

LOCA온도에서 핵연료 피복관의 고온산화 특성

High Temperature Oxidation of Nuclear Fuel Claddings in the LOCA Temperature range

박기범, 백종혁, 최병권, 정용환
한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150

요약

Zircaloy-4의 고온산화 시험은 일정온도 또는 가열조건이 고온 산화에 미치는 영향을 평가하기 위하여 수행하였다. 수증기 분위기에서의 고온 산화는 LOCA시 주로 피복관 외면에서 발생한다. 이러한 산화반응을 모사하기 위하여 고온산화 시험장비를 TGA를 응용하여 구성하였으며, 공기 및 수증기 분위기에서 전형적인 LOCA 온도 이력인 600-1300°C 온도영역에서 수행하였다. 이러한 실험을 통하여 산화에 의한 무게증가량을 in-situ를 측정하여 각 분위기에서 산화 속도 상관식을 도출하였으며 시험 온도에 따른 미세조직을 평가하였다. Kp값의 온도 의존에 의한 수증기중 불연속성은 950-1000°C에서 일어났으며 Zr-O계의 상변태 온도와 일치하였다.

Abstract

High-temperature oxidation of zircaloy-4 was examined to obtain oxidation behaviors of under the isothermal and heating conditions. Steam oxidation is primarily occurred on outer surface of the fuel cladding. Oxidation kinetics were evaluated by TGA (thermogravimetric analysis) method in the temperature range of 600 to 1300°C. The kinetics of weight gain was mainly due to surface oxidation with steam. From these experimental results, the parabolic rate constants were evaluated from the measured weight gain. The discontinuity is attributed to a change in the oxide microstructures at the discontinuity temperature range of 950-1000°C, which was consistent with the phase transformation of zirconium-oxygen system.

1. 서론

경수로 원자력발전의 경제성을 향상시키기 위해 핵연료의 연소도는 1990년대 중반 까지 지속적으로 증가되어 왔다. 그러나 1993년 프랑스의 CABRI원자로에서 수행된 RIA 사고 모사 시험에서 연소도 62MWD/kgU 핵연료가 기존의 핵연료 손상기준 보다 현저히 낮은 상태에서 핵연료 손상이 발생됨에 따라 고연소도 핵연료의 안전성에 대한 주의를 집중시켰다. 기존의 핵연료 손상기준 및 사고시의 핵연료 거동 시험자료를 검토한 결과, 기존의 자료들이 대부분 저 연소도 핵연료(40MWD/kgU)에 대한 시험 자료로부터 생산되었으며 고연소도 핵연료의 거동은 저 연소도 핵연료 보다 전반적으로 나쁜 성능을 내는 것으로 밝혀졌다¹⁾.

그러나 1980년대에는 피복관의 내식성 향상과 병행하여 핵연료의 연소도가 지속적으로 증가되어 1990년대 초에 60MWD/kgU 까지 핵연료 연소도가 증가하였다. 국내에서도 60MWD/kgU 연소도의 핵연료를 현재 사용하고 있고 지속적으로 연소도 증가를 추구하고 있기 때문에 국산 핵연료의 고연소도에서의 안전성 문제는 외국과 비슷한 여건이라고 할 수 있다. 따라서 고연소도 핵연료의 안전성에 대한 체계적인 분석 및 관련분야에 대한 자체적인 연구를 통해 국산 핵연료의 안전성 검증 및 향상이 필요하다고 할 수 있다. 안전성 관점에서, 특히, LOCA시 발생하는 온도 및 내압 상승에 의한 피복관 ballooning, 고온산화, 급냉의 순서가 진행 되는데, 각 진행 과정이 피복관 건전성에 미치는 영향을 평가하기 위해 단계별 시험을 구분하여 시험하여야 하고, 그 중에서 고온산화는 열적인 거동만으로도 신뢰성 있는 건전성 평가가 가능하므로 노내와 노외 모사 조건사이에 큰 차이가 없으므로 일반적으로 노외 모사시험을 통해 그 특성을 평가하고 있다.

Zircaloy-4에 대해 많은 고온 산화 시험을 많은 연구자들에 의해 수행되었다²⁾⁻⁶⁾. 이들 연구자들은 1000°C 와 1580°C 온도 구역에서 상변화가 일어남을 주로 다루고 있다. 표 1에 선행 연구자들의 부식속도 상수 (parabolic rate constant) 값들을 각각의 실험 방법에 의해 실험을 구하였는데, 산화 속도 측정에는 무게 측정법 (gravimetry), 수소 방출량 측정법(hydrogen evolution method), 복합층 성장측정법 (combined layer growth) 및 산화막 성장 측정법(scale growth measurement)등을 사용하였다. 이와 같은 시험의 주요목적은 고온산화에 의한 무게증가 속도 측정, 무게 증가량을 ZrO_2 와 α -Zr(O)상의 성장 및 β -Zr 내의 산소 함량과의 상관관계 도출, 수소열 발생량, 산화 및 크리프 변형에 의한 시험편의 제원 변화 측정, 산화에 의한 피복관의 기계적 성질 변화 (특히, 강도 증가 및 연성 감소) 측정이라 할 수 있다.

따라서 본 연구에는 기존의 PWR 환경에서 대표적 피복관인 Zircaloy-4에 대해 일정온도(600-1300°C) 또는 공기 및 수증기 조건에서 고온 산화와의 상관성을 평가하기 위하여 고온산화 실험을 수행하였고, 이러한 실험을 통하여 산소흡수에 의한 무게증가 속도 측정, 무게 증가량을 ZrO_2 와 α -Zr(O)상의 성장 및 β -Zr 내의 산소 함량과의 상관관계를 도출 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편

본 실험에서 사용된 시편은 Zircaloy-4 피복관으로 표 2는 시편의 화학 조성을 나타내고 있다. 시편 준비과정은 상용 Zircaloy-4 tube을 선반으로 8mm 길이로 절단한 다음, 단면을 grid 600 SiC 연마지로 연마한다. 그리고 시편의 표면조건 영향을 최소화하기 위하여 5% HF, 45% HNO₃, 50% H₂O의 혼합용액에서 산세(pickling)를 수행한 후 시편의 초기 표면적과 무게를 측정하였다.

2.2 TGA 및 수증기 발생기

700°C 이상의 고온에서 Zircaloy-4와 수증기 반응을 연구하기 위하여 대기압 및 수증기 분위기에서 600-1300°C 온도영역에서 수행하였다. 그림 1은 본 실험에서 사용한 실험장치의 모식도로서 TGA라는 열분석기를 이용하여 온도의 함수로써 무게 변화량을 연속적으로 측정하였다. 온도를 올리기 전에 백금 시편 걸이에 tube시편을 걸고 장비의 zero setting이 끝나면, Ar purifier을 통한 Ar gas를 1시간 정도 purging하여 가열로내의 공기를 제거하고 수증기를 동작시켜 수증기의 양을 일정하게 유지시켜 시험을 준비한다. 이때 수증기 발생기내 온도는 열전대를 이용하여 조절하며 수증기 발생부에서 TGA장비까지는 line heater로 120°C이상 가열하여 수증기가 응축되는 현상을 방지하였다. TGA장비로 유입되는 수증기량은 항온조의 냉각수 온도에 의해서 조절하였다. 수증기 유속은 반복 시험을 수행하여 부식속도에 큰 영향이 없음을 확인한 후, 5-6 ml/min으로 유지하여 시험을 수행하였다. 그림 2는 수증기 유량의 변화에 따른 부식량의 변화를 나타내는 그림으로 5-6 ml/min에서는 거의 동일한 무게증가 및 산화속도를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. Kawasaki의 연구에 의하면, 수증기 유속은 산화속도에 영향을 미치지 못한다고 보고된 바 있다⁷⁾. 시험 온도까지 온도가 올라가면 수증기를 가열로 내로 주입하여 고온산화 특성을 in-situ로 평가하였다.

2.3 미세조직 관찰

각 온도에서 실험한 시편의 미세조직을 관찰하기 위하여 Al epoxy을 사용해서 산화막 주위를 보호하여 mounting후 grid 800 SiC 연마지까지 조심스럽게 grinding하였다. 미세조직 관찰은 10% HF, 45% HNO₃, 45% H₂O의 혼합용액을 이용하여 swab 에칭 방법으로 준비하여 100배로 광학 현미경 관찰을 수행하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 공기중 고온 산화

본 실험에서는 공기와 수증기 분위기에서 각각 실험을 실시하였다. 각 온도 조건에서 유지시간은 모두 60min을 설정하였다. 산화 과정의 강한 온도 의존성과 정밀

한 온도 측정의 어려움으로 인해 발표된 고온 산화 결과들은 불확실도가 좀 크게 나타나고 있었다. 공기중 고온 산화 거동은 산소 확산 과정에서 차이를 보이는데 그림 3은 공기중 고온산화 시험한 결과를 나타내고 있다. 여기서, 특이한 점은 온도 구역이 3구역으로 (I:600-850°C, II:900-1000°C, III:1050-1200°C) 나뉘는 확인 할 수 있었고, 이중에서도 가운데 온도 영역(II)에서는 950°C가 오히려 1000°C보다 무게증가가 높음을 확인 할 수 있었다. Leistikow에⁸⁾ 의하면 이러한 효과는 산화막 breakaway에 기인한다고 말하고 있다. 본 실험에서는 950°C와 1000°C의 시간에 따른 산화막 관찰은 하지 않았지만 950°C에서가 1000°C보다 산화막 breakaway가 더 빨리 일어났고 그에 따라 산소의 확산이 빨리 일어났음이 사료된다. 그리고 이 구역(II)은 전체적으로 parabolic한 거동을 나타내고 있는데 초기에는 1050°C 이상의 온도 구역보다 높은 무게 증가량을 확인 할 수 있었다. 이 구역에서 온도 구간이 나뉘는 현상은 tetra-ZrO₂와 mono-ZrO₂의 상경계 부분으로서 상변화에 기인하여 이러한 현상이 나타났다고 사료된다. 지르코늄과 산소 상태도 상에는 cubic과 tetragonal 그리고 monoclinic ZrO₂가 3가지 동소변태 하는데 이러한 상들의 변화에 의한 온도에 따른 성장률의 관계를 확인함으로써 산화막의 고온산화 시 특성을 확인 할 수 있다. 공기중 고온 산화 거동의 정확성을 확인하기 위하여 그림 4에 실험이 끝난 시편의 무게 값과 TGA를 이용한 시험종료 시 마지막 무게 값을 비교하였는데 거의 유사하게 나타남을 확인할 수 있었다. 1300°C에서는 무게 증가값이 온도에 따라 증가하다가 시편의 표면상태가 산화층이 국부적으로 떨어져 나가는 spalling현상이 발생하여 1300°C 무게 증가량이 1200°C보다 낮았다(그림 5). 이는 1300°C에서 부식 거동이 급속히 일어남을 의미한다. 그밖에도 1000°C이후의 실험에서 시편 표면 상태가 국부적으로 spalling이 일어났으나 무게 증가량의 변화가 산화막 spalling 현상보다 크기 때문에 전체적으로는 무게 증가라는 현상을 나타냈다. 그림 6은 각 온도 구역에서의 미세조직을 관찰한 것인데 공기 분위기에서는 ZrO₂층과 α-Zr(O)과의 계면이 불균일함을 관찰 하였다. 온도가 증가함에 따라 산화막층이 증가하였고 950°C 와 1100°C에서는 산소 안정화 α-Zr(O)층이 성장함을 확인하였다. 냉각속도가 낮아 α'상은(prior β-Zr) 관찰하기 어려웠으나 3온도 구역에서의 미세조직 변화는 뚜렷하게 관찰이 가능하였다. 950°C에서는 다른 온도 구역에서 보다 산화막 층이 불균질 하였고 1100°C에서는 α-inclusion이 형성되는 현상도 확인 할 수 있었다.

3.2 수증기중 고온 산화

수증기 분위기에서의 고온산화거동을 그림 7에 나타냈다. 수증기 분위기에서 산화 거동은 공기중 산화시험 결과와 달리 확연히 구별이 가는 온도 구역은 없지만 1000°C에서 천이 현상을 관찰 할 수 있었다. 실험 중에 유독 이 온도에서는 재연성 실험 결과가 계속 차이를 나타내었는데 이는 공기에서의 실험 결과와 마찬가지로 상변화에 기인한다고 사료된다. 일반적인 수증기 분위기에서의 parabolic한 고온 산화 거동이 나타남을 본 실험에서도 확인 할 수 있었다. 그림 8은 그림 4와 마찬가지로

수증기 분위기에서의 고온산화 거동을 실험이 끝난 시편의 무게 값과 TGA에서의 시험 종료 시 마지막 무게 값을 비교하였는데, 공기중 실험보다 더욱 정확함을 확인할 수 있었다. 그림 9는 수증기에서의 산화실험 후 접사촬영을 통해 표면관찰을 하였는데, 공기중 시험 결과(그림 5)와 다른 산화막 색을 나타냈다. 모든 시편상태가 우유 빛을 나타냈고 공기중에서와 달리 spalling 현상은 발견되지 않았다. H. M. Chung은⁹⁾ 수증기 분위기에서의 색의 변화를 비화학양론적인 관점에서 보고하고 있는데 이번 실험에서도 dark brown, light brown, violet, dark blue, dark gray, gray에서 마지막 white가 되기까지의 변화를 관찰할 수 있었다. 그림 10은 각 온도 구역에서의 미세조직을 관찰한 것으로 수증기 분위기에서 산화막층은 공기에서 생성된 산화막보다 치밀하였고 산소 안정화 α -Zr(O)층이 온도가 증가하면 증가함을 확인할 수 있었다. 950°C 공기중 시험에서의 산화막층과 1000°C 수증기 분위기하에서 산화막 층은 다소 균일하지 않은 산화층이 관찰 되었는데, 이는 상변태 온도 구간이기 때문에 발생하였다고 사료된다. 상온에서는 monoclinic β -ZrO₂ 형태만이 분석을 통해 알 수 있기 때문에 이러한 미세조직 관찰은 고온산화의 산화 막 성장 거동 및 측정에 필수적인 실험이라 하겠다.

3.3 부식속도 상관식

공기와 수증기하에서의 고온 산화 결과를 바탕으로 상관식을 그림11과 12에 나타내었다. 고온 산화 시 생성되는 ZrO₂과 α -Zr 혹은 β -Zr을 Arrhenius 식을 이용하여 성장률의 차이를 부식속도 상수(K_p)와 시험온도(1/T)의 관계로 나타낼 수 있다. 즉,

$W^2 = K_p t$	$K = A \exp(-Q / RT)$
W = weight gain, mg/dm ²	A = pre-exponential factor
T = oxidation time, s	T = oxidation temperature(K)
K = a constant	R = gas constant(J/mol · K)
	Q = activation energy(cal/mole)

고온 산화시 수증기 분위기 하에서 산소 안정화 α -Zr(O)과 ZrO₂층을 형성하기 위해 β -Zr과 산소는 반응하는데 이것은 anion-deficient ZrO₂ lattice을 통한 oxygen anion의 확산기구에 의한 solid-state diffusion이라고 보고하고 있다¹⁰⁾.

LOCA 시의 고온 산화는 포물선 형태로 진행되는데 이는 산소의 확산과정을 통해 부식이 발생함을 의미한다. 그림 11의 III 구역은 등온 산화 실험의 결과(그림 3)에서 600-850°C까지의 구역으로 상수값의 증가와 온도의 증가가 서로 일치됨을 확인할 수 있다. II구역인 900-1000°C 온도 구역에서 천이가 일어남을 알 수 있고 1000°C 이상의 온도 구역(I 구역)에서 상수 값의 변화가 거의 일정함을 확인할 수 있었는데 이는 spalling 현상에 기인한다고 사료된다. 그림 12의 700-900°C까지의 III 구역은 상수값의 증가가 나타나다 950°C-1000°C 온도 범위(II)에서 불연속성이 나타났다가 다시 1050°C부터 상수 값이 증가함을 확인하였다. 이 불연속성 또한 tetra-ZrO₂와 mono-ZrO₂의 상경계 부분으로서 상변화에 기인하여 이러한 현상이

나타났음이 사료된다.

4. 결론

Zircaloy-4 핵연료 피복관에 대하여 공기와 수증기 분위기하에서 고온산화 시험을 수행하여 다음과 같은 주요 결과를 얻었다.

1. 공기중 실험에서 부식거동은 3가지(I:600-850°C, II:900-1000°C, III:1050-1200°C) 온도구역으로 나누어졌다.
2. 수증기 고온산화 시험에서 부식속도 상수는 950-1000°C에서 불연속성이 발생하였다.
3. 수증기 분위기에서 형성된 고온 산화막은 공기중에서 형성된 것에 비하여 다소 균일하고 치밀하였다.

후기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업중 지르코늄합금 핵연료피복관 개발과제의 일환으로 수행되었음.

5.참고문헌

- [1] F. Schmitz and J. Papin, J. Nucl. Mater., 270 (1999) 55.
- [2] W.A. Bostrum, WAPD-104, Westinghouse Electric Co. Pittsburg, Pa. (1954).
- [3] A.W. Lemmon, BMI-1154, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio (1957).
- [4] L. Baker and L.C. Just, ASTM-6548, Argonne National Laboratory (1962).
- [5] P.W. Ianni, APED-5454, General Electric Co., San Jose, Calif., (1968).
- [6] R.G. Ballinger, et al., J. Nucl. Mater., 62 (1976) 213.
- [7] Satoru KAWASAKI, J. Nuc. Sci. Tech., 15, (1978) 589.
- [8] Siegfried Leistikow ASTM STP 824, (1984) 763.
- [9] H. M. Chung ASTM STP 824, (1984) 793.
- [10] V.F. Urbanic, J. Nucl. Mater., 75 (1978) 251.

Table 1. Factors of A and E for the parabolic rate constant
($K_p=A \exp(-E/RT)$) in Zircaloy -4 steam oxidation

Temperature range()	A($\text{mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$)	E(kcal/mole)	Ref.
1300 - 1750	1.49×10^8	50.3	2
1000 - 1700	3.94×10^5	33.2	3
1000 - 1850	3.33×10^7	45.5	4
Room temp. - 890	5.52×10^4	29.0	5
890 - 1577	3.58×10^5	33.5	5
1577 - 1850	1.04×10^{11}	78.8	5
871 - 1482	3.10×10^5	33.4	6

Table 2. Chemical composition of Zircaloy -4 cladding tube (wt.%)

Sn	Fe	Cr	O	Zr
1.3	0.2	0.1	0.12	Bal.

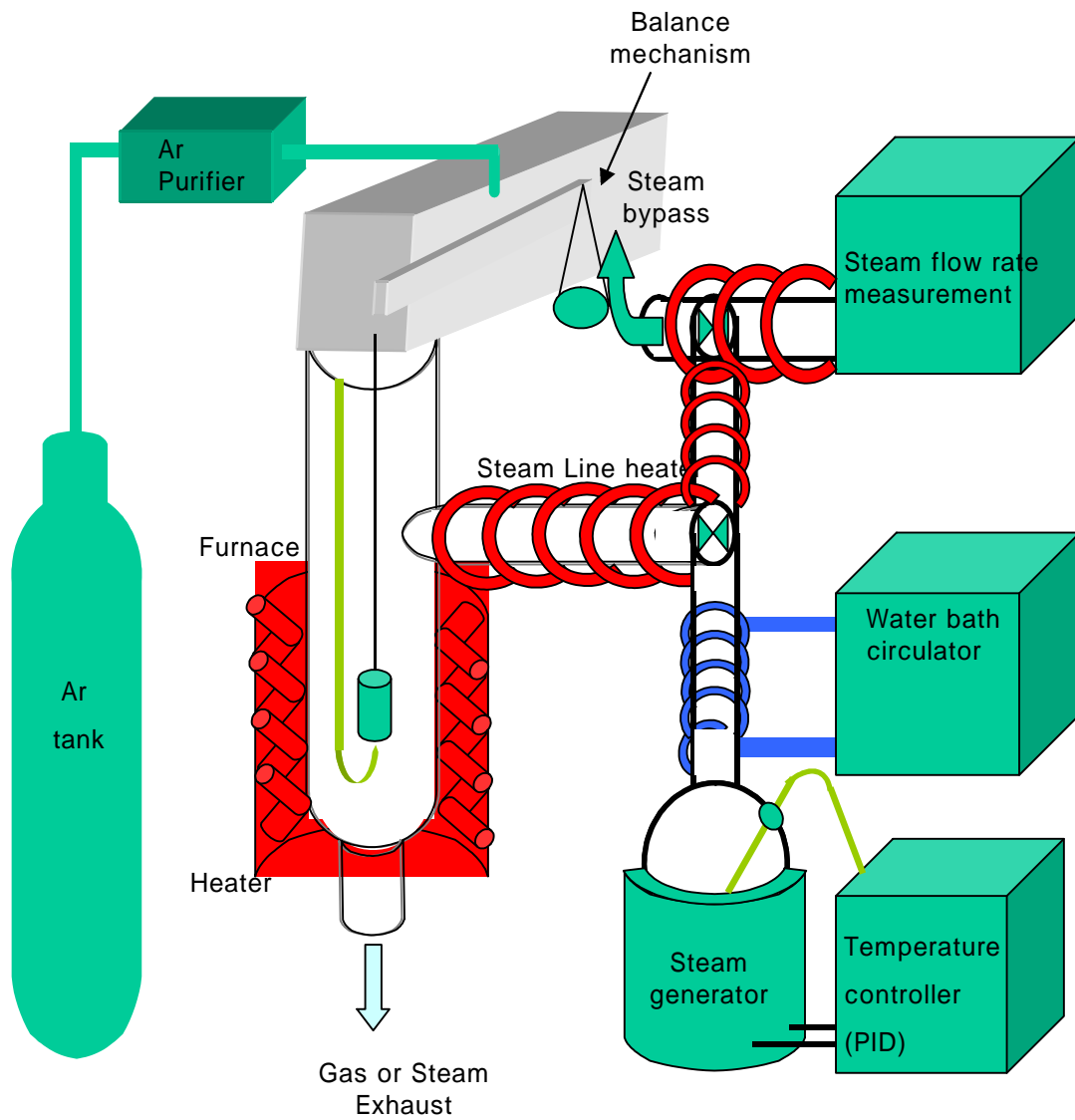


Fig.1 Apparatus for the high temperature oxidation by thermogravimetric analysis

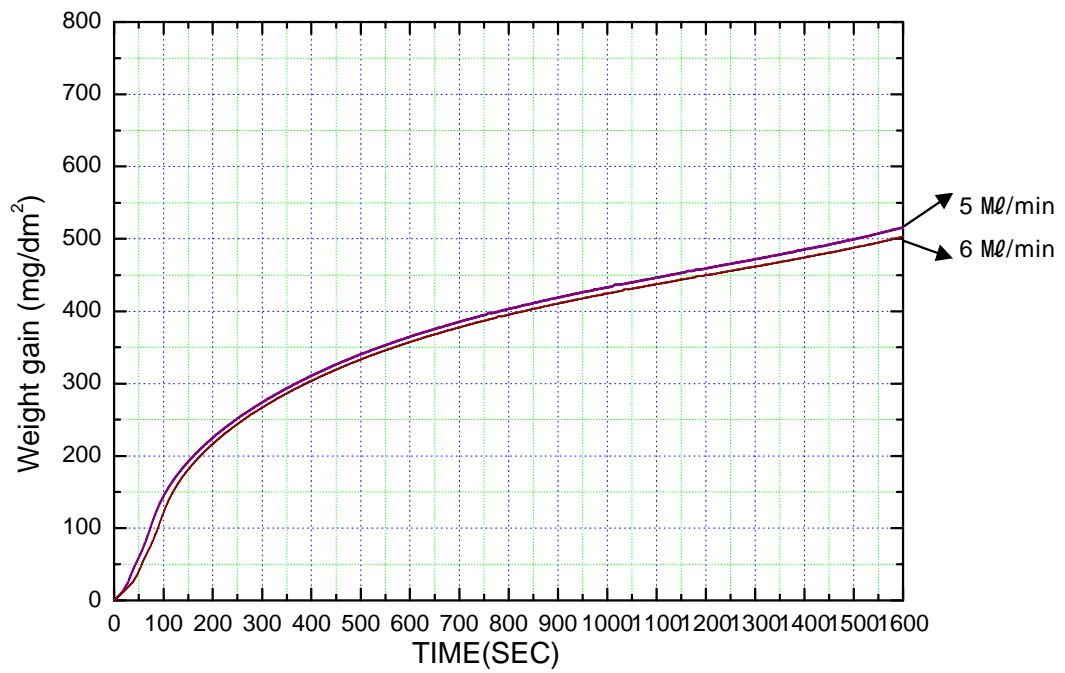


Fig.2 Oxidation of Zircaloy-4 as a function of steam flow rate at 1000

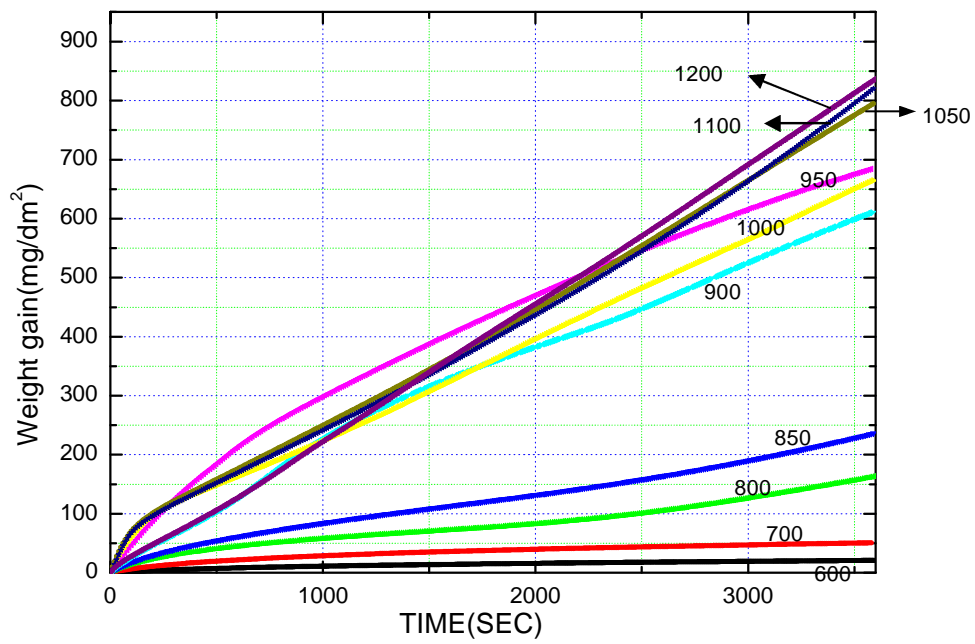


Fig.3 Isothermal oxidation of Zircaloy-4 in air

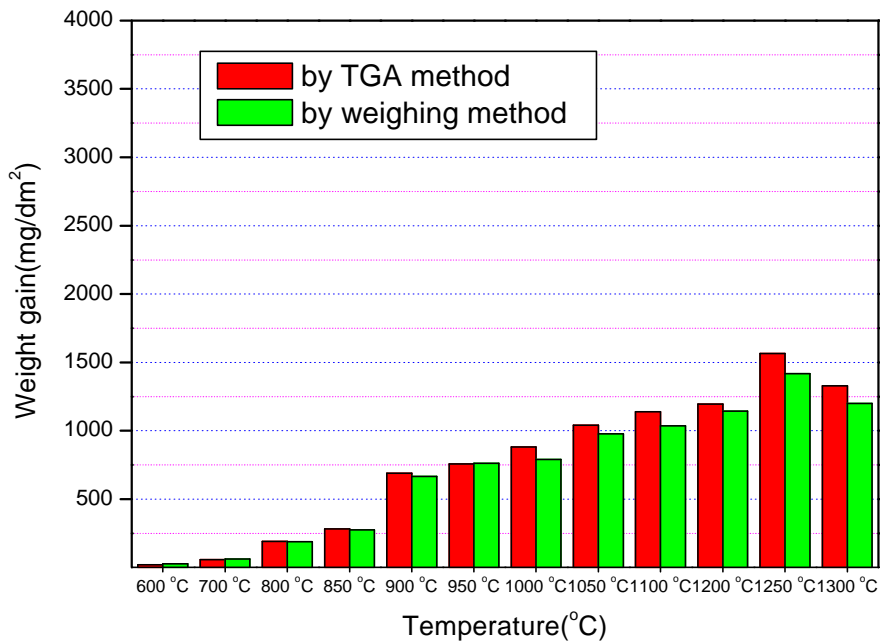


Fig.4 Weight gain of Zircaloy -4 by the TGA and weight methods after the oxidation tests in air

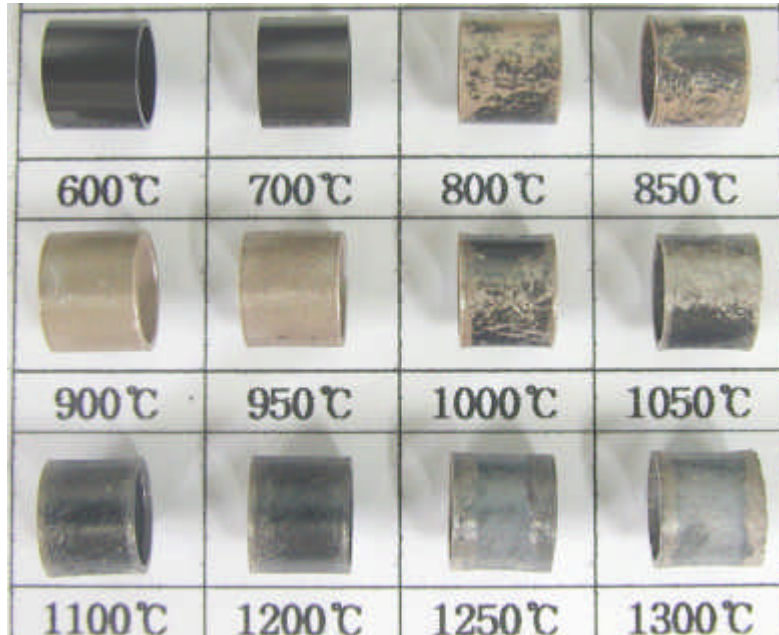
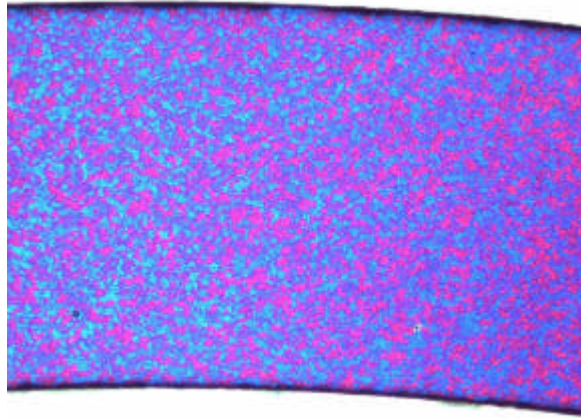
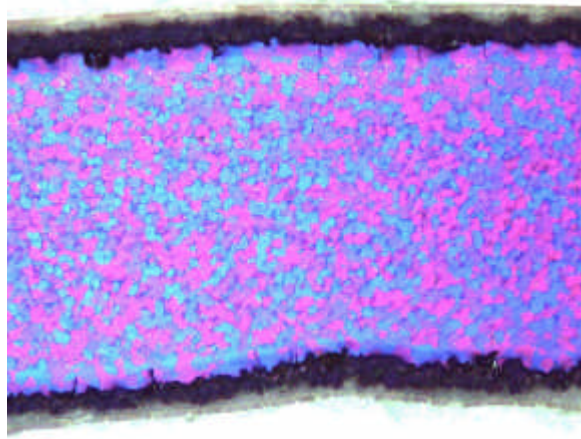


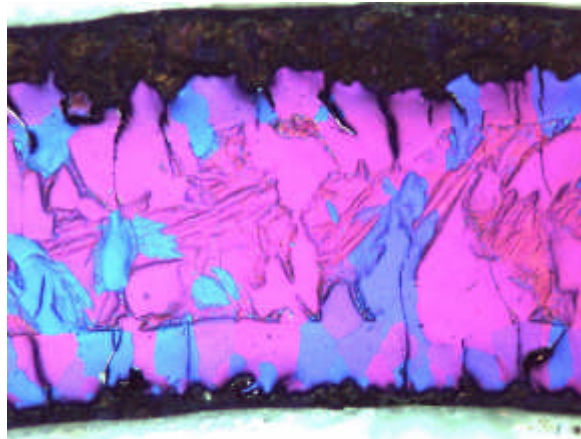
Fig.5 Surface appearance of Zircaloy -4 after the oxidation tests in air



(a)



(b)



(c)

Fig.6 Microstructure of Zircaloy specimens oxidized in air;
(a)700 , (b)950 , (c)1100

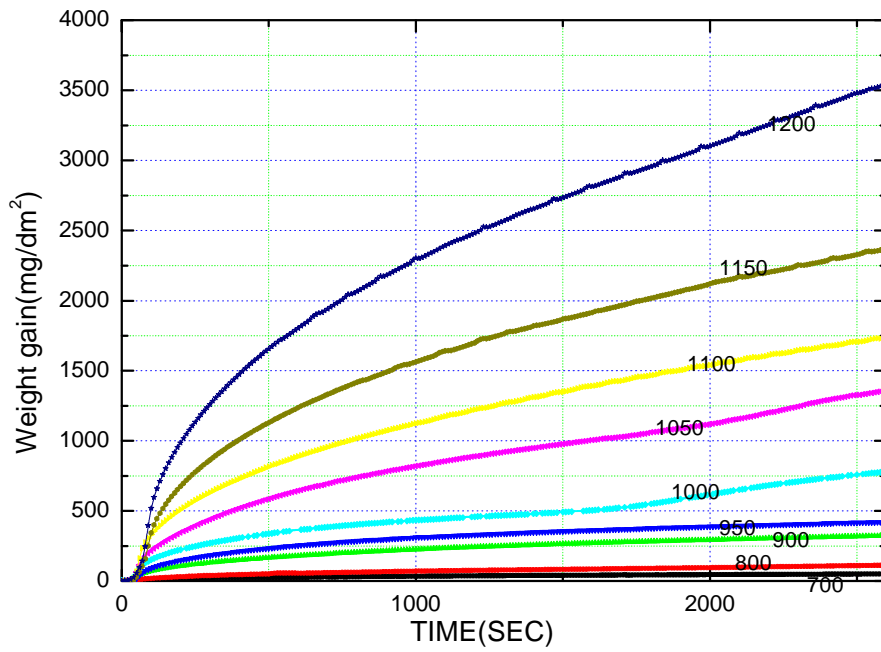


Fig.7 Isothermal oxidation of Zircaloy-4 in steam

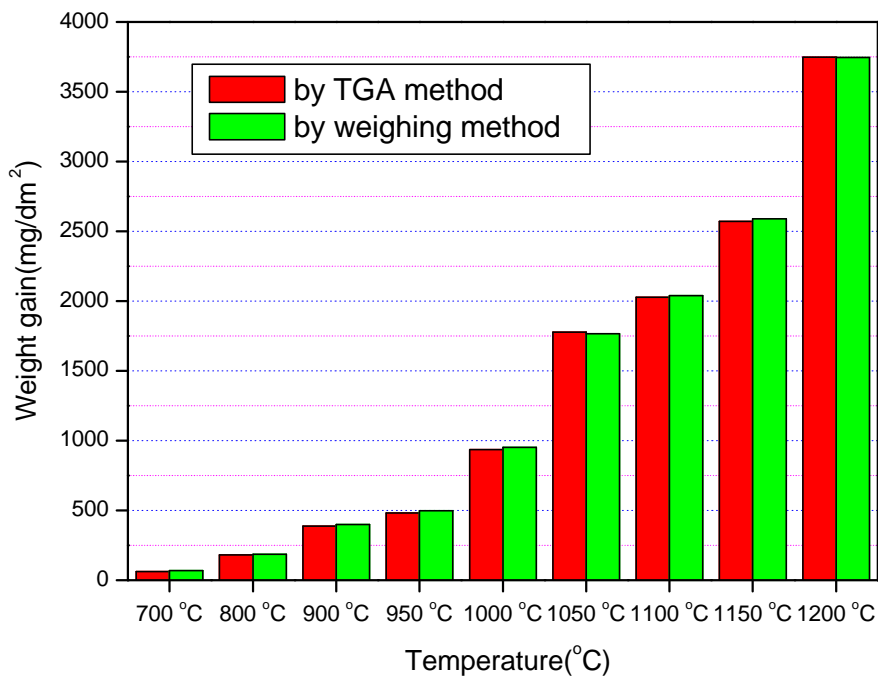


Fig.8 Weight gain of Zircaloy-4 by the TGA and weight methods after the oxidation tests in steam

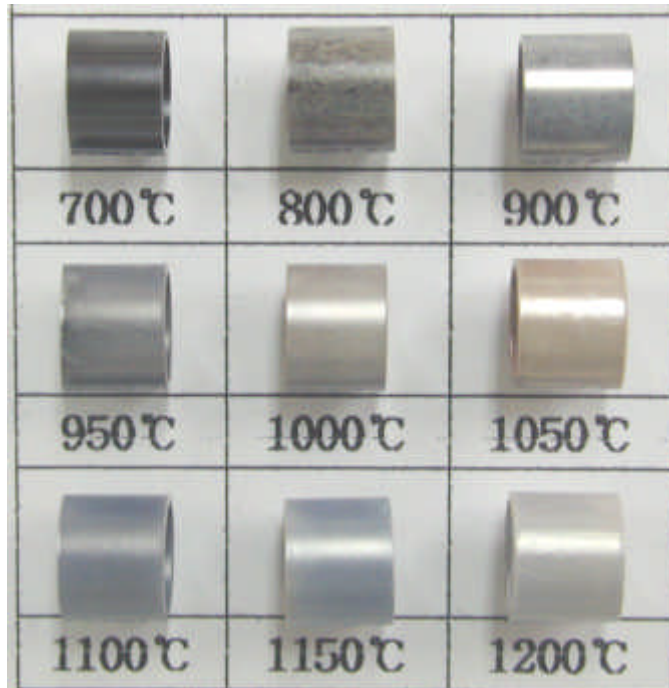


Fig.9 Surface appearance of Zircaloy -4 after the oxidation tests in steam

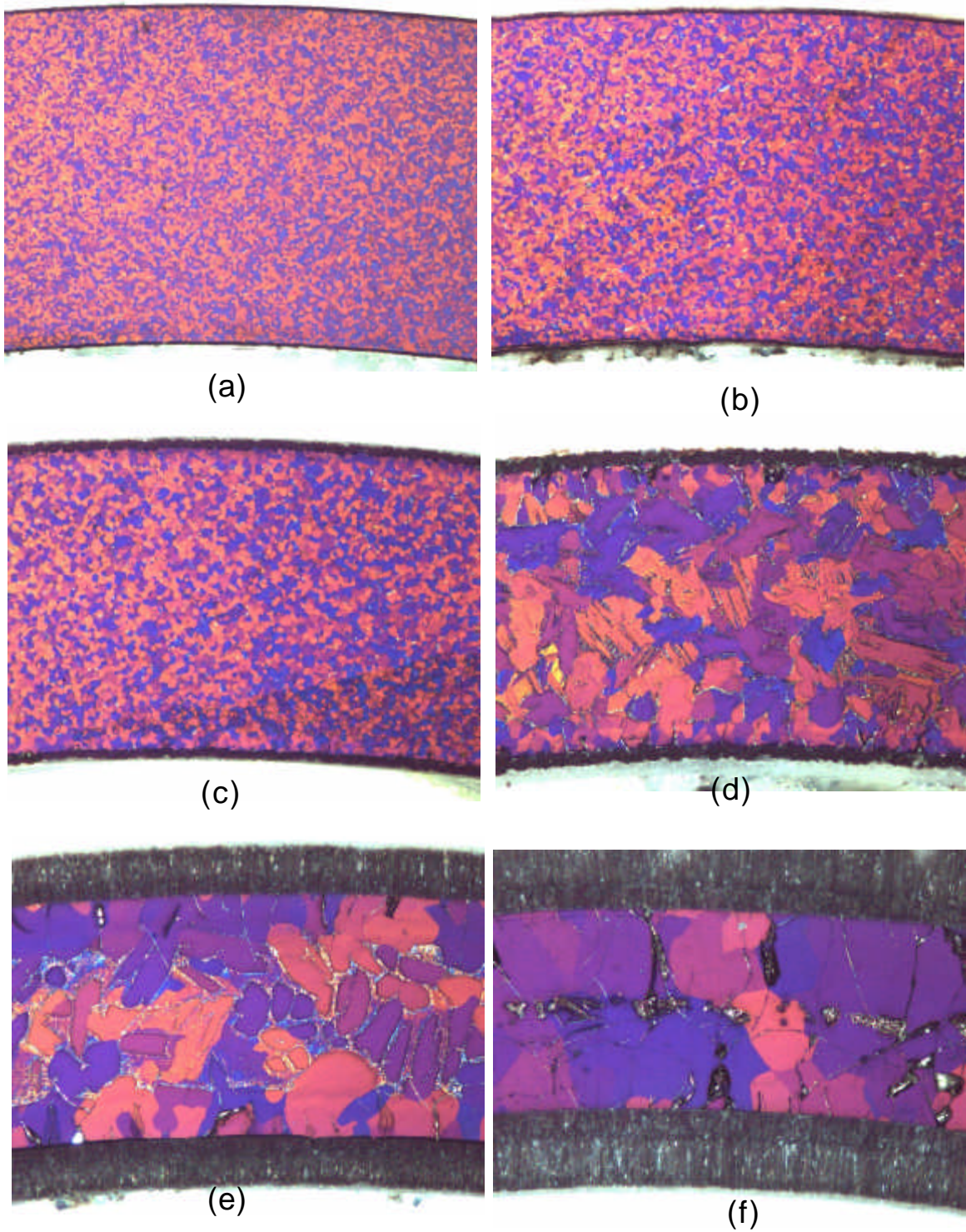


Fig.10 Microstructure of Zircaloy specimens oxidized in steam;
(a)700 , (b)800 , (c)900 , (d)1000 , (e)1100 , (f)1200

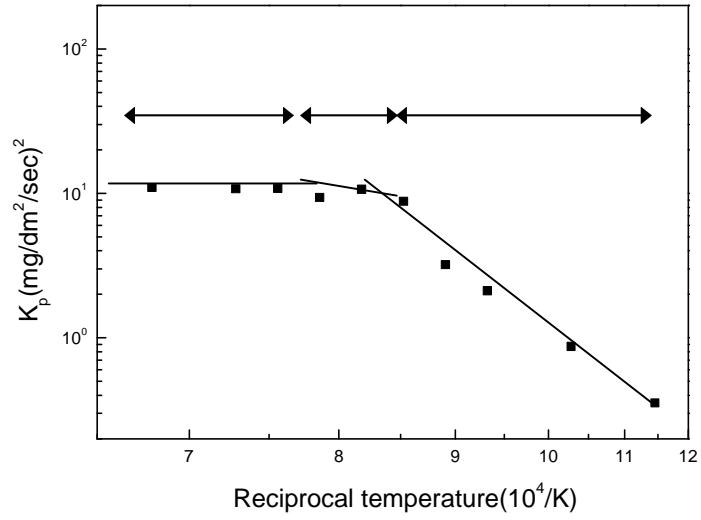


Fig.11 Parabolic rate constant of Zircaloy -4 in air

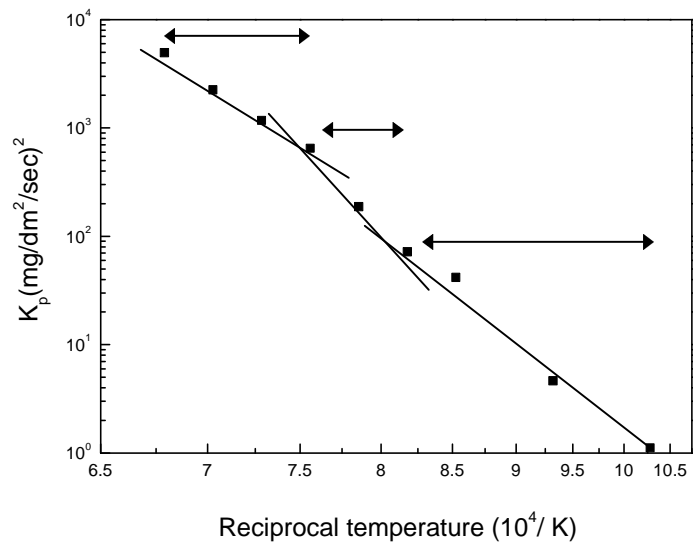


Fig.12 Parabolic rate constant of Zircaloy -4 in steam