

'99 추계학술 발표회 논문집
한국원자력학회

Additive의 첨가가 UO_2 -5wt% CeO_2 소결체의 소결밀도 및 미세구조에
미치는 영향

**Effect of Additives on Sintered Density and Microstructure
of UO_2 -5wt% CeO_2 Pellet**

김시형, 정창용, 나상호, 이영우, 김한수, 이상철

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

UO_2 -5wt% CeO_2 분말에 Li_2SiO_3 , LiAlO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 를 첨가하여 1600°C, 1700°C에서 N_2 -8% H_2 분위기로 소결하였을 때 additive 첨가에 따른 소결밀도와 미세구조의 변화를 관찰하였다. UO_2 -5wt% CeO_2 를 1700°C에서 소결하면 2-3 μm 결정립 cluster와 8-10 μm 의 결정립이 혼재하는 불균일한 조직분포를 이루고 있었다. 이온반경이 작은 additive(Li, Cr)가 첨가되면 1600°C에서도 소결거동이 향상되지만, 이온반경이 큰 Zr이 첨가되면 1700°C에서부터 소결거동이 향상되었다. UO_2 -5wt% CeO_2 에 Li_2SiO_3 , LiAlO_2 첨가하여 소결하면 결정립과 기공의 크기가 증가하였으며, Cr_2O_3 를 첨가하면 평균 결정립크기가 증가하였으나, 기공의 소멸이 일어났다.

Abstract

The variations in sintered density and microstructure were studied in UO_2 -5wt% CeO_2 pellet and those doped with additives such as Li_2SiO_3 , LiAlO_2 , Cr_2O_3 , and ZrO_2 sintered at 1600°C and 1700°C in N_2 -8% H_2 atmosphere. UO_2 -5wt% CeO_2 sintered at 1700°C has inhomogeneous microstructure composed of 2~3 μm grain clusters and 8~10 μm grains. Additives with small ionic radius(Li and Cr) enhances the sinterability of UO_2 -5wt% CeO_2 at 1600°C, but Zr with large ionic radius enhances that at 1700°C. Both grain size and pore size of UO_2 -5wt% CeO_2 increased by doping with LiAlO_2 and

Li_2SiO_3 but, pore annihilation occurred during grain growth by doping with Cr_2O_3 .

1. 서 론

핵연료로 사용되는 UO_2 는 성형, 소결($1700^\circ\text{C}/4$ 시간, H_2 분위기) 등의 요업공정을 통해 제조되며, 밀도는 $95 \pm 1\%$, 결정립크기는 $8 \sim 10\mu\text{m}$ 인 소결체이다. UO_2 이외에 상용로에서 조사되고 있는 핵연료로는 $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ [1], $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ [2-4] 와 같은 혼합핵연료가 있으며, 이 소결체의 밀도 및 결정립크기도 순수 UO_2 와 비슷하게 제조되어야 한다. 혼합분말을 기계적으로 분쇄하지 않고, 단순 혼합만 하여 소결하면 두 분말사이에 확산이 완전히 이루어지지 않아서 결정립크기가 작을 뿐만 아니라, 결정립분포와 기공분포가 매우 불균일한 소결체가 제조된다. 소결성을 개선하기 위해서 ball mill[5], attrition mill[4,6] 등을 사용한 분쇄 방법을 이용하지만, 분말처리만으로는 균일한 고용체 및 균일한 결정립을 가지는 소결체를 제조하는데는 한계가 있다. 특히, Gd_2O_3 , PuO_2 의 첨가량이 많아지면 그 문제는 더 심각해진다. 뿐만 아니라, 혼합핵연료를 원자로에서 18개월 이상 조사하려면 large-grain을 가진 소결체가 제조되는 것이 바람직한 것으로 알려져 있어[7] 이를 위한 새로운 소결공정의 개발에 대한 필요성이 대두되고 있다. 그리고, 핵연료의 노내거동은 결정립크기 뿐만 아니라 기공의 크기 및 기공크기의 분포에도 영향을 받기 때문에 제조된 소결체의 기공분포를 분석하는 기술도 개발되어야 한다.

본 연구에서는 혼합핵연료의 소결성을 관찰하기 위하여 PuO_2 와 열역학적 성질이 유사한 CeO_2 분말을 이용하여 모의실험을 하였으며, $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt\%}\text{CeO}_2$ 분말에 Li_2SiO_3 , LiAlO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 를 첨가하여, additive가 혼합핵연료의 밀도 및 결정립크기 또는 그 분포에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 UO_2 분말은 IDR 공정으로 제조된 것이며, 분말간에 서로 뭉침이 일어나 agglomerate를 형성하는 것들이 많았다. 이 분말의 평균입자크기 및 비표면적은 각각 $2.24\mu\text{m}$ 과 $2.27\text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. CeO_2 분말은 Aldrich 사에서 제조된 것이며 평균입자크기 및 순도는 각각 $6.66\mu\text{m}$, 99.9%이었다. $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt\%}\text{CeO}_2$ 분말 및 이 분말에 (0.2, 0.3, 0.4)wt% Li_2SiO_3 , (0.3, 0.4, 0.5)wt% LiAlO_2 , (0.1, 0.2, 0.3)wt% Cr_2O_3 , (0.1, 0.2, 0.5)wt% ZrO_2 가 첨가된 분말을 Turbula mixer에서 2시간 동안 혼합한 후, 뱃취형 attrition mill에서 각각 1 시간 동안 분쇄하였으며, 분쇄된 분말의 평균입자크기는 $0.42 \pm 0.02\mu\text{m}$ 이었다. 분쇄된 분말을 zinc stearate가 도포된 press에 장입한 후, 3 ton/cm^2 로 성형하였고, 각 성형체를 1600°C , 1700°C 에서 4시간 동안 $\text{N}_2\text{-}8\%\text{H}_2$ 분위기로 소결하였다. 소결체의 밀도는 수침법(water immersion method)으로 측정하였고, 결정립크기는 linear intercept 법으로 측정하였다. 그리고, 소결체내의 기공크기분포를 분석하기 위해서 연다된 소결체의 단면을 현미경을 통해서 관찰한 후, 이 화상을 CCD camera를 통해서 상분석기(image analyzer)가

부착된 컴퓨터로 저장하였고, 각 기공의 크기를 상분석기를 통해서 측정한 후, 기공크기의 분포는 saltykov 법[8]으로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

$\text{UO}_2\text{-}5\text{wt\%CeO}_2$ 분말과 additive가 첨가된 분말을 3 ton/cm²로 성형한 후, 1600°C, 1700°C에서 4시간 동안 $\text{N}_2\text{-}7\%\text{H}_2$ 분위기로 소결하였을 때 밀도변화를 Fig. 1에 나타내었다. 분쇄된 $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt\%CeO}_2$ 분말을 1600°C에서 소결하면 밀도가 10.19 g/cm³이었으나, Li_2SiO_3 를 0.2wt% 첨가하여 소결하면 밀도가 10.39 g/cm³까지 증가하고, 첨가량이 더 많아지면 밀도는 조금씩 감소하여 0.4wt% 첨가되면 10.34 g/cm³가 되었다. 분쇄된 $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt\%CeO}_2$ 분말을 1700°C에서 소결하면 밀도가 10.29 g/cm³이었으나, Li_2SiO_3 를 0.2wt% 첨가하여 소결하면 밀도가 10.31 g/cm³로 조금 증가한 후, 0.4wt%가 첨가되면 밀도가 10.21 g/cm³까지로서 첨가전보다 소결밀도가 더 작아졌다. $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt\%CeO}_2$ 에 Li_2SiO_3 가 첨가된 분말을 1600°C에서 소결하였을 때 밀도가 많이 증가하는 것으로 보아서 이온반경이 0.06nm인 Li 이온이 UO_2 격자내에 침입형으로 고용되어 치밀화 거동을 향상시킴을 알 수 있었고, 반면에 이 소결온도에서 첨가량이 더 증가하였을 때 밀도가 오히려 낮아지는 것을 보아서는 Li 이온의 첨가량 증가로 기공크기가 많이 증가하였을 것으로 보인다. 1700°C에서의 첨가량별 소결밀도는 1600°C에서의 소결밀도 보다 더 낮게 나타났는데, 일반적으로 소결온도가 높을수록 소결밀도는 높아지는 경향을 보이므로, 이 경우에는 치밀화가 덜 진행된 것이 아니라 기공이 많이 성장했을 것으로 사료된다.

$\text{UO}_2\text{-}5\text{wt\%CeO}_2$ 에 LiAlO_2 를 첨가하여 1600°C에서 소결하면 Li_2SiO_3 를 첨가하여 소결하였을 때보다 밀도가 더 낮아졌는데, 이것은 Li_2SiO_3 에서의 Li 양 보다는 LiAlO_2 에서 Li 이온의 양이 더 많았기 때문으로 사료된다. LiAlO_2 를 0.3, 0.4wt% 첨가하였을 때는 첨가전 보다 밀도가 조금 증가하였으나, 0.5wt% 첨가되면 10.18 g/cm³로 낮아졌고, 반면에, 1700°C에서 소결하면 LiAlO_2 가 첨가된 전 조성범위에서 첨가전보다 소결밀도가 작아지는 경향을 나타내어 1600°C, 1700°C 온도에서의 소결밀도가 비슷하였다. 이것은 Li 이온이 증가되면 1600°C에서도 $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt\%CeO}_2$ 의 소결성이 매우 좋아짐을 나타낸다.

Cr_2O_3 를 첨가하여 소결하면 첨가함량이 증가할수록 소결밀도도 계속 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 0.1, 0.3wt% Cr_2O_3 가 첨가된 분말을 1600°C에서 소결하면 밀도는 각각 10.37 g/cm³, 10.49 g/cm³이었고, 같은 조성의 분말을 1700°C에서 소결하면 밀도는 각각 10.45 g/cm³, 10.54 g/cm³이었다. 환원성분위기에서 순수 UO_2 에 additive가 첨가되었을 때 소결거동이 향상되려면 몇가지 선행조건이 있는데, 첫째, additive가 UO_2 기지에 치환형 또는 침입형으로 고용이 되어야 한다. Additive가 UO_2 격자내에서 치환형 고용체를 형성한다면 valence가 +5 이상이 되어야 Vu가 생성되어 소결거동이 향상되고, additive의 이온반경이 작아서 UO_2 기지에 침입형으로 고용되는 경우에는 additive 이온의 valence에는 관계없이 소결거동을 향상시킬 수 있다. 둘째로는 additive의 용융점(melting point)이 낮아서 소

결온도에서 액상을 형성하는 경우이며, 이 경우에는 additive의 valence에는 관계없이 소결성을 향상시킬 수 있다. 주기율표에 의하면 Cr 이온의 valence는 +3, +6 이므로, 환원성 소결분위기에서 Cr 이온의 valence는 +3 이 되었을 것이다. Cr_2O_3 의 용융점은 2300°C 이상이므로 소결과정 중에 액상을 형성하지는 않았을 것이며, 따라서 이온반경이 0.064 nm인 Cr^{+3} 이온이 UO_2 기지에 침입형으로 고용되어 소결성을 향상시킨 것으로 사료된다.

ZrO_2 가 첨가된 분말을 1600°C에서 소결하면 첨가전보다 밀도가 감소하기 시작하여, 0.5wt% 첨가되면 밀도는 9.99 g/cm^3 까지 감소하였으며, 1700°C에서 소결하면 첨가전보다 밀도가 증가하여 0.1wt%, 0.5wt% 첨가되었을 때 밀도가 각각 10.43 g/cm^3 , 10.44 g/cm^3 이었다. ZrO_2 의 용융점은 2700°C 이상이므로 소결 중에 액상을 형성하지는 않을 것이며, 또한 소결분위기 동안 Zr 이온은 +4가 이므로 치환형으로는 소결거동이 향상될 수 없을 것이다. 그러나, ZrO_2 가 첨가된 분말을 1600°C에서 소결하였을 때는 첨가전보다 소결밀도가 감소하였고, 1700°C에서 소결하였을 때는 첨가전보다 밀도가 크게 증가하는 경향을 나타낸 것으로 보아서, 이온반경이 0.08 nm인 Zr^{+4} 이온이 1600°C에서는 UO_2 격자 내에 고용이 되지 않았고, 1700°C로 온도가 증가하여 U 격자 사이가 커졌을 때는 침입형으로 고용이 됨으로서 소결거동이 향상된 것으로 사료된다.

표 1은 UO_2 -5wt% CeO_2 분말에 Li_2SiO_3 , LiAlO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 를 첨가한 후, 1600°C, 1700°C에서 소결하였을 때의 평균 결정립크기를 나타낸 것이며, Fig. 2는 UO_2 -5wt% CeO_2 와 이 분말에 0.4wt% Li_2SiO_3 , 0.5wt% LiAlO_2 , 0.3wt% Cr_2O_3 , 0.5wt% ZrO_2 를 첨가한 분말을 1700°C에서 소결하였을 때의 결정립사진이다. UO_2 -5wt% CeO_2 분말을 1600°C에서 소결하면 $2\mu\text{m}$ 이하의 결정립이 주로 형성되어 있고, 곳에 따라 $4\mu\text{m}$ 의 결정립도 존재하는 불균일한 결정립분포를 나타내는데, 이 분말에 Li_2SiO_3 를 약 0.2 wt%만 첨가하여도 평균결정립이 $5.5\mu\text{m}$ 로 증가하였고, 결정립분포도 매우 균일해졌다. Li_2SiO_3 가 0.3wt% 첨가되었을 때는 평균결정립이 약 $7\mu\text{m}$ 로 증가하였으며, 0.4 wt% 첨가하였을 때는 결정립이 더 커지는 않았다. UO_2 -5wt% CeO_2 분말을 1700°C에서 소결하면 $2\sim3\mu\text{m}$ 의 결정립이 cluster를 형성하고 있을 뿐만 아니라, $7\sim8\mu\text{m}$ 의 결정립도 존재하는 불균일한 미세조직을 나타내고 있다 (Fig. 2(a)). 이것은 CeO_2 가 균일하게 분포되지 않으므로 인하여 생기는 결과로서, CeO_2 의 양이 많은 부분에는 소결이 격차 진행되어 미세한 결정립이 cluster를 형성하게 되고, CeO_2 가 적은 부분에서는 순수 UO_2 와 비슷한 조직을 나타내는 것이다. Li_2SiO_3 가 0.2~0.4wt% 첨가된 분말을 1700°C에서 소결하면 결정립크기가 약 $13\mu\text{m}$ 로 증가하였으며, 이 온도에서는 Li_2SiO_3 의 첨가량이 증가하여도 결정립크기는 거의 변하지 않았다. Fig. 2(b)는 0.4wt% Li_2SiO_3 를 첨가하였을 때의 결정립사진으로서 첨가전보다 결정립이 성장하였을 뿐만 아니라, 그 분포도 균일해지고, 기공은 구형의 형상을 하고 있으며 입내보다는 입계에 기공이 주로 분포해 있는 것을 알 수 있다.

LiAlO_2 를 첨가하여 1600°C, 1700°C에서 소결하면 결정립크기는 각각 $9\sim10\mu\text{m}$, $11\sim12\mu\text{m}$ 이었으며, 첨가량에 따른 결정립크기의 변화가 거의 없었고, 소결온도에 따른 결정립크기

의 변화도 크지 않았다. UO_2 -5wt% CeO_2 에 0.5wt% LiAlO_2 를 첨가한 분말을 1700°C에서 소결한 조직을 보면(Fig. 2(c)), LiAlO_2 를 첨가한 것과 비슷한 조직분포를 나타내고 있으나 일부 결정립계에 2차 상이 보이는 것 같으며, 이것이 결정립성장을 방해했을 것으로 사료된다.

UO_2 -5wt% CeO_2 에 0.1wt% Cr_2O_3 가 첨가된 분말을 1600°C에서 소결하면 첨가전보다는 결정립이 많이 성장하였으나 결정립분포가 여전히 불균일하였으며 평균결정립 크기는 7.4 μm 이었다. 그러나, Cr_2O_3 의 첨가량이 많아질수록 1600°C에서도 결정립이 성장할 뿐만 아니라 미세결정립 cluster가 없어지는 등 그 분포도 균일해졌다. Fig. 2(d)는 0.3wt% Cr_2O_3 를 첨가한 분말을 1700°C에서 소결하였을 때의 조직사진으로서, 미세결정립 cluster는 관찰되지 않으며, 작은 기공은 입내에 큰 기공은 입계에 조금씩 분포해 있었다. 1600°C, 1700°C 두 온도에서는 Cr_2O_3 첨가량이 증가할수록 소결밀도가 계속 증가하고 있었고, 결정립크기도 계속 증가하는 것으로 보아서 치밀화와 결정립성장이 같이 진행되는 양상을 나타냄을 알 수 있었다.

UO_2 -5wt% CeO_2 에 ZrO_2 가 첨가된 분말을 1700°C에서 소결하면 첨가전에 비교해서 치밀화는 많이 진행되었지만 결정립의 성장은 많이 일어나지 않았으며, 여전히 불균일한 미세조직을 나타내었다. Fig. 2(e)는 UO_2 -5wt% CeO_2 에 0.5wt% ZrO_2 를 첨가하였을 때의 결정립사진으로서 미세결정립 cluster와 약 10 μm 크기의 결정립이 혼재해 있는 양상을 나타내고 있었다.

Fig. 3은 UO_2 -5wt% CeO_2 와 UO_2 -5wt% CeO_2 에 0.2~0.4wt% Li_2SiO_3 , 0.3~0.5wt% LiAlO_2 , 0.1~0.3wt% Cr_2O_3 , 0.1~0.5wt% ZrO_2 를 첨가하여 1700°C에서 소결하였을 때의 첨가량에 따른 기공분포 변화를 나타낸 것이다. Li_2SiO_3 가 첨가되지 않은 UO_2 -5wt% CeO_2 소결체에는 3~8 μm 의 기공들이 주로 분포하고 있었으며, Li_2SiO_3 가 첨가되면 기공의 크기가 약간 증가하게 되어 5~9 μm 의 기공이 주로 분포하게 되었고 기공의 분포폭도 좁아졌다(Fig. 3(a)). UO_2 -5wt% CeO_2 에 LiAlO_2 가 첨가된 경우에는 6~9 μm 의 기공들이 주로 분포하게 되었으며, 기공의 분포폭이 좁아졌다(Fig. 3(b)). Fig. 3(c)는 UO_2 -5wt% CeO_2 에 Cr_2O_3 가 첨가되었을 때의 기공분포로서 Cr_2O_3 가 첨가됨으로서 기공의 분율이 전체적으로 작아졌으며, 특히 큰 기공보다는 6 μm 이하의 작은 기공들의 소멸이 많이 일어난 것을 알 수 있다. UO_2 -5wt% CeO_2 에 ZrO_2 가 첨가된 경우에는(Fig. 3(d)) 2~10 μm 의 기공이 고르게 소멸되는 경향을 나타내었다.

Fig. 4는 UO_2 -5wt% CeO_2 와 UO_2 -5wt% CeO_2 에 0.2~0.4wt% Li_2SiO_3 , 0.3~0.5wt% LiAlO_2 , 0.1~0.3wt% Cr_2O_3 , 0.1~0.5wt% ZrO_2 를 첨가하여 1700°C에서 소결하였을 때의 첨가량에 따른 결정립분포 변화를 나타낸 것이다. Li_2SiO_3 , LiAlO_2 가 첨가된 경우에는 기공분포변화와 비슷한 모양의 결정립분포 변화를 나타내고 있다(Fig. 4 (a, b)). 즉, 결정립이 성장하면서 기공도 성장하는 경향을 나타내고 있다. Cr_2O_3 가 첨가된 경우에도 결정립성장이 일어났는데(Fig. 4(c)), 앞의 경우와 다른 것은 Cr_2O_3 가 첨가됨에 따라 기공의 성장이 일어난 것이

아니라 기공이 소멸되는 치밀화 거동을 나타내고 있다는 점이다. UO_2 -5wt% CeO_2 에 ZrO_2 가 첨가된 경우에는 기공이 소멸되면서 결정립은 거의 성장하지 않았음을 보여준다(Fig. 4(d)).

4 결론

UO_2 -5wt% CeO_2 분말에 Li_2SiO_3 , LiAlO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 를 첨가하여 1600°C, 1700°C에서 소결하였을 때 additive의 첨가에 따른 소결거동 변화를 관찰하였다.

1. 이온반경이 작은 additive(Li, Cr)가 첨가되면 1600°C, 1700°C에서 소결거동이 향상되지만, 이온반경이 큰 Zr이 첨가되면 1600°C에서는 첨가전보다 소결밀도가 낮아졌고, 1700°C에서는 첨가전보다 소결밀도가 증가하였다.
2. UO_2 -5wt% CeO_2 에 Li_2SiO_3 , LiAlO_2 를 첨가하여 1700°C에서 소결하면 결정립이 성장하면서, 작은 기공은 소멸되고 큰 기공이 생성되는 경향을 나타내었다. Cr_2O_3 를 첨가하여 소결하면 결정립은 현저히 증가하여도 기공의 크기가 증가하지는 않고, 전체 기공이 소멸되는 경향을 나타내었다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음

5. 참고문헌

1. Ryoichi Yuda and Katsumi Une, J. Nucl. Mater., 178(1991)195
2. R. Guldner and H. Schmidt, J. Nucl. Mater., 178(1991)152
3. C.T. Walker et al., J. Nucl. Mater., 245(1997)169
4. Richard J Easman and Stuard Tod, IAEA-SM-358/9
5. 김시형 외, 한국원자력학회, '94 춘계학술대회, p.579
6. 김시형 외, 한국원자력학회, '98 추계학술대회, p.267
7. P.T. Sawbridge et al, J. Nucl. Mater., 95(1980)119
8. S.A. Saltykov, Stereology edited by H. Elias, Proc. 2nd Int. Cong. for Stereology, New York: Springer-Verlag, (1967)163

Table. 1 Average grain size of UO_2 -5wt% CeO_2 pellet and those of doped with additives sintered at 1600°C and 1700°C in N_2 -8% H_2 atmosphere.

additive	amount (wt%)	1600°C	1700°C
Li_2SiO_3	0.2	5.5 μm	12.6 μm
	0.3	7.5 μm	13.7 μm
	0.4	7.3 μm	12.5 μm
LiAlO_2	0.3	9.6 μm	11.2 μm
	0.4	10.2 μm	11.8 μm
	0.5	9.2 μm	12 μm
Cr_2O_3	0.1	7.4 μm	16.7 μm
	0.2	8.3 μm	25.6 μm
	0.3	12.2 μm	30 μm
ZrO_2	0.1		10.4 μm
	0.2		8.1 μm
	0.5		9.8 μm

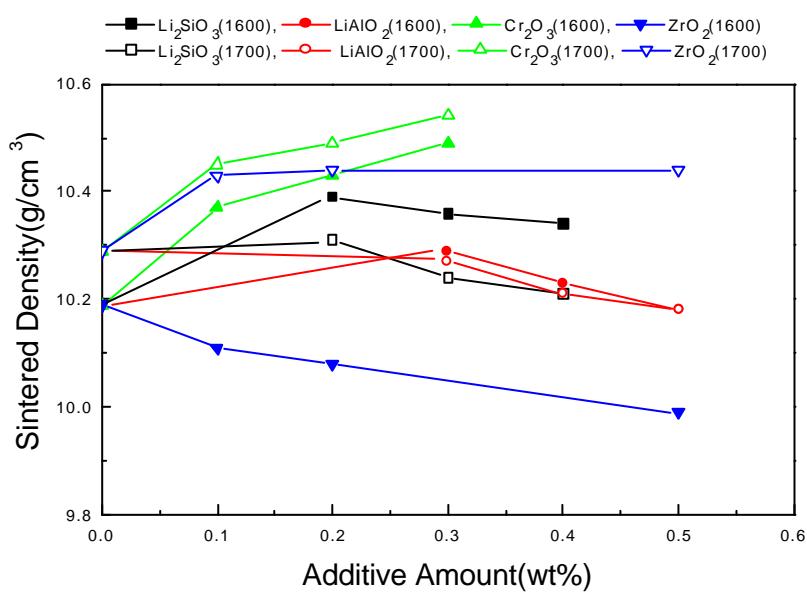


Fig. 1 Change in sintered density of UO_2 -5wt% CeO_2 pellet and those of doped with additives sintered at 1600°C and 1700°C in N_2 -8% H_2 atmosphere.

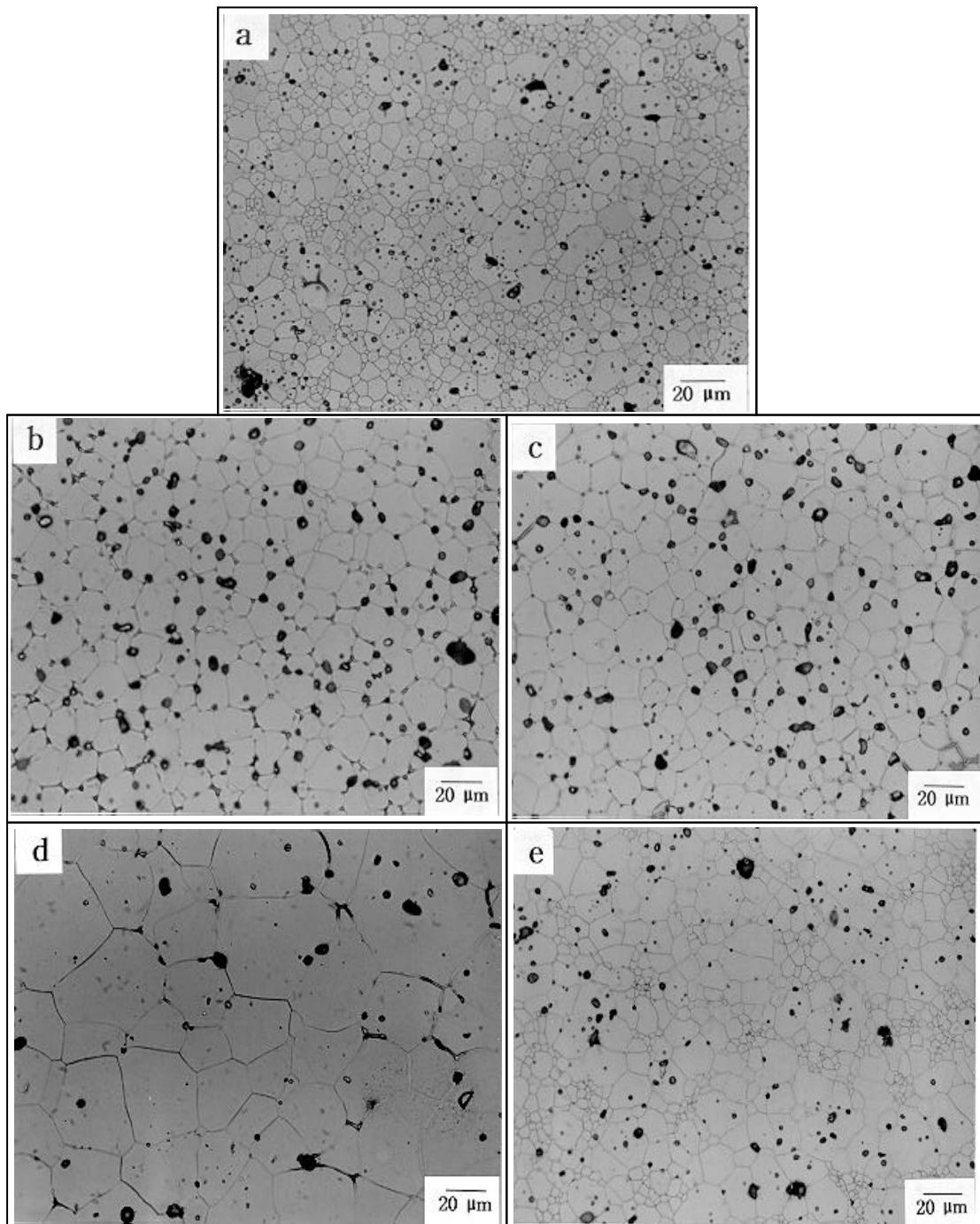


Fig. 2 Microstructure of UO₂-5wt%CeO₂ pellet and those of doped with additives sintered at 1700°C in N₂-8%H₂ atmosphere.

- (a) UO₂-5wt%CeO₂
- (b) UO₂-5wt%CeO₂-0.4wt%Li₂SiO₃
- (c) UO₂-5wt%CeO₂-0.5wt%LiAlO₂
- (d) UO₂-5wt%CeO₂-0.3wt%Cr₂O₃
- (e) UO₂-5wt%CeO₂-0.5wt%ZrO₂

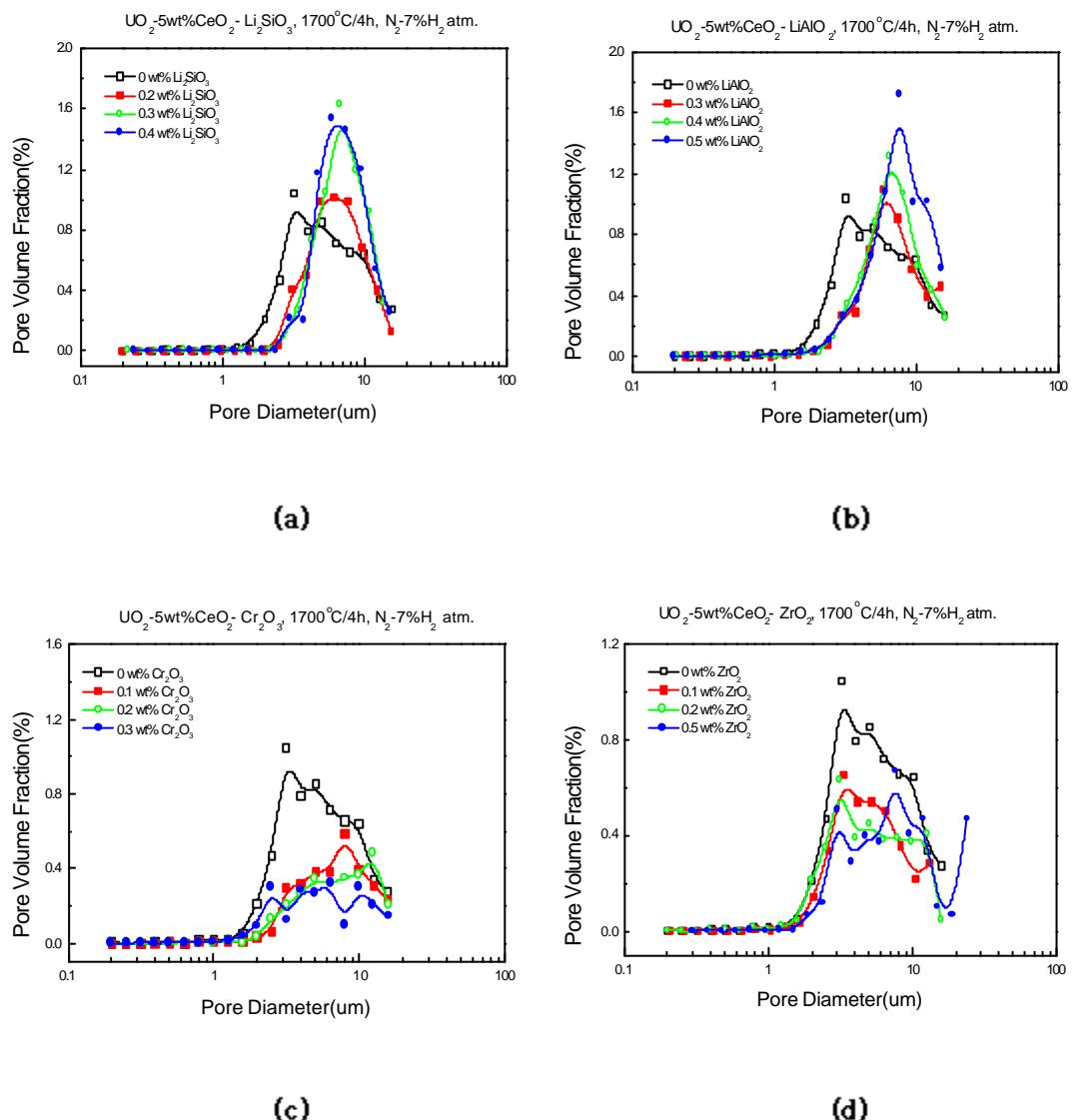


Fig. 3. Pore size distribution of $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt\%CeO}_2$ pellet and those of doped with additives as a function of additive amount

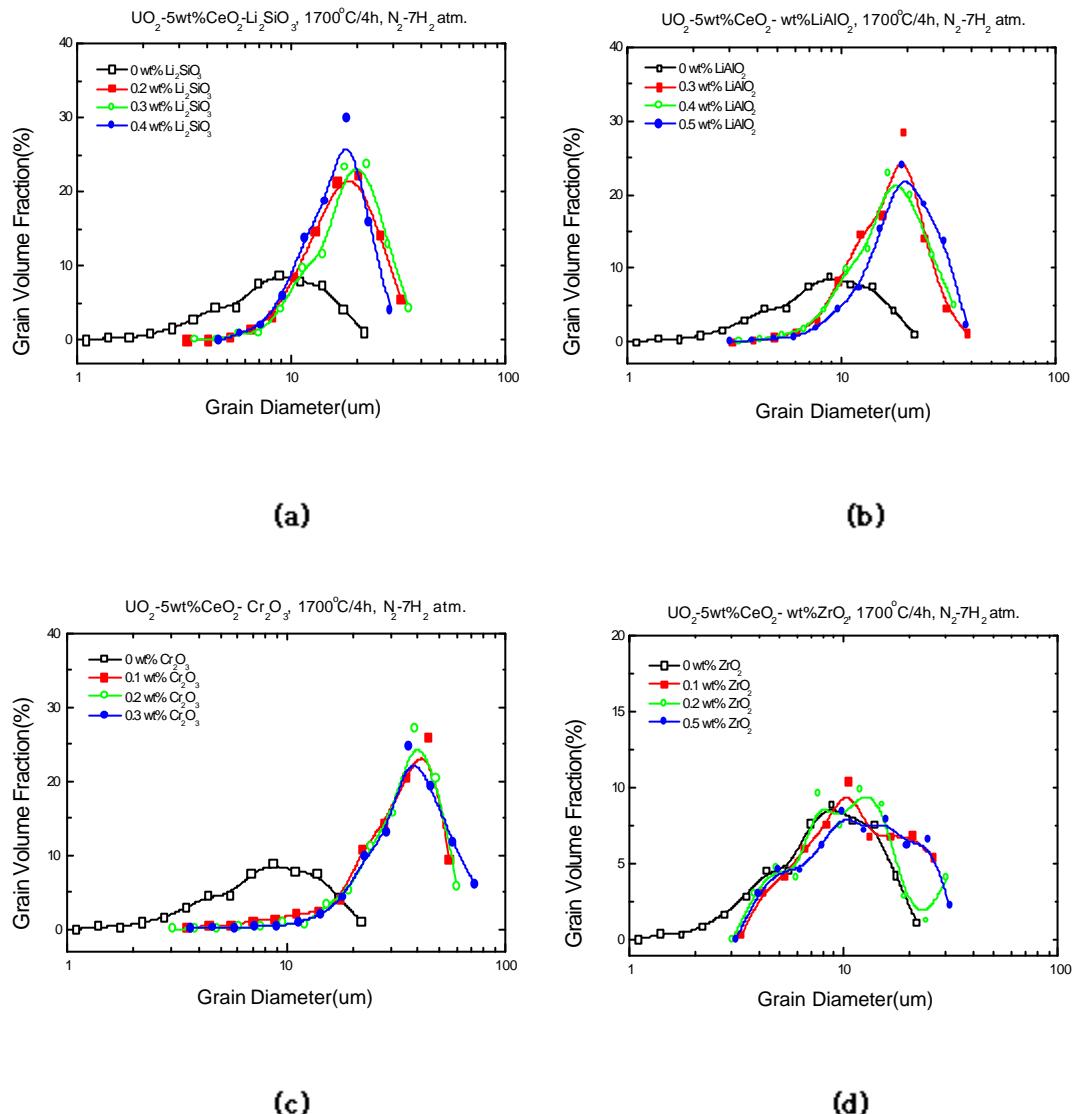


Fig. 4. Grain size distribution of UO_2 -5wt% CeO_2 pellet and those of doped with additives as a function of additive amount