

'99 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

(U,Ce)O₂ 의 저온 소결

Low Temperature Sintering of (U,Ce)O₂

나상호, 정창용, 김시형, 이영우, 손동성

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

UO₂-5wt%CeO₂ 의 2 단계(산화소결-환원처리) 저온소결에 따른 소결밀도와 결정립 크기 변화를 조사하였다. 산화소결 및 환원처리의 온도/분위기는 각각 1300-1600°C/CO₂ 그리고 1200°C/92%N₂-8%H₂ 이었다. 본 실험온도 구간에서 소결밀도는 온도에 관계없이 약 98%를 얻었으며, 또한 1300°C 를 제외하고는 큰 결정립을 얻었다 (1300°C ; 4.6 μ m, 1450°C ; 11.5 μ m, 1600°C ; 13.8 μ m). 1300°C 와 같이 낮은 소결온도에서 소결밀도는 크나 결정립이 작은 원인은 높은 승온속도 (5°C/분)에서 고밀화 활성화에너지가 입자성장 활성화에너지보다 크고 고용체 형성이 불완전하게 이루어졌기 때문인 것으로 사료되었다.

Abstract

The effect of two-stage (oxidative sintering-reducing treatment) low temperature sintering on the sintered density and grain size of UO₂-5wt%CeO₂ pellet was investigated. Temperature/atmosphere in oxidative sintering and reducing treatment is 1300-1600°C/CO₂ and 1200°C/92%N₂-8%H₂, respectively. In the present experimental temperature range, except at 1300°C, very high sintered density of about 98%T.D, and large grain size(>11 μ m) were obtained in UO₂-5wt%CeO₂ sintered pellets. It is believed that high density and small grain size of UO₂-5wt%CeO₂ sintered pellet in the lower sintering temperature such as 1300°C is due to a larger activation energy for densification than that for grain growth and incomplete formation of solid solution under the high heating rate(5°C/min).

1. 서론

UO₂ 펠렛은 일반적으로 분말처리, 성형 및 소결공정으로 이루어진 분말아금방법으로 제조되며, 이 중에서 UO₂ 펠렛의 소결공정은 일반적으로 Fig. 1(a)에 도시한 바와 같은 1 단계 소결과정, 즉 환원성분위기, 1700℃ 이상의 고온에서 수행된다. 반면에 Fig. 1(b)에 도시한 바와 같은 2 단계(산화소결-환원처리) 저온소결과정은 소결온도 저하에 따른 가공비용의 절감 등의 장점으로 인하여 이에 대한 많은 연구[1-6]가 이루어지고 있다. 이러한 장점은 가공비용이 비싼 MOX 연료 가공에 좀 더 타당성있게 적용할 수 있으며 또한 glove box 내에서 MOX 연료 제조용 소결로를 저온에서 사용할 수 있으므로 안전성 및 유지보수가 훨씬 용이할 것으로 사료된다. Kamath 등[7]은 이러한 장점을 바탕으로 [(U,Pu)O₂ ; 4-6%PuO₂] 펠렛을 저온소결하여 제조하였다고 보고하였다.

본 실험에서는 경수로용 혼합산화물 핵연료인 [(U,Pu)O₂] 대신에 이와 고온 열적 성질이 유사한 모의 혼합산화물인 (U,Ce)O₂ [5wt%CeO₂] 를 사용하여 2 단계(산화소결-환원처리) 저온소결과정으로 소결체를 제조하여 소결온도에 따른 소결밀도와 결정립크기를 조사하였다.

2. 실험 방법

시료는 ex-DC 감손 UO₂ (BNFL)분말에 CeO₂를 5wt% 첨가하여 2시간 혼합한 후 attrition mil 1을 이용하여 2시간 milling 하였다. 분쇄된 분말에 윤활제인 zinc stearate를 0.3wt% 첨가한 후 30분 혼합하였다. 첨가혼합된 분말은 복동식 유압프레스를 사용하여 300MPa 의 성형압력으로 성형체를 제조하였다.

소결은 2 단계(산화소결-환원처리)로 하였다. 산화소결용 개스는 CO₂, 환원처리를 개스는 92%N₂-8%H₂ 를 사용하였으며 개스교체 중간에 질소개스로 3분간 purging 하였다. 승온 및 냉각속도는 분당 5℃로 하였으며, dewaxing 은 산화성분위기, 800℃에서 1시간 하였다. 전체적인 소결체 제조공정을 Fig. 2 에 도시하였다. Table 1 에 소결조건 및 소결체의 소결밀도와 결정립크기를 수록하였다. 시료의 etching 은 thermal etching(CO₂, 1200℃, 2시간)하였으며, 결정립크기는 linear intercept 방법으로 측정하였다. 환원처리된 소결체의 O/M 비는 열중량법으로 측정한 결과 환원처리를 1200℃ 이상에서 할 경우에는 환원처리 온도에 관계없이 2.00 으로 나타났다.

3. 결과 및 토의

Fig. 3 은 모의혼합 핵연료인 UO₂-5wt%CeO₂ 의 2 단계 저온소결에 따른 소결밀도와 결정립크기 관계를 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 소결밀도는 1300℃ 이상의 산화소결온도

에서는 미미하게 증가하는 경향을 보이지만 약 98%T.D. 로 포화됨을 보여준다. 이러한 소결밀도는 경수로용 연료의 밀도시방을 벗어나므로 경수로용 연료시방에 적합한 소결밀도를 얻기 위해서는 소결온도 감소 또는 기공형성제의 첨가가 필요할 것으로 사료된다. 그러나 온도감소는 소결밀도를 감소시킬 수 있지만 뒤이어 기술할 결정립 크기에 영향을 미친다.

결정립크기는 산화소결온도가 증가할수록 급격하게 증가하는 경향을 보여준다. 예를 들어 1300, 1450 그리고 1600℃에서 결정립 크기는 각각 4.6, 11.5 그리고 13.8 μm 으로 산화소결온도가 증가할수록 증가하는 경향을 보여준다(Fig. 4 참조). 소결온도가 증가할수록 결정립 크기가 증가하는 것은 환원소결에서도 나타나며 이러한 원인은 소결온도가 결정립 성장에 크게 영향을 미치기 때문이다. 소결온도를 증가시키는 것은 산화소결의 장점을 상쇄시킬 수 있다. 그렇지만 경수로용 연료시방에 기준하여 볼 때 본 실험의 1300℃ 이하의 저온산화소결은 결정립 크기만을 고려할 경우 바람직하지 않은 것으로 사료된다.

Peehs 등[5]은 순수 UO_2 를 저온(1100-1250℃) 산화소결할 경우 소결밀도와 결정립 크기는 각각 95.1-95.8%T.D. 와 9.0-12.2 μm 라고 보고하였다. Assmann 등[4]은 이와 같이 저온에서도 높은 소결온도와 큰 결정립 크기를 얻을 수 있는 원인은 환원처리전의 고밀화에 영향을 미치는 과잉 산소의 존재때문인 것으로 해석하였다. Matzke [8]는 고밀화와 입자성장 kinetics 는 우라늄의 격자 확산계수에 의해 지배되며, UO_{2+x} 인 경우 우라늄의 격자확산계수는 x^2 에 비례하여 증가한다고 보고하였다. 따라서 hyperstoichiometric UO_2 에서 우라늄 확산은 상당히 빠르기 때문에 저온과 동시에 짧은 시간에 원하는 밀도와 결정립크기를 얻을 수 있다.

반면에 UO_2 -5wt% CeO_2 를 저온에서 산화소결할 경우 물론 순수 UO_2 의 산화소결온도보다는 높으므로 소결밀도는 높으나 결정립 크기가 낮은 원인은 승온속도와 고용체형성에 관련되는 것으로 추측된다. 나상호 등[9]은 UO_2 -5wt% CeO_2 를 산화성(CO_2)분위기하에서 1500℃(10시간 유지) 까지 승온속도(0.5-10℃/분)에 따른 소결밀도를 측정한 결과 승온속도가 증가할수록 소결밀도는 증가한다고 보고하였다. 이들은 승온속도가 증가할수록 고밀화의 활성화에너지, Q_d 가 입자성장 활성화에너지, Q_{gr} 보다 크게 되어 결정립 성장은 억제되고 소결밀도는 증가한다고 설명하였다. 또한 승온속도가 작을수록(≤ 1 ℃/분) 1070-1110℃ 근처에서 순수 UO_2 에서는 나타나지 않는 고밀화 지연 현상이 나타나며, 이러한 지연이 일어나는 원인을 고용체의 형성이 시작되기 때문이라고 보고하였다.

따라서 본 실험에서는 승온속도를 분당 5℃로 하여 UO_2 -5wt% CeO_2 혼합산화물을 저온산화소결하였으므로 고밀화 활성화에너지보다 입자성장 활성화에너지보다 상대적으로 작고, 고용체형성이 불완전하여 소결밀도는 높게 얻을 수 있었으나 결정립 크기는 작은 것으로 사료되었다. 결과적으로 UO_2 -5wt% CeO_2 와 같은 혼합산화물을 저온산화할 경우 가능한 한 승온속도를 작게 하면

결정립은 충분히 성장되고, 고용체 형성은 양호하고 바람직한 소결밀도를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

경수로용 혼합산화물연료의 모의 혼합산화물인 UO_2 -5wt% CeO_2 를 2단계(산화소결(CO_2)-환원 처리($92N_2$ - $8H_2$)) 저온소결(1300 - $1600^\circ C$)하여 온도에 따른 소결밀도와 결정립 크기를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) UO_2 -5wt% CeO_2 혼합산화물을 2단계 저온소결할 경우 본 실험 온도구간에서는 소결밀도는 약 98%T.D. 로 포화를 이루었다. 반면에 결정립 크기는 온도증가에 따라 급격히 증가하는 경향을 보여주었다.
- 2) $1300^\circ C$ 이하의 소결온도로 저온산화소결할 경우 소결밀도는 97%T.D. 이상으로 높게 나타났으나 결정립 크기는 $4.6\mu m$ 로 작게 나타났다. 이러한 결과는 경수로용 연료시방(소결밀도 : $95 \pm 1.4\%$, 결정립 크기 : 5 - $30\mu m$)과 비교할 때 소결밀도는 상대적으로 높고 결정립 크기는 상대적으로 낮기 때문에 바람직하지 않다.
- 3) 경수로용 연료시방에 적합한 소결밀도를 얻기 위하여는 소결온도를 저하시켜야 하나 상대적으로 결정립 크기가 감소하므로 소결밀도를 감소시키면서 결정립 크기를 가능한 한 크게 하기 위해서는 다음과 같은 인자가 고려되어야 할 것으로 사료된다.
 - 승온속도 조정
 - 기공형성제 및 적절한 결정립 성장 촉진제 첨가

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] K. Langrod, Am. Ceram. Soc. Bull., 39(7)(1960)366-369
- [2] N. Fuhrman, L.D. Hower and R.B. Holden, J. Am. Ceram. Soc., 46(3)(1963)114-121
- [3] Y. Harada, J. Nucl. Mater., 245(1997)217-223
- [4] H. Assmann, W. Doerr and M. Peehs, J. Nucl. Mater., 140(1986)1-6
- [5] M. Peehs, H. Assmann, R. Manzel and V. Mathieu, IAEA-SM-288/23, 481-491

- [6] 정창용 등, 한국원자력학회, '99춘계학술발표회(1999) p. 265
- [7] H.S. Kamaath, D.S.C. Purushotham, D.N. Sah and P.R. Roy, Proc. IAEA-SM- on Improved Utilization of Water Reactor Fuel with Special Emphasis on Extended Burnups and Plutonium Recycling, Mol, Belgium, May 7-11, 1984
- [8] H. -J. Matzke, in : Plutonium 1975 and other Actinides, Eds. H. Blank and R. Lindner (North-Holland, Amsterdam, 1976) pp.801-831
- [9] 나상호, 김시형, 정창용, 이영우, 손동성, 한국원자력학회, '99춘계학술발표회논문집(1999), p.264

Table 1. 소결조건에 따른 소결밀도 및 결정립크기

2-stage sintering		소결 밀도		결정립 크기 (μm)
산화소결온도($^{\circ}\text{C}$) /시간(hrs)	환원처리온도($^{\circ}\text{C}$) /시간(hrs)	(g/cm^3)	%T.D.	
1300/5	1300/2	10.40	97.37	4.58
1450/5	1200/2	10.43	97.66	11.46
1600/5	1200/2	10.46	97.94	13.79

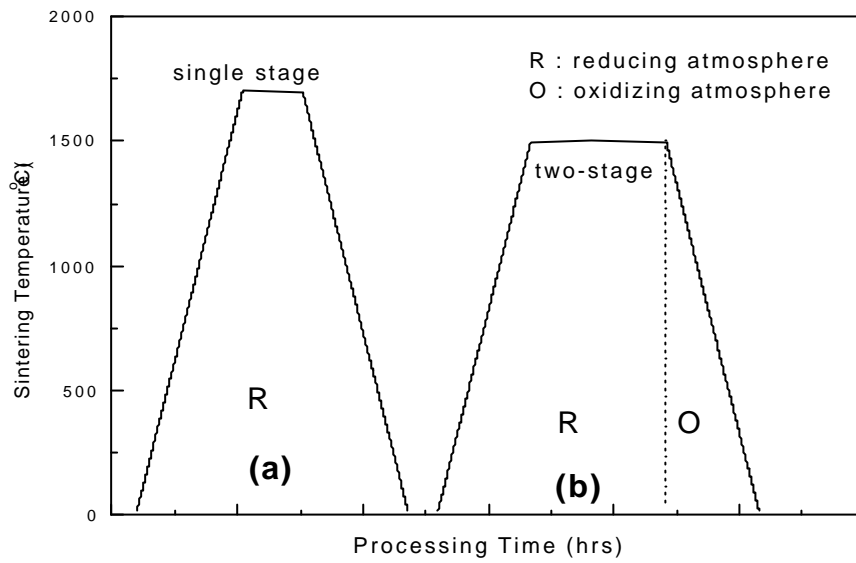


Fig. 1. Comparison of reducing and oxidizing sintering processes for UO_2 pellets.

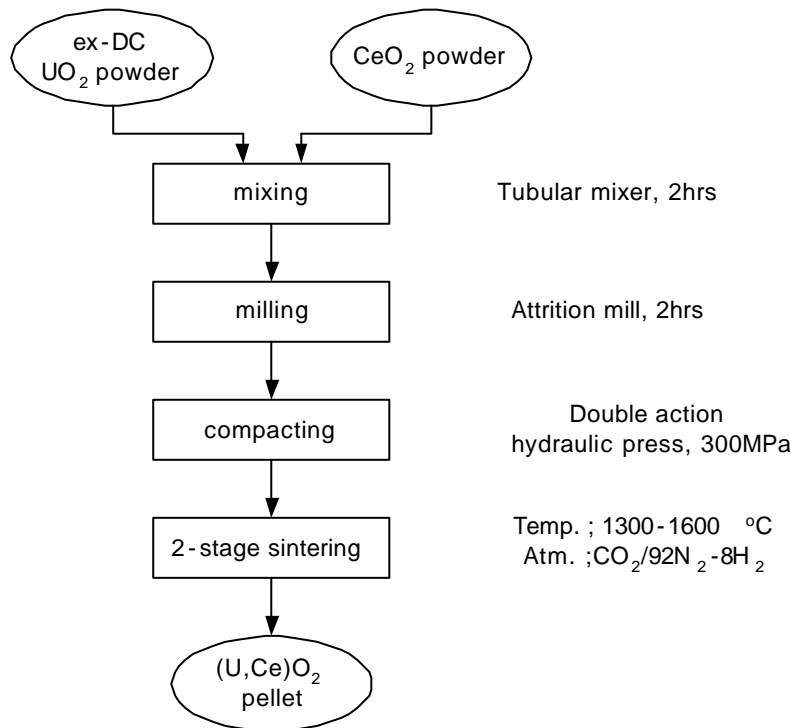


Fig. 2. Schematic flow diagram of $(U,Ce)O_2$ pellet fabrication

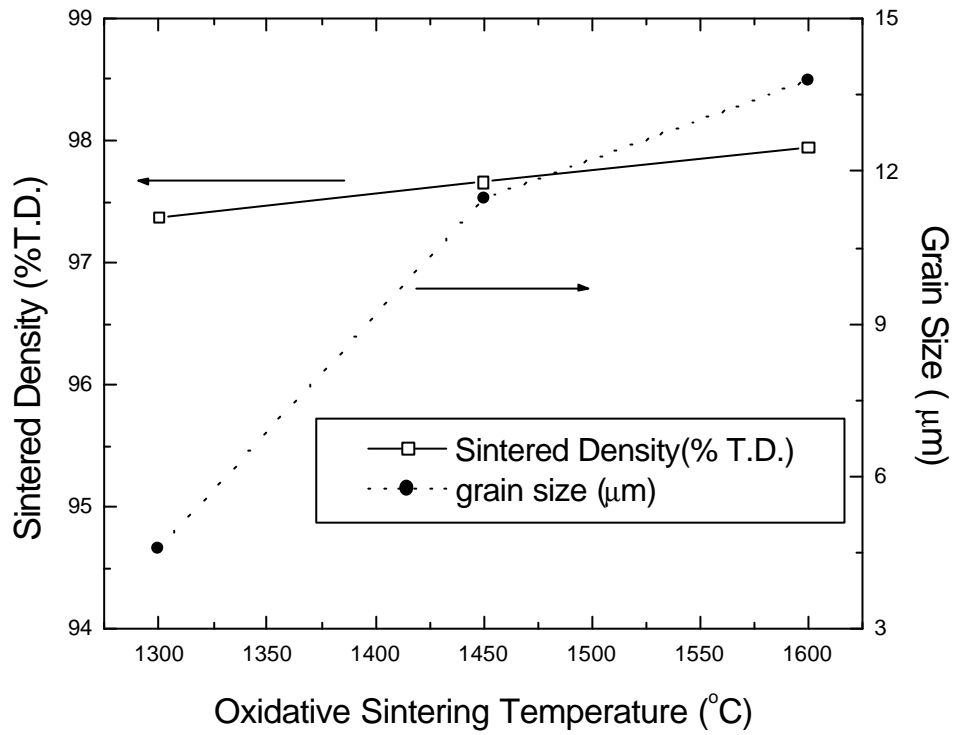


Fig. 3. Sintered density and grain size of $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ as a function fo oxidative sintering temperature.

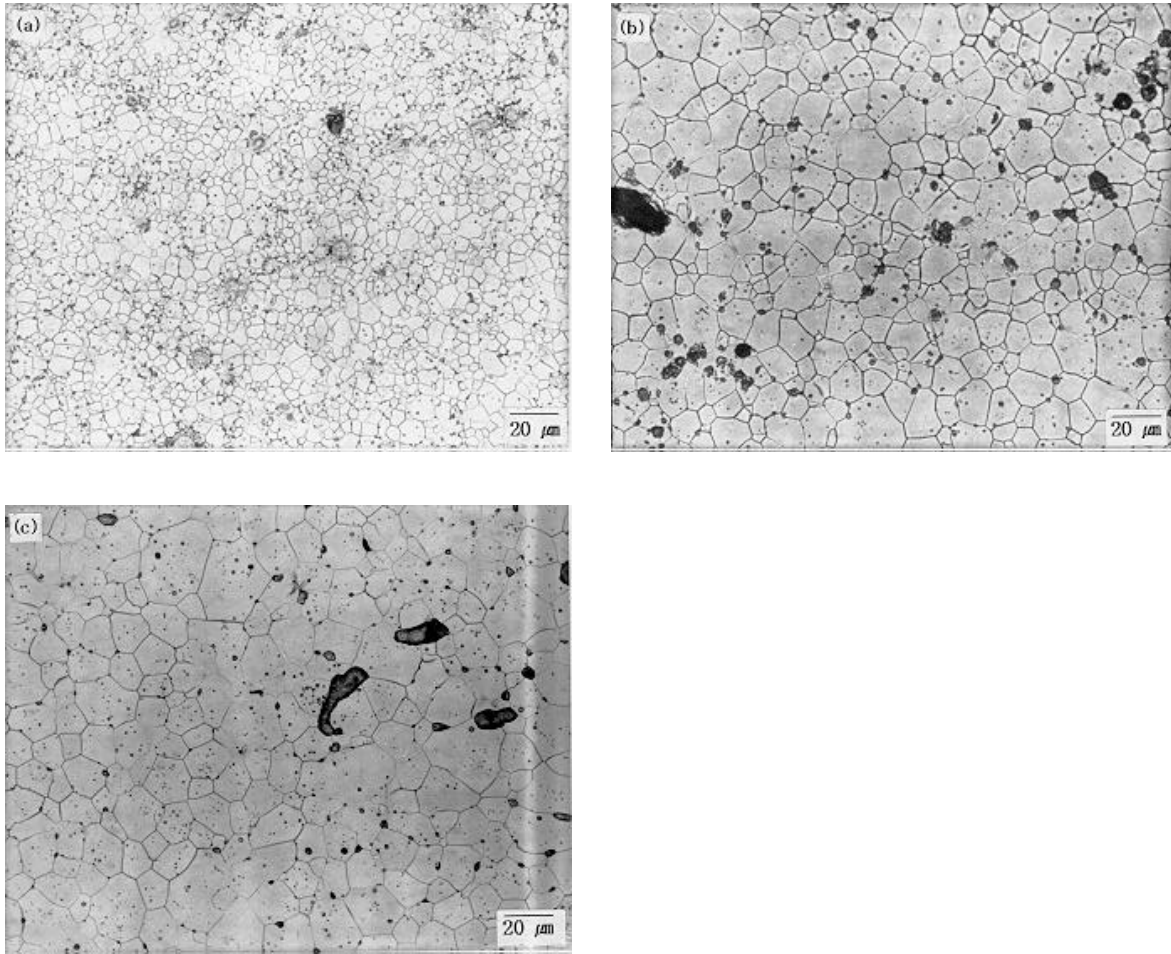


Fig. 4. Grain size of $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ at different oxidative sintering temperature
(a) 1300°C ; $4,6, \mu\text{m}$, (b) 1450°C ; $11,5\mu\text{m}$, and (c) 1600°C ; $13,8\mu\text{m}$