

U-Zr 합금의 미세조직과 조직안정성에 미치는 Mo 및 W 원소 첨가의 영향

김 준호, 설 경원, 이 병수

전북대학교

전북 전주시 덕진구 덕진동 664-14

강 영호, 이 종탁, 김 기환

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

금속연료가 연소할 때 발생하는 Fission Gas는 주로 직경방향으로의 Swelling을 일으켜 낮은 연소도의 원인이 되어 왔다. 따라서 본 연구에서는 높은 연소도를 갖는 금속연료의 개발을 목적으로 Fission Gas가 Plenum으로 쉽게 방출하는 조직인 Laminar Structure를 갖는 합금의 설계를 연구하였다. 또한 조사 후의 조직안정성을 예측하기 위해 열처리 후의 미세조직의 변화를 관찰하여 조직안정성을 시험하였다. U-10wt.%Zr 합금 중 Zr 원소 대신에 2wt.% 및 3wt.%의 W 또는 Mo를 첨가한 합금을 제조하여 합금원소 첨가의 영향에 따른 미세조직의 변화를 조사하였다. 그 결과 모든 조성의 합금은 Matrix에 있어서 Laminar Structure를 나타내었다. 또한 U-10wt.%Zr에 비해 2wt.% 및 3wt.%W의 W 또는 Mo를 첨가한 합금의 Lamina Thickness가 훨씬 미세해짐을 확인하였다. 특히 U-7wt.%Zr-3wt.%W의 경우는 U-10wt.%Zr에 비해 Laminar Thickness가 1/2 배까지 감소되었다. 합금원소(W, Mo) 첨가에 의한 Laminar Thickness의 감소는 Fission Gas의 Inter-connected Path가 보다 잘 형성되게 하여 Gas의 방출속도를 증가시켜 Swelling을 감소시킬 것으로 생각된다. 열처리한 금속연료의 미세조직을 비교한 결과를 보면 합금원소(W, Mo)를 첨가한 합금을 500℃에서 1000시간동안 열처리한 것을 U-Zr 2원계 합금을 열처리한 것과 비교했을 때 약 1/3배 정도의 Laminar Thickness를 유지하는 것으로 보아 합금원소를 첨가하면 조사 후의 조직안정성에도 크게 기여할 것으로 기대된다.

1. 서 론

U-Pu 합금 금속연료는 높은 증식성 때문에 고속증식로가 가동되기 시작한 1940년대부터 사용되었다. 그러나 높은 온도에서도 충분한 안정성을 필요로 하는 핵연료의 특성과는 달리 금속연료는 Cladding과의 반응에 의한 매우 낮은 연소도를 나타내었다. 이러한 비경제성 때문에 1960년대에 금속연료는 Ceramic연료로 대체되었다. 그러나 최근에 와서 금속연료의 치수 불안정성에 따른

Cladding과의 반응성 문제를 해결함으로써 다시금 금속연료에 대한 관심이 커지고 있다. 특히 미국의 Argonne National Laboratory에서 개발한 U-19wt.%Pu-10wt.%Zr을 표준조성으로 하는 EBR-II 연료는 Swelling의 가장 큰 원인인 Fission Gas가 Plenum으로 쉽게 방출되는 Laminar Structure를 가짐으로써 19at.% 이상의 연소도를 나타내었다[1]. 국내에서는 U-Zr 2원계 금속연료의 Laminar Structure에 대한 연구가 진행되고 있다. 본 실험에서는 Laminar Structure를 갖는 U-Zr 2원계 금속연료에 다른 합금원소(W, Mo)를 첨가했을 경우의 미세조직의 변화와 열처리 후의 조직변화를 U-10wt.%Zr 합금과 비교하여 미세한 Laminar Thickness를 갖는 조성과 열처리 후의 조직안정성에 대해 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작

고순도의 U 금속괴와 Zr Sponge 또는 Bulk 상태의 W 또는 Powder 상태의 Mo를 합금원료로 하여 장입하였다. U-10wt.%Zr, U-7wt.%Zr-3wt.%Mo, U-7wt.%Zr-3wt.%W, U-8wt.%Zr-2wt.%Mo, U-8wt.%Zr-2wt.%W의 조성으로 Magnesia 도가니에 장입하여 진공유도로에서 1600℃로 Holding하여 노안에서 냉각시켰다. 또 각 시편을 열처리 중 공기와의 반응을 막기 위해서 석영관으로 진공봉입하여 U-10wt.%Zr, U-8wt.%Zr-2wt.%Mo 및 U-8wt.%Zr-2wt.%W은 600℃에서 100시간 동안, 그리고 U-10wt.%Zr, U-7wt.%Zr-3wt.%Mo 및 U-7wt.%Zr-3wt.%W은 500℃에서 1000시간동안 열처리하였다.

2.2 시편의 미세조직 관찰과 합금상분석

합금시편의 미세조직 관찰을 위해 시편을 5~6mm 크기로 잘라서 50ml H₂O + 75ml H₃PO₄ + 35ml H₂SO₄ + 70ml HNO₃를 부식액으로 하여 수십 초간 부식시켜 Gold Coating을 한 후에 Scanning Electron Microscopy(JEOL사 JSM 6400)을 사용하여 ×3,500 ~ ×35,000 정도의 배율로 미세조직을 관찰하였다. 또 합금상의 분석을 위해 X-Ray Diffractometer (Rigaku사 D/MAX-111A)와 Energy Dispersive Spectroscopy (Oxford Link ISIS)를 사용하였다.

2.3 실험결과 및 고찰

그림 1은 U-10wt.%Zr 합금과 U-7wt.%Zr-3wt.%W 합금의 주사식 전자현미경 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 두 합금 모두 Laminar Structure인 Matrix를 갖지만 (a)U-10wt.%Zr에 비해 (b)U-7wt.%Zr-3wt.%W의 Laminar Structure가 더욱 명확하게 나타났고, Thickness도 1/2배 정도로 미세하게 나타났다. U-7wt.%Zr-3wt.%Mo, U-8wt.%Zr-2wt.%Mo 및 U-8wt.%Zr-2wt.%W도 U-10wt.%Zr에 비해 명확한 Laminar Structure를 갖으며 보다 미세한 Laminar Thickness를 나타내었다. 이때 모든 조성의 합금에서 Matrix의 주요상들은 α -U 및 δ -UZr₂인 것으로 입증되었고, Mo 및 W 첨가에 의해 변태구동력으로 작용하는 과냉도가 증가함에 따른 Laminar 핵생성 속도의 증가와 체확산에 의해 제어되는 성장속도의 감소때문에 미세한 Laminar Thickness를 갖는다고 생각된다[2]. 이와 같은 합금원소 첨가에 의한 Laminar Structure의 미세화는 액체금속로 용 금속연료가 연소할 때 발생하는 Fission Gas가 Plenum으로 원활하게 방출할 수 있도록 해줌

으로써 Swelling을 감소시키는데 크게 기여할 것으로 기대된다. 그림 2는 500°C에서 1000시간 동안 열처리한 U-10wt.%Zr 합금과 U-7wt.%Zr-3wt.%Mo의 주사식 전자현미경 사진이다. (a)U-10wt.%Zr의 경우는 Laminar Structure가 상당히 조대하게 나타났으나 (b)U-7wt.%Zr-2wt.%Mo의 경우는 (a)에 비해 약 1/3정도의 상당히 미세한 Laminar Thickness를 유지하였다. 이와 같이 합금원소(Mo, W)를 첨가한 3원계 합금이 2원계 합금과 비교했을 때 열처리 후에도 양호한 조직안정성을 갖는 것으로 보아 합금원소(Mo, W)의 첨가가 조사 후의 조직안정성에도 상당히 좋은 영향을 미칠 것으로 생각된다. 2원계 합금에서는 Matrix에 상당히 많은 Zr-Rich Particle이 나타난 반면, 3원계 합금에서는 균일한 조성을 갖는 Matrix를 나타냈다. 그림 3는 U-7wt.%Zr-3wt.%Mo의 EDS에 의한 정성분석과 정량분석의 결과이다. (a)는 미세조직을 관찰하기 위한 주사식 전자현미경의 조직 사진이고, (b)는 사진에 나타난 부분의 정량적 분석 결과이다. (c)는 Linescanning한 부분의 조직을, (d)는 Linescanning을 했을 때의 시편의 고저 및 각 성분들의 조성을 나타내고, (d)는 그 때 나타나는 Peak를 보여 주고 있다. 이 결과들로 볼 때 Mo는 대체적으로 편석하지 않고 모든 기지에 고르게 분포하는 것으로 생각된다. 따라서 합금원소(Mo, W)를 첨가한 3원계 합금이 U-Zr 2원계 합금보다 미세하고 균일한 Laminar Structure를 형성하여 Swelling을 감소시킬 수 있을 것으로 생각된다.

3. 결론

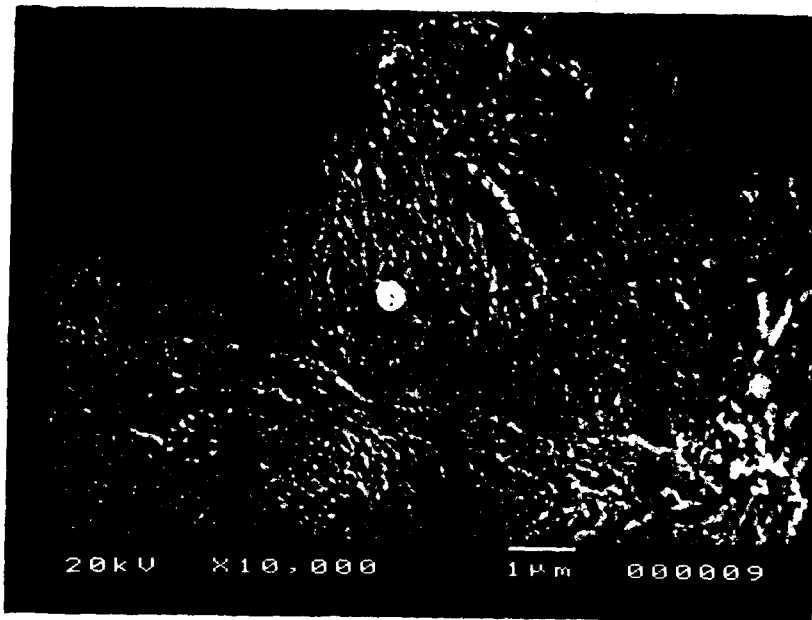
합금원소(Mo, W)의 첨가에 의한 고연소도를 갖는 합금의 설계와 조사 후의 조직안정성을 얻기 위한 열처리 실험을 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) U-10wt.%Zr, U-8wt.%Zr-2wt.%Mo, U-8wt.%Zr-2wt.%W, U-7wt.%Zr-3wt.%Mo, U-7wt.%Zr-3wt.%W 등 모든 조성의 금속연료에서 Matrix는 Laminar Structure를 나타내었다.
- 2) 합금원소를 첨가한 3원계 금속연료인 U-8wt.%Zr-2wt.%Mo, U-8wt.%Zr-2wt.%W, U-7wt.%Zr-3wt.%Mo, U-7wt.%Zr-3wt.%W 등이 2원계 합금인 U-10wt.%Zr 보다 더욱 명확하고 미세한 Laminar Structure를 나타내었고, 특히 U-7wt.%Zr-3wt.%W 합금의 경우에는 U-10wt.%Zr과 비교했을 때 약 1/2배의 Laminar Thickness를 나타내었다.
- 3) 열처리한 후 2원계 합금인 U-10wt.%Zr과 합금원소를 첨가한 3원계 금속연료인 U-8wt.%Zr-2wt.%Mo, U-8wt.%Zr-2wt.%W, U-7wt.%Zr-3wt.%Mo, U-7wt.%Zr-3wt.%W 등의 미세조직을 비교해 보면 3원계 합금의 Laminar Thickness가 2원계 합금의 Laminar Thickness보다 훨씬 더 미세하게 나타난다. 이것으로 볼 때 합금원소를 첨가한 3원계 금속연료가 조직안정성 면에서 보다 양호한 것을 알 수 있었다. 특히 U-7wt.%Zr-3wt.%Mo는 500°C에서 1000시간 동안의 열처리 후에도 U-10wt.%Zr과 비교했을 때 약 1/3배의 미세한 Laminar Thickness를 유지하였다.

4. 참고문헌

- 1) J. H. Kittel et. al., J. Nucl. Mat., 204, 1993, pp. 1~13.
- 2) 김 기환, '95 춘계 학술발표회 논문집(II), 1995, pp 745~752.

(a)



(b)

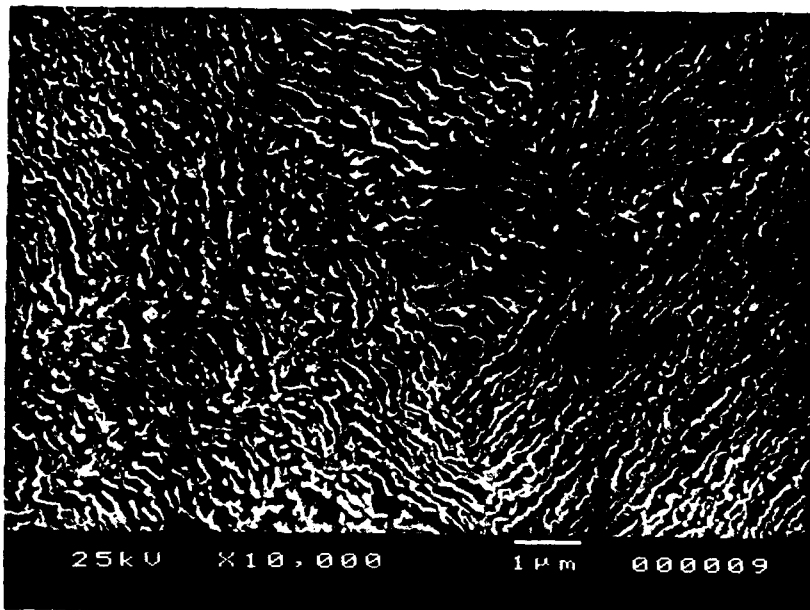
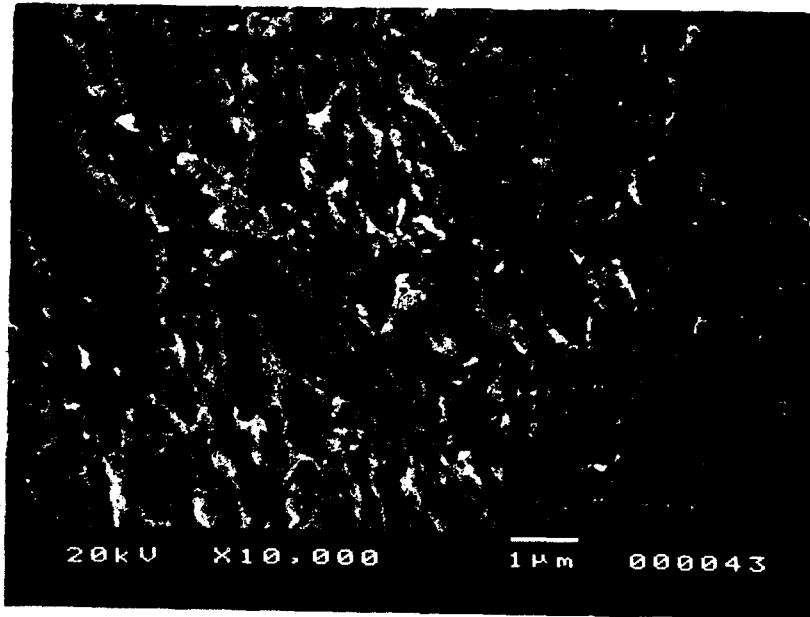


그림 1. 미세조직을 관찰하기 위한 (a) U-10wt.%Zr 합금시편의 주사식 전자현미경사진($\times 10,000$) 및 (b) U-7wt.%Zr-3wt.%W 합금시편의 주사식 현미경사진($\times 10,000$)

(a)



(b)

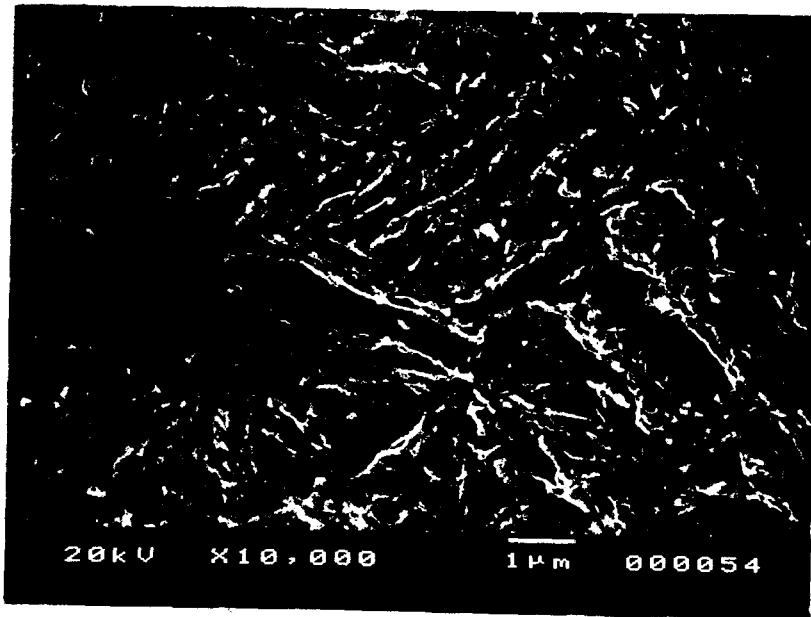


그림 2. 500°C에서 1000시간 동안 열처리한 후의 미세조직을 관찰하기 위한 (a) U-10wt.%Zr 합금시편의 주사식 전자현미경사진 ($\times 10,000$) 및 (b) U-7wt.%Zr-3wt.%W 합금시편의 주사식 전자현미경사진 ($\times 10,000$)



(b)

Elmt	Spect. Type	Apparent Conc.	Stat. Sigma	k ratio	k Ratio Sigma
Zr L	ED	5.992	0.154	0.05992	0.00154
Mo L	ED	2.014	0.159	0.02014	0.00159
U M	ED	51.520	0.497	0.51520	0.00497

Elmt	Spect. Type	Inten. Corr.	Std. Corr.	Element %	Sigma %	Atomic %
Zr L	ED	0.773	0.63	11.37	0.28	23.99
Mo L	ED	0.819	0.65	3.60	0.28	7.23
U M	ED	0.888	0.66	85.03	0.37	68.78
Total				100.00		100.00

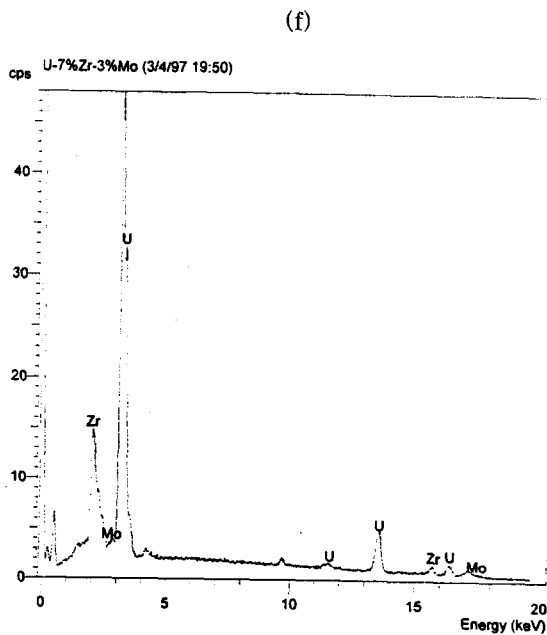
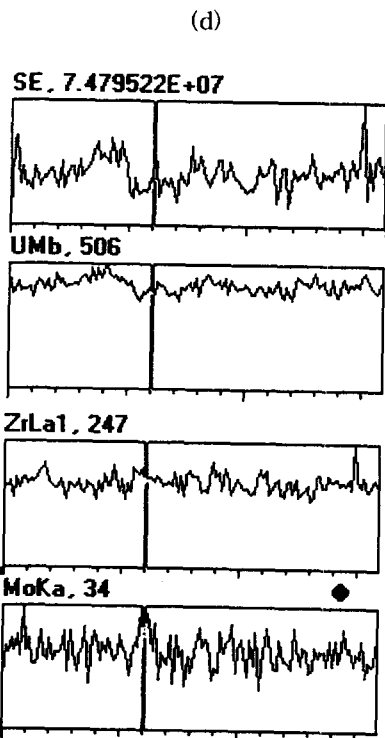
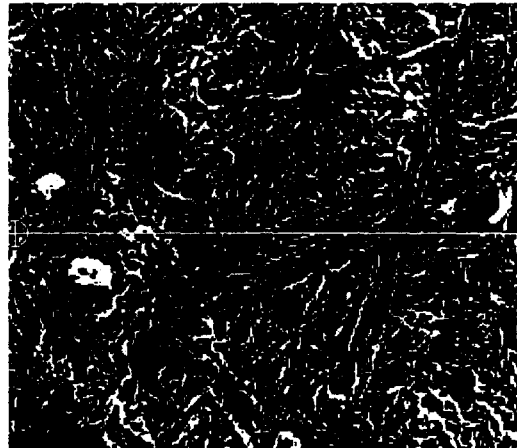


그림 3. U-7wt.%Zr-3wt.%Mo의 EDS 분석 결과 (a) 조직사진($\times 15,000$) (b)는 사진에 나타난 부분의 정량적 분석 결과 (c) Linescanning한 부분의 조직 (d) Linescanning 위치에 따른 각 점의 고저 및 성분들의 조성변화 (f) Linescanning으로 XRD를 했을 때 나타나는 Peak