

UO₂ seed 첨가에 따른 UO₂ 소결체의 결정립 성장 Grain Growth of UO₂ Pellets by Adding Heat-treated UO₂ Seed

이용우 양재호 강기원 김종현 김건식 이영우 송근우

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

UO₂ 모 분말에 UO₂ seed를 5wt% 혼합하여, 1700°C 수소 분위기에서 4시간동안 유지시켜 큰 결정립 크기를 갖는 UO₂ 소결체를 제조하였다. 소결체의 특성은 혼합한 UO₂ seed의 크기 및 형상, 분리, 혼합 균질도 등에 따라 크게 의존하였다. UO₂ seed의 크기 및 형상은 열처리 조건과 분리 방법에 영향을 받았다. U₃O₈ seed를 동일한 온도에서 열처리-환원시켜 제조한 UO₂ seed를 UO₂ 모 분말에 첨가시켜 20 μ m 이상의 결정립 크기를 갖는 UO₂ 소결체가 제조될 수 있었다.

Abstract

Large-grain sized UO₂ pellet was investigated using heat-treated UO₂ seeds. The UO₂ seed was added to UO₂ powder, and the powder mixture was pressed and then sintered at 1700°C in hydrogen gas. The Grain size of seeded UO₂ pellet is dependent on the size, shape, dividing and the homogeneity of powder mixture. And the size and shape, in turn, are affected by heating conditions and dividing methods. It is found that a seeded UO₂ pellet can have a grain size more than 20 μ m by adding 5wt% UO₂ seeds.

1. 서론

핵분열기체 방출을 억제하는 핵연료 UO₂ 소결체의 개발은 주로 미세조직의 제어 특히 결정립 크기의 확대에 주안점을 두고 있다. 핵분열 기체는 결정립 안에서 생성되고 확산을 통하여 결정립계로 이동하며 결정립계를 따라서 소결체 밖으로 빠져나간다. 따라서 결정립 크기가 크면 기체의 확산거리가 멀어져 핵분열기체의 방출은 감소하게 된다. 큰 결정립 UO₂ 소결체를 제조하는 방법으로는 첨가제를 이용하는 방법, UO₂ 분말을 열처리하여 종자(seed)를 제조하여 첨가하는 방법, 그리고 산소분압을 높은 상태에서 소결하는 방법등이 연구되어 왔다. 이 가운데 종자를 제조하여 UO₂ 모 분말에 첨가시켜 소결하는 방법은 불량소결체를 재활용하는 동시에 소결체의 결정립을 성장시킬 수 있다는 잇점을 가지고 있다. 첨가되는 단결정 종자로 U₃O₈ seed를 이용하는 경우와 UO₂ seed를 이용하는 경우가 있다. Song등은 5 μ m 정도의 크기를 갖는 U₃O₈ seed를 UO₂ 분말에 첨가하여 약 14 μ m 이상의 결정립 크기를 갖는 UO₂ 소결체를 제조한 바 있다. 영국의 BNFL은 UO₂분말에 UO₂의 단결정을 혼합해서 20 μ m 이상의 결정립 크기를 갖는 소결체를 제조한 결과를 발표하였다. 그러나 이 방법에서

사용된 UO_2 단결정은 $2000^\circ C$ 의 초고온 열처리를 통해 제조되므로 공정상의 어려움이나 경제적인 문제가 우려된다. 따라서 본 실험에서는 좀 더 경제적이고 공정조절이 용이한 방법으로 처리할 수 있는 UO_2 seed의 제조기술을 개발하고 UO_2 분말과 혼합, 성형하여 큰 결정립 크기를 갖는 UO_2 소결체를 제조하는 것을 목표로 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 ADU(Ammonium diuranate)와 IDR(Integrated uranyl route) 공정으로 제조된 UO_2 분말을 사용하였으며 UO_2 seed는 재활용 U_3O_8 분말을 사용하여 제조하였다. U_3O_8 분말은 불량 UO_2 소결체를 박스로에서 공기중 $450^\circ C$ 의 온도로 8시간동안 산화시켜 제조하였다. Orthorhombic U_3O_8 구조는 cubic UO_2 구조보다 부피가 30% 더 크기 때문에 산화중 발생하는 응력에 의해서 소결체는 자발적으로 분말화되었으며 산화시킨 분말은 100mesh sieve를 통과시켜 사용하였다. UO_2 seed를 제조하는 방법으로는 열처리된 U_3O_8 seed를 상온부터 원하는 온도까지 환원시키는 방법 (A-seed), U_3O_8 seed를 열처리 온도에서 분위기를 바꿔 직접 환원시키는 방법 (B-seed), 그리고 U_3O_8 분말을 UO_2 로 환원시켜 열처리하여 UO_2 seed를 얻는 방법 (C-seed)을 사용하였다. 단계별 산화-환원 열처리 시에 분말의 형상 및 변화는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 각각의 환원공정에 따라 제조된 UO_2 종자는 Press와 ball milling (light milling)을 이용하여 분리하였다. 분리된 UO_2 seed는 ADU- UO_2 또는 IDR- UO_2 모분말에 5wt%의 비율로 첨가되어 sieve mixing이나 tumbling mixing을 통해 혼합되었으며 성형다이 내부벽에 윤활제 (zinc stearate)를 도포한 상태로 $3\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하였다. 제조된 성형체를 $1700^\circ C$ 수소분위기에서 4시간동안 유지시켜 소결하였으며 제조된 소결체의 특성 및 미세구조는 광학현미경과 image analyzer를 이용하여 비교 분석 하였다. 전체적인 실험공정을 그림.1에 나타내었다.

3. 결과 및 토의

그림.2(a)는 공기중 $1300^\circ C$ 와 $1500^\circ C$ 의 온도에서 4시간 동안 유지시켜 제조된 U_3O_8 seed의 SEM 사진으로 매우 매끈한 면을 나타내고 있다. 그림.2(b)~(d)는 이러한 U_3O_8 seed를 30% CO_2 + H_2 분위기에서 700, 1000, 1300, $1500^\circ C$ 의 온도로 2시간 동안 유지시키며 환원시켜 얻은 UO_2 seed의 모양을 나타내고 있다. 환원 열처리 온도가 낮을수록 UO_2 seed 내부에 U_3O_8 의 특정 결정면에 존재하는 산소들이 우선적으로 빠져나가 형성된 것으로 보이는 판형의 결함면이 다수 존재함을 확인할 수 있다. 환원 열처리 온도가 높아지면 판형의 UO_2 결정립들이 성장하여 다소 등방의 모양을 가진 UO_2 결정립이 형성된다. 그러나 원형의 입자 내에 여러 개의 결정립계를 보이는 모양을 가져 단결정 형태로 분리하기는 어려워 보인다.

상온 환원시에 UO_2 seed에 생기는 판형결함을 개선하기 위해 U_3O_8 seed 열처리 온도에서 바로 기체 분위기를 바꾸어 UO_2 seed로 환원하는 실험을 수행하였다. 그림.3은 각각 1000, 1300, $1500^\circ C$ 에서 열처리와 환원이 연속적으로 이루어진 UO_2 seed의 SEM 사진으로 상온부터 환원하여 얻어진 UO_2 seed에 비해 결함이 적고 원형의 입자내에 하나의 UO_2 결정립만을 포함하고 있음을 나타내고 있다. U_3O_8 seed를 환원하여 UO_2 seed를 만드는 경우 비교적 낮은 열처리 온도에서 seed를 성장시킬 수 있으나 단결정 내부에 다소 많은 결함들이 존재한다. U_3O_8 분말을 UO_2 분말로 환원시키고 UO_2 상을 유

지한 상태로 결정을 성장시킨다면 seed에 형성되는 결함을 완화시킬 수 있을 것으로 보인다. 결함이 적은 UO_2 seed를 비교적 낮은 온도에서 제조하기 위해, U_3O_8 분말을 $1450^\circ C$ 까지 수소 분위기에서 유지시킨 후 $Ar + 1\%O_2$ 분위기에서 시간별로 열처리를 한 후 수소 분위기에서 온도를 낮추어 UO_2 seed를 제조하였다. (C-seed)

그림.4는 C-seed의 열처리 온도별 유지시간에 따른 형상의 변화를 나타낸 SEM 사진이다. $1450^\circ C$ 에서 UO_2 가 U_3O_8 상으로 산화되는 평형 산소분압은 약 0.04이며, 산소 분압이 0.01인 분위기에서 열처리하는 경우 짧은 시간 동안 빠른 결정 성장이 일어나는 것을 확인하였다. 두시간동안 열처리 한 분말의 경우 결정립이 약 $10\sim 15\mu m$ 크기로 성장하였다. 제조된 UO_2 seed는 압력을 가하는 방법 (Press) 과 ball milling을 적용하여 약하게 힘을 가하는 방법(light milling)을 이용하여 분리되었다. 그림.5는 A-seed에 $0.5ton/cm^2$ 의 압력을 3차례 가하여 얻어진 분말의 형상이다. 이 seed들의 경우 내부에 판형의 결함면들이 존재하는데 압력을 가하면 결함면들이 먼저 분리되어 날카로운 모서리를 갖는 침형의 입자들이 존재하는 것을 볼 수 있다.

그림.6은 $1500^\circ C$ 열처리 B-seed에 $0.5ton/cm^2$ 의 압력을 3차례 가하여 얻어진 시료의 모습들로서 비교적 둥근 원형의 형상을 가진 seed와 날카로운 모서리를 가진 입자들이 혼재하는 모습을 나타내고 있다.

그림.7은 B-seed들 중 $1300^\circ C$ 에서 환원한 UO_2 seed를 light milling 방법으로 각각 1, 2, 3, 4, 6, 24 시간동안 분리하여 얻어진 시료의 형상을 나타낸 것이다. 분리시간이 길어질수록 미세한 분말들의 양이 상대적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다.

제조된 UO_2 seed의 UO_2 소결체 결정립 성장에 미치는 효과를 관찰하기 위해, 5wt%의 UO_2 seed를 ADU- UO_2 혹은 IDR- UO_2 모분말에 sieve와 tublar mixer를 이용하여 혼합한 후, $1700^\circ C$, 수소 분위기에서 4시간동안 유지 소결한 후 미세조직을 관찰하였다.

그림 8은 $1500^\circ C$ 열처리 U_3O_8 seed를 상온에서 $1500^\circ C$ 까지 수소 분위기에서 환원한 후 press 분리와 sieve mixing의 공정을 거쳐 얻어진 UO_2 소결체의 미세조직을 나타낸 것이다. seed 내부에 존재했던 판형의 결함이 그대로 남아 결정립계를 형성하거나 아결정립계를 형성한 모습을 나타내고 있다. (그림 8.(b)). 그러나, 환원되지 않은 U_3O_8 seed가 혼합된 UO_2 소결체에서 관찰되는 flake 형태의 틈 (그림 8(a))은 관찰되지 않았다. 판형 결함이 상대적으로 많이 없어진 일부 seed는 결정립을 크게 하는 seed로 작동하는 것을 확인할 수 있다. (그림 8.(c)).

그림.9는 B-seed를 light milling방법을 이용하여 분리한 후 UO_2 모분말에 5wt%의 양을 첨가하여 tublar에서 1시간동안 혼합한후 $1700^\circ C$ 수소분위기에서 4시간동안 소결되어진 UO_2 소결체의 미세조직을 동일 조건에서 소결한 순수 UO_2 소결체의 조직과 함께 나타낸 것이다. UO_2 seed가 존재했던 부분에서 매우 큰 결정립들이 관찰되고 있으며 주위에는 작은 결정립들이 관찰되는 것을 볼 수 있다. 큰 결정립의 경우 약 $40\sim 50\mu m$ 정도의 결정립 크기를 가지며 작은 결정립의 경우 약 $5\sim 10\mu m$ 정도의 크기를 가진다. 2~4시간 분리된 UO_2 seed가 혼합된 UO_2 소결체의 경우 평균 결정립 크기는 약 $13\mu m$ 정도이며 부분적으로는 $17\mu m$ 까지 성장한 영역(그림. 9(f))도 존재하고있다. 분리 시간이 긴 seed가 혼합되면 큰 결정립과 작은 결정립의 크기 차이는 줄어든다.

4. 결론

재활용 U_3O_8 분말을 사용하여 적절한 환원방법에 따라 UO_2 seed를 제조하였다. $1300^\circ C$

에서 성장시킨 U_3O_8 seed를 연속적으로 같은 온도에서 환원시켜 얻어진 UO_2 seed와 저온에서 환원한 후 $1450^\circ C$ 의 약산화 분위기에서 성장시켜 얻어진 UO_2 seed는 형상과 크기가 유사하였으며 큰 결정립 UO_2 소결체를 제조하기 위한 UO_2 seed로서 적합한 것으로 판단되었다. seed 분리 공정시에 Light milling 방법은 비교적 많은 양의 seed 분말을 분리해내는데 가장 효과적인 방법으로 판단되었으며 적절한 분리 및 혼합 공정 연구가 선행된다면 UO_2 seed를 첨가하여 평균 결정립 크기 $20\mu m$ 이상의 UO_2 소결체를 제조할 수 있을것으로 생각되어진다.

참고문헌

1. G.A.Wood et al, Proceedings of the Tech. Committee Meeting on Advances in Pellet Technology for Improved Performance at High Burnup, Tokyo, Japan, Oct. (1996)
2. 송근우 외, 소결체재료신기술개발, KAERI/RR-2323/2002, 과학기술부, 2003.3
3. K.W.Song et al, J. Nucl. Mater. 317 (2003) 204
4. K.W.Song et al, J. Nucl. Mater, 277 (2000) 123
5. H.Assmann et al, in Guidebook on Quality Control of Water Reactor Fuel, TR series No.221, IAEA, Vienna, (1983) 84

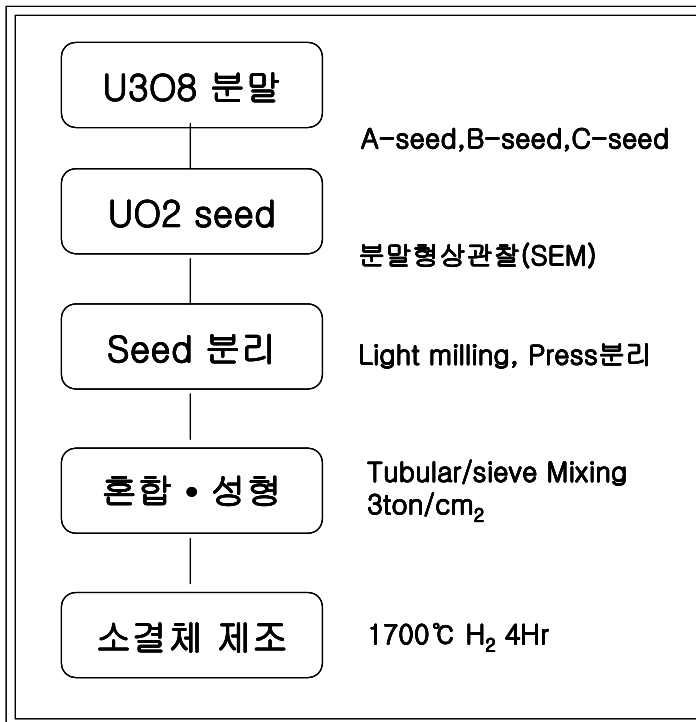


그림 1. 전체 실험공정.

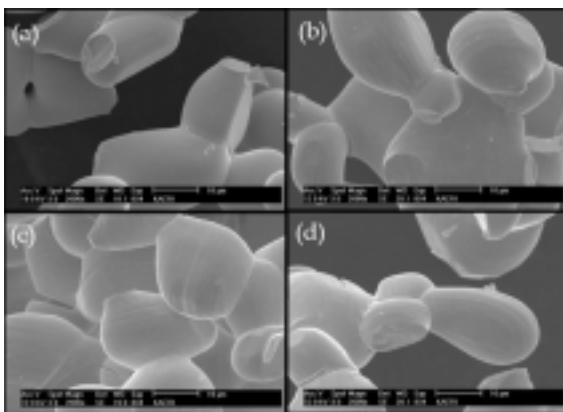


그림 2. 1500℃에서 성장된 U₃O₈ seed (a)를 각각 700(b), 1300(c), 1500℃(d)에서 열처리 한 A-seed 들의 형상.

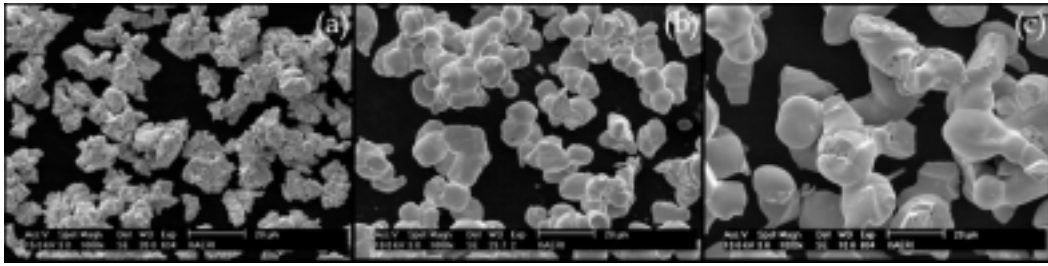


그림 3. 열처리 온도에 따른 B-seed의 형상.
 (a) 1000°C 열처리 (b) 1300°C 열처리 (c) 1500°C 열처리

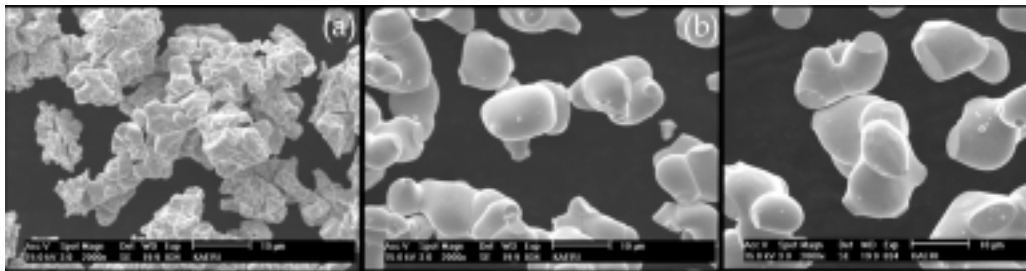


그림 4. C-seed의 열처리 온도에서 유지시간에 따른 형상 변화.
 (a) 5분 유지 (b) 30분 유지 (c) 120분 유지 분말

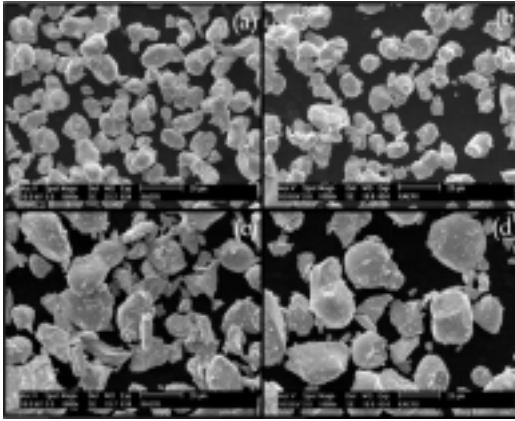


그림 5. A-seed를 press 분리하여 얻어진 분말 형상.

- (a) 1300°C 열처리 700°C 환원
- (b) 1300°C 열처리 1500°C 환원
- (c) 1500°C 열처리 700°C 환원
- (d) 1500°C 열처리 1500°C 환원

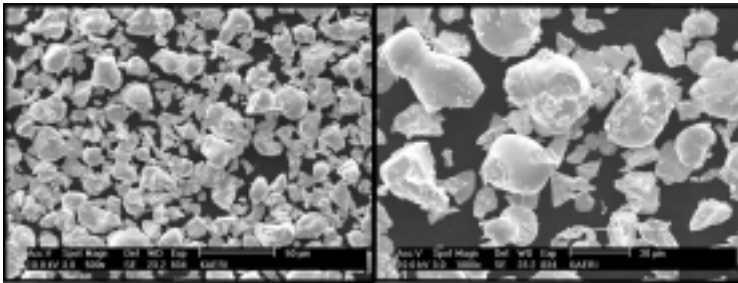


그림 6. 1500°C 열처리 B-seed의 press 분리 분말 형상.

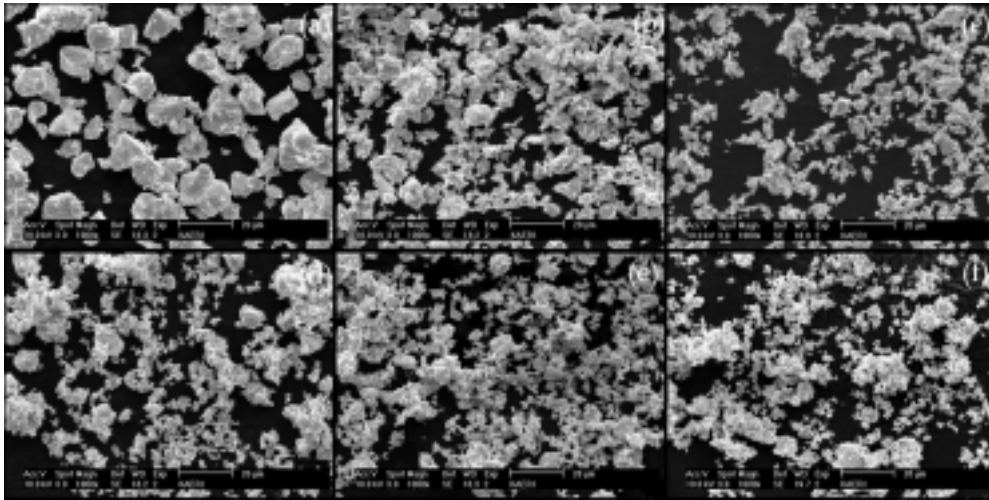


그림 7. Light milling법을 이용하여 분리된 1300℃ 열처리 B-seed의 분리 시간에 따른 분리 형상.

(a) 1시간 (b) 2시간 (c) 3시간 (d) 4시간 (e) 6시간 (f) 24시간

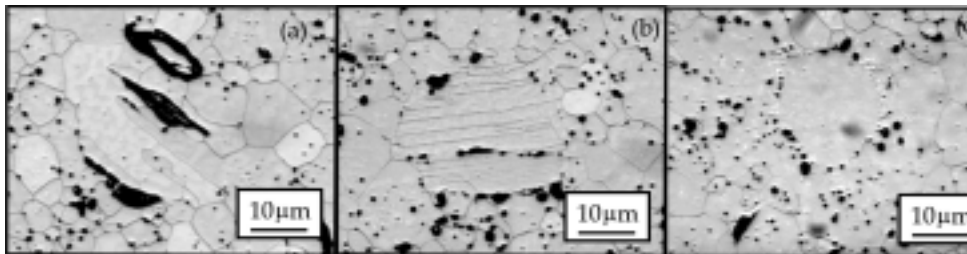


그림 8. Seed가 혼합된 UO_2 소결체의 미세조직.

(a) 1500℃ 열처리 press 분리 U_3O_8 seed가 혼합된 UO_2 소결체

(b),(c) 1500℃ 열처리 A-seed가 혼합된 UO_2 소결체.

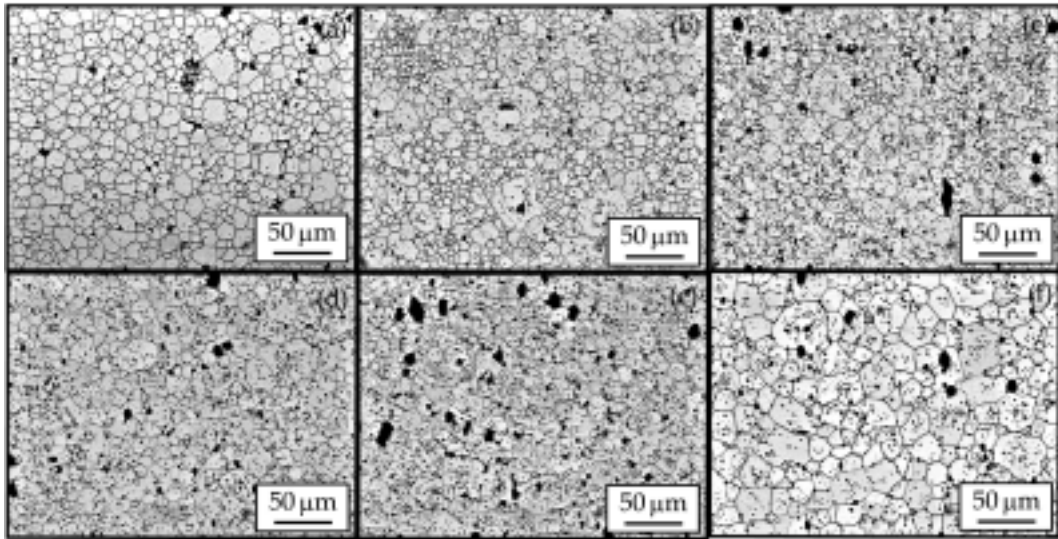


그림 9. 분리 시간이 다른 1300°C 열처리 B-seed가 혼합된 UO₂ 소결체의 미세조직.
(a) 순수 UO₂ 소결체 (b) 2시간 분리 seed (c) 4시간분리 seed
(d) 6시간 분리 seed (e) 24시간분리 seed (f) 4시간분리 seed