

## 고압 수증기에 따른 Low-Sn Zircaloy-4의 고온 산화 거동

양성우, 박광현\*

경희대학교 원자력공학과

### Steam Pressure Effects on the Oxidation of Low-Sn Zircaloy-4 at High Temperatures

Sungwoo Yang, Kwangheon Park\*

Kyung Hee University

(Received August 20, 2007 ; accepted August 29, 2007)

#### Abstract

A new zirconium alloy, low-Sn Zircaloy-4 was investigated to see the effects of high pressure steam on the oxidation at high temperatures. High pressure steam turned out to enhance the oxidation at high temperatures below 1000°C. The oxide layer grew to deviate from the uniform layer under high steam pressures, and usually cracks were found at the thicker parts in the oxide layer. High pressure steam seems to destabilize the tetragonal oxides near the metal layer, and the monoclinic oxides transformed from the destabilized tetragonal oxides are structurally not sound, resulting in enhanced oxidation under high pressure steam.

*Keywords* : Zircaloy, Oxidation, High Pressure Steam, Tetragonal oxides

## 1. 서 론

지르코늄은 낮은 중성자 단면적을 갖고 있어 중수로 및 경수로 핵연료 피복관의 기본 재료로 사용된다. 좋은 기계적 그리고 내부식 특성을 갖기 위해 Nb, Sn, Fe, Cr 등과 같은 원소를 미량 첨가한 지르코늄 합금이 가압경수로(PWR: Pressurized Water Reactor)에서 핵연료 피복관으로 쓰이고 있다. 이러한 지르코늄 합금 피복관은 핵연료에서 핵분열에 의해 생성된 방사성 물질이 외부로 누출되지 않도록 하는 방어 역할을 하기 때문에 정상운전 시 또는 사고 시에도 그 건전성을 유지하는 것이 매우 중요하다.

원자로의 대표적인 설계기준 사고로 1차 계통의 냉각수가 유출되는 LOCA(Loss of Coolant Accident)가 있다. LOCA가 일어나게 되면, 계통의 압력강하로 인하여 냉각수는 수증기로 변화하게 되고 이에

따른 냉각능력 상실로 피복관의 온도는 급격히 상승하게 된다. 고온에서 수증기와 피복관의 금속재료가 맹렬히 반응을 하여 산화막을 형성하게 되는데, 이는 열전달 뿐만 아니라 피복관의 건전성에도 막대한 영향을 끼칠 수 있다. 많은 연구자들이 이러한 현상에 대하여 연구를 수행하였는데<sup>1-5)</sup>, 이를 근거로 사고시 피복관의 최대 산화막 두께가 피복관 두께의 17%를 초과해서는 안된다는 규제 기준이 마련되었다.

그러나 미국의 TMI(Three Mile Island) 사고와 같이 고온의 고압 수증기에 의해 핵연료의 산화가 일어날 수 있다. 대부분의 연구가 대기압 하에서 이루어졌던 것과 달리 몇몇 연구가 고온에서 고압 수증기의 효과에 대해 수행되어졌는데, 이들의 연구 결과 일반적으로 산화 속도가 낮다고 알려진 단사정 산화막 영역(~1000°C 이하)에서 고압 수증기에 의한 산화 가속효과가 나타나고 있다. Cox는 700°C 이하의 온도에서 수증기 압력 효과를 관찰하였고<sup>6)</sup>, Pawel은 900°C와 1100°C에서 고압 수증기에 의한

\*Corresponding author. E-mail : kpark@khu.ac.kr

산화 가속효과를 비교하였는데, 900°C에서는 고압 수증기에 의한 산화가속 효과가 존재하지만 1100°C에서는 고압 수증기 효과를 관찰할 수 없었다<sup>7)</sup>. Bramwell은 700°C에서 950°C까지 온도영역에서 고압수증기에 의한 산화 가속효과를 관찰하였으나 정성적인 자료에만 치우쳤고, 정량적이고 세부적인 분석이 많이 미흡하였다<sup>8)</sup>. 따라서 본 연구에서는 지르코늄 합금 피복관의 단사정 산화막 영역(1000°C 이하)에서 고압 수증기에 의한 산화량 증가를 정량적으로 평가하고, 미세구조의 분석을 통하여 산화 가속 원인을 고찰해 보고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 시편은 최근 원자력 발전소에서 사용되고 있는 Low-Sn Zircaloy-4를 사용하였다. 조성은 표 1과 같다. 최근에는 지르코늄 내 소량의 합금원소를 제어하여 내부식성을 향상시키고 있는데, 특히 Sn의 함량은 산화량에 매우 민감한 것으로 알려져 있어, Sn의 함량을 0.15% 정도 낮은 Low-Sn Zircaloy-4가 사용되고 있다. 시편은 외경이 9.5 mm, 두께는 0.57 mm이며, 이를 약 5 mm의 크기로 절단하였고, 시편의 표면을 균일하게 하기 위하여 1200 grit의 SiC 연마지로 연마한 후 아세톤과 메틸알콜로 초음파 세척을 하였다. 그리고 표면처리 용액(5% 불산, 45% 질산, 50% 물)으로 표면의 산화막을 제거하고, 이를 이온 정화수로 잘 행군 후 건조시켜 시편이 준비되었다. 준비된 시편은 표면적과 무게를 측정하여 산화 후 무게 증가량을 알아낼 수 있도록 준비하였다.

고온에서 고압 수증기에 의해 산화시킬 수 있는

Table 1. Main Chemical composition of low-Sn Zircaloy-4

Specimen	Sn (wt%)	Fe (wt%)	Cr (wt%)	Zr (wt%)
Zircaloy-4	1.35	0.2	0.1	base

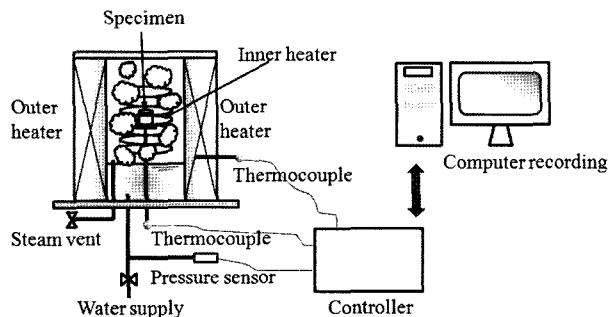


Fig. 1. Apparatus for high temperature oxidation under high steam pressure.

장비의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 장치는 고압용기와 두개의 히터(고압용기 외부와 내부)로 구성되어 있다. 외부의 히터는 실험 초기 장입된 물을 끓여 수증기 압력을 높이는데 사용되고, 내부의 히터는 시편의 온도를 직접 조절한다. 시편거치대는 내부 히터 중심에 위치한다. 시편거치대에 Thermocouple을 두어 시편의 온도를 직접 측정하게 하였다. 외부 히터는 압력용기 표면에 설치되어 있고, 압력용기는 위, 아래로 움직일 수 있어 시편을 넣고 꺼낼 수 있게 하였다.

표면 처리한 시편을 시편 거치대에 위치시킨 후, 압력용기를 밑으로 내려 볼트를 체결하여 밀봉하였다. 내부에 적당한 높이까지 물을 채운 후 외부히터를 가열하여 물을 끓여 수증기 압력을 상승시켰다. 초기 내부에 있는 공기는 시편의 산화에 영향을 미칠 수 있기 때문에, 초기에 수증기와 함께 배출시켰다. 수증기 압력이 상승될 때 시편의 온도는 400°C 이하를 유지하여 초기에 산화되는 양을 최소화 하였다. 수증기 압력이 목표압력에 도달하게 되면 시편의 온도를 목표 온도로 상승시켰다. 온도가 올라감에 따라 압력이 계속 증가하므로 수증기를 일부 배출시켜 내부 수증기 압력을 조절하였다. 압력은 ±0.2 MPa 범위안에 유지되게 하였다. 목표 온도에서 설정한 산화시간이 지나면, 수증기를 배출시키면서 시편을 냉각시켰다. 산화량은 산화후 시편을 회수하여 측정하였다. 실험 중의 시편의 온도와 외부 히터온도, 수증기 압력은 컴퓨터로 저장되었고, 이들중 일부를 그림 2에 나타내었다. 실험 온도는 700°C(2000초), 800°C(1500초), 900°C(1000초), 수증기 압력은 0.1 MPa~10 MPa까지 각각 수행되었다. 산화된 시편은 무게 증가량을 측정하였고, 편광 현미경 및 SEM으로 산화막 두께 및 미세구조를 관찰하였다.

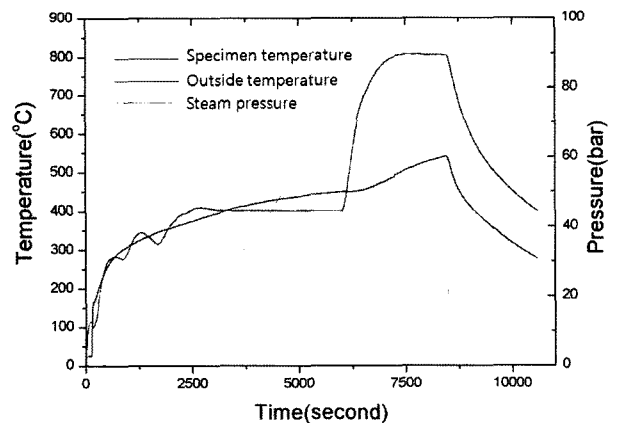
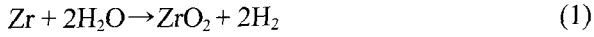


Fig. 2. Temperature and steam pressure change during experiment (specimen oxidized at 800°C, 8 MPa).

### 3. 결과 및 논의

고온 수증기 분위기에서 지르코늄의 산화반응식은 다음과 같다.



지르코늄은 수증기와 반응하여 산화막을 형성하며, 합금내로 들어온 산소의 양은 표면적 당 무게증가량으로 나타낸다. 그림 3은 Zircaloy-4의 각 온도에서 수증기 압력에 따른 산화에 의한 무게증가량을 나타낸 그래프이다. 0.1 MPa(대기압)의 결과와 비교하여 700°C, 2000초 산화에서는 10 MPa에서 약 2배, 800°C, 1500초 산화에서는 약 2~3배, 900°C, 1000초 산화에서는 약 3~4배의 산화량 증가를 보였다. 즉, 700~900°C에서 온도가 증가할수록 산화량은 수증기 압력에 의해 많은 영향을 받았다. 산화량 무게증가 평가 후에 산화된 시편의 산화막을 측정하였다. 이를 그림 4에 나타내었다. 측정된 산

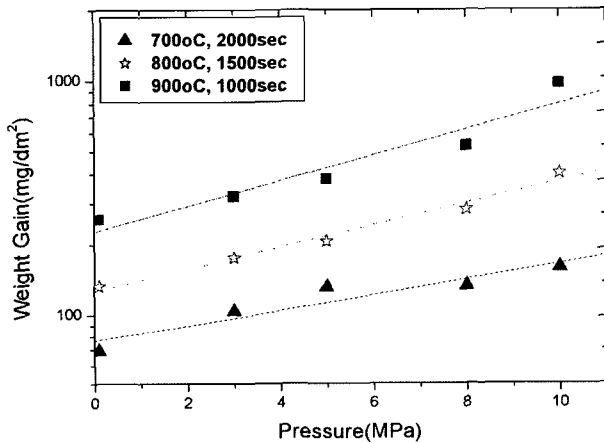


Fig. 3. Measured weight gain of Zircaloy-4 at different steam pressures.

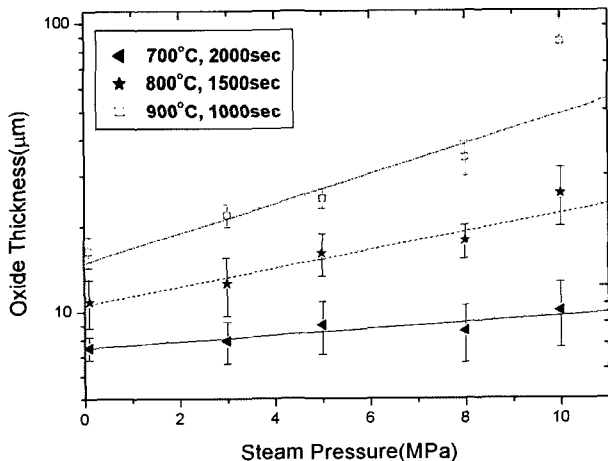


Fig. 4. Measured oxide thickness of Zircaloy-4 at different steam pressures.

화막 두께는 그림 3에 나타난 무게증가량과 거의 비슷한 결과를 보였다.

시편을 산화시킨 후 시편의 겉모습을 관찰하였다. 700°C에서 대기압 수증기에서 산화된 시편의 색깔은 검은 색을 띠었으며 수증기 압력에 따른 색변화를 관찰할 수가 없었다. 800°C에서 대기압 또는 고압에서 산화된 시편은 약간 회색을 띠었으나 그리 큰 변화를 관찰할 수 없었다. 그러나 900°C에서는 고압에서 수증기 압력에 따라 시편색깔에 많은 차이를 보였는데, 이를 그림 5에 나타내었다. 900°C, 0.1 MPa에서 산화된 시편은 거의 검은 색을 띠지만, 5 MPa에서는 회색을 띠었고, 10 MPa에서 산화된 시편으로 갈수록 황색 계통의 색변화가 나타났다. 또한, 900°C에서 압력이 증가할수록 산화막의 균열이 현저히 증가하였다. 산화막의 균열이 산화속도의 증가와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

그림 6은 각 온도별 산화된 시편의 금속영역의 미세조직을 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 지르코늄 금속의 결정 크기가 증가하고 있다. 일반적으로 지르코늄은 800°C와 900°C 사이에서 산소 농도에 따라 α상의 β상으로의 천이(transition)가 일어나는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 시편에선 β상이 존재했던 흔적을 찾기 어려웠다. 그림 7은 900°C에서 수증기 압력에 따른 시편의 단면을 광학현미경으로 촬영한 미세구조를 나타낸 것이다. 앞서 관찰한 산화량 및 산화막 두께에서 보았듯이, 수증기 압력에 따라 산화막 두께는 현저히 증가하였다. 이 중 8 MPa

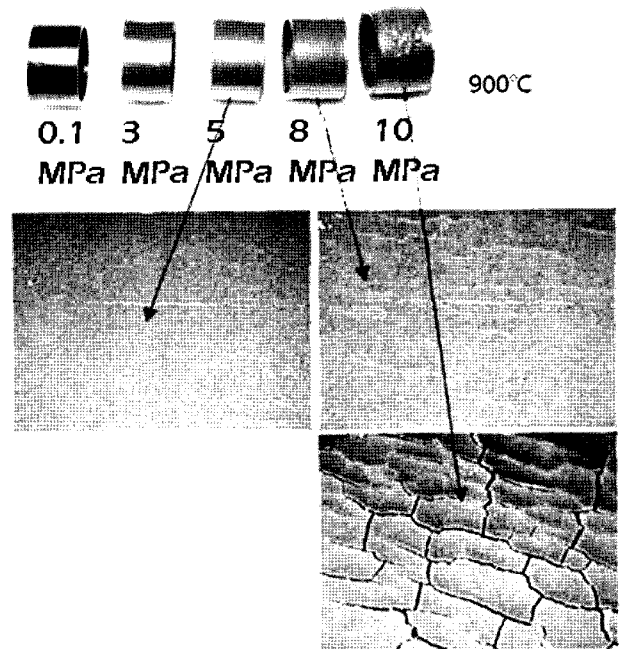


Fig. 5. Surface appearance of specimens after oxidation at 900°C.

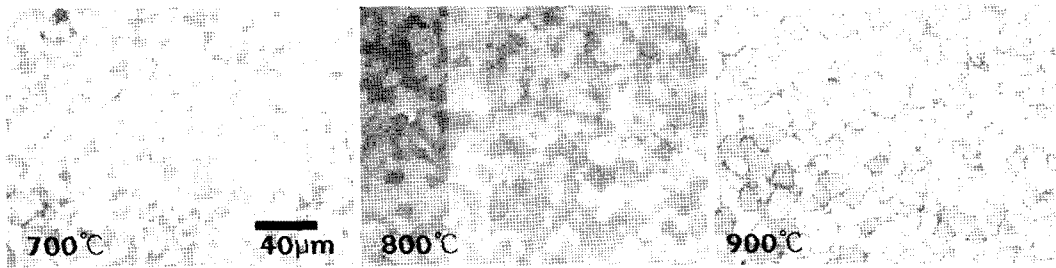


Fig. 6. Metal layer's microstructure of Zircaloy-4.

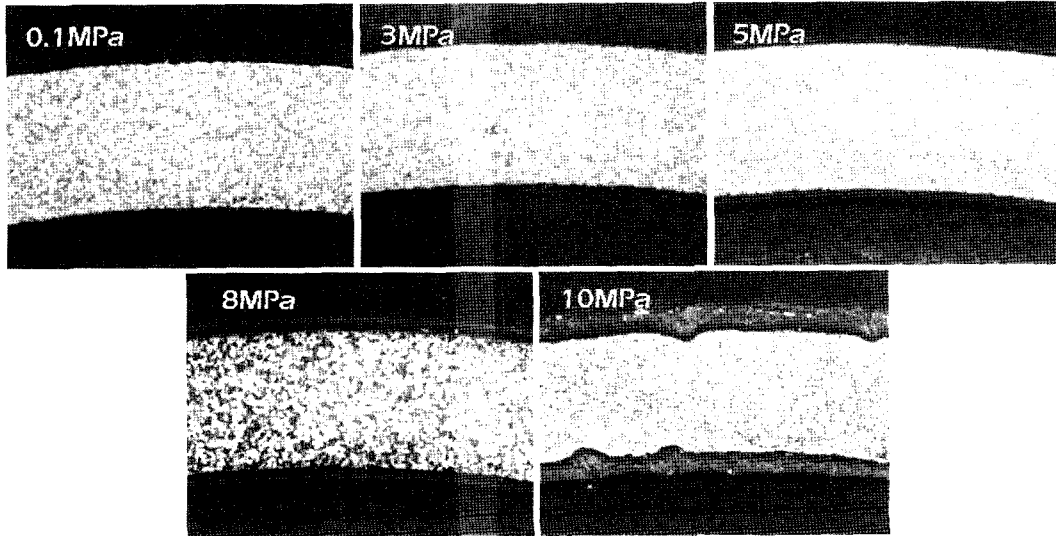


Fig. 7. Microstructure of Zircaloy-4 oxidized at 900°C.

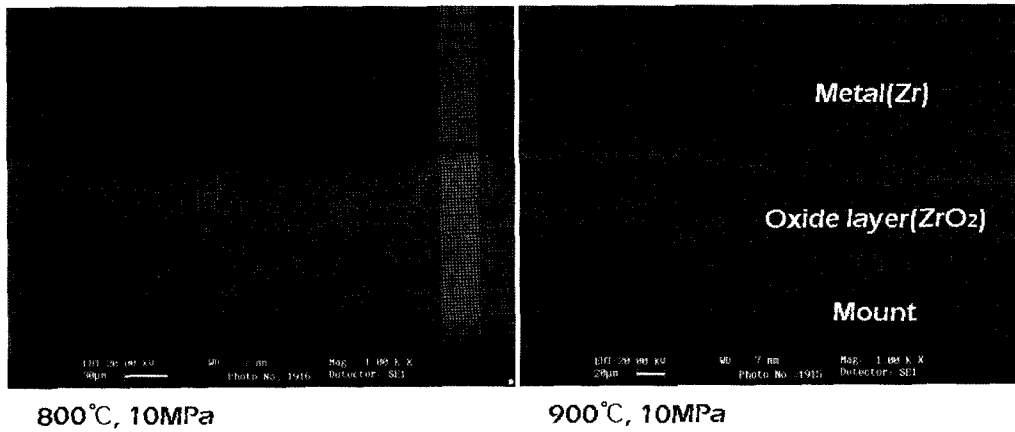


Fig. 8. SEM Image of oxide layer

과 10 MPa의 차이는 균열의 발생과 함께 산화막이 불균질하게 산화하는 것으로 나타난다. 특히 균열 주위의 산화막의 성장이 큰 것으로 나타나, 그림 5에서 보았던 산화된 시편의 겉모습과 일치하고 있다.

그림 8은 800°C와 900°C에서 10 MPa의 수증기 압력에 의해 산화된 시편의 산화막을 SEM으로 관찰한 것이다. 대기압 하에서의 산화막은 대개 균질한 산화막으로 관찰이 되고 있다. 하지만 수증기 압력이 높은 800°C, 10 MPa에서 형성된 산화막은 울퉁불퉁한 비균질한 형태를 나타내고 있다. 900°C,

10 MPa에서 형성된 산화막의 경우 산화막의 균열을 통해 산소가 유입되어 산화가 급속히 가속되었다는 것을 확인할 수 있다. 이는 고압의 수증기에 의해 산화막에 균열이 생성되고 이 균열에 의해 산화가 가속되기 때문으로 볼 수 있다. 800°C의 불균질한 산화막 내 산화 가속 영역에서 미세균열을 찾으려했으나 사용된 SEM의 배율로는 찾기가 어려웠다.

앞서 관찰된 결과로 단사정 산화막 영역에서의 수증기 압력에 의한 산화 가속효과의 존재를 확인

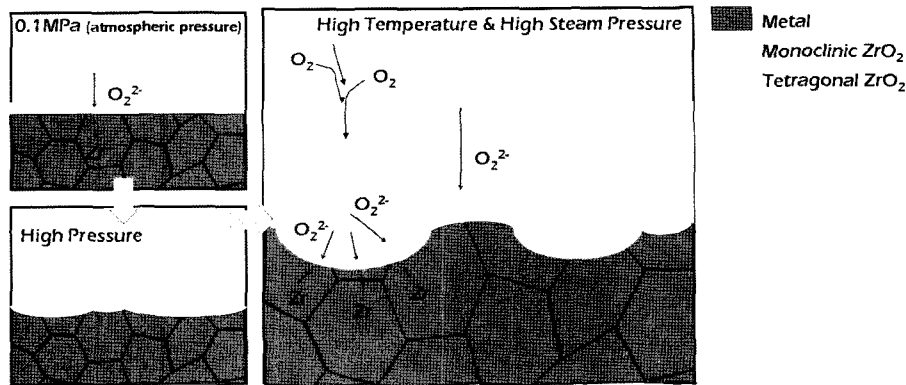


Fig. 10. Mechanism of steam pressure effect

하였다. 단사정 산화막에서는 열역학적으로 정방정 산화막이 존재할 수 없지만, 금속의 경계면에서 소량의 정방정 산화막이 존재한다. 이에 대한 이유는 정확히 밝혀져 있지 않지만 대략 금속과의 보합성(coherency)에 의한 산화막 내 압축응력, 또는 작은 결정립 크기에 의해 존재하는 것으로 추정되고 있다<sup>9)</sup>. 이러한 정방정 산화막은 보호성 산화막으로서 산화막과 금속과의 응력에 대응하는 아주 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다<sup>10)</sup>. 하지만 이러한 정방정 산화막은 고압 수증기에 의하여 표면에너지가 감소하여 단사정 산화막으로 상변태가 가속화되어 결국 보호성이 떨어지는 단사정 산화막을 형성하여 산화가 가속되는 것으로 추정된다. 이러한 메커니즘을 그림 10에 나타내었다.

## 5. 결 론

내부식성을 향상시킨 low-Sn Zircaloy-4에서도 단사정 산화막 온도 영역에서 고압 수증기에 의한 산화 가속 효과를 확인할 수 있었다. 산화가속 효과는 온도가 증가할수록 그 효과가 크게 나타났다. 고압 수증기에서 산화막은 불균질하게 성장하였고, 크게 성장한 산화막 영역에서 균열이 발견되었다. 지르코늄의 산화에서 금속에 가까운 산화막에서 정방정의 산화막이 나타나고 이후에 정방정 산화막은 단사정으로 변화되어 안정화된다. 고압 수증기는 정방정 산화막을 불안정하게 만들어 불안정한 단사정 산화막으로 변화시키며 이로 인해 균열이 발생하는 것으로 추정되고 있다. 즉 고압수증기는 산화막을 불안정하게 만들어 비보호성 산화막으로 만든다.

## 후 기

이 논문은 2006년도 경희대학교 지원에 의한 연구 결과입니다. 그리고, 산업자원부의 지원에 의하여 일부 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. L. F. Baker, L. C. Just, "Study of Metal-Water Reactions at High Temperature: III. Experimental and Theoretical Studies of Zirconium-Water Reactions", ANL-6548 (1962).
2. R. G. Pemsler, *Electrochem. Tech.*, 4 (1966) 128.
3. S. Leistikow, G. Schanz, *Nuclear Eng. Design*, 103 (1987) 65.
4. R. E. Pawel, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 1111.
5. J. T. Prater, E. L. Courtright, "High Temperature Oxidation of Zircaloy-4 in Steam and Steam-Hydrogen Environments", NUREG/CR-4476 (1986).
6. B. Cox, "Accelerated Oxidation Zircaloy-2 in Supercritical Steam", AECL-4448 (1973).
7. R. E. Pawel, J. V. Cathcart, J. J. Campbell, *J. Nucl. Mat.*, 82 (1979) 129.
8. I. L. Bramwell, T. J. Haste, D. Worswick, P. D. Parsons, "An Experimental Investigation into the Oxidation Zircaloy-4 at Elevated Pressures in the 750 to 1000°C Temperature Range", ASTM STP 1245, pp.450-465 (1994).
9. F. Gazarolli, H. Seidal, R. Tricot, G. P. Gros, "Oxide Growth Mechanism in Zirconium Alloys", ASTM STP 1132 (1991) 395.
10. P. Barberis, *J. Nucl. Mater.*, 226 (1995) 34.