2003 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

# 싱크로트론 미소영역 회절시험을 이용한 지르코늄 합금의 산화막 특성 분석

# Oxide Characterization of Zr Alloys by Synchrotron Radiation Micro-Diffraction Method

박정용, 김현길, 최병권, 정용환, 정연호
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

요 약

본 연구에서는 synchrotron radiation micro-diffraction 방법을 이용하여 Zircaloy-4 합금 산화막의 결정구조, 집합조직 및 응력분포 등을 조사하였다. Zircaloy-4 합금의 산화막은 단사정 및 정방정 결정구조가 혼합되어 있으며, 정방정 구조의 분율은 25-40% 정도인 것으로 확인되었고 산화막/기지금속 계면에서 표면으로 갈수록 감소하는 경향을 나타내었다. 한편, 단사정구조의 산화막은 산화막/기지금속 계면에서는 집합조직이 발달되어 있으나, 이러한 경향은 표면으로 갈수록 감소하는 것으로 확인되었다. FWHM의 측정으로부터 Zircaloy-4 합금 산화막에 형성된 내부응력을 예측할 수 있었으며, 천이전 영역 산화막에서 형성된 내부응력은 산화막의 위치에 따라 큰 차이를 보이지는 않았으나 표면보다는 계면영역에서 높은 것으로 확인되었다.

**Abstract**

Crystal structure, texture and stress distribution of oxide on the Zircaloy-4 have been investigated using synchrotron radiation micro-diffraction method. It was found that the oxide on the Zircaloy-4 consisted of monoclinic and tetragonal structures. The volume fraction of tetragonal phase was calculated to be 40% in oxide/metal interface and decreased to 25% in the region of surface. It was also found that the monoclinic phase was highly textured in oxide/metal interface. From the calculation of full width at half maximum for the monoclinic (200) peak, the internal stress in the oxide could be estimated. The internal stress was not significantly changed with oxide depth although it was measured to be higher somewhat in interface than in surface.

## 1. 서 론

원자력발전소의 핵연료피복관 재료는 원자로 운전조건에서 부식저항성이 우수한 Zr 합금을 사용하고 있으며, 따라서 원자력발전소의 경제성 및 안전성을 향상시키기 위해서는 Zr 합금의 부식저항성을 개선하는 것이 무엇보다 중요하다. Zr

합금의 산화과정은 산화막을 통한 산소이온의 확산에 의해 제어되기 때문에 산화막의 결정구조 및 미세조직 등의 특성이 부식저항성을 결정하는 가장 중요한 변수이다. 일반적으로 Zr 합금의 산화시험 동안 형성되는 산화막($ZrO_2$)은 표면영역의 단사정구조(monoclinic structure)와 산화막/기지금속 계면영역에서 주로 형성되는 정방정구조(tetragonal structure)로 구성되어 있는 것으로 보고되어 있다[1]. 특히, 정방정구조 산화막은 1000℃이상의 고온에서만 안정한 상이지만, Zr이 $ZrO_2$로 산화될 때 부피팽창으로 인해 계면에서 높은 압축응력이 발생하게 되면 이러한 압축응력으로 인해 낮은 온도에서도 안정화 될 수 있는 것으로 보고되어 있다[2]. 이와 같이 계면에서 형성된 정방정구조 산화막은 산화에 대하여 매우 보호적인 성질을 가지고 있으며, 따라서 산화막내의 정방정구조 산화막의 분율이 높을수록 내산화성이 향상되는 것으로 보고되고 있다[1]. 그러나 현재까지 이러한 정방정구조 산화막이 산화에 미치는 역할에 대한 연구는 산화막의 미소영역에 대한 결정구조분석이 용이하지 않은 관계로 체계적으로 진행되고 있지 못하는 실정이다.

또한, 산화가 일정기간 진행된 후 산화속도가 갑자기 증가하는 부식속도의 천이현상도 산화막의 결정구조 변화와 깊은 연관이 있는 것으로 보고되고 있으며, 산화가속이 발생하는 천이시점에서 산화막의 결정구조가 정방정구조에서 단사정구조로 변화하는 것으로 알려져 있다. 하지만 이러한 산화막의 결정구조변화와 부식속도의 천이현상과의 관계는 그 발생기구가 명확하게 규명되지 않고 있는 실정이다.

이와 같이 Zr 합금의 산화거동은 산화막의 결정구조와 밀접한 연관이 있음에도 불구하고 산화막의 미소영역에 대한 정밀한 분석이 용이하지 못한 관계로 인해 산화막특성과 산화거동과의 상관관계가 명확하게 밝혀지지 못하고 있는 실정이다.

하지만 최근 synchrotron radiation의 높은 휘도 특성과 미소영역까지 빔의 크기를 줄일 수 있는 특성을 이용하여 산화막의 미소영역에 대한 분석이 가능하게 되었다. 따라서 본 연구에서는 Zr 합금의 부식시험 동안 형성되는 산화막에 대하여 synchrotron radiation micro-diffraction 방법을 이용하여 산화막/기지금속 계면에서 표면까지 미소영역에 대한 결정구조분석을 수행함으로써 산화에 미치는 산화막 결정구조의 영향을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 Zircaloy-4 (Zr-1.3wt.%Sn-0.2wt.%Fe-0.1wt.%Cr) 합금에 대한 부식시험과 산화막 분석을 수행하였다. 부식시편은 직경 9.5mm의 Zircaloy-4 튜브를 25mm 크기로 절단한 후, 5% HF, 45% $HNO_3$, 50% $H_2O$ 용액에서 산세처리하여 준비하였다. 부식시험믄 autoclave를 이용하여 360℃ water 조건에서 수행되었으며, 부식특성은 부식시간에 따른 무게증가량으로 평가하였다. 본 연구에서는 부식속도의 천이가 발생하기 전에 부식시험을 중단하여 천이 전 영역의 산화막에 대한 분석을 수행하였다.

Synchrotron radiation micro-diffraction 시험은 포항가속기연구소의 1B2 빔라인에서 수행되었다. 시험에 사용된 빔의 크기는 10X1 $\mu m^2$ 였으며, 산화막에 대한 빔의 침투깊이는 약 10 $\mu m$ 였다. 또한, 시험에 사용된 빔의 에너지는 12

keV로서 이에 해당하는 빔의 파장은 1.03A 이다. 회절시험에 사용된 시편은 무게증가량이 약 30mg/dm$^2$인 산화시편을 절단하여 준비하였으며, 이때 산화막의 두께는 약 1.5μm 정도였다. 회절시험은 입사빔이 산화막에 위치하여 회절되도록 장치를 구성하였으며, 입사빔을 표면에서 계면쪽으로 이동시키면서 회절시험을 수행하였다. Fig. 1은 본 연구에 사용된 시험장치의 개략도를 나타낸 것이다. 회절패턴은 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 링의 형태로 나타나며 이에 대한 데이터는 CCD 카메라를 이용하여 얻은 후 전산처리 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Zircaloy-4 산화막에 대한 회절패턴을 CCD 카메라를 이용하여 얻은 결과이다. 표면에 가까운 영역에서 얻은 회절패턴의 경우 회절강도가 약하게 나타났고, 계면으로 갈수록 회절강도가 상대적으로 강한 것으로 나타났다. 계면영역으로 갈수록 표면영역에서는 관찰되지 않았던 링 패턴이 나타났으며, 이는 모재인 Zr 합금으로부터 나온 회절빔에 기인한 것이다. 이와 같은 회절패턴으로부터 다음의 식들을 이용하여 각각의 링 패턴에 해당되는 결정구조와 면지수를 계산할 수 있다.

$$\lambda=2d\sin\theta \tag{1}$$

$$\theta = 0.5 \tan^{-1}(r/z) \tag{2}$$

Fig. 3은 회절패턴에 나타난 각각의 링을 indexing한 결과이다. 투과빔의 위치로부터 각각의 링의 반지름을 계산할 수 있으며 이 결과로부터 식 (1)과 (2)를 이용하여 회절링패턴에 해당되는 결정구조와 회절면의 면지수를 계산할 수 있었다. 본 연구에 사용된 Zircaloy-4 합금의 산화막은 이전 연구결과들에서 보고되어 있는 것과 같이 정방정(tetragonal structure)과 단사정(monoclinic structure)이 혼합되어 있는 것으로 확인되었다. 또한 동일한 반지름의 링에서도 회절강도는 위치에 따라 그 강도가 차이가 났으며, 이는 산화막에 집합조직이 발달되어 나타난 결과로 판단된다.

본 연구에서는 산화막내의 단사정 및 정방정 결정구조 산화막의 정량적인 분포를 조사하였다. Fig. 4는 Fig. 2의 회절패턴에 나타낸 각각의 링의 강도를 적분하여 회절각도(2θ)의 함수로 나타낸 것이다. 또한 Fig. 4로부터 각각의 피크에 대한 indexing을 수행한 후 다시 각각의 피크에 대한 적분강도를 구하여 정방정과 단사정 결정구조의 분율을 정량적으로 구할 수 있었다. 정방정구조 산화막의 분율은 다음과 같은 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$V_t = I_{t(101)} / (I_{m(-111)} + I_{t(101)} + I_{m(111)}) \tag{3}$$

Fig. 5는 산화막의 표면에서 계면영역까지 정방정구조의 분율를 계산하여 나타낸 것이다. Fig. 5에 나타낸 것과 같이, 산화막내에서 정방정구조의 분율은 25-40%

정도였으며, 표면에서 계면으로 갈수록 증가하는 경향을 나타내었다.

일반적으로 Zr 합금의 산화막은 치밀도에 따라 두 가지 층으로 구분될 수 있으며, 산화막과 기지금속의 계면에 인접한 치밀한 산화층과 표면에 인접한 상대적으로 치밀하지 못한 산화층으로 구성되어 있는 것으로 보고되어 있다[3]. 또한, 표면 근처의 산화막은 단사정 결정구조만으로 이루어져 있는 반면, 계면에 인접한 치밀한 산화막은 정방정과 단사정 결정구조가 혼합되어 있는 것으로 보고되어 있다[1]. Zr 합금의 부식거동은 계면에 인접한 치밀한 산화층에 의해 좌우되며, 이러한 내부 산화층에서 정방정 결정구조의 분율이 증가할수록 부식저항성이 향상되는 것으로 해석되고 있다[1].

정방정구조의 산화막이 안정화 될 수 있는 이유 중의 하나로서, 지르코늄합금의 산화시 계면에서 형성되는 산화막 결정의 크기가 작을수록 정방정 구조의 산화막이 용이하게 생성되는 것으로 보고되어 있다[4-6]. 순수한 지르코니아(zirconia) 분말을 이용하여 장기간 열처리[4,5]를 하거나 고압실험[6]을 수행한 결과, 산화막 결정의 크기가 25-30㎛보다 작을 경우 넓은 온도 및 압력 범위에서 정방정구조의 산화막이 안정화되는 것으로 보고되어 있다. 이러한 결과는 표면에너지가 증가할수록 정방정구조 보다는 단사정구조의 산화막이 안정화된다고 보고한 Garvie 등의 연구결과[7]와 일치하는 것이다. 그러나 결정립의 크기만으로는 계면에서 형성되었던 얇은 정방정구조의 산화막이 금속을 제거하면 사라지게 되는 현상을 설명하기는 어려운 것으로 판단된다.

한편, 정방정구조 산화막의 안정성은 지르코늄합금에 첨가되는 합금원소에 의해서도 달라지는 것으로 보고되어 있다[8,9]. Fe와 Sn 등의 원소는 $Zr(Fe,Cr)^2$ 석출물 근처에서 정방정구조의 안정성을 증가시키는 역할을 하는 것으로 보고되어 있으며[8], 이와는 반대로 Nb는 Zr-1.0wt.%Nb 합금에서 정방정구조의 안정성을 감소시키는 것으로 보고되어 있다[9]. 하지만 산화막내에서 이러한 합금원소의 양은 매우 작기 때문에 산화막 결정구조의 안정성에 미치는 영향은 그다지 지배적이지는 않을 것으로 이해되고 있다.

정방정구조의 안정성에 미치는 가장 중요한 원인으로서 산화막 성장시 기지금속과 산화막과의 부피차이에 의해 산화막에 형성되는 압축응력이 가장 직접적인 영향을 미치게 되는 것으로 알려져 있다[2]. 정방정구조의 산화막은 부식거동의 천이현상과도 밀접한 관련이 있으며, 부식속도의 천이가 발생하는 경우 정방정구조가 단사정구조로 변태되는 것과 관련이 있으나, 부식가속에 의하여 결정구조의 변태가 일어나는 것인지 결정구조의 변태에 의해 부식이 가속되는 것인지에 대해서는 명확하게 밝혀지지 않고 있는 실정이다. 이와 같이 정방정구조 산화막의 안정화는 특정한 한가지의 기구로는 충분히 설명하기 어려우며, 상기의 원인들이 상호 보완적으로 작용하여 정방정구조의 안정화에 기여하게 되는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 monoclinic (200) 피크로부터 측정된 full width at half maximum (FWHM)을 산화막의 위치에 따라 나타낸 것이다. FWHM은 산화막의 성장과정에서 형성된 내부응력이 높을수록 증가하게 되며 따라서 Fig. 6의 결과로부터 표면보다는 계면영역에서의 내부응력이 더 크다는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 응력의 영향으로 표면보다는 계면에서 정방정구조 산화막의 안정성이 더 높게 되는 것으로

판단된다.
본 연구에서는 synchrotron radiation micro-diffraction 방법을 이용하여 Zr 합금 산화막에 대한 정량적인 분석이 가능하였다. 본 논문에서는 천이 전 영역의 산화막에 대한 분석 결과만을 발표하였으나, 천이 후 영역의 산화막에 대한 분석은 현재 수행 중에 있으며 이러한 결과를 바탕으로 부식속도의 천이과정과 산화막 특성과의 관계를 고찰할 예정이다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 synchrotron radiation micro-diffraction 방법을 이용하여 Zircaloy-4 합금 산화막의 결정구조, 집합조직 및 응력분포 등을 조사하였다. Zircaloy-4 합금의 산화막은 단사정 및 정방정 결정구조가 혼합되어 있으며, 정방정 구조의 분율은 25-40% 정도인 것으로 확인되었고 산화막/기지금속 계면에서 표면으로 갈수록 감소하는 경향을 나타내었다. 한편, 단사정구조의 산화막은 산화막/기지금속 계면에서는 집합조직이 발달되어 있으나, 이러한 경향은 표면으로 갈수록 감소하는 것으로 확인되었다. FWHM의 측정으로부터 Zircaloy-4 합금 산화막에 형성된 내부응력을 예측할 수 있었으며, 천이전 영역 산화막에서 형성된 내부응력은 산화막의 위치에 따라 큰 차이를 보이지는 않았으나 표면보다는 계면영역에서 높은 것으로 확인되었다.

## 참고문헌


1) J. Godlewski, Ziriconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, 663 (1993).
2) J. Godlewski, J. P. Gros, M. Lambertin, J. F. Wadier and H. Weidinger, ASTM STP 1132, 416 (1991).
3) P. Barberis and A. Frichet, J. Nucl. Mater. 273, 182 (1999).
4) P. Barberis, J. Nucl. Mater. 226, 34 (1995).
5) E. Djurado, P. Bouvier and G. Lucazeau, J. Solid State Chem. 149, 399 (2000).
6) P. Bouvier and G. Lucazeau, J. Phys. Chem. Solids 61, 569 (2000).
7) R. C. Garvie, J. Phys. Chem. 69, 34 (1965).
8) P. Li, I. -W. Chen and J. E. Penner-Hahn, J. Am. Ceram. Soc. 77, 1281 (1994).
9) D. J. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 73, 115 (1990).

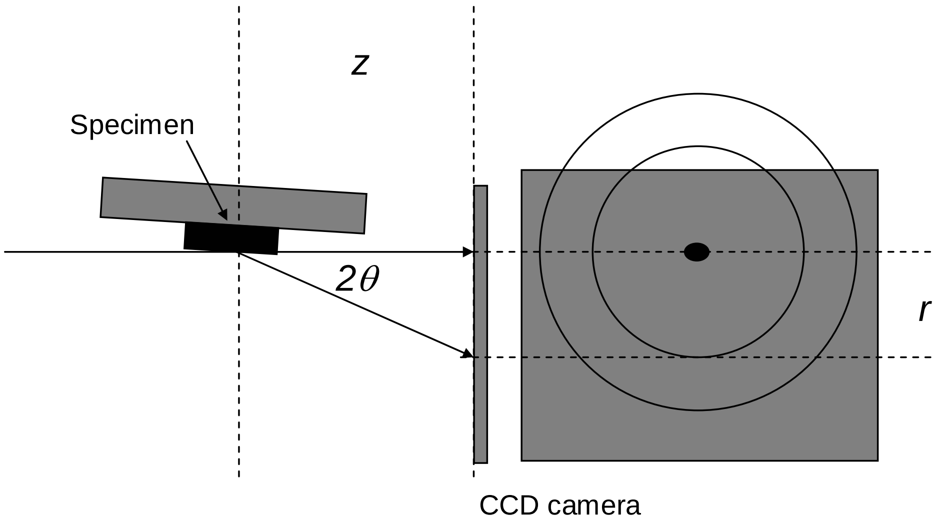


Fig. 1. Schematic diagram showing the geometry of data acquisition.

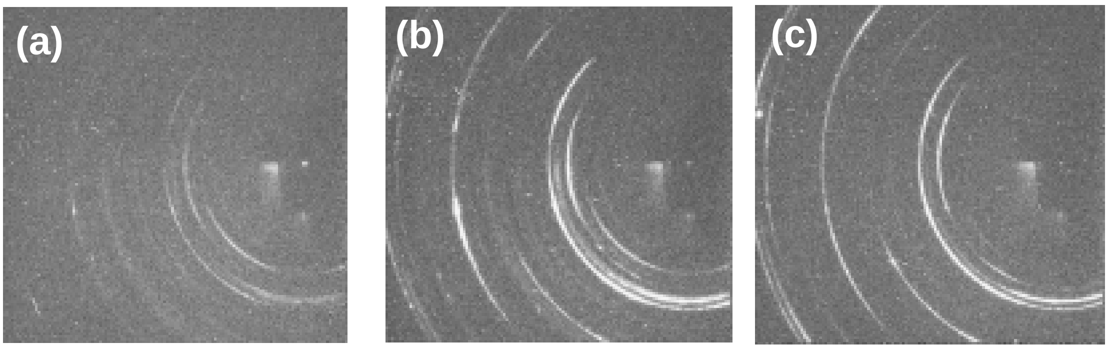


Fig. 2. Diffraction patterns from the region of (a) outer surface, (b) interior and (c) oxide/metal interface of oxide in the pre-transition regime.

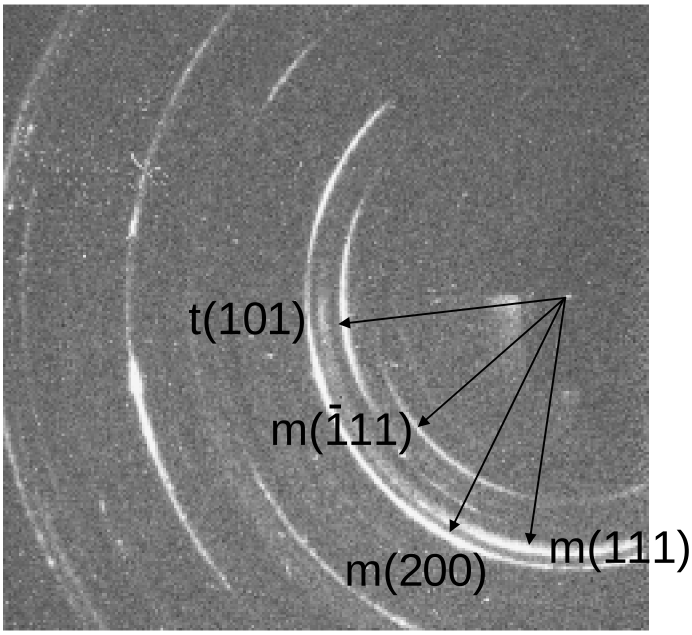


Fig. 3. Indexing of ring pattern. t and m represent tetragonal and monoclinic structures, respectively

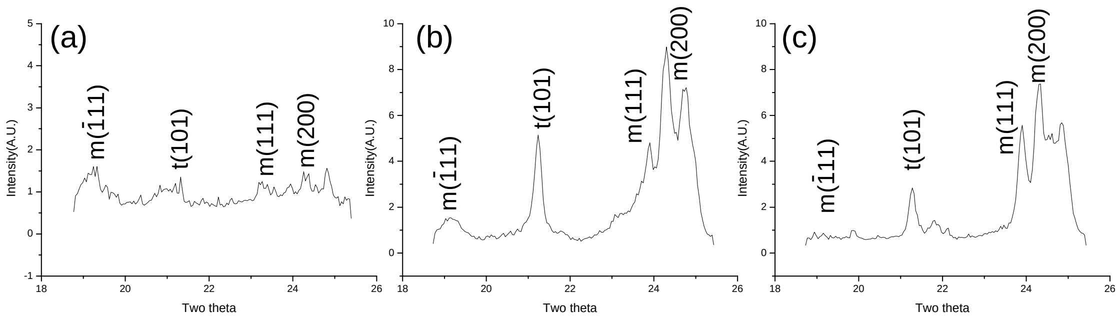


Fig. 4. Integrated intensity calculated from the diffraction pattern from region of (a) outer surface (b) interior and (c) interface on oxide in the prr-transition regime.

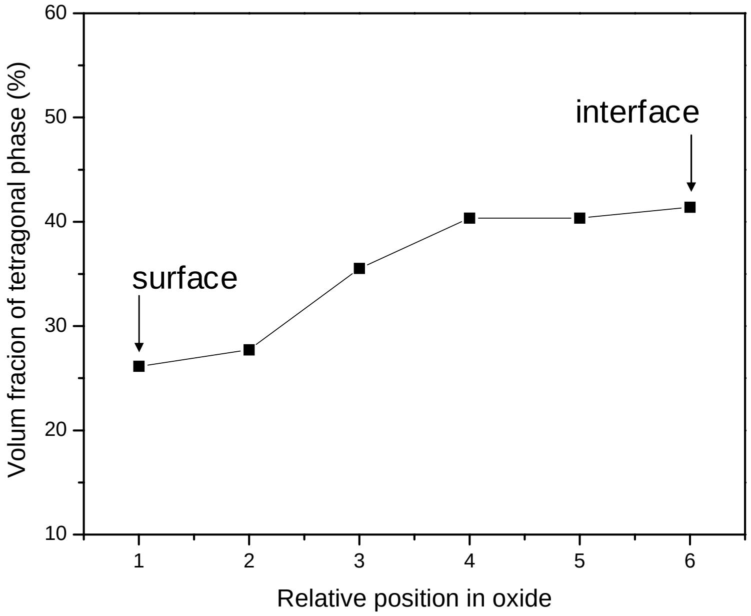

Fig. 5. Volume fraction of tetragonal phase calculated form integrated intensity.

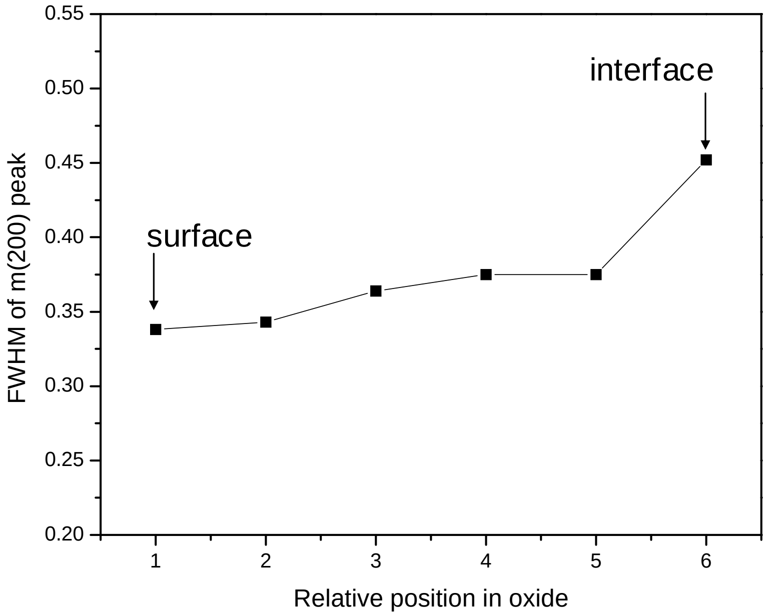


Fig. 6. Variation of full width at half maximum of monoclinic (200) peak with oxide position.