

지르코늄 합금의 대량수소화에 미치는 표면산화막의 영향

김선기[†] · 방제건 · 김대호 · 임익성 · 양용식 · 송근우 · 김용수*

한국원자력연구원, *한양대학교

Effects of Surface Oxide Film on Massive Hydriding of Zr Alloy

Sun-Ki Kim[†], Je-Geon Bang, Dae-Ho Kim, Ik-Sung, Lim,
Yong-Sik Yang, Kun-Woo Song, Yong-Soo Kim*

Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, 305-353, Korea

*Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

(2008년 10월 1일 접수 : 2008년 10월 28일 최종수정 : 2008년 10월 29일 채택)

Abstract Oxide effects experiments on massive hydriding reactions of Zr alloy with hydrogen gas were carried out at 400 °C under 1 atm in a H₂ environment with a thermo-gravimetric apparatus (TGA). Experimental results for oxide effects on massive hydriding kinetics show that incubation time is not proportional to oxide thickness. The results also show that the massive hydriding kinetics of pre-filmed Zr alloys follows linear kinetic law and that the hydriding rates are similar to that of oxide-free Zr alloys once massive hydriding is initiated. Unlikely microstructure of the oxide during incubation time, physical defects such as micro-cracks and pores were observed in the oxide after incubation time. Therefore, it seems that the massive hydriding of Zr alloys can be ascribed to short circuit paths and mechanical or physical defects, such as micro-cracks and pores in the oxide, rather than to hydrogen diffusion through the oxide resulting from the increase of oxygen vacancies in the hypo-stoichiometric oxide.

Key words massive hydriding, incubation time, short circuit path, hypo-stoichiometric oxide.

1. 서 론

핵연료 피복관으로 사용되고 있는 지르코늄 합금 튜브는 debris fretting이나 냉각수 유동에 의한 핵연료봉 진동 등과 같은 원인에 의해 결함이 발생할 수 있는데 이러한 경우 냉각수와 핵연료봉 겹 내의 압력차에 의해 냉각수가 그 결함을 통하여 핵연료봉 내로 유입되어 수증기화 되면서 피복관 내면과 산화반응을 하게 되어 표면에는 산화막이 형성된다. 이러한 산화반응이 핵연료봉 내에서 진행됨에 따라 반응생성물로 수소가 발생하게 되어 겹 내에는 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 임계치는 온도 및 수소/수증기 압력에 따라 다르지만 약 10²~10⁶의 값을 갖는 것으로 알려져 있다.¹⁻³⁾

이러한 수소 침투에 의한 핵연료 피복관 파손 현상은 대형 2차 파손의 주 원인 중 하나로서 최근 세계 여러

나라의 원자력 발전소에서 잇달아 발생하였다.^{4,5)} 특히 BWR 발전소들의 경우는 그 파손 정도가 매우 심각해 일부 발전소는 가동을 중지해야 하는 사태까지 발생하기도 하였다. PWR의 경우 미국의 Oconee Unit 2⁶⁾나 국내 고리 2호기의 경험에서 보듯이 이러한 파손이 발생할 경우 이 파손은 정격출력 이하의 발전을 초래하고 파손된 핵연료 집합체의 교체 및 처리에 많은 시간과 경비를 추가로 부담케 하는 등 경제성 있는 운전이 많은 장애를 줄 수 있다. 특히 현재 국내 원자력발전에서 운영 중인 고연소도, 장주기 핵연료의 경우 심각한 문제로 대두될 수 있다. 그러므로 이러한 핵연료 피복관의 수소 침투와 그에 따른 제 현상의 연구는 핵연료 피복관의 건전성 확보 및 안전성, 경제성 측면에서 반드시 규명되어야 하지만, 국내에서는 현재 이에 관련한 연구결과가 없는 실정이다. 그러나 해외 원자력 선진국가에서는 여러 원자력 관련 회사 및 연구기관들이 공동으로 그 정확한 원인과 파손기구 규명을 위한 여러 갈래의 연구를 진행 중에 있다. 그러나 이러한 대량수소침투 거동에 관한 연구는 아직까지 확립된 침투기구 및 그에 대한 제 조건들이 명확히 밝혀지지 않은 실정이다. 이는 Zr 합금과 수소의 반응속도, 반응기구에 관한 실험자료 및 연구의

[†]Corresponding author

E-Mail : kimsk@kaeri.re.kr(S. K. Kim)

부족에 기인하고 있으며 따라서 상용 핵연료 피복관 재료인 Zr 합금과의 수소반응기구 규명 및 수소침투에 의한 손상연구에 있어서 반응속도 연구 및 반응속도에 결정적인 영향을 미치는 표면 산화막의 영향평가가 반드시 선행되어야 한다. 최근 국내는 물론 국제적으로 고연소, 장주기 원전운전이 자리잡게 되어 피복관 부식이 가속화되고 이에 따른 수소침투 및 2차 수소화에 의한 손상 잠재성이 증가하는 등 점점 가혹한 조건이 되고 있으므로 Zr 합금과 수소와의 반응연구 및 표면 산화막의 영향평가의 중요성은 그 어느 때 보다 커지고 있다.

특히, 이러한 대량수소침투현상의 경우 결함 핵연료봉(defective fuel rod)의 경우에 문제의 심각성이 큰데도 불구하고 또한, 핵연료봉내에서의 산화반응과 이에 따른 대량수소침투에 대한 표면 산화막의 역할 규명이 2차 대형 파손의 가장 결정적 요인임에도 불구하고 그 명확한 기구가 확립되어 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 결함 핵연료봉 내면에서의 수소침투 반응을 모사하기 위하여 Zr 합금과 수증기와의 산화반응을 통하여 표면에 산화막을 형성시킨 후, 표면 산화막이 형성된 Zr 합금을 수소와 반응을 시킴으로써 대량수소침투가 일어나기까지의 잠복기와 대량수소침투를 허용한 후의 수소침투거동을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편준비 및 실험 절차

본 연구에서 사용된 관형 지르코늄 합금시편의 경우, 두께 0.8 mm인 Zr-0.8Sn-0.2Nb 및 Zr-0.8Sn-1.0Nb 합금을 사용하였으며 10mm×20mm의 크기로 절단한 후 Pt선으로 걸어서 지지할 수 있도록 드릴로 구멍을 가공하였다. 표면조건을 동일하게 하기 위해 2,000 grit의 SiC 샌드페이퍼로 연마하였다.

연마된 시편은 공기 중에서 보관 중 형성된 산화막을 제거하기 위해 H₂O : HNO₃ : HF = 50:47:3 조성의 용액안에서 3분간 산세를 실시하였다. 표면에 남아있는 불산 성분이 수소침투의 가속에 영향을 줄 수 있다고 보고된 바가 있기 때문에,⁷⁾ 산세 직후 시편 표면부에 불산 성분이 남아있지 않도록 흐르는 수도물로 3분간 세척한 후, 아세트용액 안에서 3분간 초음파세척을 실시하였다. 초음파세척이 끝난 시편은 증류수로 깨끗이 씻은 후 잘 건조하여 Pt선으로 걸어 TGA 장치 안의 또 다른 Pt선에 연결하였다.

본 연구에서는 Zr 합금과 수소와의 반응에 따른 무게 증가를 실시간(*in-situ*)으로 측정하기 위해 electro-micro-balance를 장착한 TGA(thermo-gravimetric apparatus)를 설계, 제작하여 본 실험을 수행하였다. TGA 장치의 개략도는 Fig. 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 1 μg 까지의 무게 변화를 나타내게 된다. 이 값은 본 연구에서 사용한 시편의 경우 약 1 ppm의 수소침투에 해당하며 이러한 무게 증가값(weight gain)은 자료획득장치를 통해 설정한 시간간격(6초~3분)으로 PC에 자동으로 저장되도록 하였다.

준비된 시편은 Pt선에 의해 지지되며 micro-balance weighing cell은 냉각장치에 의해 반응부 내의 온도가 고온으로 되어도 온도가 일정하게 유지된다. 이는 micro-balance weighing cell은 주변온도가 달라지게 되면 무게 값이 다르게 나타날 정도로 예민하기 때문이다.

Micro-balance가 안정화 된 후 헬륨기체를 충분한 시간 흘리면서 반응부 내부를 불활성 분위기로 만든 후 온도조절기로 원하는 온도를 설정한다. 이러한 과정은 온도를 올리는 동안 반응부 내의 공기에 의한 산화를 방지하기 위함이다. 원하는 온도에 도달한 후 micro-balance system이 안정화 될 때까지 기다린다. 그리고 나서 수소기체를 200 cc/min의 속도로 흘려주게 되면 장착된 시편과 수소가 반응을 시작하게 되는데 이때 반응에 따른 시편의 무게증가를 micro-balance system과 PC의 자료획득시스템에 의해 일정한 시간간격(6초~3분)으로 실시간(*in-situ*)으로 측정하게 된다. 실험에 사용된 헬륨과 수소기체로는 99.999 % 순도의 것을 사용하였고 400°C, 1기

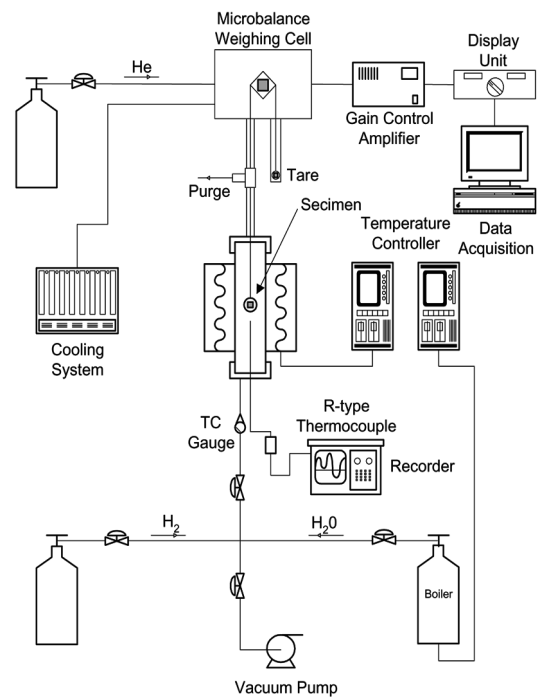


Fig. 1. Schematic diagram of TGA (thermo-gravimetric apparatus)

압 조건에서 실험을 수행하였다. 지르코늄 및 지르코늄 합금의 경우 수소와의 반응에 따라 수소의 원자비가 33% 정도에 이르면 약 550°C 정도에서도 HCP 구조를 갖는 α -phase에서 BCC 구조를 갖는 β -phase로 상변태가 발생하기 때문에 550°C 이하의 온도에서 실험이 수행되어야 하고, 또한 500°C 근방의 고온에서는 수소와의 반응 속도가 매우 빨라, 잠복기 연구에 초점을 맞춘 본 연구에서는 시험온도를 400°C로 설정하였다.

2.2 미세구조 분석

수소화물 분석을 위해 수소반응이 종료된 시편을 마운팅한 후 시편의 단면을 2,000 grit까지 SiC 샌드페이퍼로 연마하였다. 연마된 시편은 수소화물을 관찰하기 위해 H₂O : HNO₃ : H₂SO₄ : HF = 10 : 10 : 10 : 1의 조성을 갖는 에칭 용액으로 swab 에칭하였다. 수소화물은 광학현미경으로 관찰하였다. 잠복기 존재 원인에 대한 규명과 시편표면의 산화막 존재 여부 확인을 목적으로 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하였다. 마운팅된 시편은 금으로 코팅한 후 silver paste로 시편 금속부와 시편 홀더를 연결시켜 전자전도를 용이하게 하였다.

산화막을 형성시킨 시편에 대한 산화막 미세구조 분석의 경우에는 FE SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)를 이용하여 잠복기 과정중의 산화막의 미세구조와 잠복기가 끝난 후 대량수소침투를 허용한 산화막의 미세구조 차이를 비교, 관찰하였다. 이 때 산화막은 시편 단면부의 산화막이 아닌 금속과 산화막의 계면 부분을 관찰하였다. 이는 단면을 통한 산화막을 관찰할 경우 시편의 연마과정 및 폴리싱 과정에서 산화막이 손상을 받아 실제의 산화막 상태를 재현하기 어렵기 때문이다.

먼저 한쪽면의 산화막을 기계적으로 연마한 후 노출된 금속부를 에칭 용액(H₂O : HNO₃ : HF=45 : 45 : 10)으로 녹여내어 남아있는 산화막을 관찰하였다. 이 경우 기계적 손상을 전혀 받지 않기 때문에 실제 산화막의 상태를 그대로 보존하여 관찰할 수 있다.

3. 결 과

수증기 산화를 통하여 시편 표면에 산화막을 형성시킨 Zr - 0.8Sn - 0.2Nb 3원계 합금 시편에 대한 400°C에서의 수소와의 반응에 따른 무게증가를 시간의 함수로서 Fig. 2에 나타내어 산화막을 입히지 않은 경우와 비교하였다. Fig. 2에서 보는 것처럼 산화막을 입히지 않은 시편의 경우에는 수소환경에 노출된 직후부터 바로 반응에 따른 무게증가가 나타나지만 1 μ m 두께의 산화막을 입힌 시편의 경우에는 무게증가가 초기에는 거의 나타나지 않는 시간구간, 즉 잠복기(incubation time)가 존재하였다. 산화막 두께가 1 μ m인 시편의 경우 약 370분의 잠복기를

보인 후 급격한 무게증가가 관찰되었는데 같은 산화막 두께인 1 μ m 산화막이 형성된 또 다른 시편의 경우에는 1,850분까지도 대량수소침투가 발생하지 않았다.

Zr 합금 표면의 산화막은 산화환경을 유지할 수 있을 만큼 충분한 산화제가 존재할 경우 수소침투에 대한 보호 장벽으로 존재할 수 있다. 일반적으로 산화막이 보호막으로 작용할 수 있는 수소와 산화제의 어떤 임계치(critical ratio)가 존재하는 것으로 알려져 있다. 그 임계치는 온도, 압력, 산화제의 종류에 따라 다르며 수소/산화제의 비가 임계치 이상이면 산화막은 더 이상 보호막 역할을 수행할 수 없게 되고, 따라서 산화막의 금속 내로 용해되는 산소의 용해속도는 새로운 산화막의 형성속도를 초과하게 된다. 이 경우 소위 산화막의 ‘breakdown’ 과정이 발생하게 되어 수소와 금속이 직접적으로 반응하게 되며 따라서 대량수소침투(massive hydriding)를 허용하게 된다.

Zr - 0.8Sn - 1.0Nb 3원계 합금의 경우에도 Fig. 3에서 보는 것처럼 산화막의 두께가 천이후 영역의 두께인 8.8~8.9 μ m 정도인데 약 370분의 잠복기를 거친 후 대

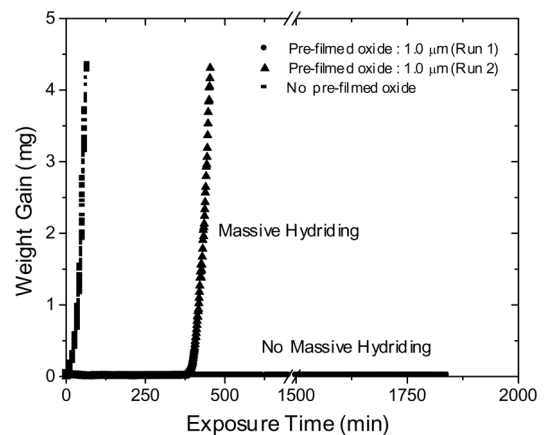


Fig. 2. Weight gain of pre-oxidized Zr - 0.8Sn - 0.2Nb alloy by hydrogen absorption

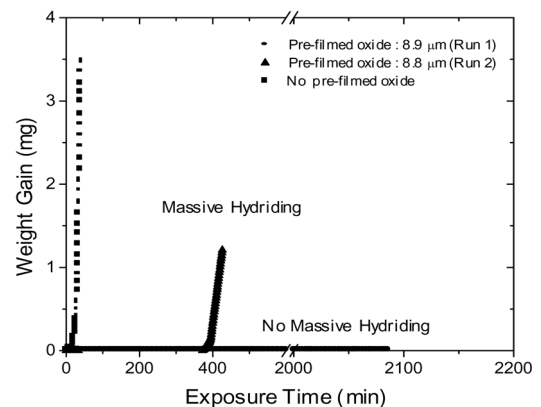


Fig. 3. Weight gain of pre-oxidized Zr - 0.8Sn - 1.0Nb alloy by hydrogen absorption

량수소침투를 허용한 결과와 함께 2,080분까지도 산화막의 보호적 성질이 유지되기도 하였다. 실험결과와 재현성을 위해 추가실험을 수행하였는데 이 경우에도 역시 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 4,300분까지의 반응 실험에서도 대량수소침투가 발생하지 않았다. 이러한 사실로 볼

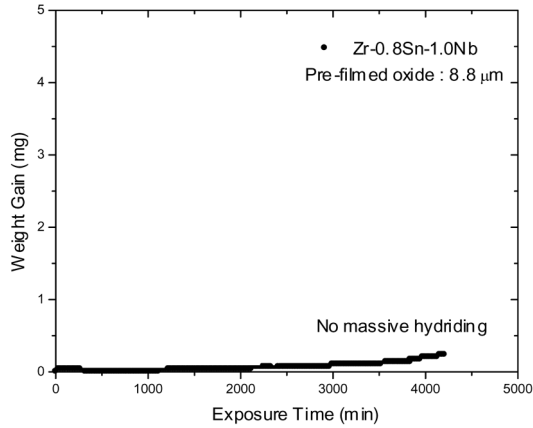
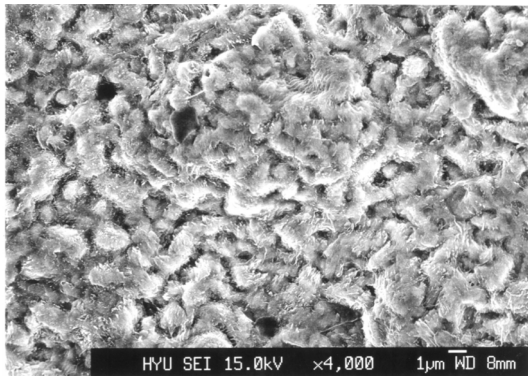
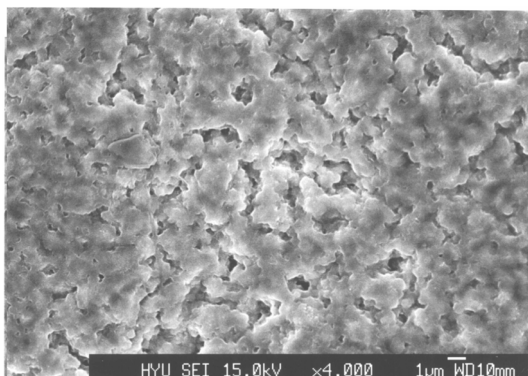


Fig. 4. Incubation period of pre-oxidized Zr - 0.8Sn - 1.0Nb alloy before massive hydriding



(a)



(b)

Fig. 5. SEM morphology at metal/oxide interface of pre-oxidized Zr - 0.8Sn - 1.0Nb alloy (Oxide thickness : 8.8 μm) (a) Incubation period (b) After incubation period

때, 잠복기는 산화막 두께와는 명확한 상관관계가 없는 것으로 판단되며, 이는 잠복기가 산화막 두께에 비례한다는 기존의 보고⁸⁾와는 상반된 결과이다.

Zr 혹은 Zr 합금은 표면에 산화막이 존재할 경우 그 산화막이 수소침투에 대한 보호막으로 작용하게 되는데 주위가 충분한 산화제 분위기로 존재할 경우에는 그 보호적 성질을 계속 유지할 수 있게 된다.

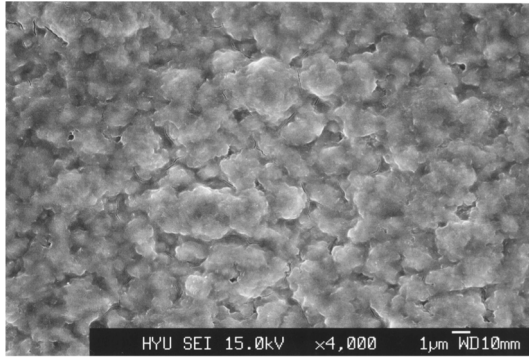
잠복기중의 산화막과 잠복기가 끝난 후 대량수소침투가 발생한 산화막과의 미세구조를 비교, 관찰하기 위해 전장이온 주사전자현미경(Field Ion SEM)을 이용하여 산화막 두께가 8.8 μm 인 Zr - 0.8Sn - 1.0Nb 3원계 합금의 산화막을 분석하였다. 일반적인 산화막 분석과 달리 산화막의 단면을 관찰하지 않고 금속과 산화막 계면부의 산화막을 관찰하여 Fig. 5와 6에 나타내었다. 산화막의 단면을 관찰할 경우 시편 전처리 과정인 기계적인 연마 과정 시에 산화막의 손상 때문에 실제의 산화막 모습을 관찰하는 것이 용이하지 않기 때문에 금속을 녹여내고 노출된 산화막을 관찰하였다. 이 경우 기계적인 손상을 받지 않기 때문에 실제의 산화막 미세구조를 그대로 모사해 관찰할 수 있다. Fig. 5(a)는 대량수소침투를 허용하기 전의 산화막의 미세구조이며 Fig. 5(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 Fig. 6에 나타내었는데 Fig. 6(a)에서 보는 것처럼 미세균열이 관찰되기도 하였다. Fig. 6(b)는 이를 10,000배의 배율로 확대한 구조로서 상당량의 균열이 관찰되었다. 산화막 내 균열의 길이는 수 μm 정도의 크기로 관찰되었다.

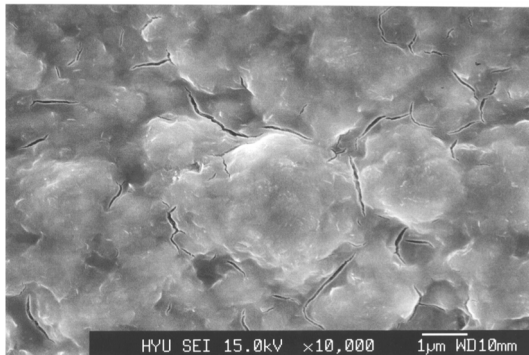
4. 고 찰

본 연구에서는 지르코늄 합금 표면의 산화막이 수소와의 반응에 따른 대량수소침투에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다. 지르코늄은 수소와의 반응성이 좋고 반응속도 또한 매우 빨라 반응시간에 따라 직선적으로 수소침투에 따른 무게증가가 나타남을 확인하였다. 그러나 표면에 산화막이 존재할 경우 이러한 빠른 수소침투를 차단하는 동시에 지연시키는 역할을 한다. 그러나 이러한 산화막도 그 특성에 따라 보호적 특성을 가진 산화막인 경우와 비보호적인 산화막인 경우 그 거동에 있어 차이를 보이며, 연구자마다 약간의 이견이 존재하고 있다. 지르코늄 수소화의 산화막 영향에 대한 주요 선행연구를 중심으로 고찰해보면 다음과 같다.

Gulbransen과 Andrew⁹⁾는 지르코늄 산화막이 수소기체



(a)



(b)

Fig. 6. SEM morphology at metal/oxide interface of pre-oxidized Zr - 0.8Sn - 1.0Nb alloy (Oxide thickness : 8.8 µm) (a) magnification × 4,000 (b) magnification × 10,000

분위기에 존재할 때 금속의 수소침투반응을 강력히 저지시킨다고 보고 하였고, 300~400 °C의 온도 범위에서 산화막을 통한 수소의 침투를 연구하였다. 그 결과 산화막이 수소침투를 허용할 수 있는 상태일 경우 대량수소침투가 발생하여 금속내에 수소화물이 석출되게 되며 수소침투를 허용하지 않는 상태일 경우 대량수소침투는 발생하지 않고 시편의 edge부에 존재할 수 있는 결함을 통하여 수소침투가 발생할 수도 있음을 확인하였다.

Marshall¹⁰⁾은 0.03 atm 이하의 수소압력에서의 실험을 통해 ZrO₂ 산화막의 ‘breakdown’ 의해 수소침투가 발생한다고 보고하였다. Stoichiometric ZrO₂ 산화막이 수소기체 분위기에서 점진적으로 hypo-stoichiometric ZrO₂ 산화막으로 산소공공(oxygen vacancy)이 증가하면서 어느 시점에 산화막내 이러한 산소공공이 빠른 수소침투를 허용할 정도로 충분할 경우 이것을 산화막의 ‘breakdown’ 이라고 하였다.

Shannon¹¹⁾ 또한 이러한 산화막의 breakdown에 대해 수소침투 과정중의 산화막내 전기저항을 실시간으로 측정하여 실험적으로 설명하였다. 그 결과 산화막을 통해

수소침투가 이루어 지는 시점에서 산화막의 전기저항이 상당히 감소함을 발견하였다. 이러한 결과에 대해, 산화막을 통한 대량수소침투는 산화막이 hypo-stoichiometric 한 상태로 바뀌는 것에 기인하는 것으로 주장하였다.

Cox¹²⁾의 경우 산화과정 동안의 수소침투 기구를 설명하였는데 보호적 성질의 산화막이 breakdown되는 것에 대해 화학적 측면에 의한 breakdown이라기 보다는 기계적인 breakdown, 특히 산화막내의 기공(pore)형성으로 풀이하고 있다. 산화제가 충분하지 못할 경우에는 초기의 보호적 성질 때문에 수소침투를 허용하지 않는 잠복기(incubation time)를 거친 후 수소기체와 지르코늄 금속과의 직접반응을 허용하게 되어 대량수소 침투를 허용할 수 있게 된다고 주장하였다. 또한, 이러한 산화막의 기계적 혹은 물리적 breakdown은 산화에 따른 부피팽창에 기인한 산화막내의 압축응력(수 GPa 정도의 응력), 산화막내의 기공의 생성 및 이웃하는 결정입자들 간의 산화속도의 차이 등에 의해 야기된다고 보고하였다. 이러한 조건하에서의 수소의 침투는 산화막의 격자를 통한 확산에 의해서 침투하는 것이 아니고 미세균열이나 기공을 통하여 금속매질과의 직접적인 반응을 하게 된다. 그러나 산화제가 충분한 환경에서는 산화막의 회복(repair)이 일어나 대량수소침투는 발생할 수 없게 된다.

Aronson¹³⁾은 산화막을 입힌 시편과 입히지 않은 구형 및 판형의 Zr 시편의 400°C 수소반응 실험을 통하여 산화막을 입힌 시편에서 수소침투에 대한 잠복기를 관찰하였으며 그 결과 판형 시편의 경우에는 구형 시편의 경우 보다 잠복기가 짧게 나타났는데 이는 판형 시편의 경우 시편의 날카로운 모서리(edge) 부분이 존재하여 이 부분에서 산화막의 breakdown이 우선적으로 발생하기 때문이라고 추측하였다.

또한 Une⁸⁾는 Zircaloy-2와 수소와의 반응에 미치는 산화막의 영향을 0~1 µm의 산화막 두께 범위에서 산화막의 두께에 따라 반응에 대한 잠복기를 평가함으로써 상호간에 비례관계가 성립함을 실험을 통하여 보여 주었다. 이러한 사실로부터 산화막의 breakdown이 발생하기 전까지는 산화막 ZrO_{2-x} 층을 통한 수소의 확산이 반응속도의 지배과정을 주장하였다. 그러나 Une의 이러한 주장은 실험 데이터의 부족으로 잠복기와 산화막 두께간의 관계가 비례한다고 설명하기에는 무리가 따르고 있다.

Smith¹⁴⁾ 또한 수소의 침투속도는 산화막 두께에 반비례한다고 보고하였으며 수소는 산화막층 ZrO_{2-x}내의 산소공공(oxygen vacancy)이나 결정립계를 통하여 확산해 가는 것으로 생각하였다. 그는 또 수소의 침투속도는 수소압력에 직접적으로 비례한다고 주장하였으며 반응의 속도결정 단계는 산화막을 통한 확산으로 설명하였다.

Zima¹⁵⁾는 300~400 °C의 온도범위에서 산화막이 형성된 Zircaloy-2에 대해 대량수소침투가 발생할 수 있는

수소/수증기의 임계비에 관한 조건식을 다음과 같이 제안하였다.

$$P(\text{H}_2) / P(\text{H}_2\text{O}) > 6[P(\text{H}_2)]^{2/3} \quad (\text{Torr}) \quad (1)$$

그러나 위의 조건식은 매우 제한적인 실험 데이터에 근거한 것으로서 Clayton¹⁶⁾은 Zima의 이러한 모델식에 의해 평가한 임계비와 여러 연구자들에 의해 보고된 임계치에 대한 실험결과와 비교하였다. 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

일반적으로 수소침투에 대한 보호적 성질을 가지고 있는 Zr 산화막이 어떻게 대량수소침투를 허용하는지에 관하여 두 가지 기구가 제안되고 있다.

첫째는 산화막의 hypo-stoichiometry와 관련된 기구로서 매우 얇은 산화막의 경우나 환원조건에 놓여있는 산화막의 경우 산화막은 hypo-stoichiometric하게 되므로 산소공공이 증가하게 되어 대량의 수소침투를 허용하게 된다는 기구이며 둘째는 산화막내의 short circuit path 기구로서 산화막내의 미세균열, 기공, 금속간 석출물, 전위 그물망 등과 같은 기계적 혹은 물리적인 결함을 통하여 수소가 산화막을 통해 확산함으로써 침투가 일어나는 것이 아닌 Zircaloy metal substance와의 직접적인 반응을 하게 되어 대량수소침투를 허용하게 된다는 기구이다.

Une⁸⁾는 Zircaloy표면의 산화막이 Zircaloy와 수소와의 반응에 미치는 영향을 0~1 μm의 산화막 두께 범위에서 산화막의 두께에 따라 반응에 대한 잠복기를 조사함으로써 상호간에 비례관계가 성립함을 실험을 통하여 보여주었으며 이러한 사실로부터 표면산화막의 breakdown전까지는 산화막 ZrO_{2,x}를 통한 수소의 확산이 반응속도의 지배과정임을 주장하였다. 그러나 Une의 주장은 설득력을 가질 실험데이터가 부족하며 따라서 잠복기와 산화막 두께간의 관계가 비례한다고 보기 어렵다.

Smith¹⁴⁾ 또한 수소의 침투속도는 산화막 두께에 반비례한다고 보고하였으며 수소는 산화막 ZrO_{2-x}층 내의 산소공공이나 결정립계를 통하여 확산해 가는 것으로 생각하였다. 그러나 본 연구의 실험결과는 잠복기가 산화막 두께에 비례한다는 보고와는 상반되는 결과로서 산화막 두께 그 자체보다는 산화막의 미세구조적 특성과 같은 다른 요인에 의해 지배를 받는 것을 보여주고 있다. 다시

말해, 산화막이 보호적 성질을 잃고 대량수소침투를 허용하는 것에 대한 제안된 두 기구 중 산소공공의 증가에 따른 대량수소침투는 아닌 것으로 판단된다.

산소공공이 증가하게 되어 수소침투를 허용하게 될 경우 본 실험의 결과처럼 잠복기가 끝난 후 급격한 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 substrate과의 직접적인 반응을 하게 되므로 점진적인 수소침투가 아닌 급진적인 대량수소침투가 가능하게 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 결과에서 볼 수 있듯이 일단 산화막이 보호적 성질을 잃고 대량수소침투를 허용할 경우 그 반응거동은 산화막이 존재하지 않는 경우와 마찬가지로 직선속도법칙을 따름을 확인하였다. 또한 이 때의 반응속도는 산화막이 존재하지 않는 경우와 거의 유사한 반응속도를 보였다. 대량수소침투가 산소공공의 증가로 인한 산화막을 통한 확산속도의 증가에 기인한다면 잠복기 후의 무계증가 거동은 직선적 증가가 아닌 2차식 속도법칙이나 3차식 속도법칙과 같은 반응속도법칙을 따르는 거동을 보였어야 하지만 본 결과처럼 직선속도법칙을 따르는 거동이 관찰되었다는 사실로 보아 대량수소침투가 산소공공의 증가로 인한 산화막을 통한 확산속도의 증가에 의한 것이라기 보다는 산화막내의 미세균열이나 기공과 같은 물리적인 결함을 통하여 금속기지와의 직접반응을 통해 이루어진 것으로 보인다.

Zr은 산화가 되어 Zr 산화막(zirconium oxide)이 되면 부피가 증가하게 되고 따라서 산화막내에는 압축응력이 걸리게 된다. Zr 산화막, 즉 ZrO₂의 경우 Pilling-Bedworth 비는 약 1.56인데, 이 말은 산화반응에 의해 소모되는 Zr 금속의 부피에 비해 산화막의 부피가 56% 증가함을 의미하며, 결국 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 결과들로 종합해 볼 때, 산화막을 통한 대량수소침투는 산소공공의 증가에 의해서라기 보다는 미세균열이나 기공과 같은 산화막내 물리적인 결함에 의해 이루어지는 것으로 보인다.

Table 1. Critical ratio of H₂/H₂O for massive hydriding criterion

Material	Temperature(°C)	Critical ratio	Ref.
Zircaloy2	320	10 ⁵	[11]
Zircaloy2	400	10 ²	[11]
Zircaloy2	343	10 ⁶ - 10 ⁸	[11]
Zircaloy2	300	10 ⁵	[11]
Zircaloy2	400	10 ⁵	[11]

5. 결 론

400°C, 1기압조건에서 TGA 장치를 이용하여 Zr - 0.8Sn - 0.2Nb 및 Zr - 0.8Sn - 1.0Nb 3원계 합금에 대하여 대량수소화 반응거동 및 반응에 미치는 산화막의 영향을 평가한 결과, 다음과 같은 주요 결론에 도달하였다.

1) 기존의 알려진 연구결과와는 달리 1 μm 이상의 산화막에서 잠복기는 산화막 두께에 비례하지 않으며 산화막 두께와 무관하게 나타난다. 따라서 잠복기와 산화막 두께와의 정량적인 상관관계를 도출하는 것은 불가능한 것으로 보인다.

2) 산화막의 두께에 관계없이 일단 대량수소침투가 시작되면 이 경우에도 직선속도법칙을 따르며 산화막이 없는 경우의 수소침투 반응속도와 거의 유사한 속도를 보인다. 따라서 산화막의 대량수소침투 허용은 hypostoichiometry와 관련된 산소공공(oxygen vacancy)의 증가에 따른 산화막내 수소의 확산속도의 증가에 의해서라기 보다는 미세균열이나 기공과 같은 물리적 결함이 최단경로(short circuit path)로 작용함으로써 Zircaloy metal substrate와의 직접적인 반응을 통해 대량수소침투가 발생하는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. R. F. Boyle and T. J. Kiesiel, WAPD-BT-10, p.24, General Electric Co., USA, (1958).
2. H. Uetsuka, T. Furuta, and S. Kawasaki, J. Nucl. Sci. Tech., **19**, 158 (1982).
3. Y. Kim, D. R. Olander, and W. Jae, J. Kor. Nucl. Soc., **25**, 570 (1993).
4. A. Jonsson, L. Hallstadius, B. Grapen-giesser, and G. Lysell, in Proceedings of Fuel for the 90's: ANS/ENS International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, (American Nuclear Society, USA, Vol. 1, 1991) p.371.
5. J. H. Davies and G. A. Potts, in Proceedings of Fuel for the 90's: ANS/ENS International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, (American Nuclear Society, USA, Vol. 1, 1991) p.272.
6. Babcock and Wilcox, EPRI NP-6285-M, p.26-29, Electric Power Research Institute, USA, (1989).
7. L. Lunde, J. Nucl. Mater., **44**, 241 (1972).
8. K. Une, J. Less-Common Met., **57**, 93 (1978).
9. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, J. Electrochem., Soc., **101**, 348 (1954).
10. R. P. Marshall, J. Less-Common Met., **13**, 45 (1967).
11. D. W. Shannon, Corrosion, **19**, 414 (1963).
12. B. Cox, AECL-8702, p.34-38, Atomic Energy of Canada Ltd., Canada, (1985).
13. S. Aronson, WAPD-BT-19, p.45-50, General Electric Co., USA, (1960).
14. T. Smith, J. Nucl. Mater., **18**, 323 (1966).
15. G. E. Zima, HW-665378, p.41-44, General Electric Co., USA, (1960).
16. J. C. Clayton, in Proceedings of the Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, (ASTM STP 1023, USA, 1989) p.266.