

## 금속연료와 피복재의 계면반응에 미치는 Zr의 영향

### The Effects of Zr on the Interdiffusion between Metal Fuel and Cladding Material

이종탁, 주근식, 이영우, 손동성

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

김 훈, 김길무

충남대학교

대전광역시 유성구 궁동 220

## 요 약

U-X(X=6, 8, 10, 12)wt.%Zr 합금과 피복재인 HT9의 확산쌍을 725-735°C에서 열처리하여 얻은 확산반응층을 연구분석하였다. 725°C에서 열처리한 U-6Zr/HT9 확산쌍의 계면 반응층은 700°C에서와 같은 양상이나 국부적으로 공정반응이 일어났다. 공정반응이 일어난 초기 반응층은  $U(Fe,Cr)_2$ 와 U-rich 상이 공존하는 2상구역, U-rich 상, 일부 분해된 Zr-rich band,  $U_6Fe$ 와 침상 형태의 석출물이 공존하는 2상구역 및 Zr-rich band 로 이루어져 있다. 공정반응으로 생성된 액상과 액상에 의한 Zr의 부분 용해로 Zr-rich band가 분해되어 연료/피복재 원소의 활발한 상호확산이 이루어져 계면반응층이 두껍게 형성되었고, 반응층은  $UFe_2$  기지와  $U(Fe,Cr,Mo)$  화합물인 작은 구형 석출물로 이루어져 있다. 연료에 함유되어 있는 Zr 원소가 원소의 상호확산을 방해하므로 Zr 함량 증가는 공정반응을 지연시키는 효과가 있는 것으로 판단된다.

## Abstract

The interdiffusion layers of the heat-treated U-X(X=6, 8, 10, 12)wt.%Zr /HT9 diffusion couples at 725°C to 735°C was investigated in terms of Zr content. The diffusion layer of U-6Zr/HT9 formed at 725°C was similar to that at 700°C, but eutectic reactions was locally initiated along the interface. It was observed that the incipient eutectic reaction layer consisted of a two-phase  $U(Fe,Cr)_2 + U\text{-rich}(90\text{-}96\text{at.\%U})$ , U-rich phase, partially decomposed Zr-rich band, a two-phase  $U_6Fe +$  needle-shaped precipitates and Zr-rich band. The activated interdiffusion between U-Zr and HT9, is thought to be due to the eutectic liquid phase which partially dissolved Zr and decomposed Zr-rich band, and eutectic liquid phase resulted in the thick diffusion layer of a two-phase  $UFe_2$  matrix + round-shaped  $U(Fe,Cr,Mo)$  precipitates. As Zr interrupts the interdiffusion between U-Zr and HT9 at interface, it was thought that Zr-content had an effect of suppression on eutectic reaction.

## 1. 서 론

1980년대 초에 미국의 국립연구소인 Argonne National Laboratory(ANL)은 Integral Fast Reactor 개념을 제시하였다. 이 개념은 다가올 수 세기동안 사용될 수 있는  $^{238}\text{U}$ 을 핵 발전의 핵 연료로 활용하는 것과 핵연료 합금의 고상선(solidus temperature)의 온도등을 고려하여 U-Zr, U-Pu-Zr 합금을 금속연료로 선정하여 연구 개발하게 하는 동기가 되었다[1-3].

U-Zr, U-Pu-Zr을 핵연료로 연소시킬 때 핵분열에 의해 발생하는 핵분열 가스(fission gas)가 연료내에 축적되어 핵연료의 팽윤(swelling)을 초래한다. 핵연료의 팽윤은 핵연료와 피복관과의 접촉을 유도하고, 접촉된 핵연료와 피복관 사이에는 반응이 일어나고, 핵연료/피복관 반응으로 생성된 취약한(brittle) 확산반응층(diffusion reaction layer)이 피복관 파괴의 원인이 된다. 최근에 핵연료의 미세구조를 층상(lamellar) 구조로 만들어서 핵연료의 핵분열시 생성되는 핵분열 가스를 핵연료 밖으로 배출시키고, 이 배출된 핵분열 가스를 수용할 수 있는 plenum을 만들어서 핵연료의 과도한 팽윤을 막을 수 있는 방법이 제시되었다[3-5].

U-Zr 합금 및 U-Pu-Zr 합금 연료와 피복관과의 양립성(compatibility) 연구는 초기에 피복재로는 304, 316 스테인레스강을 비롯하여 Fe-Ni-Cr의 삼원계 합금을 대상으로 실험이 수행되었고 [3-6], 금속연료와 오스테나이트계 D9 및 마텐사이트계 HT9의 확산시험결과 금속연료/피복재 양립성은 스테인레스 스틸 316과 D9은 확산 경로가 비슷하였고 HT9은 기존의 피복재와 달리 핵연료 양립성이 우수하여 피복재의 파손 없이 장시간 사용이 가능하게 되었다[2,3]. 그러나 핵연료의 온도가 U-Fe 공정온도에 이르면 금속연료/피복재 사이에 공정반응이 일어나고 공정반응은 액상의 존재로 인하여 반응속도가 매우 빠르게 진행되어 피복관의 파손을 초래한다[7,8].

따라서 본 논문에서는 U-X(X=6, 8, 10, 12)wt.%Zr 합금과 피복재인 HT9이 접촉하여 확산반응이 일어날 때 Zr 원소 함량이 공정반응에 미치는 영향을 알아보려고 열처리 온도를 공정온도 이상인 725, 730, 735 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하여 확산반응 계면, 생성된 반응층, 중간상 화합물 및 석출물등을 SEM 및 EDS를 이용하여 조사 분석하였다.

## 2 실험방법

금속연료인 U-Zr 합금은 미국 NMI(Nuclear Materials Institute)에서 제조한 감손 우라늄 derby와 순도 99.9%인 sponge 형태의 Zr 금속을 6, 8, 10, 12wt%조성으로 진공 유도용해로에 장입하여  $1.0 \times 10^{-3}$  torr,의 진공도를 유지하면서 1600 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 용해한 후 석영관 몰드에 주조하였다. 도가니는 흑연도가니에  $\text{Y}_2\text{O}_3$  안정화  $\text{ZrO}_2$  plasma coating +  $\text{Y}_2\text{O}_3$  slurry coating +  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$  slurry coating하여 사용하였으며, 몰드는  $\phi 10$  석영관을  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$  slurry로 도포하여 사용하였다. U-Zr 합금은 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 100시간 균질화처리를 하였다.

피복재로 사용하는 마르텐사이트 계인 HT9(Fe-Cr) 합금은 포항의 산업기술연구소에서 진공 유도용해로를 사용하여 사각 ingot를 제조한 후 두께 10mm로 열간 압연하여  $\phi 8$  봉으로 가공하였다. 가공된 봉을 1050 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 균질화처리를 하였다.

가공된 U-Zr합금 및 HT9 봉은 각각 1t, 2t 두께의 disk형태로 절단하였다. 절단된 원판 시편들

을 240 grid에서 1200 grid 까지 사포로 연마한 후,  $Al_2O_3$  분말로 polishing 하였다. 양쪽에 HT9을 놓고 가운데에 U-Zr 합금을 넣는 sandwich 형태의 시편 쌍을 만든 후, 시편과 확산 지그와의 반응을 막기 위하여 Ta-foil로 시편을 감싸서 확산 지그에 넣은 후 bolt로 압착하여 확산쌍을 제작하였다.

제작한 확산쌍은 석영관에 넣어 진공 봉입한 후 box furnace에서 725°C, 730°C, 735°C로 100시간 동안 열처리하였다. 열처리가 끝난 확산쌍을 로에서 냉각한 후 확산방향에 직각으로 절단하여 연마 및 polishing 한 후 carbon coating하여 SEM과 EDS 분석을 하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

U-Zr/HT9 상호 확산 반응이 일어날 때 U-Zr 합금에 포함된 Zr 원소의 영향을 알아보기 위하여 U-Fe 공정반응(eutectic reaction) 온도인 [6] 725°C 부근의 온도에서 U-Zr/HT9 확산쌍을 열처리하여 반응층의 미세조직을 분석하였다.

#### 3.1 725°C에서의 확산 반응층 분석

Fig. 1은 U-6Zr/HT9 확산쌍을 725°C에서 열처리한 확산 계면의 SEM BE image이다. 공정온도 725°C에서 열처리한 U-6Zr/HT9 확산쌍의 계면 반응층은  $U(Fe,Cr)_6$ , HT9인 피복재,  $U(Zr,Fe,Cr)_2$ , Zr-rich band 순으로 이루어지고 Zr-rich band 다음은 U가 95at.% 이상인 Zr depleted zone으로 되어 있어 700°C에서 열처리한 U-Zr/HT9 확산쌍의 반응층 [7,8]과 같은 양상을 보였다. U-6Zr/HT9의 계면에서의 반응은 전반적으로 적게 진행되어 반응층 두께는 약 2 - 5  $\mu m$  이었다. 그러나 부분적으로 반응이 많이 진행된 부위는 Fig. 2와 같이 공정반응으로 생각되는 확산 반응층이 형성되었다.

Fig. 2의 반응층은 피복재 쪽에  $U(Fe,Cr)_2$ 와 U가 90-96at.%인 U rich 상이 공존하는 2상구역, U-rich 상, 가는 Zr-rich band, 기지조직인  $U_6Fe$ 와 침상형태의  $U(ZrFe)$ 계 석출물, Zr-rich band 순으로 이루어져 있다. 이러한 반응층은  $U(Fe,Cr)_2$ 와 U가 90-96at.%인 U rich 상이 공존하는 2상구역이 존재하는 것으로 보아 U와 Fe의 공정반응이 일어난 것으로 판단된다. 공정반응이 일어나면 액상이 형성되고, 형성된 액상은 Zr-rich band를 부분적으로 용해 흡수한다. 부분적으로 용해 흡수된 Zr-rich band는 원소의 상호 확산을 억제하는 기능이 약해진다. 이로 인하여 피복재 쪽의 Fe 원소가 연료 쪽으로 빠르게 확산되어 공정상인  $U_6Fe$ 상에서 Fe가 연료 쪽으로 확산되어 나가 U이 90at% 이상인 U-rich 상이 생성되고, 부분 용해된 Zr도 [2,4,9] 피복재 원소인 Fe와 같이 연료 쪽으로 확산하여  $U(Zr,Fe)$  합금인 침상형 석출물을 형성하는 것으로 생각된다.

725°C에서 열처리한 U-8Zr/HT9, U-10Zr/HT9, U-12Zr/HT9 확산쌍 반응층도 U-6Zr/HT9의 반응층과 같은 양상을 보이고 있고, U-8Zr/HT9 확산쌍은 국부적으로 공정 반응층이 나타났으나 U-10Zr/HT9, U-12Zr/HT9 확산쌍에는 공정반응층이 나타나지 않았다.

#### 3.2 730°C에서의 확산 반응층 분석

730°C에서 열처리한 확산쌍의 반응층은 725°C에서 나타난 반응층들의 구조와 거의 동일하며 Fig. 3에서와 같이 공정반응이 일어난 부위의 반응층의 두께는 725°C에서 관찰되는 공정 반응층 두께 보다 더 넓으며, Zr-rich band는 대부분 분해되어 미약하게 나타나고 다음으로  $U_6Fe$  기지에 침상형 석출물이 있는 층도 넓게 나타났다. 이는 온도의 상승에 따라 원소의 확산이 더 활발하게 일어나고, 원소의 활발한 확산으로 Zr-rich band가 분해되어 원소 확산 장애물(barrier)이 없어졌기 때문이라 생각된다.

730°C에서 열처리한 U-6Zr/HT9, U-10Zr/HT9, U-12Zr/HT9 확산쌍 반응층도 U-8Zr/HT9의 반응층과 같은 양상을 보이고 있으며, U-6Zr/HT9, U-8Zr/HT9 확산쌍의 반응층은 부분적인 공정 반응 부위가 725°C에 비하여 증가하나 U-10Zr/HT9, U-12Zr/HT9 확산쌍에는 공정반응층이 나타나지 않았다.

### 3.3 735°C에서의 확산 반응층 분석

Fig. 4는 735°C에서 열처리한 U-6Zr/HT9, U-8Zr/HT9, U-10Zr/HT9, U-12Zr/HT9 확산 반응층의 SEM BE image이다. 730°C까지는 U-6Zr/HT9, U-8Zr/HT9, 확산 계면에서 부분적으로 공정 반응이 일어났으나 735°C에서는 U-6Zr/HT9, U-8Zr/HT9, U-10Zr/HT9 확산 계면 전체에서 공정 반응이 일어나 많은 액상이 형성된(gross melting) 것을 Fig. 4 a) b) c)에서 볼 수 있다. U-12Zr/HT9 확산 계면에서도 공정반응이 일어났으나 gross melting은 일어나지 않은 것을 Fig. 4 d)에서 볼 수 있다. 이러한 현상은 U-Zr 합금내에 포함된 Zr 원소가 U-Zr/HT9 계면반응시 Zr-rich band를 형성하여 상호 원소확산을 방해하여 공정반응을 지연시키므로 Zr 함량이 증가하면 공정반응 온도가 증가하는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 735°C에서 열처리한 U-8Zr/HT9 확산 반응층의 SEM BE image이다. 공정반응이 일어난 피복재 부근의 반응층으로  $U(Fe,Cr)_2$  기지에  $U(FeCrMo)$  종류의 구형의 석출물이 나타났다. 구형 석출물의 조성은  $Fe_{35-39}Cr_{15}Zr_{2}Mo_{21-25}$ ,  $Fe_{24-28}Cr_{40-44}Si_1Mo_{5-8}$ 으로 Cr, Mo가 많이 함유되어 있는 것이 특이하다. 공정반응이 진행되면  $U_6Fe$ 상의 U는 피복재 쪽으로 계속 확산하므로 피복재 부근에  $UFe_2$  상이 형성되며, 피복재 원소인 Fe는 연료 쪽으로 많이 이동하며 상대적으로 Fe 함량이 낮아지고, Fe, Cr, Mo 원소가 확산 결합하여 석출물을 형성하여 Cr, Mo 함량이 높은 것으로 판단된다.

## 4 결론

U-6Zr/HT9, U-8Zr/HT9, U-10Zr/HT9, U-12Zr/HT9 확산쌍을 725, 730, 735°C에서 열처리하여 확산 반응을 시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 725°C에서 열처리한 U-6Zr/HT9, U-8Zr/HT9 확산쌍의 계면 반응층은  $U(Fe,Cr)_6$ , HT9인 피복재,  $U(Zr,Fe,Cr)_2$ , Zr-rich band 순으로 이루어져 있으나 국부적으로 공정반응이 시작되었다.
- 공정반응이 일어난 초기 반응층은 피복재 쪽에  $U(Fe,Cr)_2$ 와 U가 90-96at.%인 U rich 상이 공

존하는 2상구역, U-rich 상, 가는 Zr-rich band, 기지조직인  $U_6Fe$ 와 Zr-Fe 합금으로 추정되는 침상형태의 석출물, Zr-rich band 순으로 나타났다.

- 공정반응층은 확산반응층에 비하여 두껍게 형성되었다. 이는 공정반응으로 인한 액상과 액상에 의한 Zr 용해로 Zr-rich band가 분해되어 연료/피복재 원소의 활발한 상호확산이 이루어졌기 때문이라 생각된다.
- 공정반응층은  $UFe_2$ 인 기지조직에 U(Fe,Cr,Mo)의 구형 석출물이 분산되어 있는 것으로 나타났다.
- 연료에 함유되어 있는 Zr 원소가 형성한 Zr-rich band는 원소의 상호 확산을 방해하여 공정 반응을 지연시키므로 Zr 함량이 증가하면 공정반응 온도가 증가하는 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. D.D. Keiser, Jr. and M.A. Dayananda, Metallurgical Transaction A, 25A, 1994, pp. 1649.
2. G.L. Hofman, A.G. Hins, D.L. Porter, L. Leibowitz, and E.L. Wood, Proc. Conf. Reliable Fuels for Liquid Metal Reactors, ANL-AIME, Tucson, 1986, pp4-121.
3. D.D. Keiser, Jr. and M.A. Dayananda, J. Nucl. Mater. vol. 200, 1993, pp229-243.
4. Takanari Ogata et. al., J. Nucl. Mater. vol. 250, 1997, pp171-175.
5. D.D. Keiser, Jr. and Mark C. Petri, J. Nucl. Mater. vol. 240, 1996, pp51-61.
6. T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, vol. 2, 1986, pp1121.
7. 이종탁, 주근식, 이명호, 강영호, 한국원자력학회 '98 추계 학술대회 논문집, pp.190.
8. 황준연, 이병수, 이종탁, 강영호, 한국원자력학회 '98 추계 학술대회 논문집, pp.255.
9. S. Thomas Zegler, Howard V. Rhude, Jr. and Jone A. Lahti, ANL-7596, 1969.

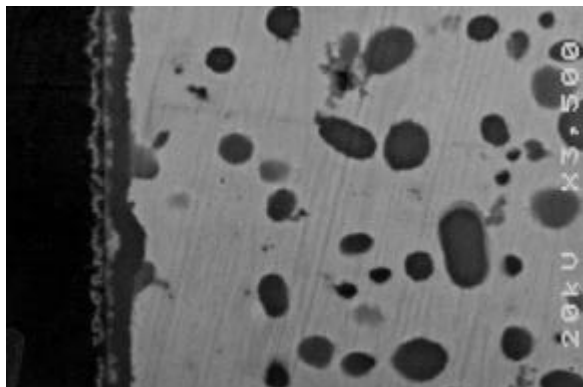


Fig.1 SEM BE image of the diffusion layer for heat-treated U-6Zr/HT9 diffusion couple at 725°C for 100 hrs.

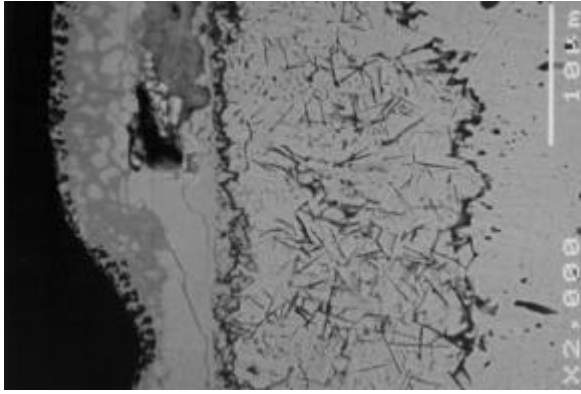


Fig. 2 SEM BE image of the locally initial eutectic reaction for heat-treated U-6Zr/HT9 diffusion couple at 725°C for 100 hrs.

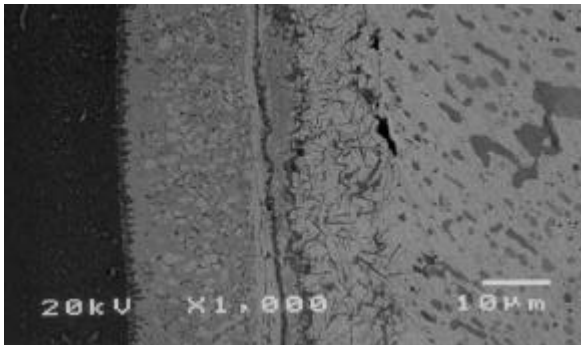


Fig. 3 SEM BE image of the locally initial eutectic reaction for heat-treated U-8Zr/HT9 diffusion couple at 730°C for 100 hrs.

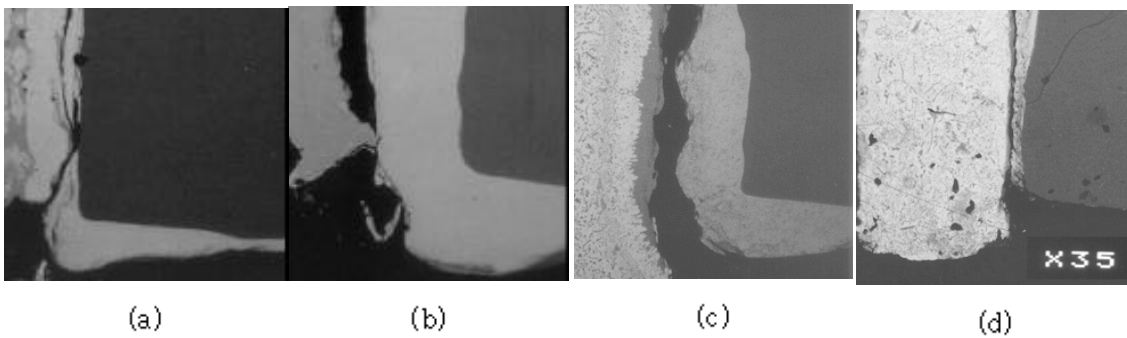


Fig. 4. Macroscopic SEM BE images of the gross melting for heat-treated (a)U-6Zr/HT9, (b)U-8Zr/HT9, (c)U-10Zr/HT9 and (d)U-12Zr/HT9 diffusion couple at 735°C for 100 hrs.

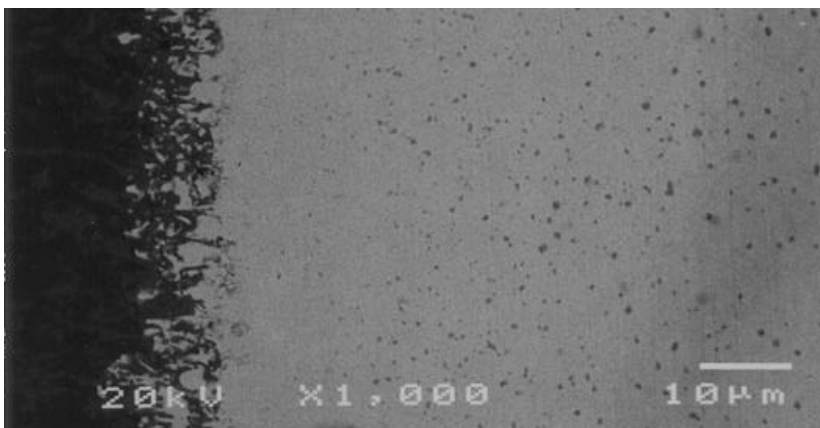


Fig. 5 SEM BE image of the gross melting adjacent to cladding material for heat-treated U-8Zr/HT9 diffusion couple at 735°C for 100 hrs.