2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

UO_2-5wt%CeO_2 소결체에서 additive의 첨가 및 소결분위기에 따른 미세구조의 변화

Effect of Additives and Sintering Atmosphere on Microstructure of UO_2-5wt%CeO_2 Pellet

김시형, 정창용, 김한수, 나상호, 이영우, 이상철

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

UO_2-5wt%CeO_2 분말에 Ta_2O_5, Al_2O_3, MoO_3, Y_2O_3을 첨가하여 1700℃에서 N_2-8%H_2, N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기로 소결하였을 때 additive의 첨가에 따른 미세구조의 변화를 관찰하였다. UO_2-5wt%CeO_2를 N_2-8%H_2 분위기에서 소결하면 2-3㎛ 결정립 cluster와 8-10㎛의 결정립이 혼재하는 불균일한 조직분포를 이루고 있었으나, 이 분말에 Ta_2O_5가 첨가되면 조직이 균일해지고 결정립크기는 약 11㎛가 되었다. Ta_2O_5가 첨가된 UO_2-5wt%CeO_2 분말을 N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기에서 소결하면 결정립크기가 현저하게 증가하여 약 31㎛가 되었다. UO_2-5wt%CeO_2에 Al_2O_3, MoO_3이 첨가되면 분위기에 관계없이 결정립성장이 많이 일어났으며, N_2-8%H_2 분위기에서는 약 16 20㎛, N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기에서는 약 33㎛까지 증가하였다.

Abstract

The change in microstructure was investigated in UO_2-5wt%CeO_2 pellet sintered at 1700℃ in N_2-8%H_2 and N_2-8%H_2-8%CO_2 atmospheres by use of additives such as Ta_2O_5, Al_2O_3, MoO_3 and Y_2O_3. UO_2-5wt%CeO_2 without additives sintered in N_2-8%H_2 atmosphere has inhomogeneous microstructure composed of 2 3㎛ grain clusters and 8 10㎛ grains, and small grain growth occurred by addition of Ta_2O_5 in this atmosphere. When UO_2-5wt%CeO_2 doped with Ta_2O_5 was sintered in N_2-8%H_2-8%CO_2 atmosphere, grain size was increased to 31㎛. The addition of Al_2O_3 or MoO_3 to UO_2-5wt%CeO_2 increases grain size up to 16 20 ㎛ and 33㎛ in N_2-8%H_2 and

N_2-8%H_2-8%CO_2 atmospheres, respectively.

1. 서 론

원자력발전소에는 주로 순수 UO_2 핵연료가 장전되어 조사되고 있으며, 그밖에 특수한 목적을 위하여 UO_2에 Gd_2O_3[1], PuO_2[2] 또는 Er_2O_3 등의 산화물이 혼합된 소결체가 제조되고 있다. 이러한 첨가물이 혼합되었을 때 주로 대두되는 문제점은 소결밀도의 저하, 결정립성장의 둔화, 그리고 소결체 내에서의 첨가물 분포가 일정하지 않다는 점이며, 이 현상은 첨가되는 산화물의 함량이 많을수록 더 두드러진다. 소결체의 밀도제어 및 결정립 성장을 위해서 주로 이용되는 방법은 additive을 첨가하거나, 소결분위기[3]를 조절하는 방법이다. 순수 UO_2에 TiO_2[4,5], Nb_2O_5[6,7], Ta_2O_5[8] 등을 첨가하여 소결하면 결정립크기가 현저히 증가하는 것으로 알려져 있으나, UO_2-CeO_2와 같은 혼합핵연료에는 Ta_2O_5를 첨가하여도 결정립이 많이 성장하지 않았다[8]. 따라서, 혼합핵연료의 결정립크기를 제어하기 위해서는 additive의 첨가효과를 개선할 수 있는 소결분위기를 개발할 필요가 있다.

본 연구에서는 Ta_2O_5, Al_2O_3, MoO_3, Y_2O_3 등의 additive가 첨가된 UO_2-5wt%CeO_2 분말을 N_2-8%H_2 및 N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기에서 소결함으로서, additive의 첨가와 소결분위기에 따른 결정립크기 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 IDR-UO_2 분말의 평균입자크기 및 비표면적은 각각 2.24㎛와 2.27 m^2/g이다. CeO_2 문말은 Aldrich 사에서 제조된 것이며 평균입자크기 및 순도는 6.66㎛, 99.9%이다. UO_2-5wt%CeO_2 분말 및 이 분말에 (0.05, 0.1, 0.2, 0.5)wt% Ta_2O_5, (0.05, 0.1, 0.2, 0.5)wt% Al_2O_3, (0.05, 0.1, 0.2, 0.5)wt% MoO_3, (0.05, 0.1, 0.5)wt% Y_2O_3이 각각 첨가된 분말을 Turbula에서 2시간 동안 혼합한 후, 뱃취형 attrition mill에서 1 시간 동안 분쇄하였다. 분쇄된 분말을 zinc stearate가 도포된 press에 장입한 후, 3 ton/cm^2로 성형하였고, 각 성형체를 1700℃에서 4시간 동안 N_2-8%H_2 ,N_2-8%H_2-8%CO_2분위기로 소결하였다. N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기에서 소결된 시편은 환원처리를 위하여 1200℃에서 N_2-8%H_2 분위기로 2 시간 동안 유지하였다. 소결체의 밀도는 수침법(water immersion method)으로 측정하였고, 평균 결정립크기는 linear intercept 법으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

UO_2-5wt%CeO_2 분말과 이 분말에 (0.05 0.5)wt%Ta_2O_5가 첨가된 분말을 3 ton/cm^2으로 성형하였을 때, 성형밀도는 약 6.33 g/cm^3 이었다. 이 성형체를 1700℃에서 4시간 동안 N_2-8%H_2, N_2-8%H_2-8%CO_2분위기로 소결하였을 때 소결밀도 및 결정립크기 변화는 Fig. 1과 같다. UO_2-5wt%CeO_2 분말이 N_2-8%H_2 분위기에서 소결되면 밀도는 약 10.4 g/cm^3이나, 0.5wt%Ta_2O_5가 첨가되면 소결밀도는 10.57 g/cm^3 까지 증가되어서, 첨가량 0.5wt%Ta_2O_5 이하에서는 첨가량이 많아질수록 소결밀도가 증가되는 경향을 나타내었다.

N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기에서는 Ta_2O_5가 0.1wt% 첨가되었을 때 소결밀도가 가장 높았다. 소결분위기에 따라서는 CO_2 가 첨가되지 않았을 때보다 CO_2가 첨가되었을 때 소결밀도가 더 낮았다. UO_2-5wt%CeO_2 분말이 N_2-8%H_2 분위기에서 소결되면 평균 결정립크기는 7.4㎛ 이며, Ta_2O_5가 0.5wt% 첨가된 분말을 같은 분위기에서 소결하면 약 12㎛로 증가하였다. UO_2-5wt%CeO_2 분말이 N_2-8%H_2-8%CO_2분위기에서 소결되면, CO_2 가 첨가되지 않았을 때 보다 소결밀도는 낮아지지만 결정립크기는 증가하였다. 그리고, N_2-8%H_2-8%CO_2분위기에서는 Ta_2O_5가 첨가됨에 따라서 결정립크기가 현저하게 많이 증가하여, 0.5wt% 첨가되었을 때 31.5㎛ 이었다.

Fig. 2는 UO_2-5wt%CeO_2 분말과 이 분말에 Ta_2O_5가 첨가된 분말을 N_2-8%H_2, N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기로 소결하였을 때의 결정립사진이다. UO_2-5wt%CeO_2 분말은 1700℃에서 N_2-8%H_2 분위기로 소결되면 2 3㎛의 결정립 cluster와 8 10㎛의 결정립이 혼재하는 불균일한 결정립분포를 이루며, 평균 결정립크기는 약 7㎛ 이다. Ta_2O_5의 첨가량이 0.1wt% 이상이 되면 미세결정립 cluster는 없어지고 결정립크기 분포가 균일해졌다. 0.5wt%의 Ta_2O_5가 첨가되었을 때 석출물이 조금씩 관찰되나 그 양은 많지 않았다. UO_2에 Ta_2O_5가 첨가된 분말을 환원소결하였을 때, Ta^{5+} 이온이 U^{4+}이온을 치환하게 되고 이 때, Ta^{5+} 이온은 effective positive charge(Ta・)를 띠게 되므로 전기적 중성을 유지하기 위해서 effective negative charge를 띠는 우라늄 공공(Vu')을 생성하게 된다. UO_2에 Ta_2O_5를 0.33wt% 첨가한 후, 1700℃에서 H_2 분위기로 소결하였을 때 평균 결정립크기가 약 50㎛까지 증가하였다[8]. 그러나, Ta_2O_5를 UO_2-5wt%CeO_2에 첨가하면 소결거동이 달라진다. 즉, 환원성분위기에서 CeO_2는 sesquioxide(Ce_2O_3)를 형성하기 쉬우며, 이 때, U^{4+} 이온을 치환한 Ce는 effective negative charge(Ce')를 띠게 되며, 이러한 조건에서 첨가된 Ta・는 우라늄 공공을 형성하기보다는 Ce'이온과 결합하게 되므로써 Ta_2O_5 첨가효과가 감소될 수 있다. UO_2-5wt%CeO_2 분말을 1700℃에서 N_2-8%H_2-8%CO_2분위기로 소결하면 평균 결정립크기는 약 10㎛가 되며 결정립분포 또한 균일하여 미세결정립 cluster가 거의 관찰되지 않았다. Ta_2O_5의 첨가량이 많을수록 결정립이 많이 성장하였고, 이로 인해 작은 기공은 소멸되고 조대한 기공이 많이 형성되었으며, 입내 및 입계에 기공이 고르게 분포하고 있었다. N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기에서 Ta_2O_5의 첨가로 인한 결정립성장 효과가 크게 나타난 것은 다음과 같이 유추해 볼 수 있다. 즉, 소결분위기 중에 CO_2의 첨가로 인하여 CeO_2가 Ce_2O_3로 환원되지 않고 CeO_2로 유지될 수 있으며, 이로 인해 Ta・는 effective negative charge를 띠는 Vu'을 생성시켜 결정립 성장을 촉진하게 될 것이다.

UO_2-5wt%CeO_2 분말과 이 분말에 (0.02 0.5)wt%Al_2O_3이 첨가된 분말을 소결하였을 때 소결밀도와 평균 결정립크기 변화를 Fig. 3에 나타내었다. UO_2-5wt%CeO_2 분말을 N_2-8%H_2 분위기에서 소결하면 밀도는 10.4 g/cm^3 이지만, 0.05wt%Al_2O_3이 첨가되면 10.52 g/cm^3로 증가하였고, 0.1wt% 이상이 첨가되면 밀도가 다시 감소하였다. N_2-8%H_2-8%CO_2 에서도 Al_2O_3 첨가에 따른 밀도변화는 비슷하게 나타났다. UO_2-5wt%CeO_2 분말을 N_2-8%H_2 분위기에서 소결하면 평균 결정립크기는 약 7㎛이며, 0.05wt%Al_2O_3이 첨가되면 21.6㎛로 증가하

였고, 0.1 0.5wt% 첨가되면 약 19㎛가 되었다. UO_2-5wt%CeO_2 분말을 N_2-8%H_2-8%CO_2분위기에서 소결하면 평균 결정립크기는 약 10㎛이며 Al_2O_3이 0.05wt% 첨가되면 약 34㎛로 증가하였다가 첨가량이 더 많아지면 29㎛로 조금 감소되었다.

Fig. 4는 UO_2-5wt%CeO_2 분말과 이 분말에 Al_2O_3이 첨가된 분말을 각 분위기에서 소결하였을 때의 결정립사진이다. UO_2-5wt%CeO_2 분말이 N_2-8%H_2 분위기에서 소결되면 Fig. 2에서 언급한 바와 같이 불균일 결정립분포를 이루고 있으나, Al_2O_3이 0.05wt% 첨가되면 작은 기공이 많이 소멸되고 결정립분포는 균일해졌으며, 0.5wt% 첨가되면 결정립크기가 약간 작아짐과 동시에 작은 기공들이 많이 생성되었다. N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기에서 소결되면 N_2-8%H_2 분위기에서 보다 결정립이 많이 성장되었을 뿐만 아니라, 결정립분포도 더욱 균일해졌다. UO_2에는 Al_2O_3이 고용되지 않는 것으로 알려져 있으며[9], 따라서 Al_2O_3이 첨가되어도 UO_2의 결정립은 증가하지 못할 것이다. 그러나, 본 실험에서 UO_2-5wt%CeO_2에 Al_2O_3을 첨가하였을 때 결정립성장이 일어난 것으로 보아서 UO_2-CeO_2계에서는 Al_2O_3의 고용이 일어난 것으로 사료된다. Al_2O_3의 용융점(melting point)은 약 2050℃ 인 것으로 알려져 있으므로[10] UO_2-5wt%CeO_2를 1700℃에서 소결하였을 때 액상소결이 일어나지는 않았을 것이다. Al^{3+}의 이온반경은 0.057nm 이므로 UO_2-CeO_2에 침입형으로 고용될 경우, $Al^{\cdot\cdot}$ 가 되며, 이것이 우라늄 공공을 생성할 것이다.

UO_2-5wt%CeO_2 분말과 이 분말에 (0.02 0.5) wt%MoO_3가 첨가된 분말을 소결하였을 때, 소결밀도 및 평균 결정립크기 변화를 Fig. 5에, 결정립사진을 Fig. 6에 나타내었다. MoO_3이 0.05wt% 첨가된 분말이 N_2-8%H_2 분위기에서 소결되면 결정립성장이 거의 일어나지 않고 결정립분포도 불균일하였으나, MoO_3이 0.1wt% 첨가되면 결정립크기가 16㎛로 증가하고 결정립분포도 매우 균일해졌다. 그러나, MoO_3이 0.2wt% 이상 첨가되면 결정립분포가 다시 불균일해지고 결정립크기도 작아졌다. UO_2-5wt%CeO_2 분말이 N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기에서 소결되면 평균결정립크기가 약 10㎛인데, MoO_3이 0.05wt%만 첨가되어도 결정립크기는 약 20㎛가 되었으며, 0.1wt% MoO_3이 첨가되면 35㎛가 되었고, MoO_3이 0.5wt% 첨가되면 결정립크기가 다시 작아졌다. Mo의 valence는 분위기에 따라서 2 6까지 변화되어 MoO_2, Mo_4O_{11}, MoO_3 등의 산화물로 존재할 수 있다. MoO_2의 용융점은 1927℃ 이지만, 그 외 Mo 산화물의 용융점은 900℃ 이하인 것으로 알려져 있다[10]. 따라서, N_2-8%H_2, N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기에서 Mo 산화물이 어떤 형태로 존재하느냐에 따라서 액상소결 또는 고상소결이 결정될 것이다. 현재까지의 결과로는 각 소결분위기에서 Mo이 어떠한 기구(mechanism)로 UO_2-5wt%CeO_2의 소결성에 영향을 미쳤는지 확정할 수 없었으며, 추가실험을 통해서 밝혀보고자 한다.

UO_2-5wt%CeO_2 분말과 이 분말에 (0.02 0.5) wt%Y_2O_3을 첨가한 분말을 1700℃에서 N_2-8%H_2, N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기로 소결하였을 때의 소결밀도 및 평균결정립크기를 Fig. 7에 나타내었다. Y_2O_3은 UO_2-5wt%CeO_2의 소결밀도 및 결정립크기에 영향을 거의 미치지 못하였다. 분말 전 조성에서, 소결밀도는 N_2-8%H_2 분위기보다는 N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기에서 조금 더 낮았고, 결정립크기는 N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기에서 조금 컸다. Y_2O_3는 UO_2기

지에 78mol%까지 고용되는 것으로 알려져 있으며[11], 고용된 Y^{3+}가 U을 치환하면 산소공공을 형성하게 되고, 이로 인해 Vu'의 농도를 감소시켜 소결성을 향상시키지 못한 것으로 사료된다. UO_2-5wt%CeO_2 분말을 N_2-8%H_2 분위기에서 소결하면 결정립크기는 약 6㎛이며, Y_2O_3의 첨가량이 증가하면 결정립크기는 증가하지 않고, 결정립분포는 더 불균일해졌다. N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기에서 소결하면 평균결정립크기는 약 12㎛ 로 증가하는 반면에, 18㎛의 결정립과 7-8㎛의 결정립 cluster가 혼재하는 양상을 나타내었다.

4. 결론

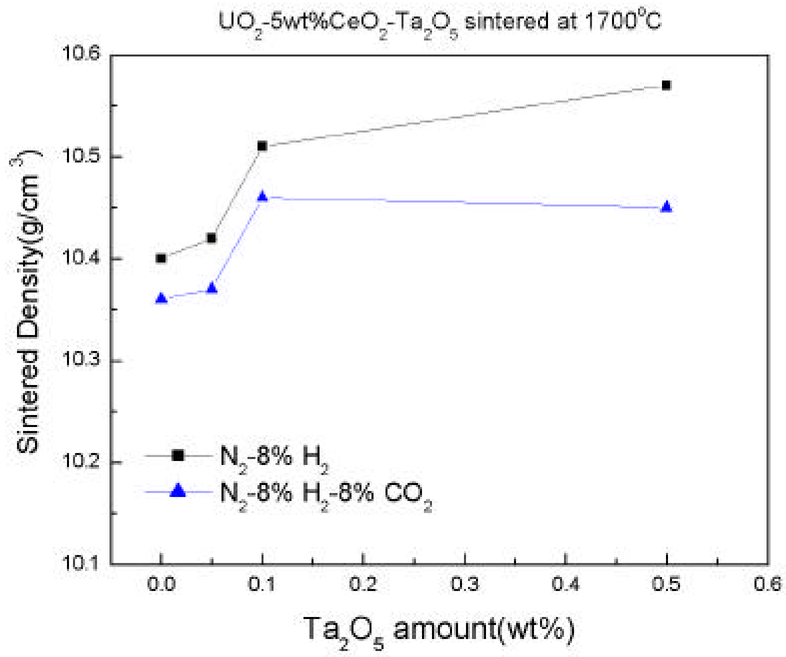
UO_2-5wt%CeO_2 분말에 Ta_2O_5, Al_2O_3, MoO_3, Y_2O_3을 첨가하여 1700℃에서 N_2-8%H_2, N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기에서 소결하였을 때, additive의 첨가에 따른 소결거동 변화를 관찰하였다.

1. Ta_2O_5가 첨가된 분말은 N_2-8%H_2 분위기에서는 결정립 성장이 많이 일어나지 않는 반면에(11㎛), N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기에서는 결정립이 많이 성장하였다(31㎛).
2. Al_2O_3의 경우, N_2-8%H_2 분위기에서도 결정립크기가 비교적 많이 증가하였으며(20㎛), N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기에서는 약 33㎛가 되었다.
3. MoO_3은 0.1wt% 첨가되었을 때 밀도 및 결정립크기가 가장 크게 되어, N_2-8%H_2분위기에서 16㎛, N_2-8%H_2-8%CO_2 분위기에서는 약 34㎛가 되었다. 그러나, 첨가량이 0.2wt%를 넘으면 밀도 및 결정립크기가 현저히 감소되는 경향을 나타내었다.
4. Y_2O_3은 UO_2-5wt%CeO_2의 소결밀도 및 결정립크기를 향상시키지 못하였다.

Acknowledgement
본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

5. 참고문헌

[1] R.J. Beals et al., J. of Am. Ceram. Soc., 48(1965)271
[2] R.Guldner et al., JNM 178(1991)152
[3] J. Williams et al., JNM 1(1959)28
[4] Hj. Matzke, JNM 20(1966)328
[5] J.B. Ainscough et al., JNM 52(1974)191
[6] Y. Harada, JNM 238(1996)237
[7] K.C. Radford et al., JNM 116(1983)305
[8] H.S. Kim et al., J. of Kor. Nucl. Soc., 28(1996)458
[9] L.F. Epstein et al., J. Am. Ceram. Soc., 36(1953)334
[10] G.V. Samsonov, The Oxide Handbook 2nd edition, IFI/Plenum press, 1982
[11] I.F. Ferguson et al., J. Chem. Soc., p.3679, 1957



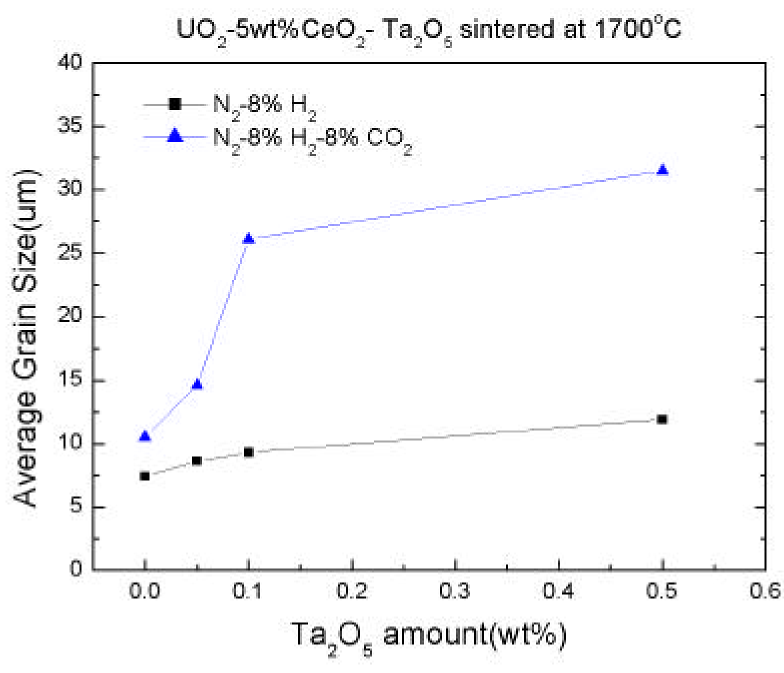
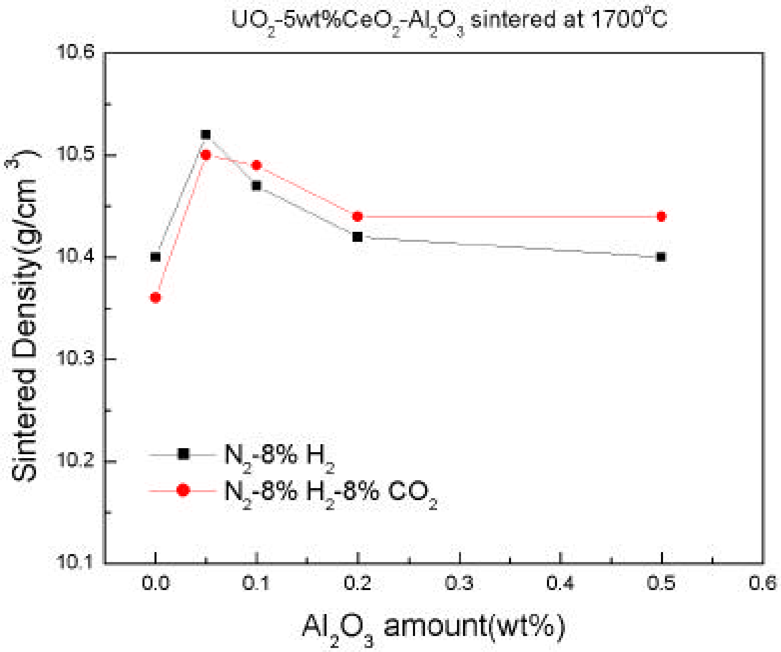


Fig. 1 Variations of sintered density and average grain size of UO_2-5wt%CeO_2 and those doped with Ta_2O_5 sintered at 1700℃ in N_2-8%H_2 and N_2-8%H_2-8%CO_2 atmosphere.



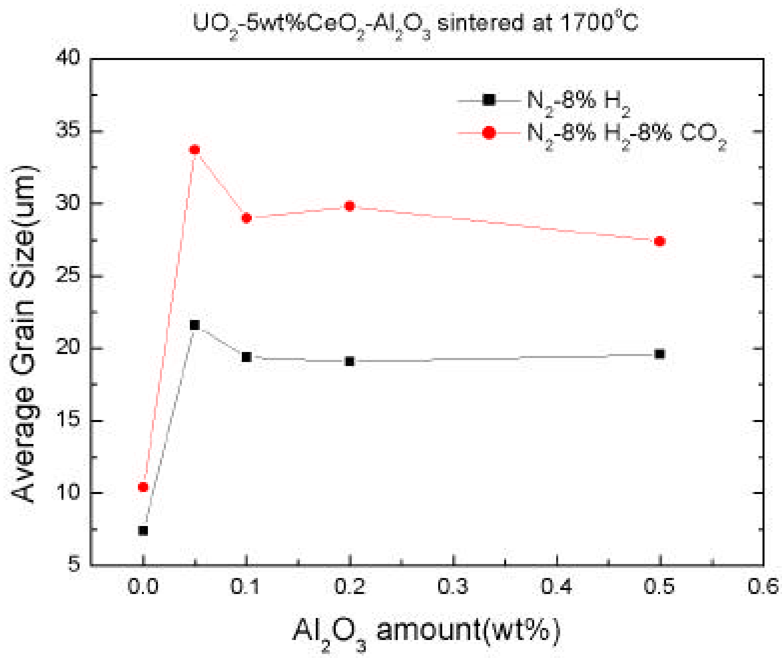
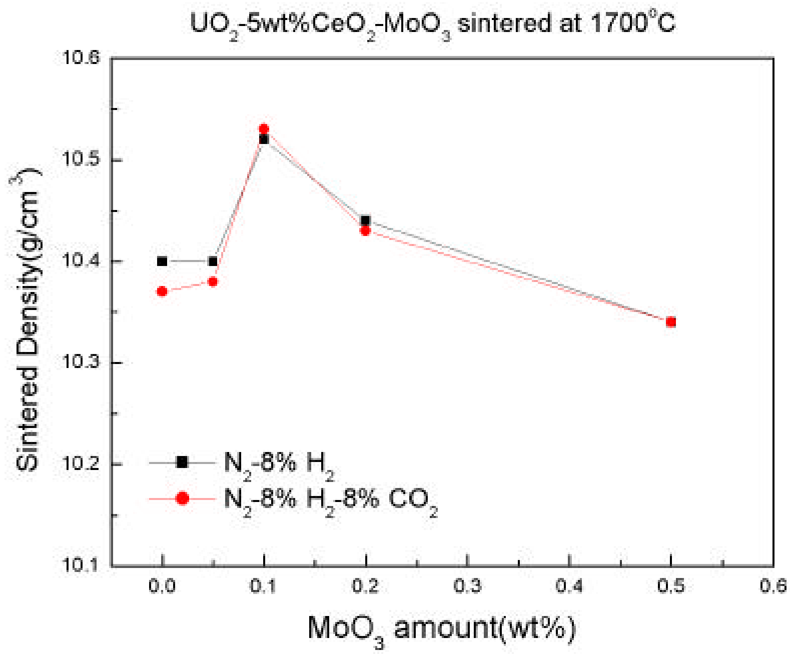


Fig. 3 Variations of sintered density and average grain size of UO_2-5wt%CeO_2 and those doped with Al_2O_3 sintered at 1700℃ in N_2-8%H_2 and N_2-8%H_2-8%CO_2 atmosphere.



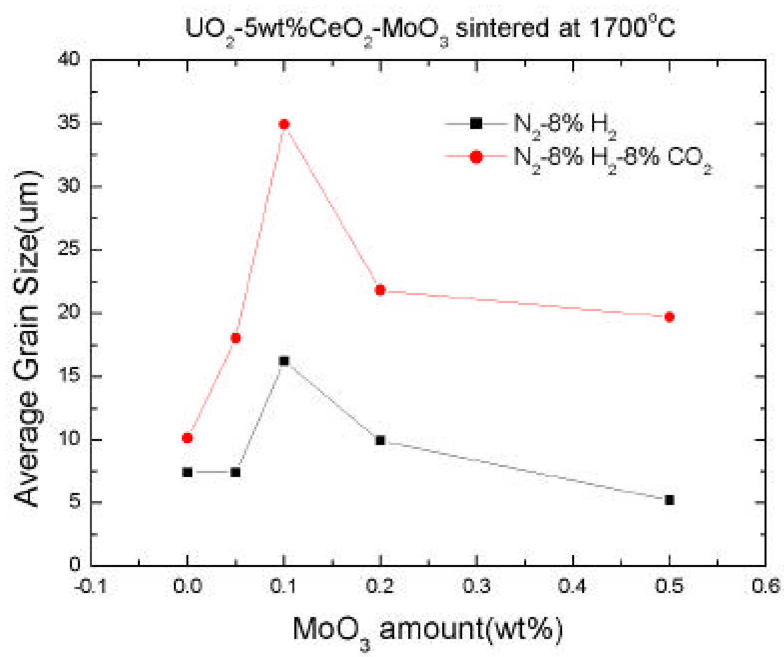
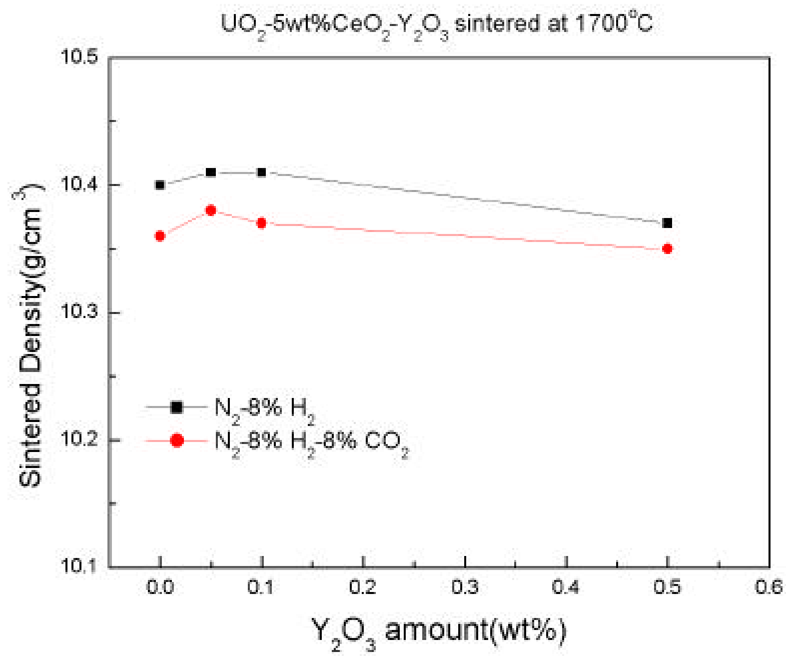


Fig. 5 Variations of sintered density and average grain size of UO_2-5wt%CeO_2 and those doped with MoO_3 sintered at 1700℃ in N_2-8%H_2 and N_2-8%H_2-8%CO_2 atmosphere.



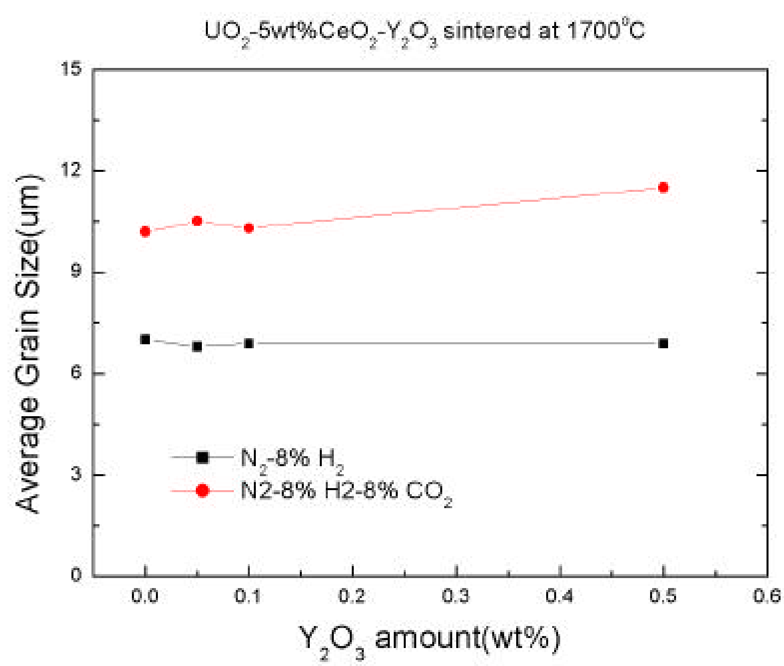


Fig. 7 Variations of sintered density and average grain size of UO_2-5wt%CeO_2 and those doped with Y_2O_3 sintered at 1700℃ in N_2-8%H_2 and N_2-8%H_2-8%CO_2 atmosphere.

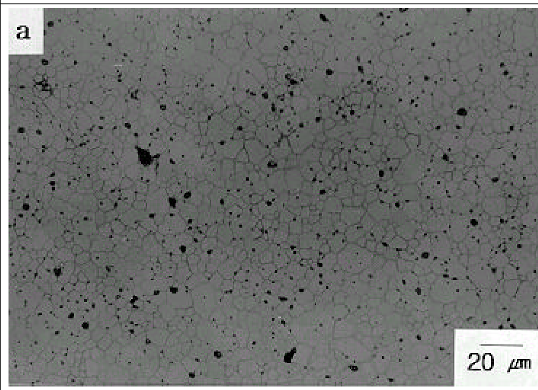
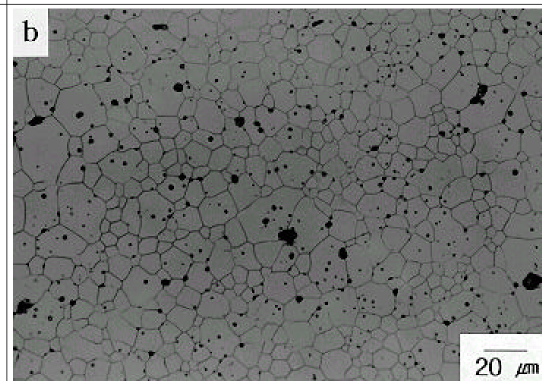
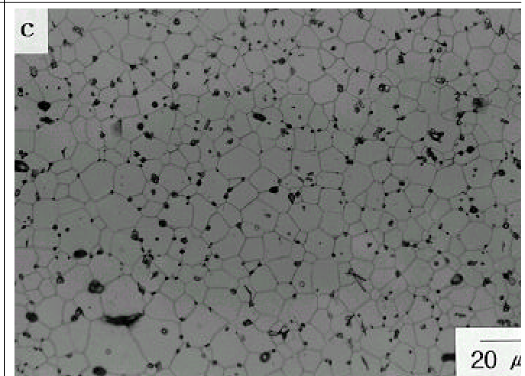
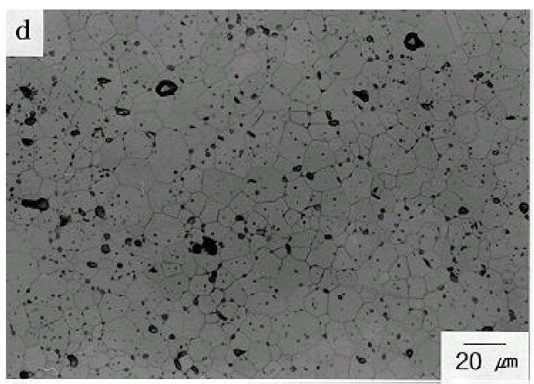
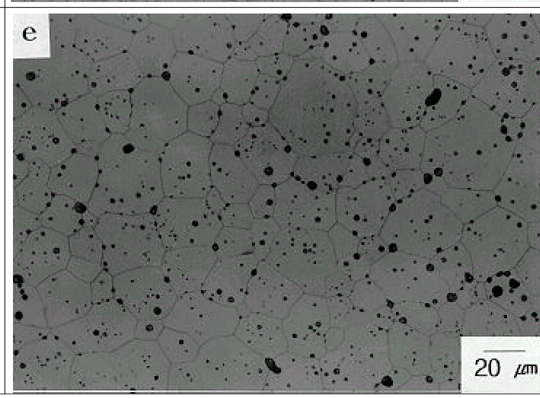
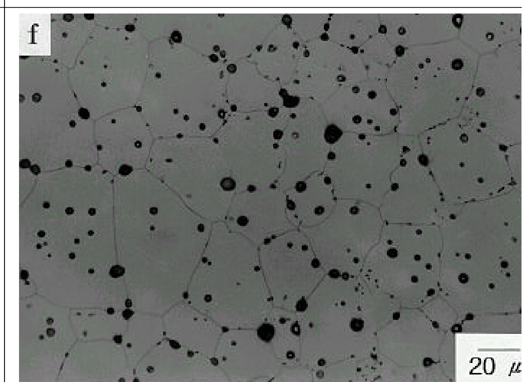
	UO_2-5wt%CeO_2	UO_2-5wt%CeO_2-0.1wt%Ta_2O_5	UO_2-5wt%CeO_2-0.5wt%Ta_2O_5
N_2 - 8%H_2			
N_2 - 8%H_2 - 8%CO_2			

Fig. 2 Microstructure of UO_2-5wt%CeO_2 and those doped with Ta_2O_5 sintered at 1700℃ in N_2-8%H_2 and N_2-8%H_2-8%CO_2 atmospheres.

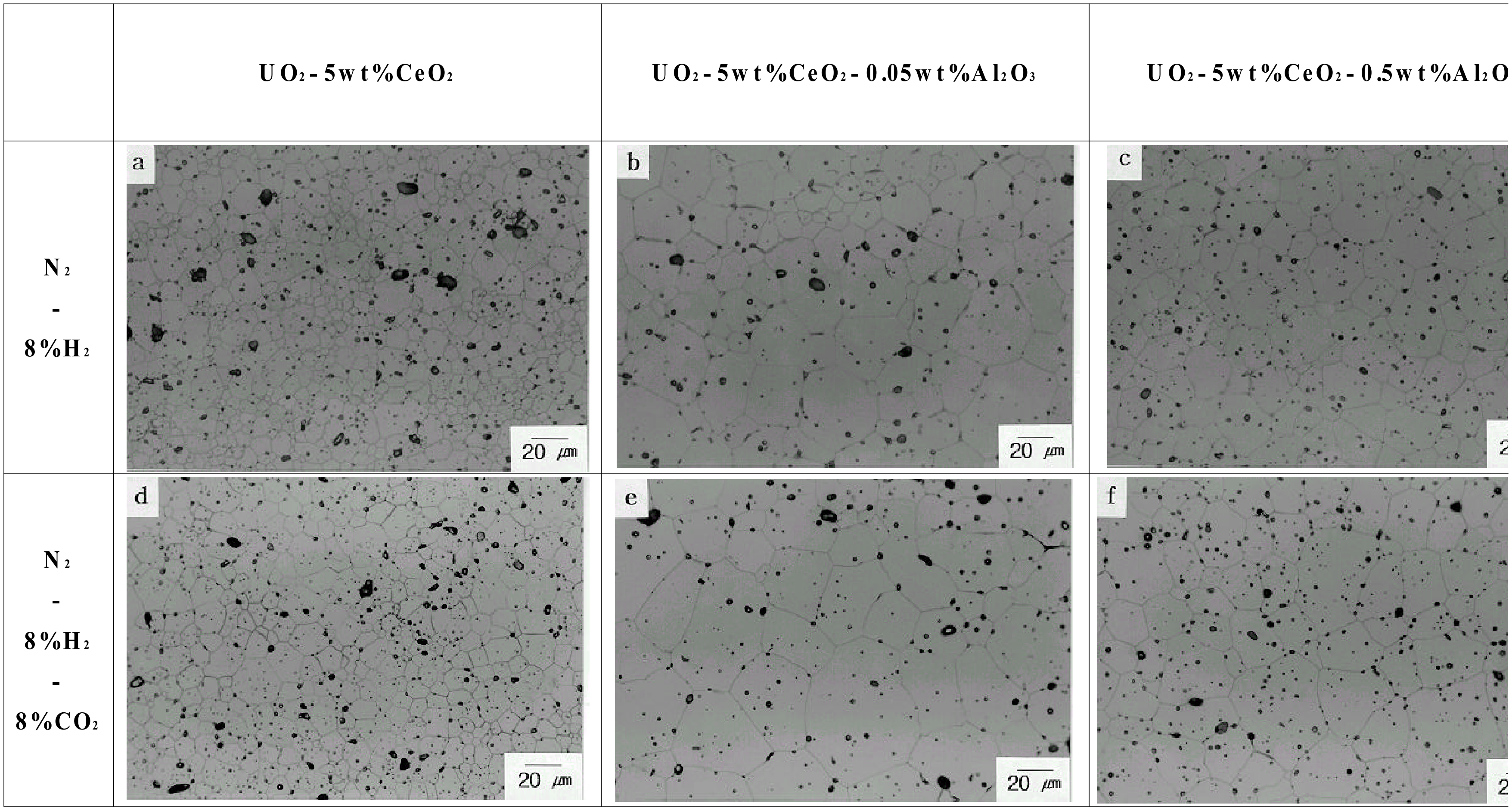


Fig.4 Microstructure of UO_2-5wt%CeO_2 and those doped with Al_2O_3 sintered at 1700℃ in N_2-8%H_2 and N_2-8%H_2-8%CO_2 atmospheres.

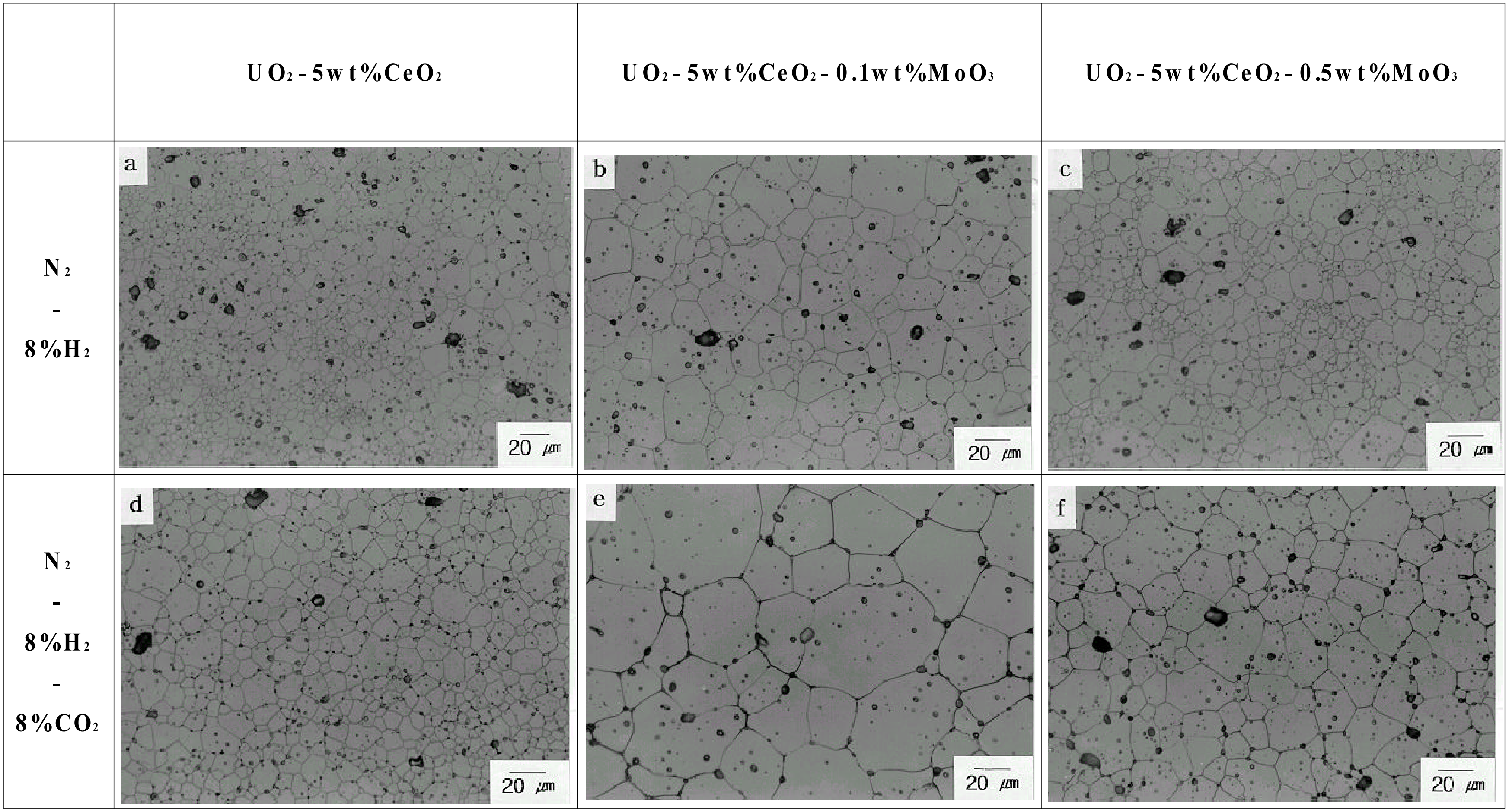


Fig. 6 Microstructure of UO_2-5wt%CeO_2 and those doped with MoO_3 sintered at 1700℃ in N_2-8%H_2 and N_2-8%H_2-8%CO_2 atmospheres.