2000춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

UO_2+0.5wt%CeO_2 소결체의 재소결 거동

Re-sintering behavior of UO_2+5wt%CeO_2 sintered pellet

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

요 약

UO_2+5wt%CeO_2 혼합분말을 1300 1600℃에서 5 시간 동안 산화소결 한 후 800 1450℃의 $7H_2$+$93N_2$에서 2 시간 동안 환원하여 소결체를 제조하였다. 이 소결체의 열적 안정성을 조사하기 위해 1700℃, 환원성 분위기에서 24 시간 동안 재소결한 결과 밀도가 감소하였다. 소결체의 환원온도가 낮을수록 재소결 후 밀도차이가 증가하여 O/(U+Ce)=2.116인 소결체는 재소결 후 밀도가 최대 1.4% 까지 감소하였고, 평균결정립 크기는 약 7μm에서 30μm으로 증가하였다. He 분위기에서 재소결을 하면 환원성분위기의 경우 보다 밀도차이가 적다. 1600℃, CO_2에서 24 시간 동안 재소결 하고, 1200℃에서 환원하면 재소결 밀도는 감소하나, 결정립이 24μm 까지 크게 성장하였고, 평균 기공의 크기는 약간 감소하였다. 재소결 후 밀도감소는 solarization 현상의 뚜렷한 근거가 나타나지 않은 점으로 미루어 hyperstoichiometric $U_{0.924}Ce_{0.076}O_{2+x}$ 상태인 소결체의 산소조성이 환원재소결 과정에서 hypostoichiometric $U_{0.924}Ce_{0.076}O_{2-x}$로 환원되어 고용체의 격자상수가 증가한 것이 주 요인이다.

Abstract

UO_2+5wt%CeO_2 sintered pellets were fabricated following oxidative sintering process at 1300 1600℃ in oxidizing atmosphere for 5h, then reduced them at 800 1450℃ in $7H_2$+$93N_2$ for 2h. The sintered pellets were re-sintered at 1700℃ in reducing atmosphere for 24h to check the thermal stability of the pellets. The density of the re-sintered pellets was decreased as the reducing temperature was low in oxidative sintering process. The density of pellet, of which O/M ratio was 2.116, was decreased up to 1.4% and the grain size was increased from about 7μm to 30μm after re-sintering. The density difference re-sintered in helium atmosphere was less than the case re-sintered in reducing atmosphere. While in case of the pellets which were re-sintered at 1600℃ in CO_2 for 24h and then reduced at 1200℃ in $7H_2$+$93N_2$, the density decreased and the grain grew up to 24μm but the average pore size decreased a little. The density decrease after re-sintering is thought mainly due to the increase of lattice parameter, that occurs by the reduction of hyperstoichiometric $U_{0.924}Ce_{0.076}O_{2+x}$ to hypostoichiometric $U_{0.924}Ce_{0.076}O_{2-x}$, and not due to the solarization.

1. 서 론

핵연료 소결체가 원자로 내에서 조사 받는 동안 팽창 또는 수축이 일어나면 핵연료 성능에 나쁜 영향을 미치기 때문에 열적 안정성이 요구된다. UO_2 핵연료 소결체는 1700℃, H_2+N_2분위기에서 24 시간 동안 환원 재소결하였을 때 밀도증가가 1% 미만이어야 한다. 경수로용 혼합핵연료 소결체는 경수로용 UO_2 핵연료 시방을 만족하는 것을 근거로 하므로 통상적으로 같은 방법으로 재소결하여 열적 안정성을 평가한다[1].

혼합핵연료의 경우에는 통상적인 소결공정(1700℃ in H_2+N_2)으로 소결체를 제조하면 O/M (M=heavy metal) 비가 hypostoichiometry로 환원되기 때문에 핵연료로서 요구되는 특성을 만족하지 못하게 되며, 특히 열전도도가 감소하게 된다[2]. 따라서, 혼합핵연료 소결체는 소결분위기에 약간의 산소분압을 제공하여 소결성을 높일 뿐만 아니라 소결체의 O/M 비를 2.00으로 조절한다. 혼합핵연료 압분체를 산화성분위기에서 소결한 후 O/M=2.00 부근으로 환원하는 산화소결공정을 적용하면 과잉산소에 의해 소결이 촉진되므로 상대적으로 낮은 온도에서 소결이 가능하며, 산소분압에 따라 밀도와 결정립크기를 용이하게 제어할 수 있는 이점이 있다[3].

UO_2+5wt%CeO_2 혼합분말을 소결하면 $U_{0.924}Ce_{0.076}O_{2\pm x}$ 조성을 갖는 고용체를 형성한다. 산화소결공정에 의해 제조된 같은 조성의 고용체를 1700℃, 7H_2+93N_2 분위기에서 24 시간 동안 재소결하였을 때 고용체의 환원이 일어나면 밀도가 감소하는 현상이 나타날 수 있다. 또한 압분체의 소결 또는 소결체의 재소결 과정에서 solarization[4,5] 현상이 나타나면 밀도가 감소할 수 있다. Solarization 현상은 미세한 기공이 소멸되고 기공이 성장하면서 기공내의 평형압력이 감소하므로서 기공의 체적이 증가하여 밀도가 감소하는 것이다. 따라서, 재소결 과정에서 이 현상이 일어나기 위해서는 결정립 성장과 더불어 기공의 크기가 증가해야 한다. 산화소결체의 환원분위기 재소결에서 밀도가 감소할 수 있는 또 다른 요인은 고용체의 산소조성이 hypostoichiometric $U_{0.924}Ce_{0.076}O_{2-x}$로 환원되므로서 격자상수가 증가하는 것이다. 분말처리과정에서 UO_2+5wt%CeO_2 분말이 균일하게 혼합되지 않아서 소결체 내에 Ce-rich particle이 존재하면 hypostoichiometric $U_{0.924}Ce_{0.076}O_{2-x}$ 조성에서 2nd phase[6]가 석출되어 밀도가 감소할 수도 있다.

본 연구에서는 산화소결체의 재소결 거동을 알아보기 위해 UO_2+5wt%CeO_2 혼합분말을 CO_2 분위기에서 산화소결한 후 7H_2+93N_2에서 환원하여 소결체를 제조하고 이것을 환원성, 불활성, 산화성 분위기에서 각각 재소결 하여 물성변화를 비교 분석하였다. 또한 밀링된 혼합분말에 기공형성제를 첨가해서 기공크기와 분포가 다른 소결체를 제조하여 재소결 거동을 조사하였다.

2. 실험방법

2-1 소결체 준비

UO_2 분말에 5wt%CeO_2 분말을 첨가하여 Turbula mixer에서 혼합하고 attrition milling 처리를 하여 균일한 혼합분말을 준비하였다. 이 분말을 300MPa 압력으로 직경 10.00mm, 길이 약 8.4mm 압분체를 제조하여 1300, 1350, 1450, 1600℃, CO_2 분위기에서 5 시간 동안 소결한 다음 800, 1000, 1300, 1350, 1450℃의 $7H_2$+$93N_2$ 분위기에서 각각 2 시간 동안 환원하여 소결체를 제조하였다. 밀링처리된 혼합분말에 기공형성제로서 Azo Dicarbon Amide(ADA)를 0.5, 0.7, 1.0wt% 각각 첨가한 다음 같은 방법으로 압분, 소결하여 기공의 크기와 분포가 서로 다른 소결체를 준비하였다.

2-2 소결체의 열적 안정성 시험

소결체를 1700℃의 $7H_2$+$93N_2$ 또는 helium 분위기에서 24 시간 동안 재소결하였다. 또한 소결체를 1600℃의 CO_2 분위기에서 24 시간 동안 유지한 후 1200℃의 $7H_2$+$93N_2$에서 2 시간 동안 환원하였다.

2-3 소결체 특성분석

각 소결체 뱃취의 밀도와 평균 결정립 크기를 침적법과 ASTME112, linear intercept method에 의해 각각 측정하였다. 소결체의 기공은 연마된 시편의 현미경 영상에 대해 상분석기를 사용하여 등가원 직경을 측정하였으며, 이 데이터로부터 기공분포와 평균 등가원 직경을 구하였다. 또한, TG를 사용해서 소결체의 O/M 비를 분석하였다. 환원성, 불활성 및 산화성 분위기에서 각각 재소결된 소결체의 특성을 같은 방법으로 측정하여 열적 안정성을 비교 분석하였다.

3. 실험결과 및 토의

UO_2+5wt%CeO_2 압분체를 1300 1600℃ 범위의 CO_2 분위기에서 소결하고 1200℃에서 환원한 결과 Fig. 1과 같이 밀도는 1350℃ 까지 증가하였고, 1450℃ 이상에서 약간 감소하였으나 결정립크기는 소결온도가 높아짐에 따라 크게 성장하였다. 이 소결체를 1700℃의 $7H_2$+$93N_2$ 분위기에서 24 시간 동안 재소결하면 밀도가 감소하고 결정립은 약간 증가하는 경향을 보였다. 1600℃에서 산화소결한 소결체를 재소결 하면 밀도가 약 0.3g/cm^3(약 3%)로 크게 감소하였으나 결정립은 거의 변하지 않았다.

압분체를 1350℃, CO_2 분위기에서 5 시간 동안 소결한 다음 800 1350℃ 범위의 $7H_2$+$93N_2$ 분위기에서 환원하여 소결체를 제조하였고, 이 소결체를 1700℃의 $7H_2$+$93N_2$ 또는 순수한 H_2 분위기에서 24 시간 동안 재소결한 결과를 Fig. 2에서 나타내었다. 소결체의 밀도는 Fig. 2와 같이 환원온도가 높을수록 감소하였으나 결정립 크기는 약간 증가하였다. 이

소결체를 재소결하면 환원온도가 800℃와 1000℃인 경우 밀도감소가 크고 결정립은 약 30㎛까지 성장하였으나 1350℃에서 환원된 소결체는 밀도와 결정립크기에 큰 변화를 보이지 않았다.

산화소결 후 800, 1000, 1350℃의 $7H_2+93N_2$ 에서 각각 환원된 소결체의 O/M 비는 2.1175, 2.1161, 1.9945이었고, 1350℃의 H_2에서 환원된 경우 O/M 비가 1.9892이다. 소결체의 산소조성이 높은 경우 과잉산소에 의해 재소결과정에서 결정립이 크게 성장한 것을 알 수 있다. 소결체의 산소조성이 O/M < 2.00으로 이미 환원된 경우에는 환원 재소결에서 밀도와 결정립의 변화가 크지 않았다.

Fig. 3에서 산화 소결체의 환원온도에 따른 O/M 비의 변화를 나타내었다. $7H_2+93N_2$ 분위기에서 환원온도가 낮을수록 O/M 비가 높고 재소결 후 밀도가 많이 감소하였다. 산화소결체는 1000 1200℃ 사이에서 급격히 환원되었으며, 이 보다 높은 온도에서는 O/M 비가 2.00 근처까지 환원되고 밀도의 차이도 크게 나타나지 않았다.

UO_2+5wt%CeO_2 분말에 기공형성제를 첨가하여 1450℃의 CO_2 분위기에서 5 시간 소결한 후 1200℃의 $7H_2+93N_2$ 분위기에서 환원한 결과 Fig. 4와 같이 기공형성제의 첨가량이 많을수록 밀도가 직선적으로 감소하였다. 이 소결체를 1700℃의 $7H_2+93N_2$ 분위기에서 재소결하면 기공형성제의 첨가량이 증가할수록 밀도가 적게 감소하였고, 1.0wt% 첨가한 경우에는 재소결 후 밀도가 오히려 증가하였다. 결정립과 기공의 크기는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 재소결 전후에 큰 차이가 없으며, 1.0wt% 기공형성제를 첨가한 경우에는 재소결 후 기공의 평균크기가 감소하였다.

위의 다양한 소결조건에서 제조된 소결체시편을 1700℃의 환원성 분위기 또는 헬륨분위기에서 24 시간 동안 재소결한 결과 Fig. 6과 같이 1700℃, $7H_2+93N_2$에서 제조된 소결체를 제외한 모든 소결체의 밀도가 환원재소결 후에 감소하였다. 그러나, 헬륨분위기에서 재소결 하면 밀도차이가 거의 없고 단지 소결체의 산소조성이 높았던 Fig. 6의 4, 5 번의 경우에만 밀도가 약 0.1g/cm^3 감소하였다.

한편, 1450℃와 1600℃의 산화 소결공정에 의해 각각 제조된 소결체를 1600℃, CO_2 분위기에서 24 시간 동안 재소결 하고 1200℃, $7H_2+93N_2$에서 환원시키면 Fig. 7과 같이 밀도가 환원재소결의 경우와 비슷하게 감소하였다. 결정립은 환원재소결에 비해 산화재소결에서 약 24㎛ 까지 성장하였으나, 기공은 오히려 약간 감소하는 경향을 보였다.

UO_2+5wt%CeO_2 혼합분말을 소결하면 Ce이온이 FCC 구조의 UO_2에 치환 고용되어 $U_{0.924}Ce_{0.076}O_{2\pm x}$의 고용체를 형성한다. 이 고용체의 격자상수는 Ce의 농도가 증가할수록 직선적으로 감소하며 Vegards law에 따른다[6]. 또한, 고용체의 격자상수는 산소조성이 증가함에 따라서 감소한다[6]. 즉, 고용체의 산소조성이 O/M < 2.00으로 환원될수록 격자상수가 큰 폭으로 증가한다.

산화소결공정에 의해 제조된 UO_2+5wt%CeO_2의 소결체, 즉 $U_{0.924}Ce_{0.076}O_{2\pm x}$ 고용체를 환원 재소결하면 초기 소결체의 O/M 비가 높을수록 재소결 후 밀도가 크게 감소하였다. 소결체를 헬륨분위기에서 재소결 하면 밀도감소가 환원재소결의 경우 보다 작고, 산화재소결한 경우에는 밀도감소폭이 환원재소결의 경우와 비슷하나 결정립이 크게 성장하였고, 기공크기에는 거의 변화가 없었다. 이러한 결과로부터 산화소결체가 재소결 후에 밀도가 감소하는 현상은 재소결 과정에서 고용체가 hypostoichiometric $U_{0.924}Ce_{0.076}O_{2-x}$로 환원되어 격자상수가 증가하는 것이 주 요인으로 나타났다.

4. 결 론

산화 소결공정에서 $U_{0.924}Ce_{0.076}O_{2-x}$ 고용체는 $7H_2$+$93N_2$에서 1200℃ 이상의 온도로 환원시켜야만 O/M=2.00 근처의 산소조성을 가진다. 소결체의 과잉산소 조성이 높을수록 재소결 후 밀도의 감소가 크고 결정립이 성장하였으나, 기공의 크기는 산소조성에 영향을 받지 않았다.

산화소결체를 헬륨분위기에서 재소결하면 밀도의 감소가 거의 없으나, 산화소결체를 산화성 분위기에서 다시 재소결 한 후 환원시키면 밀도가 감소하고 결정립이 크게 성장한 반면에 기공의 크기는 거의 변하지 않았다.

이 결과로부터 산화소결공정에 의해 제조된 소결체의 재소결 밀도 감소는 고용체의 환원에 따른 격자상수의 증가가 주요인인 것으로 결론지을 수 있다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

[1] “Guidebook on quality control of mixed oxides and gadolinium bearing fuels for light water reactors” IAEA-TECD-584

[2] M. Sugisaki, S. Sato and H. Furuya, J. Nucl. Mater., 97(1981)79-87

[3] H. Assmann, W. Doerr and M. Peehs, J. Nucl. Mater., 140(1986)1-6

[4] I. Amato, R.L. Colombo and A.M. Protti, J. Nucl. Mater., 8(1963)271-272

[5] I. Amato, R.L. Colombo and A.M. Protti, J. Nucl. Mater., 13(1964)265-267

[6] T.L. Markin, R.S. Street and E.C. Crouch, J. Inorg. Nucl. Chem., 32(1970)59-75

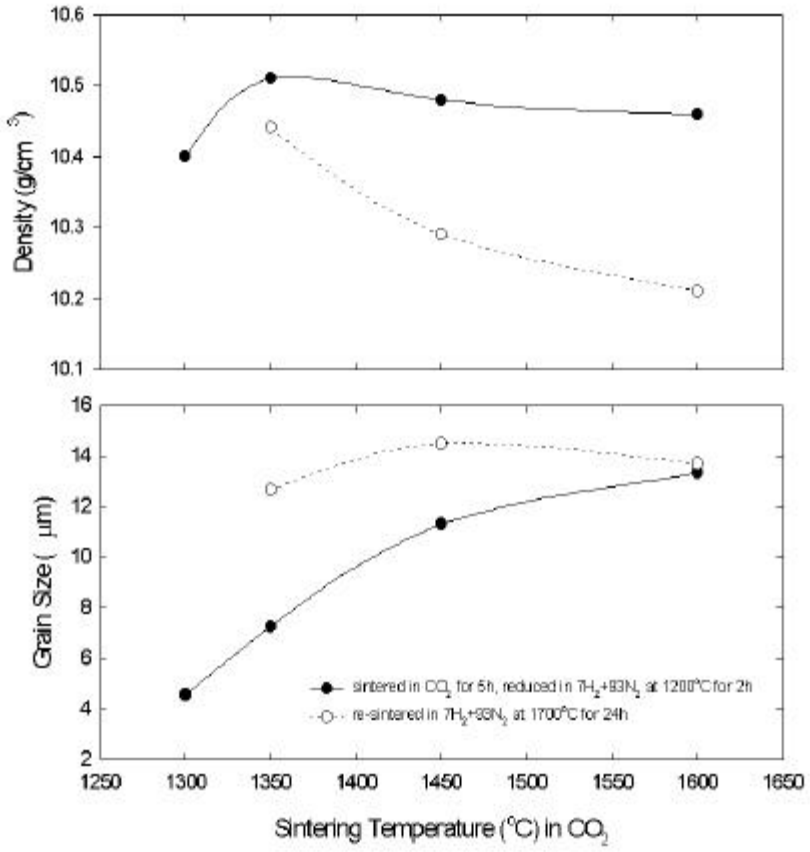

Fig. 1 Re-sintering behavior of pellets sintered in CO_2 atmosphere for 5h at different soaking temperatures.

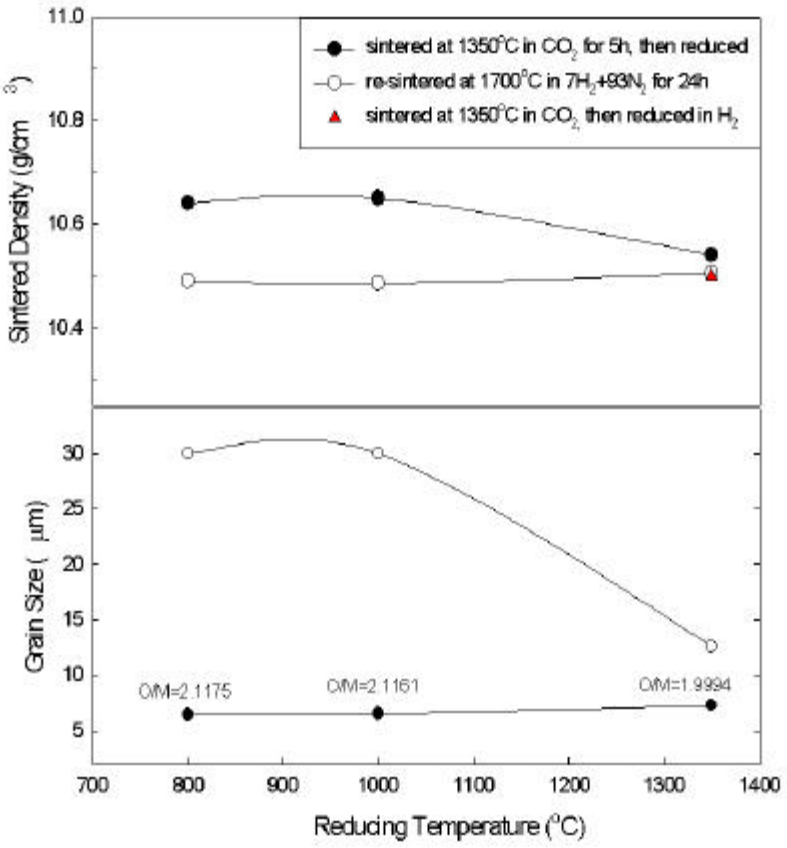

Fig. 2 The effects of reducing temperature of pellet which was sintered in oxidizing atmosphere at 1350°C, on the sintered density and the grain size.

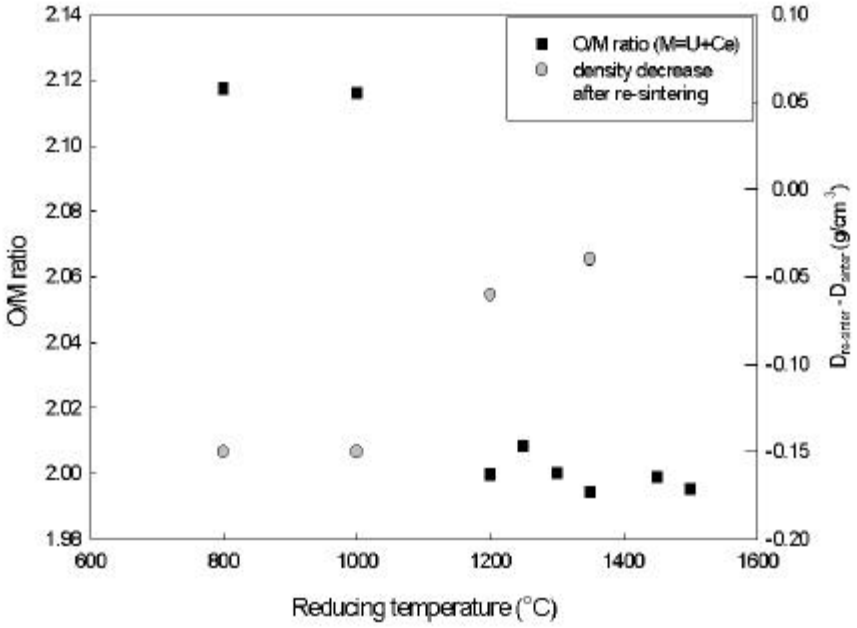

Fig. 3 O/M ratio of pellets sintered in CO_2 then reduced in $7H_2$+$93N_2$ decreases with reducing temperatures. Density decreased with O/M ratio of the pellet after re-sintering in $7H_2$+$93N_2$ at 1700°C for 24h.

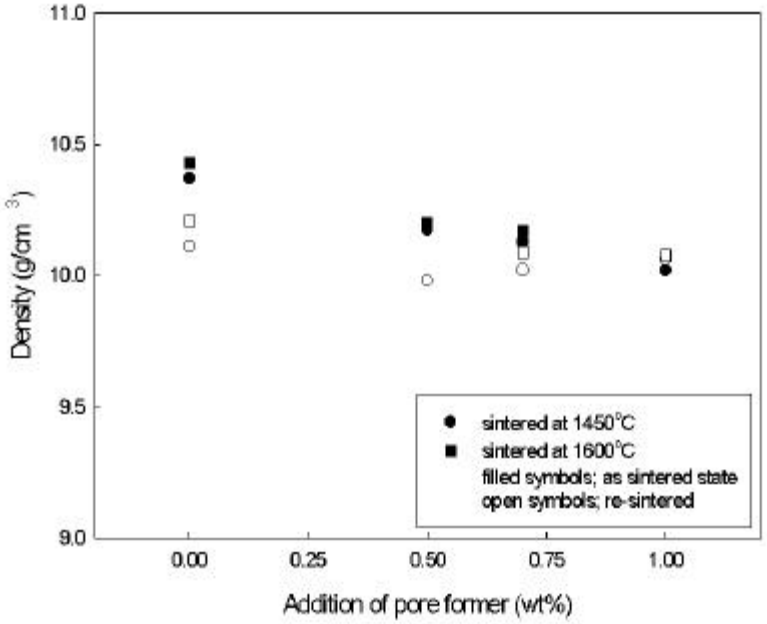

Fig. 4. Sintered density was decreased as a function of the addition of pore former, The density was decreased after re-sintering at1700°C in reducing atmosphere for 24h, but the density drop is less and less with the addition of pore former.

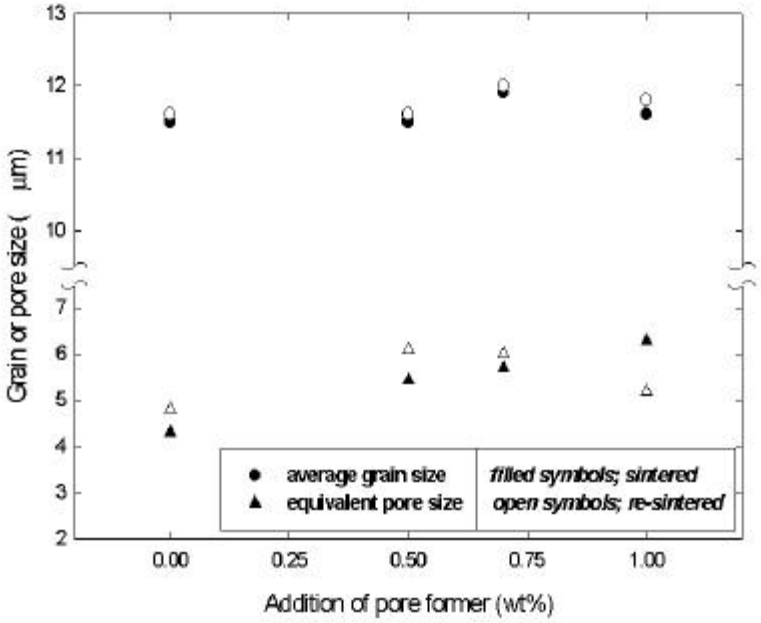

Fig. 5 Variations of the grain and the pore size after re-sintering of $U_{0.924}Ce_{0.076}$

Sintering: 1450°C, CO_2, 5h, reducing 1200°C, $7H_2$+$93N_2$, 2h
Re-sintering: 1700°C, $7H_2$+$93N_2$, 24h

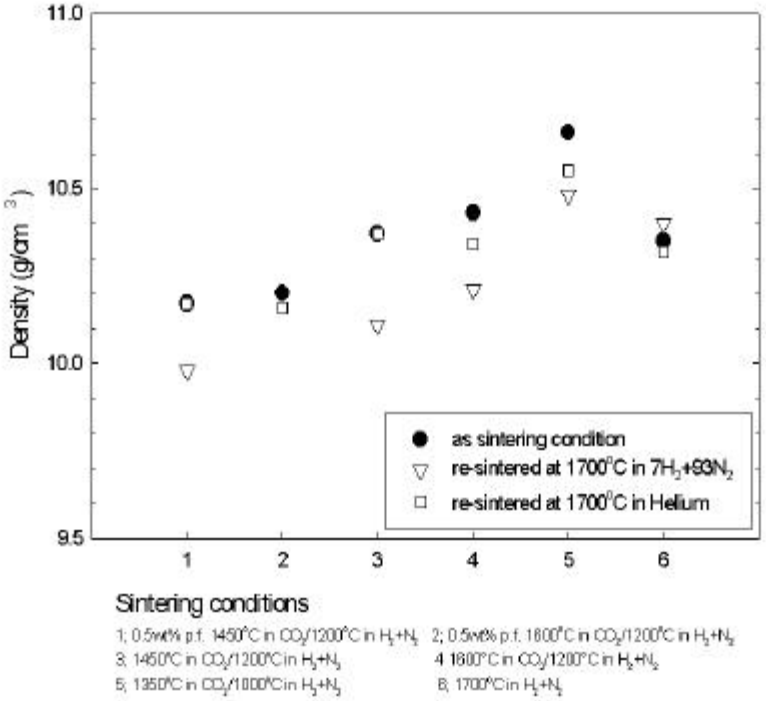

Fig. 6 Density drops of different pellets after re-sintering at 1700°C for 24h in reducing or inert atmosphere.

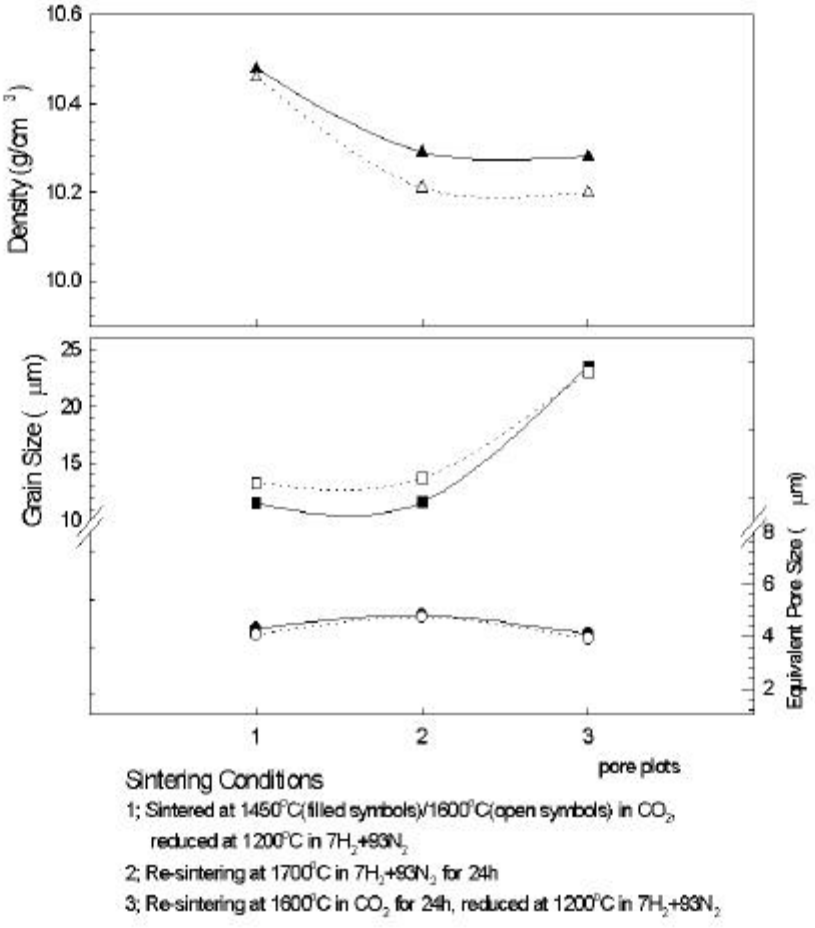

Fig. 7. Variations of density and grain size of pellets with the sintering and the re-sintering conditions.