2004년 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

소결분위기 및 종자 결정에 따른 이산화우라늄의 입자성장

Effects of sintering atmosphere and seed crystals on the grain growth of uranium dioxide

조영철, 김길무, 이영우*, 송근우*
충남대학교, *한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

IDR-, AUC-UO_2에서 종자 결정에 의한 인위적인 입자성장 구동력 증가, O/U비 불균형과 소결 분위기 변화 등에 따른 입자성장 양상을 관찰하였다. 출발 분말 종류, 소결 분위기에 따라 4가지 종자 결정을 제조하였다. 분말 성형체 속에 O/U비가 다른 종자 결정을 넣어 성형한 후 수소 분위기, 1700°C 혹은 이산화탄소 분위기, 1100°C에서 소결하여 계면 주위에서의 입자성장 거동을 관찰하였다. 대부분의 시편에서 정상 입자성장이 일어나는 것을 관찰하였다. 하지만, 비정상 입자성장 거동을 보이는 조건인 이산화탄소 분위기에서 AUC UO_2를 기지상으로 소결하고 종자결정과 O/U비 불균형이 존재할 경우에는 급격한 입자성장 거동을 관찰할 수 있었다.

Abstract

Grain growth behaviors have been investigated in the UO_2 pellets which comprise IDR- and AUC-derived uranium dioxide powders and various seed crystals. Four different seed crystals were made depending on the starting powders and the sintering conditions and then embedded in IDR- and AUC-derived uranium dioxide compacts. Compacts were sintered at 1700°C in H_2 atmosphere or at 1100°C in CO_2 atmosphere for 4 h. Almost all samples showed normal grain growth behaviors. However, the abnormal grain growth was observed when AUC UO_2 compact containing H_2-sintered seed was sintered in CO_2 atmosphere. This result may be attributed to the powder characteristics of the matrix and the O/U ratio gradient in the interface region between the matrix and seed crystal.

1. 서론

소결 도중 분말 압분체의 치밀화와 입자성장이 동시에 일어난다. 단일 조성으로 이루어진 계에서 이와 같은 물질 이동의 구동력은 치밀화와 입자성장에 따른 계 전체 계면에너지의 감소이다. 계면에너지는 계면의 종류, 방위에 따라 다른 단위면적당 계면에너지와 계면적의 곱으로 표현할 수 있다. 치밀화의 구동력은 고상/기상 계면을 입계로 대체하여 단위 면적당 계면에너지를 줄이려는 것이고 입자성장의 구동력은 계면적을 감소시켜 전체 계면 에너지를 감소시키는 것이다. 따라서 입자성장 구동력은 분말의 입자크기에 매우 크게 의존한다.

다결정체에서의 입자성장 양상은 시간에 따른 입자크기 분포의 변화에 따라 2가지로 구분할 수 있다. 정상 분포를 유지하는 경우를 정상 입자성장이라 하고 중간 과정에서 이중 모드 분포를 거치는 경우를 비정상 입자성장으로 구분한다. 최근의 연구에 의하면 입계의 이동도와 구동력 간의 상호 의존성에 따라 정상입자성장과 비정상 입자성장을 구분할 수도 있다. 정상 입자성장을 하는 경우에는 입계 이동도가 구동력에 무관한 일정한 값을 가지는 반면에 비정상 입자성장을 하는 경우에는 어떤 임계 구동력을 기준으로 급격히 입계 이동도가 변화하는 특징을 지닌다. 이와 같은 입계 이동도의 특성은 입계의 구조에 크게 의존하며 입계 구조는 온도, 산소분압, 첨가제 등의 변수에 의하여 조절될 수 있다.[1,2]

입자성장 속도는 정상, 비정상 입자 성장에 구분 없이 구동력과 입계의 이동도에 비례하여 증가한다. UO_2에서의 입자성장은 소결 분위기, 출발 분말의 제조 공정에 따라 크게 다른 거동을 보인다. 상업적 생산에 사용되는 수소분위기 소결의 경우 분말 제조 공정에 관계없이 1700°C, 4시간 소결할 경우 약 8 μm의 입자 크기를 가진다. 하지만 이산화탄소 등의 산화 분위기 소결에서는 높아진 산소 분압의 영향으로 훨씬 낮은 온도인 1100-1300°C에서 소결하여도 충분한 밀도와 큰 입자크기의 소결체을 제조할 수 있다. 또, AUC 공정으로 제조된 UO_2 분말의 경우에는 이중 모드의 입자크기 분포를 가지는 이중 결정립 조직을 보인다.[3,4] 즉, UO_2의 입자성장 거동은 소결 분위기, 혹은 출발 분말의 종류에 따라 정상 혹은 비정상 입자성장을 하는 특징을 가지고 있다.

본 논문에서는 이와 같이 특이한 입자성장 거동을 보이는 UO_2에서 인위적인 입자성장 구동력 증가, O/U비 불균형과 소결 분위기 변화 등에 따른 입자성장 양상을 관찰하였다. 우선 인위적인 구동력 차이를 부가하기 위하여 미리 입자크기를 수 십 μm로 성장시킨 종자 결정을 이용하였다. 이때 종자결정의 O/U비는 종자 결정의 소결 분위기를 조절하여 각각 2.0과 약 2.15 정도로 조절하였다. 분말 성형체 속에 O/U비가 다른 종자 결정을 넣어 성형한 후 수소 분위기 혹은 이산화탄소 분위기에서 소결하여 계면 주위에서의 입자성장 거동을 관찰하였다.

2. 실험방법

2-1. 종자 결정의 제조방법

실험에 사용된 UO_2 분말은 다음과 같이 제조 되었다. IDR-, AUC UO_2 각각의 분말을 성형몰드에서 1 ton/㎠ 로 예비성형을 한 후 CIP(Cold Isotatic Press)에서 3 ton/㎠ 로 본 성형을 하였다. 위와 같은 성형조건으로 하여 제작 된 성형체를 수소 분위기, 1900℃와 이산화탄소 분위기, 1500℃에서 소결을한다. 각각의 소결 시간은 4 시간이며, AUC 수소, 이산화탄소 분위기 IDR 수소, 이산화탄소 분위기 4 가지의 성형체로 분류된다. 종자로 사용하기 위하여 결정립의 크기가 일정한 면을 연마한 후 경면을 만들고 소결체를 높이 1mm 폭 2mm 의 일정 크기로 만든다.

2-2. 종자와 기지상과의 계면을 보기 위한 소결체의 제조방법

종자를 넣은 분말을 12.02φ 성형몰드에 종자를 삽입 후 1 ton/㎠로 예비 성형을 한다. 예비 성형 후 CIP(Cold Isotatic Press)에서 3 ton/㎠으로 본 성형을 하였다. 성형체를 1100℃, 이산화탄소 분위기에서 4 시간 동안 소결하고, 소결이 끝난 시편을 종자가 보이는 부분까지 연마한 후 경면을 만든다. 이 소결체를 이산화탄소분위기에서 1050℃로 한 시간 동안 에칭을 한다. 위와 같은 방법으로 성형체를 만들어 이번에는 수소 분위기에서 소결한다. 성형 조건은 같으며, 소결 조건은 1700℃, 수소 분위기에서 4 시간 소결을 한다. 미세조직을 보기 위하여 경면을 만든 후 1300℃, 이산화탄소 분위기에서 한 시간 동안 에칭을 한다.

3. 결과 및 토론

그림 1은 실험에 사용한 종자 결정의 미세조직을 보여주는 광학 현미경 사진이다. IDR, AUC 공정으로 제조된 UO_2 분말을 이용하여 성형체를 제조한 후 입자크기가 큰 소결체를 제조하기 위하여, 1900°C, 수소 분위기와, 1500°C, 이산화탄소 분위기에서 4시간 소결한 소결체의 미세조직이다. 모든 종류의 소결체가 약 20 μm이상의 입자크기를 가진다. 이와 같은 크기의 입자는 입자성장을 관찰한 소결 조건인 1700°C, 수소 분위기와, 1100°C, 이산화탄소 분위기에서의 기지상 입자의 크기에 비하여 충분히 큰 크기의 입자로 소결 중에 충분히 큰 입자성장 구동력을 부여할 수 있을 것으로 생각된다.

그림 2는 종자 결정을 넣은 성형체를 소결할 조건인 1700°C, 수소 분위기와, 1100°C, 이산화탄소 분위기에서 일반적인 IDR, AUC UO_2 분말 성형체의 소결 후 미세조직을 나타낸다. 수소 분위기 소결체의 경우 분말 종류에 무관하게 약 8 μm 정도의 일반적인 핵연료 소결체의 미세조직을 보이고 있으며, 이산화탄소 분위기에서 소결한 시편의 경우에는 약 4 μm 정도의 입자크기를 가진다. 소결온도가 낮으므로 입자크기가 작고 또 AUC 공정으로 제조된 UO_2 분말에서도 아직 이중 결정립 조직

이 발현되지 못한 것을 볼 수 있다. 즉, 본 실험의 이산화탄소 분위기 소결 조건에서는 낮은 온도로 인하여 전체적인 입계 이동도가 매우 낮아 AUC UO_2에서 비정상 입자성장이 일어나기 어려운 것으로 판단된다.

종자 결정을 삽입한 성형체는 크게 2가지로 분류할 수 있다. 첫번째는 성형체를 소결할 분위기와 같은 분위기에서 소결하여 제조한 종자 결정을 삽입한 경우이다. 소결 분위기에서의 O/U비 차이가 없으므로 종자 결정과 기지상 입자간의 입자 크기 차이에 의한 입자 성장 구동력의 효과를 관찰할 수 있을 것으로 예상된다. 두번째는 소결할 분위기와 다른 분위기에서 소결하여 제조한 종자 결정을 삽입한 경우이다. 소결 분위기에서의 O/U비와 다른 값의 종자 결정을 넣어 소결하므로 입자 크기 차이에 의한 구동력과 O/U비 차이에 따른 입자 성장 양상을 확인할 수 있을 것으로 생각된다.

그림 3은 수소 분위기에서 소결한 종자 결정을 넣은 성형체를 수소분위기, 1700°C에서 4시간 소결한 소결체의 미세조직 사진이다. 종자 결정과 기지상 입자간의 계면 근처를 관찰한 사진에서 보면 종자 결정으로부터 기지상 쪽으로 입자성장이 일어난 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 입자 성장 거동은 출발 분말과 종자 결정 제조 시 사용한 분말의 종류에 무관하게 기지상 입자 크기 기준으로 2-3 입자 크기 정도 성장한 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 현상은 그림 4의 이산화탄소 분위기에서 소결한 종자 결정을 넣은 성형체를 이산화탄소 분위기, 1100°C에서 4시간 소결한 소결체의 미세조직 사진에서도 유사하게 관찰할 수 있다. 입자 크기 차이가 수 배 이상 차이 나므로 입자성장의 구동력이 비교적 크게 작용하였음에도 입자 성장이 예상보다 크지 않은 것은 Srolovitz 등[5]이 다결정체에서 인위적으로 큰 입자를 첨가하여도 입계 이동도가 일정한 경우에는 비정상 입자성장이 발생하지 않음을 monte carlo법으로 모사한 결과와 일치한다. 또한 BNFL 등[6]에서 보고한 UO_2 단결정 종자를 넣은 경우보다도 입자 성장이 적게 일어난 원인으로는 종자 결정이 다결정체이므로 종자 결정 입자의 양쪽 끝부분이 입계 3중점으로 작용하여 입자 성장의 구동력을 감소시킨 것을 우선적으로 생각할 수 있다.

그림 5와 6은 입자크기 차이에 의한 구동력과 O/U비 차이가 동시에 존재할 경우의 입자성장 거동을 관찰한 결과로서, 그림 5는 이산화탄소 분위기에서 소결하여 제조한 종자 결정을 삽입한 성형체를 수소 분위기, 1700°C에서 4시간 소결한 시편의 미세조직을 보여주고 있다. 기지상 분말의 종류에 따라 기지상에서의 입자크기 차이는 조금 있지만 종자 결정과의 계면에서의 입자 성장 거동은 그림 3, 4의 결과와 유사한 것으로 보인다. 그림 6은 수소분위기에서 소결하여 제조한 종자 결정을 이산화탄소 분위기, 1100°C에서 4시간 소결한 소결체의 미세조직 사진으로 지금까지의 결과와는 매우 다른 입자성장 양상을 보인다. 기지상이 IDR UO_2 분말인 경우에는 지금까지의 결과와 비슷한 입자 성장 거동을 한다. 하지만, 기지상이 AUC UO_2 분말인 경우에는 종자 결정 제조 분말의 종류에 무관하게 종자 결정과 기지상 계면

주위에서 급격한 입자성장이 일어났다. 급격한 입자성장이 일어난 층의 두께는 수백 μm 정도로 그림 2의 AUC UO_2 분말 성형체의 1100°C 소결 미세조직과 비교할 때 계면 주위에서 또다른 변수에 의하여 비정상 입자성장이 야기된 것을 유추할 수 있다. 즉, O/U비의 불균형이 UO_2에서 비정상 입자성장을 일으키는 여러 가지 조건 중 하나임을 알 수 있다.

그림 7은 소결체 조각을 CO_2-0.28%CO 분위기, 1200°C에서 열처리하며 O/U비 변화를 측정한 TGA 결과로 평형 O/U비를 얻기까지는 약 25시간 이상 걸리는 것을 볼 수 있다. 이로부터 그림 6의 소결 조건에서 종자 결정과 기지상 간에 O/U 비 불균형이 존재함을 유추할 수 있다. 그림 5에서도 O/U비 불균형이 존재하지만 그림 6과 같이 입자성장이 빠르게 일어나지 않은 것은 첫째로는 수소분위기에서는 비정상 입자성장이 억제되는 조건이고 둘째로는 소결체의 환원이 산화보다는 매우 빠른 반응이라는데 기인하는 것으로 생각된다.

종자 결정에 의한 입자크기 구동력이 동일한 상황에서는 기지상의 입자가 정상 입자성장을 하는 조건인지 혹은 비정상 입자성장을 하는 조건인가, 그리고 종자 결정과 기지상 간의 O/U비 불균형이 존재하는 가에 따라 종자 결정이 미세조직 발현에 미치는 영향이 크게 다른 것을 알 수 있다. 즉, 비정상 입자성장 거동을 보이는 조건인 이산화탄소 분위기에서 AUC UO_2를 기지상으로 소결하고 종자결정과 O/U비 불균형이 존재할 경우에만 급격한 입자성장 거동을 관찰할 수 있었다. 이 결과는 O/U 비가 AUC UO_2의 이중 결정립 형성 혹은 비정상 입자성장 거동과 밀접한 연관이 있음을 의미한다. Song 등[4]에 의해서도 이와 비슷한 결과가 관찰된 바 있다. Song 등[4]은 AUC UO_2 성형체를 800°C까지는 수소분위기에서 가열한 후 이산화탄소 분위기로 바꾸어 소결하면 이중 결정립 조직이 발생하지 않고 정상 입자성장을 하는 것을 관찰하고 수소 분위기 열처리 중 AUC UO_2 분말이 환원되면서 생기는 미세한 균열 등의 분말 형상 변화에 기인하는 것으로 설명하였다. 이 경우에도 O/U비 변화가 발생하므로 본 논문의 결과를 고려할 때 분말 형상 변화와 더불어 O/U비 변화 역시 미세조직 형성에 영향을 미쳤을 것으로 여겨진다.

4. 결론

UO_2에서 인위적인 입자성장 구동력 증가, O/U비 불균형과 소결 분위기 변화 등에 따른 입자성장 양상을 관찰하였다. 인위적인 구동력 차이를 부가하기 위하여 미리 입자크기를 크게 성장시킨 종자 결정을 이용하였다. 분말 성형체 속에 O/U비가 다른 종자 결정을 넣어 성형한 후 수소 분위기 혹은 이산화탄소 분위기에서 소결하여 계면 주위에서의 입자성장 거동을 관찰하였다. 종자 결정에 의한 입자크기 구동력이 같아도 기지상의 입자의 입자성장 양상에 따라 그리고 종자 결정과 기지상 간의 O/U비 불균형이 존재하는 가에 따라 크게 다른 미세조직을 보였다. 즉, 비정상 입자성장 거동을 보이는 조건인 이산화탄소 분위기에서 AUC UO_2를 기지상으로 소

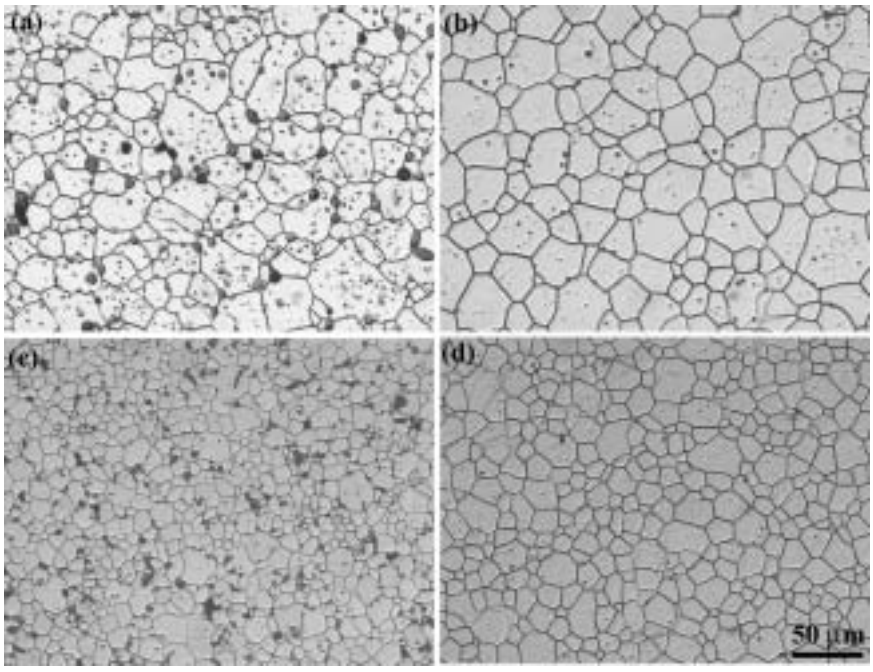
결하고 종자결정과 O/U비 불균형이 존재할 경우에만 급격한 입자성장 거동을 관찰할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발 중장기 사업의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

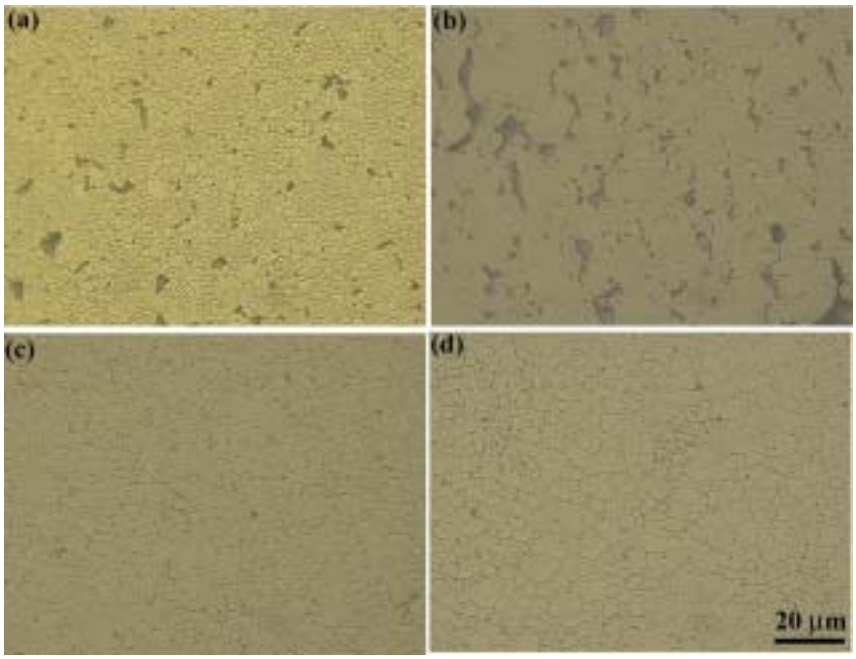
1. W. A. Kaysser, M. Sprissler, C. A. Handwerker and J. E. Blendell, J. Am. Ceram. Soc., 70 (1987) 339.
2. S. K. Kwon, S. H. Hong and D. Y. Kim, J. Am. Ceram. Soc., 83 (2000) 1247.
3. H. Assmann, W. Dörr and M. Peehs, J. Nucl. Mater., 140 (1986) 1.
4. K. W. Song, D.-S. Sohn and W. K. Choo, J. Nucl. Mater., 200 (1993) 41.
5. D. J. Srolovitz, G. S. Grest and M. P. Anderson, Acta metal., 33(1985) 2233.
6. G. A. Wood, US patent 5061434, 1990.



a) AUC sintered 1500℃, CO_2 **b)** IDR sintered 1500℃, CO_2

c) AUC sintered 1900℃, H_2 **d)** IDR sintered 1900℃, H_2

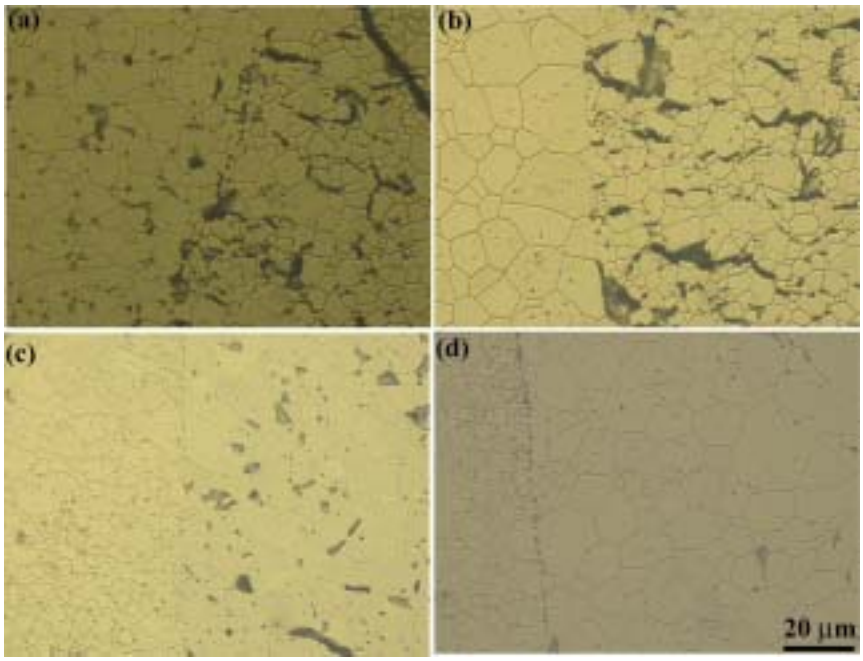
그림 1. 종자결정의 미세조직



a) AUC sintered (1100℃, CO_2, 4h) **b)** IDR sintered (1100℃, CO_2, 4hr)

c) AUC sintered(1700℃, H_2, 4h) **d)** IDR sintered (1700℃, H_2, 4hr)

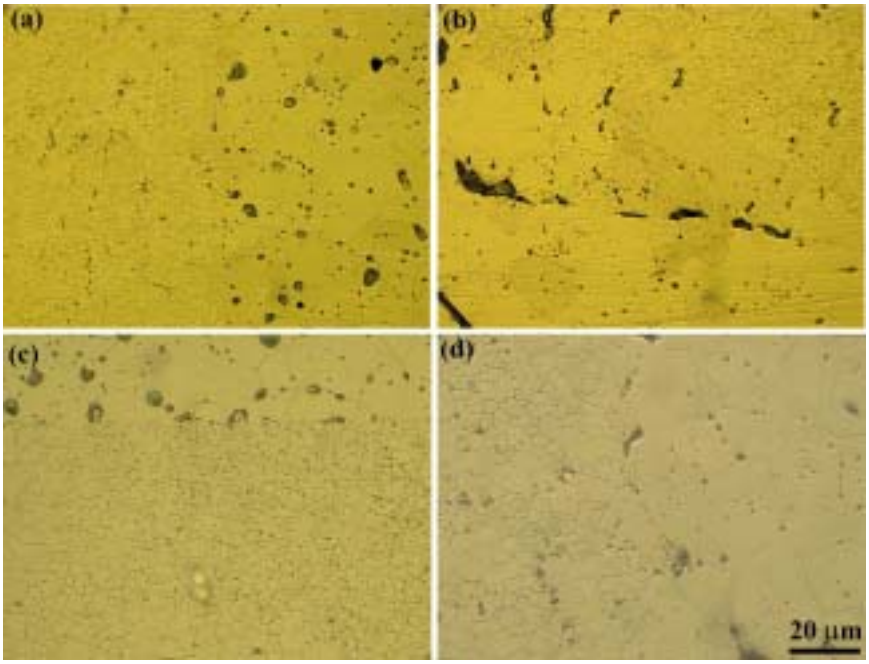
그림 2. 기지상의 미세조직



a) AUC matrix AUC(H_2, 1900℃) seed sintered 1700℃ **b)** AUC matrix IDR(H_2, 1900℃) seed sintered 1700℃

c) IDR matrix AUC(H_2, 1900℃) seed sintered 1700℃ **d)** IDR matrix IDR(H_2, 1900℃) seed sintered 1700℃

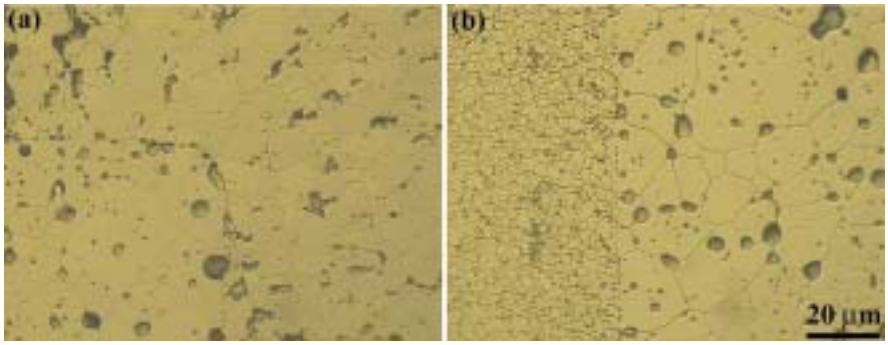
그림 3. H_2 소결/H_2 종자의 계면 미세조직



a) AUC matrix AUC(CO_2, 1500℃) seed sintered 1100℃ **b)** AUC matrix IDR(CO_2, 1500℃) seed sintered 1100℃

c) IDR matrix AUC(CO_2, 1500℃) seed sintered 1100℃ **d)** IDR matrix IDR(CO_2, 1500℃) seed sintered 1100℃

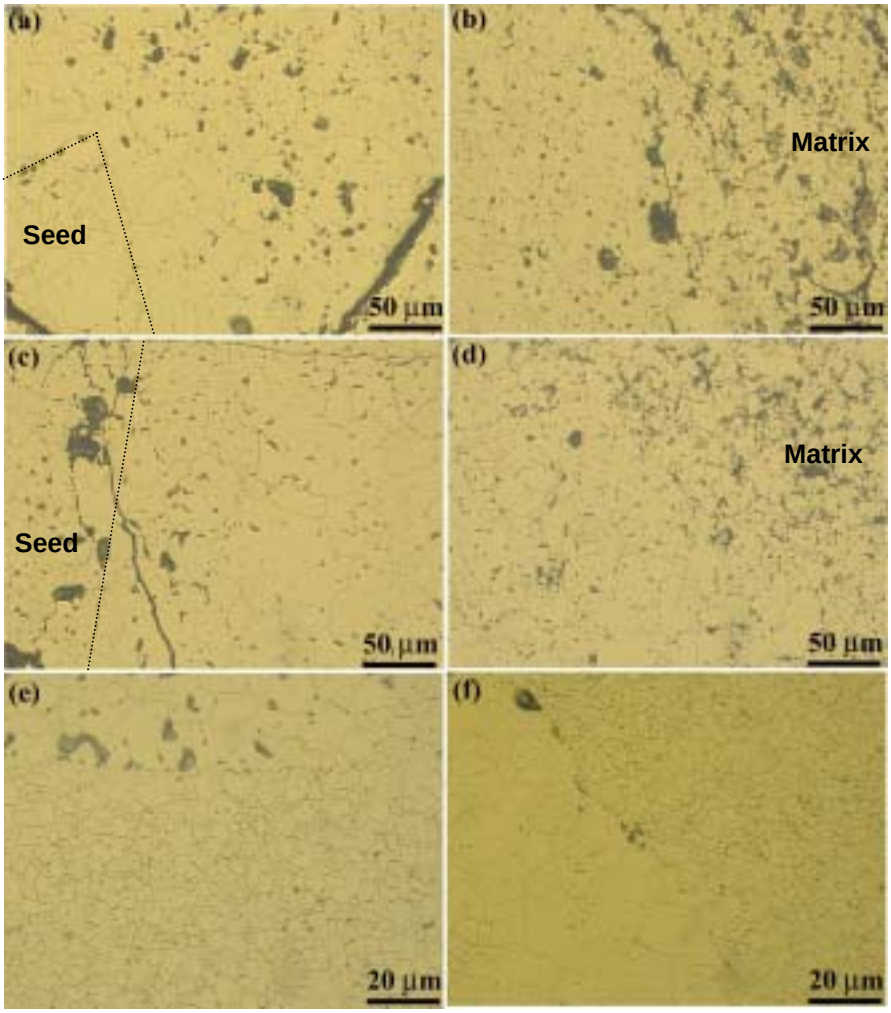
그림 4. CO_2소결/CO_2 종자의 계면 미세조직



a) AUC matrix AUC(CO_2, 1500℃) seed sintered 1700℃

b) AUC matrix IDR(CO_2, 1500℃) seed sintered 1700℃

그림 5. H_2소결/CO_2 종자의 계면 미세조직



a,b) AUC matrix AUC(H_2, 1900℃) seed sintered 1100℃ **c,d)** AUC matrix IDR(H_2, 1900℃) seed sintered 1100℃

e) IDR matrix AUC(H_2, 1900℃) seed sintered 1100℃ **f)** IDR matrix IDR(H_2, 1900℃) seed sintered 1100℃

그림 6. CO_2소결/H_2 종자의 계면 미세조직

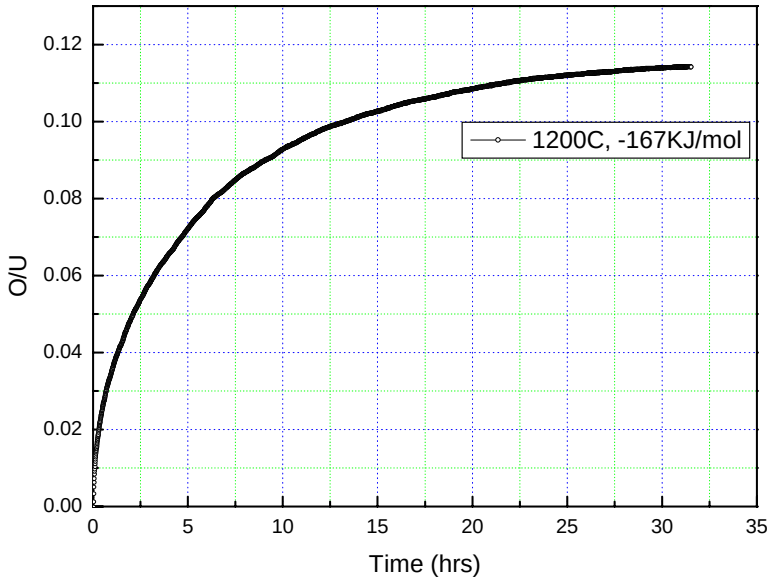


그림7. O/U 비 변화를 측정한 TGA 결과