

## 상용 핵연료 피복관의 대량수소화 반응속도 연구

김 선기, 김 용수  
한양대학교

### 요 약

상용 핵연료 피복관 재료로 사용되고 있는 Zircaloy-2와 Zircaloy-4 및 ZIRLO™에 대한 수소와의 반응거동 및 속도론적(kinetic) 자료를 얻기 위하여 electro-microbalance가 장착된 TGA (thermogravimetric analysis) 장치를 이용하여 300℃ ~ 500℃의 온도범위에서 1기압 수소와의 반응에 따른 무게증가를 in-situ로 측정하였다. Zircaloy와 수소와의 반응거동은 chamber내 온도상승시 생성되는 산화막에 의해 초기에는 느린 반응이 진행되는 영역이 존재하고 온도가 낮은 350℃ 이하에서는 이것이 잠복기 형태로 나타난 후 직선속도법칙(linear rate law)을 따르며 반응이 가속화 되는 것으로 나타났고 400℃ 이하의 저온에서는 직선속도법칙에서 반응이 지연되는 방향으로 약간의 편차(deviation)가 관찰되었다. 그 결과 Zircaloy-2와 ZIRLO™가 Zircaloy-4보다 수소와의 반응속도가 빠르고 활성화에너지가 낮은 것으로 나타났으며 직선속도법칙을 근거로 하여 각각  $1.1 \times 10^7 \exp(-20,800/RT)$ 와  $1.5 \times 10^6 \exp(-18,000/RT)$  및  $6.9 \times 10^7 \exp(-23,800/RT)$  (mg/dm<sup>2</sup>/min) 의 속도상수를 도출하였다.

또한, 열구배가 존재하지 않는 out-of-pile 조건하에서도 'sunburst' 형태의 국부적 수소침투가 발생할 수 있음이 ~1,000 ppm이상의 수소침투 시편에서 확인되었다. ~3,000ppm이상 침투하게 되면 표면에 수소화물이 농축되어 있는 hydride layer가 형성됨을 관찰하였으며 ~5,000ppm 이상의 경우에는 수소화물의 방향성이 random하였으며 특히, ZIRLO™ 시편의 경우에는 원주방향으로 길게 이어진 수소화물과 기계적 성질에 치명적인 반경방향의 수소화물이 평행하게 배열된 것을 관찰하였다.

### 1. 서 론

Debris fretting, PCI, CILC 등과 같은 원인에 의해 핵연료 피복관에 일차결함이 발생하게 되면 이 결함을 통해 냉각수가 핵연료 봉내로 유입되어 수증기화 되면서 피복관 내면과 산화반응을 일으키게 된다. 산화반응이 진행됨에 따라 반응생성물로 수소가 발생하게 되어 gap내에는 수증기와 수소의 혼합분위기가 형성되는데 일차결함 위치에서 멀어질수록 산화반응의 억제로 수소/수증기의 비는 증가하게 되어 어떤 임계비 이상이 되면 산화막이 더 이상 수소침투에 대한 보호막 역할을 하지 못하게 되어 대량수소침투를 허용하게 된다. 이러한 임계비는 온도 및 수소/수증기 압력에 따라 다르지만 약  $10^3 \sim 10^5$ 의 값을 갖는 것으로 알려져 있다[1-3].

그러나 이러한 수소의 대량침투에 관한 연구는 국내에서는 물론 국제적으로도 확립된 침투기구 및 그에 대한 제 조건들이 명확히 밝혀지지 않은 실정이다. 이는 Zr합금과 수소와의 반응속도,

반응기구에 관한 실험자료 및 연구의 부족에 기인하고 있으며 따라서 상용 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-2와 Zircaloy-4 및 최근에 고연소도용으로 개발되어 상용되고 있는 신합금과의 수소반응기구 규명 및 수소침투에 의한 손상연구에 있어서 반응속도(kinetic) 연구가 반드시 선행되어야 한다. 그러나 피복관 재료와 수소반응 속도연구는 1950년대 Zr에 대한 Belle[4]의 결과와 1970년대 Zircaloy-2에 대한 Une[3]의 연구외에 Zircaloy-4 및 최근에 개발된 고연소도용 합금의 대량 수소침투에 대한 반응속도 연구는 전무한 실정이다. 최근 국내는 물론 국제적으로 고연소, 장주기 원전운전으로 인해 피복관 부식이 가속화됨에 따라 이에 따른 수소침투량도 가속화될 것으로 예측되므로 Zr 합금과 수소의 반응연구의 중요성은 그 어느 때 보다도 커지고 있다. 따라서 본 연구에서는 이차 대량수소침투가 상대적으로 심각한 BWR 핵연료 피복관으로 사용되고 있는 Zircaloy-2와 PWR 핵연료 피복관으로 사용되고 있는 Zircaloy-4 및 최근에 Westinghouse사에서 개발된 고연소도용 피복관인 ZIRLO™의 수소화 반응속도를 구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 장치 및 시편 준비

본 연구에서는 상용 핵연료피복관과 수소의 반응에 따른 무게 증가를 in-situ로 연속적으로 측정하기 위해 electro-micro-balance가 장착한 TGA (thermo-gravimetric apparatus) 를 설계, 제작하여 본 실험을 수행하였다. TGA장치의 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 1 $\mu$ g 까지의 무게 변화가 나타나게 된다. 이러한 값을 data acquisition system을 통해 설정한 시간간격으로 PC에 저장하였다.

본 실험에 사용된 시편은 Sandvik사의 Zircaloy-2, Zircaloy-4 tube 및 Westinghouse사의 ZIRLO™ tube로서 1 cm의 길이(약 1.1 g에 해당)로 잘라 실험을 수행하였으며 실험 전 공기중에서 기 형성된 산화막을 제거하기 위하여 H<sub>2</sub>O : HNO<sub>3</sub> : HF = 50 : 47 : 3 의 비율로 혼합된 용액에서 3분간 pickling한 후 아세톤으로 초음파 세척하였다.

### 2.2 실험절차 및 방법

준비된 시편은 그림 1에 나타난 것처럼 백금선에 의해 지지되며 micro-balance weighing cell은 cooling system에 의해 chamber내의 온도가 고온으로 유지되어도 온도가 일정하게 유지된다. Micro-balance가 안정화 된 후 헬륨기체를 충분한 시간 흘리면서 chamber내를 불활성 분위기로 만든 후 온도조절기로 원하는 온도를 설정한다. 이러한 과정은 온도를 올리는 동안 chamber내의 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 tube시편과 수소가 반응을 시작하게 되는데 이때 반응에 따른 tube 시편의 무게증가(weight gain)를 micro-balance system과 PC의 data acquisition system에 의해 일정한 시간간격(6초~3분)으로 in-situ로 측정하게 된다. 실험에 사용된 헬륨과 수소기체는 99.999%의 순도를 사용하였고 300℃~500℃의 온도범위에서 1기압하 실험을 수행하였다.

### 3. 실험 결과 및 논의

Zircaloy-2와 Zircaloy-4 및 ZIRLO™ tube시편에 대한 300℃ ~ 500℃의 온도범위에서 수소와의 반응에 따른 무게증가(weight gain)를 시간의 함수로서 그림 2-4에 각각 나타내었다. Zircaloy-2의 경우 그림 2에서 보는 것처럼 반응이 진행됨에 따라 수소와의 반응에 따른 무게증가가 초기에는 거의 증가하지 않는 느린영역 또는 일정한 잠복기(incubation time)를 거친 후 직선적으로 증가하는 직선속도법칙(linear rate law)을 따르는 것을 알 수 있다. 한편 400℃이하의 저온에서는 직선속도법칙에서 반응이 지연되는 방향으로 약간의 편차(deviation)가 관찰이 되기도 하였다. 특기할만한 사실은 350℃이하의 반응에서는 수소와의 반응이 개시되어도 반응초기에 무게증가가 나타나지 않았다는 사실이다. 350℃에서의 반응의 경우 약 120분의 잠복기가 지난 후에야 무게증가가 관찰이 되었고 300℃에서는 약 800분이 경과해서야 무게증가가 관찰되었다.

Zircaloy-4 및 ZIRLO™ 에 대한 결과도 마찬가지이며 Zircaloy-4의 경우 그림 3에 나타낸 것처럼 350℃에서 약 70분, 300℃에서는 약 1,000분 이상의 잠복기가 관찰되었다. 이러한 잠복기는 시편의 chamber내 온도상승 중 발생한 공기중 산화(air oxidation)에 의해 표면에 입혀진 수십~수백nm 정도의 산화막에 기인한 것으로 생각된다. Zircaloy의 수소침투에 미치는 산화막의 영향에 대한 기존의 연구에 의하면, 이러한 산화막이 수소침투를 지연시키고 산화막이 보호적 성질을 가지고 있을 때까지는 잠복기가 산화막 두께에 비례한다고 알려져있다 [3]. 진공 조건하에서의 온도 상승중 발생하는 산화를 방지하기 위해 Au-Pd sputtering으로 Zircaloy표면에 coating하는 기법을 사용한 반응연구도 보고되었지만 이 경우에도 잠복기가 관찰이 되었다 [5]. 또한 최근 10<sup>-7</sup> Torr의 진공하에서도 온도 상승중에 Zircaloy표면에 얇은 산화막층이 생성된다는 연구결과도 보고된 바 있다 [6]. 본 연구에서는 이러한 산화막층의 생성을 확인하기 위하여 반응이 종료된 Zircaloy-2와 Zircaloy-4 및 ZIRLO™에 대하여 SEM/EDX(Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 분석을 수행하였다. 그림 5에 Zircaloy-4 단면을 통한 산소의 concentration profile을 나타내었는데 그림에서와 같이 시편 표면에서 산소성분에 대한 peak가 관찰되었고 이는 모든 시편에서도 마찬가지였다. 그림 6은 400℃에서의 Zircaloy-2와 Zircaloy-4 및 ZIRLO™의 온도에 따른 반응속도이며 고연소도용으로 개발된 ZIRLO™ 가 수소와의 반응에 의한 무게증가율, 즉 반응속도가 가장 빠르고 Zircaloy-4가 가장 느리게 나타났으며 이는 다른 온도에서도 동일하였다. 본 연구에서 400℃ 또는 350℃ 이하의 저온에서는 직선속도법칙에서 반응이 지연되는 방향으로 약간의 편차(deviation)가 관찰되었으나 직선적 거동과 큰 편차를 보이지 않아 직선속도법칙을 따른다고 가정하고 반응에 대한 활성화에너지와 속도상수를 도출하여 그림 7-9에 도시하였고 그림 10에서는 이들을 비교 도시하였다. 도출된 활성화에너지 및 pre-exponential factor는 다음과 같다.

- Zircaloy-2 :  $1.1 \times 10^7 \exp(-20,800/RT)$

- Zircaloy-4 :  $6.9 \times 10^7 \exp(-23,800/RT)$

- ZIRLO™ :  $1.5 \times 10^6 \exp(-18,000/RT)$  (mg/dm<sup>2</sup>/min).

직선거동으로부터의 저온반응지연 현상은 수소침투량이 증가함에 따라 표면 근처에  $\delta$ , 혹은  $\delta + \epsilon$  hydride layer가 생성되고 이러한 영역에서의 수소확산이 느려져서 수소확산 과정이 속도결정단계인 표면반응(surface reaction)에 기여를 하게 되어 나타나는 현상이라고 여겨진다. 수소침투에 따른

수소화물 morphology를 그림 11에 나타내었는데 ~5,000 ppm 가량 수소침투된 시편의 경우 표면부위에 hydride layer가 생성되어 있음을 관찰할 수 있다. 또한 ZIRLO™의 경우는 random하게 분포되어 있는 Zircaloy-2와 Zircaloy-4와는 다르게 원주방향 수소화물이 길게 합쳐진 것과 같은 수 mm길이의 수소화물이 다수 관찰되었으며 기계적 건전성에 치명적인 반경방향의 수소화물이 일렬로 평행하게 배열된 모습도 여러 시편에서 관찰할 수 있었다. Une[3]의 경우도 본 연구와 마찬가지로 TGA를 이용하여 직선속도법칙을 기초로한 속도상수를 구하였는데 16,300 cal/mol의 활성화에너지값을 도출하였다. 이 값은 본 연구에서 구한 값보다는 다소 작은 값이지만 본 연구에서 도출한 활성화에너지와 어느정도 유사한 범위내에 있다고 볼 수 있다. 그림 12는 국부적인 수소침투가 발생한 시편으로서 초기 및 손상단계까지 진행된 소위 'sunburst' 형태의 국부적 수소침투 현상이 관찰되었는데 일반적으로 열구배가 존재하는 원자로 가동조건에서만 관찰되는 현상으로 알려져 있지만 본 실험조건인 1기압하, 열구배가 존재하지 않는 out-of pile 조건하에서도 발생한다는 사실이 확인되었다.

#### 4. 결론

Zircaloy-2와 Zircaloy-4 및 ZIRLO™에 대해 300℃~500℃의 온도범위에서 TGA 장치를 이용하여 수소와의 반응에 대한 1기압하 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1) ZIRLO™ 및 Zircaloy-2가 Zircaloy-4보다 수소와의 반응속도가 빠르고 활성화 에너지가 작으며 도출된 활성화에너지 및 pre-exponential factor는 다음과 같다.

- Zircaloy-2 :  $1.1 \times 10^7 \exp(-20,800/RT)$

- Zircaloy-4 :  $6.9 \times 10^7 \exp(-23,800/RT)$

- ZIRLO™ :  $1.5 \times 10^6 \exp(-18,000/RT)$  (mg/dm<sup>2</sup>/min).

2) Zircaloy와 수소와의 반응거동은 chamber내 온도상승시 생성되는 산화막에 의해 초기에는 느린 반응이 발생하는 영역이 존재하고 온도가 낮은 350℃이하에서는 이것이 잠복기 형태로 나타난다. 이후 반응속도는 직선속도법칙을 따라 가속화되며 400℃ 혹은 350℃ 이하의 저온에서는 직선속도법칙에서 반응이 지연되는 방향으로 약간의 편차(deviation)가 관찰되기도 한다.

3) 'Sunburst' 형태의 국부적 수소침투가 1기압하 수소분위기, 또한 열구배가 존재하지 않는 out-of pile 조건하에서도 발생할 수 있다.

#### 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] J.Bell et al., *Journal of Electrochemical Society*, (1954) 211
- [5] G. Meyer et al., *Journal of the Nuclear Materials*, **229** (1996) 48
- [6] J.Bloch et al., *Journal of Alloys and Compounds*, **191** (1993) 179

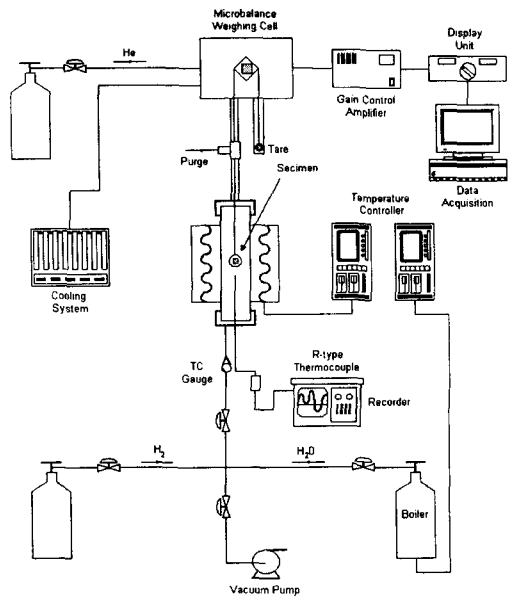


그림 1. TGA 장치 개략도

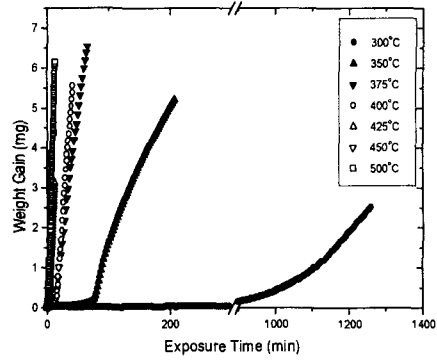


그림 4. ZIRLO™와 수소와의 반응에 따른 무게증가 거동

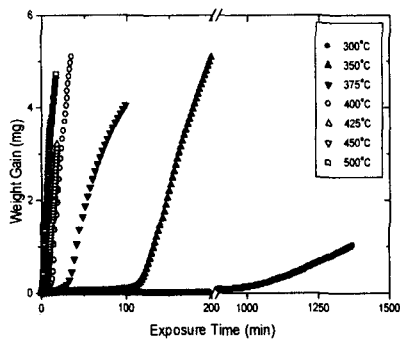


그림 2. Zircaloy-2와 수소와의 반응에 따른 무게증가 거동

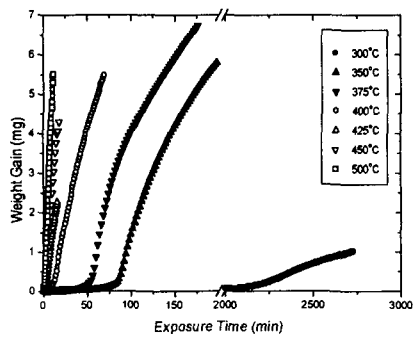


그림 3. Zircaloy-4와 수소와의 반응에 따른 무게증가 거동

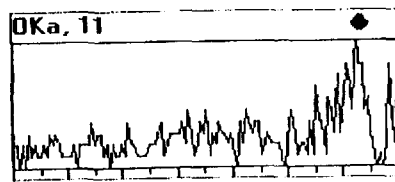
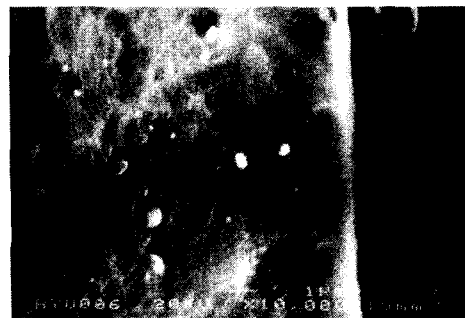


그림 5. Zircaloy-4의 350°C 반응 후의 oxygen concentration profile

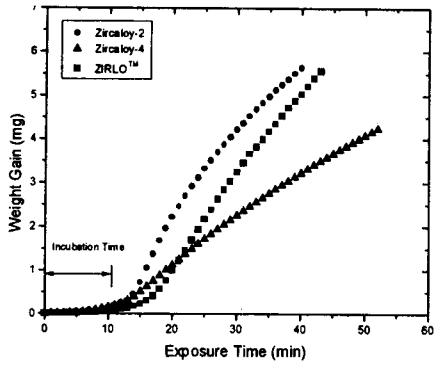


그림 6. 400°C에서의 무게증가율 비교

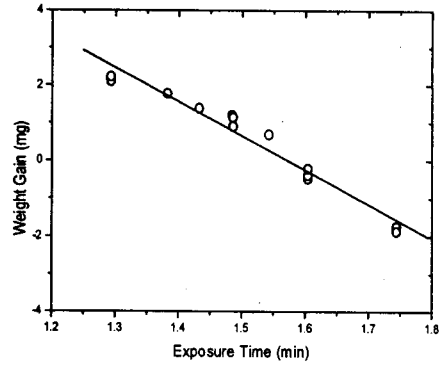


그림 9. ZIRLO™의 Arrhenius plot

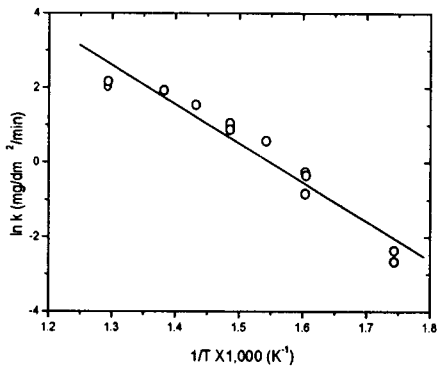


그림 7. Zircaloy-2의 Arrhenius plot

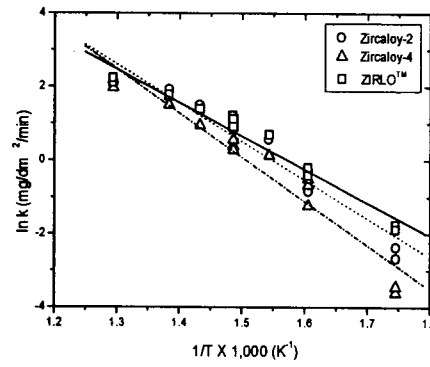


그림 10. Arrhenius plot 비교

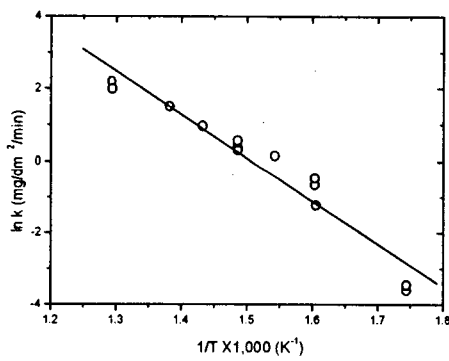


그림 8. Zircaloy-4의 Arrhenius plot

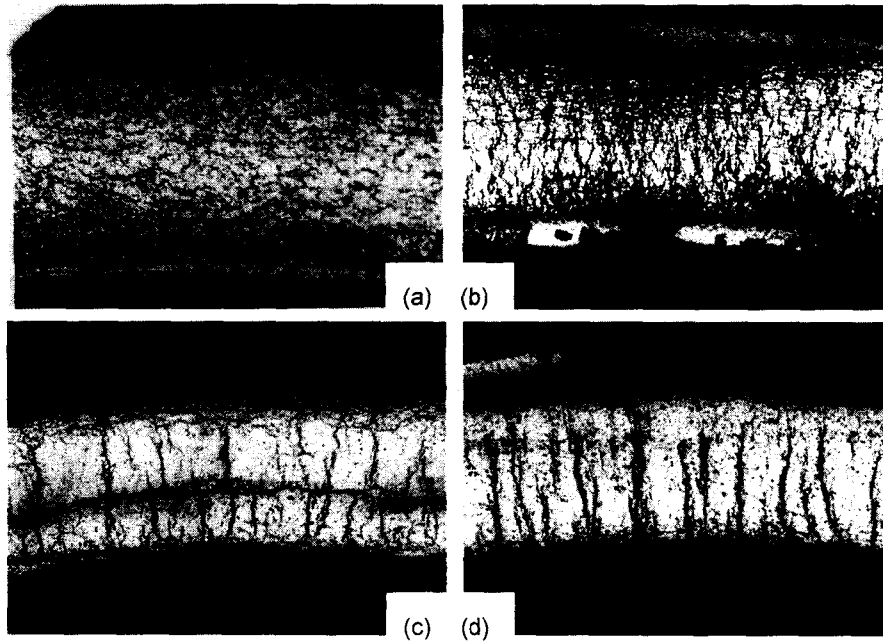


그림 11. Hydride morphology (a) Zry-4 (b) ZIRLO™ (c) ZIRLO™ (d) ZIRLO™

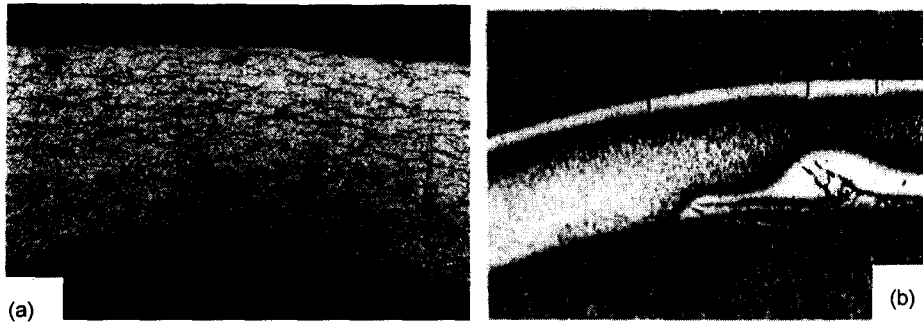


그림 12. 'Sunburst' 형태의 국부적 수소침투에 의한 손상 morphology  
 (a) 초기 단계 (~1,000 ppm) (b) 손상단계 (~ 5,000 ppm)