

Zircaloy-4의 수증기 산화 및 수소 침투에 미치는 수증기 압력 및 Edge 영향

옥 영길, 김 선기, 김 용수

한양대학교

유 길성, 민 덕기, 노 성기

한국원자력연구소

요 약

Zircaloy-4의 수증기 산화와 이에따른 수소침투에 미치는 압력영향을 평가하기 위해 400-500°C의 온도범위, 1기압하에서 수증기 산화실험을 수행하였다. 또한 시편의 edge부분에서의 산화율 및 수소침투가속화 영향을 알아보기위해 시편의 edge분율에 따른 산화율 및 수소침투량 측정실험을 압력영향과 함께 고려하여 수행하였다. 잠정적인 결과로 1기압에서의 산화율보다 103기압에서의 산화율이 약 50% 정도 증가됨을 관찰할 수 있었다. 따라서 이후 수증기 압력과 산화율과의 정량적인 상관관계는 좀 더 다양한 압력실험 후 도출될 예정이다. 본 실험의 산화량 범위에서는 시편의 edge분율이 산화율에 별다른 영향을 주지 않는것으로 나타났으며 더 큰 산화량 범위에서의 edge분율 평가가 진행중이다. 또한 103기압하의 수증기 산화실험에서는 450°C의 경우 국부적인 산화가속화 및 500°C에서는 노둘형 산화가 관찰되었으며 이것으로부터 어떤 임계온도 및 임계압력 이상에서 산화메카니즘의 전이가 발생함을 확인하였다.

1. 서 론

핵연료 피복관 재료로 사용되는 지르코늄 합금 및 순수 지르코늄에 대한 산소 및 수증기 산화실험은 그간 폭넓게 수행되어 왔으나 실험결과에 대한 재현성(reproducibility)문제 및 상반된 결과로 인해 아직도 해결해야할 과제로 남아있다. 이러한 실험결과의 재현성 문제 및 연구 상호간의 많은 이견은 실험에 사용된 재료, 재료의 제조 이력(fabrication history), 시편 준비, 산소나 수증기의 압력, 실험 온도 및 시편의 형태, 크기 등에 의한 차이에 기인할 수 있으며 특히 산소 및 수증기 압력에 대한 영향은 영향 유무에 있어서도 상당

한 이견이 존재하고 있으며 압력 영향의 존재를 주장하는 문헌도 이러한 압력영향의 명확한 메커니즘을 제시하지 못하고 있다. 또한 이러한 산소 및 수증기 압력과 산화량과의 정량적인 상관관계도 확립되어있지 못한 상태이다.

Hussey[1], Wallwork[2], Bradhurst[3]와 Pemsler[4]등은 600 - 900℃의 온도 범위에서 모두 1기압 하의 산소압력에서 산화실험을 수행하였으며 모두 산소압력 증가에 따라 산화량의 변화 및 oxidation kinetic의 변화가 없음을 보고하였다. 이와는 상반되는 결과로서 Westerman[5], Pawel[6]과 Cox[7]등은 이러한 산화율이 산소 혹은 수증기 압력이 증가함에 따라 증가한다고 주장하였다.

Pawel과 Cox의 경우는 특히 고압의 수증기에 대한 압력영향을 평가하였으며 Pawel의 연구결과에 의하면 905℃에서의 Zircaloy-4에 대한 500 - 1500 psi 수증기 압력에서는 압력영향이 관찰되었으나 1101℃에서의 경우는 별다른 압력영향이 관찰되지 않았고 이러한 압력영향에 대해 Pawel은 산화막 외부에 형성된 미세균열의 존재가 고압에서의 산화율 증가를 야기시키는 것으로 설명하고 있으며 특히 산화막내의 마세 균열이나 기공도(porosity)와 같은 물리적 변화와 관련지어 설명하고 있다. 고온인 1101℃에서의 압력영향이 나타나지 않은 결과에 대해 산화막에서의 미세균열 등에 대한 치유가 고온에서 상대적으로 원활하기 때문인 것으로 풀이하였다. Cox 또한 350 - 600℃ 온도범위에서 5,000 psi 수증기 압력내에서 수증기압력 증가에 따른 산화율 증가를 확인하였으며 이러한 결과에 대해 산화막내의 기공도(porosity)가 저압에서보다 고압에서 상대적으로 증가하게되고 이에 따라 산화율이 증가하는 것으로 설명하고 있다.

본 연구에서는 지르코늄 합금의 산화 및 수소침투에 미치는 수증기 압력영향을 알아보기 위해 1기압 및 103기압 수증기하에서의 Zircaloy-4 산화실험 및 수소침투량 측정실험을 수행하였다. 또한 시편의 edge부분에서의 산화율 및 수소침투 가속화 영향을 함께 알아보기 위해 시편의 edge분율에 따른 산화율 및 수소침투량 측정실험을 압력영향과 함께 고려하여 수행하였다.

2. 실험

2.1 실험 장치 및 시편 준비

본 연구의 1기압 및 103기압에서의 수증기 산화 실험은 고온 고압 Twin Autoclave System을 이용하여 수행하였으며 장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 수증기 산화 및 이에 따른 수소침투 반응이 일어나는 반응로는 Autoclave I 으로서 실험에 사용되는 수증기는 별도의 Autoclave II에서 공급받도록 설계, 제작되어 실험온도 및 압력조절이 용이하도록 하였으며, 최고 150기압에서 625℃까지 온도를 올릴 수 있도록 제작되었다. 본 장치는 ASME code section VIII, Div.2의 설계기준에 따라 제작되었다.

본 실험에 사용된 시편은 Sandvik 사에서 제조된 Zircaloy-4 튜브가 사용되었으며 실험전 공기중에서 형성된 산화막의 제거를 위해 $H_2O:HNO_3:HF = 50:47:3$ 의 비율로 혼합된 용액에서 3분간 pickling한 후 알코올로 초음파세척을 하였다.

2.2 실험 방법

400°C-500°C의 온도 범위에서 수증기 압력에 따른 산화량 및 수소 침투량 평가를 위해 1기압 및 103기압하에서 수증기 산화 실험을 수행하였다. 산화시간은 72시간으로 고정시켰으며 10 μg 까지 측정 가능한 전자 저울(METTLER AE240)로 반응전후의 무게증가를 측정하여 산화량을 평가하였다. Autocalve I의 수증기 압력은 Autocalve II의 온도로서 조절하였으며 시편장착시 모든시편을 원주 방향으로 배열함으로써 uniform heat zone안에 위치시켰다. 수소침투량 측정실험은 Hydrogen Determinator(LECO사)를 이용하여 수행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

400°C, 1기압 및 103기압하에서의 수증기산화 실험은 각각 2번씩의 batch실험을 수행하여 시편의 edge분율에 따른 산화량을 그림 2에 나타내었다. 산화시간은 72시간이었고 시편의 무게증가는 약 5 - 15 mg/dm^2 범위로 나타났다. 그림 2에서 보는 것처럼 1기압하에서의 산화량보다 103기압하에서의 산화량이 다소 큰값으로 분포함을 알 수 있다. Cox[7]의 경우도 350 - 600°C 온도범위에서 1기압에서 5,000 psi까지 Zircaloy-2에 대한 수증기산화 실험결과 압력의 증가에 따른 산화량의 증가를 관찰하였으며 Pawel[6]의 경우도 Zircaloy-4에 대한 500 - 1,500 psi 수증기 압력 산화실험에서 압력영향이 있음을 주장하였다.

Pawel의 경우 이러한 압력영향에 대해 어떤 열역학적인 영향보다는 산화막내의 미세균열(microcrack)이나 기공도(porosity)의 형성과 같은 산화막내의 물리적 변화와 관련지어 설명하고 있다. Pawel의 주장대로라면 산화막은 초기에 보호적인 성질을 가지고 있다가 산화가 진행되면서 산화막내의 미세균열등에 의해 보호적인 성질을 잃게 되므로 산화량이 증가할수록 이러한 수증기 압력영향도 더욱 더 큰 폭으로 나타날 것이다. 본 실험의 경우 약 15 mg/dm^2 정도의 산화량 범위이며 이는 약 1 μm 두께의 산화막에 해당된다. 지르코늄 합금은 온도에 따라 다르지만 대략 30 - 40 mg/dm^2 (약 2 - 3 μm 두께의 산화막에 해당)의 산화가 진행되었을 때 수직방향의 미세균열이 형성된다. 따라서 본 실험에서의 경우 아직 수직방향의 미세균열과 기공등의 결함이 형성, 발달되기 전이므로 1기압 및 103기압하에서 소폭의 압력영향이 관찰된 것으로 사료된다. 그러므로 산화가 더욱 더 진행될 경우에는 더욱 더 두드러진 압력영향이 나타날 것으로 판단되며 좀 더 다양한 수증기 압력하에서의 실험이 수행되면 이러한 수증기압력과 산화율과의 정량적인 상관관계도 도출될 것으로 기대된다.

수증기산화 및 수소침투에 미치는 시편의 edge분율의 영향은 본 실험범위 내에서는 관

찰되지 않았으며 명확한 edge영향 평가를 위해 좀 더 다양한 조건하에서 추가적인 실험이 진행중이다. Clayton[8]의 경우 동일한 실험조건하에서도 시편의 geometry에 따라 plate시편, 튜브시편, 구형시편 순으로 산화량 및 수소침투율이 큰 것으로 보고하고 있으며 이러한 시편의 geometry가 시편의 edge분율과 관련이 있는 것으로 사료된다. 그림 3은 103기압 수증기하에서 산화시킨 시편의 edge와 표면형태로서 400°C의 경우는 균일산화의 형태를 띄었지만 450°C에서는 국부적인 산화의 가속화, 특히 edge에서의 가속화가 관찰되었으며 500°C 산화실험의 경우는 노들형 산화를 관찰할 수 있었다. 이러한 노들형 산화는 어떤 임계압력 이상에서만 발생하는 것으로 알려져 있으며 이는 특정 온도 이상에서 수증기압력에 따라 산화 메카니즘의 천이가 발생함을 의미한다.

4. 결 론

수증기 산화와 이에따른 수소침투에 미치는 수증기 압력 및 시편의 edge에 대한 영향을 평가하기 위해 400-500°C 온도 범위에서 1기압 및 103기압하에서 Zircaloy-4 수증기 산화실험을 수행한 결과 다음과 같은 잠정적인 결론에 도달하였다.

- 1) Zircaloy-4의 수증기 산화는 수증기 압력의 영향을 받으며 압력의 증가에 따라 그에 따른 산화량도 증가한다. 수증기 압력과 산화량과의 정량적인 상관관계는 다양한 압력실험 후 도출될 것으로 기대된다.
- 2) 본 실험의 산화량 범위(약 15mg/dm²)에서는 시편의 edge분율이 산화율에 별다른 영향을 미치지 않았으며 좀 더 다양한 조건하에서의 추가적인 실험을 통해 명확한 edge영향의 평가가 이루어질 예정이다.
- 3) 특정온도 범위(~450°C이상)에서 수증기 압력이 증가함에 따라 균일산화에서 노들형 산화로의 산화메카니즘의 천이가 발생하며 이 경우 어떤 임계온도 및 임계압력이 존재한다.

참고 문헌

1. R. J. Hussey and W. W. Smeltzer, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 564
2. G. R. Wallwork, W. W. Smeltzer, and C. J. Rosa, *Acta Met.*, 12 (1964) 409
3. H. Bradhurst, J. E. Draley, and C. J. Van Drunen, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 1171
4. J. P. Pemsler, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 477
5. R. E. Westerman, *HW-73511*, (1962)
6. R. E. Pawel, J. V. Cathcart, and J. J. Campbell, *J. Nucl. Mater.*, 82 (1979) 129
7. B. Cox, *AECL-4448*, (1973)
8. J. H. Clayton, *ASTM STP 1023*, (1989) 266

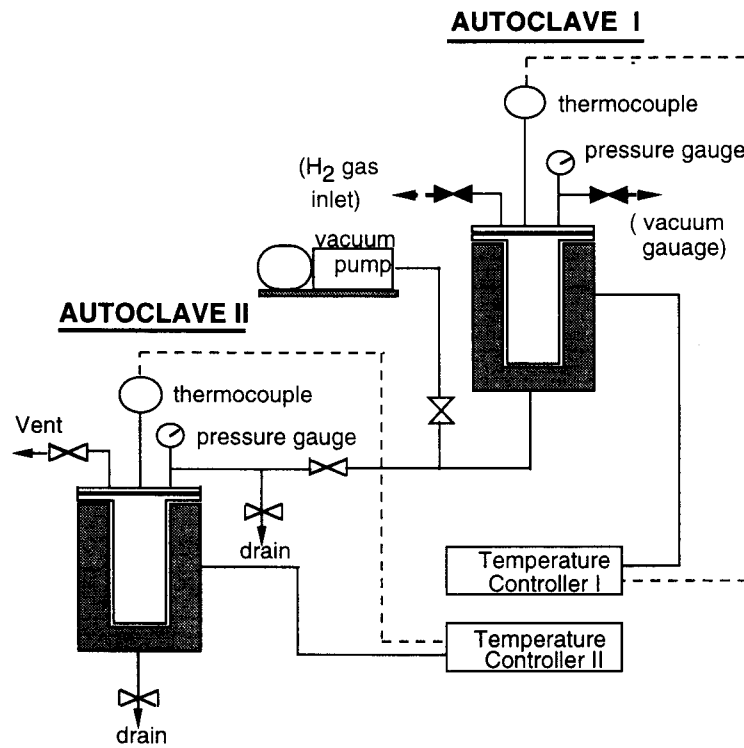


그림 1. 수증기 산화 실험 장치 개략도

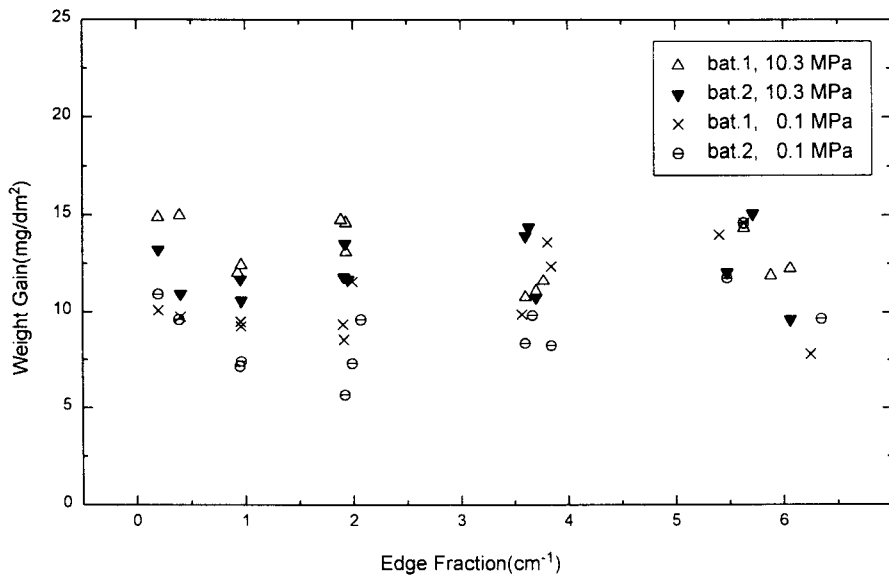


그림 2. 시편의 edge분율에 따른 산화량 및 압력영향 (400°C, 72hr)

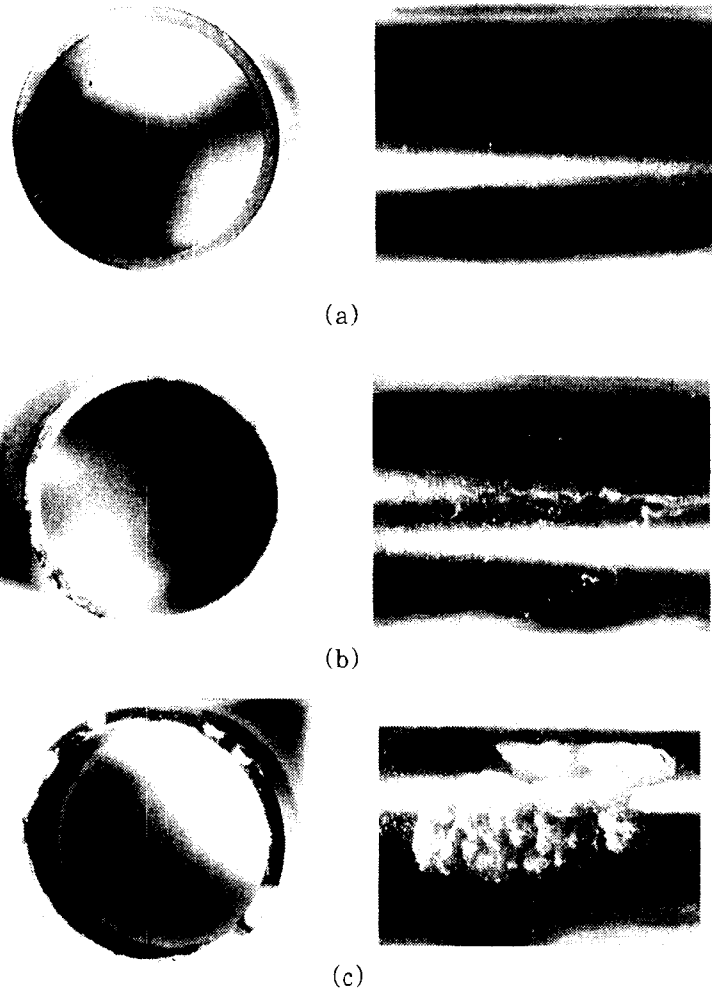


그림 3. 10.3MPa에서 수증기 산화시킨 Zircaloy-4시편의 edge와 표면형태
 (a) 400°C, (b) 450°C (c) 500°C