'2003 추계 학술발표회 논문집
한국 원자력학회

M_3O_8을 첨가하여 제조한 UO_2-Gd_2O_3 소결체의 특성

Characteristics of M_3O_8-added UO_2-Gd_2O_3 pellet

김 건식, 강 기원, 양 재호, 이 영우, 김 종헌, 송 근우

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

M_3O_8 첨가가 UO_2-6wt%Gd_2O_3 및 UO_2-10wt%Gd_2O_3 소결체의 특성 (밀도, 결정립 크기, 미세조직, Gd 균질도)에 미치는 영향을 조사하였다. M_3O_8을 산화한 상태로 첨가한 소결체는 M_3O_8 첨가량에 따라 밀도가 선형적으로 감소 (0.035%TD/wt%) 하지만, M_3O_8을 분쇄하여 첨가한 소결체는 M_3O_8 첨가량에 무관하게 일정한 밀도를 나타낸다. 소결체의 결정립 크기는 M_3O_8 첨가량이 증가할수록 증가하여 20 중량% M_3O_8 첨가한 소결체는 결정립 크기가 약 13㎛ 이다.

Abstract

The effect of M_3O_8 addition on the pellet properties such as density, grain size, microstructure and Gd homogeneity has been investigated in UO_2-6wt%Gd_2O_3 and UO_2-10wt%Gd_2O_3 pellets. The sintered density of as-received M_3O_8-added pellet decreased linearly with the M_3O_8 content at the rate of 0.035%TD per 1wt% M_3O_8. However, the sintered density of milled M_3O_8-added pellet remained invariant with the M_3O_8 content. The grain size increased with M_3O_8 content and, thus grain size was about 13㎛ at 20wt% M_3O_8.

1. 서론

산화 가돌리니움 (Gd_2O_3)이 첨가된 UO_2 핵연료, UO_2-Gd_2O_3 핵연료는 가연성 흡수 소결체로 가장 많이 사용되고 있다[1,2]. 초기에는 Gd_3O_3 함량이 낮았으나 노심주기의 운전이 계속 늘어남에 따라 농도가 점점 높아져서 현재에는 4~10wt% 정도가 사용되고 있다. UO_2-Gd_2O_3 핵연료의 제조 기술은 UO_2 핵연료의 제조기술을 기초로 하여 개발되었기 때문에 제조 공정이 유사하다[3]. UO_2-Gd_2O_3 소결체 생산공정에서 발생하는 불량 소결체를 재활용하기 위하여 이것을 산화시켜 $(U,Gd)_3O_8$ (이하 M_3O_8로

표기) 분말로 만들어 모 분말과 함께 분쇄하여 사용한다. 이때 M_3O_8 분말의 성질 및 분쇄 조건이 UO_2-Gd_2O_3 소결체 특성에 큰 영향 미친다. 그러나 M_3O_8 첨가에 따른 UO_2-Gd_2O_3 소결체의 특성변화에 대한 연구는 제한적으로 수행되었다.

본 연구에서는 M_3O_8을 첨가하여 제조한 UO_2-Gd_2O_3 소결체의 특성을 관찰하기 위하여, UO_2-Gd_2O_3 소결체를 475^{O}C공기분위기에서 산화한 M_3O_8 분말을 0~20wt% 첨가하여 UO_2-Gd_2O_3 소결체 제조하고, 이때 M_3O_8 첨가량에 따른 UO_2-Gd_2O_3 소결체의 밀도 및 미세조직 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

2-1. M_3O_8 분말 제조

Scrap 제조용 UO_2-Gd_2O_3 소결체는 AUC-UO_2 분말에 6, 10wt% Gd_2O_3 분말을 첨가하여 회전 혼합기에서 1시간 혼합 후 attrition mill로 분쇄하였다. 분쇄 분말에 기공형성제(AZB)를 0.5 중량% 첨가하여 다시 1시간 혼합한 후, 분말을 3 ton/cm^{2}의 압력으로 압축 성형하여 성형체를 제조하였다. 이 성형체를 1730^{o}C에서 wet hydrogen 분위기로 4시간 유지하여 소결하였다. 이렇게 제조한 UO_2-Gd_2O_3 소결체를 475^{o}C 공기 분위기에서 4시간 산화하여 M_3O_8 분말을 만들었다. 산화한 분말은 X-ray 회절 분석을 통해 상 분석을 하였으며, 분말 형상은 SEM으로 관찰 하였다. 분말의 입자 크기는 laser light scattering 방법으로 측정하였다.

2-2. Scrap을 재활용한 UO_2-Gd_2O_3 소결체 제조

Scrap을 재활용한 UO_2-Gd_2O_3 소결체 제조 공정도를 그림 1에 나타낸다. AUC-UO_2 분말에 6, 10wt% Gd_2O_3 분말과 M_3O_8 첨가하여 회전 혼합기에서 1시간 혼합하여 균질화 하였다. 이때, M_3O_8 분말은 분쇄하여 첨가하는 경우 (case1) 와 산화된 상태로 첨가하는 경우 (case2)의 두 방법으로 하였다. 균질화한 분말은 attrition mill로 분쇄하였으며, 분쇄 분말에 기공형성제(AZB)를 0.5 중량% 첨가하여 다시 1시간 혼합한 후, 분말을 1 ton/cm^{2}의 압력으로 예비성형 하여 슬러그(slug)를 만들고 이 슬러그를 파쇄하여 과립을 제조하였다. 과립 분말에 윤활제를 혼합한 후 3 ton/cm^{2}의 압력으로 압축 성형하여 성형체를 제조하였다. 이 성형체를 1730^{o}C에서 wet hydrogen (dew point 24^{o}C) 분위기로 4시간 유지하여 소결하였다. 소결체의 밀도는 침적법으로 측정하였으며, 결정립 크기는 직선 교차법으로 측정하였다. 소결체 내 Gd 균질도는 EPMA를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a), (b)는 UO_2-6wt% Gd_2O_3 소결체와 UO_2-10wt% Gd_2O_3 소결체를 475°C 공기 분위기에서 4시간 산화시킨 분말의 X-선 회절 도형을 각각 나타낸다. 6wt%와 10wt% Gd_2O_3이 치환된 두 시편 모두 475°C에서 산화된 경우 사방정계 구조의 M_3O_8로 산화 되었다. UO_2-Gd_2O_3소결체을 산화할 때 Gd 함량과 산화 온도에 따라 안정상이 달라진다[4,5]. Gd 함량이 높을 경우와 산화 온도가 낮거나 높으면 입방정계 구조의 M_4O_8 상이 안정화 된다[6]. 이러한 입방정계 구조의 안정화는 산화분말의 특성과 관계된다. 그러므로 scrap 재활용 측면에서는, 산화 분말은 M_3O_8 상으로 완전히 변환되어 미세한 입자를 갖는 것이 바람직하다.

그림 3(a), (b)는 UO_2-6wt% Gd_2O_3 소결체와 UO_2-10wt% Gd_2O_3 소결체를 475°C 공기 분위기에서 산화하여 제조한 M_3O_8 분말의 SEM 형상을 각각 보여준다. 6wt%Gd_2O_3 소결체를 산화한 M_3O_8 분말의 입자 평균 크기는 10㎛인 반면, 10wt%Gd_2O_3 소결체를 산화한M_3O_8 분말은 16㎛로 Gd 함량이 높은 M_3O_8 분말의 입자가 조대하다. 그리고 두 분말 입자 모두 균열이 많고 표면이 매우 거친 형상이다.

그림 4는 M_3O_8을 분쇄 후 첨가하는 경우 (case1)와 산화한 상태로 첨가 (case 2)하여 제조한 소결체의 M_3O_8 첨가량에 따른 밀도 변화를 나타낸다. M_3O_8을 산화한 상태로 첨가하여 제조한 소결체는 6wt% 및 10wt% Gd_2O_3이 고용된 소결체 모두 1wt% M_3O_8 당 밀도가 약 0.035% 감소하지만, M_3O_8을 분쇄한 후에 첨가하여 제조한 소결체는 6wt% 및 10wt% Gd_2O_3이 고용된 소결체 모두 M_3O_8 첨가량에 무관하게 일정한 밀도를 갖는다.

UO_2 분말에 scrap U_3O_8 분말을 첨가하면 소결밀도가 감소하는 것으로 알려져 있는데, 그 감소율은 대략 1wt% U_3O_8 당 0.09~0.15%이다. U_3O_8이 밀도를 떨어뜨리는 이유는 U_3O_8 분말의 비표면적이 0.5 m^2/g 으로써 UO_2 분말의 비표면적 보다 매우 낮아 소결성이 나쁘기 때문이고, 또 다른 이유는 성형체 안에 있는 U_3O_8 분말은 환원성 분위기에서 가열하면 약 500°C부터 환원이 시작된다. 이때 사방정계 구조에서 입방정계 구조로 변환될 때 부피가 약 30% 수축되면서 응력이 발생하기 때문에 U_3O_8 분말에 균열이 형성되고 이 균열은 소결 온도에서도 완전히 소멸하지 않고 기공으로 잔류하기 때문에 밀도가 떨어진다. 그러므로 M_3O_8 분말의 입자 크기를 줄이고 균질하게 분산시키면 M_3O_8 첨가에 의해 발생되는 소결체 밀도 감소를 줄일 수 있다.

M_3O_8을 산화한 상태로 모 분말에 첨가하여 분쇄하면 M_3O_8 분말의 비표적이 증가하여 소결성이 좋아지게 되고, 또 미세한 M_3O_8 분말 입자는 환원에 의한 응력이 매우 적기 때문에 M_3O_8을 단순 혼합하는 경우보다 밀도 감소가 적게 나타난다. M_3O_8 분말을 분쇄한 후에 모 분말과 혼합하고 다시 분쇄하는 경우는 M_3O_8 분말이 더욱 미세하게 되고 또한 M_3O_8 분말 입자는 모 분말에 균질하게 분산되어 모 분말과 유사한 소결성을 가지게 되기 때문에 M_3O_8을 첨가한 경우에도 밀도 감소가 일어나지 않는다.

그림 5(a), (b)는 M_3O_8 분말을 첨가하지 않은 경우와 M_3O_8 분말을 20wt% 첨가하여 제조한 UO_2-6wt% Gd_2O_3 소결체의 기공조직을 보여주며, 그림 6은 이들 두 소결체의 기공 크기 분포를 나타낸다. 기공 크기 분포는 두 소결체 모두 단일 모드를 가지고 약 10㎛ 크기를 갖는 기공의 분율이 가장 높다. M_3O_8 분말을 20wt% 첨가한 소결체는 M_3O_8 분말을 첨가하지 않은 소결체에 비하여 4㎛ 이하의 작은 기공의 분율이 약간 높게 나타난다.

그림 7은 UO_2-6wt% Gd_2O_3 및 10wt% Gd_2O_3 소결체의 M_3O_8 첨가량에 따른 결정립 크기 변화를 나타내고, 그림 8(a), (b) 와 그림 9(a), (b)에는 각 소결체의 결정립 조직을 보여준다. M_3O_8 분말 첨가량이 증가할수록 결정립 크기가 증가한다. 6wt% Gd_2O_3 소결체의 결정립 크기는 M_3O_8을 첨가하지 않은 경우 9.4㎛이고 10wt% 첨가한 소결체는 11.2㎛, 20wt% 첨가한 소결체는 13.4㎛ 이다. 10wt% Gd_2O_3 소결체의 결정립 크기는 M_3O_8을 첨가하지 않은 경우 11.2㎛이고 10wt% 첨가한 소결체는 12.4㎛, 20wt% 첨가한 소결체는 13.2㎛ 이다. 소결체 모두 결정립 cluster 분율이 매우 낮은 균일한 결정립 조직을 갖는다.

그림 10과 그림 11은 M_3O_8 분말을 10wt% 첨가한 UO_2-6wt% Gd_2O_3 소결체의 Gd 분포를 EPMA 이용하여 line profile 과 area mapping 한 결과를 각각 나타낸다. Gd 농도는 소결체 전체에서 균질하며 Gd 양이온은 UO_2에 완전히 고용된 것을 확인하였다. 이러한 Gd 고용은 분말 처리 방법에 지배적인 영향을 받게 되는데, 분말을 분쇄하는 경우에는 성형체에 Gd_2O_3이 미세한 입자로 분산되고[7] 이러한 미세한 Gd 입자는 소결 동안 UO_2에 고용될 때 확산거리가 짧게 되므로 쉽게 완전히 고용될 수 있다.

4. 결 론

1) M_3O_8을 산화한 상태로 첨가하여 제조한 $(U,Gd)O_2$ 소결체는 1wt% M_3O_8 당 밀도가 약 0.035% 감소하지만, M_3O_8을 분쇄한 후에 첨가하여 제조한 $(U,Gd)O_2$ 소결체는 M_3O_8 첨가량에 무관하게 일정한 밀도를 갖는다.

2) M_3O_8 첨가량이 증가할수록 결정립 크기가 증가하여 20 중량% M_3O_8 첨가한 소결체의 결정립 크기는 약 13㎛ 이다.

3) M_3O_8을 10wt% 첨가한 UO_2-6wt% Gd_2O_3 소결체의 Gd 분포를 분석한 결과, Gd 농도는 소결체 전체에서 균질하며 Gd 양이온이 UO_2에 완전히 고용되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

[1] S.M. Ho and K. C. Radford, Nuclear Techology, 73 (1986) 350

[2] Hubert H. Davis et al., Mater. Sci. Res., 11 (1974) 515.

[3] H. Assmann and H. Bairiot, "Process and Product Control of Oxide Powder and Pellets for Reactor Fuel Application," in Guide Book on Quality Control of Water Reactor Fuel, Tech. Report series No. 221, IAEA, Vienna, (1983)

[4] G.S. You, K.S. Kim, D.K. Min and S.G. Ro, J. Nuclear Mat., 277 (2000) 325.

[5] P. Taylor and R.J. Mceachern, WO 96/36971 (1996)

[6] J.H. Yang, K.W. Kang, K.S. Kim and K.W. Song, J. Korean Nucl. Soc. 33 (2001) 307

[7] K.W. Song, K.S. Kim, Y.S. Yoo and Y.H. Jung, J. Korean Nucl. Soc. 30 (1998) 128

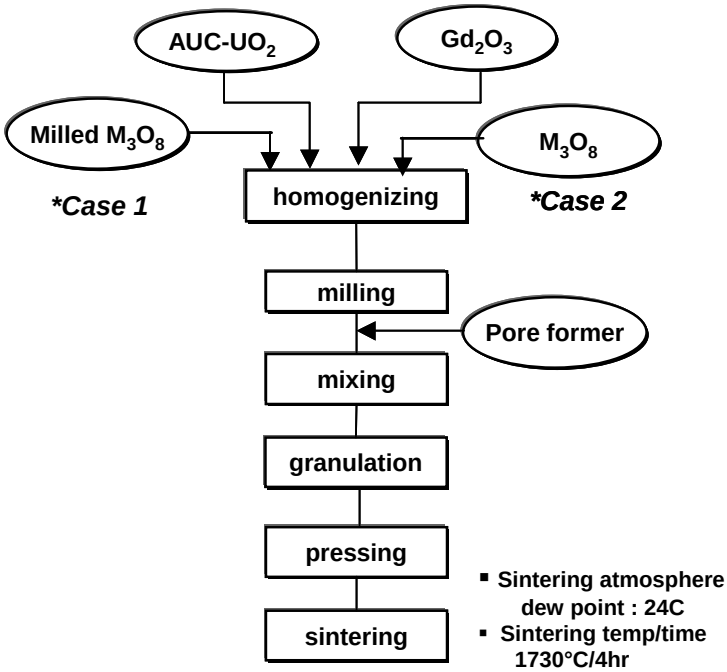

그림 1. Scrap을 재활용한 UO_2-Gd_2O_3소결체 제조 공정도
(*case1 : 분쇄한 M_3O_8 첨가, case2 : as-received M_3O_8 첨가)

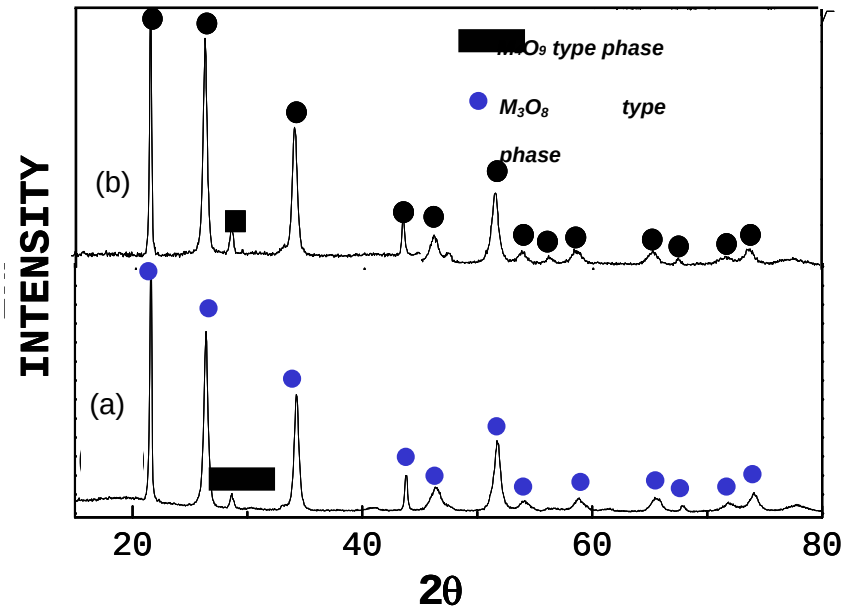

그림 2. 475°C 공기 분위기에서 산화시킨 M_3O_8 분말의 XRD 도형
(a) UO_2-6wt%Gd_2O_3, (b) UO_2-10wt%Gd_2O_3

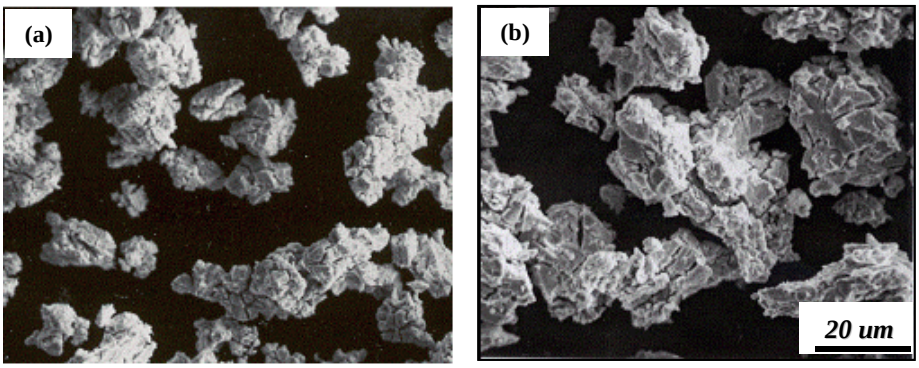

그림 3. 475°C 공기 분위기에서 산화시킨 M_3O_8 분말의 SEM 형상
(a) UO_2-6wt%Gd_2O_3, (b) UO_2-10wt%Gd_2O_3

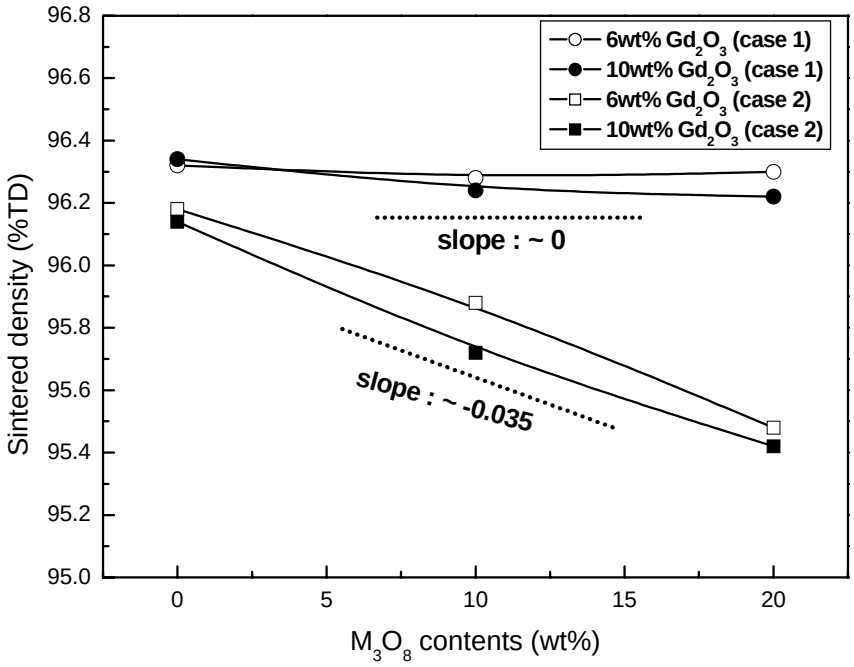

그림 4. M_3O_8 첨가량에 따른 UO_2-Gd_2O_3 소결체의 밀도 변화

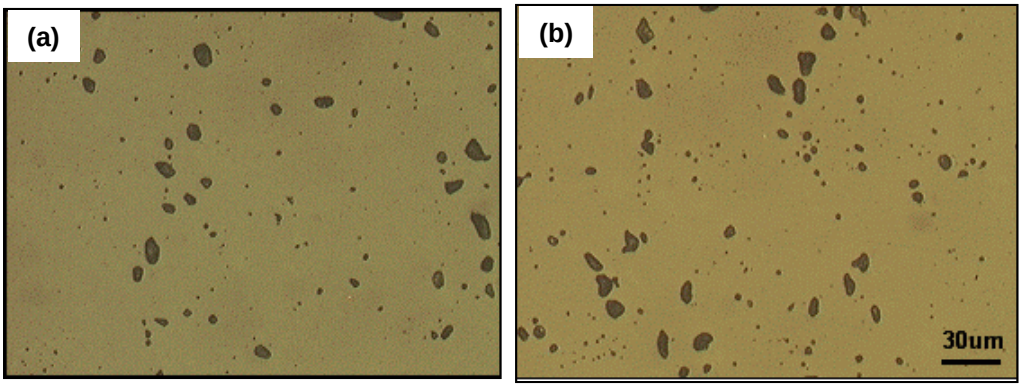

그림 5. UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체의 기공 조직
(a) without M_3O_8, (b) with 20wt% M_3O_8

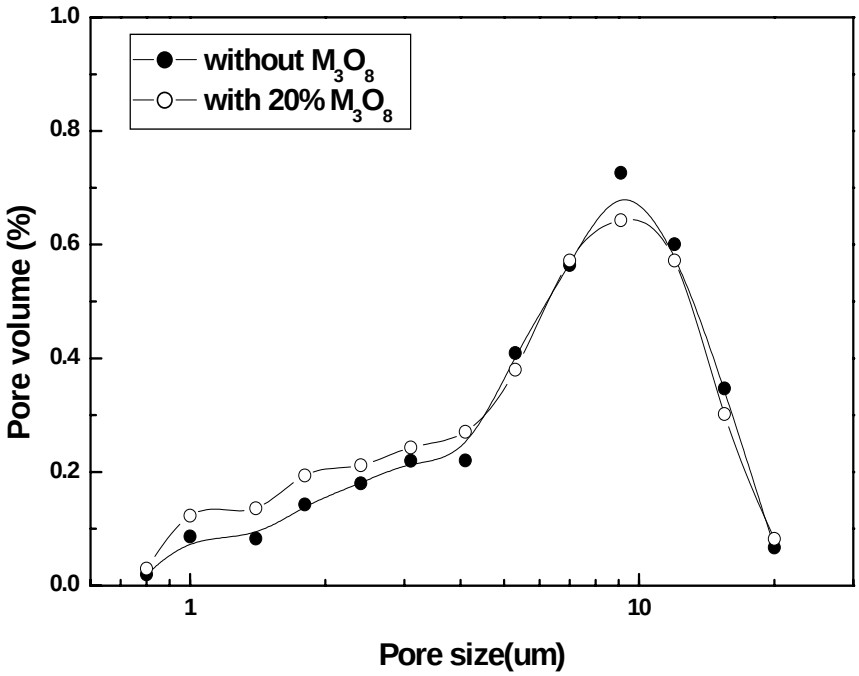

그림 6. M_3O_8 첨가하지 않은 경우와 20% M_3O_8 첨가한
UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체의 기공분포

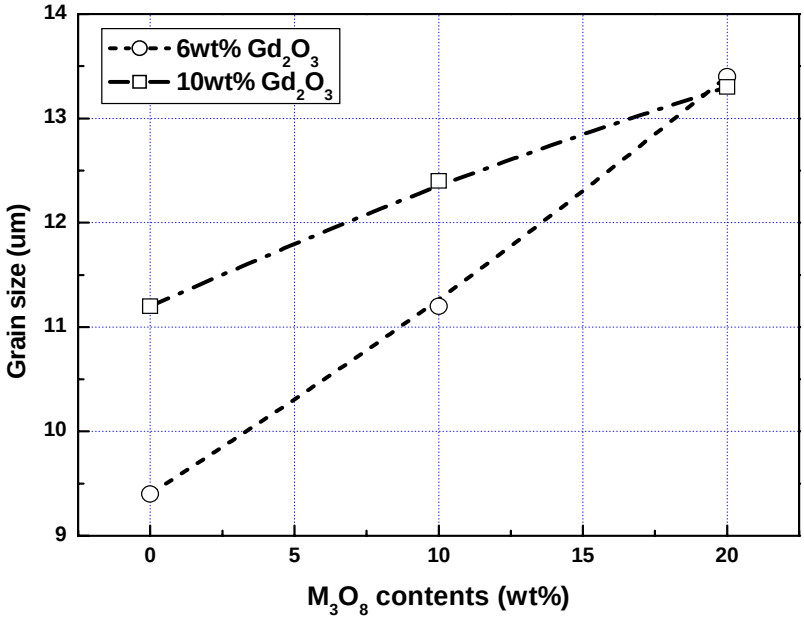

그림 7. M_3O_8 첨가량에 따른 소결체의 결정립 크기 변화

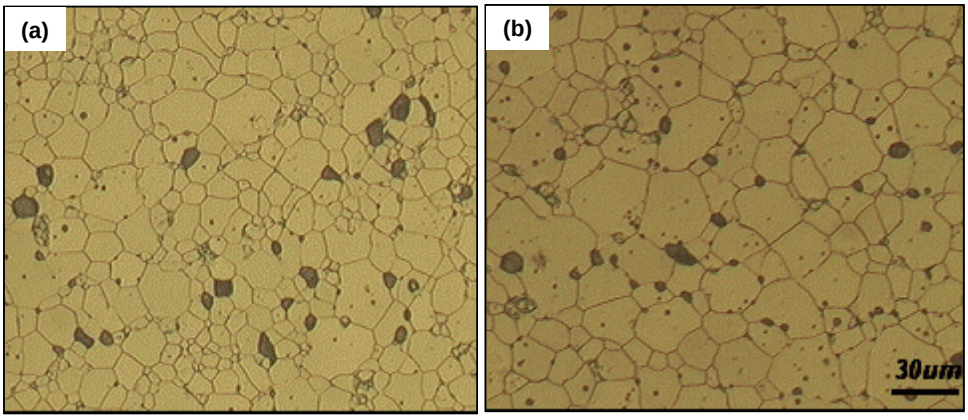

그림 8. UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체의 결정립 조직

(a) without M_3O_8, (b) with 20wt% M_3O_8

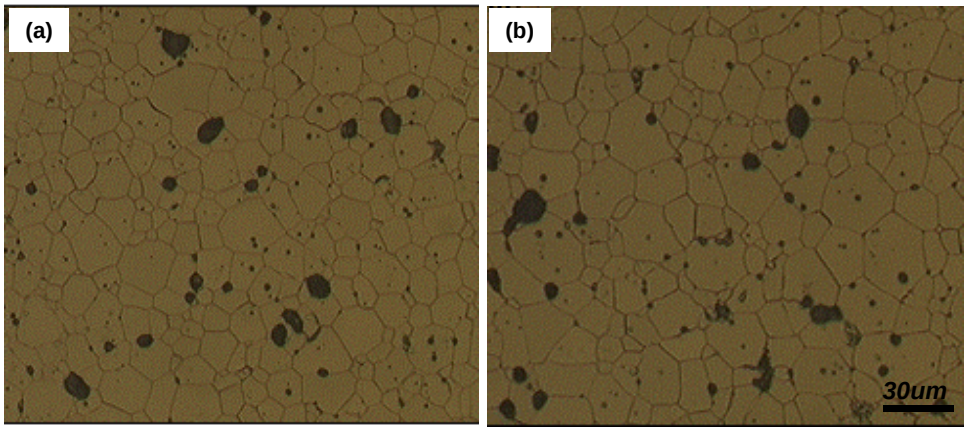

그림 9. UO_2-10wt%Gd_2O_3 소결체의 결정립 조직
(a) without M_3O_8, (b) with 20wt% M_3O_8

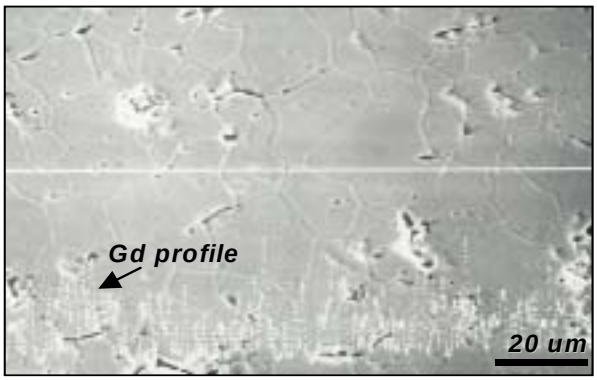

그림 10. UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체의 Gd 농도 분포
(EPMA 을 이용한 line profile)

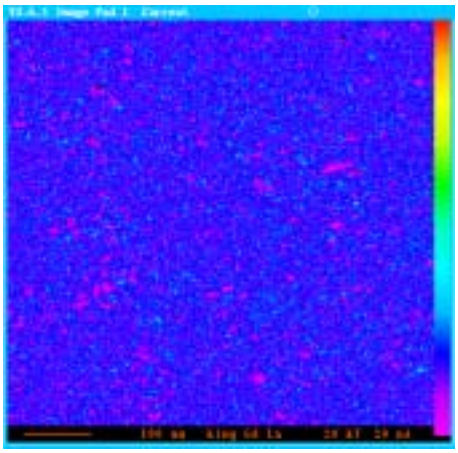

그림 11. UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체의 Gd 분포
(EPMA 을 이용한 area mapping)