

'95 추계 학술발표회 논문집

한국 원자력학회

흡착물에 의한 지르칼로이의 산화형태

조 윤철, 박 광현

경희대학교

요약

공기중에서 천이점 이후까지 산화된 지르칼로이 시편에 LiF, NaF, KF, NaCl, 그리고 LiOH 등을 흡착시켜 산화실험을 수행하였다. NaF, KF, NaCl을 흡착시킨 시편의 산화가 두드러지게 많이 됨을 확인할수 있었다. LiF, LiOH를 흡착한 시편은 흡착하지 않은 시편과 큰 차이를 보이지 않고 산화가 진행되었다. 이는 Li의 성분이 초기에 산화막을 형성한 Fresh 시편과는 달리 충분히 산화가 진행되어서 초기산화막의 존재가 없는상태에서 흡착되었기 때문에 흡착의 효과가 거의 없는 것으로 나타났다고 사료된다. 이러한 결과를 이용하여 사용후 핵연료의 보관시 안전성의 문제, 그리고 DUPIC 핵연료의 제작시에 이용될 수 있는 반복적 산화 환원의 방식에 적용될수 있다.

1.서론

지르칼로이 cladding은 원자로의 운전중 그리고 사용후 핵연료의 저장시의 안전을 결정하는데 중요한 역할을 하고 있다. 또한 정상 운전 상태 내지는 사고시의 방사능 물질의 유출을 억제하는 1차 차폐체로서의 역할도 수행하고 있다. 따라서 지르칼로이 cladding의 산화는 원자로의 안전성에 큰 영향을 끼치므로 그 산화형태의 규명은 중요한 일이다. 또한 지르칼로이 산화형태의 연구에 있어서 Steam 상태 그리고 Water 속에서는 많은 다양한 연구가 진행되었고[1-5], 또한 진행중이지만 공기중에서의 지르칼로이 산화에 관한 연구결과는 아직 많이 발표되고 있지 못하고 있다.

사용후 핵연료는 고준위 방사성 폐기물이지만 핵연료 물질이 95%이상 남아있고, 사용후 핵연료를 저장할 부지도 한정되어 있기 때문에 습식보다는 건식저장 방식이 널리 이용되리라고 전망된다. 건식 저장조건에서의 지르칼로이의 산화는 건식저장조건외의 건전성에 밀접한 관련이 있다. 또한 저장동안에 여러 가지의 흡착물들이 지르칼로이의 표면에 흡착될 가능성이 있기에 가능한 여러 흡착물의 영향에 관한 산화의 연구가 필요한 것으로 여겨진다. LiOH는 원자로 운전중에 냉각수 내에서 pH조절 기능을 갖고 있으나, 핵연료 피복관 표면에 흡착될 가능성이 존재하고 있다. 또한 NaCl은 대부분의 원자력 발전소들이 해안가에 위치해 있는 관계로 건식 사용후 저장시설에 있는 핵연료 표면에 흡착될 가능성이 있다.

사용후 핵연료에서 지르칼로이는 내부 표면에 방사능 물질을 많이 띄고있는 고준위 방사성

물질이다. 현재 논의되고 있는 DUPIC핵연료 제작에 있어 파단된 지르칼로이 피복관의 부피를 줄이기위한 하나의 방법으로 산화에 의한 분쇄가 고려되고 있다. 분쇄된 지르칼로이 피복관은 시멘트와 같이 누출이 안되는 물질과 함께 섞여 처분시설에 저장될 것이다. 따라서 지르칼로이 산화를 촉진시키는 흡착물을 개발한다면, 이러한 일련의 공정을 단순화시킬수 있어 경제적 이득을 가늠할 수 있다.

아울러 지르칼로이 산화에 관련된 많은 연구에도 불구하고, 구체적인 산화기구에 관하여 많은 이견들이 존재한다. 본 연구에서 흡착물에 의한 산화기구의 변화는 산화이론을 적용하는데 많은 도움을 줄수있다.

2. 실험

본 논문에서 사용한 실험방식은 간헐적 (Intermittent) 측정방법이다. 이 방법은 Suzuki와 Kawasaki에 의해 시도 되었는데[6], 연속적 (Continuous) 측정방법에 의해 구해진 결과와 큰 차이가 없음을 확인했다. 본 실험에서 사용한 지르칼로이 시편은 현재 원자력 발전소에서 사용하는 Westinghouse에서 제조한 피복관을 Etching처리하여 사용하였다. 사용후 핵연료는 이미 원자로에서 오랫동안 운전되었기 때문에 시편의 산화가 상당히 진전되어 있는 상태이다. 따라서 이러한 조건을 묘사하기 위해서 공기중에서 오랫동안 산화시킨 지르칼로이 피복관을 본 실험의 시편으로 사용하였다. 본 실험에서는 이들의 시편을 각각 약 10mm의 크기로 잘라서 실험에 사용하였다. 그리고 각각의 흡착물은 그 흡착제의 각 화합물들의 1몰 농도에서 약 1시간 정도 담군후 꺼내서 건조시켜 준비하였다. 그림-1은 개략적인 실험방법을 묘사한 것이다. 특정온도로 설정된 전기로에서 시편을 산화시키면서 주기적으로 시편을 꺼내 미량저울로 증가한 무게를 측정후 다시 그 전기로에서 시편을 계속 산화시키는 간헐적 측정방법을 채택했다. 전기로 속의 시편은 알루미늄 용기에 담아서 산화를 시켰다. 주로 해안가에 위치해있는 저장시설을 모사 하기위해 시편주위로 Bubbler를 통하여 약 80%의 상대습도를 갖는 공기를 시편주위로 공급하였다. 여러 가지 흡착물의 영향을 고찰하기 위해서 다음과 같은 6종류의 시편을 준비했다.

- ① 산화 시킨후 LiF 수용액에 담군후 건조시킨 시편
- ② 산화 시킨후 NaF 수용액에 담군후 건조시킨 시편
- ③ 산화 시킨후 KF 수용액에 담군후 건조시킨 시편
- ④ 산화 시킨후 NaCl 수용액에 담군후 건조시킨 시편
- ⑤ 산화 시킨후 LiOH 수용액에 담군후 건조시킨 시편
- ⑥ 흡착된 효과와 비교 하기위해, 천이점 이후까지 산화만 시키고 흡착하지 않은 시편

3. 결과 및 고찰

그림-2은 500℃에서 천이점 이후까지 산화시킨 시편에 다양한 흡착물에 흡착시킨후 그 시편을 450℃에서 다시 산화시킨 결과이다. 천이점까지는 Suzuki의 결과와 유사한 경향을 보이나, 흡착시킨 시점 부터는 NaF, KF, 그리고 NaCl을 흡착시킨 시편의 산화가 두드러지게 증가함을 알수 있다. LiF를 흡착시킨 시편은 아무것도 흡착되지 않은 시편과 큰 변화를 보이지 않는다. LiF 흡착물에 시편을 흡착 시킬 때 LiF화합물이 잘 용해되지 않는 사실을 확인 할수 있었다. 따라서 이 사실에 기인한 효과가 아닌가 사료된다. LiF를 흡착시키기 전까지의 시편의 색깔을 보면 검게 산화된 모습을 볼수 있었다. 하지만 흡착후 산화가 진행되면서 점점 색깔이 탈색되어 가는 것을 확인 할수 있었다. NaF를 흡착시킨 시편은 흡착후부터 다른 시편과 비교해볼 때, 상대적으로 가장 강력한 형태로 산화가 이루어진다. NaF를 흡착시킨 시편은 초기에는 검은색을 관찰 했지만 산화가 진행될수록 점점 색깔이 분홍빛으로 띄고 시편은 부스러지기 시작함을 관찰 할수 있었다. KF도 역시 NaF만큼은 아니지만 흡착후 산화가 활발히 이루어진다. KF를 흡착시킨 시편은 흡착후 산화가 진행되면서 점점 NaF와 마찬가지로 색깔이 분홍빛으로 바뀌면서 부스러지기 시작함을 알수 있었다. NaCl도 역시 NaF와 같이 산화가 왕성히 일어나고 있다. NaCl을 흡착시킨 시편의 색깔변화도 물론 앞의 경우와 마찬가지로 분홍빛으로 변하면서 산화가 진행됨에 따라 표피가 벗겨지면서 부스러지기 시작함을 알수있었다. LiOH를 흡착시킨 시편은 흡착하지 않은 시편과 비슷하게 산화가 이루어 지고 있다. 하지만 색깔의 경우는 앞의 경우와는 다르게 회백색으로 점점 변해가고 있었음 관찰 할수 있었다. 이것은 Etching후 LiOH를 흡착한후 산화를 수행했을 때 얻어진 가설과 같이 LiOH성분이 초기에 산화막을 형성하면서 산화를 진행시키다가 나중에 초기 산화막이 없어지면서 산화속도가 감소한 것처럼[7], 이미 산화가 충분히 진행된후에 흡착이 이루어 졌기 때문에 산화에 큰 영향을 끼치지 못했다고 사료된다. 천이점 이후에 시편에 흡착제를 흡착시키고 산화가 진행되면서 그 산화속도식을 나타내보면 대부분이 1차법칙(linear rate law)에 가깝게 나타남을 알수있다. 천이점 이후 (Post-Transition) 부터 다시 산화된 시편은 다음과 같은 산화 식으로 나타낸다.

$$(\Delta W - \Delta W_a)^m = K_m \cdot (t - t_a)$$

여기서 ΔW_a 는 흡착시 산화막 무게,

t_a 는 흡착시킬때의 시간

이것을 위식을 이용하여 다음의 표-1 과 같이 나타낼수 있다.

	n	K_n
LiF	0.81	0.01
NaF	1.17	0.29
KF	1.11	0.08
NaCl	1.18	0.19
LiOH	0.76	0.01
Etching	1.69	0.06

표-1 : 500℃에서 천이점 까지 산화시킨 시편에 각 화합물에 흡착시킨 시편의 실험결과.

흡착물이 흡착되지 않은 시편에 비해서 지르칼로이 표면에 위와같은 흡착물들이 표면에 흡착되었을 때 Zry cladding 은 기계적으로 embrittlement 되어 구조적 강도가 약해지고, 충격에 약해지기 때문에 safty 측면에서 위의 결과를 고려한다면 원자로 운전중 그리고 사용후 핵연료의 저장 중에 철저한 피복관 관리가 요구된다고 하겠다.

4. 결론

특정한 온도에서 지르칼로이에 여러 가지 화합물을 흡착시켜 산화실험을 수행하였다, 사용후 핵연료의 cladding에 사용되는 지르칼로이 시편은 이미 원자로내에서 충분히 산화가 진행된 시편이기에 이 경우를 묘사하기 위해서 공기중에서 천이점 이후까지 충분히 산화시킨 시편을 시편의 재료로서 선택하였다. 각 시편은 흡착전까지는 순수하게 Etching만 한 시편을 천이점 이후까지 충분히 산화를 시킨다음 그 시편에 각 화합물에 흡착을 시켜 실험을 수행하였다. 시편종류는 순수하게 Etching만 한 시편, NaCl을 흡착시킨 시편과 LiOH를 흡착시킨 시편, LiF, NaF 그리고 KF를 흡착시킨 시편을 사용하였다. 각 흡착시킨 시편의 실험 결과는 다음과 같다.

- 1) Etching처리한 시편 : 거의 Suzuki의 결과와 동일한 결과를 얻었다.
- 2) 천이점 이후까지 산화시킨후에 흡착시킨 여러 가지 화합물중에서 NaF, KF 그리고 NaCl이 또다시 산화를 가속시키는 것으로 나타나고 있다.
- 3) LiOH와 LiF를 흡착시킨 시편은 흡착시키지 않은 시편과 비슷하게 산화가 진행됨을 알수있다.
- 4) 산화속도는 흡착이후에는 대체로 1차법칙 (linear rate law)을 따르고 있음을 보여주고 있다.

따라서 지르칼로이 산화에 기존산화막의 건전성과 표면의 흡착물 (NaF, KF, 그리고 NaCl)등이 큰영향을 미칠수 있으므로 안전성 측면에서는 주의를 기울여야하고, 또한 volume reduction

등에 이용한다면 상당한 효과 (시간, 비용) 등을 절감할수있으리라 기대된다. 구체적인 산화기구를 묘사하기 위해 더 많은 연구를 필요로 한다.

참고문헌

- 1.A. B. Johnson, E.R. Gilbert, PNL-4835 (1983)
- 2.B.Cox, 'Oxidation of Zirconium and Its Alloy', in advances in Corrosion Science and Technology, Plenum Press (1976)
- 3.J. K Dawson, G. Long, W. E. Seddon and J. F White, J. Nucl. Mater. 25 (1968) 179
- 4.R.A.Ploc, J. Nucl. Mater. 82 (1975) 316
- 5 F. Gazarolli, H.Seidel, R.Tricot and J.P.Gros, Astm STP 1132 (1991) 395
- 6.M.Suzuki and S. Kawasaki, J. Nucl.Mater. 140 (1986) 32
- 7.조 윤철, 박 광현 " 공기중에서 지르칼로이 산화거동 : 흡착물의 영향" 94 추계학술 발표회, 원자력학회(1994).

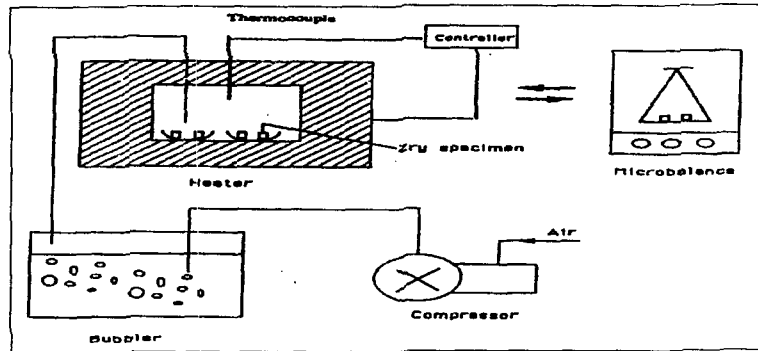


그림 -1 실험 장치도

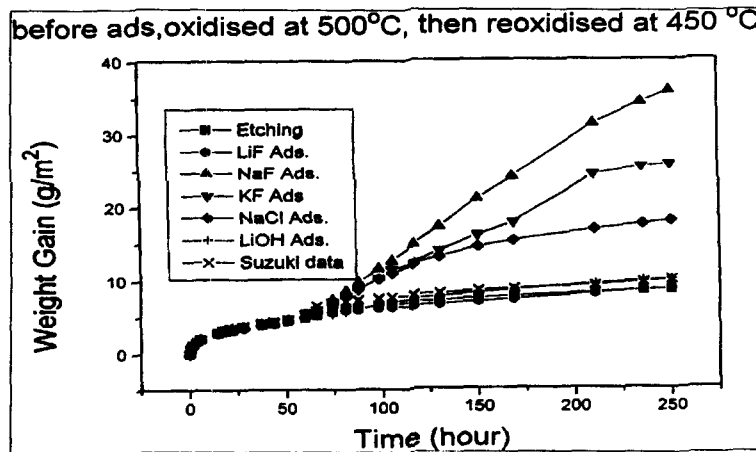


그림-2 450°C 공기중에서 수행한 실험결과