

소결체 열적안정성에 미치는 기공형성제 입자크기의 영향
Effect of particle size of poreformer on the
thermal stability of UO_2 pellet

이승재, 유희식, 김재익, 전경락, 김재원
한전원자력연료주식회사

요 약

기공형성제의 입자크기에 따른 소결체의 열적안정성에 대해 조사하였다. 3가지 다른 입자크기(8, 16, 25 μ m)를 갖는 기공형성제 및 12%의 U_3O_8 을 각각 첨가하여 시험 소결체를 제조하고 이 시편을 144시간까지 재소결 중 24시간마다 시험시편을 꺼내 밀도 변화를 측정하였다. 시험결과 입자크기가 가장 작은 기공형성제를 첨가시킨 시편의 초기 소결밀도가 현저하게 낮았으며 이 차이는 144 시간동안 계속 유지되었다. 일반적으로 소결체의 열적안정성을 나타내는 재소결시험에 따른 소결밀도 변화 역시 기공형성제의 입자크기에 따라 달라 평균크기 25 μ m를 갖는 기공형성제를 첨가한 소결체의 고밀화 정도가 가장 작았다. 큰 입자기공형성제로 생성된 큰 기공이 작은 기공에 비해 이동이 어려워 재소결 중 소멸되지 않았기 때문에 나타난 결과라고 판단된다. 따라서 입자가 큰 기공형성제의 사용은 재소결 시 소결체의 고밀화 거동을 다소 줄일 수 있는 하나의 방안이다.

Abstract

Thermal stability variations of UO_2 pellet according to particle size of poreformer have been investigated. Test pellets were produced by adding three different particle size of poreformer(8, 16, 25 μ m) and 12% U_3O_8 , and resintered for 144 hrs. Samples were taken out every 24 hrs and measured their densities. Reduction of sintered densities were shown in the pellet added with small size pore-former and the difference in sintered densities was kept during the resintering. Density changes between sintered pellet and resintered one which indicate the degree of thermal stability were also different in accordance with the particle size of poreformer added. Densification of the pellet added with 25 μ m size pore-former was lower than the other pellets. It is thought that this is due to large pores that are hard to be dissolved during resintering. Therefore, the addition of the poreformer with larger particle size can be also a method to reduce the densification of UO_2 pellet in the resintering test.

1. 서론

가압경수로 핵연료 피복관의 함몰(Cladding flattening)은 연료봉 설계에서 고려하고 있는 중요한 설계변수 중 하나로 핵연료 소결체의 Column에 축방향 틈새가 발생할 경우 그 틈새로 피복관이 장기간 크립에 의해 부분적으로 함몰하는 현상을 말한다. 노내 연소 중 소결체의 고밀화는 이 틈새를 결정하는 중요한 변수가 된다. 현재 양산공정에서는 UO_2 소결체를 $1700^{\circ}C$, 24시간 다시 소결하고 재소결로 인한 소결체 고밀화양을 측정하여 이 항목에 대한 소결체의 노내 건전성을 간접적으로 평가하고 있는데 각 소결체 제조회사마다 설계기준을 달리 설정하여 적용하고 있다. 소결체 고밀화양은 소결체의 미세조직, 특히 결정립 크기와 기공의 분포에 따라 달라진다.¹⁾ 소결체의 고밀화 현상은 내부에 있는 기공이 외부로 배출됨에 따라 빈 공간이 소멸되어 밀도가 증가하는 현상인데 결정립이 커지면 내부기공의 이동이 어렵고 이에 따라 외부로 배출되는 양이 적어져 소결체 고밀화 양이 작아지게 된다. 유²⁾는 $AlOOH$ 첨가하여 결정입자가 상대적으로 성장한 소결체의 고밀화 정도가 일반 상용 소결체 보다 적다는 것을 보고하였으며 결정립을 증가시키는 다른 첨가체를 사용한 이러한 결과를 보인 연구도 다수 알려져 있다.³⁾⁻⁵⁾ 기공분포 역시 고밀화 정도를 결정하는데 중요한 역할을 하는데 상대적으로 이동이 쉬운 작은크기의 기공이 소결체내에 많이 존재할수록 고밀화 양이 많아지게 된다.

현재 상용 제조공정에서는 소결밀도 및 기공크기 분포 조절을 위해 기공형성제를 첨가하고 있다. 소결체내의 기공크기 분포는 기공형성제의 입자크기에 의해 결정이 되는데 이것은 기공형성제 입자가 소결 중 휘발하여 그 자리에 기공이 형성되기 때문에 일반적으로 큰 크기의 기공형성제를 첨가하면 소결체 내에 큰 기공이 많이 생성될 것이라 예상된다. 그러나 첨가 기공형성제의 크기에 따른 소결체의 고밀화 양에 대한 실험은 전무한 실정이다. 따라서 본 논문은 기공형성제의 입자크기에 따른 소결체의 고밀화 정도를 알아보하고자 3가지 다른 크기의 기공형성제를 준비하고 이것을 같은 양 첨가하여 시험 소결체를 제조한 후 144시간 까지 재소결시켜 첨가 기공형성제의 입자크기에 따른 소결체의 고밀화를 정량적으로 분석하고자 시도하였으며, 이에 따라 소결체 고밀화양이 차이가 나는 이유에 대해서도 고찰하였다.

2. 실험방법

(1) 시편제조

본 연구에는 상용 건식 재변환 방식으로 제조된 UO_2 분말이 사용되었으며 8(AZB/F), 16(AZB/M) 및 $25\mu m$ (AZB/L)의 세가지 다른 크기의 AZB(AZodicarBonamide) 분말이 기공형성제로 사용되었다. Fig. 1.은 사용된 기공형성제의 입자크기분포를 나타낸 것이다. 양산 소결체를 모사하기 위해 기공형성제 0.3%, 12% U_3O_8 과 윤활제로 Acrowax를 예비압분 전 0.05%, 본압분을 위해 0.2% 첨가하였다. 모든 혼합분말은 Tumbler blender에서 동일하게 40분간 혼합하였으며 예비압분 후 다시 60분간 혼합하여 최종 분말을 제조하였다. 혼합분말은 $5.90\pm 0.05\text{ g/cm}^3$ 의 압분밀도를 갖도록 제조하였고 이 압분체를 양산로를 사용하여 $1740^{\circ}C$, 4시간 동안 100% H_2 분위기에서 소결하였다.

(2) 재소결 시험 및 특성검사

소결 후 $1700^{\circ}C$, 100% H_2 분위기에서 144시간 동안 재소결을 수행하였다. 재소결 중 24 시간마

다 5개씩의 소결체를 꺼내 밀도를 측정하였다. 소결밀도 및 재소결밀도는 모두 침수법을 사용하여 측정하였으며 소결체의 미세조직을 관찰하기 위해 시편종류마다 1개씩의 소결체를 길이방향으로 절단 후 연마하여 기공분포를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

첨가한 기공형성체의 입자크기에 따른 소결체의 밀도변화를 Fig.2에 나타내었다. 현재 양산공정에서 사용하는 8 μm 크기의 기공형성체를 첨가한 소결체의 밀도가 16 및 25 μm 의 기공형성체를 첨가한 소결체보다 다소 낮았으나 16과 25 μm 첨가 시편사이에는 큰 차이를 보이지 않았다. 이와 같은 결과는 기공의 직경이 상대적으로 2배가 클 경우 약 8배의 부피증가 효과를 갖기 때문에 첨가하는 기공형성체의 입자크기가 클수록 소결밀도가 작을 것이라는 일반적인 예상을 벗어난 것으로 소결체내의 조대기공때문에 가장 적은 밀도가 예상되었던 25 μm 기공형성체 첨가 소결체의 밀도가 가장 크게 나타났다. 동일한 양의 기공형성체를 첨가하였을 때 입자크기가 크면 입자크기가 작은 것에 비해 첨가량 대비 입자수가 작고, 이에 따라, 개별 기공이 크더라도 기공형성체로 인해 생성된 기공의 절대량이 적어 소결밀도에 미치는 영향이 그 만큼 적기 때문에 나타난 결과라고 판단된다. 또한 기공형성체에 의한 기공과 UO_2 기지 내에 존재하는 작은 기공사이의 기공농도차이에 의해 소결이 촉진 되었을 가능성도 생각해 볼 수 있다. 16과 25 μm 크기의 기공형성체를 첨가한 시편의 소결밀도는 거의 차이를 보이지 않았는데 이것은 입자분포가 평균크기를 제외하고는 거의 비슷하기 때문이다. 이 같은 사실은 시험시편의 미세조직사진으로 확인할 수 있는데 Fig. 3에 보이는 것과 같이 8 μm 크기의 기공형성체를 첨가한 경우 조대기공은 적고 미세기공이 많이 관찰되며 미세기공의 절대수가 16과 25 μm 크기의 기공형성체를 첨가한 소결체에서 관찰되는 것보다 많았다. 16과 25 μm 크기를 갖는 기공형성체를 첨가한 소결체의 경우 예상했던 것과 같이 조대기공 및 미세기공의 수가 크게 차이를 보이지 않았다. 일반적으로 설계상 조대기공은 10 μm 이상, 미세기공은 1 μm 이하의 기공으로 정의하곤 하는데 소결체내에 존재하는 조대기공의 수는 소결체의 열적안정성에 중요한 역할을 한다. 소결체의 고밀화 현상은 소결체 내부에 존재하는 기공이 열적 활성화를 통해 외부로 배출되면서 나타나는 현상이기 때문에 이동을 위한 활성화 에너지가 높은 조대기공이 많으면 고밀화가 적게 일어날 것이라 예상된다. Fig. 4는 재소결시간에 따른 소결체의 밀도변화를 나타낸 것으로 24시간 재소결 후 나타나는 급격한 밀도상승은 소결체 내 미세기공의 소멸에 의한 것으로 밀도증가율은 8 μm 기공형성체 첨가 소결체가 가장 높았는데 다른 시편에 비해 상대적으로 미세기공이 많았기 때문이라고 보여진다. 48 - 96 시간의 재소결 기간 중에는 소결 후 비슷한 값을 보였던 16과 25 μm 크기의 기공형성체를 첨가한 소결체의 밀도값이 미세한 차이를 보였으며, 16 μm 크기의 기공형성체를 첨가한 소결체의 밀도가 다소 높게 나타났다. 96 시간이후에는 25 μm 크기의 기공형성체를 첨가한 소결체의 밀도가 16 μm 크기의 기공형성체를 첨가한 소결체보다 높은 경향을 나타냈으나 대체적으로 유사한 값을 보였다. 소결밀도는 재소결시간에 따라 변화하였지만 소결체의 밀도변화차이(고밀화양)는 144 시간의 재소결 시험 내 25 μm 크기의 기공형성체를 첨가한 소결체가 가장 작게 나타났다(Fig. 5). 현재 양산공정에서 사용중인 8 μm 크기의 기공형성체를 첨가한 소결체와 비교해서는 재소결시간이 증가할수록 더 큰 차이를 보여 소결체 열적안정성에 미치는 조대기공의 효과를 확인할 수 있었다.

4. 결론

세가지 다른 크기의 기공형성제를 첨가한 소결체를 144시간동안 재소결하여 기공형성제의 입자 크기에 따른 소결체의 고밀화 정도를 관찰한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 소결밀도는 16 과 25 μm 크기의 기공형성제를 첨가한 소결체가 유사한 값을 보였고 8 μm 크기의 기공형성제를 첨가한 소결체가 상대적으로 다소 낮은 값을 보였다.

2) 시험한 범위 내에서는 평균입자크기 25 μm 의 기공형성제를 첨가한 소결체의 고밀화 정도가 나머지 두 시편에 비해 상대적으로 낮은 값을 보이므로 조대기공에 의한 고밀화 억제 가능성을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- [1] W. Chubb, A.C. Hott, Nucl. Technol., 26, 486-495(1975)
- [2] H.S. Yoo, S.J. Lee, Korean Journal of ceramics, 6[3] 209-213(2000)
- [3] P.T. Sawbridge, C. Baker, J. Nucl. Mater., 95, 119-128(1980)
- [4] J.B. Ainscough, F. Rigby, J. Nucl. Mater., 52, 191-202(1974)
- [5] K.W. Lay, J. Am. Ceram. Soc., 51, 373-376(1968)

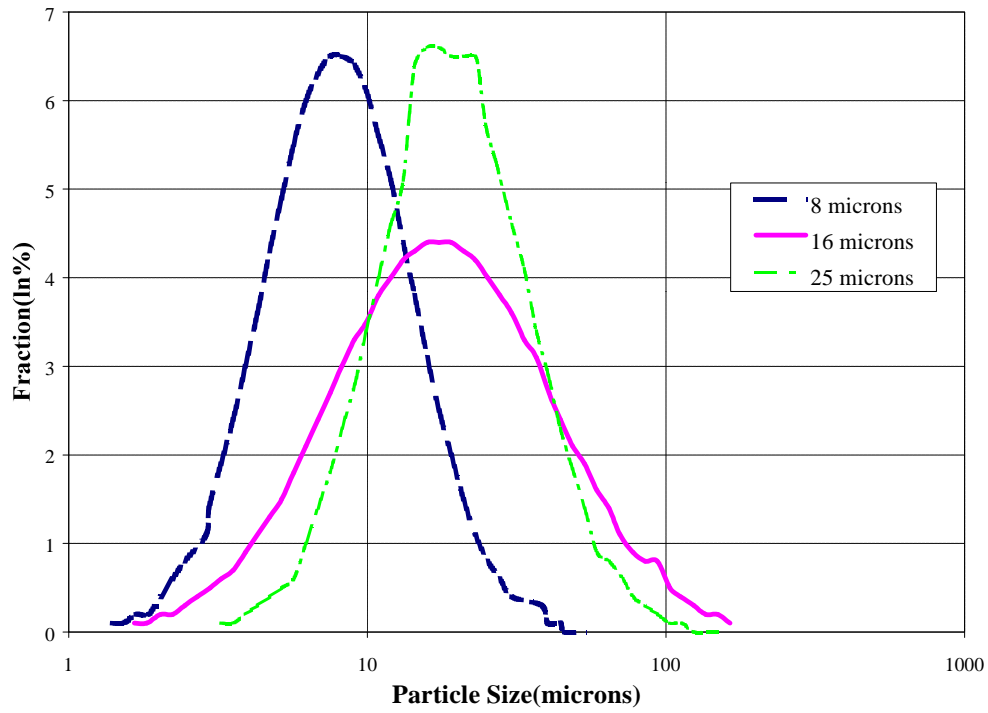


Fig. 1. Particle size distribution of poreformer

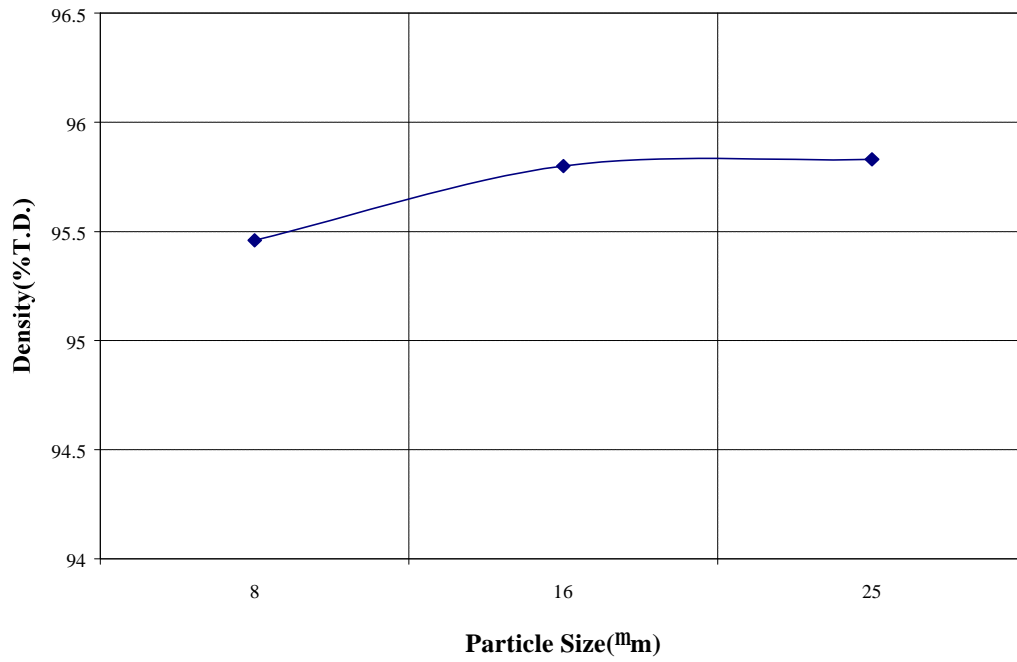
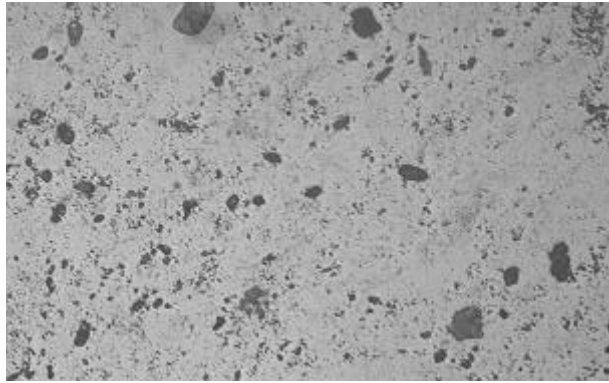
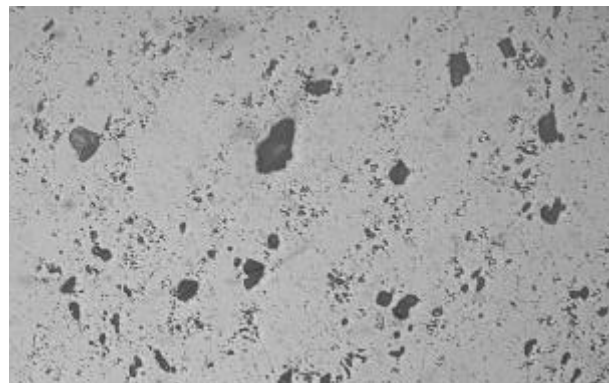


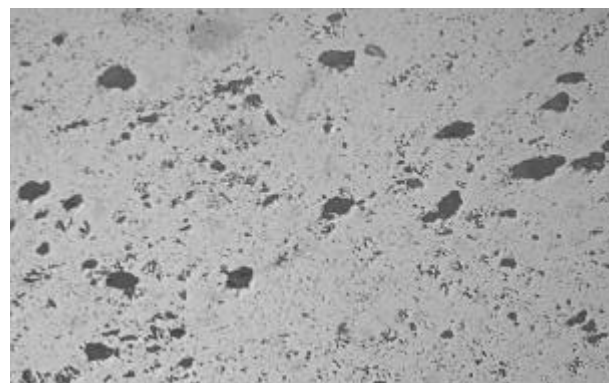
Fig. 2. Sintered density changes of the UO₂ pellet versus particle size of poreformer added



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Pore structure of the UO_2 pellet($\times 200$) with Poreformer of average particle size of (a) $8\ \mu\text{m}$ (b) $16\ \mu\text{m}$ (c) $25\ \mu\text{m}$

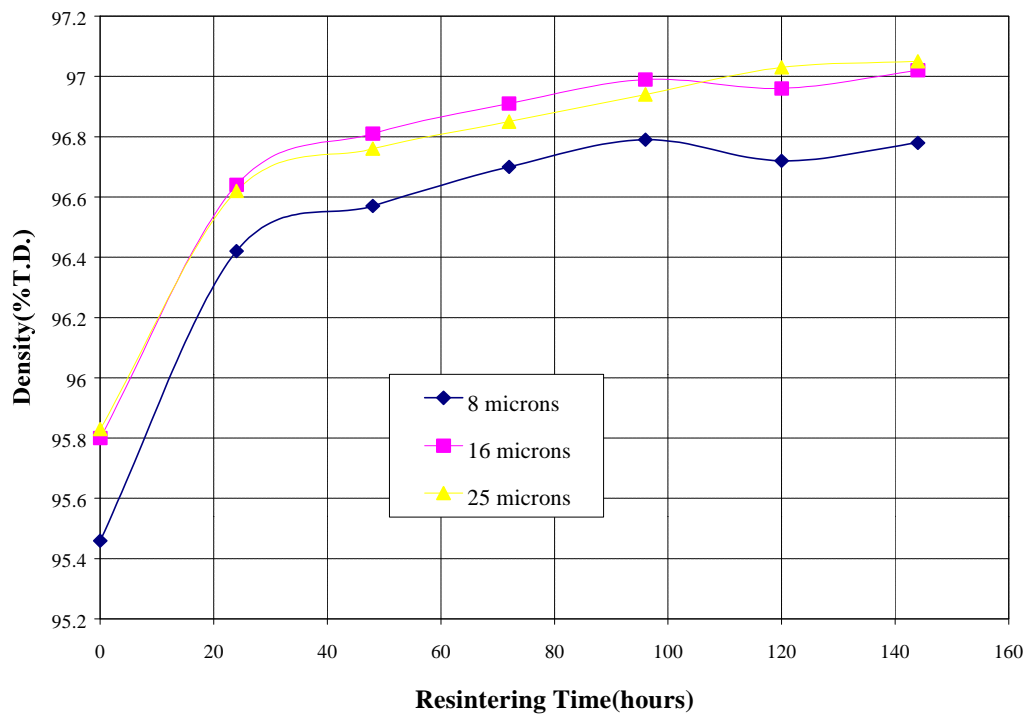


Fig. 4. Density changes of the pellet due to resintering

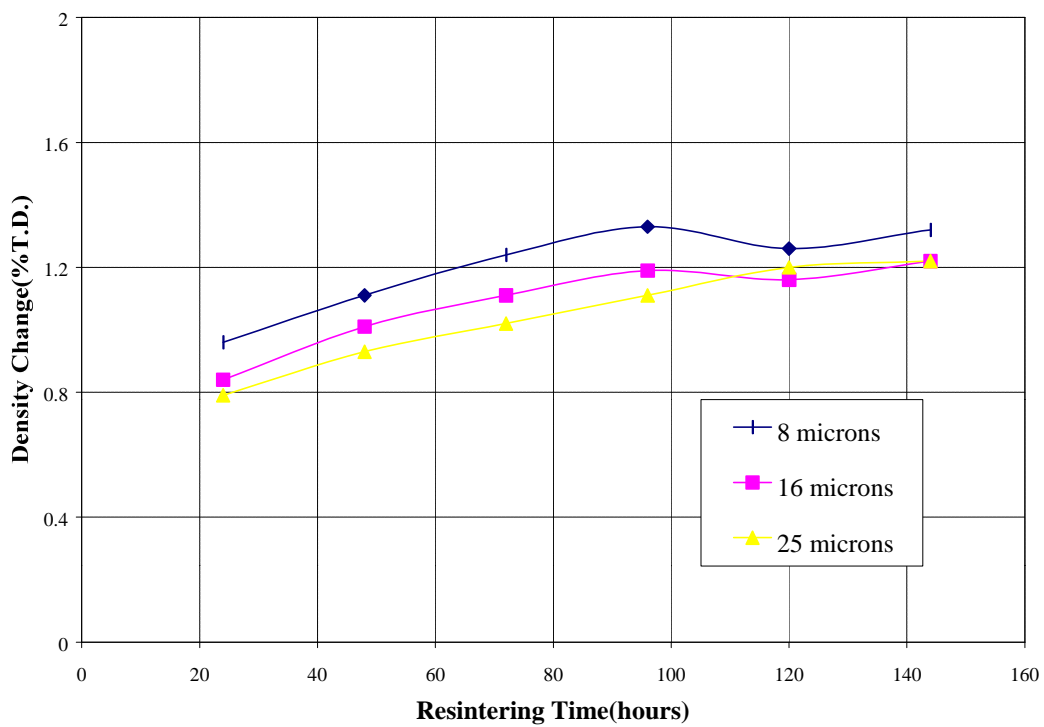


Fig. 5. Effect of particle size of poreformer on densification