

Zr-U 합금의 열적 안정성
Thermal Stability of the U-Zr Alloy

박종혁*, 주근식, 김태규, 이종탁, 김길무*

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

*충남대학교
대전광역시 유성구 궁동 220

요 약

590°C와 700°C에서의 열처리가 고온에서 동심 압출하여 제조한 Zr-U/Zr-Nb 연료봉의 미세조직에 미치는 영향을 관찰하였다. 연료봉의 심재인 Zr-U 금속연료와 피복재인 Zr-Nb 합금의 계면은 가공 결함 없이 치밀하게 접합되어 있었다. 이는 핵연료 운전 중 열 전달에 유리하다. 연료 심재는 α -Zr과 δ -UZr₂ 상으로 관찰되었다. 590°C에서 열처리에 의해 α -Zr 상의 형상은 구형화되고 있으나, α -Zr 상의 면적분율은 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 또한 4000시간 열처리 후 U-rich 상이 관찰되었다. 이러한 현상은 2상 구역 (α -Zr, δ -UZr₂)에서 장시간 열처리를 수행함에 따라 α -Zr 상 내에 잔존하고 있던 enriched U 성분이 α -Zr상 계면에 석출되어 형성된 것으로 생각된다. 그러나 700°C에서 열처리 한 결과 α -Zr 상의 형상이 구형으로 변화하였으며 α -Zr의 면적분율은 열처리 시간이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 700°C는 1 상의 고용체 구역이므로 α -Zr 상이 서서히 분해 확산되어 고용체를 이루기 때문이다. Zr-U/Zr-Nb 계면 반응층은 온도가 높을수록 700°C에서 형성된 확산 반응층의 두께는 590°C에 비하여 큰 것으로 나타났다. 이것은 온도가 높을수록 확산반응속도가 증가하였기 때문에 반응층의 두께가 증가한 것으로 판단된다.

Abstract

The effects of heat-treatment at 590 and 700°C on the microstructure of extruded rod were investigated. The interface between metallic fuel (Zr-U alloy) and cladding (Zr-Nb alloy) showed a metallurgical bonding without any defaults. The Zr-U fuel composed of two phases: α -Zr and δ -UZr₂. The heat-treatment at 590°C for up to 4000 hours induced a change in the morphology of α -Zr phase from long aligned shape to round one. However, the heat-treatment at 700°C for 4000 hours provided a

significant change in the microstructure of Zr-U alloy; the α -Zr phase revealed to dissolve into the matrix of UZr_2 phase, reducing the area fraction of α -Zr phase with time. The thickness of reaction layer between core and cladding increased with increasing the heat-treatment time and became thicker at 700°C than at 590°C. It would be attributed to the increase of diffusion-reaction rate with temperature.

1. 서 론

U-Zr 이원계나 U-Pu-Zr 삼원계 합금과 같은 금속연료는 가공성이 우수하다. 동심 압출기술을 적용하여 핵연료를 제조하면 피복관에 장입하여 사용하는 UO_2 pellet의 세라믹 연료나 미국의 IFR 금속연료에 비하여 다양한 모양의 핵연료를 제조할 수 있으며 제조공정의 단순화로 경제성을 향상시켜 제조원가를 현저히 줄일 수 있다 [1,3]. 특히 금속연료는 세라믹 연료에 비하여 열전도도가 높으므로 핵연료내부의 온도를 급격하게 떨어뜨려 LOCA와 같은 운전사고시 안전에 유리하며 연료의 효율을 증대할 수 있고, 연료의 낮은 운전 온도는 핵생성 물질 (fission production)의 축적으로 기인되는 팽윤 (solid swelling)을 억제한다는 좋은 점들을 가지고 있어 다양한 목적의 연구개발이 진행되고 있다. 동심 압출 기술을 적용하여 금속연료를 제조하는 경우 피복재로 사용되어지는 Zr 합금은 중성자 흡수 단면적이 낮고 중성자 조사중 소성변형이 가능하여 팽윤에 도움이 되며, 좋은 기계적 성질을 가지고 있어 널리 사용된다 [1-5].

이렇듯 많은 장점에도 불구하고 금속연료는 세라믹연료에 비해 열 팽창율이 크고 결정 구조상의 이방성으로 인하여 인접한 결정립간의 조사성장 차이로 인해 생기는 응력을 결정립계가 수용하지 못하고 공극(cavity)을 형성하여 입계 균열의 원인이 되며, 동시에 팽윤 (swelling) 현상이 수반된다 [6-8].

또한 기존의 금속연료는 U-Zr 금속연료를 다양한 조성의 stainless steel 계의 피복관에 장입하고 그 간극을 Na로 채워 열 전달을 돕는 방법을 사용하여 팽윤 발생시 심재와 피복재 사이의 계면 반응이 관심의 대상이 되었다 [1,3,10,].

본 연구에 사용된 금속연료는 Zr-U 심재와 Zr-Nb 피복재를 고온에서 동심 압출하여 제조된 것으로서 심재와 피복재가 금속학적으로 접합되어 있으므로 계면반응현상이 관심사항으로 대두되고 있으나 이와 관련된 연구결과가 거의 없는 실정이다. 따라서 본 실험에서는 압출한 Zr-U 금속연료봉을 590°C와 700°C에서 장시간 열처리하여 연료 심재인 Zr-U 합금의 열적 안정성을 평가하고, 금속연료/피복재 계면에서 일어나는 반응등을 분석하였다.

2. 실험방법

U 분말은 원심분무장치에 감손 우라늄 derby를 용해 분무하여 구형분말을 제조한 후 분말 입도를 분석하여 125 μm 이하만을 사용하였다. 이 분말의 평균입도는 약 48 μm 이었다. Zr분말은 hydriding-dehydriding 방법으로 제조된 평균입도가 45 μm 이고, 125 μm 이하

인 분말을 사용하였다. Zr 분말과 U 분말을 Zr-40wt% U의 비율로 측량하여 혼합 후 성형하였다. 성형체는 고온 진공소결로를 이용하여 1500℃에서 2시간동안 소결하였다. Zr-U 소결체를 피복재용 Zr-1wt%Nb 캔에 장입 후 고온에서 압출하였다. 제조된 압출봉은 절단하여 시편을 채취한 후 진공으로 밀봉하여 그림 1의 상태도에서 상 변화 온도인 610℃ 전후 온도인 590℃와 700℃에서 4000시간까지 열처리 한 후 수냉으로 냉각하였다. 열처리한 시편은 SEM과 EDS를 사용하여 조직관찰 및 성분 분석을 하였다. 또한 XRD를 이용하여 열처리 전후의 연료 심재의 상을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Zr-U 금속연료

그림 2는 고온 압출한 연료봉의 Zr-U 금속연료와 금속연료/피복재 계면의 미세조직을 보여주고 있다. 연료봉의 심재는 기지조직인 밝은 색인 δ -UZr₂ 상과 짙은 회색의 α -Zr 상으로 이루어져 있으며 α -Zr 상은 전체적으로 균일하게 분포되어 있다. 또한 Zr-U/Zr-Nb의 계면은 결함이 없이 금속학적 결합을 이루고있다. 핵연료와 피복재의 금속학적인 결합은 핵연료 운전 시 열 전달등에 유리하며 금속연료의 특징이다.

그림 3은 XRD의 pattern으로 상 분석한 결과이다. Zr-U 금속연료는 δ -UZr₂과 α -Zr 으로 관찰하였다. 평형 상은 상태도(그림 1)에서 보는바와 같이 UZr₂인 δ 상과 α -Zr 상이므로 금속연료의 상은 대부분 평형 상에 도달한 것으로 나타났다..

3.2 열처리의 영향

그림 4는 연료봉을 590℃에서 4000시간까지 열처리한 조직을 보여주고 있다. U-Zr 합금은 열처리 시간이 증가함에 따라 열처리 전 압출 가공으로 길게 나열되어 있던 α -Zr 상이 응집되면서 구상화 현상이 나타났다. 이러한 현상은 압출로 인하여 길게 나열되어 있던 α -Zr 상이 열처리 시간이 증가함에 따라 표면에너지가 낮은 형태의 구형으로 변화되는 것으로 생각된다 [11-12].

그림 5는 590℃에서 4000시간 열처리 후 Zr-U 합금을 SEM/EDS로 성분 분석을 한 결과이다. δ 상 영역(A, B)에서의 성분 조성은 약 52wt%U과 48wt%Zr으로서 δ -UZr₂ 상의 조성과 근접하고 있다. 이에 비해서 α -Zr 상 영역 (C, D)에서 조성은 대부분 Zr으로 관찰되었다. 특이한 점은 α -Zr 상 계면에 밝게 보이는 영역 (E, F)이 관찰되었는데 이상 들은 U이 약 80wt%정도의 U-rich 상으로 나타난다. 이러한 현상은 2상구역 (α -Zr, δ -UZr₂)에서 장시간 열처리를 수행함에 따라 α -Zr 상 내에 잔존하고 있던 enriched U 성분이 α -Zr 상 계면에 석출되어 형성된 것으로 생각된다.

그림 6은 700℃에서 4000시간까지 열처리한 Zr-U 합금의 SEM BEI image이다. 상 변화 온도인 610℃ 이상의 1 상 구역 (그림 1)인 700℃에서 열처리한 미세조직은 590℃에서 열처리한 조직 (그림4)보다 α -Zr 상의 dissolution 현상이 더 빨리 진행되어 압출시에 나타난 조직특성이 거의 보이지 않고 구상화를 이룬다. 700℃에서의 평형상은 고용체인 단상 구역(ν -U 또는 β -Zr)이므로 α -Zr 상과 δ -UZr₂ 상이 상 변태하여 평형상 (고용

체)를 형성하려 하기 때문이다..

그림 7은 700°C에서 4000시간 열처리한 Zr-U 합금의 성분 분석을 한 결과이다. 짙은 회색으로 보이는 α -Zr 영역 (A, B, C)에서의 조성은 약 98.7wt%의 Zr으로 분석되었다. 또한 밝은 색으로 보이는 δ -UZr₂ 영역 (D, E, F)에서는 46wt%U과 54wt%Zr으로 분석되었다. 이외에 특이한 상은 발견되지 않았다.

그림 8은 1000°C에서 18시간 열처리 후 Zr-U 합금을 SEM/EDS로 성분 분석을 한 결과이다. 높은 온도로 인하여 상 변화 구동력 (driving force)이 700°C인 경우보다 크기 때문에 α -Zr이 모두 분해 고용되어 단상인 고용체가 이루어짐을 보여준다. 또한 완전 고용체가 형성되어 합금조성과 거의 일치한다. 700°C에서의 열적 안정성은 상 변태 온도 이상이라도 상 변태 driving force가 작아 조직의 열적 안정성을 유지하고 있다.

그림 9은 1000°C의 18시간 열처리한 Zr-U 금속연료의 XRD 분석 결과이다. 열처리한 시편을 분석한 결과 β -Zr 상이었다. 이는 상 변태 온도인 610°C 이상의 온도에서는 고용체인 ν (U, β -Zr) 상으로 존재한다. 그러나 700°C에서 열처리를 수행한 시편에서 β -Zr 상이 나타나지 않은 것은 상 변태 온도 바로 위인 관계로 변태 속도가 느려 상이 변태를 이루지 못하고 계속 진행되어 지고 있는 것으로 판단된다.

그림 10은 590°C와 700°C에서 열처리 시간이 α -Zr 상의 면적분율에 미치는 영향을 나타내고 있다. 590°C에서의 α -Zr의 면적분율은 거의 변화가 없는 것으로 나타났으며 700°C에서는 열처리 초기에는 α -Zr의 면적분율이 급격히 감소하였으며 2000시간 후부터는 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 590°C에서는 평형상이 α -Zr, δ -UZr₂이므로 서로간의 큰 변화는 없고 α -Zr상의 형태상 작은 변화(구상화)만 있기 때문에 α -Zr상의 면적분율은 변화가 없는 것으로 생각되며 700°C에서는 1 상의 고용체 구역이므로 α -Zr 상이 서서히 분해 확산되어 고용체를 이루기 때문에 초기에 α -Zr상의 면적분율이 급격하게 감소하며 시간이 증가함에 따라 반응이 진행되어 driving force가 작아져 감소하는 경향이 적어지는 것으로 생각된다.

그림 11는 열처리 전과 590°C, 700°C의 4000시간 그리고 1000°C에서 18시간 열처리한 Zr-U 금속연료와 XRD 분석 결과이다. 열처리 전과 590°C에서 4000시간 열처리한 시편은 Zr-U 금속연료를 이루는 상은 α -Zr 상과 δ -UZr₂ 상이 나타났다. 700°C의 4000시간 까지 열처리한 예상한 결과는 그림 1의 상태도에서 상 변화 온도인 610°C보다 높은 온도의 1 상 구역인 700°C에서는 1000°C에서 열처리를 수행한 것과 같이 β -Zr 상만이 나타날 것이라고 예상하였지만 β -Zr과 α -Zr 상이 나타났다. 이는 700°C에서 4000시간 열처리 한 시편이 1상인 ν 상으로 상 변화 속도가 느려 XRD 분석결과 β -Zr과 α -Zr 상으로 나타난 것이라 판단된다.

3.3 금속연료/피복재 확산반응

그림 12은 590°C에서 4000시간까지 연료봉의 Zr-U/Zr-Nb 계면의 반응을 나타낸 것이다. 590°C에서 열처리 시간의 증가에 따라 계면의 확산 반응층의 두께가 점점 증가하는 것으로 나타난다. 이는 U원자가 Zr-Nb 피복재 쪽으로 이동하여 반응층을 형성하며 Zr-Nb 피복재 입계를 따라 확산이 일어나서 열처리 시간이 증가하면 Zr-Nb 피복재의

결정립 (grain)이 분리되어진다.

그림 13은 700°C에서 4000시간까지 연료봉의 계면반응을 나타낸 것이다. 700°C에서 열처리한 시편은 심재인 Zr-U 조직은 구상화를 이루며 열처리 시간이 증가할수록 590°C에서 열처리한 계면보다 반응층의 두께가 증가하였으며 590°C와 700°C에서의 계면반응은 Zr, U 원자의 농도 구배에 의한 상호 확산으로 이루어지므로 열처리 시간이 증가하면 계면의 반응층 두께도 증가하는 것으로 생각된다.

그림 14는 열처리 온도 590°C와 700°C에서 시간에 따른 반응층의 두께를 EDS로 면 성분 분석을 통해 반응층을 분석한 것이다. 각각의 온도와 시간별 이미지에서 반응층의 가운데를 '0' point로 설정 후 SEM/EDS를 이용하여 반응층 중심으로 하고 좌 우 10개의 부위를 면 분석을 하였다. 최초 590°C보다 700°C 반응층의 두께가 두꺼운 것으로 나타난다. 고온에서 확산속도 차에 의해 기인하는 것 같다.

그림 15는 590°C와 700°C에서 2000시간까지의 열처리 온도차에 따른 반응층의 두께 변화를 나타낸 것이다. 열처리 시간이 증가할수록 반응층의 두께가 증가하였으며, 590°C에 비하여 700°C의 경우가 반응층이 더 두껍게 나타났다. 각 온도조건에서 계면에서의 피복재와 심재의 반응은 Zr, U 원자의 상호 확산으로 이루어지므로 열처리 시간이 증가하면 계면의 반응층 두께도 증가하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

고온에서 압출하여 제조한 Zr-U/Zr-Nb 연료봉의 590°C와 700°C에서의 열처리가 미세 조직에 미치는 영향을 관찰하였다.

- 연료봉의 심재인 Zr-U 금속연료와 피복재인 Zr-Nb 합금의 계면은 결함이 없는 금속학적으로 접합되어 있었다. 이는 핵연료 운전 중 열 전달에 유리하다.
- 590°C에서 열처리한 결과 시간이 지남에 따라 α -Zr 상의 면적분율은 일정한 것으로 나타났다. 이것은 590°C에서는 평형상이 α -Zr, δ -UZr₂이므로 서로간의 큰 변화는 없고 α -Zr상의 형태상 작은 변화 (구상화)만 있기 때문에 α -Zr상의 면적분율은 변화가 없는 것으로 생각된다. 면적분율의 변화가 거의 일어나지 않은 것으로 U-Zr 합금의 열적 안정성이 우수함을 알 수 있으며 일체형 원자로 핵연료에도 적합하다.
- 590°C에서 4000시간 열처리 후 U-rich 상이 관찰되었다. 이러한 현상은 2상구역 (α -Zr, δ -UZr₂)에서 장시간 열처리를 수행함에 따라 α -Zr 상 내에 잔존하고 있던 enriched U 성분이 α -Zr상 계면에 석출되어 형성된 것으로 생각된다.
- 700°C에서 열처리 한 결과 α -Zr 상의 형상이 구형으로 변화하였으며 면적분율은 연속적으로 감소하였다. 700°C는 1 상의 고용체 구역이므로 α -Zr 상이 서서히 분해 확산되어 고용체를 이루기 때문에 초기에 α -Zr상의 면적분율이 급격하게 감소하며 시간이 증가함에 따라 반응이 진행되어 driving force가 작아져 감소하는 경향이 적어지는 것으로 생각된다.
- Zr-U/Zr-Nb 계면 반응층은 온도가 높을수록 700°C에서 형성된 확산 반응층이 590°C에 비하여 크게 관찰되었다. 이것은 온도가 높을수록 확산반응속도가 증가하였기 때문

에 반응층의 두께가 증가한 것으로 판단된다.

참고문헌

1. G.L.Hofman, L.C.Walters and T.H.Bauer, *Progress in Nuclear Energy*, **31**, No.1/2, pp. 83-110, 1997.
2. T. Ogata, M. Kurata, K. Nakamura, A. Itoh and M. Akabori, "Reaction between U-Zr alloys and Fe at 923K" *J. Necl. Mater.* **250**, pp. 171-175, 1997.
2. C.E. Till, I. Chang Y. and W.H. Hannum, *Prog. in Nucl. Energy*, **31**, pp. 3-11, 1997.
3. D.D. Keiser, Jr. and M.A. Dayananda, *Metallurgical Transaction A*, **25A**, pp. 1649, 1994.
4. G.L. Hofman, L.C. Walters and T.H. Bauer, *Prog. in Nucl. Energy*, **31**, pp. 83-110, 1997.
5. Nikishov O.A., et al. "U-Zr metal fuel" Private communication.
6. H.Okamoto, *Journal of Phase Equilibria*, **13(1)**, 1992.
7. A.D. Smigelskas and E.O. Kirkendal, *Trans. Met. Soc. AIME*, 171:130, 1947.
8. D.A. Porter and K.E. Easterling, *Phase Transformation in Materials*, 2nd Ed. 1992.
9. M. Akabori, A. Itoh, T. Ogawa and T. Ogata, "Interdiffusion in the U-Zr system at δ -phase compositions" *J. Alloys Comp.* Vol. 271-273, pp. 597-601, 1998.
10. 조항식, 박종혁, 이종탁, 박종만, 송재숙, 주근식, 손동성, 원자력학회 '2002 춘계학술발표회 논문집'
11. 김태규, 박종혁, 이종탁, 박종만, 송재숙, 주근식, 손동성, 원자력학회 '2003 춘계학술발표회 논문집'

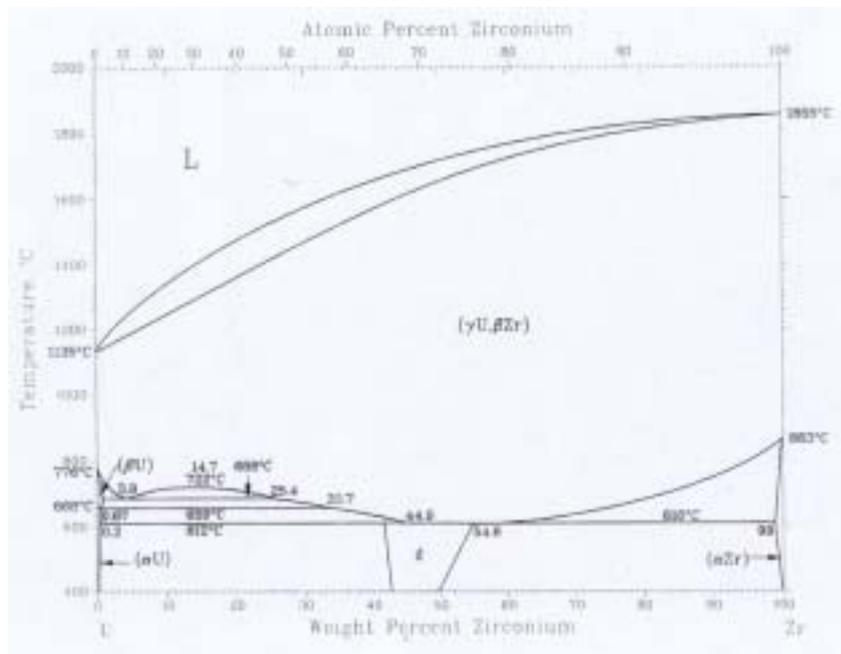


Fig. 1. Phase diagram of U-Zr binary alloy system [12].

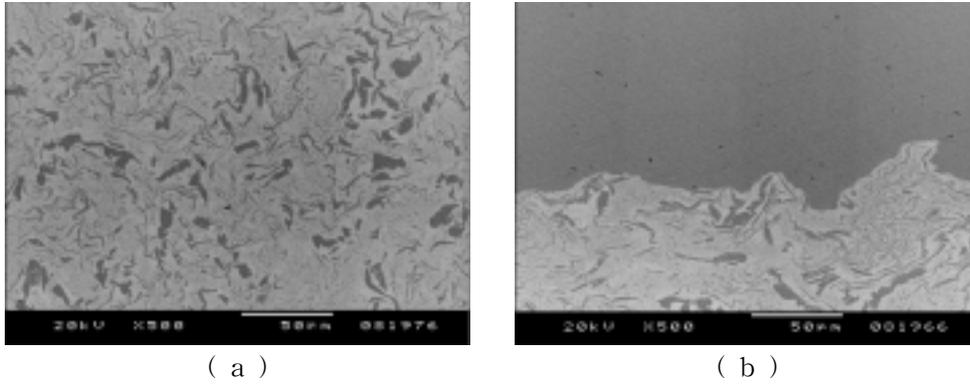


Fig. 2. Microstructures of as-extruded rod: (a) U-Zr alloy and (b) interface between U-Zr fuel and Zr-Nb cladding.

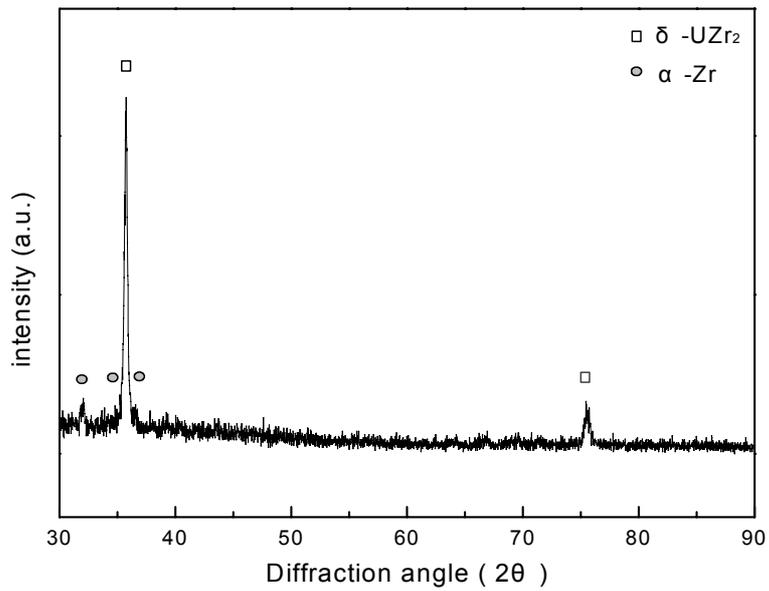


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of U-Zr alloy.

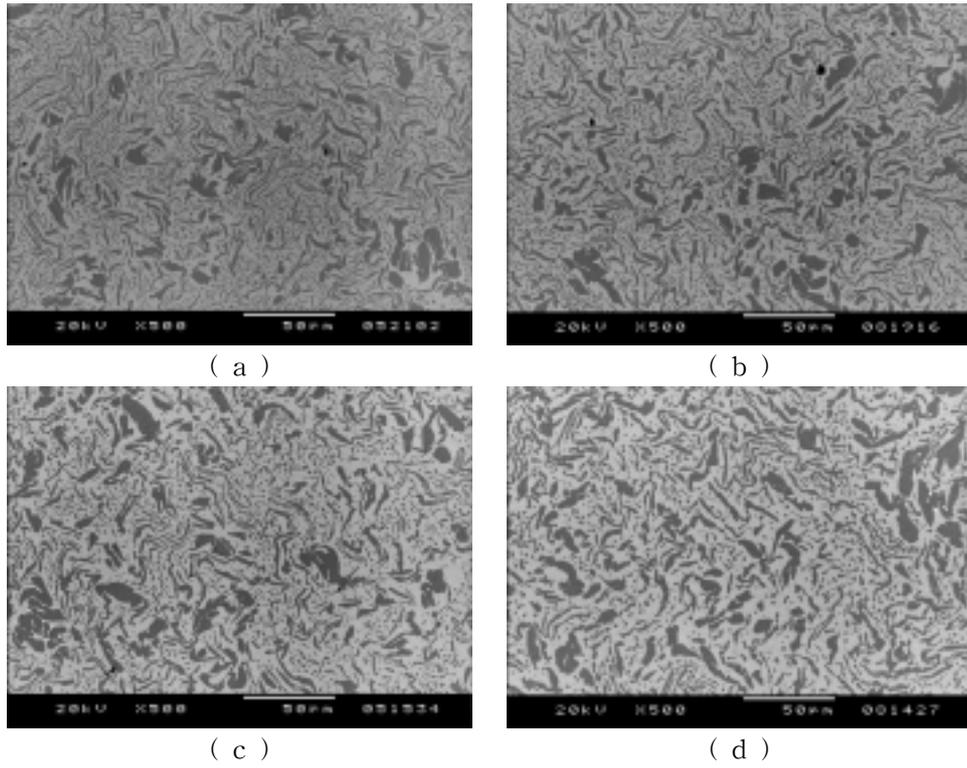
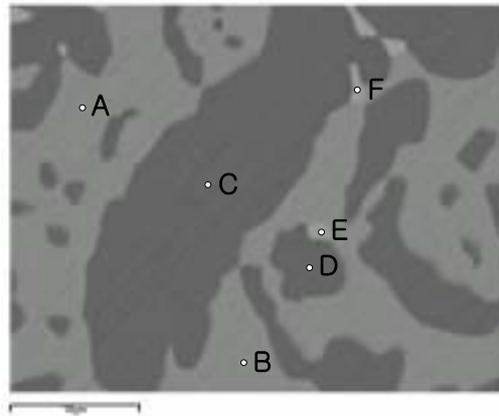


Fig. 4. SEM-BEI images of water-quenched U-Zr alloy after heat-treatment at 590°C for (a) 500, (b) 1000, (c) 2000 and (d) 4000 hrs.



Mark	(wt%)	
	U	Zr
A	52.45	47.55
B	52.51	47.49
C	2.40	97.60
D	0.44	99.56
E	83.11	16.89
F	75.15	24.85

Fig. 5. SEM/EDS results of U-Zr alloy after heat-treatment at 590°C for 4000h.

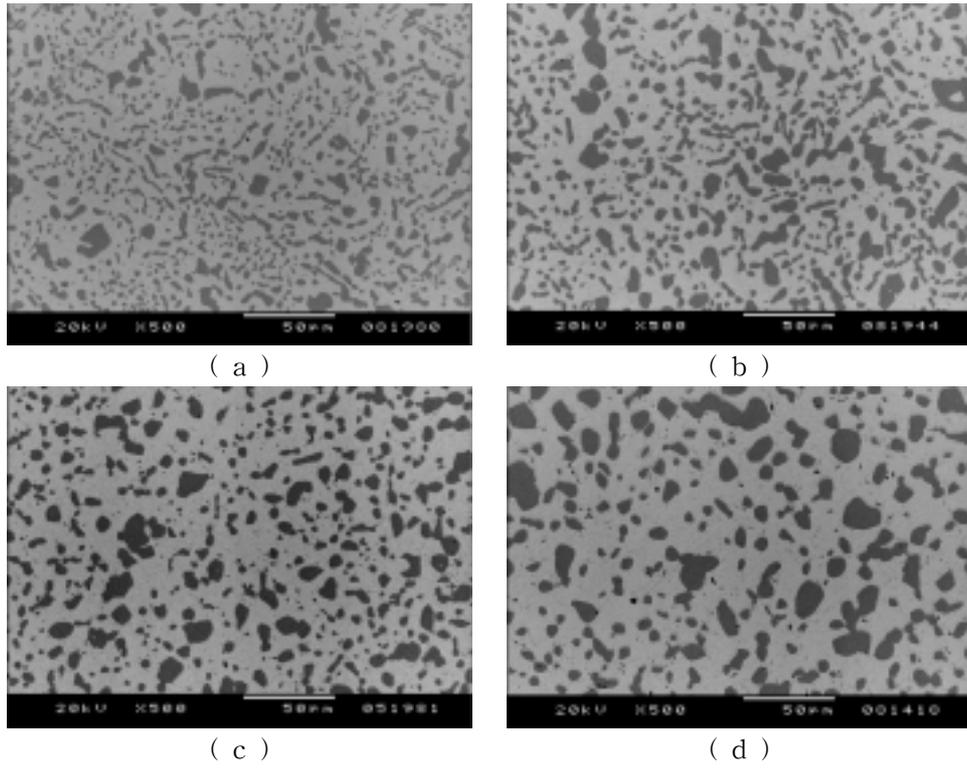
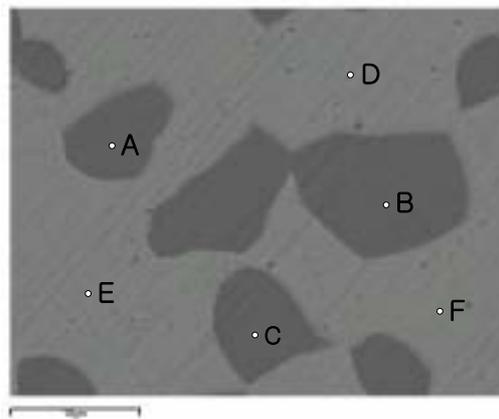
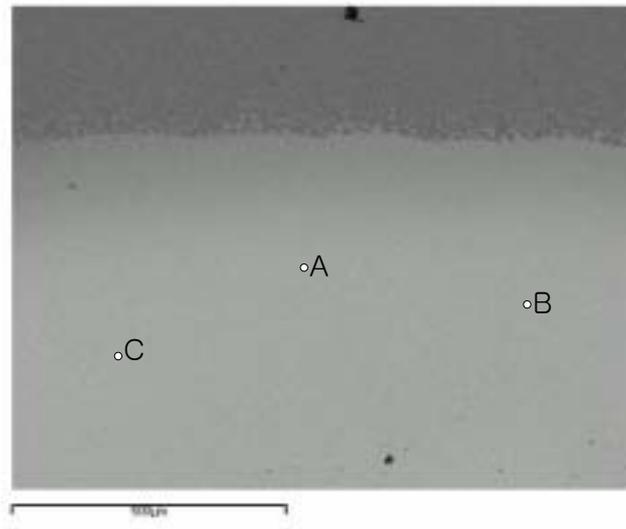


Fig. 6. SEM-BEI images of water-quenched U-Zr alloy after heat-treatment at 700°C for (a) 500, (b) 1000, (c) 2000 and (d) 4000 hrs.



Mark	(wt%)	
	U	Zr
A	1.23	98.77
B	1.27	98.73
C	1.28	98.72
D	45.94	54.06
E	46.98	53.02
F	46.18	53.82

Fig. 7. SEM/EDS results of U-Zr alloy after heat-treatment at 700°C for 4000h.



Mark	(wt%)	
	U	Zr
A	39.25	60.75
B	39.55	60.45
C	41.10	58.90

Fig. 8. SEM/EDS results of U-Zr alloy after heat-treatment at 1000°C for 18h.

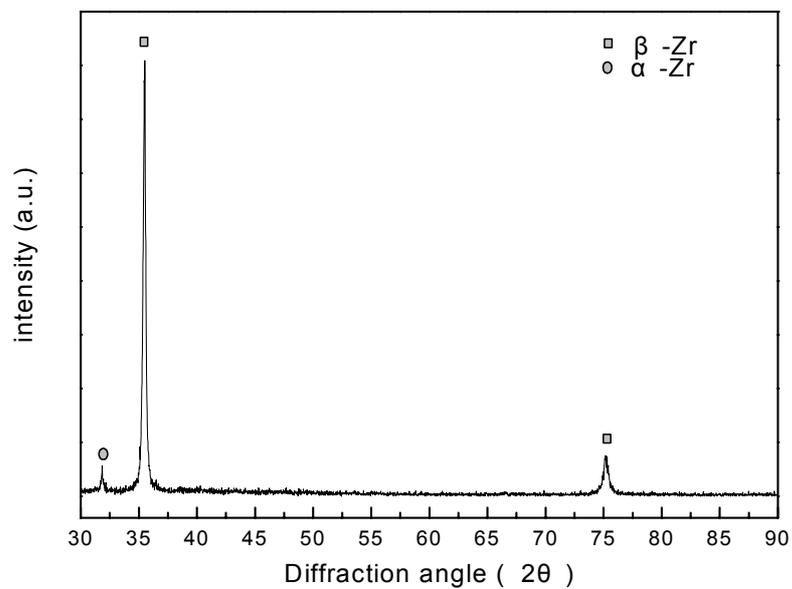


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of U-Zr alloy after heat-treatment at 1000°C for 18hrs.

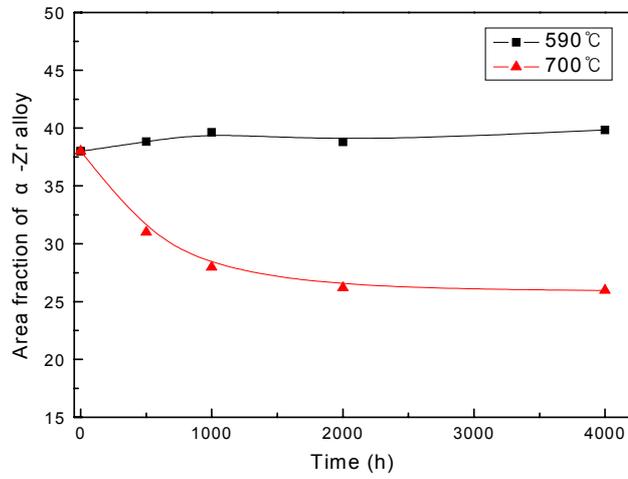


Fig. 10. Variation of area fraction of α -Zr phase with time.

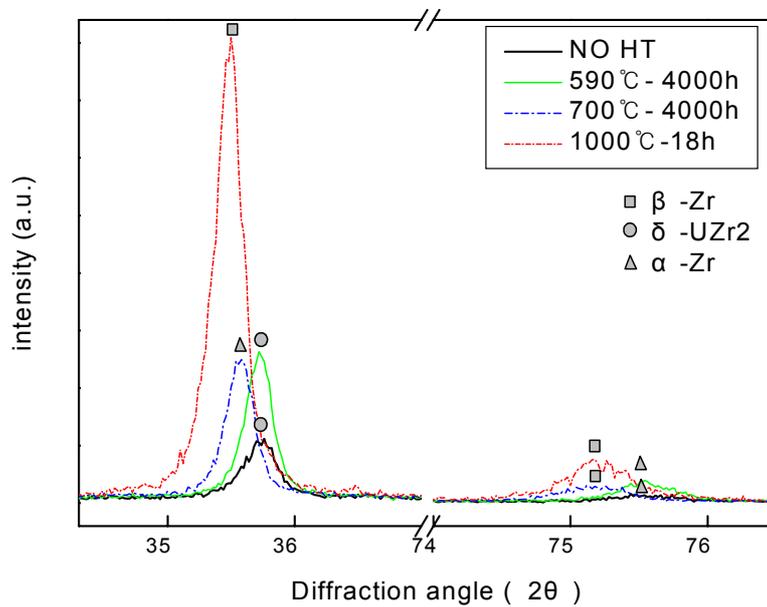


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of U-Zr alloy after heat-treatment at 590, 700°C for 4000hrs and 1000°C for 18hrs.

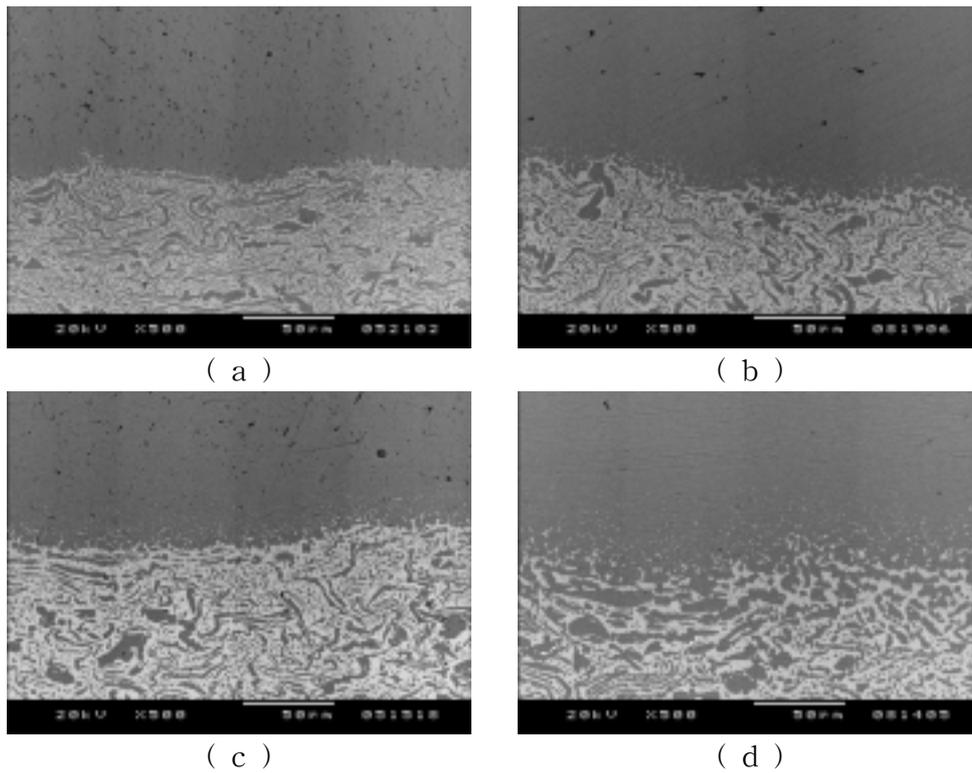


Fig. 12. SEM-BEI images of water quenched U/Zr-Zr/Nb interface after heat-treatment at 590°C for (a)500, (b)1000, (c)2000 and (d) 4000 hrs.

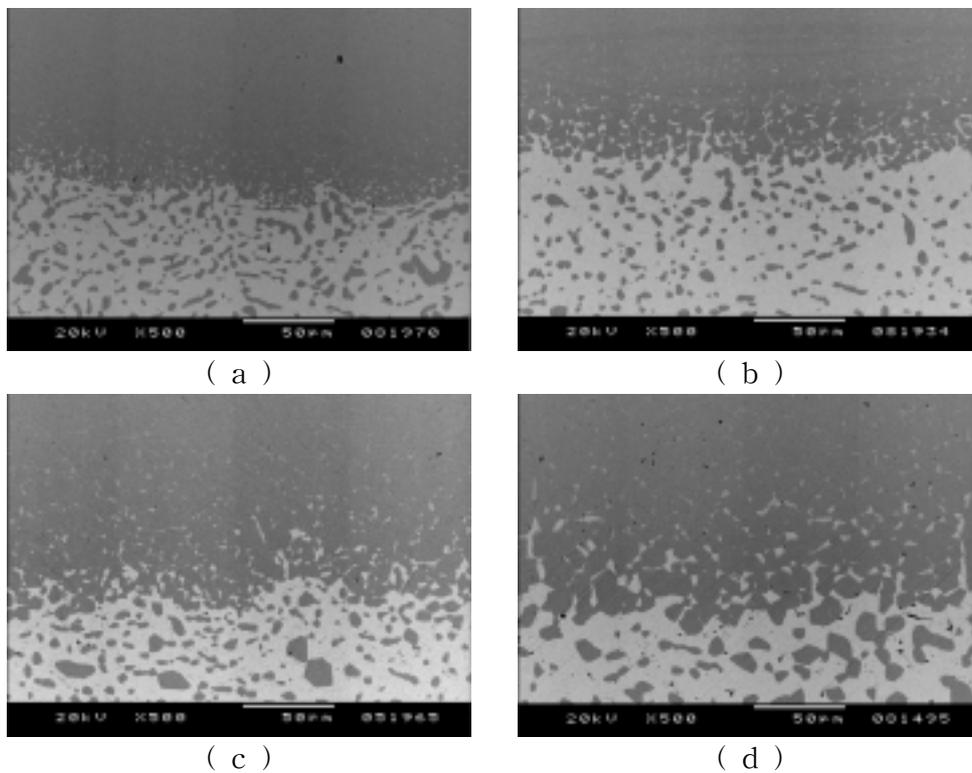
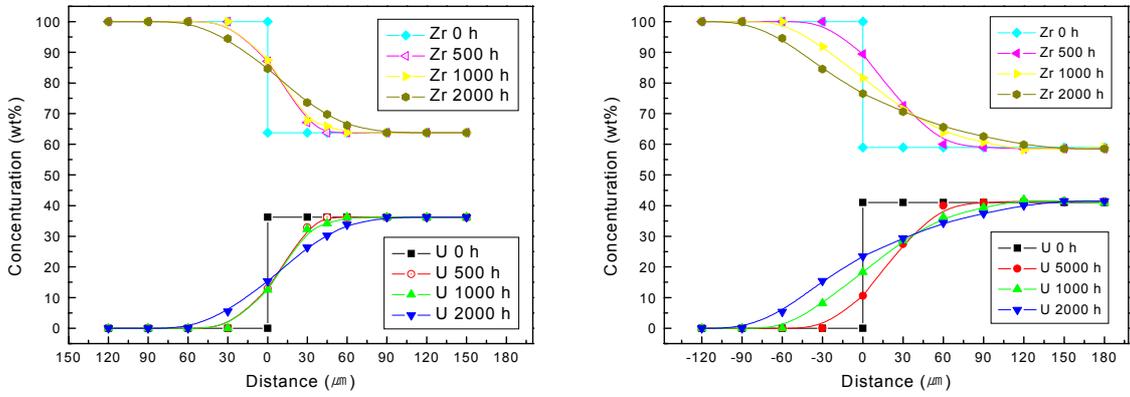


Fig. 13. SEM-BEI images of water quenched U/Zr-Zr/Nb interface after heat-treatment at 700°C for (a)500, (b)1000, (c)2000 and (d) 4000 hrs.



(a) (b)

Fig. 14. Variation of concentration of alloying elements with time in the interface between Zr-U fuel and Zr-Nb cladding (a) 590°C and (b) 700°C.

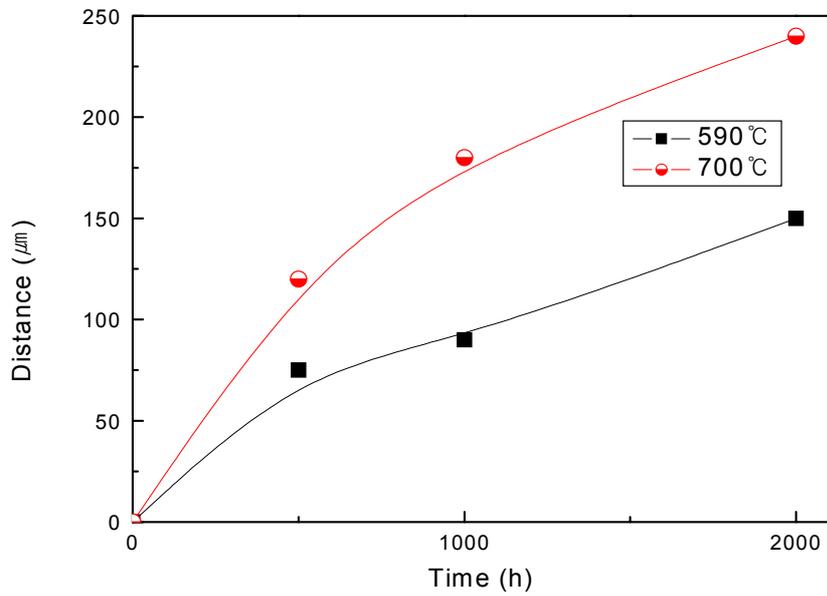


Fig. 15. Variation of thickness of leaction layer with time in the interface between Zr-U fuel and Zr-Nb cladding 590°C and 700°C.