

U-Zr 금속연료와 피복재의 확산반응연구

The Study of Interdiffusion between U-Zr Fuel and Cladding Materials

이종탁, 주근식, 이명호, 강영호
한국원자력연구소

요 약

U-23Zr 합금과 cladding 재료인 D9, HT9의 확산쌍을 이용하여 확산반응을 연구하였다. U-23Zr/D9 확산쌍의 반응층은 두껍고 다양한 중간상들이 생성되는 반면에 U-23Zr/HT9 확산쌍의 반응층은 얇고, 생성되는 중간상 수도 적었다. U-23Zr/D9 확산쌍에서는 각진 형태의 석출물이 존재하는 반응층이 생성되었고 이 반응층의 기지조직과 석출물의 조성은 각각 $U_6(Fe, Ni, Cr)$, Zr_2Si 였다. U-23Zr/HT9 확산쌍에서는 Zr rich 층은 UZr_2 가 분해되어 서로 연결되면서 시간경과에 따라 Zr rich layer를 형성한다. U-23Zr 합금내의 Zr rich 상이 확산계면에 있으면 U-23Zr/D9 확산쌍에서는 각진 석출물이 나타나는 반응층이 생성되지 않았고 U-23Zr/HT9 확산쌍에서는 우라늄 확산이 되지 않아 반응층이 생성되지 않았다.

Abstract

Diffusion reaction study between U-23Zr and D9 or HT9 cladding materials were carried out by using diffusion-couple technique. It was observed that thick reaction layers with several intermediate phases were formed in U-23Zr/D9 couple, whereas thin layers with a few intermediate phases couple were formed in U-23/HT9. In the U-23Zr/D9 couple, reaction layer with rectangular shape precipitates was formed. The compositions of the matrix and precipitates of this layer were $U_6(Fe, Ni, Cr)$ and Zr_2Si , respectively. In the U-23Zr/HT9 couple, the UZr_2 phase in the fuel matrix was decomposed and decomposed Zr linked each other to form a Zr rich layer on the diffusion interface. It was evaluated that where Zr rich precipitate was contacted with the diffusion interface, the formation of reaction layer having rectangular precipitates was prevented at the place in U-23Zr/D9 couple and there was no reaction layer due to the blocking of uranium diffusion in U-23Zr/HT9 couple.

1. 서 론

IFR(Integral Fast Reactor)의 새로운 반응로에 사용하는 U-Pu-Zr 금속연료와 피복재인 스테인레스강이 미국의 ANL에서 개발되었다. IFR의 장점은 고연소도, 우수한 증식성(breeding performance), 연료 제조의 편이성, 금속연료의 높은 열전도도, 사용후 연료의 간편한 건식처리(reprocessing)등이 있다. 반응로 운전온도는 600-650°C로 금속연료는 사용중 swelling으로 인하여 금속연료와 피복재 사이에 반응이 일어난다[1]. 금속연료와 피복재는 초기에 상호확산(interdiffusion)이 일어나 반응층을 생성한다. 이러한 금속연료/피복재의 양립성(compatibility)에 대한 연구로서 U-Zr 합금 및 U-Pu-Zr 합금과 같은 금속연료와, 피복재로는 초기의 304, 316 스테인레스강을 비롯하여 Fe-Ni-Cr의 삼원계 합금과 Fe-Ni-Cr 삼원계에서 선택적으로 택한 이원계 합금을 대상으로 확산쌍(diffusion couple) 실험을 이용하여 수행되었다[2-5].

U-Zr합금과 316SS, 오스테나이트계 D9 및 마르텐사이트계 HT9의 상호 확산결과 금속연료/피복재 양립성은 316SS와 D9은 비슷한 확산경로를 보여주며, 같은 종류의 반응층이 생성된다. 이에 비하여 HT9은 확산경로도 316SS와 D9과 달라서 확산반응층을 작게 형성한다. 이와 같이 HT9은 핵연료와의 양립성이 우수하여 피복재의 파손 없이 장시간 운전이 가능하다[1]고 한다.

본 논문에서는 자체 제작한 U-23at%Zr 합금과 피복재인 D9, HT9의 확산반응 실험을 통하여 핵연료 및 피복재 원소의 확산거동 및 핵연료내의 Zr rich 상이 확산반응에 어떤 영향을 미치는가를 알아보고자 생성된 반응층, 중간상 화합물 및 석출물등을 SEM 및 EDS을 이용하여 조사 분석하였다.

2. 실험방법

금속연료인 U-23at.%Zr 합금은 감손 우라늄 derby와 순도 99.9%인 sponge 형태의 Zr 금속을 진공 유도용해로에 장입하여 1.0×10^{-3} torr의 진공도를 유지하면서 1600°C로 가열하여 용해한 후 석영관 몰드에 주조하였다. 도가니는 흑연도가니에 Y₂O₃ 안정화 ZrO₂ plasma coating + Y₂O₃ slurry coating + ZrO₂ · SiO₂ slurry coating 하여 사용하였으며, 몰드는 $\phi 10$ 석영관을 ZrO₂ · SiO₂ slurry로 도포하여 사용하였다.

피복재로 사용하는 오스테나이트 계인 D9(Fe-Ni-Cr) 합금과 마르텐사이트 계인 HT9(Fe-Cr) 합금은 포항의 산업기술연구소에서 진공 유도용해로를 사용하여 사각 ingot를 제조한 후 두께 10mm로 열간 압연하여 $\phi 8$ 봉으로 가공하였다.

U-Zr 합금은 $\phi 8$ 로 가공한 후 900°C에서 100시간, D9, HT9은 1050°C에서 1시간동안 균질화처리한 후 각각 두께 0.5t, 2t 디스크 형태로 절단하였다. 절단한 시편은 연마 후 0.3 μ m 알루미나 분말을 이용하여 polishing 하였다. U-Zr 합금을 가운데 놓고 양쪽에 피복재인 D9, HT9 디스크를

불인 후 Ta foil로 싸서 Jig 안에 넣고 압력을 가하여 확산쌍을 제작하였다. 확산쌍을 석영관에 넣고 진공봉입 후 700°C에서 100시간 열처리하였다. 열처리한 확산쌍은 공냉후 시편의 확산방향과 평행하게 절단하여 연마 및 polishing 후에 carbon 코팅을 하여 SEM BE image로 관찰하였고 Oxford 사의 EDS를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 U-23Zr/D9 확산반응층 분석

그림1은 U-23at%Zr/D9 확산쌍을 700°C에서 100시간 열처리한 반응층의 SEM BE image이다. 피복재에서 연료방향으로 생성된 반응층은 A, B, C, D, E, F의 6 층으로 구별할 수 있다. A와 F는 각각 피복재와 연료이며 B 층은 단일상, C, D 층은 2 상이 존재한다. 각 층의 두께와 EDS 분석치는 표 1과 같다. A는 피복재 층이며, 연료원소인 우라늄 원소가 계면과 수직한 방향으로 피복재쪽으로 주로 우라늄원소가 확산하여 판상(plate or rod)모양의 새로운 상을 형성하면서 반응이 진행되며 이 상(phase)의 크기는 $\sim 1 \mu\text{m}$ 정도이다. B 층은 단일상으로 EDS 분석결과 표 1에 서와 같이 $\text{U}_{36}\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{12}\text{Cr}_{10}\text{Si}_2$ 의 조성을 가진다. 이 조성은 간략하게 $\text{U}(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})_2$ 로 표기할 수 있고 이것은 보고된 결과와 잘 일치하고 있다.

C 층은 2 상이 존재하며 기지조직과 석출물의 조성은 각각 $\text{U}_{80}\text{Zr}_3\text{Fe}_{13}\text{Ni}_2\text{Cr}_1\text{Si}_1$ (matrix), $\text{U}_8\text{Zr}_{156}\text{Fe}_2\text{Cr}_1\text{Si}_{33}$ (ppt)이다. 보고된 연구결과[1]에서는 이러한 반응층이 뚜렷하게 나타나지 않았고 석출물은 Zr 원소가 80% 이상인 Zr rich 상이라 하였으나 EDS 분석 결과 Zr과 Si이 주성분이고 각진 형태의 석출물은 주조한 ingot에 존재하는 tetragonal 구조를 갖는 석출물 Zr_2Si [6]인 것으로 생각되며 이 석출물은 피복재에 포함되어 있는 Si 성분이 연료 쪽으로 확산되어 Zr 원소와 금속간 화합물을 형성한 것으로 생각된다. D 층은 C 층과 같이 2 상이 존재하며, 기지조직은 우라늄에 Fe가 확산되어 U_6Fe 형태를 이루고 있다. D 층의 석출물 조성은 $\text{U}_8\text{Zr}_{35}\text{Fe}_{36}\text{Ni}_4\text{Cr}_{17}$ (ppt)로 UZr_2 상이 분해되어 U는 기지조직으로 확산하고 피복재 원소인 Fe, Ni, Cr이 Zr을 치환한 것으로 생각된다. 피복재 원소인 Cr은 D 층까지만 검출되는 것으로 보아 Cr은 계면으로 깊이 확산되지 않고 30~35 μm 까지만 확산되는 것으로 생각된다. E 층도 D, C 층과 같은 조성을 갖는 기지조직이나 석출물은 $\text{U}_{32}\text{Zr}_{38}\text{Fe}_{18}\text{Ni}_{12}$ 로 SEM BE image에서 D 층의 석출물에 비하여 약간 밝게 보인다. E 층의 석출물은 U-Zr 합금의 공정조직인 α 우라늄과 UZr_2 , δ 상 중 δ 상의 Zr 일부가 Fe와 Ni로 대체된 것으로 D 층의 석출물에 비하여 우라늄의 함량이 높다. F 층의 기지조직은 확산된 Fe가 2-3at% 포함된 우라늄이며, Zr rich 석출물에도 확산된 Fe가 포함되어 있다.

그림 2는 U-23at%Zr/D9 확산쌍을 700°C에서 100 시간 열처리한 반응층의 SEM BE image로써 계면에 Zr rich 상이 있을 때 앞에서 언급한 Zr_2Si 석출물이 있는 C 층이 생성되지 않은 것을

표 1. U-23Zr/D9 확산 반응층의 두께 및 조성

(Composition은 EDS 분석치에 근사한 정수 at.%로 처리)

Layer	Thickness(μm)	Composition(at.%)	Remark
A			Cladding materials
B	~ 3	$\text{U}_{36}\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{12}\text{Cr}_{10}\text{Si}_2$	$\text{U}(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})_2$
C	~ 2	$\text{U}_{80}\text{Zr}_{13}\text{Fe}_{13}\text{Ni}_2\text{Cr}_1\text{Si}_1$ (matrix) $\text{U}_8\text{Zr}_{156}\text{Fe}_2\text{Cr}_1\text{Si}_{33}$ (ppt)	$\text{U}_6(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})$ Zr_2Si
D	30~35	$\text{U}_{87}\text{Fe}_{13}$ (matrix) $\text{U}_8\text{Zr}_{35}\text{Fe}_{36}\text{Ni}_4\text{Cr}_{17}$ (ppt)	U_6Fe
E	~ 25	$\text{U}_{86}\text{Fe}_{14}$ (matrix) $\text{U}_{32}\text{Zr}_{38}\text{Fe}_{18}\text{Ni}_{12}$ (ppt)	U_6Fe $\text{UZr}(\text{Fe},\text{Ni})$
F			Metallic fuel

알 수 있다. 이러한 현상은 오히려 Zr 성분이 많기 때문에 소량의 Si 원소가 Zr rich 상에 고용되어 Zr_2Si 이 석출되지 않았기 때문이라 생각된다.

동그런 형태의 석출물들이 응집된 석출물의 검게 보이는 중심부는 Zr 함량이 95% 이상인 Zr rich 상이고 주변의 옅은 진한 회색부위는 $\text{U}_{7-24}\text{Zr}_{63-46}\text{Fe}_{26}\text{Ni}_4$ 조성을 갖는다. 이러한 주변의 금속간 화합물은 피복재 원소인 Fe, Ni이 확산하여 U, Zr이 많이 있는 Zr rich 상 주변에 새로운 금속간 화합물을 형성하여 Zr rich 상에 응집된 것으로 생각된다.

3.2 U-Zr/HT9 확산반응층 분석

그림 3 a)는 U-23at%Zr/HT9 확산쌍을 700°C에서 100시간 열처리한 반응층의 SEM BE image이다. 생성된 확산층은 피복재에서 연료 쪽으로 A, B, C, D 층으로 구별할 수 있다. A 층은 피복재이며

B 층은 반응층의 두께가 $\sim 1 \mu\text{m}$ 정도로 매우 얇으며 층내에 회색의 다른 층을 볼 수 있다. 그림 3 b)는 반응층의 고배율 SEM BE image로 B1, B2, B3로 표시한 반응층의 EDS 분석결과는 표 2와 같다. 이와 같은 현상은 U 원소가 피복재로 확산할 때 계면에서 부분적으로 침투하여 침투한 끝부분이 옆으로 확대되어 이웃하는 다른 침투한 상과 붙게되면 중간의 피복층은 침투한 반응층으로 둘러싸이게 된다. B3 층은 계속적으로 U 원소확산이 이루어져 B1 층 보다 B3 층이 우라늄 농도가 높고, B2 층은 피복재에서 떨어진 것으로 우라늄의 확산이 되지 않아 우라늄 농도가 낮은 것으로 생각된다. 검게 보이는 C 층은 Zr이 90% 이상인 Zr rich 상으로 일부 Fe를 포함하고 있

표 2. U-23Zr/HT9 확산 반응층의 두께 및 조성

(Composition은 EDS 분석치에 근사한 정수 at.%로 처리)

Layer	Thickness(μm)	Composition(at.%)	Remark
A			Cladding materials
B	~ 1	U ₁₅ Fe ₆₉ Cr ₁₃ Si ₃ (B1) U ₆ Fe ₈₁ Cr ₁₃ (B2) U ₃₂ Zr ₁₁ Fe ₅₅ Cr ₂ (B3)	U(Fe,Cr) ₆ Cladding materials U(Zr,Fe,Cr) ₂
C	~ 1	U ₆ Zr ₈₉ Fe ₃	Zr rich phase
D			Metallic fuel

다. C 층에서 연료 쪽으로 3-5 μm 까지 연료중에 포함되어 있는 Zr 성분이 전혀 검출되지 않고 우라늄만이 검출된다. 이와 같이 Zr 성분이 없는 것은 UZr₂ 상이 분해되고, 분해된 Zr과 기지조직에 포함되어 있던 Zr 성분이 C 층으로 확산하여 Zr 층을 형성하였기 때문이다. 이 Zr 층 형성은 확산 초기에 UZr₂ 상이 분해되면서 주변의 상과 이어져 그림 4와 같은 구불구불한 모양을 나타낸다. 시간이 경과하면 Zr 확산이 진행되어 그림 3과 같이 직선의 Zr 층(실제는 Zr 판상)을 형성한다.

그림 5는 계면에 Zr rich 상이 있을 때 반응층이 형성되지 않았다. 이는 Zr rich 상에는 우라늄 원소가 거의 없어 피복재로 우라늄이 확산되지 않아 반응층이 형성되지 않은 것으로 생각된다. 이와 같이 U-Zr 합금에 피복재로 HT9을 사용할 때 D9에 비하여 확산 반응층 두께가 얇은 것은 계면의 연료 쪽에 Zr rich 층이 형성되어 U 원소 및 피복재 원소의 확산을 억제하기 때문에 반응층 형성이 적은 것으로 생각된다.

4. 결 론

금속연료인 U-23at.%Zr 합금과 피복재인 D9, HT9의 확산쌍을 700°C에서 100시간 열처리한 확산반응층을 SEM 및 EDS를 이용하여 분석한 결과 U-23at%Zr/D9 확산반응층은 U(Fe,Ni,Cr)₂, U₆(Fe,Ni,Cr), U₆Fe, UZr(Fe,Ni) 상들을 포함하며, U-23at%Zr/HT9 확산반응층은 D9에 비하여 확산 반응층의 두께가 얇게 형성된다.

- U-23at%Zr/D9 확산쌍에서는 반응층은 U(Fe,Ni,Cr)₂는 다음에 생성된 층은 기지조직이 U₆(Fe,Ni,Cr)이며 각진 형태의 석출물은 tetagonal 구조인 Zr₂Si 상이다. 이 석출물은 피복재에 포함된 Si 성분이 확산되어 Zr과 금속간 화합물을 형성한 것으로 생각된다.

- U-23at%Zr/D9 확산쌍에서 계면에 Zr rich 상이 있을 때 각진 석출물이 있는 층이 생성되지 않는다. 이는 미량의 Si 원소가 Zr rich 상에 고용되기 때문이라 생각된다.
- U-23at%Zr/HT9 확산쌍에서는 계면의 Zr rich 층은 UZr_2 가 분해되면서 주변의 상과 연결되고 시간의 경과함에 따라 직선의 Zr 층을 형성한다.
- U-23at%Zr/HT9 확산쌍에서 계면에 Zr rich 상이 있을 때 반응층이 형성되지 않는다. 이는 반응층 생성의 주된 원소인 우라늄 확산이 억제되기 때문이라 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행 되었음.

참고문헌

1. D.D. Keiser, Jr. and M.A. Dayananda, Metallurgical Transaction A, 25A, 1994, pp. 1649.
2. Takanari Ogata et. al., J. Nucl. Mater. vol. 250, 1997, pp171-175.
3. D.D. Keiser, Jr. and Mark C. Petri, J. Nucl. Mater. vol. 240, 1996, pp51-61.
4. D.D. Keiser, Jr. and M.A. Dayananda, J. Nucl. Mater. vol. 200, 1993, pp229-243.
5. S. Thomas Zegler, Howard V. Rhude, Jr. and Jone A. Lahti, ANL-7596, 1969.
6. 이종탁, 주근식, 강영호, 황준연, 한국원자력학회 '98 춘계 학술대회 논문집, pp 198.

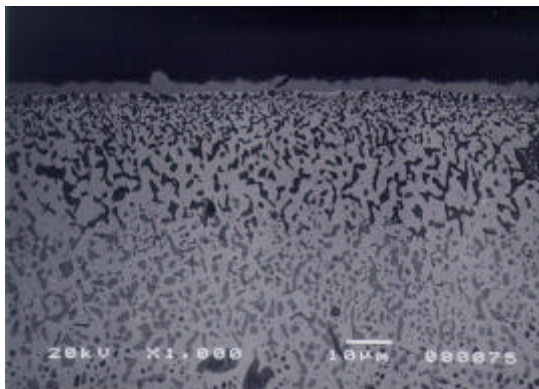


그림1. 700°C에서 100시간 열처리한 U-23Zr/D9 확산쌍 반응층의 SEM BE 조직사진

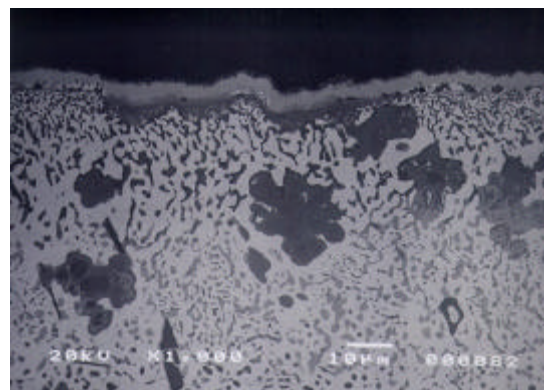
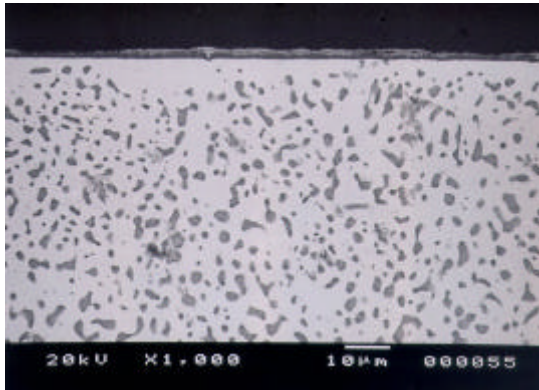
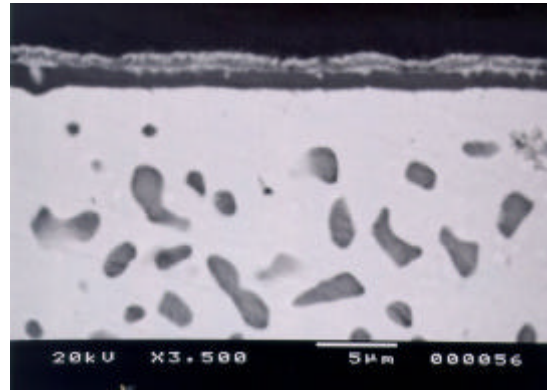


그림2. 계면에 Zr rich 상이 접할 때 U-23Zr/D9 확산반응층의 SEM BE 조직사진



a)



b)

그림3. 700°C에서 100시간 열처리한 U-23Zr/HT9 확산 반응층의 SEM BE 조직사진.

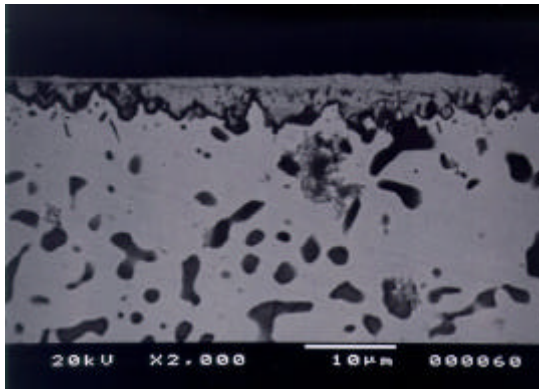


그림4. U-23Zr/HT9 확산쌍에서 Zr rich 층이 생성되는 초기의 SEM BE 조직사진.

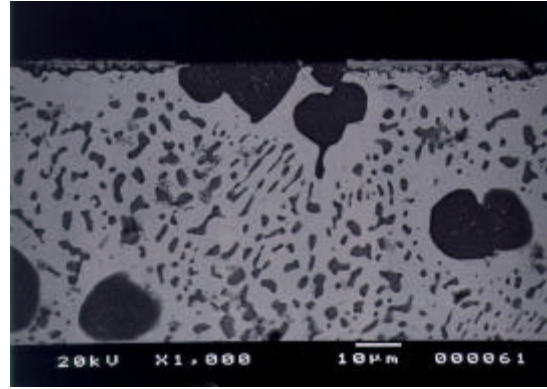


그림5. 계면에 Zr rich 상이 접할 때 U-23Zr/HT9 반응층의 SEM BE 조직사진