

U₃Si₂ 원심분무용 도가니 및 Nozzle 재료에 관한 연구

김 창규, 김 기환, 장 세정, 안 현석, 이 돈배, 박 희대, 강 환규*
한국 원자력 연구소
*유동기업주식회사

요 약

핵비확산 목적으로 원심분무방법으로 저농축 우라늄 고밀도의 U₃Si₂구형분말 분산핵연료를 개발하는 일환으로 용점이 높은 U₃Si₂원심분무용 도가니와 nozzle에 적합한 재료를 선정하고자 zirconia계 물질과 yttria물질에 대한 양립성을 시험하였다. ZrO₂계 세라믹은 U₃Si₂와 우수한 양립성을 나타냈는데 부분 안정화시킨 zirconia가 crack 발생이 없어 완전 안정화시킨 것보다 내열충격이 더 양호한 것으로 보인다. Zirconia 도가니는 흑연과 반응하여 표면에 carbide를 형성하여 박리 되는 현상이 발생되었는데 부분 안정화 zirconia가 약간 더 많이 형성됨을 나타냈다. Yttria는 1800°C 이상에서 흑연과 반응하여 액상으로 형성되고 U₃Si₂와도 반응하여 사용에 부적합한 것으로 판명되었다. 내열충격이 비교적 우수한 부분 안정화 zirconia로 tundish를 제조하여 U₃Si₂를 원심분무한 결과 nozzle확장되지 않아서 입도분포가 협소한 분말을 얻는데 성공하였다.

1. 서론

연구용 원자로에서는 높은 중성자속을 요구하여 고농축 우라늄의 핵연료 사용하여 오다가 1978년경부터 핵 위험성을 억제하는 정책이 미국을 중심으로 추진되어 핵위험성이 낮은 20%이하 저농축 우라늄의 핵연료로 전환하기 위한 노력을 하였다[1]. 저농축 우라늄을 사용하는 대신 우라늄 함량을 높이는 연구한 결과 U₃Si₂분산핵연료가 최적합한 것으로 판명되었다. 그러나 고성능 연구용 원자로의 일부는 지금까지 개발한 저농축 우라늄 핵연료로 성능 저하 없이 전환할 수 없는 것으로 밝혀졌고 향후 계획 중인 대형 연구용 원자로에도 개발 핵연료의 불리함이 밝혀져 우라늄 밀도를 더 높은 새로운 핵연료 개발이 요구된다[2].

원심분무에 의한 새로운 핵연료 제조 기술이 발표되자 미국의 Argonne 국립 연구소에서는 구형의 U₃Si₂분말을 사용하면 우라늄 밀도를 증가할 수 있을 것으로 판단하여 1992년부터 한국원자력 연구소와 비공식적으로 공동연구를 수행하고 있다. U₃Si₂는 용점이 1665°C로 매우 높고 원심분무시에는 용탕의 온도를 150°C 이상 더 높게 가열하여야 한다[3]. 도가니, 용탕 공급 nozzle 및 disk를 ceramic 내열재로 plasma coating을 한 흑연재료를 사용하였다. Nozzle 내부와 같은 구석진 내부에는 균일하게 coating하기 어렵고 1850°C 이상에서는 ceramic coating가 흑연과 반응되어 박리 되는 문제가 발생되었다. Nozzle 내부의 흑연은 우라늄 용탕과 반응하여 확장되면서 용탕공급이 점차 많아지는 현상이 발생되었다. 따라서 분말의 입도가 넓게 분포되었고, 용탕내로 흑연의 carbon 불순물이 다량 혼입되는 결과를 초래하였다.

세라믹 도포한 흑연 재료대신에 ceramic재료로 도가니, nozzle 및 disk를 사용하고자는 연구를 착수하였다. 비교적 쉽게 구할 수 있는 zirconia계와 yttria 세라믹을 대상 재료로 하고 zirconia는 부분 안정화와 완전 안정화한 재료를 대상으로 U_3Si_2 재료의 용접에 부근에서 우라늄-실리콘 합금용탕과 susceptor로 사용하는 흑연과의 고온 양립성 시험을 하고 U_3Si_2 원심분무용 도가니로 사용될 재료를 선정하고자 하였다.

2. 실험 방법

Y_2O_3 로 3 mol% 부분 안정화시킨 ZrO_2 와 순수 Y_2O_3 로 각각 도가니를 제조하였다. $1650^\circ C$ 에서 소결하였으나 zirconia는 거의 이론 밀도에 가깝게 치밀하게 소결되었으나 yttria는 약 83%정도의 밀도를 나타내 다시 흑연 저항 가열로에서 $1850^\circ C$ 로 2시간 동안 추가로 소결시켜 이론 밀도의 95%정도로 향상시킨 다음 시편으로 사용하였다. 각 도가니에 U_3Si_2 조각을 장입하고 같은 재료의 pellet을 넣은 다음 $1860^\circ C$ 에서 약 40분 정도 유지하였다. 노냉 후에 도가니의 손상 여부와 조직의 변화를 관찰 분석을 하였으나 우라늄 합금 용고물과 세라믹과의 계면 반응을 정확히 관찰분석이 어려웠다. 계면반응을 관찰하기 위하여 직경 20 mm정도의 tube형 도가니를 3 mol% Y_2O_3 st. ZrO_2 , 8 mol% Y_2O_3 st. ZrO_2 , 20 wt% Al_2O_3 ZrO_2 , 및 Y_2O_3 를 각 재료별로 제조하고 tube내에 U_3Si_2 조각과 각각 세라믹 재료별로 제조한 pellet을 장입한 다음 온도 별로 가열하여 반응상태를 관찰 분석을 하였다. 가열은 시료 주위에 흑연 ring을 설치하고 유도가열 방법으로 알곤 불활성 분위기 아래 $1700^\circ C$, $1800^\circ C$, $1900^\circ C$ 로 각각 승온한 다음 약 1시간 동안 유지하였다. U_3Si_2 조각이 용융되면 tube 내부에 있는 세라믹 pellet은 용탕내에 일부 잠기게 되며 냉각 용고시에는 열팽창 차이로 tube와 금속 용고물 사이에는 응력이 형성되지만 세라믹과 금속 용고물 사이에는 압축력이 형성되므로 계면반응을 정확히 관찰될 것으로 감안하여 시험하였다. 별도로 각 세라믹 재료와 흑연과의 반응을 알아보기 위하여 세라믹 pellet을 흑연 disk위에 놓고 상기의 조건으로 가열 유지하였다.

시험 전후에 시료에 대하여 육안관찰을 하고 무게를 측정하여 그 변화를 검토하였다. Tube내에 세라믹 pellet이 위치한 부분을 절단하여 세라믹과 합금용고물, 합금 용고물과 세라믹 pellet의 계면을 광학 현미경과 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 검토

여러 종류의 세라믹 재료의 도가니별로 U_3Si_2 물질을 장입하고 각 온도별로 가열 유지한 후에 노냉시킨 후의 도가니 상태를 육안으로 관찰하였다. Zirconia계와 yttria 세라믹 도가니는 약 1 mm미만의 두께로 표피층이 반응되어 박리되는 현상이 나타났으나 대체로 건전한 상태로 유지되었다. 반응된 표피층의 두께는 온도가 높을수록 두껍게 형성됨을 보였다. Zirconia계 세라믹에서 yttria를 8 mol%첨가하여 완전 안정화시킨 재료의 도가니는 $1700^\circ C$, $1800^\circ C$, $1900^\circ C$ 전 온도 조건에서 crack이 발생되었으나 yttria를 3 mol%첨가하여 부분 안정화시킨 재료는 전 온도 조건에서 crack이 발생되지 않고 건전하게 유지됨을 나타냈다. Crack은 용탕이 잠긴 부분이 아닌 그 상부에서 주로 가로 방향으로 발생 성장되었음이 관찰되었고 깨어진 파면은 바깥 표면의 반응되어 박리 되는 현상이 없이 깨끗한 파면을 나타내 가열 유지 후에 냉각 과정에서 crack이 발생된 것으로 추정된다. 부분 안정화시킨 zirconia에 Al_2O_3 를 약 20wt%를 혼합하여 성형시킨 도가니는 $1700^\circ C$ 에서도 자체 중량을 견디지 못하고 뭉그러졌다. Al_2O_3 가 혼합되어 있는 일종의 복합물이므로 alumina는 이 가열 조건에서 건전하게 유지되지 않는 것으로 판단된다. 가

열 전후의 무게를 측정하여 표 1에 나타냈다. 부분 안정화시킨 zirconia 도가니가 완전 안정화시킨 도가니 보다 중량 감소율이 다소 높고 온도가 높을 수록 더 많은 중량 감소율을 보였다. 중량감소는 도가니 내부에 있는 U_3Si_2 물질이 진공분위기 중에서 가열하여 장시간 유지하는 중에 증발되기 때문에 일어나기도 하지만 도가니 표피의 반응에 의하여 발생하는 것으로 생각된다. 육안 관찰에서 반응 표피층은 부분 안정화시킨 zirconia 도가니에서 더 두껍게 발생되어 박리 되었다. 반응물은 zirconia carbide로 X-ray 회절 분석 결과 밝혀졌는데 화학적으로 안정성이 큰 yttria가 많을 수록 반응이 적게 일어나는 것으로 생각된다.

도가니 가열 반응 시험 전과 후에 x-ray 회절 분석을 하였다. 그림 1에서와 같이 표피는 carbide가 형성되었고 내부에는 시험전과 같은 x-ray 회절 pattern을 나타내 같은 조직인 것으로 보인다. 각 세라믹 pellet을 흑연 원반 위에 놓고 가열 시험한 결과에서도 흑연과 접촉했던 세라믹 pellet 하부 표면은 물론 진공중에 노출된 상부 표면에서도 carbide가 형성됨을 보였다.

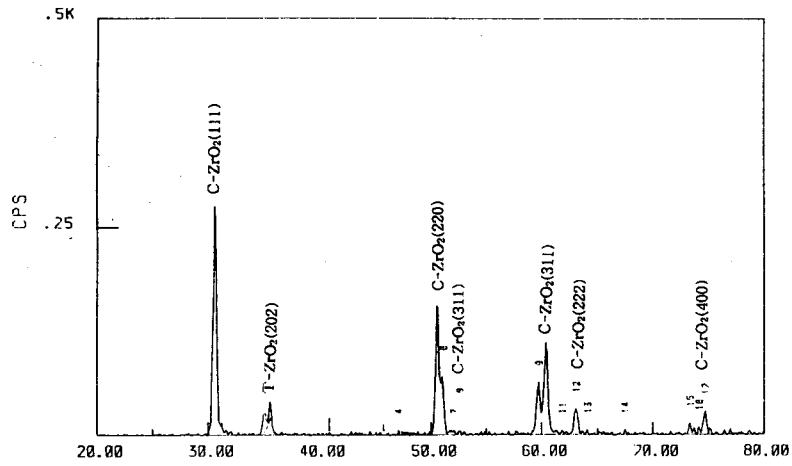
Yttria도가니는 가열 시험 후에 x-ray 회절 분석한 강한 peak 하나만 나타냈는데 조직은 확인되지 않았다. Yttria pellet은 1900°C에서 흑연과 반응하여 액체로 변했으며 흘러내려 pellet 형상을 찾아 볼 수 없었고 1800°C에서는 대부분 반응되어 일부만 남아 있었으며 1700°C에서는 거의 처음 상태의 pellet 형태를 유지됨을 보였다. Free energy가 가장 낮아 안정성이 가장 클 것으로 예측했던 yttria는 고온에서 흑연과의 양립성이 불량하여 실제 사용 재료로는 부적합한 것으로 생각된다.

U_3Si_2 용탕과의 반응 시험에서 zirconia계 물질은 전 온도에서 우수한 양립성이 있는 것으로 나타났다. 그림 2는 1900°C에서 U_3Si_2 용고물과 그 내부에 있는 zirconia pellet의 경계면 부분을 SEM으로 관찰한 결과로 각 물질 구역이 선명하게 구분되어 나타냄을 보여 주고 있다. 또한 도가니와 U_3Si_2 용고물과의 경계면에서도 같은 결과를 나타냈다. Uranium에 대하여 EPMA 분석한 결과에서 그림 3과 같이 경계면을 기준하여 zirconia 도가니 내에는 uranium이 존재하지 않음을 보였다. Zirconia계 세라믹에서 안정화에 따른 차이는

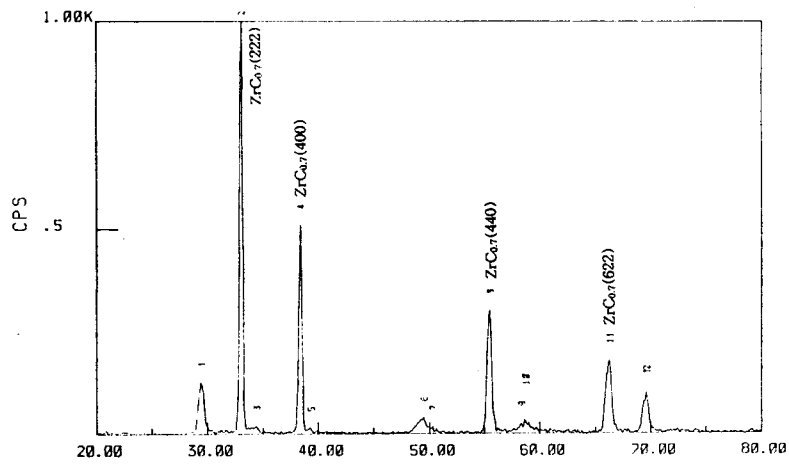
거의 없이 부분 안정화한 것이나 완전 안정화한 것 모두 유사하게 선명한 물질 구분되어

표 1 각 세라믹 재료의 U_3Si_2 와 흑연에 대한 고온 양립성 시험 결과

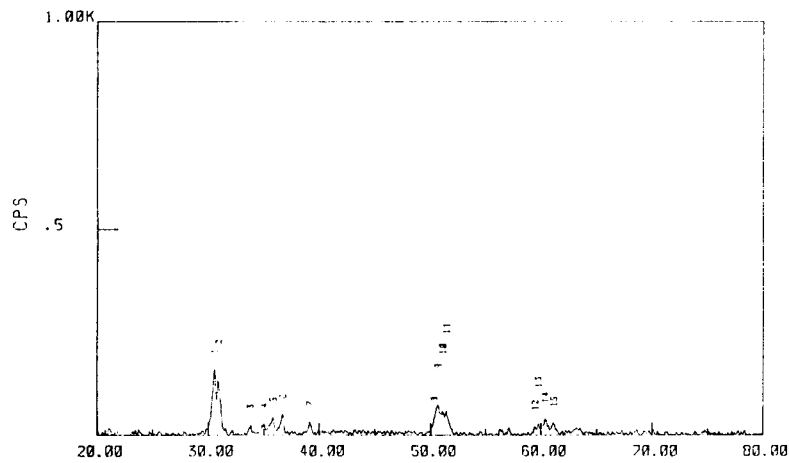
온도	Melting 시험						흑연반응 시험				
	도가니 재료	용탕내 pellet	중량 변화			비고	ceramic 재료명	중량 변화			비고
			전(g)	후(g)	감소율			전(g)	후(g)	감소율	
1900°C	3Y-ZrO ₂	3Y-ZrO ₂	82.26	74.95	8.9%		3Y-ZrO ₂	1.48	1.42	4.1%	
	8Y-ZrO ₂	8Y-ZrO ₂	84.04	78.69	6.4%	crack발생	8Y-ZrO ₂	1.49	1.41	5.4%	
	3Y-20A-ZrO ₂	Y ₂ O ₃				허물어짐	Y ₂ O ₃	0.98			완전반응
1800°C	3Y-ZrO ₂	3Y-ZrO ₂	80.12	76.74	4.2%		3Y-ZrO ₂	1.48	1.44	2.7%	
	8Y-ZrO ₂	8Y-ZrO ₂	89.77	86.42	3.7%	crack발생	8Y-ZrO ₂	1.49			
	3Y-20A-ZrO ₂	Y ₂ O ₃	77.23	74.14	4.0%	허물어짐	Y ₂ O ₃	0.96			부분반응
1700°C	3Y-ZrO ₂	3Y-ZrO ₂	76.45	73.64	3.6%	crack발생	3Y-ZrO ₂	1.48	1.45	2.0%	
	8Y-ZrO ₂	8Y-ZrO ₂	88.14			실패	8Y-ZrO ₂	1.48			
	3Y-20A-ZrO ₂	Y ₂ O ₃	80.49			허물어짐	Y ₂ O ₃	0.95			형태 유지



(a) 양립성 시험 전



(b) 양립성 시험 후의 도가니 표면



(c) 양립성 시험 후의 도가니 단면

그림 1. 부분 안정화 zirconia 도가니의 고온 양립성 시험 전후의 X-ray 회절분석 결과

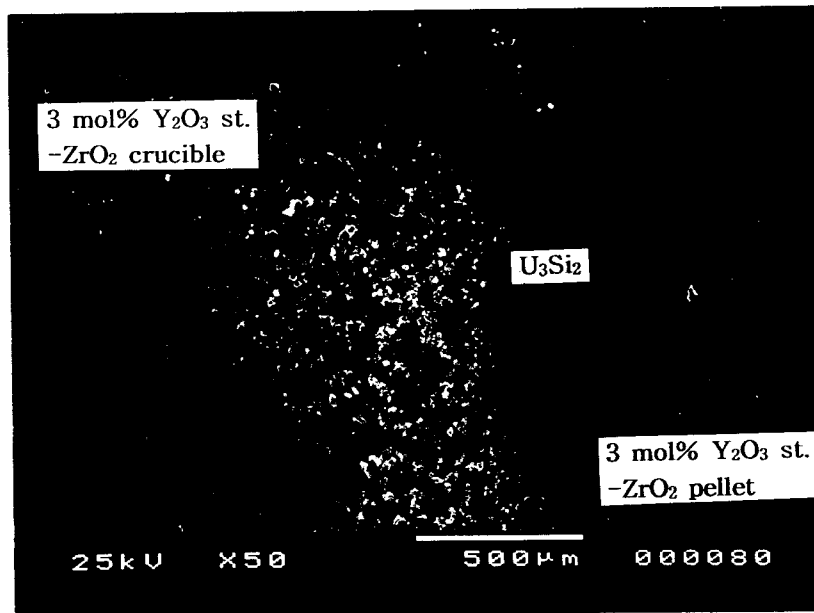


그림 2. 1900°C에서 양립성 시험한 U_3Si_2 와 zirconia pellet와의 경계에 대한 SEM 사진

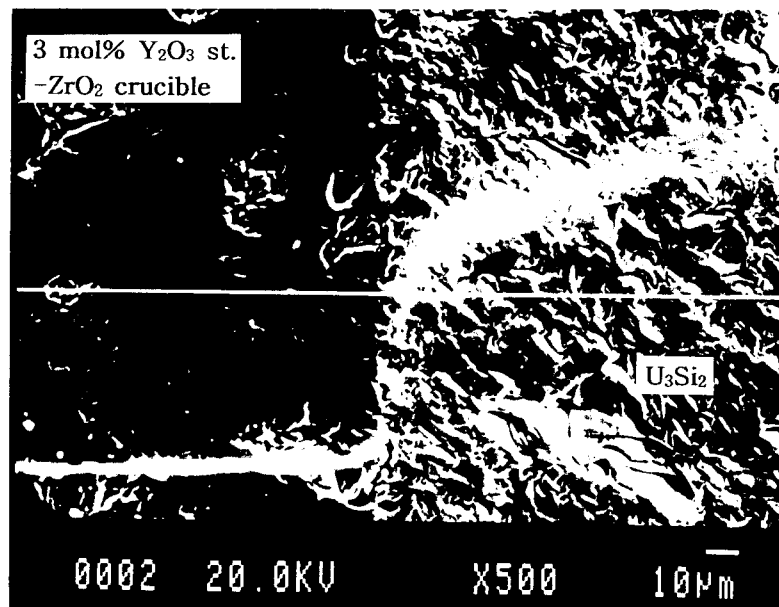


그림 3. 부분 안정화 zirconia 도가니와 U_3Si_2 의 경계 면에 대한 uranium성분의 EPMA분석 결과

U_3Si_2 와의 양립성은 우수한 것으로 판단된다. Yttria 재료의 고온 양립성 시험에서는 U_3Si_2 내에 yttria pellet을 넣었을 경우 1900°C에서는 반응되어 형체가 없어짐을 나타냈고 1800°C에서는 상당량 반응되어 yttria pellet내부에 우라늄이 혼입됨을 나타냈으며 1700°C에서는 대체로 U_3Si_2 와 양립됨을 보였다. Yttria는 U_3Si_2 와의 양립성이 낮아서 U_3Si_2 원심분무 도가니 재료로 사용하기에 부적합함을 보였다.

양립성 시험 후의 U_3Si_2 용고물내에 zirconium이나 yttrium함량에 대한 화학분석을 한 결과 모두 10 ppm이내의 미량이 존재함을 보였다. 이 결과로 U_3Si_2 내에 zirconia나 yttria 세라믹은 용탕내로 용해되어 혼입되지 않고 yttria도 반응 후 용탕 상부로 부상하여 dross로 형성된 것으로 추정된다.

이러한 결과를 참고하여 고온 양립성이 이중 가장 우수한 3mol% yttria로 안정화시킨 zirconia재료로 원심분무 nozzle이 있는 tundish를 제조하여 U_3Si_2 원심분무한 결과 nozzle확장이 발생되지 않아서 그림 4와 같이 분말분포도가 매우 협소한 분말을 얻는데 성공하였다. 사용 후 zirconia tundish는 crack이 발생되었는데 crack과단면에는 U_3Si_2 용탕이 유입 또는 오염되지 않은 깨끗한 과단면을 보여 용탕이 nozzle을 통하여 빠져 나간 후 냉각 중에 crack이 발생된 것으로 추정된다. Tundish의 표면을 X-ray회절분석한 결과 앞의 결과와 같이 carbide가 형성됨을 보였다. 향후에는 tundish를 여러번 사용할수 있고 또한 원심분무를 연속해서 여러 번 할 수 있도록 하기 위하여 냉각 중에 파손이 일어나지 않는 연구가 요구된다.

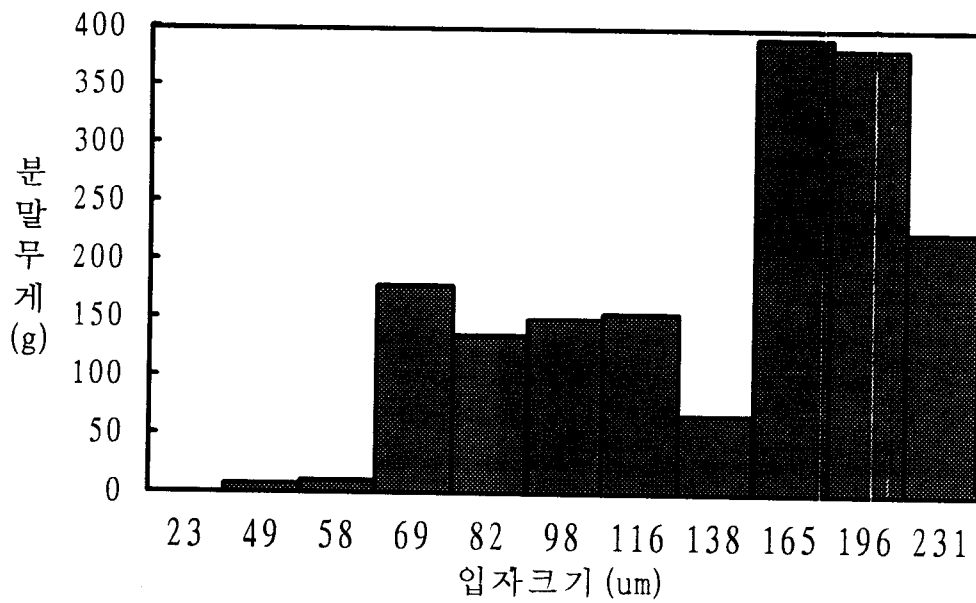
5. 결론

연구로용 U_3Si_2 분산핵연료를 원심분무방법으로 제조하기 위하여 용점이 높은 U_3Si_2 용해용 도가니와 nozzle에 대한 적합한 재료를 선정하고자 zirconia계 물질과 yttria물질에 대하여 합금의 용탕온도와 거의 같은 조건에서 용탕과 세라믹, 흑연과 세라믹과의 양립성을 시험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

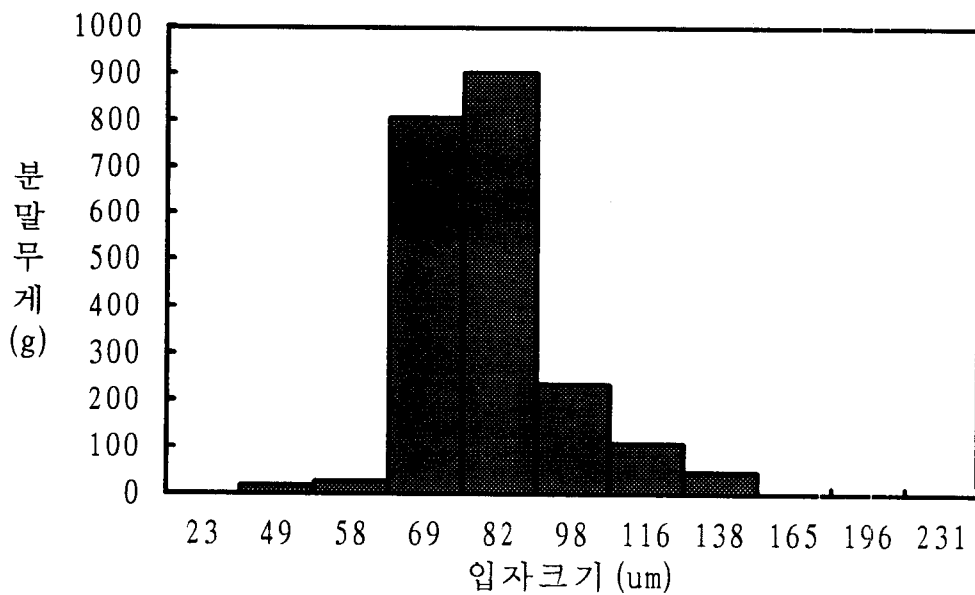
- 1) ZrO_2 계 세라믹은 모두 U_3Si_2 와 우수한 양립성을 보였는데 부분 안정화시킨 zirconia가 crack 발생이 없어 완전 안정화 시킨 것보다 내열충격이 더 양호한 것으로 생각된다.
- 2) Yttria는 1800°C 이상에서 흑연과 반응하여 액상으로 형성되고 U_3Si_2 와도 반응하여 사용에 부적합한 것으로 판명되었다.
- 3) Zirconia 도가니는 흑연과 반응하여 표면에 carbide를 형성하여 박리되는 현상이 발생되었는데 부분 안정화 zirconia가 약간 더 많이 형성됨을 나타냈다.
- 4) 내열충격이 비교적 우수한 부분 안정화 zirconia로 tundish를 제조하여 U_3Si_2 를 원심분무한 결과 nozzle확장되지 않아서 입도분포가 협소한 분말을 얻는데 성공 하였다.

참고 문헌

1. A. Travelli, "The RERTR Program Status and Progress," in Proceedings of International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Paris, France, Sept.. 17-21, 1995
2. S.C. Mo, N.A. Hanan, and J.E. Matos, "Comparison of the FRM-II HEU Design with an Alternative LEU Design," in Proceedings of International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Paris, France, Sept.. 17-21, 1995
3. 김 창규 외 21명, "연구로용 핵연료 재료개발," KAERI/RR-1534/94



(a) 세라믹 도포된 흑연 tundish에 의한 입도분포



(b) Zirconia 재질의 tundish에 의한 입도분포

그림 4. Zirconia tundish사용에 의한 원심분무한 U_3Si_2 분말의 입도분포 향상