

금속연료의 미세조직과 석출물 분석

이종탁, 주근식, 강영호

한국원자력연구소

황준연

전북대학교

요 약

액체금속로용 금속연료인 U-10wt.%Zr 합금의 기지조직은 공석조직으로 α uranium과 UZr_2 인 δ 상이 교대로 나타나는 층상조직을 이루고 있다. 잘 발달된 층상조직의 두께는 α U이 40-80 μ m, δ 상인 UZr_2 는 20-30 μ m로 α U이 δ 상의 2-3배 정도 된다. 기지조직내에 나타나는 등근 형태의 석출물 크기는 ϕ 5-12 μ m이며, 응집된 석출물의 크기는 ϕ 15-25 μ m이다. 석출물의 TEM SADP과 EDS 분석결과 순수한 α Zr이 아니고 산소에 의하여 안정화되고 소량의 uranium을 함유한 Zr rich 상으로 α Zr과 같은 hexagonal 결정구조를 갖는다. Rod 형태 및 사각형태의 석출물은 tetragonal 결정구조를 갖는 $SiZr_2$ 상이다.

1. 서 론

액체금속로용 금속연료는 세라믹 연료에 비해 밀도와 열전도도가 높은 특성을 가진다. 이와 같은 특성으로 인해 금속연료는 고유 안전성이 확보되며 금속연료 노심은 노심의 compact 화, 연소기간의 장기화, blanket 없는 노심, 낮은 FP 제어계수 및 waste burner 등 노심에 대한 고성능 및 신개념 적용이 가능한 이점을 가지고 있다. 그러나 액체금속로용 금속연료는 높은 swelling 거동 및 피복재와의 공정반응 등으로 인하여 낮은 연소도를 나타내기 때문에 경제성 측면에서 세라믹연료에 비해 불리하다고 알려져 왔다[1].

그러나 근래에 미국 ANL EBR-II에서는 핵분열 생성기체 기포를 쉽게 plenum으로 방출할 수 있는 층상조직(lamellar structure)을 갖는 U-Zr, U-Pu-Zr 합금연료를 개발하였다. 이러한 합금연료는 층상조직을 가지고 있으므로 핵분열 생성기체(fission gas)의 방출이 용이하며 연소도를 19 at.% 이상으로 증가시킬 수 있고, 피복관과의 양립성이 양호하기 때문에 액체금속로용 구동 핵연료 또는 blanket 재료로 사용되기에 적합하여 금속연료가 새롭게 부각되고 있다[2].

본 연구에서는 핵연료 조사후 조직 및 핵연료/피복관 반응을 분석하는 데 필요한 기초자료를 확보하고자 진공유도용해로를 이용하여 제조한 U-10wt.%Zr 합금봉의 미세조직에 나타나는 상 및 석출물을 SEM, TEM 및 EDS를 이용하여 분석하였다.

2. 실험방법

금속연료인 U-10wt.%Zr 합금은 미국 NMI(Nuclear Materials Institute)에서 제조한 감손 우라늄 derby와 순도 99.9%인 sponge 형태의 Zr 금속을 진공유도용해로에 장입하여 1.0×10^{-3} torr.의 진공도를 유지하면서 1600°C로 가열하여 용해한 후 석영관 몰드에 주조하였다. 도가니는 흑연 도가니에 Y₂O₃ 안정화 ZrO₂ plasma coating + Y₂O₃ slurry coating + ZrO₂ · SiO₂ slurry coating 하여 사용하였으며, 몰드는 φ10 석영관을 ZrO₂ · SiO₂ slurry로 도포하여 사용하였다.

U-10wt.%Zr 합금의 Zr 원소 및 불순물 함량을 화학분석을 통하여 조사하였으며, 미세조직은 SEM, TEM으로 관찰하였고, 상분석은 SEM과 TEM에 부착된 EDS로 성분분석을 하였다. TEM 시편은 twin jet thinner를 이용하여 제작하였으며 TEM은 200kv JEOL 200FXII 모델을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

U-10wt.%Zr 합금은 U-Zr 상태도[3]에 의하면 고온에서는 γ U와 β Zr의 고용체로 존재하나 693°C에서 공석반응이 일어나면서 β U와 γ_2 로 분해되어 상온에서는 α uranium과 δ 상인 UZr₂가 공존하는 공석조직을 갖는다. Fig. 1은 U-10wt.%Zr 합금의 SEM 및 TEM 조직사진으로 공석조직인 lamellar 조직을 보여준다. 이러한 lamellar 조직은 상의 경계면이 조사시 발생하는 fission gas를 방출하는 통로로 이용되어 운전중의 핵연료 팽윤을 저감하는 데 기여한다. 잘 발달된 lamellar 조직의 lamellar thickness는 α U이 40-80 μ m, δ 상인 UZr₂는 20-30 μ m로 α U이 δ 상보다 2-3배 정도 두껍다.

Fig. 2는 α U의 TEM BF image와 SADP이다. SADP 분석결과 zone axis가 $Z = [100]$, $Z = [\bar{1}10]$ 로 α uranium과 같은 orthorhombic 결정구조를 갖는 상임을 알 수 있다. TEM의 EDS 분석치는 95.5 - 99.1at.%U, 1.2 - 4.4at.%Zr로 이 상은 Zr을 소량 함유한 α uranium인 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 UZr₂ δ 상의 TEM BF image와 SADP이다. SADP 분석결과 zone axis가 $Z = [1\bar{1}2]$, $Z = [0\bar{1}1]$ 로 UZr₂ δ 상과 같은 hexagonal 결정구조를 갖는 상임을 알 수 있다. TEM의 EDS 분석결과 69.4 - 78.6 at.%Zr으로 나타났다. 균질한 δ 상의 Zr 성분함량 영역은 600°C에서 64.2 - 78.2 at.%Zr, 500°C에서 66.5 - 80.2 at.%Zr으로 온도가 낮을수록 Zr 성분함량이 증가한다[4]. TEM의 EDS 분석치의 Zr 성분함량이 균질한 δ 상의 Zr 성분함량 영역내에 포함되어 분석상이 δ 상임을 보여준다.

기지조직이외의 존재하는 석출물들을 Fig. 4에 나타내었다. 등근(globular)형태와 rod 및 각진 형태의 석출물을 보여준다. 등근형태의 석출물 크기는 φ5-12 μ m이며, 응집된 석출물의 크기는 φ15-25 μ m이다. Fig. 5는 등근형태의 석출물의 TEM BF image와 SADP이다. SADP 분석결과 zone axis가 $Z = [0001]$, $Z = [\bar{2}110]$ 인 α Zr과 같은 hexagonal 결정구조를 갖는 상임을 알 수 있다. SADP 분석에서 (10 $\bar{1}0$), (0001), (11 $\bar{2}1$) 등의 면간거리가 순수 α Zr보다 약간 증가하고 TEM의

EDS 원소 분석결과 95.3 - 99.6 at.%Zr으로 Zr rich phase 나타났다. U-Pu-Zr 합금에 나타나는 이러한 등근형태의 상은 α Zr이 산소나 질소에 의하여 안정화된 고용체라고 보고하고 있다[5]. EDS 분석에서 질소는 검출되지 않았으나 약간의 산소는 검출되었으며, 화학분석결과 산소함량이 1500-2300 ppm이었다. 기지조직내의 산소의 존재와 면간거리 증가, 즉 lattice parameter 증가는 산소의 일부가 α Zr에 침입형으로 고용되어 나타난 현상이라 생각된다. 또한 등근형태의 석출물은 900℃에서 약 100시간 균질화처리 후에도 변화가 없는 것으로 보아 매우 안정된 화합물로 생각된다. Fig. 6은 등근 형태의 석출물의 고배율 TEM BF image로 입자내에 작은 석출물을 보여 준다. 석출물의 크기는 최대 20Å로 EDS로 분석하면 72.5at.%Zr, 27.4at.%U로 uranium 성분이 많이 검출되고 있다. 이러한 Zr rich phase 내의 작은 uranium rich phase는 α Zr내 uranium 용해도가 610℃에서 0.9at.%로 매우 작고 온도가 감소함에 따라 용해도가 감소하기 때문에 Zr에 용해되었던 uranium이 석출된 것으로 생각된다. 따라서 등근형태의 석출물은 순수한 α Zr이 아니고 산소에 의하여 안정화되고 소량의 uranium을 함유한 Zr rich 상으로 생각된다.

Rod 형태 석출물의 TEM BF image 및 SADP를 Fig. 7에 나타내었다. SADP 분석결과 zone axis가 $Z=[001]$, $Z=[1\bar{1}1]$ 로 SiZr_2 상과 같은 tetragonal 결정구조를 갖는 상임을 알 수 있다. TEM의 EDS 분석치는 34.6at.%Si, 63.9at.%Zr로 rod 형태의 석출물은 SiZr_2 상인 것으로 생각된다. 이때의 Si 원소는 uranium에 불순물로 포함된 Si과 도가니 및 몰드 도포재료인 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ slurry에서 유입된 것으로 생각된다. Fig. 8은 사각 석출물의 TEM BF image와 SADP이다. SADP 분석결과 zone axis가 $Z=[0\bar{1}1]$, $Z=[\bar{1}00]$ 로 SiZr_2 상과 같은 tetragonal 결정구조를 갖는 상임을 알 수 있다. TEM의 EDS 분석치는 31.9-33.4at.%Si, 65.5-67.3at.%Zr로 사각 형태의 석출물은 rod 형태의 석출물과 동종의 SiZr_2 상인 것으로 생각된다.

4. 결 론

액체금속로의 금속연료인 U-10wt.%Zr 합금의 미세구조를 SEM, TEM 및 EDS를 사용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기지조직은 공석조직으로 α uranium과 UZr_2 인 δ 상이 교대로 나타나는 lamellar 구조를 이루고 있다. 잘 발달된 lamellar 조직의 lamellar 두께는 α U이 40-80 μm , δ 상인 UZr_2 는 20-30 μm 로 α U가 δ 상의 2-3배정도 두껍다.
2. 기지조직내에 분포되어 있는 등근형태의 석출물 크기는 ϕ 5-12 μm 이며, 응집된 석출물의 크기는 ϕ 15-25 μm 이다. SADP 분석과 EDS 분석결과 이 석출물은 순수한 α Zr이 아니고 산소에 의하여 안정화되고 소량의 uranium을 함유한 Zr rich 상으로 α Zr과 같은 hexagonal 결정구조를 갖는다.
3. Rod 형태 및 사각형태의 석출물은 tetragonal 결정구조인 SiZr_2 상이다.

참고문헌

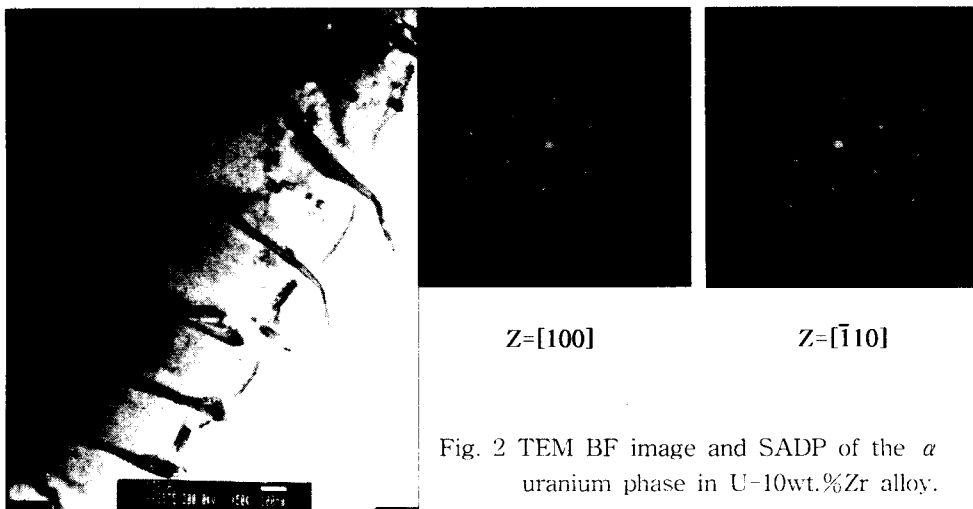
1. J. H. Kittel, B. R. T. Frost, J. P. Mustelier, K. Q. Bagley, J. Nucl. Mater., vol. 204, 1994 pp.1-13.
2. R. G. Phal, D. L. Porter, C. E. Lahm, and G. L. Hofman, Metallurgical Transaction A, 21A 1985, pp. 1863.
3. R.I. Sheldon and D.E. Peterson, in Binary Alloy Phase Diagrams, vol.II, ed. T.B. Massalski American Society of Metals, 1986, pp.2150.
4. M. Akabori, A. Itoh, T. Ogawa, F. Kobayashi and Y. Suzuki, J. Nucl. Mater., vol.188, 1992 pp.249-254.
5. L. Leibowitz, E. Veleckis, R.A. Blomouist and A.D. Pelton, J. Nucl. Mater., vol.154, 1988 pp.145-153.



(a) SEM image

(b) TEM BF image.

Fig. 1 Microstructure of U-10wt.%Zr alloy.



Z=[100]

Z=[$\bar{1}10$]

Fig. 2 TEM BF image and SADP of the α uranium phase in U-10wt.%Zr alloy.

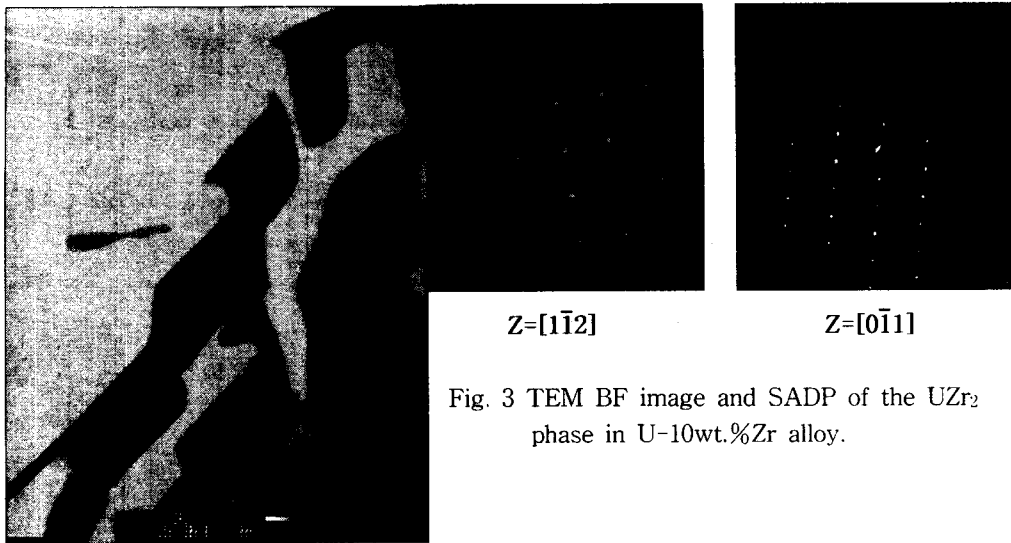


Fig. 3 TEM BF image and SADP of the UZr_2 phase in U-10wt.%Zr alloy.

Fig. 4 SEM image of the precipitates in U-10wt.%Zr alloy.

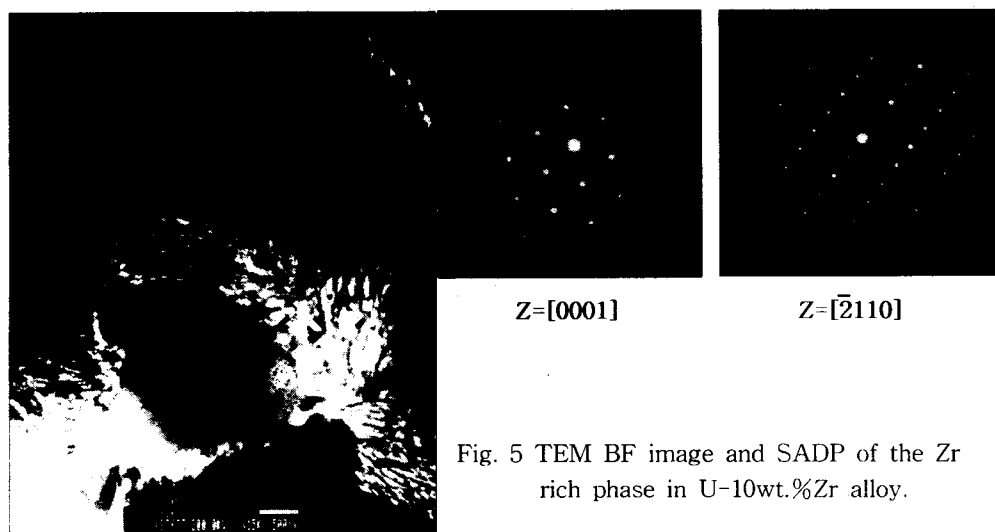
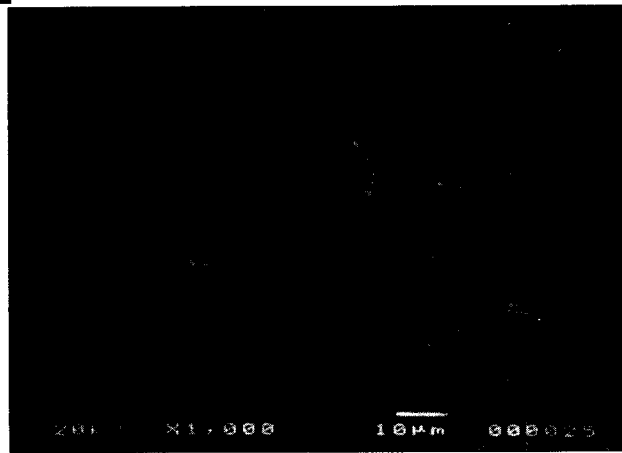


Fig. 5 TEM BF image and SADP of the Zr rich phase in U-10wt.%Zr alloy.

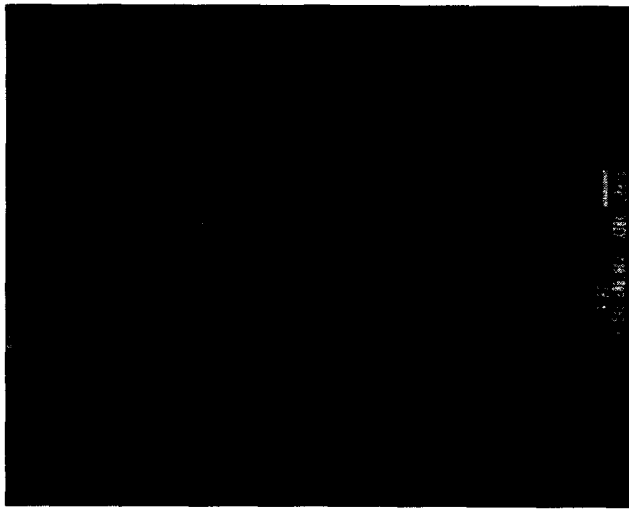
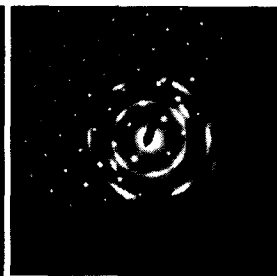
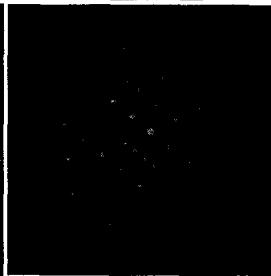


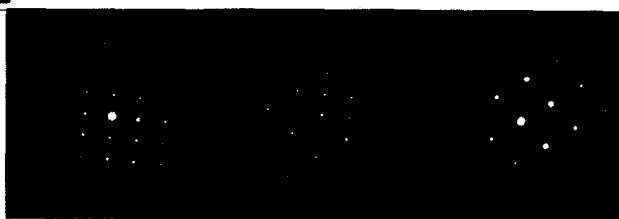
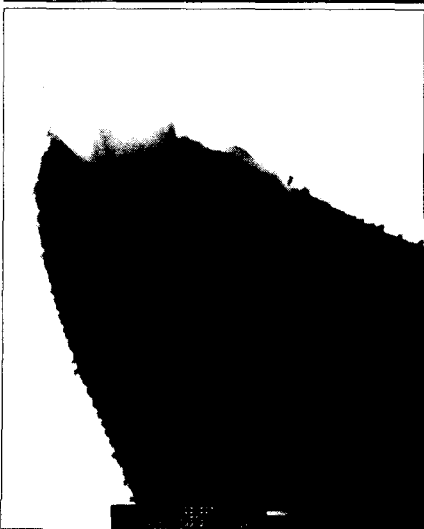
Fig. 6 TEM BF image of the uranium precipitates in Zr rich phase.



Z=[1 $\bar{1}$ 1]

Z=[001]

Fig. 7 TEM BF image and SADP of the rod precipitate in U-10wt.%Zr alloy.



Z=[0 $\bar{1}$ 1]

Z=[$\bar{1}$ 00]

Fig. 8 TEM BF image and SADP of the rectangular precipitate in U-10wt.%Zr alloy.