

# Characterization of Surface Reaction Layer for U-Zr-RE Metallic Fuel Slugs

2018. 05. 18

1)충남대학교

2)한국원자력연구원 SFR핵연료개발부

문승욱 1,2)\*, 김기환 2), 박정용 2), 홍순익 1)



한국원자력연구원  
Korea Atomic Energy Research Institute



대한민국 한국원자력학회  
KOREAN NUCLEAR SOCIETY



I

서론 (연구배경)

II

실험 방법 및 절차

III

실험 결과 및 고찰

IV

결론



I

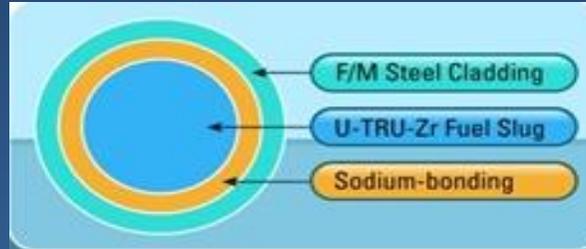
서론 (연구배경)

# 서론 (연구배경)

- Fuel material: U-Zr & U-TRU-Zr
- Cladding diameter & thickness: 7.4 mm & 0.5 mm

- Cladding & duct material: FC92/HT9
- Fuel rod length: 2,240 mm

- **Active fuel length: 900 mm**
- Overall assembly length: 4,550mm



Hexagonal Duct



Nose Piece

Lower Reflector

Fuel rod

Upper Reflector

Handling Socket



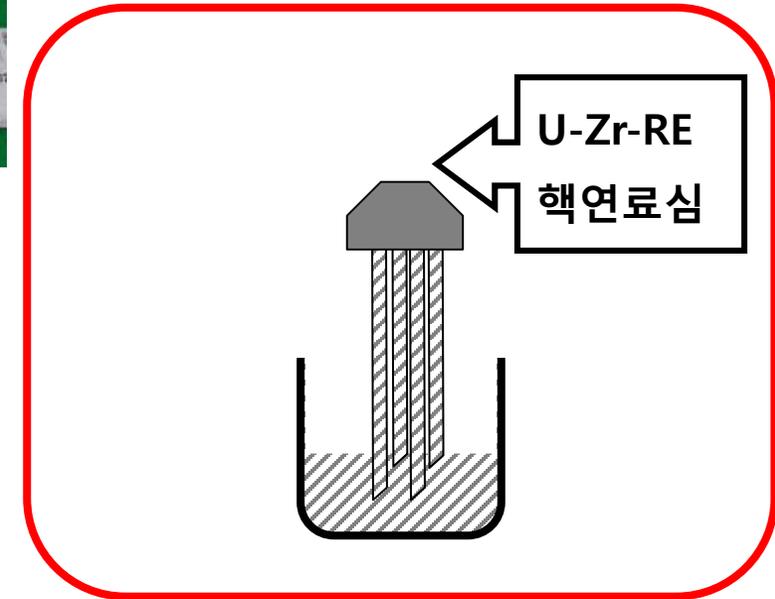
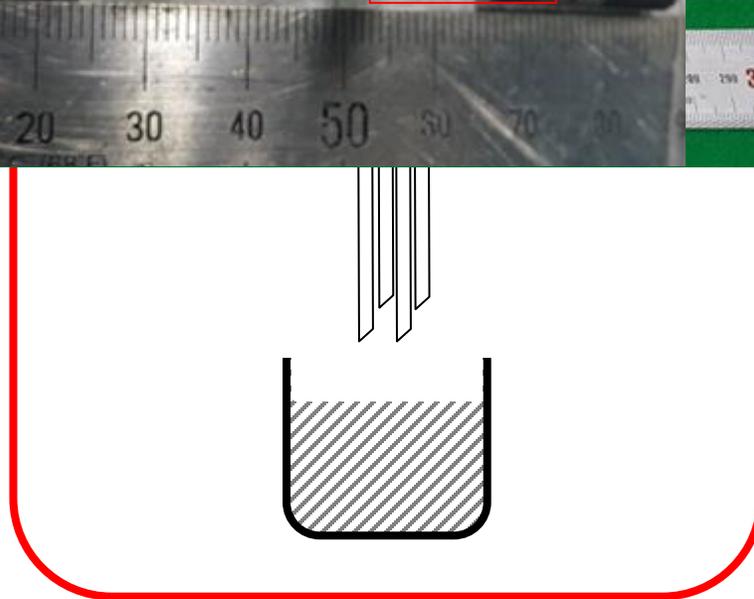
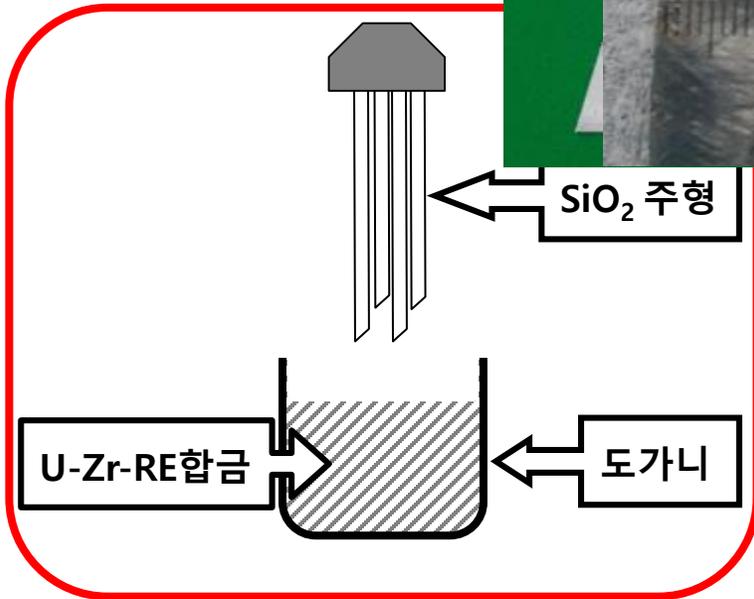
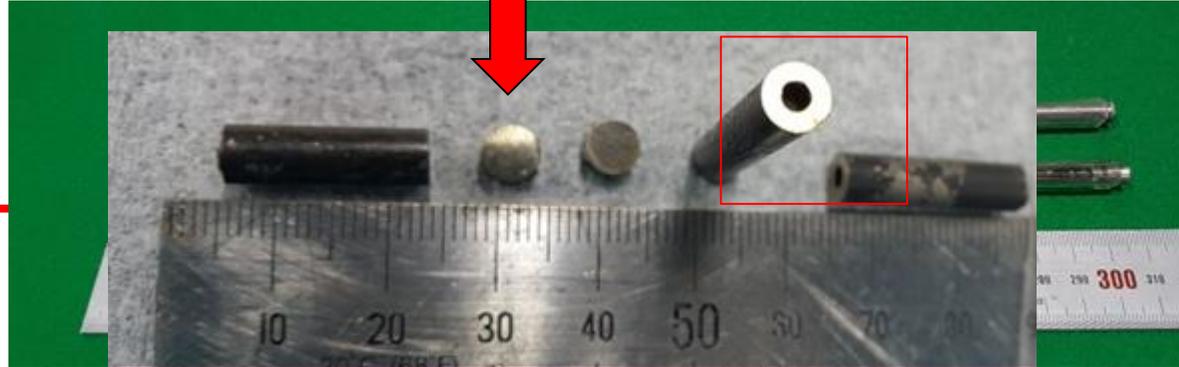
||

실험 방법 및 절차

# 실험방법 및 절차

❖ U-10wt.%Zr-Xwt.%RE (X=0,5,10) 금속 연료심 주조 과정 [RE(wt.%): 53Nd-25Ce-16Pr-6Ln]

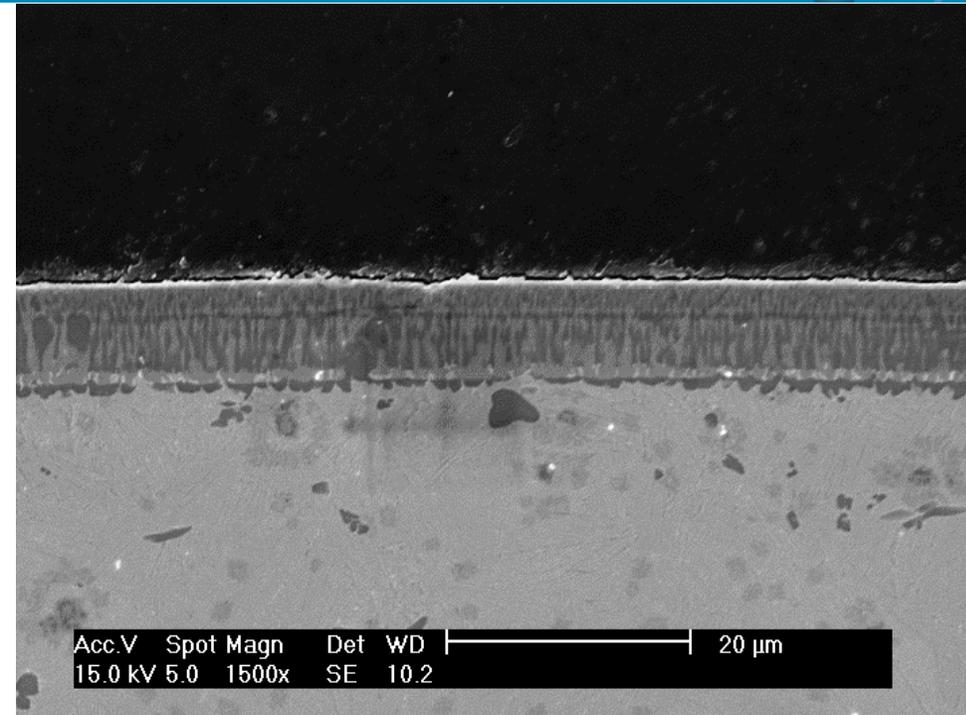
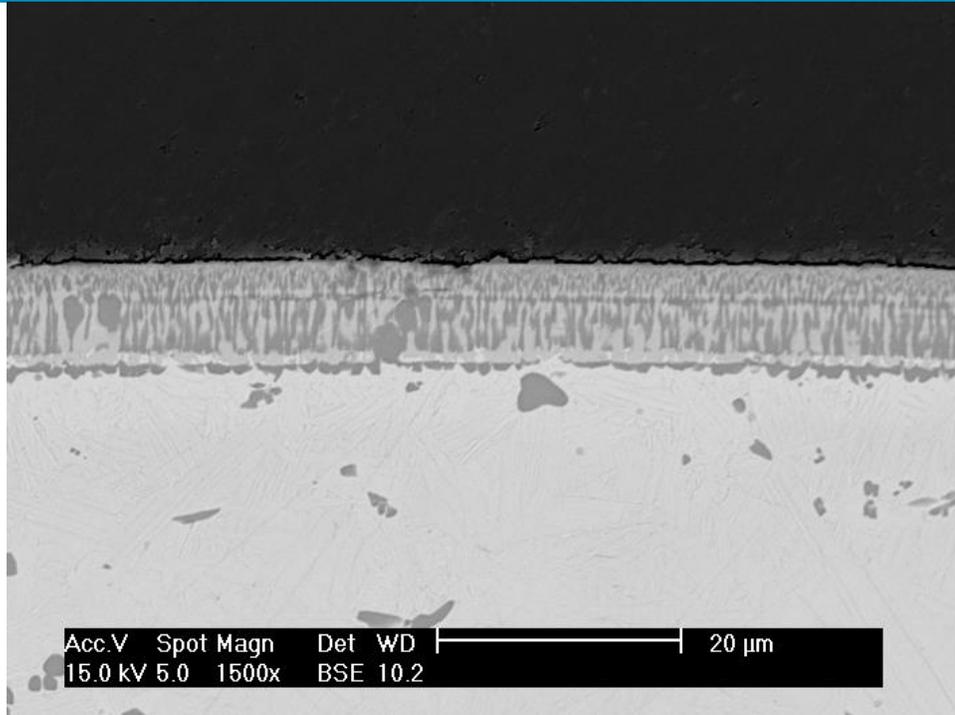
- 플라즈마-스프레이 코팅처리된 도가니에 U-10Zr-XRE 합금원료를 장입하고 고주파 유도용해 진행
- 상온 ~ 1600°C까지 승온하여 원료 용해후 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slurry 코팅처리된 SiO<sub>2</sub>주형으로 사출주조하여 연료심을 얻고 냉각
- 연료심을 얻은후, 단면을 확보하여 연료심 외부층 특성평가





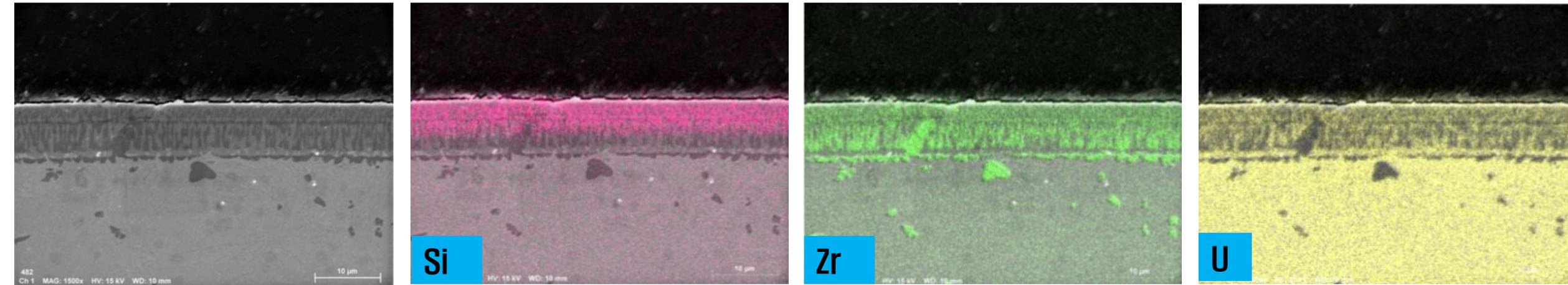
III

실험 결과 및 고찰



U-10Zr 연료심 Scanning Electron Micrographs – BSE(좌), SE(우)

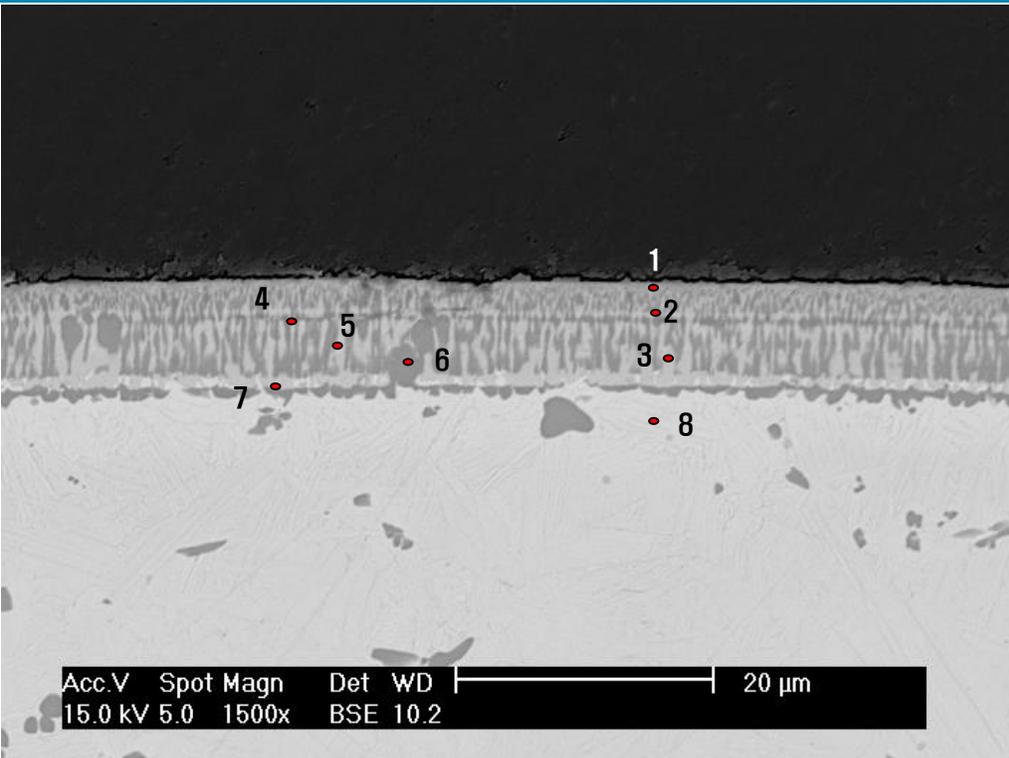
- U-10Zr 연료심 표면 반응층은 연료심의 수직 방향으로 pin 형상으로 미세조직 형성
- 표면 반응층은 다수의 층상형태가 나타남
- 크게 dark gray 와 light gray로 구분됨
- 전체적인 평균두께는 약 11  $\mu\text{m}$



## U-10Zr 연료심 Energy-dispersive Spectroscopy mapping 결과

- U-10Zr 연료심 표면 불순물층 (두께 11  $\mu\text{m}$ ) 중 상부에서는 Si 원소가 균일한 깊이로 (약 7  $\mu\text{m}$ ) 침투 하였으며, 단일 확산기구인 것으로 보임.
  - 표면 불순물층 중 하부에서는 상대적으로 Zr-rich zone 탐지됨
  - Uranium 은 연료심 내부 matrix 뿐만 아니라 표면 반응층에서도 약간 검출
- ☞ Quartz ( $\text{SiO}_2$ ) 주형과 U-10Zr 합금 간 경계층에서 고온반응으로 인해 균일한 Si 반응층이 형성

# 금속연료심 표면층 SEM/EDS 분석결과 (U-10Zr)



U-Zr-Si
Zr-U
Matrix

- U-10Zr 연료심 표면 반응층중 상부에서는 Si 원소가 일정한 깊이 침투. Si-rich zone (2,7) 에서는 25~30 at.% Si 의 분포를 나타냄
- 표면 반응층중 하부에서는 상대적으로 Zr-rich zone (Zr 70~80 at.%) 탐지됨
- Uranium 은 matrix 와 비교하여 표면층에 25at.% 이하로 현저한 차이를 나타냄
- ☞ Quartz (SiO<sub>2</sub>) 주형과 U-10Zr 합금 간 경계층에서 고온반응으로 인해 Si/Zr-rich, U-depleted 반응층 형성

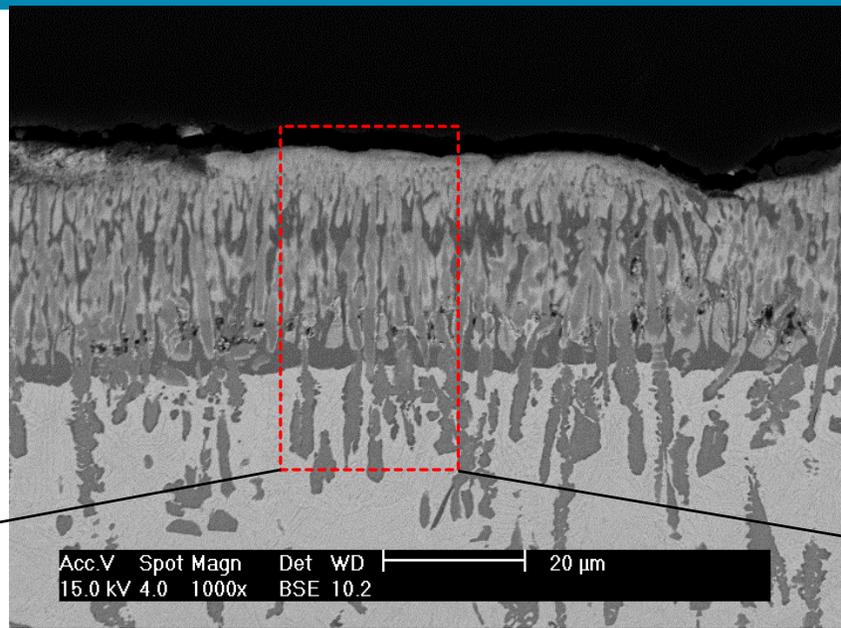
[단위 : at.%]

	U	Zr	Si	O	비고
1	24.1	37.8	7.9	30.0	최상부
2	14.7	43.0	27.5	14.7	Si 확산부 상부
3	16.3	38.3	16.0	29.2	하부 light gray
4	10.3	46.0	28.6	15.0	Si 확산부 하부
5	25.1	39.7	10.8	24.2	중부 light gray
6	1.3	75.8	1.4	21.3	중부 dark gray
7	22.1	45.9	1.8	30.0	하부 light gray
8	41.3	32.5	1.3	24.7	Matrix

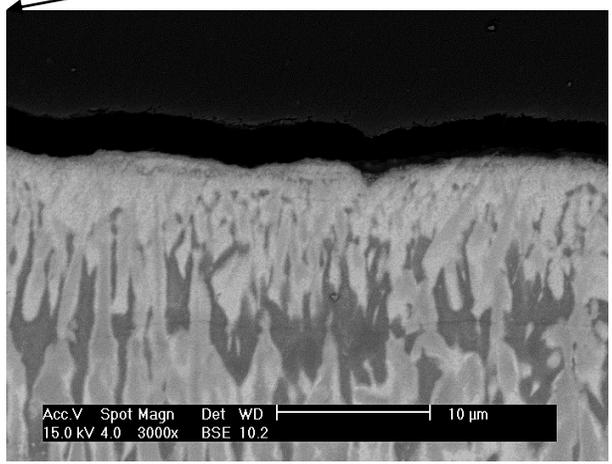


# 금속연료심 표면 SEM 분석결과 (U-10Zr-5RE)

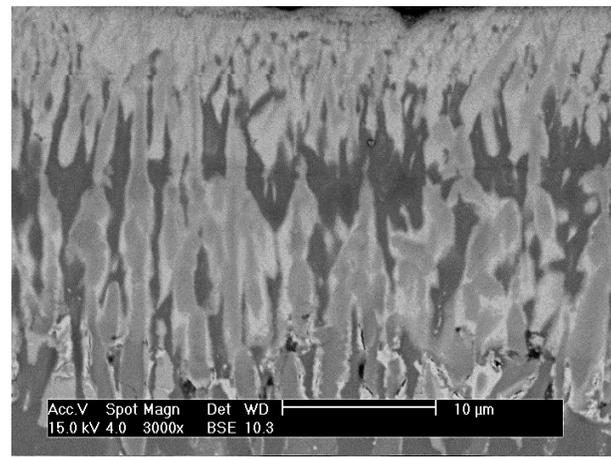
- U-10Zr-5RE 연료심 표면반응층은 U-Zr 합금과 유사하게 pin 형상 조직을 나타냄
- U-10Zr 연료심과 비교하여 하부에 수지상정이 추가로 형성
- Uranium과 Rare-rare earth 원소 들과의 immiscibility 로 인한 층 분리 관찰
- 전체적인 평균두께는 약 25 $\mu$ m



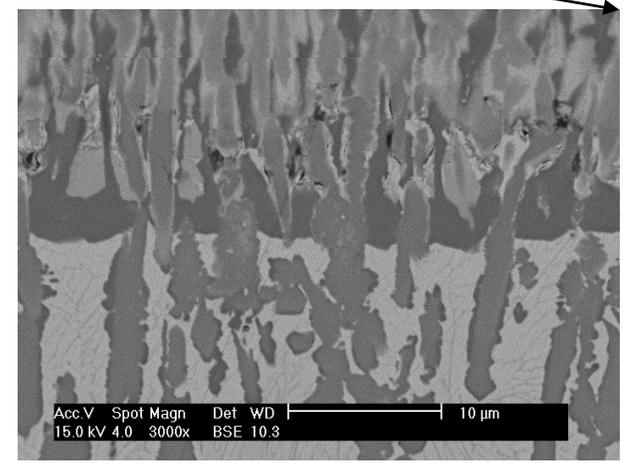
U-10Zr-5RE 연료심의 부위별 scanning electron micrographs



상부

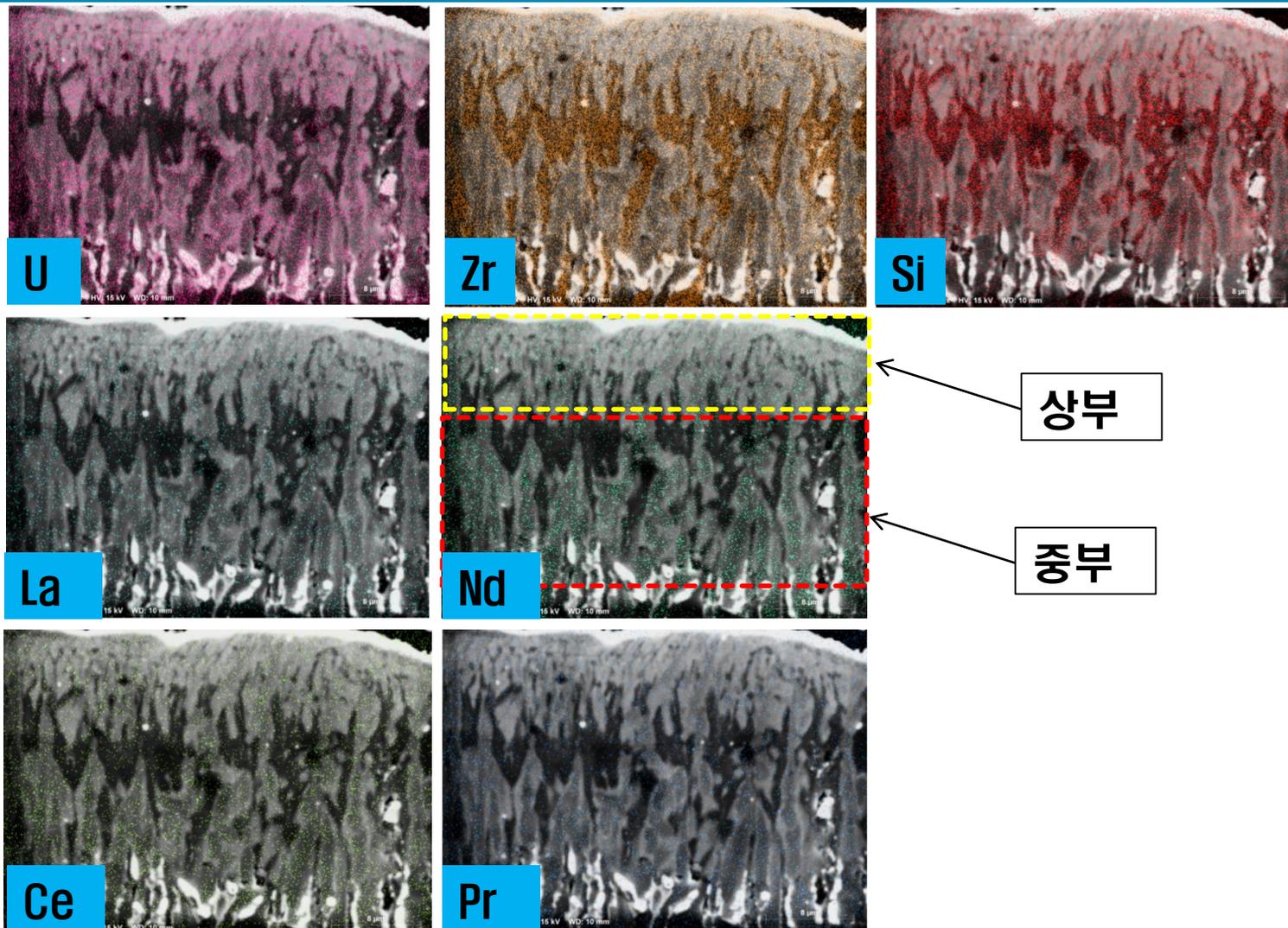


중부



하부

# 금속연료심 표면 SEM/EDS 분석결과 (U-10Zr-5RE)



- U-10Zr-5RE 연료심 표면 불순물층 (약 25  $\mu\text{m}$ ) 중 중부까지 Si 원소가 균일한 깊이 (약 20  $\mu\text{m}$ ) 로 침투. 표면 불순물층 중부인 dark gray 상 (Zr-rich zone) 의 안쪽 부위까지는 Si 침투가 이뤄지지 않음

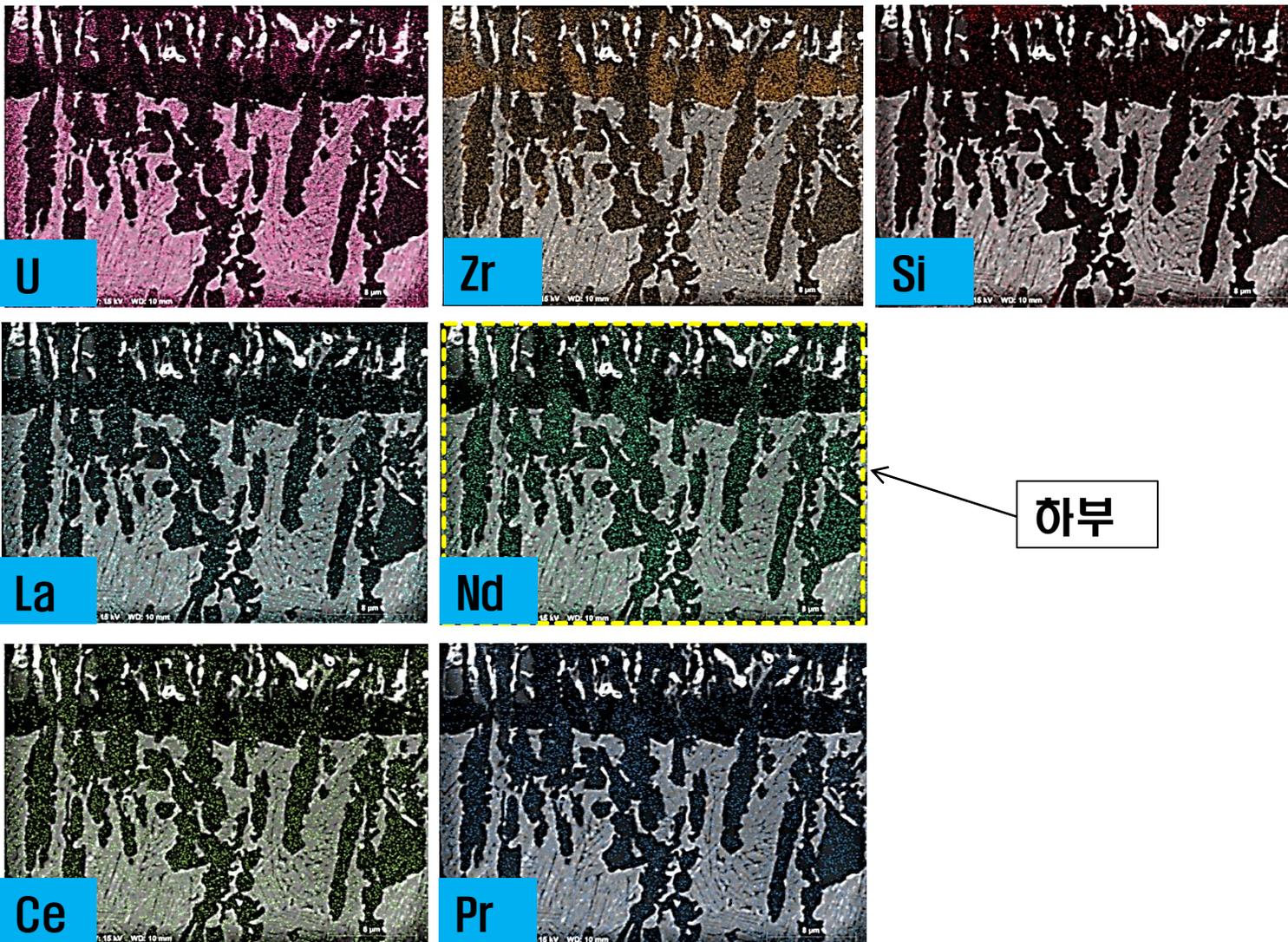
- Uranium은 중부 dark gray 상에서 검출되지 않음

- RE의 경우 상부 및 중부의 light gray 상에서 많이 검출됨. RE가 불순물층 상부보다 중부에 많이 분포되어 있음

☞ Quartz ( $\text{SiO}_2$ ) 주형과 U-10Zr-5RE 합금 간 고온반응으로 인해, 표면층 중상부에 Si/RE-rich 반응층 형성

U-10Zr-5RE 연료심 Energy-dispersive Spectroscopy mapping 결과

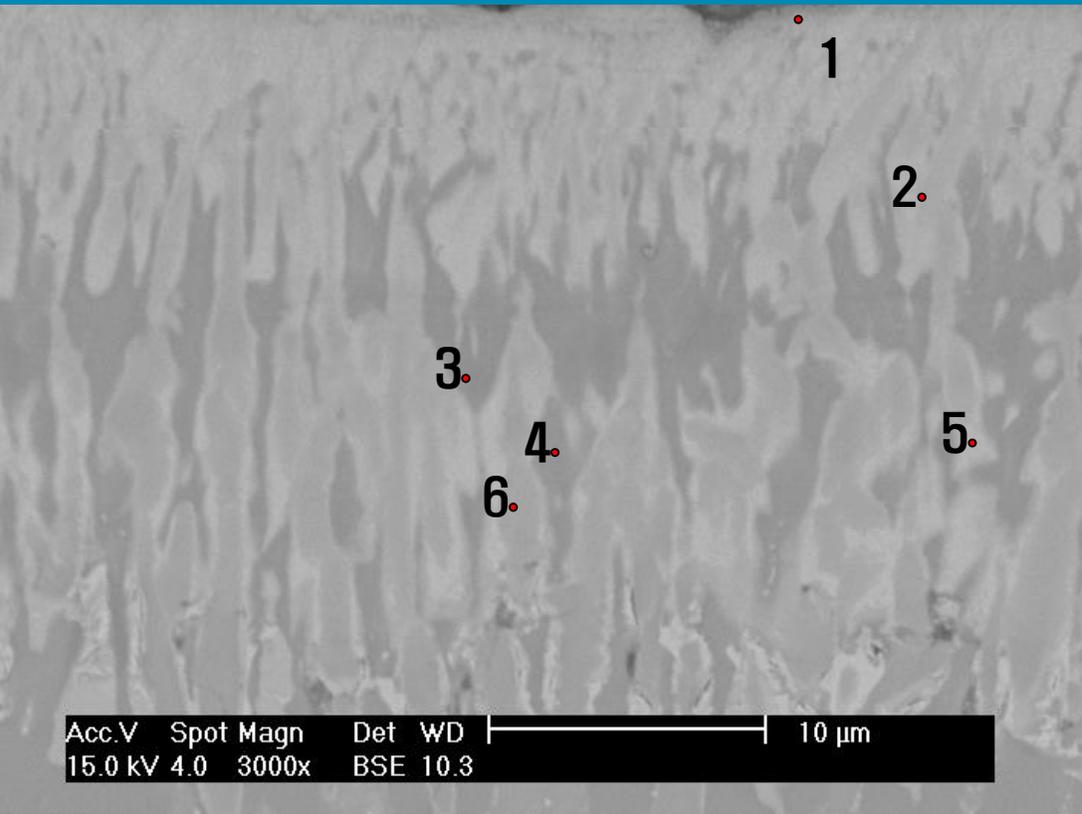
# 금속연료심 표면 SEM/EDS 분석결과 (U-10Zr-5RE)



- U-10Zr-5RE 연료심 표면 불순물층 (두께 25  $\mu\text{m}$ ) 중 하부에서는 Si 원소가 검출되지 않음
- 하부 dark gray band에서 Zr이 주로 검출됨
- Uranium은 하부 dark gray 에서 검출되지 않음
- Uranium과 Rare-rare earth 원소 들과의 immiscibility 로 인한 층 분리 관찰
- 수치상정의 발견으로 보아 외부층 형성에 응고속도도 영향을 준것으로 추정

U-10Zr-5RE 연료심 Energy-dispersive Spectroscopy mapping 결과

# 금속연료심 표면 SEM/EDS 분석 (U-10Zr-5RE, 표면 불순물층 상,중부)

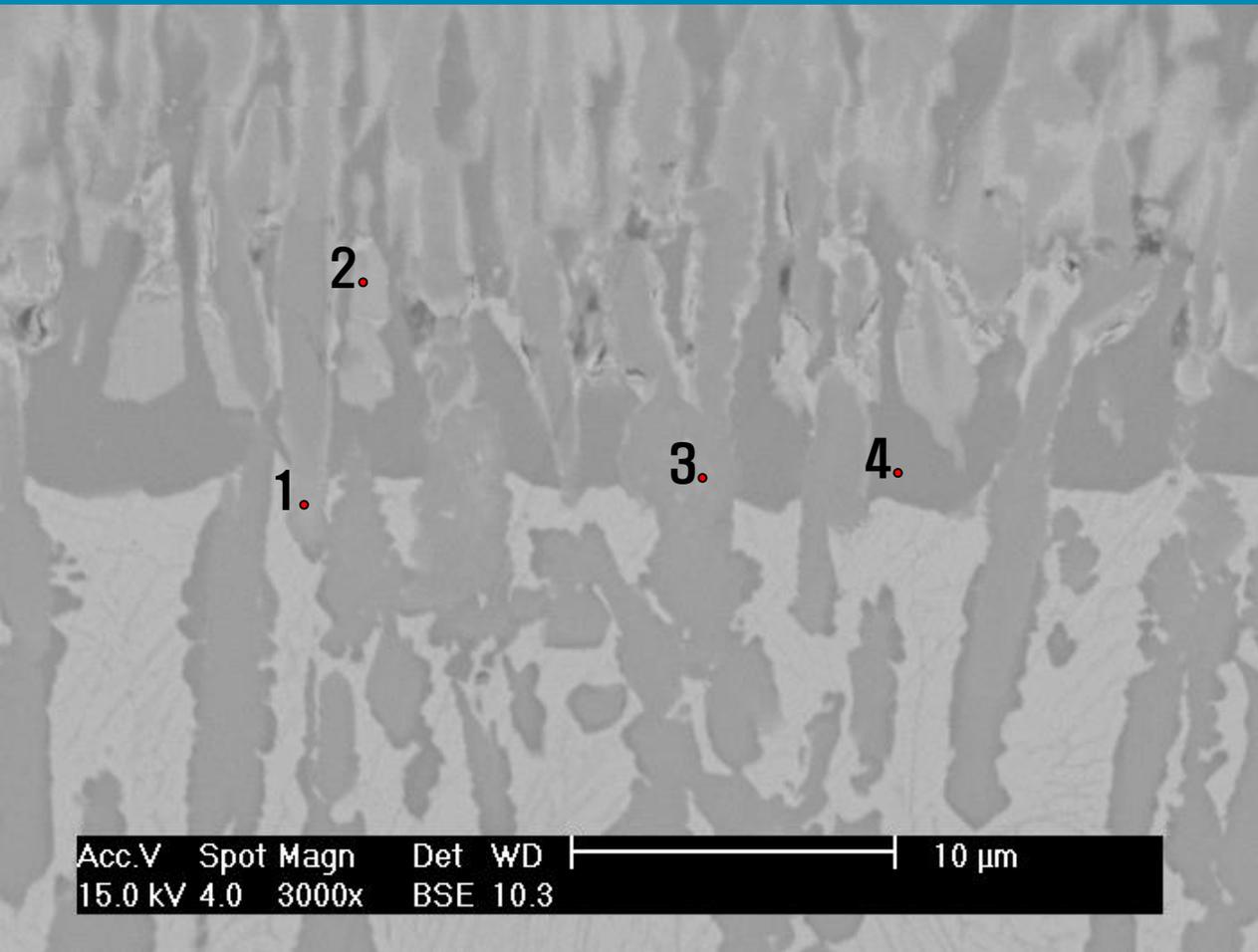


- U-10Zr-5RE 연료심 표면 반응층중 중상부에서는 Si 원소가 균일한 깊이 침투. Si-rich zone 에서는 30~35 at.% Si의 분포를 나타냄
- 기지조직보다 상대적으로 Zr-rich zone (Zr 35~65 at.%) 탐지됨
- Uranium 은 기지조직과 비교하여 표면층에 20 at.% 이하로 현저한 낮은 함량을 나타냄
- ☞ Quartz (SiO<sub>2</sub>) 주형과 U-10Zr-5RE 합금간 고온반응으로 인해, 표면층 중상부에 Si/RE-rich 반응층 형성

[단위 : at.%]

	U	Zr	Si	O	Nd	Ce	Pr	La	비고
1	4.5	52.2	25.9	15.0	1.84	0.21	0.1	0.07	중부 dark gray
2	17.2	36.2	32.2	8.5	3.5	2.03	0.2	0.1	상부 light gray
3	1.4	64.9	1.8	30.3	1.1	0.02	0.1	0.02	중부 dark gray
4	8.2	46.6	30.8	12.1	1.5	0.4	0.08	0.01	중부 dark gray
5	17.9	41.1	30.9	8.0	2.5	0.2	0.2	0	중부 light gray
6	15.9	42.6	2.4	23.5	6.8	1.7	5.6	1.0	중부 gray

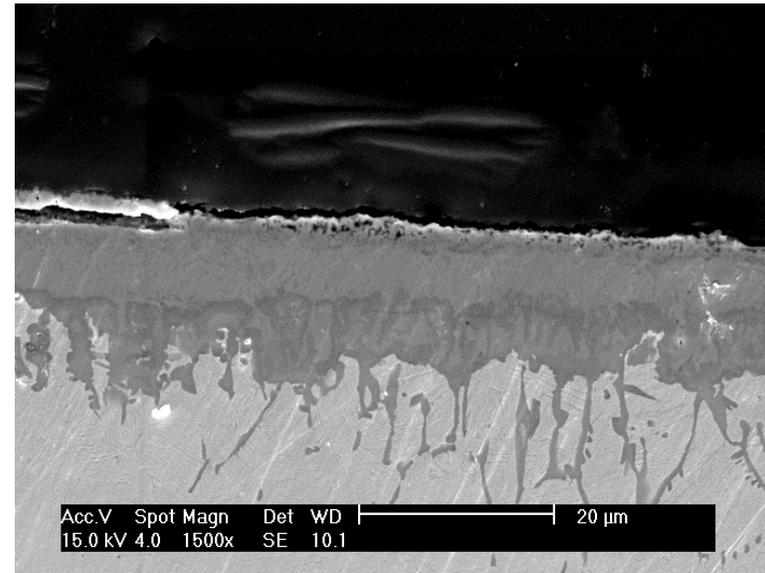
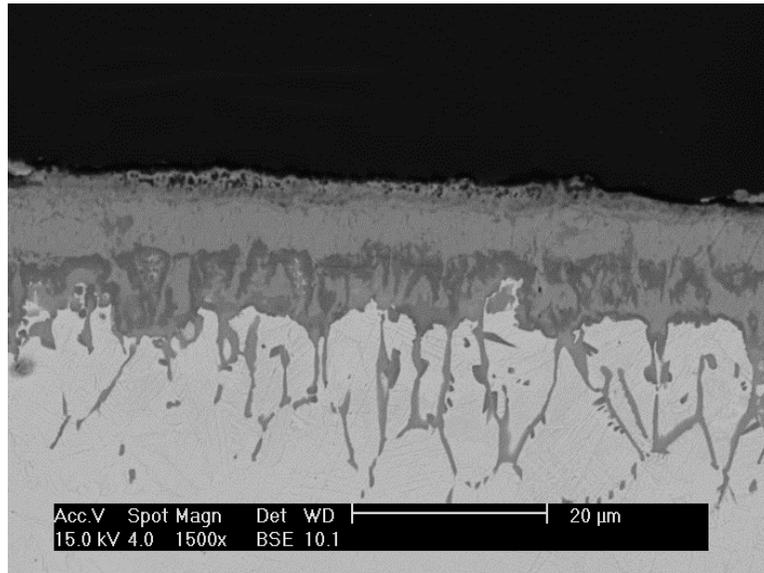
# 금속연료심 표면 SEM/EDS 분석 (U-10Zr-5RE, 표면 불순물층 하부)



- U-10Zr-5RE 연료심 표면 불순물층 (두께 25 μm) 중 하부에서는 Si 원소가 거의 검출되지 않음
- Uranium과 RE의 비혼화성 (immiscibility) 이 표면 불순물층 조직 형성에 영향을 준것으로 추정
- ☞ Quartz (SiO<sub>2</sub>) 주형과 U-10Zr-5RE 합금간 고온반응으로 인해, 표면층 하부에 Zr-rich 영역 형성

[단위 : at.%]

	U	Zr	Si	O	Nd	Ce	Pr	La	비고
1	22.4	31.0	2.4	33.1	3.3	3.3	4.0	0.12	하부 light gray
2	23.0	43.3	1.5	30.1	1.6	0.2	0.06	0	하부 light gray
3	3.3	28.7	2.2	32.6	21.2	9.3	0.04	2.4	하부 gray
4	0.45	74.9	2.1	21.7	0.1	0.08	0.13	0.2	하부 dark gray

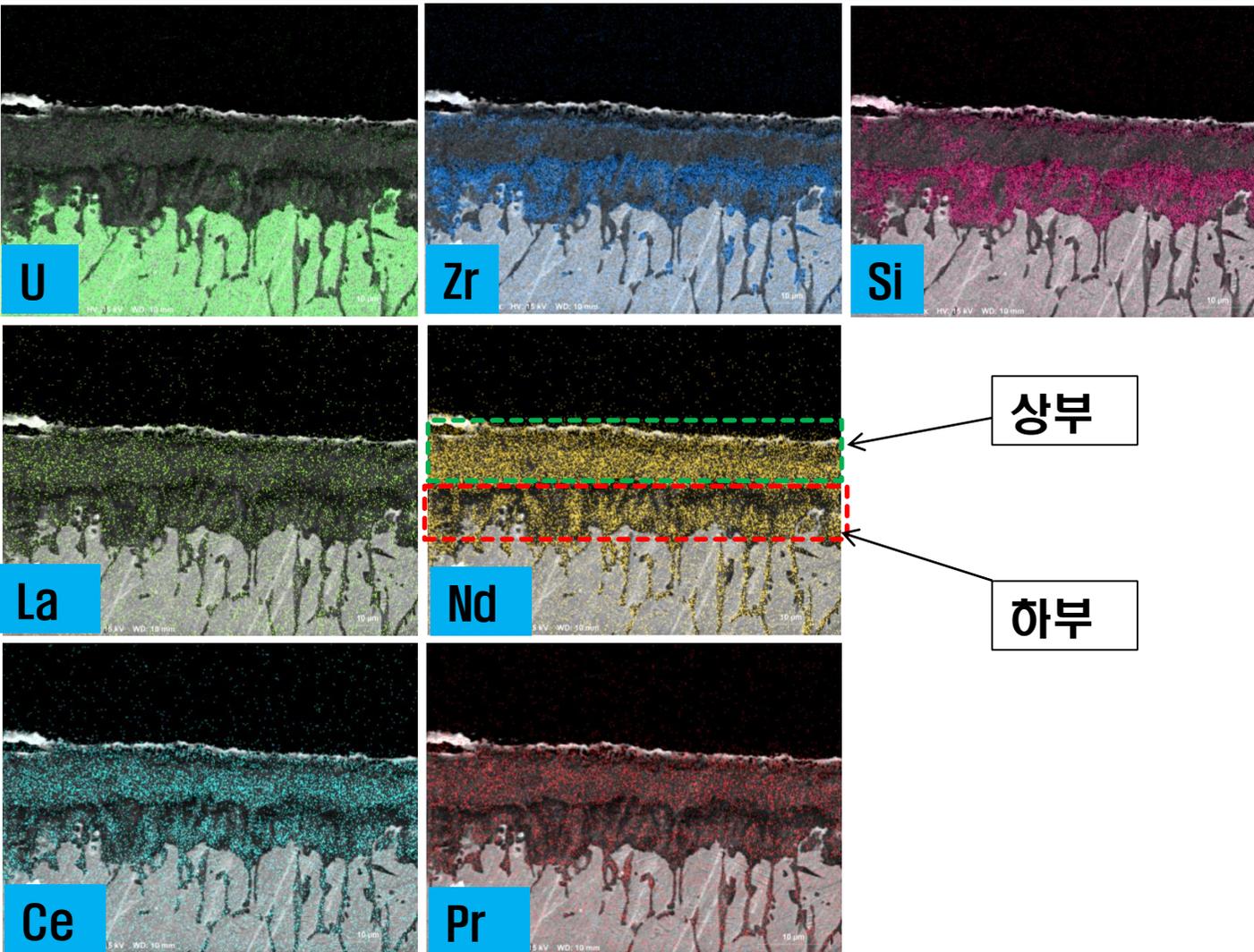


## U-10Zr-10RE 연료심 Scanning Electron Micrographs – BSE(좌), SE(우)

- U-10Zr-10RE 연료심 표면층에서는 U-10Zr 및 U-10Zr-5RE 연료심과는 달리 pin형태를 나타내지 않고 거의 단일조직 형태를 나타냄
- 표면 반응층에서 다수의 층상형태가 나타나며 층간 경계가 비교적 뚜렷함
- 전체적인 평균두께는 약 15μm



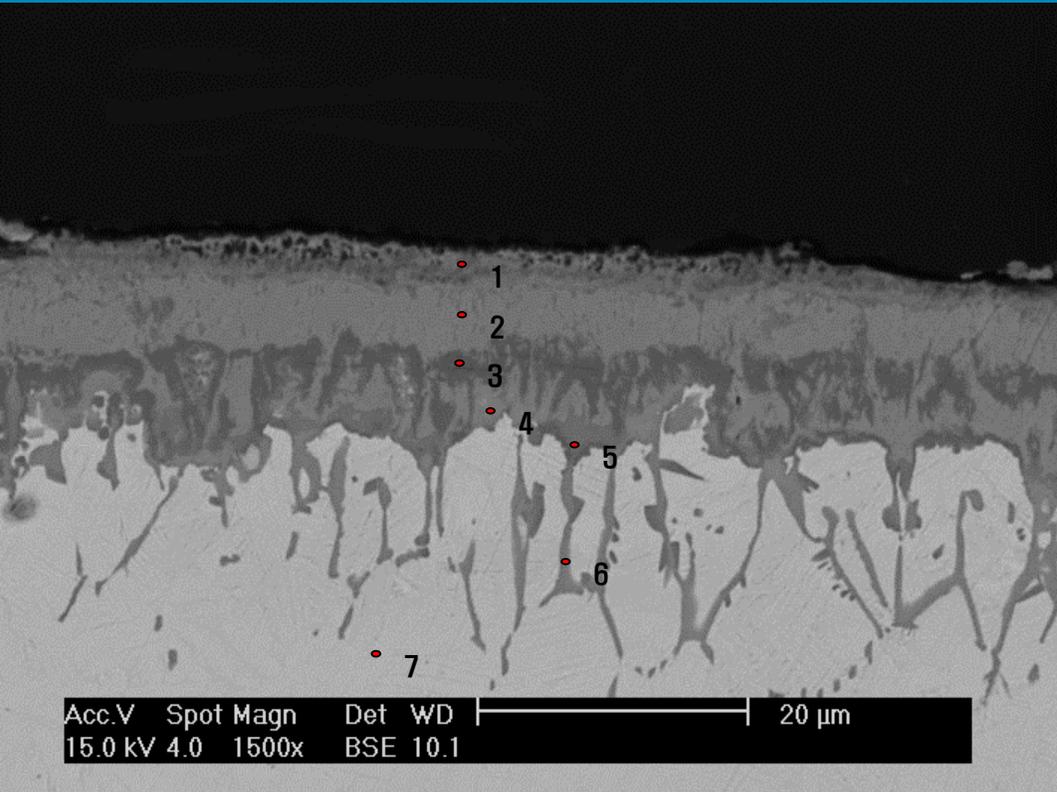
# 금속연료심 표면 SEM/EDS 분석결과 (U-10Zr-10RE)



- 표면 불순물층 (두께 15  $\mu\text{m}$ ) 중 하부에서 Zr-rich zone 및 Si-rich zone 이 동시에 탐지됨
- Uranium은 표면 불순물층에서 탐지가 거의 안됨
- U-10Zr-10RE 연료심 표면층에서는 U-10Zr 및 U-10Zr-5RE 연료심과는 달리, pin형태를 나타내지 않고 거의 단일 조직 형태로 하부에서 RE - rich zone을 형성함
- Uranium과 RE의 비혼화성(immiscibility) 이 표면 불순물층 조직 형성에 영향을 준것으로 추정
  - ☞ U-10Zr-10R 연료심 표면 불순물층 (두께 약 15  $\mu\text{m}$ ) 상부에서는 RE - rich zone, 하부에서는 Zr-rich zone 및 Si - rich zone 으로 확인됨.
  - ☞ 연료심 중에 RE 및 Zr 원소와 석영관 주형에 Si 원소가 주형/연료심 경계에서 확산반응 하는것으로 추정됨 (FMCI : Fuel Mold Chemical interaction)

U-10Zr-10RE 연료심 Energy-dispersive Spectroscopy mapping 결과

# 금속연료심 표면 SEM/EDS 분석결과 (U-10Zr-10RE)



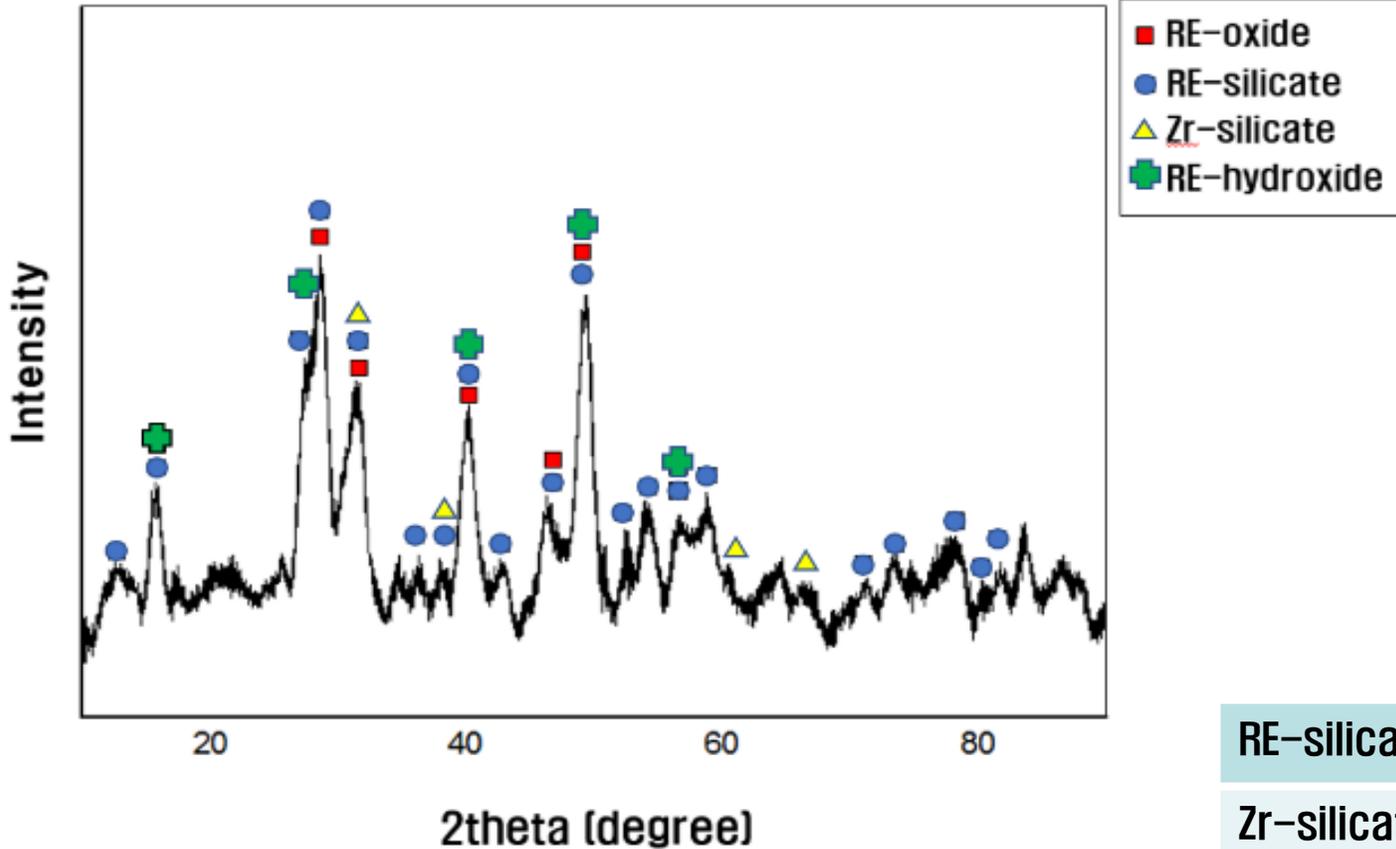
RE-Zr-Si
RE-Zr
Zr-Si
U-RE-Si
Matrix

- 표면 불순물층 중 하부에서 Zr - rich zone 및 Si - rich zone 이 동시에 탐지됨 (3,5)
- Uranium은 표면 불순물층에서 탐지가 거의 안됨
- U-10Zr-10RE 연료심 불순물층에서는 U-10Zr 및 U-10Zr-5RE 연료심과는 달리, 주상정형태를 나타내지 않고 거의 단일조직 형태로 상부에서 RE - rich zone을 형성함
- Uranium과 RE의 immiscibility 이 표면 불순물층 조직 형성에 영향을 준것으로 추정
  - ☞ U-10Zr-10R 연료심 표면 불순물층 상부에서는 RE - rich zone, 하부에서는 Zr - rich zone 및 Si - rich zone 으로 확인됨.

단위 : at.%

	U	Zr	Si	O	Nd	Ce	Pr	La	비고
1	0.05	10.28	7.92	34.95	28.60	13.32	1.05	3.82	최외각부
2	1.10	12.04	4.05	39.41	26.03	13.28	0.80	3.29	중부 light gray
3	0.16	44.51	20.39	10.42	1.65	0.96	0	0	중부 dark gray
4	3.71	18.10	1.36	35.65	20.59	12.53	6.22	1.83	하부 dark gray
5	0.27	15.12	56.19	1.03	15.98	9.13	0.71	1.58	하부 dark gray
6	12.04	16.12	0.90	40.12	20.52	8.93	0.04	1.33	하부 dendrite
7	48.27	21.91	1.18	25.89	2.45	0.05	0.18	0.08	Matrix

# 금속연료심 표면 XRD 분석 (U-10Zr-10RE)



- Quartz ( $\text{SiO}_2$ ) 주형으로부터 확산된 Si 가 Zr, RE 원소와 화합물을 형성
- Uranium은 표면 불순물층에서 탐지가 안됨 (EDS와 동일)
- Uranium과 RE의 immiscibility 이 표면 불순물층 조직 형성에 영향을 준 것으로 추정

RE-silicate	$\text{La}_2\text{SiO}_5$ , $\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , $\text{Ce}_2\text{SiO}_5$ and $\text{Pr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
Zr-silicate	$\text{ZrSiO}_4$
RE-oxide	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ , $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , $\text{Pr}_2\text{O}_3$ and $\text{Pr}_2\text{O}_3$

# Chvorinov's rule (냉각속도 예측)



$$t = B \left( \frac{V}{A} \right)^n,$$

$t$  = solidification time

$V$  = the volume of the casting,

$A$  = the surface area of the casting that contacts the mold

$N$  = constant (usually 2)

$B$  = the mold constant.

$$B = \left[ \frac{\rho_m L}{(T_m - T_o)} \right]^2 \left[ \frac{\pi}{4k\rho c} \right] \left[ 1 + \left( \frac{c_m \Delta T_s}{L} \right)^2 \right],$$

$T_m$  = melting or freezing temperature of the liquid (in kelvins),

$T_o$  = initial temperature of the mold (in kelvins),

$\Delta T_s = T_{\text{pour}} - T_m$  = superheat (in kelvins),

$L$  = latent heat of fusion (in  $[J \cdot \text{kg}^{-1}]$ ),

$k$  = thermal conductivity of the mold (in  $[W \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ ),

$\rho$  = density of the mold (in  $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$ ),

$c$  = specific heat of the mold (in  $[J \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ ),

$\rho_m$  = density of the metal (in  $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$ ),

$c_m$  = specific heat of the metal (in  $[J \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ ).

$$A(\text{area}) = 2\pi r^2 + 2\pi r h = 2 \cdot \pi \cdot (2.27)^2 + 2 \cdot \pi \cdot 2.27 \cdot 300 = 4311.22$$

$$V(\text{volume}) = \pi r^2 h = \pi \cdot (2.27)^2 \cdot 300 = 4856.49$$

$$T_m = 1,132^\circ\text{C} = 1405\text{K}$$

$$T_o = 600^\circ\text{C} = 873\text{K}$$

$$\Delta T_s = 1773\text{K} - 1405\text{K} = 368\text{K}$$

$$L = 9140 \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right] \cdot \frac{1}{238.03} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{g}} \right] \cdot 1000 \left[ \frac{\text{g}}{\text{kg}} \right] = 38398 [\text{J/kg}]$$

$$[U \text{ molecular weight} = 238.029 \text{ g/mol}]$$

$$K = 1.4 [\text{W/m} \cdot \text{K}]$$

$$\rho = 2600 [\text{kg/m}^3]$$

$$C = 705 [\text{J/kg} \cdot \text{K}]$$

$$\rho_m = 18900 [\text{kg/m}^3]$$

$$C_m = 0.00012 [\text{J/kg} \cdot \text{K}]$$

$$B = [1.86 \cdot 10^{12}] \cdot [3.05 \cdot 10^{-7}] \cdot [1 + (1.32 \cdot 10^{-12})] = 567300 [\text{s/m}^2]$$

$$T = 0.5673 \cdot \left( \frac{4856.49}{4311.22} \right)^2 = 0.7198 \text{ s}$$



**IV**    **결론**

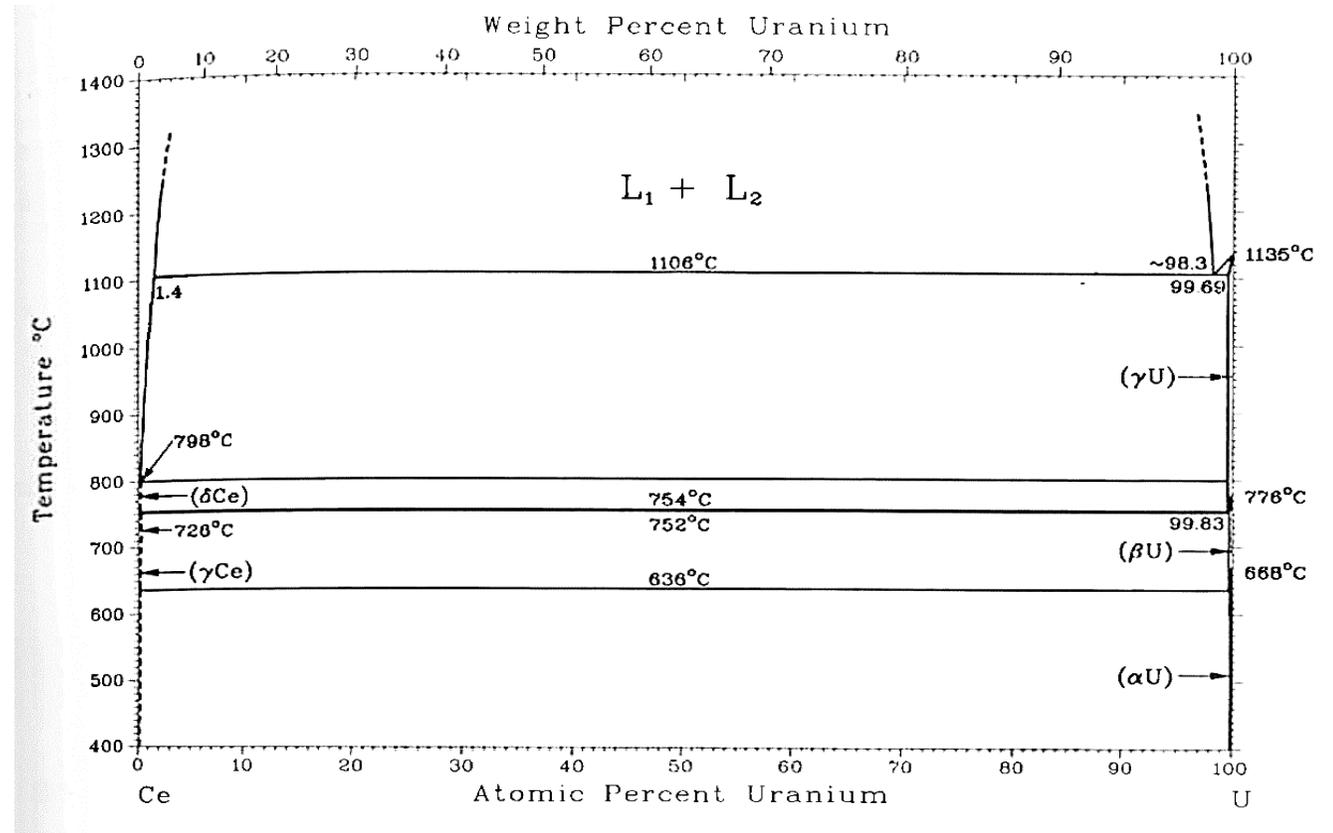
- ❖ U-10Zr-0,5RE 연료심 표면층은 연료심 수직방향으로 pin 형상으로 형성되어 있으며, 표면층으로 부터 Si 원소가 균일한 깊이로 확산.
- ❖ U-10Zr-10RE 연료심 표면층에서는, U-10Zr 및 U-10Zr-5RE 연료심과는 달리, 외부층간 경계가 비교적 명확.
- ❖ 표면층 하부에서의 수지상정으로 보아 표면층 형성이 Si 확산 뿐만 아니라 냉각도 형성요소임을 확인.
- ❖ Quartz (SiO<sub>2</sub>) 주형에서 부터 확산된 Si 가 표면층에서 검출됨.
- ❖ U-Zr-RE 연료심 외부층은 RE-silicate, Zr-silicate로 구성되어 있고, 이는 Quartz (SiO<sub>2</sub>) 주형에서 부터 확산된 Si 가 화합물을 형성한것으로 보이고, RE-rich zone 에서는 U-depleted zone 임을 확인. 이는 U-RE 의 비혼화성 (immiscibility)이 기인하는 현상으로 보임.



# Ce-U phase diagram

## Ce-U (Cerium-Uranium)

Phase	Composition, at.% U	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
( $\delta$ Ce)	0	<i>cI2</i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	A2	W
( $\gamma$ Ce)	0	<i>cF4</i>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	A1	Cu
( $\beta$ Ce)	0	<i>hP4</i>	<i>P6<math>\sqrt{3}</math>/mmc</i>	A3'	$\alpha$ La
( $\alpha$ Ce)	0	<i>cF4</i>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	A1	Cu
( $\gamma$ U)	99.69 to 100	<i>cI2</i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	A2	W
( $\beta$ U)	99.83 to 100	<i>tP30</i>	<i>P4<math>\sqrt{2}</math>/mmm</i>	A <sub>b</sub>	$\beta$ U
( $\alpha$ U)	100	<i>oC4</i>	<i>Cmcm</i>	A20	$\alpha$ U

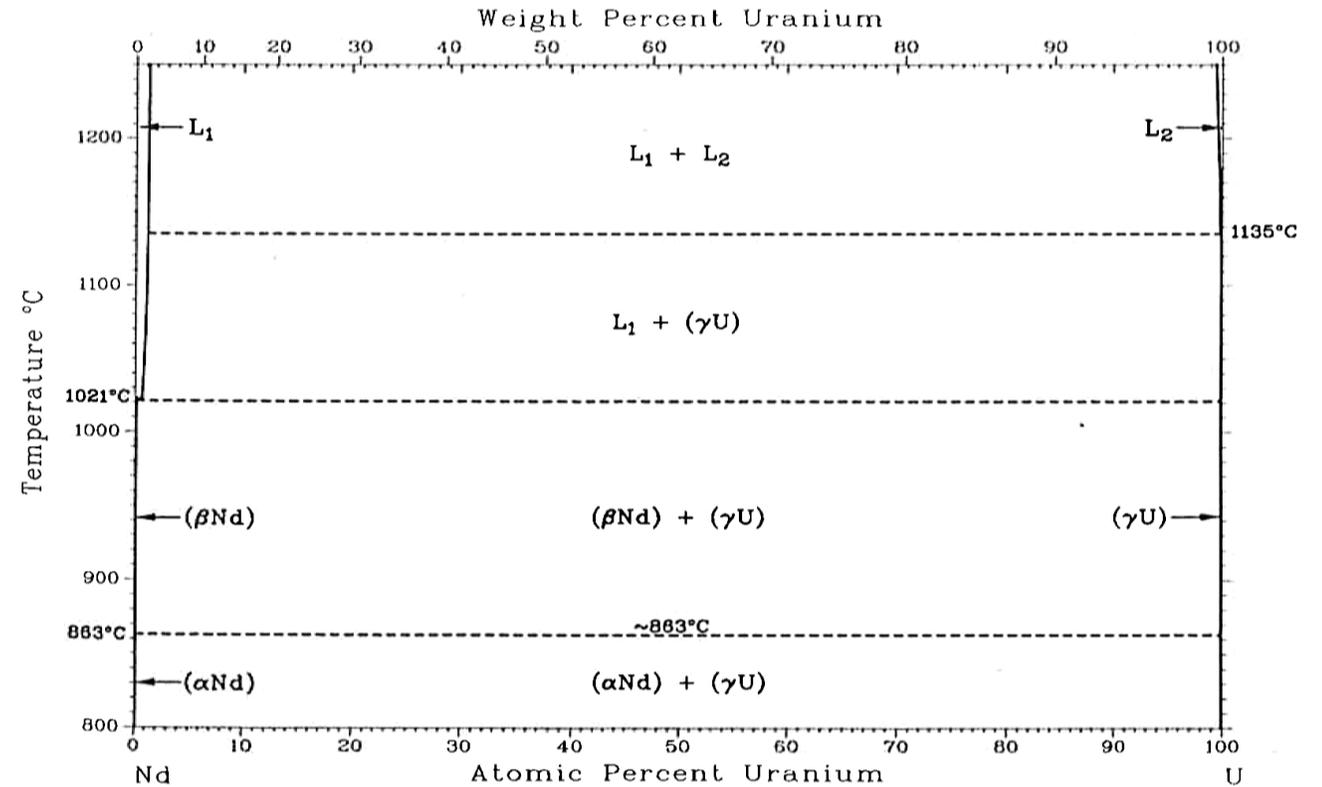


# Nd-U phase diagram



## Nd-U (Neodymium-Uranium)

Phase	Composition, at.% U	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(βNd)	0	<i>cI2</i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	A2	W
(αNd)	0	<i>hP4</i>	<i>P6<math>\sqrt{3}</math>mmc</i>	A3'	αLa
(γU)	100	<i>cI2</i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	A2	W
(βU)	100	<i>tP30</i>	<i>P4<math>\sqrt{2}</math>mm</i>	A <sub>b</sub>	βU
(αU)	100	<i>oC4</i>	<i>Cmcm</i>	A20	αU

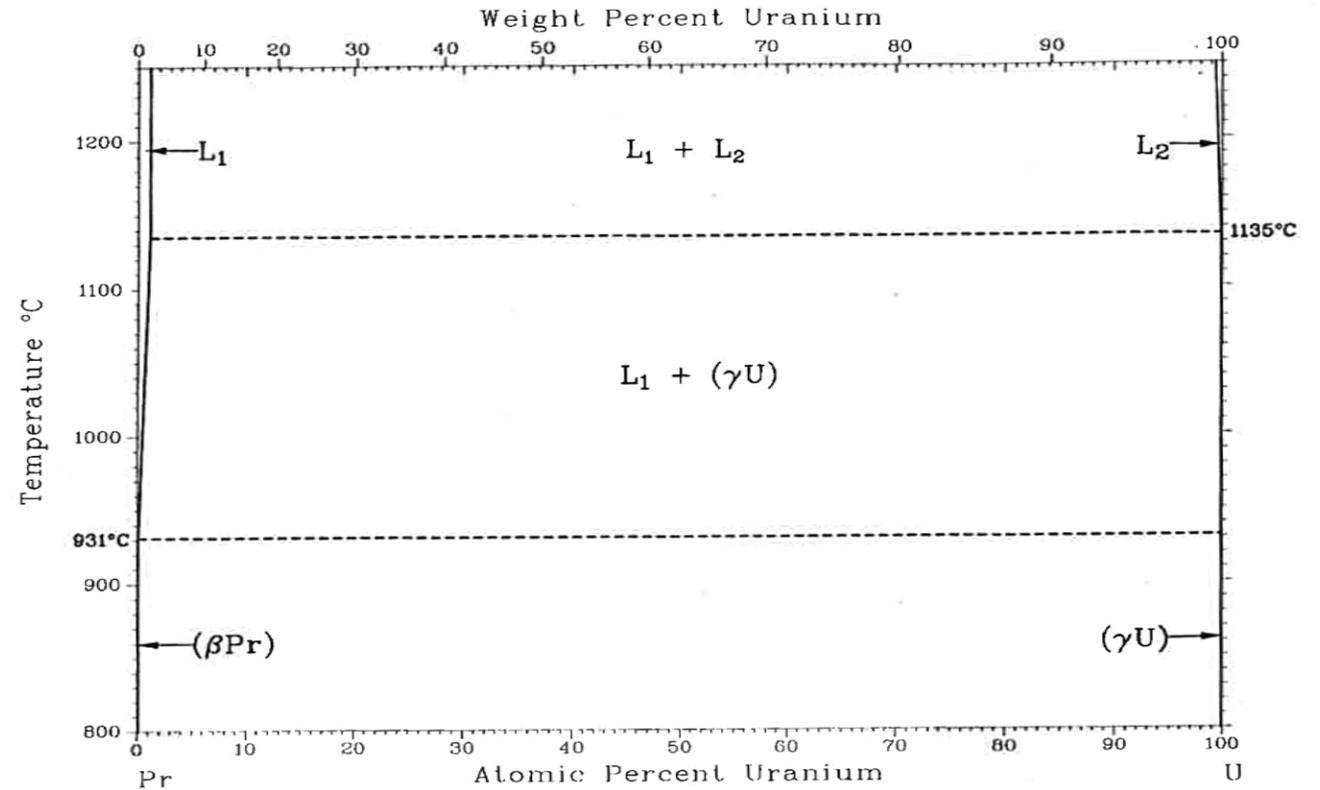


# Pr-U phase diagram



## Pr-U (Praseodymium-Uranium)

Phase	Composition, at.% U	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
( $\beta$ Pr)	0	<i>cI2</i>	$Im\bar{3}m$	A2	W
( $\alpha$ Pr)	0	<i>hP4</i>	$P6_3/mmc$	A3'	$\alpha$ La
( $\gamma$ U)	100	<i>cI2</i>	$Im\bar{3}m$	A2	W
( $\beta$ U)	100	<i>tP30</i>	$P4_3/mnm$	A <sub>b</sub>	$\beta$ U
( $\alpha$ U)	100	<i>oC4</i>	$Cmcm$	A20	$\alpha$ U



✓ La and U are immiscible in the liquid state.

- The solubility of La in liquid U is 1.43 and 1.31 at.% at 1225 and 1150 °C, respectively.
- The solubility of U in liquid La is 0.60 and 0.25 at.% at 1250 and 1050 °C, respectively.

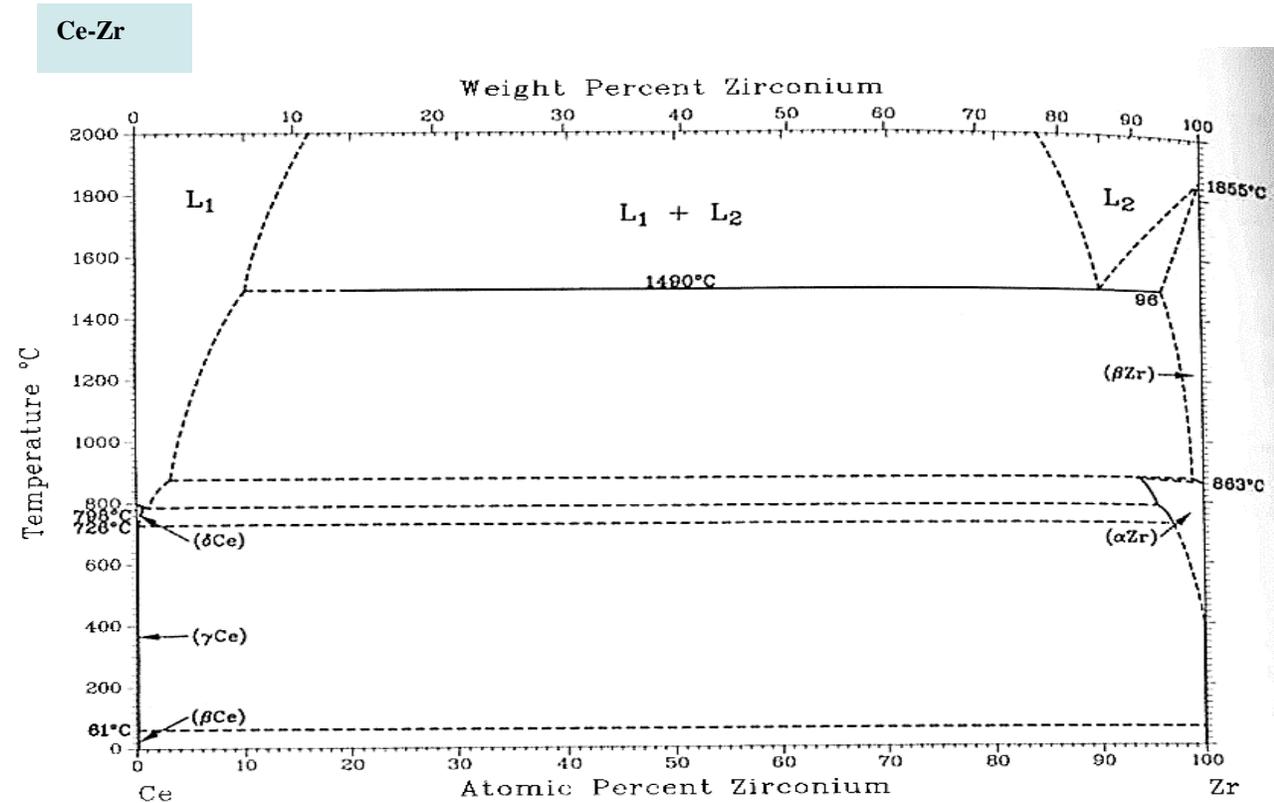
✓ La and Zr are immiscible in the liquid state.

- Solid solubility was detected in neither La nor Zr
- No intermetallic compounds form

✓ Nd and Zr

- The solubility of Nd in Zr is reported to be  $> 0.33$  at.% at 8

✓ Pr and Zr; X



# Si-U phase diagram

Si-U Phase Diagram

