

2003 춘계 학술발표회 논문집

한국원자력학회

기공형성제 및 M_3O_8 첨가가
 $UO_2-Gd_2O_3$ 펠렛의 소결특성에 미치는 영향
The Effect of Poreformer and M_3O_8 Addition
on the Sintering Characteristics of $UO_2-Gd_2O_3$ Pellet

나상호, 김시형, 정창용, 김한수, 이영우

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

유명준, 양창목, 김영로

한전원자력연료(주)

대전광역시 유성구 덕진동 493

요 약

새로운 방법에 의한 $UO_2-8wt\%Gd_2O_3$ 소결체 제조시 기공형성제 ADCA 와 M_3O_8 첨가에 따른 소결특성(소결밀도 및 결정립크기)을 조사하였다. ADCA 와 M_3O_8 1wt% 첨가에 따른 소결밀도는 각각 2.6%T.D. 과 0.065%T.D. 만큼 선형적으로 감소하는 것으로 나타났다. 반면에 M_3O_8 첨가량이 증가할수록 결정립크기는 증가하는 것으로 나타났다.

Abstract

The effect of poreformer(ADCA) and M_3O_8 addition on the sintering characteristics (sintered density and grain size) of $UO_2-8wt\%Gd_2O_3$ fabricated by new method was studied. Sintered density decreases linearly as the added amount of both ADCA and M_3O_8 increases. That is, the decrements of sintered density are about 2.6%T.D. and 0.065%T.D. per 1wt% of ADCA and M_3O_8 , respectively. However, grain size of $UO_2-8wt\%Gd_2O_3$ pellet increases as the added amount of M_3O_8 increases.

1. 서 론

산화 가돌리니움(Gd_2O_3)을 첨가한 UO_2 소결체 즉, $UO_2-Gd_2O_3$ 소결체는 가연성 독극물 (burnable poison)으로써 현재 가장 많이 사용되고 있으며[1], 핵연료의 고연소도·장주기 추

세에 따라 Gd_2O_3 첨가량이 증대되고 있다. 또한 이에 따른 핵연료의 성능향상 및 자원 재활용을 위한 방법들이 연구되고 있다. 핵연료의 소결밀도와 기공크기 및 그 분포는 원자로의 노내 거동 즉 고밀화 및 부피팽창(swelling)에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[2]. 일반적으로 소결체 제조 공정중에서 소결밀도 및 기공크기를 조절하기 위하여 기공형성제뿐만 아니라 불량 펠렛 scrap을 산화시킨 산화물을 첨가하고 있다.

본 실험에서는 경수로용 가연성 독물질인 $UO_2-8wt\%Gd_2O_3$ 에 기공형성제와 M_3O_8 을 첨가하여 이들의 첨가에 따른 소결밀도와 미세조직의 변화를 조사하였다. 기공형성제로는 ADCA(Azodicarbon amide, $C_2H_4N_4O_2$)와 소결체 scrap을 산화시킨 M_3O_8 [여기서 M 은 (U,Gd)를 의미한다]를 사용하였다. 또한 본 실험에 사용된 $UO_2-8wt\% Gd_2O_3$ 소결체는 기존의 제조방법과는 달리, 연속형 아트리션 밀을 사용한 새로운 방법[3]을 사용하여 제조하였으며, 그림 1에 개략적인 제조공정을 도시하였다.

2. 실험 방법

1) 시료준비

ex-DC UO_2 분말에 Gd_2O_3 분말을 8wt%, M_3O_8 분말을 10~25wt% 그리고 기공형성제를 0.3~1.5wt% 변화시켜 첨가하였다. 이 중에서 UO_2 분말, Gd_2O_3 분말 그리고 M_3O_8 분말은 모두 예비혼합시켰지만, 기공형성제인 ADCA(Azodicarbon amide, $C_2H_4N_4O_2$) 는 시험조건에 따라 예비혼합 시 첨가하거나 밀링 후에 첨가하였다. M_3O_8 은 대기중에서 550℃, 4시간 소결체 scrap을 산화시켜 제조하였다.

예비혼합은 Tubular mixer에서 1시간 하였다. 예비혼합된 분말은 연속형 아트리션 밀에서 5회 반복 · 통과시키면서 분쇄시켰다. 구상화 처리시간은 모두 30분으로 하였다. 구상화된 분말에 윤활제인 acrawax 를 0.3wt% 첨가하여 30분간 Tubular mixer에서 혼합한 후, 유압프레스를 이용하여 성형하였다. 성형압력은 150MPa 으로 하였으며, 제조된 성형체는 수소분위기하에서 1750℃, 4시간 소결하였다.

2) 실험방법

본 실험에 사용된 장치는 그림 2에 개략적으로 도시한 연속형 아트리션 밀이다. 이 기기의 회전날개의 회전수는 150rpm, 장입되는 불은 직경이 8mm 인 지르코니아 불이며, 불 장입량은 70vol.%, 시료의 양은 20vol.% 이다.

성형밀도는 기하학적 방법으로 그리고 소결밀도는 수침법으로 측정하였다. 제조된 소결체의 결정립 크기는 Heyn 의 intercept 방법[4]으로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

1) M_3O_8 첨가에 따른 소결밀도 변화

다음 그림 3에 기공형성제 ADCA 첨가량 0.7과 1.0wt%에서 M_3O_8 첨가량에 따른 $UO_2-8wt\%Gd_2O_3$ 소결체의 소결밀도 변화를 나타내었다(표 1참조). 그림에서 보는 바와 같이 기공형성제 첨가량에 관계없이 기울기는 대략 -0.065로 나타났다. 즉 M_3O_8 1% 첨가시에 약 0.065%T.D.가 감소함을 보여준다. 참고로 순수 ex-DC UO_2 소결체인 경우에 U_3O_8 1%첨가당 소결밀도는 약 0.09%T.D. 가 감소한다. 이러한 차이는 M_3O_8 내에 존재하는 Gd_2O_3 가 소결밀도 감소에 기여하지 않기 때문인 것으로 사료된다.

2) M_3O_8 첨가에 따른 결정립 크기 변화

다음 그림 4는 기공형성제 첨가량이 일정한(1.0%) 조건하에서 M_3O_8 첨가량에 따른 결정립 크기 변화를 도시한 것이다(표 1 참조). 그림에서 보는 바와 같이 M_3O_8 첨가량이 증가할수록 결정립크기가 증가하는 경향을 보여준다. 반면에 U_3O_8 을 순수 UO_2 에 첨가하는 경우 첨가량이 증가할수록 결정립 크기는 감소하는 경향을 보이는 것으로 알려져 있다. 이것은 M_3O_8 내에 있는 U_3O_8 가 순수 UO_2 에서는 결정립 성장을 방해하지만 $M[(U,Gd)]O_2$ 에서는 결정립 크기 증가에 기여하기 때문인 것으로 추측되며 이에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

3) 기공형성제 첨가에 따른 소결밀도 변화

다음 그림 5에 기공형성제인 ADCA 첨가량에 따른 $UO_2 - 8wt\%Gd_2O_3 - x wt\%M_3O_8$ (x ; 10~25) 소결체의 소결밀도 변화를 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 M_3O_8 첨가량에 관계없이 ADCA 첨가량에 따라 기울기는 거의 일정하게 약 -2.6으로 나타났다. 즉 ADCA 1% 첨가시에 약 2.6%T.D.가 감소함을 보여준다. 참고로 순수 ex-DC UO_2 소결체인 경우에 ADCA 1%첨가당 소결밀도는 약 3.5%T.D.가 감소한다. 이러한 차이는 앞에서 언급한 바와 같이 Gd_2O_3 의 첨가량 정도에 따라 소결밀도 감소에 기여하는 정도가 다르기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

$UO_2-8wt\%Gd_2O_3$ 에 기공형성제인 ADCA 와 scrap을 산화시킨 M_3O_8 의 첨가량에 따른 소결밀도 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 구하였다.

1) M_3O_8 1wt% 및 ADCA 1wt% 첨가에 따라 소결밀도 감소는 각각 0.065%T.D. 와 2.6%T.D.로 나타났다. 따라서 원하는 소결밀도, x (%T.D.)를 구할 때에 M_3O_8 , y (wt%) 과 ADCA 첨가량, z (wt%)을 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$x (\%T.D.) = 100(\%T.D.) - (0.065\%T.D. \times y M_3O_8) - (2.6\%T.D. \times z ADCA)$$

2) M_3O_8 첨가량이 증가할수록 결정립 크기는 증가하는 것으로 나타났다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] IAEA-TECDOC-844, "Characteristics and use of uranium-gadolinia fuels"
- [2] H. Assmann, W. Doerr and M. Peehs, J. Am. Ceram. Soc., 67(9)(1984)631-636
- [3] 나상호 등, 특허출원중
- [4] ASTM B212-89, "Determining Average Grain Size",

표 1. M_3O_8 및 기공형성제 첨가량에 따른 $UO_2-8wt\%Gd_2O_3$ 의 소결밀도

M_3O_8 첨가량*1 (wt%)	기공형성제(wt%)*2			소결 밀도*3		평균입자 크기 (μm)
	I	II	합	(g/cm ³)	%T.D.	
10	0.3	-	0.3	10.50	98.1	9.00
	0.7	-	0.7	10.38	97.1	8.23
	0.7	0.3	1.0	10.30	96.1	8.00
15	1.0	-	1.0	10.25	95.8	8.84
	1.0	0.2	1.2	10.17	95.1	8.18
20	0.7	-	0.7	10.31	96.4	10.33
	0.7	0.3	1.0	10.23	95.6	9.67
25	1.0	-	1.0	10.19	95.3	13.83
	1.0	0.5	1.5	10.05	94.0	14.21

*1 : M_3O_8 제조; 분위기/온도/시간 : 대기/550℃/4시간
 *2 : 기공형성제 : ADCA(Azo Di-Carbon Amide)
 I 은 밀링전 첨가량, II 는 밀링후 첨가량
 *3 : 소결조건 분위기/온도/시간 : 수소/1750℃/4시간
 $UO_2-8wt\%Gd_2O_3$ 이론밀도 : 10.696(g/cm³)

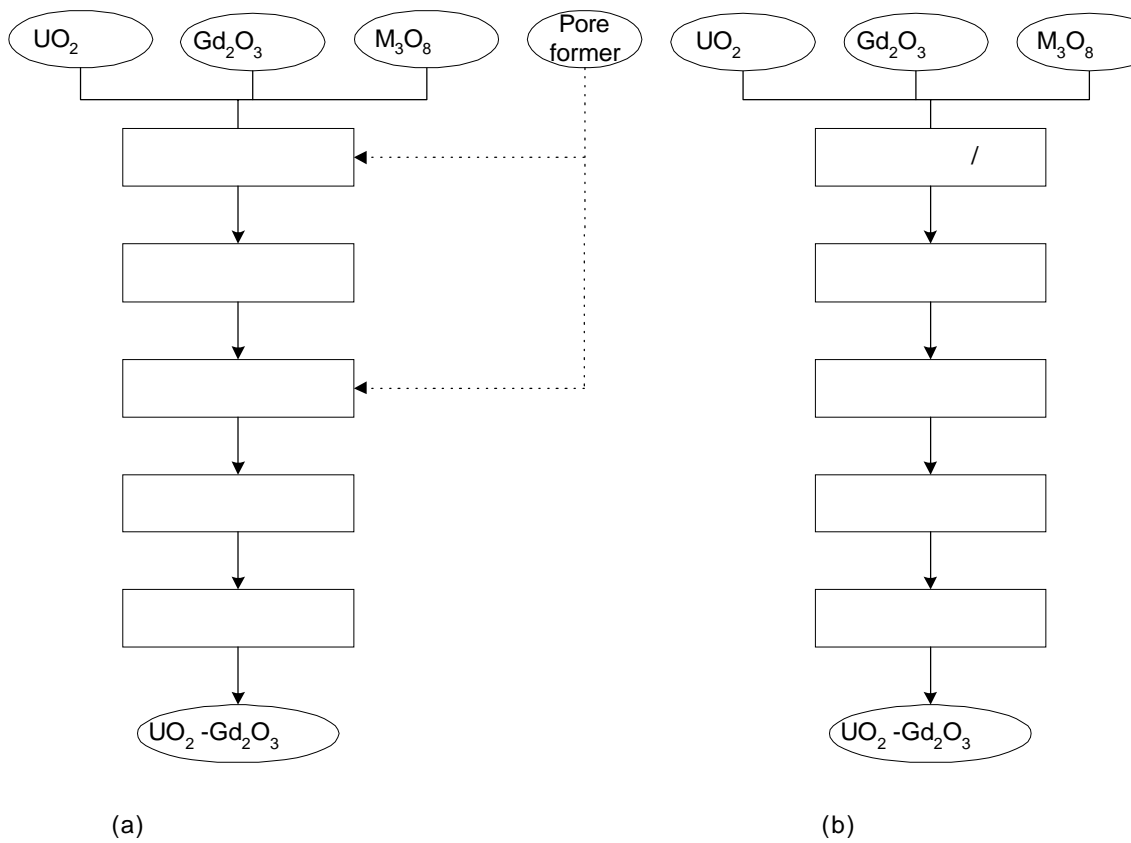


그림 1. $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 소결체 제조공정(기존의 방법과 새로운 방법)

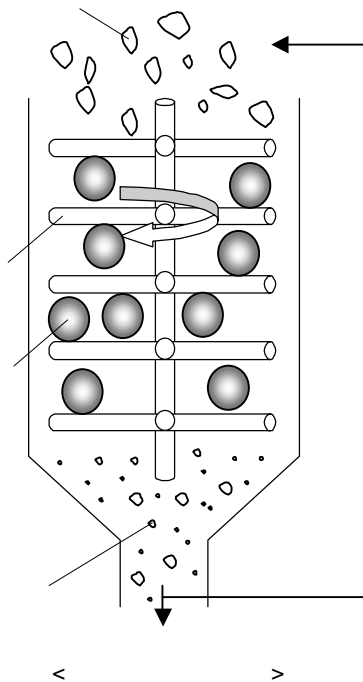
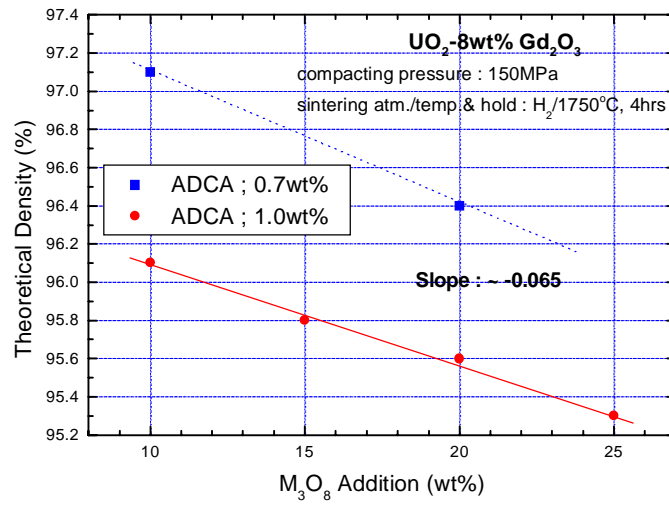


그림 2. 개략적 연속형 아트레이션 밀



3. UO₂-8wt%Gd₂O₃ M₃O₈ 가

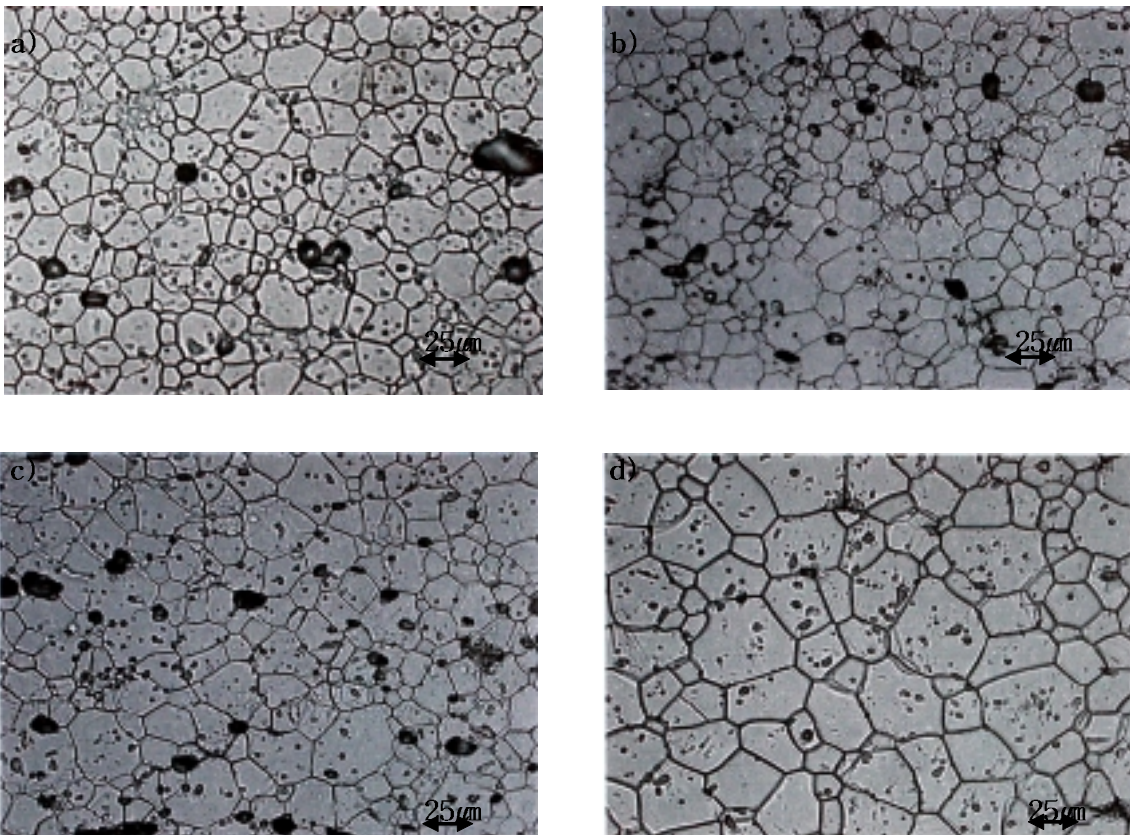
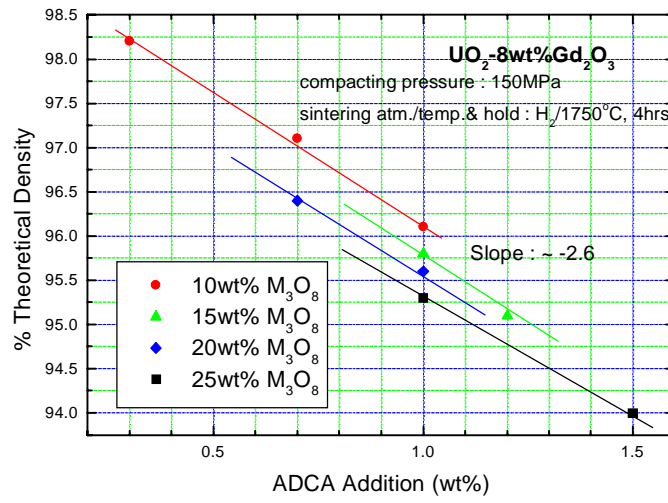


그림 4. M₃O₈ 첨가량에 따른 UO₂-8wt%Gd₂O₃ 미세조직사진(400×)

a) 10wt% (8.0µm), b) 15wt% (8.8µm), c) 20wt% (9.7µm), d) 25wt% (13.8µm)



5. $UO_2-8wt\%Gd_2O_3-(10 \sim 25wt\%M_3O_8)$

가