

700 ~900°C 의 고압 수증기에서 지르칼로이-4의 산화가속

The Accelerated Oxidation of Zircaloy-4 at 700~900 °C
in High Pressure Steam

김광표, 박광현

신형원자로 연구센터
경희대학교

요 약

고온 고압의 수증기에서 지르칼로이-4의 산화가속 현상을 알아보기 위해, 튜브형 고온히터가 내부에 장착된 autoclave가 고안 제작되었다. 본 연구에서 사용된 시편은 현재 고리 원자력발전소에서 피복관으로 사용되는 지르칼로이-4이다. 700 ~900°C의 고압의 수증기에서 산화실험을 수행하여 피복관의 산화막 두께를 측정하였다. 고압의수증기에서 산화량은 증가하였고, 압력이 높을수록 산화증가량도 많았다. 700 ~900°C의 고압 수증기에서 산화속도는 산화시 수증기압력과 임계압력비의 대략 1.0~1.6 승에 비례하여 증가하였다. 산화를 가속시키는 어떤 임계압력이 존재하며, 그 이하에서 산화속도는 압력의 영향을 받지 않는다. 본 연구에서는 그 값이 30~40bar 인 것으로 나타났다. 고온 고압의 수증기에 의해 정방정 지르코니아가 단사정으로 상변태되고 이 때 발생한 미세균열에 의해 산화가 가속되는 것으로 추정된다.

Abstract

To find the effect of pressure on the high temperature oxidation of zircaloy-4, an autoclave capable of measuring the degree of oxidation at high temperatures and high pressure was manufactured. The specimens used in experiments are commercially available Zircaloy-4 used in Kori nuclear power plants. All the measurements were done at 700 ~900°C in steam. Pressure effects were noticed. The oxide thickness was much thicker in high pressure steam, comparing to that in the 1 atm steam. And, the higher is the steam pressure, the thicker becomes the oxide. The enhancement of oxide growth rate at 700~900°C in high pressure steam is approximately propotion to the power of 1.0~1.6 of the ratio of experimental steam pressure to critical steam pressure. There is a critical steam pressure above that the oxidation rate enhances. The critical steam pressure was measured as 30~40 bar. The enhanced oxidation seems from the oxide cracking due to the tetragonal to monoclinic phase transformation at high pressure steam.

1. 서론

지르칼로이 피복관은 방사성 물질의 1차 차폐체로서 원자로의 운전중이나 사고시에 그 건전성은 매우 중요하다. 원자로의 안전성을 확보하기 위해서는 과도, 사고시 피복관 거동 분석이 필수적으로 요구된다. 현재 NRC(Nuclear Regulatory Commission)에서는 사고시에 최대 산화막의 두께를 산화전 피복관 두께의 17%이하로 규제하고 있다. 그리고 고온 수증기중에서 지르칼로이 피복관의 건전성을 규명하는데 Baker-Just(BJ)의 실험식을 사용하고 있다[1]. 하지만 BJ식은 온도만의 함수로만 되어있고, 압력 효과는 고려되지 않았으며, 그 보수성에 대해서 많은 논란이 있다. 최근에는 원전의 운전조건이 고연소 장주기로 변화되면서 중대사고시 고연소도 핵연료의 건전성이 주요 관심사가 되었다. 원자로 중대사고(LOCA)시 중요한 반응중의 하나는 수증기와 지르칼로이 피복관의 반응이다. 이 때 피복관과 수증기의 반응은 고온 고압하에서 일어나게 된다. Erbacher와 Leistikow가 LOCA시 지르칼로이 피복관의 전반적인 산화반응속도, 기계적 안전성에 대하여 광범위하게 검토하였다[2]. 이들 연구에 의하면 핵연료 피복관은 Reflooding이 발생하여 냉각될 때까지 600~1000℃ 범위의 온도에 노출된다(cold leg break LOCA). 그러나 사고시 원자로내에서 고온 고압하에 노출되는 지르칼로이의 산화의 연구는 지르칼로이의 일반적인 부식 및 대기압 고온산화 연구에 비해서 매우 희박하다. Cox는 350~600℃ 온도범위에서 340bar 까지 산화실험을 수행하였는데, 그 결과 34bar 이상의 수증기 압력에서 산화속도의 증가가 관찰되었고 압력의 영향은 온도가 높을수록 크다고 하였다[3]. Pawel의 연구에 따르면, 905℃에서 압력이 증가함에 따라 산화가 촉진되고, 1100℃ 이상에서는 압력의 영향이 나타나지 않는다고 하였다[4]. 최근에는 Bramwell이 750~1000℃에서 고압실험을 수행하였는데 800℃, 900℃에서는 압력의 가속효과가 있고 1000℃에서는 가속효과가 없는 것으로 보고하고 있다[5]. 하지만 지금까지의 연구는 정량적인 자료보다는 정성적인 성격을 띠는 자료 생산에 치우치고 있으며, 고압에서 산화가 가속되는 메커니즘에 대해서도 정확히 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구에선 700~900℃의 고압 수증기에서 지르칼로이-4 피복관의 수증기 압력에 의한 산화가속 정도를 정량화하고, 또한 산화가 가속시키는 수증기 임계 압력이 존재하는지 알아보았다.

2. 시편, 실험장치 및 실험방법

본 연구에서는 700~900℃ 수증기 중에서 수증기 압력을 150bar까지 상승시키면서 산화실험을 수행하였다. 본 연구에서 사용한 지르칼로이-4 시편은, 현재 고리 원자력발전소에서 사용되는 Westinghouse 피복관으로서 길이를 15mm로 자르고, 시편의 중심 한쪽 면에 지름이 약 3.5mm인 구멍을 뚫어 사용하였다(그림 1 참조). 실험하기에 앞서, 시편표면을 H₂O, HNO₃, HF(50:45:5)를 이용 55초간에칭처리 하였다.

고온 고압 수증기중 산화실험은, 실험 시편을 그림 2의 장치로 고압의 수증기 상태에서 고온으로 상승시킨다. 장치는 외부 압력용기, 내부 단열용기, 두 개의 전기히터, 전기공급장치, 온도조절기, 온도변화를 기록하는 컴퓨터 시스템으로 구성되어 있다. 외부용기는 전기저항 히터로 가열하여 수증기의 압력을 높이는데 사용되고, 전기공급장치 및 온도조절기가 연결된 전기저항 히터를 이용하여 시편을 고온으로 상승시킨다. 전기히터로 가열된 내부용기내 온도분포는 균일하지 않으므로, 시편의 정확한 온도 측정과 온도조절을 위해서 thermocouple을 직접 시편 표면에 접촉시켰

다 (그림 1 참조). 시편의 온도변화는 PC에 직접 기록 저장된다. 수증기의 압력을 실험압력으로 높이기 위해 외부히터를 이용하여 압력용기내 온도를 400℃까지 상승시키고(약3시간 소요), 압력이 유지되면 내부히터를 이용하여 시편을 실험온도로 상승시켜 산화실험을 수행하였다.

시편을 고온으로 상승시키는데 걸리는 시간은 수증기 압력이 높을수록 더 많이 소요되었으며 산화초반에 온도변화 또한 고압일 경우 더 크게 나타났다. 400℃에서 실험 온도까지의 온도 상승 속도는 대략 3℃/sec이고, 온도하강속도는 약 1.5℃/sec이다. 그리고 실험시 대략 ±5℃범위에서 시편의 온도를 유지할 수 있다.

실험 후, 산화된 시편의 무게증가를 측정하였고, thermocouple의 닿았던 부분을 절단하여, 성형, 연마, 최종연마 과정을 거쳐 산화막 두께를 광학현미경과 SEM으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 논의

700~900℃에서 수증기압을 150bar까지 상승시키면서 산화실험을 수행하였다. 산화시간은 1000초, 1500초 동안으로 고정시켰다.그림-3은 실험결과를 시편의 평균 무게 증가로 나타낸 것이다. 비교를 위해 단위 면적당 평균 무게 증가를 나타내었다. 고압이 수증기중 산화의 경우 (150, 100, 75, 50bar) 1기압중의 수증기 산화에 비해 매우 높은 무게 증가를 나타내고 있다. 본 실험에서는 Bramwell이 900℃에서 1000초간 산화실험시 관측하였던 breakaway[5]는 관측할 수 없었다. 보다 정확한 산화량을 알기 위해 750℃ 100bar 수증기중에서 1500초동안 산화시킨 시편의 산화막 두께를 시편 위치별로 구하였다(그림 4). 시편을 내부히터를 이용 직접 고온으로 상승시키므로 내부 용기내 온도 분포가 균일하지 않아, 시편의 위치에 따라 산화막의 두께에 차이가 나타나고 있다. 시편의 온도는 a지점에 닿아있는 thermocouple로 측정되고 있다(그림 1과 그림 4 참조). a지점에 해당되는 산화막의 두께를 측정하여 그림5~9에 나타내었다. 1기압의 경우에는 Haste의 예상치 [6]와 동일하였으며 고압의 수증기중(150, 100, 75, 50bar) 지르칼로이 피복판의 산화는 1기압에서 보다 더 증가되며 수증기의 압력이 높을수록 산화속도는 증가하였다. 하지만 750~850℃의 경우, 수증기압이 30bar, 15bar인 경우에는 1기압과 거의 비슷한 산화막 두께를 갖는다. 즉, 산화속도를 증가시키는 수증기압은 어떤 임계점 이상이어야 하며 본 연구에서는 그 압력이 30~40bar인 것으로 나타났다. 수증기 압력에 의한 산화속도의 증가는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$t = t_{1atm} \quad (P < P_{critical}) \quad (1)$$

$$t = t_{1atm}(P/P_{critical})^n \quad (P > P_{critical}) \quad (2)$$

여기서 t : 고압 수증기에서 산화막의 두께

t_{1atm} : 1기압 수증기에서 산화막의 두께

P : 수증기의 압력

$P_{critical}$: 임계 수증기 압력

수증기압이 임계압력보다 낮을 경우에 산화속도는 대기압에서의 산화속도와 동일하며, 그보다 높을 경우에는 산화시 수증기압과 임계압력비의 n 승에 비례하여 산화가 가속된다. 본 연구에서 수행한 700~900℃에서는 임계압력이 30bar라고 가정하여 나타난 n 값은 표 1 과 같다.

지금까지 여러 연구자들이 수증기중 산화에서 압력효과에 대한 여러 가지 이론들을 제시해 왔다[3~5]. 하지만 고압수증기에서 정확한 산화가속 메카니즘은 알려지지 않고 있다. Cox는 산화막에 있는 기공이 고압에서 매우 빠르게 발달하여 산화량이 증가한다고 하였다[3]. Pawel은 수증기 압력에 의한 산화가속을 산화막 외부에 결정립계를 따라 발달된 미세균열에 의한 것이라 설명하였다[4]. 그리고 Bramwel은 고온 고압에서 산화된 시편의 산화막을 편광으로 관찰하여, 일부 시편의 산화막에서 밝은 띠를 관측하였지만, 이를 산화의 증가정도 혹은 실험압력과 관련지을 수 없었다[5].

저온의 산화에선 금속과 산화막 경계면에 정방정 산화막이 존재하고, 부식에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있지만[7~9], 600℃ 이상 고온의 지르칼로이 산화에서는 정방정 지르코니아의 존재에 대해서 잘 알려져 있지 않다. 그래서 일반적으로 고온의 지르칼로이 산화 연구에서는 정방정 산화막의 존재를 무시하고 대부분 분석이 수행되었다. 하지만 Lightstone과 Pemsler가 920℃에서 산화막을 XRD로 분석한 결과, 산화막에서 단사정과 정방정 지르코니아를 동시에 관찰하였다[10]. 따라서 본 연구에서 수행한 실험온도에선 정방정 산화막이 존재할 것으로 판단된다. 아울러 Hart와 Chaklader는 산소가 부족한 지르코니아(oxygen-deficient zirconia)가 고온에서 초소성(superplasticity)을 갖는 것을 관찰하였다[11].

고온 고압 수증기중에서의 산화가 가속되는 것은 다음과 같이 추정해 볼 수 있다. Pilling Bedworth 비율이 1.5가 넘는 지르코늄의 경우, 저온뿐만 아니라 고온에서도 산화막에 큰 압축응력이 존재한다. 따라서 금속 경계 부근에 산소부족 정방정 산화막이 존재한다. 이 산화막은 고온에선 초소성을 가지므로 응력변화에 의한 표면산화막 균열이 발생하지 않는다.(그림 10 a 참조). 그러나 고압의 수증기에서 산화될 때에는 이 정방정 산화막이 급속히 단사정 지르코니아로 변화되고, 내부에 상변태로 늘어난 부피에 의해 산화막 표면에 균열을 만들며, 이 균열에 의해 산화가 가속된다(그림 10 b 참조). 이와같은 상변태를 일으키는 수증기 분압에는 임계값이 존재하며, 이 임계값 이하에선 정방정 산화막의 상변태에 영향을 미치지 못하거나, 상변태가 산화속도에 영향을 주지 못한다. Cox에 의하면 임계압력이 350~600℃ 영역에서 대략 34bar 정도로 알려져 있다[3]. 본 연구에서는 750~850℃ 영역에서 그 값이 대략 30-40bar로 나타나 있다.

따라서, 고온 지르칼로이 산화에서 고압의 수증기는 산화를 가속시키며, 압력이 커질수록 산화속도가 더 커진다. 또한 산화를 가속시키는 어떤 임계압력이 존재한다. 중대 사고시 지르칼로이 피복관의 산화는 고온 고압하에서 발생하는 것으로 보아, 현재 일반적으로 사용되는 Baker-Just 실험식에 의한 예상치보다 사고시 원자로 내부 압력에 따라서는 더 심각한 산화가 피복관에 일어날 수 있다. 따라서 고온 수증기 산화에서 수증기 압력의 효과에 대해 보다 정량적인 자료 확보와 분석이 요구된다.

4. 결론

고온 고압 수증기하에서 지르칼로이 피복관의 산화를 정량적으로 분석할 수 있는 장치를 설계, 제작하여 700~900℃에서 수증기 압력에 따른 지르칼로이-4 산화실험을 수행하였다. 압력효과를 살펴보면 고압의 수증기(150, 100, 75, 50bar)에서 지르칼로이 산화량은 1기압에서 산화보다 더 많으며, 수증기 압력이 높아질수록 산화속도도 커졌다. 산화율은 산화시 수증기압력과 임계압력비의 대략 1.0~1.6 승에 비례하여 증가하였다. 750~850℃의 온도에서 압력이 30bar 이하일 경우에는

압력의 영향이 나타나지 않았다. 따라서 산화를 가속시키는 어떤 임계압력이 존재하며, 본 연구에서는 그 값이 30~40bar 인 것으로 나타났다. 수증기 압력은 정방정 지르코니아의 상변태와 관련이 있는 것으로 추정된다. 정방정산화막이 고압의 수증기에 의해 단사정으로 상변태 되면, 증가된 부피에 의해 표면에 균열이 발생되고, 이러한 균열에 의해 산화속도가 증가되는 것으로 추정된다.

감사의 글

본 연구는 신형원자로 연구센터에서 지원받은 과제입니다.

참고 문헌

- [1] L.Baker and L.C. Just, Study of metal-water reactions at high temperature III, Experimental and theoretical studies of zirconium-water reaction, ANL-6548 (May 1962)
- [2] Erbacher,F.J. and Leistikow,S., Zircaloy Fuel Cladding Behavior in a Loss-of-Coolant Accident: A Review, ASTM STP 939, (1987) 451-488
- [3] Cox,B., Accelerated Oxidation of Zircaloy-2 in Supercritical Steam, AECL-4448, (April 1973)
- [4] Pawal,R.E., Cathcart,J.V.,and Campbell,J.J.,The Oxidation of Zircaloy-4 at 900 and 1100°C in High Pressure Steam, Journal of Nuclear Material, Vol. 82, (1979) 129-139
- [5] Bramwell,I.L., Haste,T.J., Worswick,D.,and Parsons,P.D., An Experimental Investigation into the Oxidation of Zircaloy-4 at Elevated Pressures in the 750 to 1000°C Temperature Range, ASTM STP 1245, (1994) 450-465
- [6] Haste,T.J., Harrison, W.R., and Handle,E.D., "Zircaloy Oxidation Kinetics in the Temperature Range 700-1300°C,"DCO 7861(S), IAEA-TC-657/4.7, presented at IAEA Technical Committee Meeting, Preston, UK, Sept. 1988, Interational Atomic Energy Agency, Vienna.
- [7] H. Anada and K. Takeda, 'Microstructure of Oxides on Zircaloy-4, 1.0Nb Zircaloy-4, and Zircaloy-2 Formed in 10.3 MPa Steam at 673K,' ASTM STP 1295, (1996) pp. 35 ~54
- [8] F. Gargarolli, H. Seidel, R. Tricot, and J. P. Gros, 'Oxide Growth Mechanism on Zirconium Alloys', ASTM STP 1132 (1991) pp. 395 ~415
- [9] J. Godlewski, J. P. Gros, M. Lambertin, J. F. Wadier, and H. Weidinger, 'Raman spectroscopy study of the Tetragonal-to-Monoclinic Transition in Zirconium Oxide Scales and Determination on Overall Oxygen Diffusion by Nuclear Microanalysis of O^{18} ', ASTM STP 1132 (1991) pp. 416 ~436
- [10] J. B. Lightstone and J. P. Pemsler, Mater. sci., Res., 4 (1969) 461
- [11] J. L. Hart and A. C. D. Chaklader, Mater. Res. Bull., 2 (1962) 521
- [12] S.Leistikow and G.Schanz, 'Oxidation Kinetics and Related Phenomena of Zircaloy-4 Fuel Cladding Exposed to High Temperature Steam and Hydrogen-Steam Mixtures under PWR Accident Conditions',Nuclear Engineering and Design 103 (1987) 65-84.

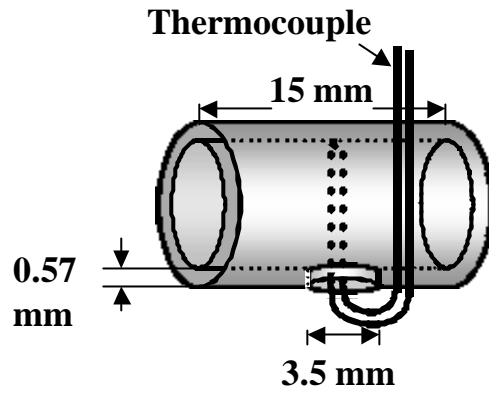


그림 1 시편의 제원

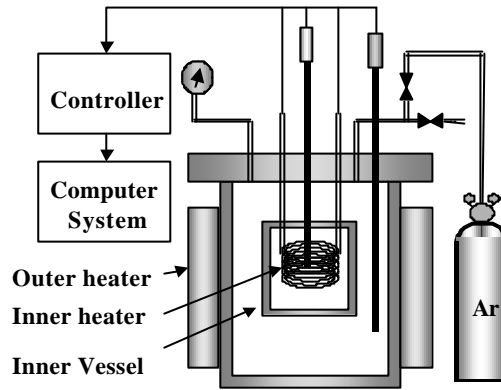


그림 2 고온 고압 실험장치

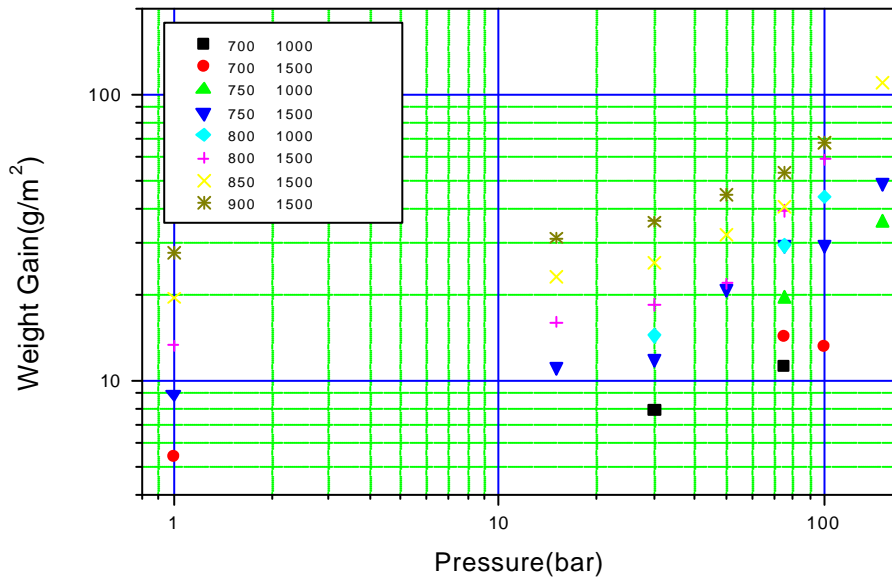


그림 3 실험시편의 무게증가

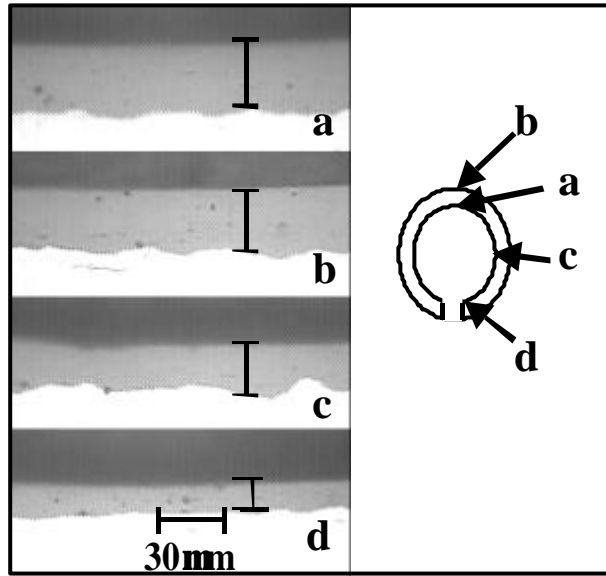


그림 4 750°C, 100bar 수증기중에서 1500초 동안 산화시킨 시편의 각 위치별 산화막 두께

e

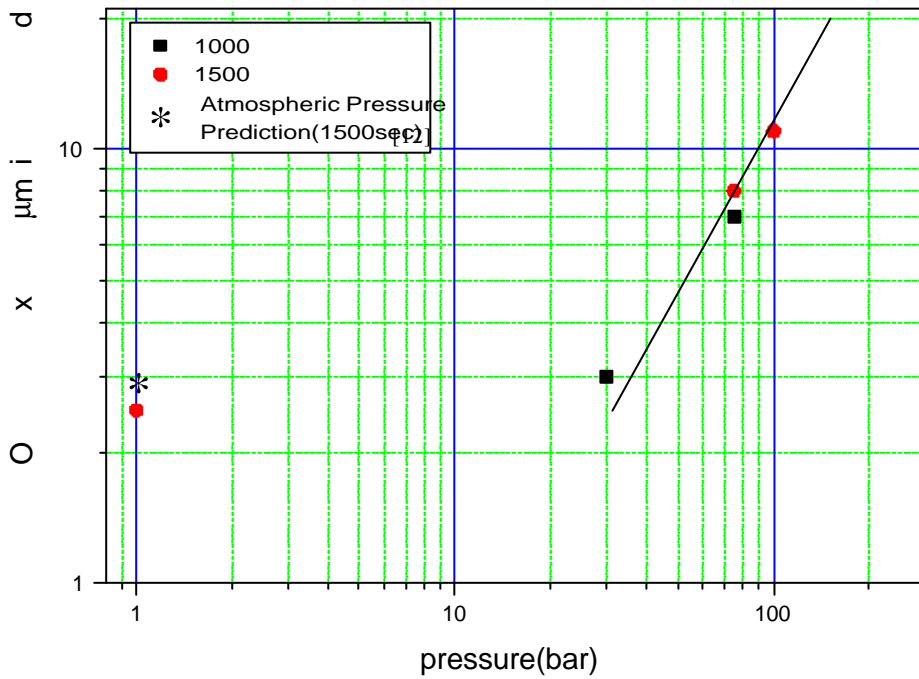
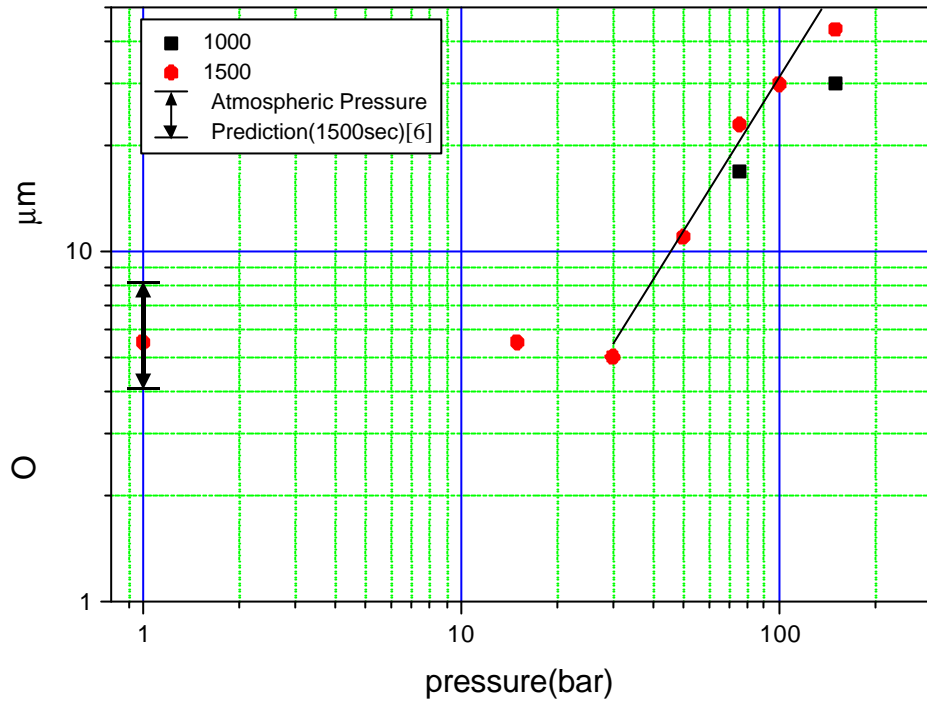


그림 5 실험시편의 산화막 두께(700°C)

)



e

그림 6 실험시편의 산화막 두께(750°C)

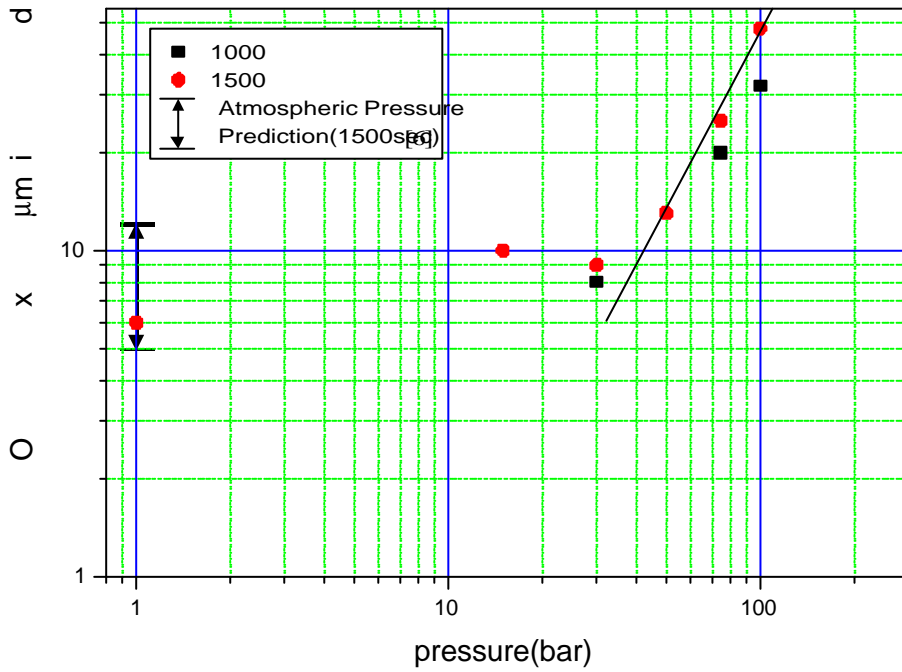
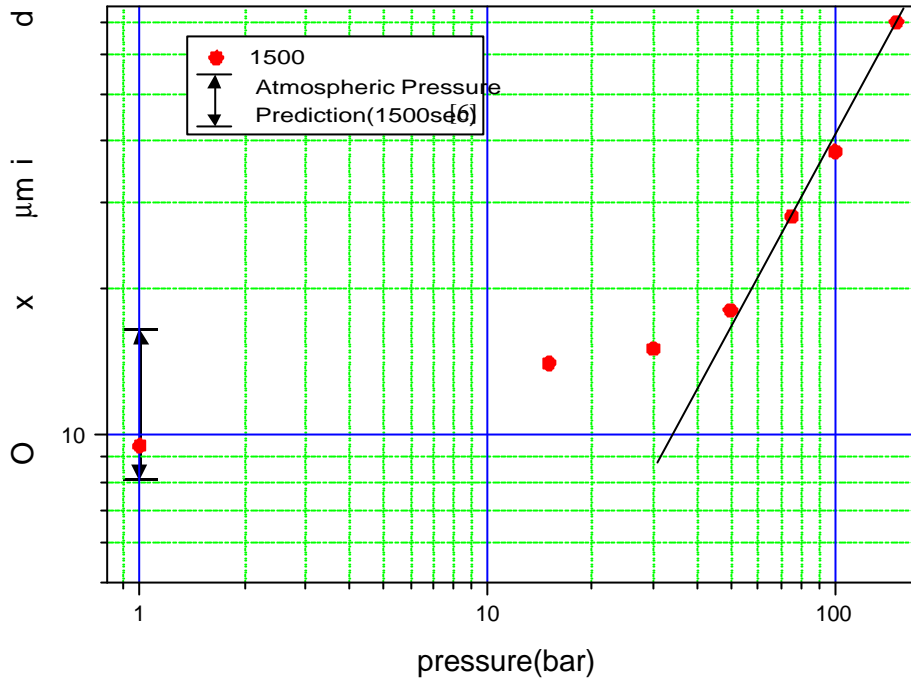


그림 7 실험시편의 산화막 두께(800°C)

)

e



e

그림 8 실험시편의 산화막 두께(850°C)

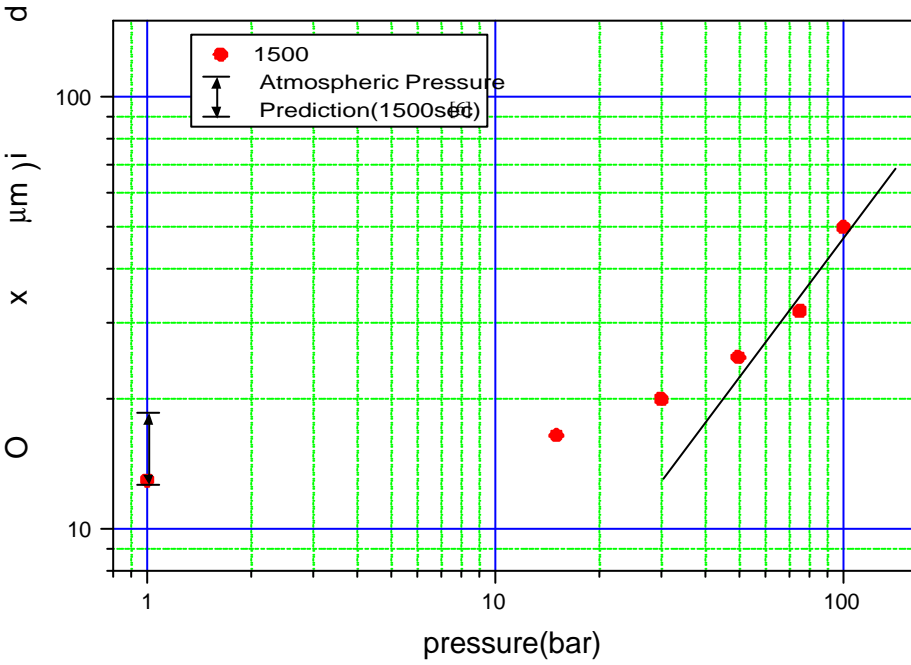


그림 9 실험시편의 산화막 두께(900°C)

)

표 1 온도별 산화가속 상수

산화 온도(°C)	n
700	1.2
750	1.4
800	1.5
850	1.2
900	1.0

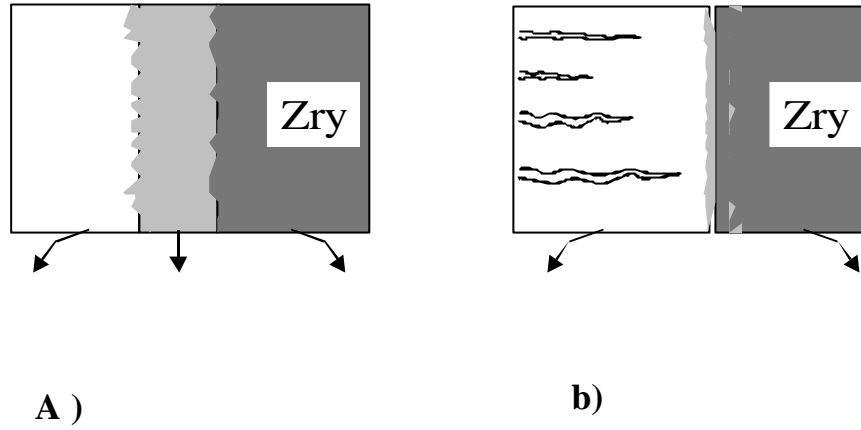


그림 10 저수증기 분압과 고수증기 분압에서 산화중에 산화막내 구조변화