2004년 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

이중 가연성 흡수 소결체 제조

Fabrication of sintered duplex burnable absorber pellets

이영우, 김건식, 강기원, 양재호, 김종헌, 송근우
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

내심에 UO_2–10wt%Gd_2O_3, 외곽에는 UO_2–2wt%Er_2O_3를 넣어 이중 성형한 이중가연성 흡수 소결체를 제조시 발생하는 균열 생성 원인을 고찰하고 치밀화 속도가 느린 UO_2–Gd_2O_3 치밀화 속도에 미치는 MnO 첨가 효과를 dilatometer를 이용하여 관찰하였다. MnO를 첨가하지 않은 이중 소결체의 외곽/내심 계면에는 치밀화 속도 차로 인한 반응력에 의하여 계면에서부터 외곽과 내심 쪽으로 균열이 성장하였다. MnO 첨가량이 증가함에 따라 UO_2–Gd_2O_3 치밀화 속도를 크게 증가시켰으며 0.1 wt% MnO 첨가 이중 성형체의 경우 계면 결함 없이 소결체를 제조할 수 있었다.

Abstract

Crack formation has been investigated in a duplex burnable absorber pellet, which is composed of two different materials; UO_2–10wt%Gd_2O_3 in core and UO_2–2wt%Er_2O_3 in shell. Cracks propagated from the core-shell interface to the both region in the undoped pellet. The crack formation could be attributed to the backstress, which results from the differential densification between the core and the shell. Small amounts of MnO considerably affect the densification rate of UO_2−10wt%Gd_2O_3. The densification rate of UO_2−10wt%Gd_2O_3 was accelerated with the content of MnO. The sintered core-shell interface was joined without cracks by adding 0.1wt% MnO to the core material.

1. 서론

핵연료로서 가장 널리 사용되고 있는 이산화 우라늄 (UO_2) 소결체는 U235를 1-5 wt% 함유하며 원자로에서 사용 중에 U235가 중성자에 의해서 붕괴하면서 핵분열

에너지를 발생한다. 원자로 안에는 UO_2 소결체 외에도 가돌리니움 (gadolinium) 또는 어비움(erbium)과 같은 중성자 흡수물질과 UO_2를 함께 함유한 가연성 흡수 소결체가 중성자 조절용으로 사용되고 있다. 이것은 UO_2 소결체와 동일한 크기를 가지며 Gd 또는 Er은 소결체 전체에 걸쳐서 고르게 분산되어 있다. 이러한 가연성 흡수 소결체는 통상적으로 $(U,Gd)O_2$ 또는 $(U,Er)O_2$로 표시되며, $(U,Gd)O_2$ 또는 $(U,Er)O_2$ 소결체는 일반적으로 다음과 같이 제조된다. UO_2 분말을 Gd_2O_3 분말 또는 Er_2O_3 분말과 함께 혼합하고 분쇄하여 UO_2-Gd_2O_3 분말 또는 UO_2-Er_2O_3 분말을 제조한다. 이 분쇄분말을 압축 성형하여 성형체를 만들며, 이 성형체를 환원성 기체 분위기에서 가열하여 1600°C-1800°C 온도로 2-4 시간 동안 유지함으로써 소결하고 소결 중에 Gd 또는 Er이 UO_2 격자구조에 고용된다.

지금까지의 연구[1]에 의하면 가연성 흡수 소결체로서 $(U,Gd)O_2$ 또는 $(U,Er)O_2$ 소결체를 단독으로 사용하는 것보다 하나의 소결체를 원주형 내심과 환형 외곽을 구분하여 서로 다른 물질을 사용함으로써 원자로의 운전성능을 향상시킬 수 있다. 이중 구조 성형체를 소결하여 이중구조 소결체를 제조하는 것은 통상적인 성형체를 소결하여 소결체를 제조하는 것보다 매우 어렵다. 왜냐하면, 소결 중에는 성형체가 수축하면서 밀도가 높아지는데 내심과 외곽이 서로 다른 물질로 이루어진 이중 구조 소결체 (duplex pellet)에서는 둘 사이의 치밀화 속도 차이 등으로 인하여 둘 사이의 계면에서 내부 응력이 발생하기 때문이다. 소결체 내부에 응력이 작용하면 계면이 벌어져 틈새가 생기거나 균열이 발생한다.[2]

외곽의 UO_2-2wt%Er_2O_3는 순수 UO_2의 치밀화 거동과 매우 유사하지만 UO_2-10wt%Gd_2O_3 경우 UO_2와 Gd_2O_3 간의 반응으로 인해 1200–1500°C 구간에서 치밀화가 매우 느려지게 된다. 이것은 UO_2와 Gd_2O_3 간의 상호 고용도 차이로 인하여 Gd_2O_3 자리에 새로운 기공이 형성되는 것에 기인하는 것으로 알려져 있다.[3-5] 이러한 치밀화 속도차이 때문에 통상적인 방법으로 소결하면 계면에서 균열발생을 피할 수 없는 것으로 나타났다. 따라서 소결체 강도가 저하되고 취급 중에 손상이 심하고, 원자로 사용 중에도 균열에 의해서 열전달이 방해 받을 수 있는 문제점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 본 논문에서는 내심 분말에 소결 촉진제로서 망간을 미량 첨가하여 그 효과를 관찰하였다.

2. 실험방법

이중 구조 핵연료 외곽용 분말은 UO_2 분말에 Er_2O_3 분말을 2wt% 넣어 tubular 혼합기에서 1시간 혼합하여 준비하였다. 내심용 분말은 UO_2 분말에 망간 산화물 (MnO)을 미리 첨가한 Gd_2O_3 분말을 10wt% 넣어 tubular 혼합기에서 1시간 혼합한 후 막자에서 10분 정도 약하게 분쇄하여 준비하였다. MnO가 첨가된 Gd_2O_3 분말은 소량의 MnO 분말과 Gd_2O_3 분말을 지르코니아 볼을 이용하여 12시간 볼밀링하여 준비하였다.

이중 성형체는 그림 1과 같이 이중으로 제작된 성형몰드에서 우선 외곽에 UO_2–2wt%Er_2O_3 분말을 장입하여 예비 성형하고, 내심에 UO_2–10wt%Gd_2O_3 분말을 넣어 외곽 예비 성형체와 길이가 같게 예비성형 하였다. 두 예비 성형체를 이동하여 동일한 높이에서 합체한 후 3 ton/cm^2의 압력으로 압축하여 본 성형체를 성형하였다. 이때 외곽과 내심 간의 계면을 일정하게 유지하기 위하여는 예비 성형시 외곽과 내심의 길이를 동일하게 성형하는 것이 중요하다. 이중 성형체는 1700°C, H_2–3%CO_2 분위기에서 4 시간 소결하여 길이 방향 및 원주 방향으로 절단하여 연마한 후 광학현미경으로 관찰하였다.

Dilatometer 측정용 성형체는 직경 8 mm 성형몰드에 혼합 분말 2.85 g을 넣고 압축성형하여 높이 약 10 mm 정도의 일정한 크기로 제조하였다. 성형체를 dilatometer에서 1650°C까지 5 K/min 가열하면서 온도에 따른 치밀화 거동을 분석하고 속도를 측정하였다. 성형체 시편을 push–rod에 장착하고 온도를 높이면 성형체의 길이가 소결에 의해서 수축한다. 이때 열팽창에 의한 길이 증가는 소결 수축에 비하여 매우 적다. 온도에 따른 길이 변화를 LVDT로 측정 기록한 후, 표준 알루미나 시편을 사용하여 동일한 가열 cycle에서 장치 자체에서 비롯하는 길이변화를 구하여 측정한 값을 보정하였다. 치밀화 속도는 치밀화 양을 시간으로 미분하여 구하였다.

3. 결과 및 토론

그림 2는 외곽 영역에 2wt% Er_2O_3을 첨가한 UO_2 분말을 넣고 내심 영역에 UO_2-10wt% Gd_2O_3 분말을 넣어 이중구조 성형한 후 소결한 시편의 단면 사진이다. 소결체 내심과 외곽 영역 모두에서 많은 균열이 생성되었다. 그림 3는 내심 분말에 0.1 wt% MnO를 첨가한 후 같은 방법으로 제조한 이중 구조 핵연료 소결체의 단면 사진이다. 소량의 MnO 첨가로 계면이 균열 없이 깨끗하게 결합된 이중 구조 핵연료 소결체를 제조하였다.

MnO를 첨가하지 않은 이중 소결체의 균열은 외곽과 내심의 소결 속도 차이에 의한 불균일 치밀화에 의한 것으로 여겨진다. 이는 그림 4의 UO_2-10wt%Gd_2O_3, UO_2-2wt%Er_2O_3 성형체의 치밀화 속도를 측정한 결과에서 확인할 수 있다. 이중 구조 핵연료 내심 분말 조성인 UO_2-10wt%Gd_2O_3분말 성형체의 경우 1510°C에서 치밀화 속도 최대값을 보이는 반면에 이중 구조 핵연료 외곽 분말 조성인 UO_2–2wt%Er_2O_3 분말 성형체는 1220°C에서 치밀화 속도 최대값을 보이므로 승온 도중의 길이 차이가 발생한다. 내심/외곽의 길이 차이에 의하여 계면에 응력이 작용하고 그에 따라 균열이 발생하여 성장한 것으로 보인다. 균열이 내심/외곽 계면에서 시작되어 내심 쪽으로는 계면에 수직한 방향으로 성장하고 외곽 쪽으로는 계면에 나란하게 자라는 전파 거동을 보면, 내심에는 길이방향에 평행하게 인장응력이, 외곽에는 길이방향에 평행하게 압축 응력이 걸렸었음을 유추할 수 있다. 따라서

균열은 소결 속도가 빠른 외곽의 소결이 일어난 후에 상대적으로 치밀화가 덜 되었던 내심이 수축하면서 생기는 응력에 의하여 발생하는 것으로 보인다.

MnO 첨가량에 따른 UO_2–10wt%Gd_2O_3분말 성형체와 UO_2–2wt%Er_2O_3 분말 성형체의 치밀화 속도를 온도에 따라서 측정한 결과를 보면 MnO를 첨가하지 않은 UO_2–10wt%Gd_2O_3분말 성형체의 경우 1510°C에서 치밀화 속도 최대값을 보이는 반면에 MnO가 첨가된 UO_2–10wt%Gd_2O_3분말 성형체는 첨가량이 증가함에 따라 치밀화 속도 최대값을 보이는 온도가 감소하여 0.1 wt% MnO 첨가 성형체의 경우 치밀화 속도 최대값을 보이는 온도가 1280°C까지 감소하였다. 이중 구조 핵연료 외곽 분말 조성인 UO_2–2wt%Er_2O_3 분말 성형체는 1220°C에서 치밀화 속도 최대값을 보이므로 내심용 분말에 MnO를 0.1 wt% 정도 첨가하면 온도에 따른 치밀화 속도 변화를 거의 비슷하게 유지할 수 있고 이로 인하여 계면 균열이 없는 건전한 이중 구조 핵연료 소결체를 제조할 수 있다.

4. 결론

내심에 UO_2–10wt%Gd_2O_3, 외곽에는 UO_2–2wt%Er_2O_3를 넣어 이중 성형한 이중가연성 흡수 소결체를 제조시 발생하는 균열 생성 원인을 dilatometer 결과를 이용하여 고찰하였다. 외곽의 UO_2-2wt%Er_2O_3는 순수 UO_2의 치밀화 거동과 매우 유사하지만 UO_2-10wt%Gd_2O_3 경우 UO_2와 Gd_2O_3 간의 반응으로 인해 1200–1500°C 구간에서 치밀화가 매우 느려지게 된다. 이러한 치밀화 속도차이 때문에 통상적인 방법으로 소결하면 계면에서 균열발생을 피할 수 없는 것으로 나타났다. 치밀화 속도가 느린 UO_2–10wt%Gd_2O_3 치밀화를 촉진시키기 위한 소결촉진제로 MnO 첨가하여 그 효과를 dilatometer를 이용하여 관찰하였다. MnO 첨가량이 증가함에 따라 UO_2–Gd_2O_3 치밀화 속도를 크게 증가시켰으며 0.1 wt% MnO 첨가 이중 성형체의 경우 계면 결함 없이 소결체를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발 중장기 사업의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. 경수로용 신형핵연료 개발: 소결체재료 신기술개발 보고서, KAERI/RR-2023/99, 2000.
2. 경수로용 신형핵연료 개발: 소결체재료 신기술개발 보고서, KAERI/RR-2323/2002, 2003.
3. R. Manzel and W. O. Dörr, “Manufacturing and Irradiation Experience with UO_2/Gd_2O_3 Fuel,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59** 601-603 (1980).

4. S. M. Ho and K. C. Radford, "Structural Chemistry of Solid Solutions in the UO_2-Gd_2O_3 system," *Nucl. Tech.*, **73** 350-360 (1986).
5. R. Yuda and K. Une, "Effect of Sintering Atmosphere on the Densification of UO_2-Gd_2O_3 compacts," *J. Nucl. Mater.*, **178** 195-203 (1991).

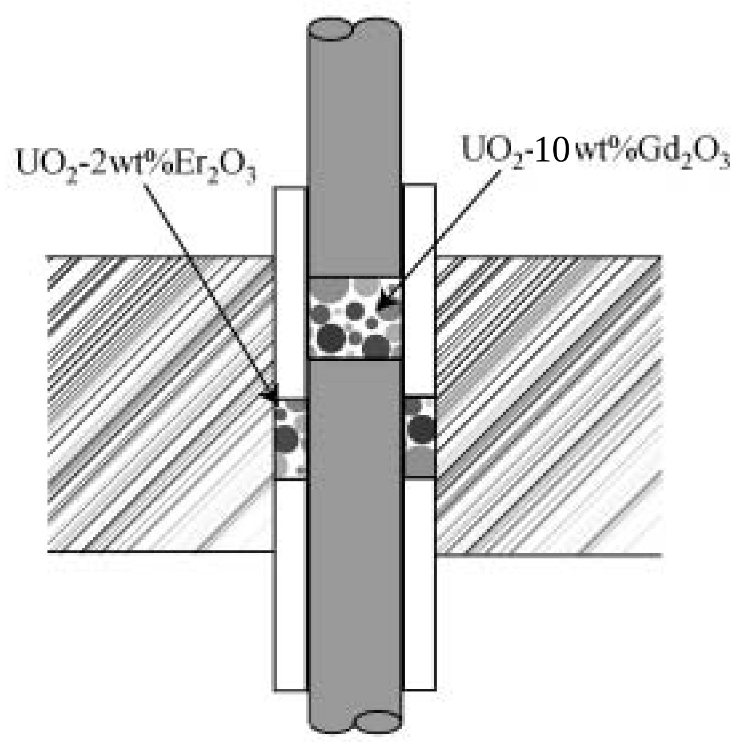

그림 1. 이중 성형 몰드 개략도.

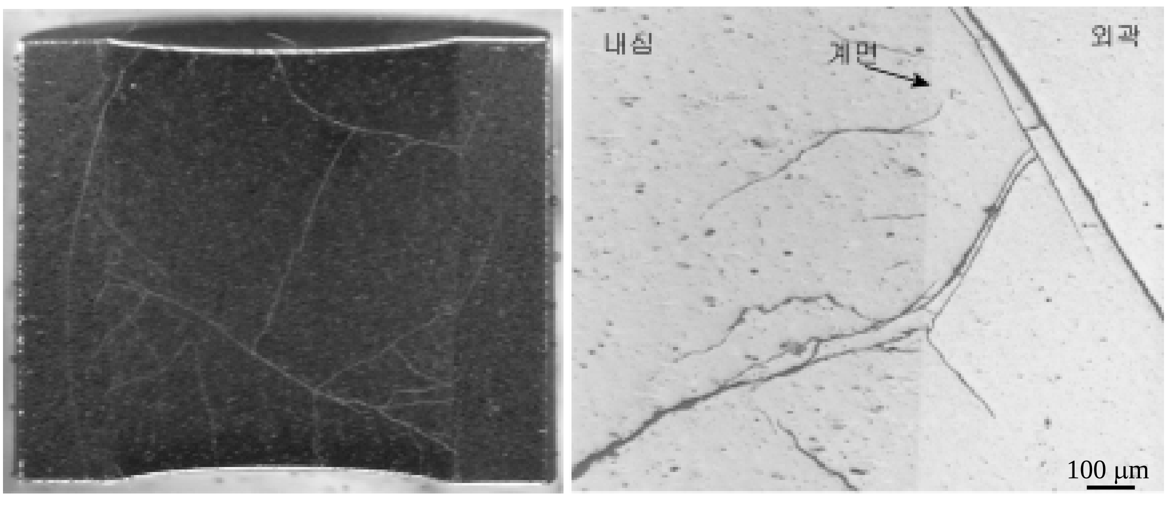

그림 2. UO_2–10wt%Gd_2O_3/UO_2–2wt%Er_2O_3 이중 소결체 단면 사진.

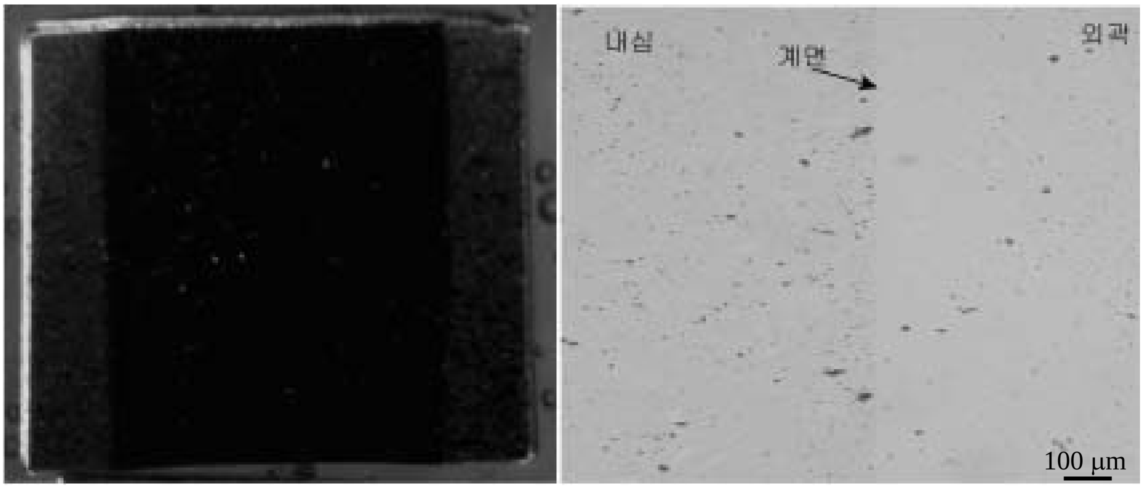

그림 3. 0.1wt% MnO 첨가 UO_2–10wt%Gd_2O_3/UO_2–2wt%Er_2O_3 이중 소결체 단면 사진.

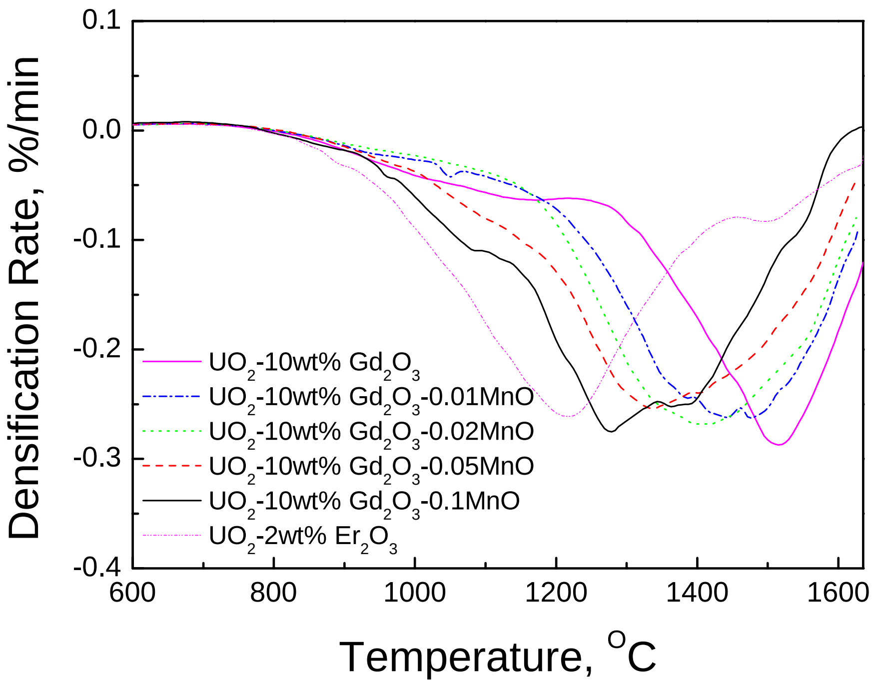

그림 4. MnO 첨가량에 따른 치밀화 속도 곡선.