2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr-U/Zr-Nb 압출봉의 미세조직 및 경도에 미치는 열처리의 영향

Influence of Heat-treatment on the Microstructures and Hardness of Zr-U/Zr-Nb Extruded Rods

김태규, 박종혁, 양성기, 주근식, 송재숙, 고영모, 이종탁, 손동성
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

Zr-40wt.%U 연료심과 Zr-1wt.%Nb 피복재를 고온에서 압출하여 압출봉을 제조한 후 압출봉의 미세조직과 경도 등에 미치는 열처리의 영향을 평가하였다. Zr-U 연료심의 경우 590°C에서 열처리에 의해 미세조직의 변화는 거의 발생하지 않았으나, 열처리 초기에 미세경도가 급격히 감소한 후 일정하게 유지되는 것으로 나타났다. 700°C에서 열처리하면 α-Zr 상은 δ-UZr_2 기지에 고용되며, β-Zr 상으로 상변태가 일어났다. 그러나 Zr-U 연료심의 미세경도에는 거의 영향이 없는 것으로 나타났다. Zr-1Nb 피복재의 경우 590°C에서 열처리하면 결정립 성장이 급격하게 진행되었으며, 경도는 연속적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 700°C에서 열처리하면 결정립 성장과 함께 β-Zr 상이 결정립계에 상당량 석출되었으며, 이로 인하여 경도는 연속적으로 증가하였다. Zr-U/Zr-Nb 압출봉 계면에서 상호확산 계수 (D)는 500 및 700°C 열처리 조건에서 각각 1.1-1.6×10^{-15} 및 4.0-4.5×10^{-15} m^2/s으로 나타났다.

Abstract

Influence of heat-treatment at 590 and 700°C on the microstructures and hardness of Zr-40wt.%U/Zr-1wt.%Nb extruded rods were evaluated. In the case of Zr-U fuel, the heat-treatment at 590°C induced little change in the microstructure. However, the hardness was reduced abruptly, and then constantly maintained as the heat-treatment time increased. The heat-treatment at 700°C revealed to dissolve the α-Zr phase into the δ-UZr_2 matrix, providing the crystalline change from α-Zr to β-Zr phases. However, there was little change in the microhardness. In the case of Zr-Nb cladding, the heat-treatment at 590°C resulted in the phenomena of grain growth with the decrease in the hardness. The heat-treatment at 700°C induced the increase of hardness as a result of the precipitation of β-Zr phases in the grain boundary. On the other hand, the interdiffusion coefficients (D) in the Zr-U/Zr-Nb interface appeared to be 1.1-1.6×10^{-15} and 4.0-4.5×10^{-15} m^2/s at 500 and 700°C, respectively.

1. 서 론

U-Zr 이원계나 U-Pu-Zr 삼원계 합금과 같은 금속연료는 가공성이 우수하여 제조공정이 편리하므로 동심 압출기술을 적용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 핵연료를 제조하는 과정에서 동심 압출기술을 적용하면 다양한 형태의 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 [1-5].

금속연료는 세라믹연료에 비해 열 팽창율이 크고 결정구조상의 이방성으로 인하여 인접한 결정립간의 조사성장 차이로 인해 생기는 응력을 결정립계가 수용하지 못하고 공극(cavity)을 형성하여 입계 균열의 원인이 되며, 동시에 팽윤 (swelling) 현상이 수반되는 것이 단점으로 지적되고 있다 [6-8].

금속연료봉은 U과 Zr 분말로 소결한 금속연료를 피복재인 Zr 합금과 함께 billet 형태로 용접한 다음 고온에서 압출하여 제조한다. 그러나 금속연료 압출봉의 물리적/기계적 특성에 미치는 열처리의 영향에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Zr-U 소결체와 Zr-Nb 피복재를 고온에서 동심 압출하여 Zr-U/Zr-Nb 압출봉을 제조한 후 압출봉의 열처리가 Zr-U 연료심과 Zr-Nb 피복재의 미세조직과 경도 등에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험 방법

U 분말은 원심분무장치에 감손 우라늄 derby를 용해 분무하여 구형분말을 제조한 후분말 입도를 분석하여 125 ㎛ 이하만을 사용하였다. 이 분말의 평균입도는 약 48 ㎛이었다. Zr분말은 hydriding-dehydriding 방법으로 제조된 평균입도가 45 ㎛이고, 125 ㎛ 이하인 분말을 사용하였다. Zr 분말과 U 분말을 Zr-40wt% U의 비율로 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 590 및 700℃에서 4000시간까지 열처리 한 후 수냉하였다. 열처리한 시편은 OM (optical microscope)와 SEM (scanning electron microscope)을 이용하여 피복재와 연료심의 미세조직을 관찰하였으며, EDS (Energy dispersive spectroscope)를 이용하여 합금성분의 분포를 분석하였다. 또한 XRD (X-ray diffraction)를 이용하여 상을 분석하였으며, 경도기를 이용하여 미세경도도 함께 관찰하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1. Zr-U 소결체

그림 1은 Zr-U 소결체의 미세조직을 보여주고 있다. Zr-U 소결체는 밝게 보이는 δ-UZr_2 기지의 결정립계 및 결정립 내부에 상대적으로 짙게 보이는 α-Zr 상이 균일하게 분포하고 있는 것으로 나타났다. 또한 소결체의 미세경도 (Hv)는 263으로 분석되었다.

그림 2는 U-Zr 소결체에 대한 XRD pattern을 나타내고 있다. 소결체는 α-Zr (hcp, a=0.3232 nm, c=0.5147 nm) 및 δ-UZr_2 (hcp, a=0.3080 nm, c=0.5030 nm)의 이원계로

구성되었으며, 미반응 U 상은 관찰되지 않았다. 만약 U이 편석되어 미반응 U 상이 존재하면 운전중에 핵분열반응이 가속되어 국부적인 온도상승을 유발하게 된다. 결국 핵연료피복재의 기계적 성능을 저하시키고 부식을 가속하게 되므로 피복재의 건전성과 직접적인 관련이 있다.

그림 3은 U-Zr 이원계 합금의 평형상태도를 보여주고 있다 [6]. 상태도에서 60 wt% Zr과 40wt%U 소결체는 α-Zr과 δ-UZr_2 이원계로 구성되며, α-Zr의 분율은 약 10%이고 δ-UZr_2의 분율은 약 90% 정도이다. 소결 과정에서는 단상 (γ-U, β-Zr)으로 소결되며, 냉각 도중 약 606℃에서 γ-U 또는 β-Zr이 공석반응으로 인하여 δ-UZr_2 및 α-Zr 상으로 상변태가 일어난다. 따라서 본 실험에서 얻어진 소결체는 대부분 평형상에 도달한 것으로 보여진다 (그림 2).

3.2. Zr-Nb 피복재

그림 4는 Zr-Nb rod 종단면의 미세조직을 보여주고 있다. Zr-Nb 합금의 미세조직은 대부분 등축정 결정립으로 구성되어 있다. 이것은 Zr-Nb rod를 제조하는 과정에서 extrusion 후 열처리를 통하여 가공조직이 대부분 없어지고 재결정된 것으로 보여진다. 이 합금의 경도 (Hv)는 155으로 측정되었다.

그림 5는 Zr-Nb 합금의 XRD 분석 결과이다. Zr-Nb 합금의 상은 대부분 α-Zr (hcp, a=0.3232 nm, c=0.5147 nm)으로 나타났다. 따라서 이 합금은 제조과정에서 압출 후 α-상 영역에서 잔류응력을 제거하기 위한 열처리가 수행된 것으로 생각된다. 이 합금의 pilgering 온도는 650℃이며, 580℃에서 2시간동안 annealing 처리하는 것으로 알려져 있다.

그림 6은 Zr-Nb 이원계 상태도를 보여주고 있다. Zr-1Nb 조성을 가진 합금의 경우 610-860℃ 범위에서 평형상은 α-Zr과 β-Zr이며, 610℃ 이하의 온도에서는 α-Zr과 β-Nb이 평형상이다.

3.3. Zr-U/ZrNb 압출봉의 미세조직

그림 7은 Zr-U/ZrNb 압출봉 단면의 미세조직을 보여주고 있다. 압출봉 외면의 Zr-Nb 피복재와 내부 Zr-U 연료심의 계면은 pore나 결함이 없이 건전한 금속학적 결합을 이루고 있다. 핵연료와 피복재의 건전한 접합은 핵연료 운전시 열 전달과 건전성 측면에서 중요하다. 압출봉의 종단면 및 횡단면에서 보듯이 피복재의 두께는 전체적으로 일정하게 나타났다. 또한 연료심은 압출로 인하여 α-Zr 상이 길게 나열된 미세조직으로 관찰되었다.

3.4. 열처리가 압출봉 연료심에 미치는 영향

그림 8은 590℃에서의 열처리가 압출봉 연료심의 미세조직에 미치는 영향을 보여주고 있다. Zr-U 연료심은 열처리 시간이 증가함에 따라 열처리 전 압출 가공으로 길게 나열되어져 있던 α-Zr 상이 응집되면서 구상화 현상이 나타났다. 이것은 압출로 인하여 길게 나열되어 있던 α-Zr 상이 열처리 시간이 증가함에 따라 표면에너지가 낮은 형태의 구형으로 변화되는 것으로 생각된다 [10-11].

그림 9는 700℃에서 4000시간까지 열처리한 압출봉 연료심의 미세조직 변화를 보여주고 있다. 700℃에서 열처리로 인하여 α-Zr 상이 기지로 dissolution되면서 구형화되는 현상을 나타내었다. 이것은 U-Zr 평형 상태도 (그림 3)에서 알수 있듯이 700℃에서의 평형상은 고용체인 단상 (γ-U, β-Zr)이므로, 열처리 시간이 증가함에 따라 α-Zr 및 δ-UZr_2 상이 평형상인 단상 고용체로 변화하고 있기 때문으로 생각된다.

그림 10은 압출봉 연료심의 경도에 미치는 열처리의 영향을 보여주고 있다. 590

및 700℃에서 열처리로 인하여 Zr-U 연료심의 경도는 열처리 초기인 500 시간 이내에 급격히 감소하였다. 이후 열처리 시간이 증가함에 따라 일정하게 유지되는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 압출로 인하여 발생한 잔류응력은 열처리 500 시간 이내에 대부분 제거되었기 때문으로 보여진다.

그림 11은 590 및 700℃에서 4000시간까지 열처리한 후 Zr-U 연료심의 XRD pattern을 나타내고 있다. 590℃에서의 열처리는 4000시간 후까지도 열처리 전의 분석결과 (α-Zr 및 δ-UZr_2)와 같이 상의 변화가 없었으나, 700℃에서는 α 및 δ 상과 함께 β-Zr (cubic, a = 0.3545 nm) 상이 관찰되었다. 700℃에서의 평형상은 β-Zr 단상이다 (그림 3). 열처리 전의 α 및 δ 상이 열처리 과정에서 β-Zr 단상으로 상변태가 일어나고 있다는 것을 의미하며, 이 온도에서 4000시간 후에도 평형상 (β-Zr)에 도달하지 않은 미세조직 결과 (그림 9)와도 잘 일치한다.

3.5. 열처리가 압출봉 피복재에 미치는 영향

그림 12는 590℃에서의 열처리가 압출봉 피복재의 미세조직에 미치는 영향을 보여주고 있다. 열처리 시간이 증가함에 따라 결정립이 성장하는 것으로 나타났다. 특히 열처리 1500시간 후 결정립이 급격하게 성장하였다.

그림 13은 700℃에서의 열처리가 압출봉 피복재의 미세조직에 미치는 영향을 보여주고 있다. 전체적으로 Zr-Nb 피복재의 결정립은 열처리 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 결정립계에 상당량의 석출물이 형성되는 것이 관찰되었다.

그림 14는 590 및 700℃에서의 열처리가 Zr-Nb 피복재의 경도에 미치는 영향을 보여주고 있다. 590℃에서 열처리로 인하여 피복재의 경도가 조금 감소하였으나, 이후에는 경도의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 열처리로 인하여 잔류응력이 제거되었기 때문으로 보여진다. 그러나 700℃에서 열처리 500 시간 후에는 경도가 감소하였으나 이후 연속적으로 증가하였다. 열처리 초기의 경도 감소는 압출에 의한 잔류 응력제거 효과로 보여지며, 이후 경도의 증가는 결정립계에 석출물이 형성되었기 때문으로 보여진다.

그림 15는 590 및 700℃에서 열처리 후 Zr-Nb 피복재의 XRD pattern을 보여주고 있다. 590℃에서의 열처리는 Zr-Nb 합금의 상 변화가 발생하지 않았으나 (그림 15a), 700℃에서 열처리로 인하여 β-Zr (cubic, a=0.3545 nm)이 관찰되었다. 따라서 열처리에 따른 미세조직 (그림 13)에서 형성된 석출물은 대부분 β-Zr으로 판단된다.

3.6. Zr-U/Zr-Nb 계면 반응

그림 16은 590℃에서 4000시간까지 연료봉의 Zr-U/Zr-Nb 계면의 반응을 나타낸 것이다. 590℃에서 열처리 시간의 증가에 따라 계면의 확산 반응층의 두께가 점점 증가하는 것으로 나타났다. 이는 U원자가 Zr-Nb 피복재 쪽으로 이동하여 반응층을 형성하며 Zr-Nb 피복재 입계를 따라 우선적으로 확산되었기 때문으로 보여진다.

그림 17 은 700℃에서 4000 시간까지 연료봉의 계면반응을 나타낸 것이다. 700℃에서 열처리한 시편은 심재인 Zr-U 조직은 구상화를 이루며 열처리 시간이 증가할수록 590℃에서 열처리한 계면보다 반응층의 두께가 증가하였으며 590℃와 700℃에서의 계면반응은 Zr, U 원자의 농도 구배에 의한 상호 확산으로 이루어지므로 열처리 시간이 증가하면 계면의 반응층 두께도 증가하는 것으로 생각된다.

그림 18 은 590℃와 700℃에서 4000 시간까지의 열처리 시간에 따른 반응층의 두께 변화를 나타낸 것이다. 열처리 시간이 증가할수록 반응층의 두께가 증가하였으며, 590℃에 비하여 700℃의 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. 이때 겉보기 상호확산 계수 (D)는 다음 관계식 (x^2 = 2 D t)으로 얻을 수 있다 [12]. Zr-U/Zr-Nb 압출봉 계면에서 상호확산 계수 (D)는 500 및 700°C 열처리 조건에서 각각 $1.1\text{-}1.6\times10^{-15}$ 및 $4.0\text{-}4.5\times10^{-15}$ m^2/s 으로 나타났다.

4. 결론

Zr-U 연료심과 Zr-Nb 피복재를 동시에 고온에서 압출하여 압출봉을 제조한 후 압출봉의 미세조직과 경도 등에 미치는 열처리의 영향을 평가하였다. 압출봉의 연료심과 피복재는 건전한 접합을 나타내었다. Zr-40U 연료심의 경우 590°C에서 열처리에 의해 미세조직의 변화는 거의 발생하지 않았으나, 열처리 초기에 미세경도가 급격히 감소한 후 일정하게 유지되는 것으로 나타났다. 700°C에서 열처리하면 α-Zr 상은 δ-UZr_2 기지에 고용되며, β-Zr 상으로 상변태가 일어났다. 그러나 Zr-U 연료심의 미세경도에는 거의 영향이 없는 것으로 나타났다. Zr-1Nb 피복재의 경우 590°C에서 열처리하면 결정립 성장이 급격하게 진행되었으며, 경도는 연속적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 700°C에서 열처리하면 결정립 성장과 함께 β-Zr 상이 결정립계에 상당량 석출되었으며, 이로 인하여 경도는 연속적으로 증가하였다. Zr-U/Zr-Nb 압출봉 계면에서 상호확산 계수 (D)는 500 및 700°C 열처리 조건에서 각각 $1.1\text{-}1.6\times10^{-15}$ 및 $4.0\text{-}4.5\times10^{-15}$ m^2/s으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력중장기사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

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 comunication.
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. 박종혁, 주근식, 김태규, 이종탁, 김길무, 원자력학회, 2003 추계학술발표회 논문집.
11. 김태규, 박종혁, 이종탁, 박종만, 송재숙, 주근식, 손동성, 원자력학회 2003 춘계학술발표회 논문집
12. M.Akbori, A.Itoh, T.Ogawa, T.Ogata, J. Alloy. Comp., 271, pp. 597-601, 1998.

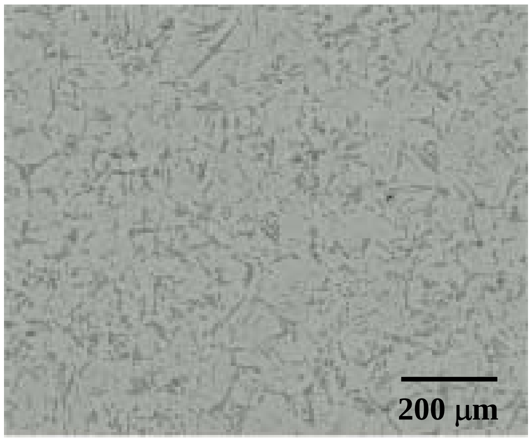


Fig. 1. Microstructure of sintered Zr-U alloy.

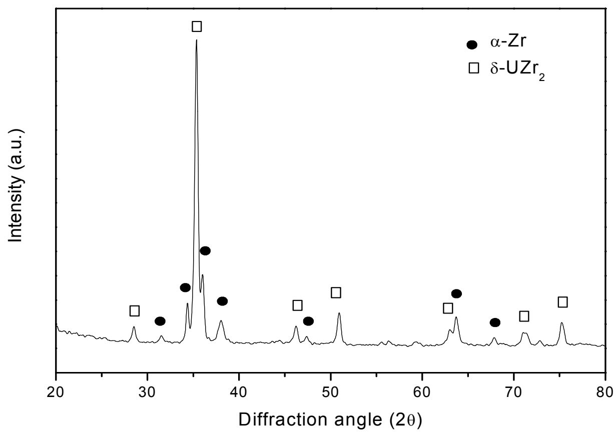


Fig. 2. X-ray diffraction pattern on the sintered U-Zr alloy.

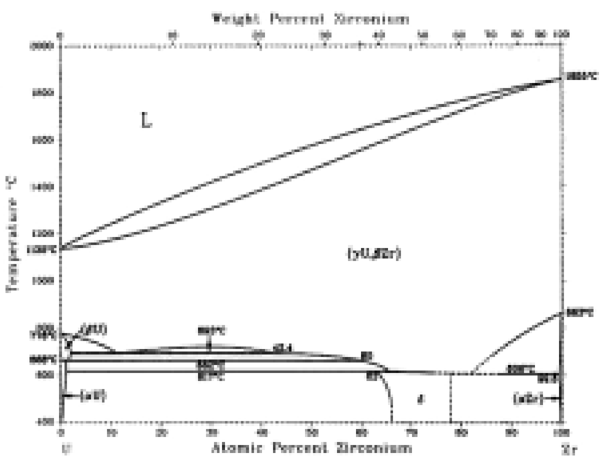


Fig. 3. Equilibrium phase diagram of Zr-U binary system [6].

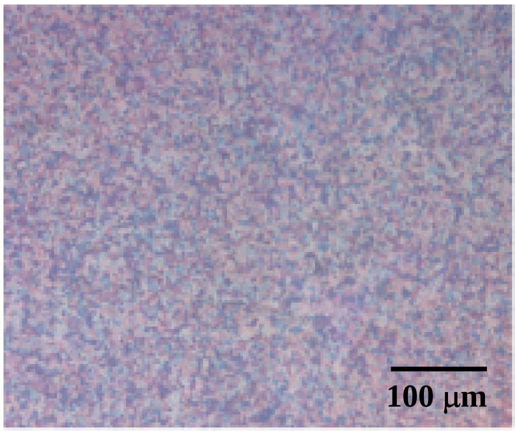


Fig. 4. Microstructure of Zr-Nb alloy.

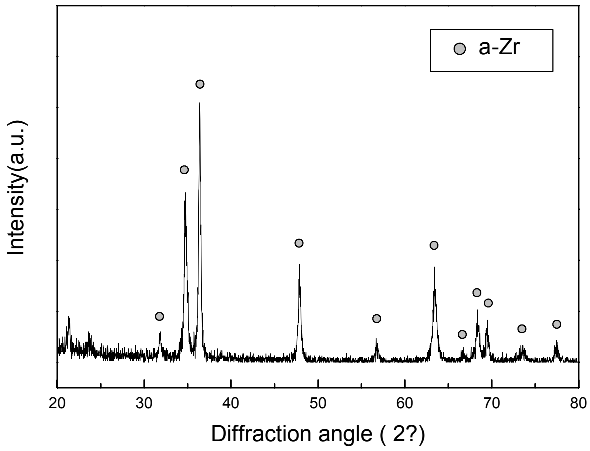


Fig. 5. X-ray diffraction pattern on the Zr-Nb alloy.

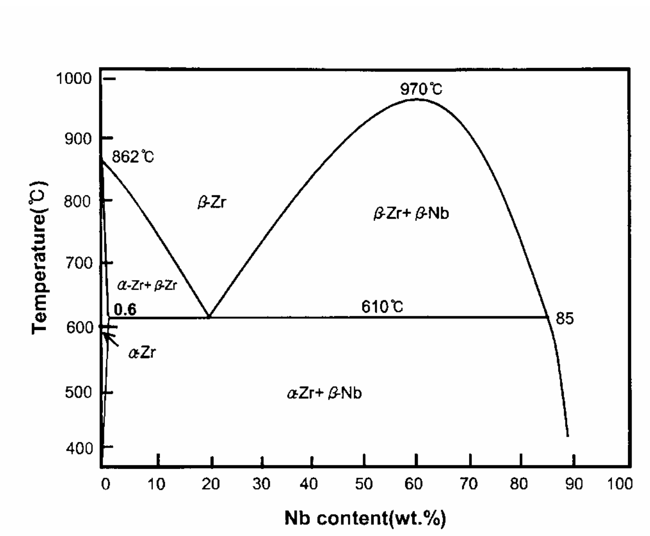


Fig. 6. Equilibrium phase diagram of Zr-Nb binary system.

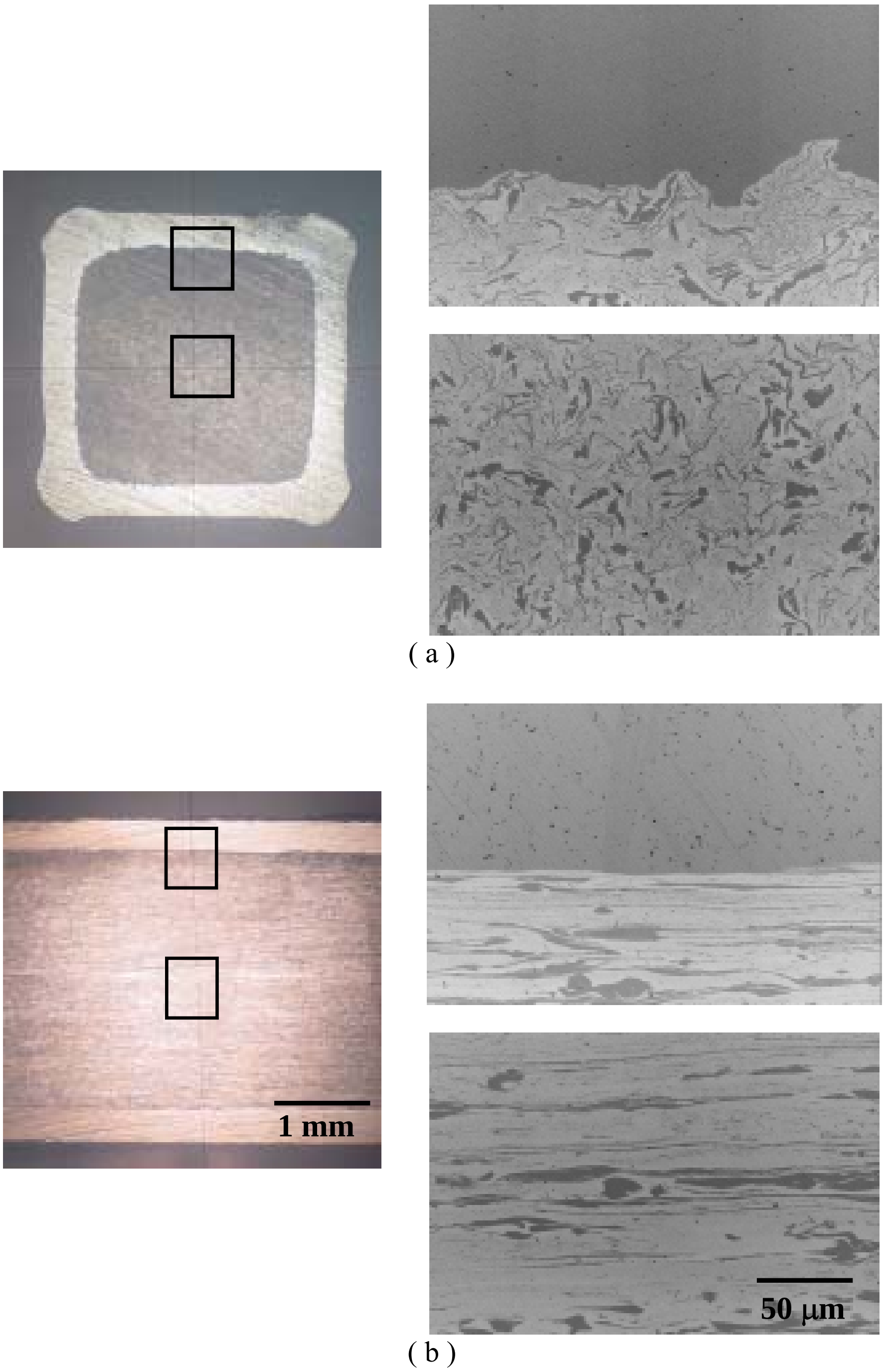


Fig. 7. Microstructures of Zr-U/Zr-Nb extruded rods; (a) transverse and (b) longitudinal sections.

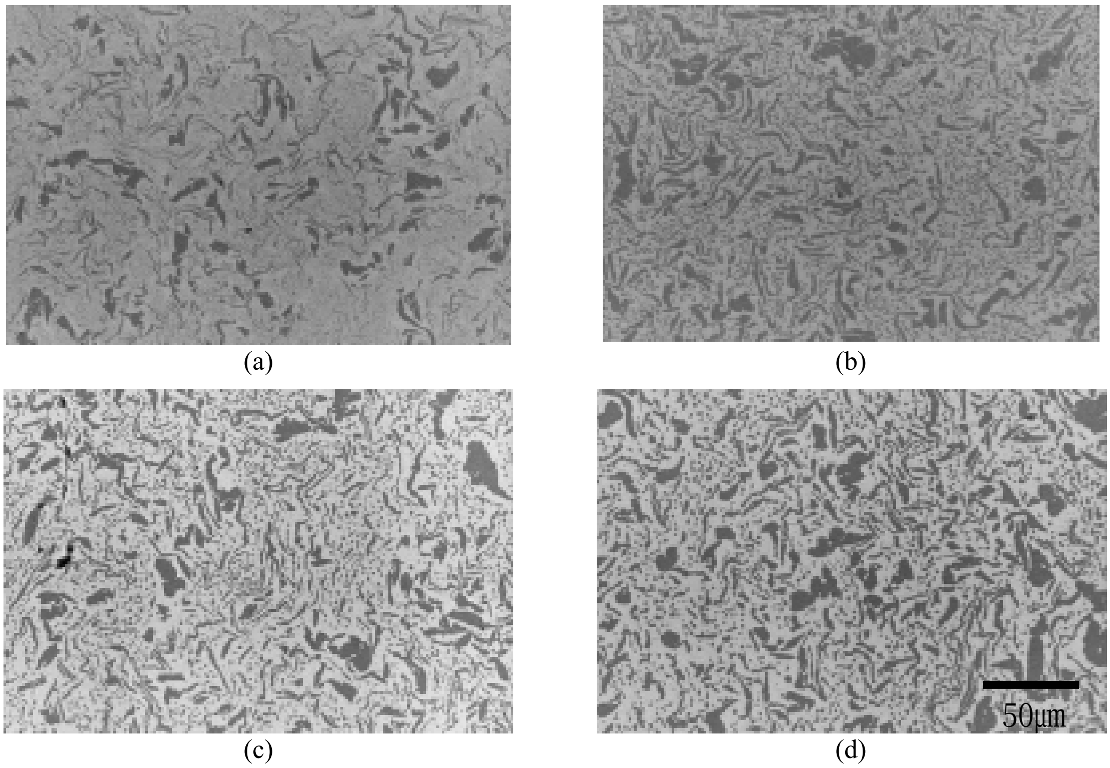


Fig. 8. SEM-BEI images of Zr-U fuel after heat-treatment at 590℃ for (a) 0, (b) 1000, (c) 2000 and (d) 4000 hours.

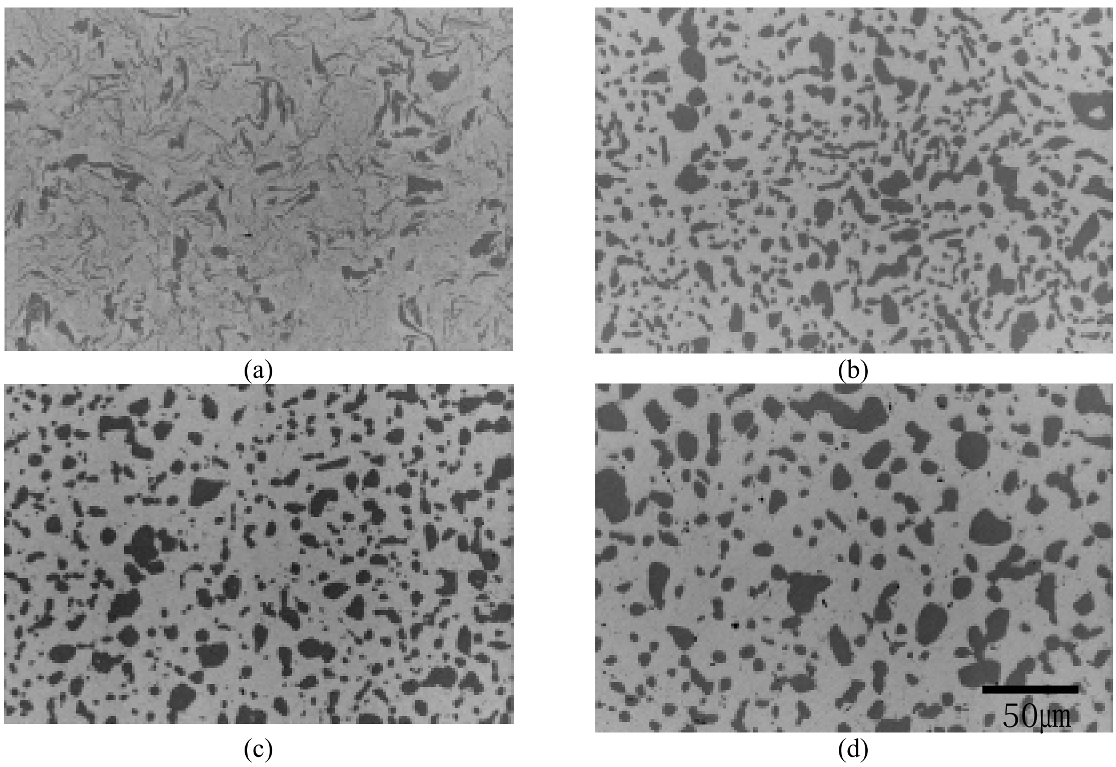


Fig. 9. SEM-BEI images of Zr-U fuel after heat-treatment at 700℃ for (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 1500, (e) 2000 and (f) 4000 hours.

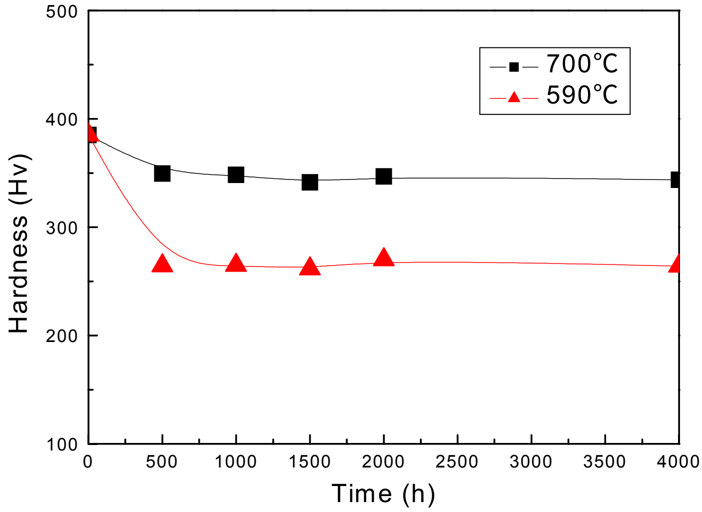


Fig. 10. Effects of heat-treatment on the hardness of Zr-U fuel in Zr-U/Zr-Nb extruded rod.

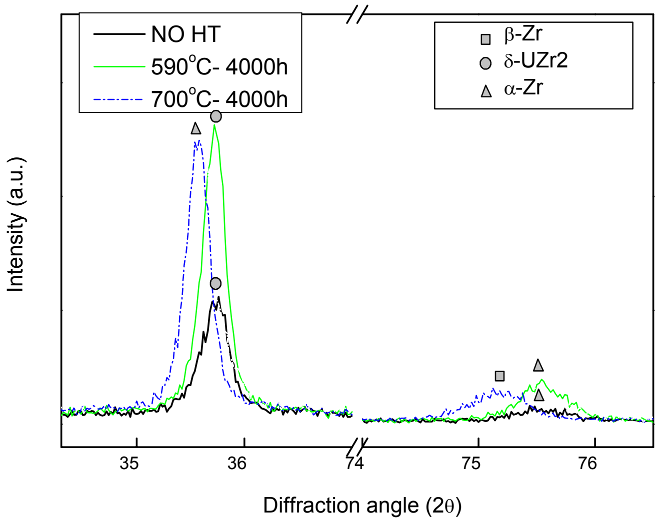


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of Zr-U alloy after heat-treatment at 590 and 700℃ for 4000 hours.

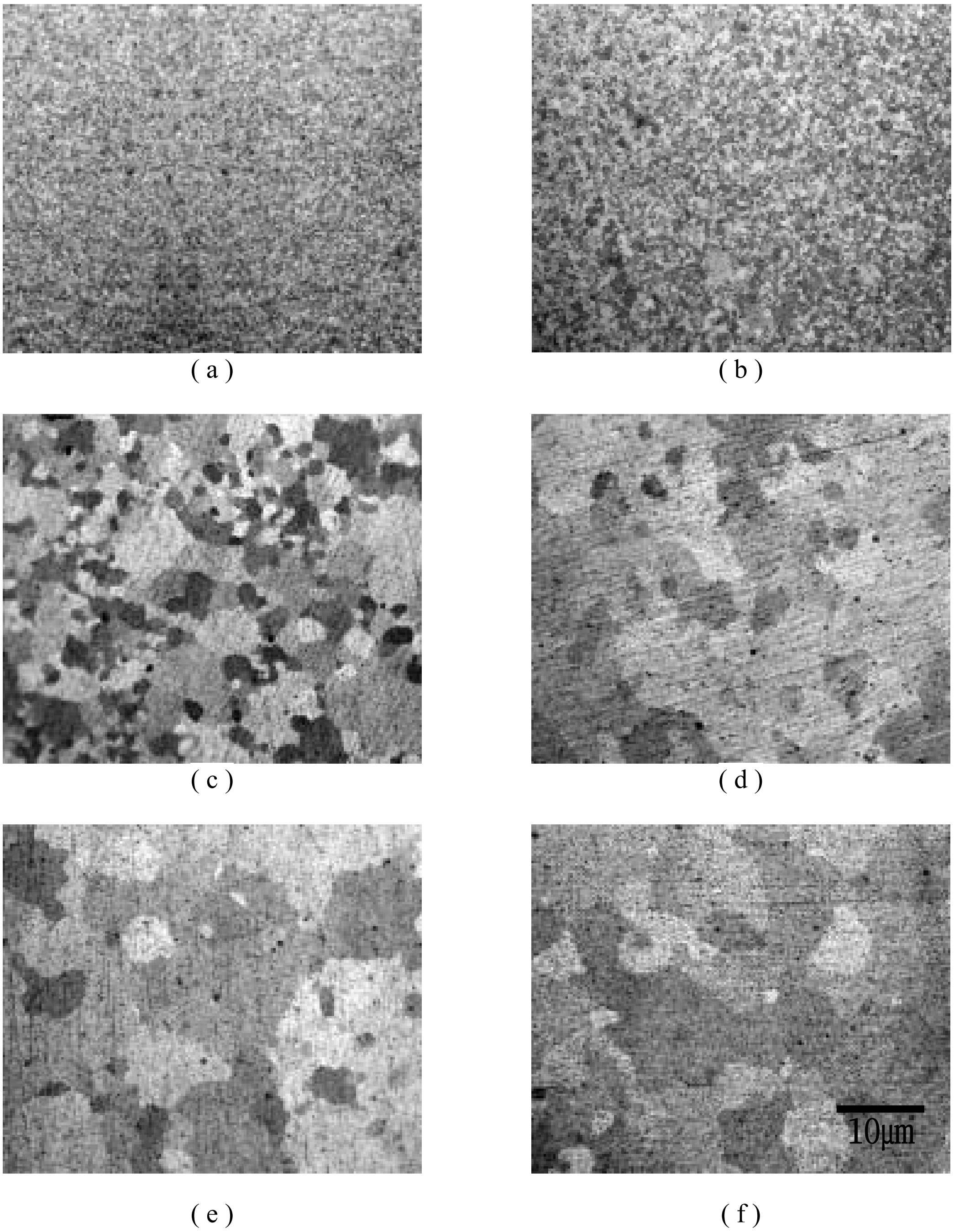


Fig. 12. Microstructures of Zr-Nb cladding after heat-treatment at 590℃ for (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 1500, (e) 2000 and (f) 4000 hours.

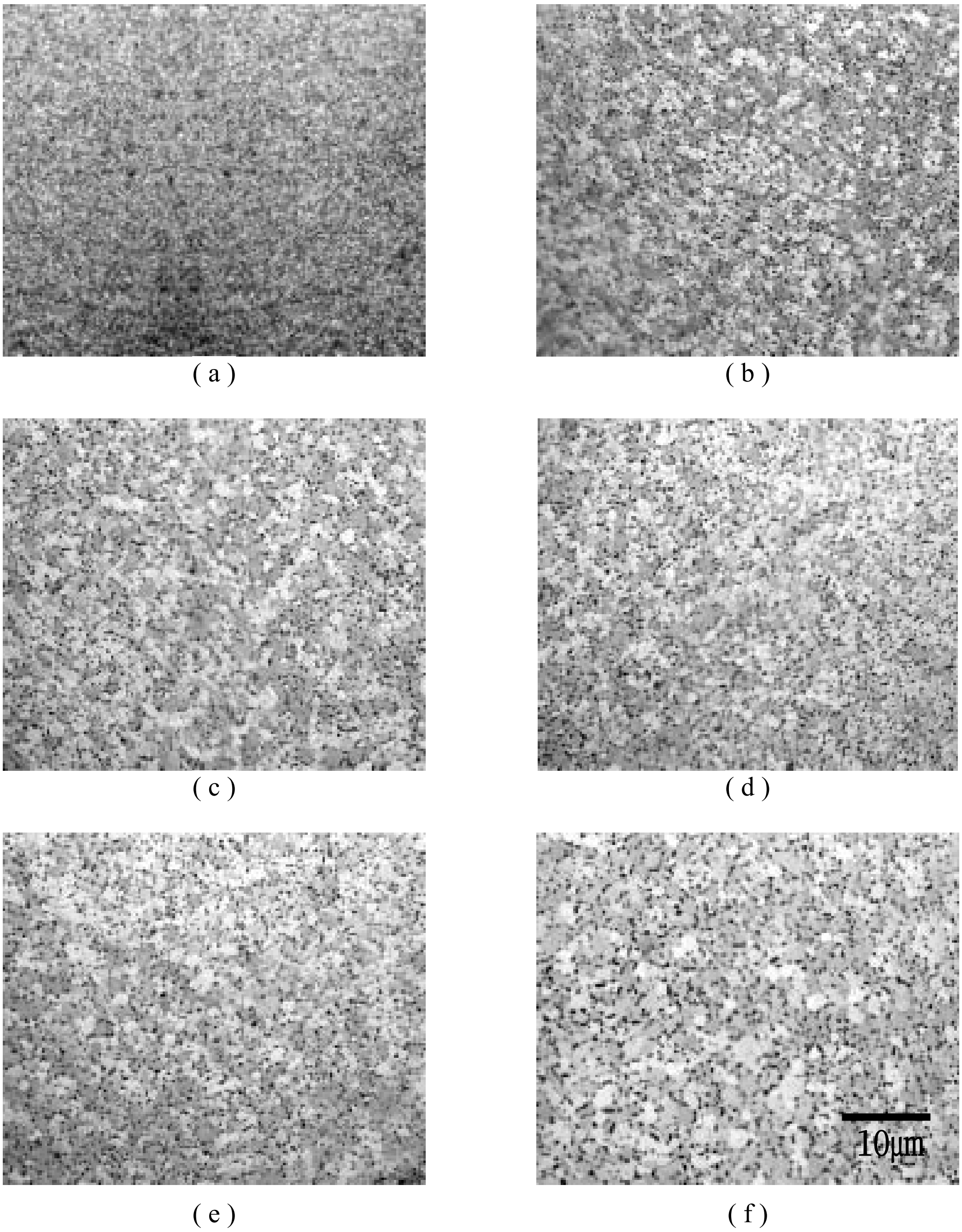


Fig. 13. Microstructures of Zr-Nb cladding after heat-treatment at 700℃ for (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 1500, (e) 2000 and (f) 4000 hours.

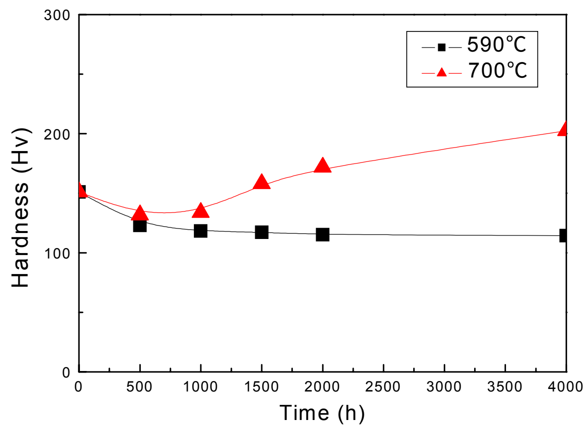
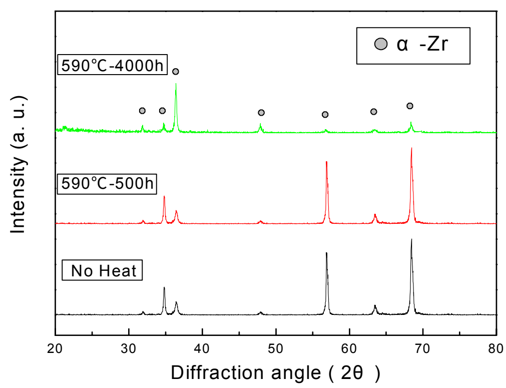
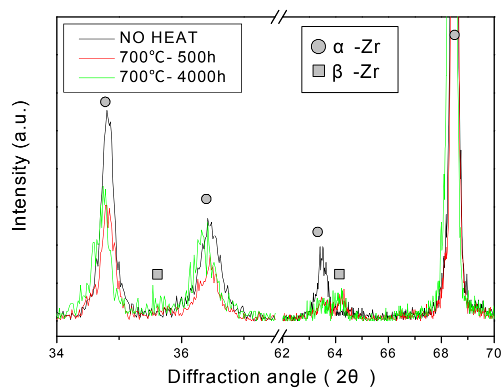


Fig. 14. Effects of heat-treatment on the hardness of Zr-Nb cladding in Zr-U/Zr-Nb extruded rod.

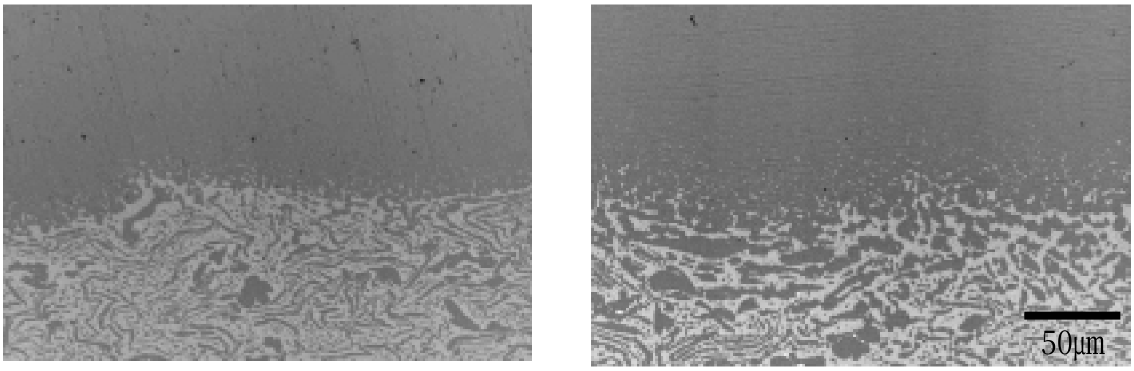


(a)



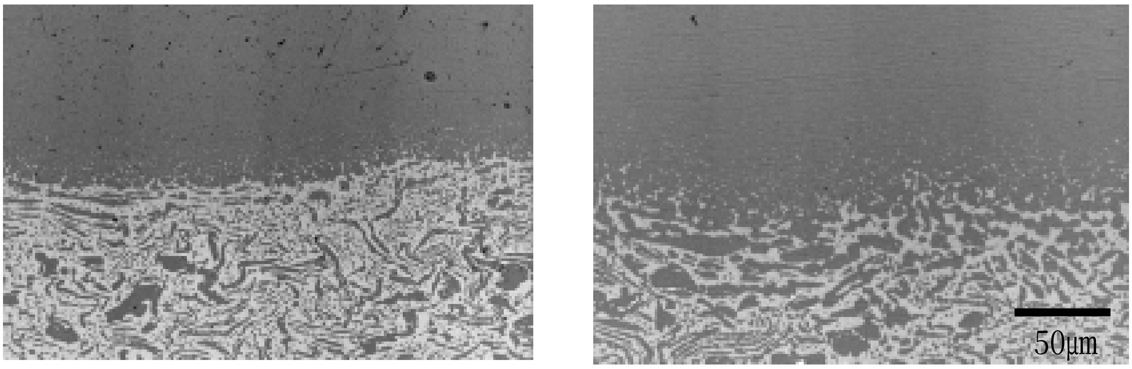
(b)

Fig. 15. X-ray diffraction patterns of Zr-Nb cladding after heat-treatment at (a) 590 and (b) 700°C.



(a) (b)

Fig. 16. SEM-BEI images of Zr-U/Zr-Nb interface after heat-treatment at 590℃ for (a) 2000 and (b) 4000 hours.



(a) (b)

Fig. 17. SEM-BEI images of Zr-U/Zr-Nb interface after heat-treatment at 700℃ for (a) 2000 and (b) 4000 hours.

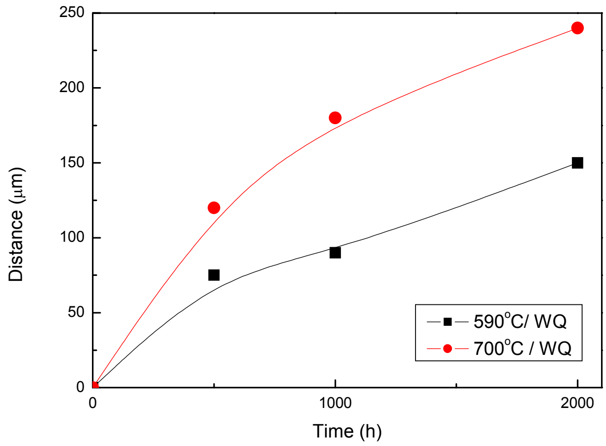


Fig. 17. Variation of thickness of reaction layer in Zr-U/Zr-Nb interface with time.