

2003 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

조사 핵연료 피복관의 산화막 형성에 관한 연구

The Study Forming Oxide Formation of Irradiation Fuel Rods

양송열, 이형권, 이은표, 서항석, 권형문, 김길수,
손영준, 황용화, 엄성호, 민덕기, 전용범, 홍권표

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

원자력발전소에서 연소중 결함이 발생한 손상 핵연료봉들에 대한 피복관 내, 외부 산화막 형성에 관한 연구를 조사후시험 결과를 토대로 수행하였다. 시험결과 손상연료 피복관의 외부 산화막 형성은 결함이 없는 통상의 핵연료봉에서와 거의 같은 경향을 보여 주었으나, 피복관 내부 산화막의 경우 결함이 없는 핵연료봉의 경우보다 훨씬 두꺼운 비균질 산화막 형상을 나타내었으며, 같은 연료봉의 외부 산화막보다 더 두꺼웠다.

Abstract

The oxide formation study of some defective fuels, irradiated in commercial power reactor, was carried out by using the PIE data. The outer oxide on the defective fuel rod shows the same trend with that of non-defective fuels, but the inner oxide indicates thicker than that of non-defective fuel. The inner one is thicker than that of outer one and has a non-uniform morphology.

1. 서론

원자력발전의 안전성을 유지하면서 경제적 이득을 극대화하기 위한 노력의 하나로 핵연료의 연소도를 높이고 연소기간을 연장하기 위한 노력이 전 세계 원자력발전국가들에 의해 계속되어 오고 있다. 이러한 고연소 핵연료개발에 있어 해결해야할 가장 큰 인자중 하나는 피복관 부식에 의한 산화막의 증가이다. 고연소 또는 장주기 연소중 피복관 산화막의 과도한 증가는 기존 피복관으로 주로 사용되는 Zircaloy-4 재료에서는 피할 수 없는 문제점중 하나이다. 따라서 현재 기존 피복관 재료보다 내부식성이 향상된 피복관의 재료개발이 전 세계적으로 수행되어오고 있다 [1-5]. 한편 이러한 직접적인 재료의 향상 노력과는 별도로 기존 피복관 재료에 대한 여러 가지 노내 분위기에서의 정확한 부식기구의 이해를 위한 노내, 외 시험들을 통해 새로운 재료개발의 방향설정 및 노내 부식관련 환경 제어를 위한 연구도 계속 수행되고 있다[6, 7].

지금까지 알려진 Zircaloy-4 피복관의 노내 부식은 산화층의 두께가 약 $2\mu\text{m}$ 까지는 단위면적에 따른 산화이득량 곡선이 cubic rate law를 따라 증가하며, 이 두께에서 천이되어, 이후부터는 거의 linear rate law의 가속산화가 일어나는 것으로 지금까지의 여러 연구결과에서 잘 알려져 있다. 이러한 산화막 두께의 증가는 피복관 표면에 흡착된 산소가 기 형성된 산화층을 통과하여, 산화층/금속의 경계면에서 금속과 반응하여 계속적으로 진행되는 현상이다. 노외에서의 부식시험과는 달리 노내에서 Zircaloy 피복관의 부식에 영향을 주는 인자는 여러 가지가 있지만, 그 대표적인 인자는 노내 냉각수의 산화 이온기에 의한 산화, Li 또는 Boron과 같은 냉각수 용해 이온의 작용에

의한 산화가속, 수소화합물 형성에 의한 산화막의 산화 추가억제 역할 약화, 피복관 인장응력 증가로 인한 산화막의 추가 산화억제 기능 감소, 속중성자 조사에 기인한 화학적 특성 영향 및 고중성자 조사량에 의한 피복관 미세구조변화 등이 있다. 그러나 상기 노내 부식기구들은 상당부분 노내와 비슷한 환경의 노외 실험결과들로부터 간접적으로 도출된 주장들로 궁극적인 노내 부식기구는 원자력발전소에서 실제 연소한 핵연료봉의 조사후시험을 통해서만 확인될 수 있다. 그러나 상용 발전소에서 실제 조사하고 나온 핵연료 피복관에 대한 시험은 고방사성에 따른 작업자의 피폭 및 오염가능성 등으로 일반 실험실에서는 다루기 어려운 실험환경을 요구한다.

따라서 본 연구에서는 실제 원자력발전소에서 연소중 결합징후가 발견된 핵연료봉의 결합원인을 조사하기 위해 조사후시험을 실시한 7개의 연료봉 시편들에 대한 파괴시험결과 나온 결과들을 이용하여, 실제 원자로내에서 핵연료 피복관의 산화막 증가와 또한 결합이 발생했을 때 피복관 내부로의 냉각수 유입에 따른 내부 산화막 형성을 관찰하여 피복관의 여러 가지 노내 산화기구 연구에 도움을 주고자 하였다.

2. 시험방법

실제 원자로에서 조사된 핵연료봉에 대한 피복관 산화막 측정을 위해 한국원자력연구소의 조사후시험시설을 이용하여 비파괴시험 및 파괴시험을 수행하였다. 시험대상 연료봉은 국내 상용 원자력발전소에서 3주기 조사중 결합징후가 발견된 연료봉 3개와(평균연소도 40.60 MWD/MTU) 2주기 연소중 결합이 발견된 연료봉(평균연소도 31.45 MWD/MTU)을 대상으로 하였으며, 피복관 재질은 NRG 제조 Low Tin Zircaloy-4계열의 PCA를 선정하였다. 핫셀시험은 크게 비파괴시험, 누설시험 및 핵분열기체포집시험과 파괴시험(화학분석 포함)으로 나누어진다. 비파괴시험은 외관검사, 제원측정, 와전류시험, 축방향 감마스캐닝, 엑스선 검사와 피복관 외면 산화층 두께 분포측정 등을 수행한다. 누설시험 및 핵분열기체포집시험은 손상이 확인되지 않은 연료봉의 손상 유무를 좀 더 확실하게 확인하기 위하여 진공도 누설시험과 봉내의 핵분열기체포집시험을 수행한다. 파괴시험은 피복관과 봉단마개 조직검사, 피복관 미세 경도시험, 소결체 조직검사, 밀도측정, 연소도 측정분석, 피복관 용존 수소농도분석으로 나누어 수행한다. 이와 같이 여러 가지의 핫셀 비파괴시험 결과를 분석 종합하여 7개 연료봉에 대한 파괴시험 상세 시험부위를 결정하고 핵연료봉 시편을 절단기(diamond wheel cutter)로 절단하였다. 금속조직시험용 시편은 미세절단 후 마운팅(mounting), 연삭 및 연마와 화학적 에칭(etching)을 한 후 Sinar-F 거시현미경과 Reichert Telatom 미세현미경으로 거시 및 미세 조직검사를 수행하였다. 미세 금속조직시험은 500배율의 현미경을 통해 피복관 단면의 내, 외면 산화막의 형태 및 두께를 측정하였다. 각 시편들의 피복관 단면에서 원주방향으로 내, 외면 4부위와 8부위의 산화막두께를 측정하였으며, 그 중에서 평균적인 산화층두께를 사진으로 나타내었다. 그리고 4면과 8면의 산화층두께를 산술 평균한 값을 이 시편이 취출된 핵연료봉 길이방향 위치에서의 산화막의 평균두께로 가정하여 그래프로 나타내었다.

3. 시험결과 및 토의

3.1 산화막의 형상

그림 1은 3주기 연소 Q17-D11연료의 연료봉 하단으로부터 (1)486 (2)1,146 (3)1,994 (4)2,410 (5)3,020 (6)3,390mm 위치에서의 피복관 외면 산화막의 형상을 나타낸 것인데 핵연료봉 하단 3,020mm에서 28.6 μ m정도로 굉장히 두껍게 형성되었고, 상단으로 갈수록 산화층 두께가 감소하였다. 다른 부위는 비교적 얇고 조밀한 초기 산화막의 형상을 보여주고 있으며, 결합이 없는 부위에서는 정상 사용후 핵연료봉에서 나타나는 외면 산화막과 거의 유사한 형상을 나타내었다. 그림 2는 Q17-D11연료의 연료봉 하단으로부터 (1)486 (2)1,146 (3)1,994 (4)2,410 (5)3,020 (6)3,390mm 위치에서의 피복관 내면 산화막의 형상을 나타낸 것이다. 비교적 얇고 조밀한 초기 산화막의 형상을 보여주고 있으며, 결합이 없는 부위에서는 정상 사용후 핵연료봉에서 나타나는 내면 산화막과 거의 유사한 형상을 나타내었다. 그림 3은 Q17-A03 연료봉 하단으로부터 (1)765 (2)1,140 (3)2,180 (4)2,772 (5)3,022 (6)3,388mm 위치에서의 피복관 외면 산화막의 형상을 나타낸 것이다. 핵연료봉

하단 3,022mm에서 19 μ m 정도로 두껍게 형성되었고, 다른 부위는 비교적 얇고 조밀한 초기 산화막의 형상을 보여주고 있다. 그림 4는 Q17-A03 연료봉 하단으로부터 (1)765 (2)1,140 (3)2,180 (4)2,772 (5)3,022 (6)3,388mm 위치에서의 피복관 내면 산화막의 형상을 나타낸 것인데 비교적 얇고 조밀한 초기 산화막의 형상을 보여주고 있다. 그림 5는 Q17-M14 연료봉 하단으로부터 (1)496 (2)1,149 (3)1,198 (4)2,306 (5)3,024 (6)3,397mm 위치에서의 피복관 외면 산화막의 형상을 나타낸 것이다. 핵연료봉 하단에서 2,310mm 부근(피복관 4mm갭)에서 산화막이 두꺼웠고 하단으로부터 3,024mm에서 29.2 μ m 정도로 상당히 두껍게 형성되었으며, 상부로 갈수록 줄어들었다. 다른 부위는 비교적 얇고 조밀한 초기 산화막의 형상을 보여주고 있다. 그림 6은 Q17-M14 연료봉 하단으로부터 (1)496 (2)1,149 (3)1,198 (4)2,306 (5)3,024 (6)3,397mm 위치에서의 피복관 내면 산화막의 형상을 나타낸 것이다. 외면 산화막에 비해 비교적 얇게 형성된 것을 알 수 있으며, 결합부위는 약간 두꺼웠고 다른 부위는 비교적 얇고 조밀한 초기 산화막의 형상을 보여주고 있다. 그림 7은 R19-K13 연료봉 하단으로부터 (1)27 (2)45 (3)1,486 (4)2,022 (5)2588 (6)3,505 (7)3,838mm 위치에서의 피복관 외면 산화막의 형상을 나타낸 것이다. 연료봉 하단 봉단 마개 부위에서 결합이 발견되었지만 산화막이 얇게 형성되었고, 상부 2,022mm에서 두껍게 형성되어 수소화 손상부위 2,590mm에서 최대 55.3 μ m를 나타내었으며, 상부로 갈수록 산화막의 두께는 감소하였다. 그림 8은 R19-K13 연료봉 하단으로부터 (1)27 (2)45 (3)1,486 (4)2,022 (5)2588 (6)3,505 (7)3,838mm 위치에서의 피복관 내면 산화막의 형상을 나타낸 것인데 연료봉 하단 봉단 마개 부위의 결합에 의해 내면 산화막이 외부 산화막에 비해 4배정도 두꺼웠고, 1,486mm에서 37 μ m로 두껍게 형성되었으며, 2,022mm에서 50.6 μ m로 최대를 나타냈다. 연료봉 수소화 손상부위에서 37.9 μ m로 얇아졌으며 상단으로 갈수록 감소하였다. 그림 9는 R19-K13 연료봉 하부에서 10mm 결합부위의, 내면 산화층을 나타내었으며, 산화막은 비교적 얇게 형성되었다.

3.2 산화막의 두께분포

그림 10은 Q17-D11 연료봉에 대한 길이방향 피복관 내, 외부의 산화막 두께분포를 보여준다. 외부면 산화막의 경우 0도, 90도, 180도, 270도 4부위 평균한 값이 4.5~26.2 μ m의 두께분포를 보였으며 봉의 상단으로 갈수록 증가하여 3,020mm 부근에서 최대인 28.6 μ m 나타내었고, 상부 봉단 마개로 갈수록 감소하였다. 내부 산화층 두께의 경우 7.3~8.1 μ m의 연료봉 전 부위가 비교적 얇은 산화막 두께분포를 보여주었다. 그림 11은 Q17-A03 연료봉의 길이방향 피복관 내, 외부의 산화층 두께를 나타내었다. 외부 산화막의 경우 0도, 90도, 180도, 270도 평균값이 4.6~19 μ m로 연료봉 하단으로부터 765mm에서 11.4 μ m를 나타내었으며, 2,500mm까지 약간 감소하다가 3,000mm부근에서 최대를 나타냈다. 내부 산화층 두께의 경우 7.3 μ m 정도로 연료봉 전 부위가 비교적 얇은 산화막 두께분포를 보여주었다. 그림 12는 Q17-M14 연료봉의 내, 외부 산화층 두께를 나타내었다. 외면 산화층 두께는 0도, 45도, 90도, 135도, 180도, 225도, 270도, 315도 등 8부위 평균값이 4.6~29.2 μ m의 두께분포를 보였으며, 봉의 상단으로 갈수록 증가하여 3,024mm 부근에서 최대인 35.4 μ m를 나타내고 있으며, 그 이상으로 갈수록 감소하였다. 내면 산화막은 7.6~10 μ m로 비교적 균일한 산화막을 형성하고 있음을 알 수 있었다. 그림 13은 R19-K13 연료봉의 내, 외부 산화층 두께를 나타내었으며, 외면 산화층 두께는 4부위 평균값이 2.1~55.3 μ m의 두께분포를 보였다. 연료봉 상부로 갈수록 증가하여 2,590mm 수소화 손상부위에서 최대인 35.4 μ m의 두께분포를 나타내었고, 그 이상 부위에서는 차츰 감소하였다. 그리고 내면 산화층 두께는 0도, 45도, 90도, 135도, 180도, 225도, 270도, 315도 등 8부위 평균값이 8.1~50.6 μ m의 두께분포를 보였다. 하부 손상부위는 비교적 얇은 산화막이 형성되었고 2,022mm 부근에서 최대 52 μ m를 나타내었으며, 2,590mm 수소화 손상부위에서 최대인 40.4 μ m를 나타내고 그 이상 부위에서 약간 감소하였다.

5. 결론

1) 원자로 조사 결합 연료봉 피복관 외면 산화막은 4부위 평균값이 2.1~55.3 μ m의 두께분포를 보였다. 연료봉 상부로 갈수록 증가하였으며, 2,590mm 수소화 손상부위에서 최대인 35.4 μ m의 두께분포를 나타내었고, 그 이상의 연료봉 상단에서는 차츰 감소하였다.

2) 결합 연료봉의 내면 산화층은 8부위 평균값이 8.1~50.6 μm 의 두께분포를 보였다. 비교적 얇고 조밀한 초기 산화막의 형상을 보여주고 있으며, 결합이 없는 부위에서는 정상 사용후 핵연료봉에서 나타나는 내면 산화막과 거의 유사한 형상을 나타내었다.

3) 결합부위의 경우 비교적 온도가 낮은 부위는 결합과 관계없이 얇고 균일한 산화막이 형성된 것으로 나타났으며, 비교적 높은 온도에 노출된 상부 결합부위의 경우는 결합에 인접한 부위가 더 두껍거나 불균일한 것으로 나타났다.

4) 결합 연료봉의 피복관 내면 산화막은 외면에 비해 4배정도 두껍게 형성된 것으로 나타났고, 외면에 비해 산화막의 형상이 불균일하고 산화막내에 많은 기공과 균열이 존재하며 최 하단부 결합주위 내, 외부 산화막에서는 산화막이 비교적 얇게 형성되었다.

5) 결합 연료봉에 대한 길이방향 피복관 내, 외부의 산화막 두께분포는 내, 외부면 산화막의 경우 결합부위를 제외하고는 비교적 균일한 두께분포를 보였다.

감사의글

이 연구는 한국원자력연료(주)로부터 자금지원을 받아 추진중인 연구과제의 일부결과이며, 관계자 여러분에게 감사의 말씀을 드립니다.

참고 문헌

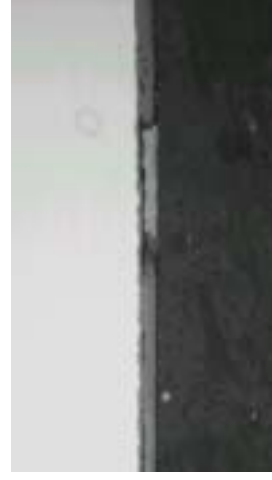
- [1] C. Tyzack, et al., J. Nucl. Mater., 66 163-186 (1977).
- [2] T. Isobe, et al., ASTM STP 1245, 346-367 (1994).
- [3] G. P. Sabol, et al., ASTM STP 1245, 724-744 (1994).
- [4] A. V. Nikulina, et al., ASTM STP 1295 785-804 (1996).
- [5] Y. Etoh, et al., ASTM STP 1295 825-849 (1996).
- [6] B. Cheng, et al., ASTM STP 1295 137-160 (1996).
- [7] A. R. Massih, et al., Proc, of the ANS Inter, Topical Meeting, Avignon, France, April. 21-24 (1991)



1



2



3



4



5



6

그림 1. Q17-D11 연료봉 하단으로부터 (1)486 (2)1,146 (3)1,994 (4)2,410
(5)3,020 (6)3,390mm위치에서의 피복관 외면 산화막의 형상



1



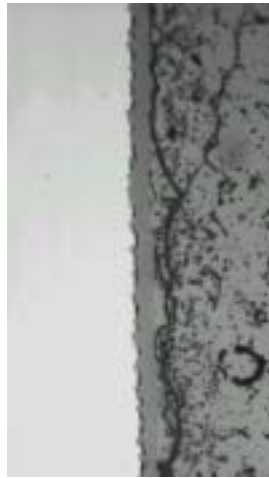
2



3



4



5

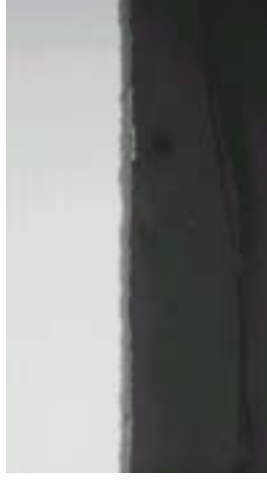


6

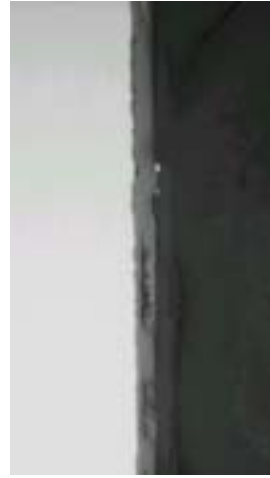
그림 2. Q17-D11 연료봉 하단으로부터 (1)486 (2)1,146 (3)1,994 (4)2,410
(5)3,020 (6)3,390mm위치에서의 피복관 내면 산화막의 형상



1



2



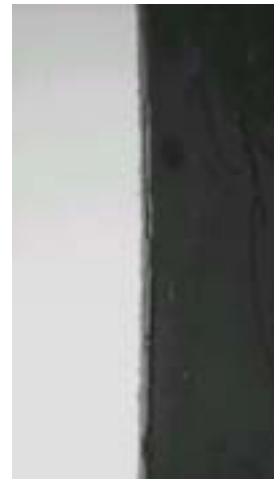
3



4



5



6

그림 3. Q17-A03 연료봉 하단으로부터 (1)765 (2)1,140 (3)2,180 (4)2,772
(5)3,022 (6)3,388mm 위치에서의 피복관 외면 산화막의 형상



1



2



3



4



5



6

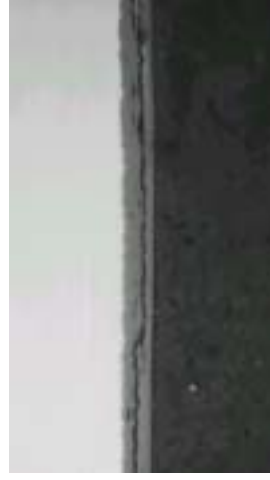
그림 4. Q17-A03 연료봉 하단으로부터 (1)765 (2)1,140 (3)2,180 (4)2,772
(5)3,022 (6)3,388mm 위치에서의 피복관 내면 산화막의 형상



1



2



3



4



5



6

그림 5. Q17-M14 연료봉 하단으로부터 (1)496 (2)1,149 (3)1,198 (4)2,306
(5)3,024 (6)3,397mm 위치에서의 피복관 외면 산화막의 형상



1



2



3



4

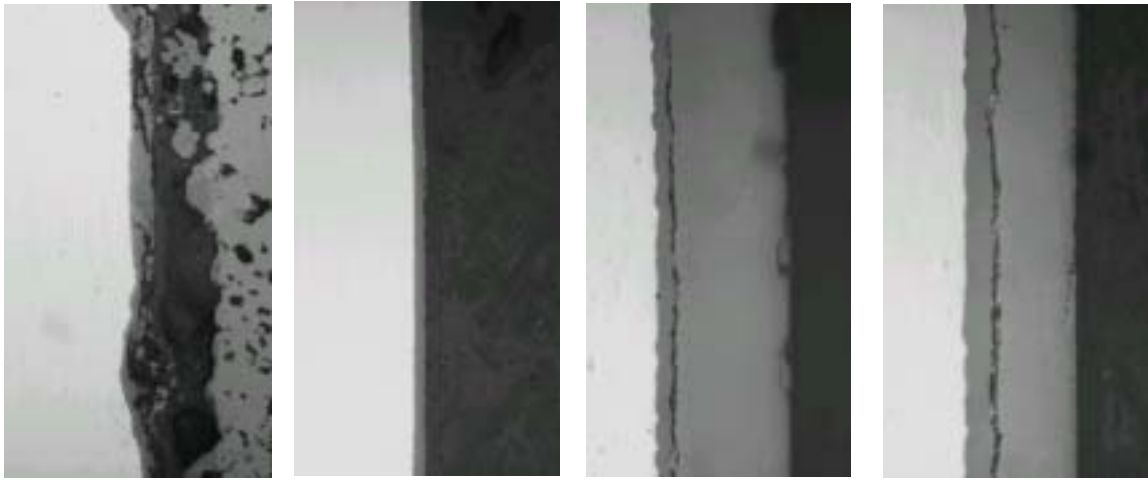


5



6

그림 6. Q17-M14 연료봉 하단으로부터 (1)496 (2)1,149 (3)1,198 (4)2,306 (5)3,024 (6)3,397mm 위치에서의 피복관 내면 산화막의 형상



1

2

3

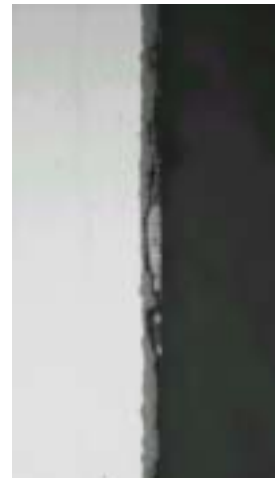
4



5



6



7

그림 7. R19-K13 연료봉 하단으로부터 (1)27 (2)45 (3)1,486 (4)2,022 (5)2588
(6)3,505 (7)3,838mm 위치에서의 피복관 외면 산화막의 형상



1

2

3

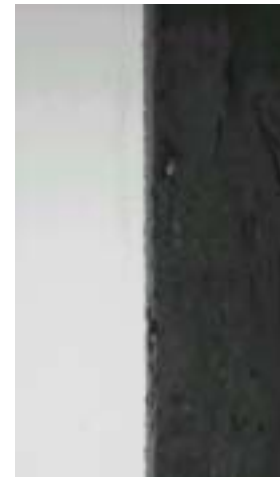
4



5



6



7

그림 8. R19-K13 연료봉 하단으로부터 (1)27 (2)45 (3)1,486 (4)2,022
(5)2588 (6)3,505 (7)3,838mm 위치에서의 피복관 내면 산화막의 형상

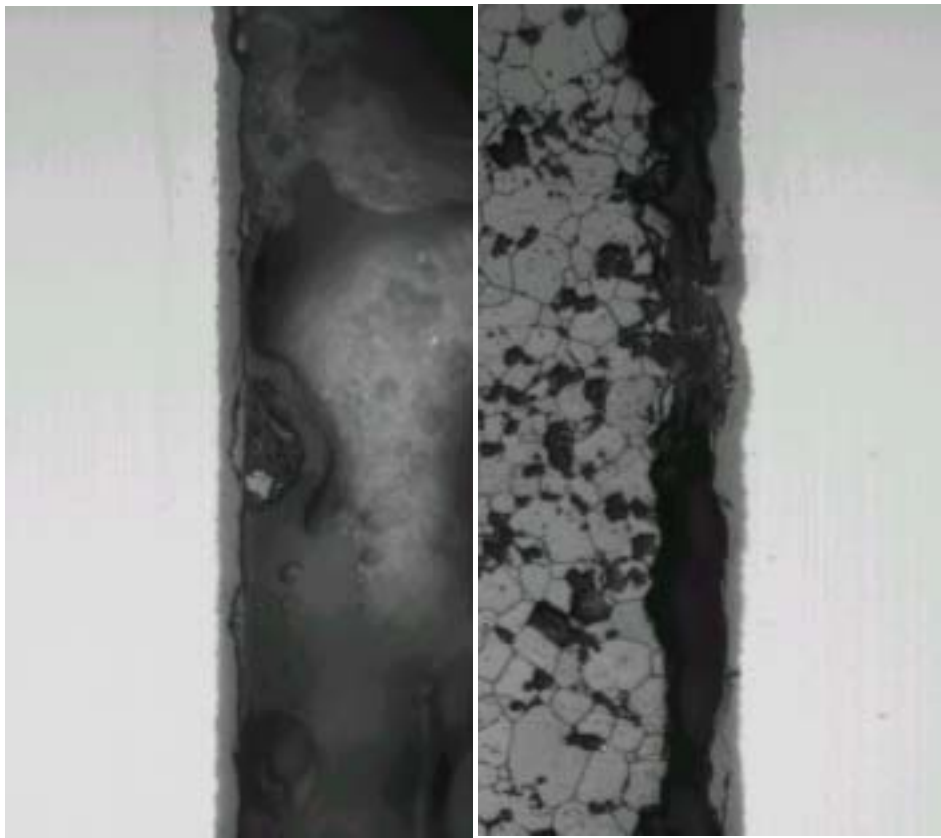


그림 9. R19-K13 연료봉 하부에서 10mm 결함부위의 내면 산화층

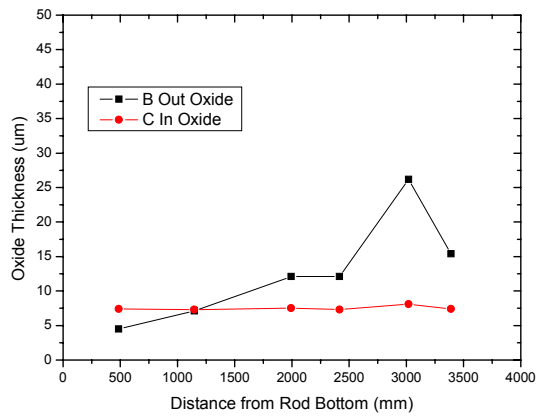


그림 10. Q17-D11 연료봉 피복관의 산화막 두께 분포

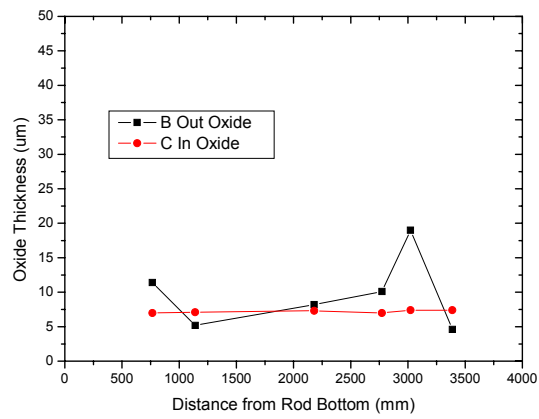


그림 11. Q17-A03 연료봉 피복관의 산화막 두께 분포

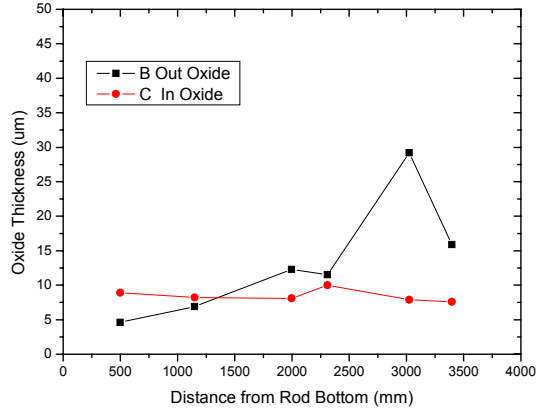


그림 12. Q17-M14 연료봉 피복관의 산화막 두께 분포

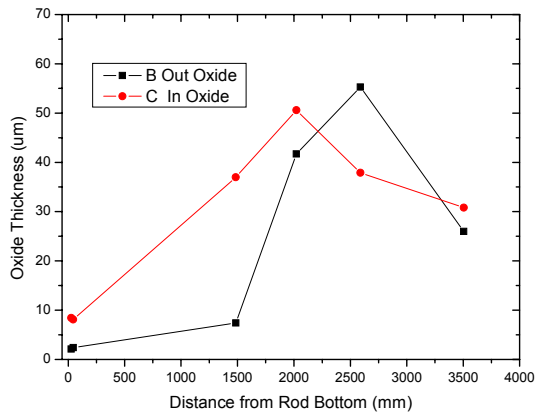


그림 13. R19-K13 연료봉 피복관의 산화막 두께 분포