2003 춘계 학술발표회 논문집
한국 원자력학회

약산화성 분위기에서 UO_2 소결체의 결정립 성장

Grain Growth of UO_2 Pellets in Slightly Oxidizing Atmosphere

김건식, 강기원, 양재호, 이영우, 김종헌, 송근우

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

ADU-, AUC- 및 DC-UO_2 분말을 1600 1700°C 약산화성 ($10^{-12}<logP_{O2}<10^{-7.5}$) 분위기에서 소결하여 결정립 성장을 조사하였다. AUC- 및 DC-UO_2 분말 소결체의 결정립 크기는 산소분압에 거의 영향을 받지 않으나, ADU-UO_2 분말 소결체의 결정립 크기는 산소분압에 크게 영향을 받는다. 1600°C에서 ADU-UO_2 분말 소결체의 결정립 크기는 $10^{-9.5}$ 기압 이하에서는 소결분위기의 산소분압에 무관하고 $10^{-9.5}$ 기압 이상에서는 산소분압이 증가할수록 소결체의 결정립 크기는 급격히 증가하였다. 이것은 UO_2 소결체의 결정립 성장이 분말의 특성과 소결분위기의 산소분압에 의존하는 것을 알 수 있다.

Abstract

Grain growth of the various UO_2 pellets derived from ADU-, AUC- and DC-UO_2 powders at 1600 1700°C in slightly oxidizing atmospheres ($10^{-12}<logP_{O2}<10^{-7.5}$) has been investigated. The grain size is nearly independent of the oxygen partial pressure when the AUC- and DC-UO_2 powders were used. However, we have found that the grain size is strongly dependent on the oxygen partial pressure when the ADU-UO_2 powder was used. The oxygen partial pressure below $10^{-9.5}$ atm has an insignificant effect on the grain size at 1600°C, but the oxygen partial pressure more than $10^{-9.5}$ atm promotes greatly grain growth. Grain growth in UO_2 pellet depends on both the powder property and sintering atmosphere.

1. 서론

고연소도용 핵연료 개발을 위해서는 핵분열기체의 방출이 적은 UO_2 소결체의 개발이 필요하다. 핵분열 기체는 결정립 안에서 생성되고 확산을 통하여 결정립계로 이동하며, 결정립계를 따라서 빠르게 소결체 밖으로 방출된다. 따라서 결정립 크기가

증가하면 기체의 확산 거리가 멀어져 핵분열 기체의 방출이 감소한다.

큰 결정립 UO_2 소결체 제조 방법은 첨가제를 사용하는 방법[1-5], 우라늄 산화물 종자를 seeding하는 방법[6,7] 및 높은 산소분압에서 소결하는 방법[8-12] 등이 알려져 있다. 이 방법 중 첨가제를 사용하는 방법이 가장 많이 연구되었다. 첨가제로는 Nb_2O_5, TiO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 등이 사용되었고 결정립 성장효과도 매우 뛰어나다[2,3]. 첨가제를 사용한 큰 결정립 UO_2 소결체를 노내 시험한 결과에 따르면, 핵분열 기체 방출이 표준 UO_2 보다는 낮지만 결정립 크기로 예상할 수 있는 방출율보다 높게 나타난다. 이러한 현상은 UO_2 격자 속의 첨가제가 핵분열 기체의 확산을 촉진하기 때문으로 설명된다. 첨가제를 이용하여 우라늄 확산계수를 높이는 방법은 핵분열기체의 확산을 높이는 단점도 동시에 내재하고 있다.

우라늄 산화물 종자를 seeding 하는 방법은 큰 결정립이 작은 결정립으로 둘러싸여 있을 경우 결정립 크기에 의해 큰 결정립이 주위의 작은 결정립을 포획하며 빠르게 성장하게 하는 방법으로 이종 불순물이 doping 되지 않으면서 큰 결정립을 얻을 수 있는 장점이 있다[7].

소결분위기의 산소분압을 높이면 우라늄 이온의 확산이 빨라져 큰 결정립 UO_2 소결체를 얻을 수 있다. Assmann 등[8,9]과 Chevrel 등[10]은 CO_2 분위기에서 UO_2 소결체의 결정립 성장에 대하여 연구하였다. Harada는 1200 1500°C 온도 범위에서 산소분압이 10^{-4}에서 10^{-1} 기압 범위에서 UO_2 소결체의 결정립 성장에 미치는 산소분압을 실험하여 결정립 크기와 과잉산소와의 관계는 $\log G = A + B \log x$ (B는 1500, 1400, 1200oC에서 각각 0.41, 1.1, 2.2임)로 나타내었다[11]. 이러한 연구들은 산소분압이 10^{-7} 기압 이상의 산화성 분위기에 대한 결과이다.

통상적인 UO_2 소결은 산소 분압이 10^{-15}에서 10^{-12} 기압 범위인 환원성(수소기체)소결 분위기에서 수행하므로 이 영역의 산소분압과 소결체의 결정립 크기와의 관계는 많이 알려져 있는데 그 결과는 결정립 크기가 산소분압에 거의 무관하다. 이와 같이 낮은 산소분압(10^{-15}~10^{-12} 기압) 영역과 높은 산소 분압(10^{-7} 기압 이상)영역에서의 UO_2 소결체의 결정립 성장에 미치는 산소분압 영향에 대한 연구 결과는 있으나 약 산화성 분위기(10^{-12}~10^{-7} 기압)에서의 UO_2 소결체의 결정립 성장에 미치는 산소분압 영향에 대한 연구 결과는 거의 없다. 본 연구는 상업적으로 사용되고 있는 3 종류의 UO_2 분말(ex-ADU, ex-AUC 및 ex-DC)을 약산화성($10^{-12} < \log P_{O2} < 10^{-7.5}$) 분위기에서 소결할 때 소결분위기의 산소분압이 UO_2 소결체의 결정립 성장에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 분말은 ADU(Ammonium diuranate), AUC(Ammonium Uranyl Carbonate) 및 DC(Dry conversion)공정으로 제조된 UO_2 분말이다. ADU- 및 DC-UO_2 분말은 예비성형 하여 조립화 하였고, AUC-UO_2 분말은 조립화 하지 않았다. 각 분말에 윤활제(zinc stearate)를 0.2% 혼합한 후 Turbula에서 20분 혼합한 후 3 ton/cm^2 압력으로 성형하여 원주형 성형체를 제조하였다. 성형체를 튜브 소결로에 장입한 후 알곤 기체로 purge 시키고, 소결분위기 기체를 흘러주면서 분당 5°C로 일정하게 승온시키고 700°C에서 1시간 유지시킨 후 1600°C 또는 1700°C 까지 분당 4°C로 승온시키고 그 온도에서 2시간 유지시켰다. 소결분위기의 산소분압은 H_2 기체와 CO_2 기체를 혼합하여 조절하였는데 혼합비($R=CO_2/H_2$)는 0.1, 0.15, 0.25, 0.4가 되도록 하였다. H_2와 CO_2의 혼합 기체는 다음과 같은 반응에 의하여 산소분압을 갖는다.

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$$

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

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$

여기서 산소분압을 SOLGASMIX 프로그램으로 계산하였다. 소결체의 밀도는 물부력법으로 측정하였고, 결정립 크기는 직선 교차법으로 측정하였다

3. 결과 및 고찰

실험에 사용한 3종류 분말의 SEM 형상을 그림 1에 나타내었으며, 각 분말의 중요한 특성을 표 1에 비교하여 나타내었다. AUC-UO_2 분말은 구형이고 표면이 비교적 매끈하여 응집하지 않는 반면, ADU-UO_2 와 DC-UO_2 분말은 작은 입자들이 응집되어 실제 입자보다 크게 보인다.

그림 2 와 그림 3에는 AUC-UO_2, DC-UO_2 및 ADU-UO_2 분말 성형체를 CO_2/H_2 기체비 0.25 ($\log P_{O2\ /1600}$=-8.8 기압) 인 분위기로 1600°C에서 2시간 소결한 소결체의 기공조직과 결정립 조직을 각각 나타내었다. 소결체의 밀도는 AUC-UO_2, ADU-UO_2 및 DC-UO_2는 각각 94.8, 97.2 및 97.2 %TD로 ADU-UO_2와 DC-UO_2는 비슷한 밀도를 갖는 반면, AUC-UO_2는 약 2 %TD 낮은 밀도를 갖는다. AUC-UO_2 소결체는 flake-like 기공이 많은 반면, ADU-UO_2 및 DC-UO_2 소결체는 대부분 기공이 둥근 형상을 갖고 있으며 특히 ADU-UO_2 소결체는 기공이 구형으로 잘 발달되어 있다. 그림 3의 결정립 조직을 보면, AUC-UO_2 및 DC-UO_2는 결정립 크기가 약 6um로 산소분압이 약 10^{-14} 기압인 수소 분위기에서 소결한 경우와 비슷한 결정립 크기를 갖는다. 그러나 ADU-UO_2는 결정립 크기가 약 25um로 수소분위기에서 소결한 경우보다 약 3배 이상 큰 결정립 조직을 갖는다.

그림 4는 3종류 분말 성형체를 CO_2/H_2 기체비 0.25($\log P_{O2\ /1700}$=-8.25 기압) 인 분위기에서 1700°C에서 2시간 소결한 소결체의 결정립 조직을 나타내었다. AUC-UO_2 와 DC-UO_2는 결정립 크기가 각각 8.2um 와 9.3um 이며, ADU-UO_2는 33um 이다. 이것은 1600°C에서 소결한 소결체와 비교하면, AUC-UO_2는 약 2um, DC-UO_2는 약 3um 큰 결정립 조직을 갖는 반면에 ADU-UO_2는 약 8um 큰 결정립 조직을 갖는다. 1700°C에서 소결한 경우에도 AUC- 및 DC-UO_2는 수소 분위기에서 소결한 경우와 비슷한 결정립 크기를 갖는 반면, ADU-UO_2는 수소분위기에서 소결한 경우보다 3배 이상 큰 결정립 조직을 갖는다.

그림 5 (a), (b), (c), (d)에는 ADU-UO_2 분말 성형체를 수소분위기와 CO_2/H_2 혼합비 0.1, 0.25 및 0.4 분위기로 1600°C에서 2시간 소결한 소결체의 결정립 조직을 각각 나타내었다. 수소 분위기와 CO_2/H_2 혼합비 0.1 분위기에서 소결한 경우에는 결정립 크기가 약 6um로 결정립 크기 차이가 없으나, CO_2/H_2 혼합비가 0.25로 증가하면 결정립 크기는 급격히 증가하여 그 크기가 약 25um가 되고, 그 후 CO_2/H_2 혼합비를 0.4로 증가하여도 결정립 크기 변화는 거의 없다.

그림 6 과 그림 7은 AUC-, DC-, 및 ADU-UO_2가 소결 분위기의 산소분압에 따른 소결체의 결정립 크기 변화를 나타낸다. 1600°C에서 소결한 경우에는 AUC- 및 DC-UO_2는 실험 범위 산소분압 영역($10^{-14}<\log P_{O2}<10^{-8.5}$)에서 결정립 크기 변화가 없으나, ADU-$UO_2$는 산소분압($P_{O2}$) 10^{-14}~$10^{-9.5}$ 기압 영역에서는 산소분압이 증가하여도 결정립 크기 변화가 거의 없고, 산소분압 $10^{-9.2}$~$10^{-8.8}$ 기압 영역에서는 산소분압이 증가하면 결정립 크기가 급격히 증가한다. 그리고 산소분압이 그 이상이 되면 결정립 크기 변화가 거의 없다. 1700°C에서 소결한 결과도 1600°C에서 소결한 경우와 비슷하다. AUC- 및 DC-UO_2는 결정립 크기가 산소분압에 무관하나, ADU-UO_2는 산소분압이 10^{-14}~$10^{-9.0}$ 기압 영역에서는 산소분압이 증가하여도 결정립 크기 변화가 거의 없으나, 산소분압 $10^{-9.2}$~$10^{-8.4}$ 기압 영역에서는 산소분압이 증가하면 결정립 크기가 급격히 증가하고 그 이상의 산소분압에서는 결정립 크기 변화가 거의 없다.

4. 결론

UO_2 소결체의 결정립 크기는 분말의 특성과 소결분위기의 산소분압에 따라 달라진다. AUC- 및 DC-UO_2 분말 소결체의 결정립 크기는 산소분압에 거의 영향을 받지 않으나, ADU- UO_2 분말 소결체의 결정립 크기는 산소분압에 크게 영향을 받는다. 1600°C 에서 산소분압 $10^{-9.5}$ 기압 이하에서 결정립 크기는 소결분위기의 산소분압에 무관하게 약 7um 크기를 갖지만, 산소분압 $10^{-9.5}$ 기압 이상에서 산소분압이 증가할수록 소결체의 결정립 크기는 급격히 증가하여 산소분압 $10^{-8.5}$ 기압에서 약 25

um 크기의 결정립 조직을 갖는다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

[1] Y. Harada, J. Nucl. Mater, 238 (1997) 237

[2] K.C. Radford et al. J. Nucl. Mater, 116 (1983) 305

[3] K.W. Song et al. J of the Korean Nucl. Soc. 31 (1999) 335

[4] K.S. Kim et al. J of the Korean Nucl. Soc. 35 (2003) 14

[5] L. Bourgeois et al. J. Nucl. Mater, 203 (1993) 122

[6] K.W. Song et al. J. Nucl. Sci. & Tec. Supplement, 3 (2002) 838

[7] K.W. Song et al. J. Nucl. Mater, 317 (2003) 204

[8] H. Assmann et al. J. Am. Ceram. Soc. 67 (9) (1984) 631

[9] H. Assmann et al. J. Nucl. Mater, 140 (1986) 1

[10] H. Chevrel et al. J. Nucl. Mater, 189 (1992) 175

[11] Y. Harada, J. Nucl. Mater, 245 (1997) 217

[12] K.W. Song et al. J. Nucl. Mater, 203 (1993) 122

표 1. UO_2 분말 특성

Properties	ADU-UO_2	AUC-UO_2	DC-UO_2
particle size (um)	2.5	15	4.8
specific surface area (m^2/g)	3	5	2.3
apparent density(g/cm^3)	1.41	2.3	1.7
O/U ratio	2.16	2.10	2.03

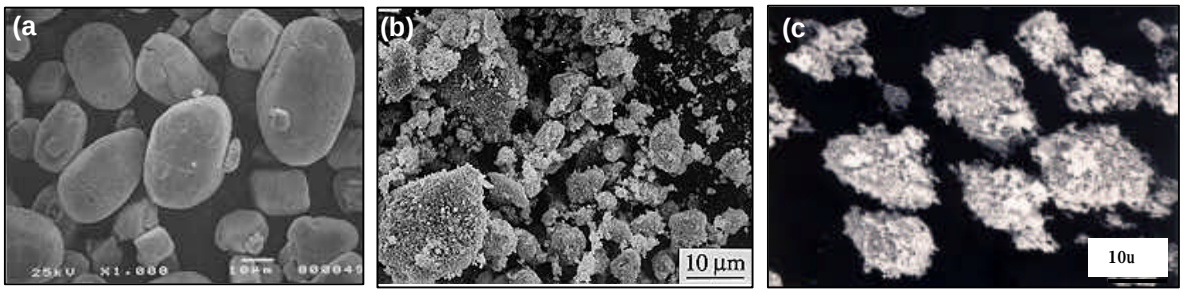

그림 1. UO_2 분말의 SEM 형상, (a) AUC-UO_2 (b) ADU-UO_2 (c) DC-UO_2

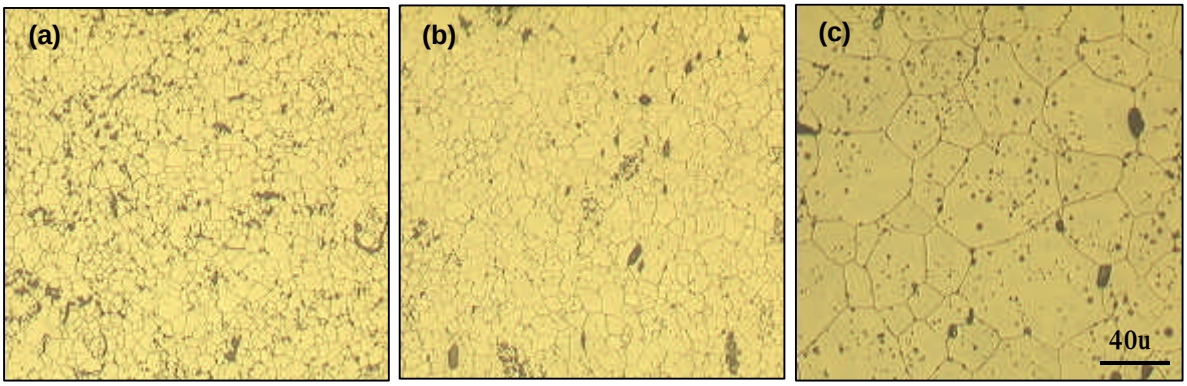

그림 2. CO_2/H_2=0.25 분위기에서 1600°C/2hr 소결한 소결체의 기공 조직
(a) AUC-UO_2 (b) DC-UO_2 (c) ADU-UO_2

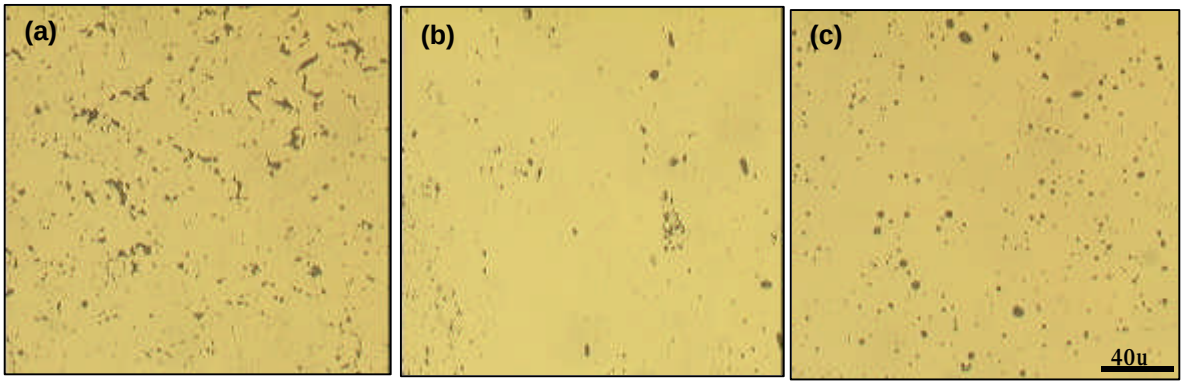

그림 3. CO_2/H_2=0.25 분위기에서 1600°C/2hr 소결한 소결체의 결정립 조직
(a) AUC-UO_2 (b) DC-UO_2 (c) ADU-UO_2

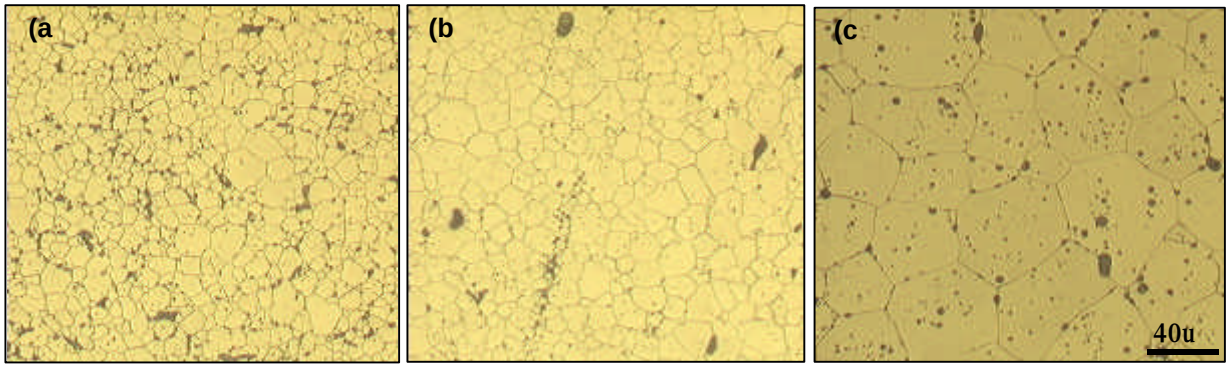

그림 4. CO_2/H_2=0.25 분위기에서 1700°C/2hr 소결한 소결체의 결정립 조직
(a) AUC-UO_2 (b) DC-UO_2 (c) ADU-UO_2

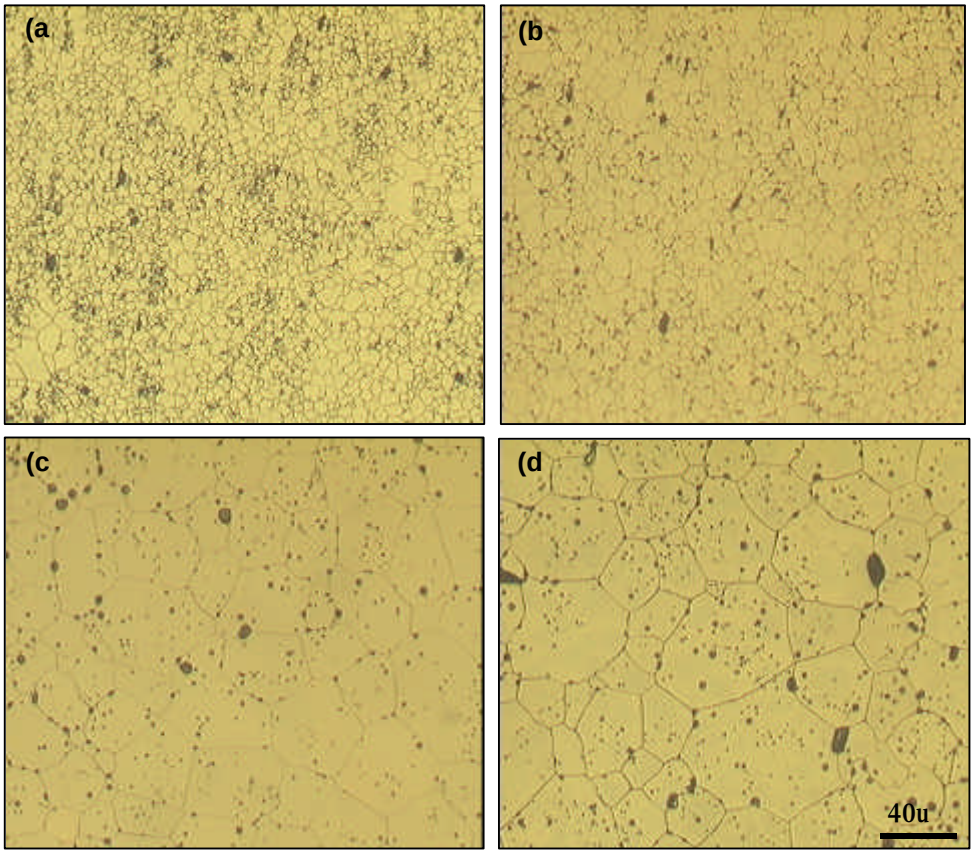

그림 5. ADU-UO_2 분말 성형체 산소분압에 따른 소결체 결정립조직 (1600°C/2hr)
(a) 수소분위기 (b) CO_2/H_2=0.1 (c) CO_2/H_2=0.25 (d) CO_2/H_2=0.4

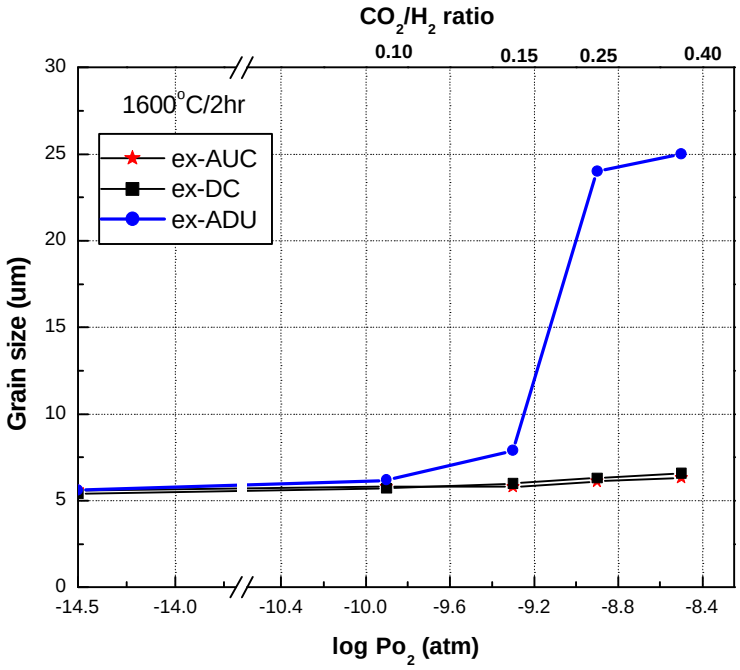

그림 6. 산소분압 변화에 따른 소결체 결정립 크기변화 (1600°C/2hr)

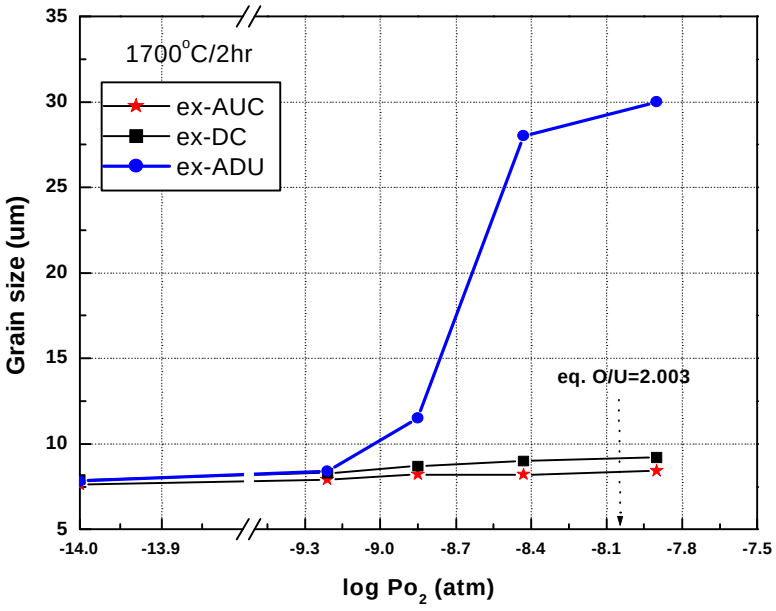

그림 7. 산소분압 변화에 따른 소결체 결정립 크기변화 (1700°C/2hr)