2004 춘계학술발표회 논문집 한국원자력학회

UO2 및 UO2-5wt%CeO2 성형체에서 Li2O 첨가 및 산소포텐샬에 따른 소결거동 변화

Variation of Sintering Behavior of the UO₂ and UO₂-5wt%CeO₂ Compacts with a Li₂O Addition and Oxygen Potential

> 김시형, 김연구, 김한수, 나상호, 이영우, 손동성 한국원자력연구소, 세라믹핵연료 가공기술개발 대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

UO₂와 UO₂-5wt%CeO₂에서 Li₂O 첨가와 oxygen potential에 따른 밀도 및 결정립크기 변화를 관찰하였다. 1580℃에서 H₂(이슬점 -30℃)와 CO₂/CO=1/1의 oxygen potential은 각각 -520 KJ/mole과 -245 KJ/mole 이었는데, 이 두 값 사이에서는 순수 UO₂의 밀도와 결정립크기의 차이가 거의 없었으며, -160 KJ/mole 에서는 UO₂의 밀도와 결정립크기가 증가하였다. Oxygen potential이 높아질수록 UO₂-0.1wt%Li₂O의 결정립크기는 감소하였 으나, UO₂-5wt%CeO₂-0.1wt%Li₂O는 CO₂/CO=95/5 분위기까지는 결정립크기가 증가하였 으나, CO₂ 분위기에서는 다시 감소하였다.

Abstract

Variation of sintering behavior of UO₂ and UO₂-5wt%CeO₂ compacts with Li₂O addition and oxygen potential was observed. At the sintering temperature of 1580°C, the oxygen potential of H₂ gas with a dew point of -30° C and CO₂/CO gas with 1/1 ratio is -520 KJ/mole and -245 KJ/mole, respectively, and the difference of sintered density and average grain size of UO_2 was negligible between two different oxygen potentials. But sintered density and average grain size of UO₂ increased at the oxygen potential of -160 KJ/mole. The average grain size of UO₂-0.1wt%Li₂O increased the oxygen potential increased. while. that as of UO₂-5wt%CeO₂-0.1wt%Li₂O increased up to oxygen potential with -160 KJ/mole and then decreased beyond this oxygen potential.

1. 서론

핵연료 분야에서는 조사(irradiation) 중에 UO₂ 소결체 밖으로 빠져 나오는 핵분열기체의 양을 줄이기 위해서 결정립이 큰 UO₂ 소결체를 제조하는 연구가 진행되어 왔다. 결정립 을 크게 하기 위해서는 소결분위기를 조절하거나¹⁾, 첨가제(dopant)를 이용한 연구가 많이 시도되었는데, 이 중에서 UO₂에 Nb₂O₅^{2,3)}, Ta₂O₅⁴⁾ 등의 additive가 첨가되었을 때, 결정립 크기가 많이 증가하는 것으로 보고된 바 있다. 그러나, additive를 첨가하여 결정립을 크 게 하여도, 소결체 내에 잔류되어 있는 additive가 핵분열기체의 확산속도를 증가시켜서 결과적으로는 핵분열기체 제어 효과가 없다는 보고도 있었다⁵⁾.

본 연구에서는 용융점이 낮고 증기압이 높아서 비교적 쉽게 증발되는 것으로 알려진 Li₂O⁶⁾를 UO₂ 및 UO₂-5wt%CeO₂에 첨가하였을 때의 소결거동 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 분말은 BNFL에서 IDR 공정으로 제조된 UO₂로서 평균 입자크기 및 비 표면적은 각각 2.24µm와 2.27m2/g 이었고, 분말의 O/U비는 2.14 이었다. Li₂O(Aldrich) 분 말의 순도는 97%이고, CeO₂(Aldrich) 분말은 평균입자크기가 6.66µm이고, 순도는 99.9% 이었다. UO₂, CeO₂, Li₂O 분말을 각각 계량하여 UO₂-0.1wt%Li₂O, UO₂-5wt%CeO₂ 그리 고 UO₂-5wt%CeO₂-0.1wt%Li₂O 조성을 만들었고, 이 분말들을 Turbula 혼합기에서 1시 간 동안 혼합하였다. UO₂ 분말과 앞의 세 가지 조성의 분말들을 batch type attrition mill에서 각각 1시간 동안 분쇄하였다. 분쇄된 분말들은 3 ton/cm²으로 성형된 후 1580°C 에서 4시간 동안 소결되었으며, 소결분위기의 oxygen potential을 조절하기 위해서 H₂/CO₂ 기체와 CO₂/CO 기체를 혼합하여 조절하였다. H₂/CO₂ 기체와 CO₂/CO 분위기에 서 소결된 시편들은 O/U(또는 O/M)비를 2.0 으로 조절하기 위하여, 1400°C에서 H₂ 분위 기로 2시간 유지한 후 냉각하였다. 소결분위기의 oxygen potential 및 산화물의 Ellingham diagram은 HSC chemistry⁷¹를 이용하여 계산하였다. 소결체의 밀도는 수침법 (water immersion method)으로, 결정립크기는 linear intercept method로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 O/U비에 따른 oxygen potential^{8,9)}과 혼합 기체(CO₂/CO=95/5, 1/1, H₂/CO₂=95/5, 9/1)의 oxygen potential⁷⁾, 그리고, H₂(이슬점 온도 -30℃) 기체의 온도에 따른 oxygen potential¹⁰⁾을 나타내었다. 소결온도 1580℃를 기준으로 하여 소결분위기와

O/U비 값을 연관지어 보면, H₂/CO₂=95/5와 H₂/CO₂=9/1 분위기에서 O/U비는 2.0001~ 2.0005, CO₂/CO=1/1에서 O/U비는 2.005~2.01, 그리고, CO₂/CO=95/5에서 O/U비는 약 2.1 이 되었다.

Fig. 2는 UO₂ 와 UO₂-0.1wt%Li₂O 성형체를 앞에서 언급된 여러 가지 분위기에서 소결 하였을 때 각 소결체의 밀도와 결정립크기를 나타낸 것이다. 순수 UO₂에서 소결분위기 (산소포텐샬)에 따른 밀도 및 결정립크기 변화를 관찰하였을 때, H₂ 분위기와 혼합 기체 인 H₂/CO₂=95/5, H₂/CO₂=9/1 그리고 CO₂/CO=1/1 분위기 사이에서는 UO₂의 소결밀도와 결정립크기가 거의 비슷한 값을 보였다. 그러나, oxygen potential이 더 높아진 CO₂/CO=95/5, pure CO₂ 분위기에서는 UO₂ 소결체의 밀도와 결정립크기가 증가하는 경 향을 나타내었다.

아래의 Matzke 가 제안한 식¹¹⁾을 근거로 확산계수를 Fig. 3에 나타내었다.

LogD = -10.85 + 1.5Logx, x=excess oxygen.

위 식은 소결온도 1500℃에서의 결과이고, 본 연구에서의 소결온도는 1580℃로서 서로 차이가 나는 것을 전제로 O/U비에 따른 확산속도를 단순 비교하여 보았다. O/U비가 stoichiometric 2.0에서 LogD 값이 약 -16.8 cm²/sec라고 하였을 때, H₂/CO₂=95/5 ~ H₂/CO₂=9/1 분위기에서는 Log D 값이 약 -16 cm²/sec, CO₂/CO=1/1 에서 LogD는 약 -14.1cm²/sec이다. Fig. 2에서 볼 수 있는 것처럼, H₂/CO₂=95/5, H₂/CO₂=9/1 그리고 CO₂/CO=1/1 세 가지 소결분위기에서는 UO₂의 소결밀도와 결정립크기의 차이가 거의 없 었기 때문에, 이 정도의 우라늄 확산속도 차이로는 UO₂의 소결밀도와 결정립크기에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 반면에, CO₂/CO=95/5에서는 O/U ratio가 약 2.1까지 높 아졌고 Log D = -12.4 cm²/sec 이었으며, 이 분위기에서는 UO₂의 소결밀도 및 결정립크 기가 증가하게 됨을 Fig. 2에서 확인할 수 있다. 이상의 결과를 분석해 보면, UO₂의 결정 립크기를 크게 하기 위해서는 CO₂/CO=1/1 보다 높은 oxygen potential을 유지해 주어야 됨을 알 수 있었다.

Fig. 4에 UO₂, Li₂O와 LiO의 Ellingham diagram, 그리고 소결분위기에 따른 oxygen potential을 온도에 대하여 나타내었다. Li₂O의 oxygen potential은 전 온도 구간에서 H₂ 기체(이슬점 -30℃) 보다 훨씬 낮은 구간에 있으므로 소결 중에는 항상 Li₂O 산화물로 존재하게 된다. Fig. 4에서 보는 것처럼 열역학적인 면으로 볼 때, CO₂/CO 비가 1/1 이상 이 되면 Li₂O가 LiO로 산화될 수가 있다. 본 연구에서는 Li₂O 분말이 첨가된 UO₂와 UO₂-5wt%CeO₂ 분말을 산소분압을 조절하면서 소결하였을 때, 분위기에 따른 Li₂O의 변 화와 그로 인한 UO₂ 및 UO₂-5wt%CeO₂ 성형체의 소결거동에 미치는 영향을 관찰하였 다.

Fig. 2에 의하면 UO₂-0.1wt%Li₂O는 산소분압이 증가할수록 밀도가 감소하는 경향을 나

타내었다. 즉, UO2-0.1wt%Li2O의 소결밀도가 환원성분위기인 H2와 N2-8%H2에서는 약 98.5%이었으나, 산소분압이 증가되면 밀도는 약 1%T.D.정도 감소하였다. 결정립크기도 산소분압이 증가할수록 감소하여, 환원성분위기에서 UO2-0.1wt%Li2O의 결정립크기는 약 110µm이었으나 CO₂/CO=95/5 분위기에서는 약 20µm까지 감소되었다. Aldrich에서 구입한 Li₂O 분말을 상온에서 XRD로 상분석 한 결과, Li₂O 상과 LiOH 2 상으로 구성되어 있었 고, as received Li₂O 분말을 H₂ 분위기에서 800℃까지 가열한 후 상온까지 냉각하였을 때 가열 중에 액상이 되었었음을 확인하였다¹²⁾. 이 시료를 XRD로 상분석을 한 결과 LiOH와 Li₂O의 2상으로 되어 었다¹²⁾. Table 1에 의하면 Li₂O의 용융점은 1570℃이고, LiOH의 용융점은 471℃ 이었다. 그러므로, LiO2가 첨가된 UO2 성형체를 H2 분위기에서 소결하였을 때는 LiOH로 인해 액상소결이 일어난 것으로 유추되며, 이로 인해 환원성분 위기에서 결정립성장이 일어난 것으로 생각할 수 있다. 반면에, as received Li₂O 분말을 CO2 분위기에서 800℃까지 가열하였을 때는, Li2O와 LiOH 상들이 모두 Li2CO3 단상으로 변화되는 것을 확인하였다¹²⁾. Li₂CO₃의 녹는점과 끓는점은 각각 726℃와 1300℃이므로, UO2-0.1wt%Li2O 성형체를 1580℃에서 CO2 분위기로 소결하면 소결 중에 모두 기체 상 태로 존재할 것으로 사료되며, 이로 인해 액상소결 효과는 없어지게 되고 이 경우에는 첨 가된 Li2O가 오히려 기공형성제 역할을 할 수가 있을 것이다. 공기 중 분위기에서 as received Li₂O 분말을 500℃로 가열하면 액상이 되었고, 400℃까지 가열하면 액상으로는 되지 않았다. 400℃까지 가열되었던 Li₂O 분말을 XRD로 상 분석을 한 결과, Li₂O, LiOH 그리고 Li₂CO₃ 3상으로 되어 있었는데, 이것은 공기 중 분위기에 포함되어 있는 CO₂ 분 위기 때문으로 사료된다. 이와 같이, 소결분위기 및 소결온도에 따라서 as received Li₂O 분말의 상은 Li₂CO₃ 단상, LiOH 및 Li₂O 2상, 또는 LiOH, Li₂O와 Li₂CO₃ 3 상으로 변화 될 수 있음을 알 수 있었다. 따라서, 본 실험에서 실시된 소결분위기에서는 Li2O가 LiO로 산화되지는 않고, Li₂CO₃ 상이 생성되었을 것으로 사료된다.

Fig. 5는 UO₂-5wt%CeO₂ 와 UO₂-5wt%CeO₂-0.1wt%Li₂O 성형체를 Fig. 2에서와 동일 한 분위기에서 소결하였을 때의 밀도 및 결정립크기를 나타낸 것이다. UO₂-5wt%CeO₂는 H₂ 분위기에서 소결밀도가 약 95.5%T.D. 이었는데, N₂-8%H₂와 H₂/CO₂=95/5, 9/1와 CO₂/CO=1/1, 95/5에서는 약 98%T.D. 이었고, CO₂ 분위기에서는 밀도가 다시 감소하였 다. UO₂-5wt%CeO₂-0.1wt%Li₂O는 환원성분위기에서는 소결밀도가 약 99%T.D. 이었는 데, oxygen potential이 증가할수록 소결밀도는 계속 감소하였다. 환원성분위기에서 UO₂-5wt%CeO₂의 소결밀도는 UO₂-5wt%CeO₂-0.1wt%Li₂O의 값보다 더 낮았으나, oxygen potential이 증가하게 되면 UO₂-5wt%CeO₂-0.1wt%Li₂O의 밀도가 조금 더 높게 되었다. Oxygen potential이 높아질수록 UO₂-5wt%CeO₂의 결정립크기는 계속 증가하였 으며, UO₂-5wt%CeO₂-0.1wt%Li₂O는 CO₂/CO=95/5까지는 결정립크기가 증가하였으나, CO₂ 분위기에서는 결정립크기가 오히려 감소하였다.

4. 결 론

 UO₂의 밀도와 결정립크기가 H₂와 CO₂/CO 비가 1/1 사이인 oxygen potential 범위에 서는 거의 변화가 없었고, CO₂/CO=95/5와 CO₂ 에서는 두 값이 모두 증가하였다.
UO₂-0.1wt%Li₂O는 소결분위기의 oxygen potential이 높아질수록 결정립크기가 감소하

게 되었고, UO₂-5wt%CeO₂-0.1wt%Li₂O는 CO₂/CO=95/5 분위기까지는 결정립크기가 증 가하였으나, CO₂ 분위기에서는 다시 감소하였다,

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

5. 참고문헌

- [1] H. Assmann et al., J. Nucl. Mater., 140 (1986) 1
- [2] K. C. Radford and J. M. Pope, J. Nucl. Mater., 116 (1983) 305
- [3] H. Assmann et al., J. Nucl. Mater., 98 (1981) 216
- [4] H.S. Kim et al., J. Kor. Nucl. Soc,. 28 (1996) 458
- [5] K. Une et al., J. Nucl. Mater., 150 (1987) 93
- [6] H. Kudo, C.H. Wu et al., J. Nucl. Mater., 78 (1978) 380
- [7] Outokumpu HSC Chemistry for Windows Ver 4.1, 1999
- [8] P.E. Blackburn, J. Nucl. Mater., 46 (1973) 244
- [9] T.N. Lindemer et al., J. Nucl. Mater., 130 (1985) 473
- [10] D.R. Gaskell, Introduction to Metallurgical Thermodynamics, 2nd Ed. Mcgraw-Hill Book Co., 1981
- [11] Hj. Matzke, J. Nucl. Mater., 30 (1969) 26
- [12] S.H. Kim et al., J. Kor. Ceram. Soc., to be published.

	melting point(°C)	boiling point(°C)
Li	181	1342
Li ₂ O	1570	2563
LiO	195	_
LiOH	471	1626
Li ₂ CO ₃	726	1300

Table 1. The melting point and boiling point of Li compounds.



Fig. 1 Variation of oxygen potentials of uranium oxides and sintering atmospheres with temperatures



Fig. 2 Sintered density and average grain size of UO_2 P UO_2 -0.1wt%Li₂O with sintering atmospheres

(a) sintered density (b) average grain size



Fig. 3 The dependence of uranium diffusion coefficients on x in UO_{2+x}



Fig. 4 Variation of oxygen potentials of stoichiometric UO₂, lithium oxides and sintering atmospheres with temperatures



Fig. 5 Sintered density and average grain size of UO₂-5wt%CeO₂ and UO₂-5wt%CeO₂-0.1wt%Li₂O with sintering atmospheres

(a) sintered density (b) average grain size