

Ni 코팅된 하나로 핵연료봉의 부식거동

The Corrosion Behavior of Ni-Coated HANARO Fuel Rod

오석진, 이영란, 안현석, 이돈배, 김창규
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

핵연료는 원자로내 고방사선 하에서 연소하므로 노내 거동 중 여러 가지 물리·화학적 변화를 수반하며, 특히 핵연료의 열적거동은 연료가 연소 중 고온으로 되고 온도구배가 높으므로 매우 중요하다. 핵연료의 피복재로 사용되는 Al은 고온의 원자로내에서 Al_2O_3 의 산화물을 형성하여 연소 시 열전도도를 떨어뜨리게 된다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 개선하고자 Al 피복 연료봉의 표면에 Ni을 코팅시켰으며 코팅 전의 Al 피복 연료봉과 Ni 코팅후의 Al 피복 연료봉의 부식거동을 비교·분석하였다.

350°C, pH 6.5의 부식 조건에서 140시간 동안 부식 시험한 결과 Ni 코팅이 되지 않은 Al 피복 연료봉의 표면에 침상형의 산화물이 생성되었으며, 약 80 μ m의 산화층이 관찰되었다. 그러나 표면에 Ni 코팅된 Al 피복 연료봉의 경우 산화층은 관찰되지 않았다.

Abstract

As nuclear fuel burns in research reactor with high radiation level, the physical and chemical properties of fuel rods are changed. Especially, the thermal property of fuel is very important factor, because the temperature distribution of the fuel is high gradient during burn-up. Al of cladding material for fuel was found to be oxidized during burn-up, and Al_2O_3 was formed, so it decreases the thermal conductivity. In order to solve this problem, we suggest to coat Al claddings of fuel rod with Ni. In order to investigate the effects of Ni coating, we experiment and compare these two cases.

As the results, about 80 μ m corrosion layer was found on Al cladding rod without coatings in 350 °C, pH 6.5, 140 H, but there was no corrosion layer on Ni coated Al cladding rod in the same experimental condition.

1. 서론

핵연료는 원자로내 고방사선 하에서 연소하므로 노내 거동 중 여러 가지 물리·화학적 변화를 수반하며, 특히 핵연료의 열적거동은 연료가 연소 중 고온으로 되고 온도 구배가 높으므로 매우 중요하다.¹⁾ 또한 핵연료의 경제성을 개선하기 위해서 높은 heat rating에 의해 연료의 burn-up을 연장시키는 것이 필요할 것이다.²⁾ 이에 맞춰 핵연료의 피복관의 역할이 증가함에 따라 피복재의 부식저항성을 향상시키는 노력이 집중되고 있다.

원자력 연구소에서 보유하고 있는 다목적 연구용 원자로인 하나로의 우라늄 고밀도 후보 핵연료로 Al 기지에 원심분무 U-Mo 분말 입자가 분산된 봉상 핵연료를 개발하고 제조하였다. Al 합금은 높은 열전도성, 내부식성 그리고 낮은 중성자 흡수율로 인해 연구용 원자로의 핵연료 피복재로 많이 사용되고 있다.³⁾ Al 피복재의 부식은 산화층의 낮은 열전도성으로 인해 핵연료심의 온도 및 열팽창을 증가시키는 것과 과도한 부식으로 인해 피복재에 구멍이 생겨 핵연료의 건정성을 해치는 것이다.⁴⁾ 본 연구에서는 이러한 문제점을 개선하고자 Al 피복 연료봉의 표면에 Ni을 무전해 도금시켰으며 코팅 전의 Al 피복 연료봉과 Ni 코팅후의 Al 피복 연료봉의 부식거동을 비교·분석하였다.

2. 실험 방법

시편의 부식 특성을 비교하기 위하여 mini-autoclave 장치를 이용하여 부식 실험을 행하였다. 부식 시험 조건은 pH5.5, 6.5에서, 하나로 운용조건보다 더 가혹한 환경인 350℃의 온도에서 각각 140시간 동안 행하였다. 사용한 시편은 순수 알루미늄 압출봉과 알루미늄 압출봉의 표면에 무전해 Ni 도금한 봉을 절단하여 사용하였다. 부식 용액은 CRC Handbook⁵⁾에 따라 제조하였다.

시편을 mini-autoclave에 장입하기 전에 30분 동안 초음파 세척을 하였으며, 무게 측정 후 SEM(scanning electron microscope)을 이용하여 표면을 분석하였다. 세척된 시편을 mini-autoclave에 장입 후 부식 시험을 행하였다. 부식 후 시편을 부드러운 솔로 세척 후 12시간동안 건조하였다. 건조 후 시편의 무게변화를 측정하였으며, SEM과 EDX(Energy Disperse Spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. 표면분석 후 시편의 단면을 잘라 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

부식 시험 후 세척한 시편의 표면을 관찰해 보았다. 그림 1은 부식하기 전의 시편 표면을SEM과 digital camera로 관찰한 결과이다. Al 봉은 압출 방향으로 grain이 형성된 것을 관찰할 수 있으며, Ni 코팅된 시편 역시 길이 방향으로 Ni grain이 형성된 것을 확인할 수 있다. Ni 코팅된 시편의 단면을 관찰한 결과 코팅층의 두께는

약 15 μm 인 것을 확인하였다. 그림 2는 pH 6.5, 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 140시간동안 부식한 시편의 전체적인 형상을 digital camera로 관찰한 결과이다. 부식액의 pH에 관계없이 순수 알루미늄 봉의 경우 봉의 표면에 회색의 산화물이 형성된 것을 관찰할 수 있으며, Ni 코팅된 봉의 경우도 역시 검정색의 산화물이 시편의 표면을 덮고 있는 것을 관찰할 수 있다. 시편 표면의 생성물 성분을 알고자 SEM과 EDX 분석하였다. 그 결과를 그림 3과 4에 나타내었다.

그림 3은 pH6.5의 부식 액에서 시험된 시편의 표면을 SEM으로 확대·관찰한 결과이다. a)그림에서 알 수 있듯이 시편의 표면에 세 가지 형태의 부식 거동이 나타난다. A의 경우 침상형 산화물이 표면을 뒤덮고 있다. 이것을 EDX 분석한 결과 알루미늄의 산화물인 것이 밝혀졌다. B, C 역시 산화물의 형태는 다르나 알루미늄의 산화물인 것이라는 것을 알 수 있다. 또한 약 Al이나 O 외에 K, P 그리고 Na이 관찰되었는데 이는 부식 액에서 검출된 것으로 사료된다. 그림 b)는 동일한 부식 조건에서 Ni 코팅된 봉을 부식한 결과이다. 부식 전의 표면 형상과 큰 차이가 없는 것을 관찰 할 수 있다. 본 시편 역시 부식 액으로부터 오염된 것을 관찰 할 수 있다.

시편의 표면 분석 후 단면을 잘라 부식 층의 두께를 SEM으로 관찰하였다. 관찰 결과는 그림 5에 나타내었다. 부식 액에 노출된 알루미늄 봉은 큰 산화 층이 관찰되었으며, 그 두께는 평균 71.2 μm 를 가진다. 또한 과도한 부식으로 시편의 표면이 떨어져 나간 spallation 현상을 관찰할 수 있다. 원자로 내에서 핵연료 연소 경험을 보면, Al 피복재의 산화 층이 어느 정도에 도달하면 Al 산화 층이 떨어져 나가는 spallation 현상이 일어나며, spallation 현상이 일어난 부위에는 국부적인 부식 및 변형이 일어난다고 보고되었다.³⁾ 반면 Ni 코팅된 봉의 경우에는 부식 후에도 균일한 Ni 코팅 층을 가지고 있으며, 부식 전과 동일한 표면을 가지는 것을 확인 할 수 있다.

pH5.5에서 시험된 시편의 표면 분석은 그림 6에 나타내었다. pH6.5의 조건에서 행해진 시험편과 유사하게 침상형의 산화물이 형성되었으며, 부식 액에 의한 오염이 관찰되었다. 단면을 관찰한 결과 그림 7에서 보는 것과 같이 Al 연료봉의 경우 과도한 산화로 spallation이 발생했으며, Ni 코팅된 연료봉의 경우 부식 전의 표면과 동일함을 보여준다.

4. 결 론

한국 원자력 연구소에서 보유하고 있는 하나로 가동 조건보다 가혹한 환경인 pH6.5, 5.5의 조건에서 350 $^{\circ}\text{C}$, 140시간 동안 부식시험을 행한 결과 결론을 다음과 같이 얻었다.

- 1) 부식액의 pH에 상관없이 알루미늄 압출봉은 평균 70~80 μm 의 산화층을 가지며, 부식액의 노출 부위가 spallation 되었다.
- 2) Ni 코팅된 압출봉의 경우 부식 전·후의 코팅층의 두께 및 표면 변화는 관찰 되

지 않았다.

3) Ni 코팅된 압출봉의 경우 pH에 상관없이 산화층이 관찰되지 않았다.

5. 참고 문헌

1. 핵 재료 공학. 신영화 엮음, 한국원자력학회 (1990)
2. A State-of-the Art Report, On the Investigation of the Various Corrosion Models for Zirconium-based Alloy, (1999) S. J. Kim, KAERI.
3. A Art Report, KMRR Fuel Design, (1993), D. S. Son, KEARI
4. R. E. Pawel and G. D. Yoder, et al., "The Development of a Preliminary Correlation of Data on Oxide Growth on 6061 Aluminum under ANS Thermal-Hydraulic Conditions", ORNL/TM-1517 (1990)
5. Bower, V. E., and Bates, R. G., J. REs. Natl. Bur. Stand., 55, 197,(1995)

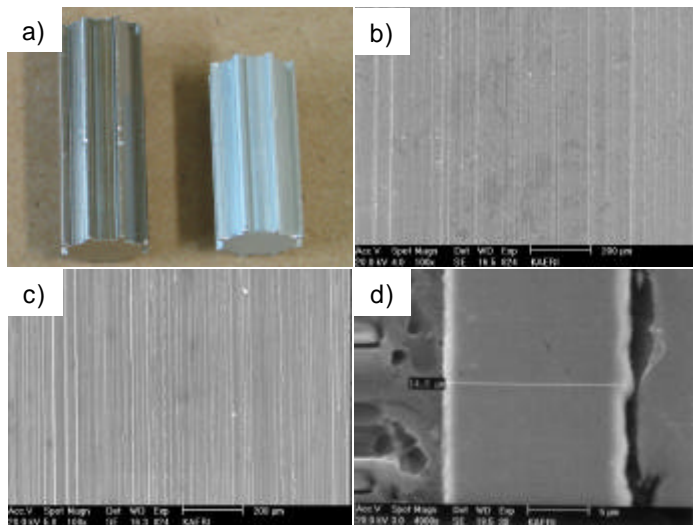


Fig. 1. Digital camera and SEM image of specimen before corrosion. a) digital image, b) surface of Ni-coated cladding, c) surface of Al cladding, d) cross of Ni-coated cladding

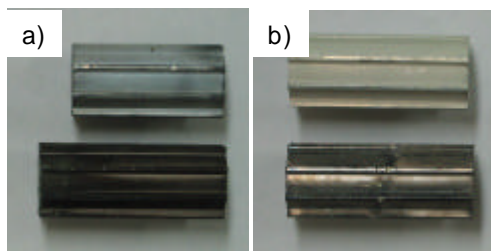


Fig. 2. Digital Camera image corroded by 350°C and 140hours. a) pH6.5, b) pH 5.5

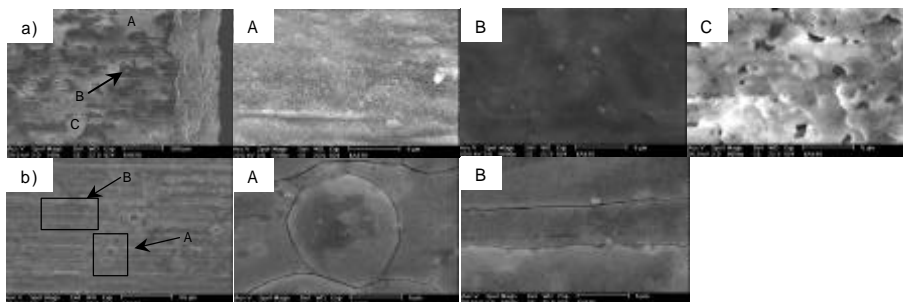


Fig. 3. SEM image of specimen corroded by pH 6.5, 350°C and 140hours. a) Al cladding, b) Ni-coated cladding

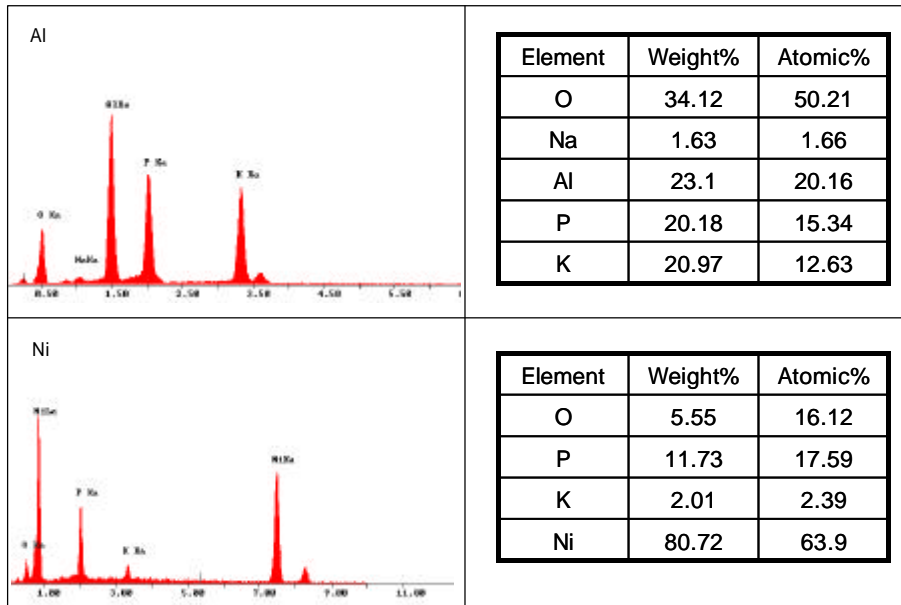


Fig. 4. EDS analysis of specimen surface corroded by pH6.5, 350°C and 140hours.

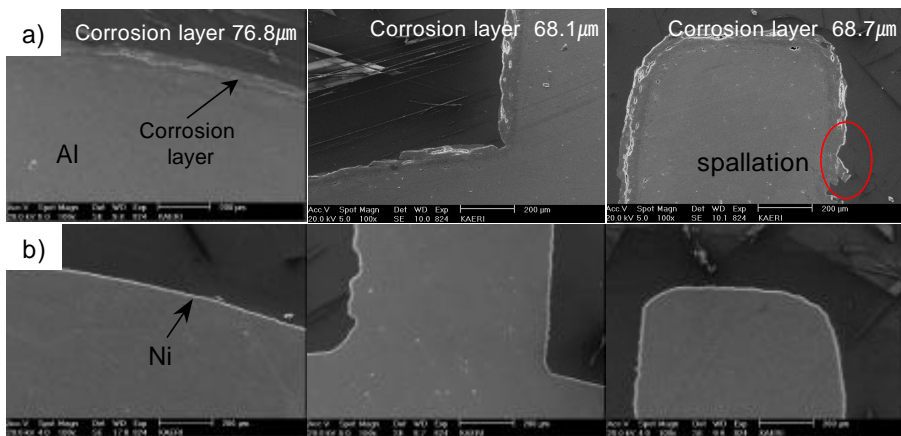


Fig. 5. SEM image of cross section corroded by pH6.5, 350°C and 140hours. a) Al cladding, b) Ni-coated cladding

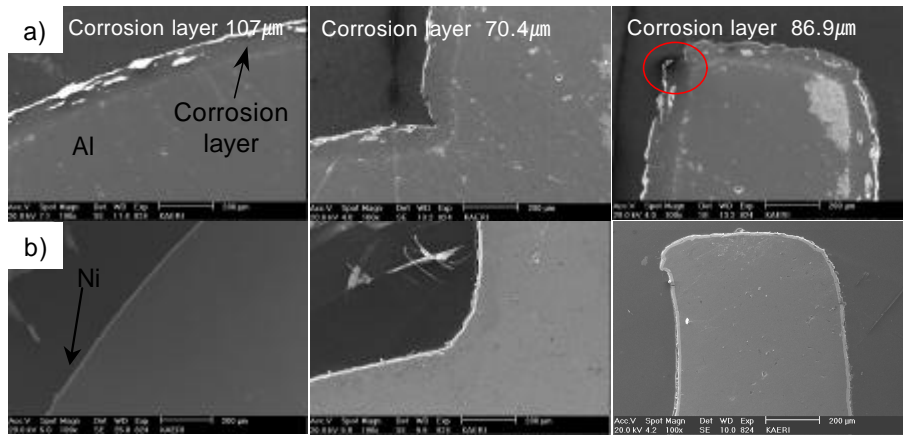


Fig. 6. SEM image of cross section corroded by pH5.5, 350°C and 140hours. a) Al cladding, b) Ni-coated cladding

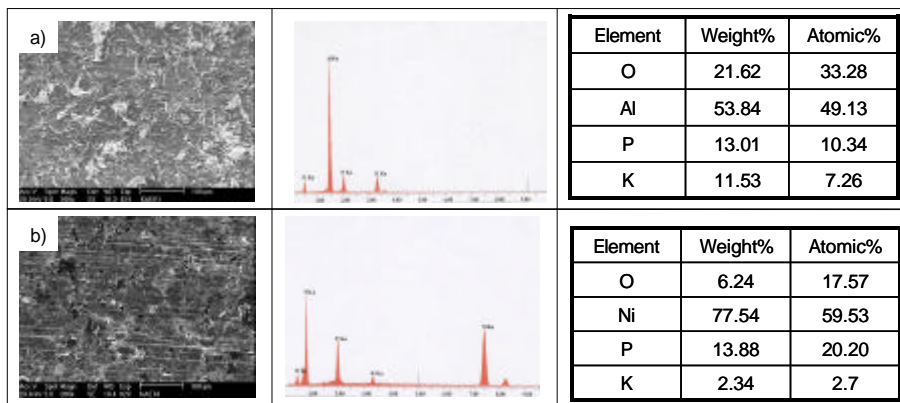


Fig. 7. SEM image and EDS analysis corroded by pH5.5, 350°C and 140hours. a) Al cladding, b) Ni-coated cladding