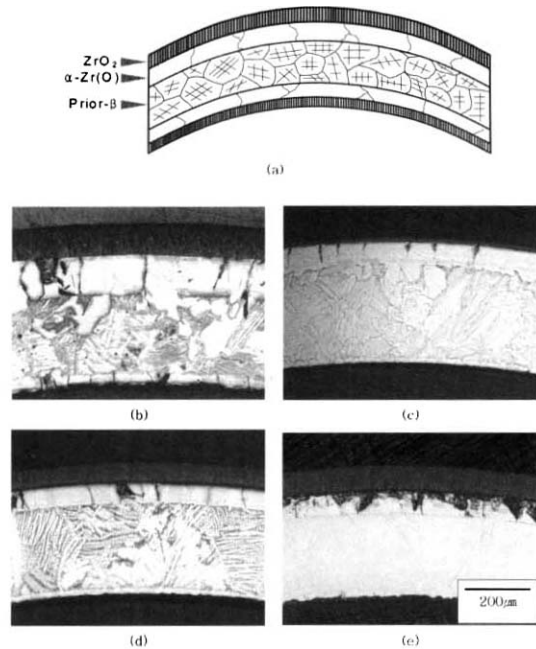


Fig. 6. Microstructures of Zircaloy-4 cladding (a) schematic drawing (b) cooled at 700°C, 200sec then quenched (c) 700°C, 2000sec (d) stepwise cooled at 950°C, 900°C, 850°C, 800°C, 700°C in 200sec respectively then quenched (e) direct flooded, all specimen oxidized at 1100°C, 3000sec.

지르칼로이-4 핵연료 피복관의 단면이다. 수증기와 직접 맞닿아 있는 바깥 표면에는 산화막인 ZrO_2 층이 형성되고 아래층에는 지르코늄 산화물은 아니나 산소를 많이 고용하고 있어 취성을 띠고 있는 층인 산소 안정화(oxygen stabilized) α 층이 형성되며 내측에는 prior- β 층이 형성된다. 1000°C 이상의 온도[8]에서 지르코늄은 α 상에서 β 상으로 천이하지만 산소의 고용도가 증가하는 바깥쪽은 β 상이 α 상으로 변태하고 산소고용이 약 30wt.% 이상이 되면 ZrO_2 산화물로 변하게 된다. 조직사진에서 관찰되듯이 취성을 띤 산소 안정화 α 층은 균데균데 균열이 발생한 양상을 띤 반면, prior- β 층은 큰 β 상 결정립을 갖는 지르코늄 금속으로 구성되어 있다. Fig. 6의 (b), (c), (d), (e)는 동일한 온도와 시간에서 산화 후, 냉각속도를 달리한 지르칼로이-4 피복관의 조직을 나타낸 사진이다. 냉각속도에 변화에 따라 prior- β 내의 조직의 변화가 뚜렷이 관찰되고 있는데 빠른 냉각속도를 갖는 direct flooding의 경우 β 상 내의

조직이 매우 미세한 마르텐사이트 조직을 가지며 700°C, 200sec 유지 후 급랭한 시편은 침상조직이 비교적 뚜렷하게 나타나고 있으며 700°C, 2000sec 유지 후 급랭한 시편과 step cooling된 시편의 미세 구조는 조대한 침상을 갖는 basketweave 구조로 되어 있다.

Fig. 7은 냉각속도가 지르칼로이-4 피복관의 링 압축 연성에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 잔여 금속층인 prior-β층의 두께가 커질수록 파괴에 이르는 연성값이 높아짐이 관찰되고 있다. 링 압축 시험후 파면을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰한 결과에 의하면[9] 산소를 다량으로 고용하고 있는 산화막과 산소 안정화 α층은 전형적인 취성파괴 형태를 나타내고 있고 prior-β층은 다수의 덤플(Dimple)이 존재하며 산소 안정화 α층에 비해서 연성을 띠고 있음이 관찰되었다. 이렇게 급랭에 의한 파괴 저항성을 갖는 주요 층이 prior-β층이며 prior-β층의 두께가 증가할수록 잔여 하중을 지지하는 부분이 증가하기 때문에 링압축 연성이 증가하게 된다. Fig. 5의 LOCA시 취성거동의 결과와 마찬가지로 direct flooding으로 급랭한 시편의 링압축 연성이 다른 냉각속도 조건에 비하여 낮게 도출되었다. 마르텐사이트는 급랭에 의하여 체심입방 구조인 β상에서 육방 조밀 구조인 α상으로 빠르게 변태할 때 형성되며 지르코늄 금속의 경우, 이의 구조는 뒤틀린 형태의 체심입방 구조임이 알려져 있다[10]. 이러한 결정구조의 불안정에 의하여 생성된 어긋난 원자 배열이 결국 잉여전위를 형성하게 된다. 냉각속도가 증가할

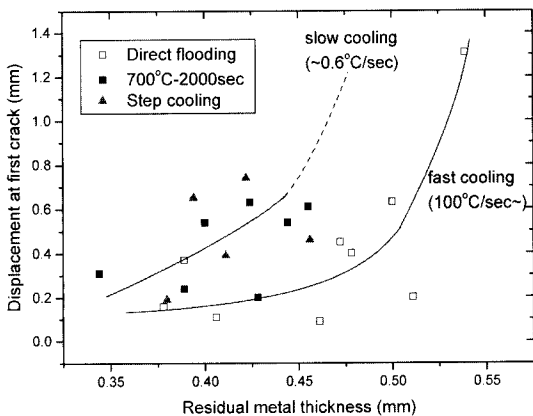


Fig. 7. Effect of cooling rate on the ring compression ductility of the Zircaloy-4 cladding.

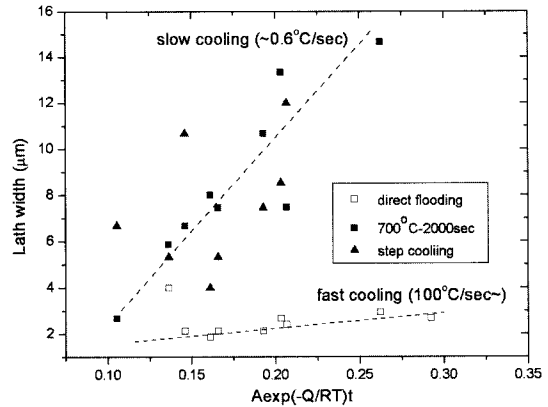


Fig. 8. Changes of lath width in the residual beta layer of Zircaloy-4.

수록 prior-β층 내의 lath 마르텐사이트의 폭 및 길이가 감소하게 되며 미세한 lath 결정립을 따라서 전위밀도가 증가하게 되어 이것이 가동전위의 이동을 방해하게 되어 그 결과 피복관의 연성이 감소하게 된다[11]. Fig. 8은 산화량과 냉각속도에 따른 lath 마르텐사이트의 폭 변화를 나타낸 그림이다. 산화온도 및 시간이 증가할수록 β상 내의 산소의 확산이 용이함으로 인하여 lath 마르텐사이트의 폭이 증가하게 된다. 냉각속도가 증가함에 따라 β상 내의 lath 마르텐사이트의 폭의 크기가 감소함이 정량적으로 관찰되고 있는데 느린 냉각속도를 갖는 700°C, 2000sec 시편과 step cooling 시편의 lath 폭은 6에서 14 μm를 갖는 반면, 빠른 냉각속도를 갖는 direct flooding의 경우 시편의 lath 폭이 3 μm 이내로 미세한 결정립을 갖게 된다.

Fig. 9은 냉각속도가 잔여 금속 두께 및 산화층 두께에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 산화량이 증가할수록 잔여 금속인 prior-β층의 두께가 감소하고 산화층 두께분율이 증가하는 경향이 뚜렷이 관찰되고 있다. 산화 시간과 온도가 증가함에 따라서 산화막과 산소 안정화 α층은 확장되는 반면에 prior-β층의 분율은 감소되는 경향을 나타낸다. 이는 산화 온도가 증가 할수록 산소의 확산 속도가 빨라지고 산화 시간이 증가 할수록 산소의 침투량이 많아지기 때문이다. 느린 냉각속도를 갖는 700°C, 2000sec 유지 후 급랭한 시편과 step cooling된 시편의 경우와 달리 빠른 냉각속도를 갖는 direct flooding이 동일한 산

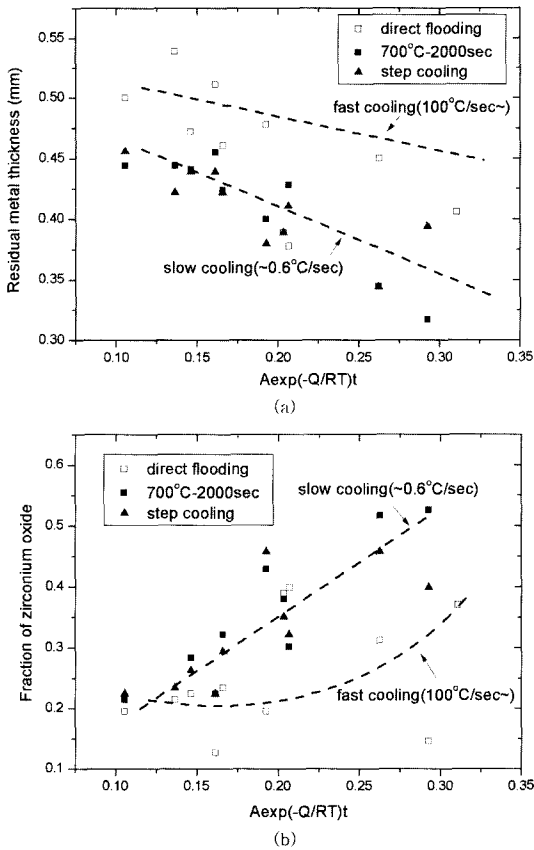


Fig. 9. Effect of cooling rate on the microstructure of Zircaloy-4 (a) residual metal thickness, (b) fraction of zirconium oxide.

화장에서 prior-β층의 두께 증가와 산화층의 감소가 관찰되고 있다. 산소는 α상 안정화 원소로서 산소의 흡수에 따라 β상인 잔여 금속 두께의 감소 및 산화막의 증가를 가져온다[12]. 냉각속도가 증가함에 따라 파단에 이르는 산화량이 감소하는 Fig. 5의 결과에 따라 빠른 냉각속도에서 급랭한 피복관의 경우, 고용된 산소의 함량이 비교적 낮은 것이며 이것이 동일한 산화온도와 시간에서 prior-β층의 증가 및 산화막 분율의 감소를 가져온 것으로 생각된다.

4. 결 론

다양한 LOCA 상황을 모사하기 위하여 수증기 분위기에서 고온산화 후 다양한 냉각 과정을 거친 지르칼로이-4의 취성평가 연구와 산화 후 취화도를 평

가하기 위한 링압축 시험 및 상분을 측정결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 취성 파단에 대한 냉각속도의 영향 연구 결과 냉각속도가 빠를수록 적은 산화량에서 피복관이 취성 파단을 일으켰으며 링압축 시험결과, 냉각속도가 빠를수록 동일한 피복관 두께에서도 낮은 연성을 나타내었다. 냉각시간의 영향보다는 direct flooding과 같은 급격한 냉각속도에서 피복관의 취성이 큰 영향을 받았다.

2. 고온 산화 후 급랭한 지르칼로이-4 피복관의 경우 피복관 두께를 따라서 산화물인 ZrO_2 와 산소 안정화 α층 그리고 prior-β층의 세 층이 형성되었다. 냉각속도가 빠를수록 산소의 확산이 원활하지 못하여 동일한 산화량에서 산화막 층의 감소 및 prior-β층과 같은 금속층의 증가가 관찰되었다.

3. 냉각속도가 빠를수록 prior-β층 내에 형성된 마르텐사이트 조직의 lath 입계의 크기가 작아졌으며 이것이 높은 초기 전위밀도의 형성 및 잔류응력의 발생을 유발시켜 피복관의 기계적 성질 저하 및 취성파단을 일으킨 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 산업지원부 “K-피복관 고유 제조공정기술 개발” 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] E. J. Erbacher and S. Leistikow, ASTM STP 939, (1987) 457.
- [2] J. H. Kim, M. H. Lee, B. K. Choi and Y. H. Jeong, Nucl. Eng. and Des. 235 (2005) 67.
- [3] H. M. Chung, SEGEM Topical Meeting on LOCA issues, Argonne, Illinois USA (2004).
- [4] T. Furuta, H. Uetsuka and S. Kawasaki, ASTM STP 824 (1984) 734.
- [5] H. Uetsuka, T. Furuta and S. Kawasaki, J. of Nucl. Sci. and Tech. 19, 2 (1982) 158.
- [6] S. H. Chang and W. P. Baek, Nuclear Safety, 2nd Ed., 296 (2001).
- [7] L. Baker and L. C. Just, ANL-6548 (1962).
- [8] H. M. Chung and T. F. Kassner, NUREG/CR-1344 (1980).

- [9] J. H. Kim, J. H. Lee, B. K. Choi and Y. H. Jeong, J. of the Korean Society of Heat Treatment, 17, 4 (2004) 216.
- [10] D. L. Douglass, The Metallurgy of Zirconium, IAEA (1971) 20.
- [11] G. Krauss, Principles of Heat Treatment of Steel, (1979) 39.
- [12] P. Cotterill and T. R. Mould, "Recrystallization and Grain Growth in Metals" John Wiley and Sons (1976).