

## Zircaloy-4 피복관의 산화특성 연구

허철민, 강권호, 이창화, 전민구, 양재환  
 한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045  
[rcnmini@kaeri.re.kr](mailto:rcnmini@kaeri.re.kr)

### 1. 서론

사용후핵연료를 재활용하기 위한 과정에서 연료봉 인출, 절단 및 탈피복 공정에서 폐 피복관(Hull)이 발생한다. 이 폐 피복관은 핵분열 생성물의 침투와 사용후핵연료로 인해 중저준위 폐기물로 처분하기가 불가능하다. 하지만 폐 피복관의 90 wt.% 이상을 차지하는 Zr를 회수하여 중저준위 폐기물로 처리하거나 재활용하는 방안이 제안되고 있다. Zr 회수 기술로는 화학적 반응을 이용한 염소화법, 전기화학 반응을 이용한 전해정련법이 제안되고 있다. 파이로 프로세스와 같은 건식 탈피복 공정에서는 산화 탈피복 공정을 거치게 된다. 700 °C 이상의 고온 산화특성에 대한 보고는 나와 있지만 산화 탈피복 공정 조건인 저온 산화에 대한 연구가 필요하게 되었다.[1~4] 따라서 본 연구에서는 450 ~ 700 °C 피복관의 산화 탈피복 공정 후에 대한 산화특성 실험을 수행하였다.

### 2. 본론

#### 2.1 실험방법

피복관의 산화 실험을 하기 위해 Hull 피복관을 Box-Furnace를 이용하여 450 ~ 700 °C 온도 범위에서 산화에 의한 무게변화를 시간에 따라 측정하였다. Hull은 외경 11.5 mm, 내경 10.5 mm, 높이 약 10 mm에 질량 786.03 ~ 822.01 mg으로 준비하였고, 온도 450, 500, 600, 700 °C, 24 시간까지 질량변화를 측정하였다.

#### 2.2 실험결과

산화 실험 전/후의 Hull 피복관의 형상 변화를 그림 1에 나타내었다. 산화가 많이 된 고온(600, 700 °C)의 경우, 표면의 색깔이 황색으로 변하는 것을 확인 할 수 있었고, 저온 산화 시료의 경우 광택이 사라지는 정도의 변화만 관찰되었다. Zircaloy-4 피복관의 산화 메커니즘을 규명하기 위해 각 산화 온도에서의 반응 시간에 따른 질량 변화를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있

듯이, 산화 온도가 증가함에 따라 피복관의 질량 변화가 급격히 증가함을 알 수 있었다.

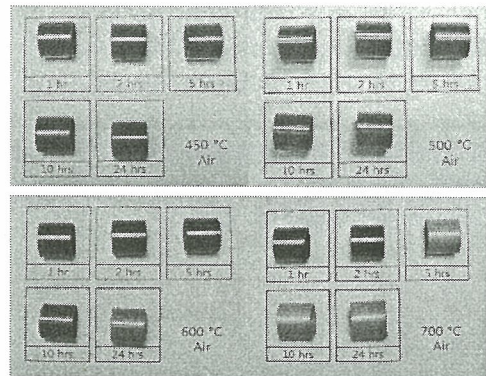


Fig. 1. Surface appearances of Zircaloy-4 Hull after the oxidation testing at the temperatures of 450 ~ 700 °C.

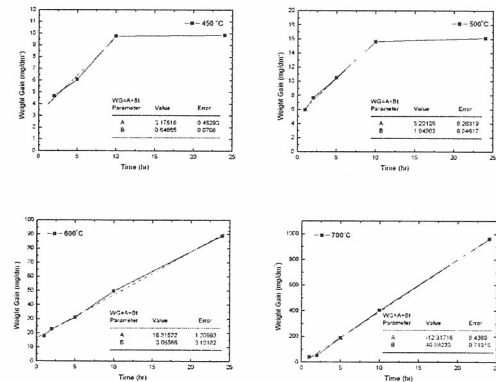


Fig. 2. Oxidation behaviors of Zircaloy-4 Hull at the temperatures of 450 ~ 700 °C (a: 450 °C, b: 500 °C, c: 600 °C, d: 700 °C).

위 그림 2에서 볼 수 있듯이 450 및 500 °C에서 실험한 경우 10 시간과 24 시간 사이에 질량의 증가가 거의 나타나지 않았다. 반면, 그림에 나타낸 바와 같이 600 및 700 °C에서 실험한 경우 24 시간까지 질량이 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 곧 저온(450 - 500 °C 범위)에서

는 표면의 Zr이 산화된 뒤에는 ZrO<sub>2</sub>가 passivation 역할을 하게 되어 안쪽으로의 산소 공급을 차단하고 낮은 온도로 인한 산소의 낮은 확산 속도로 인해 피복관의 산화가 늦어졌음을 나타낸다. 반면 온도를 600 °C 이상으로 했을 경우에는 산소의 확산이 충분히 빨라 반응이 지속된다고 예상할 수 있다. 온도 변화에 따른 실험결과를 통해 얻은 피복관의 무게 증가는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$450^{\circ}\text{C}: \text{Weight gain} = 3.18 + 0.647t \text{ (mg/dm}^2\text{)} \quad (1)$$

$$500^{\circ}\text{C}: \text{Weight gain} = 5.20 + 1.05t \text{ (mg/dm}^2\text{)} \quad (2)$$

$$600^{\circ}\text{C}: \text{Weight gain} = 16.3 + 3.07t \text{ (mg/dm}^2\text{)} \quad (3)$$

$$700^{\circ}\text{C}: \text{Weight gain} = -12.3 + 40.6t \text{ (mg/dm}^2\text{)} \quad (4)$$

앞의 데이터들을 통해 피복관의 산화 반응이 0차 반응임을 확인할 수 있다. 즉, 피복관 산화 반응은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$r = k \quad (k: \text{속도상수}) \quad (5)$$

$$k = A \times e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad (6)$$

$$\ln k = -\left(\frac{Ea}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (7)$$

(R: 기체 상수 (8.31 J/mol K), T: 절대온도 (K), A: 상수 (mg/dm<sup>2</sup>.hr))

따라서, (ln k)와 (1/T)가 선형을 관계를 가지고, 둘 사이의 기울기를 통해 피복관 산화 반응의 활성화 에너지를 구할 수 있다. 단, 450 도 및 500도에서의 결과에서는 24 시간의 결과가 선형적인 관계를 나타내지 않기 때문에 앞의 그림 2에서 볼 수 있듯이 24 시간에서의 결과는 제외하고 fitting한 결과를 이용하여 속도 상수를 구하였다. 이렇게 얻어진 (ln k)와 (1000/T)의 관계를 아래 그림 3에 나타내었다.

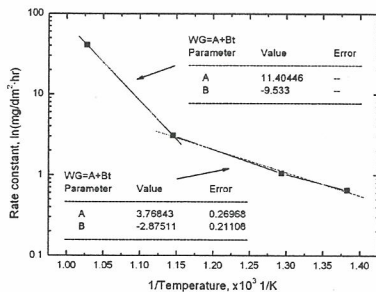


Fig. 3. Oxidation rate constant of Zircaloy-4 with temperature.

### 3. 결론

위의 그림 3에서 나타난 것처럼 4개의 온도에서 실험한 반응 속도가 선형적인 관계를 나타내지 않았다. 즉, 450, 500, 600 °C에서의 결과가 선형적인 결과를 나타내었고, 600 °C와 700 °C에서의 결과가 선형적인 결과를 나타내었는데, 이는 앞에서 언급한 저온에서의 피복관 산화 속도와 밀접한 연관이 있을 것으로 예상된다. 그림 3에서 구한 각 영역에서의 기울기를 통해 구한 활성화 에너지는, 450, 500, 600 °C의 실험 결과 경우 23.9 kJ/mol 이었고, 600 및 700 °C에서의 경우 79.2 kJ/mol 이었다. 즉, 피복관 표면만 산화시키는 경우 상대적으로 낮은 23.9 kJ/mol의 활성화에너지만이 필요하지만, 피복관 내부까지 산화시키기 위해서는 79.2 kJ/mol의 활성화에너지가 필요하다고 예측할 수 있다.

### 4. 참고문헌

- [1] F. Nagase, T. Furuta, M. Suzuki, J. Nucl. Sci. Technol. 40 (4) (2003) 213.
- [2] S. Leistikow, G. Schanz, Nucl. Eng. Des. 103 (1987) 65.
- [3] R.E. Westerman, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 140.
- [4] R.E. Pawel, J.V. Cathcart, J.J. Cambel, J. Nucl. Mater. 82 (1979) 129.