2003 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

국산 K-피복관의 LOCA 온도에서 산화거동

Oxidation Behaviors of K-Cladding Tubes in LOCA Temperatures

백종혁, 박기범, 최병권, 정용환

한국원자력연구소
대전 유성구 덕진동 150

요 약

국산 신형피복관(K2, K3, K6)의 냉각재 상실사고(LOCA) 온도구간인 700~1200°C 에서 TG(thermo-gravity) 방법을 이용한 수증기 고온산화 거동을 평가하였다. Nb 이 보다 많이 첨가된 K3 및 K6 피복관의 고온 산화시험 후 무게증가량이 K2 피복관에 비하여 보다 낮은 무게증가량을 보였다. 본 연구에서는 고온 시험온도 구간에서 산화속도가 반드시 parabolic rate 에 의해서 지배되지 않음을 확인할 수 있었다. 즉, 고온 산화속도 지수는 시험온도가 증가하면 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 국산 신형피복관의 산화속도 상수는 Baker-Just 식의 값보다 매우 낮은 값을 나타냈다. 따라서 LOCA 시 국산 신형피복관의 고온산화 안전성은 기존의 Zircaloy-4 피복관 보다 매우 우수할 것으로 예측된다.

Abstract

High-temperature oxidation behaviors of advanced cladding tubes (K2, K3, and K6) were elucidated in the temperature ranges of 700 to 1200°C under steam supplying condition to simulate LOCA state oxidation, using a TG (thermo-gravity) method. The weight gain of higher Nb-contained claddings (K3 and K6) was less than that of lower Nb-contained cladding (K2). It was showed in this study that oxidation rate was not governed by the parabolic rate in the experimental temperature ranges; i.e. the indices of the oxidation rate increased as the experimental temperature increased and then decreased with increasing the temperature. The oxidation rate constants of advanced cladding tubes were lower than the rate by Baker-Just relation. So, it was expected that the LOCA integrity of the advanced cladding tubes was superior to that of conventional Zircaloy-4 cladding tube.

1. 서 론

지난 수년 동안 한국원자력연구소에서는 원자로의 안전성과 경제성을 향상시키기 위한 고연소도/장주기 핵연료에 사용될 국산 신형 핵연료피복관을 개발하여 왔다 [1]. 현재, 시제품피복관을 제조하여 실험실에서 노외성능평가를 실시하였을 때, 기존의 외국 신형 피복관 보다 우수한 부식저항성 및 기계적 특성을 보여주고 있어서 매우 고무적이다.

또한 원자로 운전조건에서 노내성능을 입증하기 위한 노르웨이 Halden 연구로를 이용한 노내시험이 착수되었고 내년 말에 첫 노내시험 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대되고 있다 [2].

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. 기존의 Zircaloy-4 와 비교하여 국산 신형피복관은 모두 공통적으로 Nb 이 첨가되어 있어서 Zircaloy-4 와 다른 고온 산화거동을 가질 것으로 예상되고 있다 [3]. 그러므로 국산 신형피복관의 냉각재 상실사고에 대한 기준은 Zircaloy-4 로 설정된 값을 더 이상 사용할 수 없으므로 반드시 정밀 평가되어야 한다 [4,5].

냉각재 상실사고가 발생하면 핵연료피복관은 냉각재 상실로 인한 시스템 압력은 급격히 감소하여 피복관의 표면온도는 급격하게 상승하게 된다. 이로 인한 피복관 내/외의 심한 압력차이로 피복관은 원주방향의 팽창이 발생하게 되고 비상냉각 시스템(ECCS)이 동작하여 피복관은 수증기 분위기에 노출되어 고온산화가 발생하게 된후 노심이 냉각수 수위가 차서 올라오면 피복관은 급랭되어 파손을 초래하게 된다 [6].

핵연료피복관의 고온산화는 온도 의존성이 너무 크기 때문에 노외에서 열적 거동으로 평가한 결과가 원자로 환경에서 평가한 결과와 거의 동일하다고 알려지고 있다 [7]. 따라서 본 연구에서는 Nb 이 포함된 합금조성을 갖는 국산 신형피복관에 대하여 LOCA 온도구간(700~1200°C)에서 수증기 산화시험을 수행하여 산화로 인한 시편의 무게증가를 평가하였으며, 합금조성과 시험온도에 따른 속도상수 지수 및 상수 값의 변화를 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 시편은 국산 신형 피복관 3 종(K2, K3, K6)을 사용했으며, 이들 피복관의 화학 조성을 표 1 에 나타냈다. 고온 산화시험 시험장치는 Shimadzutk 의 TGA 장비에 수증기를 공급할 수 있는 장치를 추가로 부착하여 개량하였다. 따라서 이 시험 장치는 수증기 분위기에서 산화시험이 수행되는 동안 무게 변화량을 0.001mg 까지 정확성을 보장하면서 연속적으로 무게 증가량의 측정이 가능하였다. 설정 시험온도까지 상승시키는 도중에 발생하는 시험전 산화를 최소화하기 위해서 고순도 (99.9999%) Ar 가스를 1 시간 이상 충분히 흘러 보냈다. 시편 온도가 설정온도에 도달한 직후에 수증기는 곧바로 공급되었으며, 공급되는 수증기의 양은 수증기 분출에 의해 전자저울에

영향을 미치지 않으면서 산화가 활발히 일어나는 범위로 결정하였다.

고온 산화시험을 위한 시험편은 피복관을 8 ㎜ 길이로 절단하여 사용하였다. 산화시험에서 시편의 표면조건이 시험결과에 미치는 영향을 최소화하고 정확한 시험을 위하여 모든 시험편은 양쪽 절단면을 SiC 1200 번까지 연마한 후, 5% HF, 45% HNO_3, 50% H_2O 의 혼합용액을 이용하여 산세를 수행하여 준비하였다. 또한 산화시험후 단위표면적에 대한 무게 증가량을 평가를 위해 시편의 초기 표면적과 무게를 측정하였다.

3. 결과 및 논의

대부분의 연구에서 LOCA 온도구간에서 핵연료피복관에 발생한 산화막에 대한 평가는 이 고온에서 형성되는 산화막의 두께는 산화시간의 1/2 승의 관계(parabolic rate)를 갖는다는 가정하에서 평가가 이루어져 왔다 [8,9,10]. 즉, 산화반응 속도는 산화반응이 발생하는 온도와 시간에 크게 의존하고 초기 무게 증가량은 산소확산에 의한 parabolic rate 에 의해 산화막의 두께가 증가한다고 하였다. 이와 같은 관계는 다음의 관계식으로 나타내었다.

$$W^2 = K_p\, t \qquad (1)$$

여기서, W 는 산화반응에 참여한 Zr 모재를 기준으로 한 무게 증가량 (mg/dm^2)을 나타내며, K_p 는 산화속도가 parabolic rate 를 따른다고 가정했을 때 산화속도 상수(mg^2/dm^4-sec)를 나타내고 있다. 그리고 t 는 산화시간(sec)을 나타낸다.

본 연구의 착안점은 고온 산화를 수행한 국산 신형피복관에 대하여 시험한 온도영역인 700~1200°C 모든 구간에서 산화속도가 정확한 parabolic rate 를 따르지 않는다는 관점이었다. 그림 1 은 TGA 를 이용하여 고온 산화시험을 수행한 시험결과를 나타낸것으로, (a) 는 K2 피복관, (b)는 K3 피복관, (c) K6 피복관을 나타내고 있다. 저온 영역에서는 피복관 종류에 따른 무게증가량의 차이는 보이지 않고 있으나 1000°C 이상에서는 합금에 따른 무게 증가량의 차이를 보이고 있다. Nb 이 비교적 많이 첨가된 합금인 K3 및 K6 피복관이 무게증가량이 비교적 낮게 나타나고 있었으며, K6 보다는 K3 가 보다 낮은 무게 증가량을 보여주었다. Nb 이 0.2% 첨가된 K2 피복관을 1050°C 에서 산화시험을 수행하였을 때, 2000 초를 지남에 따라 산화속도의 천이가 발생하고 있음을 수차례의 반복실험에서도 관찰할 수 있었다. 1050°C 근처에서 산화속도의 천이 현상은 아직 정확하게 밝혀지지는 않았지만 형성되는 산화막의 결정구조의 변태와 관련이 있다고 추측하고 있다. 즉, 이 온도 이하에서는 단사정 산화막구조를 가지나 이 온도 이상에서는 정방정 산화막이 형성되었을 것으로 생각한다. 단사정 산화막구조에서 정방정 산화막구조의 변태는 첨

가된 Nb 의 함량의 증가와 직접적인 관계는 아직 알려지지 않고 있다. 그러나 첨가된 Nb 의 증가는 산화속도의 천이현상을 사라지게 하고 있으므로 Nb 첨가가 산화막 구조의 천이에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

산화속도 상수 값은 산화반응에 참여한 모재를 기준으로 한 무게 증가량 (mg/dm^2)을 나타내고 있으므로 TGA 고온 산화시험으로 얻은 결과를 직접 산화속도 상수 값을 얻는데 사용할 수 없다. 즉, 그림 1 에 나타낸 TGA 산화시험에서 얻은 무게 증가량은 산소에 의한 무게증가량 ($W_{oxygen\ absorbed}$)을 나타내고 있다. 고온에서 산화반응은

$$Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2 \quad (2)$$

와 같이 나타낼 수 있다. 모재 Zr 1 mole 과 반응하여 ZrO_2 1 mole 이 생성되게 된다. 수소흡수에 의한 무게증가를 배제하면 모재 Zr 을 기준으로 한 무게 증가량 무게증가량, $W_{zr\ reacted}$ 은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$W_{zr\ reacted} = 2.857 \times W_{oxygen\ absorbed} \quad (3)$$

식 (1)은 산화속도가 parabolic rate 를 따른 다는 가정에서 무게증가량과 산화시간과의 관계를 나타낸 것이다. 그러나 산화속도가 parabolic rate 를 정확하게 따르지 않는다는 본 연구의 착안점을 고려하면 식(1)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$W^n_{zr\ reacted} = K_n\ t \quad (4)$$

여기서, $W_{zr\ reacted}$ 는 산화속도 지수 n 을 갖는 관계에서 모재 Zr 을 기준으로 한 무게 증가량 무게증가량 (mg/dm^2)을 나타내며, K_n 은 산화속도 지수가 n 일 때 산화속도 상수 ($(mg/dm^2)^n$-sec)를 나타내고 있다. 그리고 t 는 산화시간(sec)을 나타낸다.

그림 2 는 산화속도 n 을 구하기 위해 curve fitting 한 예를 보여 주는 것으로, fitting 을 위해 함수로 선택한 수식($y = a\ x^b$)을 매우 잘 따라가고 있었다. 700°C 산화시험에서 약간의 데이타가 산포되었음에도 불구하고 fitting 한 모든 데이타는 대부분 99% 이상의 신뢰성이 보장되었으며, 특히 1100°C 이상의 고온에서는 아주 이상적인 fitting 을 보여주었다. 그림 3 은 산화속도의 천이가 발생한 K2 피복관의 1050°C 산화시험 결과를 fitting 한 것으로 산화속도의 천이가 발생하기 전인 2000 초까지만 fitting 에 사용하였다. Fitting 한 곡선은 산화속도가 발생하지 않은 2000 초까지는 원래의 데이타를 잘 따라가고 있었으며, 이때 산화속도는 약 2.82 (=1/b, b=0.35)로 parabolic rate (n=2)를 따르기 보다는 차라리 cubic rate (n=3)에 가까움을 알 수 있다. 이와 같은 해석을 K2, K3, K6 국산 신형피복관에 적용하여 구한 속도상수 값, n 은 그림 4, 5, 6 에 각각 나타냈다.

그림 4 의 K2 피복관의 경우에, 700°C 산화시험에서 산화속도는 2.3 였으나 시험온도가 증가함에 따라 800°C 에서 약간이 감소는 있었지만 1000°C 까지는 산화속도 상수값이 약 2.9 까지 증가하는 경향을 보였다. 시험온도가 1000°C 이상이면 산화속도 상수 값

은 오히려 감소하였다. 산화속도의 천이가 발생한 1050°C 에서 산화속도는 2.83 이였고 1100°C 에서는 급격히 감소하여 2.26 까지 감소하였다.

그림 5 와 6 은 K3 및 K6 피복관의 속도상수 지수(n)를 나타내고 있는데, 그림 4 의 K2 피복관과 같이 시험온도가 증가함에 따라 산화속도 지수는 증가하다가 다시 감속하는 경향을 보였다. K3 피복관은 1050°C 에서 가장 높은 속도지수를 2.92 를 나타내다가 시험온도가 더 증가하면 2.18 까지 급격히 감소하였다. K6 피복관은 950°C 에서 3.2 이상의 속도지수를 나타냈고 1000°C 에도 3.24 의 매우 큰 지수값을 나타내다가 시험온도가 증가하면 감소하였다. 이와 같은 결과로 산화속도 지수 값의 변화와 산화속도의 천이 사이의 관계는 보다 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다. 또한 고온 산화시험 후 표면색깔의 변화 및 산화막 층의 두께의 변화가 산화속도 지수 값의 변화의 관계를 규명하는 연구도 반드시 함께 수행되어야 한다.

일반적으로, 600°C 이상 고온의 수증기 분위기에서 Zr 합금의 산화반응이 발생하면 양이온 결손(anion deficient)에 의해서 산소이온이 ZrO_2 산화막을 확산하여 반응이 발생하므로 고상(solid-state)확산으로 간주 한다. 따라서 산화 속도상수는 산화반응 온도의 함수로 나타낼 수 있으므로,

$$K_n = A \exp(-Q / RT) \qquad (5)$$

와 같이 나타낼 수 있다. 여기서,

A = 상수, $((mg/dm^2)^n$-sec

T = 산화 반응온도, K

R = 기체상수, 1.987 cal/mol·K

Q = 산화 반응의 활성화 에너지, cal/mol

그림 7 은 Baker-Just 식 [7]에 나타낸 상수, A 값과 활성화 에너지, Q 값을 나타냈다. K2, K3, K6 피복관들은 Baker-Just 식에서 제시한 상수나 활성화 에너지 값 보다 낮은 값을 보였다. 그림 8 은 그림 7 에서 제시한 상수 및 활성화 에너지 값을 갖고 다시 그린 그림으로 국산 신형피복관은 고온 산화특성은 기존의 LOCA 안전성 기준으로 채택되고 있는 Baker-Just 식에서 제시하는 속도상수 보다 아주 낮아 매우 우수한 특성을 보여주고 있다.

결론적으로, 본 연구에서 수행된 700~1200°C 산화온도 구간에서 변화하는 속도지수를 적용하여 구한 산화속도 상수 값은 기존의 parabolic rate 속도지수로 제시한 Baker-Just 식에 의한 것 보다 매우 정확하게 구한 것으로 매우 낮은 값을 보였다. 이는 Nb 이 첨가된 국산 신형피복관의 LOCA 시 안전 여유도가 기존 Zircaloy-4 피복관 보다 우수함을 나타내고 있는 것이다. 따라서 본 연구에서 제시한 온도에 따른 산화속도 지수

의 변화를 반영한 해석은 정확한 산화속도를 구할 수 있어서 설계여유도 증가에 일조를 할 수 있을 것으로 생각한다.

4. 결 론

1) Nb 이 보다 많이 첨가된 K3 및 K6 피복관의 고온 산화시험 후 무게증가량이 K2 피복관에 비하여 보다 낮은 무게증가량을 보였다.
2) 국산 신형피복관의 고온 산화속도 지수는 LOCA 시험온도에 parabolic rate 를 따르지 않고 시험온도가 증가하면 증가하다가 감소하였다.
3) 국산 신형피복관의 산화속도 상수는 Baker-Just 식의 값보다 매우 낮은 값을 나타냈다.
4) LOCA 시 국산 신형피복관의 고온산화 안전성은 기존의 Zircaloy-4 피복관 보다 매우 우수할 것으로 예측된다.

후 기

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

5. 참고문헌

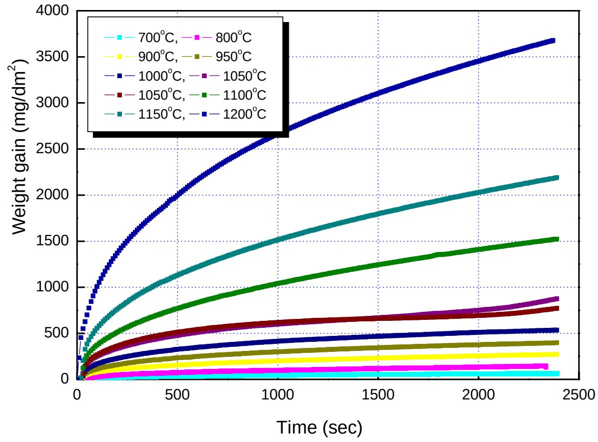
1) 경수로 신형핵연료 기술개발/지르코늄신합금 핵연료피복관 개발, 과학기술부, KAERI/RR-2335/2002.
2) 백종혁 외 1 인, 귀국보고서, KAERI/OT-1127/2003.
3) J. Bohmert, et al., Nucl. Eng. & Des., 147 (1993) 53.
4) C. J. Rosa, Less-Common Metals, 16 (1968) 173.
5) D. L. Douglass, Atomic Energy Review, 1971.
6) US Atomic Energy Commission Docket No. RM-50-1, Dec. (1951).
7) F. J. Eebacher, et al., ASRM STP-939 (1987) 451.
8) L. Baker, Jr., et al., ANL 6548, May (1962).
9) S. Leistikow, et al., Nucl. Eng. & Des., 103 (1987) 65.
10) V. F. Urbanic, J. Nucl. Mater., 75 (1978) 251.

Table 1 Chemical composition of KAERI advanced cladding tubes

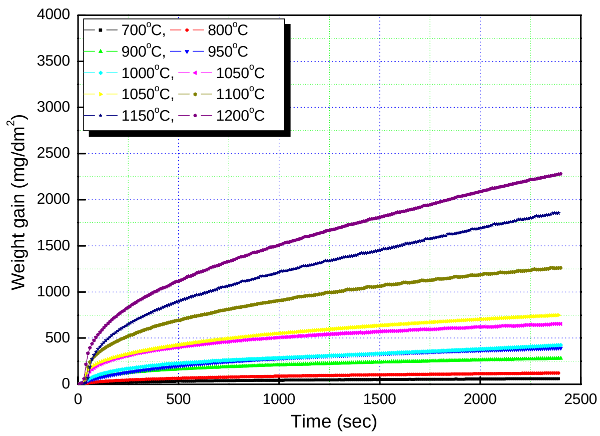
(wt.%)

	Nb	Sn	TRM
K2	0.2	1.1	0.55
K3	1.5	0.4	0.2
K6	1.0	-	1.0

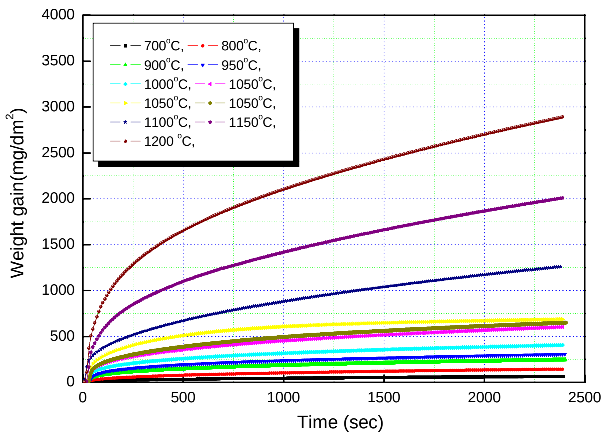
(*) TRM: Transition metals



(a)

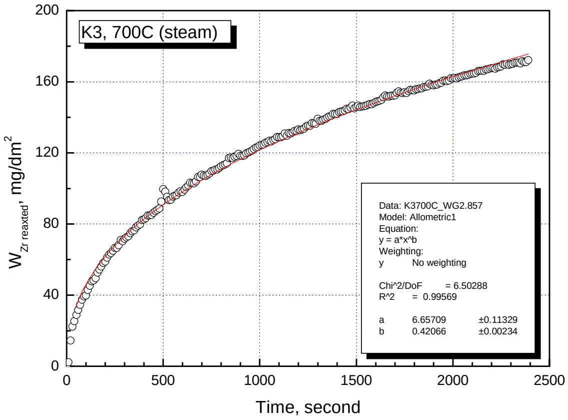


(b)

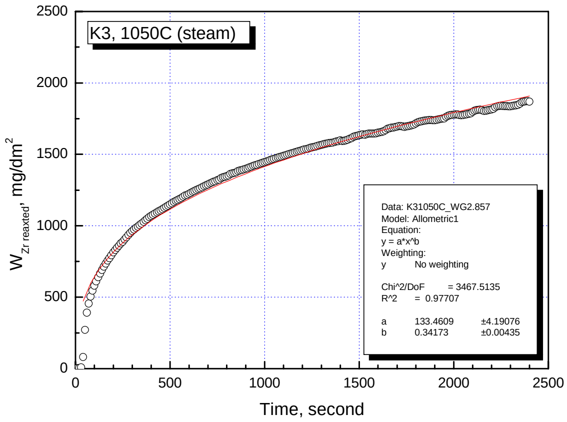


(c)

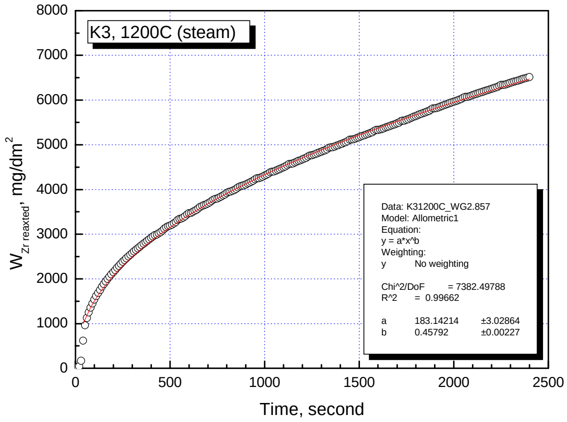
Fig. 1 Oxidation behaviors of advanced cladding tubes; (a) K2, (b) K3, (c) K6



(a)



(b)



(c)

Fig. 2 Fitted curves of K3 cladding tube; (a) 700°C, (b) 1050°C, (c) 1200°C

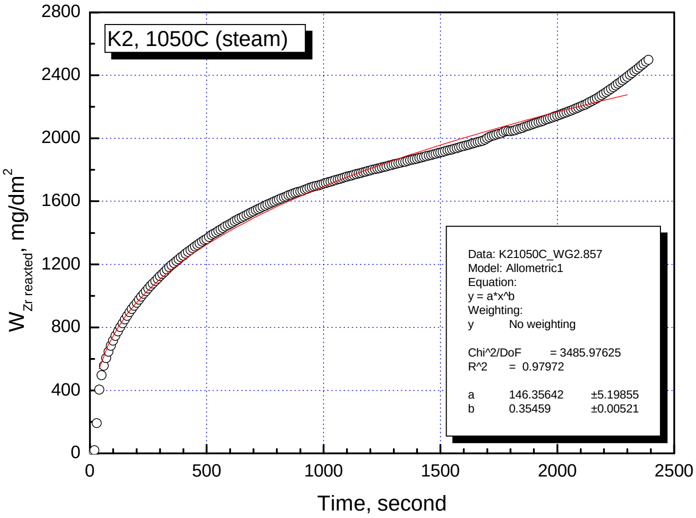


Fig. 3 Fitted curves of K2 cladding tube at 1050°C

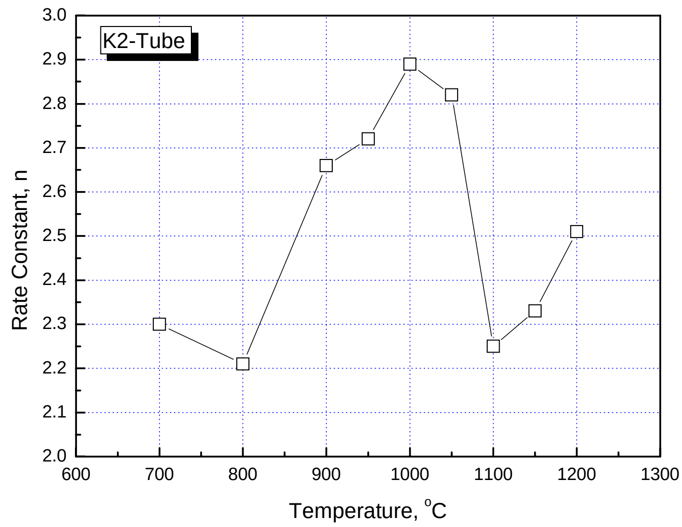


Fig. 4 Oxidation rate constant of K2 cladding tube

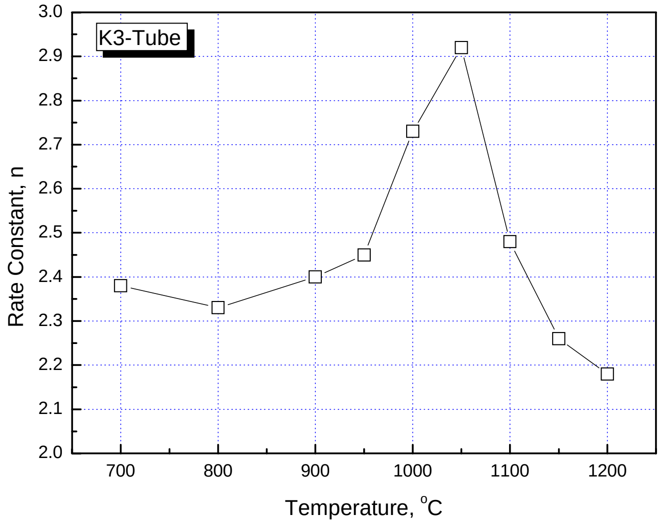


Fig. 5 Oxidation rate constant of K3 cladding tube

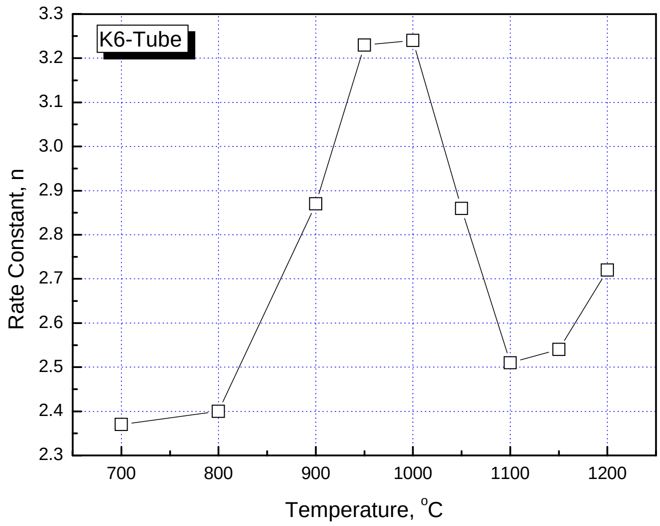
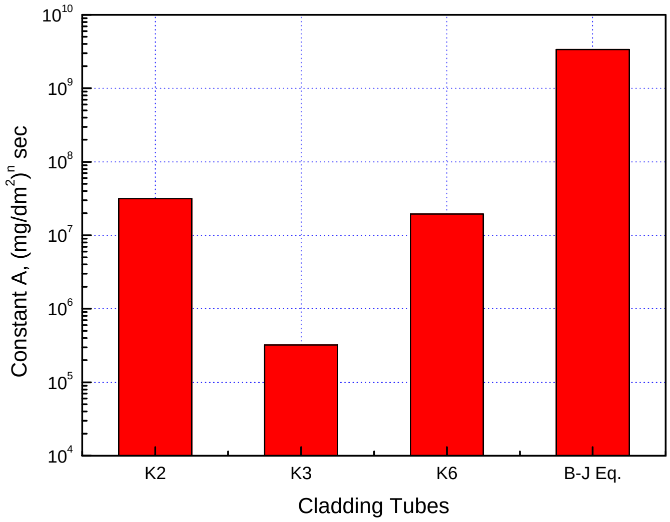
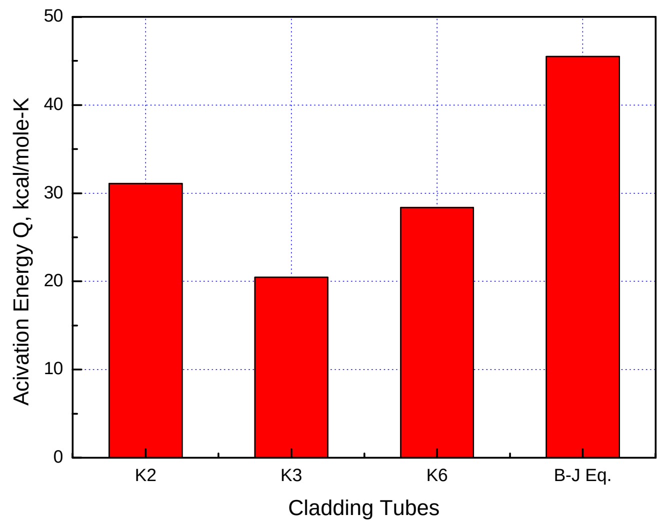


Fig. 6 Oxidation rate constant of K6 cladding tube



(a)



(b)

Fig. 7 Oxidation rate parameters of advanced cladding tubes;
(a) A, (b) Q in $K_n = A \exp(-Q / RT)$

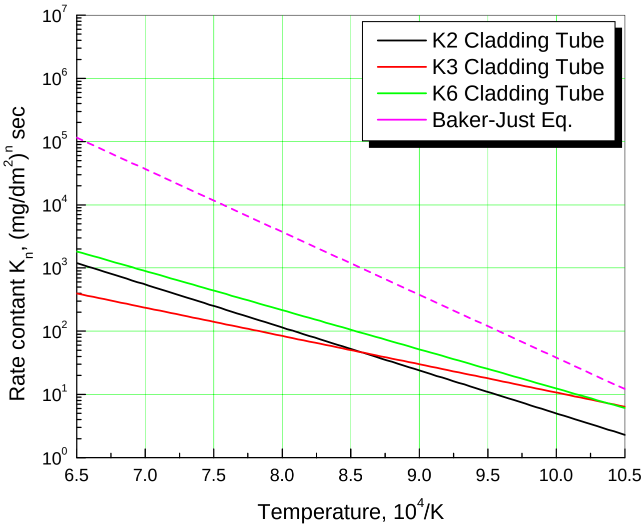


Fig. 8 Rate constant of advanced cladding tubes