

2004 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

기공형성제 및 M_3O_8 첨가 공정이
(U,Gd) O_2 펠렛의 소결 특성에 미치는 영향
The Effect of Addition Process of Poreformer and M_3O_8
on the Sintering Characteristics of (U,Gd) O_2 Pellet

김근민, 김진묵, 양창목, 신현동, 유명준

한전원자력연료(주)

대전광역시 유성구 덕진동 493

나상호, 김연구, 김시형, 김동주, 이영우

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

기공형성제인 ADCA(0.5wt%)와 M_3O_8 (15와 25wt%)첨가 공정(밀링 전과 밀링 후)에 따른 (U, Gd) O_2 [Gd: 4~8wt%] 펠렛의 소결 특성을 조사하였다. 기공형성제를 밀링 전보다는 밀링 후에 첨가할 경우 조대한 기공이 많이 나타났으며 소결밀도의 감소의 감소폭이 크게 나타났다. 그리고 ADCA가 M_3O_8 보다 소결특성에 미치는 영향이 크게 나타났다.

Abstract

The effects of addition process(after-milling or before-milling) of poreformer, ADCA(0.5wt%) and M_3O_8 (15 and 25wt%) on the sintering characteristics of (U, Gd) O_2 [Gd: 4~8wt%] pellet were investigated. The addition effects of after-milling are larger than these of before-milling. The former has a larger pores in microstructure and the larger degree of decrease in sintered density than the latter. And the effect of ADCA is larger than that of M_3O_8 in the sintering characteristics of (U,Gd) O_2 pellet.

1. 서 론

산화 가돌리니움(Gd_2O_3)을 첨가한 UO_2 소결체 즉, (U,Gd) O_2 소결체는 가연성 독극물 핵 연료로 현재 가장 많이 사용되고 있으며[1], 핵연료의 고연소도·장주기 추세에 따라 그 첨

가량이 증대되고 있다. 또한 이에 따른 핵연료의 성능향상 및 자원 재활용을 위한 방법들이 연구되고 있다. 핵연료의 소결밀도와 기공크기 및 그 분포는 원자로의 노내 거동 즉 고밀화 및 부피팽창(swelling)에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[2]. 일반적으로 소결체 제조공정 중에서 소결밀도 및 기공크기를 조절하기 위하여 기공형성제를 첨가하고 있으며 또한 자원재활용 측면에서 불량 스크랩을 회수하여 M_3O_8 으로 제조하여 일정량 첨가하고 있다.

순수 UO_2 의 경우에도 분말입자의 유동성을 향상시키기 위해 불밀[3]과 같은 처리를 하지만, $(U,Gd)O_2$ 펠렛 제조에서도 균질한 혼합을 향상시키기 위해 햄머밀[4]을 사용하거나 연속형 아트트리션 밀(CAM; Continuous Attrition Mill)[5-6]을 사용하여 제조한다

본 실험에서는 ex-ADU UO_2 분말에 가연성 독극물인 Gd_2O_3 의 첨가함량을 변화시킨 $(U,Gd)O_2$ [Gd ; 4~8wt%] 분말에 기공형성제를 첨가하여 첨가공정에 따른 소결밀도와 미세조직의 변화를 조사하였다. 기공형성제로는 ADCA(Azodicarbon amide, $C_2H_4N_4O_2$)와 소결체 scrap을 산화시킨 M_3O_8 [여기서 M은 (U,Gd)를 의미한다]를 사용하였다. 또한 본 실험에 사용된 $(U,Gd)O_2$ 소결체는 CAM을 사용하여 제조하였으며, 그림 1에 개략적인 제조공정을 도시하였다.

2. 실험 방법

1) 시료준비

ex-ADU 천연 UO_2 분말에 Gd_2O_3 분말, M_3O_8 분말 그리고 ADCA를 공정에 따라 각각 그 첨가량을 달리 하여 소결체를 제조하였다. Gd_2O_3 분말은 4, 6, 8wt%, M_3O_8 분말은 15, 25wt% 그리고 기공형성제는 0과 0.5wt%의 조건으로 첨가량을 변화시켰다. 이 중에서 UO_2 분말, Gd_2O_3 분말 그리고 M_3O_8 분말은 모두 예비혼합시켰지만, ADCA는 시험조건에 따라 예비혼합시 첨가하거나 밀링후에 첨가하였다. M_3O_8 은 대기중에서 550℃, 4시간 소결체 scrap을 산화시켜 제조하였다.

예비혼합은 Tubular mixer에서 1시간 하였다. 예비혼합된 분말은 연속형 아트트리션 밀에서 5회 연속 반복시키면서 분쇄시켰다. 균질혼합된 분말에 윤활제인 acrawax 를 0.3wt% 첨가하여 30분간 Tubular mixer에서 혼합한 후, 유압프레스를 이용하여 성형하였다. 성형압력은 150과 300MPa으로 하였으며, 제조된 성형체는 수소분위기하에서 1750℃, 4시간 소결하였다.

2) 실험방법

본 실험에 사용된 장치는 CAM(Continuous Attrition Mill)이다. CAM의 회전날개의 회전수는 150rpm, 장입되는 볼은 직경이 8mm인 지르코니아볼이며, 볼 장입량은 70vol.%, 시료의 양은 20vol.% 이다. 성형밀도는 기하학적 방법으로 그리고 소결밀도는 수침법으로 측정

하였다. 제조된 소결체의 결정립 크기는 Heyn의 intercept 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

1) 밀링 전후에 각각 첨가한 ADCA가 소결특성에 미치는 영향

그림 2에 (U, Gd)O₂ 분말에 기공형성제인 ADCA가 미치는 영향을 나타냈다. 또한 밀링 공정 전후의 공정에 ADCA를 첨가할 때 미치는 영향도 함께 나타내었다. 그림에서는 보는 바와 같이 ADCA를 밀링 후에 0.5wt% 첨가한 (U, Gd)O₂의 소결밀도는 ADCA를 첨가하지 않은 것보다 Gd 함량에 관계없이 약 1.8%T.D. 감소하며 Gd 함량이 증가할수록 그 감소폭은 작아진다. 한편 ADCA를 밀링 전에 첨가한 (U,Gd)O₂-15wt%M₃O₈의 소결밀도는 ADCA를 첨가하지 않은 것보다 약 0.8%T.D. 감소하였으며, Gd 함량이 증가할수록 (U,Gd)O₂의 소결밀도와 마찬가지로 소결밀도 감소의 폭은 작아지는 경향을 보였다. 이와 같이 Gd함량이 작은 경우가 Gd 함량이 큰 경우에 비해 소결밀도 감소폭이 큰 원인은 기공형성제외에 다른 원인들이 작용하는 것으로 사료된다.

2) M₃O₈ 첨가가 (U,Gd)O₂의 소결밀도에 미치는 영향

그림 3에 M₃O₈ 첨가량 변화(15wt%와 25wt%)에 따른 (U,Gd)O₂ 펠렛의 소결밀도를 도시하였다. 여기서는 밀링 전에 기공형성제인 ADCA를 0.5wt% 첨가하였다. M₃O₈ 첨가량에 관계없이 Gd 함량이 증가하면 소결밀도는 증가하는 경향을 보여준다. M₃O₈ 첨가량이 증가하면(15→25wt%) 소결밀도는 감소하는 경향을 보여준다. 그리고 성형압력이 증가할수록(150→300MPa) 그 감소폭은 작은 것(150MPa에서 약 1.0%T.D., 300MPa에서 약 0.7%T.D.)으로 나타났다.

3) 기공형성제의 첨가 방법에 따른 (U,Gd)O₂ 소결체의 미세구조 변화

그림 4에 UO₂-8wt%Gd₂O₃ 분말을 밀링한 후 기공형성제를 0.5wt% 첨가한 것과 첨가하지 않은 것, 그리고 UO₂-8wt%Gd₂O₃-15wt%M₃O₈ 분말에 기공형성제를 0.5wt% 첨가하여 밀링시켜 제조한 소결체의 기공 사진을 나타낸 것이다. 그림 5는 그림 4의 기공사진으로부터 기공크기를 측정하여 도시한 것으로, 그림에서 보는 바와 같이 밀링한 후에 기공형성제를 첨가하는 경우 조대한 기공이 많이 나타남을 보여준다. 반면에 밀링 전에 기공형성제를 첨가하면 밀링시에 기공형성제가 분쇄되어 미세한 기공의 분율이 증가하는 경향을 보여준다. 한편 결정립 크기는 기공형성제 첨가 방법이나 M₃O₈ 첨가량에 관계없이 거의 일정하였으며 단지 Gd 함량에 따라 조금씩 증가하는 경향을 보여주었다(4wt% ; 7.5 μ m, 6wt% ; 8.0 μ m 그리고 8wt% ; 8.5 μ m).

4. 결 론

기공형성제인 ADCA와 M_3O_8 첨가에 따른 $(U, Gd)O_2[Gd; 4\sim 8wt\%]$ 펠렛의 소결 특성과 미세구조를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 기공형성제의 첨가방법에 따라서 소결밀도와 기공 크기 분포는 달라졌다. 즉 밀링 후에 기공형성제를 첨가한 것의 소결밀도는 밀링 전에 첨가하였을 때보다 소결밀도에 크게 영향을 미쳤으며, 기공크기 분포에도 밀링 전에 첨가한 것보다 밀링 후에 첨가하였을 때 조대한 기공의 분율이 많이 나타남을 보여주었다.

2) 소결밀도와 기공크기 분포에 미치는 영향은 M_3O_8 보다는 기공형성제가 더 크게 미치는 것으로 나타났다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] IAEA-TECDOC-844, "Characteristics and use of urania-gadolinia fuels"
- [2] H. Assmann, W. Doerr and M. Peehs, J. Am. Ceram. Soc., 67(9)(1984)631-636
- [3] Sang Ho Na et al., Journal of the Korean Nuclear Society, 34(1) (2002) 60-67]
- [4] 일본 特開平9-15365 (1997), 藤野彰 外]
- [5] 나상호 외, 2003 춘계학술발표회 요약집 p.224, 원자력학회,]
- [6] 나상호 외, 2003 춘계학술발표회 요약집 p.268, 원자력학회,

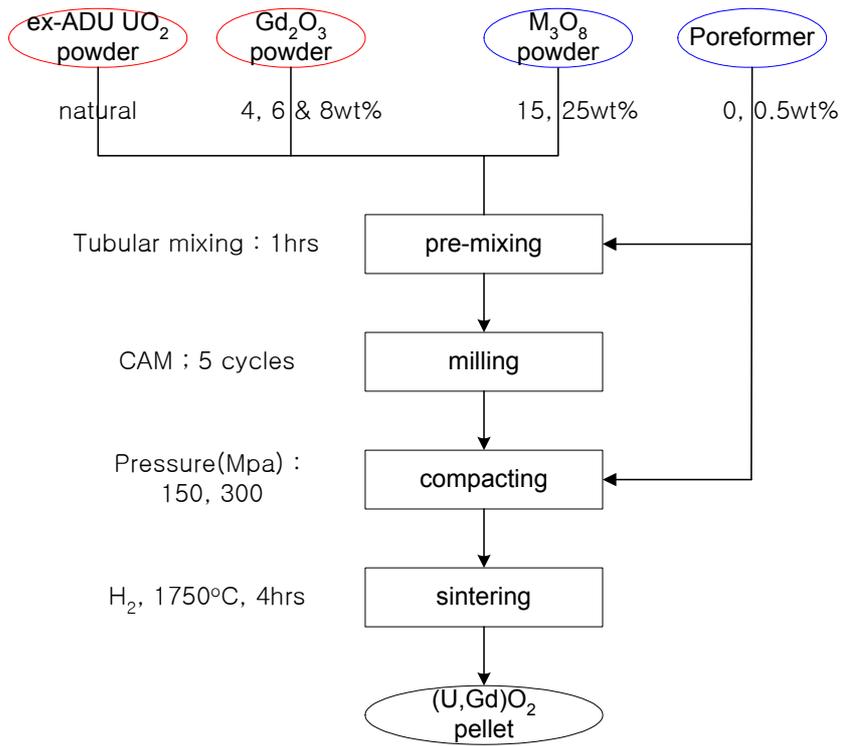


그림 1. 기공형성제 첨가시 (U,Gd)O₂ 펠렛 제조공정

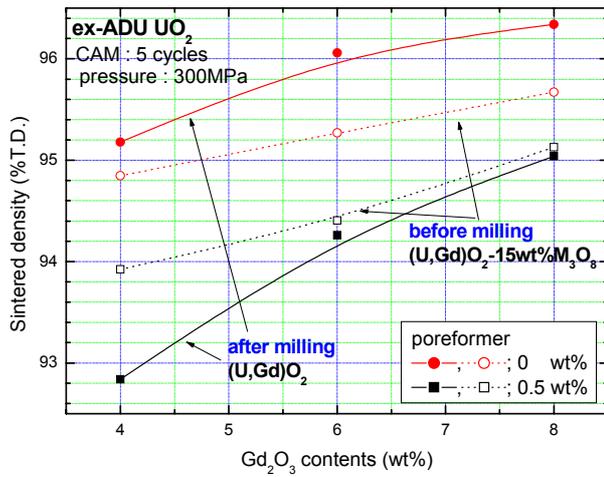


그림 2. Gd 함량에 따른 소결밀도
(기공형성제 밀링 전후에 각각 0.5wt% 첨가)

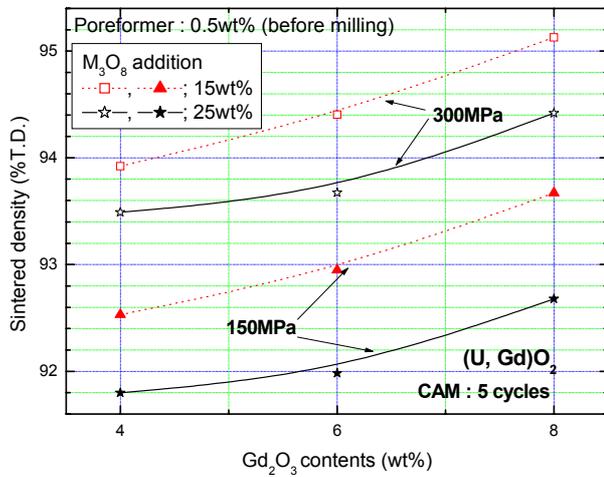


그림 3. M₃O₈ 첨가량에 따른 (U,Gd)O₂ 소결밀도
(기공형성제 밀링 전 첨가(0.5wt%))

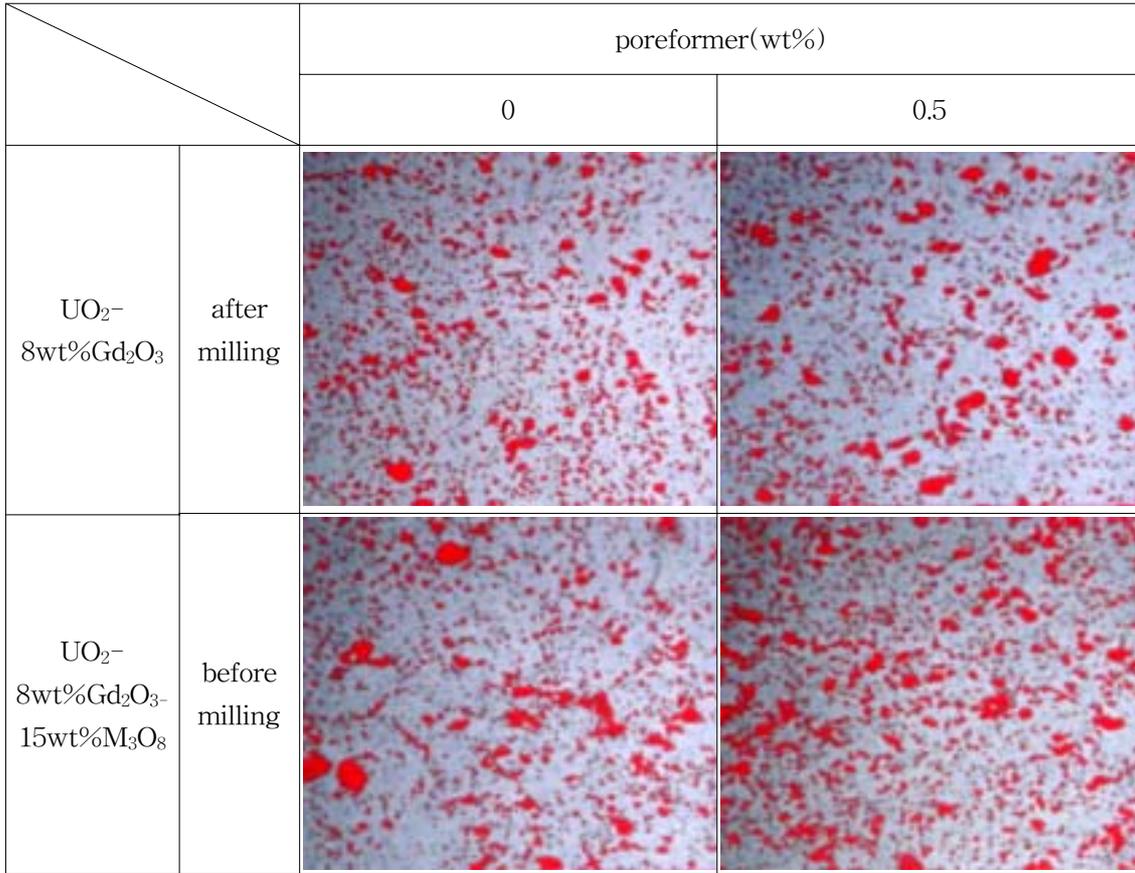


그림 4. 기공형성제 첨가방법에 따른 (U, Gd) O_2 [Gd ; 8wt%] 펠렛의 기공 사진

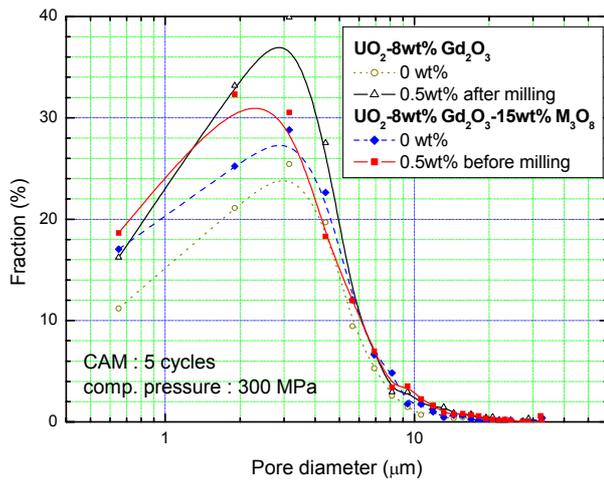


그림 5. 기공형성제 첨가 방법에 따른 기공크기 분포 (그림 4의 사진 참조)