

Scrap 첨가에 따른 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 소결체의 소결 거동
Effect of Scrap Addition on the Sintering Behavior
of $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$

정창용, 이상철, 김시형, 나상호, 이영우, 손동성

한국원자력연구소

요 약

$\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 소결체를 산화하여 분말화한 M_5O_8 분말을 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 원료분말에 5 ~ 15 wt% 첨가하여 2, 3, 4 ton/cm²의 압력으로 성형한 후, 이들을 각각 1500℃에서 4시간 동안 CO₂ 분위기에서 소결하고 1시간 동안 0.7vol% H₂-N₂에서 다시 환원 처리하여 이에 대한 밀도변화와 미세구조 변화를 관찰하였다. Scrap을 첨가하면 소결밀도가 첨가 전보다 0.1 g/cm³ 씩 감소 하였으며, 첨가 함량의 증가에 따른 밀도 변화는 거의 없었다. $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 원료 분말에 scrap을 첨가하지 않은 경우 평균 결정립 크기는 13.7 μm이며, scrap이 5 ~ 15 wt% 첨가되면 결정립이 3 μm정도 증가 하였음을 볼 수 있었다. 5 wt% scrap이 첨가 되었을 때 결정립 분포는 불균일하였으며 이것은 적은 양의 M_5O_8 분말 근처에서 결정립 성장이 많이 일어났기 때문으로 해석된다. 10 wt% 이상 첨가되면 M_5O_8 분말이 성형체내에 많이 분포되기 때문에 결정립 분포도 균일화되었다.

Abstract

The effect of oxidatively pulverized M_5O_8 scrap addition on the sintering behavior of $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ was investigated by its addition in the range between 5 ~ 15 wt% and by observation of changes in sintered density and microstructure. Scrap-added $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ pellets gave lower sintered densities by about 0.1 g/cm³ compared with the pellets without scrap addition, while no effect of increase in the amount of scrap

addition was observed on the change in sintered density. The average grain size for the pellets increased from 13.7 μm with the pellet without scrap addition to about 17.2 μm with the pellet with 10 wt% scrap addition then decreased to about 16 μm afterwards. The distributions of grain size in the pellet with more than 10 wt% of scrap were observed as homogeneous while that with 5 wt% of scrap was heterogeneous, largely due to relatively small amount of scrap which has an effect of localized influence of M_2O_3 phase to its adjacent surroundings.

1. 서론

산화물 핵연료 소결체는 일반적으로 분말처리, 압분 및 소결 단계의 통상적인 요업재료공정을 거쳐 가공되며, 이러한 가공 공정 중에서 발생하는 불량 소결체(scrap)는 회수하여 재 사용되어야 한다. UO_2 소결체에 scrap을 첨가하는 공정은 많이 연구되었고, 이를 상용 공정에서도 사용하고 있으나[1], 혼합핵연료에 불량 소결체를 산화한 M_2O_3 첨가에 관련한 실험은 거의 수행되지 않은 상태이다. 핵연료 소결체는 로내(in-reactor)에서 조사되는 동안 여러 가지 복합현상이 일어나며, 특히 소결체의 고밀화(densification) 및 팽윤(swelling)은 소결체의 밀도 및 기공크기 분포와 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다[3]. 그러므로 M_2O_3 상인 scrap 분말을 첨가하여 제조된 소결체는 핵연료로서 사용되어질 수 있는 특성들[4]을 가지고 있어야 하며, 특히 고밀화(densification)를 감소시키기 위해 기공율(porosity)과 소결밀도를 제어하거나, fission gas release를 감소시키기 위해 결정립크기를 크게 하는 것이 중요하다고 볼 수 있다 [5][6]. 본 연구에서는 UO_2 -5wt% CeO_2 혼합분말에 산화방법을 통해 분말화된 UO_2 -5wt% CeO_2 불량소결체(scrap pellet) 분말을 5 ~ 15wt% 혼합하여 attrition mill로 분말 처리한 후, 2 - 4 ton/cm^2 으로 성형하고 CO_2 분위기에서 소결함으로써 scrap 분말의 첨가가 소결체의 밀도 및 미세구조에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험방법

시험에 사용된 UO_2 분말은 영국의 BNFL(British Nuclear Fuel Ltd.)에서 IDR(Integrated Dry Route)공정으로 제조된 것으로서 평균입자크기 및 비표면적은 각각 2.24 μm 와 2.27 m^2/g 이었으며 분말의 O/U비는 2.13 이었다. CeO_2 (Aldrich) 분말은 평균 입자크기가 6.66 μm 이고, 순도는 99.9% 이다. 1500 $^\circ\text{C}$ 에서 CO_2 분위기로 산화 소결한 UO_2 -5wt% CeO_2 소결체를 400 $^\circ\text{C}$

공기 분위기에서 산화하였고, 이때 생성된 M_3O_8 scrap 분말을 UO_2 -5wt% CeO_2 분말에 0, 5, 10, 12.5, 15 wt% 첨가하여 turbula mixer에서 2 시간 혼합한 후, attrition mill에서 1 시간 동안 분쇄를 하였다. 분말 4g씩을 윤활제인 zinc stearate가 도포된 die에 장입한 후 2, 3, 4 ton/cm²의 압력으로 성형하였고, 이들을 각각 1500℃에서 4 시간 동안 CO₂ 분위기에서 소결하고, 1 시간동안 N₂-0.7vol% H₂에서 환원 처리하였다. 소결체의 밀도는 수침법(water immersion)으로 측정하였고, 결정립크기는 linear intercept 법으로 측정하였으며, 측정된 성형 밀도, 소결밀도 및 결정립크기는 표 1에 나타내었다.

3. 결과 및 토의

UO_2 -5wt% CeO_2 분말에 scrap을 0, 5, 10, 12.5, 15 wt%씩 첨가하여 turbula mixer에서 2 시간 혼합한 후, attrition mill에서 1 시간 동안 분쇄 하였을 때 분말의 평균입자크기는 0.41 ~ 0.45 μ m로 scrap 첨가량에 따른 입자크기의 변화는 거의 없었다.

그림 1은 UO_2 -5wt% CeO_2 에 scrap 분말을 0, 5, 10, 12.5, 15 wt%씩 첨가한 후, 성형압력을 2, 3, 4 ton/cm²으로 성형하여 1500℃ 에서 4시간동안 CO₂ 분위기에서 소결하고, 1 시간동안 N₂-0.7vol% H₂에서 환원처리 하였을 때의 소결밀도 변화를 나타낸 것이다. 핵연료용 UO_2 소결체 제조공정에서는 환원소결시 불량 소결체를 산화하여 만들어진 U_3O_8 분말을 순수 UO_2 분말에 첨가하여 기공 및 소결밀도 조절용으로 사용하고 있으며, U_3O_8 분말 1% 첨가시 약 0.02 g/cm³ 씩 밀도가 감소하는 것으로 알려져 있다[7]. 본 실험에서 scrap의 첨가량별 밀도변화는 scrap이 첨가되지 않은 경우에는 2 ~ 4 ton/cm² 압력조건에서 소결밀도가 10.59 g/cm³ ~ 10.62 g/cm³ 이지만 scrap을 첨가한 경우에는 밀도가 각각의 성형압력 조건에서 0.1 g/cm³ 이상 감소하였고, 첨가량에 따른 밀도의 변화는 거의 없었다. 이것은 scrap 분말을 단순 혼합만 하는 것이 아니라, 첨가 후 attrition mill에서 분쇄하고, 또한 산화성분위기에서 소결하기 때문에 분말자체의 특성 변화로 인한 소결거동의 영향이 적어지기 때문인 것으로 사료된다.

그림 2는 UO_2 -5wt% CeO_2 분말에 0, 5, 10, 12.5, 15 wt%씩 scrap을 첨가하여 turbula mixer에서 2 시간 혼합한 후, attrition mill 에서 1 시간 동안 분쇄 후, 2, 3, 4 ton/cm²으로 성형하여 1500℃ 에서 4 시간동안 CO₂분위기에서 소결하고 1 시간동안 N₂-7vol% H₂ 분위기에서 환원 처리 하였을 때의 평균 결정립크기의 변화를 나타낸 것이다. UO_2 -5wt% CeO_2 분말에 scrap을 첨가하지 않은 경우에는 평균 결정립크기가 13.7 μ m이며, scrap이 5, 10, 12.5, 15 wt% 첨가된 경우에는 결정립크기가 약 3 μ m 정도 증가하였다.

그림 3은 UO_2 -5wt% CeO_2 원료분말에 0, 5, 10, 12.5, 15 wt%씩 scrap을 첨가한 분말을 분말 처리 후 4 ton/cm^2 으로 성형하여 1500°C 에서 4시간동안 CO_2 분위기에서 소결하고 1 시간동안 N_2 -7vol% H_2 분위기에서 환원처리 하였을 때의 scrap 첨가량별 미세구조 사진이다. 그림 3 a)는 scrap을 첨가하지 않은 경우로 산화성 분위기에서는 UO_2 격자가 열린 구조가 됨으로서 우라늄의 핵확산속도가 증가하였기 때문에 결정립이 비교적 균일하게 보존되어 있었다. 그림 3 b)는 scrap을 5 wt% 첨가했을 경우로서, 결정립들은 $8\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ 로 불균일하게 배열되어 있고 결정립의 형태 또한 균일하지 못하며, 그림 3 c), d)에서 scrap 첨가량이 10 wt% ~ 15 wt%로 늘어남에 따라 그림 3 b)와 비교해 결정립분포가 균일해지는 경향을 나타내었다. 이와 같이 scrap을 5 wt% 첨가했을 경우, 조직이 불규칙한 것은 적은 양의 M_2O_3 분말이 소결체내에 불균일하게 분포됨으로서, 소결중에 M_2O_3 분말 근처에서는 M_2O_3 분말이 없는 곳 보다 결정립성장이 더 빨리 일어났기 때문이다. Scrap 첨가량이 많아지면 소결체 내에 M_2O_3 분말이 분포되는 분율이 증가함으로써 결정립크기가 비교적 균일하게 되었을 것으로 사료된다.

4. 결론

UO_2 -5wt% CeO_2 혼합소결체의 scrap 첨가에 따른 소결 거동에 대한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Scrap을 첨가하면 소결밀도는 $0.1\ \text{g/cm}^3$ 이상 낮아졌으며, 5 ~ 15 wt% scrap 첨가 범위 내에서는 소결밀도의 변화가 거의 없었다.
2. UO_2 -5wt% CeO_2 분말에 scrap을 첨가하지 않은 경우, 평균 결정립크기는 $13.7\ \mu\text{m}$ 이며 scrap을 5, 10, 12.5, 15 wt% 첨가하면 결정립크기가 증가하였다.
3. Scrap을 5 wt% 첨가했을 때는, scrap 분말이 불균일하게 특정 부분에만 분포됨으로서 결정립분포가 불균일했으나, 첨가량이 많아지면 소결체내에 분포하는 영역이 많아짐으로서 결정립이 균일화되었다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] J.Williams, E.Barnes, R.Scott and A.Hall., J. Nucl. Mater., 1(1959) 28-38

- [2] H.Assman, W.Dorr and M.Peehs J. Nucl. Mater., 140(1986) 1-6
- [3] H.Assman, H.Stehle, Nucl. Eng. Des., 48(1978) 49-67
- [4] P.R. Roy, H.S. Kamath., Sol. Stat. Pheno., Vols.8&9(1989) 415-432
- [5] M.D.Freghcey, D.W.Brite., J.L.Daniel and P.E.Hart, J. Nucl. Mater., 62(1976) 138-166
- [6] D.Vollath, H.Wedemeyer., J. Nucl. Mater., 106(1982) 191-198
- [7] 김인환 경희대학교 대학원 화학공학과 박사학위논문(1997)

표 1. 성형압력 및 Scrap 첨가량에 따른 소결밀도 및 결정립크기 변화

조 성	성형압력 (ton/cm ²)	성형밀도 (g/cm ³)	소결밀도 (g/cm ³)	결정립크기 (μ m)
UO ₂ -5wt%CeO ₂ 0wt% Scrap	2	5.88	10.59	
	3	6.15	10.60	
	4	6.37	10.62	13.7
UO ₂ -5wt%CeO ₂ 5wt% Scrap	2	5.84	10.44	15.6
	3	6.12	10.48	15.8
	4	6.33	10.50	16.4
UO ₂ -5wt%CeO ₂ 10wt% Scrap	2	5.98	10.47	
	3	6.25	10.50	
	4	6.44	10.50	17.2
UO ₂ -5wt%CeO ₂ 12.5wt% Scrap	2	5.93	10.46	
	3	6.18	10.48	
	4	6.38	10.51	16.1
UO ₂ -5wt%CeO ₂ 15wt% Scrap	2	5.95	10.42	16.0
	3	6.20	10.47	15.6
	4	6.40	10.50	16.0

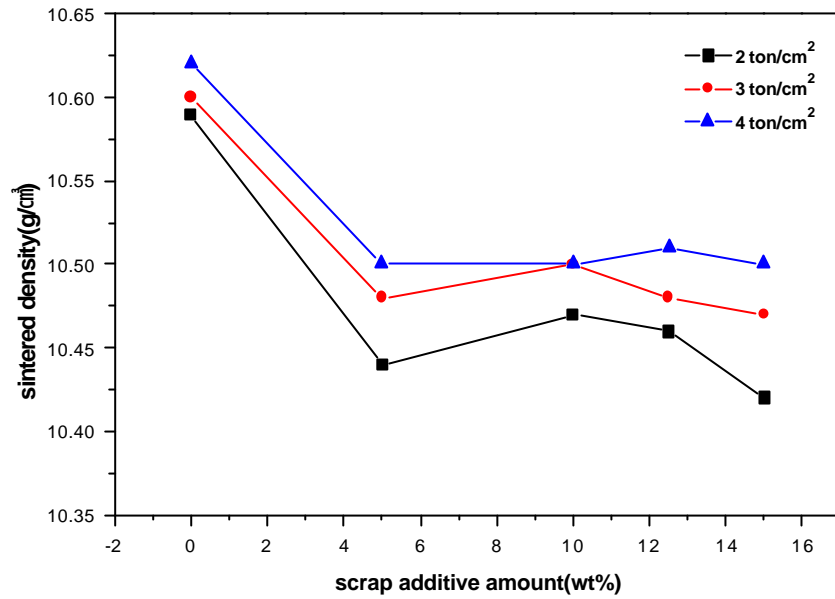


그림 1. Change in sintered density of $UO_2-5wt\%CeO_2$ sintered in CO_2 atmosphere at $1500^\circ C$ for 4hrs. with various scrap amounts

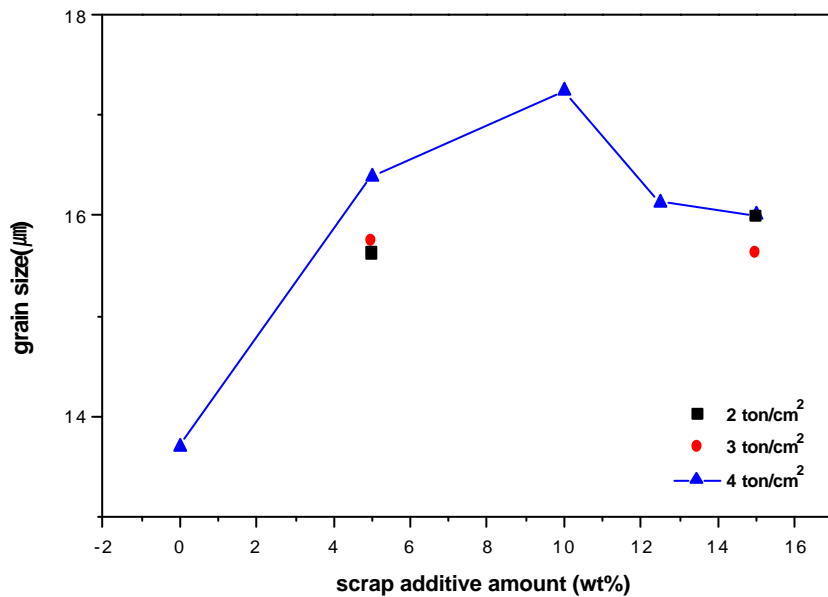


그림 2. Change in sintered density of $UO_2-5wt\%CeO_2$ sintered in CO_2 atmosphere at $1500^\circ C$ for 4hrs. with various scrap amounts

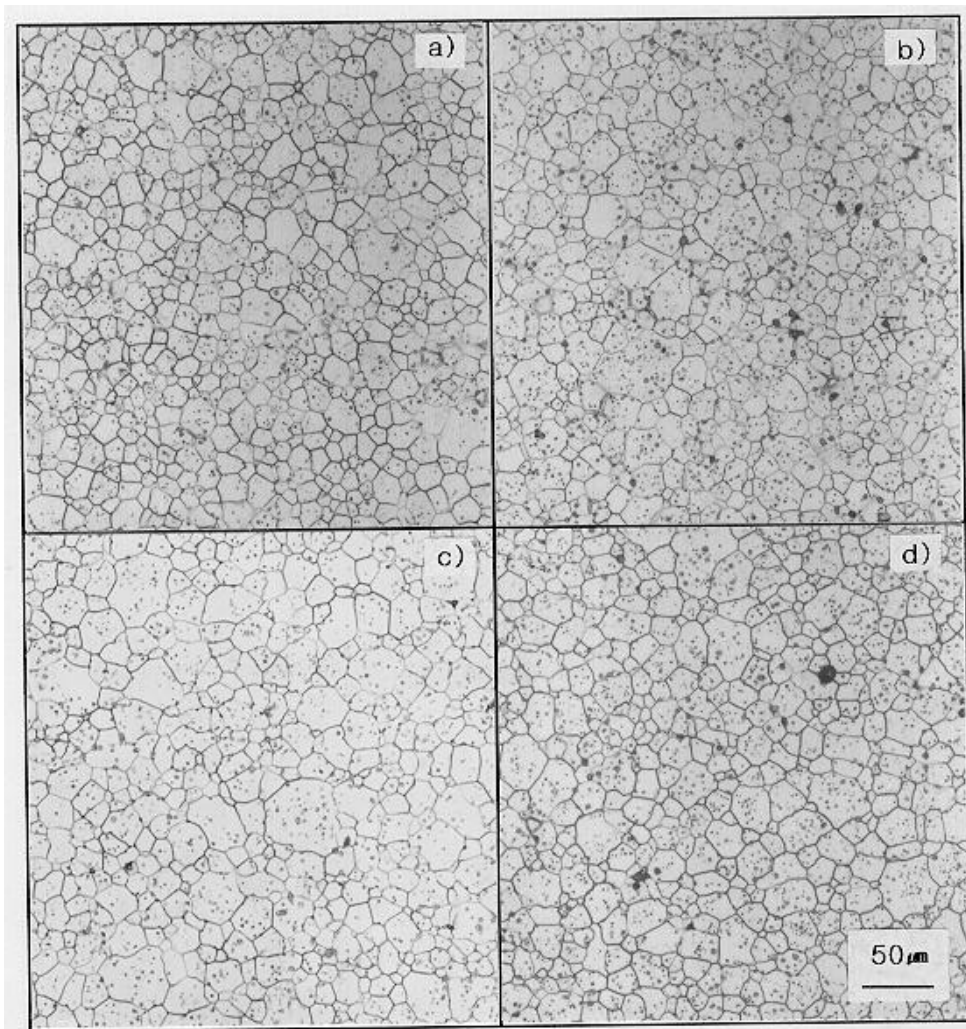


그림 3. Scrap 첨가량을 달리한 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ 소결체의 미세구조
(CO_2 분위기, 1500°C 에서 4시간 소결)

- a) 순수 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ b) scrap 5wt% 첨가 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$
 c) scrap 10wt% 첨가 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ d) scrap 15wt% 첨가 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$