'99 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

기공형성제 첨가가 $(U,Ce)O_2$ 의 산화소결조건에서 소결밀도 및 기공크기에 미치는 영향

The Effect of Pore Former Addition on the Sintered Density and Pore Size of $(U,Ce)O_2$ in the Oxidative Sintering Condition

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

요 약

UO_2-5wt%CeO_2 의 산화소결 조건(온도 ; 1450 과 1600℃)에서 기공형성제 첨가에 따른 소결밀도와 기공크기 분포 변화를 조사하였다. 기공형성제 첨가량에 따라 소결밀도는 선형적으로 감소하는 경향을 보여주었다. 즉 기공형성제 첨가량 1wt% 당 소결밀도는 약 3.7%T.D. 감소하였다. 또한 기공형성제 첨가량이 증가할수록 기공크기 분포는 뚜렷한 bimodal 형태를 이루며 조대한 기공쪽으로 천이하는 경향을 나타냈다.

Abstract

The effect of pore former addition on the sintered density and pore size distribution of UO_2-5wt%CeO_2 pellet at the two different temperatures(1450 and 1600℃) in oxidative sintering. Sintered density decreases linearly as the added amount of pore former increases. That is, the decrement of sintered density is about 3.7%T.D. per 1wt% of pore former addition. The type of pore size distribution shows more remarkable bimodal type and shifts to larger pore size as the added amount of pore former increases.

1. 서 론

핵연료의 소결밀도 및 기공크기 분포는 원자로의 노내거동 즉 고밀화 및 부피팽창(swelling)에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[1]. 순수 UO_2 펠렛제조 공정중에서 소결밀도 및 기공크기를 조절하기 위하여 기공형성제를 소량 첨가하고 있다. 일반적으로 UO_2 소결체는 환원성분위기하에서 1700℃ 이상의 고온에서 제조된다. 가공비용의 절감과 작업의 안전성을 고려하여 2 단계(산화소결-환원처리) 저온소결과정에 대하여 많은 연구[2-6]가 이루어지고 있으며 지금은 가동중지되었지만 독일[7]에서는 pilot-scale 규모로 생산되기도 하였다. 특히 가공비용이 비싸고 glove box 내에서의 작업과 같은 특이성을 갖는 혼합산화물 핵연료가공에 이러한 저온산화소결공정은 좀 더 타당성있게 적용할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 glove box 내에서 MOX 연료 제조용 소결로를 저온에서 사용할 수 있으므로 안전성 및 유지보수가 훨씬 용이할 것으로 사료된다. Kamath 등[8]은 이러한 장점을 바탕으로 $(U,Pu)O_2$ [4-6%PuO_2] 펠렛을 저온소결하여 제조하였다고 보고하였다.

본 실험에서는 경수로용 혼합산화물 핵연료인 [$(U,Pu)O_2$] 대신에 이와 고온 열적 성질이 유사한 모의 혼합산화물인 [$(U,Ce)O_2$; 5wt%CeO_2] 에 기공형성제를 첨가하여 2 단계(산화소결-환원처리) 저온소결과정으로 소결체를 제조하여 기공형성제 첨가에 따른 소결밀도와 기공크기 및 그 분포를 조사하였다. 또한 경수로는 본질적으로 농축 이산화우라늄 연료용으로 설계되었으므로 혼합산화물 연료 역시 기존의 농축 이산화우라늄 연료노심에 장전되어야 하므로 농축 이산화우라늄 연료의 시방에 폭넓게 따를 것으로 사료되어 이의 시방에 적합한 혼합핵연료를 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

시료는 ex-DC 감손 UO_2 (BNFL)분말에 CeO_2를 5wt% 첨가하여 2시간 혼합한 후 attrition mill 을 이용하여 2시간 milling 하였다. 분쇄된 분말에 기공형성제인 ADCA(Azodicarbon amide, $C_2H_4N_4O_2$)를 0-1.0wt% 그리고 윤활제인 zinc stearate를 0.3wt% 첨가하여 Tubular mixer를 사용하여 30분 혼합하였다. 첨가혼합된 분말은 복동식 유압프레스를 사용하여 300MPa 의 성형압력으로 제조하였다.

소결은 2 단계(산화소결-환원처리)로 하였다. 산화소결용 개스는 CO_2, 환원처리용 개스는 92%N_2-8%H_2 를 사용하였으며으며 개스교체 중간에 질소개스로 3분간 purging 하였다. 승온 및 냉각속도는 분당 5℃로, dewaxing 은 산화성분위기, 800℃에서 1시간, 그리고 산화성 분위기 소결온도(2조건 ; 1450 과 1600℃)에서 5시간 유지하였으며, 환원처리는 1200℃에서 2시간 하였다. 전

체적인 소결체 제조공정을 그림 1 에 도시하였다. 표 1 에 소결온도와 기공형성제 첨가량에 따른 소결밀도와 결정립 크기를 수록하였다. 시료의 etching 은 thermal etching(CO_2, 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

그림 2 는 모의혼합 핵연료인 UO_2-5wt%CeO_2 펠렛의 2 단계 저온소결온도 및 기공형성제 첨가량에 따른 소결밀도의 변화를 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 산화소결온도가 증가할수록 기공형성제 첨가량 유무에 관계없이 소결밀도 및 결정립 크기가 증가하는 경향을 보여준다. 1400℃ 이상의 온도로 산화소결할 경우 경수로용 연료 시방의 소결밀도(95.3±1.4%T.D.)보다 큰 소결밀도(>97.5%T.D.)를 얻는다. 산화소결의 경우, 과잉의 산소가 존재하며, 이러한 과잉의 산소는 고밀화에 영향을 미치는 우라늄의 확산계수를 증가시키기 때문에 소결밀도는 증가한다[9]. 나상호 등[10]은 1450℃ 미만의 온도에서 산화소결하여도 소결밀도는 크게 얻을 수 있지만 (>97%T.D.) 결정립 크기가 4.6㎛ 로 작게 나타나 경수로용 연료로 적합하지 않다고 보고하였다. 따라서 산화소결할 경우 적어도 1450℃ 이상의 온도에서 소결하여야만 적합한 결정립 크기를 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 반면에 이와 같은 온도에서는 소결밀도가 상당히 높으므로 노내조사시 고밀화의 효과를 줄일 수 있는 조대 기공을 형성함과 동시에 소결밀도를 감소시킬 수 있는 기공형성제 첨가 등을 고려하여야 한다. 그림에서 보는 바와 같이 UO_2-5wt%CeO_2 펠렛의 소결밀도는 산화소결온도에 관계없이 기공형성제 첨가량에 따라 선형적으로 즉, $y = a - bx$ 의 함수로 감소함을 보여준다. 여기서 y 는 이론밀도 백분율, a 는 절편 그리고 b 는 기공형성제 첨가량(wt%)이다. 예를 들어, 소결온도가 1450℃ 인 경우 y(%T.D.) = 97.46%T.D. - 3.70x, 1600℃ 인 경우 y(%T.D.) = 97.94%T.D. - 3.74x 의 관계를 보여준다. 즉, 기공형성제를 1wt% 첨가할수록 소결밀도는 약 3.7%T.D. 씩 감소함을 보여준다.

그림 3 에 산화소결온도 1450 과 1600℃에서 기공형성제 첨가량 (0 과 0.7wt%)에 따른 결정립 크기를 도시한 것이다. 표 1 과 그림 3 에 나타낸 바와 같이 결정립 크기는 1450 와 1600℃에서 각각 약 11과 13㎛ 이상으로 나타났다. 또한 기공형성제 첨가량에 따라 결정립 크기가 조금 증가하는 경향을 보여주는데 이에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 추측된다. 일반적으로 기공형성제나 윤활제를 첨가할 경우, 이러한 재료는 탄소를 함유한 물질이므로 O/U 비를 일부 환원시키므로 소결성은 저하되는 것으로 보고되고 있다[2,3].

이상의 모의 혼합산화물 핵연료인 UO_2-5wt%CeO_2 의 결과로부터 혼합산화물을 산화소결할 경우 glovebox 사용 등의 특이성과 안전성 그리고 가격저하 등을 고려하여 1450℃에서 기공형성제를 약 0.6wt% 첨가할 경우 소결밀도는 약 95%, 결정립 크기는 약 12㎛를 얻을 수 있을 것으로 예상되므로, 이러한 조건이 경수로용 연료시방에 적합한 혼합산화물 핵연료의 제조조건으로 사료된다.

그림 4는 산화소결온도 1450℃에서 기공형성제 첨가량(0-1.0wt%)에 따른 UO_2-5wt%CeO_2 펠렛의 기공구조를 도시한 것이며, 그림 5 는 그림 4를 image analyser를 사용하여 기공크기 분포도를 도시한 것이다. 그림 5 에서 보는 바와 같이, 기공크기 분포는 기공형성제 첨가량에 관계없이 bimodal 형태를 이루고 있지만, 그 첨가량에 증가할수록 보다 bimodal 형태는 뚜렷하게 나타났으며, 동시에 큰 기공크기 쪽으로 천이됨을 보여준다. 이러한 기공크기의 형태 및 분포는 고밀화/부피팽창 등과 같은 노내거동에 양호한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

4. 결론

경수로용 혼합산화물연료의 모의 혼합산화물인 UO_2-5wt%CeO_2 를 2단계(산화소결(CO_2)-환원처리($92N_2$-$8H_2$)) 소결방법으로 소결온도(1450, 1600℃) 및 기공형성제 첨가량(0-1.0wt%)에 따른 소결밀도, 결정립 크기 그리고 기공크기 분포를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 경수로용 연료에 적합한 결정립 크기를 얻기 위하여는 산화성분위기하에서 1450℃ 이상의 온도가 요구된다. 그러나 이러한 온도에서는 소결밀도가 ,97%T.D. 이상이므로 원하는 소결밀도를 얻기 위해서는 기공형성제 첨가가 필요하다.
2) 기공형성제를 첨가할 경우 소결밀도는 1% 첨가당 약 3.70%T.D. 가 감소되지만 결정립 크기에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.
3) 기공형성제 첨가에 관계없이 기공크기 분포는 bimodal 형태이지만 기공형성제 첨가량이 증가할수록 그 형태는 뚜렷해지며 동시에 조대한 기공쪽으로 천이되는 경향을 보였다.
4) 경수로용 혼합산화물 핵연료를 산화소결할 경우 소결온도는 1450℃ 이상, 기공형성제는 약 0.6wt%의 첨가가 요구되는 것으로 사료되었다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고 문헌

[1] H. Assmann, W. Doerr and M. Peehs, J. Am. Ceram. Soc., 67(9)(1984)631-636

[2] K. Langrod, Am. Ceram. Soc. Bull., 39(7)(1960)366-369

[3] N. Fuhrman, L.D. Hower and R.B. Holden, J. Am. Ceram. Soc., 46(3)(1963)114-121

[4] Y. Harada, J. Nucl. Mater., 245(1997)217-223

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

[6] 정창용 등, 한국원자력학회, '99춘계학술발표회(1999) p.265

[7] M. Peehs, H. Assmann, R. Manzel and V. Mathieu, IAEA-SM-288/23, 481-491

[8] 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

[9] H. -J. Matzke, in : Plutonium 1975 and other Actinides, Eds. H. Blank and R. Lindner (North-Holland, Amsterdam, 1976) pp.801-831

[10] 나상호, 정창용, 김시형, 이영우, 손동성, 한국원자력학회, '99추계학술발표 예정(1999),

표 1. 소결온도 및 기공형성제 첨가량에 따른 소결밀도 및 결정립 크기

산화소결온도(℃)/유지시간(hrs)	환원처리온도(℃)/유지시간(hrs)	기공형성제 첨가량(wt%)	평균 소결밀도		결정립크기 (㎛)
			g/cm^3	%T.D.	
1450/5	1200/2	0	10.41	97.5	11.5
		0.5	10.22	95.7	11.1
		0.7	10.12	94.8	13.8
		1.0	10.02	93.8	12.4
1600/2		0	10.46	97.9	13.8
		0.5	10.26	96.1	14.1
		0.7	10.18	95.3	15.3
		1.0	10.06	94.2	16.3

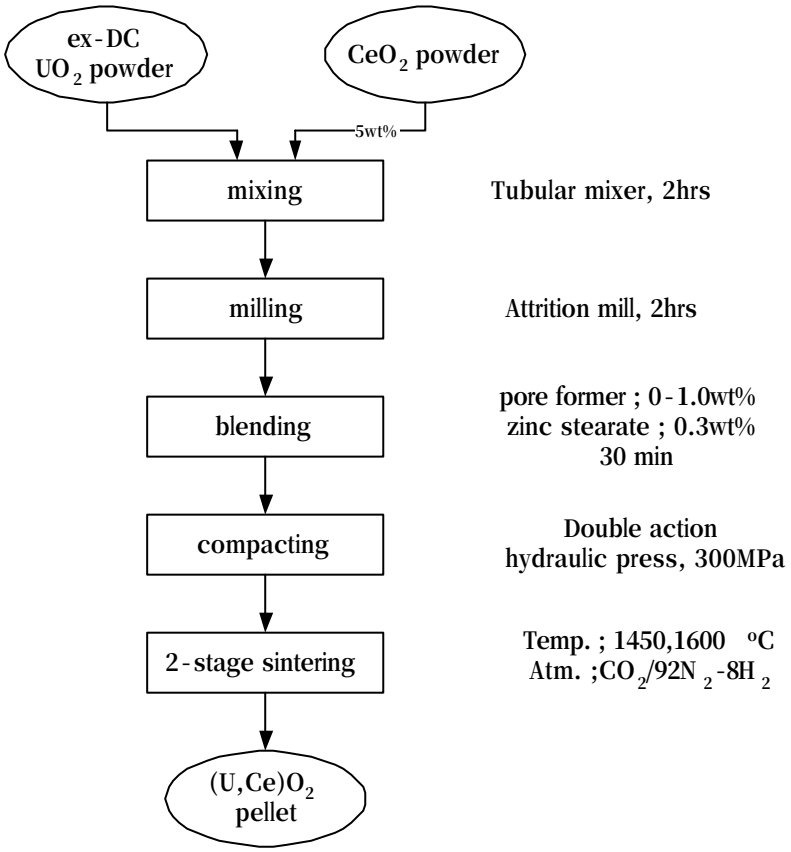

그림 1. $(U,Ce)O_2$ 펠렛제조의 개략적인 공정 흐름도

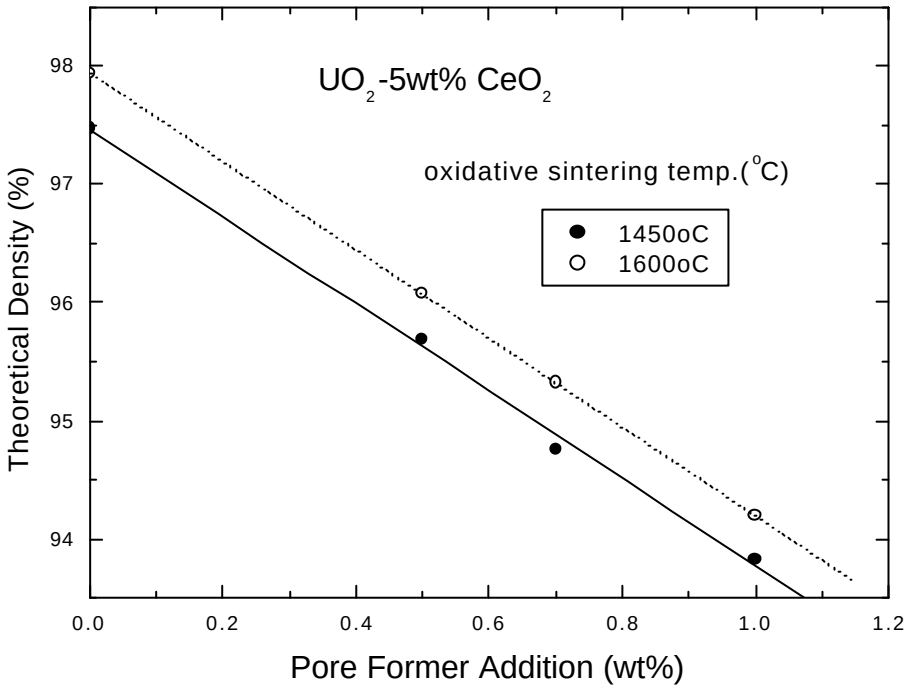

그림 2. 소결산화 온도 및 기공형성제 첨가량에 따른 소결밀도 변화

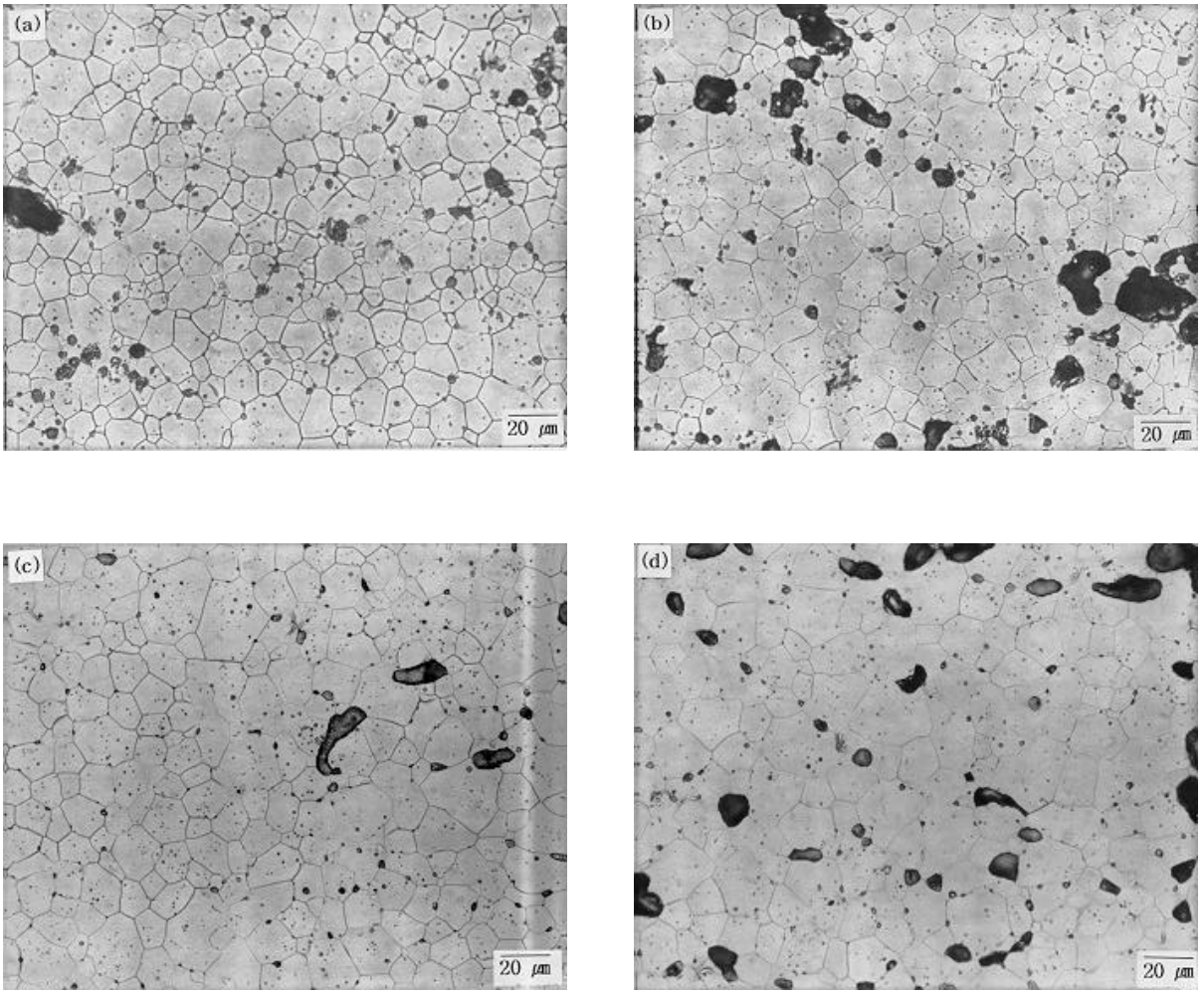

그림 3. 산화소결온도 및 기공형성제 첨가량에 따른 UO_2-5wt%CeO_2 펠렛의 결정립 크기
((a) ; 1450℃, 0wt% (11.5㎛), (b) ; 1450℃, 0.7wt% (13.8㎛),
(c) ; 1600℃, 0wt% (13.8㎛), (d) ; 1600℃, 0.7wt% (15.3㎛))

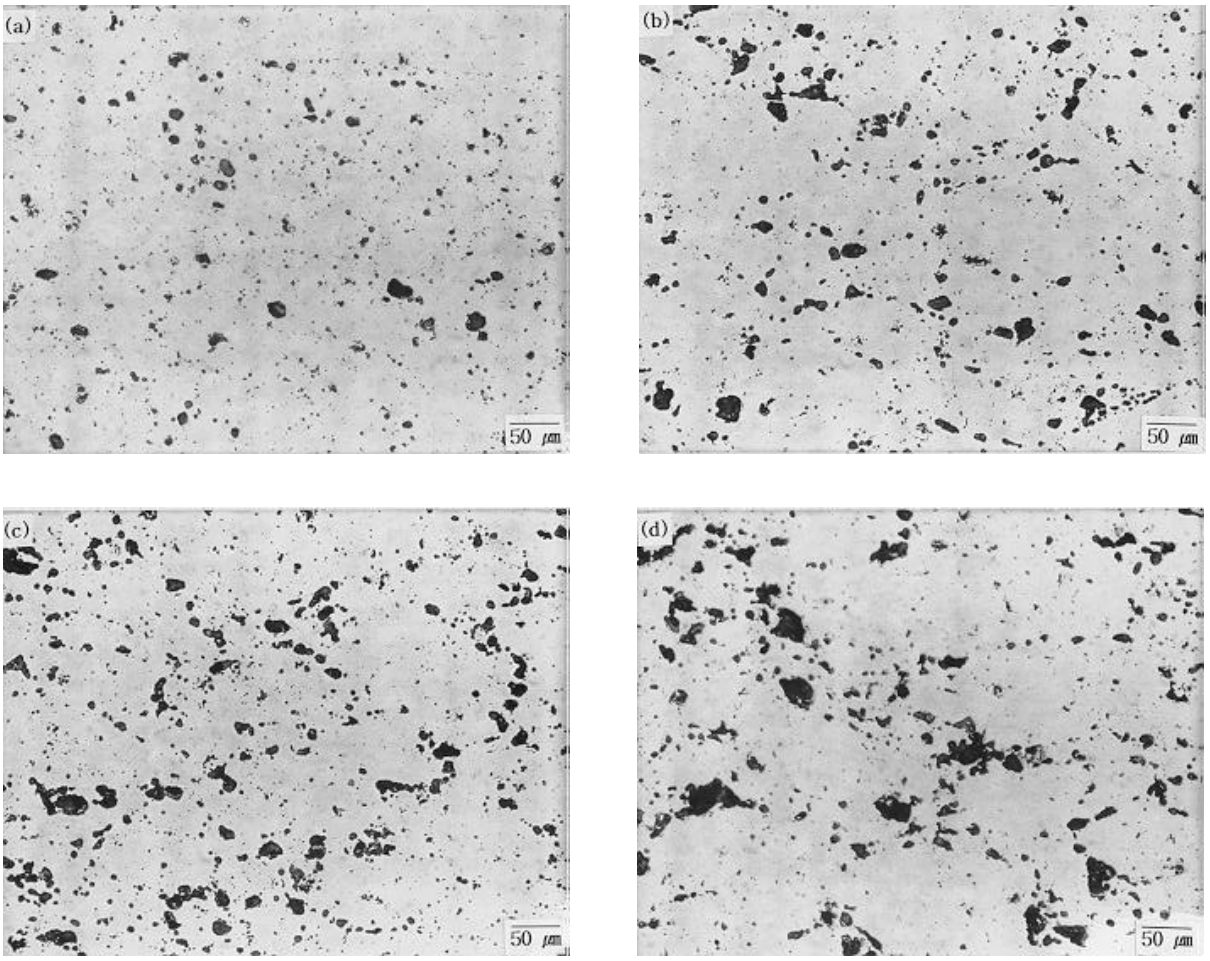

그림 4. 산화소결온도 1450℃에서 기공형성제 첨가량에 따른 UO_2-5wt%CeO_2 펠렛의 기공구조
((a) ; 0wt%, (b) ; 0.5wt%, (c) ; 0.7wt% and (d) ; 1.0wt%)

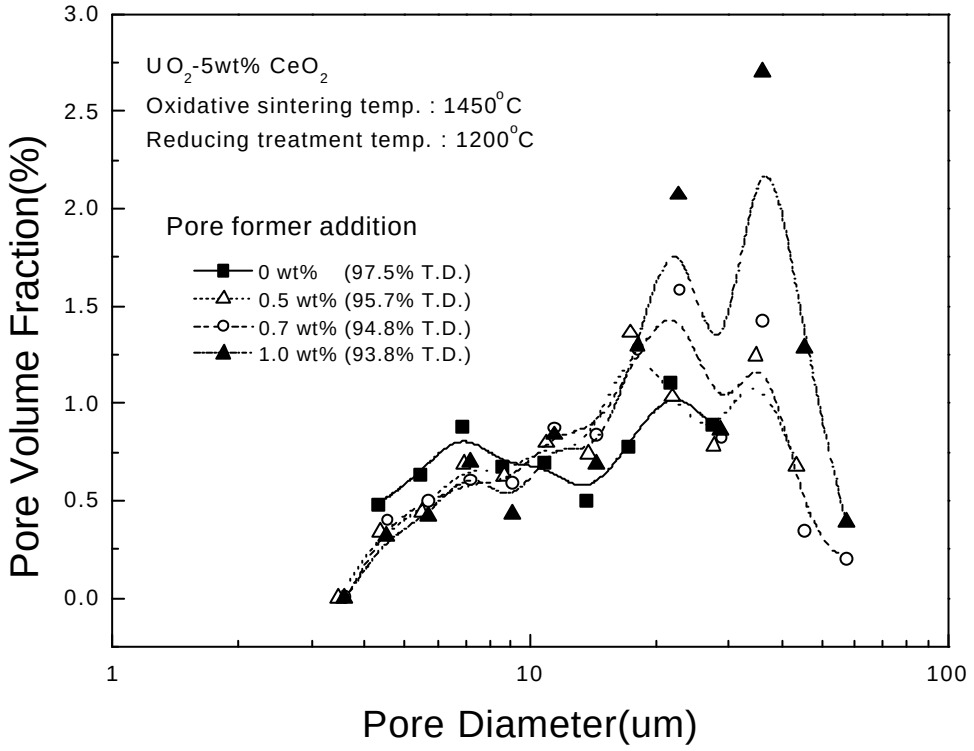

그림 5. 산화소결온도 1450℃에서 기공형성제 첨가량에 따른 기공크기 분포