

가연성독극물로서 SiB_4 를 첨가한 이산화우라늄의 소결특성

윤영수 · 윤용구 · 박지연* · 강영환*

한국과학기술원 핵공학과

*한국원자력연구소

(1991년 5월 22일 접수)

Sintering Characteristics of UO_2 with Addition of SiB_4 as Burnable Poison

Young-Soo Yoon, Young-Ku Yoon, Ji-Yeon Park* and Young-Hwan Kang*

Department of Nuclear Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

*Korea Atomic Energy Research Institute

(Received May 22, 1991)

요 약

645, 5,000, 10,000, 50,000, 100,000 ppm의 SiB_4 를 UO_2 에 첨가하여 핵연료로 제조할 때 첨가한 SiB_4 가 성형밀도, 치밀화, 밀도와 결정립성장의 상호의존성, 그리고 미세구조에 미치는 영향을 연구하였다. 소결은 수소분위기하에서 1200, 1350, 1500, 1680°C에서 3시간, 1680°C에서 0, 1, 3, 10시간 수행하였다. Double action press로 1000 kg/cm²의 압력을 가하여 성형체를 제조할 때 성형밀도는 SiB_4 첨가량이 증가함에 따라 감소하며 4.5~5.4 g/cm³의 값을 가졌다. 10,000 ppm의 SiB_4 를 첨가할 때까지 UO_2 소결펠렛의 밀도는 큰 변화가 없으며 이론밀도의 92~94%의 값을 가졌다. 그 이상의 SiB_4 가 첨가될 때는 소결펠렛의 밀도는 감소하였다. UO_2 - SiB_4 핵연료펠렛의 결정립성장은 두 단계로 나뉘어졌다. 첫 단계는 밀도증가와 결정립성장이 동시에 일어나며 둘째 단계는 밀도의 증가없이 결정립성장만이 일어난다. 5,000, 10,000 ppm의 SiB_4 를 첨가한 소결체에서는 결정립계와 결정립모서리에 액상이 존재했다. 이 액상은 치밀화에 도움을 주지 못했지만 결정립성장을 증진시켰다. 이것은 고압기공내에 포집된 고압의 비용해성 기체 때문인 것으로 생각된다.

ABSTRACT

Effects of the additions of SiB_4 as burnable poison to UO_2 on the green density, densification, interdependence between density-grain growth and microstructure of sintered UO_2 were studied. UO_2 pellets were sintered in flowing hydrogen, at temperature 1200, 1350, 1500, and 1680°C for 3 hours and at 1680°C for 0, 1, 3, and 10 hours, respectively. Green densities were in the range of about 4.5~5.4 g/cm³, and decreased as the amount of SiB_4 increased when green pellets were made by with use of a double action press at 1000 kg/cm². The density of sintered UO_2 pellets was around 92~94% of the theoretical density and did not change significantly as the amount of SiB_4 addition increased. However, the density of sintered pellets decreased with the increase in SiB_4 . The grain growth could be characterized in terms of two stages: Grain growth occurred with the increasing density in the first stage, whereas the second stage was characterized by the grain growth without increasing of density. A liquid phase was observed at grain boundaries and grain edges in the microstructure of sintered UO_2 pellets with 5000 ppm and 10,000 ppm SiB_4 . This liquid, possible formed at about 1680°C, did not enhance the shrinkage, but appeared to accelerate the grain growth. It seems that the second stage grain growth was due to the presence of pressurized insoluble trapped gas in isolated pores.

1. 서 론

캐나다의 중수 감속 천연우라늄형(CANDU) 원자로는 U-235의 농축도가 0.7 wt%인 천연 이산화우라늄을 핵

연료로 사용하고 있다. 이것은 이산화우라늄이 금속우라늄에 비해서 용융점이 높고(약 2750°C), 이보다 낮은 온도에서 상변태에 의한 부피변화가 없으며 고온수에 대한 내식성이 우수하고 고온에서 열변화 및 방사선

Table 1. 가연성 독극물의 선택기준 및 희토류계 산화물과 보론계 화합물의 핵적, 재료적 특성

	가연성 독극물의 선택기준	희토류계 산화물	보론계 화합물
	중성장 흡수 단면적	매우 큼	큼
핵적 특성	U-235의 연소와 핵분열생성물에 의한 반응도 상실과 부합되는 독극물의 burnout	좋음	매우 좋음
	방사선 조사시와 조사 후 분열생성물의 생성여부	좋음	좋음
재료적 특성	이산화우라늄과의 양립성과 성형가공과 용이함	좋음	나쁨
	수중에서의 부식저항성	좋음	좋음

조사시 찻수 등에 안정하기 때문이다¹²⁾.

핵연료로 사용되는 이산화우라늄(UO₂)의 농축도를 높임으로써(1.2 wt%) 핵연료의 교체, 재장전까지의 연료주기 및 연소도를 연장할 수 있다³⁾. 이산화우라늄의 농축도를 현재보다 높일 경우 원자로의 초기가동시 잉여반응도(excess reactivity)가 생기게 되며 이러한 잉여반응도와 hot channel factor를 감소시켜야만 원자로의 안정성을 증진시킬 수 있다. 이러한 목적으로 가연성독극물(burnable poison)을 핵연료에 첨가하는데 그 방법으로는 소결체내에 직접 첨하거나⁴⁾ 소결체외면 또는 피복재내면에 도포하는 방법⁵⁾ 등의 여러가지가 연구되고 있다.

핵연료내에 직접 가연성독극물을 첨가하여 핵연료를 제조하기 위하여 연구되고 있는 가연성독극물로서는 희토류계산화물인 Gd₂O₃, Eu₂O₃, Er₂O₃, Dy₂O₃, Sm₂O₃와 보론계화합물인 TiB₂, ZrB₂, B₄C, BN 등이 있다. 가연성독극물로서 이용될 수 있는 희토류계산화물과 보론계 화합물의 핵적 및 재료학적 특성과 선택기준은 Table 1에 요약한 바와 같다.

보론계화합물의 핵적 특성은 매우 우수하나 소결체 제조상에는 문제점이 있다. 보론계화합물을 소결체 표면 또는 피복재내면에 도포하는 방법에 대해서는 많은 연구가 있었으나 소결체내에 균일하게 분산시키는 연구는 거의 없었다. 현재까지의 연구에 의하면 보론계화합물을 핵연료에 첨가하여 소결할 때 보론손실이 문제가 되고 있으며⁷⁾ 보론손실을 억제할 목적으로 hyperstoichiometric UO₂를 완전히 화학양론적(stoichiometric) UO₂로 환원할 경우 소결밀도의 현저한 저하를 가져오는 것으로 알려져 있다. 그러나 소결밀도의 저하를 막기 위하여 이산화우라늄을 완전히 환원시키지 않을 경우 이산화우라늄 격자내의 잉여산소와 보론이 반응하여 B₂O₃ 형태로 휘발하여 보론손실이 일어나는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 소결 중 Si와 B로 분해되어 액상을 형성하여 소결을 촉진시킬 가능성이 높은 보론계화합물인 SiB₄를 가연성독극물로서 이산화우라늄에 첨가하여

핵연료펠릿(pellet)을 제조할 때 SiB₄가 소결거동에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 또한 SiB₄를 첨가한 핵연료소결체의 결정립성장과 밀도의 상호의존성에 대해서도 알아보았으며 핵연료펠릿 표면에 휘발성분을 증착시켜 X-ray 회절법으로 그 성분을 확인해 보았다.

2. 실험방법

2.1. 원료분말

본 연구에서는 독일 KWU(Kraftwerk Umon AG)사에서 AUC(ammonium uranyl carbonate : (NH₄)₂ UO₂(CO₃)) 공정법으로 제조한 이산화우라늄 분말을 사용하였다. SiB₄는 325 mesh를 통과한 Alfa-product사의 분말을 사용하였다. 이 분말을 planetary mill에서 1시간 동안 분쇄하여 사용하였다. 평균 비표면적은 1.92 m²/g 이다. Fig. 1은 사용분말의 SEM 사진이다.

2.2. 성형체 및 소결 시편의 제조

윤활제인 zincstearate와 SiB₄를 이산화우라늄에 첨가, 건조 혼합을 하여 최종적으로 645, 5,000, 10,000, 50,000, 100,000 ppm SiB₄, 0.5 wt% zincstearate를 갖는 분말을 준비하였다. 이 분말을 double action press를 이용하여 1000 kg/cm²의 압력을 가하여 직경 15 mm이고, 조성에 따라서 7.50~8.15 mm의 높이를 갖는 dish 모양의 성형체를 제조하였다.

수소유량을 150~200 cc/min으로 하여 1200, 1350, 1500, 1680°C에서 3시간, 1680°C에서 0, 1, 3, 10시간 소결하였다. 550°C에서 한 시간을 유지시켜 이산화우라늄 격자내에 존재하는 잉여산소의 일부를 제거함과 동시에 윤활제를 제거하고 1100°C에서 30분간 유지하여 SiB₄의 분해를 유발하였다.

2.3. 측정 및 관찰

2.3.1. 열분석

열중량분석(Thermogravimetric analysis, TGA)에 의

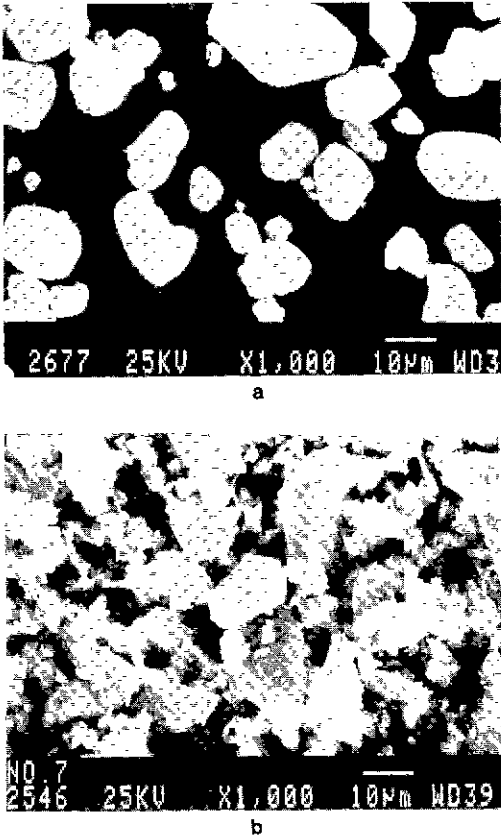


Fig. 1. Shape of UO_2 and SiB_4 . (a) shape of UO_2 , (b) shape of SiB_4

하여 SiB_4 분말의 산화 및 산화계시온도, 그리고 이 값으로부터 열적 안정성을 확인하였다.

2.3.2. 미세조직 관찰

성형체의 조직을 SEM으로 관찰하여 SiB_4 가 성형성에 미치는 영향을 관찰하였으며 소결된 펠렛의 미세조직은 H_2O_2 와 H_2SO_4 를 6대 4로 혼합한 부식용액에 약 1분 정도 부식하여 광학현미경으로 관찰하였다.

2.3.3. X-ray 회절분석

1200°C에서 3시간 소결한 시편 중 50,000, 100,000 ppm의 SiB_4 가 첨가된 소결체의 표면에 증착된 백색분말을 수거하여 분당 $2\theta=6^\circ$ 의 scan 속도로 X-ray 회절 분석을 하였다.

2.3.4 WDS(Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석

1680°C에서 3시간 소결한 시편 중 10,000 ppm의 SiB_4 를 첨가한 소결체를 위의 부식용액에 약 15~20초 정도 부식하여 결정립과 결정립계로 나누어 분석하였다.

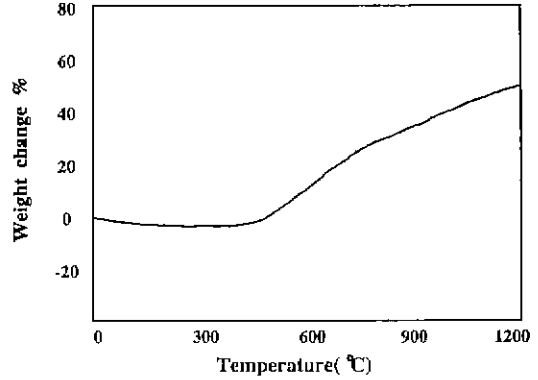


Fig. 2. Thermogravimetric analysis (TGA) curve of SiB_4 (heating rate: 10°C/min).

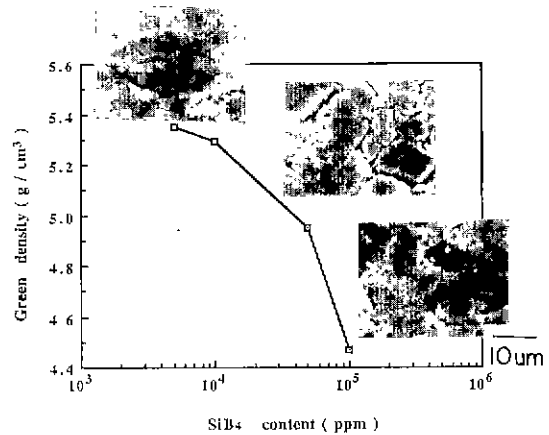


Fig. 3. Effect of SiB_4 content on green density.

3. 결과 및 고찰

3.1. SiB_4 의 열적 안정성 및 성형밀도에 대한 영향

Fig. 2에 나타난 열중량분석(Thermogravimetric analysis : TGA)의 결과에서 보여지는 것처럼 SiB_4 는 산화 분위기에서 550°C까지 안정하였으나 600°C 이상의 고온에서는 50% 이상의 무게증가를 보이고 있다 이러한 무게증가는 SiB_4 가 산소와 반응하여 B_2O_3 를 형성하였기 때문으로 생각된다. 첨가한 SiB_4 와 잉여산소는 $\text{SiB}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Si}$ 와 같은 산화반응식을 가질 것으로 생각된다. 이 반응식을 보면 1 mole의 SiB_4 가 3 mole의 O_2 와 반응하여 135%의 무게증가가 일어날 수 있음을 예측할 수 있다. 그러나 TG 실험중 SiB_4 가 100% 모두 O_2 와 반응하였다고 볼 수 없으며 또한 생성된 B_2O_3 도 800°C 이상에서는 서서히 휘발하여 방출되므로 무게증가는 실

제로 50~80% 정도만 일어난 것 같다.

Fig. 1에서 알 수 있는 것처럼 AUC 변환공정에 의하여 제조된 분말은 입자의 평균직경이 크고 구형이어서 유동도가 좋다. 따라서 상당히 우수한 성형성을 갖는다. 그러나 SiB_4 는 입자의 평균직경이 작고 거칠며 불규칙한 형태를 가지므로 이산화우라늄에 첨가되면 성형성은 저하된다. 실제로 같은 압력을 가하여 성형체를 제조할 때 SiB_4 를 첨가한 이산화우라늄의 성형밀도는 Fig. 3에서와 같이 첨가량이 증가될수록 점점 저하된다. 이것은 순수 이산화우라늄으로 제조된 성형체는 입자간접촉이 매우 좋으나 SiB_4 를 첨가한 성형체는 SiB_4 입자가 이산화우라늄의 입자간접촉을 방해하여 틈이 넓고 많은 조대한 기공이 형성되기 때문이다.

3.2. 소결밀도

앞에서 기술한 바와 같이 이산화우라늄에 SiB_4 를 첨가할 때 성형체의 밀도는 첨가된 양에 비례해서 감소함을 알 수 있었다. 실제로 최종 소결밀도는 성형밀도가 증가할수록 증가하게 된다.

본 실험에서 각 펠렛의 성형밀도가 다르므로 최종적으로 얻은 밀도값의 차이가 성형밀도의 효과인지 또는 SiB_4 의 효과인지를 명확히 구별할 수 없다. 그러므로 최종 소결체의 상대밀도(소결체밀도/이론밀도) 뿐 아니라 소결체밀도와 성형체밀도의 비를 아는 것이 중요하다.

Fig. 4는 소결체의 상대밀도 및 소결체밀도와 성형체밀도의 비를 보여주고 있다. 50,000, 100,000 ppm의 SiB_4 가 첨가된 소결체는 전온도 및 시간구간에서 순수 이산화우라늄 소결체밀도보다 낮으며 소결밀도와 성형밀도의 비도 낮다. 즉, 소결속도가 순수 이산화우라늄 성

형체의 경우보다 낮다. 이와 같이 10,000 ppm 이상, 과량의 SiB_4 를 첨가할 경우 소결밀도가 크게 증가하지 않고 순수 이산화우라늄 소결체보다 밀도가 낮은 이유는 성형도중 형성된 큰 기공은 어떤 측정조건하에서 안정하게 남아 있거나 성장하기 때문으로 생각된다. 기공안정성의 조건은 기공크기와 입자크기의 비 및 기공을 둘러싼 입자의 수에 의존한다. Kingery⁸⁾ 등은 이면각(dihedral angle) 및 기공크기 대 입자크기의 비에 따른 기공의 안정성에 대한 관례식을 유도하였다. 이에 의하면 안정한 기공의 표면은 결정립계에 비해 미세한 공공(vacancy)의 소멸원으로 작용하여 그 기공이 성장하게 되고 소결체의 수축이 제한되게 된다.

안정한 기공의 수는 성형체밀도가 증가함에 따라서 감소하고 이상과 같은 효과는 점진적으로 사라지게 된다. Woolfrey⁹⁾ 의하면 이산화우라늄의 경우 성형체밀도가 이론밀도의 약 43%에 이를 때 이 효과가 소멸되기 시작한다고 하였다. 실제로 50,000, 100,000 ppm의 SiB_4 가 첨가된 성형체의 이론밀도에 대한 비는 각각 42, 40%였다. 즉, 10,000 ppm 이상, 과량의 SiB_4 가 첨가되면 SiB_4 가 이산화우라늄 입자간의 접촉을 방해하여 큰 기공이 형성되고 소결중 수축하지 않으므로 소결에 나쁜 영향을 미치게 된 것으로 생각된다. SiB_4 를 5000, 10,000 ppm 첨가한 경우에는 성형밀도는 이론밀도의 48~50%로 안정한 기공은 거의 존재하지 않는다.

Fig. 4에서 보면 645, 5,000, 10,000 ppm의 SiB_4 가 첨가된 성형체는 실제로 소결밀도가 거의 포화될 때까지 순수 이산화우라늄 성형체보다 더 빠른 속도로 소결이 됨을 알 수 있다. 그러나 1500°C 이상의 온도에서는 거의 유사한 속도로 소결이 일어나고 있다. 따라서 10,000 ppm

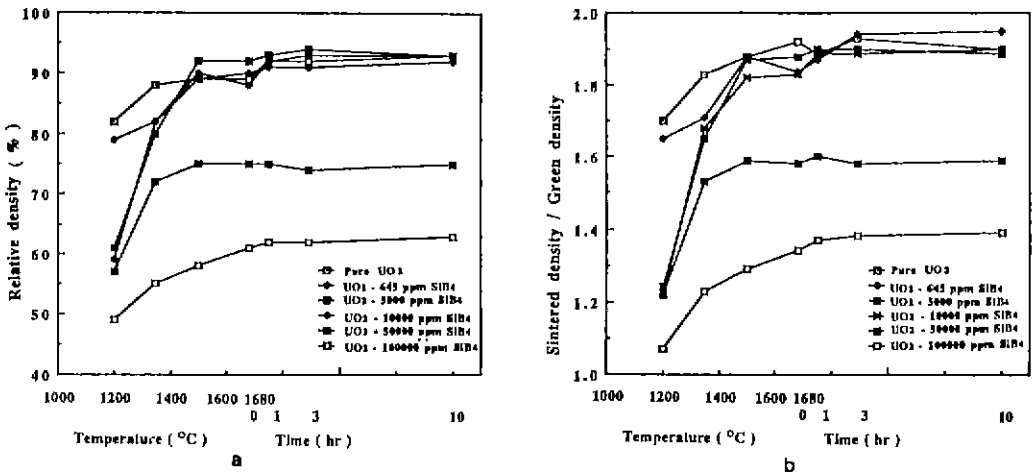


Fig. 4. (a) Relative density (sintered density/theoretical density), (b) Sintered density/green density.

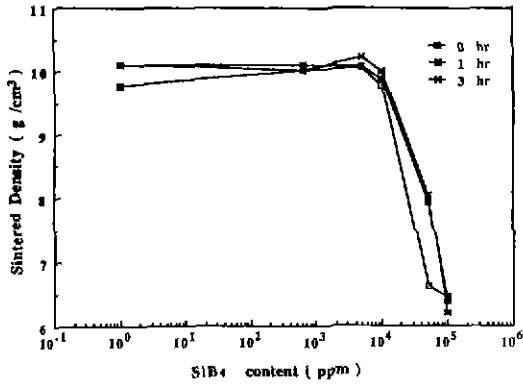


Fig. 5. Effect of SiB_4 content on sintered density.

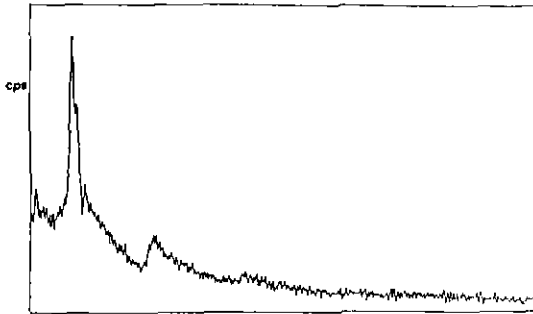


Fig. 6. X-ray diffraction peaks of white obtained as condensate on the sintered pellet surface at 1200 °C.

이하로 적정량의 SiB_4 를 첨가할 경우 작은 크기의 많은 기공이 생겨서 초기단계소결을 촉진하게 된다.

그러나 SiB_4 가 첨가됨으로써 발생할 수 있는 국부적인 기공분포의 불균일성 때문에 기공이 있는 부분에서는 계속 수축을 하려 하나 주위에 기공이 없는 부분이 이를 저지함으로써 실질적 확산거리가 커지게 된다. 기공집단이 잔존하게 된다. 즉, SiB_4 는 첨가된 양에 따라서 소결속도를 크게 하거나 낮추며 결국 최종소결체 밀도에 큰 영향을 주는 것으로 생각된다. Fig. 5는 보론함량에 따른 소결밀도의 변화로서 5,000 ppm까지는 밀도가 증가하나 그 이상 첨가될 경우 밀도는 감소하기 시작하여 10,000 ppm 이상부터는 급격히 감소함을 알 수 있다.

3.3. 보론 손실

Brayer¹⁰⁾에 의하면 보론계 화합물은 소결중 잉여산소 또는 분위기 가스에 함유된 불순물과 산소가 반응하여 B_2O_3 형태로 휘발한다고 하였다. Fig. 6은 1200°C에서 3시간 소결한 소결체 표면에 증착된 백색분말의 X-ray

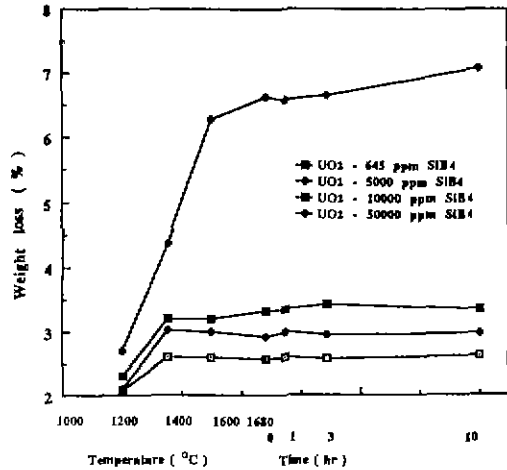


Fig. 7. Weight loss of UO_2 pellet with SiB_4 addition in hydrogen atmosphere.

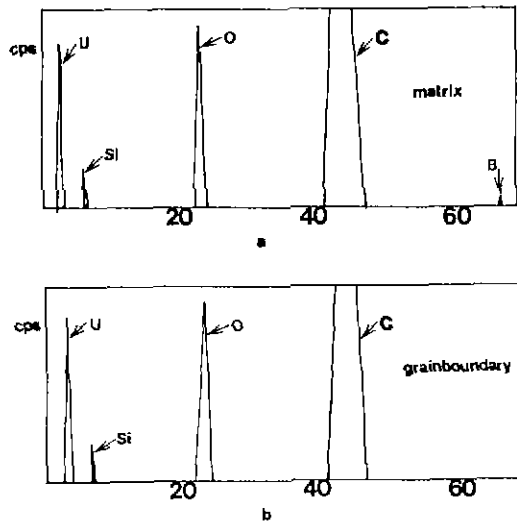


Fig. 8. WDS (Wavelength dispersive X-ray spectroscopy) peaks of sintered UO_2 pellet with addition of 10,000 ppm SiB_4 . (a) Matrix (Grain), (b) Grain-boundary

회절 피크로서 B_2O_3 피크값과 일치한다. 즉, 보론은 소결중 완전히 제거되지 않은 잉여산소와 반응, B_2O_3 를 형성하여 손실되는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 SiB_4 함량에 따른 펠렛의 무게감소로서 SiB_4 의 첨가량이 많을 경우 상대적으로 더 많은 손실이 일어나는 것은 첨가량이 증가할수록 성형체가 더욱 더 다공성이 되어 더 많은 자유표면이 생겨서 B_2O_3 가 성형체의 내부에 포집되지 않고 쉽게 성형체 밖으로 빠져나갈 수

있기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 8은 10,000 ppm의 SiB_4 를 첨가하여 소결한 펠렛의 결정립과 결정립계에 대한 WDS분석 peak이다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 결정립내에서는 미세한 보론 peak가 관찰되고 있으나 결정립내에서는 보론 peak가 관찰되지

않고 있다. 즉 소결 중 결정립내 이산화우라늄내의 과잉의 산소와 첨가된 보론가 반응하여 B_2O_3 로 변하며 이것들이 결정립계로 이동하여 이를 통하여 우세하게 방출될 것이라고 생각된다.

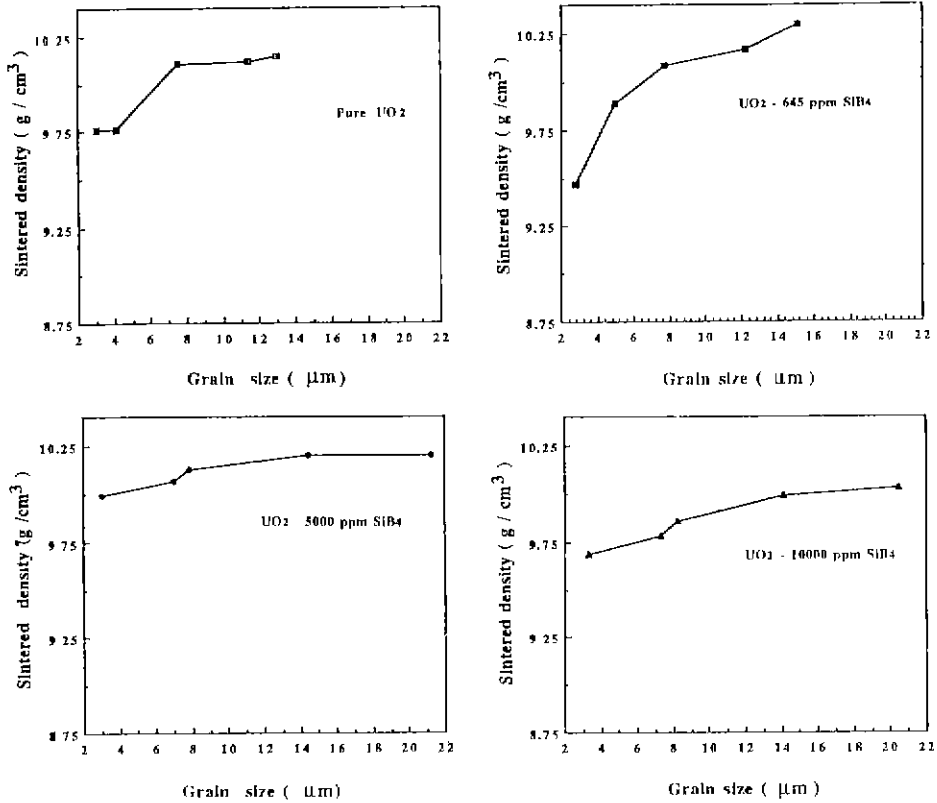


Fig. 9. Interdependence of sintered density and grain growth

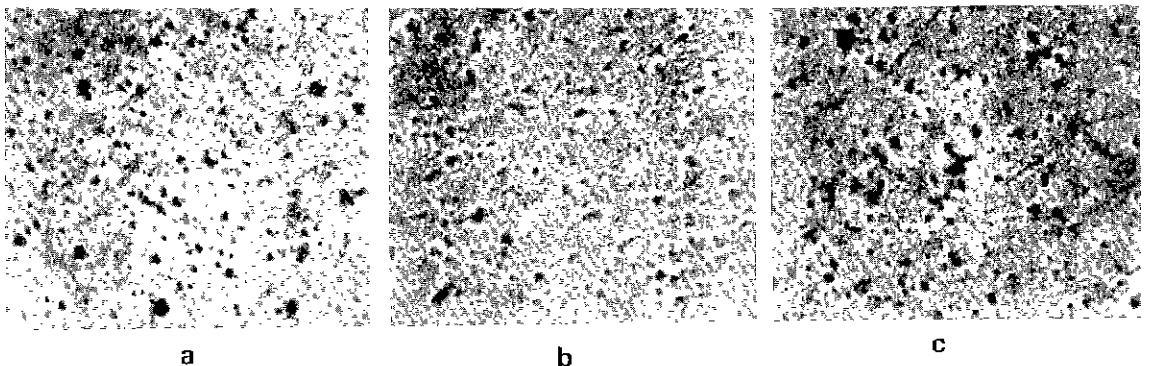


Fig. 10. Pore growth observed without increasing sintered density of UO_2 pellet with 5,000 ppm SiB_4 sintered at 1680°C for the time interval of ($\times 50$). (a) 0 hr, (b) 1 hr (c) 3 hr

3.4. 밀도와 결정립성장의 상호의존성

Fig. 9는 밀도와 결정립성장의 상호의존성을 보여준다. 결정립 성장에 비례해서 밀도는 이론밀도의 92~94%까지 증가하며 이때 평균 결정립크기는 조성에 따라 11.2~12.5 μm 의 범위를 갖는다. 그러나 1680°C에서 10시간 소결한 소결체의 밀도는 거의 증가하지 않지만 결정립은 13.0~21.3 μm 의 크기로 성장하게 된다. 즉, 밀도가 일

정하게 유지될지라도 결정립성장은 계속된다.

SiB_4 를 첨가한 이산화우라늄의 소결은 순수 이산화우라늄의 소결과정에서 보여준 것과 같이 두 성장단계로 분리된다. Fig. 9에서와 같이 SiB_4 가 첨가된 소결체는 그 포화밀도까지는 결정립크기 및 성장속도가 순수 이산화우라늄의 그것보다 크다. 한편 각 소결체의 소결속도는 SiB_4 의 첨가량에 따라 순수 이산화우라늄 성형체의 소

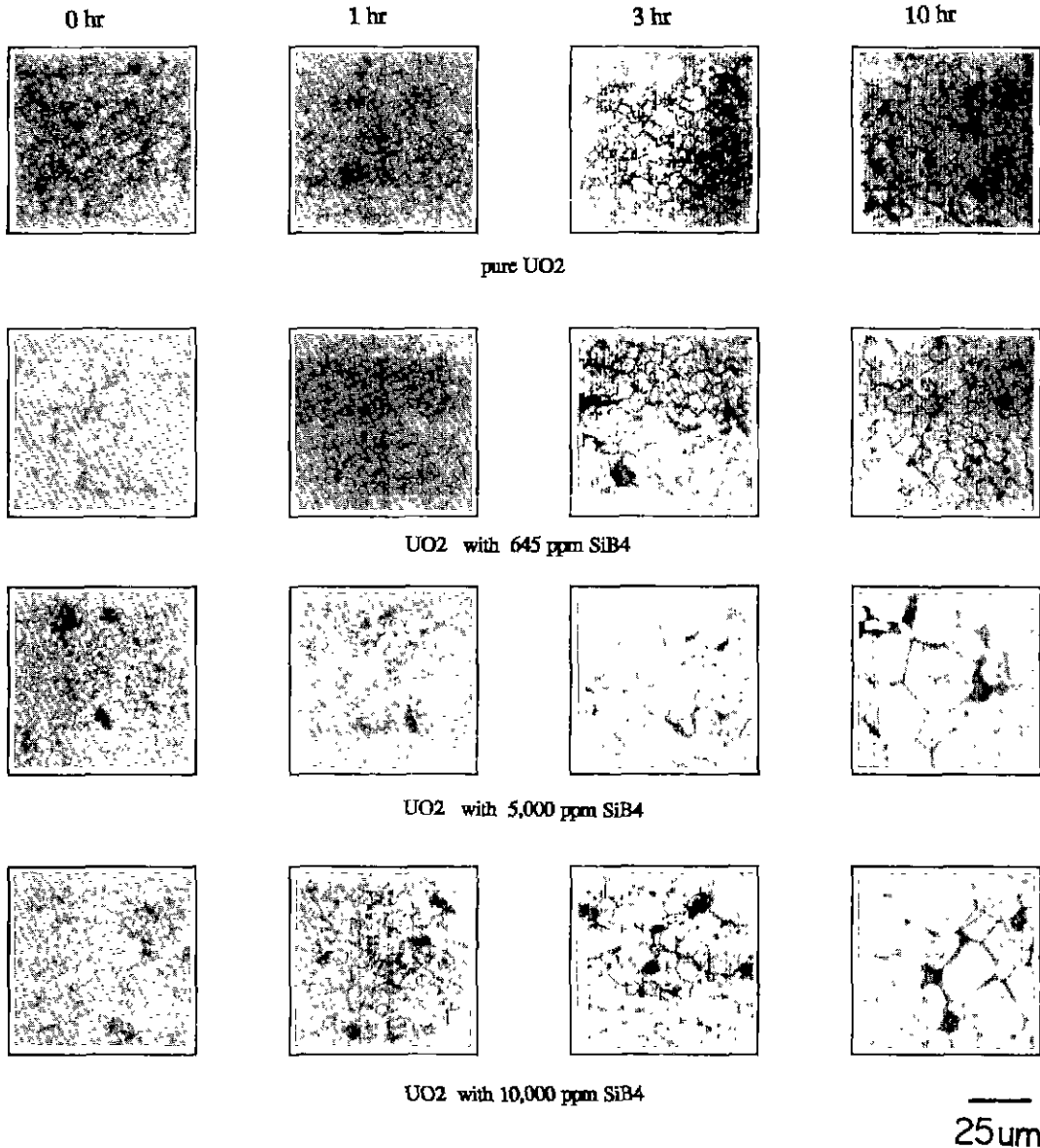


Fig. 11. Microstructure of UO_2 , UO_2 -645 ppm SiB_4 , UO_2 -5,000 ppm SiB_4 , and UO_2 -10,000 ppm SiB_4 after sintering at 1680°C during 0, 1, 3, 10 hours ($\times 400$).

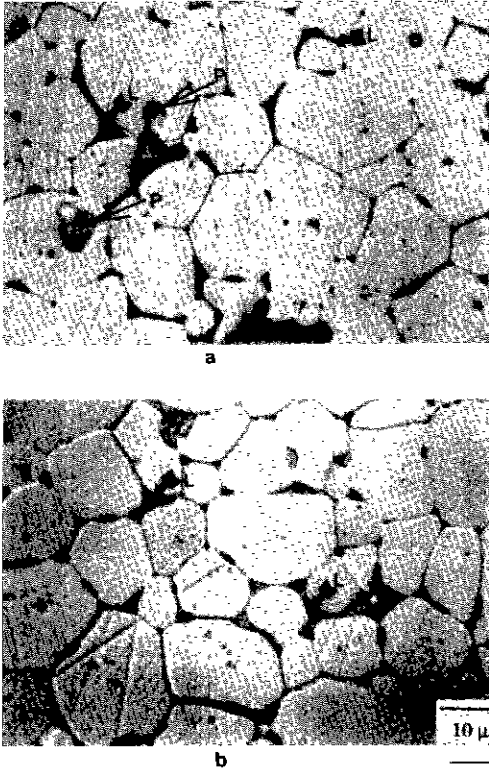


Fig. 12. Microstructure of sintered pellets for UO_2 with 5,000, 10,000 ppm SiB_4 . (a) UO_2 with 5,000 SiB_4 , (b) UO_2 with 10,000 SiB_4 . (L: liquid phase P: Pore)

결속도와는 크게 다르다. 따라서 첫째 단계에서 치밀화 속도가 결정립성장 속도를 지배한다고 볼 수 있다.

둘째 단계에서는 Fig. 10에서와 같이 기공의 성장이 일어나고 있다. Livshic¹¹⁾과 Slezov의 과포화고용체 확산 소멸운동 역학원리(kinetics of diffusion decay of over-saturated solid solution)를 적용하면 이러한 현상은 기공의 조대화로 설명될 수 있다. 그들은 소결과정에서 공공을 용해된 물질로 생각하였으며 기공을 일종의 결정립으로 생각하였다. 따라서 이러한 공공은 기공립계로 이동하여 기공에 흡수되므로 기공이 성장한다고 해석하였다.

3.5. 미세구조

Fig. 11은 순수 이산화우라늄과 645, 5,000, 10,000 ppm의 SiB_4 가 첨가된 성형체를 1680°C에서 0, 1, 3, 10 시간 소결한 조직사진으로 SiB_4 를 첨가한 소결체의 결정립이 더욱 크다. 특히 5,000, 10,000 ppm의 SiB_4 가 첨

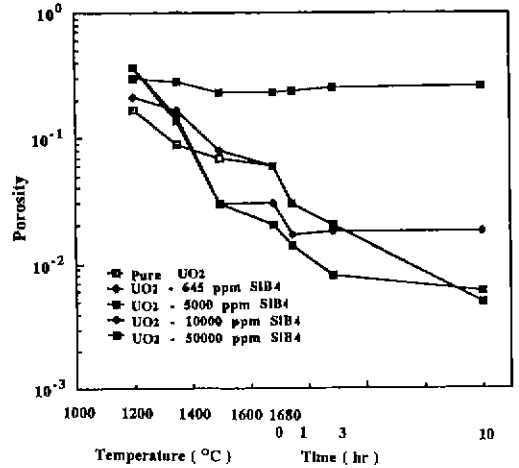


Fig. 13. Porosity versus sintering temperature and holding time for the UO_2 - SiB_4 systems.

가된 소결체의 경우 소결시간이 길어짐에 따라서 결정립성장이 순수 이산화우라늄으로 제조된 소결체보다 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 10시간 소결된 소결체 중에서 5,000, 10,000 ppm의 SiB_4 를 첨가한 소결체의 평균결정립 크기는 21.3, 20.5 μm 로 순수한 이산화우라늄의 소결체보다 60% 정도 더 크다.

이렇게 결정립이 더욱 빠르고 크게 성장하는 이유는 두 가지로 생각할 수 있다. 첫째, Kenchi-Omatsu의 이론¹¹⁾에 따르면 SiB_4 를 첨가한 펠렛을 입장층진이 순수 이산화우라늄의 그것보다 더 불규칙하므로 치밀한 영역은 커지게 되고 결정립성장은 이러한 고밀도 영역에서 시작할 수 있게 되어 결과적으로 큰 결정립으로 성장하는 것으로 생각된다.

둘째, 5,000, 10,000 ppm의 SiB_4 를 첨가하여 소결한 소결체의 결정립계를 보면 액상이 존재한다(Fig. 12). 즉, 액상소결이 일어났음을 알 수 있는데 액체의 생성은 치밀화를 보다 용이하게 할 수 있다. WDS분석에 의하면 결정립계에서는 전혀 보론이 존재하고 있지 않으며 단지 Si와 우라늄만이 존재하였다(결정립계에 존재하는 Si와 우라늄의 양은 결정립내에 존재하는 Si와 우라늄의 양과 큰 차이는 없었다). 따라서 형성된 액상은 Si와 우라늄으로 이루어진 화합물일 것으로 생각된다.

액상소결시 적당량의 액상, 고상의 액상에 대한 적당량의 용해도, 고상의 액상에 의한 젖음(wetting) 등의 조건이 만족되면 입자간의 모세관 압력이 생기게 되어 치밀화에 대한 구동력으로 작용하게 된다. 그러나 본 실험에서는 액상이 존재하였어도 밀도는 크게 증가하지

않았다. 실제로 고상소결에서의 기상이동소결이나 표면 확산소결에서처럼 액상소결에서 치밀화가 일어나지 않는 경우가 있다.

이처럼 액상의 형성이 치밀화에 영향을 주지 못하는 현상은 다음의 두 가지 이유로써 설명될 수 있다. 첫째, 액상소결시 입자간에 존재하는 액상이 충분한 모세관압력을 생성하지 못한다면 이때는 단순히 액상을 통한 용해-석출 과정만이 존재하게 되어 치밀화는 일어날 수 없게 된다. 액상소결시 고립기공에 기체가 포집(entrap)되어 파잉의 내압이 존재한다면 치밀화는 억제된다.

실제로 액상소결에서 결정립이 어떤 임계크기에 도달하면 기공표면의 액체압력이 시편표면에서의 압력보다 낮기 때문에 고립기공은 액상에 의해 채워져서 소멸하게 된다. 그러나 시편외부의 압력보다 기공내의 기체압력이 높다면 기공은 액상에 의해 채워지지 않는다.

상호연결된 기공이 고립기공으로 될 때 표면의 압력과 내압은 동일하므로 고립기공내의 이러한 내압의 증가는 시편자체의 특성으로 생각된다. 따라서 본 실험에서 형성된 액상이 치밀화에 영향을 주지 못하고 결정립 성장만이 우세하게 일어난 것은 다음과 같이 해석될 수 있다.

치밀화가 진행됨에 따라 초기 성형체에 상호연결된 기공은 서로 분리된 고립기공으로 된다. 소결이 계속됨에 따라 이러한 기공의 일부는 소멸되며 따라서 기공률은 계속 감소하고 밀도는 증가하게 된다. 그러나 Fig. 13에 나타난 것처럼 밀도가 포화상태에 이르렀을 때 기공률의 감소는 현저히 감소하며 거의 일정한 기공률을 갖게 된다. 한편 Fig. 9에서 본 바와 같이 포화밀도가 일어난 이후에도 결정립성장은 계속되고 있다. 본 실험에서는 보론이 B_2O_3 형태로 휘발하고 있는데 만일 B_2O_7 가 고립기공내에 기상형태로 존재된다면 이것은 일종의 비용해성 기체(insoluble gas)가 고립기공내에 포집된 상황으로 볼 수 있다. 이러한 비용해성 기체가 고립기공에 포집될 때 치밀화는 억제되게 된다. 즉, 소결말기에 고립기공에 포집된 B_2O_7 기체에 의해서 파잉의 내압이 존재하게 되고 따라서 이 기공에는 액상이 침투할 수 없게 되며 결국 액상을 통한 용해-석출만이 우세하게 되어 밀도의 증가는 없고 결정립 성장만이 일어나게 된 것으로 생각된다. Fig. 12에서 제거되지 않은 고립기공을 볼 수 있다.

4. 결 론

1) SiB_4 를 이산화우라늄에 첨가하여 소결할 때 보론은

이산화우라늄 격자내의 잉여산소와 반응하여 B_2O_3 형태로 손실된다.

2) 형성된 B_2O_3 는 결정립보다 결정립계를 통하여 더 우세하게 방출되는 것으로 생각된다.

3) SiB_4 를 이산화우라늄에 첨가하여 성형체로 만들 때 그 양에 따라 다음과 같은 두 상반된 효과가 발생한다. 첫째, 10,000 ppm 이상의 과량이 첨가될 경우 소결성의 저하를 가져온다. 둘째, 5,000 ppm 이하의 적정량을 첨가할 경우 초기 소결속도는 순수 이산화우라늄 성형체에 비해서 크게 증가한다.

4) SiB_4 를 첨가한 성형체의 결정립성장은 다음의 두 단계로 분리된다. 첫째, 밀도가 이론밀도의 92~94%에 도달하여 포화되기까지 결정립 성장은 밀도증가와 동시에 일어난다. 둘째, 밀도가 포화된 후에는 더 이상의 밀도변화는 없고 단지 결정립과 기공의 성장만이 일어나게 된다.

5) SiB_4 첨가 성형체의 결정립크기 및 성장속도는 순수 이산화우라늄 성형체보다 더 크다.

6) SiB_4 를 첨가한 소결체는 비록 액상이 형성되었어도 소결말기단계에서 밀도의 증가없이 결정립성장만이 일어난다.

감사의 글

이 논문은 한국원자력연구소에 근무하시는 많은 분들의 도움으로 쓸 수 있었습니다. 핵연료성능연구실의 박세진 선배님과 부식공학연구실의 김경수 박사님, SEM 분석을 도와주신 김연구님, 그리고 X-ray 분석을 도와주신 정만교님께도 감사드립니다.

REFERENCES

- 1 Kenneth C. Radford and James M. Pope. "Ammonia as a Sintering Aid for UO_2 ," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**(2), 197-200 (1984).
- 2 C Y Alang and E W. Burkhammer, "Sintering of High Density Uranium Bodies," *J Nucl. Mater.*, **2**(2), 176-180 (1960)
- 3 Lester Godestern and Alfred A. Straser, "A Comparison of Gadolinia and Boron for Burnable Poison Application in Pressurized Water Reactor," *Nucl. Tech.*, **60** (1983).
- 4 E Mizzan and R. Stack, "Fabrication of Sintered UO_2 Pellets with Controlled Boron Content," AECL-2204 (1965)
5. Larry R. Eisenstatt and Kenneth C Radford, "Method

- for Coating a Nuclear Fuel with Boron Nitride," US Patent 450575 (1985).
6. Herbert E. Ricks and P. Haburgh, "Fuel Element Coating Containing Burnable Poison," US Patent 36 25821 (1971).
 7. A.J. Flipot, H. Van den Broeck, A. Delbrassine and R. Gullissen, "Burnable Poison Dispersion in UO_2 Fuel," *Nucl Eng Int.*, 345-346 (1970).
 8. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman, "Introduction to Ceramics," 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., New York (1976).
 9. J.L. Wollfrey, "Effect of Green Density on The Initial-Stage Sintering Kinetics of UO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, 55(8) (1972).
 10. R.C. Brayer and W.P. Chernock, "Burnable Poison Addition to UO_2 ," USAEC Report CEND-3107-216, Combustion Engineering, Nuclear Division (1964).
 11. J.A. Pask and A.G. Evans, "Ceramic Microstructure '86," Plenum Press, New York (1987) 623-631.