

**U-Zr 금속연료의 열적 안정성 및 연료심/피복재와의 계면반응**  
**Thermal Stability of the U-Zr Metallic Fuel and Interface Reaction**  
**in the Fuel/Cladding**

조항식, 박종혁, 송재숙, 주근식, 고영모, 박종만, 이종탁, 손동성

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

**요 약**

동심압출한 U-Zr 금속연료를 590°C와 700°C에서 열처리 후 열적 안정성과 심재/피복재 계면 반응을 연구하였다. U-Zr 연료봉은 열처리 후 부피 및 밀도의 변화가 거의 없는 좋은 열적 안정성을 나타내었고, 심재와 피복재의 계면은 gap이 없는 금속학적으로 접합되어 있다. 590°C에서 열처리한 후에는 길게 배열되어 있던  $\alpha$ -Zr상이 잘게 끊어져 구형으로 변화되며, 700°C에서 열처리한 후에는 고용체 상태로 되어 압출 조직특성이 없어지고, 열처리 후 냉각하면서 상변화가 일어나  $\alpha$ -Zr상이 구형으로 형성된다. 열처리 시간이 증가할수록 연료심/피복재 계면 반응층의 두께가 증가하였으며, 590°C에 비하여 700°C의 경우가 반응층이 더 두껍게 나타났다. 590°C의 경우에는 장기간 열처리 시 심재/피복재 계면에 기공이 생성되었다. 이는 확산계수의 차이로 인한 Kirkendall 효과로 생각된다.

**Abstract**

This study has been undertaken to investigate both the thermal stability of the U-Zr metallic fuel and the interface reaction between core and cladding after heat treatments at 590°C and 700°C. After heat treatment, U-Zr fuel rod has a good thermal stability with no change in the volume and density. The interface between fuel/cladding after co-extrusion showed a metallurgical bonding. After heat treatment at 590°C, the long aligned  $\alpha$ -Zr phase was changed into round shape. But after heat treatment at 700°C,  $\alpha$ -Zr phase was changed into solid solution and decomposed to the round shaped  $\alpha$ -Zr and  $\delta(UZr_2)$  phase. Thickness of reaction layer between core and cladding was increased with increasing the heat treatment time and became thicker at 700°C compared to that at 590°C. Small porosities were found along the interface of fuel/cladding after heat treatment at 590°C. This phenomena can be explained by Kirkendall effect due to a difference of the diffusion coefficient between U and Zr atoms.

## 1. 서 론

U-Zr, U-Pu-Zr 합금 등 금속연료는 세라믹 연료에 비하여 높은 열전도도를 가지고 있어 핵 연료내부의 온도를 급격하게 떨어뜨려 사고시 안전에 유리하며 연료의 효율을 증대할 수 있고, 연료의 낮은 운전 온도는 핵생성 물질(fission production)의 축적으로 기인되는 팽윤(solid swelling)을 억제한다. 또한 연료 제조방법의 편리성과 사용 후 연료의 간편한 처리 등의 좋은 점들을 가지고 있어 다양한 연구개발이 진행되고 있다[1-4].

금속연료에 동심 압출기술을 적용하여 핵연료를 제조하면 피복관에 장입하여 사용하는  $UO_2$  pellet의 세라믹 연료나 미국의 IFR 금속연료에 비하여 다양한 모양의 핵연료를 제조할 수 있으며 제조공정의 단순화로 경제성을 향상시켜 제조원가를 현저히 줄일 수 있다. 동심압축 기술을 적용하여 금속연료를 제조하는 경우 피복재인 Zr-1Nb은 내식성이 우수하고, 운전 중 부식 균열(cracking)이 잘 일어나지 않으며, 중성자 조사중 소성변형이 가능하여 팽윤에 도움이 되며, 좋은 기계적 성질을 가지고 있어 산업적으로 널리 사용된다[5].

이러한 장점에도 불구하고 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 수반된다.[6-8]

또한 기존의 금속연료는 U-Zr 심재를 다양한 조성의 stainless steel 계의 피복관에 장입하고 그 간극을 Na로 채워 열 전달을 돕는 방법을 사용하여 팽윤 발생시 심재와 피복재 사이의 계면반응이 관심의 대상이 되었다[1,3, 9-12]. 본 연구에 사용된 금속연료는 U-Zr 심재와 Zr-1Nb 피복재를 동심압출하여 제조된 것으로서 심재와 피복재가 금속학적으로 접합되어 있으므로 계면반응의 유무가 더욱 중요시된다.

따라서 본 실험에서는 동심압출한 U-Zr 금속연료의 U-Zr 심재와 Zr-1Nb 피복재의 접합상태를 확인하고, 피복된 금속연료를 운전온도 및 상 변화 온도이상에서 장시간 열처리하여 연료심재인 U-Zr합금의 열적 안정성을 분석하고, 심재/피복재 계면에서 일어나는 반응을 분석하였다.

## 2. 실험방법

U분말은 원심분무장치에 감손 우라늄 derby를 용해 분무하여 구형분말을 제조하여 사용하였으며, 제조된 분말을 체로 분석하여  $125\mu m$  이하 만을 사용하였고, 그 평균입도는 약  $48\mu m$ 이었다. Zr분말은 hydriding-dehydriding 방법으로 제조된 평균입도가  $45\mu m$ 이고,  $125\mu m$  이하인 분말을 사용하였다.

Zr분말과 U분말을 60/40 wt% 비율로 V 형태의 tumble mixer를 사용하여 75 rpm.으로 2시간 동안 혼합하였다. 압분은 건전한 압분체의 제작을 위해 double action press을 사용하여  $4400\text{kgf/cm}^2$ 의 압력을 가하여 20초간 유지시켜 압분하였으며, 1회 압분량은 100g 정도로 하였다.

압분체의 소결은 산화를 방지하기 위하여 고진공이 유지되는 진공소결로를 사용하였으며, 알루미늄( $Al_2O_3$ ) 도가니와 시편의 반응을 막기 위하여 도가니 바닥에 이트리아( $Y_2O_3$ ) 분말을 도포한 지르코니아( $ZrO_2$ ) 판을 놓은 후 그 위에 시편을 올려놓고 소결하였다. 소결 조건은  $1500^\circ C$ 에서 2시간으로 하였으며, Zr 분말에서 발생하는 가스를 제거하기 위하여  $600^\circ C$ 에서 8시간 정도 유지한 후 소결 공정을 진행하였다.

제조된 U-Zr 소결체를 가공한 Zr-1wt%Nb 캔에 넣은 후 진공 분위기에서 전자빔 용접으로 밀봉한 후 간접방식으로 고온에서 동심 압출하여 심재와 피복재가 접합된 일체형 연료봉을 제조하였다. 연료봉을 절단하여 석영관에 진공 밀봉한 후 BOX 로를 사용하여 상태도에서 상변화 온도인  $610^\circ C$  전후 온도인  $590^\circ C$ 와  $700^\circ C$ 에서 500시간, 1000시간 열처리 후 공냉하였다.

시편 열처리 전/후의 무게, 부피 및 밀도를 측정하고 길이방향과 단면방향으로 절단하여 연마한 다음 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 BE (Back-scattered Electron) image의 미세조직과 EDS 분석을 통하여 U-Zr 합금의 열적 안정성을 분석하고, 심재/피복재의 계면 반응을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

순수 U 금속의 이방성으로 인하여 금속핵연료의 조사성장이 일어나 치수의 안정성이 떨어진다. 이러한 문제점을 해결하고자 U 금속에 Mo, Zr, Nb 등의 원소를 첨가하여 U 합금 제조한다. 핵연료로 사용하는 U 합금 중 U-Zr 합금이 열적인 안정성이 우수하다.

U-Zr 합금의 열적 안정성은 장기간 연료의 교환 없이 운전하는 일체형 핵연료 특성상 매우 중요하다. Table 1은  $590^\circ C$ , 2는  $700^\circ C$ 의 열처리 온도에서 1000시간까지의 연료봉의 물성치 변화를 나타낸 표이다. 이때의 시편은 동심압출한 U-Zr 연료봉을 길이 50mm로 절단하여 연료심과 피복재가 합쳐진 무게, 부피, 밀도를 나타낸다.  $590^\circ C$ 에서 열처리한 연료봉의 무게, 부피, 밀도가 시간이 1000hr. 까지 증가하여도 거의 변화를 보이지 않았다. 열처리 온도가  $700^\circ C$ 인 table 2에서도 시간증가에 따른 변화가 나타나지 않는다. 이는  $590^\circ C$ 와  $700^\circ C$  온도에 관계없이 열처리 시간 1000hr.까지는 열처리에 따른 팽윤현상은 일어나지 않은 것으로 보인다.

Table 1. Physical properties variation with heat-treatment time at  $590^\circ C$ .

	Before HT	300hr.	500hr.	750hr.	1000hr.
Weight (g)	10.3208	10.3190	10.3193	10.3218	10.3205
Volume ( $cm^3$ )	1.3053	1.3075	1.3075	1.3033	1.3070
Density ( $g/cm^3$ )	7.9068	7.8908	7.8920	7.9196	7.8950

Table 1. Physical properties variation with heat-treatment time at 700°C.

	Before HT	300hr.	500hr.	750hr.	1000hr.
Weight (g)	10.0183	10.0190	10.0175	10.0173	10.0175
Volume (cm <sup>3</sup> )	1.2658	1.2710	1.2725	1.2673	1.2723
Density (g/cm <sup>3</sup> )	7.9138	7.8822	7.8721	7.9046	7.8730

Fig. 2는 열간 동심압출한 연료봉의 연료심과 피복재의 접합상태를 보여주는 SEM BE image이다. 동심 압출한 연료봉의 심재인 U-Zr 합금은 기지조직인 흰색의  $\delta$ 상(UZr<sub>2</sub>)과 회색의  $\alpha$ -Zr상으로 이루어져 있다. 단면방향이나 길이방향 모두  $\alpha$ -Zr상이 균일하게 분포되어 있으며, 연료봉 길이 방향의 경우 압출 방향을 따라  $\alpha$ -Zr상이 나란하게 배열되어 있고, 연료심/피복재의 접합이 기계적인 결합(mechanical bonding)이 아닌 금속학적인 결합(metallurgical bonding)을 이루고 있음을 보여준다. 이러한 심재와 피복재의 계면에 gap이 없는 금속학적인 접합은 핵연료 운전 중 열 전달에 매우 유리하므로 핵연료의 연소도를 증가시킬 수 있다.

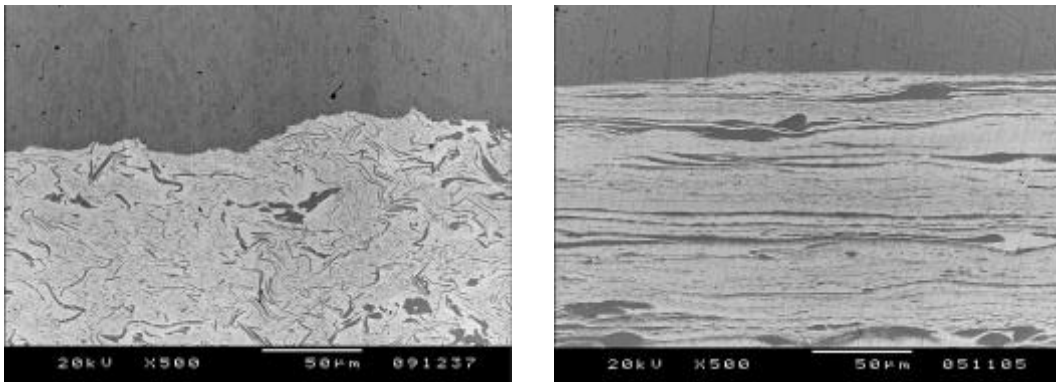


Fig. 2. SEM BE images of the core/clad boundary in the fuel rod.  
(transverse-left, longitudinal-right cross section)

Fig. 3은 590°C와 700°C에서 시간에 따라 열처리한 연료심의 SEM BE image를 나타내었다. U-Zr 합금의 2 상 구역인 590°C에서 열처리가 진행됨에 따라 열처리 전에 길게 배열되어 있던  $\alpha$ -Zr상이 잘게 끊어져 구상화가 이루어진다. 열처리 시간이 길어짐에 따라 구상화가 더욱 더 진행되어  $\alpha$ -Zr상이 구형의 형태로 형성된다. 이러한 현상은 압출로 인하여 길게 배열되어 있던  $\alpha$ -Zr상이 열처리가 진행됨에 따라 표면에너지를 줄어드는 안정한 구형으로 변화하는 것으로 생각

된다[9-12].

한편 U-Zr 합금의 1 상 구역인 700°C에서 열처리한 미세조직은 590°C에서 열처리한 조직보다  $\alpha$ -Zr상 분해가 더 진행되어 압출 조직특성이 거의 보이지 않는다. 이러한 현상은 590°C에서 진행된 확산에 의한 안정상 형성이 아닌 상변화에 의한 안정상으로 생성 기구(mechanism)이 다르다. 700°C에서 열처리가 진행된다면 2상 구역이 아니고 1상 구역이므로  $\alpha$ -Zr상과  $\delta$ 상( $UZr_2$ )이 분해되어 고용체(solid solution)를 이루며 1 상으로 되어 연료봉의 압출한 조직특성이 없어져 열처리되며, 열처리 후 냉각하면서 고용체인 1상이 상변화가 일어나 2상인  $\alpha$ -Zr상과  $\delta$ 상( $UZr_2$ )이 생성된다[8]. 열처리 온도 700°C는 상변화 온도인 615°C보다 약간 높은 온도구역으로  $\alpha$ -Zr상이 완전하게 분해되지 않고 일부 남아있는 것을 길이방향 단면에서 알 수 있다. 따라서 냉각되면서 상변화에 의하여 생성된  $\alpha$ -Zr상은 확산에 의하여 형성되므로 둥근 형태로 590°C에서의 조직특성과 다른 특성을 나타낸 것으로 판단된다.

Fig. 3 SEM BE image of the center area after heat-treatment with various time at 500°C and 700°C.

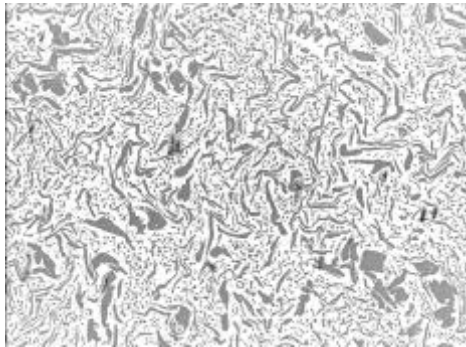
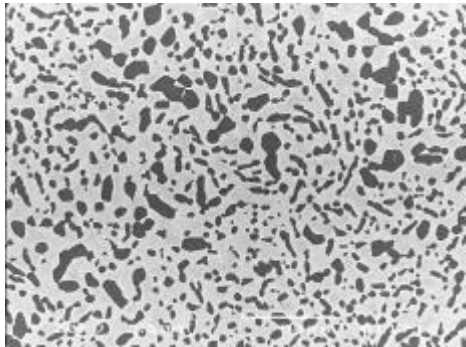
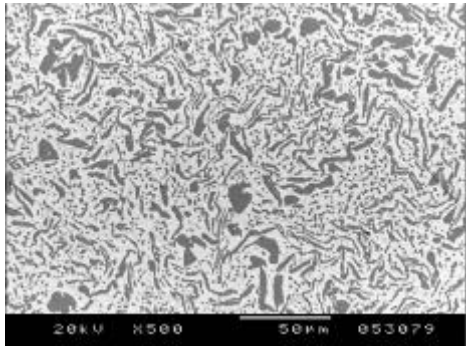
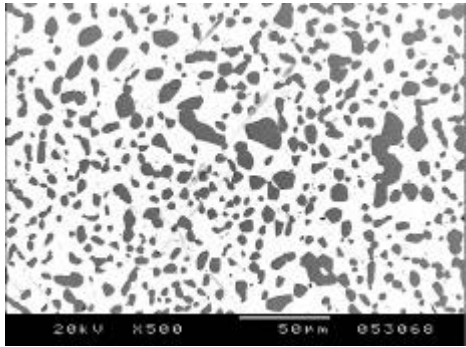
Temp Time	Transverse cross-section at 590°C	Transverse cross-section at 700°C
500 hr.		
1000 hr.		

Fig. 4는 590°C에서 열처리한 연료심/피복재 계면의 SEM BE image이다. 열처리가 진행됨에 따라 U원자가 피복재인 Zr-1Nb 쪽으로 확산이 이루어져 계면에서의 반응층 두께는 열처리 시간에 따라 증가하는 것을 보여준다. U원자의 확산은 피복재인 Zr-1Nb의 입계를 따라 확산이 일어나며, 반응이 지속적으로 진행되면 연료심/피복재 계면에서 피복재의 입자(grain)가 분리되는 것을 보여준다. 590°C, 700°C에서 1000hr. 열처리한 연료심/피복재 계면에서는 기공이 나타나지 않으나, 590°C, 1500hr. 열처리한 연료심/피복재 계면에서는 계면을 따라 작은 기공이 형성되었다. 이러한 현상은 확산 계수가 큰 U 원자가 피복재 쪽으로 확산이 활발하게 일어나 U, Zr 원자 확산속도 차에 의한 Kirkendall 효과로 인하여 기공이 형성된 것으로 판단된다[7.]

Fig. 5는 700°C에서 열처리한 연료심/피복재 계면의 SEM BE image이다. 열처리가 진행됨에 따라 590°C에서 열처리한 결과와 유사한 결과를 나타낸다. 그러나 590°C에서 열처리한 연료심/피복재 계면을 따라 형성되는 기공이 보이지 않는다.

Fig. 6은 열처리 온도 590°C와 700°C에서 시간에 따른 반응층의 두께를 나타낸 것이다. 열처리 시간이 증가할수록 반응층의 두께가 증가하였으며, 590°C에 비하여 700°C의 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.

#### 4. 결 론

동심압출로 제조된 U-Zr 금속연료를 590°C와 700°C에서 열처리 후 열적 안정성과 심재/피복재 계면 반응을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 열처리 전,후의 부피, 밀도는 큰 변화가 없었다. 이는 590°C와 700°C에서는 장시간 열처리에 따른 팽윤현상이 거의 일어나지 않은 것으로 U-Zr 합금의 열적 안정성이 우수함을 알 수 있었다.
- 심재와 피복재의 계면에 gap이 없는 금속학적인 결합(metallurgical bonding)을 이루고 있어 핵연료 운전 중 열 전달에 매우 유리하다.
- 590°C에서 열처리가 진행됨에 따라 열처리 전에 길게 배열되어 있던 α-Zr상이 잘게 끊어져 표면에너지가 감소하는 안정한 구형으로 변화하며, 700°C에서의 열처리는 고용체 상태로 되어 압출 조직특성이 없어지고, 열처리 후 냉각하면서 상변화가 일어나 α-Zr상이 구형으로 형성되므로 590°C에서와 형성 기구가 다른 특성을 보인다.
- 열처리 시간이 증가할수록 연료심/피복재 계면 반응층의 두께가 증가하였으며, 590°C에 비하여 700°C의 경우가 반응층이 더 두껍게 나타났다.
- 590°C의 경우에는 장기간 열처리 시 심재/피복재 계면에 기공이 생성되었다. 이는 확산계수의 차이로 인한 Kirkendall 효과로 보여진다.

Fig. 4 SEM BE image of the core/cladding interface after heat-treatment with various time at 590°C.

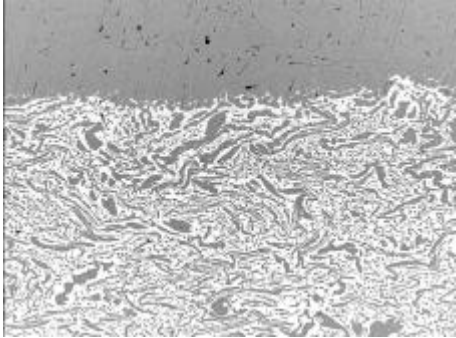
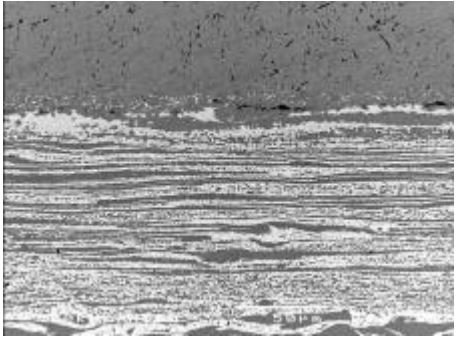
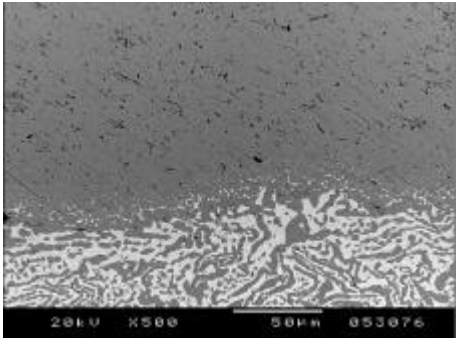
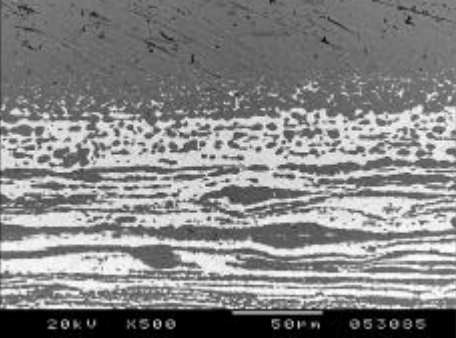
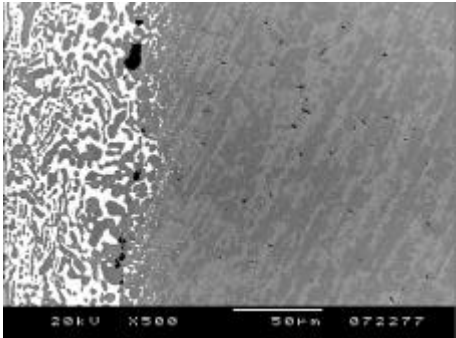
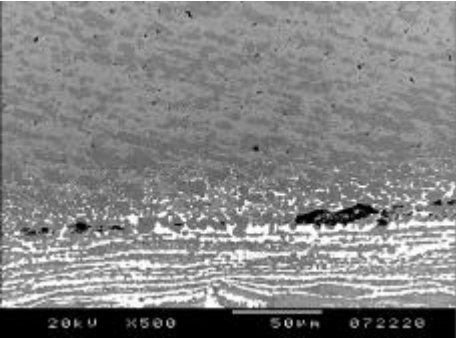
Temp Time	Transverse cross-section at 590°C	Longitudinal cross-section at 590°C
500 hr.		
1000 hr.		
1500 hr.		

Fig. 5 SEM BE image of the core/cladding interface after heat-treatment with various time at 700°C.

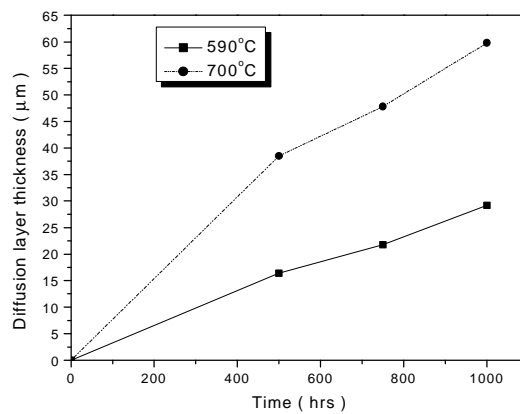
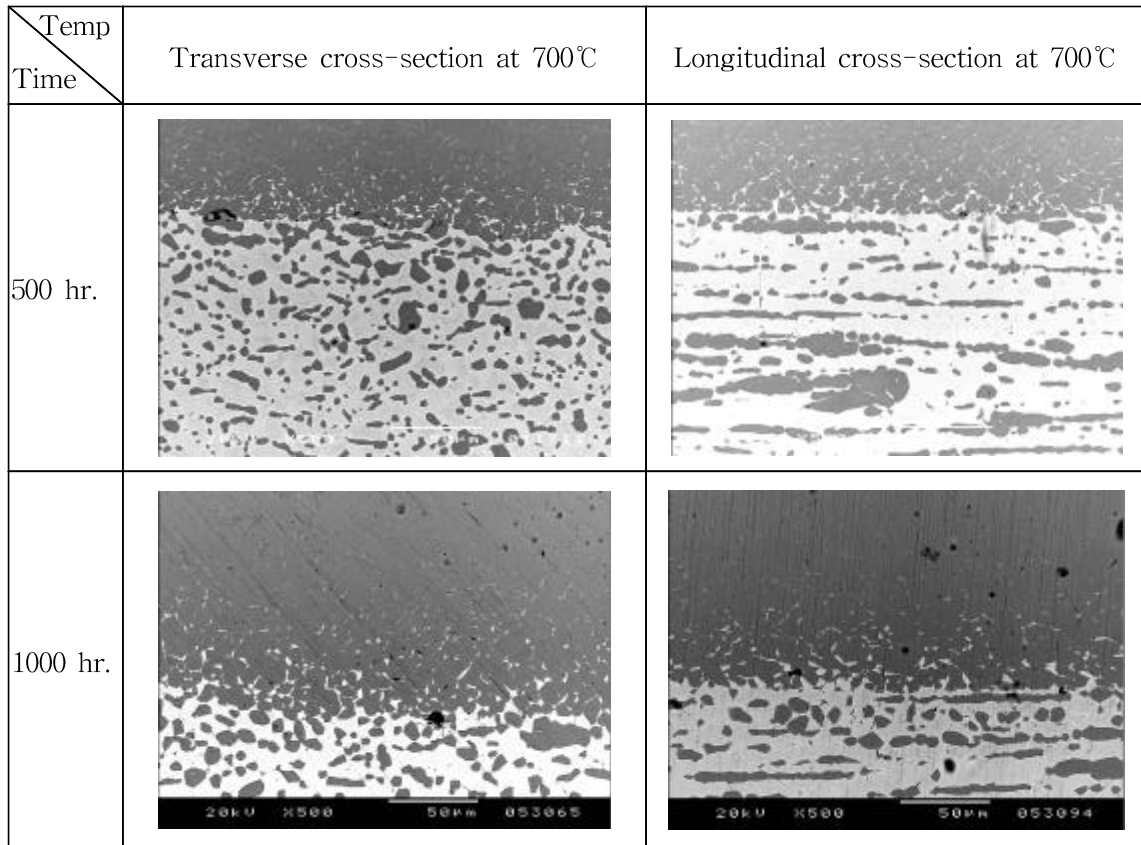


Fig. 6 Thickness of the reaction layer with heat treatment time at 590°C and 700°C.



## 참고문헌

1. G.L.Hofman, L.C.Walters, and T.H.Bauer, Progress in Nuclear Energy, Vol.31, No.1/2, pp.83-110,1997
2. C.E. Till, I. Chang Y. and W.H. Hannum, Prog. in Nucl. Energy, Vol. 31, 1997, pp. 3-11.
3. D.D. Keiser, Jr. and M.A. Dayananda, Metallurgical Transaction A, 25A, 1994, pp. 1649.
4. G.L. Hofman, L.C. Walters and T.H. Bauer, Prog. in Nucl. Energy, Vol. 31, 1997, pp. 83-110
5. Nikishov O.A., et al. "U-Zr metal fuel" Private communication.
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. Phase Transformation in Materials, 2nd Ed. D.A. Porter and K.E. Easterling., 1992
9. 황준연, "U-Zr계 금속연료의 열적 안정성 및 Stainless Steel계 피복관과의 확산반응", 전북대학교, 1999
10. 조항식, 이종탁, 박종만, 송재숙, 김훈, 주근식, 손동성, 원자력학회 '2001춘계학술발표회논문집'
11. 조항식, 이종탁, 박종만, 송재숙, 주근식, 손동성, 원자력학회 '2002 춘계학술발표회 논문집'
12. 김훈, "U-Zr 합금과 피복재 계면에서의 확산반응", 충남대, 2001