'2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

고온 고압 수증기하에서 지르칼로이-4의 산화식 개발

Oxidation Rate Equation of Zircaloy-4 in High Temperature Steam at High Pressure

유태근, 김광표, 박광헌

경희대학교
용인시 기흥읍 서천1리

신형원자로 연구센터
대전광역시 유성구 구성동 373-1

요 약

LOCA와 같은 중대사고시 지르칼로이-4 피복관은 고온 고압하에 산화반응이 일어난다. 최근에는 중대사고시 고연소도 핵연료의 건전성이 문제가 되고 있다. 본 연구에서는 지르칼로이-4 피복관의 고온 고압 수증기중 산화에서 압력효과와 이미 존재하는 산화막의 효과를 검증하였다. 측정된 실험 결과치로 산화반응 속도식을 도출하였다. 실험온도는 700 900 ℃이고 압력조건은 1 150 bar 까지 로 실험을 수행하였다. 결과로 산화가속이 기체 총압력 보다는 수증기의 총 압력에 의해서만 영향을 받는 것으로 판명되었으며, 수증기가 고압으로 갈수록 산화가 더 가속되는 것으로 나타났다. 산화막이 존재하는 시편은 에칭 처리된 시편에 비해 압력효과가 약 40 60 % 작게 나타났다.

Abstract

In the severe accident case like LOCA, Zircaloy claddings are oxidized not only in high temperature but also in high pressures. It is a concern whether the safety of high burn up fuels can be maintained during severe accident. The effects of steam pressure on zircaloy-4 oxidation, and the effect of pre-existing oxide layer on the cladding in the high temperature-high pressure oxidation of zircaloy-4 were investigated. Oxidation rate equation of zircaloy-4 in high temperature steam at high pressure was suggested based on the measured data. The experimental temperature range was 700 900 ℃, and the pressures were between 1 and 150 bar. Partial pressure of steam turned out to be the important one rather than total gas pressure. The higher the steam pressure was applied, the thicker the oxide became. The effect of steam pressure on the oxidation of cladding with pre-existing oxide was about 40 60 % less effective than that of pickled cladding.

1. 서 론

핵연료 피복관인 지르칼로이는 원자로의 정상운전이나 사고시 방출되는 방사성물질로 부터 1차 차폐체로 그 건전성이 매우 중요하다. 현재 NRC(Nuclear Regulatory Commission)에서는 사고시 최대 산화막의 두께를 산화전 피복관 두께의 17 % 이하로 규제하고 있다. 원자로의 안전성을 확보하기 위해 과도 및 사고시 피복관 거동 분석이 필수적이다. 현재 고온 수증기에서 지르칼로이 피복관의 건전성 평가에는 Baker-Just(BJ)식이 사용된다[1]. BJ식은 온도만의 함수로 되어있고, 압력효과가 고려되지 않아 그 보수성에 대해 논란이 야기 되고 있다. 최근에는 원자력발전소의 경제성을 고려하여 고연소도 장주기 핵연료로 개선하는 경향이 많다. 결국 중대사고시 고연소도 핵연료의 건전성이 관심사가 되고 있다. 실제 과도, 사고시 피복관의 표면에는 운전중에 이미 생성된 두꺼운 산화막이 존재한다. 이 산화막은 피복관의 고온산화에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[2]. 그러나 운전중 피복관 표면에 생성된 산화막에 대한 고온 고압 수증기중 산화 연구는 아직 전무한 실정이다. 본 연구에서는 고온 고압 수증기중 지르칼로이-4 피복관의 산화에서 수증기 압력효과가 존재하는지 알아 보았으며, 700 900 ℃의 온도영역에서 수증기압력, 산화온도, 산화시간에 대한 산화반응 속도식을 도출하였다. 그리고 표면에 산화막이 존재하는 피복관에 대한 수증기 압력효과도 조사하였다. 그래서, 이러한 실험결과를 바탕으로 고압 수증기 분위기에서 산화 가속메카니즘에 대한 새로운 해석을 도입하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

본 연구에서는 700 900 ℃ 온도범위 내에서 산화시간을 500, 1000, 1500초로 고정시키고, 압력을 1 150 bar로 변화시켜가면서 산화실험을 수행하였다. 본 실험을 수행하기 위해 그림 1과 같이 실험장치를 구성하였다. 실험장치는 외부 압력용기, 내부 단열용기, 두 개의 전기히터, 전기공급장치, 온도조절기, 온도변화를 기록하는 컴퓨터 시스템으로 구성되어 있다. 외부용기는 전기히터를 이용하여 수증기의 압력을 높이는데 사용되고, 내부 전기히터는 실험시편을 고온으로 급격히 상승시키는데 사용된다. 전기히터로 가열된 내부용기내 온도분포는 균일하지 않으므로, 시편의 정확한 온도 측정과 온도조절을 위해서 thermocouple을 직접 시편 표면에 접촉시켰다 (그림 1 참조). 시편의 온도변화는 PC에 직접 기록 저장된다. 외부히터를 사용하여 수증기 압력을 실험압력으로 상승시키는데, 이때 수증기 온도는 400 ℃ 이며, 약 3시간이 소요된다. 압력이 유지되면 내부히터를 이용하여 시편의 온도를 급격히 상승시켜 산화실험을 수행하였다. 시편을 고온으로 상승시키는데는 수증기 압력이 높을수록 더 많은 시간이 소요되었으며 산화초반에는 온도변화가 나타났다. 특히 고압일 경우 더 크게 나타났다. 400 ℃에서 실험 온도까지의 온도 상승속도는 대략 3 ℃/sec이고, 산화실험후 온도하강속도는 약 1.5 ℃/sec이다. 그리고 실험시 대략 ±5 ℃범위에서 시편의 온도를 유지할 수 있다. 본 연구에서 사용한 지르칼로이-4 시편은, 현재 고리 원자력발전소에서 사용되는 Westinghouse 피복관으로서 길이를 15 mm로 자르고, 시편의 중심 한쪽 면에 지름이 약 3 mm인 구멍을 뚫어 사용하였다(그림 1 참조). 실험하기에 앞서, 시편표면을 H_2O, HNO_3, HF(50:45:5)를 이용 55초간 에칭처리 하였다. 그리고 정확한 산화 온도를 측정하기 위해 thermocouple을 시편표면에 직접 접촉시켰다(그림 1). 고압 수증기 중 피복관 산화에 미치는 총압력 효과를 보기 위해

아르곤과 수증기가 혼합된 가스 분위기에서 산화실험을 수행하였다. 외부용기내 수증기 온도가 400 ℃ 일때 압력 5 bar 정도로 낮게 유지하였다. 외부용기내 온도가 400 ℃ 수증기 압력이 5 bar 로 유지되면 아르곤가스를 용기 내에 주입하여 총압력 75 bar 또는 100 bar 로 상승시켰다. 총압력이 유지되면 내부 히터를 이용하여 산화실험을 수행하였다. 실험 후, 산화된 시편의 무게증가를 측정하였고, thermocouple이 닿았던 부분을 절단하여, 성형, 연마, 최종연마 과정을 거쳐 산화막 두께를 광학현미경과 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 측정하였다.

3. 실험결과

그림 2는 수증기압이 높은 경우와 수증기 분압은 낮고 총압력이 높은 경우의 실험결과를 나타낸 것이다. 실험 후 비교를 위해 단위 면적당 평균 무게증가를 나타내었다. 고압의 수증기 (75, 150 bar)에서 산화된 경우 대기압 수증기 산화에 비해 매우 높은 무게증가를 나타내고 있다. 대기압과 고압이지만 저 수증기 분압(5 bar)의 경우는 기존의 자료인 Leistikow의 결과치[3,5]와 거의 동일한 산화속도를 나타내고 있다. 또한 아르곤의 압력을 70 bar와 95 bar로 다르게 한 경우에도 산화량은 비슷하게 나타났다. 따라서, 고온에서 산화속도는 수증기 압력에 의해서만 증가한다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 전체 기체 압력은 산화속도에 영향을 미치지 못하며, 수증기분압만이 산화속도에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 고압의 수증기에서 산화가 가속되는 이유로 열역학적인 측면보다는 산화막의 물리적인 형태 등에 의해 산화가 가속되는 것으로 알려져 있는데[7], 이런 산화막의 물리적인 거동에 100bar 이하의 기체 압력은 영향을 미치지 못하는 것으로 생각된다. SEM을 이용하여 산화막 표면으로 분석하였다(그림 3 참조). 고압 수증기 중에서는 산화막 표면에 큰 균열 발생하였고, 저 수증기 분압에서 산화된 시편은 총압력은 높으나 균열이 관측되지 않았다. 그리고,대기압 수증기중 산화시편은 산화후 급냉시켰으나 산화막 표면에 균열이 존재하지 않았다. 따라서 고압 수증기에서 산화시 시편의 균열은 총압력이나 열충격에 의해 발생되는 것이 아니라 고압 수증기에서 산화시 발생된 것으로 판단된다. 수증기 압력에 의한 산화가속 정도를 정량화하기 위해 고온 수증기에서 1500 초 동안 산화된 시편의 산화막 두께로 측정하였다(그림 4 참조). 고온일수록 산화량이 증가하였으며, 고압(150, 100, 75, 50bar)수증기중 산화의 경우 대기압 수증기 산화에 비해 산화량이 매우 크게 나타났다. 대기압의 경우에 산화량은 Leistikow의 결과치와 비슷하거나 그보다 조금 증가하였다. 그림 4에 나타난 바와 같이 수증기 압력에 따른 산화량은 대기압 수증기 분위기에 비해 지수적으로 증가하였다. 고온에서 산화증가율은 온도에 따라 증가하였으며, 750 800 ℃ 근처에서 최대 산화증가율을 보였다.

수증기 압력에 따른 산화가속 정도를 정량화하기 위해 고압의 수증기에서 산화시간에 따른 산화거동을 살펴보았다(그림 5 참조). 수증기 압력이 50 bar인 경우와 100 bar인 경우에 산화율은 고압에서 더 증가하였다. 수증기 압력이 50 bar인 경우에 산화시간에 따른 산화율 기울기는 대략 0.4 0.6 이고 100 bar의 경우에 그 기울기는 2 배 정도 더 크게 나타났다. 특이하게도 750 800 ℃ 의 온도영역에서는 산화증가율이 급격하게 증가하였다.

실제 과도, 사고시 피복관의 산화량을 분석하기 위하여 운전중에 피복관 표면에 생성되는 산화막의 효과도 고려해야한다. 피복관 고온산화에 있어 이 산화막이 미치는 영향은 존재하는 것으로 알려져 있다.[3,6] 그러나 산화막이 존재하는 피복관에 대한 수증기 압력효과를 밝히기 위한 연구는 전무한 실정이다. 본 연구에서는 피복관 표면에 존재하는 산화막이 수증기 압력효과에는 어떠한 영향을 미치는지를 알아보기 위한 실험을 수행하였다. 에칭처리된 시편을 500℃ 수증기중에서 산

화시켜 산화막 두께가 각각 20 ㎛ 와 50 ㎛ 인 시편을 준비하였다. 그리고 이를 고온 고압 수증기 하에서 산화시켰다. 실험결과 산화막이 존재하는 시편의 산화량은 에칭 시편의 40 60 % 정도로 작게 나타났다(그림 6 참조). 이처럼 이미 존재하는 산화막은 고온 고압 수증기 분위기에서 수증기 압력효과를 떨어뜨리는 역할을 하였다. 기존 산화막의 두께가 다른경우(20 ㎛, 50 ㎛)에도 고온 고압 수증기 분위기에서 산화 증가량은 크게 다르지 않았다. 그러나, 기존 산화막 두께가 천이점 이상인 경우에는 기존 산화막이 두께가 다르다 하더라도 고온 고압 수증기하에서 산화 증가량은 동일한 것으로 보인다.

4 논 의

현재까지 여러 연구자들이 수증기중 산화에서 압력효과에 대한 여러 가지 이론들을 제시해 왔다[8 10]. 하지만 고압수증기에서 정확한 산화가속 메카니즘은 알려지지 않고 있다. 현재까지 연구에 의한 산화거동을 살펴보면, 1000 ℃이하인 경우에는 수증기 압력효과가 나타나지만, 1000 ℃ 이상에서는 점점 감소하여 그 이상에서는 압력효과가 나타나지 않는 것으로 알려져 있다.[9,10] 지르코니아는 1000 ℃이하에서는 단사정 산화막으로 존재하며, 그이상에서는 단사정에서 정방정으로 상변태 되며, 1200 ℃ 이상에서는 정방정 산화막으로 존재한다. 단사정 산화막 온도구간이 저온이라 하더하도 금속경계면 부근의 산화막에는 정방정 산화막이 존재하고, 이러한 정방정 산화막의 상변화가 산화거동에 영향을 미친다[4,11 14]. 따라서, 이미 상변화를 수반할 수 없는 1200 ℃이상 고온에서 압력효과가 나타나지 않고, 두 상이 변태되는 구간에서는 압력효과가 적게 나타나는 것으로 미루어, 고압수증기에서 산화가속 현상은 산화막의 상변태와 관련이 있는 것으로 예측된다. 저온의 산화에선 금속과 산화막 경계면에 정방정 산화막이 존재하고, 부식에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있지만[4,11 14], 600 ℃ 이상 고온의 지르칼로이 산화에서는 정방정 지르코니아의 존재에 대해서 잘 알려져 있지 않다. 그래서 일반적으로 고온의 지르칼로이 산화 연구에서는 대부분 정방정 산화막의 존재를 무시하고 분석이 수행되었다. 하지만, Lightstone과 Pemsler가 920℃에서 산화막을 XRD로 분석한 결과, 산화막에서 단사정과 정방정 지르코니아를 동시에 관찰하였다[14]. 따라서, 본 연구에서 수행한 실험온도에선 정방정 산화막이 존재할 것으로 판단된다. 아울러 Hart와 Chaklader는 산소가 부족한 지르코니아(oxigen-deficient zirconia)가 고온에서 초소성(superplasticity)을 갖는 것을 관찰하였다[15]. 따라서, 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 의해 표면 산화막 균열이 발생하지 않는다. 하지만, 고압의 수증기는 정방정 산화막의 상변태에 큰 영향을 미치는것으로 보인다. 하지만 그 이유는 정확히 밝혀지지 않았다.

피복관 고온산화에 있어 운전중 피복관 표면에 생성된 산화막이 미치는 영향은 존재하는 것으로 알려져 있다[3,6]. Leistikow는 이미 존재하는 산화막이 수증기중 산화에 미치는 영향을 살펴보기 위해 400 800 ℃에서 산화된 수 50 ㎛두께의 산화막을 가지는 시편을 고온 수증기중에서 짧은 시간동안 산화시켰다[3]. 기존 산화막에서는 작은 균열이 관측되었지만 1000 ℃와 1100 ℃ 실험에서 기존 산화막은 보호성을 가지고 있는 것으로 거동하였으며 breakaway현상도 나타나지 않았다.

1200 ℃에서는 산화막이 없는 시편과 같은 거동을 나타내었다. 이에 대해 breakaway는 제한된 영역에서만 발생하고 이미 존재하는 산화막의 형태에 의해서는 발생하지 않으며, 1100℃이상에서는 정방정 산화막이 단사정 산화막으로 상변태되기 때문에 이미 존재하는 산화막은 보호성을 상실한다고 설명하였다.

고압수증기하에서 750 800 ℃ 온도 근처에서 산화율의 증가는 지르칼로이의 상변태로 인한 산화가속 현상으로 추정되나 명확히 밝혀지진 않았다. 실제 지르칼로이 상변태 온도는 850 ℃이상이다. 그러나, Leistikow 는 대기압 수증기 분위기에서 지르칼로이-4 피복관을 장 기간 산화시켜 측정하였는데[3,5], 750 800 ℃ 온도 근처에서 천이점이후 산화율이 다소 가속되는 현상이 관측되었다.

본 실험 결과를 바탕으로 수증기 압력, 산화온도, 산화시간에 따른 산화속도식을 아래와같이 도출하였다.

$$\delta(t,1,P) = K_T \cdot t^{0.333} = \delta_o$$

$$\delta(t,T,P) = \delta_o \cdot e^{\gamma(P-1)}$$

$$= \delta_o \cdot t^{\beta(P-1)}$$

$$\gamma(P-1) = \beta(P-1) \cdot \ln t$$

$$\beta = \frac{\gamma}{\ln t}$$

$$\therefore \delta(t,T,P) = K_T \cdot t^{\beta(P-1)+\alpha} \qquad \text{--------식(1)}$$

여기서 $K_T = 2.6 \times 10^3 \; e^{\frac{17,960\ (cal/mol)}{1.98\ (cal/mol-K) \times T(K)}}$

$\alpha = 0.3333$

R = 1.98 cal/mol-K

δ : 산화막의 두께(㎛)

t : 산화시간(sec)

β : 온도 T에서 산화 가속 상수(bar^{-1})

P : 수증기 압력(bar)

그리고 700 900 ℃ 의 온도범위에서 온도에따른 상수인 β를 표1에 나타내었다. 고온 영역(850 900 ℃)에서는 실험식이 실험결과를 잘 묘사하고 있으나, 800 ℃ 이하에서 실험시간이 짧은 경우(500 초)는 실험식이 조금은 과장된 경향을 보였다(그림 7 참조).

현재 NRC 에서는 설계기준사고인 LOCA시 고온 수증기 중에서 지르칼로이 피복관의 건전성을 규명하는데 BJ의 실험식을 사용하고 있다. 그리고 많은 연구자들 사에에서 그 보수성에 대한 논란이 있다. 하지만 그림 8 에서 나타나 있듯이 50 bar 이상의 수증기에서 산화량은 오히려 BJ 실험식 보다 크게 나타났다. 따라서, 지르칼로이-4 피복관이 고압 수증기에서 산화된다면, BJ 실험식은 보수적이라고 할 수 없다.

5. 결 론

1) 산화속도는 기체 총압력과는 상관없고, 수증기 분압에만 영향을 받는다.
2) 고압 수증기 분위기에서 수증기 압력효과를 일으키는 주요 요인은 정방정 산화막의 단사정 산화막으로의 상변태다. 따라서, 수증기 압력효과는 단사정 산화막이 존재하는 대략 1000 ℃ 이하의 온도에서만 발생한다.
3) 고온 고압 수증기에서 천이점 이후의 산화막이 존재하는 피복관의 산화율은 40 60 % 감소하는 경향을 보인다.
4) 수증기 압력 효과는 다음의 실험식으로 나타낼 수 있다.

$$\delta(\mu m) = K_T \cdot t^{\beta(P-1)+\alpha}$$

5) 지르칼로이-4 피복관이 1000 ℃ 이하의 고압 수증기에서 산화된다면, BJ 실험식은 보수적이라고 할 수 없다.

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 Theorical Studies of Zirconium-Water Reaction," ANL-6548, May, 1962.

[2] V.F. Urbanic and T.R Heidrick, J.Nucl.Mater.,75 ,251(1978)

[3] 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

[4] C. H. Hsueh and A. G. Evans, "Oxidation Induced Stresses and Some Effects on the Behavior of Oxide Films," J. Appl. Phys., 54 (1983) 6672

[5] S.Leistikow and G. Schanz, "The Oxidation Behavior of Zircaloy-4 in Steam between 600 and 1600 ℃," Werkstoffe und Korrosion, Vol. 36, pp.105-116,(1985).

[6] S. Kass, "Corrosion of Prefilmed Zircaloy," USAEC Report, (1966) 374

[7] R. E. Pawal, J. V. Cathcart and J. J. Campbell, "The Oxidation of Zircaloy-4 at 900 and 1100℃ in High Pressure Steam," Journal of Nuclear Material, 82 (1979) 129

[8] B. Cox, "Accelerated Oxidation of Zircaloy-2 in Supercritical Steam," AECL 4448 (1973)

[9] R. E. Pawal, J. V. Cathcart and J. J. Campbell, "The Oxidation of Zircaloy-4 at 900 and 1100℃ in High Pressure Steam," Journal of Nuclear Material, 82 (1979) 129

[10] I. L. Bramwell, T. J. Haste, D. Worswick and P. D. Parsons, "An Experimental Investigation into the Oxidation of Zircaloy-4 at Elevated Pressures in the 750 to 1000℃ Temperature Range," ASTM STP 1245 (1994) 450

[11] F. Gazarolli , H. Seidel , R. Tricot and J. P. Gros, "Oxide Growth Mechanism on Zirconium Alloys," ASTM STP 1132 (1991) 395

[12] J. Pierrey, "Dilation at High Temperature," Ann. chim., 12 (1949) 133

[13] 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) 416

[14] ASTM, "Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium, Hafnium, and Their Alloys in 633 K or in Steam at 673 K[Metric]," Annual Books of ASTM Standards section 3, 03.02 (1991) 49

[15] C. Roy and G. David, "X-Ray Diffraction of Zirconia Films on Zirconium and Zry-3," Journal of Nuclear Material, 37 (1970) 71

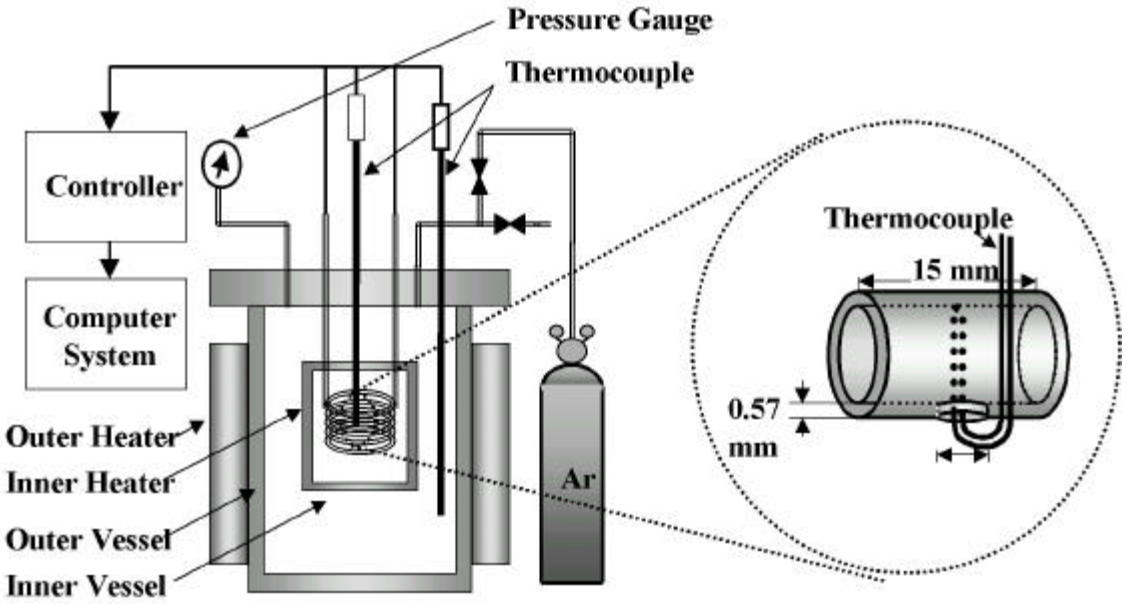

그림 1 고온 고압 실험 장치

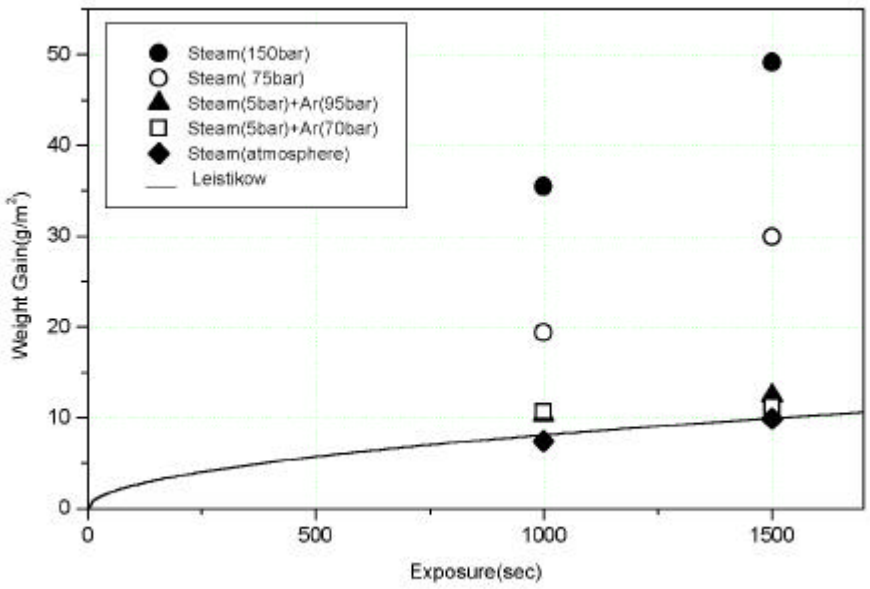

그림 2 수증기 분압이 다른 경우 산화실험 결과(750 ℃)

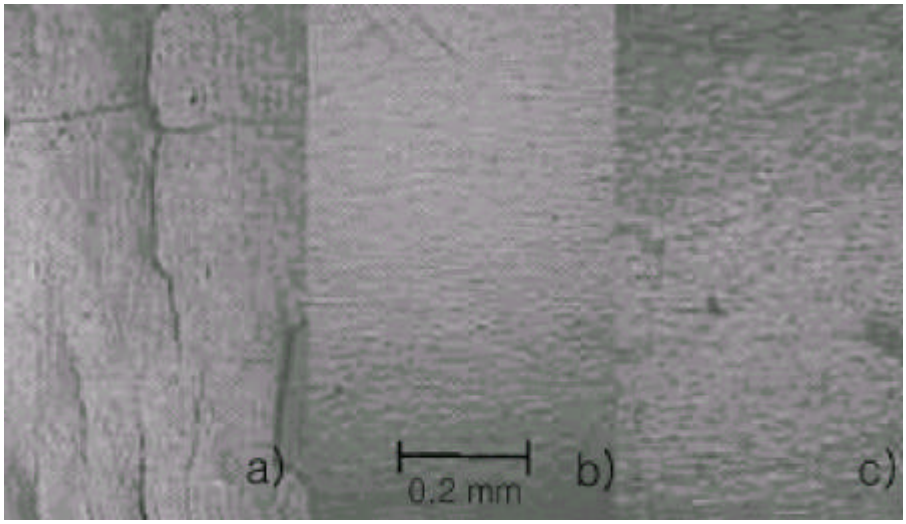

그림 3 **실험조건에 따른 산화막 표면** a)750℃, 75bar**수증기**, 1500 **초**. b)750℃, 5bar**수증기**+70bar, 1500**초** c) 700℃, **공기중에서** a) **시편과 동일한 두께만큼 산화된 시편**

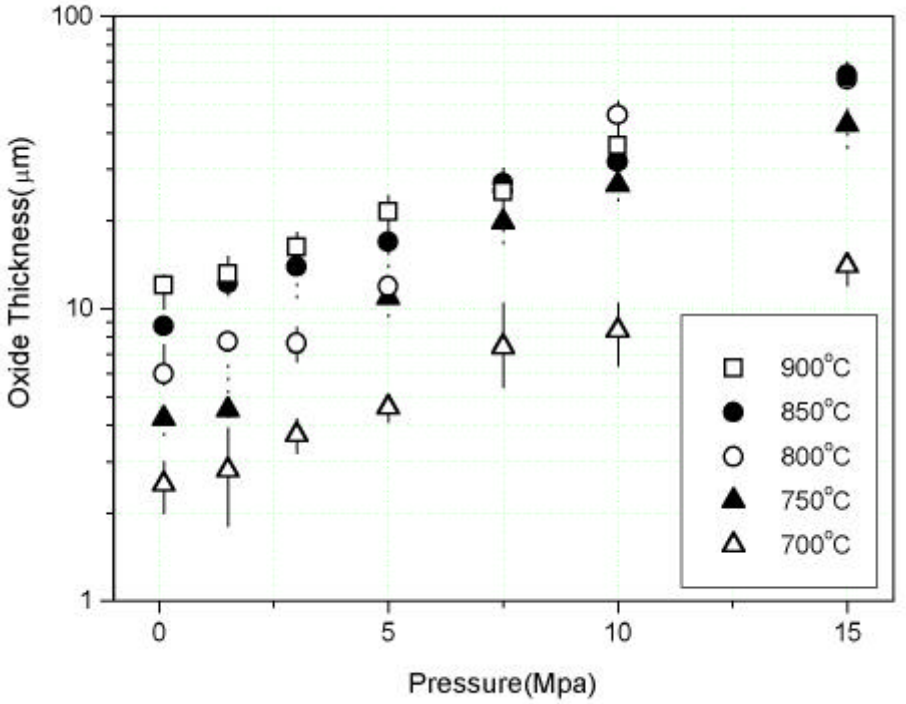

그림 4 **고압 수증기에서 산화량**(1500**초 산화**)

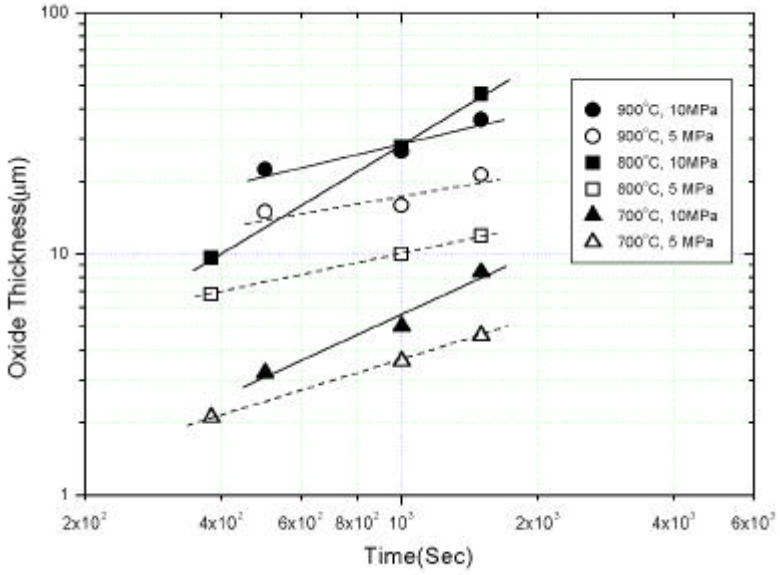

그림 5 고압 수증기에서 산화시간에 따른 산화량

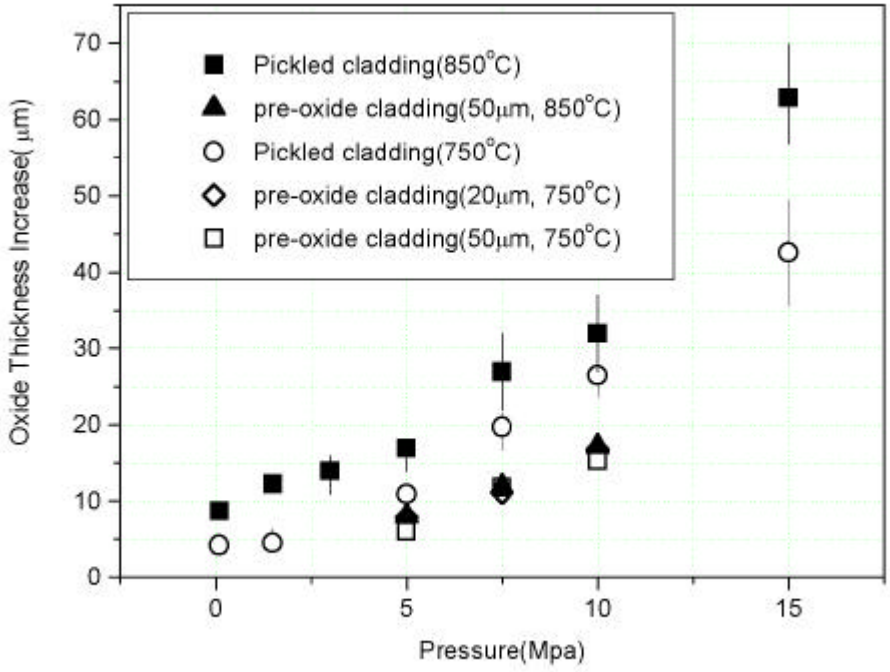

그림 6 기존 산화막 효과 (1500초간 산화)

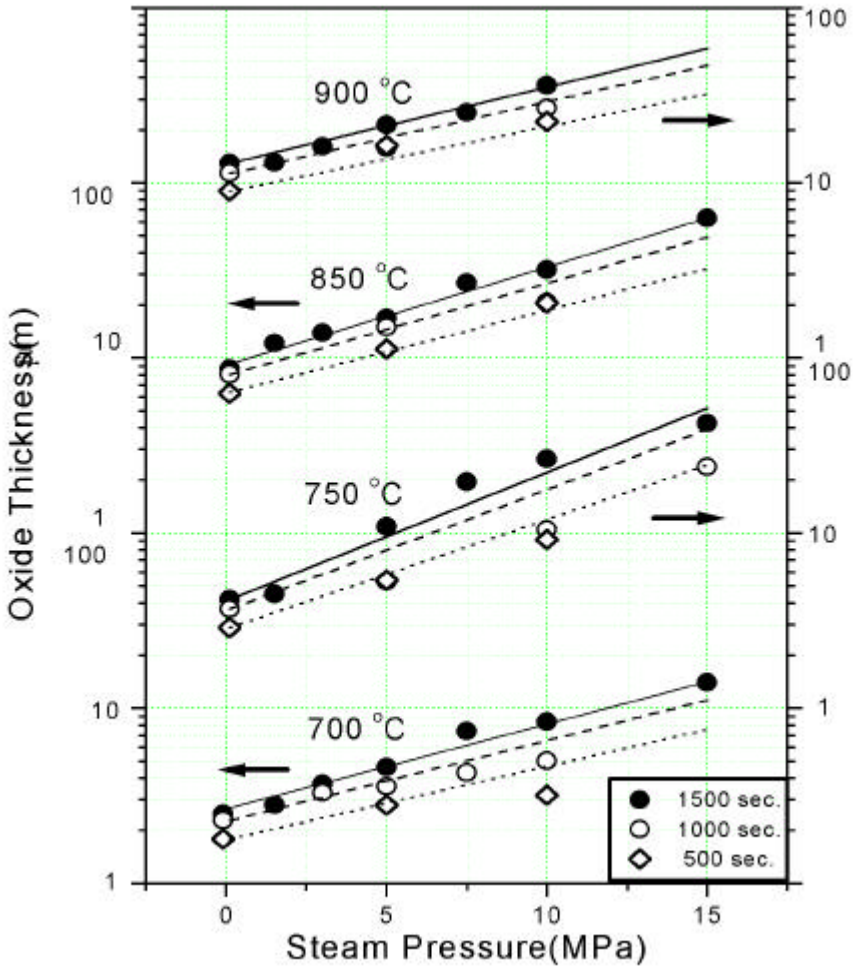

그림 7 실험데이타와 실험식 비교

표 1 온도별 산화가속 상수

산화 온도(℃)	n (bar^{-1})
700	1.53×10^{-3}
750	2.31×10^{-3}
800	2.27×10^{-3}
850	1.76×10^{-3}
900	1.38×10^{-3}

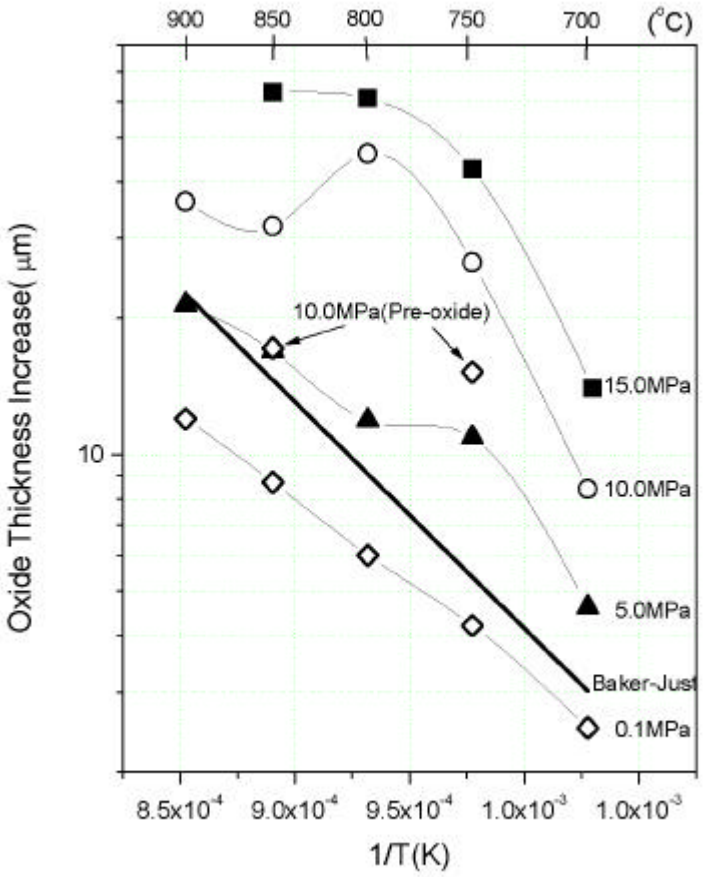

그림 8 수증기 온도에 따른 산화 거동