

Scrap 첨가에 따른 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 소결체의 소결 거동(Ⅱ)

Effect of Scrap Addition on the Sintering Behavior

of $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ (Ⅱ)

정창용, 이상철, 김시형, 나상호, 이영우, 손동성, 이정원

한국원자력연구소

요 약

$\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 소결체를 산화시켜 분말화한 다음 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 원료분말에 5 ~ 15 wt% 첨가하여 2, 3, 4 ton/cm²의 압력으로 성형한 후, 이들을 각각 1700°C에서 4시간 동안 $\text{N}_2\text{-7vol\% H}_2$ 에서 환원 소결하여 이에 대한 소결밀도 변화와 미세구조 변화를 관찰하였다. Scrap을 첨가하면 첨가하지 않은 경우에 비하여 소결밀도는 증가하였으며, 첨가 함량이 12.5 wt%에서 최대가 되었다. $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 원료분말에 scrap을 첨가하지 않은 경우 평균 결정립크기는 4.7 μm 이며, scrap이 5 ~ 15 wt% 첨가되면 11.8 μm 로 결정립크기는 선형적으로 증가하였다.

Abstract

The effect of oxidatively pulverized M_3O_3 scrap addition on the sintering behavior of $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ was investigated by its addition in the range between 5 and 15 wt% and by observation of changes in sintered density and microstructure. Scrap-added $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ pellets gave higher sintered densities compared with the pellets without scrap addition, while the highest sintered density was observed in the 12.5 wt% amount of scrap addition. The average grain size of the pellets linearly increased from 4.7 μm with the pellet without scrap addition to about 11.8 μm with the pellet with 5 ~ 15 wt% scrap addition.

1. 서론

혼합핵연료 (U,Pu)O₂ 소결체는 일련의 핵연료 가공공정, 즉 혼합, 분쇄, 성형, 소결 및 연삭 등의 공정을 거쳐 제조된다. 이러한 가공 공정들이 원료물질 특성상 glove box 내에서 이루어지기 때문에, scrap 발생률이 순수 UO₂ 제조공정에서는 6% 인 것에 비하여 혼합핵연료제조공정에서는 15~20% 가 넘는 것으로 알려져 있다[1,2]. 그러므로 자원의 재활용 및 경제성 측면에서 볼 때 scrap을 효율적으로 이용하는 것이 바람직하고 이를 위해서는 scrap 회수공정이 개발되어야 하며, 이러한 연구의 일환으로 산화분위기 소결에 의한 scrap 첨가 소결체의 소결 및 이에 따른 미세구조변화 연구가 수행된 바 있다[3]. 소결시 O/M 비가 높아지면 우라늄 확산이 빨라지는 원리[4]를 응용하여, 소결중의 산소분압을 증가시키는 방법으로 UO₂-5wt%CeO₂ 불량소결체를 산화한 M₂O₃ 분말을 첨가하여, 혼합핵연료 소결체를 제조할 때의 문제점인 소결밀도 저하, 결정립 성장의 둔화를 개선할 수 있으리라 사료된다. 핵연료 소결체는 로내(in-reactor)의 높은 온도와 열악한 분위기에서 조사되는 동안 여러 가지 복합현상이 일어나며, 이러한 현상들을 줄이기 위해서는 적절한 소결체의 밀도와 미세구조를 가진 핵연료를 제조해야 한다[5]. 그러므로, M₂O₃ 상인 scrap 분말을 첨가하여 제조된 소결체는 핵연료로서 사용되어질 수 있는 특성들을 가지고 있어야 하며, 특히 고밀화(densification)를 감소시키기 위해 기공율(porosity)과 소결밀도를 제어하거나, fission gas release를 감소시키기 위해 결정립크기를 크게 하는 것이 중요하다고 볼 수 있다[6][7]. 본 연구에서는 UO₂-5wt%CeO₂ 혼합분말에 산화방법을 통해 분말화된 UO₂-5wt%CeO₂ 불량소결체(scrap pellet) 분말을 5 ~ 15wt% 혼합하여 attrition mill로 분쇄 처리한 후, 2 - 4 ton/cm²으로 성형하고 N₂-7vol% H₂ 분위기에서 소결함으로써 scrap 분말의 첨가가 소결체의 밀도 및 미세구조에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

시험에 사용된 UO₂ 분말은 IDR(Integrated Dry Route)공정으로 제조된 것으로 평균입자크기 및 비표면적은 각각 2.24 μ m 와 2.27m²/g 이었으며 분말의 O/U비는 2.13 이었다. CeO₂(Aldrich) 분말은 평균 입자크기가 6.66 μ m 이고, 순도는 99.9% 이다. 1500 $^{\circ}$ C에서 CO₂ 분위기로 산화 소결한 UO₂-5wt%CeO₂ 소결체를 400 $^{\circ}$ C 공기 분위기에서 산화하였고, 이때 생성된 M₂O₃ scrap 분말을 UO₂-5wt%CeO₂ 분말에 0, 5, 10, 12.5, 15 wt% 첨가하여 turbula mixer에서 2 시간 혼합한 후, attrition mill에서 1 시간 동안 분쇄를 하였다. 분말 4g씩을 운철제인

zinc stearate가 도포된 die에 장입한 후 2, 3, 4 ton/cm²의 압력으로 성형하였으며, 이들을 각각의 조성을 같은 성형압력별로 tube furnace에 장입하여 1700℃에서 4 시간 동안 N₂-7vol% H₂의 혼합 gas를 270 ml/min. 의 유량으로 환원성 분위기에서 소결하였다. 소결체의 밀도는 수침법(water immersion)으로 측정하였고, linear intercept 법으로 결정립크기를 측정하였다. 측정된 성형밀도, 소결밀도 및 결정립크기는 표 1에 나타내었다.

3. 결과 및 토의

혼합핵연료 소결체 제조에 있어서 분말처리 방법은 중요한 공정으로 상용공정으로 사용하고 있는 OCOM[8], SBR[9], MIMAS[10] 등은 분말처리방법에 따라 분류하는 것으로 알려져 있다. 그림 1 은 UO₂-5wt%CeO₂ 분말에 scrap을 0, 5, 10, 12.5, 15 wt%씩 첨가하여 turbula mixer에서 2 시간 혼합한 후, attrition mill에서 1 시간 동안 분쇄하였을 때의 분말을 전자현미경(SEM)으로 촬영한 것이다. 그림 1 (a) 는 scrap을 첨가하지 않은 경우의 미세구조사진으로 미세 분말이 뭉쳐있는 현상을 볼 수 있으며, 그림 1 (b), (c), (d) 의 경우 scrap 첨가량을 증가하여 처리한 분말은 소결체를 400℃에서 산화하여 첨가한 산화파편들이 증가되고 있음을 볼 수 있다. 또한, 이들 분말의 평균입자크기는 0.41 ~ 0.45 μm로 scrap 첨가량에 따른 입자크기의 변화는 거의 없었다.

그림 2 는 UO₂-5wt%CeO₂에 scrap 분말을 0, 5, 10, 12.5, 15 wt%씩 첨가한 후, 성형압력을 2, 3, 4 ton/cm²으로 성형하여 1700℃에서 4시간동안 N₂-7vol% H₂ 분위기에서 소결 하였을 때의 소결밀도 변화를 나타낸 것이다. 핵연료용 UO₂소결체 제조공정에서는 환원소결시 불량 소결체를 산화하여 만들어진 U₃O₈분말을 순수 UO₂분말에 첨가하여 기공 및 소결밀도 조절용으로 사용하고 있으며, U₃O₈ 분말 1% 첨가시 약 0.02 g/cm³씩 밀도가 감소하는 것으로 알려져 있다[11]. 본 실험에서 scrap이 첨가되지 않은 경우 소결밀도는 2 ~ 4 ton/cm² 압력조건에서 소결밀도가 약 10.35 g/cm³ 이었고, scrap을 0, 5, 10, 12.5, 15 wt%로 첨가량을 증가함에 따라 소결밀도는 증가하는 경향을 보이며, 12.5 wt%에서 10.39 ~ 10.44 g/cm³로 최대 값을 보인 후, 15 wt%에서 약간 감소함을 보였다. 이에 따라, 본연구의 경우는 UO₂에 U₃O₈을 첨가하는 경우와는 달리 소결밀도의 감소 현상은 관찰되지 않았다. 이와 같이 scrap 첨가량을 증가함에 따라서 소결밀도가 증가하는 것은 M₂O₃ 분말 첨가량 증가에 따라 O/M비 증가로 소결을 촉진시킨 것으로 사료된다. 그리고, 성형압력의 증가에 따른 scrap 첨가량별 소결밀도의 변화는 성형압력이 낮은 2 ton/cm²에 비하여 성형압력을 3ton/cm²으로 성형할 경우 소결밀도는 증가하였으나

3 ton/cm²과 4 ton/cm²의 경우는 거의 변화가 없었다.

그림 3 은 UO₂-5wt%CeO₂ 분말에 0, 5, 10, 12.5, 15 wt%씩 scrap을 첨가하여 turbula mixer 에서 2 시간 혼합한 후, attrition mill 에서 1 시간 동안 분쇄 후, 2, 3, 4 ton/cm²으로 성형하여 1700℃ 에서 4 시간동안 N₂-7vol% H₂ 분위기에서 소결하였을 때의 평균 결정립크기의 변화를 나타낸 것이다. UO₂-5wt%CeO₂ 분말에 scrap을 첨가하지 않은 경우에는 평균 결정립크기가 4.7 μm이며, scrap 첨가량을 5, 10, 12.5, 15 wt%로 증가함에 따른 평균 결정립크기는 15 wt% 첨가한 경우 11.8 μm 까지 선형적으로 증가하였다.

그림 4 는 UO₂-5wt%CeO₂ 원료분말에 0, 5, 10, 12.5, 15 wt%씩 scrap을 첨가한 분말을 분말 처리 후 4 ton/cm²으로 성형하여 1700℃에서 4시간동안 N₂-7vol% H₂ 분위기에서 소결 하였을 때의 scrap 첨가량별 미세구조사진이다. 혼합핵연료 소결체를 제조할 경우 환원소결시 결정립 성장의 둔화는 큰 문제점으로 지적되고 있다[12]. 그림 4 (a) 는 scrap을 첨가하지 않은 경우의 미세구조로 약 10 μm 이내의 결정립 사이로 미세결정립들이 분포하여 존재하고 있으나, 그림 4 (b), (c), (d) 의 경우 크고 작은 결정립들이 그림 4 (a)에 비하여 성장되는 경향을 보이고 있다. 이와 같이 결정립들이 크게 성장할 수 있었던 것은 MgO₃ 첨가량을 증가시키므로 소결중의 소결체내부 O/M 비 증가로 인한 우라늄 확산속도의 증가로 소결을 촉진한 것으로 사료되며, UO₂-5wt%CeO₂ 원료분말에 scrap 첨가한 소결체는 소결시간을 증가시키거나, 첨가량을 15 wt% 이상으로 하면, 핵연료 사양에 맞는 결정립크기를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결론

UO₂-5wt%CeO₂ 혼합소결체의 scrap 첨가에 따른 소결 거동에 대한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Scrap을 첨가량을 첨가하지 않은 경우 소결밀도는 약 10.35 g/cm³ 이었고, scrap을 5 - 15 wt%로 첨가량을 증가함에 따라 증가하였으며 특히, 소결밀도는 12.5 wt%에서 약 10.45 g/cm³로 증가하는 경향을 보였다.
2. UO₂-5wt%CeO₂ 분말에 scrap을 첨가하지 않은 경우, 평균 결정립크기는 4.7 μm 이며, scrap 첨가량을 5 - 15 wt%로 증가함에 따른 평균 결정립크기는 15 wt% 첨가한 경우 11.8 μm 까지 선형적으로 증가하였다.
3. scrap을 첨가하지 않은 경우의 소결체 미세구조로 약 10 μm 이내의 결정립사이로 미세결정

립들이 분포하여 존재하고 있으나, scrap을 5-15 wt%로 증가할 경우 크고 작은 결정립들이 scrap을 첨가하지 않은 경우에 비하여 성장되는 경향을 볼 수 있었다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] N. Terumura et al., PNCT831-79-02 (1979) 5
- [2] G. Vanhellefont, IAEA-SM-233/7, 225
- [3] J. Belle, J. Nucl. Mater. Vol.30(1969)
- [4] 정창용 외., 한국원자력학회 '99 춘계학술발표 논문집 (1999) 265
- [5] H.Assman, H.Stehle, Nucl. Eng. Des., 48(1978) 49-67
- [6] M.D.Freghecy, D.W.Brite., J.L.Daniel and P.E.Hart, J. Nucl. Mater., 62(1976) 138-166
- [7] D.Vollath, H.Wedemeyer., J. Nucl. Mater., 106(1982) 191-198
- [8] H. Roepenack et al., Nucl. Tech., 77 (1987) 175
- [9] H. M. Macleod, Nucl. Tech., 102 (1993) 3
- [10] P. Deramaix et al., Nucl. Tech., 102(1993) 47
- [11] 김인환 경희대학교 대학원 화학공학과 박사학위논문(1997)
- [12] 김시형 외., 한국원자력학회 '98 춘계학술발표 논문집 vol.II(1998) 1473

표 1. 성형압력 및 Scrap 첨가량에 따른 소결밀도 및 결정립크기 변화

조 성	성형압력 (ton/cm ²)	성형밀도 (g/cm ³)	소결밀도 (g/cm ³)	Open Porosity (%)	Closed Porosity (%)	결정립크기 (μm)
UO ₂ -5wt%CeO ₂ 0wt% Scrap	2	5.78	10.33	0.13	3.18	
	3	6.06	10.36	0.04	2.91	4.7
	4	6.28	10.34	0.08	3.09	
UO ₂ -5wt%CeO ₂ 5wt% Scrap	2	5.78	10.33	0.08	3.21	
	3	6.06	10.37	0.05	2.83	5.8
	4	6.37	10.37	0.06	2.87	
UO ₂ -5wt%CeO ₂ 10wt% Scrap	2	5.82	10.35	0.18	2.96	
	3	6.08	10.39	0.10	2.60	7.6
	4	6.30	10.41	0.07	2.48	
UO ₂ -5wt%CeO ₂ 12.5wt% Scrap	2	5.86	10.39	0.05	2.67	
	3	6.12	10.44	0.04	2.26	8.9
	4	6.33	10.45	0.03	2.19	
UO ₂ -5wt%CeO ₂ 15wt% Scrap	2	5.80	10.37	0.06	2.84	
	3	6.07	10.42	0.03	2.41	11.8
	4	6.29	10.44	0.04	2.23	

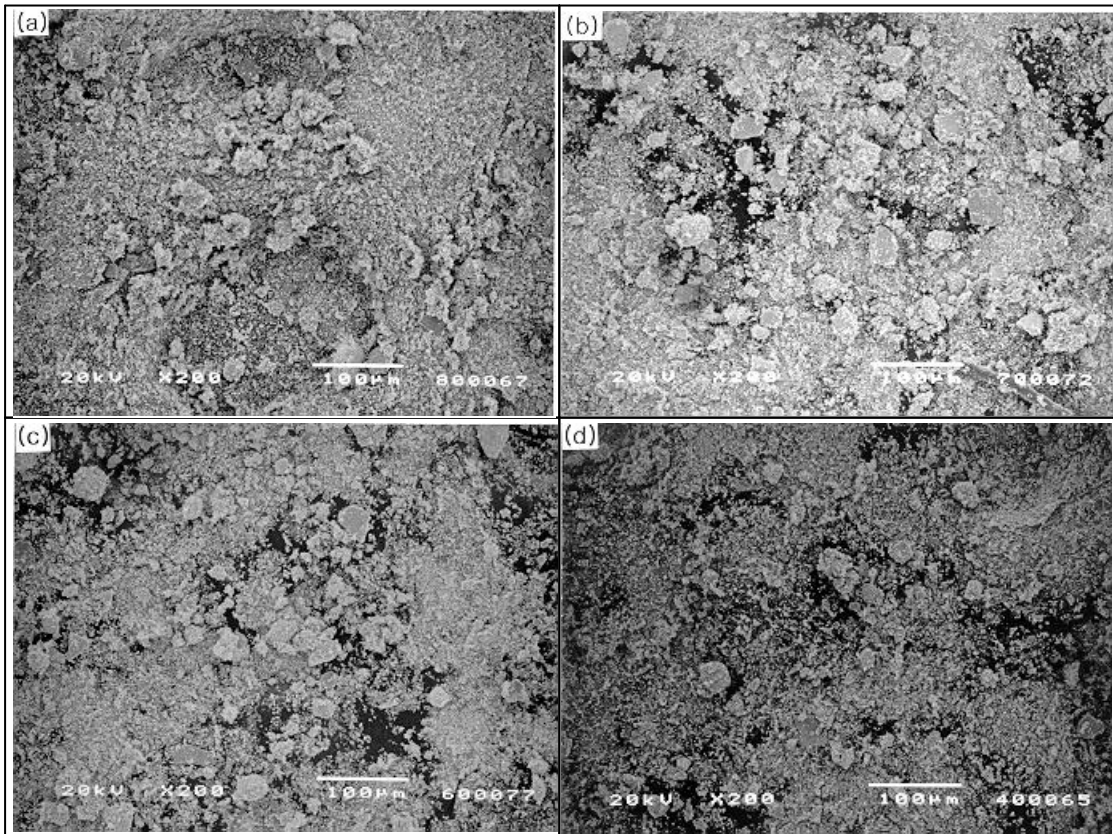


그림 1. Morphology of UO_2 -5wt% CeO_2 powder mixed for 2hrs, and milled for 1hrs, with various scrap amounts
a) scrap amount 0wt% b) scrap amount 5wt%
c) scrap amount 10wt% d) scrap amount 15wt%

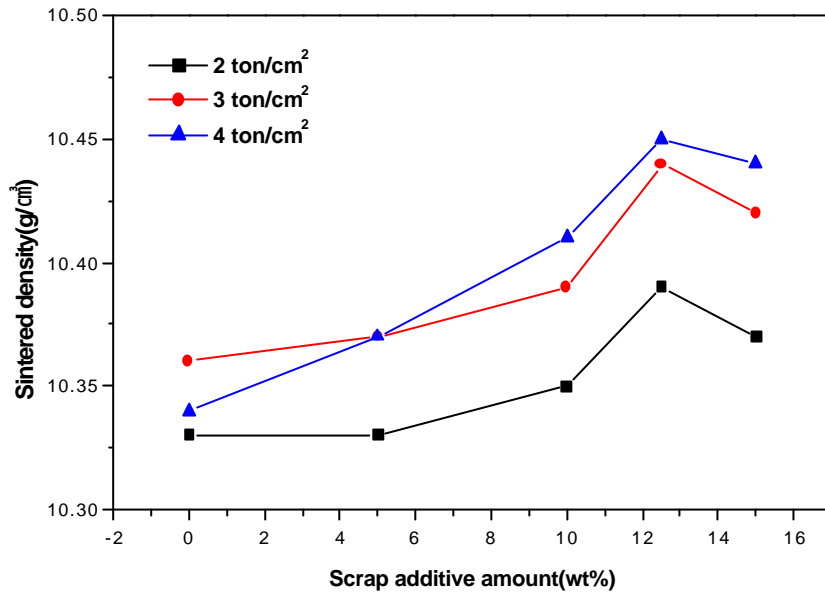


그림 2 Change in sintered density of $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ with the scrap amount sintered in $\text{N}_2\text{-7vol\% H}_2$ atmosphere at 1700°C for 4hrs.

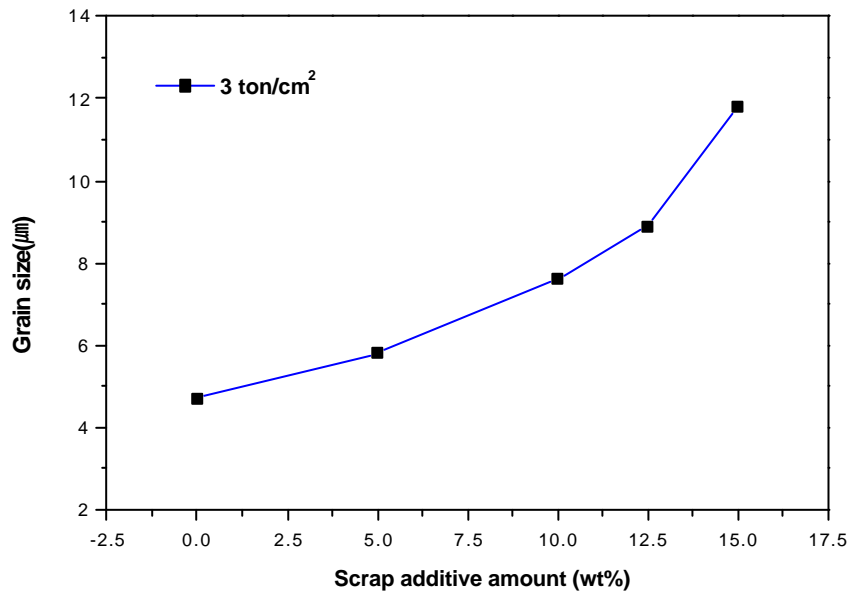


그림 3 Change in average grain size of $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ with the scrap amount sintered in $\text{N}_2\text{-7vol\% H}_2$ atmosphere at 1700°C for 4hrs.

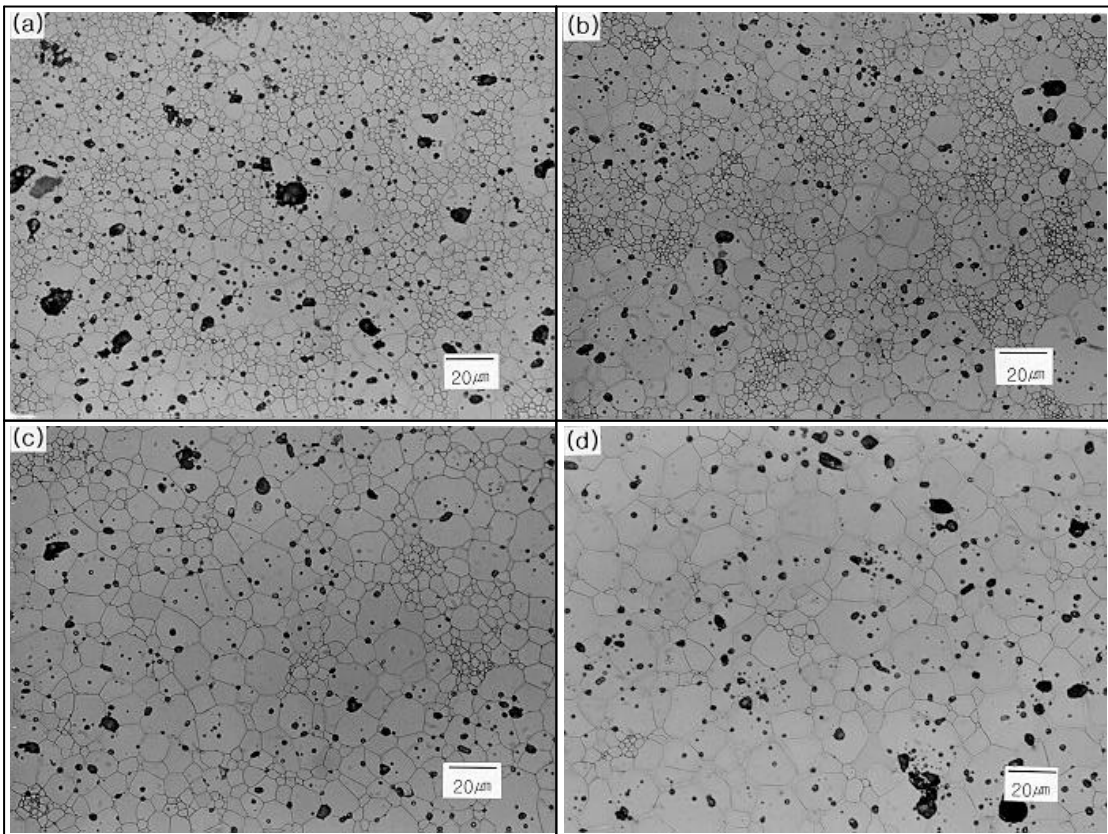


그림 4. Microstructure of UO_2 -5wt% CeO_2 sintered in N_2 -7vol% H_2 atmosphere at 1700°C for 4hrs. with various scrap amounts

- a) scrap amount 0wt% b) scrap amount 5wt%
c) scrap amount 10wt% d) scrap amount 15wt%