

UO₂-10wt%Gd₂O₃ 핵연료의 조성 균질화

Chemical homogenization of UO₂-10wt%Gd₂O₃ ceramic fuel

양재호, 김종현, 강기원, 김영민, 송근우
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

균질한 고용조성을 가지는 UO₂-10wt%Gd₂O₃ 핵연료 소결체 제조 방법에 대해 연구하였다. 이를 위해 Milling된 모 분말을 여러 온도에서 열처리한 후 1700°C에서 수소와 CO₂/H₂=0.3의 산화분위기에서 소결하여 X-선 회절을 이용한 조성의 균질도와 밀도를 측정하였다. 높은 온도의 열처리는 균질도를 향상시키지만 입자자체의 소결성을 떨어뜨려서 소결 후 밀도가 떨어지는 결과를 얻었다. 이를 개선하기 위해 1100°C의 낮은 온도와 순수한 CO₂분위기에서 열처리하여 분말의 치밀화를 방지한 후 산화 분위기에서 소결한 시편의 경우 균질도와 밀도가 향상된 소결체를 얻을 수 있었다.

Abstract

The effects of powder treatments under various temperatures and atmospheres on the chemical homogenization and densification of UO₂-10wt%Gd₂O₃ ceramic fuel were investigated by X-ray diffraction and density measurements. Thermal treatment at high temperature improves chemical homogenization but reduces the pellet density because of the decrease in sinterability of powder. To avoid this problems thermal treatment was performed in pure CO₂ atmosphere at 1100°C. The sintered ceramic using this powder shows highly homogenized chemical composition and moderate sintered density.

1. 서론

장주기 고연소도를 목적으로 하는 가연성 중성자 흡수재 핵연료는 주로 중성자 흡수 단면적이 매우 큰 B이나 Gd, Er 등의 Lanthanide계 RE 원소를 UO₂와 혼합한 형태로 이용된다 [1]. 그러나 B의 경우 흡수 단면적은 매우 크나 소결 공정 전에 혼합되어 있는 경우 높은 온도에서 소결시 휘발하여 정확한 양을 제어하기 힘든 단점을 가진다. 반면에 Gd₂O₃나 Er₂O₃ 등의 희토류계 산화물들은 용융점이 매우 높고 특히 UO₂의 fluorite격자 구조와 유사한 특징을 가지므로 현재로서는 가장 많이 이용되고 있다. 또한 장주기를 목적으로 핵연료 내의 Gd₂O₃의 함량이 점차 증가되고 있다. 일체형 가연성 흡수 소결체의 응용시 가장 큰 문제점은 열전도도의 저하이다. 열전도도의 저하는 경제성과 직접적인 관계를 가지므로 이를 극복하기 위한 노력들이 이루어지고 있다. 이를 위해 주로 UO₂와 섞이는 초기 Gd₂O₃ 분말의 입자 크기를 크게 하여 Gd₂O₃ 산화물이 UO₂ 격자에 고용되지 않은 체로 고립화시키는 방법[2]들이 연구되어 왔다.

그러나 이러한 시도들은 기대와는 달리, 소결체 내부에 생성되는 미세한 균열이나 제2상의 생성등으로 열전도 특성을 향상시키지 못하였다. 또한 가연성 흡수재는 원자로내의 고온에서 장시간 연소하게 된다. 이 경우 고립되어 있던 Gd_2O_3 형태의 산화물은 UO_2 혹은 각종 FP들과 반응을 일으켜 다양한 구조를 가진 고용체 혹은 화합물들을 형성시킬 가능성이 존재한다. 이 경우 국부적으로 집중된 격자 상수의 증가나 감소로 인해 소결체의 균열이 발생한다거나 다른 격자구조에 기인한 물리적인 특성의 변화로 인해 예상치 못한 결과가 발생할 수 있다.

본 연구에서는 불균일한 고용체의 UO_2 - Gd_2O_3 핵연료에서 야기될 수 있는 여러 문제점을 해결하기 위해서 분말의 열처리를 통한 균질한 고용체 소결체를 제조하는 방법에 대해 알아보고 제조된 UO_2 -10wt% Gd_2O_3 고용체의 고용도를 X-선 회절 도형을 이용한 해석을 통하여 알아보하고자 한다.

2. 실험 방법

입도가 작은 ADU- UO_2 분말과 Gd_2O_3 을 모분말로 하여 시편을 제조하였다. UO_2/Gd_2O_3 의 무게비를 9로 하여 평량된 분말을 먼저 Turbula에서 30분 동안 섞은 후 알루미늄 jar와 15mm 지름의 알루미늄 ball 500g을 이용하여 120rpm의 속도로 3hrs 동안 dry milling하였다. Milling된 분말을 30mesh의 sieve shaker에 30분 동안 통과시켜 얻어진 분말을 열처리에 이용하였다. 열처리를 한 목적은 소결전에 가능한 한 많은 U와 Gd 양이온간의 물질이동을 시켜 소결시에 짧은 시간과 그리 높지 않은 온도에서 충분한 양이온간의 고용을 이루기 위한 것이다. 열처리 조건은 표 1.과 같다.

표 1. Milling된 UO_2 -10wt% Gd_2O_3 분말의 열처리 조건

시편 번호	열처리 온도(°C)	분위기 $CO_2:H_2$ (cc/min)	열처리 시간(hrs)	승온 감온 속도 (°C/min)
U10Gd-0	없음	×	×	×
U10Gd-1	1300	100:10	4	5
U10Gd-2	1300	80:24	4	5
U10Gd-3	1500	100:10	4	5
U10Gd-4	1500	80:24	4	5
U10Gd-5	1100	100:0	4	5

표 2. 열처리된 분말들의 소결 조건

시편번호	모분말 번호	소결 온도(°C)	분위기	소결 시간(hrs)
S-U10Gd-0-1	U10Gd-0	1700	H_2	3
S-U10Gd-0-2	U10Gd-0	1700	$CO_2:H_2=0,3$	3
S-U10Gd-0-3	U10Gd-0	1720/1650	$H_2/CO_2:H_2=0,3$	3/20
S-U10Gd-1	U10Gd-1	1700	H_2	3
S-U10Gd-2	U10Gd-2	1700	H_2	3
S-U10Gd-3	U10Gd-3	1700	H_2	3
S-U10Gd-4-1	U10Gd-4	1700	H_2	3
S-U10Gd-4-2	U10Gd-4	1700	$CO_2:H_2=0,3$	3
S-U10Gd-5	U10Gd-5	1700	$CO_2:H_2=0,3$	3

표 1.의 조건으로 열처리 된 분말들은 X-선 회절(MXP)을 이용하여 고용 정도를 조사하였다. 각 각의 분말은 모르타르에서 파쇄한 후 입도 분포를 측정(MALVERN)하였다. 소결

을 위한 분말은 0.2wt%의 Zinc strate와 섞어 3ton/cm²의 압력으로 성형한 후 표 2.의 조건에서 소결하였다. 소결된 시편들은 X-선 회절을 이용하여 고용도를 조사하였고 아르키메데스 방법을 이용하여 소결밀도를 측정하였다.

X-선 회절은 소결체를 분쇄하여 분말형태로 만든 후 0.05° 간격으로 매 간격마다 5초씩 유지시켜 2θ=10° ~ 100° 사이에서 얻어진 X-선 회절 도형을 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Gd₂O₃는 CaF₂ cell이 세 축으로 각각 2배 씩 늘어난 후 stoichiometry 만큼 산소원자가 규칙적으로 빠지고 그 자리를 메우기 위해 CaF₂ cell 내에서의 원자의 위치가 조금씩 왜곡된 구조로 이해할 수 있다. 따라서 X-선 회절 도형상의 주 회절면의 위치는 UO₂에서 보이는 주 회절면의 위치와 유사하며 격자 상수가 UO₂보다 작아 약간 큰 2-theta에 위치한다(그림 1). 그림 2.는 각 열처리 조건으로부터 얻어진 분말들에 대한 X-선 회절도형이다. 화살표로

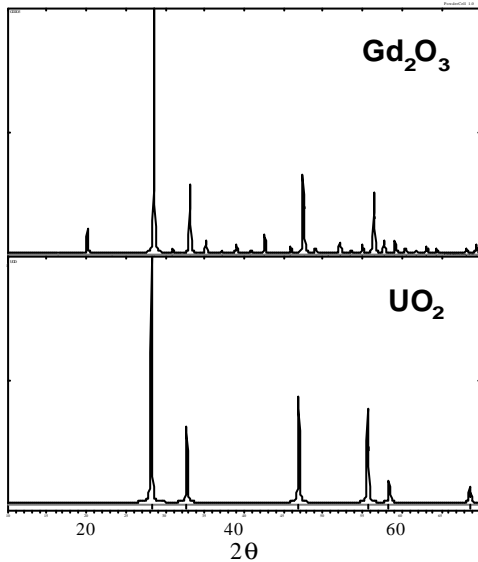


그림 1. Gd₂O₃와 UO₂의 X-선 회절도형

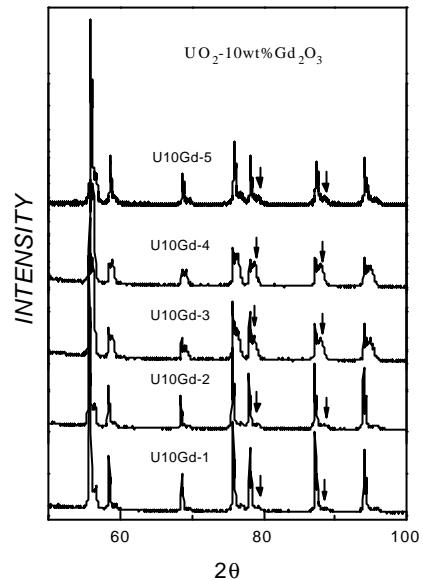


그림 2. 열처리된 분말들의 X-선 회절 도형

표시된 회절면은 Gd₂O₃ 혹은 U-Gd-O 고용계를 나타낸다. 온도가 높을수록 화살표로 표시된 회절면의 강도가 높아지며 UO₂의 회절면과의 간격도 좁아진다. 이는 온도가 높아짐에 따라 U-Gd-O 고용계의 양이 증가하기 때문이다. 반면 동일온도에서는 산소 포텐셜이 높아져도 화살표로 표시된 회절면의 강도가 변하지 않는 것으로 나타났다. 그림에서 보면 1300℃까지의 열처리 온도에서는 고용상의 형성이 미미하나 1500℃에서 열처리한 분말의 경우 고용상의 양이 급격하게 증가하는 것을 알 수있다. 그러나 1100℃에서 열처리한 U10Gd-5시편의 경우 U10Gd-1이나 2의 분말보다는 고용도가 약간 증가된 회절 도형을 보이지만 산소 포텐셜 자체의 증가는 온도의 증가보다 고용도의 증가에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. U10Gd-4 분말의 고용도가 가장 크나 이 정도의 열처리 조건으로는 완전한 단일상 고용계가 만들어지지 않음을 알 수 있다.

열처리된 분말들은 여러 종류의 분위기에서 소결하였다. 이를 위해 먼저 성형체의 성형밀

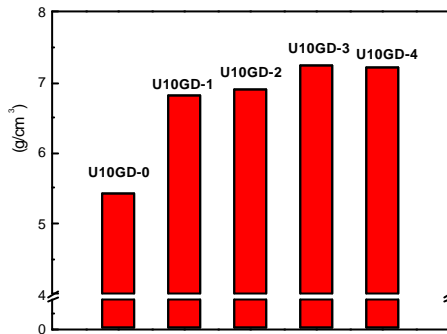


그림 3. 열처리 조건에 따른 성형 밀도의 변화

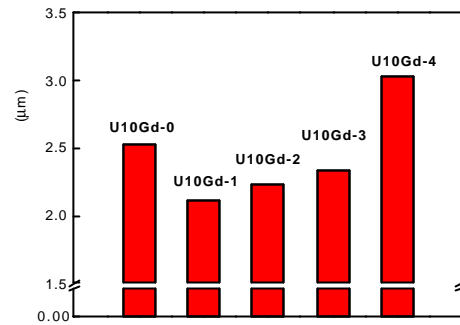


그림 4. 열처리된 분말들의 평균 입자 크기

도를 측정하였다. 그림 3.은 열처리 분말들의 성형 밀도를 측정한 결과를 보인다. 같은 성형 압에도 불구하고 열처리 온도의 증가에 따라 성형 밀도가 크게 증가한다. 열처리 조건에 따른 평균 입자 size의 측정결과는 그림 4.에 나타내었다. 그림 4.에서 보면 열처리 온도에 따른 분말의 입자 크기는 큰 상관 관계가 없는 것으로 보인다. 따라서 성형 밀도의 증가는 입도 분포와는 큰 관련이 없어 보인다. AUC나 ADU- UO_2 분말은 화학적인 방법에 의해서 비교적 낮은 온도에서 만들어 지며 분말의 입자 표면과 내부에 미세한 pore들이 존재하는 soft한 구조를 가진다. 이러한 sponge와 유사한 조직을 가진 개개의 UO_2 분말들이 열처리 온도에서 입자 내에서의 물질 이동에 의해 재소결이 일어나는 것으로 보인다. 이처럼 분말 단위의 소결이 일어나면 분말의 밀도가 높아지므로 높은 온도에서 열처리한 분말의 성형밀도가 낮은 온도에서 열처리한 분말의 밀도보다 상대적으로 높은 것으로 보인다.

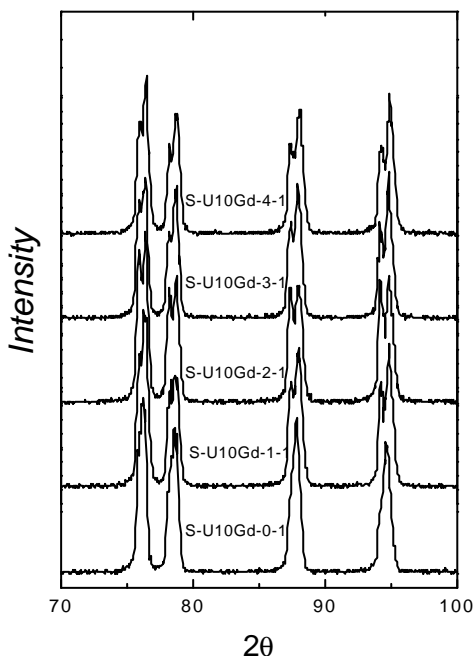


그림 5. 열처리 조건에 따른 소결체의 X-선회절 도형

그림 5.는 수소 분위기에서 소결한 소결체의 X-선 회절 도형을 보인다. 분말의 열처리 온도가 높을수록 소결체에서는 큰 2θ 영역에 회절면이 존재하는 고용상의 양이 많이 증가한 것을 알 수 있다. 그러나 수소 분위기에서의 소결로는 단일 고용체는 형성하지 못하고 있음을 알 수 있다. 다른 특징적인 사실은 오히려 열처리하지 않고 소결한 S-U10Gd-0-1의 경우가 단일 상에 가까운 회절 도형의 형태를 보인다. 이는 앞서 기술한 바대로 열처리중에 일어난 분말입자의 치밀화가 소결 단계에서의 물질이동을 오히려 방해해서 고용체 형성이 어려워지기 때문인 것으로 보인다. 그러나 수소 분위기에서 소결한 소결체도 단일 고용상의 회절도형과는 거리가 멀다.

그림 6.은 수소 분위기에서 소결한 각 소결체들의 소결밀도를 나타내었다. 열처리 온도가

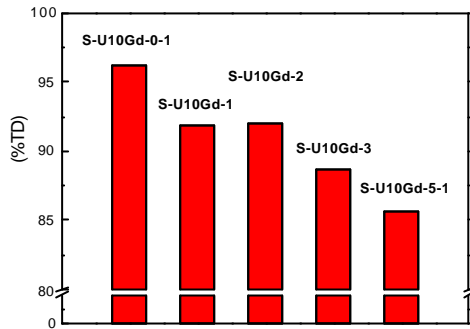


그림 6. 수소 분위기에서 소결된 소결체의 밀도

체의 고용도에 미치는 영향을 보기 위한 것임으로 먼저 열처리된 분말들 중 고용도가 높은 분말(U10Gd-4)와 고용도는 떨어지지만 낮은 온도에서 열처리한 분말(U10Gd-5)을 선택하고 열처리하지 않은 분말을 선택하여 소결하였다. 그리고 비교를 위해 수소 분위기 소결 후 산소 분위기에서 장시간 열처리한 소결체도 제조하였다.

그림 7.은 위의 네 조건으로 얻어진 소결체들의 X-선회절 도형을 나타내었다. 전체 영역을 나타낸 (a)에서 보면 각 소결체들의 균질도는 수소 분위기에서 소결된 시편들보다 많이 향상된 모습을 보인다. 그림 7(b),는 큰 2-theta 영역의 회절면들을 확대한 그림이다. 여기에서 보면 열처리하지 않은 분말의 경우 ●로 표시된 순수한 UO_2 의 회절면의 강도도 높게 나타나는 등 고용도가 매우 떨어짐을 알 수 있다. 또한 고용도가 가장 좋은 열처리된 분말로 소결된 시편의 경우에도 약간의 순수한 UO_2 입자가 존재한다. 반면에 낮은 온도에서 열처리된 시편의 경우 산소분위기에서 20시간 동안 열처리한 소결체의 회절도형과 거의 유사하다. 즉, 고용도의 측면에서 보면 오히려 모분말의 고용도가 떨어짐에도 불구하고 소결체에서는 더 단일상에 가까운 회절도형을 보인다. 이러한 이유는 앞서 설명된 바와 같이 열처리시 발생하는 분말의 치밀화와 관련이 있는 것으로 보인다. 따라서 높은 온도에서 열처리 하는 것보다는 산소 포텐셜이 높고 낮은 온도에서 열처리한 분말이 이산화탄소 분위기 소결시 고용도를 높이는 데에 더 유리한 것으로 보인다. 그러나 열처리 자체는 열처리 하지 않은

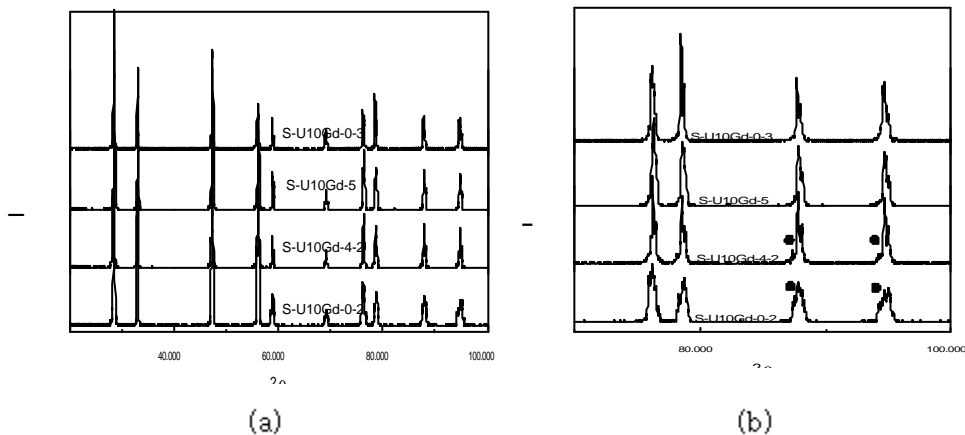


그림 7. 산소 분위기에서 소결된 소결체의 X-선 회절 도형

높을수록 소결밀도가 감소하는데 이는 앞서 기술한 바와 같이 열처리시 발생하는 분말의 치밀화와 관련된 것으로 보인다. 즉 분말의 열처리 온도가 높을수록 고용도는 증가하지만 분말의 치밀화로 소결성은 현저히 감소함을 알 수 있다. 수소 분위기에서 행한 소결체의 경우 균질도와 소결 밀도가 만족할 만한 결과를 얻을 수 없었다. 균질도와 소결밀도가 개선된 소결체를 얻기 위하여 이산화탄소 분위기에서 소결을 행하였다. $UO_2-Gd_2O_3$ 핵연료의 소결시 산소 포텐셜이 높아지는 경우 균질도가 향상된다는 사실은 여러 연구자들에 의해 보고되고 있다[3]. 열처리가 소결

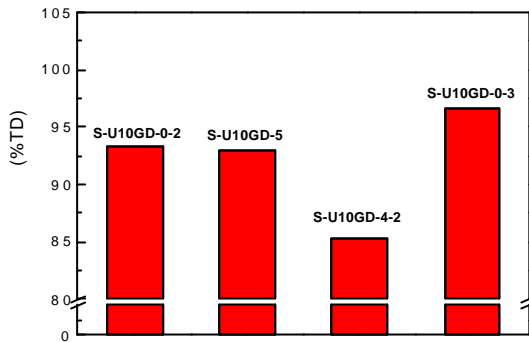


그림 8. 산화 분위기에서 소결 또는 열처리한 소결체의 밀도

분말을 사용하는 경우에 비해 소결체의 고용도를 증가시키는 데에 월등한 효과를 가진다. 수소 분위기 소결 후 산소 분위기에서 열처리한 시편의 경우나 분말을 열처리하여 소결한 시편 모두 완전한 단일 고용상의 X-선 회절도형과는 차이가 있으며 유사한 격자상수를 가진 몇 개의 상들이 혼존하는 모습을 보인다. 특히 열처리하지 않은 소결체의 경우 대표적인 3개의 상이 존재하는 것처럼 보인다. 이러한 것은 여러 연구 결과들[4,5]에 의해 보여진 것처럼 $UO_2-Gd_2O_3$ 고용계에서의 화합물의 존

재할 가능성을 암시하며 오랜 소결시간과 열처리에도 완전한 고용계를 이루지 못하는 것은 Gd의 확산 계수가 작은 것 외에도 안정한 중간상이 물질의 이동을 방해하는 장벽의 역할을 할 가능성이 있다. 그림 8은 그림 7의 시편들에 대한 소결밀도를 보인다. 수소 분위기에서 소결한 시편들과 유사하게 열처리 온도가 높은 분말을 소결한 경우 매우 낮은 소결밀도를 보인다. 그러나 낮은 온도에서 열처리한 분말의 소결체는 열처리하지 않은 분말의 소결체와 유사한 소결밀도를 가진다. 따라서 소결 밀도와 고용도를 동시에 고려하면 분말의 치밀화가 많이 진행하지 않는 낮은 온도에서 열처리하여 소결하는 것이 고용도의 증가나 소결 밀도 측면에서 만족할 만한 결과를 보인다.

4. 결론

$UO_2-10wt\%Gd_2O_3$ 핵연료 소결체의 균질도 향상을 위한 소결체 제조 전 분말의 열처리는 열처리시 분말단위의 소결에 의한 치밀화로 인해 오히려 소결 단계에서의 물질이동을 방해하는 요인으로 작용하여 균질도는 향상되지만 소결밀도는 떨어지는 단점을 가진다. 이의 극복을 위해 분말의 치밀화가 적게 일어나는 낮은 온도에서의 열처리 후 산소 분위기에서 소결한 시편의 경우 균질도도 크게 향상되고 밀도도 열처리하지 않은 분말을 이용한 소결체와 유사한 값을 가지는 소결체를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음

참고 문헌

1. 송근우, 유호식, '중성자 흡수재의 가공과 특성', 요업기술 11 (1996) 335-366
2. D. Balestrieri, Y. Philipponneau, Y. Jorand, and G. Fantozzi, 'A study of the UO_2/Gd_2O_3 composite fuel', Presented at the Tech. Committee Meeting on Advances in Pellet Technology for Improved Performance at High Burnup, Tokyo, Japan, Oct. (1996) Paper No. 2-1
3. K.W. Song, K.S. Kim, H.S. Yoo & Y.H. Jung, J. Korean Nucl. Soc., 30 (1998) 128-139

4. T. Nishida and R. Yuda, 'Effect of particle size and oxygen potential on $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ pellet sintering', Presented at the Tech. Committee Meeting on Advances in Pellet Technology for Improved Performace at High Burnup, Tokyo, Japan, Oct. (1996) Paper No. 2-2
5. R.J. Beals, J.H. Handwerk, and B.J. Wrona, J. Am. Ceram. Soc., 52 (1969) 50