

UO₂-5wt%CeO₂ 소결체에서 기공형성제 첨가 및 재소결분위기에 따른 밀도 및 미세조직 변화(II)

Variation of Sintered Density and Microstructure in UO₂-5wt%CeO₂ Pellet with Poreformer Addition and Resintering Atmosphere

김시형, 정창용, 김한수, 나상호, 이영우

한국원자력연구소, 세라믹핵연료 가공기술개발
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

AZB가 첨가된 UO₂-5wt%CeO₂ 분말을 산화소결 및 환원소결하였을 때, AZB 첨가량 및 재소결분위기에 따른 재소결거동을 관찰하였다. UO₂-5wt%CeO₂ 산화소결체를 H₂ 분위기에서 재소결하면 밀도가 -2.4%T.D. 감소하였으나, AZB 첨가량이 많아질수록 재소결에 따른 밀도감소폭이 줄어들었으며, UO₂-5wt%CeO₂ 산화소결체를 Ar 분위기에서 재소결하면 밀도변화는 0.3%T.D. 이하이었고, 결정립크기는 약 3배 증가하였다. 환원소결된 UO₂-5wt%CeO₂ 는 H₂ 분위기에서 재소결 후에 밀도가 0.5%T.D. 증가하였으나, AZB가 첨가된 분말은 재소결 후에 밀도가 약 1%T.D. 증가하였고, UO₂-5wt%CeO₂ 환원소결체를 Ar 분위기에서 재소결하면 AZB 첨가에 관계없이 밀도는 약 0.6%T.D. 증가하였다.

Abstract

Resintering behavior of UO₂-5wt%CeO₂ pellet sintered in oxidizing and reducing atmosphere was examined in terms of the amount of AZB poreformer and resintering atmosphere. The density of oxidatively sintered UO₂-5wt%CeO₂ pellet decreased by 2.4%T.D. after resintering in H₂ atmosphere, and the rate of density decrease became small as AZB amounts increased, but density change is less than 0.3%T.D. when resintered in Ar and grain size of the resintered pellet increased by three times compared to that of sintered pellet. The density of UO₂-5wt%CeO₂ sintered in H₂ increased by 0.5%T.D. after resintering in H₂, but increased by about 1%T.D. with AZB addition, and that of pellet resintered in Ar atmosphere increased by about 0.6%T.D., irrespective of AZB amounts.

1. 서 론

UO₂ 핵연료 및 UO₂-Gd₂O₃, UO₂-PuO₂ 등의 혼합핵연료는 1700~1750℃에서 환원성분위기로 소결되어 제조되고 있으나, 혼합핵연료에서 첨가량의 함량이 많아질 경우, 환원소결만으로는 균일한 결정립분포를

맞는 소결체를 제조하기가 어려워, 산화소결[1-4]에 대한 연구도 진행되어야 한다. 소결체가 핵연료봉 내에 장입되어 조사될 때 소결체의 부피변화(dimensional change)가 많이 일어날 경우 핵연료봉이 파손될 수도 있으므로, 소결체의 열적 안정성이 중요하다[5, 6]. UO_2 의 경우 소결체의 열적 안정성은, 소결체를 $1700^\circ C$, H_2 분위기로 24시간 재소결하여 밀도변화가 1%T.D. 이내로 되는지로서 평가하게 되며, 통상적으로, 환원소결 방법에 의해 제조된 UO_2 소결체는 재소결 후에 밀도변화가 1%T.D. 이내이나, 산화소결체는 밀도가 약 4%T.D. 까지 감소된다는 보고가 있다[3].

따라서 본 연구에서는 UO_2 -5wt% CeO_2 에 기공형성제인 AZB를 첨가한 후 산화소결 및 환원소결을 하였고, 소결체를 H_2 또는 Ar 분위기에서 재소결함으로써 분위기에 따른 재소결거동을 관찰하고자 하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 IDR- UO_2 분말의 평균입자크기는 약 $0.2\mu m$, O/U비는 2.14이고, CeO_2 (Aldrich) 분말의 평균입자크기는 약 $9\mu m$ 이다. 두 분말을 Turbula 혼합기에서 약 1시간동안 혼합하였으며, 아래의 2 가지 방법으로 UO_2 -5wt% CeO_2 분말을 준비하였다. 첫째, 혼합된 분말을 batch attrition mill에서 150 r.p.m.으로 10분씩 5회 분쇄처리를 한 후, $200\mu m$ sieve를 통과한 기공형성제(AZB)를 0.5wt%, 1 wt%씩 첨가하여 Turbula 혼합기에서 30분간 혼합하고, zinc stearate는 약 0.25wt% 첨가하여 20분간 혼합하였다. 둘째, 혼합된 분말을 batch attrition mill에서 150 r.p.m.으로 10분씩 3회 분쇄처리를 한 후, 기공형성제인 AZB를 0.5wt%, 1 wt%씩 첨가하여 Turbula 혼합기에서 30분간 혼합하였고, 이 분말을 attrition mill에서 10분씩 2회 분쇄처리를 하였으며, zinc stearate는 0.25wt% 첨가하여 혼합하였다. 두 가지 종류의 분말을 press에 약 4g씩 장입하여 3 ton/cm^2 으로 성형한 후, $1700^\circ C$ 에서 H_2 분위기로 환원소결 하거나, $1450^\circ C$ 에서 CO_2 분위기로 산화소결 하였으며, 산화소결체의 환원처리는 $1450^\circ C$ 에서 2시간 동안 N_2 -8% H_2 분위기로 하였다. 소결체의 재소결 거동을 관찰하기 위해 산화소결체 및 환원소결체를 $1700^\circ C$ 에서 H_2 분위기와 Ar 분위기로 24시간 동안 가열하였으며, 소결밀도 및 재소결밀도는 수침법(water immersion method)으로 측정하였고, 결정립크기는 linear intercept 법으로, 소결체 및 재소결체의 기공분포는 상분 석기를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 batch attrition mill에서 분쇄처리된 UO_2 -5wt% CeO_2 에 기공형성제인 AZB가 0.5wt%, 1wt%씩 혼합된 분말을 $1450^\circ C$ 에서 CO_2 분위기로 소결한 후, H_2 및 Ar 분위기에서 재소결하였을 때의 밀도 변화이다. UO_2 -5wt% CeO_2 분말에 첨가하는 AZB 양이 많을수록 소결밀도가 감소하는 경향을 나타내었는데, AZB 첨가전에는 소결밀도가 98.4%T.D.이었으나, 1 wt%의 AZB가 첨가되면 94.8%T.D.로 감소하였다. AZB가 첨가되지 않은 UO_2 -5wt% CeO_2 산화소결체를 H_2 분위기에서 재소결하면 밀도가 -2.4%T.D. 감소하였으나, 1wt% AZB가 첨가된 산화소결체의 경우 재소결 후에 밀도가 -1.2%T.D. 감소하여, AZB첨가량이 많을수록 산화소결체의 재소결에 따른 밀도감소폭이 작아짐을 알 수 있었다. 그러나, 산화소결된 UO_2 -5wt% CeO_2 분말을 Ar 분위기에서 재소결하면 밀도가 -0.3%T.D.만 감소하였으며, 이는 H_2 분위기에서 재소결하였을 때의 -2.4%T.D.보다 현저히 작아진 값이다. 산화소결된 UO_2 -5wt% CeO_2 분말을 Ar 분위기에서 재소결하였을 때는 AZB 첨가량에 따른 밀도변화는 크지 않았으며, 0.5wt%, 1wt% 첨가된 UO_2 -5wt% CeO_2 산화소결체를 Ar 분위기에서 재소결하면 밀도변화는 각각 0%T.D., 0.1%T.D. 이었다.

Batch attrition mill에서 3회 분쇄된 $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 분말에 기공형성제를 0.5wt%, 1wt% 첨가한 후, attrition mill에서 2회 더 분쇄처리를 하여 1450°C에서 CO_2 분위기로 소결하고, H_2 및 Ar 분위기에서 재소결하였을 때의 밀도결과를 Fig. 2에 나타내었다. $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 분말에 AZB를 첨가하여 분쇄처리한 경우에도 AZB 첨가량에 따라서 소결밀도가 많이 감소하였는데, AZB를 혼합만 한 경우보다는 밀도 감소 폭이 약간 줄어들었다. AZB가 첨가된 $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 산화소결체를 H_2 분위기에서 재소결할 때, AZB 첨가방법에 따라서 밀도변화폭의 차이가 컸는데, Fig. 1에서 보는 바와 같이 AZB를 혼합만 한 $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 분말에서는 AZB 첨가량이 많을수록 재소결에 따른 밀도감소폭이 줄어든 반면에, AZB를 첨가한 후 분쇄처리를 한 $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 분말에서는 AZB 첨가량에 따른 밀도변화가 거의 없었다. 즉, AZB가 첨가되지 않은 $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 산화소결체를 H_2 분위기에서 재소결하면 밀도가 -2.5%T.D. 감소하였으나, 1wt% AZB를 첨가한 경우에도 밀도변화는 -2.6%T.D. 이었다. 그러나, $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 산화소결체를 Ar 분위기에서 재소결하면 AZB 첨가전에는 밀도변화가 -0.5%T.D. 이었으나, 0.5wt% AZB, 1wt% AZB가 첨가되면 밀도변화는 0.2%T.D., 0%T.D. 이었다.

AZB를 혼합만 한 $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 분말과 AZB가 혼합되어 분쇄처리된 $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 분말을 각각 1700°C에서 H_2 분위기로 소결한 후, H_2 및 Ar 분위기에서 재소결하였을 때의 밀도변화를 Table 1에 나타내었다. H_2 분위기에서 소결하였을 때에도 AZB 첨가량이 많아지면 소결밀도는 감소하였으며, AZB를 분쇄처리하지 않고 혼합만 할 경우, 약 1wt% AZB만 첨가하여도 소결밀도가 94.1%T.D. 로 감소하였다. AZB가 첨가되지 않은 $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 환원소결체를 H_2 분위기에서 재소결하면 밀도가 0.5%T.D. 증가하였으나, AZB가 첨가된 $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 환원소결체를 H_2 분위기에서 재소결하면 밀도증가폭이 더 크게 되어, 1wt% AZB가 첨가되면 재소결 후에 1%T.D. 이상 밀도가 증가하였다. 그러나, $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 환원소결체를 Ar 분위기에서 재소결하면 AZB 첨가량에 따른 밀도변화는 거의 없었다. 즉, AZB가 첨가되지 않은 $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 환원소결체를 Ar 분위기에서 재소결하면 밀도가 0.5%T.D. 증가하였으며, 1wt%의 AZB가 첨가되어도 밀도는 약 0.6%만 증가하였다.

Fig. 3은 batch attrition mill에서 분쇄처리된 $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 분말을 1450°C에서 CO_2 분위기로 또는 1700°C에서 H_2 분위기로 소결한 후, 1700°C에서 24시간 동안 H_2 및 Ar 분위기에서 재소결하였을 때의 기공분포변화이다. $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 산화소결체는 0.2~10 μm 의 기공들이 분포하고 있었으며, 기공크기가 커질수록 단위체적당 개수는 줄어들었다. 산화소결체를 H_2 분위기에서 재소결하면 4 μm 이하의 기공은 소멸되고 5~30 μm 이상의 기공은 그 수가 증가되었으며, 산화소결체를 Ar 분위기에서 재소결하면 2 μm 이하의 미세기공은 소멸되고 4~10 μm 크기의 기공 수는 증가하였다. $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 환원소결체가 H_2 분위기에서 재소결되면 8 μm 이하의 기공들이 현저히 소멸되었고, Ar 분위기에서 재소결되면 2 μm 이하의 기공들이 많이 소멸되는 경향을 보였다.

Fig. 4는 $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 분말을 1450°C에서 CO_2 분위기 또는 1700°C에서 H_2 분위기로 소결한 후, 각 소결체를 1700°C에서 24시간 동안 H_2 및 Ar 분위기에서 재소결하였을 때의 결정립사진이다. $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 분말을 CO_2 분위기로 소결하면 평균결정립크기는 약 9 μm 이었으며, 기공이 입내 및 입계에 균일하게 분포하고 있었다. 산화소결체를 H_2 분위기에서 재소결하면 평균결정립크기는 약 10 μm 로서 결정립크기의 변화가 거의 없었지만, 소결체 전영역에 균열이 생성되어 있었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 균열은 결정립계를 따라서 길게 퍼져서 이루고 있는 부분도 있었고, 결정립을 따라서 단속적으로 분포하기도 하였다. 균열의 형성방향은 소결체의 위치에 따라서 다르게 되어 있었는데, 소결체 상·하단면에는 균열이 수평으로 분포되어 있었고, 소결체의 원주방향으로는 균열이 소결체에 수직방향으로 분포되어 있었다. 산화소결체를 Ar 분위기에서 재소결하면 평균결정립크기는 약 25 μm 이었으며, 기공이 입내 및 입계에 생성되어 있었고, 균열은 생성되지 않았다. 환원소결된 $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 소결체는 결정립 분포가 불균일하였고, 평균결정립크기가 약 5 μm 이었으나, 환원소결체를 H_2 분위기에서 재소결하면 결정

립분포가 균일해지고 평균 결정립크기도 약 $10\mu\text{m}$ 로 증가하였으며, 균열은 없었다. 환원소결체를 Ar 분위기에서 재소결하면 평균결정립크기는 약 $30\mu\text{m}$ 로 증가하였으며, 기공들이 입내 및 입계에 고르게 형성되어 있었다.

$\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 산화소결체가 H_2 분위기에서 재소결되면 소결체 내부에 균열이 많이 생성되나, Ar 분위기에서 재소결되면 균열이 생성되지 않는 것으로 보아서, 균열생성의 원인이 CO_2 개스가 포획되어 있는 소결체 폐기공(closed pore)에서의 압력증가로 인한 UO_2 기지에서의 소성변형[3]이 그 원인은 아님을 알 수 있었다. $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 환원소결체를 Ar 분위기에서 재소결하였을 때, 결정립이 많이 성장한 것으로 보아서 Ar 개스내에 수분이나 산소 등이 함유되어 있었을 가능성이 있다. 따라서, $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 산화소결체를 Ar 분위기에서 재소결하였을 때 균열이 생성되지 않고 결정립성장이 일어난 것은 Ar 개스의 산소분압이 높았기 때문으로 사료된다. 즉, $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 분말을 1450°C 에서 산화소결한 후, 1450°C 에서 $\text{N}_2\text{-8\%H}_2$ 분위기로 2시간동안 환원처리를 하였지만 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 분말조성에서 갖는 최저 O/M비에는 도달하지 못했을 가능성이 있는데, 본 실험에서 환원처리까지 된 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 산화소결체의 정확한 O/M비는 측정되지 않았지만, 1700°C 에서 24시간 동안 H_2 분위기로 재소결될 때 O/M 비의 감소가 계속 일어났을 수 있으며, 이로 인해 UO_2 기지에 응력이 발생해서 균열이 생성될 수 있는 것이다. 이를 확인하기 위해 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 분말을 산화소결할 때 환원처리 시간을 충분히 길게 하여 균열의 생성원인이 O/M 비인지를 확인하고자 한다.

4. 결 론

AZB가 첨가된 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 분말을 산화소결 및 환원소결하였을 때, AZB 첨가량 및 재소결분위기에 따른 재소결거동을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. AZB가 혼합된 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 산화소결체를 H_2 분위기에서 재소결하였을 때, AZB 첨가량이 많아질수록 재소결에 따른 밀도감소폭이 줄어들었으며, 산화소결체를 Ar 분위기에서 재소결하면 밀도변화는 0.3%T.D. 이하이었고, 결정립크기는 약 3배 증가하였다.
2. AZB가 혼합되어 분쇄처리된 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 산화소결체는 H_2 분위기에서 재소결되었을 때 AZB 첨가량에 따른 밀도감소폭의 변화가 없었다.
3. $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 에 AZB를 첨가하여 환원소결을 하면, AZB 첨가전보다 재소결에 따른 밀도증가 폭이 증가하는 경향을 나타내었고, 환원소결체를 Ar 분위기에서 재소결하면 AZB 첨가에 관계없이 재소결에 따른 밀도변화가 거의 없었다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

5. 참 고 문 헌

- [1] H. Assmann et al., J. Nucl. Mater. 140(1986)1
- [2] J. Williams et al., J. Nucl. Mater. 1(1959)28
- [3] Y. Harada, J. Nucl. Mater. 245(1997)217
- [4] K.W. Song et al., J. Kor. Nucl. Soc. 26(1994)484
- [5] J.W. Park et al., J. Kor. Nucl. Soc. 9(1977)112
- [6] K.W. Song et al., J. Kor. Nucl. Soc. 23(1991)49

Table 1. Sintered density and resintered density depending on AZB amounts and resintering atmosphere in $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ sintered in H_2 atmosphere

		H_2 소결체	H_2 재소결	H_2 소결체	Ar 재소결
		소결밀도 (%T.D.)	재소결밀도 (%T.D.)	소결밀도 (%T.D.)	재소결밀도 (%T.D.)
기공형성제 첨가 (mixed)	0 wt%	98.5	99.0	98.1	98.5
	0.5 wt%	96.2	97	96.4	96.9
	1 wt%	94.1	95.3	94.1	94.7
기공형성제 첨가 (milled)	0.5 wt%	96.8	97.9	96.9	97.6
	1 wt%	95.7	97	96.1	96.6

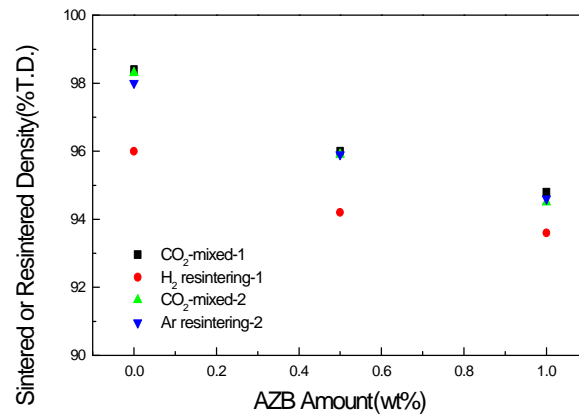


Fig. 1 Sintered density and resintered density depending on AZB amounts(mixed) and resintering atmosphere in $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ sintered in oxidizing atmosphere

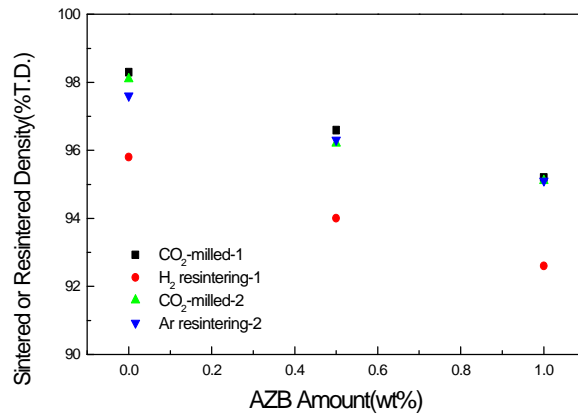


Fig. 2 Sintered density and resintered density depending on AZB amounts(milled) and resintering atmosphere in UO₂-5wt%CeO₂ sintered in oxidizing atmosphere

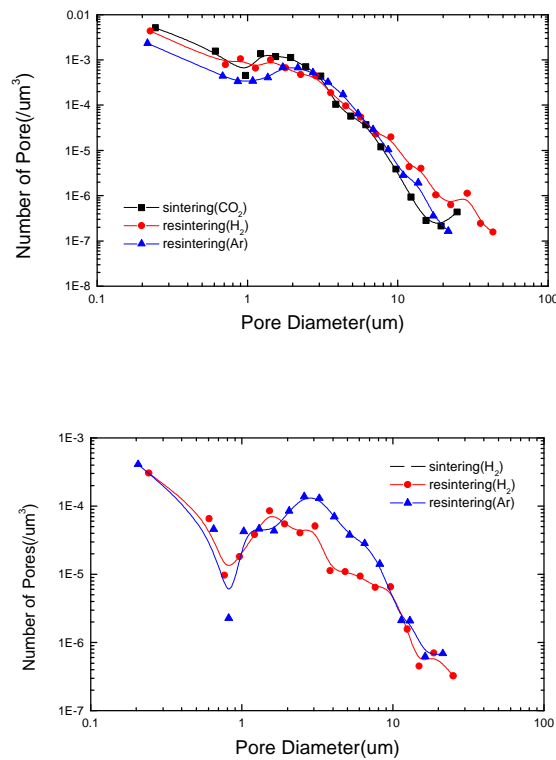


Fig. 3 Variation of number of pores in UO₂-5wt%CeO₂ pellet sintered in CO₂ and H₂ atmosphere depending on resintering atmosphere

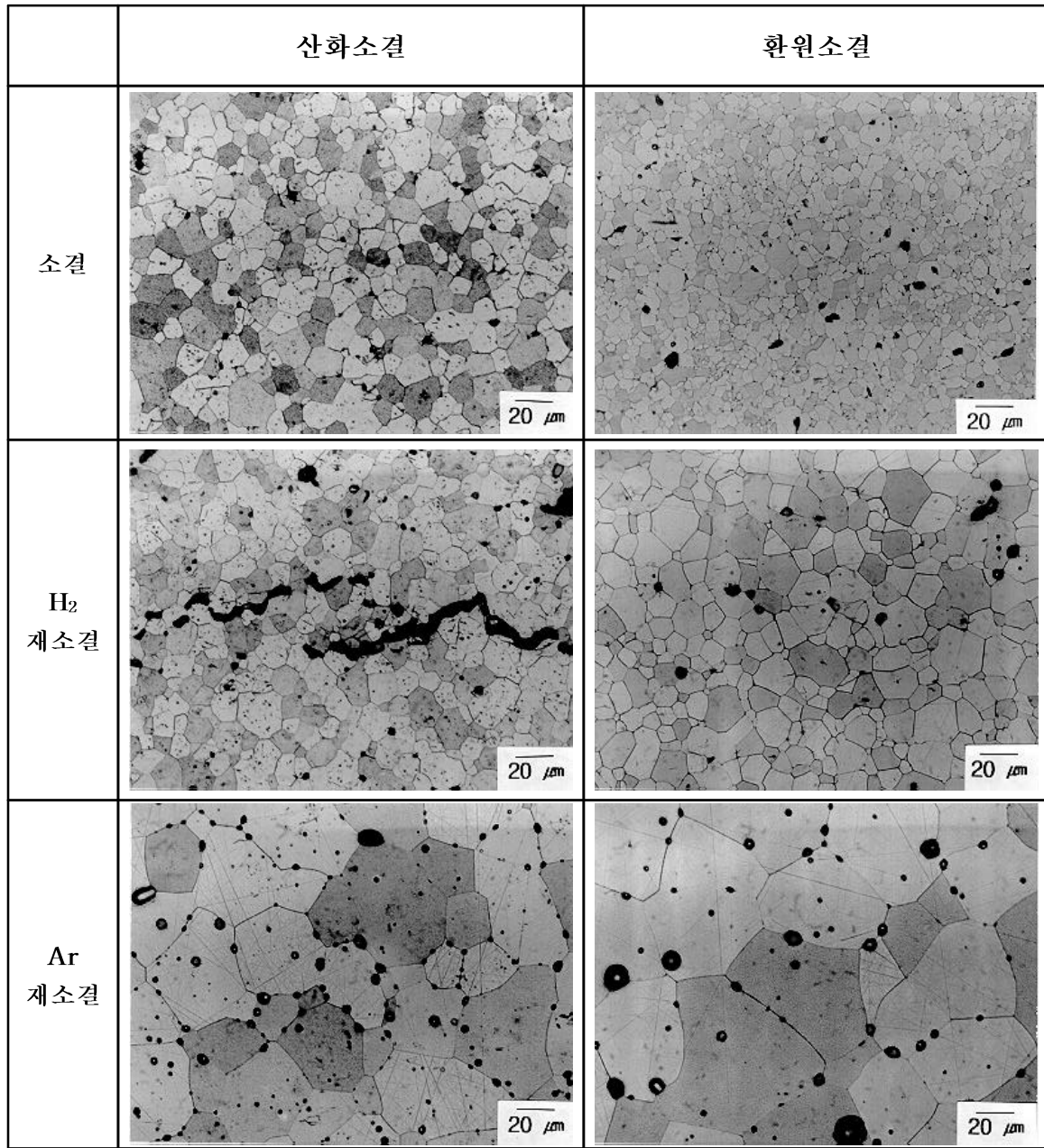


Fig. 4 Variation of microstructure in $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ pellet sintered in CO_2 and H_2 atmosphere depending on resintering atmosphere