

## 수증기중 지르칼로이 산화와 흡착물의 영향

김윤구, 박광현

경희대학교

### 요 약

지르칼로이는 피복관으로 우수한 성질을 갖고 있으나 고온에서 수증기와 발열반응을 일으켜 원자로의 안전성을 떨어뜨리는 단점을 가지고 있다. 사고시 1차 계통수에 함유된 수산화 리튬이나 붕소산은 지르칼로이에 흡착되어 산화에 영향을 줄 수 있다. 본 연구에서는 고온 수증기중의 지르칼로이 산화의 정확한 기술에 대한 연구를 수행하였으며 흡착물의 영향에 대한 실험을 수행하였다. 지르코늄 산화막이 단사정으로 존재하는 온도구간(650°C-1050°C)에서 지르칼로이의 기존의 자료를 기반으로 계산 모형을 설정하였고 계산결과 Baker-Just의 실험식은 상당히 보수적임을 알 수 있었다. 수산화 리튬이 흡착된 시편은 1기압 고온 수증기중에서 산화시 푸른 간섭무늬의 막이 생성되어 산화가 억제되었다. 붕소산과 리튬의 혼합용액을 흡착한 시편은 푸른 간섭무늬의 막이 생성되지 않았으며 아무것도 흡착하지 않은 시편과 산화속도가 거의 같았다. 고온 산화에서 열충격은 산화막의 균열을 발생하게 하여 산화가 가속되게 하고 지르칼로이의 기억효과를 상실케 한다.

### 1 서론

경수로의 핵연료 피복관으로 사용되는 지르칼로이는 중성자 흡수 단면적이 작고 녹는점이 높으며 고온수에서 부식에 강하다는 것 등의 장점을 갖고 있으나, 고온에서는 수증기와 발열 반응을 일으켜 원자로내 온도를 높이고 수소를 발생하여 LOCA(Lost of Coolant Accident) 사고시 원전의 위험성을 높이는 단점을 갖고 있다.

현재 NRC(Nuclear Regulatory Commission)에서는 Baker-Just(BJ)의 실험식을 사용하여 지르칼로이 피복관의 건전성을 규정하고 있지만[1] 이는 상당히 보수적이어서 실제 현상을 규명하는데 문제점을 안겨주고 있다. 그래서 보다 정확하게 사고시 원자로내 피복관의 건전성을 기술하기 위해 지르코늄 산화막이 단사정(monoclinic)영역인 650°C-1050°C 온도구간에서 지르칼로이의 수증기중 산화에 대한 정확한 기술이 필요하다.

아울러 경수로에서는 수산화리튬과 붕소산이 1차계통수에 함유되어있는데 이러한 화합물은 사고시 핵연료 표면에 흡착되어 수증기와 반응시 원전의 안전성에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 이러한 흡착물의 효과도 규명되어야 한다. 현재 핵연료의 온도변화에 대한 기술은 이전의 온도변화를 고려하지 않고 단순히 기억효과(Memory Effect)로 설명되는데 고온에서도 이와 같이 단순한 기

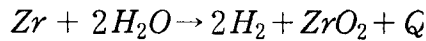
술이 가능한가에 대해 알아볼 필요가 있다.

본 논문에서는 단사정(monoclinic) 구간에서의 산화속도의 정확한 기술과 흡착물의 효과, 그리고 열충격에 의한 기억효과의 상실 가능성에 대해 연구해 보았다.

## II 본문

### 1. 수증기중 지르칼로이 산화.

지르칼로이는 다음과 같은 반응식으로 수증기와 발열반응을 한다.



여기서 발열량은  $Q$  ; 586 KJ/mol 이다.

위의 반응은 1260°C 이상에서 연속적으로 일어나며 그 진행정도에 따라 SFD(Severe Fuel Damage)를 발생시킬 수도 있다. 따라서 NRC에서는 LOCA(Lost of Coolant Accident)사고시 지르칼로이 피복관의 온도가 1204°C(2200 °F)를 넘지 않도록 규정하고 있다. 아울러 사고시 원자로 내의 잔열, 분열열, 피복관 반응열, 등을 제거하도록 되어있는 비상노심냉각장치(ECCS, Emergency Core Cooling System)는 LOCA 사고시 지르칼로이-수증기 산화율의 계산에는 Baker-Just(BJ) 실험식을 사용하며 PCTs(peak cladding temperatures)는 1204°C를 넘지않아야 하고, ECR(equivalent cladding reaction)은 17%를 넘지 않아야 한다는 규정을 가지고 있다. [2]

이제까지 이러한 사고시를 가정한 중요한 온도영역(650°C-1050°C)에서 수증기중 지르칼로이 산화연구는 수차례 수행되어 왔다.[3] 그러나 이 결과를 보면 BJ 실험식과 상당한 차이를 나타내는 것으로 나와있다. 따라서 이 중요한 온도영역에서 기존의 자료를 정립하여 보다 정밀하게 사고시 거동을 예측할 수 있게 할 필요가 있다. 기존의 자료를 분석하여 고온 수증기중 지르칼로이 산화속도를 나타내면 그림 1과 같다. 이를 아래의 식에 맞추어 다시 계산한 결과도 그림 1에 나타내었다.

$$\Delta W = \alpha \exp(-Q/RT) (t)^{n(T)}$$

$$\begin{aligned} \text{여기서 } \alpha & ; 2.0423 \times 10^5 \\ Q & ; 17.9586 \text{ kcal/mol} \\ R & ; 1.98 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K} \\ n & ; \begin{cases} T ( ^\circ\text{K}) > 1348 & n(T) = 0.5 \\ 1348 > T > 1199 & n(T) = -\frac{1840.41}{T} + 1.865024 \\ 1198 > T & n(T) = 0.33 \end{cases} \end{aligned}$$

$n(T)$  값은 1348 °K이상에서는 1/2 이고 1199K이하에서는 1/3이며 그 사이 구간에서는 윗식을 따른다. 그림2에 위의 식을 이용하여 지르코니아의 단사정 영역인 650-1050°C 구간에서 산화속도를 나타내었다. 위에 설정한 모형의 계산값들은 천이점 이전에서 실제 실험자료를 잘 설명하고 있다. 1000°C 에서의 BJ 실험값을 그림 2에 같이 나타내었는데 BJ 실험값은 윗식으로 구한 값보다 3-5배정도 큰 것으로 상당히 보수적인 것을 알 수 있다.

## 2. 흡착물의 영향

원자로내 1차계통수에 함유되어 피복관 표면에 흡착될 흡착물의 영향을 규명하기 위하여 다음과 같은 3가지 경우의 시편에 대하여 실험을 수행하였다.

표준시편으로 삼고 기존의 실험 결과값과 비교하기 위하여 아무것도 흡착하지 않은 시편 (표준시편 E ; Etched specimen)과, 실제 원자로내의 환경을 비슷하게 모사하기위한 붕소산( $HBO_3$ )과 수산화 리튬(LiOH)의 1:1 혼합용액에 흡착시킨 시편(BL ; Boric acid + Lithium oxide), 그리고 수산화 리튬의 고농도 용액에 흡착시킨 시편(HL ; High concentration Lithium oxide)을 준비하였다. 붕소산( $HBO_3$ )과 수산화리튬(LiOH)의 1:1 혼합용액에 흡착시킨 시편은 붕소산과 수산화리튬 각각 1% 무게분율(weight percent)농도의 용액을 혼합하여 사용했으며 고농도 수산화리튬에 흡착시킨 시편은 4% 무게분율의 수산화리튬용액을 사용하였다. 흡착시편들은 흡착용액에 1시간 정도 흡착시켰으며 흡착후 알곤(Ar) 가스로 건조시켰다.

이러한 시편들을 다음의 그림 3과 같은 실험장치를 사용하여 실험을 수행하였다. 실험장치는 전기로, 미량저울, 온도조절기, 보일러 등으로 구성되어있으며 보일러에서 만든 수증기를 온도가 설정된 전기로로 흘리고 시편의 무게는 미량저울로 연속적인 측정을 가능하게 하였다. 먼저 미량저울을 사용하여 하나의 시편에 대해 그 무게증가를 시간에 따라 관찰하는 방법으로 실험하였다. 그 결과를 그림 4 에 나타내었다. 표준시편(E)은 기존의 실험 결과값과 거의 일치하였다. 수산화 리튬이 흡착된 시편(HL)의 경우 산화를 억제하는 경향이 관찰되었고 붕소산과 수산화 리튬이 흡착된 시편 (BL) 의 경우는 표준시편과 큰 차이를 보이지 않았다.

각각의 시편을 한꺼번에 전기로에 장착하여 산화실험을 수행하였는데 이는 모든 시편이 보다 동일한 조건에서 산화되게 하여 발생할 수 있는 오차(예를 들어 온도나 시간 )를 최소화하여 그 결과를 보다 정밀히 신뢰할 수 있게 하기 위해서다. 890℃에서 실험한 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 결과에 나타난 흡착물의 경향은 이전과 같이 수산화 리튬에 흡착한 시편은 산화가 억제되었고 붕소산과 수산화 리튬이 흡착된 시편(BL) 의 경우는 표준시편과 큰 차이를 보이지는 않았다. 표준시편은 기존의 실험값과 거의 일치하였다.

그림 6은 위와 같이 한꺼번에 장착하는 방법으로 800℃ 에서 수행한 실험결과를 나타내었다. 이 경우 수증기의 유입량이 적어 전체적인 산화 속도가 기존의 값보다 작았으며 흡착물의 영향은 이전과 같았다.

그림 7에 각각의 시편의 표면 사진을 나타내었다. (a)는 800℃에서 40분간 산화시킨 표준시편 (E) 이고 (b)는 800℃에서 40분간 산화시킨 고농도 수산화리튬 흡착시편(HL)이다. 표준시편은 시편 표면에 균일한 산화막이 관찰되었고 수산화리튬이 흡착된 시편의 경우 산화막에 푸른 간섭무늬가 관찰되었다. 붕소산과 수산화 리튬이 흡착된 시편의 경우는 표준시편과 같은 빛깔의 산화막이 관찰되었으나 붕소산의 영향을 받아 부분적으로 흰 산화막이 균데균데 관찰되었다.

수산화리튬이 흡착된 시편의 경우 푸른 간섭무늬의 막은  $LiOH \cdot ZrO_2$ 의 화합물로 생각되며 이는 수증기중 산화를 억제하는 역할을 하는 것으로 보이며 보다 세밀한 분석이 요구된다. 붕소산과 수산화 리튬이 흡착된 시편 경우 산화를 억제하는 푸른 간섭무늬의막이 생성되지 않았으며 부분

적인 산화가 있었지만 이는 전체 무게증가에 영향이 매우 작았다.

### 3. 열충격 실험

산화실험 방법중 간헐적 방법(intermittent method)을 시도하여 보았다. 즉 시편을 전기로에 넣은 후 5분이나 10분 간격으로 꺼내어 공기중에서 상온으로 냉각후 미량저울로 측정하였다. 그림 7에 850℃에서 간헐적 측정방법으로 측정한 시편의 실험 결과값을 나타내었다. 그 결과 각각의 시편은 그 산화속도가 증가하여 100분이 지난 경우 무게증가가 기존의 실험값의 2배이상 되었다. 또한 흡착물의 영향은 거의 나타나지 않았다. 그림7에 간헐적 방법으로 실험한 표준시편(B)의 사진이 나타나있다. 시편의 표면을 관찰한 결과 반복되는 열충격으로 산화막이 갈라진 것이 관찰되었고 이로 인하여 산화속도가 증가되고 있다. 저온의 산화실험에서는 시편이 이전에 이온 온도에 서 산화가 진행되었더라도 현재 온도와, 그때의 산화막의 두께에서 다음에 진행될 산화속도의 법칙을 따르는 기억 효과(Memory Effect)가 있는데 열충격에 의해서는 보호성 산화막에 균열이 생겨서 기억 효과는 상실된다.

## III 결론

지르코늄 산화막의 단사정 온도구간에서 지르칼로이의 1기압 수증기에서 천이점 이전의 산화속도는 다음의 식으로 잘 설명할 수 있다.

$$\Delta W = \alpha \exp(-Q/RT) (t)^{n(T)}$$

여기서	$\alpha$ ;	$2.0423 \times 10^5$	
	$Q$ ;	$17.9586 \text{ kcal/mol}$	
	$R$ ;	$1.98 \text{ cal/mol } ^\circ K$	
	$n$ ;	$T ( ^\circ K) > 1348$	$n(T) = 0.5$
		$1348 > T > 1199$	$n(T) = -\frac{1840.41}{T} + 1.865024$
		$1198 > T$	$n(T) = 0.33$

식의 결과와 Baker-just 의 실험식을 비교한 결과 BJ 실험식은 상당히 보수적임을 알 수 있다. 수증기중 지르칼로이 산화에서 수산화 리튬의 흡착효과는 산화를 억제하는 경향이 있는데 이는 산화막에 생성된 푸른 간섭무늬의 막에 의한 영향으로 보인다. 붕소산과 수산화 리튬이 흡착된 경우에는 부분적인 산화가 일어나기는 하나 수산화리튬이 흡착된 시편의 경우와 달리 별다른 막이 형성되지 않아 아무것도 흡착하지 않은 표준 시편과 동일한 경향을 보인다. 그리고 고온(850℃)에서의 열충격은 산화막에 균열을 만들어 결국 산화를 크게 가속시키고 지르칼로이의 기억 효과는 없어진다.

### < 참고 자료 >

- [1] L. Baker and L.C. Just. Studies of metal-water reactions at high temperature III, Experimental and theoretical studies of zirconium-water reaction, ANL-6845 (May 1962)
- [2] Code of Federal Regulations (CFR) : 10 CFR 50.46 : Acceptance Criteria for Emergency

Core Cooling Systems for Light Water Nuclear Power Reactors (1983)

[3] S.Leistikow 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, Nucl. Eng. Des. 103(1987) 65-84

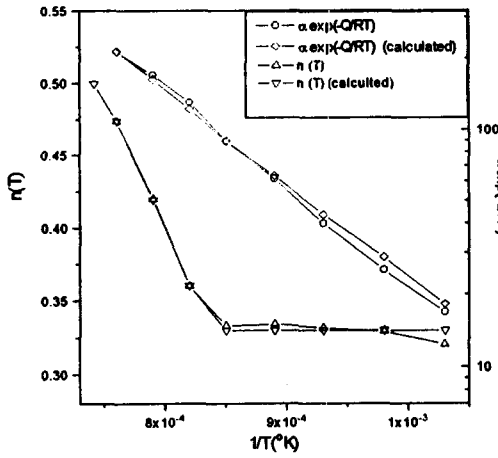


그림 1 n(T) 값과  $\alpha \exp(-Q/RT)$  값.

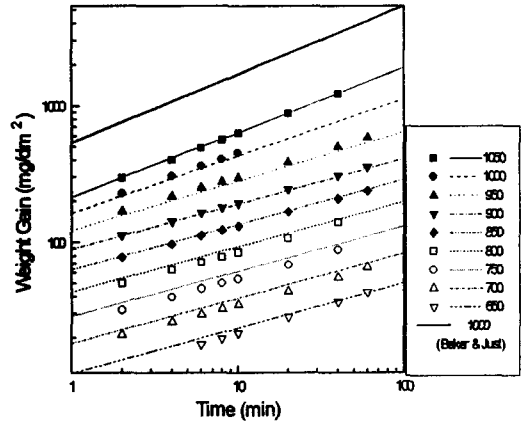


그림 1 수증기중 지르칼로이 산화

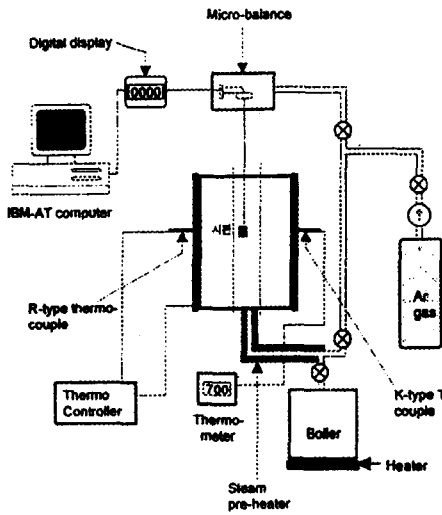


그림 2 실험장치도

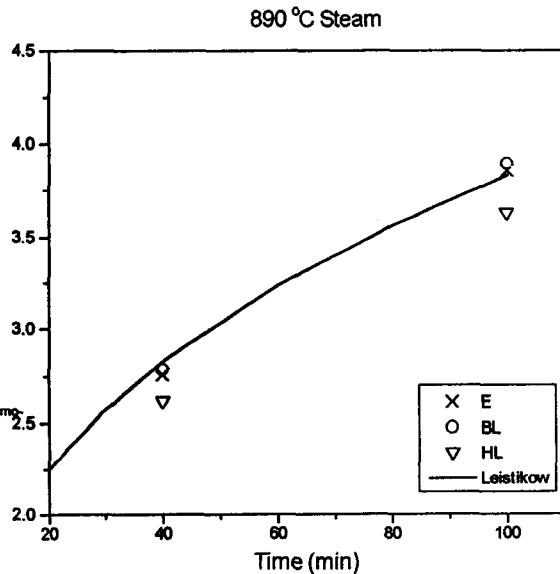


그림 3 890°C 수증기중 지르칼로이 산화

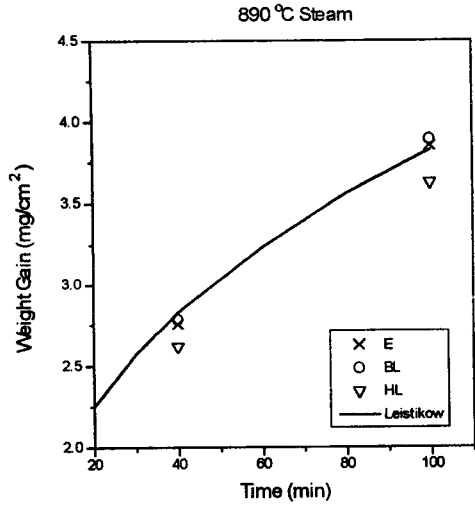


그림 5. 890°C 수증기중의 지르칼로이 산화

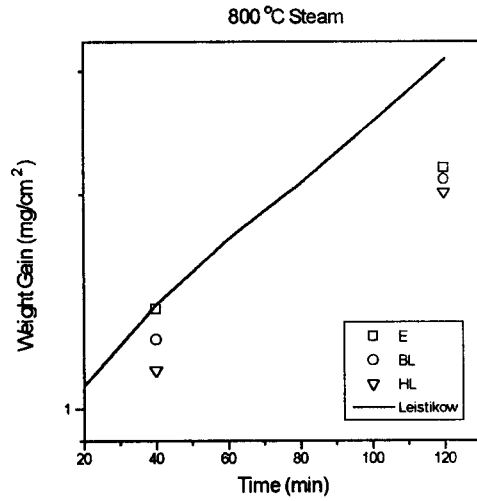


그림 6. 800°C의 수증기중의 지르칼로이 산화

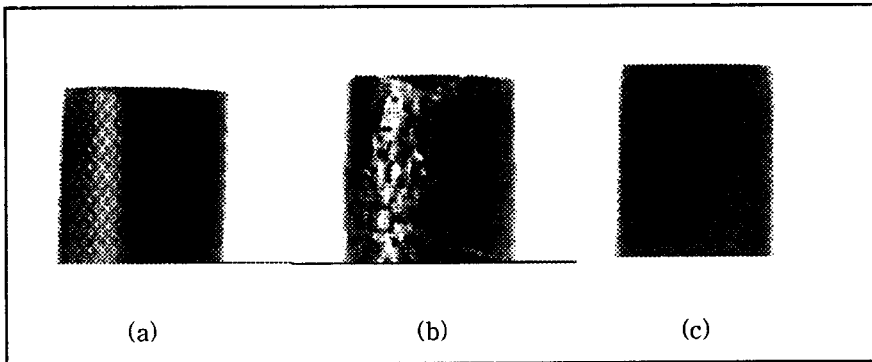


그림 7. (a) 800°C 40분 산화한표준시편 (E)  
 (b) 800°C 40분 산화한 고농도 수산화 리튬 흡착 시편  
 (c) 850°C 에서 열충격을 가하여 100분 산화한 표준시편(E)

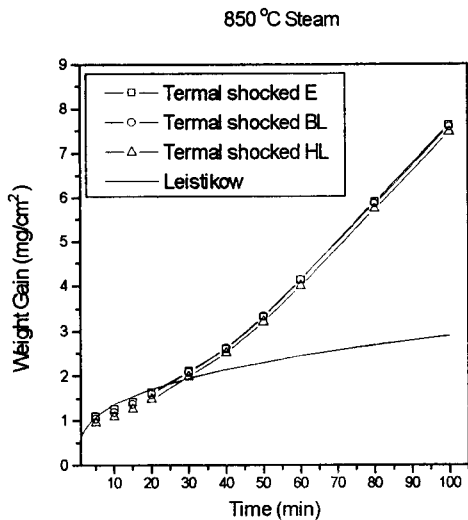


그림 8 850°C 수증기에서 열충격을가한 지르칼로이 산화실험