

U₃O₈ 종자를 이용하여 UO₂ 소결체 결정립 성장을 촉진시키는 방법에 대한 연구

A Study on Methods to Enhance Grain Growth in UO₂ Sintered Pellets Using U₃O₈ Seed

김전식, 송근우, 김기원, 김영민, 김종현

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

UO₂ 소결체의 결정립 성장을 촉진시키기 위하여 U₃O₈ 종자를 이용하는 방법에 대하여 연구하였다. UO₂ 소결체를 400°C 공기에서 8시간 산화하여 U₃O₈ 분말을 제조하고, 이렇게 제조한 분말을 1300°C 공기에서 4시간 열처리하여 결정립을 성장시켰다. 열처리한 U₃O₈ 분말을 여러 크기로 분리하여 종자로 사용하였다. U₃O₈ 종자를 UO₂ 분말에 4중량% 혼합하고 1700°C 수소 분위기에서 4시간 소결하면 결정립 크기가 약 20 μm로 성장한다. U₃O₈ 종자는 비정상 결정립 성장을 통해서 결정립 성장을 촉진하는 것으로 추측된다. 따라서 U₃O₈ 종자를 이용하여 소결체를 제조하면 통상적인 방법으로 제조한 소결체보다 2.5 배 이상 큰 결정립을 얻는다.

Abstract

Methods to enhance grain growth in sintered UO₂ pellets have been studied using U₃O₈ seeds. U₃O₈ powder was prepared by oxidizing UO₂ pellets at 400°C for 8 hours in air, and then heat-treated at 1300°C for 4 hours in air. U₃O₈ seeds with various sizes were prepared by dividing the heat-treated U₃O₈ powder. The UO₂ compacts containing 4wt% U₃O₈ seed were sintered at 1700°C for 4 hours in hydrogen atmosphere. It was found that the UO₂ pellet had a grain size of about 20μm. The U₃O₈ seed is supposed to be accelerated grain growth through the abnormal grain growth. Therefore the sintering method of using U₃O₈ seed makes a grain size to be 2.5 times larger than that of the conventional sintering method.

1. 서론

고연소도 핵연료 개발을 위해서는 핵분열기체 (Xe, Kr)의 방출이 적은 UO₂ 소결체의 개발이 필요하다. 핵분열 기체는 결정립 안에서 생성되고 확산을 통하여 결정립계로 이동하며, 결정립계를 따라서 빠르게 소결체 밖으로 방출된다. 따라서 결정립 크기가 증가하면 기체의 확산 거리가 멀어져 핵분열 기체의 방출이 감소한다.

UO₂ 재료의 결정립 성장은 열적 활성화 반응이기 때문에 소결온도를 높이고 소결시간을 늘리면 이론적으로 가능하다. 그렇지만 실험결과에 따르면 성장효과가 작기 때문에 [1] 산업

적으로 이용하기에는 비경제적이므로 별로 연구되지 않고 있다

소결 중에 우라늄의 확산계수를 높이는 방법이 1970년부터 연구되었다. 이러한 목적으로 소량의 첨가제를 UO_2 분말과 혼합해서 성형·소결하는 방법이 있는데 첨가제로는 Nb_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 등이 사용되었고 결정립 성장효과도 매우 뛰어나다[2,3]. 첨가제가 결정립 성장을 촉진하는 이유는 두 가지로 설명할 수 있는데, 첫째, 우라늄 공공의 농도를 높이거나 둘째, 첨가제가 우라늄과 반응해서 낮은 융점을 갖는 제2차상을 형성하기 때문으로 알려져 있다.

첨가제를 사용한 큰 결정립 UO_2 소결체를 노내 시험한 결과에 따르면 [4], 핵분열 기체 방출이 포준 UO_2 보다는 낮지만 결정립 크기로 예상할 수 있는 방출율보다 높게 나타난다. 다시 말하면, 첨가제 없이 동일한 결정립 크기를 갖는 UO_2 소결체 보다 핵분열 기체의 방출이 높다. 이러한 현상은 UO_2 격자 속의 첨가제가 핵분열 기체의 확산을 촉진하기 때문으로 설명된다.

지금까지의 결정립 성장방법은 첨가제를 이용하여 우라늄 확산계수를 높이는 방법이 주로 사용되었다. 그런데 이 방법은 핵분열기체의 확산을 높이는 단점도 동시에 내재하고 있다. 재료의 결정립 성장 중에는 여러 가지 원인으로 비정상적으로 크게 성장하는 경우가 있는데, 결정립 크기 차이가 원인이 될 수 있다. 예를 들어, 큰 결정립이 작은 결정립으로 둘러싸여 있을 경우 결정립 크기의 차이가 매우 크면 큰 결정립이 주위의 작은 결정립을 포획하며 아주 빠르게 성장하게 된다 [5].

본 연구는 이러한 비정상 결정립 성장을 UO_2 소결체에 적용하고자, 열처리한 U_3O_8 종자(seed)를 이용하여 결정립 성장을 촉진시키는 방법에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

그림 1은 본 실험의 절차에 대한 개략도를 나타낸다. UO_2 소결체(밀도: 96% TD, 결정립 크기: $7.5\mu m$)를 $400^\circ C$ 공기 분위기에서 8시간 산화하여 U_3O_8 분말을 제조하였다. 이렇게 제조한 U_3O_8 분말을 $1300^\circ C$ 공기 분위기에서 4시간 열처리하여 결정을 성장시켰다. 열처리한 분말은 입자가 단결정으로 성장하고 입자들은 서로 약하게 결합되어 있다. 이렇게 결합된 단결정을 분리시키기 위하여, 용기에 열처리한 U_3O_8 분말과 알루미나 볼을 넣어서 회전혼합기에서 분리하였다. 산화한 U_3O_8 분말과 열처리 후 분리한 U_3O_8 분말의 입자크기를 레이저 산란 방법으로 측정하였고, 입자의 형상을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 분리한 U_3O_8 입자 크기는 분리시간과 분리에 사용된 볼의 크기에 따라 달라지는데, 본 실험에서는 3.1, 4.1, 5.2, 6.8, 및 $11.5\mu m$ 크기로 분리하여 사용하였다.

분리한 단결정 U_3O_8 종자를 ADU- UO_2 분말에 2~6 중량% 첨가하여 혼합하고, 이 혼합분말을 예비 성형하여 과립을 제조한 후 3 ton/cm^2 압력으로 압축 성형하여 성형체를 제조하였고, 성형체의 밀도는 $5.4\pm 0.1\text{g/cm}^3$ 이다. 성형체를 수소 분위기에서 분당 $5^\circ C$ 로 $700^\circ C$ 까지 가열하여 1시간 동안 유지하고, 다시 $1700^\circ C$ 까지 가열하고 4시간 유지함으로써 소결하였다. 소결체의 밀도는 물 부력법으로 측정하였고, 결정립계를 관찰하기 위하여 $1270^\circ C$, CO_2 분위기에서 3시간 열에칭을 하였으며, 결정립 크기를 직선교차법으로 구했다.

3. 결과 및 고찰

400°C 공기 분위기에서 8시간 산화한 U_3O_8 분말, U_3O_8 분말을 1300°C 공기 분위기에서 4시간 열처리한 분말 및 열처리 후 분리한 분말의 입도 분포를 그림 1에 나타낸다. 세 분말은 모두 단일 모우드 분포를 보이며, 산화한 U_3O_8 분말의 모우드는 7.5 μ m이고 열처리한 분말의 모우드는 27 μ m 이며, 열처리 후 분리한 분말의 모우드는 5.2 μ m 이다.

그림 2(a)와 2(b) 및 2(c)에는 산화한 U_3O_8 분말과 열처리한 분말 및 열처리 후 분리한 분말 입자의 형상을 각각 나타낸다. 산화한 U_3O_8 입자는 각진 형상이고 산화 중에 형성된 많은 균열을 지니고 있다. 열처리한 U_3O_8 입자는 다면체 형상이고 균열이 없는 매끈한 표면을 가진 결정으로 성장했으며 결정들은 서로 약하게 결합되어 있다. 열처리에 의해 성장한 단결정 크기는 약 4~7 μ m이다. 열처리 후 분리한 입자는 U_3O_8 단결정이 1~2개가 결합되어 있는 형상이다.

이러한 분말 입자 분포와 형상으로 보아, U_3O_8 을 1300°C 공기 분위기에서 열처리하면 균열을 가진 산화 U_3O_8 은 결정 크기가 약 5 μ m인 단결정으로 성장하고, 이러한 단결정이 수 내지 수십개가 약하게 결합되어 있다. 이 분말을 불로 분리하면 결합되어 있는 입자들이 분리되어 단결정이 1~2개 결합된 분말 종자(seed)가 된다.

그림 3은 U_3O_8 종자의 평균 입자크기에 따른 UO_2 소결체의 결정립 크기 변화를 나타낸다. 이때 U_3O_8 종자 첨가량은 4중량% 이고, 분리된 종자의 평균 크기는 3.1, 4.1, 5.2, 6.8 및 11.5 μ m이다.

분리된 종자 크기가 3~4 μ m일 때 소결체의 결정립 크기는 약 15 μ m로 비슷하고, 종자 크기가 5.2 μ m일 때 결정립 크기는 약 20 μ m로 급격히 증가한다. 종자 크기가 6 μ m 이상이면 결정립 크기는 다시 급격히 감소하는데, 종자 크기가 6.7 μ m 일 때 결정립 크기는 15.5 μ m 이며 종자 크기가 11.5 μ m 일 때 결정립 크기는 9 μ m이다.

통상적인 방법으로 제조한 소결체의 결정립 크기는 7.5 μ m 이므로, UO_2 분말에 소량의 U_3O_8 종자를 첨가하면 결정립 성장을 촉진시키는 효과가 현저히 나타난다. 그 효과를 보면, 종자의 크기가 3~6 μ m 범위일 때 효과가 크며, 특히 5.5 μ m 정도의 평균 입자 크기일 때 효과가 가장 크다. 이것은 열처리에 의해 성장한 U_3O_8 단결정 크기와 관련이 있다고 생각된다. 열처리한 U_3O_8 단결정 크기는 4~7 μ m이다(그림2-b 참고). 분리한 U_3O_8 입자의 평균 크기가 단결정 크기와 비슷할 때 UO_2 분말에 혼합되는 종자는 1개의 단결정으로 첨가될 분율이 가장 높고, 이 때문에 결정립 성장을 촉진시키는 효과가 크다. 종자 입자가 너무 작으면 UO_2 분말에 혼합되는 종자는 단결정이 깨어져 첨가되므로 효과가 적으며, 종자 입자가 너무 크면 여러 개의 단결정이 엉켜서 UO_2 분말에 첨가되므로 이로 인하여 기지에 큰 기공이 형성되고, 이러한 기공은 빠른 결정립 성장을 방해한다.

그림 4는 U_3O_8 종자 첨가량에 따른 UO_2 소결체의 결정립 크기 변화를 나타낸다. UO_2 소결체의 결정립 크기는 종자의 첨가량이 많으면 증가하여 종자 4중량% 일 때 결정립 크기가 약 20 μ m이고, 그 이상의 첨가량에서는 결정립 크기가 다시 감소하여, 6중량% 일 때 결정립 크기는 15 μ m 이다.

따라서 단결정 U_3O_8 종자의 양이 많으면 성장 가능한 결정립의 크기가 감소하게 된다. 반대로 종자 양이 너무 적으면 결정립 성장이 전체적으로 발생하지 않고 국부적으로 발생해서 불균일한 결정립 조직이 형성된다.

그림 5는 U_3O_8 종자를 첨가하지 않고 통상적인 방법으로 제조한 소결체와 단결정 U_3O_8 종자를 4중량% 첨가하여 1700°C 수소 분위기에서 4시간 소결하여 제조한 소결체의 결정립 조직을 나타낸다. 통상적 방법으로 제조한 UO_2 는 결정립 크기가 $7.5\mu\text{m}$ 인 반면, U_3O_8 종자를 첨가하여 제조한 UO_2 는 결정립 크기가 약 $20\mu\text{m}$ 로 2.5배 이상 큰 결정립 조직을 가진다.

기공 분포를 보면, 통상적 방법으로 제조한 UO_2 소결체는 기공들이 결정입계에 많이 존재하는 반면 U_3O_8 종자를 첨가하여 제조한 UO_2 소결체는 많은 기공들이 결정립 안에 고립된 (isolated) 형상을 보여 준다. 이것은 결정립 성장 중에 입계의 이동이 너무 빨라서 기공들이 같이 이동하지 못했다는 입증이다. 기공과 입계의 분리는 비정상 결정립 성장 동안에 일어날 수 있다고 알려져 있다[6].

UO_2 소결체는 연소중에 핵분열 기체가 생성되고 이 기체는 결정립 안에서 입계로 이동하게 되는데, 결정립 안에 고립된 기공들은 핵분열 기체를 포획(trap)하는 자리로 작용하므로 이러한 기공 조직을 갖는 소결체는 핵분열 기체 방출을 감소시킨다.

그림 6은 정상적 결정립 성장 기구와 종자를 첨가하여 소결할 때 생기는 비정상 결정립 성장 기구에 대한 개념도를 나타낸다. 종자를 첨가하지 않은 성형체는 UO_2 입자 사이에 치밀화가 일어나고, 그후 결정립 성장이 일어날 때 기지내의 결정립 크기가 비슷하므로 모든 결정립이 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 결정립 성장이 일어날 시점에서는 작은 결정립의 기지조직에 큰 결정립(단결정 U_3O_8 종자)이 균일하게 분산된 조직을 갖게 된다. 이렇게 되면 큰 결정립이 주위의 작은 결정립을 빠르게 포획하면서 결정립 성장이 일어나는 비정상 결정립 성장이 일어나게 되어 소결체는 큰 결정립을 가지게 된다. Hillert[7]는 결정립 크기 차이에서 비롯하는 비정상 결정립 성장을 분석하여 결정립이 평균 결정립 보다 1.8 배 이상 클 경우 결정립이 불안정하여 다른 결정립을 포획하면서 비정상적으로 성장한다고 하였다.

4. 결 론

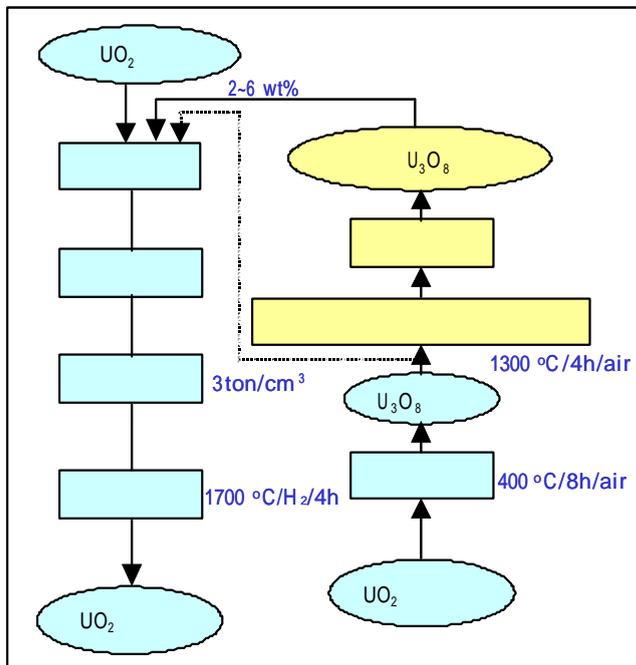
U_3O_8 종자를 이용하여 UO_2 소결체의 결정립 성장을 촉진시키는 방법에 대하여 연구하였다. U_3O_8 종자를 UO_2 분말에 4중량% 혼합하여 1700°C 수소 분위기에서 4시간 소결하면, 약 $20\mu\text{m}$ 크기의 균일한 결정립을 얻는다. UO_2 에 첨가된 U_3O_8 종자의 결정립 성장을 촉진 효과는 비정상 결정립 성장에서 비롯하는 것으로 추측된다. 따라서 열처리한 U_3O_8 종자를 이용하여 UO_2 소결체를 제조하면, 통상적인 방법으로 제조한 소결체 보다 결정립 크기를 2.5 배 이상 성장시킬 수 있다.

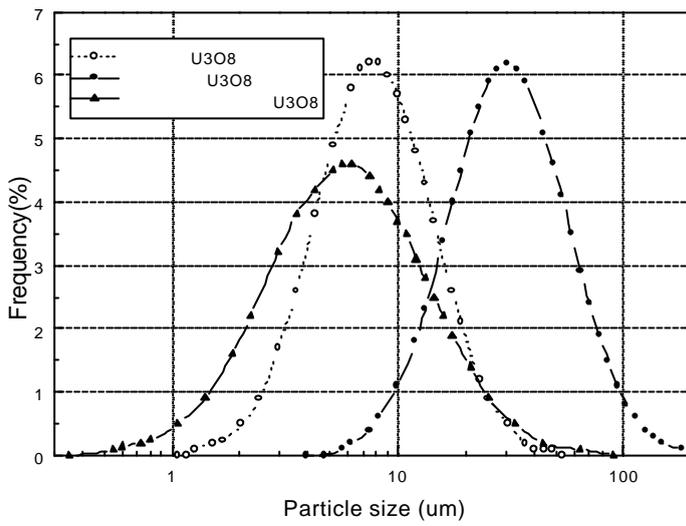
감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었음.

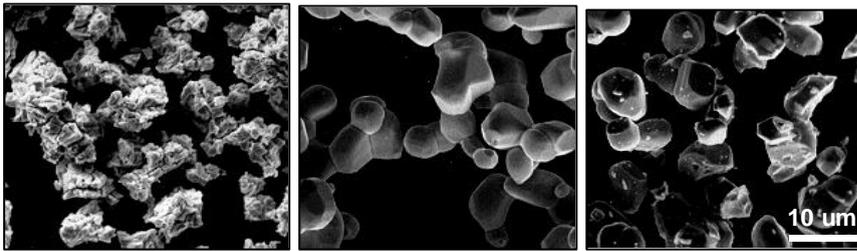
참고문헌

- [1] R.N. Singh, J. Nucl. Mater., 64 (1977) 174.
- [2] 정연호 외, KAERI/RR/1735/96.
- [3] 송근우 외, 원자력학회 '97 추계발표회 논문집(Ⅱ), pp 43-48.
- [4] J.B. Ainscough et al, IAEA-SM-233/16, 1979.
- [5] K.W. Song et al, J. Nucl. Mater., 200 (1993) 41.
- [6] C.H. Hsueh et al, Acta Metall, 30 (1982) 1269.
- [7] M. Hillert, Acta Metall, 13 (1965) 227.

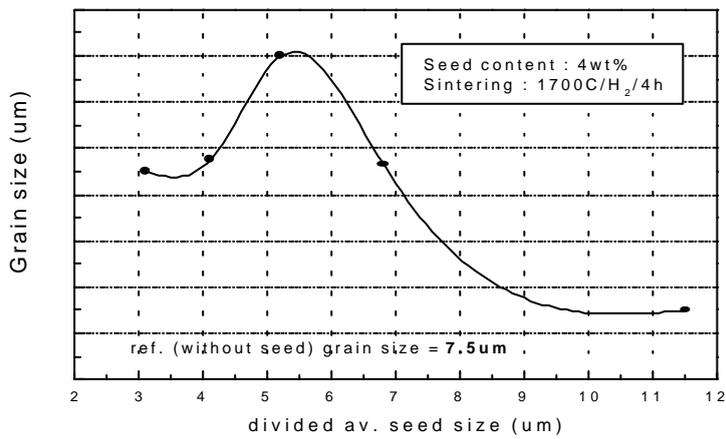




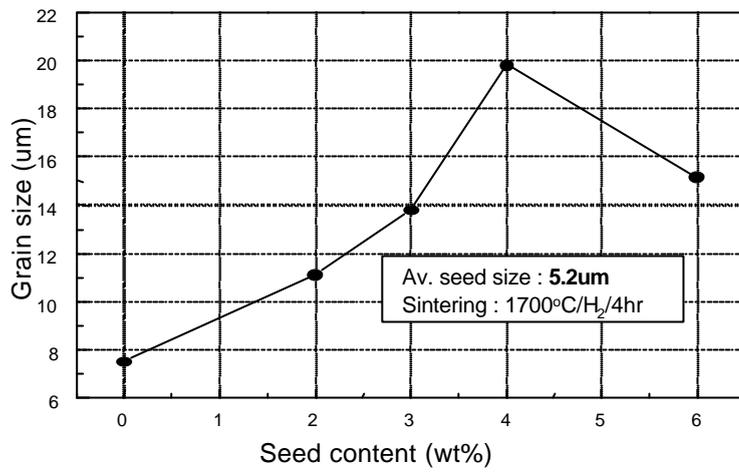
2. (400°C/8hr/air , 1300°C/4hr/air
1300°C/4hr/air)



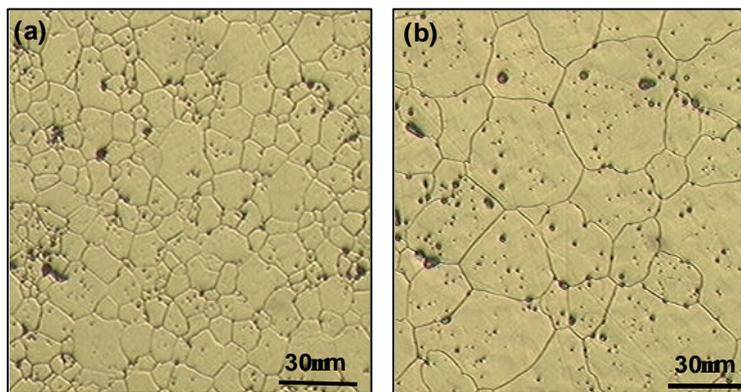
3. SEM (a) U₃O₈, (b) U₃O₈, (c) U₃O₈



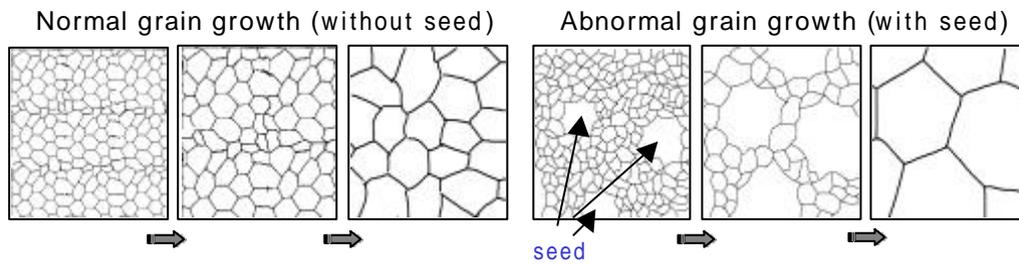
4. UO₂



5. U_3O_8 가 UO_2



6. (a) U_3O_8 가
(b) UO_2



7. UO_2 (without seed, with seed)