

## 수소 분위기하에서의 지르칼로이-4 산화 가속화 반응 연구 A Study of the Accelerated Zircaloy-4 Oxidation Reaction with H<sub>2</sub>O/ H<sub>2</sub> Mixture Gas

김 용 수

한양대학교

서울특별시 성동구 행당동 17 번지

조 일 제

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150 번지

### 요 약

대량 핵연료 피복관 손상을 일으킬 수 있는 수소 분위기에서, 산화 가속화와 수소 침투 영향을 평가하기 위하여 TGA 실험 장치를 이용하여 피복관내의 수소/수증기 혼합 분위기를 재현하여 지르칼로이-4 와 혼합 기체의 반응 실험을 수행하였다. 온도와 압력은 각각 500°C, 수소/수증기 혼합기체의 압력은 1 기압이며 수소/수증기 분압비율은 10<sup>7</sup>, 10<sup>5</sup>, 10<sup>3</sup> 과 순수 수증기 조건하에서 실험을 수행하였다. 실험 결과 수소화 반응은 산화 반응에 비해 매우 빠른 반응이며 초기에 진행되는 수소화 반응은 산화반응을 가속시키지만 이때 생긴 산화막은 수소기체의 지르칼로이-4 금속내로의 직접적인 침투를 방해하지만, 어느 시점이 지나면 더 이상 수소 침투에 방어막의 역할을 하지 못하고 대량 수소 침투가 발생한다는 사실을 밝혀내었다. 지르칼로이-4 와 수소/수증기 혼합기체의 반응은 수소/수증기 비율에 따라 10<sup>7</sup>에서는 선형적인 무게 증가를 보였으며, 10<sup>5</sup> ~ 10<sup>3</sup> 사이에서는 3 단계의 무게 증가가 관찰 되었다. 그리고 SEM, EDX 분석 그리고 금속내의 수소 함유량을 측정하여 이를 확인하였다.

### Abstract

A study of the Zircaloy-4 reaction with H<sub>2</sub>O/ H<sub>2</sub> mixture gas is carried out by using TGA (Thermo-Gravimetric Apparatus) to estimate the hydrogen embrittlement which can possibly cause catastrophic nuclear fuel rod failure. Reaction rates are measured as a function of H<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O. In the experiments reaction temperature is set at 500°C and total pressure of the mixture gas is maintained at 1 atm. Experimental results reveal that hydriding and oxidation reaction are competing. In early stage, hydriding kinetics is faster than oxidation, however, oxidant in H<sub>2</sub>O forms oxide on the surface as steam environment is maintained, thus, this growing oxide begins to protect the zirconium base metal against hydrogen permeation. In this second stage, the total kinetic rate follows enhanced oxidation kinetics. In the final stage, it is observed that the oxide is broken down and massive hydriding takes place through the mechanical defects in the oxide, whose kinetics is similar to pure hydriding kinetics. These results are confirmed by SEM and EDX analysis along with hydrogen concentration measurements.

## 1. 서 론

지르칼로이-4는 여러 우수한 특성으로 인하여 원자력 발전소에서 핵연료 피복관 재료로서 널리 사용되고 있다. 그러나 최근에 핵연료가 고연소도 장주기의 환경에 처하면서 이차 수소화, 산화 가속화 현상, 핵분열생성 기체의 가속 방출등에 의한 핵연료 피복관의 건전성이 손상되는 사례가 보고되고 있으며, 특히 피복관내로의 수소 침투에 의한 핵연료 피복관의 손상은 피복관의 건전성을 저해하는 주요한 원인으로 알려지고 있다[1-2].

지르칼로이는 수소를 금속내에 고용체로서 포함할 수 있는 양이 온도와 압력에 따라 결정되며, 용해도 한계가 넘는 수소는 더 이상 금속내에 용해되지 못하고 수소화물로 석출되게 된다. 지르코늄의 용해도 한계는 상온에서는 보통 수 ppm, 원자로 운전 온도인 300°C 근처에서는 약 100ppm 정도이다[3]. 일단 금속내에 수소화물이 생성되면 이 수소화물에 의해 산화가 가속되는 것으로 여겨지며 수소화물의 취화성으로 인하여 튜브의 기계적 성질에 악영향을 주게 된다.

기존의 몇몇 연구자들은 수소와 지르칼로이 합금과의 반응에 영향을 미치는 주요한 인자로서 지르칼로이 표면에 생성되는 산화막의 영향에 대하여 발표하였다[4-7]. 지르칼로이 표면에 생성되는 얇은 산화막은 수소의 금속내 침투에 보호 방벽 역할을 하고, 어느 임계치 이상의 산화제가 존재한다면 산화막에 균열이 생성되더라도 충분한 산화제 공급으로 인하여 지르칼로이 표면에 다시 산화막이 생성되어 수소 침투에 보호적 특성을 계속 가지게 된다. 그리고 산화막이 보호적 특성을 가질 수 있는 수소/수증기 분압에는 어떤 임계치가 존재하며[8] 수소 압력, 온도, 그리고 시편의 표면 조건에 따라 대량 수소 침투를 일으킬 수소/수증기의 임계치는 지르칼로이 합금에 따라 표 1 과 표 2 와 같이 정리될 수 있다 [9-12].

핵연료 피복관에 프레팅등 여러 원인에 의해 1차 결함이 발생할 경우 대형 피복관 손상중의 하나인 이차 수소화 손상이 일어날 확률이 증가하게 된다. 이차 수소화에 의한 연료봉이 손상되기 위해서는 먼저 직경  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  mm 정도의 미세균열과 같은 일차결함이 존재해야 하며, 이러한 일차 결함은 PCI (Pellet Cladding Interaction)나 연료봉의 프레팅 마모 혹은 일차 수소화에 의해 발생할 수 있다. 정성적인 이차수소화 손상 과정을 그림 1에 도시하였다.

본 연구에서는 산화가속화에 대한 수소기체의 영향과 수소의 가속화 침투를 평가하기 위하여 TGA 실험 장치를 이용하여 지르칼로이-4 합금과 수소 기체의 반응과 더불어 피복관내의 수소/수증기 혼합 분위기를 재현하여 수소/수증기 비에 따라 수소화 반응과 산화 반응이 일어나는 경향과, 두 반응이 동시에 일어날 때 생성되는 수소화물에 의한 산화가속화와 산화막이 수소 침투에 어떤 역할을 하는가에 대한 연구를 수행하였다.

## 2. 실 험

500°C, 1 기압하에서 수소/수증기 분압을  $10^7$ ,  $10^5$ ,  $10^3$  그리고 순수 수증기 하에서 실험을 수행하였다. 수소/수증기 분압 재현을 위하여  $10^7$  과  $10^5$  분압은 각각 초고순도, 고순도 수소 기체,  $10^3$ 은 cold-trap 을 이용하였다. 그리고 각 분압에서의 실험의 재연성을 높이기

위해 시편의 길이, 절임 (pickling) 시간들을 일정하게 수행하였으며, 또한 장치 특성상 한번에 여러 개의 시편을 장착하고 실험을 수행할 수 없기 때문에 실험 결과의 신뢰성을 높이기 위하여 재연성 있는 결과가 생성될 때까지 여러 번 반복 실험을 수행하였다. 그리고 각 단계에서 지르칼로이-4 시편이 산화와 수소화 중 어느 반응이 더 우세한지 그리고 두 반응이 서로 어떤 연관이 있는지 평가하기 위하여 수소/수증기 분압이  $10^5$  일 때의 시편을 가지고 SEM (Secondary Electron Microscope), EDX(Energy Dispersive X-ray spectrometer)를 통하여 지르칼로이 시편의 미세구조 분석을 하였으며, LECO 수소 분석기로 시편내의 수소함유량을 측정하였다.

## 2.1 실험 장치

본 연구에서는 Zr 합금과 수소/수증기 혼합기체와의 반응에 따른 무게 증가를 실시간 (in-situ)으로 측정하기 위해 초정밀 전자저울(electro-micro-balance)을 장착한 TGA (Thermo-Gravimetric Apparatus)로 실험을 수행하였다. TGA 장치의 개략도는 그림 2에 나타내었다. 초정밀 전자저울은 반응에 따른 무게 증가를 weighting cell에서 전기적 신호로서 변환 증폭시켜  $1 \mu\text{g}$ 까지의 무게 변화를 측정할 수 있다. 이는 본 연구에서 사용한 시편의 경우 약 1 ppm의 수소침투에 해당하게 되며 이 값들은 PC의 자료 자동 저장 장치(data acquisition system)를 통해 설정한 시간간격(30 초~1 분)으로 PC에 저장되도록 하였다. 준비된 시편은 백금선에 의해 매달리며 weighing cell은 냉각수에 의해 반응로의 온도와 달리 상온으로 온도가 일정하게 유지된다.

중요한 실험 변수인 수소와 수증기의 분압은 cold trap 내 얼음의 온도를 이용하여 조절하였다. 온도는 고체-액체 평형온도를 가지고 일정하게 유지하였으며, 원하는 온도를 얻기 위한 시스템과 그 온도에서의 얼음의 수증기압을 표 3에 나타내었다.

시편은 Sandvik사에서 공급된 지르칼로이-4 튜브를 저속 절단톱을 이용하여 자른 후 파단면이나 모서리 부분에 생기는 날카로운 부분을 600-grid 연마지로 갈아 길이가 1 cm 되게 만들었다. 그리고 실험 직전, 보관 중에 생긴 얇은 산화막을 제거하기 위하여 증류수:질산:불산을 50:47:3의 비율로 만든 절임 용액으로 3분간 절임하였으며, 절임 후 시편 표면에 붙어 있을 수 있는 불순물을 제거하기 위하여 흐르는 물에서 3분간 시편을 세척한 후 초음파 세척을 수행하였다.

## 2.2 실험 절차

준비된 시편을 반응로 내의 시편 걸이에 걸고 헬륨기체를 충분한 시간 흘리면서 반응로 내를 불활성 분위기로 만들어 준다. 충분한 시간이 지나 TGA가 안정화 되면 온도조절기로 원하는 온도를 설정한다. 원하는 온도에 도달한 후 전자저울이 안정화 될 때까지 기다린 후 수소/수증기 혼합기체를 300 cc/min의 속도로 흘려주게 되면 장착된 tube 시편과 수소가 반응을 시작하게 되며 이때 반응에 따른 tube 시편의 무게증가는 원하는 시간 간격(10 초~1 분)으로 실시간 측정된다. 수소/수증기 혼합 기체의 압력은 1 기압하에서 실

험을 수행하였다.

실험이 종료된 후에는 반응 시편의 미세 구조 분석을 위한 광학 현미경, SEM, 수소 함량 분석을 위하여 헬륨기체를 흘려 반응로 내를 다시 불활성 분위기로 만들어 주어 더 이상의 반응을 억제하여 주었다.

### 3. 결과 및 논의

수소화 반응은 산화에 비해 매우 빠른 반응이라는 것을 알 수 있었으며 이때 생성된 수소화물은 산화반응을 가속시키게 된다는 사실도 밝혀졌다. 그러나 이렇게 생성된 산화막은 수소의 침투를 방해하지만 반응이 진행되어 수소화가 이루어질수록 지르칼로이 수소화물의 취화성에 의하여 시편 외형이 상당히 많이 변형된 것을 관찰할 수 있었다. 그림 3은 수소/수증기 비율에 따른 시편의 무게 증가를 mg 단위로 나타내었다.

지르칼로이-4와 수소/수증기 혼합기체와의 반응은 수소/수증기 비율이  $10^7$  때는 시간에 따라 선형적인 무게 증가 반응을 보였으며,  $10^5$ 과  $10^3$ 은 각각 3 단계로 나눌 수 있는 무게 증가를 볼 수 있었다. 실제 수소/수증기 비율이  $10^7$ 일 경우는 순수 수소의 반응과 같아 약 5mg 정도의 무게 증가가 일어나면 시편은 수소화에 의한 균열편으로 인해 시편의 일부분이 떨어져 나가게 되며 이로 인해 실제 저장되는 무게증가가 변하게 되므로 일단 균열편이 관찰되면 실험을 종료하였다. 수소/수증기 비율이 다른 경우에도 균열편에 의한 무게 감소가 나타나면 실험을 종료하였는데, 수소/수증기 비율이 작아질수록 높은 무게증가에서 균열편이 관찰되는 경향이 있었는데 이는 수소화에 의한 무게증가에 산화에 의한 무게증가가 더하여진 결과이다. 그리고 수소화물은 산화물보다 더 취화적 특성을 가진 것을 알 수 있다.

수소/수증기 비율이  $10^5$ 과  $10^3$ 일 경우 반응 초기에는 지르칼로이-4 표면과 수소가 직접 반응하여 금속 내에 수소의 흡수로 인한 선형적인 무게증가가 나타났다. 수소/수증기 비율이  $10^7$ 일때의 무게 증가율 보다는 다소 완만한 기울기를 보였으며 이는 미량이나마 존재하는 수증기에 의한 시편의 산화로 인해 생기는 시편표면의 얇은 산화막이 수소 기체와 지르칼로이-4 시편의 직접적인 반응을 방해하기 때문인 것으로 생각된다.

두번째 단계에서는 1 단계에서 침투된 수소화물에 의해 산화가 가속화되며 이렇게 산화막이 두꺼워지면서 산화막이 수소와 지르칼로이 표면과의 직접적인 반응을 방해하게 된다.

그리고 마지막 세번째 단계로 산화가 진행됨에 따라 산화막의 부피 팽창에 의한 미세 구조의 변화로 인해 수소 침투에 더 이상 보호적 특성을 가질 수 없게 되어 대량 수소 침투가 일어나는 것을 볼 수 있었는데, 약 6 mg의 무게 증가를 나타내는 지점에서 급속한 무게 증가가 일어나는 구간이 시작되었다. 수소/수증기 혼합기체의 비율이  $10^3$ ,  $10^5$  일 때 모두 비슷한 반응을 나타내었으며, 그리고 수소/수증기 분압의 비율이 높을수록 가속화된 무게 증가가 빨리 관찰되었다. 순수 수증기하에서의 산화 반응과 비교하여 수소/수증기 혼합 기체하에서 무게 증가가 더욱 가속화된 것을 볼 수 있다.

그리고 위의 각 단계에서의 시편의 미세구조를 분석하기 위하여 500 °C 수소/수증기 혼

합기체의 분압 비율이  $10^5$  일때 반응시킨 각 단계에서의 시편을 준비하여 SEM 과 산화막의 EDX 분석, 그리고 LECO 수소 분석기를 통하여 시편의 수소량을 측정하였다. 시편들의 수소분석 결과는 표 4 와 같다. 표 4 를 보면 각 시편의 반응종료시 총 무게 증가와 시편의 산화막 두께, 그리고 수소 함유량을 보여 주며, 산화막 두께와 수소 함유량을 무게 증가분으로 환산하였다 (산화막  $1 \mu\text{m} = 0.886\text{mg}$ ,  $1000\text{ppm}$  수소 함유량 =  $1.1\text{mg}$ ). 수소 함유량과 산화막 두께에 의한 무게 증가를 더하면 실제 총 무게 증가보다 크게 나타나는데 이것은 실험시 데이터 획득 프로그램이 종료한 후에도 반응로에 남아 있는 잔류 기체와의 반응에 의한 무게 증가로 볼 수 있다. 이를 최소로 하기 위하여 실험 종료시 항상 헬륨 기체를 흘려 주고 있다.

그림 4 는 각 단계에서의 SEM 그리고 EDX 분석 사진이다. 그림 4a)는 무게 증가가  $3.2\text{mg}$  일 때의 시편의 SEM 과 EDX 분석 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 시편에 얇은 산화막이 형성되어 있는 것이 관찰되었으며, 이 산화막에 의해 수소의 반응이 다소 지연되었다고 보여진다. SEM 사진을 통하여 산화막내의 균열이나 기공은 관찰할 수가 없었으나 금속 내에 존재하는 기공들은 관찰할 수 있었으며, 지르칼로이 시편에 수소화물이 형성되어 있는 것을 볼 수 있었다. 그림 4b)는 무게 증가가  $5.7\text{mg}$  일때의 사진이며, 약  $3 \mu\text{m}$  정도의 산화막이 형성되어 있는 것이 보였다. 그리고 첫번째 단계와 마찬가지로 수소화물과 기공을 관찰할 수 있었다. 두 번째 단계의 시편과 첫 번째 시편과의 수소 함유량은 별로 차이가 나지 않으므로 따라서 대부분 두 번째 단계의 무게증가는 산화에 기인한 것으로 알 수 있다.

마지막 단계의 시편에서는 실험이 종료된 후, 육안으로 파단면을 보았을 때에도 다른 시편과는 다른 형상을 하고 있었으며, 그림 4c)를 보면 대량 수소 침투에 의해 앞의 두 시편과는 상당히 다른 미세구조를 가지고 있는 것이 관찰되었다. 이는 대량 수소침투에 의하여 지르칼로이-4 시편의 금속조직이 완전히 변화되어 더 이상 금속의 특징보다는 수소화물의 특징을 가진 것으로 간주된다.

순수 수증기 산화에 비해 수소/수증기 혼합 기체 분위기 하에서는 산화가 더욱 가속화 되는 것을 볼 수 있었으며, 특히 반응 초기에 상당한 산화량 증가를 보였다.

#### 4. 결 론

이번 실험을 통하여 수소와 반응과 산화 반응은 서로 경쟁적인 관계이며 두 반응은 동시에 일어나지만 두 반응의 반응 속도의 차이가 크다는 것을 알 수 있었다. 또한 먼저 침투된 수소화물은 산화를 가속시키고 이때 생성된 산화막은 수소침투에 보호 장벽 역할을 하여 수소 기체의 지르칼로이-4 금속내로의 직접적인 침투를 방해 하지만, 어떤 시점을 지나게 되면 더 이상 수소침투에 장벽 역할을 하지 못하고 대량 수소 침투를 허용하게 된다.

수소/수증기 혼합기체와 지르칼로이-4 합금과의 반응은 수소/수증기 비율에 따라  $10^7$  때는 선형적인 무게 증가를 보였으며,  $10^5 \sim 10^3$  사이에서는 3 단계의 무게 증가가 관찰 되었다. 반응초기에는 지르칼로이-4 표면과 수소가 직접 반응하여 금속 내에 수소의 흡수로

인한 선형적인 반응을 보였으며, 두번째 단계에서는 수소화물에 의한 산화가속화로 점점 산화막이 두꺼워 지면서 산화막이 수소와 지르칼로이 표면과의 직접적인 반응을 방해하여서 순수 수증기 산화와 비슷한 속도의 무게 증가를 나타내었다. 마지막 세번째 단계에서는 산화가 진행됨에 따라 산화막의 부피 팽창에 의한 미세구조의 변화로 인해 산화막이 더 이상 수소 침투에 보호적 특성을 가질 수 없게 되어 약 6mg 무게증가 지점에서 대량 수소 침투가 일어났다.

그리고 SEM 사진을 분석한 결과 순수 수증기 산화에 비해 수소/수증기 혼합 기체 분위기 하에서는 산화가 더욱 가속화되는 것을 볼 수 있었으며, 특히 반응 초기에 상당한 산화량 증가를 보였다.

## 참고 문헌

1. E.A. Gulbransen, and K.F. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, **101** (1954) 348
2. J.M. Markowitz and J.C. Clayton, *WAPD-TM-351* (1963)
3. W.M. Muller, J.P. Blackledge, and G.G. Libowitz, *Metal Hydrides*, *Academic Press* (1968)
4. S. Aronson, *WAPD-BT-19* (1960)
5. D.W. Shannon, *Corrosion*, **19** (1963) 414
6. T. Smith, *J. Nucl. Mater.*, **18** (1966) 323
7. L. Lunde, *J. Nucl. Mater.*, **44** (1972) 241
8. G.E. Zima, *HW-66537*, **15** (1960)
9. R.F. Boyle, and T.J. Kisiel, *WAPD-BT-10* (1958)
10. K. Une, *J. Less-Common Metals*. **57** (1978) 93
11. J.C. Clayton, *ASTM STP 1023* (1989) 266
12. Y. Kim, W. Wang, D.R. Olander, and S.K. Yagnik, *J. Nucl. Mater.*, **246** (1997) 43

표 1. 수소/수증기 혼합 기체와 지르칼로이-2 시편의 수소화 반응과 임계값

Temp.(K)	Measured $P_{H_2}/P_{H_2O}$	Critical $P_{H_2}/P_{H_2O}$ [8]	Observation
573	$10^3$ to $10^4$	$4.2 \times 10^2$	Accelerated hydriding
573	$10^5$ to $10^6$	$4.2 \times 10^2$	Massive hydriding
673	$10^2$ to $10^3$	$4.2 \times 10^2$	Accelerated hydriding
673	$10^4$	$4.2 \times 10^2$	Massive hydriding
616	$10^8$	$4.2 \times 10^2$	No massive hydriding

표 2. 수소/수증기 혼합 기체와 지르칼로이-2 시편의 수소화 반응과 임계값

$P_{H_2}$ , (Torr)	Measured $P_{H_2}/P_{H_2O}$	Critical $P_{H_2}/P_{H_2O}$ [8]	Observation
68	66.7	88	Normal corrosion
$8.8 \times 10^4$	$2 \times 10^3$	$9.9 \times 10^3$	Accelerated hydriding
$8.8 \times 10^4$	$1 \times 10^4$	$9.9 \times 10^3$	Massive hydriding
$8.8 \times 10^4$	$>1 \times 10^4$	$9.9 \times 10^3$	Massive hydriding

표 3. 액체-고체 평형온도를 이용한 수소/수증기 혼합 기체의 압력비

System	Temp(°C)	Water Vapor Pressure(Torr)	$P_{H_2}/P_{H_2O}$
CCl <sub>4</sub> /Dry Ice	-23	0.6	$1.3 \times 10^3$
Ethylene glycole/Dry Ice	-15	1.25	$6 \times 10^2$
Water/Ice	0	5	$1.5 \times 10^2$
Water	25	24	$3.2 \times 10^1$

표 4. 수소/수증기 비율이  $10^5$  온도 500°C 하에서 반응시킨 시편의 분석표

Specimen No.	Total Wt. Gain	Oxide thickness	Hydrogen content	Wt. Gain due to only hydriding.	Wt. Gain due to only oxid.
1	3.2mg	1.7 $\mu$ m(1 $\mu$ m)	2593ppm	2.85mg	1.46mg
2	5.7 mg	3.3 $\mu$ m(2.4 $\mu$ m)	3127ppm	3.44mg	2.84mg
3	27 mg	7 $\mu$ m(3.5 $\mu$ m)	21455ppm	23.57mg	6mg



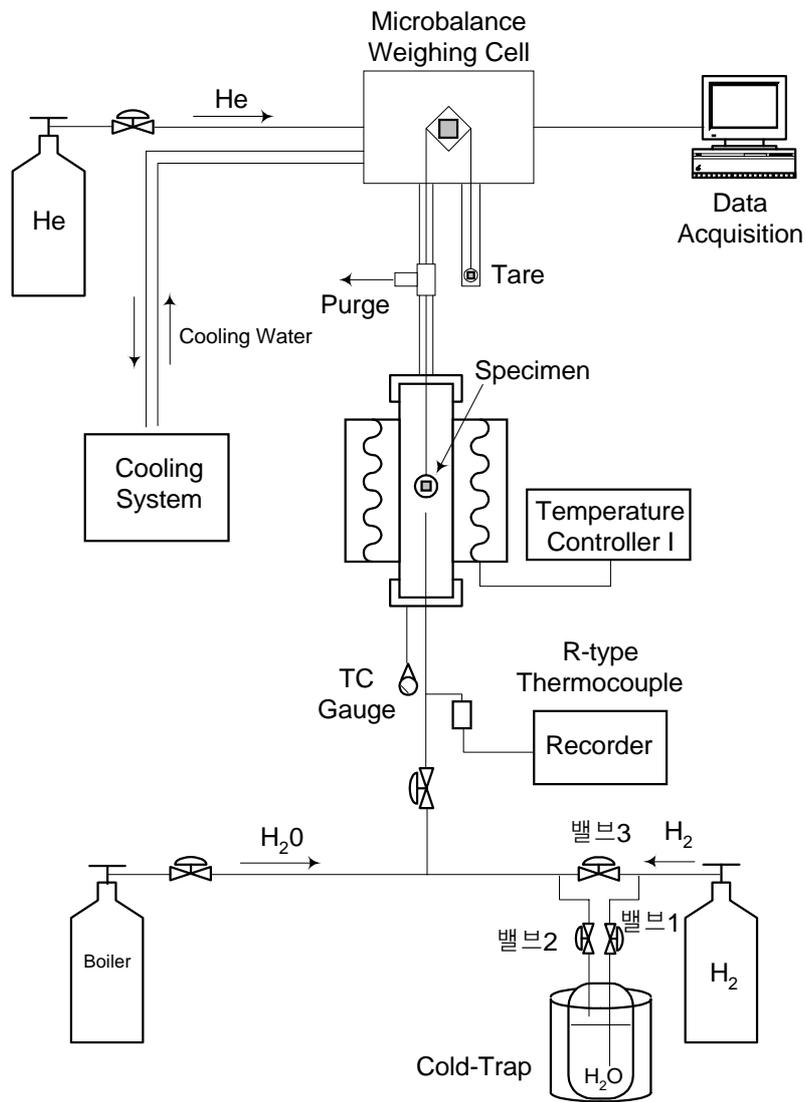


그림 2. TGA 실험 장치 개략도

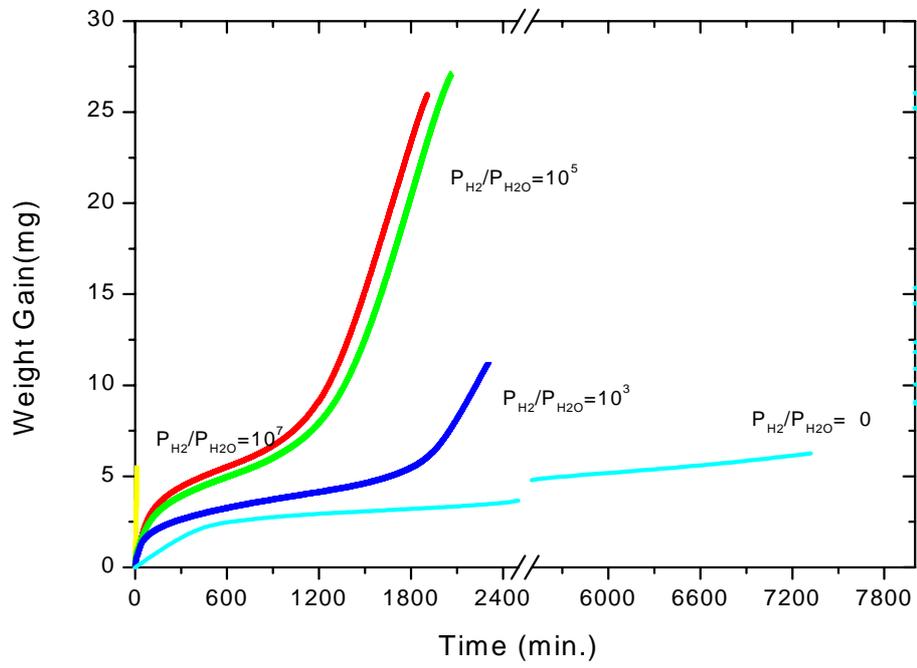
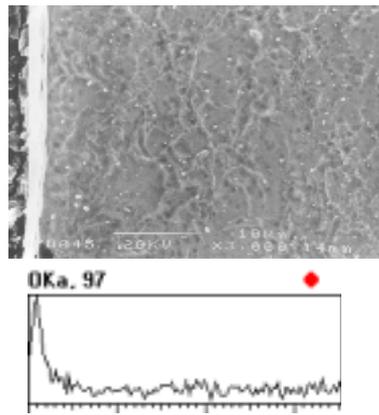
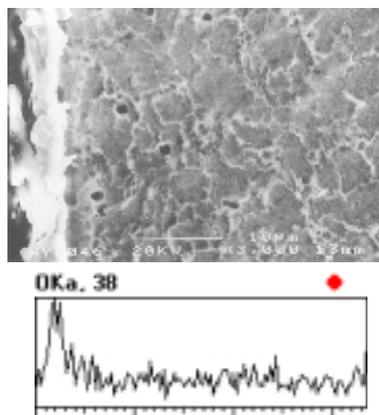


그림 3. 수소/수증기 분압 비율에 따른 지르칼로이-4 시편의 무게 증가의 비교

(a)



(b)



(c)

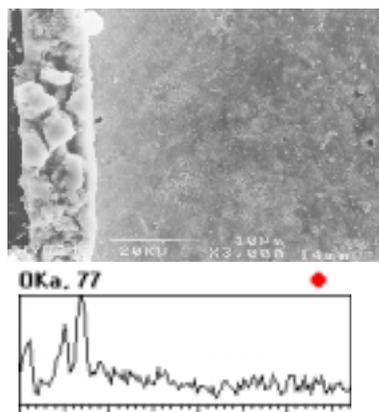


그림 4. 수소/수증기 비 =  $10^5$  일 때 무게증가에 따른 지르칼로이 시편의 SEM 과 EDX 분석 사진

a) 무게증가 = 3.2mg 일 때 b) 무게증가 = 5.7mg 일 때 c) 무게증가 = 27mg 일 때