

## 지르코니움표피재료의 수소고용체형성에 대한 연구

홍수정, 정주영

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《원자력을 생산에 받아들이기 위한 연구사업을 전망성있게 진행하며 방사성동위원소와 방사선을 공업과 농촌경리를 비롯한 여러 부문들에 널리 적용하여야 할것입니다.》

(《김일성전집》 제27권 391페이지)

원자로운영과정에 표피재료의 손상은 원자로의 수명과 관련되는 중요한 문제이다. 지르코니움에 기초한 핵연료표피재료는 열중성자흡수자름면적과 열불음결수가 작고 열전도도와 녹음점이 높으며 핵연료와의 결합성과 팽간가공성이 좋은것으로 하여 원자로의 기본구조재료로 된다.[1] 그러나 지르코니움에 기초한 표피재료는 수소를 흡수하여 수소고용체와 수소화물을 석출하면서 손상을 일으킨다. 그러므로 지르코니움에서 수소흡수특성과 수소취성화과정에 대한 연구는 원자로의 구조재료연구에서 중요한 의의를 가진다.

지르코니움에서 수소의 작용과 그 물림새는 매우 복잡하다. 수소원자의 반경이 상대적으로 작기때문에 수소원자는 지르코니움원자들에 의해 생기는 금속격자의 틈위치를 차지하면서 수소고용체를 형성하고 일정한 농도이상을 초과하면 수소화물이 석출되면서 살창변형과 같은 재료손상으로 이어지게 된다.

지금까지 지르코니움표피재료에서 수소고용체에 대한 실험적 및 이론적연구[2]는 일부 진행되었지만 상안정성, 원자들사이결합관계, 전자구조나 탄성성질 등 물리적특성들에 대하여서는 종합적으로 고찰되지 못하였다.

론문에서는 제1원리적인 방법론에 기초하여 지르코니움표피재료의 수소고용체형성특성을 고찰하였다.

### 계 산 방 법

지르코니움의 구조에는 두가지 종류가 있는데 최밀육방구조인  $\alpha$ -Zr와 체심립방구조인  $\beta$ -Zr가 있다. 865°C이하에서는  $\alpha$  상으로 존재하며 그 이상에서  $\beta$  상으로 변화된다. 여기서는 원자로의 운영조건에서 기본구조로 되는  $\alpha$ -Zr를 위주로 고찰하였다.  $\alpha$ -Zr는 P63/mmc의 공간군에 속하며 단위살창은  $a=b=0.3233\text{nm}$ ,  $c=0.5149\text{nm}$  ( $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ )이다.

지르코니움에 기초한 핵연료표피재료에서는  $\text{Zr(고)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{고}) + 2\text{H}_2(\text{기})$  반응을 거쳐 지르코니움표면이 산화되면서 결면에 산화층이 생기고 수소기체가 발생한다. 이때 생성된 수소는 표피재료에 흡수되어 지르코니움수소고용체를 이루게 된다. 이때 수소원자는 지르코니움원자들로 구성되는 결정내의 4면체간극(T위치)과 8면체간극(O위치)에 흡수될수 있다.

$\alpha$ -Zr 구조에 기초하여 각이한 수소농도에서(Zr와 H원자수비는 16:1, 8:1, 4:1, 2:1) 지르코니움수소고용체의 열력학적특성을 고찰하였다. 지르코니움수소고용체는 다음의 식에 의해 형성된다.



지르코니움수소고용체의 결정구조완화계산을 위한 최량화는 BFGS(Broyden Fletcher Goldfarb Shanno)방법을 리용하였으며 수소원자위치의 선택성과 화합물들의 상안정성은 생성에너지를로부터 예측하였다.

$$\Delta E = \frac{1}{n+1} \left[ E_{n\text{Zr-H}} - \left( nE_{\text{Zr}} + \frac{1}{2}E_{\text{H}_2} \right) \right] \quad (2)$$

여기서  $E_{n\text{Zr-H}}$ 는  $n\text{Zr-H}$ 고용체의 생성에너지이고  $E_{\text{Zr}}$ ,  $E_{\text{H}_2}$ 은 지르코니움과 수소분자의 생성에너지이다. 지르코니움수소고용체의 탄성 및 역학적특성을 고찰하기 위하여 탄성상수들을 계산하고 Voigte-Reusse-Hill(VRH)공식을 리용하여 체적탄성계수, 자름계수, 양극률과 팽창비를 계산하였다.[3] 교환상관포텐셜로서는 PW91(Perdew-Wang91)-일반화된 그라디언트근사(GGA: Generalized Gradient Approximation)를 리용하였으며 평면파절단에너지는 450eV로 제한하였다.

## 계산결과 및 해석

$\alpha$ -Zr의 살창상수에 대한 계산결과는  $a=0.322$  5nm,  $c=0.516$  8nm 이므로 실험값과의 오차는 0.36%이다. 계산된  $\alpha$ -Zr의 구조에 기초하여 각이한 수소농도에서 4면체간극(T위치)과 8면체간극(O위치)에 흡수된 수소고용체의 결정구조를 모의하였다.(표 1)

표 1. T위치와 O위치에 수소원자가 흡수된 Zr-H고용체의 살창상수변화

Zr-H		$a$ /nm	$c$ /nm	$\Delta c / c$ /%	$\Delta V / V_{\alpha\text{-Zr}}$ /%
16Zr-H	T위치	0.321 7	0.524 3	1.435	0.920
	O위치	0.321 6	0.523 7	1.319	0.742
8Zr-H	T위치	0.322 9	0.526 2	1.803	2.043
	O위치	0.322 3	0.524 9	1.551	1.413
4Zr-H	T위치	0.324 1	0.534 8	3.466	4.483
	O위치	0.323 7	0.527 3	2.015	2.763
2Zr-H	T위치	0.325 3	0.544 9	5.420	7.246
	O위치	0.323 5	0.540 8	4.638	5.275

표 1에서 보는바와 같이 지르코니움에 수소가 흡수될 때 흡수위치에 상관없이 재료에서는 살창변화와 체적팽창이 일어난다. 그리고 수소가 흡수될 때 살창상수  $a$ 와  $b$ 의 변화는 작고  $c$ 축방향의 변화가 주로 크다는것을 알수 있다. 또한 같은 수소농도에서 4면체간극에 수소가 흡수될 때 8면체간극에 비하여  $c$ 축방향의 변화율과 단위살창의 체적팽창률이 더 크다는것을 알수 있다.

T위치와 O위치에 각이한 농도로 수소원자가 흡수된 Zr-H고용체의 생성에너지변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 생성에너지는 4면체간극과 8면체간극에서 모두 부의 값을 가지는데 이것은 수소가 지르코니움살창에 쉽게 고용된다는것을 보여준다. 한편 8면체간극에서보다 4면체간극에서 생성에너지가 더 작는데 수소와 지르코니움의 원자비가 1:16으로부터 1:2까지 증가할 때 그 차이는 점점 더 증가한다. 이것은 4면체간극에 의한 Zr-H고용체의 상구조가 더 안정하며 지르코니움에 수소원자가 흡수될 때 지르코니움원자

들이 만드는 4면체간극위치를 차지하게 된다는것을 알수 있다.

$\alpha$ -Zr와 4면체간극에 수소원자가 흡수된 8Zr-H의 전자상태밀도는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이  $\alpha$ -Zr와 Zr-H고용체의 에너지띠구조를 비교하면 Zr-H고용체에서 페르미에너지준위 아래  $-7 \sim -6\text{eV}$ 에 새로운 에너지띠가 있다. 이 에너지띠로부터 가장 가까운 린접에너지띠사이 약  $2.5\text{eV}$ 의 에너지간격이 존재한다. 전자상태밀도와 부분상태밀도로부터 수소원자의 1s궤도와 수소원자와 가장 가까이 린접한 지르코늄원자사이의 궤도결합에 의하여 새로운 에너지띠가 생긴다는것을 알수 있다. 또한 수소원자와 다음으로 린접한 지르코늄원자의 부분상태밀도는 수소원자와 상대적으로 먼 지르코늄원자와의 작용이 약하며 수소원자의 영향이 국부성을 띤다는것을 보여준다.

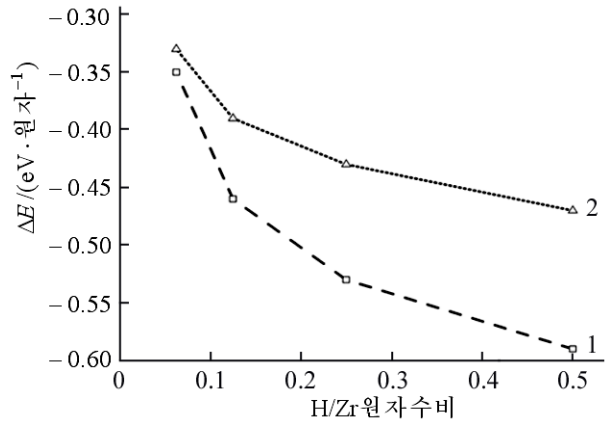


그림 1. T위치와 O위치에 각이한 농도로 수소원자가 흡수된 Zr-H고용체의 생성에너지변화  
1-T위치, 2-O위치

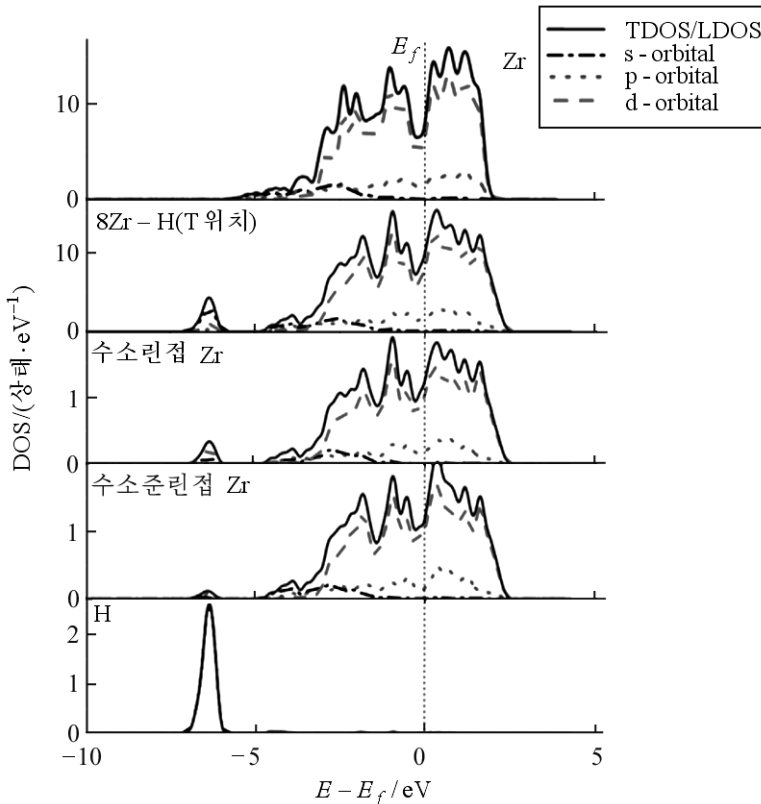


그림 2.  $\alpha$ -Zr와 8Zr-H의 에너지띠구조와 전자상태밀도

전하분포계산결과 수소원자는  $0.36e$ 의 음전하를 띠며 그와 린접한 4개의 지르코니움원자들은  $0.1e$ 의 양전하를 띠고있는데 주로  $4p$ 궤도에 의한것이다. 결과적으로 수소원자와 지르코니움원자사이의 작용방식은 가장 가까이 린접한 지르코니움원자의  $4p$ 궤도의 전자들이 수소원자의  $1s$ 궤도방향으로 이동하면서 결합한다는것을 알수 있다.

다음으로 지르코니움수소고용체의 탄성 및 력학적특성을 고찰하기 위하여 탄성상수계산을 진행하고 각이한 력학적특성결수들을 계산하였다.(표 2) 계산결과 양그들과 자름결수는 수소농도에 따라 감소하는 경향성을 가지며 연성 및 취성특성을 나타내는  $B/G$ 의 값은 증가하는 경향성을 가진다. 이것은 수소가 지르코니움에 고용될 때 금속수소결합에 의해 금속원자들사이결합력이 작아지면서 연성특성이 좋아진다는것을 알수 있게 한다.

표 2. 매 재료의 체적탄성결수( $B$ ), 자름결수( $G$ ), 양그들( $E$ ), 뽀송비( $\nu$ )와  $B/G$

재료	$B/\text{GPa}$	$G/\text{GPa}$	$E/\text{GPa}$	$\nu$	$B/G$
$\alpha\text{-Zr}$	95.8	35.8	95.5	0.334	2.67
$16\text{Zr-H}$	94.2	34.3	92.7	0.337	2.74
$8\text{Zr-H}$	95.3	31.7	86.1	0.350	3.01
$4\text{Zr-H}$	94.5	34.7	91.4	0.331	2.73
$2\text{Zr-H}$	102.3	32.3	86.2	0.357	3.16

## 맺 는 말

지르코니움표피재료에서 수소흡수과정은 Zr원자들사이 4면체간극에서 일어나며 이때 체적팽창은 주로  $c$ 축방향에서 일어난다. 지르코니움표피재료가 수소고용체를 형성할 때 연성특성은 좋아진다.

## 참 고 문 헌

- [1] P. Zhang et al.; Comput. Mater. Sci., 50, 3297, 2011.
- [2] L. Holliger et al.; Phys. Rev., B 80, 094111, 2009.
- [3] J. J. Yong et al.; J. Elec. Mat., 46, 10, 2017.

주체110(2021)년 3월 5일 원고접수

## On the Formation of Hydrogen Solid Solution in Zirconium Cladding Material

Hong Su Jong, Jong Ju Yong

In zirconium cladding material, the absorption of hydrogen occurs in tetrahedral interstitial site between zirconium atoms and the cubical expansion mainly happens in  $c$ -axis direction. When the hydrogen atoms are adsorbed in the zirconium cladding materials, the ductility is improved.

Keywords: cladding material, hydrogen solid solution