

U-Zr-Mo 합금과 Stainless Steel Cladding과의 확산반응에 관한 연구

Interdiffusion between U-Zr-Mo and Stainless Steel Cladding

황준연, 이병수
전북대학교

이종탁, 강영호
한국원자력연구소

요 약

금속연료와 cladding 과의 양립성 실험을 위해서 U-Zr-Mo 3원계 금속연료에 오스트나이트계 D9, 마르텐사이트계 HT9을 접합시켜 각각의 확산 쌍으로 제작한 후 700°C에서 200시간 열처리 하였다. 열처리한 시편은 SEM-EDS로 정량분석하여 확산반응층과 확산침투깊이를 조사하였다. 연료/D9 확산쌍에서는 Fe, Cr, Ni이 연료 쪽으로 침투하여 Zr, Mo와 반응하여 석출물을 형성하였으며 석출물의 조성은 침투한 원소에 따라 다양하였다. 또한 확산 경계로부터 800 μ m 깊이까지는 매트릭스내에 U 양이 점점 감소하였으나 Zr, Mo의 양은 증가하였다. 연료/HT9 확산쌍에서는 연료/D9 확산쌍에 비하여 좁은 반응층이 형성되었고 석출물은 cladding 원소의 영향을 덜 받았다. 또한 연료/HT9 확산쌍은 부분적으로 공정반응이 일어났다.

Abstract

Interdiffusion investigations were carried out at 700°C for 200 hours for the diffusion couples assembled with the U-Zr-Mo ternary fuel versus austenitic stainless steel D9 and the U-Zr-Mo ternary fuel versus martensitic stainless steel HT9 respectively to investigate the fuel-cladding compatibility. SEM-EDS analysis was utilized to determine the composition and the penetration depths of the reaction layers. In the case of Fuel/D9 couple, (Fe, Cr, Ni) of the cladding elements formed the precipitates with the Zr, Mo and diminished the U concentration upto 800 μ m length from the fuel side. Composition of the precipitates was varied with the penetrated elements. In Fuel/HT9 couple, reaction layer was smaller than that of D9 couples and was less affected by cladding elements. The eutectic reaction appeared partially in the Fuel/HT9 diffusion couple.

1. 서론

금속 핵연료는 많은 장점에도 불구하고 조사시 핵분열성 기체에 의한 swelling이 발생하는 문제로 인하여 지속적인 연구가 이루어지지 못하였으나 핵분열시 생성된 fission gas들이 연료의 lamellar 구조를 통하여 plenum으로 기포를 방출하는 통로를 제공한다는 ANL의 연구결과 보고 이후 새롭게 주목을 받아왔다[1]. 또한 핵연료 조사시 cladding과의 공정반응으로 인한 액상의 생성은 cladding 파손을 촉진하여 금속연료의 또하나의 문제점으로 대두되어 미국과 일본을 중심으로 확산반응에 관한 연구가 U-Pu-Zr 및 U-Zr 연료와 Fe계 cladding 합금을 중심으로 연구가 진행되고 있다[2,3,4]. KAERI에서는 U-Zr 이원계 금속연료와 여기에 3원소인 X(Ta, Mo, Nb, W)를 첨가한 합금에 대한 미세조직과 열적 안정성에 관한 연구결과 제 3원소로써 Mo를 첨가했을 때 미세조직과 열적 안정성 면에서 우수하다는 결과를 얻을 수 있었다[5]. 본 실험에서는 U-Zr-Mo 3원계 금속연료와 오스트나이트계 D9과, 마르텐사이트계 HT9 피복관과의 확산 반응실험을 통하여 확산반응층 및 확산 침투깊이를 조사하였다. 또한 핵연료 및 cladding 재의 원소농도를 조사하여 그 결과를 2원계 확산쌍과 비교할 수 있는 데이터를 얻고 3원계 합금과 양립성이 우수한 cladding재를 찾고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 시편은 한국원자력연구소에서 제작한 3원계 금속연료와 포항산업과학연구원에서 제조한 오스트나이트계 D9과 마르텐사이트계 HT9을 사용하였다. Table 1에 사용한 시편의 조성을 나타내었다.

Table 1. Composition of the specimens.

(단위 : wt%)

| | U | Zr | Mo | Fe | Cr | Ni | Si | C | O | Mn | W | V | Co | Ti |
|------|------|-----|------|-----|-------|------|------|-------|--------|------|-------|-------|-------|-------|
| Fuel | 88.4 | 7.5 | 4 | - | - | - | - | 10ppm | 147ppm | - | - | - | - | |
| D9 | - | - | 2.06 | bal | 12.7 | 15.5 | 0.94 | 0.026 | - | 1.95 | 0.016 | 0.015 | 0.014 | 0.24 |
| HT9 | - | - | - | bal | 12.09 | 0.65 | 0.42 | 0.21 | - | 0.61 | 0.46 | 0.219 | - | 0.015 |

확산쌍을 제작하기 전에 ϕ 8인 rod 형태의 D9과 HT9 cladding을 1050°C에서 1시간 동안 균질화 처리하였으며 다이아몬드 절단기를 이용하여 연료는 5mm 두께 cladding재는 2mm 두께의 디스크 형태로 절단하였다. 절단한 시편은 표면이 산화되지 않도록 알코올을 이용하여 반응면을 1200 grit로 연마한 후 0.3 μ m 알루미나 분말을 사용하여 마감 연마하였다. 연료와 cladding을 확산쌍으로 만든 후 140파운드의 압력으로 밀착 시킨 후 홀더와 반응이 일어나지 않도록 Ta 호일로 감쌌다.

장전된 확산쌍은 석영관에 진공봉입후 박스형 로에서 700°C에서 200시간 열처리 하였다.

열처리가 끝난 후 확산쌍은 공기 중에서 냉각하고 시편을 cross방향으로 절단하여 연마하였으며 반응층의 미세조직은 부식을 하지 않고 SEM에서 back scattered image를 그리고 매트릭스와 석출물의 조성은 EDS로 분석하였다. 사용한 가속전압은 20keV이었다. 정량분석에 사용한 X-ray는 U-M, Zr-L, Mo-L, Fe-K, Cr-K, Ni-K, Si-K각을 사용하였다. 그 외 미량원소는 검출하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

1. U-6Zr-4Mo/D9 couple의 반응층 분석

Fig. 1은 U-Zr-Mo 3원계 합금과 오스트나이트계 스테인레스 강인 D9의 diffusion couple 을 700°C에서 200시간 열처리 하였을 때 관찰되는 반응층을 SEM의 back scattered image 이다.

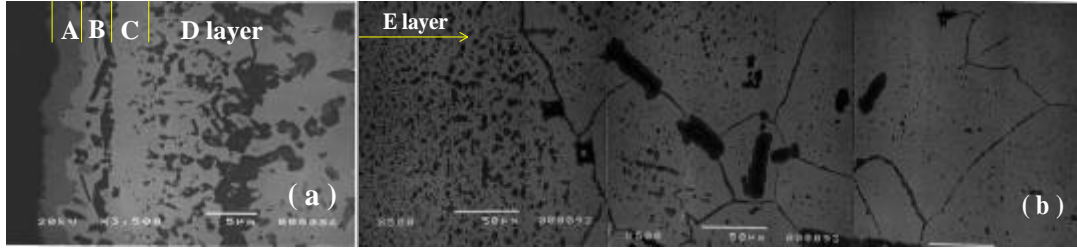


Fig. 1 Back-scattered electron images of Fuel/D9 reaction zone after annealing at 700°C for 200h ; (a) and (b) are at different magnifications with (a) taken near the cladding, D9.

반응층은 Fig. 1에 보는 바와같이 가장 왼편에 cladding쪽에 우라늄이 확산되어 회색빛을 띠는 A층과 우라늄 매트릭스에 1~3 μ m로 각진 형태의 석출물이 존재하는 B층, 검은 석출물들이 보이지 않는 밝은부분의 C층, 다양한 크기의 석출물이 많이 존재하는 D층, 10 μ m이 상의 석출물들이 보이고 있는 E층, 마지막으로 매트릭스 영역으로 cladding과 반응이 없는 부분으로 구분할 수 있었다. Table 2에 각층의 대략적인 조성과 폭을 나타내었다.

Table 2. Approximate compositions and band width of the respective phases.

| Layer | Approximate composition(at.%) | Approximate width(μ m) |
|-------|--|-----------------------------|
| A | $U_{35-38}Fe_{30-34}Cr_{20-38}Ni_{7-9}Si_3$ (matrix) | 3 |
| B | $U_{80}Zr_3Fe_{12}Ni_2Si_2$ (matrix) $U_{10-24}Zr_{39-50}Mo_{6-7}Fe_{2-3}Si_{22-27}$ | 4 |
| C | $U_{82}Zr_3Fe_9Ni_2Si_3$ (matrix) | 2 |
| D | $U_{86-87}Zr_{0-1}Fe_{11-12}Ni_{1-2}$ (matrix) $U_{7-34}Zr_{22-32}Mo_{7-12}Fe_{12-14}Cr_{17-31}Ni_{1-3}$ $U_{51-60}Zr_{17-18}Mo_{7-9}Fe_{9-11}Cr_{6-10}Ni_1$ | 23 |
| E | $U_{76-95}Zr_{2-16}Mo_{2-8}Fe_{0-2}Cr_{0-1}Ni_{0-2}$ (matrix) $U_{2-13}Zr_{32-36}Mo_{47-60}Fe_{2-7}$ $U_{2-8}Zr_{35-42}Mo_{38-44}Fe_{3-9}Cr_{0-1.7}Ni_{0-4}$ $U_{6-15}Zr_{41-52}Mo_{21-31}Fe_{8-16}Ni_{1-3}$ $U_{10-20}Zr_{40-63}Mo_{3-9}Fe_{10-21}Ni_{12-17}$ $U_1Zr_{96}Mo_3$ | 800 |
| Fuel | matrix & Zr rich, $ZrMo_2$ ppt | < |

A층과 C층은 석출물이 존재하지 않고 확산층이 매우 얇은 단일상 영역이고 그 외에는 모두 매트릭스와 한개 이상의 석출상들이 존재하는 영역이다. SEM/EDS의 결과 A층은 평균 $U_{35}Fe_{30}Cr_{30}Ni_{18}$ 의 조성을 가지며 연료층 원소는 U만 검출되고 Zr과 Mo는 검출되지 않았다. 연료에서 cladding 쪽으로의 확산은 U이 다른 합금원소보다 더 활발하게 이동함을 알 수 있다.

B층의 밝은 매트릭스 부분은 C층과 조성이 비슷한 U-rich 영역으로 평균 조성은 $U_{80}Zr_3Fe_{10}Ni_2Zr_3$ 이었고 Cr은 무시할 정도의 작은 양만이 검출되었다. B영역의 석출물의 크기는 $2\sim 3\mu m$ 정도였다. 이 석출물은 형태와 조성비로 보아 주조조직에서 나타나는 각진 모양의 $SiZr_2$ ppt와 같은 것임을 알 수 있었다[6]. 이는 확산반응중 연료층 매트릭스내의 Zr과 cladding내에 미량 함유되어 있는 Si가 침투하여 형성된 것으로 보인다.

C층의 폭은 $2\mu m$ 정도이고 주성분은 U과 Fe 이었다. 이 층에서는 석출상이 보이지 않고 연료 원소인 Zr은 소량 검출되었는데 매트릭스내에 있는 Zr이 cladding쪽으로 이동하여 B층에서 나타나는 석출상을 형성하기 때문으로 생각된다.

D층은 매트릭스와 2가지 조성의 석출물로 이루어져 있었다. $5\mu m$ 이상의 석출물에서는 평균 조성이 $U_{25}Zr_{25}Mo_{10}Fe_{15}Cr_{20}Ni_{13}$ 이며 최고 31%의 Cr이 함유된 석출물도 있다. $1\mu m$ 크기의 석출물에서는 6~10%의 Cr을 함유하고 있었다. D층 전체의 평균조성은 $U_{45}Zr_{18}Mo_8Fe_{13}Cr_{14}Ni_2$ 이며 Fe와 Cr은 비슷한 양이 존재하였다. D영역을 벗어나면 Fe는 계속해서 검출되나 Cr은 거의 검출되지 않는 것으로 볼 때 경계면에서 약 $30\mu m$ 정도가 Cr의 확산침투 깊이임을 알 수 있었다.

E층의 확산반응층은 약 $800\mu m$ 정도로 매우 두껍고 매트릭스의 조성도 경계로부터 거리에 따라 증가하고 석출물의 정량분석 결과 Fe의 양이 많을수록 Zr함량은 증가하고 상대적으로 Mo의 양은 감소하였다. 또 Ni은 $300\mu m$ 정도까지 침투되어 있는 것으로 확인되었다.

Cladding 원소의 확산에 거의 영향을 받지 않는 F층에서는 Zr rich 석출물과 $ZrMo_2$ 석출물만이 검출되었다.

2. 확산침투 깊이에 따른 조성 분석

Fig. 2는 연료/D9 확산쌍의 매트릭스에 대한 농도 profile이다. 그림에서 보듯이 약 $800\mu m$ 까지는 매트릭스내의 우라늄 함량은 점차 감소하고 Zr, Mo는 증가하였다. 매트릭스내 Zr, Mo는 확산되어온 Fe, Cr, Ni 등과 석출물을 형성하여 매트릭스내에는 U 농도가 높아지게 되는데 이는 경계에서 멀어질수록 확산되어온 cladding 원소가 적기 때문이다. 매트릭스내 Fe, Cr, Ni의 농도는 확산거리에 무관하게 비슷한 양이 존재하는데 확산 침투된 Fe, Cr, Ni은 우라늄 매트릭스내에 고용되지 않고 Zr, Mo와 석출물을 형성하기 때문으로 생각된다.

Fig. 3은 연료/D9 확산쌍의 석출물에 대한 농도 profile이다. 석출물에 대한 조성비를 조사한 결과 매트릭스내에 고용되어 있던 Zr, Mo는 cladding원소가 침투함에 따라 다양한 형태의 석출물을 형성하였다. 특히 Fe의 양에 따라 석출물에 존재하는 Zr 대 Mo 조성비를 결정할 수 있었다. Fe농도가 3%정도일 때 $ZrMo_2$ 형태의 석출물이 형성되며 9%정도일 때 ZrMo, 15%일 때 Zr_2Mo 형태의 석출물이 생성되었다. 확산계면으로 부터 $100\mu m$ 부근의 석출물 조성은 Ni가 10%이상 함유되어 있었고 다른 석출물에 비해 Mo의 양이 매우 적었다. 또한 $1000\mu m$ 정도이후에서는 Zr rich 석출물들이 존재하였다.

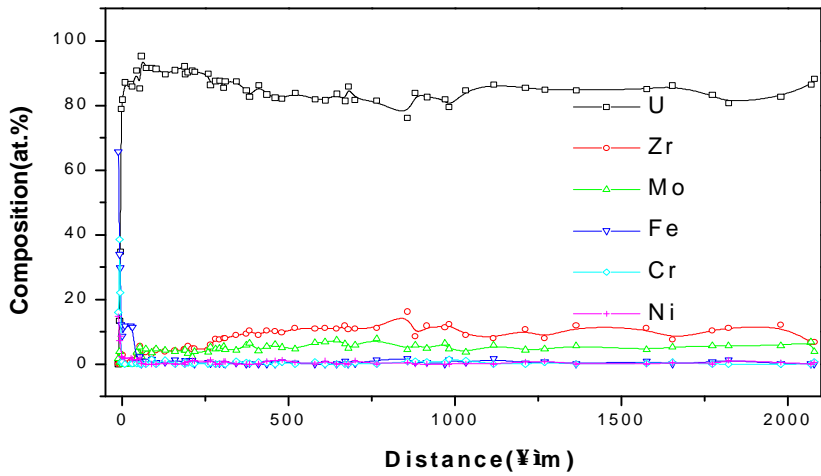


Fig. 2 Concentration profiles of the matrix fuel(U-Zr-Mo) and D9 cladding(Fe, Cr, Ni) couple.

입계에 걸쳐있는 직사각형 형태와 둥근 형태의 석출물은 확산 반응과 무관하게 주조시 생성된 것으로 각각 SiZr_2 , Zr rich 석출물이다. 둥근 형태의 석출물에는 Ni이 10%가까이 많이 침투해있음을 알 수 있었다. 경계면 부근에서 이와 같은 석출물이 있을 때 석출물을 경계로 cladding쪽에는 Cr이 많이 검출되나 연료쪽에는 Cr이 거의 존재하지 않고 Ni만이 검출되었다. 이는 Ni의 확산이 Cr에 비해 활발하기 때문이라고 생각된다. Fuel층의 매트릭스는 평균 조성이 $\text{U}_{82}\text{Zr}_{12}\text{Mo}_6$ 이고 석출물들은 Zr rich ppt와 ZrMo_2 ppt로 확인되었다.

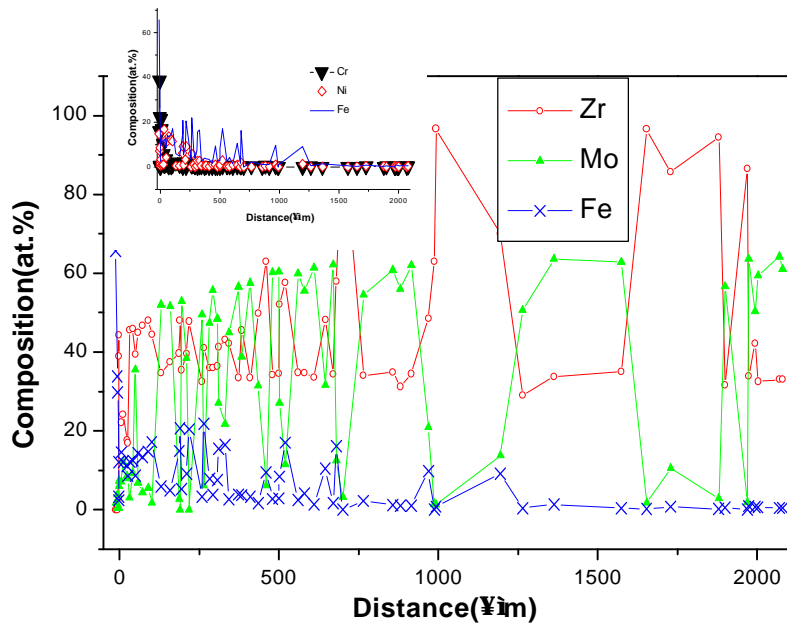


Fig. 3 Concentration profiles of the precipitates in the Fuel/D9 couples.

3. U-6Zr-4Mo/HT9 couple의 확산반응

마르텐사이트계 HT9과 Fuel과의 반응은 연료/D9couple에 비해 그 반응층이 매우 간단하게 나타났다. Fig. 4에 반응층에서 보이는 조직을 나타냈다.

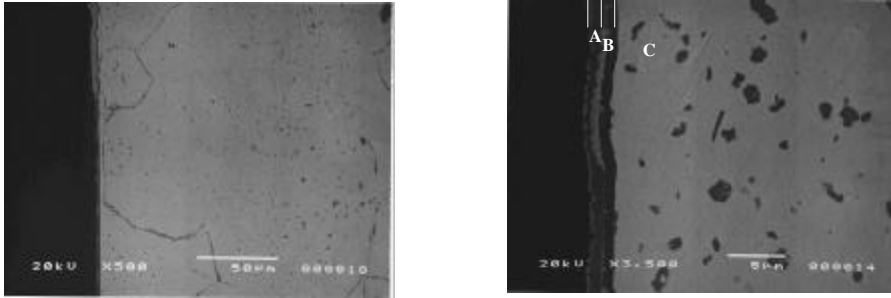


Fig 4. Back-scattered electron images of Fuel/HT9 reaction zone after annealing at 700°C for 200h ; (a) and (b) are at different magnifications with (b) taken near the cladding, HT9.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 반응층을 3층으로 나눌 수 있는데 cladding 쪽에서 가까운 A층과 띠를 이룬 B층, 매트릭스내에 석출물이 존재하는 C층으로 나눌 수 있다. 표 3에 각 층의 대략적인 조성과 폭을 보였다.

Table 3. Approximate compositions and layer width of the phases respectively

| Layer | Approximate composition(at.%) | Approximate width(μm) |
|-------|---|------------------------------------|
| A | $\text{U}_{5-11}\text{Zr}_{1-2}\text{Mo}_{1-2}\text{Fe}_{65-75}\text{Cr}_{13-15}$ | 1-2 |
| B | $\text{U}_{2-3}\text{Zr}_{89-90}\text{Mo}_{2-3}\text{Fe}_{3-4}$ | 1-2 |
| C | $\text{U}_{76-87}\text{Zr}_{6-12}\text{Mo}_{4-7}\text{Fe}_{0-1}$ (matrix) | 300 |
| | $\text{U}_{2-28}\text{Zr}_{24-35}\text{Mo}_{32-62}\text{Fe}_{3-5}$ | |
| Fuel | matrix & Zr rich, ZrMo_2 ppt | < |

Table 3에서 A와 B는 단일상 영역이고 C층은 매트릭스와 ZrMo_2 형태의 석출물과 Zr_6Mo 형태의 석출상이 공존한다. A층의 조성평균은 $\text{U}_7\text{Zr}_1\text{Mo}_1\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{15}$ 이었다.

B층은 $\text{U}_3\text{Zr}_{90}\text{Mo}_3\text{Fe}_3$ 조성의 Zr rich 띠를 이루며 사진에서 검게 나타나 있는데 이는 오스트나이트계 D9과 couple과 다른 형태임을 알 수 있다. 이 띠를 이룬 Zr이 cladding 쪽의 성분원소가 연료쪽으로 확산하는 것을 방지하는 것으로 생각된다. C층은 $\text{U}_{80}\text{Zr}_{10}\text{Mo}_5$ 성분인 매트릭스와 Zr과 Mo의 양이 크게 다른 석출물로 구성되어 있는데 이 석출물에는 cladding 쪽에서 거리에 거의 무관하게 Fe는 미량, Cr은 무시할 정도로 작은 양이 검출되었다. 이 점은 D9 couple에서 Cr rich 영역이 보이는 것과 매우 다른 결과로 Fe-Cr합금에 Ni의 첨가는 확산에 미치는 영향이 큼을 알 수 있다. Fe는 확산경계면에서 약 $300\mu\text{m}$ 정도 떨어진 석출물에서도 소량 검출되었다. 그러나 확산 반응층은 D9/Fuel couple에 비해 매우 좁음을 알 수 있었다.

Fig. 5에 HT9/Fuel couple 의 매트릭스 원소의 확산거리에 따른 조성분포를 나타냈다. 이 확산쌍에서 나타나는 석출물들은 $ZrMo_2$, Zr_6Mo 형태로 cladding재의 영향을 거의 받지 않으므로 나타내지 않았다.

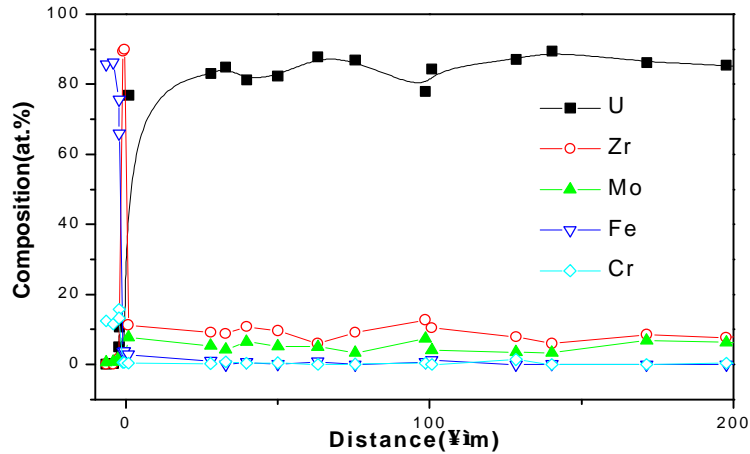


Fig. 5 Concentration profiles of the matrix in the Fuel/HT9 couples.

Fig. 6는 HT/Fuel에서 나타나는 확산반응중 부분적으로 생성된 반응층을 보여주고 있다. 이런 조직은 부분적으로 나타나지만 반응층이 10 μ m이상으로 상당히 크고 평균조성은 $U_{35}Zr_{20}Mo_3Fe_{25}Cr_{13}$ 으로, 반응이 빠르게 진행된 것으로 보여진다. 이는 cladding과 연료가 부분적으로 공정반응을 일으켜 액상이 생성되었던 것으로 생각된다. 공정반응이 생성되는 정확한 온도와 석출거동에 대해서는 앞으로 더 많은 연구가 필요하리라고 본다.

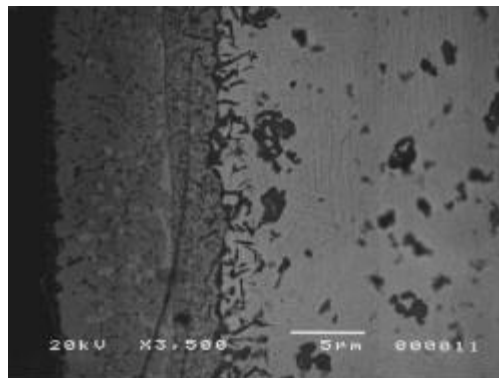


Fig. 6 Back-scattered images of partially reacted region of eutectic reaction in the Fuel/HT9 couples

4. 결론

U-Zr-Mo와 오스트나이트계 D9, 마르텐사이트계 HT9을 확산쌍을 제작하여 700°C에서 200시간 열처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

연료/D9 couple 의 확산 반응 실험에서는

- 확산 경계면에서 연료쪽으로 800 μ m까지는 U양이 점점 감소하고 Zr, Mo의 양은 증가하는데 이는 매트릭스내의 Zr, Mo가 Fe, Cr, Ni과 석출물을 형성하기 때문이다.
- Fe, Ni, Cr 각각의 원소의 확산침투깊이는 석출물의 조성분석을 통하여 Fe는 800 μ m, Ni은 300 μ m, Cr은 30 μ m 정도까지 확산침투 되어있음을 알 수 있었다.
- 연료내의 석출물 조성은 cladding에서 침입한 Fe의 양에 따라 MoZr₂, MoZr, Mo₂Zr 형태의 석출물임을 알 수 있었다.

연료/HT9 couple 의 확산 반응 실험에서는

- D9과 비교하여 반응층이 현저하게 좁고 매트릭스나 석출물이 cladding 원소의 영향을 거의 받지 않았다.
- 연료와 cladding 사이에 Zr rich 상이 떠올 이루어 나타나 있다.
- 부분적으로 연료와 cladding과의 공정반응이 발생하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행 되었음.

참고문헌

1. R. G. Phal, D. L. Porter, C. E. Lahm, and G. L. Hoffman, Metallurgical Transaction A, 21A, 1985, pp. 1863.
2. D. D. Keiser Jr. and M. A. Dayananda, J. Nucl. Mater. 200 (1993) 229-243.
3. D. D. Keiser Jr and M. C. Petri, J. Nucl. Mater. 240 (1996) 51-61.
4. T. Ogata, M. Kurata, K. Nakamura, A. Itoh and M. Akabori, J. Nucl. Mater. 250(1997) 171-175
5. 김준호, 설경원, 이병수, 강영호, 이종탁, 김기환, 한국원자력학회, 97춘계원자력학회 학술 발표회 논문집
6. 이종탁, 주근식, 강영호, 황준연, 한국원자력학회, 98춘계원자력학회 학술발표회 논문집