2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

# Zr-U 소결체의 미세조직에 미치는 소결조건의 영향

# Effects of Sintering Conditions on the Mincrostructures of Sintered Zr-U Alloys

김태규, 최현승, 주근식, 박종만, 이종탁, 손동성
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

## 요 약

Zr (60 wt.%)과 U (40 wt.%) 분말을 혼합하고 성형한 후 소결하는 과정에서 소결조건이 Zr-U 소결합금 (50 g)의 미세조직에 미치는 영향을 평가하였다. Zr-U 소결체의 미세조직은 냉각속도에 의해 대부분 결정되었다. 소결온도인 1500℃에서 2시간 동안 유지한 후 냉각하는 과정에서 냉각속도가 증가할수록 $\delta$-$UZr_2$ 기지내에 $\alpha$-Zr 상이 결정립계를 따라 lath 형태로 미세하게 분포하는 반면, 냉각속도가 느릴수록 $\delta$-$UZr_2$ 기지내에 $\alpha$-Zr 상이 bulky 형태로 나타났다. 또한 소결체에서 $\alpha$-Zr 상의 분포를 관찰한 결과 냉각속도가 빠를수록 $\alpha$-Zr 상의 편석이 거의 발생되지 않았으나, 냉각속도가 느릴수록 국부적으로 $\alpha$-Zr 상의 편석이 발생되었다. 특히, 소결체의 열구배가 크게 발생되는 부위에서 $\alpha$-Zr 상의 편석이 많이 관찰되었다. 소결온도에서는 Zr과 U 분말이 서로 확산하여 단상 ($\beta$-Zr)의 고용체를 형성하고 있으며, 냉각과정에서는 606℃ 근처의 온도에서 공석반응으로 인하여 $\delta$-$UZr_2$ 기지내에 $\alpha$-Zr 상이 석출된다. 이때 Zr 성분은 소결체 내의 열구배에 의하여 낮은 온도 영역으로 확산되어 석출되므로 $\alpha$-Zr 상이 편석되는 것으로 알려져 있다. 따라서 상변태 온도인 606℃ 근처에서 냉각속도가 빠를수록 $\alpha$-Zr 상이 편석을 억제할 수 있는 것으로 나타났다.

## Abstract

The effects of sintering conditions on the microstructures of sintered Zr-U alloys were evaluated. The microstructures of Zr-U alloys (50 g-scale) appeared to be almost affected by the cooling rate during thermal travel for sintering. During cooling after holding at 1500℃ for 2 hours, it was revealed that the $\alpha$-Zr particles in the $\delta$-$UZr_2$ matrix were finely dispersed in the grain boundary as the cooling rate increased. In addition, the results of the observation on the distribution of $\alpha$-Zr particles in the sintered alloys showed that little segregation of Zr-elements was observed when the rapid cooling rate was adopted. However, the slow cooling rate induced the locally high concentration of Zr-elements. It would be attributed to the diffusion of Zr-elements from the high-temperature zone to low-temperature one due to the thermal distribution in the sintered alloy during cooling. It is thus concluded that the rapid cooling rate after sintering of Zr-U alloy would be useful not only to induce the finely dispersed $\alpha$-Zr particles in the $\delta$-$UZr_2$ matrix, but it also effective to avoid the segregation of Zr-elements.

## 1. 서 론

최근 해수 담수화용 및 소규모 전력 생산을 목적으로 중소형 원자로인 일체형원자로가 개발되고 있다. 중소형 원자로들은 주로 해안이나 바지선 등에 설치되므로 지진이나 진동과 같은 지형적인 여건으로부터 원자로의 안정성이 확보되어야 한다. 또한 중소형 원자로이기 때문에 비교적 적은 인력으로 운전이 이루어지므로, 핵연료의 장주기/고연소도가 필수적으로 충족되어야 한다. 따라서 이들 중소형 원자로의 핵연료로서 열적 효율이 우수한 금속연료가 적용되고 있다.

원자력 발전용 금속연료는 $UO_2$ 형태의 세라믹 연료에 비하여 부식 저항성이 우수하지 못하고, 조사 성장이나 팽윤 등이 많이 발생하는 것이 단점으로 지적되고 있다. 그러나 금속연료는 세라믹 연료에 비하여 가공성이 우수하므로 제조 공정이 편리하고 열 전도도 등이 우수하다는 장점을 지니고 있다 [1-4].

대표적인 금속연료 중의 하나는 U-Zr 연료이다. 이 연료의 성분인 Zr은 중성자 흡수 단면적이 낮고 비교적 고온에서도 내식성과 기계적 특성이 우수하며 열전도도가 $UO_2$보다 유리하므로 활용 가능성이 높은 핵연료 합금 소재로 평가되고 있다 [5].

일반적으로 금속연료를 제조하는 공정은 원소재를 용해하거나 합금 성분 분말을 혼합하고 성형한 후 소결하여 제조한다. 이들 제조공정은 금속연료의 융점에 의해 결정된다. 용해온도가 낮은 경우 용해공정이 적용되지만, 용해온도가 높으면 용해를 통하여 합금제조가 어려우므로 소결 공정이 적용된다 [6].

U-Zr 소결체를 제조하는 과정에서 소결 조건은 소결체의 물리적 특성을 결정하는 중요한 공정변수이다. 소결과정에서 확산반응이 충분히 발생하지 않아서 미반응 U이 소결체 내에 존재하게 되면, 조사시 미반응 U 상에서 핵분열 반응이 집중되어 국부적으로 온도가 상승한다. 국부적인 온도 상승은 핵연료피복재의 항복강도나 creep 특성과 같은 기계적 성질을 저하시키고 부식을 촉진시키는 원인이 되어 결국에는 핵연료의 수명을 저하시키는 원인으로 작용한다. 또한 소결조건에 의해 대부분 결정되는 금속연료 소결체의 porosity도 핵연료피복재의 건전성과 밀접한 관련이 있다. 소결한 금속연료 내에 pore가 많이 있으면 fission product의 발생에 따른 금속연료의 swelling 현상을 억제할 수 있는 장점이 있지만, 열효율 측면에서 단점으로 지적되고 있다. 따라서 소결체를 제조하는 과정에서 미반응 U이 발생되지 않고 pore의 함량을 감소시킬 수 있는 소결조건이 적용되어야 한다 [6].

이와 함께 금속연료의 합금성분이나 미세조직 등의 균일성도 매우 중요한 물리적 특성으로 간주되고 있다. 금속 연료봉을 제조하기 위해서는 금속연료를 금속연료 피복재인 Zr 합금 내부에 장입하여 billet 형태로 제조한 후 동시에 고온에서 압출하여 제조한다. 이 과정에서 금속연료 (U-Zr 소결체)의 합금성분이나 미세조직 등이 불균일하면 압출과정에서 이상 변형거동이 나타나므로 건전한 핵연료봉의 형상을 얻을 수 없게 된다. 따라서 U-Zr 소결체를 제조하는 과정에서 합금성분과 미세조직의 균일성은 반드시 확보되어야 한다.

금속연료는 Zr 피복재 분말을 소결하여 금속연료를 제조하는 과정에서 분말의 혼합성에 대한 연구는 많이 수행되었다 [7-8]. U-Zr 합금에서 $\delta$ 상 분석 [9]과 Zr-U 상호확산 [10] 및 Zr-U 합금의 조사거동 [11] 등에 대한 연구가 보고되었다. 이외에 Zr 분말 특성이 Zr-U 소결체에 미치는 영향에 대한 연구결과도 있다 [12]. 그러나, Zr-U 합금을 소결하여 제조하는 과정에서 소결 조건이 Zr-U 소결체의 미세조직 등에 미치는 영향 등에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 Zr 및 U 분말을 혼합하여 성형한 후 소결하는 과정에서

냉각속도가 Zr-U 소결체의 미세조직과 합금성분의 균일성 및 미세경도 등에 미치는 영향을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

Zr-U 소결체는 Zr 및 U 분말을 혼합, 압분 및 소결 등의 공정으로 제조하였다. 그림 1은 Zr-U 소결체의 제조공정과 특성 평가 등의 절차를 보여주고 있다. U은 원심분무장치를 이용하여 감손 U-derby를 용해한 후 제조한 구형의 순수 U 분말을 이용하였다. 분말의 입도는 sieving하여 125 μm 이하만을 채택하였으며, 이때 분말의 평균 입도는 약 48 μm이었다. Zr은 고온에서 hydriding-dehydriding 공정으로 제조된 분말을 사용하였는데 분말의 입도는 sieving하여 125 μm 이하만을 채택하였다. Zr 분말의 화학적 조성은 표 1에서 나타내었다. Zr 분말의 수소와 산소의 함량은 각각 최대 100 및 4000 ppm이었다.

U 및 Zr 분말은 먼저 일정한 무게 비율 (40 wt.% U + 60 wt.% Zr)로 약 100 g을 측량하였다. 분말은 임의로 설계하여 제조한 Vial-mixer에 장입한 후 75 rpm의 회전속도로 2시간 동안 혼합하였다. 혼합된 분말은 press를 이용하여 cylindrical 형태의 성형체를 제조하였다. Pressing 하중은 5,096 kgf/cm$^2$으로 일정하게 하였으며, load-holding time은 20초이었다. 성형체는 알루미나 도가니 내에 $Y_2O_3$로 coating된 원형 Zirconia 판 위에 놓은 후 진공로에 장입하였다. 소결은 1500℃에서 2 시간 동안 일정하게 하였다. 소결과정에서 냉각속도가 소결체의 미세조직에 미치는 영향을 평가하기 위하여 냉각속도를 4가지 조건으로 달리하였다. 그림 2는 Zr-U 소결체를 제조하는 과정에서 냉각속도의 변화를 보여주고 있다. 소결온도인 1500℃에서 100℃까지 냉각속도는 각각 1.8, 3.6, 5.4 및 10.8 ℃/min으로 하였다.

제조된 소결체는 XRD (X-ray diffraction)를 이용하여 상을 분석하였다. 또한 소결체는 종단면으로 절단하여 연마한 후 SEM (scanning electron microscope)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

## 3. 연구결과 및 고찰

### 3.1. Zr-U 소결체

그림 3은 Zr 및 U 분말을 혼합/압분/소결하여 제조한 소결체를 보여주고 있다. 고진공 분위기인 1500℃에서 2시간 소결하여 제조된 소결체는 외관상 산화층이 거의 형성되지 않고 금속광택의 외면상태를 보였다. 또한 소결 수축이 발생하여 압분체에 비하여 높이 및 직경이 감소되었으며, 특히 성형과정에서 특성으로 인하여 소결체 중간부위에서 직경이 상하직경보다 더욱 감소된 것으로 관찰되었다.

그림 4는 1500℃에서 2 시간동안 소결하여 제조한 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. U의 편석 현상은 대부분 혼합과정에서 혼합조건이나 소결과정에서 소결조건이 적절하지 않기 때문으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서 적용된 1500℃에서 2 시간의 소결조건은 적절한 것으로 판단된다.

그림 5는 U-Zr 이원계 합금의 평형상태도를 보여주고 있다 [13]. 상태도에서 60 wt% Zr과 40wt%U 소결체는 α-Zr과 δ-$UZr_2$ 이원계로 구성되며, α-Zr의 분율은 약

10%이고 δ-$UZr_2$의 분율은 약 90%임을 알 수 있다. 본 실험의 소결 온도인 1500℃에서는 고용체인 단상 β-Zr으로 소결 반응이 진행된다. 또한 냉각 도중 약 606℃에서 γ-U 또는 β-Zr이 공석반응으로 인하여 δ-$UZr_2$ 및 α-Zr 상으로 상변태가 일어난다.

3.2. 냉각속도가 Zr-U 소결체의 특성에 미치는 영향

그림 6은 소결과정에서 냉각속도에 따른 Zr-U 소결체의 미세조직을 보여주고 있다. 전체적으로 Zr-U 합금은 밝게 보이는 δ-$UZr_2$ 기지에 상대적으로 짙게 보이는 α-Zr 상이 결정립계를 따라 α-Zr 상이 분포하고 있는 것으로 나타났다. 냉각속도가 10.8 ℃/min으로 빠른 경우 α-Zr 상은 결정립계 뿐만 아니라 결정립에서도 lath 형태로 석출되었다 (그림 6a). 냉각속도가 느릴수록 결정립의 크기는 증가하였으며, α-Zr 상의 형상은 lath 형태에서 bulky 형태로 변화하는 경향을 나타내었다. 특히 냉각속도가 1.8 ℃/min으로 매우 느린 경우 bulky 형태의 Zr-rich 상이 잘 발달되었다 (그림 6b). 이러한 현상은 냉각속도가 느릴수록 고온에서 유지시간이 증가되므로 결정립 성장 현상에 따른 것으로 생각된다. 또한 냉각속도가 빠를수록 기지내에 과포화된 Zr 성분이 미세하게 석출되는 반면, 냉각속도가 느릴수록 기지내에 분포하고 있던 Zr 성분이 석출되기 위한 시간이 충분하였기 때문에 Zr 상의 형상이 bulky 형태로 변화하기 때문으로 판단된다.

그림 7은 냉각속도에 따른 Zr-U 소결체의 밀도에 미치는 영향을 보여주고 있다. Zr-U 소결체의 밀도는 소결과정에서 냉각속도가 느릴수록 밀도가 조금 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 고온에서 유지시간이 증가할수록 Zr과 U의 원자간의 확산반응이 더욱 활발히 진행되어 기공이 감소하였기 때문으로 생각된다.

그림 8은 냉각속도에 따른 Zr-U 소결체의 미세경도에 미치는 영향을 보여주고 있다. Zr-U 소결체의 밀도는 소결과정에서 냉각속도가 빠를수록 미세경도는 증가하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 소결체의 미세경도는 결정립 크기가 작거나 석출물의 함량이 증가할수록 증가한다. 따라서 냉각속도가 빠를수록 경도가 증가하는 것은 결정립 크기가 작아지고 미세한 α-Zr 석출물이 석출되었기 때문으로 보여진다. 소결체의 미세경도가 높은 현상은 annealing과 같은 후속 열처리로 제어할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. Zr-U 소결체에서 Zr 상의 분포

그림 9는 Zr-U 소결체를 제조하는 과정에서 냉각속도가 소결체 내에서 Zr 상의 분포에 미치는 영향을 보여주고 있다. 소결체 단면 그림에서 소결체의 상단면은 소결하는 과정에서 도가니 하단의 base plate와 접촉하고 있는 면이다. 냉각속도가 1.8 ℃/min으로 매우 느린 경우 소결체의 상단 종단면에서는 Zr 상의 편석 현상이 발생하였다 (그림 9a). 이러한 Zr 상의 편석은 냉각과정에서 Zr이 저온 영역으로 이동하였기 때문에 발생한 것이다. 저온 영역으로 Zr 성분이 이동하는 구동력은 γ 및 δ 상에서 Zr의 화학 포텐셜의 차이에 기인하며, 상변태 온도인 606℃ 근처에서 다른 상보다는 δ 상에서 Zr의 화학 포텐셜이 낮은 것으로 알려져 있다 [14]. 따라서 냉각하는 과정에서 Zr 성분의 이동은 소결체가 도가니 하단의 plate와 접촉하고 있는 저온영역으로 이동하기 때문에 Zr 상의 편석현상이 발생한 것으로 보여진다. 이에 비하여 냉각속도가 증가할수록 이러한 Zr 성분의 편석현상은 점차 감소하였으며, 냉각속도가 10.8 ℃/min으로 비교적 빠른 경우 Zr 편석현상은 상당히 억제되는 것으로 나타났다 (그림 9d). 이러한 현상은 소결 후 냉각과정에서 냉각속도가 빠를수록 소결체 전체 영역에서 열구배가 비교적 균일하게 발생하여 Zr 성분의 이동현상이 억제되었기 때문으로 보여진다. 따라서 Zr 상이 균일하게

분포한 Zr-U 소결체를 얻기 위해서는 소결과정에서 냉각속도를 빨리하여 소결체 내의 온도구배를 낮추는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

## 4. 결론

Zr (60 wt.%)-U (40 wt.%) 분말을 혼합하고 성형한 후 소결하는 과정에서 냉각속도가 Zr-U 소결체 (50 g)의 미세조직과 경도 등에 미치는 영향을 평가하였다. 냉각속도가 증가할수록 δ-$UZr_2$ 기지내에 α-Zr 상이 결정립계를 따라 lath 형태로 미세하게 분포하는 반면, 냉각속도가 느릴수록 δ-$UZr_2$ 기지내에 α-Zr 상이 bulky 형태로 나타났다. 또한 소결체에서 α-Zr 상의 분포를 관찰한 결과 냉각속도가 빠를수록 α-Zr 상의 편석이 거의 발생되지 않았으나, 냉각속도가 느릴수록 국부적으로 α-Zr 상의 편석이 발생되었다. 특히, 소결체의 열구배가 크게 발생되는 부위에서 α-Zr 상의 편석이 많이 관찰되었다. 소결온도에서는 Zr과 U 분말이 서로 확산하여 단상 (β-Zr)의 고용체를 형성하고 있으며, 냉각과정에서는 606℃ 근처의 온도에서 공석반응으로 인하여 δ-$UZr_2$ 기지내에 α-Zr 상이 석출된다. 이때 Zr 성분은 소결체 내의 열구배에 의하여 낮은 온도 영역으로 확산되어 석출되므로 α-Zr 상이 편석되는 것으로 알려져 있다. 따라서 상변태 온도인 606℃ 근처에서 냉각속도가 빠를수록 α-Zr 상이 편석을 억제할 수 있는 것으로 나타났다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력중장기사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. G.L.Hofman, L.C.Walters and T.H.Bauer, Prog. Nucl. Ener., 31 (1997) 83.
2. C.E.Till, I.Chang Y. and W.H.Hannum, Prog. Nucl. Ener., 31 (1997) 3.
3. D.D.Keiser, Jr. and M.A.Dayananda, Metall. Trans. A, 25A (1994) 1649.
4. K.Nakamura, et. al., J.Nucl.Mater., 275 (1999) 246.
5. 김태규, 주근식, 송재숙, 고영모, 이종탁, 손동성, 2003 한국원자력학회 춘계학술발표회 논문집, 2003
6. 김태규, 박종혁, 주근식, 박종만, 이종탁, 손동성, 2003 한국원자력학회 춘계학술발표회 논문집, 2003
7. T.W. Knight and S. Anghaie, J. Nucl. Mater., 306 (2002) 54.
8. S.M.Chaudeur, H.Berthiaux, S.Muerza and J.Dodds, Powd. Tech., 128 (2002) 131.
9. T.Ogata, M.Akabori, A.Itoh and T.Ogawa, J.Nucl.Mater., 232 (1996) 125.
10. M.Akabori, A.Itoh, T.Ogawa and T.Ogata, J.Alloy.Comp., 271-273 (1998) 597.
11. T.Ogawa, et. al., J.Alloy.Comp., 271-273 (1998) 670.
12. 김태규, 최현승, 주근식, 이종탁, 손동성, 2003 한국원자력학회 추계학술발표회 논문집, 2003
13. R.I.Sheldon and D.E.Peterson, in: Binary Alloy Phase Diagrams, T.B.Massalski ed. American Society of Metals, 1986, p. 2150.
14. M.Kurata and T.Inoue, J. Nucl. Mater., 208 (1994) 144.

Table 1. Chemical composition of Zr-powder

(ppm)

| Zr | H (max.) | O (max.) | N (max.) | Hf | Fe | Al | Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Bal. | 100 | 4000 | 700 | 100 | 205 | 14 | 80 |

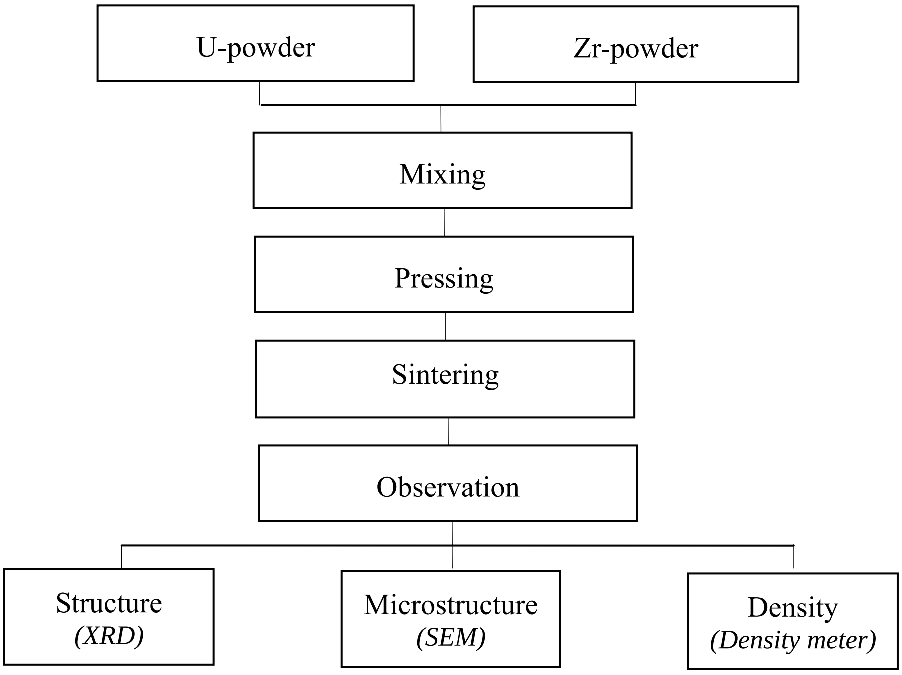


Fig. 1. Experimental procedures on the preparation and observation of the sintered Zr-U alloys.

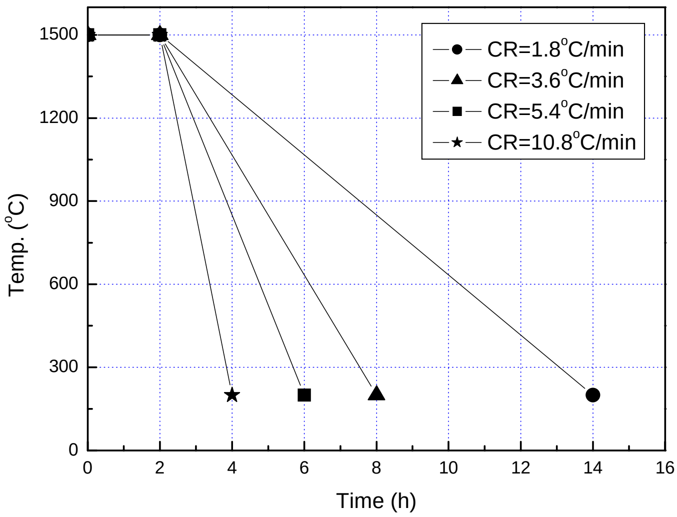


Fig. 2. Cooling rates after holding at 1500℃ for 2 hours.

Fig. 3. Zr-U alloy sintered at 1500°C in high vacuum for 2 hours.

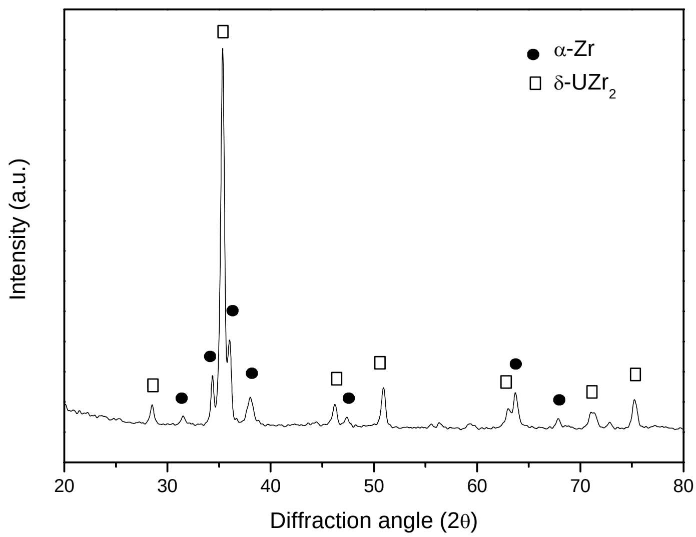


Fig. 4. X-ray diffraction pattern on the sintered U-Zr alloy.

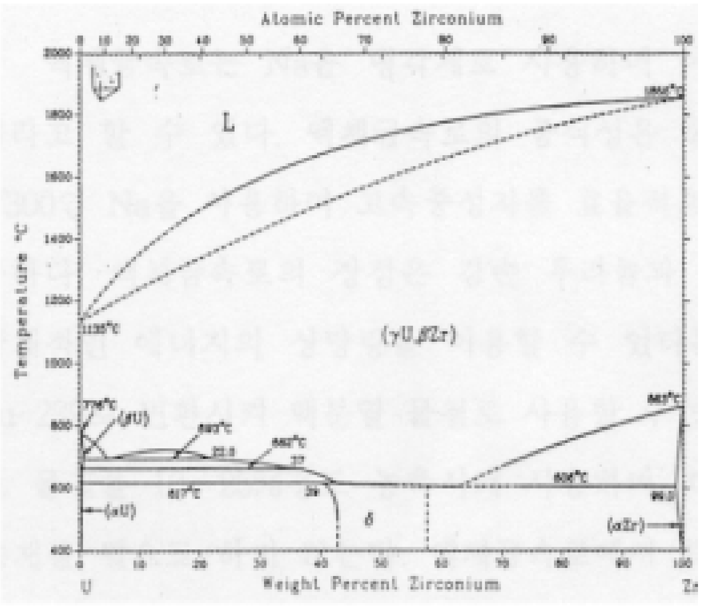


Fig. 5. Equilibrium phase diagram of Zr-U binary system [13].

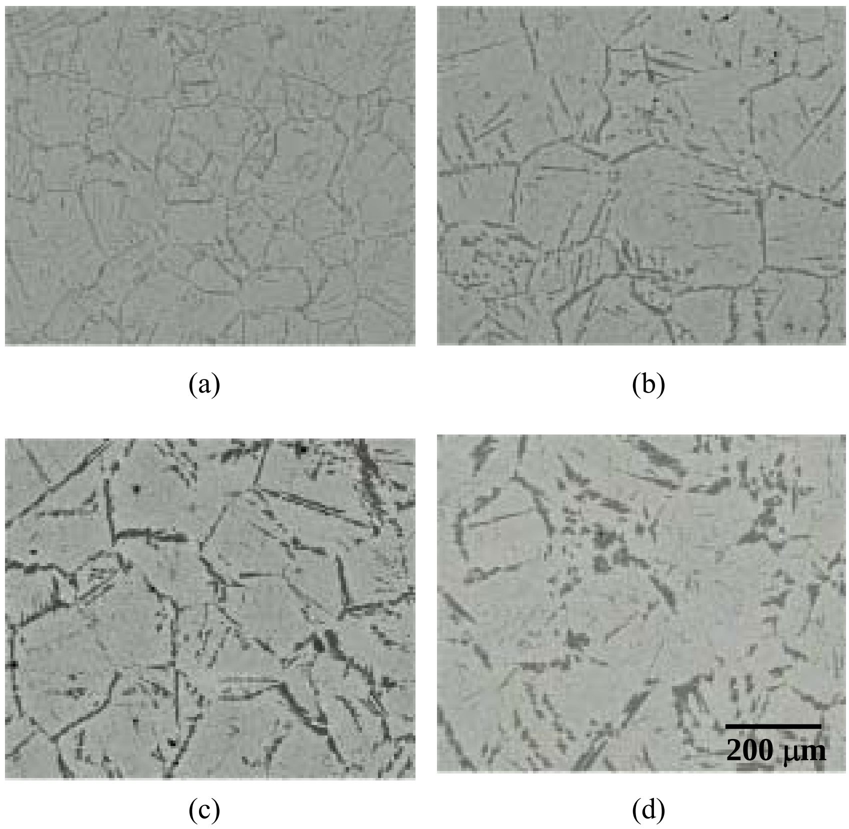


Fig. 6. Microstructures of Zr-U alloys with cooling rates of (a) 10.8, (b) 5.4, (c) 3.6 and (d) 1.8 °C/min after sintering at 1500°C for 2 hours.

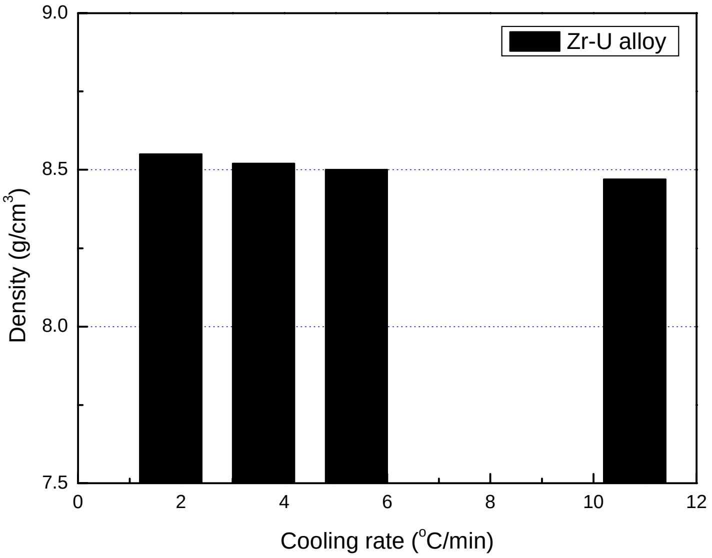


Fig. 7. Effects of cooling rate on the density of sintered Zr-U alloys.

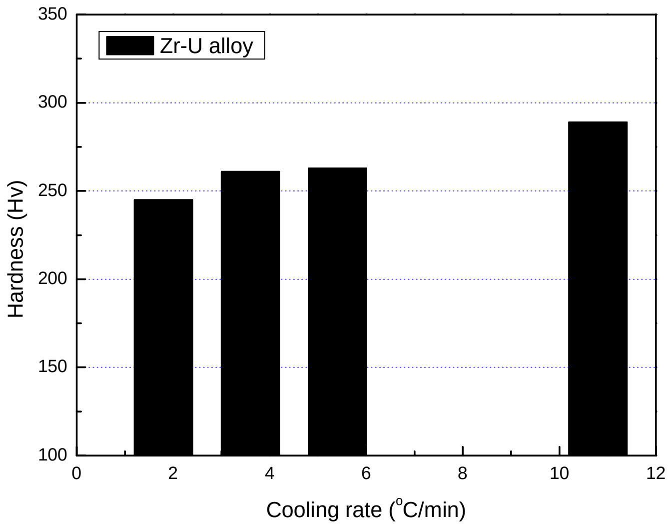


Fig. 8. Effects of cooling rate on the hardness of sintered Zr-U alloys.

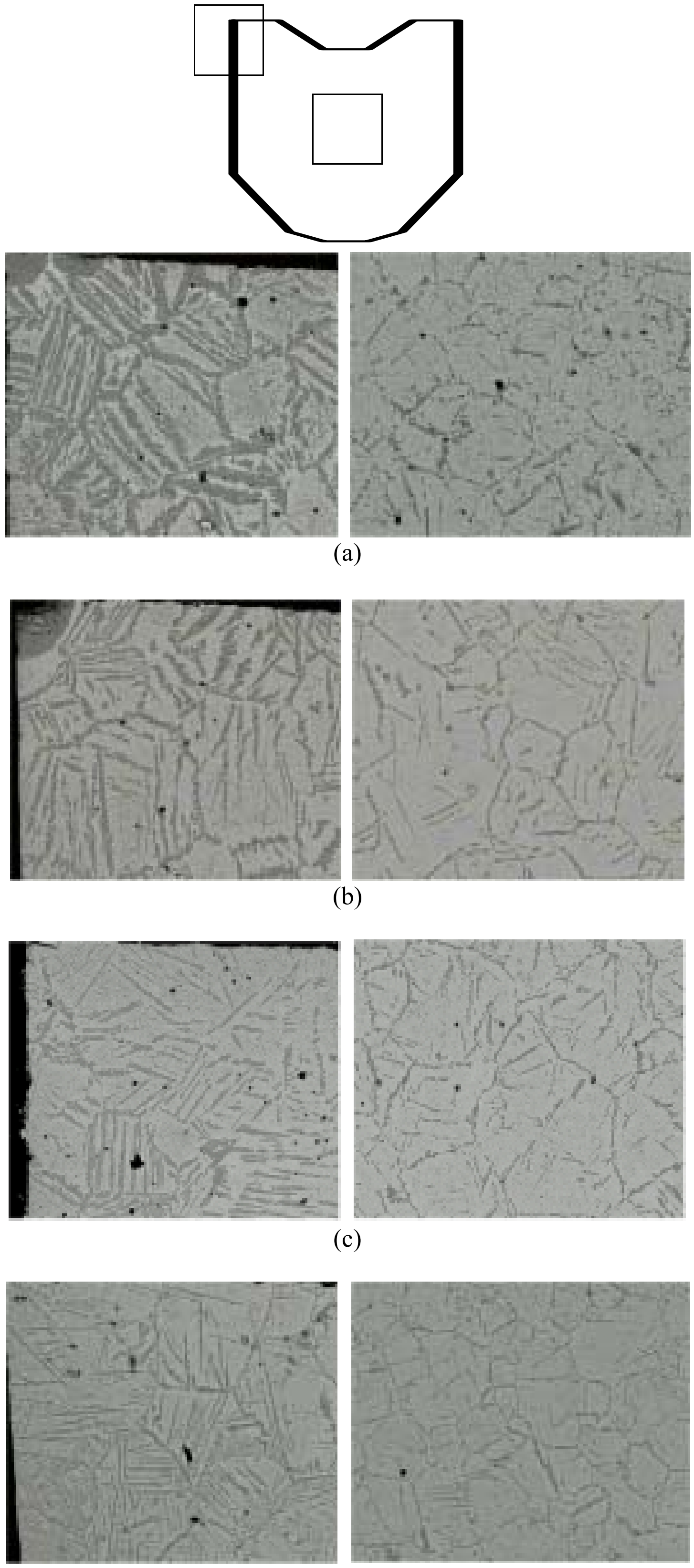

Fig. 9. Microsturctures of sintered Zr-U alloys with cooling rates of (a) 1.8, (b) 3.6, (c) 5.4 and (d) 10.8 $^{o}$C/min after sintering at 1500$^{o}$C for 2 hours.