

고압수증기 분위기에서 수소화물에 의한 지르코늄 합금의 고온산화 가속효과

정운목¹, 박광현^{2*}

¹한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

²경희대학교, 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732

*jym@kaeri.re.kr

1. 서론

핵연료 피복관은 방사성 물질의 1차 방호벽 역할을 하기 때문에 고온·고압 및 고방사선의 환경에서 장시간 사용되더라도 그 건전성이 유지 되어야한다. 지르코늄은 고온의 물과 반응하여 산화막을 형성하면서 수소를 발생시킨다. 이때 발생하는 수소의 약 10~20%의 수소는 피복관 내부로 녹아들게 된다. 운전방식이 고연소도·장주기화 되면서 정상상태에서 흡수되는 수소의 양이 증가하게 되었으며 이렇게 피복관 내부로 녹아든 수소는 LOCA 사고 발생시 산화를 급속히 가속화시켜 건전성 확보에 치명적인 영향을 미치게 된다. 대표적인 예로 TMI 원전사고를 들 수 있는데 SB-LOCA가 발생하여 수소가 다량 흡수된 피복관이 고온, 수증기 조건에서 장시간 산화됨에 따라 대형사고로 이어지게 되었다. 본 논문에서는 고압 수증기 분위기에서 지르코늄 합금 피복관내의 수소가 어떻게 피복관의 산화에 영향을 미치는지에 대해 기술한다.

2. 본론

2.1 시편준비 및 실험장치

본 연구에 사용된 시편은 판재형 Zry-4이며 절단-연마-초음파세척-에칭-행금-초음파세척의 순서로 준비되었다[1]. 수소를 인위적으로 200 wppm 장입시키기 위하여 음극수소장입법으로 수소를 시편 표면에 수소화물 층으로 만들었으며 형성된 수소화물 층의 수소를 지르코늄 합금 내부로 균일하게 확산시키기 위해 전기를 이용하여 진공상태를 유지하며 열처리를 진행하였다[2]. 열처리 후에는 진공용융법으로 지르코늄 합금 내 수소의 장입량을 분석하였다[3]. 실험장치는 크게 두 개의 히터(내·외부)와 압력용기로 이루어져 있다(Fig. 1). 외부히터는 산화 전 초기 장입된 물을 끓여서 수증기 압력을 상승시키고, 내부히터는 시편과 맞닿아 있는 열전대로 시편의 온도를 측정 및 조절한다. 실험장치의 압력용기는 최대 15.0 MPa까지 압력이 상승하기 때문에 내부의 수증기가 새어나가 압력이 떨어지는 것을 방지하기 위해 20개의 볼트를 체결하여 고압환경을 유지했다.

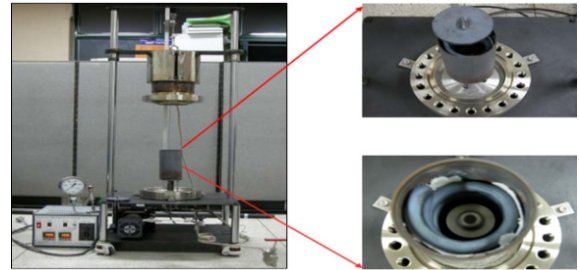


Fig. 1. Experiment apparatus.

2.2 실험결과

일반 Zry-4 피복관에 대해 800°C 수증기 분위기에서 각각의 압력에 따른 1,200 초의 산화가 진행된 후 weight gain을 Fig. 2에 나타내었다. 또한 1,200 초 동안 산화가 진행된 시편들의 수소 함유량을 측정했다(Fig. 3). 수증기의 압력이 증가할수록 weight gain이 더 증가했다. 이를 통해 피복관 내부에 다량의 수소가 흡수되어 있을 경우 고압·수증기 분위기에서 산화가 가속화 된다는 것을 알 수 있으며 산화과정 중 수소가 산화를 가속시킬 수 있는 요인이 될 수 있음을 보여준다.

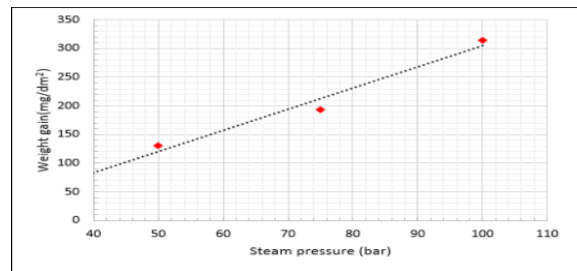


Fig. 2. Weight gains of claddings for 1,200sec at different steam pressures.

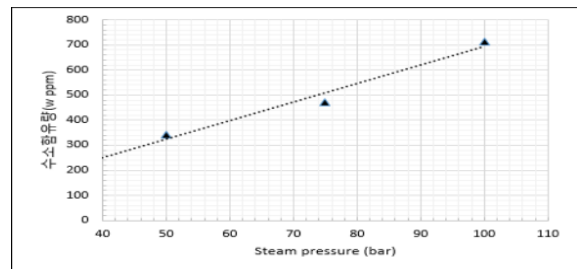


Fig. 3. The hydrogen contents of specimens oxidize for 1,200sec at different steam pressures.

일반 피복관과, 수소를 장입 시킨 피복관을 800°C, 75bar에서 산화시킨 시편의 금속층과 산화막층에 대해 광학현미경(OM) 촬영을 했다.(Fig. 4) 수소를 장입 시킨 피복관에서 비균질한 산화막이 크게 생성되었으며 균열(crack)이 크게 발생되었다. 수소를 장입시킨 피복관의 800°C, 75°Cbar에서 1,200 초 동안 산화된 시편에 대해 SEM촬영을 했다.(Fig. 5) 산화막 층에서의 균열과 이로 인해 국부적으로 비대해진 산화막을 선명하게 발견할 수 있다. 또한 금속 내부에서는 수소가 장입되어 있었던 흔적(trace)를 확인할 수 있다.

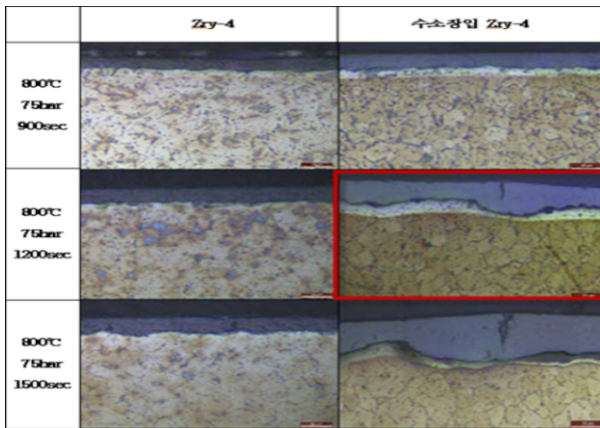


Fig.4. Microstructures of claddings experimented under 800°C.

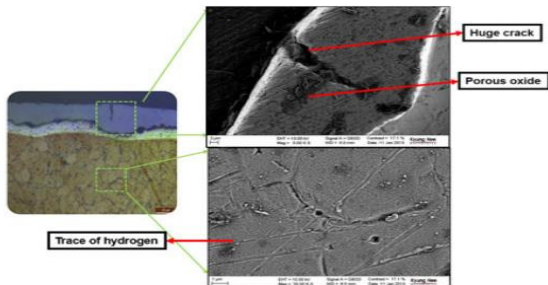


Fig. 5. The microstructure of hydrogen charged claddings at 800°C in 75bar for 1200sec.

800°C, 75bar, 1,200 초 산화실험 후의 일반시편과 수소장입시편의 산화막에 대해 Raman spectrum을 촬영하여 산화막 위치에 다른 정방정 산화지르코늄의 상대비율을 측정하였다(Table 1). 두 시편의 산화막이 메탈 부분으로 부터 5 μm가 되는 지점까지 4개의 부분으로 나누어 측정했으며 정방정 산화 지르코늄의 비율은 식(1)을 이용하여 계산했다.

$$R_{(mono/tetra)} = \frac{I_{274_t}}{I_{180_m} + I_{190_m} + I_{274_t}} \quad (1)^{[4]}$$

Table 1. Ratio of the intensity

	일반시편	수소장입시편
1.25μm	36%	27%
2.5μm	22%	-
3.75μm	-	-

3. 결론

본 연구에서는 Raman spectrum 분석을 통해 수소 장입시편에서 정방정 으로의 상변화가 일반시편 보다 일찍 일어난 것을 확인할 수 있었다. 금속과 산화막 계면에서 생성되는 초기 준안정 상태인 정방정이 산화막의 성장에 따라 완화된 응력에 의해 단사정 산화막으로 변태하는데 수소가 없는 상태에서는 내부식성이 좋은 원주형(columnar) 단사정의 형태로 변화한다. 하지만 다량의 수소가 흡수된 경우에는 이 수소가 단사정의 표면에너지 감소시켜 응력에 불안정한 등방성(equiaxial)의 단사정 산화막을 만들게 되고, 주변 응력에 의해 등방성 산화막에 균열이 생기면서 내부식성이 급격히 감소하여 결국 산화가 가속된다.

5. 참고문헌

- [1] 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, 49 (1991).
- [2] Y.S. Kim et al, A Manual for Characterization Tests for Zr-2.5Nb Pressure Tubes, KAERI Technical Report, KAERI/TR-1329/99 (1999).
- [3] ASTM E1447-05, "Standard Test Method for Determination of Hydrogen in Titanium and Titanium Alloys by the Inert Gas Fusion Thermal Conductivity/Infrared Detection Method," ASTM International, West Conshohocken, PA (2005).
- [4] J. Godlewski, J. P. Gros, M. Lambertin, J. F. Wadier and 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, 395, 1991.