

UO₂ 소결체의 특성 및 미세구조에 미치는 첨가제의 영향

유호식 · 이신영 · 이승재 · 강권호* · 김형수*

한전 원자력 연료(주), 대전 유성구 덕진동 150

*한국원자력연구소, 대전 유성구 덕진동 150

(2000년 4월 10일 접수)

Effects of Additives on the Characteristics and Microstructure of UO₂ Pellet

Hosik Yoo, Shinyoung Lee, Seungjae Lee, Kwenho Kang* and Hyoungsu Kim*

Kepeco Nuclear Fuel Company, 150 Duckjin-Dong, Yusong-Gu, Taejon, 305-353, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duckjin-Dong, Yusong-Gu, Taejon, 305-353, Korea

(Received April 10, 2000)

초 록

UO₂ 소결체의 특성 및 미세구조에 미치는 첨가제의 영향에 대해 조사하였다. 첨가제로는 Al 화합물인 AlOOH, Al(OH)₃ 및 Al₂Si₂O₅(OH)₄와 Nb₂O₅, TiO₂ 및 MgO가 사용되었다. 모든 첨가제는 소결밀도와 소결체의 개기공도를 감소시켰으며 결정입자를 증가시켰다. 1700°C에서 24시간 재소결 시험한 결과 0.2 wt% TiO₂를 첨가한 UO₂ 소결체는 오히려 밀도가 감소했는데 TiO₂ 첨가로 인해 생성된 구형의 큰 기공때문인 것으로 판단된다. 다른 첨가제에 비해 TiO₂와 Al₂Si₂O₅(OH)₄는 UO₂ 소결체의 결정입자를 증가시키는데 큰 효과를 나타내었는데 이것은 소결중에 생성된 액상 때문인 것으로 밝혀졌다.

ABSTRACT

Effect of various kinds of additive such as AlOOH, Al(OH)₃, Al₂Si₂O₅(OH)₄, Nb₂O₅, TiO₂ and MgO on the properties and microstructures of UO₂ pellet has been examined. All the tested dopants had played a role to reduce sintered density and open porosity. It was revealed that the addition of TiO₂ made pellet more stable thermally. UO₂ pellet doped with 0.2 wt% TiO₂ was swelled rather than densified after annealing for 24 hrs at 1700°C. It was attributed to large pore with spherical shape. Titania and silicon coexisted with Al element were more effective to increase grain size than other additives. It could be also revealed that the formation of liquid phase was the main cause of grain growth.

Key Words : UO₂ pellet, Additives, Pore shape, Grain size, Liquid phase

1. 서 론

원자력 발전소의 연료로써 사용되는 UO₂ 소결체의 특성 향상 연구는 결정입자 및 기공 등 소결체의 미세구조 개선에 중점을 두고 진행되어 왔다. 노내시험결과¹⁾ 소결체의 건전성 측면에서 큰 결정입자와 최소한의 개기공을 가진 소결체가 바람직한 것으로 나타났는데 UO₂ 소결체의 미세구조를 변화시키는 방법은 소결조건의 변화, 활성화된 UO₂ 분말의 사용 또는 첨가제 혼합 같은 여러 가지 방법이 제시되고 있다. 이 중에서 가장 경제적이고 간편한 방법은 첨가제를 사용하는 것이다. 많은 연구자들이 최적의 첨가제를 찾기 위해 노력하여 왔으며, 연구결과 Nb₂O₅,²⁾ TiO₂,^{3,4)} MgO⁵⁾ 및 Al 화합물^{6,7)}과 같은 첨가제가 가장 효과적인 것으로 보고되고 있다. 이들 첨가제 중 Al 화합물의 경우, 독일의 Siemens사에서 ADS(Aluminium Di-Stearate)를 사용하고 있으며, 또한 가연성 흡수봉에 사용되는 UO₂-Gd₂O₃ 소결체 제조시 대부분의 제조사에서 소결체 특성을 향상시키기 위해 Al 화

합물을 첨가하고 있다. Nb₂O₅의 경우 결정립 크기증가 효과 뿐만 아니라 소결체의 creep 특성향상에 좋은 효과가 알려지면서 BNFL사에서 광범위한 실험결과를 토대로 시험 양산 제조시설을 건설중에 있다.

현재 원자력 발전소의 경제성을 높이고자 고연소 장주기 용 핵연료의 개발이 진행되고 있는데 고연소 장주기용 핵연료에 사용될 UO₂ 소결체는 핵분열성 기체 방출을 저감하기 위해 큰 결정립을 가져야 하고 노내 안정성을 향상시키기 위해 개기공도가 작고 열적 안정성이 좋아야 하기 때문에 이러한 특성을 갖는 소결체를 제조하기 위해서 첨가제에 대한 연구가 충분히 수행되어야 한다.

1997년부터 건식 재변환 방식(Dry Conversion)으로 UO₂ 분말을 생산하기 시작한 우리나라의 경우 DC UO₂ 분말의 첨가제 영향에 대한 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 논문은 건식 재변환 방법에 의해 생산된 UO₂ 분말의 특성향상에 가장 효과적인 첨가제를 찾기 위해 기존 연구에 의해 효과가 검증된 여러 가지의 첨가제를 선택하여

이들 첨가물 종류에 따른 UO₂ 소결체의 특성변화를 살펴 보았다.

2. 실험방법

2.1. 혼합분말 제조

본 실험에 사용된 UO₂ 분말은 건식 재변환 방식으로 제조된 것으로 그 특성은 Table 1과 같다. 실제 양산조건에서의 첨가제 영향을 조사하기 위해 12 wt%의 U₃O₈과 기공형성제로 AZB(Azodicarbonamide)를 0.3 wt% 첨가하고 압분을 원활히 하기 위해 윤활제로 Zinc Stearate를 0.3 wt% 혼합하여 표준 소결체를 제조하기 위한 분말을 제조하였다. 여기에 첨가제로써 Al 화합물인 AlOOH, Al(OH)₃ 및 Al₂Si₂O₅(OH)₄를 0.06, 0.1 및 0.2 wt%씩 각각 첨가하고, Al 화합물의 영향과 비교하기 위해 표준분말에 Nb₂O₅, MgO, TiO₂를 0.2 wt%씩 각각 첨가하여 혼합분말을 제조하였다. 혼합은 Tubular Mixer를 사용하였으며 혼합분말의 균질도를 높이기 위해 처음 10 : 1의 기준분말(master powder)을 혼합하고 다시 여기에 UO₂ 분말을 원하는 조성이 되도록 첨가시켜 최종분말을 만들었다.

2.2. 시편제조, 소결 및 특성분석

압분은 상, 하 피스톤이 움직이는 양동식 압분기로 수행되었으며 모든 시편의 압분밀도가 5.8±0.05 g/cm³ 범위에 있도록 압력을 조절하여 압분하였다. 압분체는 양산 소결체 제조 조건인 1730°C에서 5시간동안 소결을 수행하였으며, 소결로 내의 환원분위기를 유지하기 위해 99.99%의 수소가스를 분당 20 ml씩 흘려주었다. 소결로의 가열 및 냉각속도는 5°C/min이었으며 윤활제로 첨가한 zinc stearate를 소결체 내에서 제거하기 위해 700°C에서 1시간 유지하였다. 소결 후 첨가물에 따른 UO₂ 소결체의 고밀화 거동을 살펴보기 위해 1700°C에서 24시간 동안 재소결을 수행하였다.

소결밀도 및 개기공도는 부력법을 사용하여 측정하였으며 미세조직 변화를 알아보기 위해 각 조건에서 한 개씩의 소결체를 길이 방향으로 절단하고 그 단면을 연마하여 기공분포를 Image Analyser를 이용하여 측정하였다. 기공분포 측정이 끝난 소결체를 1250°C에서 1시간 30분 동안 CO₂ 가

Table 1. Characteristics of UO₂ Powder

Characteristics	Value
O/U ratio	2.046
Particle Size	<400 μm 100%
Specific Surface Area(m ² /g)	2.34
Apparent Density(g/cm ³)	1.1
Moisture Content(ppm)	1200

스 분위기에서 열에칭을 하고 결정입자크기를 linear intercept 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

Table 2는 첨가제에 의한 소결밀도 변화를 나타내는 표로 첨가제로 인해 소결체의 소결밀도가 감소되는 것을 관찰할 수 있었다. 여기서 기준으로 삼은 표준 소결체는 U₃O₈과 기공형성제인 AZB(Azodicarbonamide), 윤활제만 첨가되고 다른 어떤 첨가제도 포함되지 않은 것이다. 소결밀도는 첨가제의 양에 따라 더욱 감소했는데 Al 화합물의 경우 모든 시험조건에서 1% T.D. 내외의 밀도감소를 나타냈다. 0.2 wt%의 Nb₂O₅를 첨가한 경우 소결밀도 감소가 가장 크게 나타났는데 약 1.6% T.D. 감소를 보였다. 이것은 0.15 mol % Nb₂O₅를 첨가했을 때 최대 밀도감소인 3.8%TD를 얻은 K.C Radford⁸⁾의 실험결과와 잘 일치한다. Table 3은 각 시편을 재소결 했을 때 밀도변화를 나타내는 표로 첨가제의 종류에 따라 밀도변화의 차이가 많이 나타났다. 가장 밀도변화가 큰 것은 Al(OH)₃로 0.06 wt%만 첨가해도 1.13% T.D.의 밀도가 증가하였다. 0.2 wt% TiO₂를 첨가한 경우 특이하게도 밀도감소를 나타내었는데 이것은 소결체내의 기공과 밀접한 관련이 있을 것으로 판단된다. 소결체의 고밀

Table 2. Density Change of Pellet According to Additives Addition

standard : 95.72 %T.D.

Composition (wt%) / Additives	0.06	0.1	0.2
AlOOH	-0.68	-0.76	-0.94
Al(OH) ₃	-0.27	-0.46	-0.55
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	-0.36	-0.55	-0.82
Nb ₂ O ₅			-1.69
MgO			-0.34
TiO ₂			-0.64

Table 3. Density Change of Pellet due to Resintering

standard : 0.72 %T.D

Composition (wt%) / Additives	0.06	0.1	0.2
AlOOH	0.99	1.01	0.98
Al(OH) ₃	1.13	1.19	1.19
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0.88	0.80	0.60
Nb ₂ O ₅			0.50
MgO			0.93
TiO ₂			-0.08

화는 열에너지로 인한 작은기공의 소멸에 의해 발생한다. 따라서 소결체내의 기공크기 분포와 형상은 고밀화에 큰 영향을 준다. 일반적으로 결정입계에 위치한 불규칙한 형태의 작은기공들이 쉽게 이동하여 소멸된다고 알려져 있는데⁹⁾ 이러한 작은 기공들이 소결체 내에 많이 존재한다면 원자로 운전 중 소결체의 부피가 크게 감소하여 고밀화 정도는 심해 질 것이다. 이외는 반대로 이동하기 힘든 구형의 큰 기공들은 고밀화를 낮출 것이다. TiO₂를 첨가한 소결체의 경우 Fig. 1과 같이 큰 구형의 기공들이 많이 존재하고 있는 것을 알 수 있는데 재소결에도 이들 기공들이 소멸되지 않고 오히려 크기를 증가시켜 Table 2에서의 같은 밀도감소를 나타낸 것이라 사료된다. Fig. 2는 소결체의 개기공에 미치는 첨가제의 영향을 나타낸 그림으로 모든 첨가제가 소결체의 개기공양을 줄이는 효과가 있는 것으로 판단된다. 개기공은 소결체의 표면에 위치해 있는 기공을 말하는 것으로 소결체 내의 개기공양이 많아지면 초기 고밀화 정도가 심해져 소결체의 안정성에 나쁜 영향을 주게 된다. 내부의 기공이 결정입계를 따라 이동하여 표면에 위치하게 되면 개기공이 되는데 개기공의 양을 줄이기 위해서는 내부기공의 이동을 가능한 한 억제시켜야 한다. 첨가제가 바로 이런

기공이동의 억제제로 작용하여 개기공양을 줄이는 것으로 판단된다. 소결중 휘발하지 않은 첨가제가 결정입계에 위치하여 결정입계를 따라 이동하고 있는 내부기공의 흐름을 막아 줌으로써 내부기공이 개기공이 되는 양을 줄이게 되는 것이다.

첨가제의 종류에 따른 UO₂ 소결체의 결정입자크기 변화는 Fig. 3에 나타내었다. 시험한 모든 첨가제가 소결체의 결정입자 크기를 증가시키는 작용을 하였으며 첨가제중 TiO₂와 Al₂SiO₅(OH)₄가 다른 첨가제 보다 효과가 크게 나타났다. 특히 0.2 wt%의 TiO₂를 첨가한 경우 결정입자가 43 μm까지 증가하였다. 첨가제에 의한 결정립 성장은 주로 점

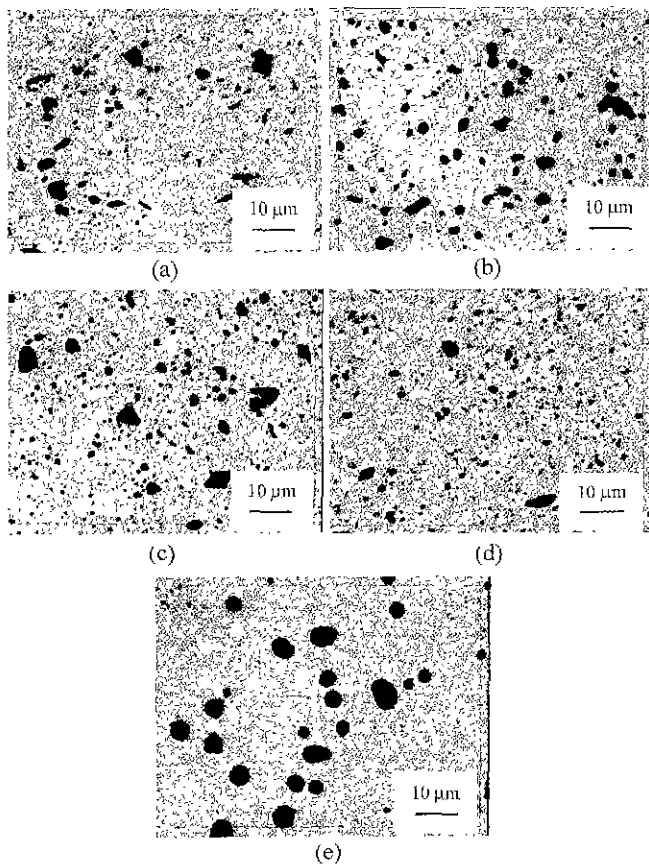


Fig. 1. Variation of pore morphology due to additives. (a) Standard pellet (b) Al₂Si₂O₅(OH)₄ (c) Nb₂O₅ (d) MgO (e) TiO₂.

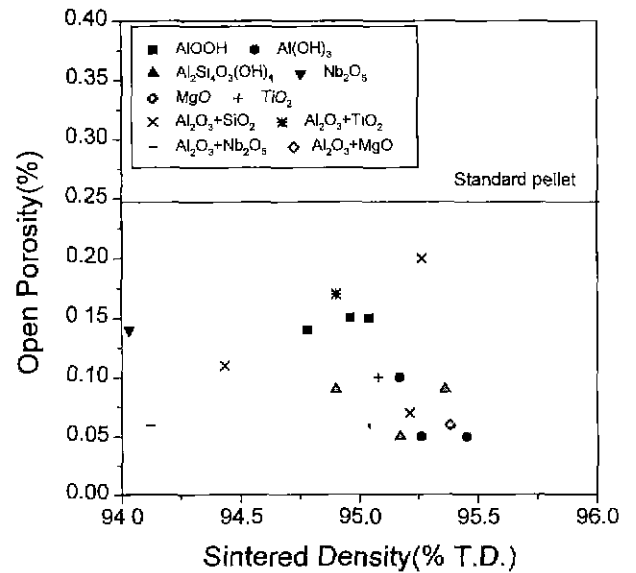


Fig. 2. Effect of additives on the open porosity.

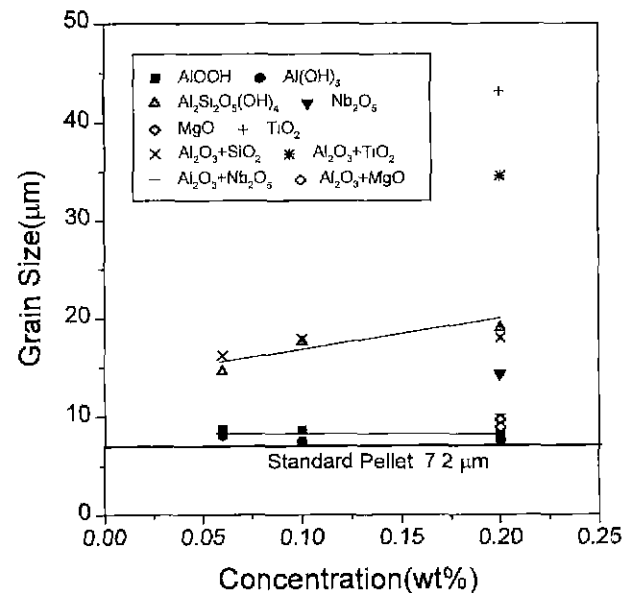


Fig. 3. Effect of additives on the grain growth.

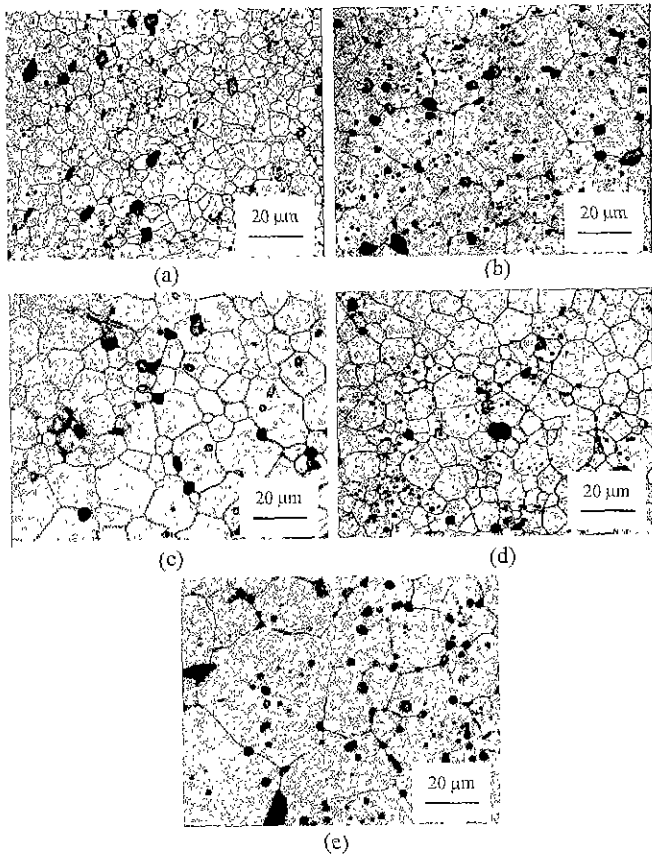


Fig. 4. Metallography showing grain growth due to additives. (a) Standard pellet (b) Al₂Si₂O₅(OH)₄ (c) Nb₂O₅ (d) MgO (e) TiO₂.

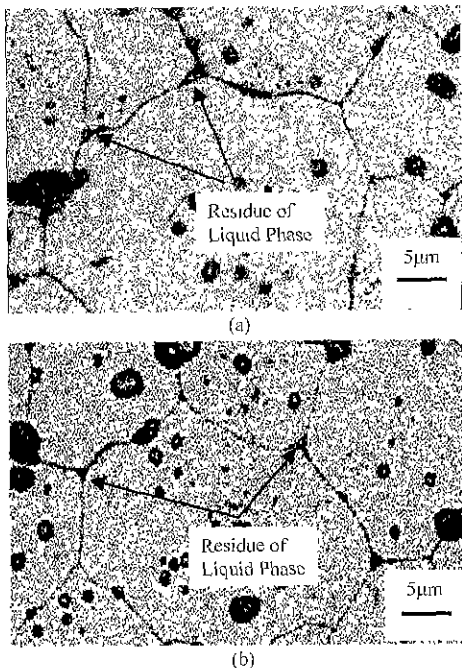


Fig. 5. Metallography showing residue of liquid phase (a) TiO₂ (b) Al₂Si₂O₅(OH)₄.

결함으로 설명되어 왔다. 즉 산소공공과 격자간 원자가 주된 결함(anti-frenkel type defect structure)인 UO₂ 소결체 내에 첨가제가 들어가면 우라늄 공공이 증가해서 UO₂의 소결에서 율속단계인 우라늄이온의 확산속도를 증가시켜 결정립을 성장시키는 것이다. 그러나 TiO₂와 Al₂Si₂O₅(OH)₄의 첨가에 의한 결정립 성장은 점결함에 의한 것이라기보다 소결중에 발생하는 액상 때문인 것으로 보여진다. 액상소결 후 나타나는 미세조직상의 변화는 low dihedral 각으로 알려져 있는데 Figs 4와 5에서 볼 수 있는 것과 같이 TiO₂와 Al₂Si₂O₅(OH)₄를 첨가한 소결체는 다른 첨가제를 넣은 소결체와 달리 low dihedral 각을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

AlOOH, Al(OH)₃, Al₂Si₂O₅(OH)₄와 Nb₂O₅, TiO₂ 및 MgO 등의 첨가물을 혼합한 UO₂ 소결체의 특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 모든 첨가물은 소결밀도 및 개기공도를 낮추었으며 Nb₂O₅를 첨가한 소결체의 소결밀도 감소가 가장 컸다.
2. 대부분의 시편들은 1700°C, 24시간 재소결 후 밀도가 증가하였으나 TiO₂를 첨가한 경우 밀도가 오히려 감소하였다. 이것은 TiO₂ 첨가로 발생된 구형의 큰 기공들이 재소결에도 소멸되지 않았기 때문이라고 판단된다.
3. 모든 첨가물은 소결체의 결정입도를 증가시키는 작용을 하였으며 특히 TiO₂와 Al₂Si₂O₅(OH)₄는 다른 첨가물보다 결정입자를 크게 성장시켰으며 이는 소결중에 생성된 액상때문인 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. W. Chubb and A. C. Holt, "The Influence of Fuel Microstructure on In-Pile Densification," *Nucl. Technol.*, **26**, 486-495 (1975).
2. K. W. Song, "Microstructure Development during Sintering of Nb₂O₅ Doped UO₂ Pellets under H₂ and CO₂ Atmospheres," *J. Kor. Nucl. Soc.*, **26**, 484-492 (1994).
3. I. Amato, R. L. Colomb and A. P. Balzar, "Characteristics of UO₂ Powder and Pellets for LWR Fuel," *J. Nucl. Mater.*, **18**, 253-261 (1966).
4. J. B. Ainscough, F. Rigby and S. C. Osborn, "The effect of Titania on Grain Growth and Densification on Sintered UO₂," *J. Nucl. Mater.*, **52**, 191-202 (1974).
5. B. E. Ingleby and K. Hand, "Proc. on Fission Product Behavior in Ceramic Oxide Fuel," **Vol.17**, 57-63. The American Ceramic Society (1986).
6. G. Gradel, "Reduction in Open Porosity of UO₂ by Microdoping with Aluminum," KWU Report U6. 42/88/028a (1988).

7. K. W. Lay, "Grain Growth in $\text{UO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the Presence of a Liquid Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 373-376 (1968).
8. K. C. Radford and J. M. Pope, "UO₂ Fuel Pellet Microstructure Modification through Impurity Additions," *J. Nucl. Mater.*, **116**, 305-312 (1983).
9. M. N. Rahaman, "Ceramic Processing and Sintering," Marcel Dekker, Inc., 331-335 (1995).