2000추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

기공형성제에 의한 UO_2+5wt%CeO_2 소결체의 기공제어

Pore Controls of UO_2+5wt%CeO_2 Pellets by Addition of Pore Formers

김한수, 정창용, 김시형, 나상호, 이영우
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

기공형성제를 모의 혼합핵연료 분말에 첨가하여 소결밀도의 감소효과와 기공 및 결정립 구조에 미치는 영향을 분석하였다. 또한 분말처리 공정과 기공형성제의 첨가 단계를 달리하여 소결체의 기공조직을 제어하였다. AZB, zinc stearate 또는 stearic acid를 기공형성제로서 UO_2+5wt%CeO_2에 첨가하여 분말처리과정을 거친 후 1700°C, 93N_2+7H_2에서 4시간 동안 소결하였다.

3가지 기공형성제 모두 소결밀도를 감소시키나 결정립 성장에는 거의 영향을 미치지 않고 큰 기공을 형성시킨다. UO_2+5wt%CeO_2에 0.5wt%의 기공형성제를 첨가한 후 동시에 아트리션 밀링을 하면 기공형성제의 분말입자가 미세하게 깨어져서 소결체에서 큰 기공이 존재하지 않고 균일한 기공분포를 얻을 수 있었다. 그러나 UO_2+5wt%CeO_2 분말을 먼저 밀링한 후 기공형성제를 혼합하면 결정립크기는 기공형성제를 첨가하지 않은 소결체와 비교해서 변화가 거의 없고 단지 큰 기공이 존재하였다. 기공형성제의 분말입자분포는 소결체의 기공크기분포와 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다.

Abstract

The effect of pore former addition has been studied on the variation of density, pore size distribution, and grain growth in (U, Ce)O_2 sintered pellet. The pore structure was also examined by varying the powder treatment and process steps of doping pore former.

All three different pore formers (AZB, zinc stearate and stearic acid) contributed to decrease in sintered density and to the formation of coarse pores, but not to grain growth. In case of 0.5wt% of pore former added to UO_2+5wt%CeO_2 and milled together, pore structure was homogeneous and coarse pores were not observed because pore former particles has become fine due to the milling. In case of mixing of pore former with milled UO_2+5wt%CeO_2, many coarse pores exist but grain structure is nearly the same compared with the case without pore former. The particle size of pore former is closely related to the pore size distribution in pore former - added pellet.

1. 서 론

밀도가 아주 높은 소결체는 열린 기공이 없고 내부적으로 서로 연결된 기공이 거의 없다. 이러한 소결체는 열전도도가 높고 제조공정에서 장시간 저장해도 가스함량과 수분 흡수량이 극히 적다는 장점이 있으나 원자로 내에서 핵분열 물질의 방출, 소결체의 팽윤 등 조사거동에 문제가 발생하기 때문에 경수로 핵연료의 설계시방에는 소결체가 약 5%의 기공을 가지도록 요구하고 있다. 핵연료 소결체의 로내 고 밀화 현상이 관찰된 후로 기공에 대해 많은 연구가 수행되었다. 고 밀화 현상에서 관찰된 바에 의하면 원자로 내 재소결현상에 의해 직경이 약 2μm 미만인 미세한 기공은 소멸되어 밀도가 약간 증가한다는 연구결과가 있으며, 이 과정에서 소결체의 치수변화와 핵분열가스의 방출이 나타난다. 상대적으로 큰 기공을 가진 소결체는 조사를 받는 동안 기하학적으로 안정한 것으로 알려져 있다[1 - 4].

조사거동이 안전한 소결체를 제조하기 위해서는 미세한 기공의 함량을 최소화해야 한다. 미세한 기공을 허용수준 이내로 떨어뜨리기 위한 방법으로써 기공형성제를 사용한다. 소결성이 좋은 원료분말로써 소결체를 제조하면 미세한 기공이 감소하나 소결밀도가 너무 높기 때문에 기공형성제를 첨가한다. 기공형성제는 소결밀도를 제어하고 미세조직과 열적 거동에 미치는 그 효과가 만족스러워야 한다. 또한 기공형성제가 소결밀도를 떨어뜨리고 큰 기공을 형성시키는 역할을 하더라도 소결중에 그 성분이 모두 휘발해서 제거되어야 하며, 소결체의 기공 분포가 균일하고 재소결 후 밀도변화가 거의 나타나지 않아야 한다[5,6].

본 연구에서는 기공형성제(AZB, Zinc stearate, Stearic acid)를 모의 혼합핵연료분말에 첨가하여 소결밀도의 감소효과와 기공 및 결정립 구조에 미치는 영향을 분석하였다. 여기서 특히, 압분시 윤활제로 사용되는 Zinc stearate와 Stearic acid의 첨가에 따른 밀도감소 및 기공형성에 미치는 영향도 비교 분석하였으며, 또한 분말처리 공정과 기공형성제의 첨가 단계를 달리하여 소결체의 기공조직을 제어할 수 있는 방법을 도출하였다.

2. 실험방법

2 - 1. 분말준비

UO_2 원료분말은 Integrated Dry Route (IDR)에 의해 제조된 depleted UO_2 분말로서 소결성이 매우 좋다. 이 분말은 pour density와 tap density가 각각 0.76g/cm^3, 1.81g/cm^3 로서 매우 낮고 유동도가 거의 없는 것이 특징이며 O/U ratio는 2.11, 평균입자크기 2.2μm, 비표면적 2.8m^2/g 이다. 혼합핵연료 연구에서 U - Pu - O계와 U - Ce - O계는 phase, 확산, 산소포텐샬 등 고온 열적 특성이 유사하기 때문에 CeO_2를 PuO_2의 대체물질로서 널리 사용한다. 본 실험에서 사용된 CeO_2 분말은 평균입자크기가 약 6.7μm 이다. 기공형성제로는 AZO dicarbon amide(AZB), zinc stearate 및 stearic acid 등 3가지 유기화합물을 사용하였다.

2 - 2. 분말처리 및 기공형성제 첨가

UO_2+0.5wt%CeO_2분말에 기공형성제를 밀링 후 혼합 또는 혼합 후 밀링의 2가지 방법으로 첨가하였다. 밀링 후 혼합 방법은 UO_2+0.5wt% CeO_2 분말을 연속형 건식 아트리션 밀에서 10pass 밀링한 후 기공형성제를 0.2wt% 또는 0.5wt% 첨가하여 Turbula mixer로써 혼합하였다. 혼합 후 밀링 방법은 UO_2+0.5wt%CeO_2분말에 기공형성제를 첨가한 후 건식 아트리션밀에서 10pass 밀링하였다.

혼합, 밀링 처리된 UO_2+0.5wt%CeO_2분말을 25MPa로 압분하여 약 4.7g/cm^3의 밀도를 갖는 예비압분체를 만든 다음 rotor와 sieve로 구성된 granulator를 사용하여 유동성이 좋은 UO_2+0.5wt%CeO_2 granules로 준비하였다.

2-3. 압분 및 소결

UO_2+0.5wt%CeO_2 granules을 유압프레스에서 약 400Mpa, die wall 윤활방식으로 압분하여 직경 10.03mm의 압분밀도 6.45g/cm^3인 압분체를 준비하였다. tube furnace에 압분체를 장입하고 5°C/min.속도로 가열하여 1700°C의 93N_2+7H_2 혼합가스 분위기에서 4시간 동안 소결하였다.

3. 실험결과 및 고찰

기공형성제에 의한 소결밀도의 감소효과는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 AZO dicarbon amide (AZB), zinc stearate 및 stearic acid의 모든 경우에 나타났다. 그 중에서도 AZB를 첨가하면 압분체의 밀도와 소결밀도가 많이 감소하였다. 0.5wt%의 기공형성제를 밀링된 UO_2+5wt%CeO_2에 첨가하여 혼합한 경우 소결밀도가 0.15~0.20 g/cm^3 (이론밀도의 1.4~1.9%) 감소하였다. UO_2+5wt%CeO_2에 0.5wt%의 기공형성제를 첨가하여 같이 아트리션 밀링한 분말의 경우 소결밀도 감소가 0.2wt% 기공형성제를 mixing한 경우와 비슷하였다.

기공형성제를 첨가한 소결체의 기공분포를 Fig. 2에서 나타내었다. 0.2wt%의 기공형성제를 혼합한 소결체의 기공분포를 보면 Fig. 2 (a)와 같이 기공형성제를 첨가하지 않은 소결체에 비해 평균직경이 5~10μm인 기공들이 많이 분포되어 있음을 알 수 있다. 0.5wt%의 기공형성제를 혼합한 소결체에서는 Fig. 2(b)와 같이 10μm 이상의 큰 기공들이 많이 분포되어 있고 특히 stearic acid를 첨가한 경우 30~40μm의 큰 기공들도 존재한다. 기공형성제들은 200μm sieve를 통과시켜서 사용하였으나 특히 stearic acid의 경우 큰 덩어리가 많이 존재하기 때문에 이것이 첨가된 소결체에서 큰 기공이 관찰되며, 3가지 기공형성제 가운데 zinc stearate가 기공형성에 가장 기여하지 않는 것으로 나타났다. UO_2+5wt%CeO_2와 0.5wt% 기공형성제를 동시에 아트리션 밀링한 경우 Fig. 2(c)와 같이 0.5wt% 혼합한 경우와 비교해서 큰 기공이 관찰되지 않았고 전반적으로 Fig. 2(a)의 0.2wt% 혼합한 경우의 기공분포와 유사하다. 한편 Fig. 2(d)와 같이 UO_2+5wt%CeO_2에 기공형성제로서 AZB를 첨가하여 동시에 밀링하면 기공형성제를 첨가하지 않은 소결체의 기공분포와 큰 차이가 없으나 UO_2+5wt%CeO_2 분말을 밀링한 후 0.5wt%의 AZB를 혼합하면 평균직경 10μm크기의 기공들이 분포하게 된다.

따라서 기공형성제를 원료분말에 첨가하여 동시에 밀링하면 기공의 분포를 변화시키지 않고 소결밀도만 제어하는 것이 가능하며, 원료분말을 밀링한 후에 기공형성제를 첨가하면 밀도의 감소와 더불어 큰 기공을 분포 시킬 수 있다. 기공형성제를 밀링한 원료분말에 첨가하여 혼합하면 기공형성제의 입자크기가 소결체에 존재하는 기공의 크기에 영향을 미치며 동시에 밀링한 경우 보다 기공분포가 균일하지 않았다. 기공형성제의 분말입자크기분포가 이것을 혼합하여 제조한 소결체의 기공분포와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 따라서 기공형성제분말에 아주 미세하거나 너무 큰 입자가 존재하면 소결체의 기공조직이 불균일하고 미세한 기공과 큰 기공이 존재할 수 있기 때문에 sieve를 사용하여 미세한 분말과 큰 분말을 제거해서 사용한다

기공형성제가 결정립 성장에 미치는 영향을 보면, Fig. 3과 같이 zinc stearate와 stearic acid를 첨가하였을 때 결정립이 약간 감소하는 경향을 보이며 원료분말과 0.5wt% 가공형성제를 동시에 milling하면 기공분포는 균일하나 결정립 크기는 기공형성제를 혼합한 경우 보다 약간 작게 나타

났다.

기공형성제를 첨가해서 제조된 소결체의 ceramography 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에서 나타내었다. AZB를 0.5wt% 첨가하여 원료분말과 동시에 아트리션밀링한 Fig.4(b)는 첨가하지 않은 Fig. 4(a) 보다 결정립이 작고 기공조직은 비슷하다. 첨가제를 0.2wt% 혼합한 Fig.4(c)와 0.5wt% 혼합한 Fig. 4(d)에서 기공형성제가 결정립 성장에 거의 영향이 없는 것을 볼 수 있다. 그러나 첨가제 함량이 높으면 Fig. 4(d)에서 보는 바와 같이 큰 기공이 존재한다. 0.5wt%의 zinc stearate와 stearic acid를 각각 첨가한 경우에도 Fig. 4의 (e)와 (f)에서 보는 바와 같이 결정립성장에는 거의 영향을 미치지 않고 첨가함량에 따라 큰 기공이 존재함을 볼 수 있다.

핵연료 소결체가 원자로 내에서 열적, 기하학적으로 안정되고 핵분열 가스를 적절하게 수용하도록 하기 위해 소결체에 2~3μm크기의 미세한 기공이 최소로 존재해야 한다. 이러한 소결체는 소결성이 좋은 원료분말에 기공형성제를 첨가하여 기공분포를 제어함으로써 얻을 수 있다. 원료분말의 소결성은 아트리션 밀링에 의해 증가시킬 수 있으며, 기공형성제 분말의 입자크기와 분포 및 첨가방법에 따라 기공크기와 분포를 제어할 수 있다.

4. 결 론

(1) UO_2+5wt%CeO_2에 AZB, zinc stearate 또는 stearic acid를 기공형성제로서 첨가하면 소결밀도가 감소하고 결정립 크기는 거의 영향을 받지 않고 큰 기공이 존재한다.

(2) AZB를 첨가하면 다른 기공형성제 보다 압분체의 밀도와 소결밀도가 많이 감소하였다.

(3) UO_2+5wt%CeO_2에 0.5wt%의 기공형성제를 첨가한 후 동시에 아트리션 밀링을 하면 기공형성제의 분말입자가 미세하게 깨어져서 소결체에서 큰 기공이 존재하지 않고 균일한 기공분포를 얻는다.

(4) 먼저 밀링된 UO_2+5wt%CeO_2에 기공형성제를 혼합하면 결정립 성장에는 거의 영향을 미치지 않고 큰 기공이 존재하며 기공형성제 분말입자분포가 소결체의 기공크기분포와 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

References

1. M.O. Marlowe, GE Rept. NEDO - 12440 (1973)
2. W.P. Chernock, M.G. Andrews and S.D. Harkness, Trans. ANS 20 (1975) 215
3. G. Contenson, G. Lestiboudois and N. Vignesoult, Trans. ANS 20 (1975) 216
4. H.S. Kim, S.H. Kim Y.W. Lee and S.H. Na, J. Korean Nuclear Society, 28 (1996) 458
5. H. Rogan, T.J. Heal, J.E. Littlechild and L.Raven, Trans. ANS 20 (1975) 611
6. Densification of combustion engineering fuel, ed. M.G. Andrews, Rept. CENPD - 118 Rev. 01, May 1974

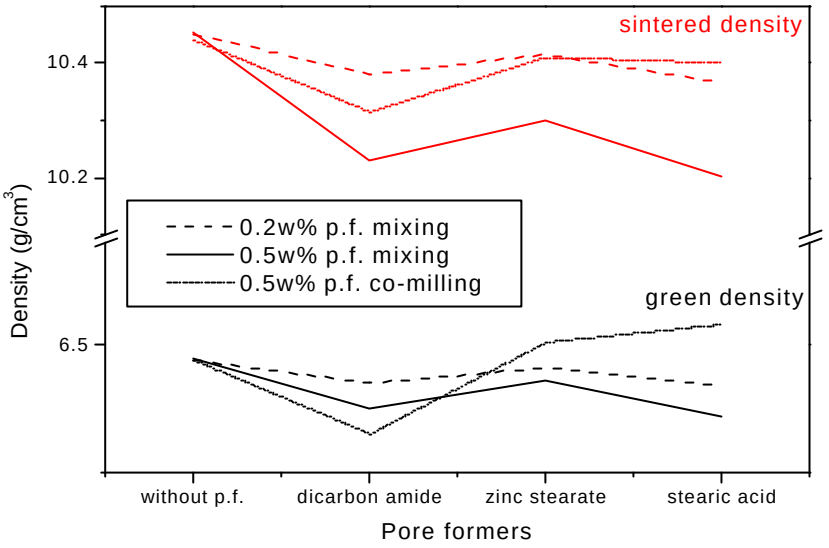

Fig. 1 Doping effects of pore formers on the suppression of densification for UO_2+5wt% CeO_2

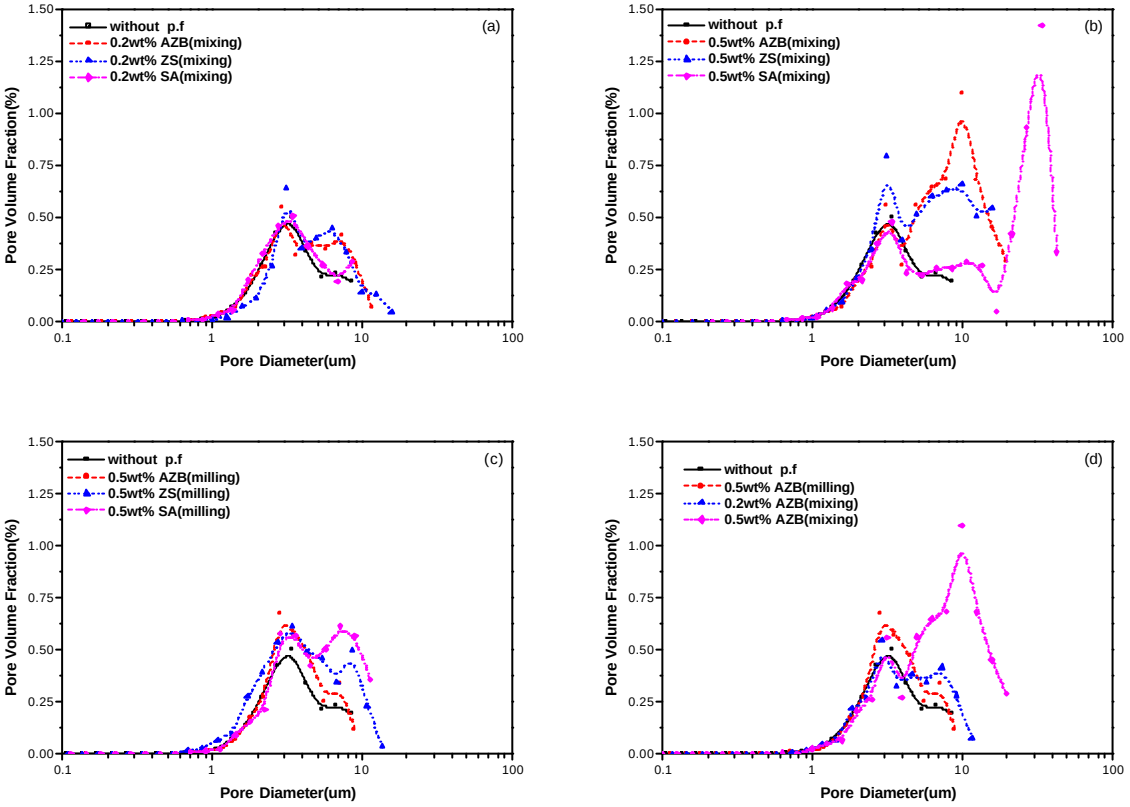

Fig. 2 Pore distributions of pore former doped $(U, Ce)O_2$ pellets

(a) 0.2wt% of pore former mixed with milled UO_2+5wt% CeO_2

(b) 0.5wt% of pore former mixed with milled UO_2+5wt% CeO_2

(c) 0.5wt% of pore former added to UO_2+5wt% CeO_2 and co-milled

(d) doping effect of AZB

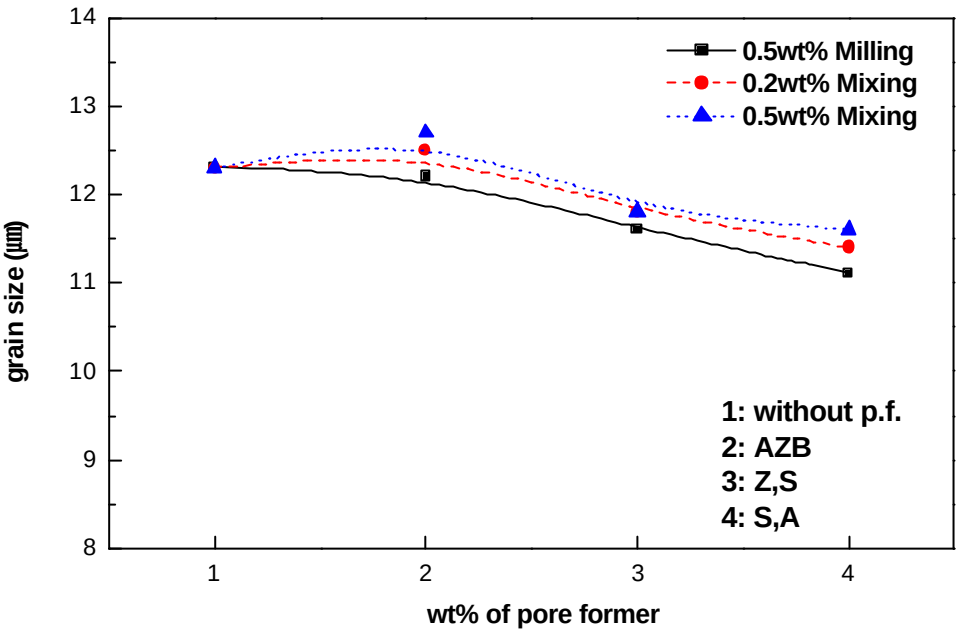

Fig. 3. Grain size of $(U, Ce)O_2$ pellets with the doping methods and the kinds of pore formers

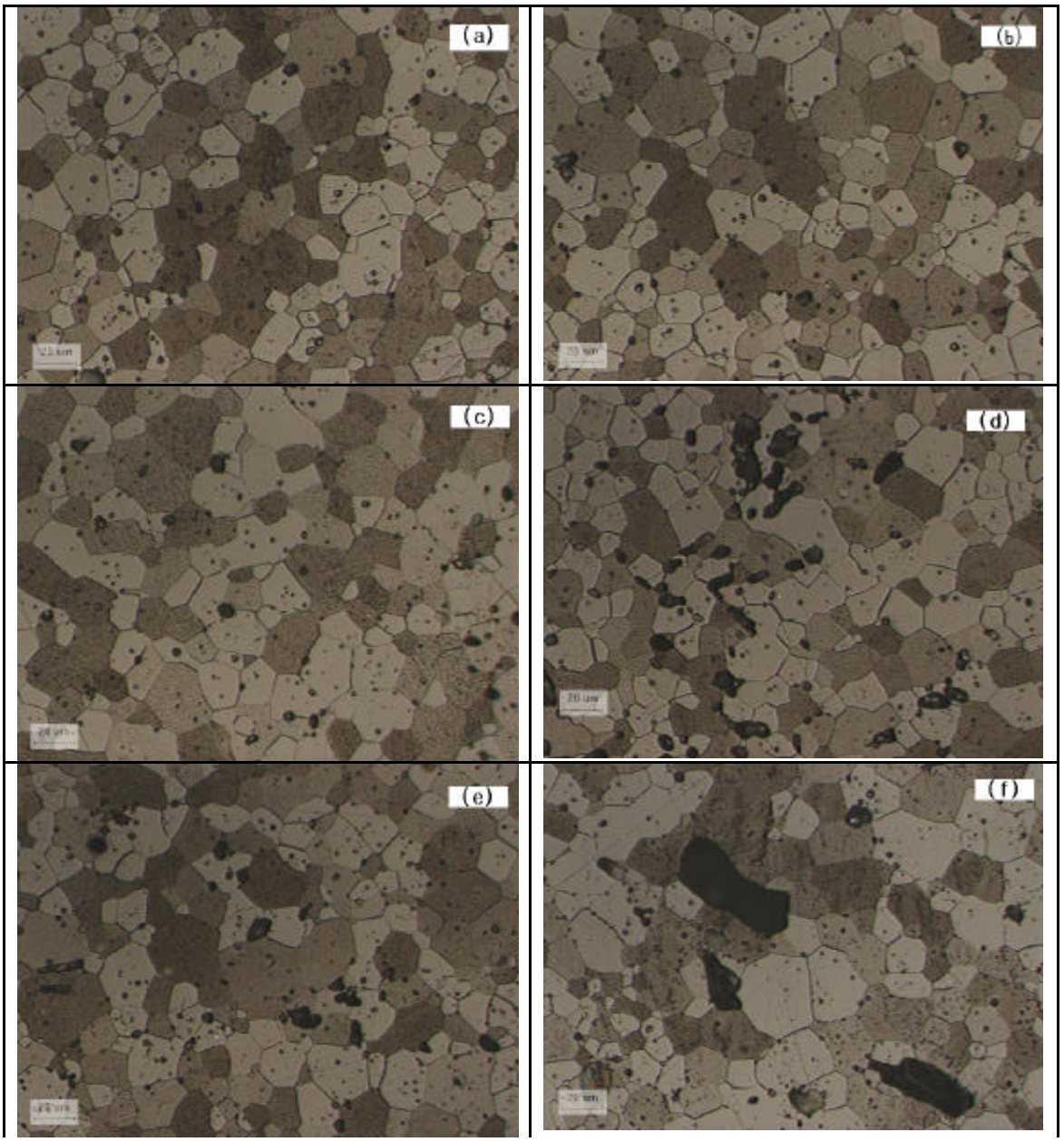

Fig. 4. Microstructures of $(U, Ce)O_2$ pellets

(a) without pore former (b) co-milling of 0.5wt% AZB

(c) Mixing of 0.2wt% AZB (d) Mixing of 0.5wt% AZB

(e) Mixing of 0.5wt% Z.S. (f) Mixing of 0.5wt% S.A.