

UO₂, UO₂-Gd₂O₃ 및 UO₂-Er₂O₃의 용융점 측정

Measurement of the Melting Points of UO₂, UO₂-Gd₂O₃ and UO₂-Er₂O₃ Fuel

강기원, 양재호, 김건식, 이영우, 송근우, 김종현, 정연호

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

UO₂, UO₂-6wt%Gd₂O₃, UO₂-12wt% Gd₂O₃, UO₂-2wt%Er₂O₃, UO₂-4wt%Er₂O₃ 핵연료에 대한 용융 온도를 측정하였다. Black body 조건에 맞는 형상을 갖도록 텅스텐 도가니를 준비하고, 핵연료 재료를 장입한 후 밀봉 용접하였다. 이 도가니를 전기유도로에서 가열하면서 "thermal arrest" 방법으로 용융점을 측정하였다. 용융점은 표준재료를 사용해서 보정하였다. 본 실험에서 구한 용융점은 다음과 같다: 2815°C(UO₂), 2787°C(6wt%Gd₂O₃), 2793°C(12wt%Gd₂O₃), 2807(2wt%Er₂O₃), 2808(4wt%Er₂O₃).

Abstract

The melting points of UO₂, UO₂-6wt%Gd₂O₃, UO₂-12wt%Gd₂O₃, UO₂-2wt%Er₂O₃, and UO₂-4wt%Er₂O₃ fuels were measured. Fuel materials were loaded in a tungsten crucible which shape met the black body condition and the crucible was seal-welded. During heating the crucible by an induction furnace the melting point was measured by the thermal arrest method. The measured melting point was corrected with several standard materials. The melting points determined in this work are as follows: 2815°C for UO₂, 2787°C for 6wt%Gd₂O₃, 2793°C for 12wt%Gd₂O₃, 2807°C for 2wt%Er₂O₃, 2808°C for 4wt%Er₂O₃.

1. 서론

핵연료의 용융온도는 원자로 및 핵연료 설계에서 가장 중요한 입력자료이다. 원자로 정상운전 및 transient에서는 핵연료 출력은 핵연료 용융을 일으키지 않도록 낮게 유지되어야 한다. 또한 사고시에도 용융에 대한 정확한 정보를 알아야만 시나리오를 어느 정도 정확하게 예상할 수 있다. 이러한 중요성 때문에 핵연료의 용융점은 여러 차례 측정되었고 현재는 핵연료 설계에 기본 입력 자료로서 사용되고 있다.

UO₂ 용융점에 대한 발표자료를 보면, 측정방법 및 측정자에 따라서 용융온도 차이가 발

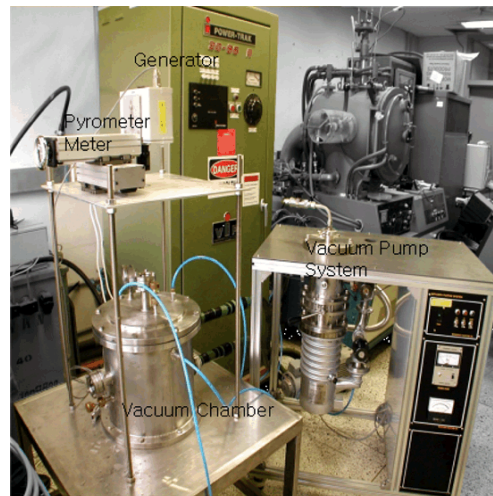
생하는 것을 알 수 있다. UO_2 의 용융온도는 Ruff 등[1]이 1911년 측정된 2176°C 에서 부터 Hausner[2]가 보고한 2805°C 등 온도 측정에 있어서 편차가 심하다. 한편 가연성 흡수 소결체로서 널리 사용되고 있는 $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 에 대해서는 현재 2개의 실험자료가 알려져 있는데 [3,4] 둘 사이의 온도차이는 약 100°C 에 이른다. 또한 최근에 가연성 흡수 소결체로서 사용되기 시작한 $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ 에 대해서는 아직까지 용융점이 발표되지 않고 있다.

본 연구는 $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 및 $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ 의 용융점을 측정하여 기존 data의 미비점을 보완하고자 한다. 측정 대상은 UO_2 , $\text{UO}_2\text{-6wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$, $\text{UO}_2\text{-12wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$, $\text{UO}_2\text{-2wt}\%\text{Er}_2\text{O}_3$, $\text{UO}_2\text{-4wt}\%\text{Er}_2\text{O}_3$ 로 하였고, 가열방법은 전기유도, 온도 측정방법은 pyrometer, 표준재료를 이용한 온도보정을 실시하여 정확한 용융점을 생산하였다.

2. 실험 방법

(1) 용융장비 구성

용융온도 측정을 위한 장비는 1)고주파유도로, 2)진공 chamber와 w-crucible, 3)고온측정용 pyrometer 4)진공 pump 및 5)온도기록 computer로 구성되어 있으며 그림 1에 장치 사진을 실었다.



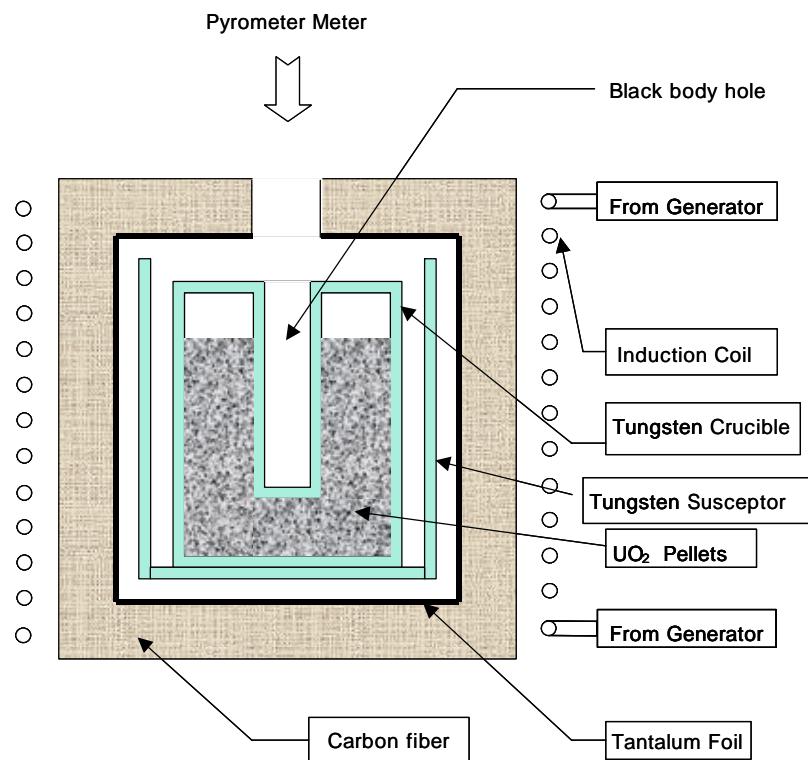
1.

고주파유도로의 주파수 및 용량은 용융을 위하여 고려하여야 할 사항 중 가장 기본이 되는 것으로서 적절한 주파수와 용량 선정이 중요하다. 주파수가 너무 높으면 플라즈마 또는 spark등이 발생하여 실험에 어려움이 많게 된다. 본 실험에서는 10kHz, 20kW 용량의 고주파 유도로를 사용하였다. Chamber의 진공은 10^{-4} torr 이상의 진공도가 유지되도록 하였다. 그림 2에 W-crucible 및 단열재의 형태를 나타내었는데 W-crucible 은 2중 형태로 제작하

였다. 중앙에 있는 구멍은 black body 조건을 맞추기 위해서 길이/직경 비가 6:1 정도로 설계하였고 이 구멍을 통해서 pyrometer로 온도를 측정하였다.

단열재는 압축 carbon felt를 사용하였으며 단열재와 도가니 사이에 탄탈륨 foil을 설치하였다. 이 탄탈륨 foil은 carbon felt에서 발생하는 carbon과 W-crucible이 반응하여 텅스텐 카바이드가 형성되는 것을 방지하는데 효과가 있다. 텅스텐 카바이드는 용융점이 약 2730℃로서 이것이 형성되면 도가니를 이 온도 이상으로 가열하기 매우 어렵다.

온도측정을 위한 pyrometer는 800~3000℃ 범위의 온도 측정이 가능하며 X-Y stage에 설치되어 이동이 정밀하도록 하였고, 이 X-Y stage는 절연이 된 plate위에 설치되었다. 2차 유도코일은 외경 $\phi 6.35\text{mm}$ Cu tubing을 사용하여 turns 11회, 길이를 110mm로 조절하였으며 내경은 $\phi 60\text{mm}$ 로 하였다.



2. Crucible

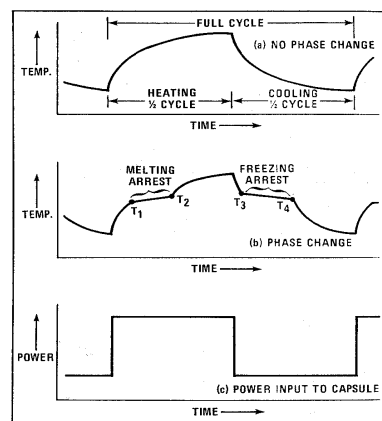
(2) 시편 준비

온도보정용 표준재료는 MgO, ZrO₂, Er₂O₃를 사용하였다. 각각의 시약 분말을 3ton/cm² 압력으로 성형하고 성형체를 파쇄하여 4~5g을 텅스텐 crucible에 넣어서 채운다. 이 도가니를 용접 chamber에서 진공을 10⁻² torr 정도 뽑은 다음 He을 양압으로 채우고 crucible의 상단마개를 TIG 용접으로 밀봉하였다. 용접 후 He leak test를 통해서 밀봉 여부를 확인하였

다. UO_2 는 핵연료용 소결체를 파쇄하여 70 mesh 이상의 조각들을 사용하였고 약 10g 정도를 도가니에 장입하였다. 장입량이 적으면 용융점 측정시 thermal arrest 하는 정도가 미미해지므로 충분한 장입하는 것이 필요하다. $UO_2-Gd_2O_3$ 와 $UO_2-Er_2O_3$ 의 시편의 준비는 각각 $UO_2-6,12wt\%Gd_2O_3$ 및 $UO_2-2,4wt\% Er_2O_3$ 를 각 조성별로 ADU- UO_2 와 Gd_2O_3 또는 Er_2O_3 를 turbula에서 1시간 혼합한 혼합분말을 24시간 wet milling한 후, 건조시켜 예비성형 및 본성형을 하여 $1730^\circ C/4hr/CO_2/H_2=3\%$ 의 분위기에서 제조한 소결체를 파쇄하여 시편으로 사용하였다.

(3) 온도 측정 및 가열방법

고주파유도로의 power를 manual로 증가시키면서 온도를 측정하였다. Pyrometer의 초점은 온도가열의 초기상태, 즉 hole을 통하여 관찰한 crucible의 표면이 붉은색으로 변할 때(약 $800-900^\circ C$), 초점을 crucible hole의 표면에 맞추었다. Manual로 한 눈금의 power를 올린 후 약 3분 유지하여 온도를 상승시키는 방법으로 온도를 올린 다음 약 $2000^\circ C$ 부근에서 pyrometer의 초점을 다시 맞추어서 가장 높은 온도를 나타내는 초점으로 재조정하여 온도 측정을 위한 준비를 하였다. 용융점 측정 원리는 최근에 가장 많이 사용되는 thermal arrest 법을 사용하였다. 이 방법은 일정 power를 유지하는 동안 시편의 온도가 상승하다가 용융점에 이르면 용융열에 의해서 온도증가의 기울기가 거의 0으로 되는 온도를 용융점으로 선택하는 방법이다. 이 방법을 그림 3에 도식적으로 나타냈다. Power를 일정한 양으로 증가시키고 유지하면 시편의 온도는 초기에는 급격하게 증가하고 나중에는 서서히 증가한다. 이때 용융이 발생하면 온도상승이 거의 정지했다가 다시 증가하는 거동을 보인다. 이때 온도상승이 거의 정지하는 온도가 용융점이다. Pyrometer로 온도 측정시 black body 조건에서는 emissivity가 1.0 이지만 quartz window를 통과하면서 손실을 고려하여 emissivity는 0.901으로 setting하였다.



3. 실험 결과 및 고찰

(1) 온도 보정을 위한 용융온도 측정

온도 보정을 위해서 선택한 MgO, ZrO₂, Er₂O₃를 용융하면서 thermal arrest 방법으로 용융점을 측정하여 측정장비 및 방법을 보정하였다. 하나의 crucible을 사용해서 약 5회까지 melting과 freezing을 반복하면서 측정했다. 이론적으로는 melting 온도가 cycle 동안 일정하게 재현되어야 하지만 약 20℃ 범위에서 차이가 있었다. 이것을 산술평균하여 용융점으로 결정하였다. 이 정도 cycle에서는 세라믹 재료와 텅스텐 도가니가 반응하지 않는 것으로 나타났다. 측정결과를 표 1에 나타냈다. 이 결과를 토대로 보정식을 수립하여 핵연료 재료의 용융온도 측정의 온도 보정에 사용하였다. 보정식은 다음과 같다.

$$\text{실제온도} = 646 + 0.7806 X \text{ (측정온도), } ^\circ\text{C}$$

표 1. 온도보정에 사용된 물질 및 측정온도

물질	용융점(ref)	용융점(측정)
MgO	2825℃	2785℃
ZrO ₂	2680℃	2615℃
Er ₂ O ₃	2400℃	2244℃

(2) UO₂, UO₂-Gd₂O₃ 및 UO₂-Er₂O₃의 용융온도 측정

핵연료 재료 5종에 대해서 측정한 후 앞에서 구한 보정식을 사용하여 용융온도를 계산하였고 표 2에 나타내었다. 용융점에 부가된 온도범위는 측정된 온도의 최대 및 최소값이다. UO₂-Gd₂O₃ 재료는 용융점이 지금까지 알려진 data는 2 set이 있고[3,4], UO₂-Er₂O₃는 최초로 보고되는 data이다. 본 실험에서 구한 data와 지금까지 알려진 data를 그림 4에 함께 나타냈다.

표 2. UO₂, UO₂-Gd₂O₃ 및 UO₂-Er₂O₃의 용융점

물질	UO ₂	UO ₂ -6%Gd ₂ O ₃	UO ₂ -12%Gd ₂ O ₃	UO ₂ -2%Er ₂ O ₃	UO ₂ -4%Er ₂ O ₃
용융점(℃)	2815±10	2787±10	2793±4	2807±1	2808±1

UO₂의 용융점은 2800℃로 알려져 있고 핵연료 설계에서도 통상 이 값이 사용되고 있다. 본 실험에서 구한 UO₂의 용융점은 2815±10℃로서 기존 값과 잘 일치하고 있다. 본 실험에서 구한 UO₂-Gd₂O₃의 용융점은 그림4에서 알 수 있듯이 Gd₂O₃ 농도에 따라서 용융점이 떨어진다. 이러한 경향은 다른 발표자료와 동일하다. 그러나 용융점의 하강 정도는 Beals 등 [3]의 data가 가장 크고 Wada [4]의 data는 조금 덜 떨어지는데 비하여 본 실험에서 구한 data는 용융점의 하강 정도가 가장 작았다. 앞으로 좀더 많은 data를 얻으면 Gd₂O₃ 농도에

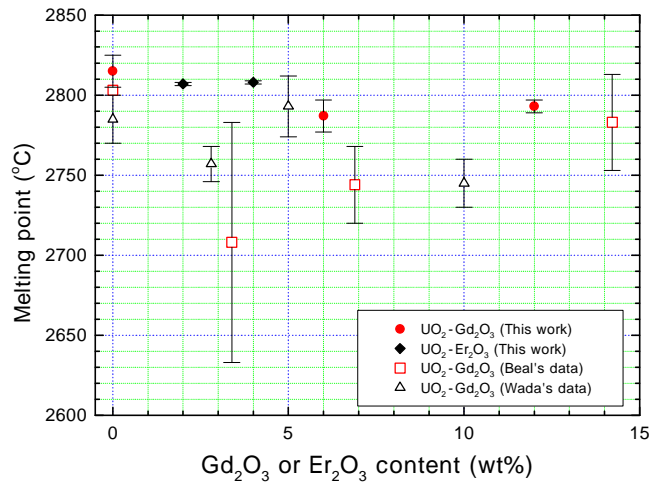


그림 4. UO₂, UO₂-Gd₂O₃, UO₂-Er₂O₃ 의 용융점.

따른 용융점의 변화를 좀더 정량적으로 파악할 수 있을 것으로 생각한다. UO₂-Er₂O₃는 4% 범위 안에서 용융점이 2800°C 이상으로서 Er₂O₃에 의한 용융점 하강이 상당히 작게 나타났다. 결과 중 특이한 점은 12%Gd₂O₃ 재료의 용융점이 예상보다 그렇게 낮지 않다는 점이다. 현재 Gd 농도는 6-8%를 많이 사용하고 있으며, 농도가 높아지는 추세에 있으므로 이러한 data는 인허가에 중요한 자료로 활용될 수 있다.

용융 후 냉각하여 crucible을 cutting한 단면 사진을 그림 5에 실었다. 그림 6은 용융 후 응고된 UO₂ 시편의 미세조직을 나타내고 있다. 그림 6(a)는 crucible 옆의 조직이고 그림 6(b)는 내부 조직이다.

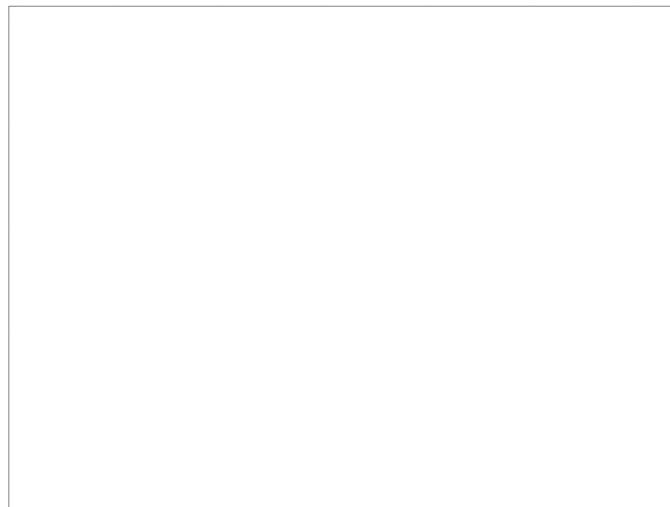


그림 5 용융 후 응고된 UO₂ crucible cutting 사진

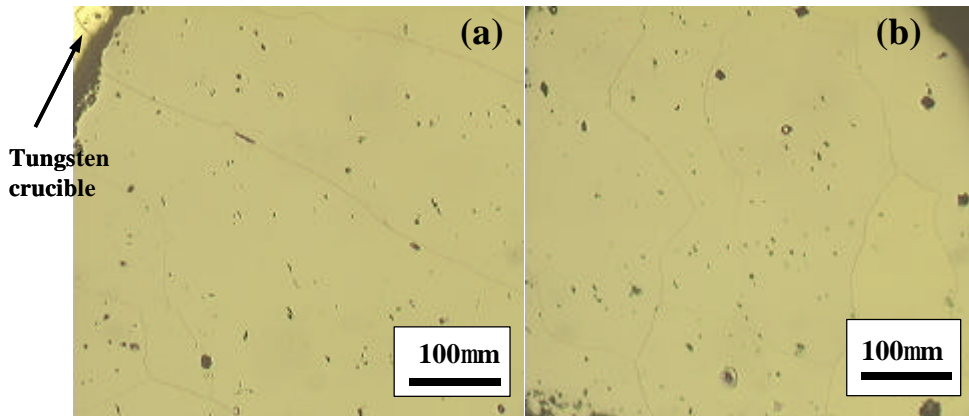


그림 6. 용융 후 응고된 UO₂ 시편의 미세조직
(a) Crucible 옆, (b) 내부

그림 6(a)의 사진을 보면 온도구배가 최대인 방향으로 장축을 가지는 주상정(columnar grain)조직이 발달한 것을 알 수 있으며 이것은 냉각 중 열이 내부에서 텅스텐 도가니로 흐르기 때문에 발생된 것이며, 그림 6(b)의 사진은 응고조직의 중심부에서 관찰 가능한 조대한 등축정의 조직이 발달된 것을 관찰할 수 있다.

4. 결론

1. 고용점을 갖는 핵연료 재료의 용융점 측정 장치 및 측정방법을 수립하였다. 측정장치는 전기유도 가열, black body 조건을 갖춘 텅스텐 도가니, pyrometer, 진공 챔버로 구성되어 있다. 이 장치를 이용하여 thermal arrest 방법으로 산화물 재료의 용융점을 측정할 수 있다.
2. 핵연료 재료 5종에 대해서 온도를 측정한 후 표준재료를 사용하여 보정한 용융점은 다음과 같다.

물질	UO ₂	UO ₂ -6%Gd ₂ O ₃	UO ₂ -12%Gd ₂ O ₃	UO ₂ -2%Er ₂ O ₃	UO ₂ -4%Er ₂ O ₃
용융점(°C)	2815±10	2787±10	2793±4	2807±1	2808±1

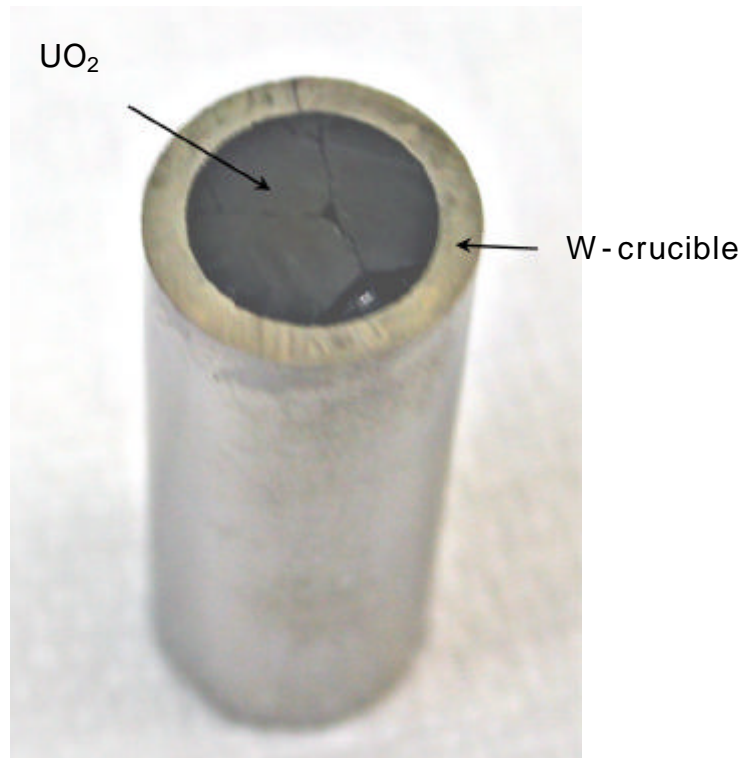
감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었다.

참고문헌

- 1 .Ruff, O., and Goecke, D., Z. Angew, Chem., 24 (1911) 1459

2. Hausner, H., GEAP-3771-12(1964)
3. R.J. Beals, J.H. Handwerk, B.J. Wrona, J. Am. Cer. Soc. 52 (1969) 578.
4. T. Wada, K. Noro, K. Tsukui, "Behavior of $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ fuel," in BNES Nuclear Fuel Performance, 1973, pp. 63.1.



5. UO₂ crucible cutting