

가속산화된 지르코늄합금의 미세구조 분석

A Microstructural Study on Accelerated Zirconium Alloy Oxidation

김용수, 손승범, 오승준, 장정남
한양대학교 원자력공학과 원자로재료연구소

1. 서론

현재 원자로의 안전성과 함께 경제성에 대한 중요성이 크게 부각되었고 이러한 요구에 발맞추어 미국을 중심으로 원자력 선진국들은 핵연료 연소방식을 고연소-장주기 모드로 전환하였다. 이에 따라 핵연료 피복관 부식 환경이 더욱 혹독해지게 되자 각국 여러 연구자들이 지르코늄 합금 부식에 관한 집중적인 연구를 수행하고 있다. 이러한 고연소 (40,000 MWD/MTU 이상), 장주기 운전 조건에서는 기존 피복관 합금은 적합하지 않은 것으로 밝혀졌다. 따라서 부식 거동에 결정적인 영향을 미치는 부식 산화막의 특성과 그 영향에 대한 연구는 매우 필수적이다. 본 연구는 지르코늄 합금의 산화막 특성 및 수소거동 규명을 최종목표로 한다. 산화막 특성연구를 위해서는 기본적으로 산화막의 응력을 정확히 판단 할 필요가 있고 In-situ Bend Test in vacuum와 같은 새로운 연구 방법과 더불어 이러한 응력에 의한 morphology 및 결정구조를 확인하는 방법으로 TEM을 선정하여 결과를 도출하고 있다. 수소 / 수소화물의 산화 / 산화막에 대한 영향 평가를 위해서는 기본적으로 수소화물이 침전에 따른 산화 가속화 동력학 연구가 선행되어야 한다. 즉, 수소화물의 중간적 밀도는 기지 금속의 직접적인 산화와 그에 따른 부피팽창으로 유발되는 큰 응력을 이완시켜 높은 응력에서만 생성이 가능한 tetragonal-ZrO₂상의 형성을 저해함으로써, 궁극적으로 계면에서 생성되는 ZrO₂상을 monoclinic-ZrO₂상으로 빨리 변화시켜줌으로써 산화가 증가되는 것으로 설명할 수가 있다. 위 연구는 응력에 의한 morphology 변화를 확인 하는데 있어 가장 기본적으로 확인해야 하며, 산화막 응력 측정을 위해서도 필수적으로 필요한 연구임에 틀림없기에 추가적으로 수행하고 있다.

2. 실험 방법

TEM 분석시편은 기본적으로 pure zirconium으로 선정하였으며, 각각 0.916 μ m와 2.15 μ m로 산화막이 형성된 것을 사용하였다. 수소침투에 대한 영향을 평가하기 위해 2.15 μ m의 시편은 607ppm의 수소함량으로 미리 수소침투를 시켰다. 여기서 가속산화를 시키기 위해 사용된 장비는 Twin Autoclave System (Fig. 7)이고, 수소침투를 위해 Multi-purpose

Apparatus (Fig. 8)를 사용하였다. 산화막 두께는 이론적인 계산을 통해 이루어졌으며, 수소함량은 한국원자력연구소의 LECO Corp.의 RH-404로 측정되었다. 단면의 금속/산화막 계면 부근의 미세구조를 관찰하기 위해 제작시 cutting, grinding, dimpling, ion milling 과정을 거쳤으며, 분석을 위해 사용된 TEM 장비는 KBSI의 JEOL JEM2100F 모델과 1MeV HVEM이었다. 또한 결정구조 분석을 위해 dm3 file로 저장된 image를 DigitalMicrograph program을 사용해 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

TEM분석목적은 지르코늄합금이 산화됨에 따라 계면에서 산화막이 성장함에 따른 미세구조의 변화와 그 결정구조 분포를 확인하고 hydride가 이러한 시편 산화에 미치는 영향을 평가하는 것이다. Fig. 1은 저배율에서 금속 산화막 계면을 나타내는 image이다. 표시된 숫자에 따라 계면에서 산화막 위치에 따른 lattice image를 확인하였다. Fig 2.는 계면에서의 격자이미지를 보이고 있다. 특이한 점은 수소화된 시편의 계면에서 10nm 정도의 비정질층을 관찰할 수 있다는 점이다. 결정구조가 확인되지 않은 영역이 다소 존재하나 두 이미지 모두 tetragonal ZrO_2 상이 보임에도 수소화시킨 시편의 tetragonal ZrO_2 분포영역이 다소 적다는 것이 확인되었다. 이는 수소화에 따라 산화막이 성장함에 있어 계면에서의 비정질층이 계면응력을 감소시키고 tetragonal ZrO_2 상을 만드는 데 필요한 충분한 stress를 유발하지 않아 보호성 산화막인 tetragonal ZrO_2 생성을 억제시킨 것으로 파악된다. 또한 Fig3.에서 Fig5.까지에 결과로 볼 때 약 200nm까지 tetragonal ZrO_2 상이 존재하는 것을 보이고 있고 수소화된 시편의 tetragonal ZrO_2 분포영역이 적다는 것을 확인할 수 있었다. 계면으로부터 약 200nm이상 떨어진 곳의 산화막 이미지를 보이는 Fig6.에서는 tetragonal ZrO_2 이 관찰되지 않았다. 이로써 산화가속화에 보호성을 띄게 하는 tetragonal ZrO_2 의 분포가 수소화된 시편에서 적다는 것을 확인할 수 있었고 tetragonal ZrO_2 상은 계면에서부터 산화가 진행됨에 따라 점차 그 분포가 감소한다는 것을 볼 수 있었다. 지르코늄합금의 단면시편의 경우 금속과 세라믹인 산화막의 정도차이 때문에 시편제작 시 재연성있는 과정을 기대하기 어려우므로 현재 국가나노종합팹 센터(NNFC)의 FIB(Focused Ion Beam)장비를 이용하여 다양한 지르코늄합금에 대한 분석을 진행중이다. 또한 보다 신뢰성 있는 결정구조분석도 함께 진행할 예정이다.

References

- [1]H. Anada and K. Takeda, Zirconium in the Nuclear Industry, Tenth International Symposium. ASTM STP 1295 (1996)35
- [2] E. Hillner, ASTM STP 633 (1977) 211
- [3] F. Garzarolli, ASTM STP 754 (1982) 430

[4] J. Godlewski, Zirconium in the Nuclear Industry, Tenth International Symposium. STP 1245 (1994) 663

[5] B. Cox, AECL-4448 (1973)

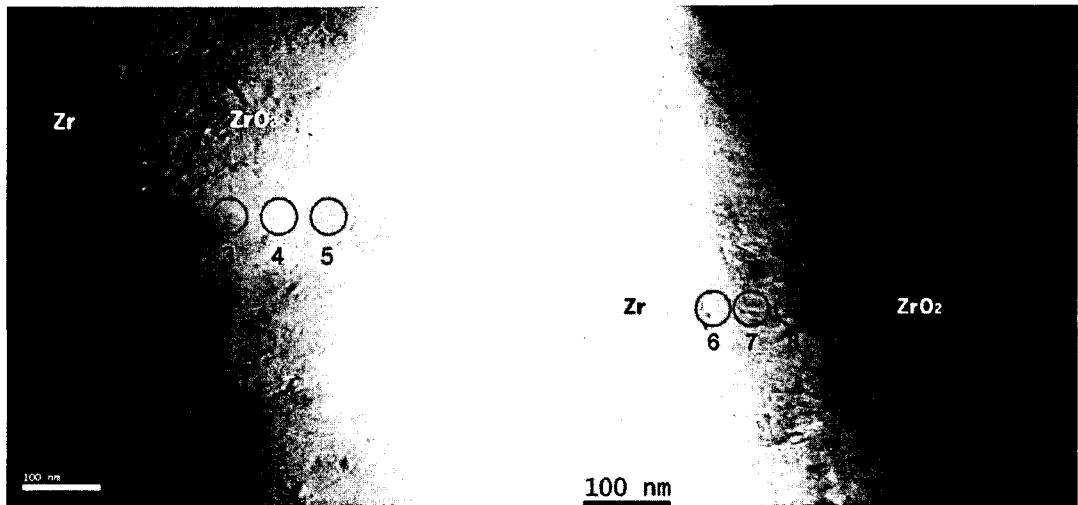


Fig. 1. Interface Region

(Left: PZ 0.916 μm , Right: PZ 2.15 μm 607ppm)

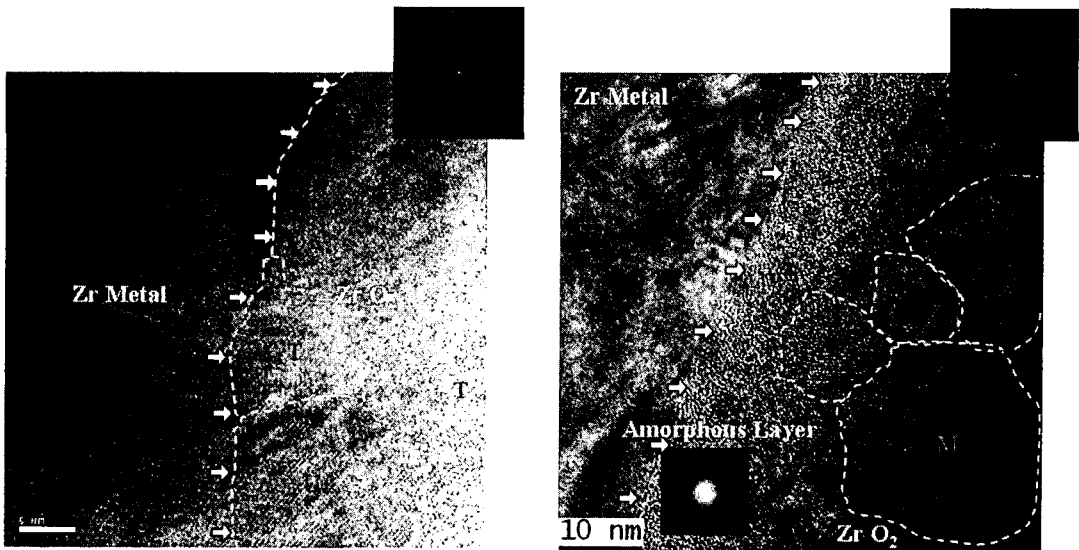


Fig. 2. Lattice Image of Interface Region

(Left: PZ 0.916 μm , Right: PZ 2.15 μm 607ppm)

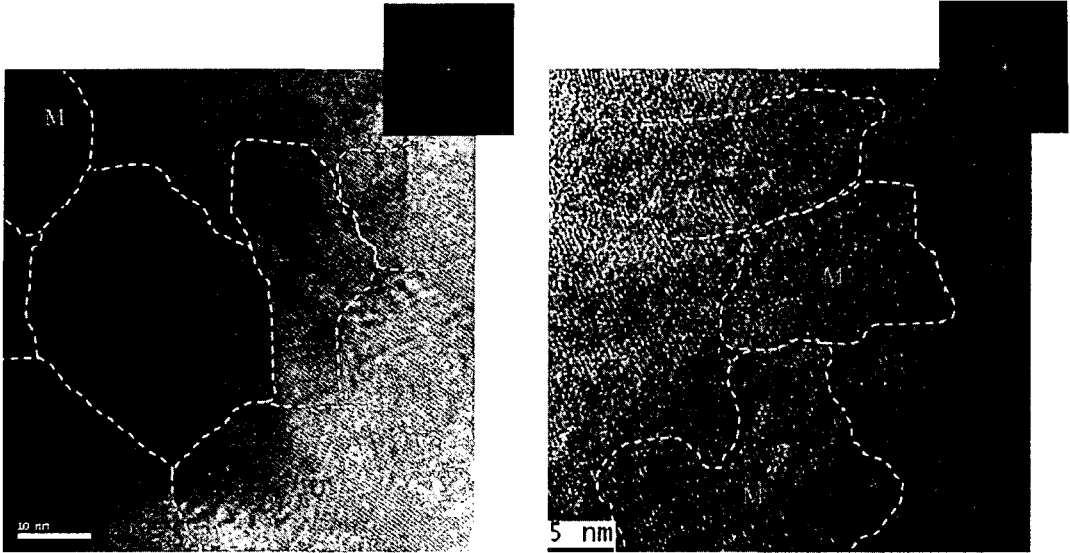


Fig. 3. ZrO₂ Region 25nm away from Interface Region
(Left: PZ 0.916 μ m, Right: PZ 2.15 μ m 607ppm)

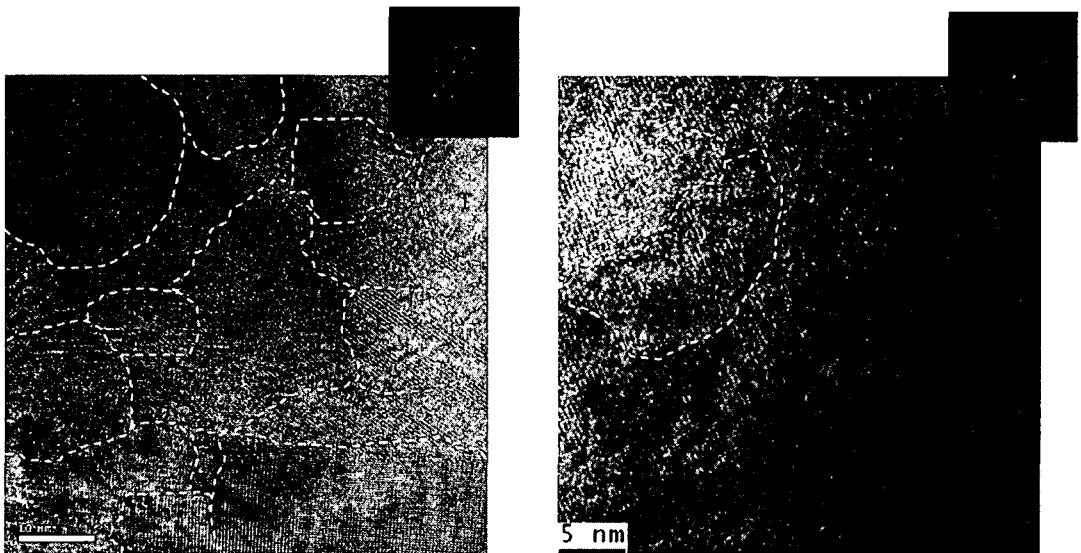


Fig. 4. ZrO₂ Region 110nm away from Interface Region
(Left: PZ 0.916 μ m, Right: PZ 2.15 μ m 607ppm)

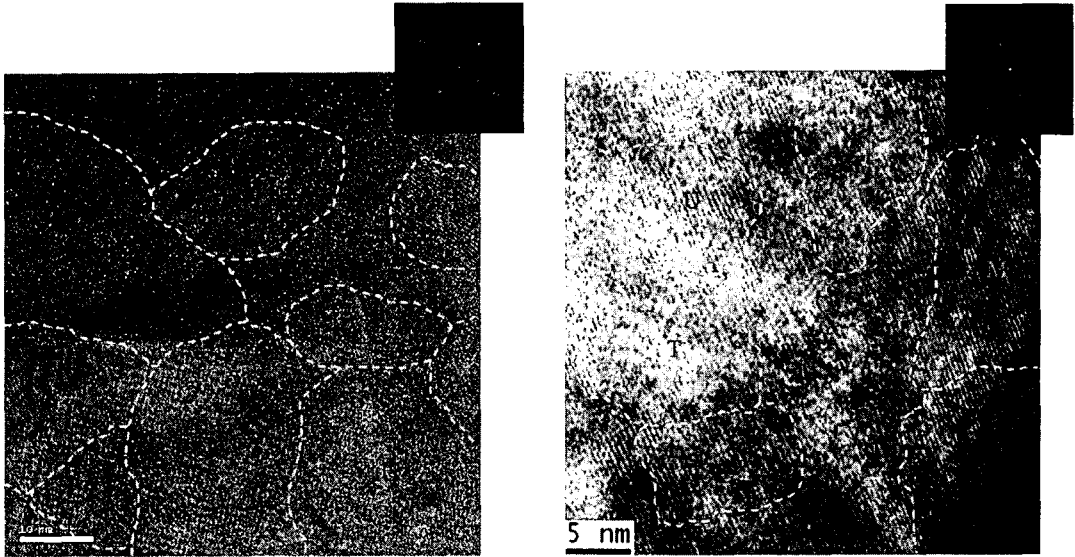


Fig. 5. ZrO_2 Region 190nm away from Interface Region
(Left: PZ 0.916 μm , Right: PZ 2.15 μm 607ppm)

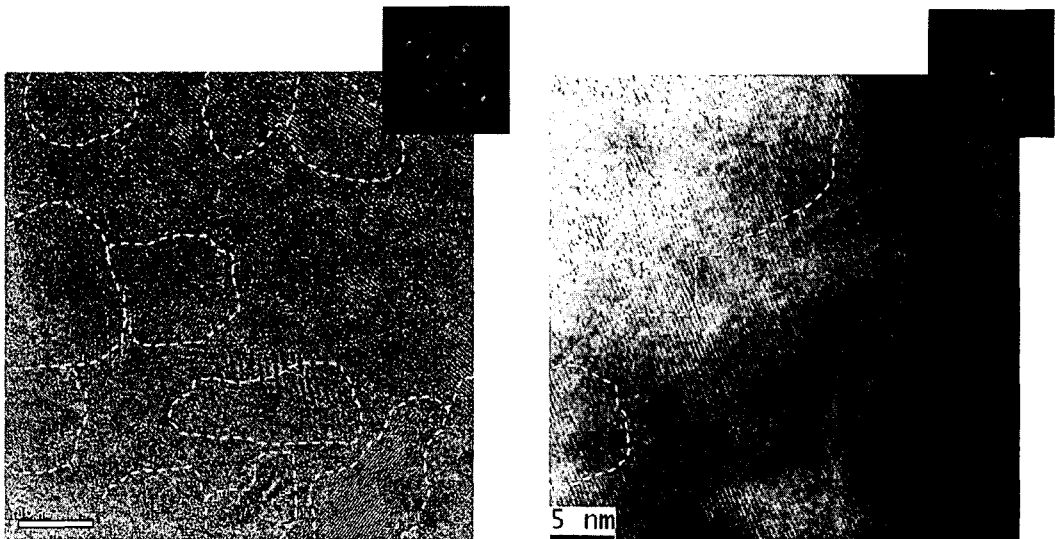


Fig. 6. ZrO_2 Region 230nm away from Interface Region
(Left: PZ 0.916 μm , Right: PZ 2.15 μm 607ppm)

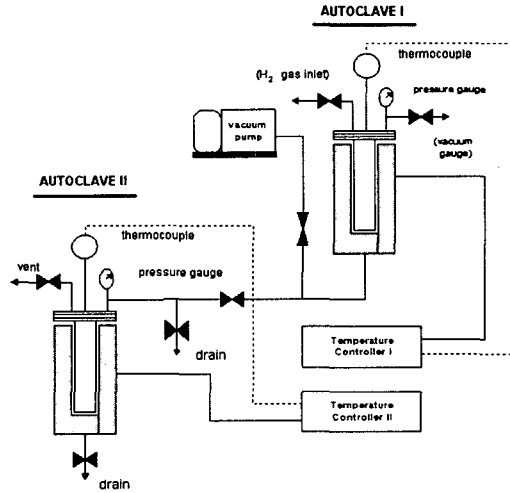


Fig. 7. High pressure and temperature Twin Autoclave System

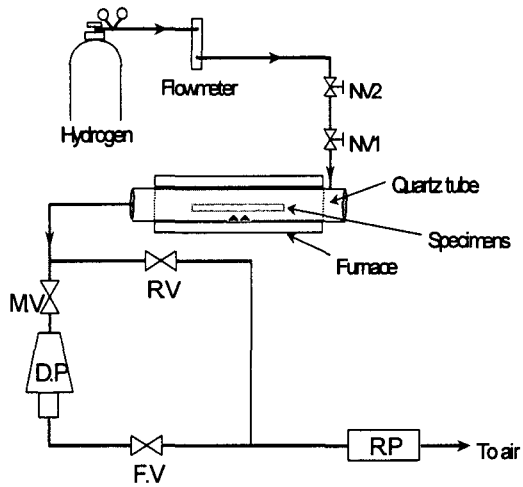


Fig. 8. Multi-purpose Apparatus (Hydrogen pre-charging)