'2004 춘계 학술발표회 논문집
한국 원자력학회

산소포텐샬과 미량 첨가제가 UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체 특성에 미치는 영향

Effects of Oxygen Potential and Dopant on the Sintering Properties of UO_2-6wt%Gd_2O_3 Pellet

김 건식, 강 기원, 양 재호, 이 영우, 김 종헌, 송 근우
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

산소포텐샬과 미량 첨가제가 UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체의 밀도, 결정립 크기 및 미세조직에 미치는 영향을 조사하였다. Al(Al_2O_3)을 100ppm 첨가한 UO_2-6wt%Gd_2O_3는 건조수소 분위기에서 낮은 밀도(94.6%)와 작은 결정립(4.2μm)을 보이는 반면, 기체비(CO_2/H_2)가 $3x10^{-2}$으로 증가하면 밀도와 결정립 크기는 각각 96.2%와 12μm로 현저히 증가하고, 그 이상의 기체비에서는 결정립 크기는 일정하고 밀도는 약간 감소한다.

Abstract

The effects of oxygen potential and small amounts of dopants on the pellet properties such as density, grain size and microstructure have been investigated in UO_2-6wt%Gd_2O_3 pellets. The Al(100ppm)-doped UO_2-6wt%Gd_2O_3 pellet shows low density(94.6%) and small grain size(4.2μm) in dry hydrogen atmosphere. However, the density and grain size considerably increased up to 96.2% and 12μm, respectively in H_2-3%CO_2 atmosphere. Grain size remains unchanged and density slightly decreased with increasing the content of CO_2 in sintering atmosphere.

1. 서론

UO_2-Gd_2O_3 핵연료는 가연성 흡수 소결체로 가장 많이 사용되고 있다[1,2,3]. 초기에는 Gd_3O_3 함량이 낮았으나 노심주기의 운전이 계속 늘어남에 따라 농도가 점점 높아져서 현재에는

4~10wt% 정도가 사용되고 있다. UO_2-Gd_2O_3 핵연료의 제조 기술은 UO_2 핵연료의 제조기술을 기초로 하여 개발되었으나, UO_2 핵연료보다 치밀화가 어렵고 미세조직이 불균질하기 때문에 제조에 더욱 높은 기술이 요구된다. 그래서, UO_2-Gd_2O_3 소결체는 UO_2 소결체 제조 공정과 달리 분말을 분쇄하고 또 미량의 첨가제를 사용하며, 소결 분위기는 산소분압을 UO_2 보다 높게 유지하여 소결하고 있다[4].

현제 외국상용 UO_2-Gd_2O_3 소결체 제조공정에서는 첨가제로 Al_2O_3와 Al_2O_3-SiO_2가 사용되고 그 첨가량은 불순물 제한치(impurity limit) 이하이며, 소결 분위기의 산소 포텐샬($RTlnP_{O2}$)은 1750°C에서 –420 ~ -360KJ/mole 범위에서 조절하고 있다. UO_2-Gd_2O_3 소결체 특성에 미치는 첨가제의 영향은 Nb_2O_5, TiO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3 등 다양한 첨가제에 대하여 연구되었으나, 첨가량이 불순물 제한치를 초과하는 범위에서 주로 수행 되었다[5,6].

본 연구에서는 상용 UO_2-Gd_2O_3 소결체 제조에 적용될 수 있도록, 첨가제를 불순물 제한치 이하로 사용하고 소결분위기의 산소 포텐샬을 조절하여 소결하는 실험을 통하여 산소포텐샬과 미량 첨가제가 UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체의 밀도, 결정립 크기 및 미세조직에 미치는 영향을 조사하였다

2. 실험 방법

IDR-UO_2 분말에 Gd_2O_3 분말 6 중량%, scrap M_3O_8 분말 10 중량% 와 첨가제(dopant)를 넣고 tumbling 혼합기에서 1시간 혼합 후 attrition mill로 분쇄하였다. 분쇄 분말에 기공형성제(AZB)를 0.6 중량% 첨가하여 다시 1시간 혼합한 후, 1 ton/cm^2 압력으로 예비 성형하여 조립화(granulation)하고 조립화한 분말을 3 ton/cm^{2}의 압력으로 압축 성형하여 성형체를 제조하였다. 사용한 첨가제는 Al_2O_3, Al_2O_3-SiO_2, Cr_2O_3-SiO_2이고 첨가량은 불순물 제한치 이하로 조절하기 위하여 150ppm (metal/(U+Gd) 기준) 이내로 하였다. 다만, Al_2O_3의 경우에는 첨가량의 영향을 조사하기 위하여 불순물 제한치를 초과하는 300ppm에 대해서도 실험하였다

소결은 1730°C에서 4시간 유지 하였으며, 소결분위기 산소 포텐샬은 건조수소(dry hydrogen)에 CO_2을 혼합하여 조절하였다. 사용한 소결 분위기는 건조 수소와 건조수소에 CO_2을 3, 6, 10 부피% 혼합한 기체이다 (이하 *CO_2/H_2을 "기체비"* 라 표시함). 건조수소의 이슬점(dew point)은 –30°C로서 이 기체 산소 포텐샬의 등가 기체비는 5x10^{-4} 이다. H_2와 CO_2을 혼합하면, 다음과 같은 반응에 의하여 산소 포텐샬을 갖는다.

$$CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O$$

$$H_2O + H_2 \longrightarrow H_2 + 1/2O_2$$

여기서 산소 포텐샬은 SOLGASMIX 프로그램으로 계산하였다[7].

소결체의 밀도는 대기중의 무게, 물속 무게 및 개기공에 물이 채워진 상태에서의 무게를 측정한 후 계산하는 침적법을 사용하였다. 소결체를 길이 방향으로 잘라서 연마한 후 기공 조직을 관찰하였고, 결정립 입계를 노출하기 위하여 CO_2 분위기로 1250°C에서 2시간 열 에칭 하였으며, 결정립 크기는 직선 교차법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Al(Al_2O_3)을 100ppm (Al/U+Gd 기준) 첨가하여 소결 기체 중의 기체비(CO_2/H_2)를 변화시킨 UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체의 산소 포텐샬(기체비) 변화에 따른 밀도와 결정립 크기 변화를 그림 1 에 나타낸다. 건조수소 분위기에서 밀도는 94.7%, 결정립 크기는 4.2 μm 로 낮은 밀도와 작은 결정립을 갖는다. 그러나, 기체비를 $3x10^{-2}$ 로 증가하면 밀도와 결정립 크기는 각각 96.2% 와 12μm 로 건조수소 분위기에 비하여 현저히 증가한다. 기체비 3~$6x10^{-2}$ 범위에서는 소결체 밀도와 결정립 크기 변화가 없으나, 기체비가 $1x10^{-1}$ 으로 증가하면 소결체의 결정립 크기는 비슷하나 밀도가 감소한다. 따라서 UO_2-Gd_2O_3 소결체의 높은 밀도와 큰 결정립을 갖는 소결 분위기는 기체비 3~$6x10^{-2}$ 범위이다.

그림 2 와 3 에는 첨가제의 종류와 양 그리고 소결 분위기에 따른 UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체의 밀도와 결정립 크기를 각각 나타낸다. 첨가제를 사용하지 않을 때, 건조수소 분위기에서는 밀도가 90.1% 이고 결정립 크기는 3.1μm 로 낮은 밀도와 작은 결정립 크기를 갖는다. 분위기의 기체비를 $3x10^{-2}$ 으로 증가시키면 밀도는 현저히 높아져서 95.5% 이상이 되지만 결정립 크기는 약간 증가하나 그 크기는 5μm 이하이다.

Al 첨가량이 300ppm 으로 많아지면 100ppm 첨가한 경우에 비해, 건조수소 분위기에서 밀도는 약 1.5% 높아지나 결정립 크기 변화가 없고, 기체비 $3x10^{-2}$ 에서는 Al 첨가량에 따른 밀도와 결정립 크기 변화가 적다. 따라서 spec. 한계(250ppm) 내에서의 적당한 Al 의 첨가량은 100ppm 정도이다.

Al-Si 2 상분계 첨가제는 건조수소 분위기에서는 Al 첨가한 경우보다 밀도는 약 1.5% 낮아지고 결정립 크기 변화는 없다. 그러나 기체비 $3x10^{-2}$ 에서는 Al 단일 첨가제 보다 결정립 성장 효과가 크게 나타났다. 또, Cr-Si 2 상분계 첨가제는 건조수소 분위기에서는 다른 첨가제 보다 현저히 낮은 밀도와 작은 결정립 크기를 갖는데, 그 값은 첨가제를 사용하지 않은 경우와 비슷하게 밀도가 90.8%이고 결정립 크기는 3.0μm 이다. 그러나, 기체비 $3x10^{-2}$ 에서는 밀도와

결정립 크기가 현저히 증가하여 Al 을 첨가한 것과 비슷하게 밀도는 96% 결정립 크기는 11.6μm 를 갖는다.

첨가제를 사용하지 않은 때, Al 을 100ppm 첨가, Cr(100ppm)-Si(40ppm) 첨가 및 Al(100ppm)-Si(40ppm) 첨가하여 건조수소 분위기에서 소결한 소결체의 기공조직을 그림 4(a), (b), (c), (d)에 보였다. 첨가제를 사용하지 않은 소결체(4-a)와 Cr-Si 2 상분계을 첨가한 소결체(4-c)는 2μm 이하의 작은 기공들이 많이 존재하고 대부분의 기공들은 구형으로 발달되지 못한 모양을 보여준다. 그러나 Al 을 첨가한 소결체(4-b)와 Al-Si 2 상분계를 첨가한 소결체(4-d)는 2μm 이하의 작은 기공들이 소멸되어 기공의 개수가 현저히 감소하고 대부분의 기공들은 구형으로 잘 발달된 모양을 보여준다.

그림 5(a), (b), (c), (d)는 그림 4 소결체의 결정립 조직을 보여준다. 첨가제 사용으로 밀도가 높아지는 Al 및 Al-Si 를 첨가한 소결체(5-b, 5-d)는 첨가제를 사용하지 않은 소결체와 Cr-Si 첨가한 소결체 보다 결정립 크기가 약간 증가(약 1μm) 하지만 그 크기는 5μm 이하로 작다.

그림 6(a), (b), (c), (d)에는 첨가제를 사용하지 않은 때, Al 을 100ppm 첨가, Cr(100ppm)-Si(40ppm) 첨가 및 Al(100ppm)-Si(40ppm) 첨가하여 기체비 $3x10^{-2}$ 분위기에서 소결한 소결체의 기공조직을 보였다. 첨가제를 첨가하지 않은 소결체와 첨가한 소결체 모두 2μm 이하의 작은 기공들이 소멸되었으며 대부분의 기공들이 구형으로 잘 발달되었다.

그림 7(a), (b), (c), (d)는 그림 6 소결체의 결정립 조직을 보여준다. 첨가제를 첨가하지 않은 소결체는 약 4μm 크기의 작은 결정립 조직을 보이나, 첨가제를 사용한 소결체는 약 12μm 크기의 크고 균질한 결정립 조직을 보인다.

산소포텐샬과 미량 첨가제가 UO_2-Gd_2O_3 소결체의 밀도 및 결정립 성장에 미치는 영향을 종합해 보면 다음과 같다.

첨가제를 사용하지 않았을 때, 건조수소 분위기 보다 소결분위기의 의 산소포텐샬을 높이면 양이온의 diffusivity 가 증가한다. 이러한 양이온의 diffusivity 증가는 UO_2-Gd_2O_3 소결체의 치밀화에 지배적인 영향을 미치게 되어 소결체 밀도를 현저히 높이게 된다. 그러나, 소결분위기의 산소포텐샬을 높여도 결정립 성장을 촉진시키는 데는 제한적이다.

Al, Cr-Si, Al-Si 첨가제는 기지에 고용되거나 2 차상을 형성하면서 UO_2-Gd_2O_3 소결체의 치밀화 및 결정립 성장에 촉진시킨다. 건조수소 분위기의 낮은 산소포텐샬 조건에서도 Al 과 Al-Si 는 치밀화를 촉진시키는 효과는 크지만, 결정립을 성장시키는 효과는 매우 제한적으로 나타난다. 그러나, 소결분위기의 산소포텐샬을 높이면 소결체의 결정립 성장 효과가 매우 크게 나타난다.

따라서, 높은 밀도와 큰 결정립을 갖는 UO_2-Gd_2O_3 소결체를 제조하기 위해서는 미량의 첨가제를 사용하고 소결분위기의 산소포텐샬을 조절하는 것이 바람직하다.

4. 결 론

(1) 첨가제를 사용하지 않을 때, 건조수소 분위기에서는 낮은 밀도(90.1%)와 작은 결정립(3.1 μm)을 갖는다. 분위기의 산소분압을 증가시키면 밀도는 현저히 높아져서 95.5% 이상이 되지만 결정립 크기는 5 μm 이하이다

(2) Al 을 100ppm 첨가할 때, 건조수소에서 UO_2-Gd_2O_3 소결체의 밀도와 결정립 크기는 각각 94.6%와 4.2μm 이다. 기체비가 $3x10^{-2}$ 높아지면 밀도와 결정립 크기는 96.2% 와 12μm 으로 건조수소 분위기 보다 현저히 증가한다. 기체비 $3\sim6x10^{-2}$ 범위에서는 밀도와 결정립 크기 변화가 없으나, 기체비가 $1x10^{-1}$ 으로 증가하면 결정립 크기는 비슷하나 밀도가 감소한다.

(3) Al-Si 첨가제는 기체비 $3x10^{-2}$ 에서 Al 보다 결정립 성장 효과가 크게 나타났다. 또, Cr-Si 첨가제는 건조수소 분위기에서는 Al 을 첨가할 때 보다 낮은 밀도와 작은 결정립을 갖지만, 기체비 $3x10^{-2}$ 에서는 Al 을 첨가한 것과 비슷한 밀도와 결정립 크기를 갖는다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었음

참고 문헌

[1] S.M. Ho and K. C. Radford, Nuclear Techology, 73 (1986) 350

[2] Hubert H. Davis et al., Mater. Sci. Res., 11 (1974) 515.

[3] 송근우, 유호식, “중성자 흡수재의 가공과 특성”, 요업기술 11 (1996) 335

[4] H. Assmann and H. Bairiot, "Process and Product Control of Oxide Powder and Pellets for Reactor Fuel Application," in Guide Book on Quality Control of Water Reactor Fuel, Tech. Report series No. 221, IAEA, Vienna, (1983)

[5] H. Assmann, M. Peehs and H. Roepenack, "Survey of binary oxide fuel manufacturing and quality control," J. Nucl. Mater. 153, 115 (1988).

[6] K.W. Kang, K.S. Kim, K.W. Song, J.H. Yang, and Y.H. Jung, "Effect of TiO_2 and $Al(OH)_3$ on Sintering Behavior of UO_2-Gd_2O_3 Fuel Pellets," J. Korean Nucl. Soc. 32,(2000).

[7] HSC Chemistry for Windows, 1994, Outokump research.

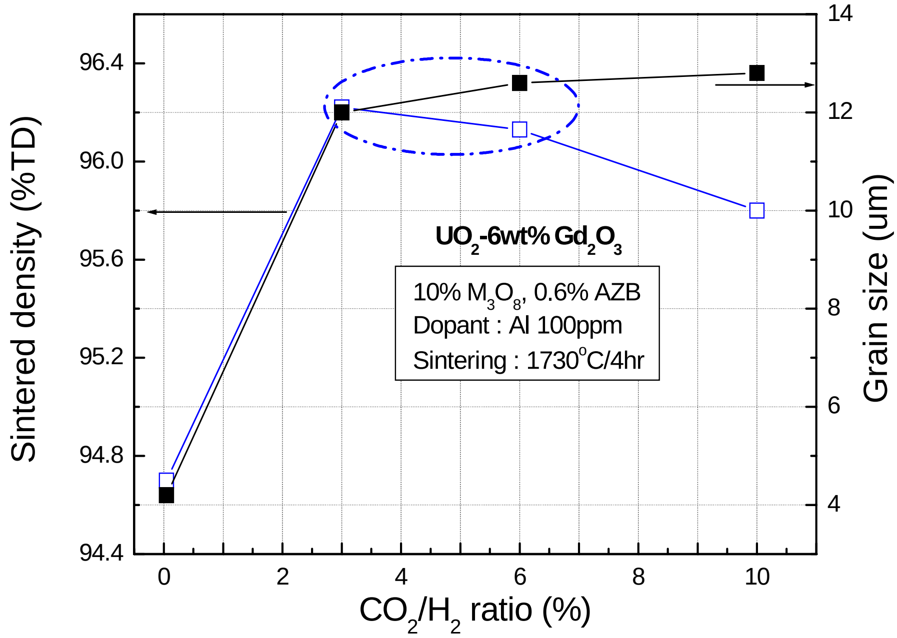

그림 1. Al 을 100ppm 첨가한 UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체의 산소포텐샬에 따른 밀도 및 결정립 크기 변화

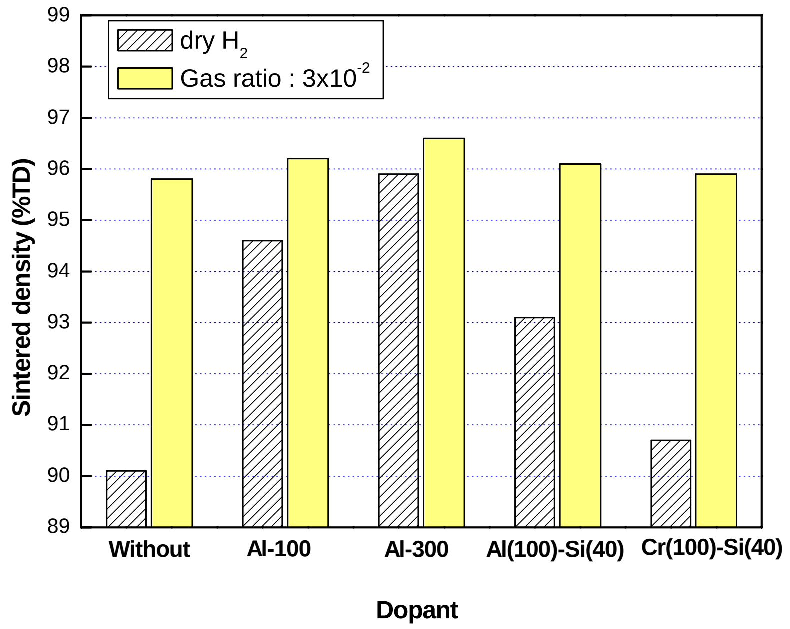

그림 2. 첨가제와 소결분위기에 따른 UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체 밀도.

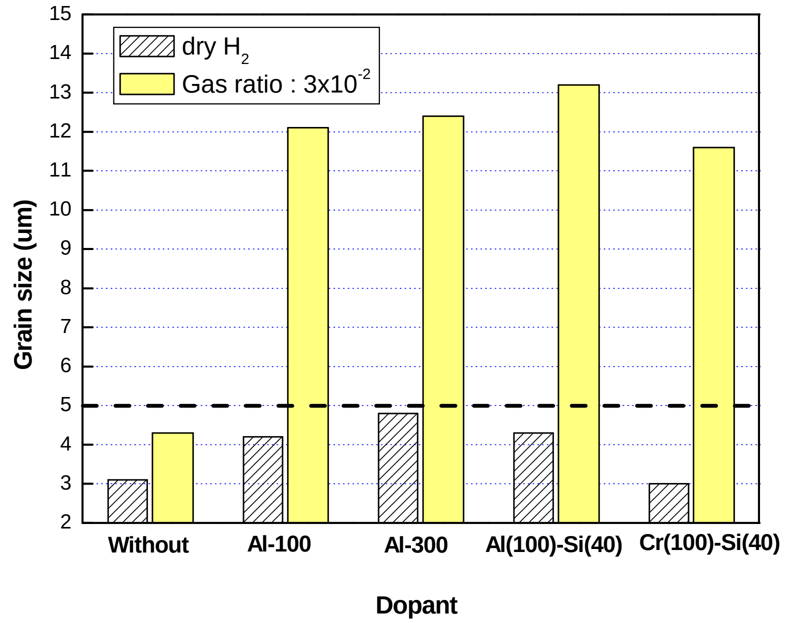

그림 3. 첨가제와 소결분위기에 따른 UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체 결정립 크기

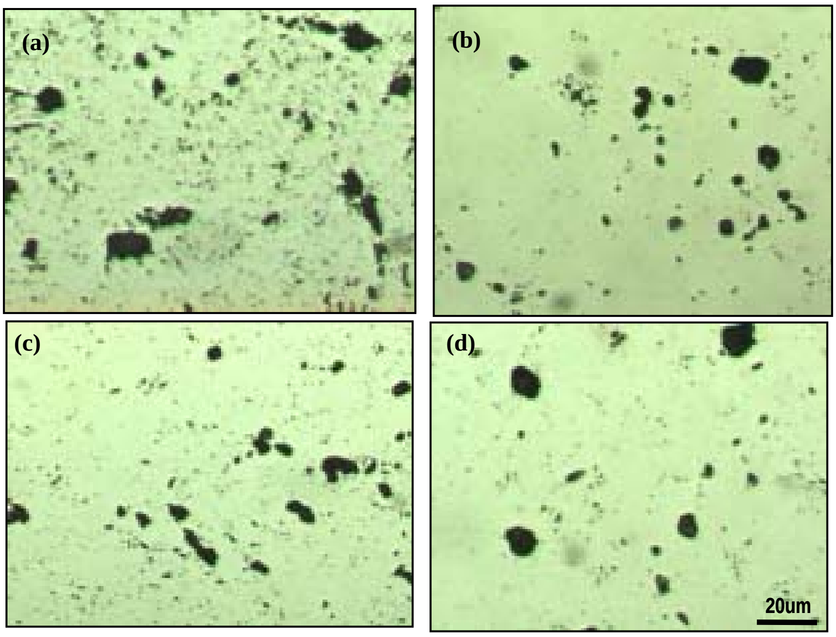

그림 4. 건조수소 분위기 UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체의 기공 조직

(a) without dopant (b) Al 100ppm

(c) Cr(100ppm)-Si(40ppm) (d) Al(100ppm)-Si(40ppm)

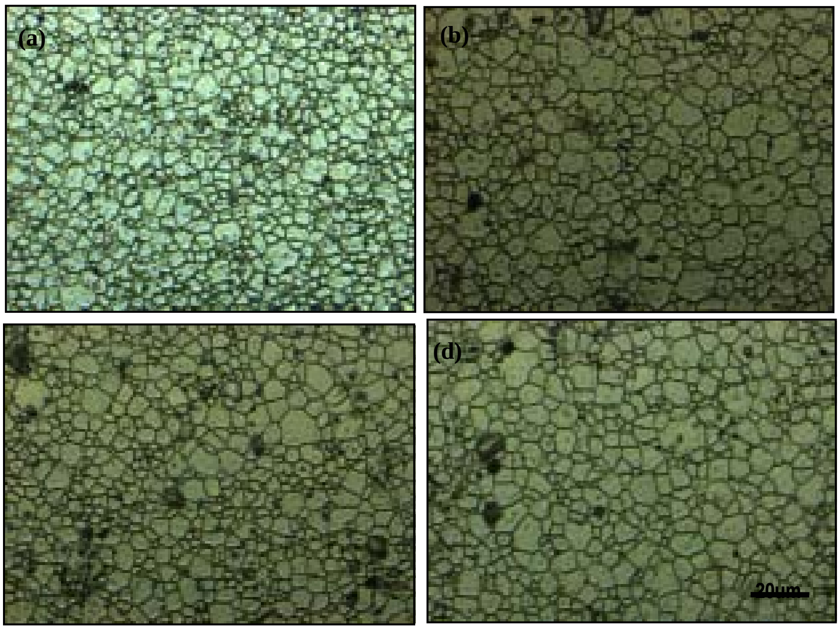

그림 5. 건조수소 분위기 UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체 결정립 조직

(a) without dopant (b) Al 100ppm

(c) Cr(100ppm)-Si(40ppm) (d) Al(100ppm)-Si(40ppm)

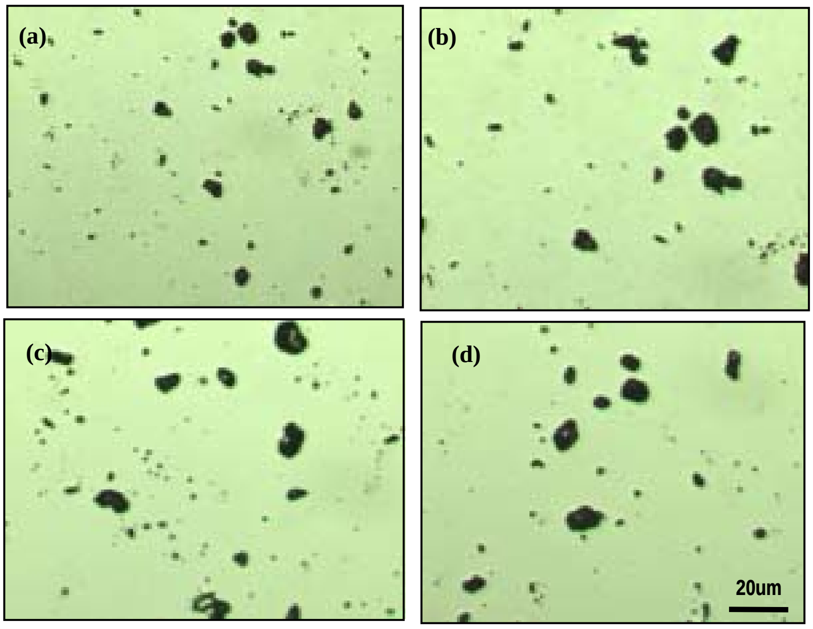

그림 6. 기체비 $3x10^{-2}$의 분위기 UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체 기공 조직

(a) without dopant (b) Al 100ppm

(c) Cr(100ppm)-Si(40ppm) (d) Al(100ppm)-Si(40ppm)

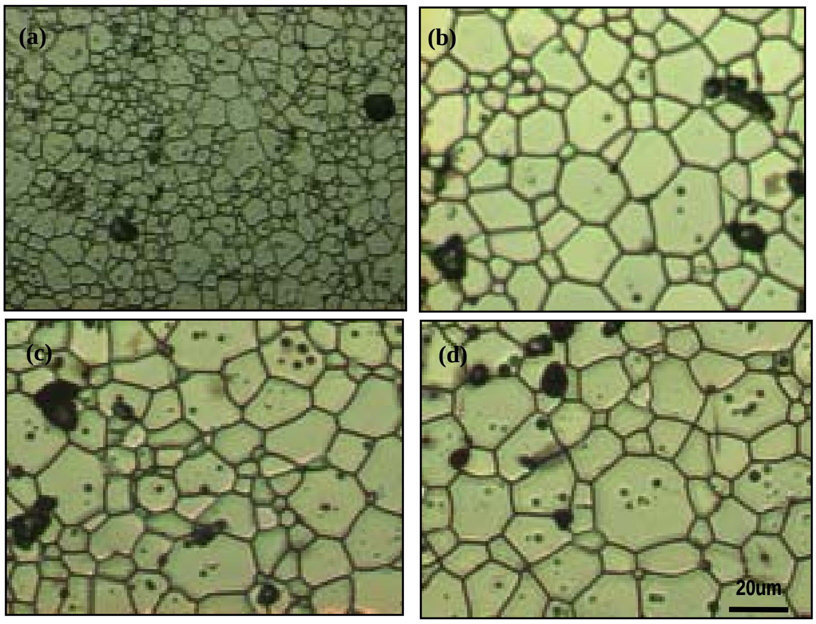

그림 7. 기체비 $3x10^{-2}$의 분위기 UO_2-6wt%Gd_2O_3 소결체 결정립 조직

(a) without dopant (b) Al 100ppm

(c) Cr(100ppm)-Si(40ppm) (d) Al(100ppm)-Si(40ppm)