

지르칼로이-4의 고온산화에서 수증기의 압력 효과

The Steam Pressure Effect on High Temperature Corrosion of Zircaloy-4

김광표, 박광헌

경희대학교

요 약

중대사고시 고온의 지르칼로이-4 산화에 미치는 압력의 효과를 알아보기 위해, 고온 고압하에서 지르칼로이 피복관의 산화량을 측정할 수 있는 장치를 개발하였다. 750°C에서 고압의 수증기, 낮은 수증기 분압을 갖는 고압의 Ar, 그리고 1기압 수증기에서 피복관의 산화량을 구하였다. 고압의 수증기에서 산화량은 증가하였고, 압력이 높을수록 증가량도 많았다. 그러나 낮은 수증기 분압을 갖는 고압의 Ar에선 산화량은 증가하지 않았다. 산화가 많이 된 시편의 표면은 많은 균열이 존재하였고, 이는 고압의 수증기에 의해 정방정 지르코니아가 단사정으로 상변태하여 발생한 것으로, 보이고 이 균열은 산화를 가속하고 있다.

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 degree of high temperature oxidation of zircaloy-4 was measured at three different conditions, high pressure steam, high pressure Ar gas with small amount of steam, and 1 atm steam. All the measurements were done at 750°C. The oxide thickness is 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. No effect was observed in the case of high pressure Ar containing small amount of steam. Many cracks exist on the surface of specimens oxidized at high pressure steam, which come from the enhanced tetragonal to monoclinic phase transformation due to high pressure steam. The enhanced oxidation seems to oxide cracking.

1. 서론

원자로 중대사고(LOCA)시 중요한 반응중의 하나는 수증기와 지르칼로이 피복관의 반응이다. 피복관과 수증기의 반응은 고온과 고압 하에서 일어나는 것이 특징인데, 전반적인 반응속도, 기계적 안전성에 대하여 Erbacher과 Leistikow는 광범위하게 검토하였다[1]. 이들 연구에 의하면 핵연료 피복관은 Reflooding이 발생하여 냉각될 때까지 600~1000°C의 범위의 온도에 노출된다고 한

다(cold leg break LOCA). 그러나 고압으로 예상되는 원자로내의 압력하에서 지르칼로이의 산화의 연구는 지르칼로이의 일반적인 부식 및 고온산화 연구에 비해서 매우 희박하다. Pawel의 연구에 따르면, 905℃에서 압력이 증가함에 따라 산화가 촉진되고, 1100℃ 이상에서는 압력의 영향이 나타나지 않는다고 하였다[2]. Cox는 350~600℃ 온도범위에서 340bar 까지 산화실험을 수행한 결과 34bar 이상의 수증기 압력에서 산화속도의 증가가 관찰되었고 압력의 영향은 온도가 높을수록 크다고 하였다[3]. 최근에는 Bramwell의 연구에 따르면 750~1000℃에서 고압실험을 수행하였는데 800℃, 900℃에서는 압력의 가속효과가 있고 1000℃에서는 가속효과가 없는 것으로 보고하고 있다[4]. 지금까지의 연구는 정량적인 자료보다는 정성적인 성격을 띠는 자료 생산에 치우치고 있다. 따라서 본 연구에선, 지르칼로이의 수증기내 산화에서 압력의 효과가 존재하는지 검증하고, 아울러 총 압력과 수증기 분압 효과를 구분하여 피복관 산화에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 시편, 실험장치 및 실험방법

본 연구에서 사용한 지르칼로이-4 시편은, 고리 원자력발전소에서 현재 사용되는 Westing House 피복관으로서(외경 9.5mm, 두께 0.65mm) 높이를 15mm로, 시편의 중심 한쪽 면에 지름이 약 3.5mm인 구멍을 뚫어 사용하였다(그림-1 참조). 실험하기에 앞서, 시편표면을 에칭처리 하였다(H₂O: HNO₃: HF를 50:45:5로 섞어 55초간 에칭처리). 고압하에서 고온의 수증기 산화반응을 측정하기 위한 실험장치를 그림-2 와 같이 고안하였다. 장치는 두 개의 이중용기 및 두 개의 전기히터로 구성되어 있다. 외부용기는 수증기의 압력을 높이는데 사용되고, 내부 전기 히터는 시편을 설정한 고온으로 높이는데 사용된다. 시편은 내부용기 안에 두어, 고압용기 외부와 단열 시켜 시편의 온도조절을 용이하게 하였고, 내부용기는 단열재를 사용하여 온도 상승에 따른 고압용기 내 압력의 급격한 상승을 막는다. 시편의 정확한 온도 측정과 온도조절을 위해서 thermocouple을 직접 시편 표면에 접촉시켰다 [그림-1]. 시편의 온도변화는 PC에 직접 기록 저장된다.

본 연구에서는 표-1과 같이 (1) 고압 수증기 (2)약 5bar의 수증기 분압을 갖는 고압의 Ar 경우 (3) 1기압 수증기중의 경우의 3가지의 실험을 수행하였는데, 온도는 750℃로, 산화시간은 1000초와 1500초로 고정하였다. 목표압력을 얻기 위해 외부히터를 이용하여 압력용기내 온도를 400℃까지 상승시키고(약3시간 소요), 압력이 유지되면 내부히터를 이용 시편의 온도를 상승시킨다. 그림-3은 실험중의 온도변화를 나타낸 것이다. 대략 ±5℃범위에서 시편의 온도를 조절할 수 있다. 실험 후 산화된 시편의 무게증가를 측정하였고, mounting, grinding, polishing처리를 거쳐 산화막 두께를 광학현미경과 SEM으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 논의

그림-4는 750℃에서 표-1의 실험조건으로 수행한 실험결과인 산화에 의한 무게 증가를 나타낸 것이다. 비교를 위해 단위 면적당 평균 무게 증가를 나타내었다. 고압이 수증기중 산화의 경우 (75, 150bar) 1기압중의 수증기 산화에 비해 매우 높은 무게 증가를 나타내고 있다. 1기압 중 수증기 산화와 고압이지만 저 수증기 분압(5bar)의 경우 기존의 자료인 Leistikow와 거의 동일한 산화속도를 나타내고 있다. 따라서, 고온에서 산화속도에 영향을 미치는 것은 수증기의 분압이며, 전체 기체 압력이 아님을 알 수 있다. 보다 정확한 산화량을 알기 위해 1500초 동안 산화시킨 시편의 산화막 두께를 시편 위치별로 구하였다.(그림-5) 내부히터 내부영역에서 온도 분포가 균일하지 않으므로, 시편의 위치에 따라 산화막의 두께에 차이가 나타나고 있다. 시편의 온도는 b지점에 닿아있는 thermocouple로 측정되고 있다.(그림1과 그림5 참조) b지점에 해당되는 산화막의 두께를 측정하여 그림-6에 나타내었다. 참고로 무게증가를 산화막 두께로 환산하여 같이 표시하였다(1μm=

14.7mg/dm²). 온도가 측정된 지점이 시편의 상부에 위치하므로 평균산화막 두께가 b지점의 산화막 두께보다 작게 나타나고 있다. 1500초 산화시킨 시편의 경우, 1기압 수증기에서 산화시킨 시편의 산화막 두께를 기준으로 (3.5 μ m [5]), 150bar 수증기에서 약 13배(45.6 μ m), 그리고 75bar의 수증기에서 약 6.5배(22.5 μ m)의 산화막 증가를 가져오고 있다. 이 시편들의 표면 사진을 그림-7에 나타내었다. 고압의 수증기(150bar)에서 산화된 시편(a)의 표면은 매우 큰 균열이 나 있으나, 고압(100bar)이지만 낮은 수증기 분압(5bar)을 갖는 경우 시편의 표면은 동일한 배율에서 균열이 관찰되지 않고 있다. 아울러 거의 같은 산화막 두께를 갖는 시편(700 $^{\circ}$ C, 공기중 산화)의 표면에서도 균열이 관찰되지 않았다. 따라서 이 균열은 냉각시 발생한 열충격에 의해 발생했다기 보다는 산화중에 발생한 것으로 판단된다. 아울러, 그림-5(a)에서도 균열부위에 산화막이 증가된 것을 볼 수 있다.

고온(600 $^{\circ}$ C 이상)의 지르칼로이 산화막의 정방정 지르코니아의 존재에 대해서 잘 알려져 있지 않지만, 저온의 산화에선 정방정 산화막이 존재하고 부식에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다[6,7,8]. 일반적으로 고온의 지르칼로이 산화 연구에서 정방정 산화막의 존재를 무시하고 대부분 분석이 수행되었으나, Lightstone과 Pemsler가 920 $^{\circ}$ C에서 XRD로 분석한 결과, 산화막에 단사정과 정방정 지르코니아가 동시에 관찰되었다[9]. 따라서 본 연구에서 수행한 750 $^{\circ}$ C의 온도에선 정방정 산화막이 존재할 것으로 판단된다. 아울러 Hart와 Chaklader는 산소가 부족한 지르코니아(oxygen-deficient zirconia)가 고온에서 초소성(superplasticity)을 갖는 것을 관찰하였다[10].

Pilling Bedworth 비율이 1.5가 넘는 지르코늄의 경우, 저온뿐만 아니라 고온에서도 산화막에 큰 압축응력이 존재한다. 따라서 금속 경계 부근에 산소부족 정방정 산화막이 존재하며, 이 산화막이 고온에선 초소성을 가지므로 응력변화에 대한 표면 산화막 균열의 발생을 막아내고 있다(그림-8의 a 참조). 그러나 고압의 수증기에서 산화될 때에는 이 정방정 산화막이 급속히 단사정 지르코니아로 변화되면서 내부에 상변태로 늘어난 부피에 의해 산화막 표면에 균열을 만들며, 이 균열에 의해 산화가 가속된다(그림-8, b 참조). 내부의 정방정 산화막의 단사정으로의 상변태는 외부의 압력에 의해 결정되는 것이 아니라, 기체내 수증기의 분압에 의해 결정된다. 본 실험에서 관찰된 바에 따르면 수증기 분압(또는 압력)이 75bar에서 두배인 150bar가 되면 산화량도 2배가 되는 것으로 나타나 있다. 이와 같은 상변태를 일으키는 임계값의 수증기 분압이 존재하며, 이 임계값 이하에선 정방정 산화막의 상변태에 영향을 미치지 못하거나, 상변태가 산화속도에 영향을 주지 못한다. Cox에 의하면 350~600 $^{\circ}$ C 영역에서 대략 34bar 정도로 알려져 있다[3]. 본 연구에서도 5bar의 수증기 분압에선 비록 고압(100bar)일지라도, 지르칼로이 산화속도에 영향을 미치지 않는 것으로 나타나 있다.

따라서, 고온(750 $^{\circ}$ C) 지르칼로이 산화에서 고압의 수증기는 산화를 가속시키며, 압력이 커질수록 산화속도가 더 커진다. 중대 사고시 지르칼로이 피복관의 산화는 고온 고압하에서 발생하는 것으로 보아, 현재 일반적으로 사용되는 Baker-Just 관계식보다 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. 결과

고온 고압하에서 지르칼로이 피복관의 산화를 정량적으로 분석할 수 있는 장치를 설계, 제작하여 750 $^{\circ}$ C에서 압력에 따른 지르칼로이 산화실험을 수행하였다. 고압의 수증기(75bar, 150bar)에서 지르칼로이 산화는 1기압에서 산화보다 더 크며, 수증기 압력이 높아질수록 산화속도도 커졌다.

산화속도 증가는 시편주위의 기체 압력과는 상관이 없고, 수증기의 분압에만 영향을 받는다. 산화속도 증가를 일으키는 수증기 분압은 어떤 임계값 이상이어야 하며, 이 수증기 분압은 정방정 지르코니아의 상변태와 관련이 있는 것으로 추정된다. 정방정이 고압의 수증기에 의해 단사정으로 상변태 되면, 증가된 부피에 의해 표면에 균열이 발생되고, 이러한 균열에 의해 산화속도가 증가되는 것으로 보인다.

참고 문헌

- [1] Erbacher, F.J. and Leistikow, S., Zircaloy Fuel Cladding Behavior in a Loss-of-Coolant Accident: A Review, ASTM STP 939, (1987) 451-488
- [2] 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
- [3] Cox, B., Accelerated Oxidation of Zircaloy-2 in Supercritical Steam, AECL-4448, (April 1973)
- [4] 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
- [5] Leistikow, S., Schanz, G., versus Berg, H., and Aly, A.E., Comprehensive Presentation of Extended Zircaloy-4 Steam Oxidation Results 600-1600°C, IAEA Summary Report IWGFPT/16, (May 1983)
- [6] 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
- [7] F. Gargarolli, H. Seidel, R. Tricot, and J. P. Gros, 'Oxide Growth Mechanism on Zirconium Alloys', ASTM STP 1132 (1991) pp. 395~415
- [8] 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 O¹⁸', ASTM STP 1132 (1991) pp. 416~436
- [9] J. B. Lightstone and J. P. Pemsler, Mater. sci., Res., 4 (1969) 461
- [10] J. L. Hart and A. C. D. Chaklader, Mater. Res. Bull., 2 (1962) 521

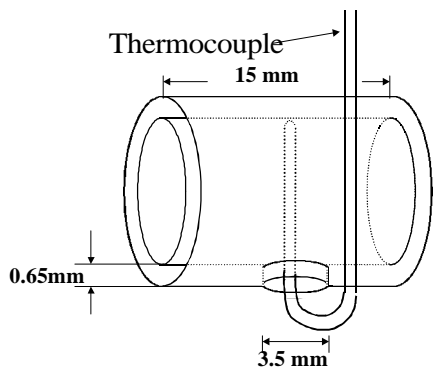


그림-1. 시편의 제원

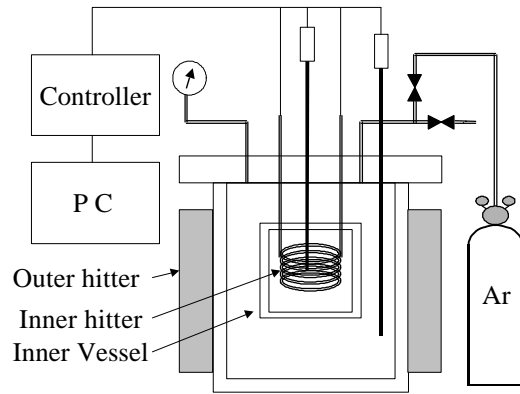


그림-2. 실험장치 구성도

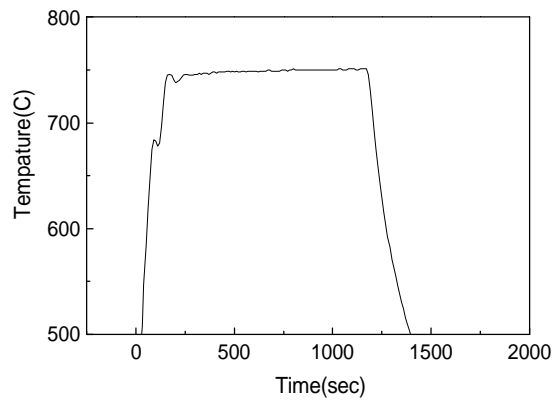


그림-3. 시편의 실험중 온도 변화(1000초 실험시)

표-1. 본 연구에서 수행한 실험조건

	수증기/Ar :압력 (bar)	총압력 (bar)	온도 (°C)
1	수증기:150	150	750
	수증기:75	75	
2	수증기:5/Ar:95	100	
	수증기: 5/Ar:70	75	
3	수증기:1	1	

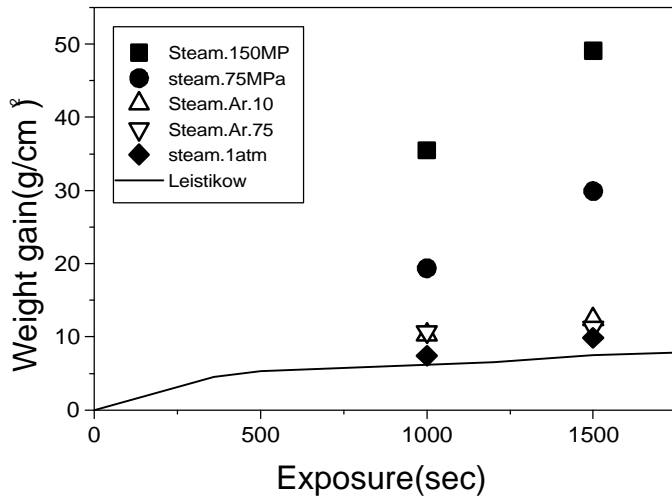


그림-4. 시편의 무게증가

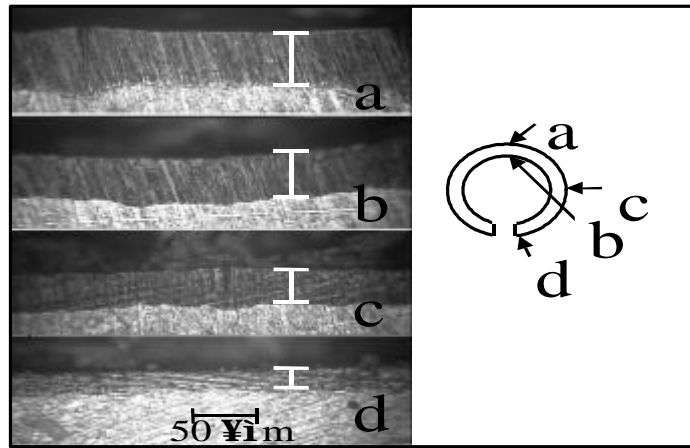


그림-5. 150기압 1500초 시편의 각 부위별 산화막 두께

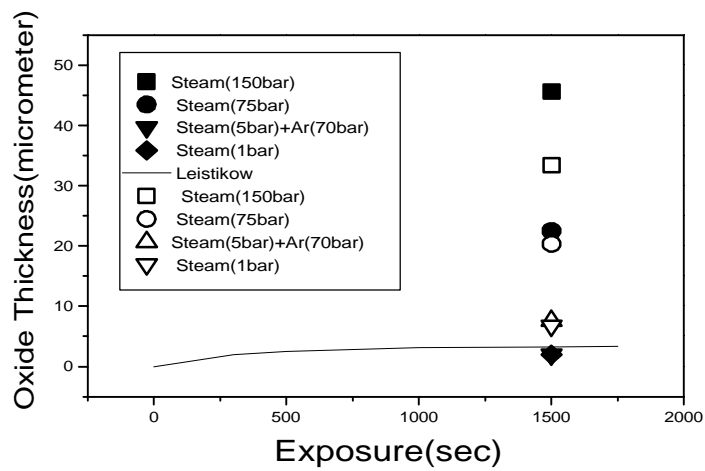


그림-6. 1500초에서 시편 산화막두께. 검은점: 측정된 산화막의 두께. 흰점: 무게증가를 환산하여 얻은 평균 산화막 두께

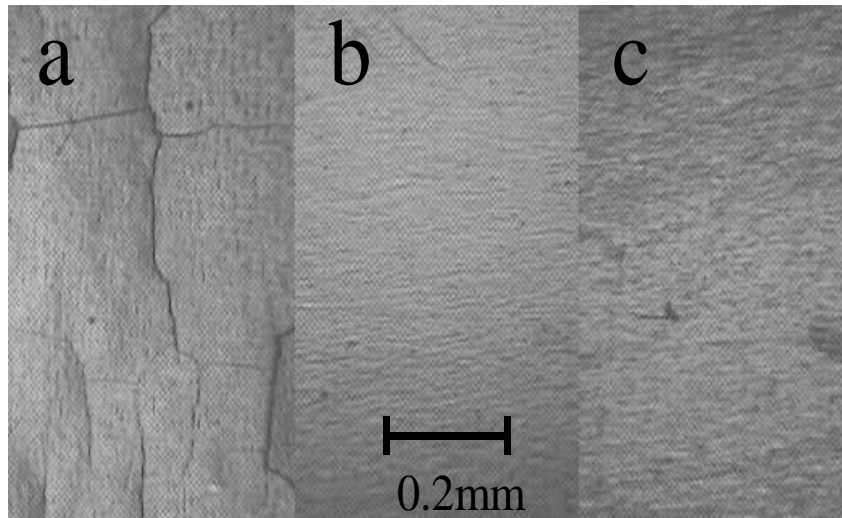


그림-7. 시편의 표면 사진. a) 수증기 75bar, 1500초. b) 수증기 5bar, Ar 70bar, 1500. c) (a)시편과 동일한 두께의 고온산화된 시편 (700°C, 공기)

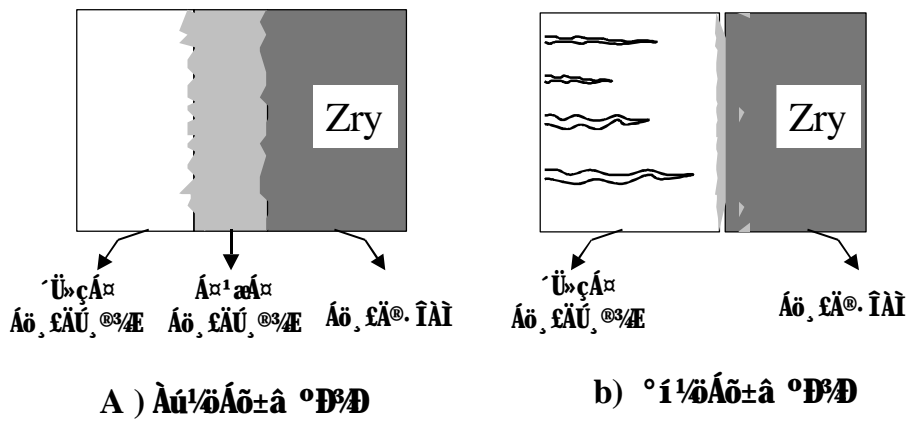


그림-8. 저수증기 분압과 고수증기 분압에서 산화중에 산화막내 구조변화