

## HVEM을 이용한 Zr 산화막의 미세구조 평가 Microstructure Evaluation of Zr oxide layers using HVEM

김현길, 최병권, 박정용, 정용환

한국원자력연구소 경수로연료개발부 지르코늄신합금 핵연료피복관개발팀

### 1. 서론

원자력발전소에 사용되고 있는 지르코늄합금은 고온에서 우수한 내식성 및 기계적 특성 그리고 방사선에 대한 안정성을 가지고 있다. 지르코늄합금의 부식성능은 합금산화과정에서 형성된 산화막의 특성에 의해 좌우되는 것으로 알려져 있다[1-3]. 산화막의 형성은 고온에서 지르코늄합금이 장시간 노출되면 외부의 산소이온이 합금내부로 확산되어 들어오는 oxidation이 주원인이 되며, 산화막의 특성은 크게 결정구조적 측면과 미세구조적 측면으로 나누어 진다.

지르코늄 합금 산화막은 산화층 표면에서 이온화된 한소이온이 결정립계를 따라 반응계면으로 확산되어 지르코늄원자와 반응하는데, 이때 계면에서 비정질 산화층이 형성되고 이러한 비정질 산화층으로부터 미세한 결정핵이 생성되어 성장하며, 산화 초기 이러한 결정핵의 구조는 주로 단사정(monoclinic)  $ZrO_2$ 로 이루어져 있으나 일정량의 정방정(tetragonal)  $ZrO_2$ 가 계면 근처에 존재하는 것으로 알려져 있다[2]. 고온안정상인 정방정  $ZrO_2$ 의 생성은 정방정상의 낮은 계면에너지로 인하여 저온의 온도에서 생성되며, 시간이 경과되면 정방정상은 단사정상으로 무확산 쌍정변태에 의해 상변태가 발생된다고 하였다. 그리고 변태 후 산화막의 성장과정에서 단사정  $ZrO_2$  상의 결정립은 금속과 산화막 계면까지 확장되어 결정화 형태가 재결과정에서 우선적 결정성장 과정으로 변화되어 결정의 형태가 주상정으로 성장한다. 주상정 결정립은  $ZrO_2$ 내에 고압의 압축응력에 저항하여 만들어진 집합조직(texture)을 가지며, 주상정 내의 정방정상은 압축응력에 의해 안정화 되나 산화막의 두께가 증가하여 산화막과 금속계면으로부터 떨어진 곳에서는 정방정상을 안정화 시킬 수 있는 입계응력이 낮아져 단사정상으로 변태가 발생하여 부식이 가속된다고 추측하였다[4].

산화막의 미세구조적 특성으로는 내식성이 우수한 산화막에서는 산화막의 미세조직이 주상정의 형태로 존재하고 내식성이 감소된 산화막은 등축정 조직이 존재한다고 하였다[5].

본 연구에서는 지금까지 알려진 산화막의 결정구조 특성과 미세구조특성을 체계적

으로 분석하기 위하여 한국원자력연구소(KAERI)의 전자현미경(TEM)과 한국기초과학지원연구원(KBSI)의 초고전압 투과전자현미경(HVEM)을 이용하여 산화막의 미세구조를 평가하여 지르코늄 합금의 산화막 특성을 알아보고자 하였다.

## 2. 실험 방법

지르코늄 합금의 산화막 분석을 위한 시편은 Zr-0.4Nb의 2원계 합금에 대하여 360°C, 2750psi 조건의 물 분위기에서 부식시험 된 산화막으로 준비하였으며, 이때 산화막의 두께는 약 2.5  $\mu\text{m}$ 이었다. TEM 관찰용 시료는 산화막이 형성된 시편을 3 mm의 크기로 절단 후 산화막이 있는 면을 서로 접합하였다. 접합된 시편은 스테인레스 튜브에 넣은 후 길이방향으로 약 300 $\mu\text{m}$  두께로 절단하였고 이를 약 50 $\mu\text{m}$ 까지 기계적 연마 후 dimple grinder로 polishing하여 중앙부의 두께가 약 5  $\mu\text{m}$ 가 되도록 하였다. 이 시편은 ion-milling하여 산화막 TEM 관찰을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

지르코늄 합금 산화막의 미세조직은 일반적으로 등축정과 주상정의 형태로 나타난다. 그림 1은 원자력연구소의 JEOL 2000FX II모델의 TEM으로 산화막 미세구조를 관찰한 결과이다. 산화막의 미세구조는 금속 산화막 계면으로부터 아주 미세한 조직 그리고 중간부 넓은 영역을 차지하는 주상정 조직 그리고 외부 등축정조직의 순으로 형성된 것이 확인되었다. 금속표면에서의 초기 산화막의 생성은 미세한 등축정 조직이 형성되고 미세한 등축정조직중의 일부가 주상정 조직으로 성장한다. 성장된 주상정 조직은 산화가 진행되어 금속 산화막 계면에서 멀어지면 다시 등축정 조직으로 변하게 된다. 이러한 특성은 지르코늄 합금의 산화과정에서 일반적인 현상이다. 초기 금속 산화막 계면에서 미세한 등축정 조직의 생성은 지르코늄과 산소의 반응에 의한 핵생성으로 설명된다. 즉 미세한 산화막 핵들이 등축정의 형태로 생성되고 성장하게 된다. 이러한 등축정의 산화물은 계면에서 점차 멀어지게 됨에 따라 산소확산 방향과 동일한 방향으로 성장하게 되면서 주상정의 조직으로 형성된다. 이때 산화막은 지르코늄이 산화물로 변하면서 발생하는 1.56에 해당하는 PBR (pillowing-bedworth ratio)로 인한 높은 압축응력이 발생되는데, 이러한 압축응력은 주상정의 산화막을 유지시키는 중요요소로 작용한다. 산화가 진행되어 산화막의 두께가 증가되면 주상정 산화막과 계면을 멀어지고 이로 인해 압축응력이 감소하여 주상정의 산화막은 등축정의 산화막 형태로 변하게 된다. 이와 같은 산화막 생성원리와 그림 1에서 관찰된 산화막의 미세구조 특성은 매우 일치하는 것으로 나타났다.

산화막과 금속계면에서의 산화물의 핵생성과정과 산화막의 결정구조에 대한 연구는 현재까지 정확하게 분석되지 않고 가설로만 제시되어왔다. 그림 2는 그림 1에 관찰된

Zr-0.4Nb 합금의 산화막 시편에 대하여 산화막과 금속계면에서의 미세구조 특성을 한국기초과학지원연구원의 초고압 투과전자현미경을 이용해 관찰한 것이다. 산화막과 금속의 반응계면은 불규칙한 것으로 나타났으며, 산화막과 금속간에는 직접적인 결정방향의 epitaxy 관계가 형성되는 것은 찾을 수 없었고, 산화막부분에는 단사정과 정방정의 결정구조가 동시에 존재하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 지르코늄 합금에서 산화막의 형성은 정방정 또는 단사정의 산화막과 금속간에 직접적인 epitaxy한 결정방향성이 존재하지 않은 것을 의미한다.

그림 3은 그림 2에 표기된 A, B 및 C 영역을 확대하여 나타낸 것이다. A와 B 영역은 각각 지르코늄 합금과 정방정 그리고 주상정 산화막의 계면으로 두 상의 중간부에는 비정질 영역이 존재하는 것이 확인되었다. 비정질 산화막의 형성은 Cox등[4]에 의해 이미 제안되었으며 HVEM 관찰결과 일치하는 것으로 나타났다. 지르코늄 합금이 산화되어 ZrO<sub>2</sub> 구조가 형성되는 과정은 산화의 중간단계인 비정질화가 발생되고 그 이후에 산화물 형태의 결정구조가 형성되는데 국부적으로 정방정과 단사정 구조가 혼합되는 것으로 나타났다. 일반적으로 정방정 구조는 고온안정상으로서 높은 압축응력, 10~30 nm 크기의 미세결정, 정방정 안정화 원소 및 많은 산소 vacancy에 의해 상온에서 안정화 되는 것으로 알려져 있다. C 영역은 금속 산화막 계면으로부터 약 15 nm 떨어진 산화막 부분에 대한 사진으로서 정방정 산화막과 비정질 산화층이 혼재된 것을 보여주고 있다. 정방정 산화막 내에는 여러 부위에서 vacancy가 존재하는 것으로 나타났는데, 정방정 산화막의 크기를 명확하게 분류하지는 못했지만 약 5~10 nm 크기의 sub-cell 구조로 이루어진 것으로 보여 진다. 따라서 정방정 산화막의 안정화는 vacancy의 존재와 함께 매우 작은 결정크기에 의한 계면에너지의 증가에 기인된 것으로 판단된다. 산화막의 각 위치에 따른 결정구조 및 미세구조 특성을 명확히 분석하고 부식과의 상관관계를 도출하기 위해서는 부식속도가 다른 여러 산화막에 대하여 HVEM 관찰과 분석이 필요하다.

#### 4. 결론

본 시험은 TEM을 이용하여 0.4 wt.%이 첨가된 지르코늄합금 산화막의 미세구조와 결정구조 특성을 분석하였다. 산화막의 미세구조는 금속 산화막 계면으로부터 미세등축정, 주상정 그리고 등축정의 순으로 형성된 것이 확인되었다. 산화막 금속의 계면은 불규칙하게 이루어 졌으며, 계면에서의 산화막은 정방정과 단사정 그리고 비정질이 혼합된 구조로 형성되었다.

#### References

- [1] J.A. Whitton, J. Electrochem. Soc. 115 : 58, 1968.

- [2] B. Cox, Advanced in Corrosion Science and Technology, vol. V, Plenum Press, New York : 173, 1976.
- [3] B. Cox, AECL-3285, Atomic Energy of Canada Ltd., Chalk River Nuclear Lab., : 1965.
- [4] B. Cox, AECL-9382, Atomic Energy of Canada Ltd., Chalk River Nuclear Lab., : 1987.
- [5] H.J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Rumann and H.J. Sell, Zirconium in the nuclear industry, ASTM STP 1245 : 615, 1994)

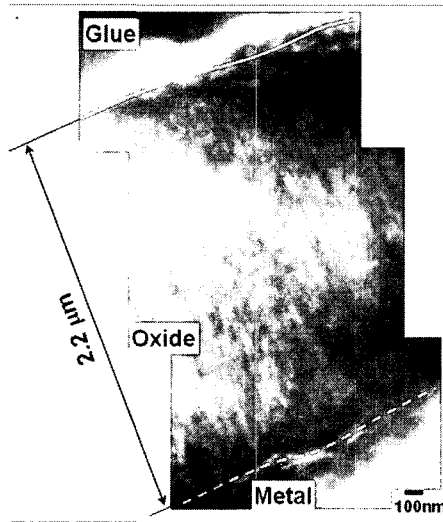


Fig. 1. TEM micrograph of the cross-sectional zirconium oxide formed on Zr-0.4Nb alloy at 360°C, water condition.

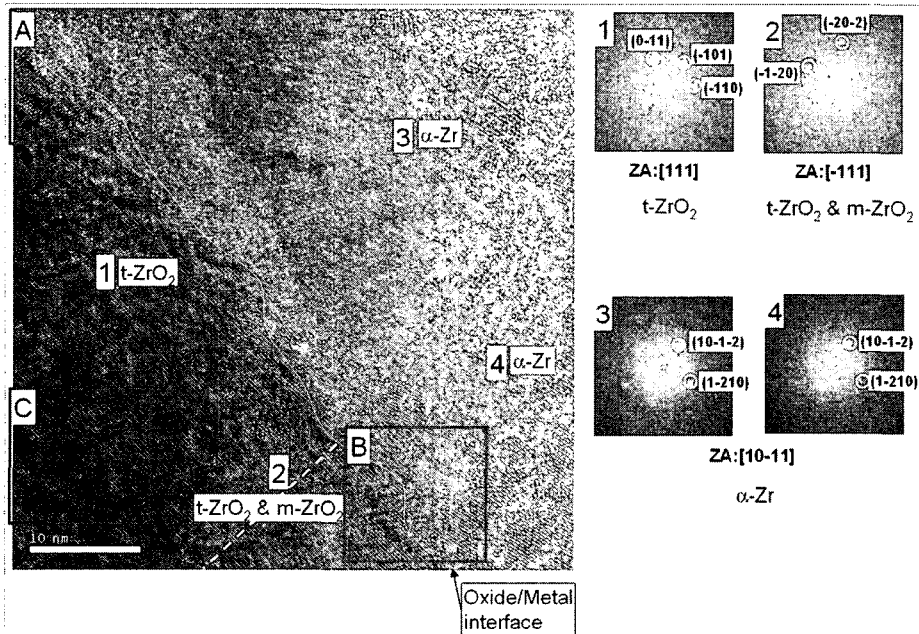


Fig. 2. HVEM micrograph of the cross-sectional zirconium oxide at the metal/oxide interface.

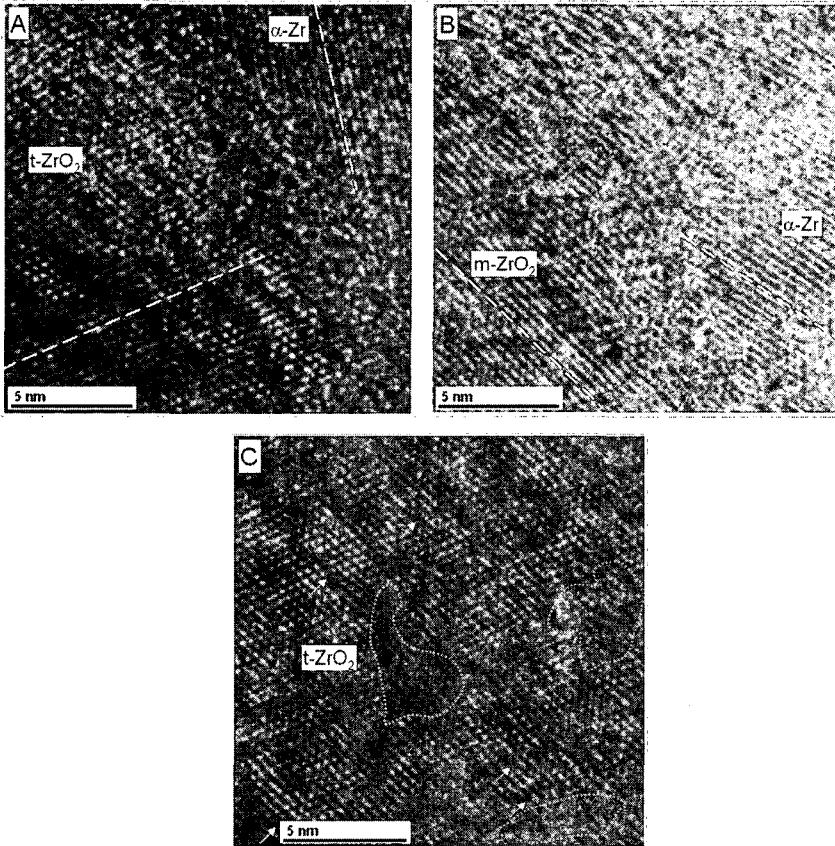


Fig. 3. HVEM micrographs at the marked area of A, B and C in figure 2 of the cross-sectional zirconium oxide at the metal/oxide interface.