2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

지르코늄피복관의 LOCA 온도에서 고온 산화거동

Oxidation Behaviors of Zirconium Cladding Tubes at LOCA Temperatures

백종혁, 박기범, 최병권, 정용환

한국원자력연구소
대전 유성구 덕진동 150

요 약

설계기준사고인 냉각재 상실사고(LOCA)는 핵연료가 정상조건에서 연소되다가 갑자기 발생하므로 정상운전시 형성된 산화막과 수소화물은 LOCA 시 고온산화 반응에 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 현재 상용으로 사용되는 Zircaloy-4(Zr-1.35Sn-0.2Fe-0.1Cr) 와 A-Cladding (Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe) 에서 미리 형성된 산화막 (약 6 μm)이나 수소화물 (약 300 ppm)이 900~1200°C 고온의 수증기 분위기 산화특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 산화시험 전에 형성된 산화막은 고온 산화시 산소확산을 억제하여 고온 산화저항성을 향상시키나 수소화물은 고온 산화저항성을 오히려 나쁘게 하였다. 모든 시험조건에서 A-Cladding 피복관의 고온 산화저항성이 ZIRcaloy-4 보다 우수하였다.

Abstract

Loss-of-coolant accident, which is a design-based accident in nuclear power plant, could be occurred suddenly during the normal operation. The oxide layer and the hydride formed in the fuel cladding during the normal operation would affect the oxidation reaction at LOCA temperatures. In this study, the effects of pre-oxide (about 6 μm) and pre-hydride (about 300 ppm) on high-temperature oxidation were investigated at 900~1200°C for commercial Zircaloy-4(Zr-1.35Sn-0.2Fe-0.1Cr) and A-Cladding (Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe). The oxidation resistances of pre-oxided specimens were improved for both claddings, but those of pre-hydrided specimens got worse. And, the oxidation resistance of A-Cladding was superior to that of Zircaloy-4 in all test conditions.

1. 서 론

가압경수로에서 핵연료 피복관은 핵분열 반응을 일으켜 열을 발생하는 UO_2 핵연료를 감싸서 핵분열 생성물이 냉각수로 누출되는 것을 방지하는 역할뿐만 아니라 핵연료에서 발생된 열을 냉각수로 전달하는 기능을 함께 한다 [1)]. 핵연료 피복관은 정상운전 조건뿐만 아니라 과도 및 사고조건에서 기계적 건전성을 반드시 유지하여야 한다. 핵연료 주

기비용을 절감하여 경제성을 높이기 위해 장주기/고연소도 핵연료에서 안전성은 최근에 주요 관심사로 대두하고 있다. 고연소도 핵연료용 신형 피복관은 기존의 Zircaloy-4 와 다른 합금원소로 구성되어 있으므로 설계기준 사고인 냉각재 상실사고(LOCA) 조건에서 안전성 검증은 반드시 수행되어야 한다[2~4].

냉각재 상실사고(LOCA)가 발생하면 핵연료피복관은 600~1200°C 고온의 수증기 환경에 노출되어 고온산화가 진행되다가 비상노심냉각시스템(ECCS)에 의한 냉각수 유입으로 급격히 냉각된다. 핵연료피복관은 이와 같은 매우 열약한 조건에서도 기계적 건전성과 냉각수의 유로를 확보하여야 하므로 반응된 기지금속은 17%를 넘지 않으며 최대 온도는 1200°C 를 초과해서는 안된다는 기준을 적용하고 있다[5]. 그러나 이와 같은 냉각재 상실사고(LOCA, loss of coolant accident)의 기준은 Zircaloy 계 피복관을 이용하여 1960 년대 설정한 것이므로 합금조성과 운전조건의 변화 때문에 고연소도 핵연료피복관에도 기존의 안전성 기준이 적용 가능성한지에 대한 많은 의견이 제기되고 있다[6,7]. 또한 LOCA 는 원자로가 정상으로 운전되다가 발생하므로 정상운전 중에 생성된 산화막이나 수소화물은 LOCA 시 고온산화 특성에 차이를 발생시킬 수 있다. 특히, 산화막이 비교적 두껍게 형성되고 수소흡수가 매우 높은 고연소도 핵연료 주기말에서 고온 산화특성은 주기초와 비교하여 매우 달라질 것이다.

따라서 본 연구에서는 원자로 정상운전에서 생성되는 산화막과 흡수된 수소가 고온산화에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 시험전에 산화막과 수소화물을 인위적으로 생성시켰다. 산화막(약 6~7μm)과 수소화물(약 300ppm)이 미리 생성된 Zircaloy-4(Zr-1.35Sn-0.2Fe-0.1Cr)와 외국에서 개발하여 현재 국내 원전에 공급되고 있는 신형 피복관인 A-Cladding(Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe)에서 대하여 900~1200°C LOCA 온도에서 수증기 산화특성을 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 시편은 상용 Zircaloy-4(Zr-1.35Sn-0.2Fe-0.1Cr)와 A-Cladding(Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe) 2 종을 사용하였다. 미리 형성된 산화막이 고온산화에 미치는 영향을 평가하기 위해 시험편은 450°C 수증기 (10.3 MPa) 조건에서 산화막 두께가 약 6 ㎛ (무게증가량: 90 ㎎/㎟)이 되도록 하였다. 또한 수소화물은 gas-charging 방법을 이용해서 400°C 에서 수소를 장입한 후 진공에서 3 시간 동안 균질화 시켜서 형성하였다. 이렇게 산화막과 수소화물이 형성된 시편은 900, 1000, 1100, 1200°C 에서 수증기 분위기 산화시험을 40 분간 수행하였다.

고온 산화시험 장치는 Shimadzu 사의 TGA 장비에 수증기를 공급장치를 추가로 부착하여 개량하였다. 이 시험 장치를 이용하여 수증기 분위기에서 산화시험이 수행되는 동안 무게 변화량을 0.001㎎ 까지 정확하게 연속적으로 무게 증가량을 측정하였다. 설정온도까지 상승되는 도중에 발생하는 산화를 최소화하기 위해서 고순도 (99.9999%) 아르곤 가스를 1 시간 이상 충분히 흘러 보냈다. 시편이 설정온도에 도달한 직후에 수증기가 곧바로 공급되었으며, 공급되는 수증기의 양은 수증기 분출에 의해 전자저울에 영향을 미치지 않으면서 산화가 활발히 일어나는 범위로 결정하였다. 고온산화 시험후 산화특성은 시편 단위면적에 대하여 시험중에 발생한 무게증가량을 측정하여 평가되었다.

3. 결과 및 논의

그림 1 은 as-received 상태의 피복관에 대하여 수증기 분위기에서 900~1200°C 범위에서 산화시험한 결과를 보여주고 있다. 그림 1 의 (a)는 Zircaloy-4 의 시험결과로 시간이 증가함에 따라 무게증가량이 포물선 법칙에 따라 증가하는 형태를 나타내고 있었다. 1000°C 산화시험에서는 1800 초 후에 산화속도의 천이가 관찰되었다. 이는 기지금속이 2 상($\alpha+\beta$ Zr)에서 단상 (β Zr)으로 상변화가 발생하여 일어난 형상으로 생각된다. 산화온도가 증가하면 무게증가량은 보다 크게 나타냈으며, 특히 1100°C 이상에서는 포물선 법칙에 따른 무게 증가량을 확연히 보여주고 있다. 그림 1(b)의 A-Cladding 의 경우에서도 포물선 법칙에 따른 무게증가량을 보여주고 있었으며 온도가 증가함에 따라 무게 증가량은 크게 증가하고 있었다. Zircaloy-4 은 1000°C 에서 속도천이가 발생하였으나 A-Cladding 은 이와 같은 현상을 관찰할 수 없었다. 이는 A-Cladding 은 Zircaloy-4 과 달리 Nb 이 함유되었기 때문에 $\alpha+\beta$ Zr$\rightarrow\beta$ Zr 으로 상변태 온도가 낮아져서 그온도에 감지되지 않았기 때문이라고 생각한다. 그리고 동일한 온도에서 A-Cladding 의 무게증가량은 Zircaloy-4 보다 전반적으로 낮게 나타나므로 A-Cladding 의 고온산화 특성은 Zircaloy-4 보다 우수하다고 생각된다.

그림 2 는 산화막을 미리 형성시킨 후 고온 산화시험을 수행한 결과를 보여 준다. Pre-oxided 시편에서도 그림 1 에서 살펴본 산화막이 없는 시편과 마찬가지로 무게증가량은 시간에 따라 증가하는 경향을 나타냈고 온도가 증가하면 무게증가량은 증가하였다. 그림 2 에서 동일한 온도의 무게증가량을 비교하면 (b)의 A-Cladding 이 (a)의 Zircaloy-4 보다 낮은 무게 증가량을 나타내고 있었다. 이는 산화막이 약 6μm 정도 형성되어 있어도 A-Cladding 의 고온 산화특성이 Zircaloy-4 보다 우수한 것으로 생각된다.

그림 3 은 그림 1 과 2 에서 두 피복관에 대해 설명한 결과를 시험 온도별로 자세히

나타낸 것이다. 그림 4 의 (a)는 900°C 시험 결과로 예비 산화막이 형성되지 않은 두 fresh 피복관은 포물선 법칙을 따라 무게증가량이 증가하였다. Pre-oxided 피복관의 무게증가량은 초기 200 초 이내에서 포물선 법칙을 따라 증가하였으나 그 이후에는 선형적으로 증가하였다. 또한 두 피복관 모두 시험이 끝난 2400 초에서 pre-oxided 피복관의 무게증가량은 fresh 피복관의 절반에도 미치지 못했다. 즉, 예비 산화막을 약 6mm 정도 형성시키면 900°C 에서 고온 산화특성은 크게 향상시킬 수 있었다. 900°C 에서 피복관 종류에 따른 무게증가량의 차이는 크게 나타나지는 않았지만, fresh 한 경우를 비교하면 A-Cladding 의 무게 증가량이 미미하게 Zircaloy-4 보다 낮게 나타났다.

그림 3 의 (b)는 1000°C 시험 결과로 (a)의 900°C 결과와 무게증가 거동이 사뭇 다르게 나타났다. Fresh 한 Zircaloy-4 을 살펴보면 초기 단계에서는 포물선 법칙을 따라 무게 증가량이 증가하였으나 1600 초를 지나면서 무게증가량의 속도천이가 발생하여 급격히 증가하였다. 그러나 fresh A-Cladding 은 시험이 완료된 2400 초까지 속도천이 현상이 발생하지 않고 포물선 법칙에 따른 무게증가량 거동을 나타냈다. A-Cladding 은 fresh 경우에서 속도천이 없이 무게증가량이 Zircaloy-4 보다 약간 낮은 무게증가 거동을 보였다. 그러나 pre-oxided 경우에서 초기 500 초까지 A-Cladding 은 Zircaloy-4 와 동일하게 무게증가량을 나타냈으나, 그 이후에서는 무게증가량이 급격히 증가하여 약 1800 초 이후에는 fresh A-Cladding 과 유사하게 무게증가 거동을 나타냈다. 1000°C 산화시험에서 두 피복관의 무게증가 거동은 다양하게 변하고 있었다. 이와 같은 변화는 기지금속의 상변태 또는 산화막의 결정구조의 변화에 의한 것으로 추정할 수 있으나 자세한 기구는 추후 체계적인 연구를 수행하여 규명할 계획이다.

1100°C 산화시험 결과는 그림 3 의 (c)에 나타냈다. 예비 산화막 형성 유무에 상관없이 두 피복관은 포물선 법칙에 따라 무게증가량을 보여주고 있다. Fresh 한 경우를 비교할 때, A-Cladding 의 무게 증가량이 Zircaloy-4 보다 낮게 나타났다. 예비 산화막이 형성되면 예비 산화막이 없을 때 보다 무게 증가량은 감소하는 경향이 두드러졌고, 이 경우에서도 A-Cladding 의 무게 증가량이 Zircaloy-4 보다 낮은 값을 나타냈다. 450°C 저온에서 생성된 예비 산화막은 1100°C 고온에서 산화특성 향상에 영향을 미치고 있었다. 즉, 저온에서 형성된 예비 산화막은 치밀한 구조를 갖고 있어 산소의 확산을 억제하여 고온 산화초기 산화속도 저하에 기여한 것으로 생각된다. 그리고 예비 산화막 형성 유무에 상관 없이 1000°C 에서 산화특성은 A-Cladding 이 Zircaloy-4 보다 우수하였다. 이는 A-Cladding 에 첨가된 Nb 이 고온 산화특성 향상에 기여한 것으로 생각되나 그 이유는 추후에 계속해서 연구될 것이다. 그림 3 의 (d)는 1200°C 시험 결과로 (c)에서 나타난 경향과 동일하다. Pre-oxide 가 형되면 무게증가량의 저하가 발생하였고 A-Cladding

이 Zircaloy-4 보다 우수한 고온산화 특성을 보였다.

그림 4 는 300 ppm 수소를 장입하여 수소화물을 생성시킨 Zircaloy-4 와 A-Cladding 의 고온산화 거동을 각각 보여주고 있다. 그림 4 의 (a)에서 pre-hydrided Zircaloy-4 은 속도천이 없이 포물선 법칙에 의한 무게증가량을 보이고 있으며 시험온도가 증가함에 따라 무게증가량이 증가하였다. 또한 (b)의 pre-hydrided A-Cladding 도 Zircaloy-4 과 동일한 거동을 보이고 있다. 동일 시험온도에서 pre-hydrided 두 피복관의 무게증가량을 비교하면 A-Cladding 의 무게증가량이 보다 낮게 나타나고 있었다.

그림 5 는 fresh 한 상태와 pre-hydrided 상태의 두 피복관에 대한 고온 시험결과를 시험온도별로 자세히 나타낸 것이다. 그림 5(a)에서 동일한 시험시간에 대해 pre-hydrided 된 두 피복관의 무게증가량이 fresh 피복관 보다 약간 크게 나타났다. 수소화물이 생성되면 900°C 에서 고온 산화량은 as-received 피복관에 비하여 약간 증가하는 경향을 나타냈다. 그림 9 의 (b)는 1000°C 고온 산화시험 결과로 900°C 결과와 마찬가지로 pre-hydrided 피복관의 무게증가량이 fresh 피복관 보다 높게 나타났다. 또한 1600 초에서 fresh Zircaloy-4 의 산화속도 천이현상은 pre-hydrided Zircaloy-4 에서는 발생하지 않았다. Pre-hydrided Zircaloy-4 에서 속도천이가 없어진 이유는 아직 설명할 수 없지만 수소화물이 산화막의 상변태에 영향을 미쳤을 것으로 추정된다. A-Cladding 도 pre-hydrided 상태의 무게증가량이 fresh 상태 보다 높게 나타났다. 수소화물이 생성되어도 A-Cladding 의 무게증가량은 Zircaloy-4 보다 낮게 나타났으므로 A-Cladding 의 고온 산화특성은 300 ppm 수소화물이 생성되어도 Zircaloy-4 피복관 보다 우수하였다.

그림 7 의 (c)와 (d)는 1100°C 및 1200°C 에서 고온 산화시험 결과를 각각 나타내는 것으로 (b)의 1000°C 에서 나타난 경향과 동일하였다. 수소화물이 300 ppm 정도 형성되면 고온 산화시 무게증가량은 수소화물이 없는 것에 비하여 증가하였고 A-Cladding 이 Zircaloy-4 보다 고온산화 특성이 우수하였다. 수소화물이 존재하면 고온 산화특성이 감소하는 이유는 수소화물에 의해 산화속도가 촉진되었다고 생각할 수 있으나 자세한 기구는 체계적인 연구를 추진하여 밝힐 예정이다.

LOCA 시 피복관이 고온 수증기 분위기에 노출되어 산화반응이 일으날 때, 정상운전시 생성된 산화막이나 수소화물은 산화속도에 영향을 미치게 된다. 정상 운전시 형성된 산화막은 고온산화 특성을 향상시키나 수소화물은 고온 산화특성을 악화시켰다. 따라서 고연소도 운전조건에서 형성된 두꺼운 산화막과 많은 수소화물은 핵연료에 대한 LOCA 해석시 반드시 고려되어야 한다.

4. 결 론

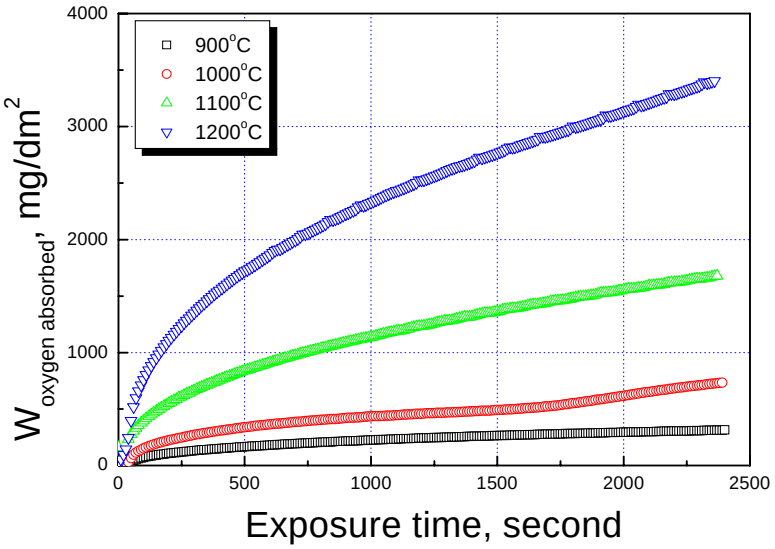
1) 900~1200°C LOCA 온도영역에서 A-Cladding 의 고온산화 특성이 Zircaloy-4 보다 우수하였다.
2) 고온산화 시험전에 형성된 산화막은 고온 산화시 산소의 확산을 억제하여 고온 산화특성을 향상시켰다.
3) 그러나, 고온 산화시험전 형성된 수소화물은 고온 산화특성을 악화시켰다.

후 기

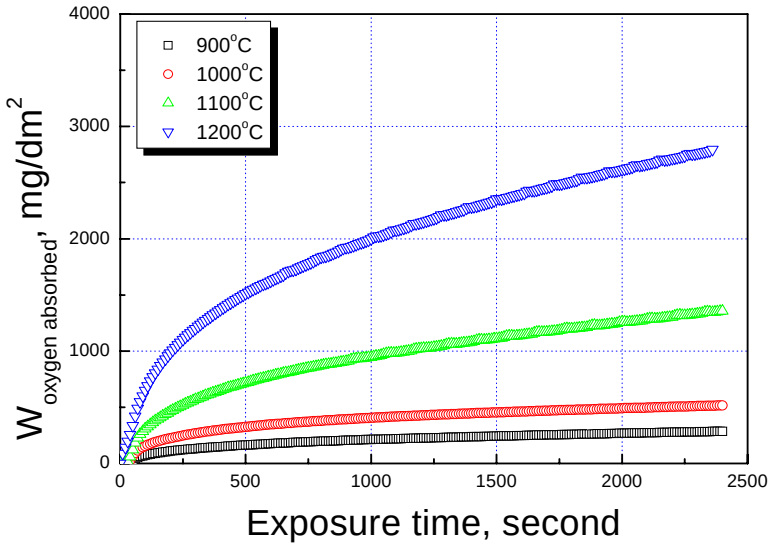
본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업 중 지르코늄 신합금 핵연료피복관 개발 과제의 일환으로 수행되었음.

5. 참고문헌

[1] K.S. Lee, Introduction to Nuclear Fuels, Korea (2001).
[2] F.J. Erbacher and S. Leistikow, *Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM STP-939, (1987) 451.
[3] F.C. Lglesias, S. Sagat, and H.E. Sills, Res Mechanica 17 (1986) 125.
[4] J.-C. Brachet, J. Pelchat, D. Hamon, R. Maury, P. Jacques, and J.-P. Mardon, TCM on " Fuel behavior under transient and LOCA conditions" organized by IAEA, Halden, Sep. 10~14, (2001).
[5] USNRC-SRP (Standard Review Plan), Sec. 4.2, NUREG-0800.
[6] G. Hache and H.M. Chung, Supporting paper presented during the Water Reactor Safety Meeting - Washington 2002, NEA/CSNI/R(2001) 18.
[7] J. Bohmert, M. Dietrich, J. Linek, Nucl. Eng. & Des., 147 (1993) 53.

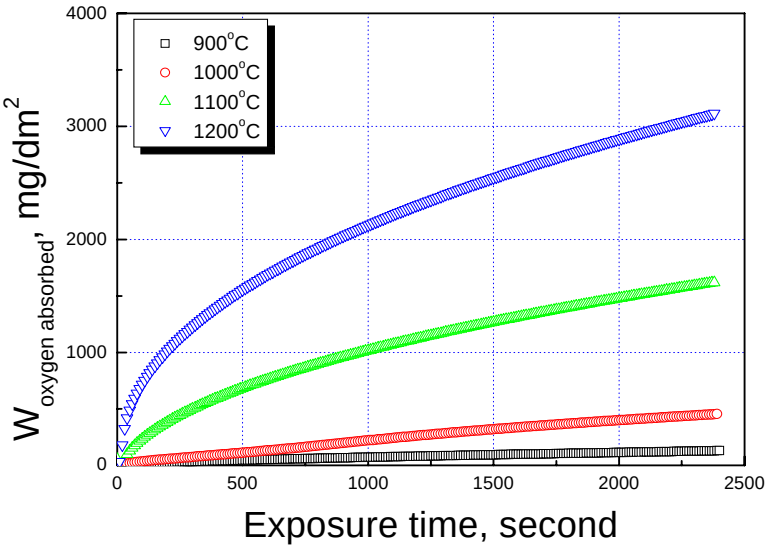


(a)

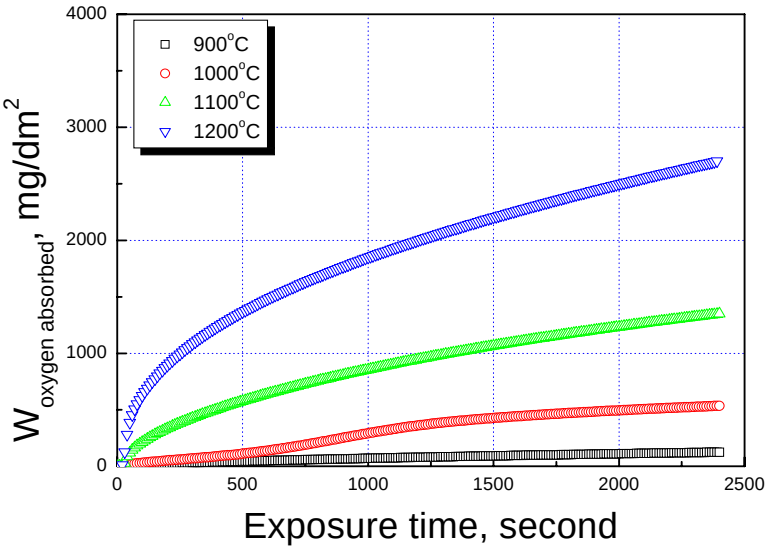


(b)

Fig. 1 Oxidation behaviors of fresh cladding tubes; (a) Zircaloy-4, (b) A-Cladding

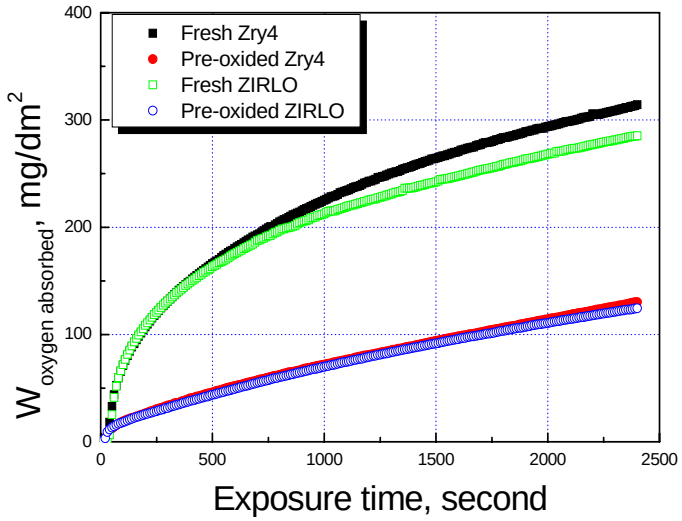


(a)

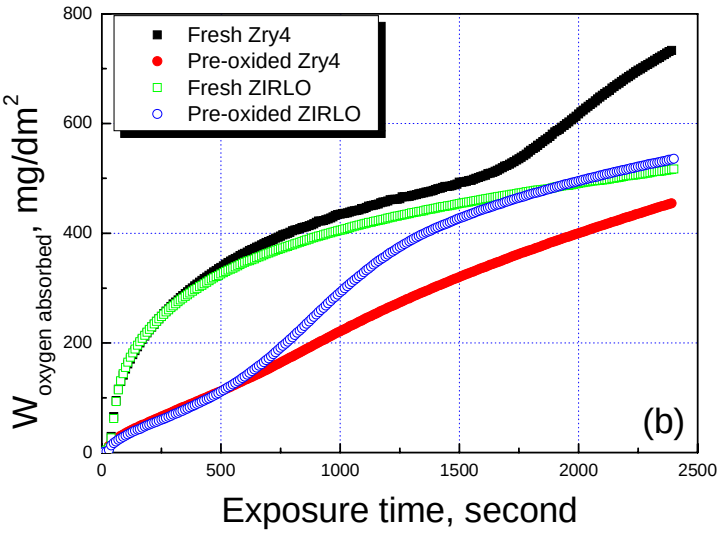


(b)

Fig. 2 Oxidation behaviors of pre-oxided cladding tubes;
(a) Zircaloy-4, (b) A-Cladding

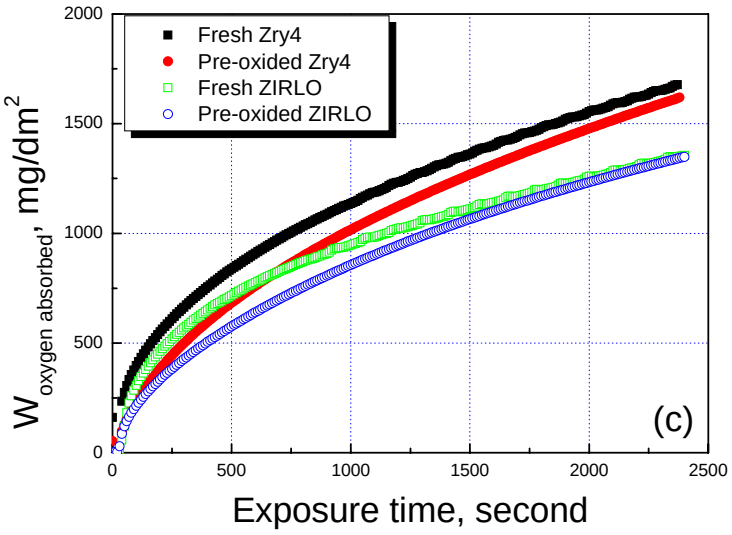


(a)

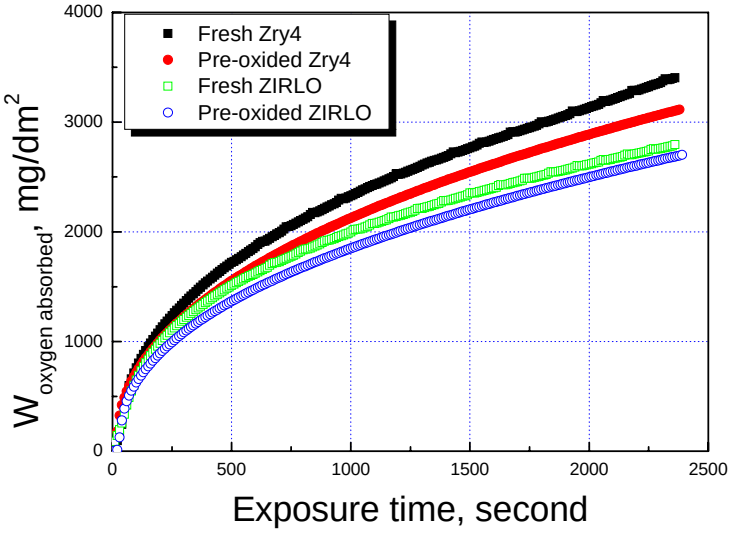


(b)

Fig. 3 Oxidation behaviors of pre-oxided cladding tubes;
(a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C

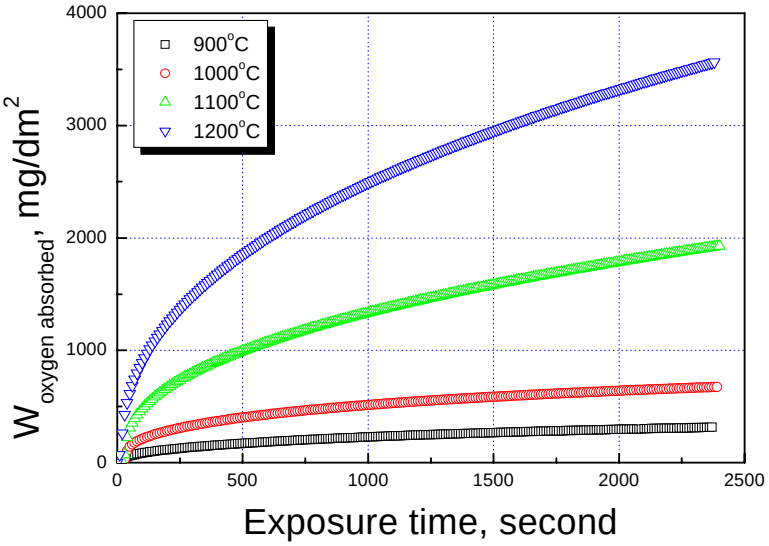


(a)

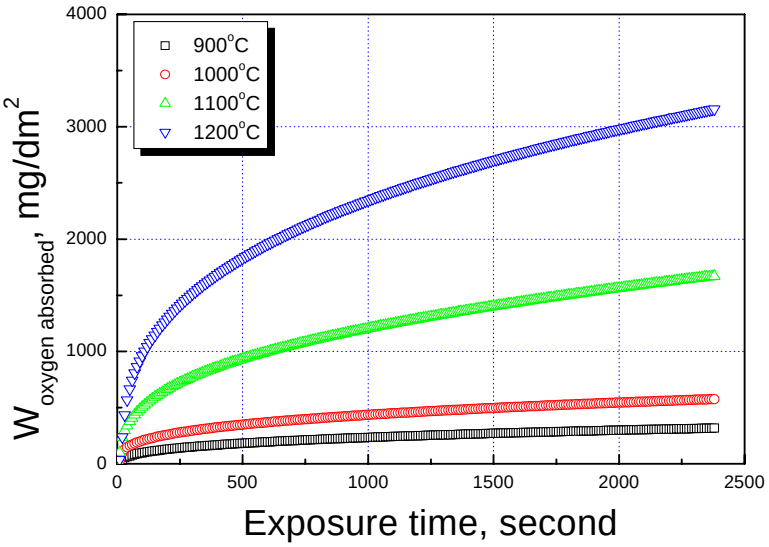


(d)

Fig. 3 (continued)

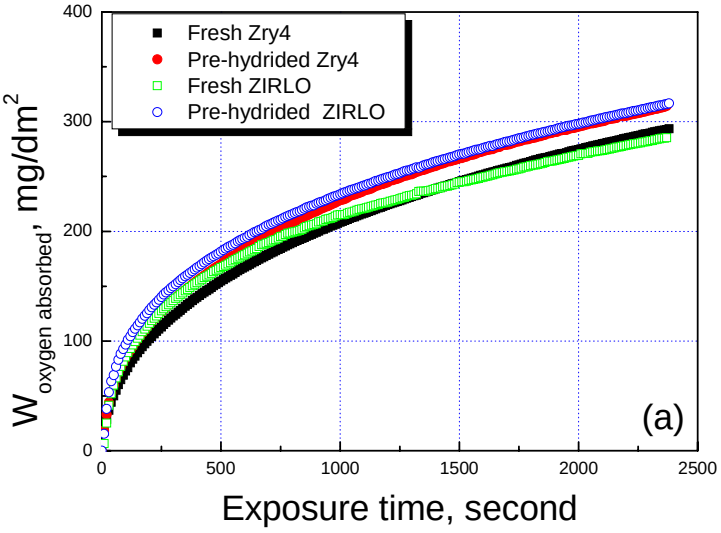


(a)

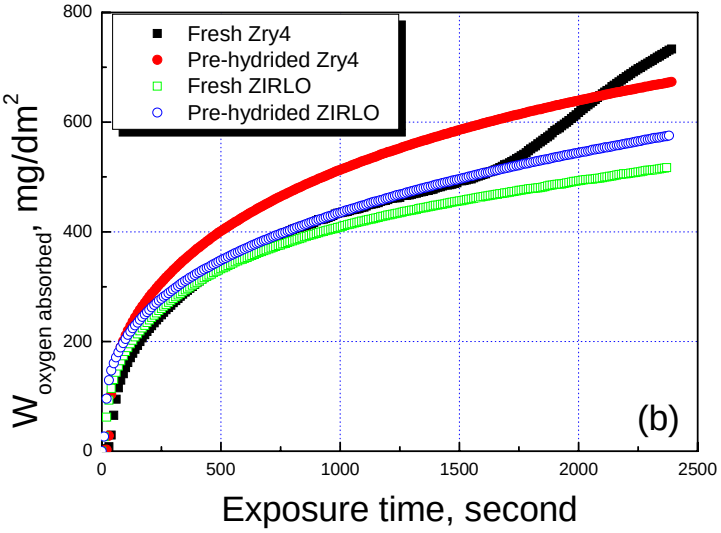


(b)

Fig. 4 Oxidation behaviors of pre-hydrided cladding tubes;
(a) Zircaloy-4, (b) A-Cladding

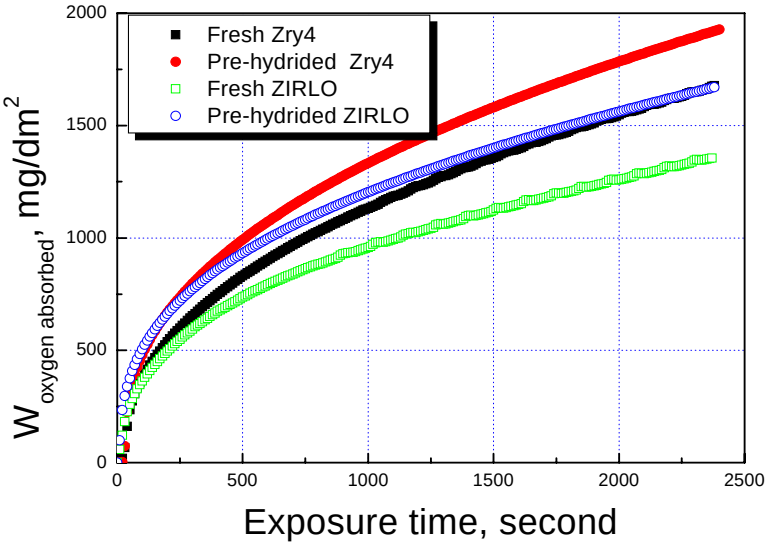


(a)

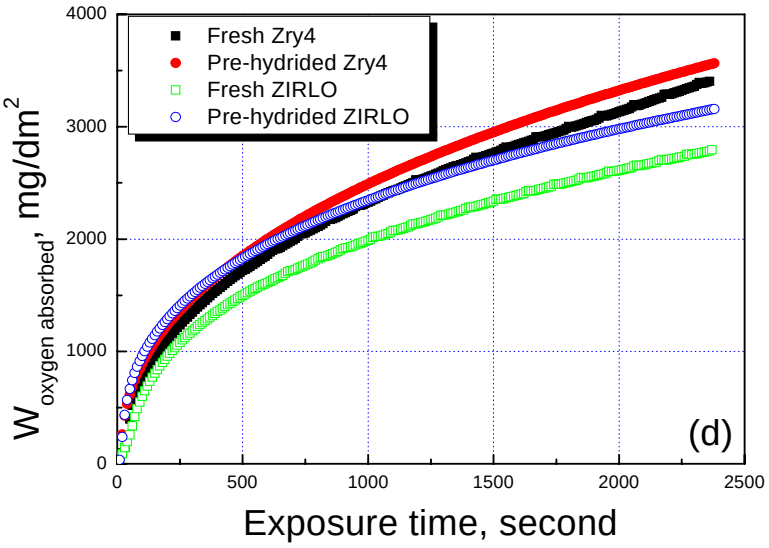


(b)

Fig. 5 Oxidation behaviors of pre-hydrided cladding tubes;
(a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C



(c)



(d)

Fig. 5 (continued)