

Cr₂O₃-doped UO₂ 소결체의 결정립 성장에 미치는 소결 분위기의 영향

조영철*, 김길무*, 김건식*, 송근우*

*충남대학교 재료공학과, *한국원자력연구소 경수로연료개발부

1. 서론

핵연료의 연소도를 증가시키기 위해서는 핵분열기체 방출이 적고 PCMI를 완화할 수 있는 UO₂ 소결체 개발이 요구된다. 이러한 목적으로 결정립 성장을 촉진하고 크립 특성을 개선시키기 위하여 첨가제 사용하는 연구가 많이 수행되고 있다[1-4]. 본 연구에서는 첨가제로 Cr₂O₃를 사용하여 소결분위기 변화에 따른 UO₂ 소결체의 결정립 성장에 대한 연구를 수행하였다

2. 실험 방법

IDR-UO₂ 분말에 Cr₂O₃ 분말을 700, 1000, 2000ppm (Cr₂O₃/UO₂ 중량 기준) 첨가하여 습식분쇄를 하였다. 분쇄 분말을 건조 후 3ton/cm²의 압력으로 성형하여 성형체를 제조하였다. 성형체를 1700℃에서 산소 포텐셜을 달리하여 4시간 소결하였다. 소결 분위기의 산소 포텐셜은 H₂ 기체와 CO₂ 기체를 혼합하여 조절하였는데, 기체비 (R=CO₂/H₂)는 0.5, 1.0, 1.3, 1.6 및 3.0%가 되도록 하였다. H₂와 CO₂의 혼합 기체는 다음과 같은 반응에 의하여 산소분압을 갖는다.

CO₂ + H₂ → CO + H₂O, H₂O → H₂ + 1/2 O₂
 온도에 따른 산소포텐셜은 SOLGASMIX 프로그램으로 계산하였다. 소결체를 길이 방향으로 잘라서 연마한 후 미세조직을 관찰하였고, 결정립계 노출을 위하여 CO₂ 분위기에서 1290°로 80 분 열에칭 하였다. 결정립 크기는 직선 교차법으로 측정하였다.

3. 결과

그림 1에는 Cr₂O₃ 첨가량이 700 및 2000ppm 일 때, 소결 분위기의 산소 포텐셜 변화에 따른 UO₂ 소결체의 결정립 크기 나타낸다. Cr₂O₃를 700ppm 첨가한 경우에는 건조수소 분위기에서는 약 10μm 크기의 결정립 조직을 갖는다. 그러나, CO₂/H₂ (기체비)가 0.5%~1%로 증가하면 결정립 크기는 40μm로 급격히 증가하고 기체비가 그 이상이 되면 결정립 크기는 다시 급격히 감소하여 기체비 1.6% 이상에서는 15μm 정도의 일정한 결정립 크기를 갖는다.

Cr₂O₃를 2000ppm 첨가한 경우에는, 건조수소 분위기에서는 700ppm 첨가한 경우와 같이 10μm 크기를 갖는다. 그러나 기체비를 증가시키면 결정립 크기는 기체비에 따라 선형적으로 증가하여 1.6%에서 약 50μm 결정립 크기를 갖는다.

그림 2에는 Cr₂O₃를 700 및 2000ppm 첨가하여 건조수소(R=0.05%)와 기체비 0.5%, 1.6% 분위기에서 소결한 소결체의 결정립 조직을 나타낸다. 건조수소 분위기에서는 700, 2000ppm 첨가한 소결체 모두 작고 균질한 결정립 조직을 보인다. 기체비

0.5% 분위기에서는 700ppm 첨가한 소결체가 2000ppm 첨가한 소결체 보다 현저히 큰 결정립 조직을 보이는 반면에, 기체비 1.6% 분위기에서는 2000ppm 첨가한 소결체가 700ppm 첨가한 소결체 보다 3배 이상 큰 결정립 조직을 나타낸다.

이와 같이 Cr₂O₃ 첨가량과 소결분위기의 산소포텐셜에 따라 UO₂ 소결체의 결정립 조직이 다양하게 조절된다. 이러한 다양한 미세조직 변화에 대한 해석은 기체비에 따른 산소 포텐셜과 Chromic 산화물의 포텐셜의 온도에 따른 계산 결과와, Cr-Cr₂O₃계 상태도[5]에서 예측할 수 있다.

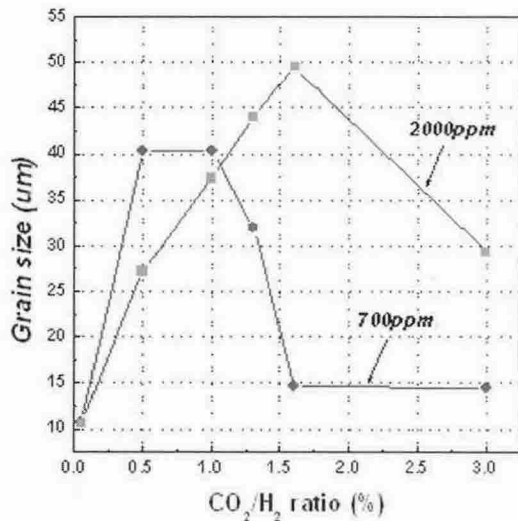


Fig 1. Relations between grain size and Cr₂O₃ content for different CO₂-to-H₂ ratios

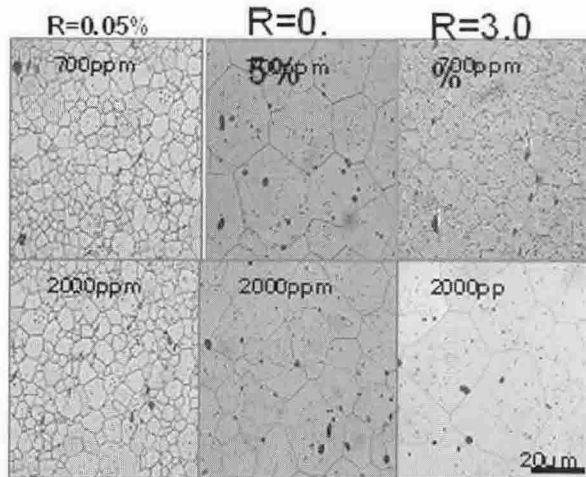


Fig 2. Grain structure of 700 and 2000ppm Cr₂O₃-doped UO₂ pellets sintered in different atmosphere.

4. 결론

700ppm Cr₂O₃를 첨가한 소결체는 CO₂/H₂ 0.5~1%에서 40nm의 큰 결정립 조직을 보이며, 그 이상 기체비에서는 결정립 크기가 다시 급격히 감소하여 1.6% 이상에서 약 15nm로 일정한 결정립 크기를 갖는다. 반면에, 2000ppm Cr₂O₃ 첨가한 소결체는 기체비 1.6%까지 기체비에 따라 결정립 크기가 선형적으로 증가하여 기체비 1.6%에서 약 50nm의 결정립 크기를 갖는다. 이와 같이 소결 분위기와 Cr₂O₃ 첨가량에 따라 다양한 결정립 조직을 보이는 이유는, UO₂ 격자내에 Cr₂O₃의 고용과 CrO 또는 Cr-Cr₂O₃ 공정반응에 의해서 형성되는 액상 때문이다..

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음

참고문헌

- [1] L. Bourgeois, Ph. Dehaut, C. Lemaignan and A. Hammou, J. Nucl. Mater., 297 (2001) 313.
- [2] I. Amato, R.L. Colombo and A.P. Balzari, J. Nucl. Mater., 18 (1966) 252.
- [3] L. Bourgeois, Report CEA-R-5621, (1993)
- [4] S. Kashibe and K. Une, J. Nucl. Mater., 254 (1998) 234.
- [5] N.Y. Toker, L.S. Darken and A.Muan, Metall, Trans. B 22 (1991) 225