

Micro-XRD 에 의한 Zircaloy-4 산화시편의 미세영역 구조변화 측정

박양순, 하영경, 박순달, 한선호, 지광용, 김원호

한국원자력연구소, 원자력화학연구부, 대전광역시 유성구 덕진동 150 번지, 305-353

1. 서론

원전의 발전효율을 높이기 위하여 고연소 핵연료의 거동 및 안전성에 관련한 많은 연구들이 수행되고 있으며, 이에 따라 UO_2 핵연료와 피복관의 화학적 상호작용에 관한 연구도 이루어지고 있다. 중수로 및 경수로의 경우 zircaloy-4 피복관이 주로 사용되는데, 그 이유는 기계적 강도가 좋고, 부식 저항성 및 중성자 흡수 단면적이 좋기 때문이다. 피복관 재료인 zircaloy 가 UO_2 에 비해 열역학적으로 불안정하므로 고온에서 연료와 피복관의 화학 결합 (pellet cladding chemical interaction, PCCI)이 일어나게 된다[1]. 이때 피복관의 바깥쪽에서 안쪽으로 산소의 확산에 따른 상변화가 나타나며 그 두께가 수십~수백 μm 로 매우 얇기 때문에 수십 μm 이하의 간격으로 측정할 필요가 있다. 이를 위해 X-선 빔의 폭은 10 - 20 μm 가 적합 하며 검출피크 세기를 크게 하기 위해 길이가 긴 선형 빔[2]이 효과적이다. 본 실험에서는 자체 제작한 미세빔 집광기를 이용하였다.

기존의 일반 XRD 를 개조하여 구성한 micro-XRD [3]를 사용하여, 바깥부분이 일부 산화된 zircaloy-4 단면의 미세영역에서 광학현미경으로 판단할 수 없는 구조변화를 측정함으로써, 핵연료 / 피복관의 화학 결합으로 인한 피복관 단면의 미세영역 구조 변화 측정에 구성된 micro-XRD 의 적용 가능성 여부를 평가하고자 하였다

2. 실험 및 결과

2.1 Micro-XRD 시스템

Micro-XRD 시스템은 기존에 사용중인 일반 X-선 회절측정기(BRUKER 사의 D5000 모델)의 slit 과 시료 장착부분을 제거하고 미세빔 집광기와 시편 미세 이동 장치를 제작 및 부착하여 구성하였다. 이때 미세빔 집광기를 통해 생성된 X-선 빔의 크기는 $4,000 \times 20 \mu m$ 이었고, 시편 미세이동장치는 시편을 최소 5 μm 씩 이동하는 것이 가능하였다. X-선원은 Cu $K\alpha$ 선을 사용하였고, X-선 발생장치의 power 는 40 kV - 40 mA, 피크를 검출하기 위한 최적의 측정시간은 40sec. / $0.02^\circ(2\theta)$, Cu $K\beta$ 선을

제거하기 위하여 사용 한 filter 는 Ni filter, 검출기의 slit width 는 0.6 mm, 회 절 측정각도 범위는 $27^\circ < 2\theta < 40^\circ$ 이었다.

2.2 Zircaloy-4 산화시편

피복관의 바깥으로부터 내부로 산소가 확산되어 zirconium 이 산화되도록 하기 위해 zircaloy-4 조각 (크 기 : 5 mm \times 5 mm \times 1.6 mm)을 고온 tube 형 furnace 안에 넣고 1200 $^\circ C$ 에서 약 10 분간 열처리하여 시편을 준비하였다. 그림 1 은 바깥부분에 지르코늄산화물이 일부 생성된 zircaloy-4 시편을 절단하여 epoxy resin 으로 몰딩하고 연마한 후, 광학현미경으로 25 배 확대하여 찍은 사진이다. Zircaloy-4 의 두께가 산화되기 전에 1.6 mm 이었지만 산화된 후에 약 2 mm 로 증 가 하였다.

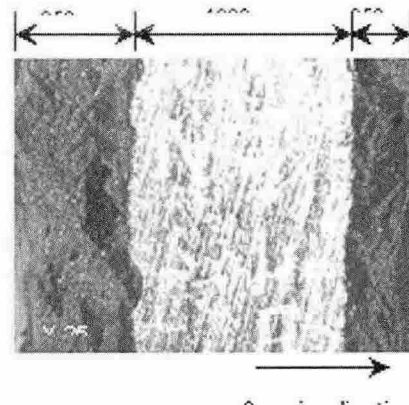


Figure 1. Cross section of oxidized zircaloy-4 specimen

2.3 Zircaloy-4 산화시편 단면의 미세구조 측정

바깥부분에 지르코늄 산화물이 일부 생성된 zircaloy-4 산화시편의 중심에서 시작하여 바깥쪽으로 50 μm 씩 이동하면서 X-선 회절패턴을 측정하였다. 약 1 mm 범위에 대하여 20 개 부위를 측정한 결과(그림 2), 피복관 중심부에서는 대부분 Zr 으로 존재하나, 바깥쪽으로 갈수록 ZrO_{2-x} , ZrO_2 순서로 존재하는 결과를 나타냈다. ZrO_2 는 검은 색을 띄므로 육안으로 도 구분이 가능하였으나 ZrO_{2-x} 는

Zr 과 유사하게 은 색을 나타내어 육안으로 구별할 수 없었다. 그러나 micro-XRD 를 사용하여 측정된 결과 ZrO_{2-x} 이 ZrO_2 층 의 안쪽에 일부 생성된 것을 알 수 있었고, 생성된 ZrO_{2-x} 의 두께는 약 200 μm 이고 ZrO_2 의 두께는 약 400 μm 인 것을 확인할 수 있었다.

[3] Y.S. Park, Y.K. Ha, S.D. Park, S.H. Han, K.Y. Jee and W.H. Kim, The diffraction pattern measurement in the micro area of UO_2 fuel by micro-XRD, Proceedings of the Korean Nuclear Society Spring Meeting, 2004.

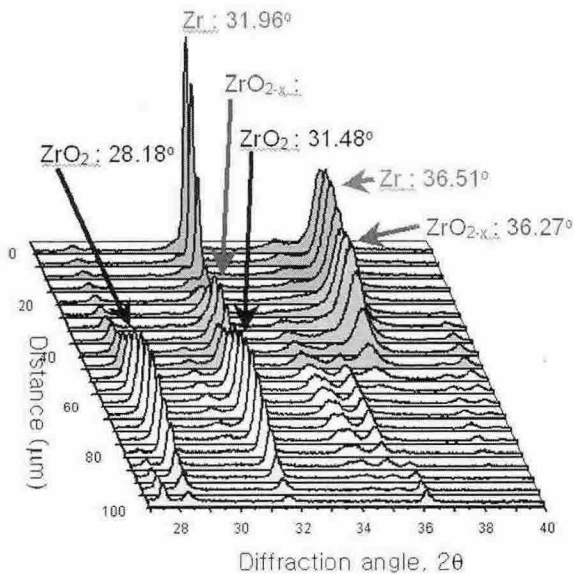


Figure 2. X-ray diffraction peak intensity vs. diffraction angle(2θ) at various distances for the oxidized zircaloy-4 specimen

3. 결론

구성한 micro-XRD 시스템 (빔 크기: 4,000 × 20 μm)을 사용하여 zircaloy-4 산화시편의 단면을 50 μm 씩 이동하면서 X-선 회절패턴을 측정하여 산화층의 생성을 확인하고 생성된 산화층의 두께를 측정 하였다. 피복관 중심부에서는 대부분 Zr 으로 존재하 나, 바깥쪽으로 갈수록 ZrO_{2-x} , ZrO_2 순서로 존재하는 것을 확인하였다. 따라서 본 실험실에서 제작한 micro-XRD 시스템을 사용후핵연료 피복관의 미세 영역에 대한 구조변화 혹은 원자로 재료물질의 산화 층 확인 등에 이용할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] Y.K. Ha, S.H. Han, S.D. Park, Y.S. Park and W.H. Kim, Chemical interaction between UO_2 fuel and Zircaloy clad, KAERI/AR-697/2004.
- [2] Dimitrios Papaioannou and Jose Spino, A microbeam collimator for high resolution x-ray diffraction investigations with conventional diffractometers, Rev. Sci. Instrum., Vol.73, 7, 2659, 2002.