2003년 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

UO_2-2wt% Er_2O_3 치밀화 속도에 미치는 입자상 분산물의 영향

Effect of Particulate Inclusions on the Densification of UO_2-2wt% Er_2O_3

이영우, 김건식, 강기원, 양재호, 김종헌, 송근우

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

UO_2-2wt%Er_2O_3의 치밀화 속도에 미치는 기공형성제, 산화 U_3O_8 분말, U_3O_8 종자 등의 영향을 dilatometer를 이용하여 관찰하였다. 치밀화는 기공형성제, 산화 U_3O_8 분말, U_3O_8 종자 첨가 성형체 순으로 느려졌다. 최대 치밀화 속도를 보이는 온도는 입자상 분산물이 첨가되면 높아지는 경향을 보였으며 치밀화와 마찬가지로 기공형성제, 산화 U_3O_8 분말, U_3O_8 종자 첨가 성형체 순으로 증가하였다. UO_2-10wt%Gd_2O_3 성형체의 치밀화 곡선과 비교하여 최대 3% 정도까지 치밀화 차이를 좁힐 수 있었다. 여러 종류의 입자상 분산물 중에서 U_3O_8 종자가 UO_2-2wt%Er_2O_3 치밀화 속도를 가장 효과적으로 지연시켰다.

Abstract

The effect of particulate inclusions on the densification of UO_2-2wt%Er_2O_3 has been investigated. Particulate inclusions include pore former, scrap U_3O_8 powder, and heat-treated U_3O_8 seeds. Densification was retarded by the particulate inclusions, and the delays became larger in order of pore former, scrap U_3O_8 powder, and heat-treated U_3O_8 seed. The temperatures showing maximum densification rate also increased in the same order. The shrinkage difference between the UO_2-10wt%Gd_2O_3 compact and the UO_2-2wt%Er_2O_3 compact can be decreased in a quantity of maximum 3% by the various particulate inclusions. The heat-treated U_3O_8 seeds show the largest shrinkage delay effect among the various particulate inclusions.

1. 서론

치밀화 속도가 다른 두 종류 이상의 성형체를 접합한 소결체를 제조하기 위하여는 승온 중의 치밀화 속도를 제어하여야 하는 경우가 있다. 그 중 하나가 이중 구조로 된 가연성 흡수봉 제조이다.[1] 이중 가연성 흡수 소결체는 하나의 소결체를 내부와 외부로 나누어서 내심에는 UO_2–12wt%Gd_2O_3, 외곽에는 UO_2–2wt%Er_2O_3를 배치한 장주기용 가연성 흡수 소결체이다. 이중가연성 흡수 소결체는 Gd_2O_3가 함유된 내부 영역의 두께를 조절하여 보다 다양한 핵연료 집합체 반응도 제어가 가능하며, 외부 연료봉에 비교적 연소속도가 느린 Er_2O_3를 장전하여 내부 연료봉의 반경이 감소함으로써 발생하는 Gd_2O_3의 연소속도 증가를 억제할 수 있다. [1]

핵적으로 우수한 이중가연성 흡수 소결체의 사용을 제한하는 가장 큰 요인은 소결체 제조가 어렵다는 점이다. 내, 외부가 서로 다른 물질로 이루어진 이중 구조 소결체 (duplex pellet) 제조에서 가장 큰 문제점은 내부와 외부 물질의 치밀화 속도 차이로 인한 소결체 내부의 응력이다. 본 연구에서 설계한 이중가연성 흡수 소결체 외부의 UO_2–2wt%Er_2O_3는 순수 UO_2의 치밀화 거동과 매우 유사하지만, 내부의 UO_2–12wt%Gd_2O_3 경우 UO_2와 Gd_2O_3 간의 반응으로 인해 1200–1500 ℃ 구간에서 치밀화가 매우 느려지는 특성이 관찰되며 이는 UO_2와 Gd_2O_3 간의 상호 고용도 차이로 인하여 Gd_2O_3 자리에 새로운 기공이 형성되는 것에 기인하는 것으로 알려져 있다.[2-4]

이러한 치밀화 속도 차이를 줄이기 위하여 지금까지는 첨가제, 소결 분위기, 승온 속도 등의 소결 변수를 조절하여 UO_2–Gd_2O_3 치밀화 속도를 향상시키려는 방향으로 연구가 추진되었지만 Gd_2O_3에 의한 치밀화 지연 효과를 효과적으로 줄이지는 못하였다.[5] 치밀화 속도 차이를 줄이기 위한 또 다른 접근 방향으로는 UO_2–2wt%Er_2O_3 치밀화 속도를 저하시키는 방법이 있을 수 있다. 일반적으로 세라믹스에 불활성 입자(inert particulate inclusion)가 첨가되면 치밀화 속도가 느려지는 것으로 알려져 있다.[6-9] 핵연료의 경우, 입자상 분산물은 치밀화 속도 지연 효과를 나타낸 후 사라지거나 혹은 핵연료와 동일한 물성을 지니는 것이 바람직하다. 따라서, 본 연구에서는 UO_2–2wt%Er_2O_3에 기공형성제, 산화 U_3O_8 분말, U_3O_8 종자 등을 입자상 분산물 첨가하여 치밀화 속도 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

ADU–UO_2 분말에 Er_2O_3를 2wt% 첨가한 후 #100 체로 3회 sieve–mixing하여 균질한 UO_2–2wt%Er_2O_3 분말을 준비하였다. 입자상 분산물로는 기공형성제 (AZB, Azodicarbonamide), 산화 U_3O_8 분말, U_3O_8 종자 등을 선택하였다. 기공형성제는 0.5 wt%를 첨가하였고 산화 U_3O_8 분말과 U_3O_8 종자는 6 wt%를 첨가하여 3회 sieve–mixing하여 준비하였다. 산화 U_3O_8 분말은 UO_2 소결체를 450 °C에서 4시간 공기중에서 산화시켜 제조하였다. U_3O_8 종자는 산화 U_3O_8 분말을 1300 °C, 공기중에서 4시간 열처리한 후 press에서 1.5 ton/cm^{2}의 압력으로 분리한 후 #400 체에 통과한 종자(seed A)와 걸린 종자(seed B) 2종에 대하여 실험하였다.

Dilatometer 측정용 성형체는 직경 8 mm 성형몰드에 혼합 분말 2.85 g을 넣고 압축성형하여 높이 약 10 mm 정도의 일정한 크기로 제조하였다. 모든 성형체는 5.49±0.08로 일정한 성형밀도를 가졌다. 성형체를 dilatometer에서 5 K/min으로 1650 ℃까지 가열하면서, 온도에 따른 치밀화 거동을 분석하고 속도를 측정하였다. 성형체 시편을 push–rod에 장착하고 온도를 높이면 성형체의 길이가 소결에 의해서 수축한다. 이때 열팽창에 의한 길이 증가는 소결 수축에 비하여 매우 적다. 온도에 따른 길이 변화를 LVDT로 측정 기록한 후, 표준 알루미나 시편을 사용하여 동일한 가열 cycle에서 장치 자체에서 비롯하는 길이변화를 구하여 측정한 값을 보정하였다. 치밀화 속도는 치밀화 양을 시간으로 미분하여 구하였다.

3. 결과 및 토론

실험에 사용한 입자상 분산물의 SEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 기공형성제 (AZB, Azodicarboamide)는 Fig. 1(a)의 SEM 사진에서 보면 평균입자크기 약 7 μm 크기의 각진 모양을 가진다. Fig. 1(b)는 UO_2 소결체를 450 °C, 공기 중에서 4시간 산화시킨 후 #100 체에서 체가름한 산화 U_3O_8 분말로 약 10 μm 입자 크기로 팝콘과 같이 많은 미세균열을 가진 부정형 형상을 지닌다. 이 산화 U_3O_8 분말을 1300 °C, 공기 중에서 4시간 열처리하면 단결정 U_3O_8 입자가 몇 개씩 엉겨 붙은 형태로 단결정의 평균 입자크기가 약 7 μm 정도까지 성장한다. 열처리한 U_3O_8을 성형 몰드에 넣고 1.5 ton/cm^{2}의 압력으로 press 분리하면 U_3O_8 종자가 얻어진다. 실험에 사용한 U_3O_8 종자의 평균 입자크기는 약 6.3 μm이고 분리 중 가한 압력에 의하여 생긴 소수의 큰 응집체가 존재한다. 응집체를 #400 체로 체가름 한 것을 Seed A로 부르고 Fig. 1(c)에 SEM 사진을 보였다. Fig. 1(d)는 응집체가 포함된 것으로 Seed B로 지칭한다.

Fig. 2는 이들 입자상 분산물을 첨가한 UO_2-2wt% Er_2O_3 성형체의 온도에 따른 치밀화 곡선으로 입자상 분산물에 첨가되지 않은 UO_2-2wt% Er_2O_3 성형체의 치밀화가 가장 빠르게 진행되고 있음을 볼 수 있다. 기공형성제 AZB를 0.5 wt% 첨가한 성형체의 경우, UO_2-

2wt% Er_2O_3 성형체에 비하여 약간 느리지만 비슷한 치밀화 거동을 보였다. 산화 U_3O_8 분말을 6 wt% 첨가한 시편은 약 1100 °C가 지나면서 UO_2-2wt% Er_2O_3 성형체의 치밀화 곡선과 차이를 나타내며 치밀화가 느려지는 거동을 보였다. U_3O_8 종자를 6 wt% 첨가한 경우에는 약 900 °C를 지나면서부터 UO_2-2wt% Er_2O_3 성형체의 치밀화 곡선과 뚜렷한 치밀화 속도 차이를 나타내며 가장 느린 치밀화 거동을 보인다. 거의 같은 입자크기 분포를 가지고 응집체 분율만 다른 두 종류의 종자 (seed A, seed B) 사이에서는 응집체가 존재하는 seed B가 seed A에 비하여 더 느린 치밀화 거동을 1350 °C 이후부터 나타낸다. 이 현상은 응집체 주위에 생길 수 있는 큰 크기의 기공이 형성되어 치밀화를 더 많이 방해하기 때문으로 생각된다.

온도에 따른 각 성형체의 치밀화 속도 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. UO_2-2wt% Er_2O_3 성형체의 경우, 치밀화 속도 최대값은 약 1210 °C 부근에서 얻어진다. 하지만 입자상 분산물에 첨가될수록 치밀화 속도 최대값을 보이는 온도가 조금씩 높아지는 경향을 보이며, 기공형성제, 산화 U_3O_8 분말, U_3O_8 종자 순으로 증가하였다. Seed A를 6 wt% 첨가한 성형체에서는 치밀화 속도 최대값을 보이는 온도가 약 1260 °C 부근까지 증가한다. 치밀화 속도 최대값 이전 온도 구간에서는 seed A 첨가 성형체의 치밀화 속도가 seed B 첨가 성형체의 치밀화 속도보다 약간 작지만 최대값을 지나서는 seed A 첨가 성형체가 더 빠른 치밀화 속도를 보여 주었다. 이는 같은 양을 넣었지만, 큰 응집체가 많은 seed B보다 seed A가 더 많은 치밀화 억제 site를 가지므로 소결 초기의 치밀화 속도가 낮은 것으로 보인다. 소결 중기 이후 seed B 첨가 성형체의 치밀화 속도가 느려지는 것은 응집체 주위의 큰 기공이 치밀화를 방해하기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 온도에 따른 상대밀도를 나타낸 것으로 각 성형체의 성형밀도와 Fig. 2의 치밀화 곡선을 이용하여 $\rho = \rho_0 / (1 - \Delta L / L_0)^3$ 식에서 계산한 것이다.[6] 초기 성형 밀도 차이가 있지만, 소결 밀도는 기공형성제와 산화 U_3O_8 분말을 첨가한 시편이 거의 같은 값을 보인다. 두 종류의 U_3O_8 종자 첨가 시편들이 거의 같은 소결 밀도 값을 가지는 것으로 보인다. UO_2-2wt% Er_2O_3 시편의 소결 밀도와 비교할 때, 기공형성제와 산화 U_3O_8 분말을 첨가한 시편의 소결 밀도는 약 1.7%, U_3O_8 종자 첨가 시편들의 소결 밀도는 약 3.5 % 낮은 값을 가진다. 가연성 흡수 소결체의 일반적인 소결 조건인 1730 °C 보다 약 100 °C 낮은 온도에서의 소결 밀도 추정치이므로 절대적인 의미를 가지지는 않지만 밀도 변화 추이로부터 각 입자상 분산물 첨가시의 최종 밀도를 예상하는 데는 도움을 줄 수 있을 것으로 생각한다.

Fig. 5는 이중 가연성 흡수 소결체의 내심 재료 중 한 조성으로 고려하고 있는 UO_2-10wt%Gd_2O_3 성형체의 치밀화 양(Fig. 2)과 각 입자상 분산물이 첨가된 성형체의 치밀화

양 차이를 소결 온도에 따라 나타낸 그림이다. 소결 온도에 따라 이중 가연성 흡수 소결체의 내심과 외곽 재료 사이에는 최대 10% 정도의 치밀화 차이가 발생하고 이 치밀화 차이는 이중 가연성 흡수 소결체의 결함 생성의 주된 요인으로 알려져 있다.[5] 각 입자상 분산물 첨가시 내심 재료인 UO_2-10wt%Gd_2O_3와의 치밀화 차이를 상당히 줄여 주고 있는 것을 Fig. 1에서 보다 더 분명하게 확인할 수 있다. 특히 U_3O_8 종자 첨가 시편들의 경우 900 °C이후 부터는 UO_2-2wt% Er_2O_3 시편보다 치밀화 차이를 많이 좁히고 있음을 볼 수 있다. U_3O_8 종자 첨가 시편들의 경우 최대 약 3% 치밀화 차이를 줄여주는 것을 확인할 수 있다. 기존의 첨가제나 소결 분위기, 승온 속도 조절을 이용하여 내심의 소결 속도를 향상시키려 했던 시도에 비하면 비교적 치밀화 차이를 성공적으로 줄인 것으로 생각된다. 향후에는 이 정도의 치밀화 차이 감소가 실제 이중 가연성 흡수 소결체 계면에서의 응력을 얼마나 감소시킬 수 있는 지에 대한 연구가 더 필요할 것으로 생각한다.

4. 결론

UO_2–Gd_2O_3 내심과 UO_2–Er_2O_3 외곽으로 이루어진 이중 가연성 흡수 소결체를 제조시 발생하는 균열은 치밀화 속도 차로 인한 반응력 (backstress)에 의하여 계면에서부터 외곽과 내심 쪽으로 성장한다. 균열이 없는 무결함 이중 가연성 흡수 소결체를 제조하기 위하여는 외곽과 내심의 치밀화 속도 차이를 최소화 하는 것이 필요하다. 치밀화 속도 차이를 줄이기 위하여 새로운 접근 방향으로 UO_2–2wt%Er_2O_3 치밀화 속도를 저하시키는 것을 시도하였다. UO_2–2wt%Er_2O_3 성형체에 기공형성제, 산화 U_3O_8 분말, U_3O_8 종자 등의 입자상 분산물을 첨가하여 치밀화 속도 변화를 관찰하였다. 치밀화 지연 효과는 기공형성제, 산화 U_3O_8 분말, U_3O_8 종자 순으로 증가하였으며 UO_2–10wt%Gd_2O_3 성형체와 비교하여 최대 3% 정도까지 치밀화 차이를 좁힐 수 있었다. 본 연구의 결과는 U_3O_8 종자의 입자 크기 분포와 첨가량을 조절하여 최적화된 치밀화 지연 효과를 얻는다면 무결함 이중 가연성 흡수 소결체 제조에 적용할 수 있을 것으로 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발 중장기 사업의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. 경수로용 신형핵연료 개발: 소결체재료신기술개발 보고서, KAERI/RR-2023/99,

2000.

2. R. Manzel and W. O. Dörr, “Manufacturing and Irradiation Experience with UO_2/Gd_2O_3 Fuel,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59** 601-603 (1980).
3. S. M. Ho and K. C. Radford, “Structural Chemistry of Solid Solutions in the UO_2-Gd_2O_3 system,” *Nucl. Tech.*, **73** 350-360 (1986).
4. R. Yuda and K. Une, “Effect of Sintering Atmosphere on the Densification of UO_2-Gd_2O_3 compacts,” *J. Nucl. Mater.*, **178** 195-203 (1991).
5. Y.-W. Rhee, K. S. Kim, K. W. Kang, J. H. Yang, J. H. Kim and K. W. Song, “Cracks in Sintered Duplex Burnable Absorber Pellet and Effect of Additives, Atmospheres and Heating Rate on the Densification of UO_2–Gd_2O_3,” the Proceedings of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting Yongpyong, Korea, 2002.
6. F. F. Lange and M. Metcalf, “Processing-Related Fracture Origins: II, Agglomerate Motion and Cracklike Internal Surfaces Caused by Differential Sintering,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** 398-406 (1983).
7. M. W. Weiser and L. C. De Jonghe, “Inclusion Size and Sintering of Composite Powders,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** C125-C127 (1988).
8. O. Sudre and F. F. Lange, “Effect of Inclusions on Densification: I, Microstructural Development in an Al_2O_3 Matrix Containing a High Volume Fraction of ZrO_2 Inclusions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** 519-524 (1992).
9. C.-L. Fan and M. N. Rahaman, “Factors Controlling the Sintering of Ceramic Particulate Copmposites: I, Conventional Processing,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** 2056-2065 (1992).

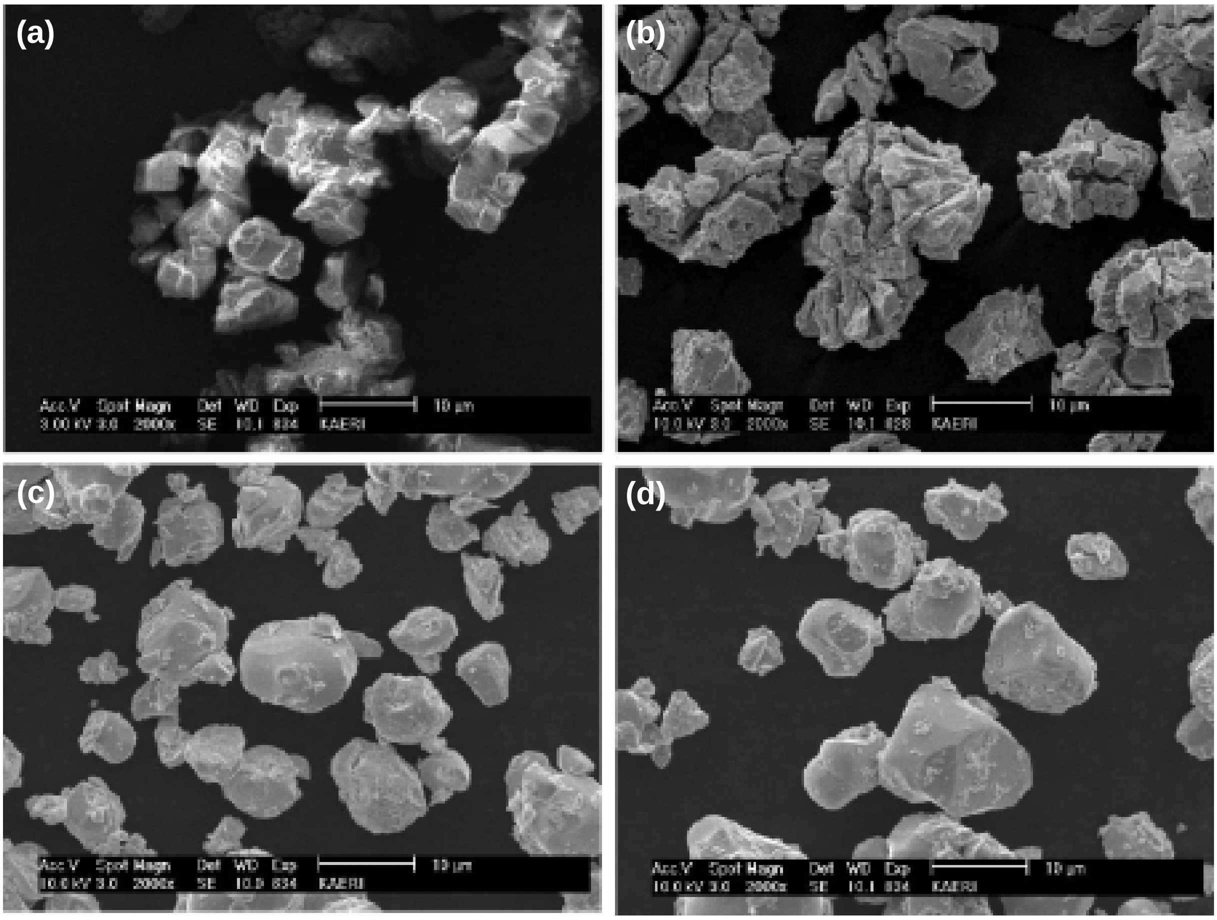

Fig. 1. SEM images of the particulate inclusions.

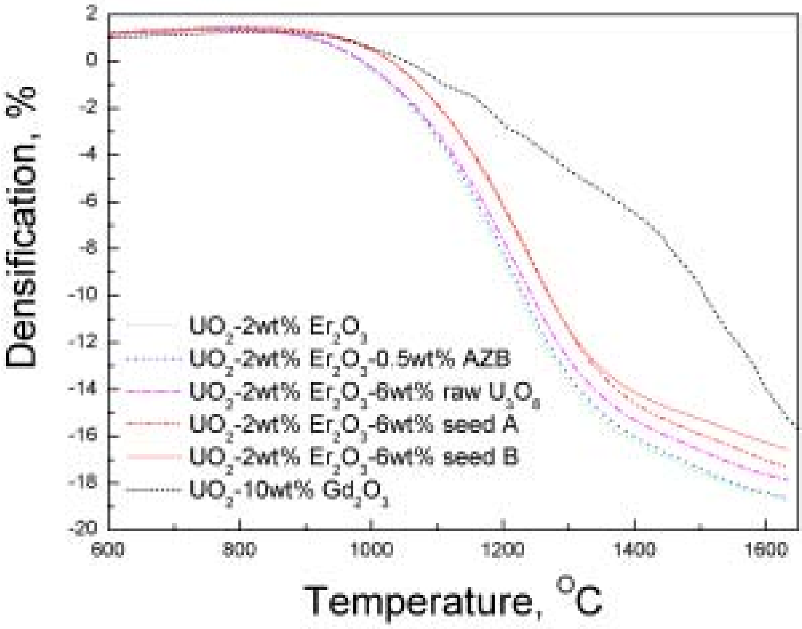

Fig. 2. Shrinkage curves for UO_2-10wt% Gd_2O_3 and UO_2-2wt% Er_2O_3 containing various particulate inclusions.

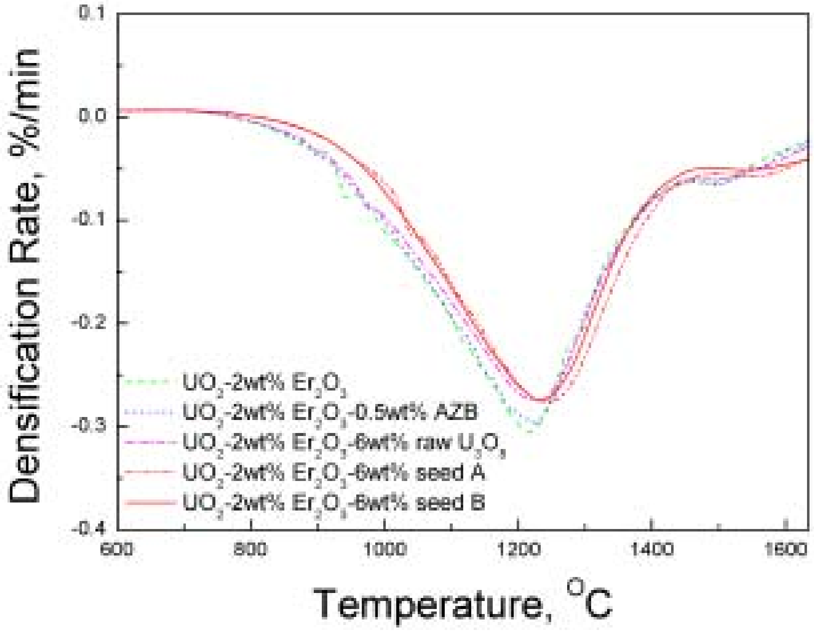

Fig. 3. Shrinkage rates for UO_2-2wt% Er_2O_3 containing various particulate inclusions.

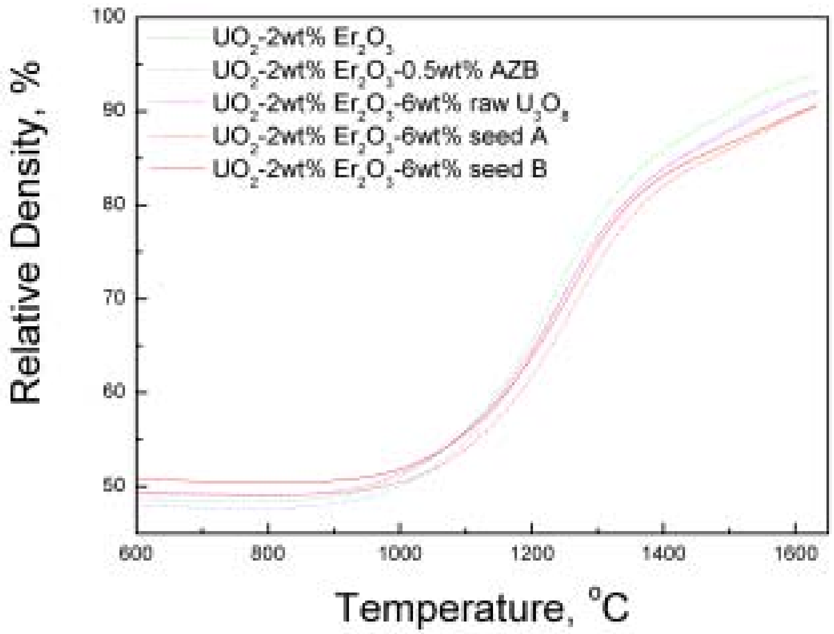

Fig. 4. Relative density changes of the UO_2-2wt% Er_2O_3 containing various particulate inclusions.

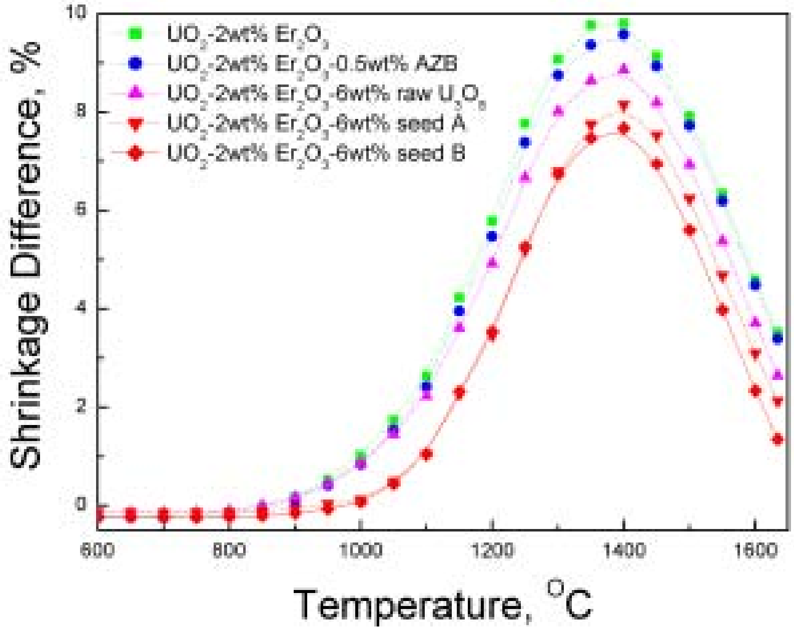

Fig. 5. Shrinkage differences between UO_2-10wt% Gd_2O_3 and UO_2-2wt% Er_2O_3 containing various particulate inclusions