

SiC_f/SiC 복합체 보호막 금속피복관의 열충격 거동 분석

이동희* · 김원주** · 박지연** · 김대종** · 이현근** · 박광현*†

Analysis of Thermal Shock Behavior of Cladding with SiC_f/SiC Composite Protective Films

Dong-Hee Lee*, Weon-Ju Kim**, Ji-Yeon Park**, Dae-Jong Kim**,
Hyeon-Geon Lee**, Kwang-Heon Park*†

ABSTRACT: Nuclear fuel cladding used in a nuclear power plant must possess superior oxidation resistance in the coolant atmosphere of high temperature/high pressure. However, as was the case for the critical LOCA (loss-of-coolant accident) accident that took place in the Fukushima disaster, there is a risk of hydrogen explosion when the nuclear fuel cladding and steam reacts dramatically to cause a rapid high-temperature oxidation accompanied by generation of a huge amount of hydrogen. Hence, an active search is ongoing for an alternative material to be used for manufacturing of nuclear fuel cladding. Studies are currently aimed at improving the safety of this cladding. In particular, ceramic-based nuclear fuel cladding, such as SiC, is receiving much attention due to the excellent radiation resistance, high strength, chemical durability against oxidation and corrosion, and excellent thermal conduction of ceramics. In the present study, cladding with SiC_f/SiC protective films was fabricated using a process that forms a matrix phase by polymer impregnation of polycarbosilane (PCS) after filament-winding the SiC fiber onto an existing Zry-4 cladding tube. It is analyzed the oxidation and microstructure of the metal cladding with SiC_f/SiC composite protective films using a drop tube furnace for thermal shock test.

초 록: 원자력발전소에서 사용되고 있는 핵연료 피복관은 핵분열 생성물들의 외부 유출을 방지하기 위해 고온 고압의 냉각수 분위기에서 우수한 산화저항성을 가져야 한다. 그러나 후쿠시마 원전사고의 LOCA(Loss-Of-Coolant-Accident)와 같은 중대사고에서 핵연료의 피복관과 수증기 사이의 격렬한 반응으로 인해 급격한 고온산화를 동반한 다량의 수소발생으로 수소폭발을 방지하기 위한 핵연료의 개발이 요구되고 있다. 이에 따라 핵연료 피복관의 안전성 향상을 위해 내방사선성이 우수하며 높은 강도와 산화, 부식에 대한 내화학적 안정성 및 우수한 열전도도의 특성을 갖는 SiC와 같은 구조용 세라믹스가 활발히 연구되고 있다. SiC_f/SiC 복합체 보호막 금속 피복관은 지르코늄 피복관 튜브에 SiC 섬유를 필라멘트 와인딩 한 후 Polycarbosilane을 polymer로 함침하여 기지상을 형성하는 공정을 이용하였다. 따라서 이렇게 제조한 SiC_f/SiC 복합체 금속 피복관을 Drop Tube Furnace를 이용한 열충격에 따른 시험의 산화 및 미세조직을 분석하였다.

Key Words: SiC_f/SiC 복합체(SiC_f/SiC composite), 열충격(Thermal shock), 핵연료 피복관(Fuel cladding), 고분자 함침법(Polymer impregnation and pyrolysis)

Received 1 December 2015, received in revised form 26 February 2016, accepted 26 February 2016

*Department of Nuclear Engineering Kyunghee University

*†Department of Nuclear Engineering Kyunghee University, Corresponding author (E-mail: kpark@khu.ac.kr)

**Department of Nuclear Materials Development, Korea Atomic Energy Research Institute

1. 서 론

원자력발전소에서 사용되고 있는 핵연료 피복관은 고온 고압의 냉각수 분위기에서 우수한 산화저항성을 가져야 한다. 또한, 핵연료 연소 중 생성된 핵분열 생성물들의 외부 유출을 방지하는 역할을 하기 때문에 핵연료의 성능과 원자력발전소의 안전에 관련하여 매우 중요한 역할을 하고 있다. 따라서 핵연료 피복관은 원자로의 정상운전 조건에서 우수한 성능을 유지해야 할 뿐만 아니라 어떠한 사고상황에서도 건전성을 유지하여야 한다.

이러한 핵연료 피복관은 일반적으로 Zry-4 합금이 사용되고 있다. Zry-4는 매우 낮은 중성자 흡수단면적을 가지며, 원자로 정상운전 조건에서도 부식저항성이 우수하다. 하지만 냉각재 상실사고(Loss of Coolant Accident; LOCA)인 후쿠시마 중대사고 당시, 수조의 물이 증발하면서 물 밖으로 연료봉의 피복재가 산화하여 수소폭발이 발생하였으며, 원자로의 잔열을 제거하기 위한 시도로 원자로 내부에 해수 및 담수를 주입하였다. LOCA 발생 시, 1차계통은 계통 개방에 의한 압력강하와 비상노심 냉각계통의 작동에 의한 reflooding 과정이 일어난다. 붕괴열의 발생과 냉각수 상실에 의한 연료봉 주위의 열 유동이 핵비등에서 막비등으로 천이함에 따른 열전달 능력의 감소로 핵연료봉의 급격한 온도상승이 발생한다. reflooding 이전까지는 온도상승에 의해 피복관이 고온에서 수증기와 산화반응을 일으키며, reflooding 이후에는 고온에서 취하된 피복관이 찬 냉각수와 접촉하면서 급랭하게 되어 피복관의 수직방향으로 수축 열응력을 받아 열충격에 의한 취성 파단을 겪게 된다[1]. 따라서 설계기준사고와 같은 LOCA 시, 냉각재의 유실로 인한 핵연료 피복관과 수증기 사이의 격렬한 반응을 줄이기 위한 연구와 핵연료 피복관의 대체 재료를 개발하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다[2,3].

이에 따라 핵연료 피복관의 안전성 향상을 위해 세라믹 기반 핵연료 피복관에 관심을 기울이고 있다. 특히, SiC는 고온에서의 우수한 특성과 높은 조사저항성, 우수한 기계적 특성 그리고 중성자 흡수단면적(thermal neutron absorption cross-section : 0.09 barns)이 매우 작아 조사에 의한 기계적 강도의 저하나 부피변화가 거의 없어 원자로 노심재료(Reactor Core Materials)로 사용되기에 적합하다[4-6].

SiC/SiC 복합체 보호막 피복관은 기존의 지르코늄 피복관 튜브에 SiC 섬유를 필라멘트 와인딩한 후 Polycarbosilane (PCS)을 polymer로 함침하여 기지상을 형성하는 방법인 Polymer Impregnation and Pyrolysis Process(PIP Process)를 이용하여 제조된다.

Polycarbosilane은 SiC 세라믹을 얻는 전구체 고분자이며, 원소배열은 $[-CH_3H-Si-CH_2(CH(CH_3)_2-Si-CH_2)_n]$ 이다. 또한, Si와 C의 비율이 1:1을 유지하며 액체상태로 존재한다. 이 전구체 고분자는 600-1000°C에서 유기금속에서

Si-C 골격이 형성되는 전이가 일어나고, 1000°C 이상에서는 SiC만으로 구성된 결정질로 변화하게 된다. 1600°C 이상에서는 입자성장이 나타나게 된다. 이러한 PCS가 저온에서 열분해 되면 대기중에서 소성을 겪게 되면서 Si-O-C 형태의 구조가 얻어진다. 이러한 소성 과정을 거치면 Si-C-H 고분자 구조에 산소가 포함되면서 Si-C-O-H형상으로 고분자 가교 작용이 발생한다[7].

본 연구에서는 Drop Tube Furnace를 이용한 열충격에 따른 SiC/SiC 복합체 보호막 피복관 시편의 산화 및 미세조직을 분석하였다.

2. 실험

2.1 SiC/SiC 보호막 금속피복관의 제조

본 연구에서는 Zry-4에 SiC 섬유를 필라멘트 와인딩 방법으로 시편을 제조하였다. 함침을 위한 Preceramic Polymer의 원료로는 Allylhydrido-polycarbosilane(Starfire systems, America)이 사용되었다. 또한, 강화 SiC 섬유는 Tyranno SA3 (Ube Industries, Japan)가 사용되었으며, 섬유의 한 가닥(yarn)에 800 필라멘트를 포함하고 있는 SA3-S1I08PX 섬유를 이용하였다. 이 SiC 섬유의 밀도는 3.10 g/cm^3 이며, $7.5 \mu\text{m}$ 의 필라멘트 직경을 가진다.

섬유의 권선을 위해 4축 장비(PICO Co., Korea)를 이용하였으며, $+55/-55^\circ$ 권선 각도를 가지도록 나선선 형태(helical)로 제작되었다.

프리세라믹 폴리머의 함침 및 열분해 공정은 PCS를 용기용매에 녹여 액체로 만든 후(15 wt.%), Fig. 2와 같이 와인



Fig. 1. SiC fiber preforms of SA3-S1I08PX helically wound with winding angle of $+55/-55^\circ$ on the Zircaloy-4

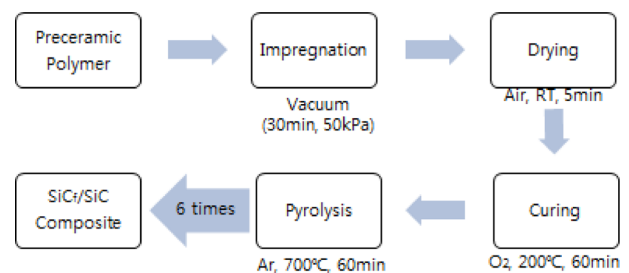


Fig. 2. Experimental procedure and process conditions for the polymer impregnation and pyrolysis (PIP)

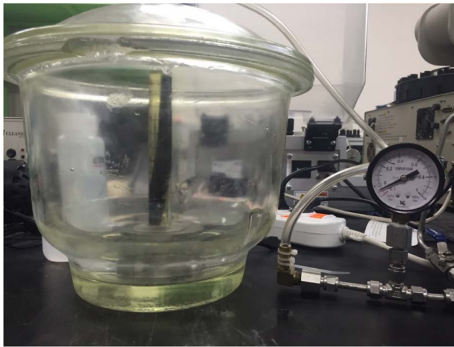


Fig. 3. Preceramic polymer impregnation using vacuum desiccator (50 kPa)

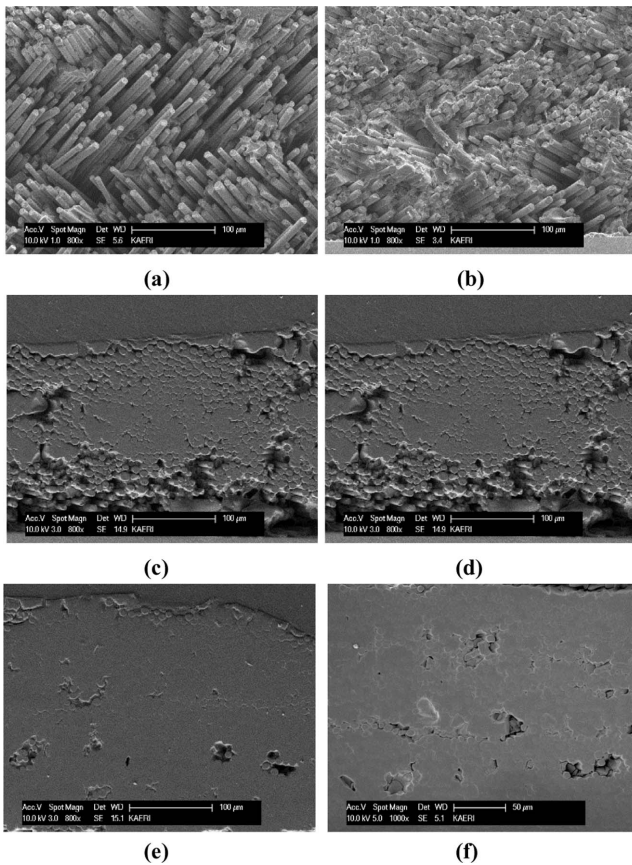


Fig. 4. SEM images of SiCf/SiC composite tube using PIP process (a) 1ST PIP, (b) 2nd PIP, (c) 3rd PIP, (d) 4th PIP, (e) 5th PIP, (f) 6th PIP

당 된 Zry-4 시편을 용액에 함침시켜 50 kPa의 진공에서 30분간 유지하여 SiC 기지상에 충분히 충전되도록 하였다. 이후 함침된 Zry-4 시편을 대기중에서 5분동안 건조시킨 후, O₂ 분위기에서 200°C의 온도로 60분 동안의 경화과정으로 액체상태에서 고체로 폴리머로 자리를 잡아 열경화성 폴리머로 변화시킨다. 산소분위기에서의 경화는 산소를 이용한 가교에 의해 경화를 하기 때문에 열에 의한 잔류응력으로 무기화된 세라믹은 처음 폴리머의 체적에 비해 50%

정도로 체적이 수축하기 때문에 수율을 높이기 위해 함침-소성 공정을 반복하여야 한다.

그리고 경화된 시편을 700°C, Ar 분위기에서 60분 동안 열분해 과정을 수행하였다. 열분해 과정은 PCS의 세라믹스로 전환하는 공정으로 일반적으로 불활성 분위기에서 1000°C 이상의 온도로 고분자 전구체를 가열해 줌으로써 이루어진다. PCS는 평균 800°C로 가열되는 동안 저분자물의 감소와 유기물질의 분해가 일어나지만, 본 연구에서는 금속튜브를 보호해야 하기 때문에 700°C, Ar 분위기에서 열분해 공정을 수행하였다.

700°C 이상일 경우, 열분해 잔류물에서는 C=C 결합의 존재가 확인되었으며 이것은 -CH-CH- 기의 탈수소화로부터 일어난 것으로 보고되고 있다. 복합체의 밀도는 유기물질의 PCS가 무기 고분자 상태로 변화는 500°C에서 800°C 사이에서 가장 빠르게 나타난다. 800°C에서 이 변환은 완료되며, 비정질상의 물질을 얻을 수 있다. 또한 이 상태에서는 CH기로서 수소가 존재한다고 보고되고 있으며, 열산화 경화에서 개입된 산소는 이 단계에서 제거되지 않는다. 따라서 열분해의 온도가 1000°C 이하일 경우에는 비정질상으로 나타나며, 경화되지 않은 PCS는 1000-1200°C 사이에서는 H₂가스의 방출에 의해 Si, C, O와 H로 β-SiC 결정이 성장하기 시작하지만 과도한 수소의 존재는 이러한 공정을 지연시킨다. 1200°C 이상에서는 경화되지 않은 PCS들의 결정화가 시작된다. 따라서, 700°C에서 열분해공정을 수행한 본 연구에서는 기질(matrix) 물질은 C=C 결합과 함께, 다량의 H, O가 SiC와 함께 비정질로 존재하는 것으로 추정된다. 따라서 본 연구에선 SiC 복합체의 수율을 높이기 위해 6회 함침-소성 공정을 반복하였다.

2.2 열충격 실험

함침을 완료한 시편은 1 cm 길이로 컷팅하였으며, drop tube furnace를 이용하여 열충격 실험을 진행하였다.

시편을 furnace에 장착한 후 Ar 분위기에서 1200°C의 온도로 10 min 동안 가열하였다. 그 후, 가열된 시편을 20°C(RT)의 water에 떨어뜨려 quenching하였다. 실험이 끝난 후, 시편을 세로방향으로 절단하여 광학현미경을 이용한 미세구

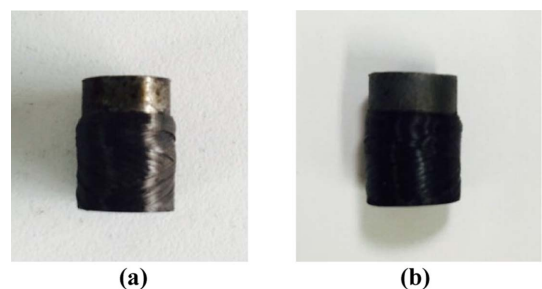


Fig. 5. SiCf/SiC composite specimen cut in 1cm long pieces. (a) Before thermal shock, (b) After thermal shock



Fig. 6. drop tube furnace for thermal shock test



Fig. 7. Interior of furnace where specimen was installed (1200°C)

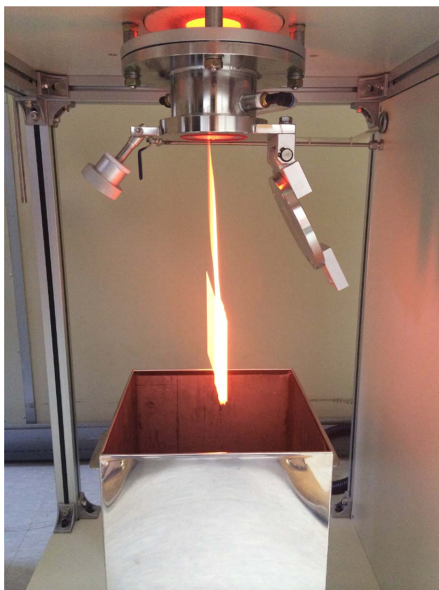


Fig. 8. The heated specimens were dropped by free fall into a water bath (20°C)

조 관찰과 주사전자현미경을 이용한 crack의 유무를 확인하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 9는 SiC_f/SiC 복합체 보호막 피복관의 산화정도를 나타낸 그림이다. SiC_f/SiC 복합체가 없는 metal part는 산화가 급속히 진행되어 162.54 μm의 산화층이 성장되었으며, SiC_f/SiC composite part는 20.71 μm로 산화층이 거의 발견되지 않았다. 산화억제율은 아래와 같이 정의하였으며, 산화억제율 값이 낮으면 낮을수록 우수한 산화 억제력을 갖는다.

산화억제율 =

$$\frac{\text{thickness of oxide film of specimen with protective coating}}{\text{thickness of oxide film of specimen without protective coating}}$$

따라서 산화 억제율은 $\frac{20.71 \mu\text{m}}{162.54 \mu\text{m}} = 0.12$ 이다.

아래 Fig. 10은 SiC_f/SiC 복합체 보호막을 갖는 피복관의 열충격 실험 후 SEM을 통해 단면을 관찰한 사진이다.

사진에서 보는 바와 같이 SiC_f/SiC composite layer와 Zry-4의 표면이 서로 박리가 되었으며, 이는 핵연료 피복관인 zry-4의 열팽창 계수(6 μm/m°C)와, SiC_f/SiC 복합체의 열팽창 계수(3.7 μm/m°C) 차이에 의한 서로 다른 열구배로 표면 박리가 발생했다고 할 수 있다. 또한, SiC_f/SiC 복합체층에서는 crack이 발생되었다. 섬유를 관통하는 미세균열이 발생한 이유로는 섬유의 pull-out 파괴인성을 높여주는 계면상 코팅(pyrolytic carbon: PyC 또는 BN)을 수행하지 않아

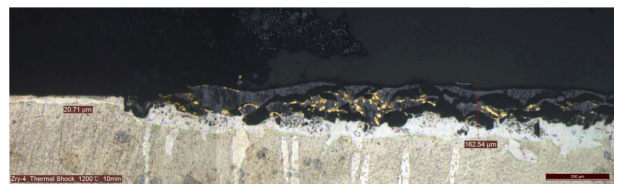


Fig. 9. Cross-section of surface of cladding with SiC_f/SiC composite protective film after oxidation (1200°C)

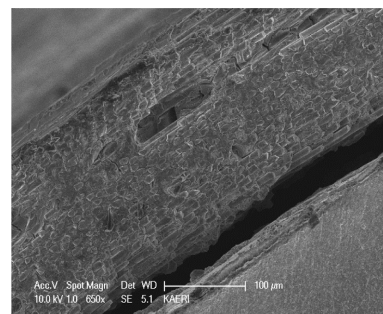


Fig. 10. SiC_f/SiC composite and Zry-4 surface exfoliation after thermal shock test (SEM x650)

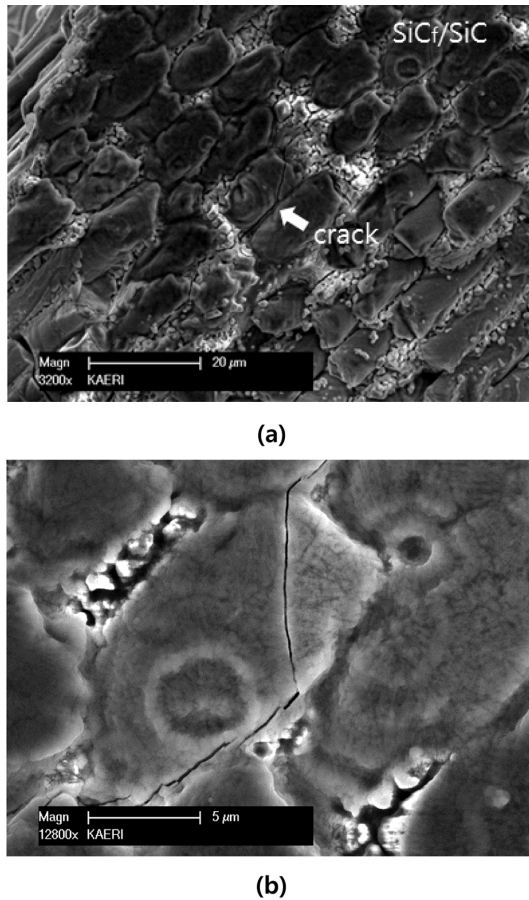


Fig. 11. Surface of SiC_f/SiC composite after thermal shock test (SEM x3200)

복합체 내 충분한 균열전파를 막는 충격완화 영역이 없어 미세균열이 발생한 것으로 추측된다.

4. 결 론

본 연구에서는 SiC_f/SiC 복합체 보호막을 갖는 금속피복관의 제조는 전구체인 PCS 용액을 이용한 고분자 함침 열분해법에 의해 진행되었으며, 높은 수율을 갖는 SiC_f/SiC 복합체를 제조하기 위해 6회의 반복 공정을 진행하였다. 시편 제작 후 SiC_f/SiC 복합체 금속피복관의 열충격 거동을 확인하는 실험을 진행하였다.

1200°C의 온도와 Ar 분위기에서 시편을 가열한 후 25°C의 물에 quenching한 결과, 서로 다른 두 재료의 열구배로 인해 SiC_f/SiC 복합체와 피복관인 zry-4의 표면 박리가 발생되었으며, 섬유의 파괴인성을 높이는 계면상 코팅이 존재하지 않아 SiC_f/SiC 복합체층에서 섬유를 관통하는 미세균열이 발생하였다.

일반적으로 핵연료 피복관은 핵분열 생성물들의 외부 유출을 방지하기 위해 원자력발전소의 어떠한 사고상황에서도 건전성을 유지하여야 한다.

그러나 본 연구에서 발생된 핵연료 피복관과 SiC_f/SiC 복합체의 표면 박리 및 미세균열과 같은 재료의 파손은 냉각수에 핵연료 입자가 누출될 가능성을 야기시킬 수 있다. 이러한 누출은 냉각수 유로 막힘 현상을 발생시키며, 비상노심냉각수 공급에도 불구하고 노심의 냉각능력이 저하될 가능성이 있다. 또한 외부로 방사능을 누출시킬 수 있는 위험과 이를 교체하기 위한 가동 중단으로 경제적인 손실을 초래하기 때문에 핵연료 피복관의 건전성 확보와 관련하여 피복관의 파괴거동은 매우 중요한 문제이다.

본 연구에서 진행된 SiC_f/SiC 복합체와 피복관의 박리현상과 SiC_f/SiC 복합체층의 미세균열이 발생하는 문제점을 개선한다면 원자력발전의 안전성을 향상할 수 있을 것이다.

REFERENCES

1. Erbacher, E.J. and Leistikow, S., ASTM STP 939, p.457 1987.
2. Rosa, C.J., *J. Less-Common Metals*, Vol. 16, 1968, p. 173.
3. Coindrean, O., Duriez, C., and Ederli, S., *J. Nucl. Mater.*, Vol. 405, 2010, p. 207.
4. Kim, W.-J., Kim, D., and Park, J.Y., "Fabrication and Material Issues for the Application of SiC Composites to LWR Fuel Cladding," *Nucl. Eng. Technol.*, Vol. 45, No. 4, 2013, pp. 565-72.
5. Yueh, K., Carpenter, D., and Feinroth, H., "Clad in Clay," *Nucl. Eng. Int.*, Vol. 55, 2010, pp. 14-16.
6. Chaffron, L. and Seran, J.-L., "Innovative SiCf/SiC Composite Materials for Fast Reactor," *Nuclear Fuels and Structural Materials for the Next Generation Nuclear Reactors*, San Diego, U. S. A., June 13-17, 2010.
7. Jones, R., Szweda, A., and Petrak, D., "Polymer Derived Ceramic Matrix Composites," *Composites: Part A*, Vol. 30, 1999, pp. 569-575.