

&lt;연구논문&gt;

한국표면공학회지  
J. Kor. Inst. Surf. Eng.  
Vol. 47, No. 1, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.1.007>

## 고압 수증기하 산화에서 핵연료 피복관내 수소효과 연구

정윤목<sup>a</sup>, 정성기<sup>b</sup>, 박광현<sup>a\*</sup>, 노선호<sup>a</sup>

<sup>a</sup>경희대학교 원자력공학과, <sup>b</sup>한국전력기술 원자로계통설계그룹

### The Effect of Hydrogen in the Nuclear Fuel Cladding on the Oxidation under High Temperature and High Pressure Steam

Yunmock Jung<sup>a</sup>, Seonggi Jeong<sup>b</sup>, Kwangheon Park<sup>a\*</sup>, Seonho Noh<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Nuclear Engineering, Kyunghee University, Kyunggi-do 776-701, Korea

<sup>b</sup>KEPCO E&C, Nuclear System Department, Daejeon 305-353, Korea

(Received January 15, 2014 ; revised February 15, 2014 ; accepted February 20, 2014)

#### Abstract

The characteristics of oxidation for the Zry-4 was measured in the 800°C and high steam pressure (50 bar, 75 bar, 100 bar) conditions, using an apparatus for high pressure steam oxidation. The effect of accelerated oxidation by high-pressure steam was increased more than 60% in hydrogen-charged cladding than normal cladding. This difference between hydrogen charged claddings and normal claddings tends to be larger as the higher pressure. The accelerated oxidation effect of hydrogen charging cladding is regarded as the hydrogen on the metal layer affects the formation of the protective oxide layer. The creation of the sound monoclinic phase in Zry-4 oxidation influences reinforcement of corrosion-resistance of the oxide layer. The oxidation is estimated to be accelerated due to the creation of equiaxial type oxide film with lower corrosion resistance than that of columnar type oxide film. When tetragonal oxide film transformed into the monoclinic oxide film, surface energy of the new monoclinic phase reduced by hydrogen in the metal layer.

*Keywords* : Oxidation, High steam pressure, Hydrogen effect, Phase transform

## 1. 서 론

지르코늄(Zr)은 낮은 중성자 흡수 단면적과 우수한 기계적 특성 및 부식 저항성을 가지고 있어 이에 Sn, Fe, Cr, Ni 등을 미량 첨가한 Zr 합금이 핵연료 피복관으로 널리 사용되어 오고 있다. 핵연료 피복관은 방사성 물질의 1차 차폐체 역할을 하기 때문에 그 건전성은 정상운전 뿐만 아니라 사고시에도 매우 중요하다. 피복관의 건전성은 금속층에 의해 결정되며 산화막의 생성은 금속층 두께를 감소시켜 핵연료 피복관의 기계적 건전성을 악화시키기 때문에 지르코늄 합금의 산화에 대한 연구는 매우 중요하다. 또한 사고시 수증기와의 산화반응

은 열과 수소를 발생시켜 핵연료의 용융 및 방사성 물질의 누출, 나아가 수소폭발을 발생시킬 수 있다. 따라서 많은 연구들은 원자로 사고 시 피복관의 산화거동연구를 중점적으로 이루어지고 있다. LB-LOCA(Large Break Loss of Coolant Accident) 발생시 계통의 압력은 수십 초 내로 대기압 영역으로 떨어지게 되고, 피복관의 온도는 급상승하게 된다<sup>1)</sup>. 그러나 SB-LOCA(Small Break-Loss of Coolant Accident)가 일어나게 되면 고압 수증기, 고온의 조건에서 피복관의 산화가 진행될 수 있으며 1979년 미국 TMI(Three Mile Island) 사고 또한 이러한 조건에서 핵연료의 산화가 진행되어 핵연료가 용융되었다. 수증기 압력상승에 따른 산화량 증가의 원인으로 고압에 의한 산화막 내의 기공도의 증가<sup>2)</sup>, 미세균열 발생<sup>3,4)</sup>, 상대적인 산화 치유 과정<sup>4)</sup>, 산화막

\*Corresponding author. E-mail : [kpark@khu.ac.kr](mailto:kpark@khu.ac.kr)

구조의 천이<sup>5)</sup> 등이 제안되었지만, 아직까지 정확한 원인이 밝혀지지 않은 상태이다. 최근 원자력 발전소 운전의 경제성을 위해 고연소도 장주기 운전을 지향하고 있으며 이에 따라 고연소도 핵연료 피복관에 함유된 수소가 Zr 합금의 내식성과 기계적 거동을 어떻게 영향을 미치는지에 대한 관심이 높아지고 있다. 본 연구에서는 고압 수증기하에서 Zr 합금 피복관내의 수소가 어떻게 고온 고압의 수증기하에서 피복관의 산화에 영향을 미치는지에 대해 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편 및 준비과정

본 연구에서는 한국원자력발전소에 현재 상용으로 사용되고 있는 Zircaloy-4 피복관을 사용하였다. 시편의 성분은 아래 표 1과 같다.

시편은 절단기로 피복관을 약 10 mm 높이로 절단하여 사용하였다. 시편의 표면은 미미한 산화막 및 이물질로 불균질 하기 때문에 보다 균질한 표면을 만들기 위해 화학적인 연마(Pickling)를 수행하였고, 연마액은 물(H<sub>2</sub>O), 질산(HNO<sub>3</sub>), 불산(HF)의 비율을 50:45:5로 하여 약 55초간 담근 후 흐르는 물에 세척하고 최종적으로 증류수로 세척하였다. 시편 준비 일련의 과정을 그림 1에 나타내었으며 시편 준비과정은 ASTM G2-88에 의거하여 준비하였다<sup>6)</sup>. 수소 장입은 한국원자력연구원에서 제작된 수소장입용 진공열처리장비를 이용하였다. 수소장입은 아세트산과 알코올에서 순차적으로 세척된 시편을 진공열처리로에 넣은 다음 400°C에서 수소(150 torr)와 헬륨(200 torr) 혼합가스를 주입한 후 1시간 유지시켜 수소가 표면에 흡착되도록 하였다. 수소장입 장비에서 수소가 흡착된 시편은 알루미늄 tube

Table 1. Chemical composition of specimen

	Zr	Sn	Fe	Cr
Zircaloy-4	base	1.35	0.2	0.1



Fig. 1. Specimen-making procedure.<sup>[6]</sup>

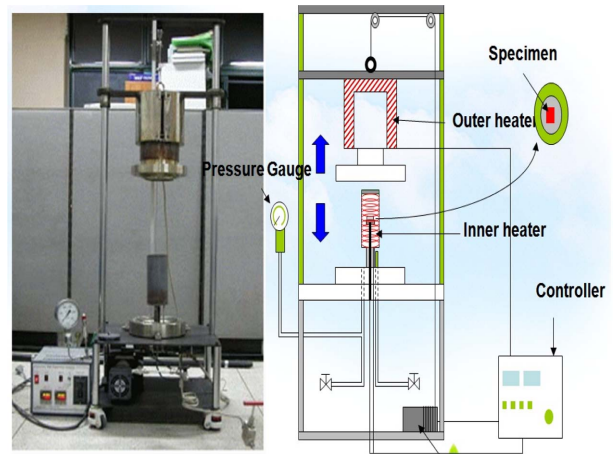


Fig. 2. Experiment apparatus.

furnace에 진공 봉입 후 400°C에서 24시간 동안 열처리하여 지르코늄 합금에 수소가 흡수되도록 균질화 처리를 적용하였다<sup>7)</sup>.

### 2.2 실험장치

그림 2는 고온·고압의 수증기 상태에서 산화실험이 가능한 실험장치의 사진 및 개략도이다. 장치는 크게 두 개의 히터(내·외부)와 압력용기로 이루어져 있다. 외부히터는 산화전 초기 장입된 물을 끓여서 수증기 압력을 상승시키고, 내부히터는 시편과 맞닿아 있는 열전대(thermocouple)로 시편의 온도를 측정 및 조절한다. 모터를 이용하여 외부 압력용기를 들어 올려 시편을 넣거나 뺀다. 실험장치의 압력용기는 최대 15.0 MPa까지 압력이 상승하기 때문에 내부의 수증기가 새어나가 압력이 떨어지는 것을 방지하기 위해 압력용기 주위에 20개의 볼트를 체결하여 고압을 유지하게 하였다. 실험장치의 온도, 압력 등의 정보들은 컨트롤러를 통하여 컴퓨터에 나타내고 자료를 저장하였다.

### 2.3 산화실험

두 종류의 시편을 사용하였다. 한 종류는 상업용 Zry-4 튜브시편(일반시편)이고, 다른 종류는 상업용 Zry-4 튜브에 수소를 약 800 ppm 정도 충전한 시편(수소장입 시편)이다. 실험 과정은 아래와 같다.

실험 시편을 시편거치대에 위치시키고 압력용기를 봉인한 후 물을 주입한 후 외부히터를 이용하여 원하는 압력(50 bar, 75 bar, 100 bar)까지 상승시켰다. 이 때 내부에 포함되어 있던 공기는 가압과정에서 수증기를 분출하면서 제거하였다. 가압과정에서 시편의 온도는 불필요한 산화를 막기 위해 비교적 산화막 형성이 적은 온도영역인 400°C 이하로 유지되게 하였다. 그 후 수증기 압력이 실험 압력

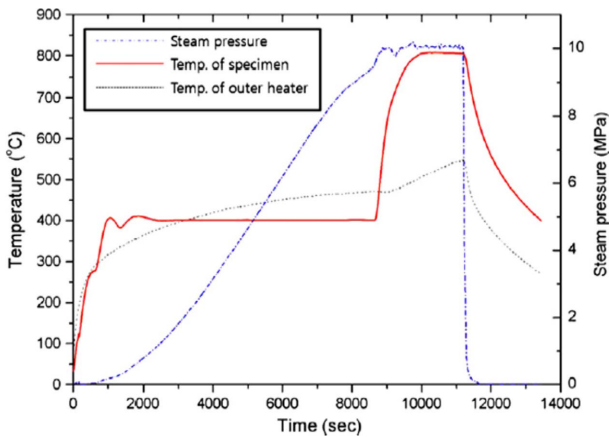


Fig. 3. The temperatures of the outer heater and the specimen and pressure during experiments under the condition of 800°C and 100 bar.

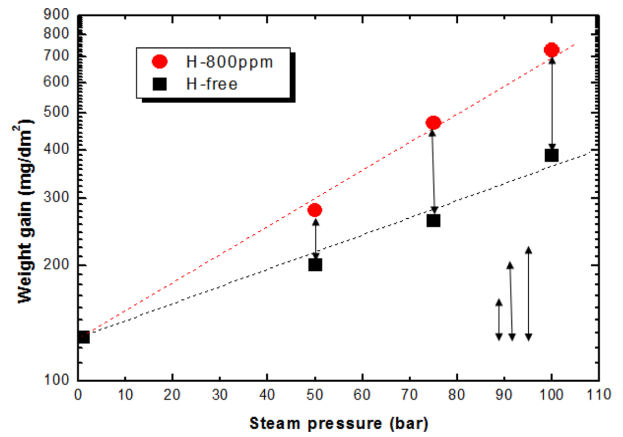


Fig. 5. Weight gains of hydrogen-charged claddings and normal claddings for 1500 sec at the conditions of 50 bar, 75 bar, and 100 bar.

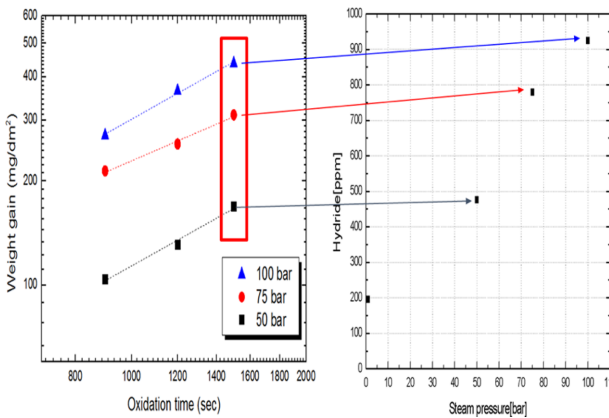


Fig. 4. (a) The weight gains of normal specimens at 800°C at different steam pressures with respect to time. (b) The hydrogen contents of specimens oxidize for 1500 sec. at different steam pressures.

에 도달하면 내부 히터를 이용하여 시편을 목표 산화온도(800°C)까지 상승시켰다. 등온산화 시 시편의 온도는 설정 온도의  $\pm 5^\circ\text{C}$ 를 유지시켰으며, 산화 전후의 시편 무게변화를 통해 산화량을 측정하였다. 그림 3은 800°C, 10.0 MPa의 실험에서 실험 초기부터 끝날 때까지 시편과 외부히터의 온도 및 용기내의 수증기 압력의 변화를 나타낸 것이다.

### 3. 결과 및 고찰

800°C에서 고압 수증기 압력에 따른 일반시편의 산화량을 그림 4에 나타내었다. 그림 4(a)는 일반시편이 800°C에서 수증기 압력증가에 따라 산화로 무게가 증가하는 것을 보여준다. 수증기 압력이 높을수록 산화량은 더 증가하였다. 그림 4(b)에 1500초 동안 산화시킨 일반시편들의 수소함유량을 측정하

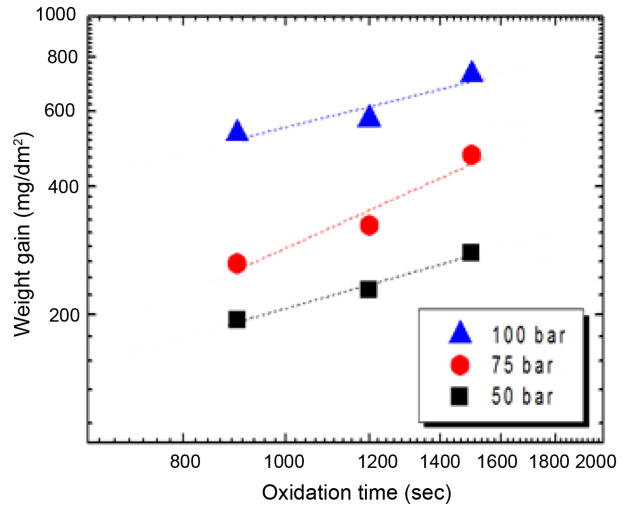


Fig. 6. Weight gain of hydrogen charged Zry-4 were oxidized for 900 sec, 1200 sec and 1500 sec under each pressure condition.

결과를 나타내었다. 산화된 시편을 용융시켜 추출된 수소의 양을 구한 결과이다. 높은 압력에서 산화가 더 진행된 시편일수록 수소함유량이 더 크게 나타났다. 산화가 더 된 시편일수록 피복관내 수소함량이 더 컸다.

피복관에 함유된 수소가 고온 수증기산화에 어떠한 영향을 미치는지를 측정한 결과를 그림 5에 나타내었다. 800°C에서 일반시편과 수소 장입시편(함유량-800 ppm)을 대기압, 50 bar, 75 bar, 100 bar에서 1500초 동안 산화시킨 후에 산화량을 비교했다. 수소장입시편이 일반시편에 비해 고압수증기에서 산화가 더 잘되는 것을 알 수 있다. 일반시편과 수소장입시편 모두 압력에 지수적(exponentially)으로 산화량이 증가하는 것을 알 수 있다. 단지 수소장입시편이 수증기압 증가에 따른 산화가속효과가 더 크

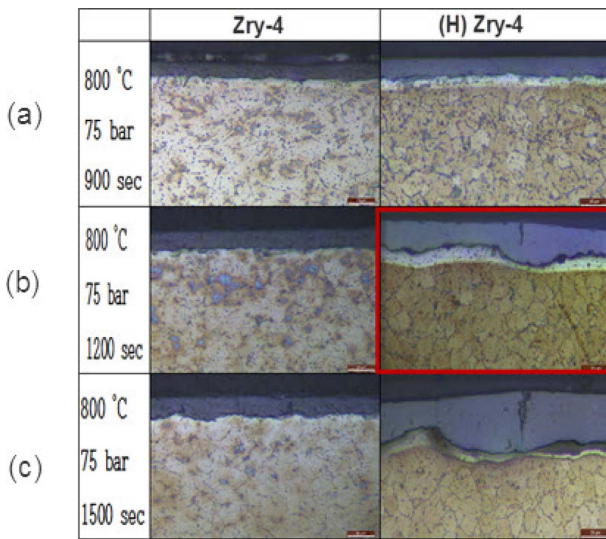


Fig. 7. Microstructures of claddings experimented under 800°C (a) 900 sec, (b) 1200 sec, (c) 1500 sec.

게 나타나고 있다. 즉 피복관에 고농도 수소가 함유될 경우에 그렇지 않은 경우에 비해 고압수증기에 더욱 산화가 촉진되는 것을 알 수 있다. 산화과정 중 수소가 산화가속을 유발할 수 있음을 보여준다.

수소함유시편의 산화기구를 알아보기 위해 각 수증기 압력에서 시간에 따른 산화무게증가량의 변화를 측정하였다. 그림 6에 그 결과를 나타내었다. 산화속도는 대략 시간의 0.5~1승에 비례하여 증가하고 있다. 산화속도가 대략 시간의 0.5승에 비례할 경우(parabolic rate law) 보호성 산화막으로 보기는 하지만, 이 경우 수소장입시편이 고압 수증기에서 보호성 산화막을 형성한다고 판단하기는 어렵다.

그림 7은 고압 수증기에서 산화된 일반 및 수소장입 시편의 산화막과 금속층의 광학현미경으로 본 미세구조를 나타낸 것이다(800°C 75 bar). 일반 시편도 고압의 수증기에서 산화되면 대기압 수증기에서 산화된 시편에 비해 산화막에 대형 균열이 많이 발생하면서 비균질하게 산화된다. 1500초까지 산화된 일반시편의 산화막에 많은 대형 균열이 존재하는 것을 볼 수 있다. 고압수증기가 보호성 산화막을 만들지 못하게 하는 어떤 역할을 하는 것으로 보인다. 수소가 장입된 경우 더 두껍고, 비균질한 산화막을 관찰할 수 있다. 산화막에 생성된 균열의 크기는 일반시편보다 더 크고 이러한 대형 균열 주위에 산화막이 크게 성장하고 있다. 그리고 산화막에 더 다공성이 존재하는 것으로 보인다. 그림 8은 그림 7(c)의 1200초 동안 산화된 시편의 SEM (주사전자현미경) 사진이다. 수소장입시편내의 균열을 명확히 확인할 수 있으며 특히 산화가 많이 된 부근의 금속부분에서 수소화물이 더 많이 발견되고

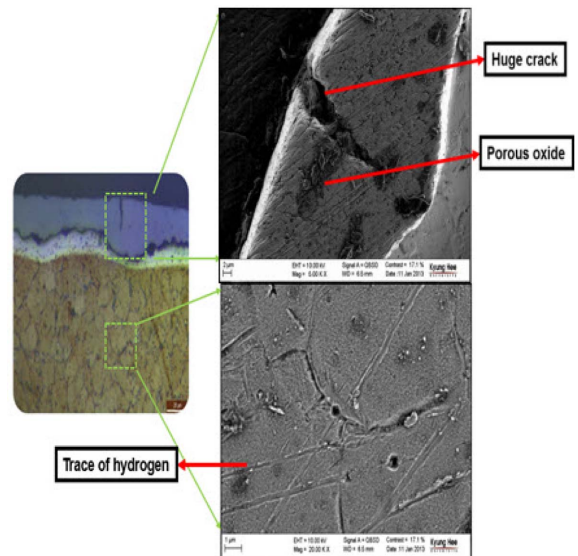


Fig. 8. The microstructure of hydrogen charged claddings at 800°C in 75 bar for 1200 sec.

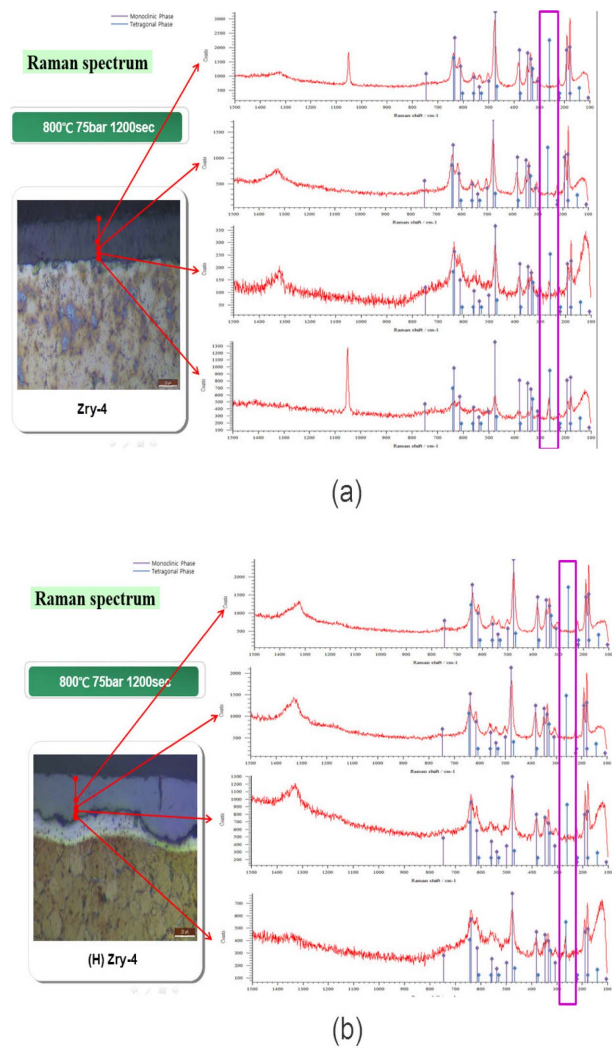


Fig. 9. Raman spectrum of specimens were oxidized at 800°C in 75 bar for 1200 sec. (a) normal claddings, (b) hydrogen charged claddings.



Table 2. Ratio of the intensity

	Normal claddings	Hydrogen charged claddings
1.25 μm	36%	27%
2.5 μm	22%	-
3.75 μm	-	-

있음을 알 수 있다.

수소장입 시편과 일반시편의 산화막에 어떤 상들이 존재하여 보호성 산화막의 역할을 방해하는지 판단하기 위해 800°C, 75 bar, 1200초 산화실험 후의 일반시편과 수소장입시편의 산화막에 대해 Raman spectrum을 측정하였다. 두 시편의 산화막이 메탈 부분으로 부터 5 μm가 되는 지점까지 4개의 부분으로 나누어 각 부분에서 Raman spectrum을 측정하였다. 그 결과 대부분의 상은 단사정(monoclinic)이었다. 주 피크 크기의 차이와 노이즈를 제외한 대부분이 일치함을 보였다. 하지만 산화막 최내부(금속층 부분과 가장 가까운 부분)의 피크에서 차이가 있었다. 일반 피복관에서는 최내부 두 번째(약 2.5 μm) 부분까지 정방정(tetragonal)상이 발견되었지만, 수소 장입 시편에서는 최내부 첫 번째(약 1.25 μm) 부분에서만 정방정 상이 발견되었다.

표 2에 일반시편과 수소장입 시편의 산화막 위치에 따른 정방정 산화지르코늄의 상대비율을 나타내었다. 이 상대비율은 Raman spectrum의 결과값으로 식 (1)을 이용하여 계산하였다.<sup>7)</sup>

$$R_{(mono/tetra)} = \frac{I_{274_t}}{I_{180_m} + I_{190_m} + I_{274_t}} \quad (1)^8$$

일반 시편에서는 1.25 μm에서 대략 0.360, 2.5 μm에서는 0.22의 상대비율을 나타내었고 그 이상의 두께에서는 정방정이 측정되지 않았다. 반면에 수소장입 시편은 1.25 μm에서만 0.27의 상대비율을 나타냈고 나머지 두께에서는 정방정이 측정되지 않았다. 이러한 결과는 수소장입시편이 일반시편보다 정방정의 양이 적다는 것을 말하며 이는 수소장입 시편에서 정방정에서 단사정으로 빨리 변형되었음을 추정할 수 있다. 따라서 시편에 장입된 수소가 피복관의 산화막을 형성하는 중 상변태에 영향을 주고 있다고 판단할 수 있다.

이를 근거로 피복관내 장입 수소의 산화가속효과를 금속 경계면에서 생성된 정방정 산화막이 산화가 지속되면서 단사정으로 변화하는데서 설명이 가능하다<sup>9-11)</sup>. 1170°C 이하에서 단사정 산화막이 안정하다는 연구결과는 Zr 합금에 있어 보호성 산화막은 결국 원주형의 단사정 산화막이라는 근거를 뒷

받침 해준다<sup>12)</sup>. 금속 경계면에서 생성된 정방정 산화막이 단사정으로 변태할 때 그 계면에너지를 수소가 낮춰 비보호성의 단사정을 형성함으로써 고압수증기에서 산화를 더욱 가속시키는 것으로 설명할 수 있다<sup>5,13)</sup>. 고압수증기 자체도 금속-산화막 경계면에 수소를 만들 수 있다. 고압수증기에 의한 Zr 합금의 산화가속 효과도 이 경계면에 존재하는 수소에 의한 것으로 추론될 수 있다.

## 4. 결 론

Zr 합금의 산화에서 산화막은 금속경계면에서 정방정으로 생성되어 산화막이 성장해 나감에 따라 단사정으로 상변화가 일어나게 된다. 이때 원주형 단사정 산화막이 생성되어야 보호성 산화막으로 존재할 수 있다. 본 연구에서는 Raman 분석을 통해 수소 장입시편에서 정방정의 상변화가 일반시편보다 일찍 일어난 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 수소가 정방정에서 단사정으로 상변태를 일으킬 때 경계의 계면에너지를 감소시켜 생성된 단사정은 비보호성의 형태(equiaxial form)를 만들어 대형 균열을 생성하고 결국 산화를 가속시키게 만든다. 산화막 내 균열은 산화가 되면서 산화막에 생성되는 압축응력을 비보호성 산화막이 견디지 못하고 파괴되어 생성된다. 수소는 계면에너지를 낮춰 비보호성 산화막을 만들고 결국 산화가속을 유발한다는 것을 확인할 수 있었다.

## 후 기

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. NRF-2009-0075923).

## 참고문헌

1. F. J. Erbacher, S. Leistikow, "Zircaloy Fuel Cladding Behavior in a Loss-of-Coolant Accident: A Review", ASTM STP939 (1987) 451.
2. B. Cox, "Accelerated Oxidation of Zircaloy-2 in Supercritical Steam", AECL-4448 (1973) 7.
3. I. L. Bramwell, T. J. Haste, D. Worswick, P. D. Parsons, "An Experimental Investigation into the Oxidation of Zircaloy-4 at Elevated Pressure in the 750 to 1000°C Temperature Range", ASTM STP1245 (1994) 459.
4. R. E. Pawel, J. V. Cathcart, J. J. Campbell, J. Nucl. Mater., 82 (1979) 136.

5. K. Park, K. Kim, T. Yoo, K. Kim, *Metal Mater. Int.*, 7(4) (2001) 368.
6. ASTM, "Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium, Hafnium, and Their Alloys in 633K or in Steam at 673K[Metric]", *Annual Books of ASTM Standard section*, 3 (1991) 49.
7. H.-G. Kim, I.-H. Kim, S.-Y. Park, J.-Y. Park, Y.-H. Jeong, *Kor. J. Met. Mater.*, 48(8) (2010) 717.
8. J. Godlewski, J. P. Gros, M. Lambertin, J. F. Wadier, J. Weidinger, "Raman Spectroscopy Study of the Tetragonal to Monoclinic Transition in Zirconium Oxide Scales and Determination of Overall Oxygen Diffusion by Nuclear Microanalysis of O18", *ASTM STP*, 1132 (1991) 395.
9. J. B. Lightstone, J. P. Pemsler, *Mater. Sci. Res.*, 4 (1969) 560.
10. P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Chap. 9, Elsevier, New York (1988).
11. J. Godlewski, J. P. Gros, M. Lambertin, J. F. Wadier, H. Weidinger, *ASTM STP* 1132 (1991) 416.
12. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals (1986).
13. A. E. Hughes, H. St John, P. Kountouros, H. Schubert, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15 (1995) 1125.