2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

지르코늄 합금의 산화막 응력 평가 연구

Estimation on Stress of Oxide layer in Zirconium Alloys

김용수, 오승준, 손승범
한양대학교
서울특별시 성동구 행당동 17
정용환
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

지르코늄을 모재로 하는 핵연료 피복관 산화가속화의 경우 열궤환에 의한 금속-산화막 계면 온도 증가 영향과 함께 수소화물의 석출에 의한 영향이 가장 지배적이라고 알려져 있는데 기본적으로 이 영향은 부식 산화막의 특성을 좌우하게 된다. 그래서 수소 / 수소화물이 산화 / 산화막에 대한 영향 평가를 위해 기본적으로 수소화물이 침전에 따른 산화 가속화 동력학 연구가 선행 되어야만 하기에 이에 따른 연구를 수행하였다. Bend test와 XRD를 분석 수행하여 계면에서의 응력 집중을 입증하는 실험 결과를 확인하였다. Nano-indentation을 통하여 산화막의 응력에 의한 기계적 특성과 이러한 응력에 의한 morphology를 확인하였다.

Abstract

It has been reported that the effect of thermal redistribution of hydrides across the metal-oxide interface, coupled with thermal feedback on the metal-oxide interface, is a dominating factor in the accelerated oxidation in zirconium alloys cladding PWR fuel. Basically this influence determines characteristic of oxide layer. Influence estimation for corrosion oxide layer due to hydrogen / hydride carried out because of investigation on the kinetic on accelerated oxidation due to hydride precipitation was preceded. Experimental result corroborative of concentration of stress at metal-oxide interface through bend test and XRD analysis was confirmed. Mechanical properties due to stress of

oxide layer through Nano-indentation and morphology was confirmed.

1. 서 론

지르코늄을 모재로 하는 핵연료 피복관 산화가속화의 경우 열궤환에 의한 금속-산화막 계면 온도 증가 영향과 함께 수소화물의 석출에 의한 영향이 가장 지배적이라고 알려져 있는데 기본적으로 이 영향은 부식 산화막의 특성을 좌우하게 된다. 이 연구에서는 이러한 학설을 뒷받침할 수 있는 기본 이론의 정립과 실험적 증거들을 도출하는 것을 목표로 연구를 수행하였다.

현재까지 수행한 연구는 기존 Zr합금의 산화막 응력 및 수소흡수 특성 평가로 미시적 실험 평가를 위하여 예비적 산화막 특성 평가와 산화막 압력 평가를 통한 산화막 특성을 실험적으로 평가하였다.

먼저, 기준합금의 물성평가를 위하여 각종 문헌 자료들을 수집 분석하고 이론적 평가와 각종 코드를 통한 평가를 동시에 수행하여 기준합금에 대한 물성을 정확하게 평가하였다. 그리고 기준합금의 수소 / 수소화물이 산화 / 산화막에 대한 영향 평가를 위해 기본적으로 수소화물이 침전에 따른 산화 가속화 동력학 연구가 선행되어야만 하기에 이에 따른 연구를 수행하였다.

다음으로 산화막 특성연구를 위해 산화막의 응력 측정을 수행하였다. 현재 bend test와 XRD를 분석 수행하여 계면에서의 응력 집중을 입증하는 실험 결과를 확인하였다.

Nano-indentation을 통하여 산화막의 응력에 의한 기계적 특성을 hardness와 modulus를 통하여 확인하였고, 이는 tetragonal-ZrO_2과 monoclinic-ZrO_2 상의 기계적 특성의 차이를 확인하는데 중요한 자료로 사용될 것이다.
또한 이러한 응력에 의한 morphology를 확인하는 방법으로 AFM, SEM, TEM을 선정하여 결과를 도출하였다.

지르코늄 합금의 수소 / 수소화물이 산화 / 산화막에 대한 영향 평가를 위해 기본적으로 수소화물이 침전에 따른 산화 가속화 동력학 연구가 선행 되어야만 하기에 이에 따른 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

시편은 일단 동일한 조건을 갖추기 위하여 판 형태로 각 시편을 2㎝×2.5㎝×0.075㎝로 하였으며, 표면 조건은 증류수:질산:불산의 비를 50:47:3으로 한 pickling solution을 사용하여 동일하게 산화막을 제거한 후 실험을 수행하였다.

지르칼로이-4와 순수 지르코늄 시편을 비교하기 위한 pre-hydrided 시편을 제작하기 위한 방법으로써 일반적으로 gaseous charging method와 cathodic charging method가 사용[5]되어지고 있지만, 시편 기지 내에 고르게 수소화물이 분포하게 하기 위한 방법으로써 gaseous charging method를 사용하였다. 이 방법에서는 수소 분위기에서 400 ℃, 500~600 Torr.의 환경에서 등온구간을 두어 유지함으로서 수소화물이 형성될 수 있게 하였다(그림 1). 수소 주입 시간이 끝난 후 냉각 시간은 ASTM spec.의 권고[6]에 따라 1 ℃/min.으로 하였다. 이 방법을 통하여 1780 ppmH의 pre-hydrided 지르칼로이-4 시편을 그리고 1160ppmH의 pre-hydrided 순수 지르코늄 시편을 제작하였다. 여기서 수소침투량 분석은 ASTM spec.의 권고[7]에 따라 LECO 수소 분석을 사용하였다.

수소침투 및 표면처리가 된 시편들은 autoclave 등의 장치를 이용하여 실험을 수행 하였으며 그 개략도는 그림 2와 같다. 이 장치는 autoclave 1에 시편을 장입한 후 원하는 온도를 등온 유지하며, autoclave 2에서 분위기를 위한 수증기를 만들어 공급하는 방식으로 사용되었다. 이 장치를 이용하여 400~700 ℃, 1 atm의 수증기 분위기에서 산화 실험을 수행하였으며, 무게변화는 intermittent 방식으로 10^{-5} 범위에서 microbalance를 이용하여 측정하였다. 그리고 1기압의 수증기 분위기를 유지하기 위하여, 저압 영역 (1~5 기압)을 측정할 수 있는 압력계를 설치하여, 정확한 압력을 유지하고자 하였다.

- 산화막 응력분석

산화막 응력 분석은 XRD와 bend test를 통하여 분석을 수행하였다. 먼저 산화막 응력 측정은 low angle XRD 분석을 통해 수행하였다.

XRD(X-ray diffraction)를 이용한 산화막 stress 측정은 기존의 산화막의 lattice parameter의 data를 기반으로 X- ray diffraction를 이용하여 lattice의 변화값을 측정하여 strain을 얻고 strain에 X-ray elastic constant를 곱해주어 stress값으로 환산하는 방법이다. 이번 측정은 Philips, X-PERT로서 HR-XRD(고분해능 X-선 회절분석기)를 이용해 이루어졌다.

두번째 산화막 응력 분석방법은 기준합금을 일정 두께로 산화시켜 grinder를 이용하여 silicon carbide paper의 grit를 변화시켜서 한쪽 산화막을 제거함으로써 산화에 따라 얇은 시편이 휘어지는 정도를 평가하여 산화막 응력을 평가하는 bend test를 수행 하였다.

- AFM / SEM을 이용한 microstructure 분석

AFM (Atomic Force Microscopy)의 정확한 이미지를 도출하는 과정을 살펴보면 탐침을 시료 표면 위로 근접 시켰을 때 시료표면에 분포하는 원자와 탐침 끝의 원자사이에 작용하는 매우 작은 힘이 Cantilever 라는 스프링에 전달된다. 스프링에 전달된 힘은 스프링을 휘게 하고 이 스프링에 레이저를 입사시켜 반사된 빛을 위치 센서(position sensitive photodiode)로 읽어 시료에 대한 표면 정도 및

morphology에 대한 정보를 얻는다. 10㎚사이즈의 탐침이 non-contact 방식으로 15° 정도 기울어져서 작동하기 때문에 시편의 roughness가 조금만 있어도 탐침이 손상되기 때문에 시편의 가공에 주의를 해야 하고 이미지를 얻는 시간이 원자와 원자사이에 작용하는 힘을 측정하다 보니 이미지를 얻는 시간이 상당하고 SEM과 같은 신속한 이동이 불가능하기 때문에 굉장히 많은 이미지를 도출해야 하며 이러한 이미지를 종합적으로 분석하고 평가하는 능력을 갖는 것이 무엇보다도 중요하다. 이번 분석에 사용된 모델은 scan size가 0.1 micron인 Japan, Seiko Instrument, SPA-400이며, 촬영한 oxide와 metal의 morphology는 먼저 interface를 찾아내어 interface에 가장 근접한 oxide와 metal의 morphology를 촬영하였다.

- Nano-indentation 분석

이번 분석에 사용된 indentor는 MTS Nano indentor XP로서 displacement resolution이 0.01㎚이다. 그리고, Young`s modulus 와 hardness와 같은 mechanical properties를 정확히 평가하고 indentor의 압흔 자국을 통한 morphology 확인을 위하여 AFM, SEM, TEM을 수행하고 있다.

3. 실험 결과 및 토의

- 산화막 응력분석

그림 3는 oxide의 average stress를 구한 것이고, 그림 4는 산화막 두께가 2㎛인 지르카로이-4의 stress profile을 보여주고 있다. 그림 3을 통하여 알 수 있지만 응력 값들이 산화막의 두께가 얇아질수록 응력의 값이 증가함을 알 수가 있다. 그러나, XRD의 기계적 한계로 더 이상 얇은 산화막의 응력을 측정하지 못하여 XRD보다 sensitivity가 높은 EBSD를 통하여 계면으로 갈수록 응력이 증가함을 측정하고자 준비 중에 있다.

Bend test에 사용되는 시편의 두께가 100㎛이고 산화막의 두께가 10㎛이므로 굉장히 얇은 시편을 균일한 힘으로 산화막을 제거해야 한다. 최초 손으로 grinder를 이용하여 산화막을 제거하였으나 산화막이 균일하게 제거되지 않았고, grinder의 auto pole를 이용하여 제거하였으나 시편의 크기가 (3.5㎝×0.63㎝×0.031㎝)이기 때문에 균일한 힘을 주기가 굉장히 까다로 왔고 현재 도입한 방법은 1㎛단위로 커팅 할 수가 있는 wire-cutting을 이용하여 산화된 시편의 크기에 정확하게 들어맞는 holder를 제작하여 산화막 제거 실험을 수행 중이다.

-AFM / SEM을 이용한 microstructure 분석

그림 5는 intact 시편을 10㎛까지 산화시킨 시편의 단면을 AFM 이용한 oxide의 morphology를 보여주고 있다. 아래의 그림 6은 동일한 시편의 metal의

morphology를 보여주고 있다. 서로 비교를 해보면 차이점을 확인할 수 있으나 결정적인 단서를 제공하는 morphology를 찾기 위하여 집중을 하고 있다. 그리고 그림 7은 pre-hydride된 시편을 10㎛까지 산화 시킨 후 AFM을 이용하여 확인된 oxide의 morphology를 보여주고 있다. 그림 5와 그림 7을 비교해보면 hydride에 의한 morphology의 차이가 확인되고 있으며, 좀더 전형적인 morphology를 확인하기 위하여 분석을 수행 중에 있다. 그림 8은 pre-hydride된 시편을 10㎛까지 산화 시킨 후 AFM을 이용하여 확인된 metal의 morphology를 보여주고 있다. 그림 6과 그림 8을 비교해보면 oxide의 경우처럼 확연하게 차이가 나지는 않지만 metal에서의 morphology의 변화를 확인 할 수 있다. 추가적으로 좀더 정확한 morphology를 확인하기 위하여 AFM의 scan size를 ㎚단위까지 조정하여 분석 수행 중에 있다.

-Nano-indentation 분석

그림 9는 지르카로이-4 intact시편과 pre-hydride 된 시편을 2㎛, 10㎛까지 산화를 시킨 후 각각의 hardness 값을 측정하였고, 그림 10에서는 modulus를 측정한 값을 보여주고 있다. 그림을 통하여 알 수 있듯이 산화막의 두께가 2㎛와 10㎛인 시편의 hardness와 modulus 값들의 차이가 확인되었고, 현재는 tetragonal-ZrO_2 상과 monoclinic-ZrO_2 상으로 이루어진 시편을 구입하여 동일한 방법으로 nano-indentation을 수행 중에 있으며, 도출된 결과는 상기의 결과와 비교 분석할 계획이다.

지르코늄 합금의 수소 / 수소화물이 산화 / 산화막에 대한 영향 평가를 위해 기본적으로 수소화물이 침전에 따른 산화 가속화 동력학 연구가 선행 되어야만 하기에 이에 따른 연구를 수행하였다.

수소화물 석출이 산화 정도에 미치는 영향을 확인하기 위해 여러 실험이 수행되었다. 수소와 지르카로이-4 반응에서 대량 수소화 반응을 일으키는 임계치를 구하기 위하여 수소/수증기 비율을 10^7 ~ 10^3 까지 변화 시켜 가면서 500 ℃하에서 실험을 수행한 결과 그림 11에서 알 수 있듯이 수소의 비율이 임계치 이상을 증가하면 무게증가가 급격히 일어남을 알 수 있다. 또 그림 12에서는 수소 침투량을 변수로 한 실험으로서 500℃, 0.1 MPa, 수증기 분위기에서 수소 침투량이 697, 3300, 3824 ppmH인 시편과 순수 시편을 대상으로 수행 하였는데 실험 결과 수소 침투량이 증가함에 따라 산화 속도가 빠르게 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 그림 13에서는 반응 온도에 따른 Zircaloy-4의 순수시편과 수소주입시편의 수증기 산화거동을 보여주고 있고, 그림 14에서는 다양한 압력 조건에서의 무게증가와 초기수소 농도와의 관계를 보여주고 있다.

이와 같이 수소화물이 석출됨에 따라 산화가 가속화 되는 결과를 다양한 조건의 변화를 통하여 확인할 수가 있었다. 이러한 원인은 Zr이 ZrO_2로 전환될 때 큰 부

피변화 (Pilling-Bedworth ratio: 1.56)로 인해 산화막-금속 계면에 수십 GPa의 응력이 축적되어 1기압 하에서는 생성되지 않는 고압 tetragonal-ZrO_2상이 계면에서 생성되는데 이 tetragonal상 ZrO_2는 보호성막으로 더 이상의 산화가 진행되는 것을 억제하게 된다. 그러나 계속되는 산화막의 성장으로 인해 이 계면에서 멀어지는 산화막의 응력은 급격히 감소하게 되고 이 응력의 감소는 보호성의 tetragonal-ZrO_2상을 보호적 성질이 없는 monoclinic-ZrO_2상으로 변화시키게 되어 산화가 계속적으로 일어나게 된다. 그러나 수소화물이 금속 기지 내에 생성되면 수소화물의 밀도가 금속과 산화막의 중간(순수 지르코늄 밀도 : 6.5 g/cm^3, 지르코늄 산화물 밀도 : (ZrO_2)은 5.8 g/cm^3, 수소화물 (ZrH_2) 밀도 : 5.7 g/cm^3)이므로 수소화물이 완충 작용을 해 급격한 부피 팽창으로 인해 계면에 생성되는 응력이 상대적으로 낮아지게 되어 더 빨리 monoclinic-ZrO_2상을 생성하게 되어 산화가 증가하게 되는 것으로 평가되고 있다.

이상의 결과를 요약하면 수소화물 (ZrH_2)에 의한 산화량 증가 및 산화가속화 현상은 상변태 개념으로 설명할 수 있다. 즉 수소화물의 중간적 밀도는 기지 금속의 직접적인 산화와 그에 따른 부피팽창으로 유발되는 큰 응력을 이완시켜 높은 응력에서만 생성이 가능한 tetragonal-ZrO_2상의 형성을 저해함으로써, 궁극적으로 계면에서 생성되는 ZrO_2상을 monoclinic-ZrO_2상으로 빨리 변화시켜 줌으로써의 산화가 증가되는 것으로 설명할 수 있다. 이러한 계면 상변태의 수월성에 따라 산화막내 morphology는 크게 달라질 수 있다. 따라서 궁극적으로 이 연구를 통해 제안하는 모델은 수소화물에 의한 계면 상변태와 그에 따른 morphology변화가 수소화물의 침전에 따른 산화 가속화의 주요 메카니즘이라고 보는 것이다. 물론 원자로 운전 중에 발생하는 계면 수소화물의 농도구배는 이러한 상변태를 더욱 용이하게 함으로써 고연소 원전 운전 중에는 산화가 더욱 가속될 수 있을 것 이다.

4. 결　론

핵연료 피복관 재료인 지르칼로이-4와 순수 지르코늄의 판 형태의 시편의 수증기 산화반응 실험을 수행하였으며, 순수 시편과 pre-hydrided 시편의 산화 거동을 비교하였다. 그리고 Bend test와 XRD를 분석 수행하여 계면에서의 응력 집중을 입증하는 실험 결과를 확인하였다. Nano-indentation을 통하여 산화막의 응력에 의한 기계적 특성과 이러한 응력에 의한 morphology를 확인하였다.

5. 참고문헌

[1] B. Cheng, ASTM STP 1295 (1996) 137

[2] T. Ahmed, L.H. Keys, J. Less-Common Metal, 39 (1975) 99

[3] J.P. Pemsler, J. Electrochem. Soc., 113 12 (1966) 1241
[4] C. Roy, G. David, J. Nucl. Mat. 37 (1970) 71
[5] M. Blat, ASTM STP 1295 (1996) 319
[6] *ASTM Designation*: C696-80 (1993) 77
[7] *ASTM Designation*: B353-91 (1993) 21
[8] B. Cox, AECL-4448 (1973)
[9] E. Hillner, ASTM STP 633 (1977) 211
[10] F. Garzarolli, ASTM STP 754 (1982) 430
[11] A.M. Garde, ASTM STP 1245 (1994) 760
[12] D.H Bradhurst, P.M Heuer, J. Nucl. Mat. 37 (1970) 35
[13] J. Godlewski, Zirconium in the Nuclear Industry, Tenth International Symposium. STP 1245 (1994) 663
[14] L. Gosmain, C. Valot, Solid State Ionics, 141-142 (2001) 663-640
[15] N. Petigny, P. Barberis, J. Nucl. Mat. 280 (2000) 318-330

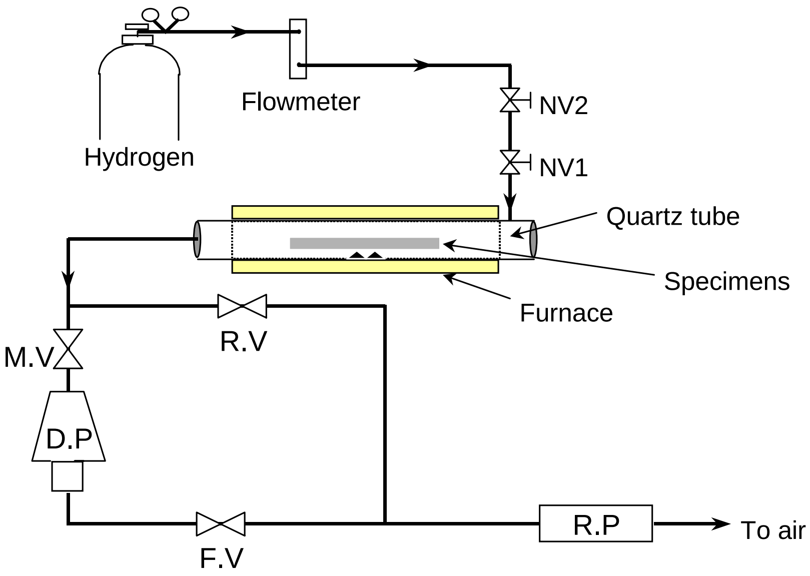

Fig. 1. multi-purpose apparatus (hydrogen pre-charging)

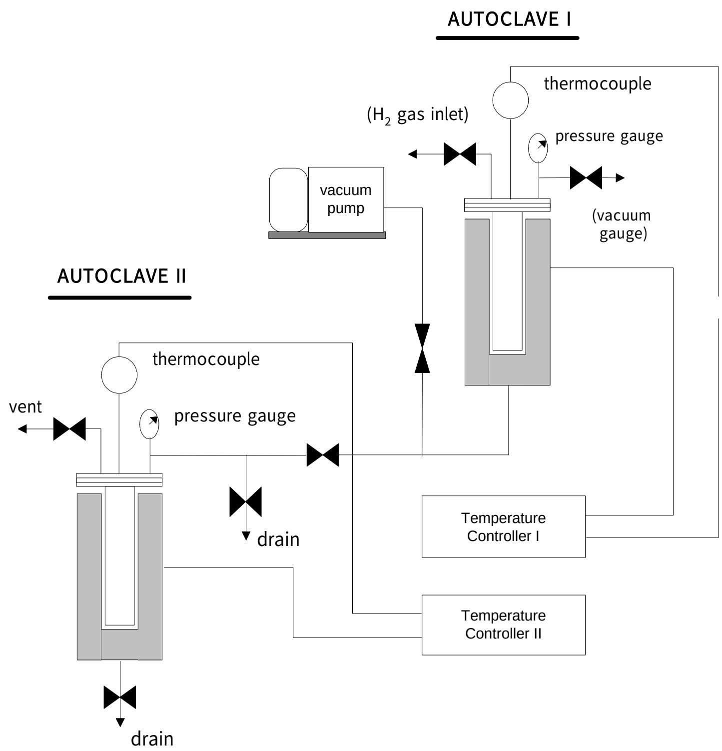

Fig. 2. high pressure and temperature twin autoclave system

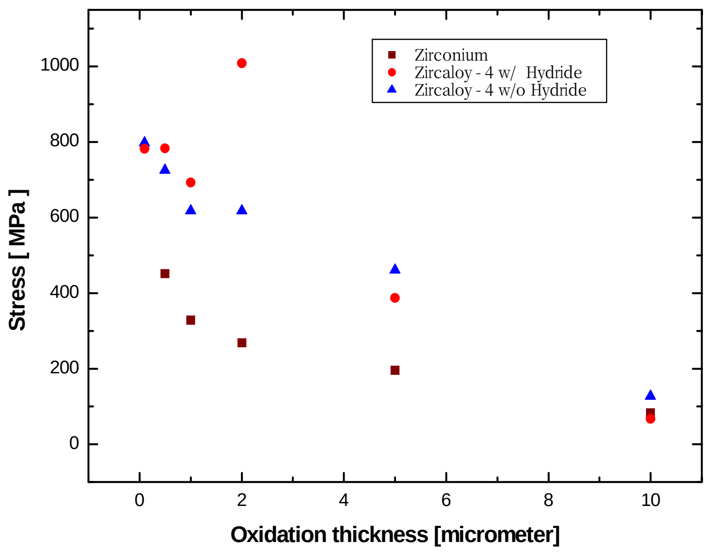

Fig. 3 Zircaloy-4 산화막 두께에 따른 평균 stress (2㎛)

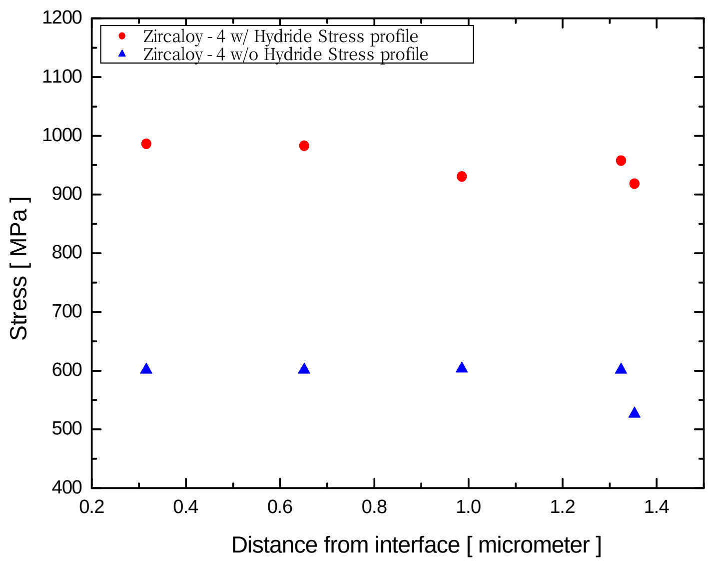

Fig. 4 Zircaloy-4 산화막 계면에서의 거리에 따른 stress (2㎛)

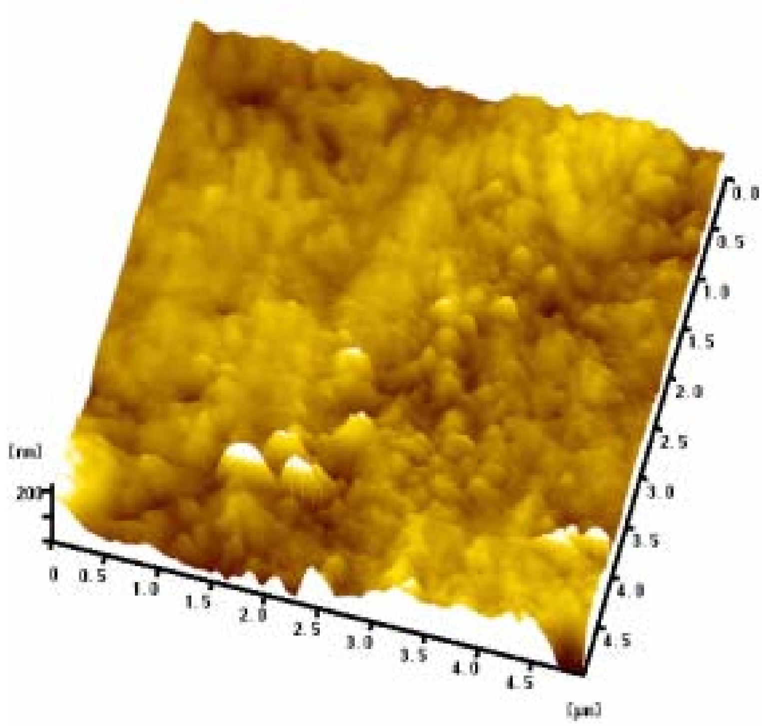

Fig. 5 AFM을 통한 oxide morphology (Zircaloy-4 w/o hyd., 10㎛)

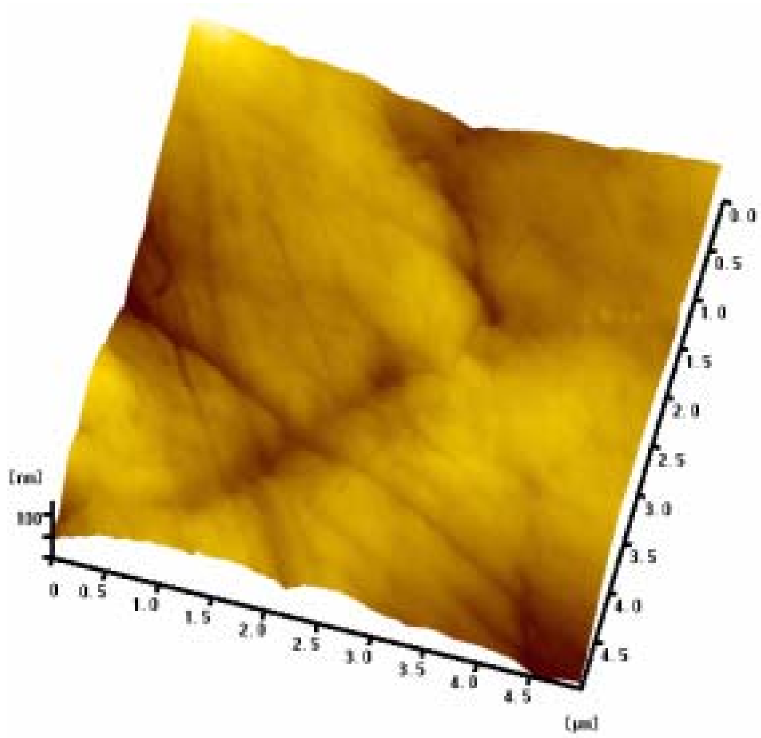

Fig. 6 AFM을 통한 metal morphology (Zircaloy-4 w/o hyd., 10㎛)

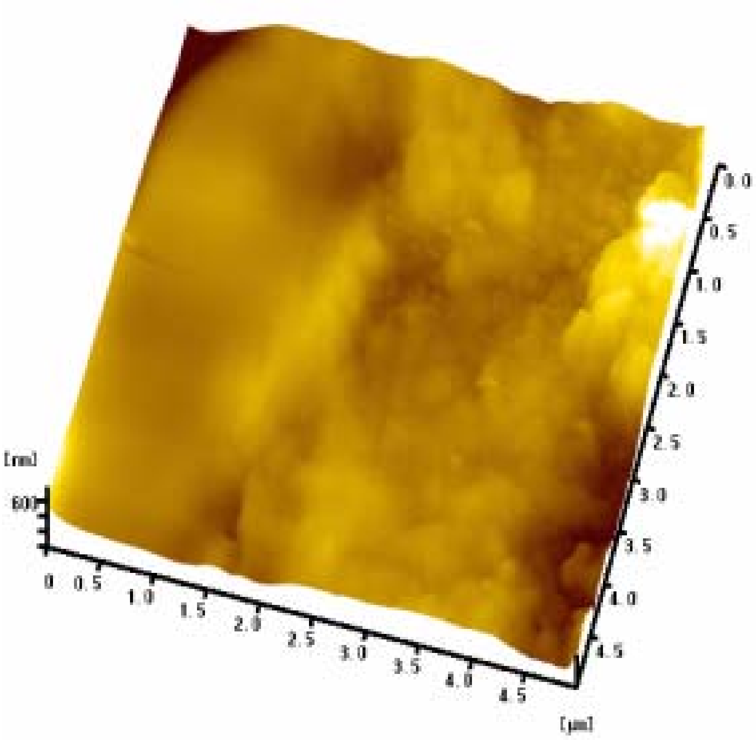

Fig. 7 AFM을 통한 oxide morphology (Zircaloy-4 w/ hyd., 10㎛)

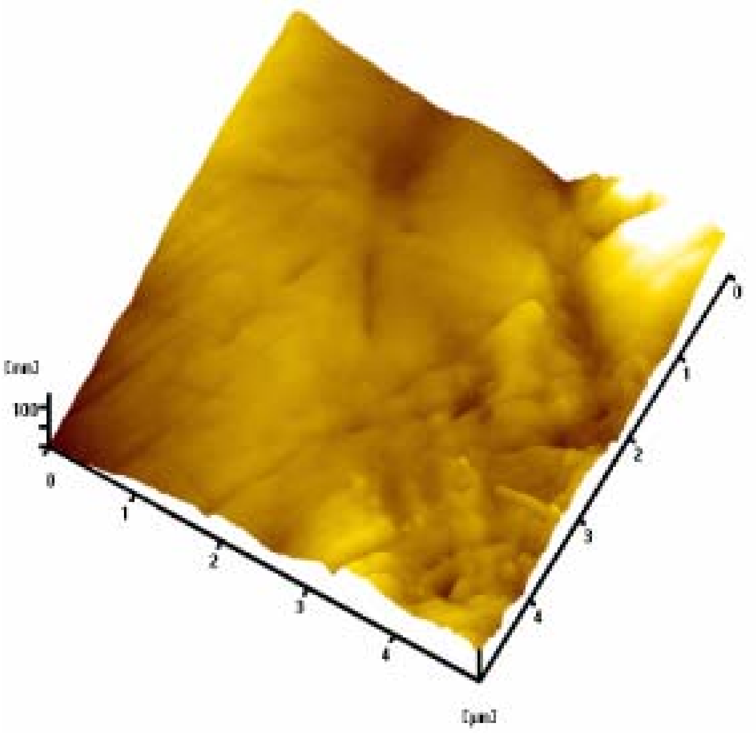

Fig. 8 AFM을 통한 metal morphology (Zircaloy-4 w/ hyd., 10㎛)

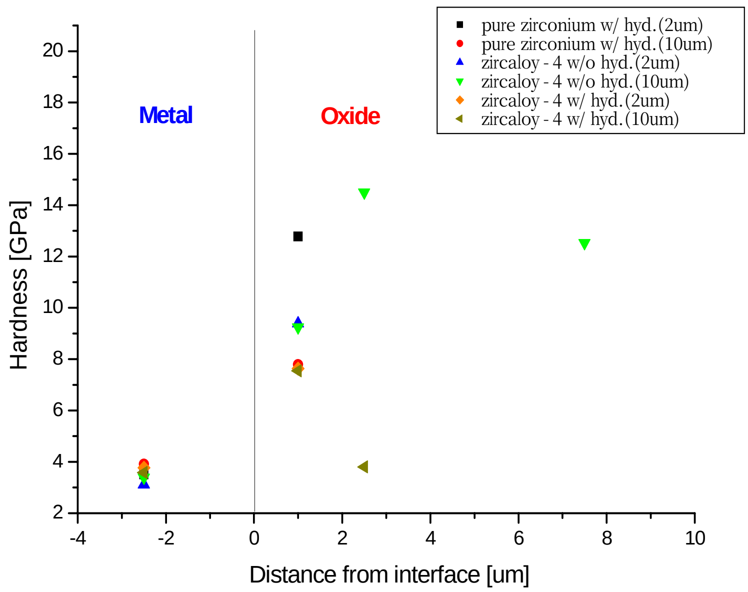

Fig. 9 산화막 계면에서의 거리에 따른 hardness value

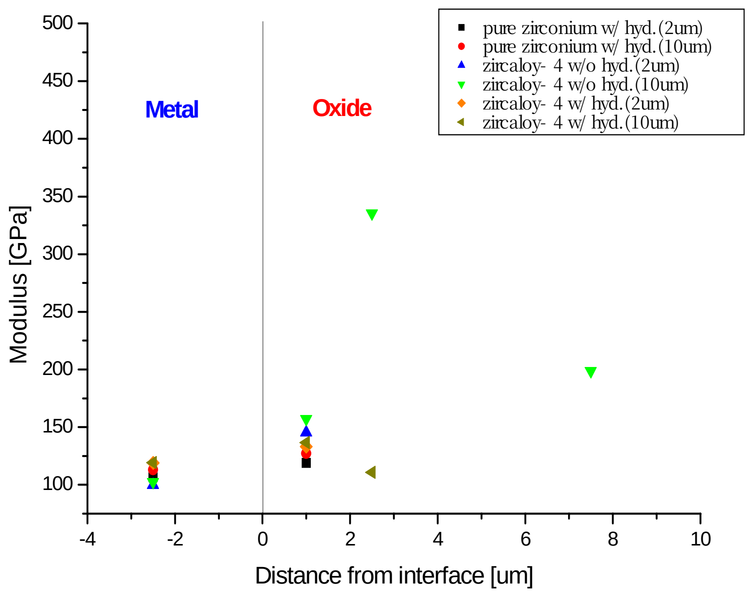

Fig. 10 산화막 계면에서의 거리에 따른 modulus value

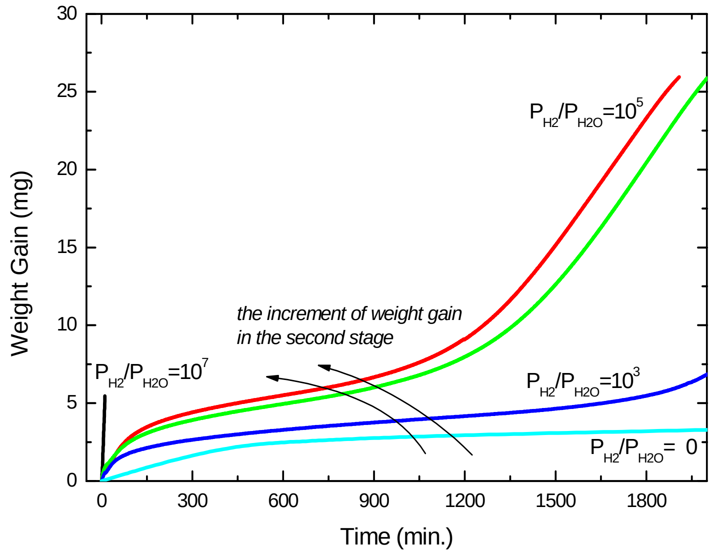

Fig. 11 $P(H_2)/P(H_2O)$ 분압비에 의한 Zircaloy-4의 무게증가 비교

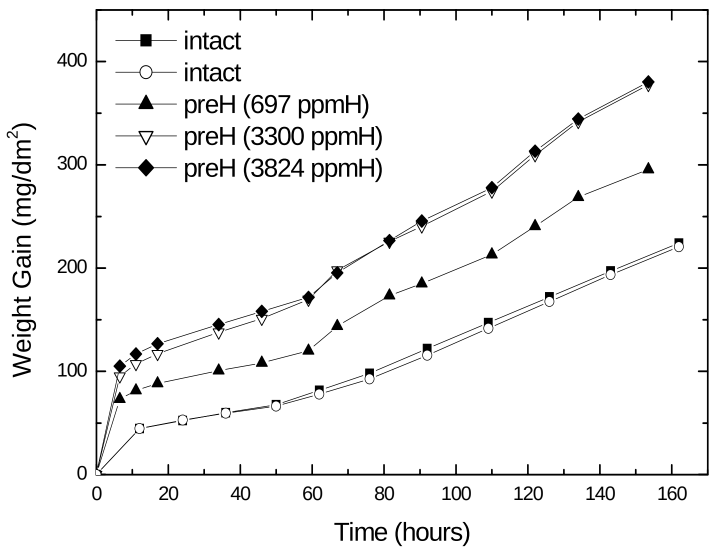

Fig. 12 0.1 MPa, 500℃에서의 지르카로이-4의 수증기 산화에 의한 무게 증가 측정 결과에서의 순수시편과 수소주입 시편 산화거동 비교

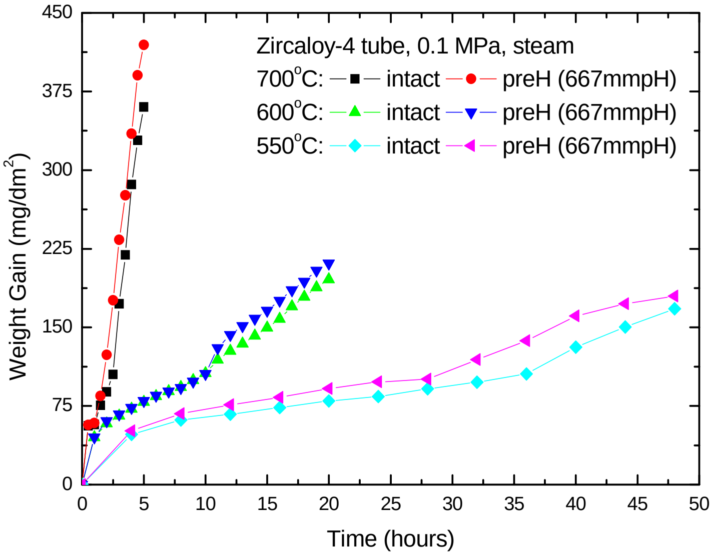

Fig. 13 반응 온도에 따른 Zircaloy-4의 순수시편과 수소주입시편의 수증기 산화거동

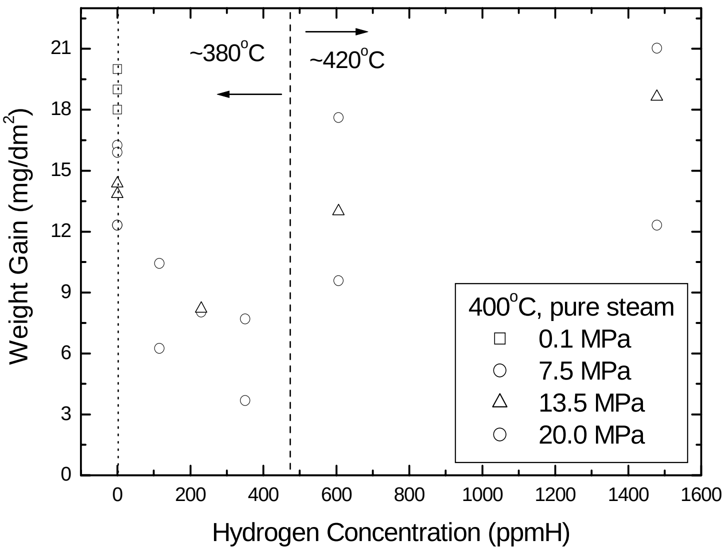

Fig. 14 Zircaloy-4 수증기 산화 분위기와 다양한 압력 조건에서의 무게증가와 초기수소농도와의 관계