2003년 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

U_3O_8 종자 첨가 UO_2에서의 입자성장

Grain Growth in U_3O_8-seeded UO_2

이영우, 김건식, 강기원, 양재호, 김종헌, 송근우
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

일반 UO_2 소결체와 U_3O_8 종자를 5 wt% 첨가한 소결체의 치밀화 과정 및 입자성장 양상을 소결 온도 및 시간을 변수로 하여 분석하였다. UO_2 성형체와 5 wt% U_3O_8 종자 첨가 성형체를 수소분위기에서 1300 °C에서 1700 °C로 온도를 올려가며 0 시간에서 4시간 소결하여 밀도와 입자크기를 측정하였다. 1300 °C까지는 종자 첨가에 상관없이 거의 같은 밀도를 가졌지만 온도가 올라가면서 종자 첨가 소결체의 치밀화가 저하되었다가 1700 °C 근처에서 거의 비슷한 밀도를 가지게 된다. 입자성장의 경우, 1600 °C에서는 종자 입자를 제외하면 기지상의 입자 크기는 거의 비슷하지만 1700 °C 이후에서는 종자 첨가 소결체의 입자성장이 일반 UO_2 소결체에 비하여 2배 이상 빠르게 진행되었다.

Abstract

Densification and grain growth have been investigated in 5 wt% U_3O_8 seeded UO_2 and compared with those of the common UO_2 pellet. UO_2 compacts and 5 wt% U_3O_8 seeded UO_2 compacts were sintered at 1300-1700 °C for 0h to 4 h. Density and grain size of the sintered pellets were measured by the water immersion method and the image analyzer. The seeded pellet has a slightly lower density during the intermediate stage. However, the differences between two pellets decrease up to less than 0.5 %TD with increasing the sintering temperature. The grain sizes of two kinds of pellets are similar until 1600 °C but that of the seeded pellet rapidly increases with increasing the sintering temperature.

1. 서론

고연소도 핵연료의 개발은 우라늄 이용률을 높이고 핵연료 주기를 늘리기 위하여 필수적이다. 고연소도 핵연료에서 중요한 기술적 문제점은 핵분열 기체 방출의 증대와 PCI (Pellet Clad Interaction)에 의한 파손 가능성으로 알려져 있다. 핵분열 기체는 UO_2 입자 내에서 생성된 핵분열 기체가 입계로 확산하고 입계에서 원자수가 일정 수준으로 누적되면 입계를 따라서 빠르게 소결체 밖으로 방출된다.[1] 핵분열 기체 방출의 율속 단계는 핵분열 기체가 입계까지 확산하는 과정이다. 따라서 입자 크기를 크게 하면 핵분열 기체가 확산하는데 걸리는 시간이 증가하므로 핵분열 기체 방출을 줄일 수 있다. Turnbull [2]등은 실험을 통하여 이 가설을 확인하였고 이후 입자성장을 통해서 핵분열 기체 방출을 억제하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.

입자성장을 일으키기 위하여는 소결온도를 높이거나 소결시간을 늘려야 한다. 하지만, 실제로 이런 방법을 적용했을 때, 20 μm 정도의 입자 크기를 얻으려면 1700 °C에서는 40 시간 이상 소결해야만 한다.[3] Cr_2O_3, Nb_2O_5, TiO_2, SiO_2, Al_2O_3 등의 첨가제를 이용하여 격자결함 농도를 증가시키거나 소결분위기의 산소분압을 높여서 우라늄 이온의 확산을 빠르게 하여 입자성장을 촉진시키려는 연구 또한 많이 진행되었다.[4-10] 또 다른 입자성장 촉진 방법으로는 U_3O_8 종자를 첨가함으로써 UO_2 입자의 성장 속도를 증가시키는 방법이 보고되었다.[11] 이 방법은 새로운 성분의 첨가제를 넣어 입자성장을 일으킨 것이 아니므로 노내성능 검사가 필요 없을 것으로 예상되어 실용화에 가장 근접한 것으로 평가되고 있다.

UO_2에 U_3O_8 종자를 첨가하여 입자크기가 큰 UO_2 소결체를 얻는 공정은 잘 확립되어 있지만 U_3O_8 종자의 입자성장에 미치는 영향에 대한 연구는 아직 완전히 이루어지지는 않았다. 큰 입자가 작은 기지상 내에 존재하여 입자성장의 구동력인 입자간 곡률 차이를 크게 하여 빠른 입자성장을 일으키는 것으로 예상하고 있지만 실제 입자성장 양상에 따른 실험적 입증과 U_3O_8 종자의 입자성장에 미치는 영향을 이해하는 것이 의미가 있을 것으로 생각한다. 따라서 본 연구에서는 일반 UO_2 소결체와 U_3O_8 종자를 첨가한 소결체의 치밀화 과정 및 입자성장 양상을 소결온도 및 시간을 변수로 하여 살펴보았다.

2. 실험방법

실험에는 ADU–UO_2 분말과 UO_2 소결체를 400 °C에서 4시간 산화시킨 U_3O_8 분말을 사용하였다. U_3O_8 종자는 산화 분말을 1300 °C에서 4시간 열처리한 후 성형 몰드에 넣고 1.5 ton/cm^{2}로 압력을 가해 분리 제조하였다. U_3O_8 종자를 에탄올에서 초음파로 종자를 분산시킨 후 종자량을 5 wt%가 되도록 ADU–UO_2 분말을 넣어 혼합하였다. ADU–UO_2 분말과 5 wt% 종자를 첨가한 분말을 일반적인 UO_2 소결체 제조 공정에 따라 3 ton/cm^{2}로 성형하여 수소분위기에서 1300 °C에서 1700 °C까지 소결 조건을 변화하며 소결하였다. 각각의 온도에서의 소결 상태를 관찰하기 위하여 1700 °C 이전에서는 소결 온도에 도달하면 급냉하였고, 1700 °C에서는 1시간 혹은 4시간

유지하며 소결의 진행과정을 관찰하고자 하였다. 소결체 밀도는 아르키메데스법으로 측정하였다. 미세조직은 소결체 단면을 1 μm-alumina 단계까지 연마하여 $80HNO_3$-$20H_2O_2$ 용액으로 30초에서 2분간 에칭한 후 광학현미경과 전자현미경으로 관찰하였다. 소결체의 평균 입자크기는 Image analyzer를 이용하여 각 소결 조건마다 300 입자 이상을 측정하여 구하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1(a)는 UO_2 소결체를 400 °C에서 4시간 산화시킨 U_3O_8 분말의 SEM 사진으로 U_3O_8 입자는 각진 형태로 산화 중에 형성된 많은 균열을 지니고 있는 것을 확인할 수 있다. Fig. 1(b)는 산화 분말을 1300 °C에서 4시간 열처리한 후 성형 몰드에 넣고 1.5 ton/cm^2로 압력을 가해 분리한 U_3O_8 종자를 나타내고 레이져법으로 측정한 종자 크기는 약 6.3 μm이다. 종자의 형상은 다면체 형상이고 균열이 없는 매끈한 표면을 가진 결정으로 분리 중에 발생한 chip과 날카로운 면을 가진 결정들이 혼재되어 있음을 알 수 있다.

소결 온도와 시간에 따른 UO_2 성형체와 종자 첨가 분말 성형체의 소결 밀도를 Fig. 2에 나타내었다. 성형 밀도는 거의 비슷하므로 소결 초기 단계인 1300 °C까지는 종자 첨가 여부에 상관없이 거의 비슷한 약 67 %TD의 소결 밀도를 가지는 것으로 보인다. 하지만 소결이 활발히 진행되기 시작하며 종자 첨가 성형체의 경우, 종자와 UO_2 분말사이의 소결성 차이로 인하여 치밀화 속도가 저하된다. 그 차이는 1400 °C에서의 경우 약 5 %TD 정도까지 벌어지고 소결이 진행되면서 줄어들어 1700 °C, 4 시간 소결 후에는 0.5 %TD 이내로 좁혀지고, 소결 밀도는 두 경우 모두 약 98 %TD까지 도달하였다.

Fig. 3은 소결 온도 및 시간에 따른 일반적인 UO_2 소결체의 미세조직 변화로 1600 °C까지는 sub-micron 크기의 입자가 대부분이지만 1700 °C가 되면 평균입자크기가 1.5 μm 이상으로 자라고 4시간 소결 후에는 약 7 μm까지 성장하였다. U_3O_8 종자를 첨가한 소결체의 경우, Fig. 4에서 보면, 1600 °C까지는 종자 입자를 제외한 기지상 입자의 경우 sub-micron 크기의 입자가 대부분이다. 특이할만한 점은 대부분의 종자에서 방향성을 가진 줄무늬가 나타난다는 것이다. 이는 U_3O_8 종자가 승온 중에 환원되면서 생기는 stacking fault 혹은 twin 등 면결함의 일종으로 생각된다. 하지만 1700 °C가 되면 평균입자크기가 4.6 μm 이상으로 자라고 4시간 소결 후에는 약 14 μm까지 빠르게 성장하였다.

Fig. 5는 소결 온도 및 시간에 따른 평균 입자크기를 나타내는 것으로 1600 °C에서는 일반적은 UO_2 소결체와 종자 첨가 소결체 모두 sub-micron 크기로 비슷한 입자크기를 가진다. 종자 첨가 소결체의 입자크기가 약간 크게 측정되었지만 이는 기지상보다 10배 이상 큰 종자에 의한 것으로 보이며, Fig. 3과 4에서 보면 기지상 입자 사이에는 크기 차이가 없는 것으로 보인다. 즉, 1600 °C까지는 종자 첨가 여부에 상관없이 동일한 입자성장 양상을 나타내는 것으로 여겨진다. 하지만 1700 °C가 되면 입자크기 차이는 매우 크게 벌어진다. 일반적인 UO_2 소결체의 1700 °C, 0 시간 소결 시의 입자크기는 1.6 μm 정도임에 비하여 종자 첨가 UO_2 소결체의 경우 약 4.5 μm 까지

성장하였다. 특히, 통상적인 UO_2 소결체 제조 조건인 1700 °C, 4 시간 소결 후에는 종자 첨가 소결체의 경우 약 14 μm 까지 입자성장이 일어나는 반면에 일반 UO_2 소결체의 경우 입자크기가 약 7 μm 정도이었다.

종자가 첨가되면 입자성장이 촉진되는 이유는 입자 사이의 곡률차이로 지금까지 설명되어 왔다. 즉, 종자를 첨가하지 않은 성형체는 UO_2 입자 사이에 치밀화가 일어나고, 그후 입자성장이 일어날 때 기지내의 입자 크기가 비슷하므로 모든 입자가 균일하게 성장한다. 그러나 U_3O_8 종자를 첨가한 경우에는, 첨가된 U_3O_8 종자는 하나 또는 두 개의 단결정으로 구성된다. 이러한 입자가 성형체 안에서 일반 UO_2 입자에 둘러싸여서 존재할 경우, 소결 초기단계에서는 일반 UO_2 입자 사이에 치밀화가 일어나고 소결 중간단계에서 입자성장이 일어날 시점에서는 작은 입자의 기지조직에 큰 단결정 U_3O_8 종자 입자가 균일하게 분산된 조직을 갖게 된다. 입자성장은 인접한 입자의 곡률 차이, 즉 크기 차이가 클수록 속도가 빨라진다. 따라서 종자에서 형성된 큰 입자가 주위의 작은 입자를 빠르게 포획하면서 입자성장이 일어나게 되고 결국에는 종자에서 비롯하는 큰 입자가 소결체 전체에 균일하게 형성된다는 것이다.

하지만 Fig. 6의 종자 첨가 성형체를 1650 °C, 0 시간 소결한 시편의 미세조직을 보면 위의 가설에서 조금 벗어난 결과를 확인할 수 있다. 더 빠르게 성장할 것으로 예상하였던 종자입자는 거의 성장하지 못한 반면에 기지 입자들의 크기는 점점 자라고 있는 것을 볼 수 있다. 1700 °C가 되면 기지 입자들 중 일부는 종자 입자 크기와 비슷한 크기로 자라게 된다. 따라서 위의 가설 중 종자 입자에서 비롯한 큰 입자가 소결체 전체에 균일하게 형성된다는 부분과는 다른 메커니즘에 의한 입자성장 촉진이 이루어졌을 가능성도 배제할 수는 없을 것으로 여겨진다. 여기서 주의 깊게 볼 필요가 있는 점은 거의 모든 종자에 면결함이 발견된다는 것이다. Twin과 같은 면결함이 일부 입자에만 존재하는 경우 입자성장을 촉진시킬 수 있다는 가설들이 몇몇 세라믹 재료에서 확인되고 있다.[12] U_3O_8 종자를 첨가한 UO_2 소결체의 입자성장에서도 종자내에 존재하는 면결함이 입자성장을 빠르게 하는 역할을 하는지에 관한 연구가 더 필요할 것으로 생각된다.

4. 결론

소결 온도 및 시간에 따른 일반 UO_2 소결체와 U_3O_8 종자를 5 wt% 첨가한 소결체의 치밀화 과정 및 입자성장 양상을 살펴보았다. UO_2 성형체와 5 wt% U_3O_8 종자 첨가 성형체를 수소분위기에서 1300 °C에서 1700 °C로 온도를 올려가며 0 시간에서 4시간 소결하면 1300 °C까지는 종자 첨가에 상관없이 거의 같은 밀도를 가졌지만 온도가 올라가면서 종자 첨가 소결체의 치밀화가 저하되었다가 1700 °C 근처에서 거의 비슷한 밀도를 가지게 된다. U_3O_8 종자 5 wt% 첨가 소결체의 입자크기는 1600 °C까지는 종자 입자를 제외하면 기지상의 입자 크기는 거의 비슷하지만 1700 °C 이후에서는 종자 첨가 소결체의 입자성장이 일반 UO_2 소결체에 비하여 2배 이상 빠르게 진행되어 4시간 소결 후에는 2배 정도 큰 입자크기를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발 중장기 사업의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. A. H. Booth, AECL 496 (1957).
2. J. A. Turnbull, J. Nucl. Mater., 50 (1974) 62-68.
3. K.W. Song et al, J. Kor. Nucl. Soc. 26 (1994) 484.
4. I. Amato, R. L. Colombo, A. P. Balzari, J. Nucl. Mater., 18 (1966) 252.
5. J. B. Ainscough, F. Rigby, S. C. Osborn, J. Nucl. Mater. 52 (1974) 191.
6. Hj. Matzke, J. Nucl. Mater. 30 (1969) 26.
7. H. Assmann, W. Dorr. G. Gradel, G. Maier, M. Peehs, J. Nucl. Mater. 98 (1981) 216.
8. J.B. Ainscough, L.F.A. Raven, P.T. Sawbridge, "Fission Gas Retentive UO2 Fuels," in Fabrication of Water Reactor Fuel Elements, P.53, IAEA-SM-233/16 (1979).
9. K.C. Radford, J.M. Pope, J. Nucl. Mater., 116 (1983) 305.
10. K. W. Lay, J. Am. Ceram. Soc., 51[7], (1968) 373-376.
11. K.W. Song et al, J. Nucl. Sci. & Tech., Supplement 3 (2002) 838-841.
12. Y.S. Yoo et al., J. Eur. Ceram. Soc., 17 (1997) 805-811.

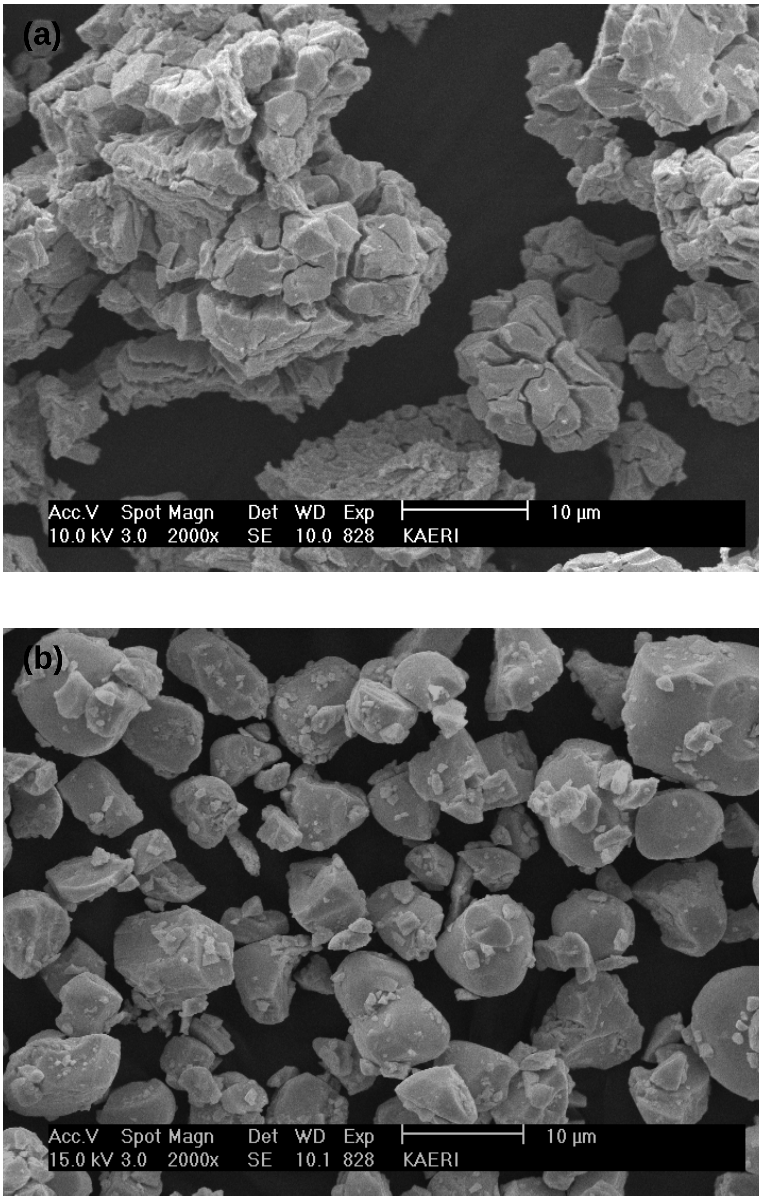

Fig. 1. SEM images of (a) raw U_3O_8 powder and (b) U_3O_8 seed.

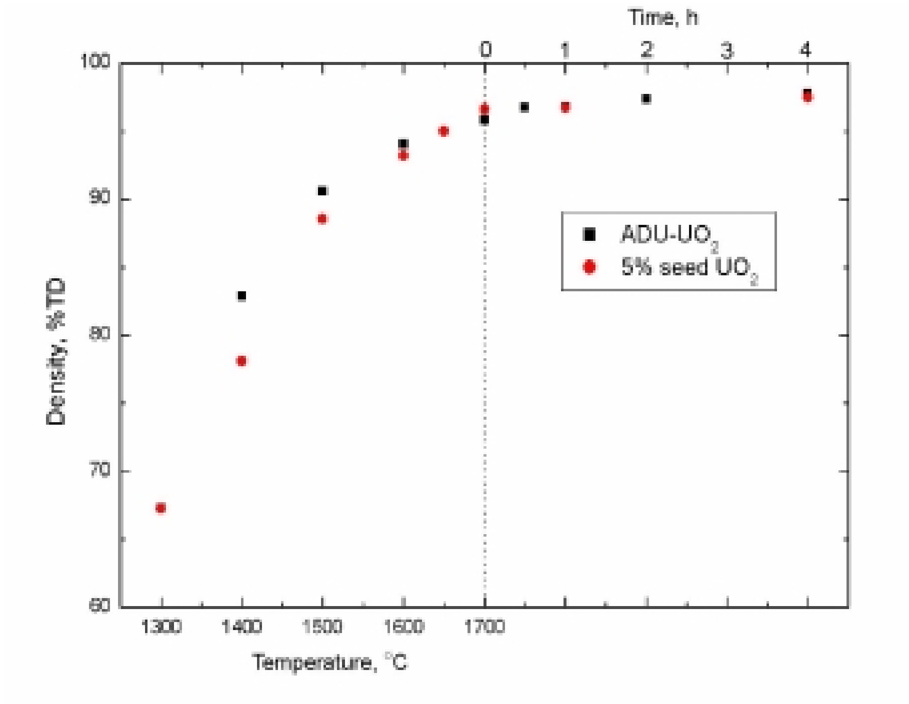

Fig. 2. Variations in relative density for ADU-UO_2 and 5 wt% seeded UO_2.

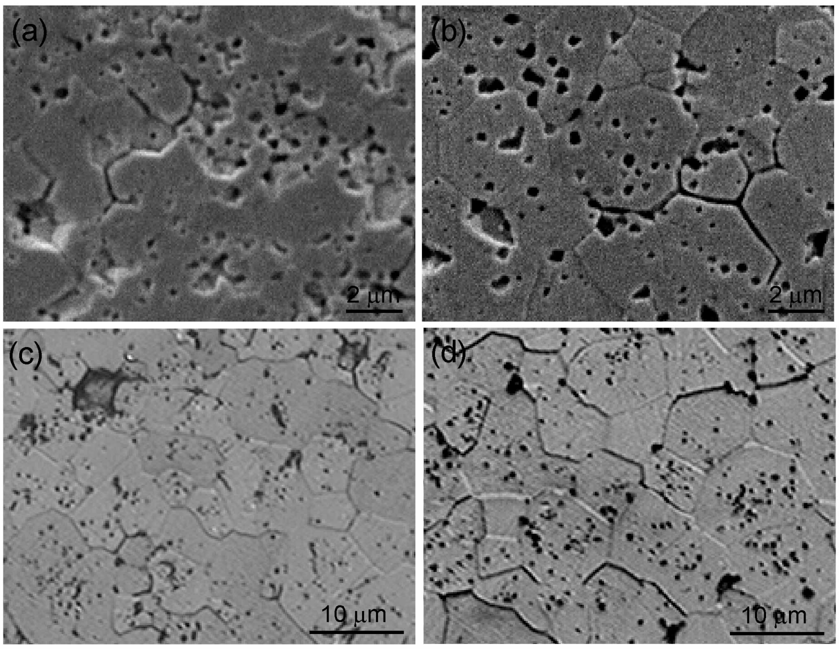

Fig. 3. Microstructures of ADU-UO_2 samples sintered at (a) 1600 °C for 0 h, (b) 1700 °C for 0 h, (c) 1700 °C for 1 h and (d) 1700 °C for 4 h.

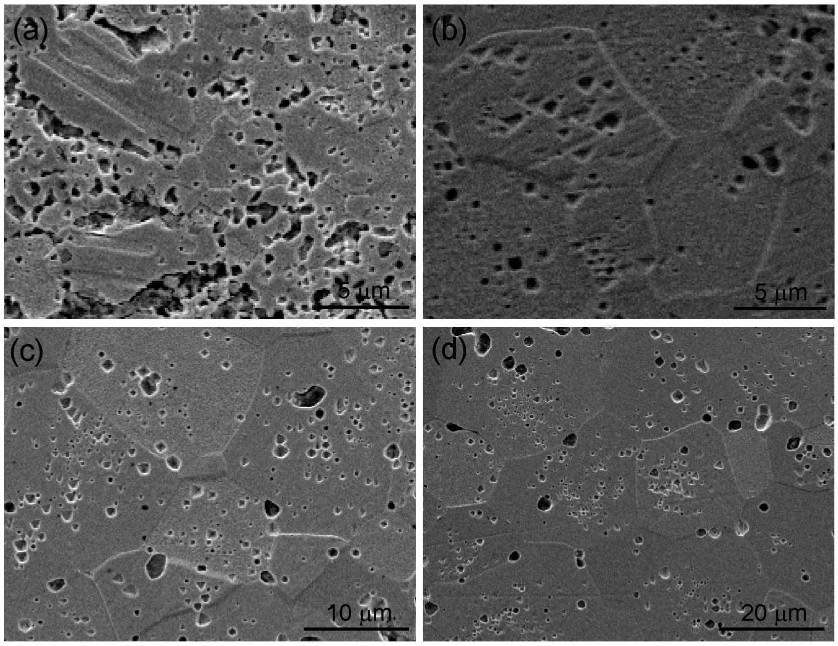

Fig. 4. Microstructures of 5 wt% seeded UO_2 samples sintered at (a) 1600 °C for 0 h, (b) 1700 °C for 0 h, (c) 1700 °C for 1 h and (d) 1700 °C for 4 h.

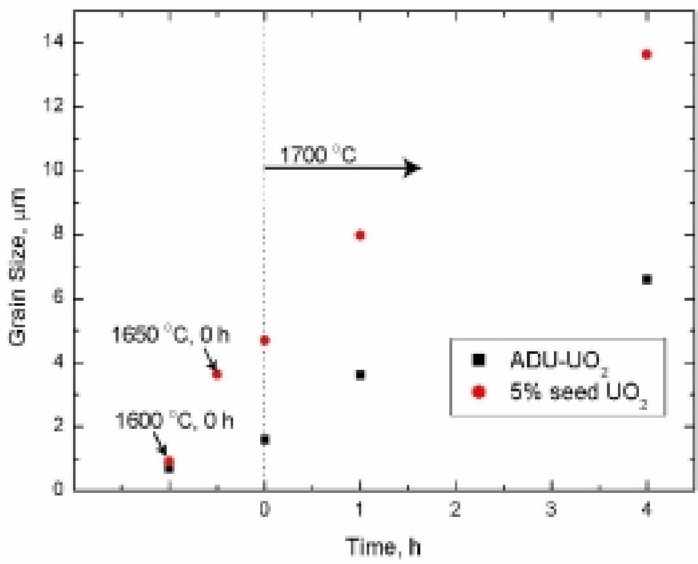

Fig. 5. Variations in average grain size for ADU-UO_2 and 5 wt% seeded UO_2.

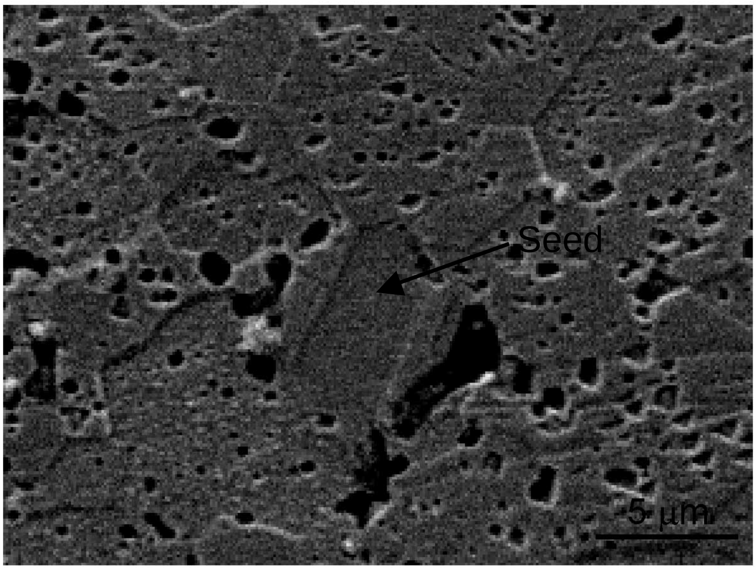

Fig. 6. Microstructures of 5 wt% seeded UO_2 sintered at 1650 °C for 0 h.