

첨가제가 $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 핵연료의 소결 거동에 미치는 영향

Effect of Additives on Sintering Behavior of $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ Fuel

장기원, 김건식, 송근우, 정연호
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

(AUC- $\text{UO}_2+6\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$) 혼합분말에 Nb_2O_5 , TiO_2 , Ta_2O_5 , MgO , V_2O_5 , Cr_2O_3 를 혼합하고, 1730°C 에서 4시간 동안 수소분위기에서 소결하면서, 첨가제가 치밀화 및 결정립 크기에 미치는 영향을 연구하였다. 첨가제를 첨가하지않은 $\text{UO}_2\text{-}6\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ 소결체는 약 91%TD 밀도 및 $4\mu\text{m}$ 의 결정립 크기를 갖는다. TiO_2 를 첨가할 경우 소결밀도가 크게 높아지며, 실험에 사용된 첨가제중 소결밀도를 93.5%TD 이상으로 높일 수 있는 첨가제는 TiO_2 , Ta_2O_5 , V_2O_5 이다. 소결체의 결정립 크기는 TiO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 첨가에 의해서 $6\mu\text{m}$ 이상으로 커진다. $\text{UO}_2\text{-}6\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ 소결에서 치밀화가 지연되는 $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ 온도범위에서 TiO_2 첨가는 치밀화를 촉진시킨다.

Abstract

The effect of additives on densification and grain growth of $\text{UO}_2\text{-}6\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ fuel has been studied. Nb_2O_5 , TiO_2 , Ta_2O_5 , MgO , V_2O_5 and Cr_2O_3 were added to the powder mixture of UO_2 and Gd_2O_3 and sintered at 1730°C for 4 hours in hydrogen. The $\text{UO}_2\text{-}6\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ pellet without additives had a density of about 91 %TD and a grain size of $4 \mu\text{m}$. However, the addition of TiO_2 apparently enhanced the sintered density of the $\text{UO}_2\text{-}6\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ pellet. Of the tested additives, TiO_2 , Ta_2O_5 and V_2O_5 are able to increase the sintered density up to 93.5 %TD. The grain size of the $\text{UO}_2\text{-}6\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ pellet was increased up to $6 \mu\text{m}$ by the addition of TiO_2 , Cr_2O_3 and V_2O_5 . It was found that the addition of TiO_2 enhanced significantly the densification of green pellets of $\text{UO}_2\text{-}6\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ at temperatures in the range of 1400°C to 1600°C .

1. 서론

$\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 핵연료는 원자로심의 주기초 잉여 반응도를 억제하기 위한 가연성흡수제 (burnable absorber)로서 오랫동안 경수로에서 사용되고 있다.[1-2] 초기에는 Gd_2O_3 함량이 낮았는데 노심운전 주기가 계속 늘어남에 따라 Gd_2O_3 농도가 점점 높아져서 현재는 8~10wt%정도가 사용되고 있다. $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 핵연료의 제조기술은 UO_2 핵연료의 기술을 기초로 하여 개발되었으나, UO_2 핵연료보다 치밀화가 어렵고 미세조각이 불균일하기 때문에 제조에 더욱 높은 기술이 요구된다. $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 핵연료의 미세조각에서는 Gd의 농도분포가 균일해야 하며, free Gd_2O_3 의 입자크기도 제한을 받는다. 이러한 점을 개선하기 위하여

UO₂-Gd₂O₃분말제조방법[3], 소결분위기 조절[1, 4]등의 많은 연구가 수행되고 있다.

UO₂-Gd₂O₃ 핵연료를 제조하는 일반적인 방법은 UO₂분말과 Gd₂O₃분말을 같이 분쇄하여 소결성을 높이면서 동시에 균질한 혼합을 실현한 후 정상적인 UO₂소결체 제조공정과 비슷한 조건에서 소결한다. 대용량의 분쇄공정에서는 조건 설정이 어렵고 또한 미립 분말이 비산하기 때문에 작업 환경이 매우 나빠지게 된다. 따라서 UO₂분말과 Gd₂O₃분말을 같이 분쇄하지 않고 소결하는 것이 바람직하다.

본 연구에서는 분말을 분쇄하지 않고 UO₂-Gd₂O₃소결체를 제조하기 위하여 첨가제가 UO₂-Gd₂O₃소결체의 치밀화 및 결정립 성장에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 AUC공정으로 제조한 UO₂ 분말을 사용하였으며, 첨가제는 Nb₂O₅, TiO₂, Ta₂O₅, MgO, V₂O₃, Cr₂O₃를 사용하였다. 첨가제 종류별 첨가량은 ASTM 시방의 허용한계 내외로 결정하였고, 자세한 내용을 표 1에 나타내었다. UO₂ 분말에 6wt%Gd₂O₃를 혼합하였다. 혼합방법은 UO₂ 분말과 Gd₂O₃ 분말을 2:1로 넣어서 Turbula에서 1시간 혼합 후 나머지 UO₂ 분말을 넣어 다시 2시간 혼합하였다. 혼합된 분말에 첨가제와 알루미늄분을 넣고 1시간~1시간 30분 동안 다시 혼합하였다. 혼합된 분말에 0.05wt% zinc stearate를 넣고 20분간 혼합한 후 3 ton/cm² 압력으로 성형하여 원주형 성형체를 제조하였다. 이때 성형체 밀도는 5.7±0.1g/cm³ 범위 안에 있었다. 성형체를 알루미늄 튜브 소결로에 장입한 후 알곤 기체로 purge시키고, 수소기체를 흘려주면서 700℃까지 5℃/min로 승온시켜서 1시간 유지시킨 후 1500℃까지 5℃/min로 승온시킨 다음 1730℃까지는 4℃/min로 승온시킨 후 1730℃에서 4시간 유지시켰다.

소결밀도는 공기 중 무게, 물 속 무게, 개기공에 물이 채워진 상태에서 무게를 측정하여 계산하였다. 결정립계를 관찰하기 위하여 1250℃, CO₂ 분위기에서 2시간 열에칭하였고, 결정립 크기는 직선교차법으로 측정하였다. 또한 TiO₂ 첨가의 경우에 치밀화가 일어나는 온도구간을 확인하기 위하여 UO₂-Gd₂O₃와 UO₂-Gd₂O₃ + 0.2wt%TiO₂ 성형체를 각각 1400℃, 1500℃, 1600℃, 1730℃까지 승온하고 냉각시켰다. TiO₂ 첨가의 석출물 분석은 EPMA를 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1에 각 첨가제의 첨가량과 소결밀도(%TD)(UO₂-6wt% Gd₂O₃의 TD: 10.753g/cm³) 사이의 관계를 나타내었다. UO₂-6wt% Gd₂O₃ 소결체의 밀도는 약 91 %TD로서 매우 낮아서 UO₂ 분말과 Gd₂O₃ 분말을 혼합해서 소결하는 방법으로는 93.5 %TD 이상의 밀도를 얻을 수 없다. 소결밀도는 첨가제에 의해서 전반적으로 증가하는 경향을 보이며, 그 증가거동은 첨가제 별로 차이가 있다. 특히 TiO₂첨가의 경우에는 밀도증가가 매우 현저하여 0.025wt%의 첨가에서도 93.5 %TD 이상의 밀도를 높일 수 있다. TiO₂ 외에도 밀도를 93.5 %TD 까지 높일 가능성이 있는 첨가제는 Ta₂O₅, V₂O₃, MgO 라고 생각된다. 그러나 다른 첨가제의 경우에는 첨가량이 증가하여도 소결밀도의 증가는 작거나 또는 어느 농도이상에서는 거의 변화가 없는 경향을 보였다.

TiO₂첨가의 경우에 TiO₂의 고용으로 인한 U확산과 액상소결이 발생되어 치밀화가 많이 일어나는 것으로 생각되고, 나머지 첨가제의 경우에는 고용된 첨가물에 의한 U확산으로 치밀화가 일어나고 그 정도 차이는 첨가제 양이온의 확산속도에 의존하는 것으로 생각된다.

그림2에는 TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 가 첨가된 소결체의 기공조직을 나타내었다. 그림2(a)는 $UO_2-6wt\%Gd_2O_3$ 소결체의 기공조직으로서 아직도 기공채널 폐쇄나 기공의 구형화가 완료되지 않은 부분소결 상태로 볼 수 있다. TiO_2 첨가한 경우에 TiO_2 의 첨가량이 증가되면서, 0.05wt%(그림2b), 0.1wt%(그림2c), 0.2wt% (그림2d), 발생하는 기공조직의 변화를 보면, 기공들은 점점 구형화되면서 소멸하여 기공수가 감소한다. Nb_2O_5 첨가의 경우에는 첨가량이 증가함에 따라, 0.1wt%(그림2e), 0.2wt%(그림2f), 0.3wt%(그림2g), 초승달 모양의 큰 기공들이 구형화되면서 소멸되는데, 0.3wt%첨가의 경우에는 0.2wt%첨가에 비하여 기공들이 구형화되지만 기공 숫자의 감소는 거의 변화가 없다. 이것은 그림 1에서 나타난 바와 같이 소결밀도의 변화가 없는 것과 관련이 있는 것으로 생각된다. Ta_2O_5 가 첨가된 소결체의 기공조직을 보면(0.1wt%(그림2h), 0.3wt%(그림2i)) 초승달 모양의 커다란 기공들이 구형화되면서 소멸되지만 TiO_2 를 첨가한 경우와는 다르게 큰 구형의 기공들이 많이 존재하고 있어서 소결밀도의 증가가 현저하지 않은 것으로 생각된다.

그림3은 각각의 첨가제에서 첨가량과 소결체의 결정립 크기와의 관계를 나타내었다. $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$ 소결체의 결정립 크기는 3~4 μm 정도의 크기인데 비하여, 모든 첨가제에 의해서 결정립 크기는 증가하였으며 TiO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 등이 결정립 성장에 효과가 큰 것으로 나타났다. 특히 TiO_2 첨가의 경우에는 0.05wt%만 첨가하여도 결정립 크기가 급속히 증가하였다.

$UO_2-Gd_2O_3$ 소결체에서 TiO_2 첨가로 인하여 밀도증가 및 입자성장이 발생하는 온도를 확인하기 위하여 $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$ 에 0.2wt% TiO_2 를 첨가하여 1400 $^{\circ}C$, 1500 $^{\circ}C$, 1600 $^{\circ}C$, 1730 $^{\circ}C$ 에서 소결하였고, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. TiO_2 를 첨가하지 않은 경우에 1400~1600 $^{\circ}C$ 온도범위에서 치밀화가 아주 천천히 일어나는 거동을 나타낸다. 이러한 현상은 R. Manzel 과 W.O. Dorr[5]이 보고한 결과와 일치하며, 이 온도구간에서 UO_2 와 Gd_2O_3 가 고용체를 형성하기 때문에 치밀화가 지연된다고 알려져 있다. 0.2wt% TiO_2 를 첨가한 경우에는 1400 ~1600 $^{\circ}C$ 온도범위에서 치밀화가 현저하게 발생하고, 1600 $^{\circ}C$ 이상에서는 두 소결 사이에 치밀화 속도가 유사하다. 따라서 온도에 따른 치밀화 거동의 관점에서 보면, 고용체 형성에서 비롯하는 치밀화 저하는 TiO_2 가 첨가에 의해서 방지할 수 있는 것처럼 생각된다.

TiO_2 첨가된 $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$ 소결체의 결정립계에는 제 2차상이 형성되어 있다. 제 2차상의 Ti 농도는 매우 높은데, TiO_2 가 UO_2 및 Gd_2O_3 와 반응해서 형성된 것으로 추정된다. TiO_2 첨가된 UO_2 소결체에서는 용점이 1645 $^{\circ}C$ 인 제2차상이 형성되고 액상소결에 의해서 치밀화 및 결정립 성장이 촉진된다는 연구발표가 있다[6]. 그렇지만 $UO_2-Gd_2O_3+0.2wt\%TiO_2$ 소결에서는 1400~1600 $^{\circ}C$ 온도 범위에서 치밀화가 촉진되는 결과로부터 판단하면 제2차상이 UO_2 에서 형성되는 것보다 더 낮은 용점을 갖는다고 생각된다.

4. 결 론

(AUC- $UO_2 + 6wt\% Gd_2O_3$) 혼합분말에 여러 가지 첨가제를 혼합하고, 1730 $^{\circ}C$ 에서 4 시간동안 수소분위기에서 소결하면서, 첨가제가 치밀화 및 결정립 크기에 미치는 영향을 연구하였다. 첨가제가 없으면, $UO_2-Gd_2O_3$ 소결체는 약 91 %TD 밀도 및 4 μm 의 결정립 크기를 갖는다. TiO_2 첨가에 의해서 소결밀도가 크게 높아지며, 소결밀도를 93.5 %TD 이상으로 높일 수 있는 첨가제는 TiO_2 , Ta_2O_5 , V_2O_5 이다. 소결체의 결정립 크기는 TiO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 에 의해서 6 μm 이상으로 커진다. $UO_2-Gd_2O_3$ 소결에서 치밀화가 지연되는 1400 ~ 1600 $^{\circ}C$ 온도 범위에서 TiO_2 첨가는 치밀화를 촉진시킨다.

감사의 글

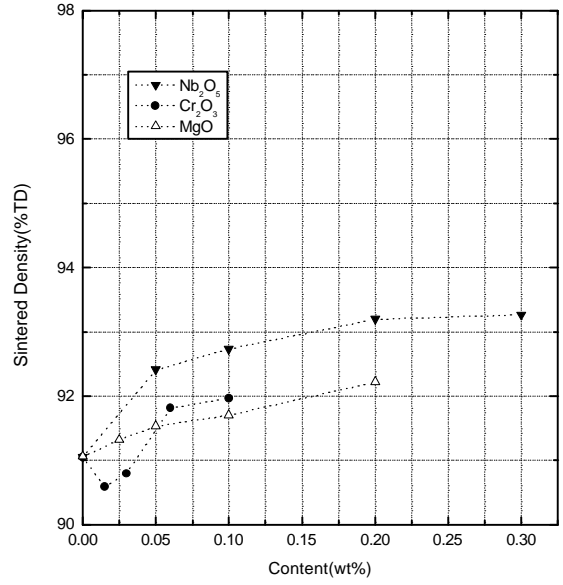
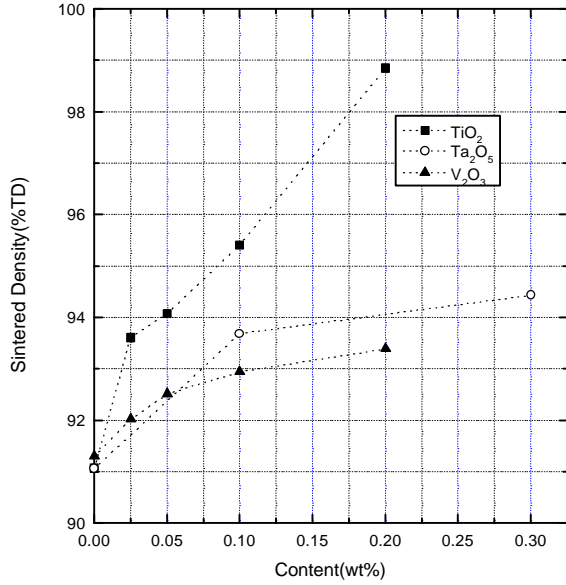
본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음

참고문헌

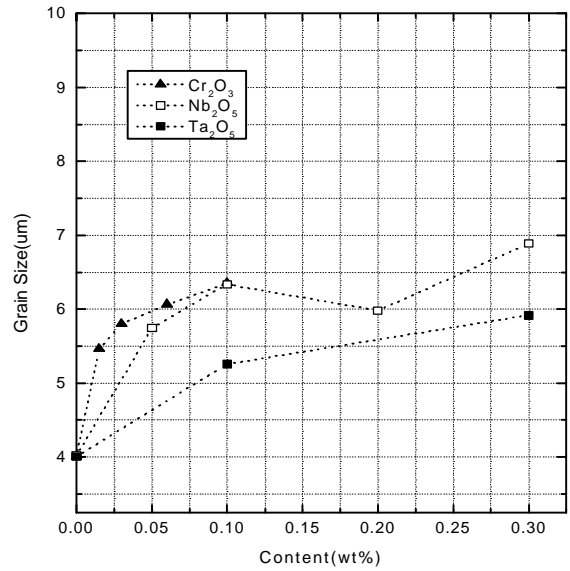
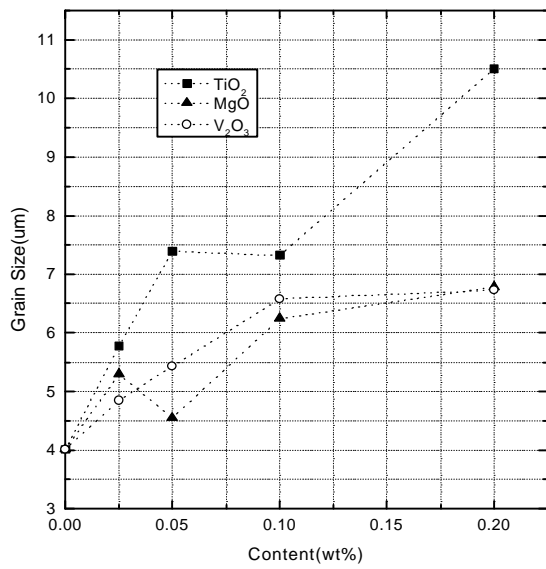
- [1] S. M. HO and K. C. Radford, Nuclear Technology, 73(1986) 350
- [2] Hubert H. Davis and Ralph A. Potter, Mater. Sci. Res., 11(1974) 515
- [3] H. G. Riella, M. Durazzo, M.Hirata and R. A. Nogueira, J. Nucl. Mater. 178(1991) 204
- [4] R. Yuda and K. Une, J. Nucl. Mater. 178(1991) 195
- [5] Reiner Manzel and Wolfgang. O. Dorr, American Ceramic Society Bulletin, 59(1980) 601
- [6] J. B. Ainscough, F. Rigby and S. C. Osborn, J. Nucl. Mater. 52(1974) 191

표 1. 첨가제의 종류와 첨가량

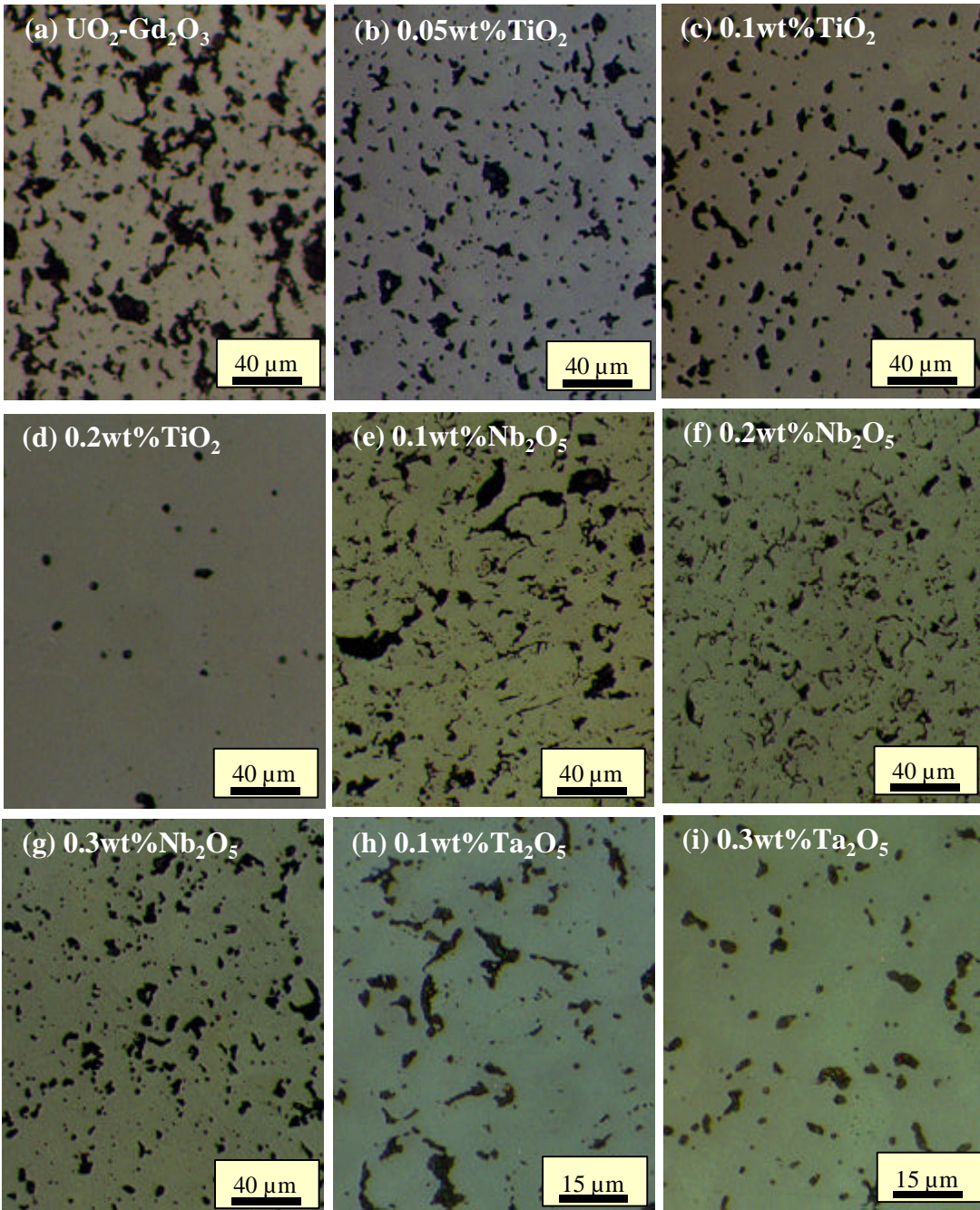
첨가제 종류	첨가량(wt%)
TiO ₂	0.025/0.05/0.1/0.2
Nb ₂ O ₅	0.05/0.1/0.2/0.3
MgO	0.015/0.025/0.05/0.1
Cr ₂ O ₃	0.015/0.03/0.06/0.1
V ₂ O ₃	0.025/0.05/0.1/0.2
Ta ₂ O ₅	0.1/0.3



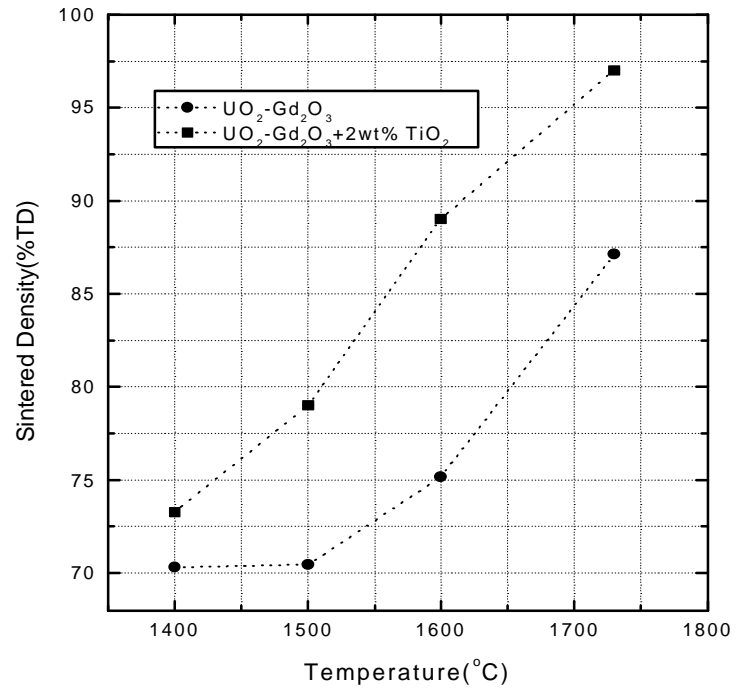
± × 3. ã ° Á À Ç 4 ε μ û ¼ ò á ð ρ È -



± × 3. ã ° Á À Ç 4 ε μ û ½ Á ¼ ã ¼ ð È -



± × ¼ ½ ¾ ⅞ ⅝ ⅜ ⅓ ⅒ ⅑ ⅐ ÷



± × ². ¿ © ¯ Â ³ ¼ Å Çà ò á þ µ È -