

'99 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

소결 승온속도가 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 고용체형성에 미치는 영향

Effect of Heating Rate on the Formation of $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ Solid Solution during Sintering

나상호, 김시형, 정창용, 이영우, 손동성

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

$\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 시료를 산화성분위기하(소결온도 1500°C , 10시간 유지)에서 승온속도를 변화시켜($0.5\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$) 고용체가 형성되는 현상을 연구하였다. 승온속도가 작을수록 혼합산화물의 고용체가 형성되는 현상이 뚜렷하게 나타났으며, 치밀화는 고용체가 UO_2 matrix 보다 빠르게 일어나는 것으로 나타났다. 이에 따라, 고용체형성 온도범위를 정할 수 있었으며, 승온속도가 소결밀도와 소결시작온도에 미치는 영향이 조사되었다. 소결밀도와 소결시작온도는 승온속도가 증가할수록 증가하였다.

Abstract

The formation of $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ solid solution was investigated in the range of heating rate($0.5\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$) under the oxidizing sintering atmosphere(sintering temperature 1500°C , 10hrs). As the heating rate decreased, the solid solution formation of the mixed oxide appeared clearly. The degree of densification of the solid solution was larger than that of UO_2 matrix. In addition, the effect of heating rate on the sintered density and sintering onset temperature of $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ were

also investigated. Both the sintered density and the sintering onset temperature increased as the heating rate increased.

1. 서론

혼합산화물 핵연료는 분말야금방법, 즉, 분말제조 및 조건화, 혼합, 성형 그리고 소결과 같은 공정에 의해 제조된다. 연료의 기공구조, 결정립크기 그리고 산화물상 구조 등과 같은 연료의 구조적 특성은 노내성능에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 특히 연료 펠릿내에 UO_2 와 고용체형성에 의한 순수 PuO_2 의 농도희석과 Pu 를 함유한 상의 균질한 분포가 중요하다. 이는 노내성능을 양호하게 할 뿐만 아니라 핵연료 재처리시에 화학적 용해에 적절하게 기여한다.

혼합산화물 핵연료제조시 가능한 한 높은 균질성을 갖는 혼합산화물 상구조를 얻기 위하여 소결은 물론 분말제조 및 분말 조건화가 최적화 되어야 한다. 공침법으로 혼합핵연료분말을 제조할 경우 혼합산화물 분말은 완전한 고용체를 이루는 것으로 알려져 있지만, 이 과정은 Pu 가 질산염 용액의 형태로 존재할 때 적용된다[1]. Pu 가 PuO_2 분말로 변환된 경우 두 분말 즉, PuO_2 와 UO_2 분말의 균질 분포를 이루기 위해서는 분말분쇄와 같은 적절한 분말처리공정이 수반되어야 한다. 이러한 경우 혼합산화물의 고용체형성은 실제적으로 소결되는 동안에 영향을 받는다. 혼합산화물 핵연료를 환원성 분위기하에서 $1700^{\circ}C$, 약 10시간 소결할 경우 UO_2 -matrix 에서 Pu 의 용해가 양호하게 이루어지는 것으로 보고되고 있다. 반면에 산화소결할 경우 O/U 비에 따른 잉여 산소가 소결을 촉진시킬 수 있어 소결온도 및 소결시간을 저하시킬 뿐만 아니라 혼합산화물 핵연료의 고용체 형성을 향상시킨다.

본 연구에서는 PuO_2 와 화학적 특성, 특히 hyperstoichiometric 상태에서 적절한 산소 포텐셜 그리고 이에 대응되는 확산거동이 유사한 CeO_2 [2,3]를 사용하여 산화성 소결분위기에서 온도상승속도에 따른 고용체형성에 대한 것을 연구하고자 하였다.

2. 실험 방법

시료는 ex-DC 천연 UO_2 분말에 CeO_2 (순도 ; >99.95%)분말을 5wt% 첨가하여 1시간 혼합한 후, attrition milling 을 1시간하였으며, 성형체는 uniaxial compacting press

를 사용하여 다이렉트 윤활제 도포방식을 이용하여 300MPa 의 성형압력으로 제조하였다. 성형밀도는 기하학적 방법으로, 소결밀도는 수침법(immersion method)으로 측정하였다.

성형체가 소결되는 동안에 일어나는 수축률변화는 dilatometry 방법을 사용하여 측정하였다. 노내의 분위기는 산화성(CO₂) 분위기이며, 승온속도는 분당 0.5, 1.0, 4.0 그리고 10°C, 온도 1500°C 에서 10시간 유지하였다. 각각의 조건에서 제조한 시료의 특성을 표 1 에 수록하였다. (U,Ce)O₂ 의 상분석은 XRD(MXP3A-HP, MacScience) monochromator(40.0KV, 30.0mA)를 사용하여 분당 4도의 scanning speed 로 측정하였다. O/M 비는 TGA(TG171, Cahn Instruments)를 이용하여 측정하였으며, 승온속도에 관계없이 2.15 로 나타났다.

3. 결과 및 토의

그림 1 은 산화성분위기에서 시료의 승온속도(0.5, 1.0, 4.0 그리고 10.0°C/min)에 따른 소결밀도변화를 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 승온속도가 증가할수록 소결밀도는 증가하는 경향을 보여준다. 일반적으로 치밀화(densification)의 활성화에너지, Q_d 가 입자성장(grain growth)의 활성화에너지, Q_g 보다 큰 경우에 승온속도가 증가할수록 결정립성장은 억제되고 소결밀도는 증가하는 것으로 알려져 있다[45]. 따라서 본 실험의 승온속도구간(0.5~10°C/min)에서는 승온속도가 증가할수록 치밀화의 활성화에너지가 입자성장의 활성화에너지보다 클 것으로 예상된다($Q_d > Q_g$). 반면에 표 1 에 수록한 바와 같이 dilatometry 방법을 사용하여 승온속도에 따라 치밀화가 시작되는 온도를 측정한 결과 승온속도가 증가할수록 치밀화가 일어나는 온도는 증가하는 경향을 보여준다. 이는 승온속도의 급상승에 따라 시료전체가 온도평형에 도달하지 못하고 시료내외 부간의 온도구배에 의해 기인되는 것으로 추측된다.

그림 2 는 dilatometry 방법을 사용하여 산화성분위기하에서 시료의 승온속도(0.5, 1.0, 4.0 및 10.0°C/min)에 따른 소결동안의 수축률, 즉 치밀화 진행 정도를 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 승온속도가 작을수록, 예를 들어 승온속도가 0.5°C/min 인 경우 두 개의 특징적인 현상이 일어난다. 하나는 약 990-1030°C 의 온도구간에서 일어나는 현상으로, 이 온도구간에서는 온도상승에 관계없이 수축률이 거의 일정한, 즉 치밀화의

지연을 보여주며 이러한 현상은 다른 저자들의 연구결과[6,7]에서도 온도구간의 차이는 있지만 소결분위기에 관계없이 나타난다. 이러한 현상은 순수 UO_2 에서는 나타나지 않으며 혼합산화물(UO_2-CeO_2 , $UO_2-Gd_2O_3$)에만 나타나는 것으로, 이러한 치밀화 지연이 일어나는 원인을 고용체형성 시작과 관련시켜 해석하였다. 즉, 치밀화에 기여하는 공공의 입계확산이 양이온의 증첩확산에 의해 지연되는 것으로 해석하였다. 다른 하나의 특징은 고용체의 형성시작이 완료되면 치밀화가 급격히 일어난 후 1070-1110°C 의 온도구간에서는 초기의 치밀화가 일어나는 현상과 유사하게 일어나는 것이다. 이러한 현상은 초기에 우선적으로 UO_2 matrix 가 먼저 소결되면서, 혼합산화물의 고용체형성이 완료되면 다시 UO_2 matrix 가 소결되기 때문에 나타나는 것으로 보인다. 또한 고용체 형성시작이 완료된 후 급격한 수축이 일어나는 것은 고용체의 소결이 UO_2 matrix 보다 더 빨리 일어나기 때문인 것으로 사료된다. 그리고 소결온도를 1500°C 로 설정하였지만 소결은 약 1400°C에서 거의 종료가 되는 것으로 나타났다.

그림 3 은 승온속도에 따른 XRD 의 회절 pattern 을 도시한 것이며, 비교를 위하여 순수 UO_2 소결체와 CeO_2 분말의 XRD 분석결과를 함께 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 $UO_2-5wt\%CeO_2$ 와 순수 UO_2 인 경우 회절각에 따른 거시적인 분포형태는 CeO_2 의 함량이 작은 관계로 유사하게 나타났으며, 다만 약 0.5도 큰 쪽으로 전위됨을 보여주었다. 이는 순수 UO_2 인 경우 O/U 비가 2.00 인 반면에 $UO_2-5wt\%CeO_2$ 의 O/M 비는 승온속도에 관계없이 2.15 이기 때문에 두 시료간의 격자상수의 차이에 기인되는 것으로 사료된다. 또한 동일한 $UO_2-5wt\%CeO_2$ 시료에서도 승온속도에 따라 즉, 승온속도가 작을수록 CeO_2 로 향하는 경향을 약하게 보여주는 데, 이는 승온속도가 작을수록 고용체를 완전히 형성하는 것으로 추측된다.

4. 결론

$UO_2-5wt\%CeO_2$ 시료를 산화성분위기하에서 승온속도(0.5, 1.0, 4.0 그리고 10.0°C/min)를 변화시켜 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 승온속도가 증가할수록 소결밀도와 소결이 시작되는 온도가 증가하는 경향을 나타내었다.
- 2) 승온속도가 작을수록 치밀화의 진행과정에서 2개의 뚜렷한 특징이 나타났다. 하나는

약 990-1030°C 의 온도구간으로, 이 온도구간에서는 치밀화가 지연되는 즉, 고용체형성시작이 나타났다. 다른 하나는 UO_2 matrix 보다는 고용체의 치밀화가 급격히 일어나는 현상을 보여주었다.

- 3) UO_2 -5wt% CeO_2 와 순수 UO_2 의 회절각에 따른 거시적 분포는 유사한 형태를 보여주며, 이는 CeO_2 의 함량이 작기 때문인 것으로 사료된다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] H. Roepenack, V. Schneider and W.G. Druckenbrodt, Am. Ceram. Soc. Bull, 63(1984)1051
- [2] T.L. Markin and R.S. Street, J. Inorg. Nucl. Mater., 21(1967)59
- [3] H. Beisswenger, M. Bober and G. Schumacher, J. Nucl. Mater., 21(1967)38
- [4] Randall M. German, "Sintering Theory and Practice", John Wiley & Sons, Inc., (1996) p. 171
- [5] 강석중, "소결(치밀화, 입자성장과 미세조직)", 한국과학기술원 재료공학과, p.261
- [6] W. Doerr, S. Hellmann and G. Mages, J. Nucl. Mater., 140(1986)7
- [7] R. Manzel and W.O. Doerr, Ceramic Bulletin, 59(6)(1980)601

표 1. 시료 특성

성형밀도 (g/cm ³)	실험조건		치밀화 시작온도 (°C)	소결밀도 (g/cm ³)	O/M
	분위기	승온속도 (°C/min)			
6.27	CO ₂	0.5	570	10.49	215
6.28		1.0	620	10.52	
6.28		4.0	630	10.57	
6.27		10.0	650	10.62	

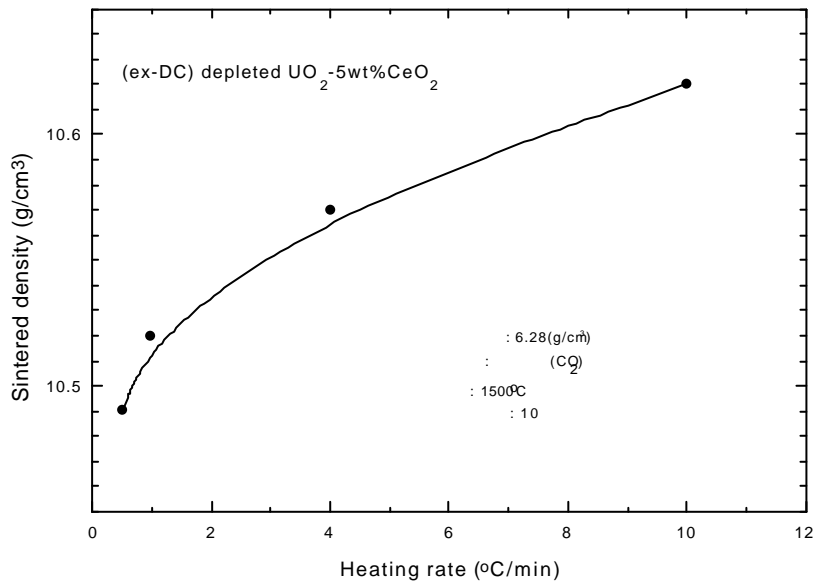


그림 1. 승온속도에 따른 소결밀도 변화

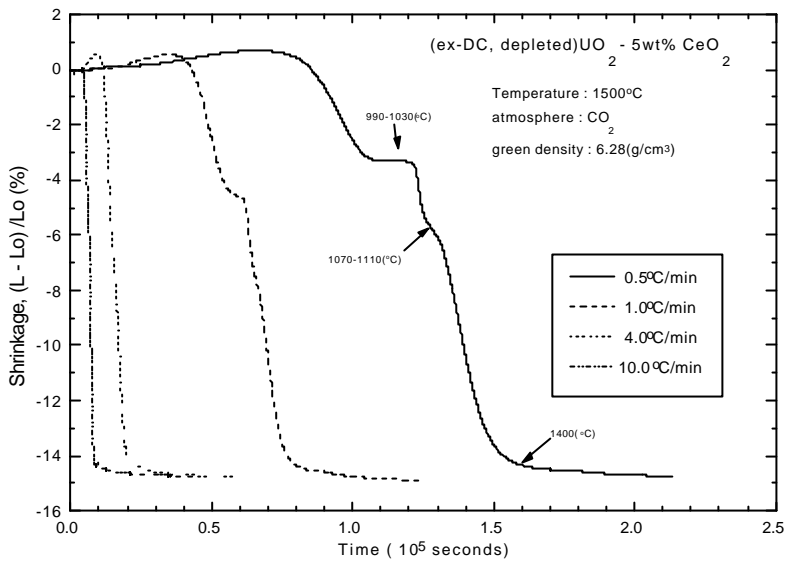


그림 2. 승온속도에 따른 소결체의 길이방향 수축율

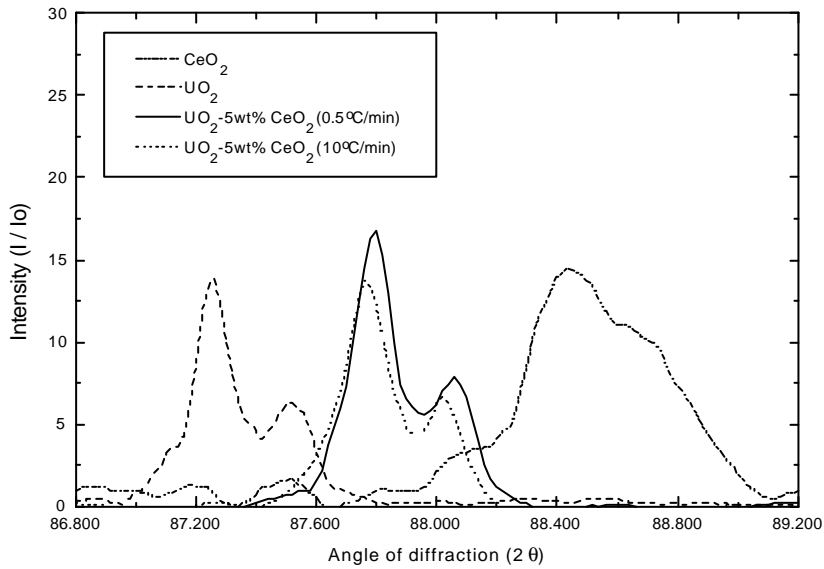


그림 3. 승온속도에 따른 X-ray pattern