

## Zr합금의 대량수소화 반응에 미치는 산화막의 영향 Effects of Oxide Film on Massive Hydriding of Zr Alloys

김 선기, 김 용수

한양대학교  
서울특별시 성동구 행당동 17

방 제건, 정 연호

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요 약

산화막을 입힌 Zr 합금과 수소와의 반응실험을 TGA 장치를 이용하여 300°C~500°C 온도범위에서 수행하여 대량수소침투에 미치는 산화막의 영향을 평가하였으며 이를 산화막을 입히지 않은 Zr합금과 비교하였다. 실험 결과 기존에 알려진 연구결과와는 달리 잠복기는 산화막 두께에 비례하지 않고 무관하였으며 산화막의 두께에 관계없이 일단 대량수소침투를 허용하게 되면 산화막이 없는 경우의 수소침투 반응속도와 거의 유사한 값을 갖는 사실을 확인하였다. 또한 이러한 사실은 수소침투반응이 산화막을 통한 확산과정이 아닌 기공(pore)나 미세균열(microcrack)과 같은 물리적 결함을 통하여 Zircaloy metal substrate와의 직접적인 반응을 하기 때문으로 판단된다. 본 실험 결과로부터, 산화막의 대량수소침투 허용은 hypo-stoichiometry와 관련된 oxygen vacancy 증가에 따른 산화막내 수소의 확산속도의 빨라짐에 의해서라기 보다는 미세 균열과 같은 물리적 결함이 short circuit path로 작용하여 Zircaloy metal substrate와의 직접적인 반응을 하기 때문인 것으로 추론하였다.

### Abstract

The effects of surface oxide film on massive hydriding of pre-oxidized Zr alloys are evaluated and compared with non-oxidized Zr alloys in the temperature range of 300°C~500°C by using TGA(thermo-gravimetric apparatus). Experimental results show that incubation time is not proportional to oxide thickness, rather independent to the thickness and that the massive hydriding kinetics of pre-filmed Zr alloys are similar to that of oxide-free Zr alloys once massive hydriding is initiated. This suggests that the massive hydriding process of pre-oxidized specimen is not hydrogen-diffusion controlled through the oxide, but direct surface-reaction process with Zircaloy metal substrate exposed to hydrogen atoms through the cracks or defects in the oxide. Therefore, in tentative conclusion, the massive hydriding of Zr alloys seems to be ascribed to short circuit path, mechanical or physical defects, rather than hydrogen diffusion through the oxide resulting from the increase of oxygen vacancies in the hypo-stoichiometric oxide.

## 1. 서론

Debris fretting, PCI등과 같은 원인에 의해 핵연료 피복관에 일차결함이 발생하게 되면 이 결함을 통해 냉각수가 핵연료 봉내로 유입되어 수증기화 되면서 피복관 내면과 산화반응을 하며 표면에는 산화막이 형성된다. 이러한 봉내 산화반응은 반응이 진행됨에 따라 반응생성물로 수소가 발생하게 되어 gap내에는 수증기와 수소의 혼합분위기가 형성되는데, 수소/수증기의 비가 어떤 임계치 이상이 되고 적당한 조건이 만족될 경우 산화막이 더 이상 수소침투에 대한 보호막 역할을 하지 못하게 되어 대량수소침투를 허용하게 된다. 이러한 임계비는 온도 및 수소/수증기 압력에 따라 다르지만 약 103~105의 값을 갖는 것으로 알려져 있다.[1-3]

그러나 이러한 산화막을 통한 수소의 대량침투에 관한 연구는 국내에서는 물론 국제적으로도 확립된 침투기구 및 그에 대한 제 조건들이 명확히 밝혀지지 않은 실정이다. 최근 국내는 물론 국제적으로 고연소, 장주기 원전운전이 자리잡게 되어 피복관 부식이 가속화되는 등 점점 가혹한 조건이 되고 있다. 따라서 결함 핵연료봉의 경우 앞서 언급한 봉내에서의 산화반응과 이에 따른 대량수소침투에 대한 산화막의 역할 규명이 2차 대형 파손의 가장 결정적 요인임에도 불구하고 그 명확한 기구가 확립되어 있지 않은 실정이다. 또한 대량수소침투를 허용할 경우 그 대량수소화 반응속도에 대하여는 거의 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 결함 핵연료봉 내면에서의 수소침투 반응을 모사하기 위하여 Zr 합금에 표면에 산화막을 입힌 후 수소와 반응을 시켜 대량 수소침투가 일어나기까지의 잠복기와 대량수소침투를 허용한 후의 수소침투속도를 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험 장치 및 시편 준비

본 연구에서는 Zr 합금과 수소와의 반응에 따른 무게 증가를 in-situ로 실시간으로 측정하기 위해 electro-micro-balance를 장착한 TGA(thermo-gravimetric apparatus)를 설계 제작하여 본 실험을 수행하였다. TGA 장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다. Electro-micro-balance는 Satorius사 S3D-P model로서 수소의 침투에 따른 무게 증가를 micro-balance weighing cell에서 전기적 신호로서 gain control amplifier를 통해 증폭시킨 후 display unit에 1m까지의 무게 변화를 나타나게 된다. 이러한 값을 data acquisition system을 통해 설정한 시간간격으로 PC에 저장하였다.

본 실험에 사용된 시편은 Sandvik사의 low tin Zircaloy-4, Zircaloy-2 및 ZIRLOTM 피복관과 Zr-0.8Sn-0.2Nb 및 Zr-0.8Sn-1.0Nb 3원계 합금 coupon시편으로서, 피복관 시편의 경우 1cm의 길이(약 1.1g에 해당)로, coupon시편의 경우 12cm로 잘라 Pt wire로 micro-balance weighing cell내의 quartz beam에 걸어 실험을 수행하였으며, 시편 표면의 산화막은 본 TGA장치 내에서 수증기산화를 통해 산화막을 형성시켰다.

### 2.2 실험 절차 및 방법

실험 수행 시 온도조절은 온도를 올리는 동안 chamber내의 공기에 의한 산화를 방지하기 위하여 micro-balance가 안정화 된 후 헬륨기체를 200 cc/min의 속도로 충분한 시간

을 흘리면서 chamber내를 불활성 분위기로 만든 후 온도조절기로 원하는 온도로 설정하였다. 그리고 나서 수소기체를 200 cc/min의 속도로 흘려주게 되면 장착된 시편과 수소가 반응을 시작하게 되는데, 이 때 반응에 따른 시편의 무게증가(weight gain)를 micro-balance system과 PC의 data acquisition system에 의해 일정한 시간간격으로 실시간으로 측정하였다. 본 실험에 사용된 헬륨과 수소기체는 99.999%의 순도를 사용하였고 300~500°C의 온도범위에서 1기압하 실험을 수행하였다.

### 3. 실험 결과 및 논의

상용 핵연료 피복관에 대한 300°C에서의 대량수소화반응 실험 결과를 그림 2에 나타내었다. 3종의 피복관 모두 잠복기를 거친 후 반응에 따른 무게증가가 관찰됨을 알 수 있다. 이러한 잠복기는 시편의 chamber내부가 inert gas (He gas)분위기임에도 온도상승중 발생한 산화에 의한 얇은 표면 산화막 때문으로 판단되어 이 산화막층 생성을 확인하기 위하여 반응이 종료된 세 시편에 대하여 SEM/EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)분석을 수행하였다. 그림 3에 세 튜브시편의 단면에서의 산소 concentration profile을 나타내었는데, 모두 시편표면에서 산소성분에 의한 peak가 관찰됨을 보여주고 있다. 이들 실험의 경우, Zircaloy-2 및 ZIRLOTM의 경우에는 잠복기가 대략 900분 정도로서 비슷하게 관찰되었으나, Zircaloy-4의 경우는 약 2,000분의 잠복기가 관찰이 되었다. 또한 이러한 잠복기는 항상 일정한 값을 갖지 않았으며 동일 시편이라도 그 잠복기 기간은 다른 것으로 나타났다.

수증기 산화를 통하여 시편표면에 산화막을 형성시킨 Zr-0.8Sn-0.2Nb 및 Zr-0.8Sn-1.0Nb 3원계 합금 coupon시편에 대한 400°C에서의 수소와의 반응에 따른 무게증가(weight gain)를 시간의 함수로서 그림 4-5에 각각 나타내어 산화막을 입히지 않은 경우와 비교하였다. 이 실험의 경우도 그림 4에서 보는 것처럼 산화막을 입히지 않은 시편의 경우에는 수소환경에 노출된 직후부터 바로 반응에 따른 무게증가가 나타나지만 1 m 두께의 산화막을 입힌 시편의 경우에는 무게증가가 초기에는 거의 나타나지 않는 잠복기(incubation time)가 존재하였다. 산화막 두께가 1 m인 시편의 경우 동일 두께, 동일 시편임에도 불구하고 약 370분과 1,850분 이상의 각기 다른 잠복기를 거친 후 대량수소침투가 발생하였다. Zr-0.8Sn-1.0Nb 3원계 합금의 경우에도, 산화막의 두께가 천이 후 영역의 두께인 8.8~8.9m정도인데 약 370분 정도의 잠복기를 거치고 대량수소침투가 발생하기도 하였으나 2,080분까지도 산화막의 보호적 성질이 유지되기도 하였다.(그림 5). 실험결과의 재현성을 위해 추가실험을 수행하였는데 이 경우에도 역시 4,300분까지의 수소반응 실험에서도 대량수소침투가 발생하지 않았다. 이러한 사실로 볼 때, 잠복기는 산화막 두께와는 명확한 상관관계가 없는 것으로 판단되며, 이는 잠복기가 산화막 두께에 비례한다는 기존의 보고 [3]와는 상반된 결과이다.

일반적으로 수소침투에 대한 보호적 성질을 가지고 있는 Zr산화막이 어떻게 대량수소침투를 허용하는지에 관하여 두 가지 기구가 제안되고 있다. 첫째는 산화막이 hypo-stoichiometry와 관련된 기구로서 매우 얇은 산화막의 경우나 환원조건에 놓여 있는 산화막의 경우 산화막은 hypo-stoichiometric하게 되므로 oxygen vacancy가 증가하게 되어 수소침투를 허용하게 된다는 것이며 둘째는 산화막내의 short circuit path기구로서 산화막내의 미세균열, 기공(pore), 금속간 석출물 site, dislocation network등과 같은 기계적 혹은 물리적인 결함을 통하여 수소가 산화막을 통한 침투가 아닌 Zircaloy metal substance와의

직접적인 반응을 하게 되어 대량수소침투를 허용하게 된다는 기구이다. Une [3]는 Zircaloy 표면의 산화막이 Zircaloy와 수소와의 반응에 미치는 영향을 산화막의 두께에 따라 반응에 대한 잠복기를 조사함으로써 상호간에 비례관계가 성립함을 실험을 통하여 보여주었으며 이러한 사실로부터 표면산화막의 breakdown 전까지는 산화막  $ZrO_{2-x}$ 를 통한 수소의 확산이 반응속도 지배과정임을 주장하였다. 그러나 Une의 주장은 설득력을 가질 데이터가 부족하며 따라서 잠복기와 산화막 두께간의 관계가 비례한다고 보기 어렵다. Smith [4] 또한 수소의 침투속도는 산화막 두께에 반비례한다고 보고하였으며 수소는 산화막  $ZrO_{2-x}$ 층 내의 산소공공(oxygen vacancy)이나 결정립계(grain boundary)를 통하여 확산해 가는 것으로 생각하였다.

그러나 본 연구의 실험결과는 잠복기가 산화막 두께에 비례한다는 보고와는 상반되는 결과로서 산화막 두께 그 자체보다는 산화막의 특성과 같은 다른 요인에 의해 지배를 받는 것을 보여주고 있다. 다시 말하면, 산화막이 보호적 성질을 잃고 대량수소침투를 허용하는 것에 대한 제안된 두 기구 중 oxygen vacancy의 증가에 따른 대량수소침투는 아닌 것으로 판단된다. Oxygen vacancy가 증가하게 되어 수소침투를 설명하기에는 한계가 있다. 이 경우에는 잠복기 후 점진적인 수소침투가 이루어진다고 할 수 있다. 하지만 산화막내 미세균열과 같은 short circuit path가 존재하게 될 경우 이러한 기계적 혹은 물리적인 결함을 통하여 수소가 산화막을 통한 침투가 아닌 Zircaloy metal substrate와의 직접적인 반응을 하게 되므로 점진적인 수소침투가 아닌 급진적인 대량수소침투가 가능해지게 된다. 또한 잠복기가 산화막 두께와 관련이 있는 것이 아니라 무관하다면 더 더욱 oxygen vacancy에 관련된 기구로는 설명이 모호해진다. 산화막내 물리적 결함이 생기는 시점은 시편마다 다를 수 있으므로 이 경우에도 물리적 결함에 의한 short circuit path 기구가 더 타당하다고 할 수 있다.

한편, 본 연구에서는 잠복기중의 산화막과 잠복기가 끝난 후 대량수소침투가 발생한 산화막과의 미세구조를 비교, 관찰하기 위해 전장이온 주사전자현미경(Field Ion SEM)을 이용하여 산화막 두께가 8.8  $\mu\text{m}$ 인 Zr-0.8Sn-1.0Nb 3원계 합금의 산화막을 분석하였다. 일반적인 산화막 분석과 달리 산화막의 단면을 관찰하지 않고 금속과 산화막 계면(boundary)부의 산화막을 관찰하여 그림 6에 나타내었다. 산화막의 단면을 관찰할 경우 시편 전체 리 과정인 기계적인 연마 과정시에 산화막의 손상 때문에 실제의 산화막 모습을 관찰하는 것이 용이하지 않기 때문에 금속을 녹여내고 노출된 산화막을 관찰하였다. 이 경우 기계적인 손상을 받지 않기 때문에 실제의 산화막 미세구조를 그대로 모사해 관찰할 수 있다. 그림 6의 (a)는 대량수소침투를 허용하기 전의 산화막의 미세구조이며 (b)는 대량수소침투가 발생한 직후의 산화막 미세구조이다.

대량수소침투를 허용하기 전의 산화막의 미세구조를 보면 균열이나 기공과 같은 물리적 결함이 거의 없는 조밀한 구조를 보이는 반면 대량수소침투가 발생한 직후의 산화막의 경우에는 상당량의 기공이 관찰되었다. 또한 다른 지점에서의 산화막 미세구조를 그림 6의 (c)에 나타내었는데 그림에서 보는 것처럼 미세균열이 관찰되기도 하였다. (d)는 이를 10,000배의 배율로 확대한 것으로 상당량의 균열이 관찰되었다. 산화막의 길이는 수  $\mu\text{m}$ 정도의 크기로 관찰되었다.

지르코늄은 산화가 되어 산화막이 되면 부피가 증가하게 되고 따라서 산화막내에는 압축응력이 걸리게 된다. 산화막이 두꺼워질수록 이러한 압축응력은 증가하게 되어 보통 수 GPa정도의 응력이 걸리는 것으로 알려져 있다. 산화막이 더 이상 이러한 응력을 견딜 수 없게 되면 균열이 생성되면서 그러한 응력을 완화하게 된다. 이러한 여러 결과들로 증

합해 볼 때, 산화막을 통한 대량수소침투는 산소공공의 증가에 의해서 라기 보다는 미세 균열이나 기공과 같은 산화막내 물리적인 결함에 의해 이루어지는 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

300~500°C의 온도범위에서 TGA 장치를 이용하여 산화막을 입힌 Zr합금에 대해 수소와의 반응에 대한 실험을 수행하였고 산화막을 입히지 않은 Zr합금과 비교하여 대량수소 침투에 미치는 산화막의 영향을 평가한 결과 다음과 같은 잠정적인 결론에 도달하였다.

- 1) 기존의 알려진 연구결과와는 달리 잠복기는 산화막 두께에 비례하지 않는다. 따라서 잠복기와 산화막 두께와의 정량적인 상관관계를 도출하는 것은 불가능하다.
- 2) 산화막의 두께에 관계없이 일단 대량수소침투가 시작되면 산화막이 없는 경우의 수소 침투 반응속도와 거의 유사한 속도를 갖는다.
- 3) 따라서 산화막의 대량수소침투 허용은 hypo-stoichiometry와 관련된 oxygen vacancy의 증가에 따른 산화막내 수소의 확산속도의 빨라짐에 의해서 라기보다는 미세균열과 같은 물리적 결함이 short circuit path로 작용하여 Zircaloy metal substrate와의 직접적인 반응을 하게 되어 대량수소침투를 허용하게 되는 것으로 판단된다.

#### 참고 문헌

- [1] J.H.Clayton, *ASTM STP 1023* (1989) 266
- [2] D.R.Olander, *EPRI TR-101773* (1993)
- [3] K.Une, *Journal of Less-Common Metals*, **57** (1978) 93
- [4] T.Smith, *Journal of the Nuclear Materials*, **18** (1966) 323