2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

3원합금 금속연료심 원소재분배 분석

ANALYSIS OF FUEL CONSTITUENT REDISTRIBUTION FOR TERNARY METALLIC FUEL SLUG

이병운, 이동욱, 김영일
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

U-TRU-Zr 금속연료심은 핵확산저항성노심용 KALIMER 연료심으로 고려되고 있으며, 반경방향 원소재분배 현상은 금속연료심의 일반적인 현상이다. 금속연료에서의 이러한 원소재분배는 용융, 열전도도, 상경계 및 공융등에 거동에 영향을 미치게 된다. 본 논문에서는 Ishida의 개념과 Hofman의 이론을 사용하여 원소재분배 모델을 개발하고, 개발된 부프로그램은 3원합금 금속연료심의 원소재분배 현상을 모의하기 위하여 MACSIS코드에 이식되었으며, Zr의 반경방향 재분배를 계산한 후 측정된 실험데이터와 비교하였다.

Abstract

U-TRU-Zr metallic alloy is being considered as the fuel slug for the proliferation resistance core of KALIMER. The radial fuel constituent migration is a general phenomenon in the metallic alloys. This phenomenon may affect the in-reactor performance of metallic fuel rods, such as melting temperature, thermal conductivity, phase boundaries and eutectic melting of the fuel slug. The constituent migration model adopted in this paper was based on the Ishida’s model and Hofman’s theory. A subroutine program has been made and installed into the MACSIS code to simulate constituent redistribution. The radial profile of Zr redistribution was calculated for the ternary metallic fuel, and compared with the measured data.

1. 개요

금속연료인 경우 1960년대부터 이미 우라늄 및 지르코늄 원소의 상당량의 재분배 현상 및 이에 따른 밀도 변화가 관찰되고 있다[1]. 즉 연료봉은 상변태에 의해 반경방향으로 3개의 영역이 형성되었으며, 우라늄은 외곽영역 및 중심영역에 축적되었으며 지르코늄은 그 반대 방향으로 이동한 반면 플루토늄의 농도는 별로 변하지 않았다. 이러한 재분배 현상은 3원계 연료의 경우 아주 일반적인 현상이며 2원계 연료도 고온에서 가동시 상당량의 재분배 현상이 관찰된다. 금속연료에서의 이러한 재분배 현상은 연료의 융점, 열전도도, 상경계면, 공융 등의 거동에 영향을 미치게 된다.

금속연료는 열구배가 작음에도 불구하고 성분원소의 이동이 상당량 발생하는 것은 금속연료 자체의 고 팽윤 특성으로 인해 기공들이 많이 존재하고, 금속연료가 금속간결합을 하기 때문에 확산에 대한 저항성이 약하기 때문으로 추정된다. 1960년대에는 이러한 현상의 원인을 온도차에 의한 각기 다른 상들의 형성에 의한 것으로만 막연히 추정하였으며 1980년대 후반부터 확산원리 및 Thermotransport 원리(Soret effect)를 이용한 정량적인 모델링 작업이 시작되었다.

이러한 것으로 여러 가지 모델이 제안되어 있지만 최근의 대표적인 것들을 들면, 2원계 U-Zr 합금에 대한 재분배 모델링은 오가와 모델[2] 및 호프만 모델[3]이 있으며 이시다 등은[4] 2원합금에 대한 오가와 모델을 U-Zr-(xPu)의 준이원계(quasi-binary)로 가정하여 3원계 연료의 재분배 거동에 확대 적용하였다.

본 논문에서는 호프만의 재분배 이론 및 이시다 모델 개념을 이용하여, 준이원계 상태도를 작성한 후, Zr 재분배 모델을 개발하였다. 연료심 재분배 모델을 개발하기 위하여, 기존의 재분배 관련 모델을 검토하였으며, 준이원계 모델에 적용할 수 있는 단상영역에서의 재분배, 다상영역 및 경계영역에서의 재분배 관련 방정식을 선정하였다. 또한 Pu 함량을 고정한 준이원계 상태도를 작성한 후, 상기의 모델식을 기반으로 재분배 모델을 개발하였다. 개발된 재분배 모델을 기반으로 기존의 실험자료와 비교하였다.

2. 원소재분배 모델링

i개의 성분원소로 구성된 확산이 온도구배 및 농도에 관련되어 있다고 가정하면, 다음과 같이 나타낼 수 있다[5].

$$J_i = -\bar{C}_i \bar{\beta} \bar{Q}_i^* \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x} - \bar{D}_{ii}^k \frac{\partial C_i}{\partial x} - \bar{D}_{ij}^k \frac{\partial C_j}{\partial x} \tag{1}$$

$$\int_{x_1}^{x_2} J_i dx = -\bar{\beta} \bar{Q}_i^x \int_{T(x_1)}^{T(x_2)} C_i \frac{dT}{T} - \bar{D}_{ii}^k \times \int_{C_i(x_1)}^{C_i(x_2)} dC_i - \bar{D}_{ij}^k \times \int_{C_j(x_1)}^{C_j(x_2)} dC_i \tag{2}$$

3원계합금에서 상기의 방정식을 이용하기 위해서는 각 상에서의 확산변수들을 구하여야 하며, 또한 상태도 방정식을 재구성하여야 한다. 그러나 3원계 상태도를 재구성하는 것은 매우 복잡하고, 데이터 부족으로 실질적으로 불가능하다. 또한 γ 상에서의 확산 변수들도 매우 복잡하며, 다른 상에서의 확산 변수에 대한 데이터는 없는 실정이다.

이에 따라 Ishida 등은 매우 복잡한 3원계합금의 상태도 및 확산변수들 대신에 준이원계 상태도 및 확산변수를 설정하여 3원계합금의 원소재분배를 예측하는 방법을 제안하였다.

3원계합금의 원소재분배를 준이원계로 예측하는 방법은, 현재까지의 실험결과에 의하면 Pu이 재분배를 하지 않는다는 특성과, 3원계합금에서의 tie line이 Pu함량을 고정시켰을 때의 tie line과 평행을 이룬다는 가정하에 제안되었다.

본 논문에서도 복잡하며 데이터가 부족한 3원계합금의 상태도를 이용하는 대신에, 상대적으로 간단하고 합리적인 준이원계 상태도를 이용한 원소재분배 모델을 개발하였다.

따라서 방정식 (1)을 2원계로 가정하여 방정식을 간단히 정리하면,

$$J^{Zr} = -D_{ZrZr}[\nabla C_M^{Zr} + Q_{Zr}^* \times C_M^{Zr} /(RT^2) \times \nabla T]$$
$$- D_{ZrU}[\nabla C_M^U + Q_U^* \times C_M^U /(RT^2) \times \nabla T] \tag{3}$$

여기서 C_M^{Zr} : Zr concentration in the matrix phase

C_M^U : U concentration in the matrix phase

J^{Zr} : Zr atomic current in the matrix phase

D : interdiffusion coefficients

Q_{Zr}^* : effective heat of Zr transport

Q_U^* : effective heat of U transport

단상영역에서의 확산은 (1)식을 이용하여 해석할 수 있으나, 2상영역에서는 용질의 농도가 용해도 한계를 초과하였을 경우를 고려하여야 한다. 이러한 경우, 용질은 기지내에 석출하게 되며, 이때 발생한 석출물은 기지와 즉각적으로 열역학적 평형을 달성한다고 고려하면 [6], 2상영역에서의 Zr flux는 다음과 같은 방정식을 이용할 수 있다.

$$J = -\tilde{D} C_S V_f \left(\frac{\Delta H_S + Q^*}{RT^2} \right) \nabla T \tag{4}$$

V_f는 volume fraction of matrix phase이며, 상태도에서 지렛대 법칙을 이용하여 구할 수 있다.

방정식 (4)는 Hofman모델을 적용한 것이며, 이 이외에도 2상영역에서의 Zr 재분배를 예측하기 위한 식으로는 Ogawa 및 Ishida 모델 등이 있다.

Ogawa의 모델은 2원계합금에는 적당하나, 3원계합금에 적용하기 위하여 만들어진 모델이 아니며, Ishida 모델은 확산 자료와 같은 실험자료의 부족으로 직접 적용하기는 어렵다. 이에 따라 본 논문에서는 Hofman의 이론과 Ishida 및 Ogawa의 개념을 적용하여 3원합금의 원소재분배 예측이 가능한 모델을 개발하였다.

또한 경계영역에서의 Zr flux는 Marino의 방법을 사용하여 구할 수 있다[7].

$$J_1 = -\tilde{D}_1 \left(\frac{2(C_1 - C_{S1})}{\Delta r} + \frac{Q_1^* C_1}{RT^2} \nabla T \right) \tag{5}$$

3. 상태도 작성 및 프로그래밍

Pu 함량을 고정시킨 후, 준이원계 U-Zr 상태도를 작성하였다. 그림 1은 3원계합금상태도중 일부이며[8], 이들을 포함한 3원합금 상태도에서 Zr과 Pu과의 접촉점을 기준으로 상경계점을 결정하였다. 이와 같이 결정된 조성을 조성을 온도의 5차 polynomial로 구성한 후 준이원계 상태도를 작성하였다.

그림 2는 이와 같은 방법으로 작성된 준이원계 상태도를 나타내며, U-Zr 이원계 상태도와 비교하면, Pu의 함량추가에 따라 상변화가 일어나는 온도가 낮아진다는 것을 알 수 있다. 또한 Neutron Diffraction Patterns에 의한 U-19Pu-10Zr의 상변화와 비교하여도 이들 상변화는 거의 같은 상태를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

준이원계 상태도, Ishida 모델개념 및 Hofman의 이론을 이용하여 Zr

원소재분배를 계산할 수 있는 모듈을 작성하여 MACSIS에 이식하였으며, 이 모듈을 이용하여 Zr 원소재분배를 계산하였다.

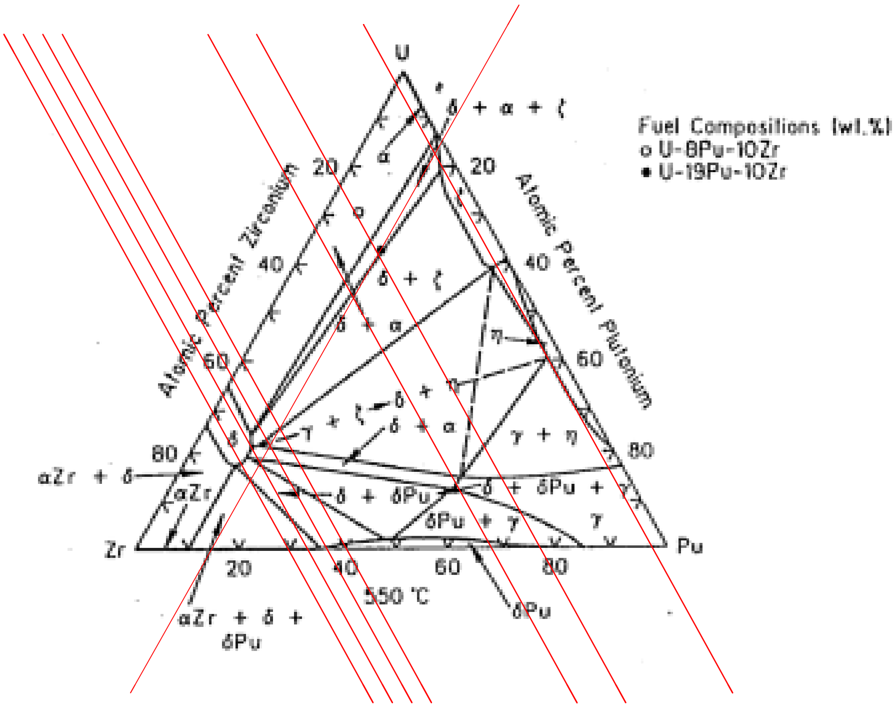

그림 1. U-Pu-Zr 3원계 합금상태도

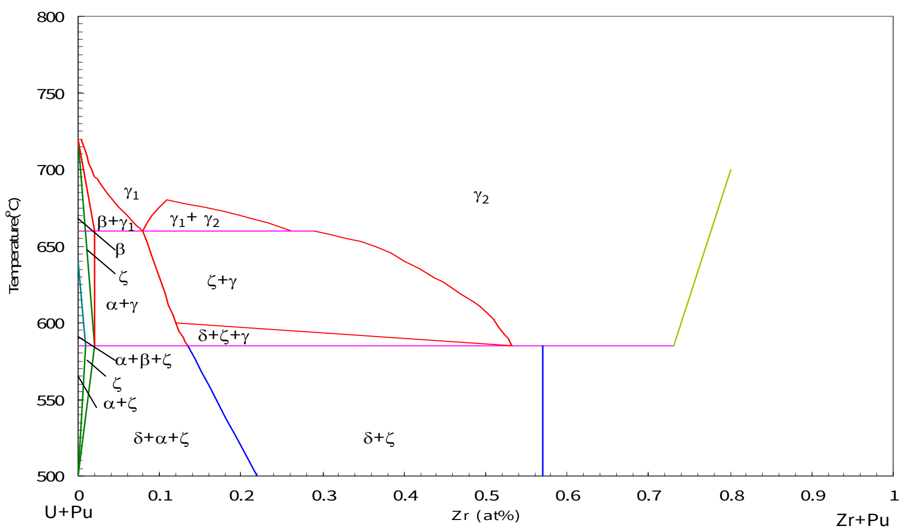

그림 2. 준이원계 상태도

4. 원소재분배 모델 고찰

또한 Zr 원소재분배는 확산계수에 따라서 Zr의 재분포되는 양이 결정되며, molar enthalpy of solution ($\triangle H_s$) 및 heat of transport (Q^*)에 따라서 재분포 방향 및 재분포되는 추세가 결정된다고 분석되고 있지만. 2원계 합금형 연료심에서도 아직까지 정확한 확산계수나 heat of transport값이 결정되어 지지 않은 상태이며, 3원계합금형 연료심에서는 이들에 대한 정확한 값을 추정하기 어려운 상태이다.

이에 따라 Zr이 고갈되는 실험값을 기준으로 하여 우선적으로 재분배 모델에서 확산계수를 조절하는 방법을 선정하였다. 또한 3원합금에서도 Hofman의 이론에 따라, 감마상에서의 확산계수가 다른 상에서의 확산계수보다 훨씬 크다고 가정하였다.

그림 3은 MACSIS 원소재분배 모델로 계산된 U-19Pu-10Zr 연료심의 Zr 재분배 및 EBR-II 실험결과에 의한 Zr 원소재분배를 나타낸다.

Zr을 재분배시키는 구동력은 molar enthalpy of solution (△Hs), heat of transport (Q*) 및 농도구배로 구분될 수 있으며, 이중 가장 큰 영향을 미치는 것은 Zr의 농도구배에 따른 용해도 변화이며, heat of transport도 큰 영향을 미치는 것으로 평가된다. 또한 Q* : -97,000kJ/mole일 경우, 측정된 실험 데이터 및 계산값과 편차가 적게 나타나는 것으로 평가되었다.

또한 연료심 중간영역에서 상당한 양의 Zr이 고갈되는 것으로 나타났다. 그림 3에서 보는 바와 같이, 어느 정도의 불확실성은 있지만 모델에 의한 계산값이 Zr의 재분배 현상을 비교적 잘 모사하고 있는 것으로 평가된다.

그림 4는 KALIMER 연료심인 U-15TRU-10Zr 연료심의 Zr 재분배 및 반경방향 온도분포를 나타낸다.

그림에서 보는 바와 같이, 반경방향 온도분포는 원소재분배를 고려하였을 경우와 고려되지 않은 경우에 있어서 별로 차이가 나지않는 것으로 분석되었다. 이는 중간영역에서의 Zr 고갈로 인하여 열전도도가 상당히 높아졌기 때문에 연료심 중앙에서의 열전도도 저하현상을 감쇠시키기 때문인 것으로 평가된다.

또한 연료심 중앙에서의 Zr 분율은 초기의 22.6at%보다 훨씬 높은 약45at%정도까지 올라가게 된다. 이에 따라 연료심 용융온도는 Zr이 추가되는 효과로 인하여 상승하게 되기 때문에, 연료심용융에는 더욱 더 충분한 여유도가 있을 것으로 분석된다.

그러나 중간영역에서의 급격스러운 Zr 고갈은 연료심 용융 온도를 떨어뜨릴뿐만 아니라, 피복재와의 공융온도를 떨어뜨릴 가능성이 있다. 현재까지 약 10wt%Zr을 가지는 연료와 피복재와의 공융온도는 700°C 정도로 나타나있다. 그러나 급격

한 Zr의 고갈로 인하여, 이 상에서 피복관과 연료심이 접촉한다면 공융온도는 훨씬 떨어질 것으로 평가된다. 이런 현상은 아직까지 실험적으로 확인된 적은 없지만, 과도현상등을 고려할 때 연료봉 설계시 주의가 필요하다.

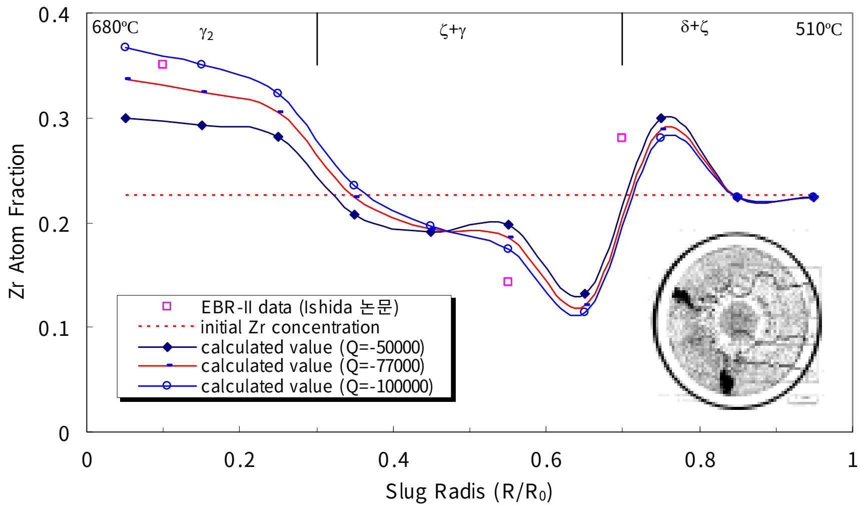

그림 3. EBR-II 연료심의 Zr 원소재분배 계산

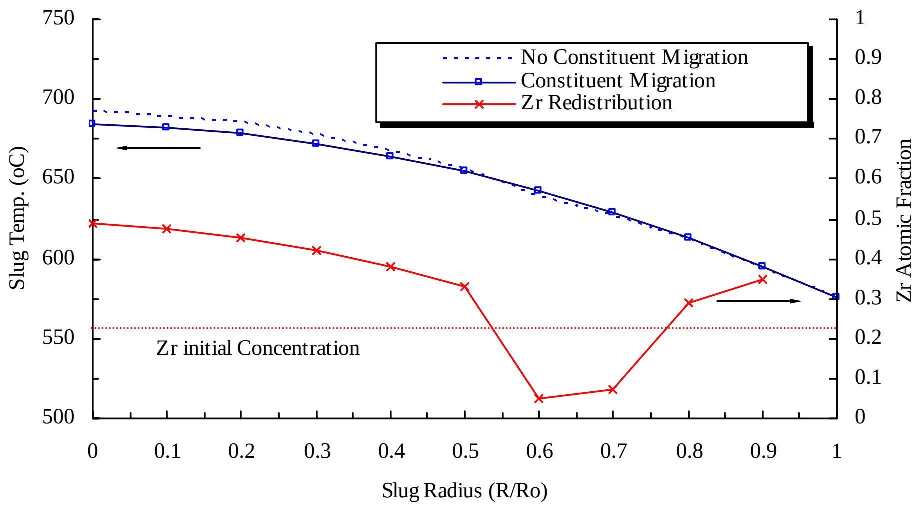

그림 4. U-15TRU-10Zr 연료심의 Zr 재분배 및 반경방향 온도분포

현재까지는 3원계합금에 대한 원소재분배를 분석하였지만, 실질적인 핵비확산성 핵연료의 조성은 U-TRU-Zr 연료심이다. 그러나 U-Pu-Zr에 대한 실험데이터값도 없는 실정이지만, U-TRU-Zr에 대한 실험 데이터는 더더욱 없는 실정이다.

또한 U-TRU-Zr에 대한 상태도를 작성하더라도, 각 상에 대한 모든 실험 데이터를 획득한다는 것은 매우 불확실하다. 그러나 극히 일부분 수행된 실험결과[9]를 평가하면 Am 혹은 Np의 재분배는 U 혹은 Zr의 재분배와 연관관계를 갖는 다는 것을 알 수 있다. 즉 Zr의 고갈부분을 따라서 Am 혹은 Np의 재분배 peak가 일어난다는 것이다. 따라서 향후 여러 개의 실험결과를 통해서 현재 작성되어진 모델링을 사용하여 이들에 대한 추세를 보정하면서 더욱 더 모델을 개선할 예정이다.

5. 결론

금속연료심의 재분배 현상은 3원계 연료의 경우 아주 일반적인 현상이며 2원계 연료도 고온에서 가동시 상당량의 재분배 현상이 관찰된다. 금속연료에서의 이러한 재분배 현상은 연료의 융점, 열전도도, 상경계면, 공융 등의 거동에 영향을 미치게 된다. 1960년대에는 이러한 현상의 원인을 온도차에 의한 각기 다른 상들의 형성에 의한 것으로만 막연히 추정하였으며 1980년대 후반부터 확산원리 및 Thermotransport 원리(Soret effect)를 이용한 정량적인 모델링 작업이 시작되었다.

이러한 것으로 여러 가지 모델이 제안되어 있지만 최근의 대표적인 것들을 들면, 2원계 U-Zr 합금에 대한 재분배 모델링은 오가와 모델 및 호프만 모델이 있으며 이시다 등은 2원합금에 대한 오가와 모델을 U-Zr-(xPu)의 준이원계(quasi-binary)로 가정하여 3원계 연료의 재분배 거동에 확대 적용하였다.

본 논문에서는 연료심 재분배 모델을 개발하기 위하여, 기존의 재분배 관련 모델을 검토하였으며, 호프만의 재분배 이론 및 이시다 모델 개념을 이용하여, 준이원계 상태도를 작성한 후, Zr 재분배 모델을 개발하였다. 개발된 재분배 모델을 MACSIS에 이식한 후 계산결과를 기존의 실험자료와 비교하였으며, 이를 실질적으로 사용될 수 있는 합금형 연료심에 적용하고 연료심에서의 원소재분배에 따른 거동을 분석하였다.

MACSIS 원소재분배 모델로 계산된 U-19Pu-10Zr 연료심의 Zr 재분배 및 EBR-II 실험결과에 의한 Zr 원소재분배를 비교한 결과, Zr을 재분배시키는 구동력은 molar enthalpy of solution (△Hs), heat of transport (Q*) 및 농도구배로 평가되었다.

이중 가장 큰 영향을 미치는 것은 Zr의 농도구배에 따른 용해도 변화이며, heat of transport도 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한 Q* : -97,000kJ/mole일 경우, 측정된 실험 데이터 및 계산값과 편차가 적게 나타나는 것으로 평가되었다.

또한 연료심 중간영역에서 상당한 양의 Zr이 고갈되는 것으로 나타났으며, 어느 정도의 불확실성은 있지만 모델에 의한 계산값이 Zr의 재분배 현상을 비교적 잘 모사하고 있는 것으로 평가된다.

중간영역에서의 급격스러운 Zr 고갈은 연료심 용융 온도를 떨어뜨릴뿐만 아니라, 피복재와의 공융온도를 떨어뜨릴 가능성이 있으므로, 급격한 Zr의 고갈이 발생하는 상에서 피복관과 연료심이 접촉한다면 공융온도는 훨씬 떨어질 것으로 평가된다. 이런 현상은 아직까지 실험적으로 확인된 적은 없지만, 과도현상등을 고려할 때 연료봉 설계시 주의가 필요하다.

U-TRU-Zr의 실험결과를 평가하면 Am 혹은 Np의 재분배는 U 혹은 Zr의 재분배와 연관관계를 갖는 다는 것을 알 수 있다. 즉 Zr의 고갈부분을 따라서 Am 혹은 Np의 재분배 peak가 일어난다는 것이다. 향후 여러 개의 실험결과를 통해서 현재 작성되어진 모델링을 사용하여 U-TRU-Zr 원소재분배에 대한 추세를 보정하면서 더욱 더 모델을 개선할 예정이다. 자료부족으로 인하여 모델개발에 불확실성이 존재하므로, 향후 불확실성을 보정할 수 있도록 원소재분배를 검증하기 위한 실험이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력중장기 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

[1] D. L. Porter, C. E. Lahm, and R. G. Pahl, “Fuel Constituent Redistribution During the Early Stages of U-Pu-Zr Irradiation”, *Metallurgical Transactions*, 21A, 1871 (1990).

[2] T. Ogawa, T. Iwai and M. Kurata, “Demixing of U-Zr Alloys Under a Thermal Gradient”, *J. of the Less-Common Metals*, 175, 59 (1991).

[3] Cheol Nam, Woan Hwang "A Calculation Model for Fuel Constituent Redistribution and Temperature Distribution an Metallic U-10Zr Fuel Slug of Liquid Metal Reactors”, Journal of the Korean Nuclear Society Vol. 30-5,

1998.
[4] M. Ishida, T. Ogata and M. Kinoshita, "Constituent Migration Model for U-Pu-Zr Metallic Fast Reactor Fuel", *Nuclear Technology*, 104, 37 (1993).
[5] Y. H. Sohn, M. A. Dayananda, G. L. Hofman, R. V. Strain and S. L. Hayes, "Analysis of Constituent Redistribution in γ (bcc) U-Pu-Zr Alloys under a Gradient of Temperature and Concentration", 279 (2000) 317-329, *J. of Nuclear Materials*.
[6] P. G. Shewmon, "Diffusion in Solids", McGraw-Hill Book Co., (1963).
[7] G. P. Marino, "A Numerical Calculation of the Redistribution of an .Interstitial Solute in a Thermal Gradient", *Nuclear Science and Engineering*, 49, 93 (1972).
[8] D.R. O'Boyle and A.E. Dweight, "The U-Pu-Zr Ternary Alloy System", Nucl. Metall., 17,720 (1970).
[9] M.K. MEYER, et al., "Fuel Design for a U.S. Accelerator Driven Transmutation System" Nuclear Applications In The New Millenium (AccAPP-ADTTA'01), Reno, Nevada, Nov 2001.