

급속응고한 U_3Si 합금의 미세조직

이종탁, 조해동, 고영모, 이돈배, 박희대, 김기환, 김창규, 국일현
한국원자력연구소

요 약

핵연료 성능과 uranium loading 향상을 위하여 제조한 U_3Si ribbon은 초정 U_3Si_2 와 uranium solid solution으로 이루어져 있으며, 잘 발달된 dendrite 조직을 이루고 있다. 또한 grain size는 종전 ingot 제조방법에 비하여 약 1/20 정도로 미세하다. 700°C와 800°C에서 열처리한 U_3Si grain 내 twinning 현상은 이 온도구간에서 ordering 변태가 일어나는 것을 나타내며, TEM electron diffraction pattern 분석결과 twin은 $\{011\}_{fcc}$ twin plane을 따라 일어나는 것을 확인하였다.

1. 서 론

연구로용 원자로의 핵연료는 저농축 uranium 핵연료를 사용하는 데, 저농축 uranium 핵연료는 uranium 밀도도 비교적 높고, 연소 안정성이 있는 uranium silicide계 합금이 선택되어 미국 등 몇몇 선진국들이 중심이 되어 핵연료를 개발하고 있다[1]. 하나로 건설과 더불어 연구로용 핵연료 국산화 기술개발이 1980년대 후반 부터 시작되어 U_3Si , U_3Si_2 , U-Si-Al 합금의 용해주조 기술을 자체적으로 개발하였고, 특히 uranium silicide 합금인 U_3Si 및 U_3Si_2 atomizing 방법을 고안하여[2] 실질적으로 저농축 uranium 핵연료 개발에 동참하게 되었다.

U_3Si 합금의 용탕이 냉각되면 초정 U_3Si_2 가 생성되면서 uranium solid solution으로 분리되고, U_3Si 상이 안정한 985°C 이하 상온에서 주로 U_3Si_2 와 uranium solid solution이 공존하는 dendrite 주조조직을 보인다. 또한 U_3Si 합금은 냉각되면서 765°C에서 reversible allotropic transformation 이 일어나 상변태에 수반되는 응력(stress)으로 인하여 deformation twin이 형성된다[4]. 이러한 twin 현상은 몇몇 연구가 수행되었으나 twin 현상을 간접적으로 분석하였다.

본 논문에서는 급냉된 U_3Si ribbon의 미세조직을 TEM으로 관찰하여 열처리 온도에 따른 U_3Si 합금의 상변태를 확인하고, U_3Si grain내에 생성되는 twin plane을 SADP를 이용하여 분석하였다.

2. 실험방법

U_3Si 합금(3.75wt.% Si)은 고진공 유도용해로를 이용하여 용융시킨 후 용탕을 직경 2 mm nozzle을 통하여 연속 주입하면서 2 roll spinning 장치를 400 rpm으로 가동하여 두께 130~155 μ m 인 ribbon을 제조하였다.

급냉된 ribbon의 U_3Si 상을 얻고 tube 진공로에서 $700^{\circ}C$, $800^{\circ}C$ 에서 각각 5시간씩 열처리를 하였다. 급속응고된 U_3Si ribbon에 존재하는 상분석은 일본 리카쿠사의 X-ray 회절기를 이용하였으며, 열처리 전후의 U_3Si ribbon의 미세조직 관찰은 JEOL사의 JSM-5200 SEM과 2000FXII 투과전자현미경(TEM)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 급냉된 U_3Si ribbon의 X-ray diffraction pattern을 나타낸 것이다. 급냉된 U_3Si ribbon의 X-ray diffraction pattern은 U_3Si_2 상과 uranium 고용체가 공존함을 보여주고 있다.

Fig. 2는 급냉된 U_3Si ribbon의 SEM image이다. 초정 U_3Si_2 dendrite의 형태를 잘 보여주며 부분적으로 초정 U_3Si_2 dendrite가 60° 의 각을 이루는 규칙성을 나타내고 있다.

Fig. 3은 급냉된 U_3Si ribbon의 TEM bright field image와 electron diffraction pattern을 나타낸 것이다. 초정 U_3Si_2 상은 dendrite내에서 같은 zone axis를 보이나, dendrite 사이의 uranium solid solution은 각기 다른 zone axis를 가지고 있어 dendrite 사이에 uranium solid solution은 여러 grain으로 이루어져 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 급냉된 U_3Si ribbon을 $700^{\circ}C$ 및 $800^{\circ}C$ 에서 각각 5시간 열처리한 TEM 사진이다. $700^{\circ}C$ 에서 열처리한 것은 U_3Si grain 내에 twin이 거의 없는 반면 $800^{\circ}C$ 에서 열처리한 것은 모든 U_3Si grain 내에 twin이 일어나고 있음을 보여준다. 이러한 현상은 $700\sim 800^{\circ}C$ 에서 reversible allotropic transformation이 일어나는 것을 보여준다. Uranium silicide 합금의 atomizing 방법이 개발되기 전에는 냉각효과가 좋은 Cu 주형을 사용하여 제조한 ingot를 열처리한 U_3Si grain size는 $40\sim 60\mu m$ 이었다[3]. Atomizing 방법으로 제조한 U_3Si 분말의 grain size는 $5\sim 10\mu m$ 이다. 이러한 grain size 감소로 인한 포석열처리 시간이 72시간에서 8시간으로 감소하는 장점이 있다. 급냉된 U_3Si ribbon을 $700^{\circ}C$ 와 $800^{\circ}C$ 에서 열처리한 U_3Si grain size는 각각 $\sim 1\mu m$, $2\sim 3\mu m$ 으로 일반적인 Cu 주형을 사용한 U_3Si grain size $40\sim 60\mu m$ 와 비교하여 grain이 매우 미세하여 열처리 시간 역시 단축될 것으로 생각된다.

U_3Si 의 twin 현상은 여러 연구[3,4]가 수행되었음에도, 직접적인 방법보다 간접적인 방법으로 twin plane을 확인하였다. Fig. 5은 $800^{\circ}C$ 에서 5시간 열처리한 U_3Si ribbon의 TEM BF사진과 SADP이다. Fig. 5(a)에서 A 및 B 부분 각각의 SADP는 Fig. 5(b), Fig. 5(c)에 나타내었다. A 부분의 SADP Fig. 5(b)는 $Z = [\bar{1} 1 0]_{fct}$, $[111]_{bct}$, 이고, B 부분의 SADP Fig. 5(c)는 $Z = [101]_{fct}$, $[111]_{bct}$, 이다. Cubic system에서 twinning matrix는 다음식으로 주어진다[5].

$$T_{(hkl)} = \frac{1}{(h^2 + k^2 + l^2)} \begin{pmatrix} h^2 - k^2 - l^2 & 2hk & 2hl \\ 2hk & -h^2 + k^2 - l^2 & 2kl \\ 2hl & 2kl & -h^2 - k^2 + l^2 \end{pmatrix}$$

Twin plane이 zone axis에 평행하면 twin은 mirror type이고 twin plane이 zone axis에 평행

하지 않으면 twin matrix를 사용하여야 한다. U_3Si 의 fct 구조에서 twin plane이 $\{011\}_{fct}$ 라면

$$T = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

따라서 $[\bar{1} 1 0]_{fct}$ zone이 $\{011\}_{fct}$ plane에 의하여 twin이 일어나면

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

즉 $[101]_{fct}$ zone된다.

Fig. 6은 U_3Si 구조에서 electron diffraction pattern을 computer로 simulation한 것이다. 하나의 grain내에서 이와같이 zone axis가 다른 이유는 위에서 설명한 바와 같이 twin에 의하여 zone axis가 변하기 때문인 것으로 computer simulation pattern과 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

2 roll melt spinner로 급냉하여 제조한 U_3Si ribbon 및 열처리 후 U_3Si ribbon의 미세조직을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 급냉된 U_3Si ribbon은 초정 U_3Si_2 상과 uranium solid solution으로 이루어져 있으며, 주조직은 잘 발달된 denrite 조직으로 국부적으로 규칙적인 dendrite 조직을 보이고 있다.
2. 급냉된 U_3Si ribbon의 grain size는 종전 방법으로 제조한 ingot grain size의 약 1/20 정도로 미세하다.
3. 700°C와 800°C에서 열처리한 U_3Si ribbon의 미세조직내 twinning 현상 유무로 보아 700°C ~ 800°C에서 allotropic ordering 변태가 일어나는 것을 확인하였다.
4. 800°C에서 열처리한 U_3Si ribbon내의 twin은 $\{011\}_{fct}$ twin plane을 따라 일어난다.

참고문헌

1. A Travelli, "The RERTR Program : A Prograss Report", in Proceedings of International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Gatlinberg, Tennessee, U.S.A., ANL/RERTR/TM-9, Nov.3-6, 1986 .
2. I.H. Kuk, C.K. Kim, C.T. Lee, "Uranium silicide Dispersion Fuel Utiliting Rapid Solidification by Atomization", U.S. Pat. No. 4,997,477. Mar. 5, 1991.
3. G. Kimmel, U. Admon and A. Zangvil, "Twinning in U_3Si ", J. Nucl. Mater. 89, 402-404, 1980.
4. B. Bethune and M. Bevis, "Twinning in U_3Si ", J. Nucl. Mater., 44, 347-349, 1972.
5. G. Thomas and M.J. Goringe, "Transmission Electron Microscopy of Materials", John Wiley & Sons, Inc. pp 95, 1979.

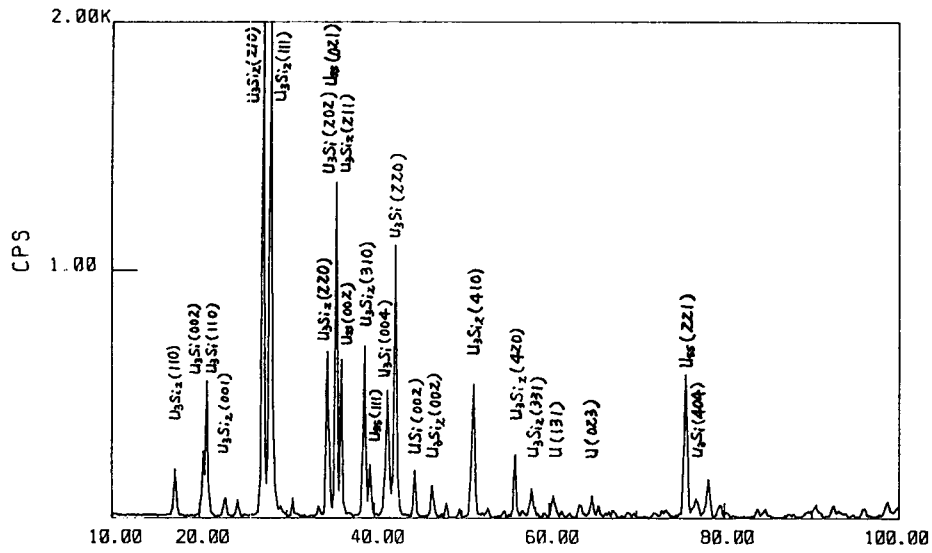


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of rapidly solidified ribbon by 2 roll melt spinning

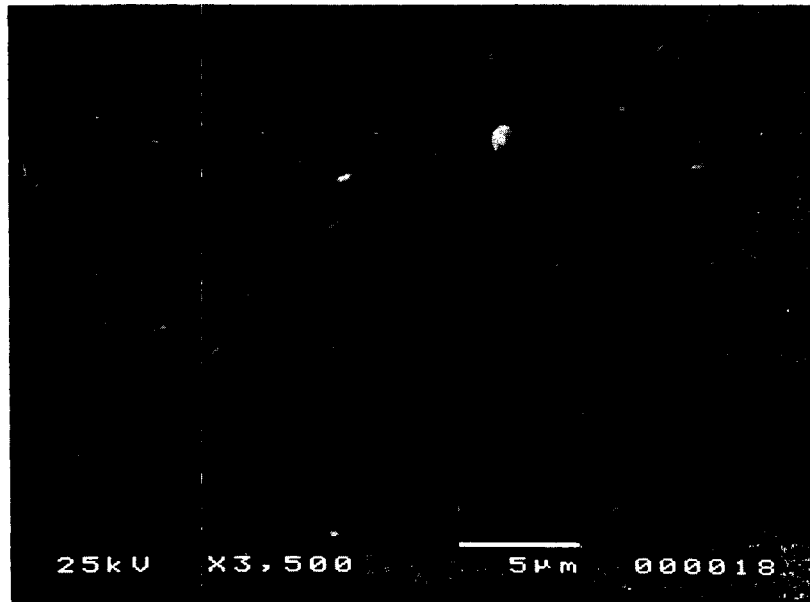


Fig. 2 SEM image of rapidly solidified U_3Si ribbon by 2 roll melt spinning.

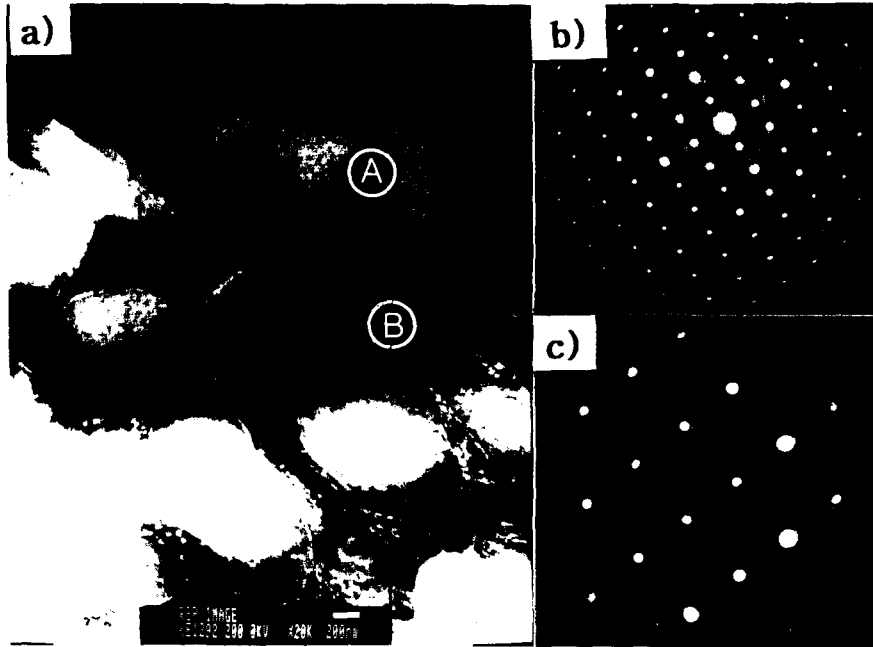


Fig. 3 TEM BF image and SADP of the rapidly solidified U_3Si ribbon.
 a) TEM image, b) SADP of the $U_3Si_2(A)$, $Z=[1 \bar{1} 0]$
 c) SADP of the $Uss(B)$, $Z=[2 \bar{1} \bar{1}]$

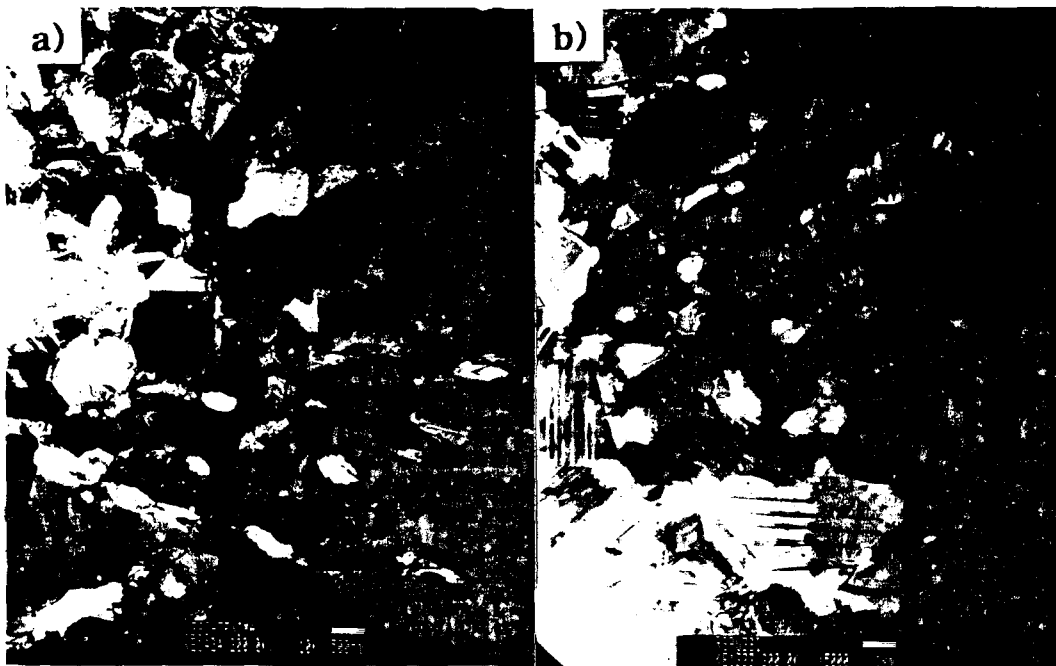


Fig. 4 TEM image of the U_3Si ribbon after heat treatment.
 a) 700 °C, 5 hr. b) 800 °C, 5 hr.

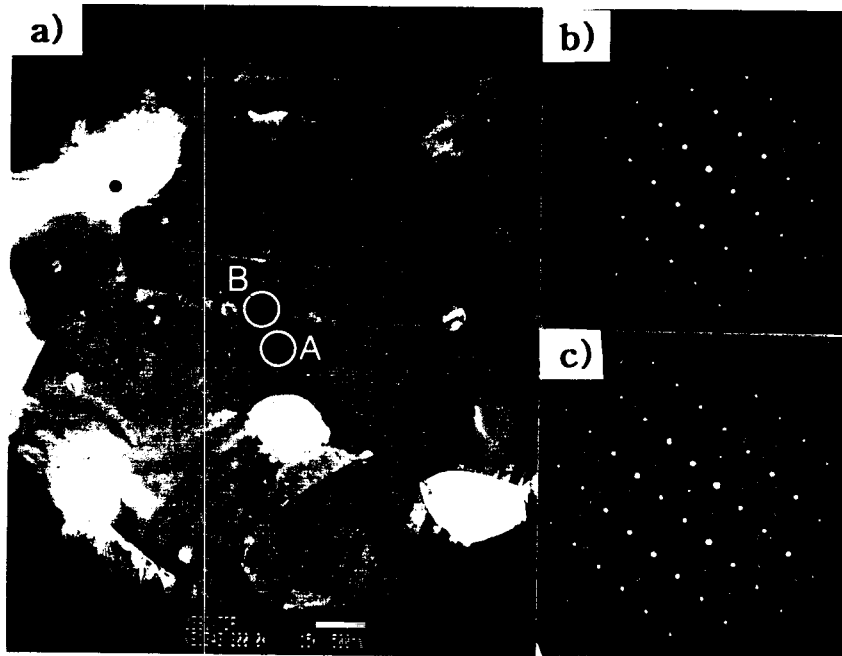
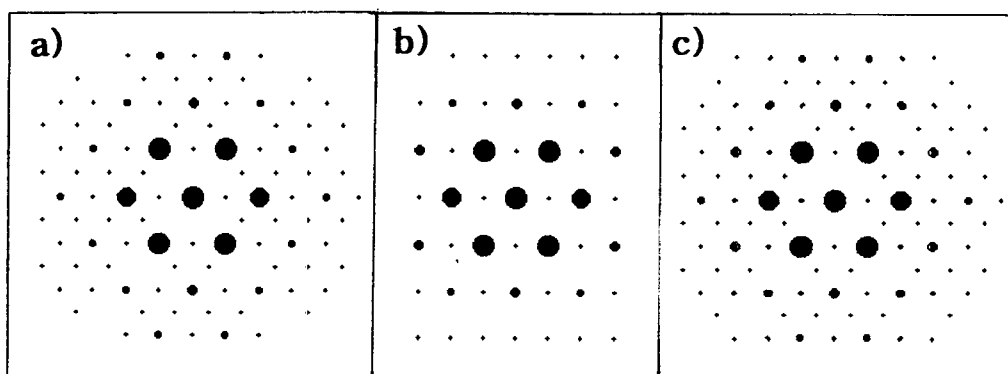


Fig. 5 TEM image and SADP of the U_3Si ribbon after heat treatment at $800^\circ C$ for 5 hr. a) TEM image b) SADP of A, $Z=[\bar{1}11]_{fct}, [100]_{bct}$ c) SADP of B, $Z=[101]_{fct}, [111]_{bct}$



a) $Z=[101]_{fct}, [111]_{bct}$ b) $Z=[\bar{1}11]_{fct}, [100]_{bct}$ c) Overlap $Z=[101]_{fct}$ and $Z=[\bar{1}11]_{fct}$

Fig. 6 The computer simulation pattern of the U_3Si structure.