

Li_2O 첨가에 따른 UO_2 및 $\text{UO}_2\text{-}3.23\text{wt}\%\text{CeO}_2$ 분말의 소결거동 연구

김시형, 김한수, 나상호, 이영우, 손동성

한국원자력연구소

요 약

UO_2 및 $\text{UO}_2\text{-}3.23\text{wt}\%\text{CeO}_2$ 가 1280°C 에서 소결되면 밀도는 각각 93%T.D., 91.2%T.D.이었으나, Li_2O 가 0.1wt%씩 첨가된 경우에는 소결밀도가 95.5%T.D., 95.1%T.D.로 증가하였다. 소결온도가 증가함에 따라서 UO_2 및 $\text{UO}_2\text{-}3.23\text{wt}\%\text{CeO}_2$ 의 소결밀도는 현저하게 증가되는 반면에, Li_2O 가 첨가된 경우에는 저온에서도 이미 치밀화가 많이 일어났기 때문에 소결밀도의 증가폭이 완만하였다. Li_2O 가 첨가된 분말에서는 소결온도가 더 높아지면, 결정립성장이 주로 일어나게 되어 1680°C 에서 소결되었을 때, UO_2 와 $\text{UO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ 의 결정립크기가 각각 $8.7\mu\text{m}$, $120\mu\text{m}$ 이고, $\text{UO}_2\text{-}3.23\text{wt}\%\text{CeO}_2$ 와 $\text{UO}_2\text{-}3.23\text{wt}\%\text{CeO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ 는 각각 $10.9\mu\text{m}$, $34\mu\text{m}$ 이었다. UO_2 와 $\text{UO}_2\text{-}3.23\text{wt}\%\text{CeO}_2$ 그리고, 두 조성에 Li_2O 가 각각 첨가된 경우, $\text{Ar-}4\text{vol}\%\text{H}_2$ 분위기보다 H_2 분위기에서 소결했을 때 밀도가 더 높았다. 그러나, 결정립은 UO_2 와 $\text{UO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 의 경우, 수소분위기에서 소결했을 때, $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ 와 $(\text{U,Ce})\text{O}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 에서는 $\text{Ar-}4\text{vol}\%\text{H}_2$ 분위기에서 소결했을 때 더욱 성장하였다.

1. 서론

원자력발전소의 경제성을 향상시키기 위해서 초고연소도 및 장주기 핵연료에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다. 핵연료가 로내에서 조사되는 기간이 길어질수록, 핵분열기체의 방출량 증가와 핵분열생성물의 핵연료내 축적으로 인한 팽윤(swelling)이 주요 문제점으로 발생하게 된다. 이를 위해 핵연료 분야에서는 결정립이 크고, 초기 기공크기 및 분포를 조절한 UO_2 소결체를 제조하기 위한 연구가 많이 진행되어 왔다. UO_2 의 결정립크기를 크게 하기 위해서 소결분위기를 조절하거나¹⁾, 첨가제(dopant)를 이용한 연구가 많이 시도되었는데, 이 중에서 UO_2 에 Nb_2O_5 , TiO_2 , Ta_2O_5 등의 dopant가 첨가되었을 때, 결정립크기가 많이 증가하는 것으로 보고된 바 있다²⁾. 그러나, dopant 함량이 많아지면 핵연료에 불순물의 함량이 많아지는 결과를 초래하므로 첨가량에는 한계가 있다. 뿐만 아니라, $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ 혼합핵연료에는 이러한 dopant가 첨가되더라도 결정립성장 효과가 크지 않았다. 따라서, 이러한 문제를 해결하기 위해서는 dopant가 UO_2 의 결정립성장을 일으킬 뿐만 아니라, 소결후에는 소결체 내에 거의 잔류되지 않는 것이 바람직하다.

본 연구에서는 UO_2 , $\text{UO}_2\text{-}3.23\text{wt}\%\text{CeO}_2$ 에 용융점이 비교적 낮고, 또 증기압이 높아서 비교

적 쉽게 증발되는 것으로 알려진 Li_2O^3 를 첨가함으로써 밀도 및 결정립크기 등의 소결거동 변화를 관찰하고자 하였다.

2. 실험방법

사용된 UO_2 분말은 유동성이 우수한 ex-AUC UO_2 이며, 평균 분말입자크기는 $25\mu\text{m}$ 이다. CeO_2 의 평균 분말입자크기는 $9\mu\text{m}$ 이고, Li_2O 는 97% 이상이 $203\mu\text{m}$ 이하인 분말을 사용하였다 (Aldrich사 제품). UO_2 에 Li_2O 가 각각 0.02, 0.05, 0.07, 0.1 wt% 첨가된 분말을 Turbula mixer에서 1 시간 동안 혼합하였다. 또한, UO_2 -3.23wt% CeO_2 와 이 분말에 Li_2O 가 0.05, 0.1wt% 씩 첨가된 분말을 attrition mill에서 0.5 시간 동안 분쇄하였다. 위 분말들을 3 ton/cm^2 으로 성형한 후, 1280, 1480, 1580°C에서 4 시간 동안 H_2 분위기에서, 1680°C에서는 1 시간 및 4 시간 동안 H_2 및 Ar-4vol.% H_2 분위기에서 소결하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 순수 UO_2 와 UO_2 에 Li_2O 를 0.02, 0.05, 0.07, 0.1 wt%씩 첨가한 분말을 Turbula mixer에서 혼합한 후, H_2 분위기에서 1280, 1480, 1580, 1680°C로 4 시간씩 소결했을 때 밀도와 결정립크기 결과이다. 1280°C에서 순수 UO_2 의 소결밀도는 93%T.D.이나, 이 온도에서 Li_2O 의 첨가량이 많아지면 소결밀도도 증가하여 UO_2 -0.1wt% Li_2O 에서는 95.5%T.D. 이었다. 1200°C에서 Li_2O 내의 Li 확산속도는 액상 Li_2O 에서의 값과 거의 비슷한 것으로 알려져 있는데³⁾, 이것으로 보아서 1280°C에서 소결하면 Li_2O 가 액상화됨에 따라 고상 및 액상소결이 함께 일어나게 되어 1280°C에서도 UO_2 의 밀도가 현저하게 증가한 것으로 사료된다. 소결온도가 높아질수록 순수 UO_2 의 소결밀도는 현저히 증가하는 반면에, Li_2O 가 첨가된 경우에는 소결밀도의 증가율이 크지 않았다. 이것은 Li_2O 가 첨가된 시편은 낮은 온도에서 이미 소결이 많이 진행되었기 때문이며, 이로 인해 소결온도가 더 높아지면 결정립이 성장하였다. UO_2 에 0.02wt% Li_2O 가 첨가되면 소결밀도가 순수 UO_2 보다 더 감소하였으며, 소결온도가 높아지더라도 같은 경향을 나타내었다. 이것은 액상으로 된 소량의 Li_2O 가 치밀화가 일어나기 전에 모세관력에 의해 UO_2 입자사이를 통하여 빠져나감으로서 액상소결이 일어나지 못하고, 반면에 소결체 내부에 큰 기공이 많이 생성되어서 밀도가 저하된 것으로 보인다(Fig. 2). Li_2O 첨가량이 많아지면 성형체 내부의 여러 곳에서 액상이 동시에 형성되므로 위와 같은 큰 기공이 생성되지는 않고, UO_2 입자사이로 퍼진 액상을 통해서 확산이 용이해지게 된다. 순수 UO_2 는 소결온도가 1280°C에서 1680°C로 높아져도 평균 결정립크기는 약 $9\mu\text{m}$ 로서 거의 변화가 없었으나, Li_2O 가 첨가된 시편에서는 첨가량이 많을수록 또, 소결온도가 높을수록 결정립크기도 현저하게 증가하였다. 1680°C에서 순수 UO_2 와 UO_2 -0.1wt% Li_2O 의 결정립크기는 각각 $8.7\mu\text{m}$, $148.9\mu\text{m}$ 이었다. Li_2O 가 0.05wt% 이상 첨가되면 액상 및 고상소결이 함께 일어나서, 소결체내에 고르게 퍼진 액상을 통해 물질이동이 용이해지고, 또 Li^+ 이온이 UO_2 격자속에 침입형으로 고용되어 우라늄 공공(V_U)이 생성되면 우라늄의 확산속도(D_U)가 빠르게 되어 확산이 용이해진다. 소결온도가 높을수록, Li_2O 첨가량이 많을수록 액상 및 고상소결

속도가 빠르게 되므로 고온에서 결정립성장이 많이 일어난 것이다.

Fig. 3은 $UO_2-3.23wt\%CeO_2$ 와 이 조성에 Li_2O 가 각각 0.05, 0.1 wt% 첨가된 분말을 attrition mill에서 분쇄처리한 후, 소결온도 1280, 1480, 1580 및 1680°C, H_2 분위기에서 각각 소결하여 그 밀도 및 결정립크기를 소결온도에 대하여 나타낸 것이다. 1280°C 에서 $(U,Ce)O_2$ 는 밀도가 91.2%로 낮았으나, 0.1wt% Li_2O 가 첨가되면 이러한 저온에서도 소결밀도가 95.1%까지 증가하였다. 온도가 높을수록 순수 $(U,Ce)O_2$ 의 소결밀도는 현저히 증가하는데, Li_2O 가 첨가된 조성은 밀도가 완만하게 증가하였으며, 그 경향이 순수 UO_2 의 경우와 비슷하게 나타났다. 순수 $(U,Ce)O_2$ 에 비교해서 Li_2O 첨가량이 많을수록, 또 소결온도가 높을수록 결정립크기가 많이 증가하여, 0.1wt% Li_2O 가 첨가된 분말을 1680°C에서 소결하면 첨가하지 않은 경우의 10.7 μm 에서 39.4 μm 까지 성장하였다. Li_2O 가 첨가된 UO_2 에 비교해서 결정립크기의 증가폭이 작은 이유는, $(U,Ce)O_2$ 에서는 첨가된 Li으로 V_u 가 생성되기 보다 Ce^{+3} 이온과 결합하여 $(Li \cdot Ce')$ cluster가 생성될 가능성이 많고, 따라서 동일한 Li_2O 양을 첨가하면 V_u 생성량이 상대적으로 적어지기 때문으로 사료된다.

Fig. 4는 순수 UO_2 와 UO_2 에 Li_2O 가 0.02, 0.05, 0.07, 0.1wt%씩 첨가된 분말을 Turbulamixer에서 혼합하여, 1680°C에서 1 시간 또는 4 시간 동안 H_2 , Ar-4vol.% H_2 분위기에서 소결했을 때 소결체의 밀도와 결정립크기를 나타낸 결과이다. UO_2 및 UO_2-Li_2O 성형체를 H_2 분위기에서 소결했을 때 Ar-4vol.% H_2 분위기에서 소결한 경우보다 밀도가 더 높았다. 대체로 소결시간이 1 시간에서 4 시간으로 증가해도 밀도의 증가폭은 크지 않았는데, 이것으로 보아 소결초기에 치밀화가 대부분 진행되었음을 알 수 있다. 결정립도 H_2 분위기에서 소결했을 때 Ar-4vol.% H_2 분위기에서 보다 더 컸으며, 첨가량이 많을수록 그 증가폭도 크다. 밀도측정 결과와는 다르게 소결시간이 늘어나면 결정립크기가 많이 증가하였다. 이것으로 보아 $UO_2-0.1wt\%Li_2O$ 를 1680°C에서 소결하면 1 시간내에 치밀화가 거의 다 일어나며, 소결시간이 더 증가하면 결정립성장이 주로 일어나는 것으로 나타났다. H_2 분위기에서 소결했을 때는 소결시간의 변화에 따른 밀도변화는 거의 없으나, 결정립크기는 Li_2O 첨가량이 증가할수록 크게 증가하였다.

Fig. 5는 $UO_2-3.23wt\%CeO_2$ 와 이 조성에 Li_2O 를 0.05, 0.1 wt% 첨가한 분말을 attrition mill에서 분쇄한 후, 1680°C에서 1 시간 또는 4 시간 동안 H_2 , Ar-4vol.% H_2 분위기에서 소결했을 때 소결체의 밀도와 결정립크기를 나타낸 것이다. H_2 분위기에서 소결했을 때 Ar-4vol.% H_2 분위기보다 밀도가 더 높게 나타났으나, 결정립크기는 UO_2 의 경우와 반대로, Ar-4vol.% H_2 분위기에서 소결했을 때 더 크게 성장하였다.

$(U,Ce)O_2-Li_2O$ 압분체를 1680°C에서 소결하면, 개기공(open porosity)은 소결분위기에 관계없이 거의 0%로 비슷하였으나, 폐기공(closed porosity)은 Ar-4vol.% H_2 분위기에서 소결했을 때 H_2 분위기 보다 약 2% 높게 나타났다(Fig. 6). 이것은, 소결 중에 hyperstoichiometric UO_{2-x} 의 H_2 와 Ar-4vol.% H_2 분위기에서의 환원속도가 서로 달라서, 소결체의 중심과 표면 사이의 산소조성 gradient 차이가 있기 때문이다. 소결분위기에 따른 소결체의 산소 조성 차이로 인하여 소결거동이 변하고, 기공조직에서도 차이가 있어 분위기에 따른 밀도값

의 차이가 생긴 것으로 사료된다. 이 현상은 UO_2 와 UO_2-Li_2O 의 소결에도 그대로 적용된다. H_2 , Ar-4vol.% H_2 분위기에서 소결했을 때 결정립성장 거동이 UO_2-Li_2O 와 $(U,Ce)O_2-Li_2O$ 에서 다른 이유는 아래와 같다. Li_2O 가 첨가되면 소결초기에도 소결거동이 빠르게 되므로, 분말의 초기 O/U 비가 2.0 이상이라도 H_2 분위기에서는 소결초기에 거의 2.0으로 될 것이다. 따라서, 소결온도 영역에서는 첨가된 Li에 의해 V_u 가 많이 생성되므로, D_u 가 증가하여 결정립크기도 Li 첨가량에 비례하여 증가한다. Ar-4vol.% H_2 분위기에서 소결하면 분말의 O/U 비가 H_2 분위기에서 보다는 더 높게 될 것이며, 따라서 H_2 분위기보다 과잉산소의 농도가 더 높을 것이다. 이 경우에는 고용된 Li이 과잉산소와의 결합에 소모되므로 V_u 의 생성이 상대적으로 적어지게 되어 Ar-4vol.% H_2 분위기에서 결정립성장이 느려진 것이다. $(U,Ce)O_2$ 분말을 H_2 분위기에서 소결하면 Ce 원자가 Ce^{+4} 보다는 Ce^{+3} 으로 더 많이 존재할 것이다. 그러므로, 고용된 Li은 Ce와의 결합으로 $(Li-Ce')$ cluster가 생성되어 Li 첨가에 의한 V_u 생성효과가 적어지게 된다. 반면에 Ar-4vol.% H_2 분위기에서 소결하면 소결초기에 Ce^{+3} 의 분율이 H_2 분위기에서 보다는 적게 존재할 것이다. 따라서 첨가된 Li이 H_2 분위기보다는 V_u 의 생성에 더 많이 기여하여 결정립 성장이 많이 일어나게 된다.

4. 결론

UO_2 , $UO_2-3.23wt\%CeO_2$ 에서 Li_2O 첨가 및 소결온도와 분위기에 따른 소결거동을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. UO_2 , $(U,Ce)O_2$ 에 Li_2O 를 첨가했을 때, 소결온도가 낮은 경우에는(1280°C) 순수한 분말에 비교하여 소결밀도가 현저히 증가하였고, 소결온도가 높아지면(1680°C) 결정립성장이 많이 일어났다.
2. UO_2-Li_2O 를 H_2 분위기에서 소결하면 밀도 및 결정립크기가 Ar-4vol.% H_2 분위기에서 소결했을 때 보다 더 증가하였다.
3. $(U,Ce)O_2-Li_2O$ 를 H_2 및 Ar-4vol.% H_2 분위기에서 각각 소결한 결과, 밀도는 H_2 분위기에서 더 높았고, 결정립크기는 Ar-4vol.% H_2 분위기에서 더 크게 성장하였다.

5. 참고문헌

1. H. Assmann et al., Journal of Nuclear Materials, 140 (1986) 1
2. Han-Soo KIM et al., Journal of the Korean Nuclear Society, 28 (1996) 458
3. Y. Oishi et al., Journal of Nuclear Materials, 87 (1979) 341

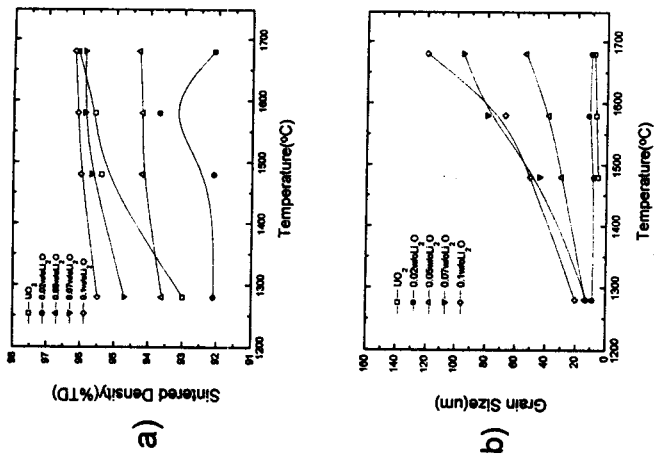


Fig.1 Change in sintered density and grain size depending on Li₂O amount and sintering temperature in UO₂-Li₂O

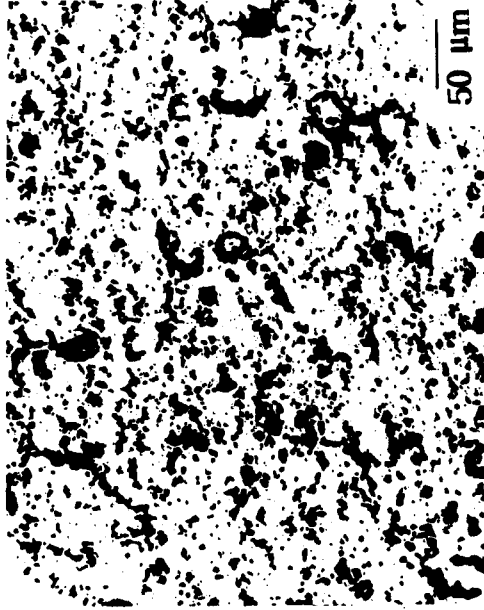


Fig.2 Pore structure of UO₂-0.02w/oLi₂O pellet sintered at 1680°C in H₂

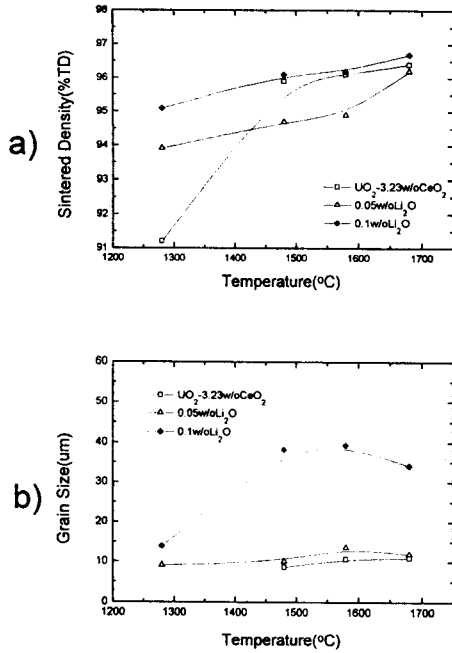


Fig.3 Change in sintered density and grain size depending on Li_2O amount and sintering temperature in $(\text{U,Ce})\text{O}_2-\text{Li}_2\text{O}$

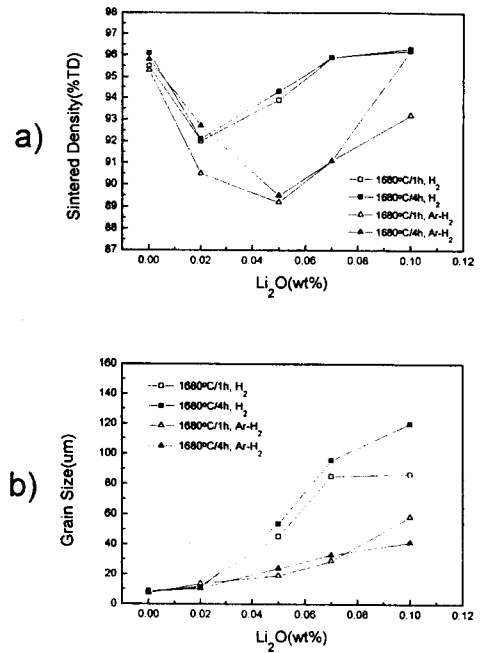


Fig.4 Change in sintered density and grain size depending on Li_2O amount and sintering atmosphere in $\text{UO}_2-\text{Li}_2\text{O}$

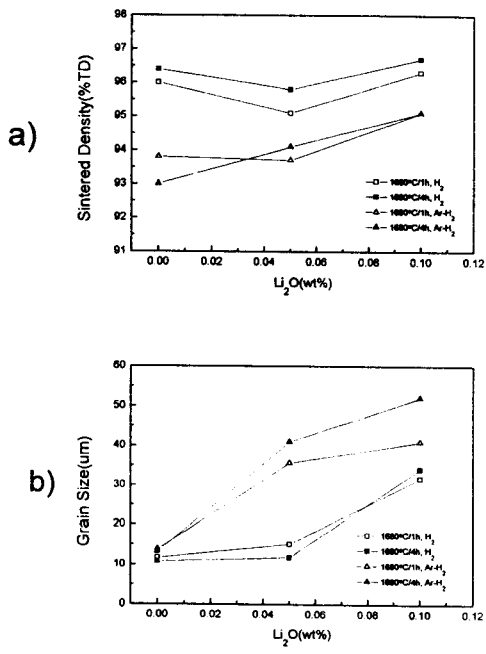


Fig.5 Change in sintered density and grain size depending on Li_2O amount and sintering atmosphere in $(\text{U,Ce})\text{O}_2-\text{Li}_2\text{O}$

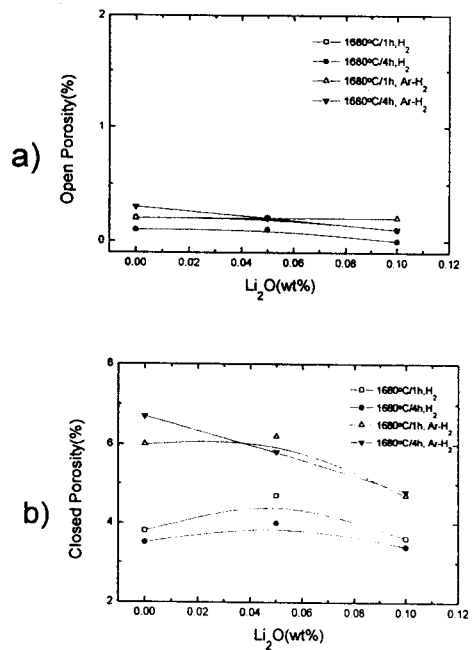


Fig.6 Change in open and closed porosity depending on Li_2O amount and sintering atmosphere in $(\text{U,Ce})\text{O}_2-\text{Li}_2\text{O}$