

## Aluminium Distearate 첨가가 $\text{UO}_2$ 핵연료 제조에 미치는 영향

박지연 · 정충환 · 김명석

한국원자력연구소 핵연료재료개발실

(1992년 6월 30일 접수)

### Effect of the Addition of Aluminium Distearate on Manufacturing of $\text{UO}_2$ Nuclear Fuel

J. Y. Park, C. H. Jung and Y. S. Kim

Nuclear Fuel Materials Dept., Korea Atomic Energy Research Institute

(Received June 30, 1992)

#### 요약

ADS 첨가  $\text{UO}_2$  소결체의 성형성 및 소결성, 그리고 첨가되는 ADS 분말의 분쇄특성에 대해서 조사하였다. As-received ADS 분말은 미세한 결정립이 구형의 응집체를 형성하고 있었으며, 분쇄용기 주변을 냉각시키며 2~3시간 동안 분쇄를 행한 경우에 높은 분쇄효과를 얻을 수 있었다. 반면, 분쇄하는 동안 발생되는 열을 제거하지 않으면 ADS 분말의 응집이 증가하였다. ADS 첨가량이 늘어남에 따라 성형밀도는 감소하였고 소결밀도가 이론밀도의 95%가 되기 위해서는 순수한  $\text{UO}_2$ 의 경우는  $3000 \text{ kgf/cm}^2$ 의 성형압으로 성형하고, 200 ppm ADS가 첨가된 경우는  $3500\sim4000 \text{ kgf/cm}^2$ 으로 성형압을 높혀야 한다. ADS가  $\text{UO}_2$ 에 첨가되면, 개기공도가 감소되었다. 순수  $\text{UO}_2$  소결체는 소결밀도가  $10.43 \text{ g/cm}^3$ 일 때 개기공도가 0.98% 정도이었으나, ADS가 첨가되면 소결밀도가  $10.27 \text{ g/cm}^3$ 일 때 개기공도가 1% 미만이었다. ADS 첨가  $\text{UO}_2$  시편의 dilatometer 분석에 의해서 얻어진 소결곡선은 bimodal 양상을 나타내었다.  $1300^\circ\text{C}$  와  $1500^\circ\text{C}$ 에서 각각 열처리된 ADS 첨가  $\text{UO}_2$  시편의 X선 회절분석 결과에 따르면 새로운 상은 형성되지 않았고 단지  $\text{UO}_2$  peak의 이동만이 관찰되었다. 이는  $\text{UO}_2$ 와 ADS간에  $1300\sim1500^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 발생한 고용체 형성 때문이라고 예상된다.

#### ABSTRACT

This study has been investigated on the milling of Aluminium Distearate (ADS) powder and characteristics of the ADS-doped  $\text{UO}_2$  pellets. As-received ADS powder of the agglomerated particles has not shown any milling effect because of heat generated during planetary milling. But the use of coolant to effectively remove heat generated during milling has been found an effective way in breaking up the agglomerates of ADS powder. The green density of the  $\text{UO}_2$  pellet decreases with the amount of ADS powder doped. Therefore, in order to get the sintered density of 95% theoretical density, the 200 ppm ADS-doped  $\text{UO}_2$  pellet has to be pressed under higher compacting pressure of  $3500\sim4000 \text{ kgf/cm}^2$  compared with the ADS-undoped  $\text{UO}_2$  pellet pressed under around  $3000 \text{ kgf/cm}^2$ . The ADS-doped  $\text{UO}_2$  pellet with even relatively low sintered density of  $10.27 \text{ g/cm}^3$  exhibits open porosity of 1% while open porosity of the ADS-undoped  $\text{UO}_2$  pellet is reduced to around 1% only after its sintered density increases to  $10.43 \text{ g/cm}^3$ . It is, therefore, concluded that doping of ADS powder significantly contributes to the decrease in open porosity of the  $\text{UO}_2$  pellet. The dilatometry of the ADS doped  $\text{UO}_2$  pellet shows the sintering rate curve with the bimodal mode, which could be attributed to a phase reaction between  $\text{UO}_2$  and ADS. The X-ray diffraction analysis indicates that there occurs not any new phase formed but the shift of the peaks. It would be expected that a phase reaction resulting in solid solution would happen in the temperature range of  $1300^\circ\text{C}$  to  $1500^\circ\text{C}$  between  $\text{UO}_2$  and ADS.

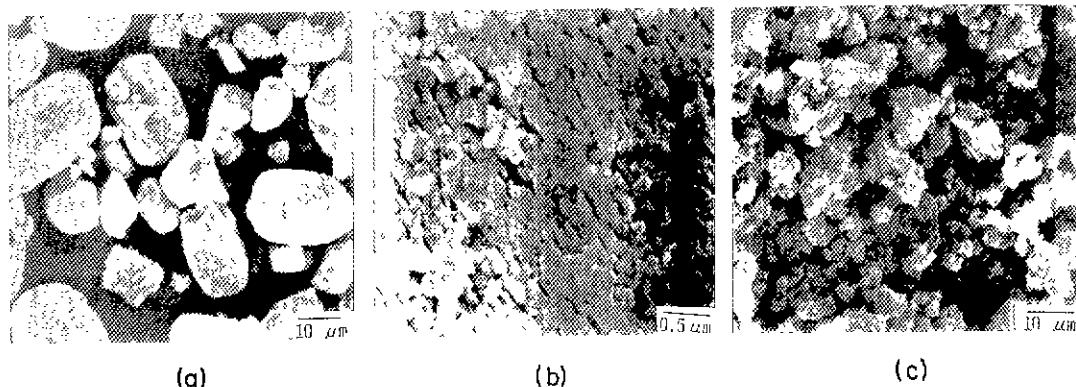


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a)  $\text{UO}_2$  powder, (b) enlarged surface micrograph of a  $\text{UO}_2$  particle in (a) and (c) ADS powder.

## 1. 서 론

우라늄 자원의 효율적인 활용과 핵연료의 경제성 향상을 위한 고연소도 장주기용 핵연료 개발이 현재 진행 중에 있다. 핵연료의 연소도가 높아짐에 따라 핵분열 기체생성물의 증가로 핵연료봉 내압이 증가되며, 또한 오오드, 세슘 등과 같은 부식성 기체의 과량 존재로 인해  $\text{UO}_2$  소결체와 피복관의 접촉된 부위에서 피복관의 부식이 가속화되는 등의 핵연료의 전전성과 관련된 문제점이 크게 대두된다. 따라서 핵연료의 고연소도 운전에 따른  $\text{UO}_2$  핵연료의 노내 거동향상의 한 방안으로써 핵분열 기체생성물의 방출이 적은  $\text{UO}_2$  소결체 개발이 요구되고 있다.

핵분열 기체생성물의 방출기구는 여러 사람에 의해서 연구되고 있으며<sup>1-8)</sup>, Hering<sup>9)</sup>의 보고에 의하면 핵분열시 입자내에서 발생되는 기체원자는 핵분열 파편(fission fragment)과의 작용에 의하여  $\text{UO}_2$  기지상에 일부 고용되며, 고용된 원자들이 입자와 입자와의 농도구배에 의하여 입자로 확산되어 입자에서 안정한 큰 기포를 만들며, 입자에 형성되어진 많은 기포는 성장하여 입자모서리에 기공을 만들고, 더욱 진전되면 서로 연결된 터널의 망목구조가 만들어지므로 핵분열 기체생성물이 소결체 외부로 빙출하게 된다. 따라서 이와 같은 핵분열 기체생성물의  $\text{UO}_2$  소결체 외부로의 방출은, 소결체의 입자크기를 크게하여 기체의 확산거리를 늘리거나 소결체의 개기공도를 작게함으로서, 효과적으로 제어할 수 있다고 알려져 있다<sup>9-11)</sup>. 이를 위한  $\text{UO}_2$  핵연료의 제조방법은 여러가지가 있지만,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및 Aluminium Disstearate(이하 ADS로 표기)와 같은 알루미늄 화합물이 첨가된  $\text{UO}_2$  소결체가 위의 효과를 증진시킬 수 있는

핵연료로 기대를 모으고 있다<sup>12-16)</sup>.

알루미늄 화합물들 중에서도 유기금속화합물(organo-metallic compound)인 ADS는 유기성분인 stearate가 윤활성을 지니고 있으므로 알루미늄 화합물에 의한  $\text{UO}_2$  소결체의 입자크기를 크게 하거나 개기공도를 줄일 수 있는 장점 뿐만 아니라 stearate의 윤활성 때문에  $\text{UO}_2$  핵연료의 양산시 성형공정에서 발생하는 불량률을 줄일 수 있는 장점도 갖는다.

본 연구에서는 고연소도용 경수로 핵연료 소결체 개발의 한 방안으로 ADS 첨가  $\text{UO}_2$  소결체의 제조에 미치는 ADS의 첨가 영향을 조사하였다. 이를 위하여 첨가물인 ADS 분말의 분쇄특성을 살펴보고, 아울러 ADS 첨가  $\text{UO}_2$  분말의 성형성, 소결특성 및 소결중 반응에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한  $\text{UO}_2$ 는  $\text{U}_3\text{O}_8$  원료분말을 질산에 녹인 후  $\text{CO}_2$ 와  $\text{NH}_3$ 를 통과시켜서 석출시킨 AUC(Ammonium Uranyl Carbonate)를 환원, 열처리하여 제조된 U-235의 농축도가 0.71%인 천연  $\text{UO}_2$  분말이었으며, 첨가제로 사용한 ADS는 미국 WITCO사에서 제조된 분말이었다.  $\text{UO}_2$  분말은 Fig. 1(a)와 (b)에 나타낸 바와 같이 submicrometer 크기의 미세한 결정립이 구형의 응집체(agglomerate)를 형성하고 있었으며, 이 응집체의 크기는 100  $\mu\text{m}$  미만이었다.  $\text{UO}_2$  분말에 대한 그밖의 분말 특성은 Table 1에 나타낸 바와 같다. ADS는 분자식이  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2(\text{OH})\text{Al}$ 이고, 100~150°C에서 용융되며 고체 윤활제로 사용되는 유기 금속화합물이다. ADS 분말은 입자모양이 Fig. 1(c)에서 볼 수 있듯이 불규칙

Table 1. Characteristics of  $\text{UO}_2$  Powder\*

Content of uranium	: 87.76%
O/U ratio	: 2.113
Moisture content	: 0.13%
Physical properties	
• Specific surface area	: 4.95 $\text{m}^2/\text{g}$
• Flowability	: 0.8 sec
• Mean particle size	: <100 $\mu\text{m}$
• Apparent density	: 2.35 $\text{g}/\text{cm}^3$
• Tap density	: 3.05 $\text{g}/\text{cm}^3$
Impurities (uranium basis, ppm)	
Al	<10
C	50
Cd	<0.2
Cu	<10
F	<2
Gd	<0.1
Mn	<5
Ni	<10
Th	<200
B	<0.2
Ca	<20
Cr	<10
Dy	<0.1
Fe	<50
Mg	<10
Mo	<1
Si	<10

\*Supplied by manufacturer

하며, 매우 미세한 결정립이 응집체를 형성하고 있다. ADS 분말은 500°C 전후에서 유기물인 stearate 성분이 분해되어 날아간다<sup>14)</sup>. 따라서 소결하는 동안에 ADS 분말이 존재하던 자리는 인위적인 기공으로 남을 가능성이 있으므로 초기의 응집체를 분쇄하여 입자크기를 작게 하고,  $\text{UO}_2$  분말과 균일하게 혼합하는 것이 매우 중요하다. 이를 위하여 ADS 분말을 planetary mill을 이용하여 분쇄하였으며, 이때 분쇄매체는 알루미나 볼을 사용하였고, 분쇄기의 회전수는 76 rpm이었다. 최적의 분쇄시간을 알기 위하여 시간별로 분해된 분말의 입자크기분포를 조사하였다. 한편, 분쇄하는 동안 분쇄기나 ADS 분말자체에서 발생되는 열이 분쇄에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 발생한 열을 재거한 경우와 재거하지 않은 경우를 비교하여 ADS 분말 분쇄에 미치는 열제거 효과를 조사하였다.  $\text{UO}_2$  분말과 ADS 분말은 이미 보고된 결과<sup>12)</sup>를 근거로 하여 Al/U를 기준으로 Al이 200 ppm, 0.1 w/o와 1 w/o의 조성을 갖는 분말로 정량하였다 (각 조성을 본고의 그림에서는 200ADS, 0.1ADS, 1.0 ADS로 각각 나타내었다). 준비된 분말의 혼합은 turbulent mixer를 이용하였으며, 혼합용기에 1:1로 ADS 분말과  $\text{UO}_2$  분말을 섞고 일정시간 혼합한 뒤 계속하여  $\text{UO}_2$

양을 증가시키며 조성을 맞추어 섞는 방법으로 5시간 동안 수행되었다.

혼합된 분말의 성형밀도의 변화를 살펴보기 위하여 1,500~4,000 kgf/cm<sup>2</sup> 범위의 압력을 가하여 성형하였다. 그 목적은 성형특성의 변화 뿐만 아니라 경수로형 핵연료의 설계요건을 만족시키기 위한 10.4 g/cm<sup>3</sup>의 소결밀도를 얻기 위해서이다. 소결은 수소분분위기에서 행하였으며 500°C/h의 속도로 500°C 까지 승온하고 500°C에서 30분 동안 유지시켜 Al 화합물의 부착수, 결정수 및 stearate기를 분해시키고, 1200°C 까지 500°C/h의 승온속도로, 1200°C 이상에서는 300°C/h로 승온속도를 낮춰 1710°C 까지 온도를 올려 3시간 동안 소결하였다. 소결이 끝난 시편은 1300°C 까지 350°C/h로 냉각속도를 조절한 뒤 로냉하였다. 소결특성으로는 소결밀도, 개기공도 변화를 관찰하였으며, 이들은 물을 이용한 침적법(immersed method)으로 구하였다.

$\text{UO}_2$  및 ADS 첨가  $\text{UO}_2$  성형체의 소결과정은 dilatometer를 이용하여 관찰하였다. 이를 위하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 된 sample support 위에 성형체를 올려 놓고 수소분분위기 하에서 1650°C 까지 10°C/min의 승온속도로 온도를 올리며 시편의 길이변화를 측정하였다. 측정된 길이의 변화로부터 선수축율(수축율 =  $\Delta l/l_0$ ;  $\Delta l$  : 길이의 변화,  $l_0$  : 초기 성형체의 길이)과 온도에 따른 길이변화율( $d(\Delta l/l_0)/dT$ )을 산출하여 소결정도 및 속도의 변화를 살펴보았다. ADS 첨가  $\text{UO}_2$ 의 열간 상변화는 앞의 소결체 제조와 같은 조건을 유지하며, dilatometer를 이용하여 구한 수축율을 근거로 계산한 길이변화율 결과로부터 1300 및 1500°C에서 시편을 각각 1시간 동안 열처리하고, X선 회절분석을 하여 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. ADS 분말특성

ADS 분말에 대한 열간분석 결과<sup>14)</sup>를 보면, 500°C 부근에서 stearate기가 분해되어 80% 이상의 무게감소가 생기게 된다. 즉 첨가되기 전의 ADS 분말의 크기나 응집정도 등에 따라 ADS 첨가  $\text{UO}_2$  소결체의 미세구조 및 소결성은 영향을 받게 된다. 따라서 ADS 분말의 분쇄 등과 같은 성형전 처리 및 이에 따른 특성조사가 요구된다.

Fig. 2는 분쇄하는 동안 분쇄용기 주변의 냉각(발생열제거) 여부 및 분쇄시간에 따른 ADS 분말의 입자크기 분포 변화이다. (a)는 as-received 상태이고 (b), (c)와 (d)는 분쇄하는 동안 발생한 열을 제거하기 위한 냉각

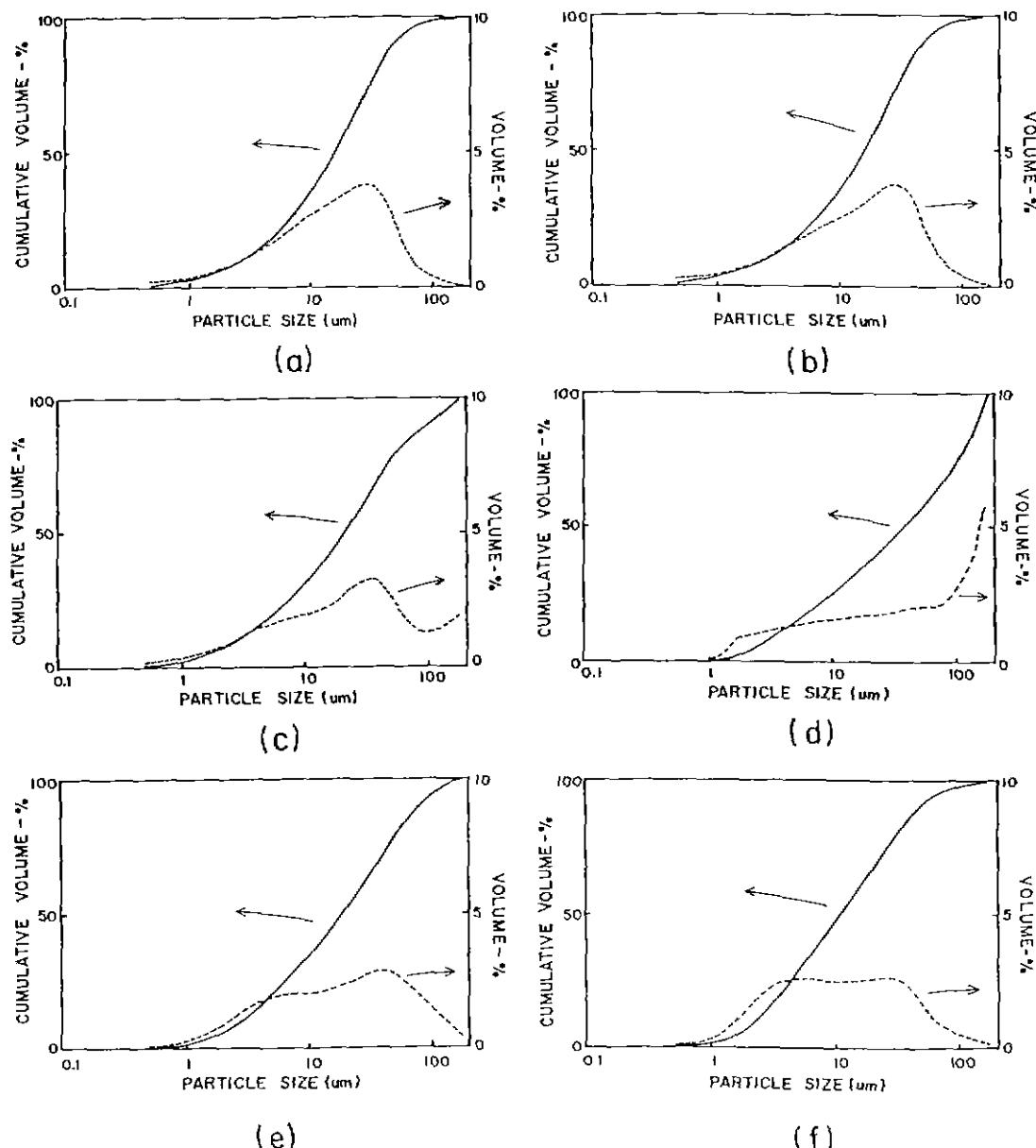


Fig. 2. Particle size distribution of ADS powder milled by planetary mill; (a) As-received, (b) 1 h milling without coolant, (c) 2 h milling without coolant, (d) 4 h milling without coolant, (e) 2 h milling with coolant and (f) 3 h milling with coolant.

과정없이 1, 2와 4시간 동안 분쇄한 결과이며, (e)와 (f)는 분쇄용기 외부를 냉각시켜 분쇄시 발생되는 열을 제거하면서 2, 3시간 동안 분쇄한 결과이다. As-received 분말의 입자크기는 대개 1~100 μm 사이에 넓게 분포되어 있으며, 10~50 μm 크기의 입자가 많고, 1~10 μm

크기의 입자는 적었다. 앞의 Fig. 1(c)에서 보았던 미세 조직 사진을 이와 함께 고려하여 보면, as-received 분말은 응집체를 형성하고 있음을 알 수 있으며, 부피비로 약 40% 이상이 20 μm보다 큰 응집체이었고, 100 μm보다 큰 응집체도 관찰되었다. 한편, 1시간 동안 분쇄한 결과인

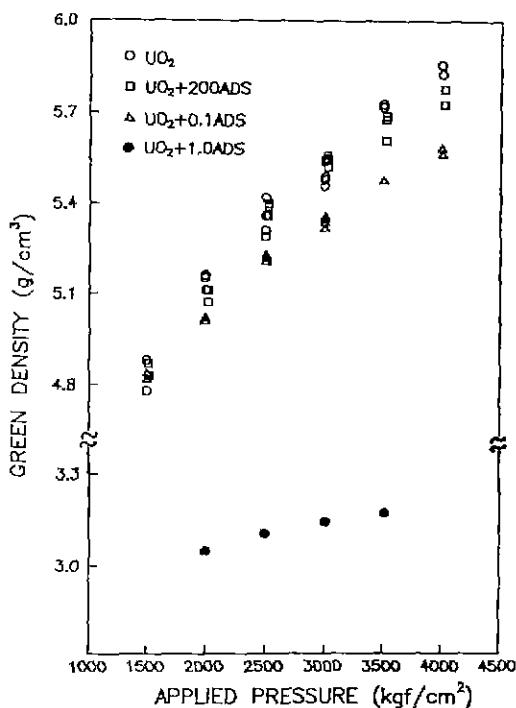


Fig. 3. Applied pressure versus green density of  $\text{UO}_2$  pellets with ADS content.

Fig. 2(b)를 보면 입자크기 분포가 as-received 분말과 큰 차이가 없음을 알 수 있으며, 이는 1시간의 분쇄로는 입자크기 감소효과가 거의 없었다고 생각된다. 반면, 2시간 및 4시간 분쇄시킨 분말의 입자크기 분포인 Fig. 2(c)와 (d)의 결과를 보면, 10~50  $\mu\text{m}$  크기의 입자는 줄어들었지만 100  $\mu\text{m}$  이상의 입자가 as-received 상태보다 더 늘어났다. 즉, 분쇄하는 동안 발생하는 열로 분쇄시간이 길어짐에 따라 오히려 ADS 분말의 입자크기가 커졌음을 알 수 있다. 이는 ADS 분말의 용융온도가 낮기 때문에(100~150°C 사이) 분쇄하는 동안 분쇄기 자체와 분말간 및 분쇄용기와의 마찰 등에 의하여 발생되는 열이 외부로 발산되지 못하고 분말간의 응집을 촉진시켰기 때문이라고 생각된다. 한편, 분쇄용기 주변을 냉각시키며 분쇄과정에서 발생되는 열을 제거하면서 ADS 분말을 분쇄하면, ADS 분말 크기의 감소가 일어났다. Fig. 2(e)는 분쇄용기 주변을 냉각시키며 2시간 동안 분쇄한 분말의 입자크기 분포로서, 분쇄냉각효과가 나타나서 as-received 상태보다 1~10  $\mu\text{m}$ 의 입자가 많아지고 10~50  $\mu\text{m}$  사이의 입자가 줄어들었으며, 냉각없이 2시간 분쇄한 결과인 Fig. 2(c)와 비교하면 100  $\mu\text{m}$  이상의 입자는 그 양이 적었다. 즉 ADS를 분쇄할 때 분

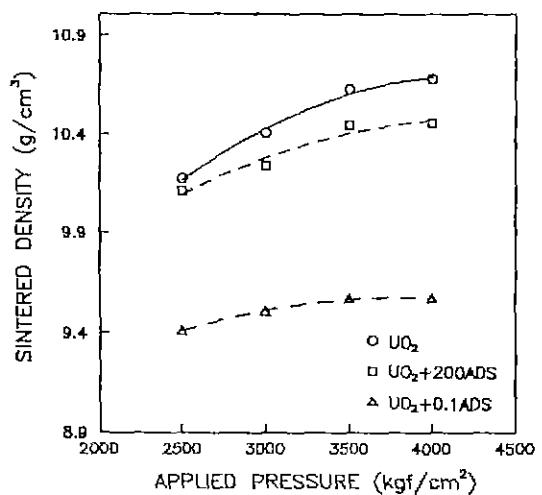


Fig. 4. Applied pressure versus sintered density of  $\text{UO}_2$  pellets doped with ADS sintered at 1710°C for 3 h in  $\text{H}_2$  atmosphere.

쇄하는 동안 발생되는 열은 입자크기 분포에 매우 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 한편, 냉각시키며 3시간 동안 분쇄한 분말의 입자크기 분포인 Fig. 2(f)에서 보면 1~10  $\mu\text{m}$ 의 입자의 양이 많아져서 분쇄효과가 증가함을 쉽게 관찰할 수 있다. 따라서 ADS와 같이 용융점이 낮은 유기금속화합물을 분쇄할 경우에는, 분쇄시 발생되는 열을 적절히 제거해 주어야만 분쇄된 분말의 응집체가 생기지 않고 높은 분쇄효과를 얻을 수 있다고 생각된다.

### 3.2. ADS/ $\text{UO}_2$ 성형 및 소결특성

경수로 핵연료의 설계조건에 맞는 소결밀도를 얻기 위한 성형조건 및 성형압에 따른 성형밀도의 변화를 살펴보기 위하여 순수한  $\text{UO}_2$  분말 및 ADS 첨가  $\text{UO}_2$  분말을 1500~4000 kgf/cm<sup>2</sup> 범위의 압력으로 성형하여 성형특성을 살펴보았다. 성형압과 ADS의 첨가량에 따른 성형밀도의 변화는 Fig. 3에 나타낸 바와 같으며, 성형압이 증가함에 따라 성형밀도는 약 4.8 g/cm<sup>3</sup>에서 5.8 g/cm<sup>3</sup>까지 증가하였다. 200 ppm ADS를 첨가한  $\text{UO}_2$  분말을 성형한 경우와  $\text{UO}_2$  분말만을 성형한 경우는 성형압에 따른 성형밀도의 변화가 유사한 경향을 나타낸 반면, ADS 분말의 첨가량이 많아지면 성형압이 커질수록 순수한  $\text{UO}_2$  분말에 비하여 상대적으로 성형밀도가 낮았다. 0.1 w/o ADS가 첨가된  $\text{UO}_2$  분말의 성형밀도는 순수한  $\text{UO}_2$  분말의 경우에 비하여 최대 0.25 g/cm<sup>3</sup>만큼 낮았고, 1 w/o ADS가 첨가된 경우는 절대값 자체가 3~3.3 g/cm<sup>3</sup>로 매우 낮았다. 이는 비중이 낮은 ADS 분말의

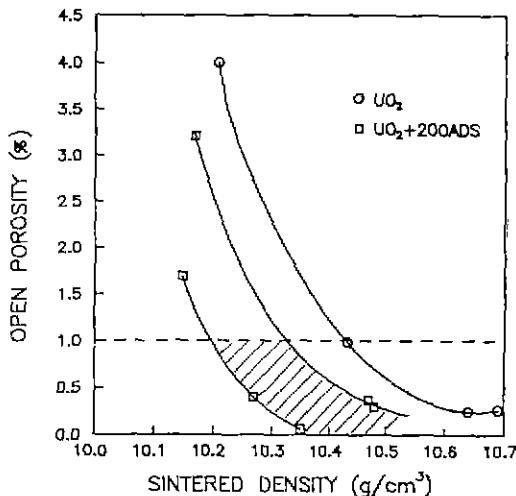


Fig. 5. Sintered density versus open porosity of UO<sub>2</sub> pellets doped with ADS sintered at 1710°C for 3 h in H<sub>2</sub> atmosphere.

양이 많아지면 상대적으로 같은 무게에서 성형하여야 할 분말의 부피가 증가되므로 더 많은 압력이 요구되며, 아울러 stearate가 과량 존재하면 윤활제의 역할보다 성형시 금형 내벽에 달라붙어 오히려 성형을 방해하는 역할을 하기 때문이다.

이렇게 성형된 성형체들을 1710°C, 수소분위기에서 3시간 동안 소결하여 성형압에 따른 소결밀도의 변화를 살펴보았으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보면 성형압(성형밀도)이 증가되면 소결밀도도 증가되었으며, ADS가 첨가되면 소결밀도는 순수한 UO<sub>2</sub> 성형체의 경우에 비하여 낮았다. 즉 ADS가 첨가되어 소결하는 동안 발생되는 stearate 성분의 분해와 잔존하는 첨가물 등이 소결에 영향을 미침을 예상할 수 있다. 핵연료로 사용되는 UO<sub>2</sub> 소결체는 앞의 서론에서 언급하였듯이 핵분열 기체생성물 방출에 의한 핵연료 전전성과 관련된 문제점이 발생되므로 소결체 자체내에 기체생성물을 흡수할 능력이 요구된다. 따라서, UO<sub>2</sub> 핵연료의 설계 및 제조사양에는 소결체의 소결밀도가 제한되고 있다(본 연구가 적용될 국산 경수로용 핵연료는 UO<sub>2</sub>의 소결밀도를 10.4 g/cm<sup>3</sup>, UO<sub>2</sub> 이론밀도의 95%로 제한함). 따라서 이 조건을 만족할 소결밀도를 일기 위한 성형조건을 살펴보면, 순수한 UO<sub>2</sub> 분말은 3000 kgf/cm<sup>2</sup>의 성형압으로 성형하면 10.4 g/cm<sup>3</sup>인 소결밀도가 가능하였고, 200 ppm ADS를 첨가한 UO<sub>2</sub> 분말은 3500~4000 kgf/cm<sup>2</sup>의 성형압으로 성형하여야 10.4 g/cm<sup>3</sup>의 소결밀도가 얻어짐을 알 수 있었다.

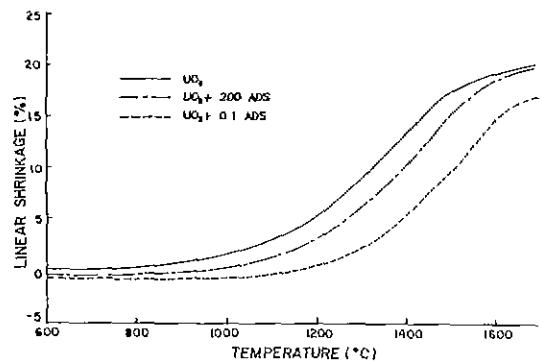


Fig. 6. Linear shrinkage of UO<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub>+ADS pellets with temperature.

한편 이 소결체들의 개기공도를 살펴보면, Fig. 5와 같으며, 이미 보고된 결과<sup>12-14)</sup>와 마찬가지로 ADS가 UO<sub>2</sub>에 첨가되면 소결체의 개기공도가 감소됨을 관찰할 수 있다. 첨가제가 없는 UO<sub>2</sub> 소결체에서는 소결밀도가 10.43 g/cm<sup>3</sup>일 때 개기공도가 약 1% 정도이었으나, ADS가 첨가되면 소결밀도가 10.47 g/cm<sup>3</sup>일 때 개기공도는 0.4%였고, 소결밀도가 10.27 g/cm<sup>3</sup>인 경우에도 개기공도가 0.5% 이하인 값을 얻을 수 있었다. 즉, UO<sub>2</sub>만을 소결할 경우에는 소결밀도가 10.4 g/cm<sup>3</sup> 이상일 때 개기공도가 1% 이하로 줄어드는데 반해, ADS가 첨가된 경우에는 소결밀도가 10.4 g/cm<sup>3</sup>보다 낮은 값에도 불구하고 개기공도가 1% 이하로 유지되었다. 한편 0.1 w/o ADS가 첨가되면 소결밀도가 낮기 때문에 개기공도의 분석이 의미를 갖지 못하였으며, 큰 기공이 존재하는 미세구조가 관찰되었다.

ADS 첨가 UO<sub>2</sub> 소결체의 소결 거동을 살펴보기 위하여 dilatometer를 이용하여 온도에 따른 선수축율의 변화와 길이변화율( $d(\Delta l/l_0)/dT$ )의 변화 경향을 분석하였다. 선수축율은 시편의 치밀화와 관련이 있으며, 온도에 따른 길이변화율은 dilatometer 분석을 하는 동안 시편의 승온속도를 일정하게 하였기 때문에 시편의 소결속도와 관련이 있다. Fig. 6에 순수한 UO<sub>2</sub> 소결체(실선), 200 ppm ADS 첨가 UO<sub>2</sub> 소결체(일점체선) 및 0.1 w/o ADS 첨가 UO<sub>2</sub> 소결체(점선)의 온도에 따른 선수축율의 변화를 나타내었다. 수축이 시작되는 온도는 순수 UO<sub>2</sub> 소결체는 약 760°C, 200 ppm ADS 첨가 UO<sub>2</sub> 소결체는 약 830°C 및 0.1 w/o ADS 첨가 UO<sub>2</sub> 소결체는 약 1020°C 부근으로 ADS가 첨가되므로 소결이 시작되는 온도가 높아졌다. 이는 ADS로부터 stearate가 burn out되어 초기의 성형상태보다 충진성이 떨어지고, 700~900°C에서 도 미처 burn out되지 못한 잔존성분이 계속하여 burn

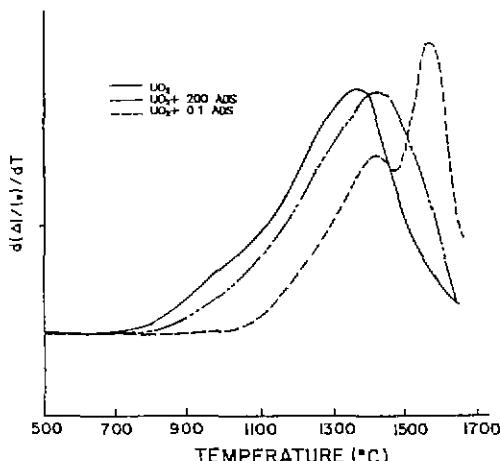


Fig. 7. Sintering rates curves of  $\text{UO}_2$  and  $\text{UO}_2+\text{ADS}$  pellets with temperature.

out되고 있기 때문이라고 생각된다. 한편 0.1 w/o를 첨가한 경우에서 순수한  $\text{UO}_2$ 의 경우와 비교하여 수축율의 차이가 많은 것은 초기의 낮은 성형밀도( $5.16 \text{ g/cm}^3$ )도 영향을 미쳤기 때문이다. 한편 Fig. 6에 나타낸 선수축율의 온도에 따른 변화율을 구하여 Fig. 7에 나타내었다. ADS가 첨가됨에 따라 소결이 시작되는 온도가 높아지는 경향을 앞의 수축율 변화 곡선에서 보다 쉽게 확인할 수 있으며, 소결속도 곡선이 정점에 도달하는 온도가 ADS 첨가량에 따라 유사함을 알 수 있다. 즉 소결속도가 ADS의 첨가량에 크게 좌우됨을 알 수 있다. 또한 특이한 현상으로  $\text{UO}_2$ 의 소결곡선은 monomodal 변화양상을 보이는 반면에 ADS 첨가량이 0.1 w/o로 많아지면 소결속도 변화 곡선이 bimodal 양상을 나타낸다. 이는 시편에 가해진 열이 시편의 치밀화에만 영향을 미치지 않고 1300~1500°C 사이의 온도구간에서 고용체 형성 등과 같은 또 다른 반응에 영향을 미쳤기 때문이라고 생각된다. Manzel 등은  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 계에서 이와 유사한 bimodal 형태의 소결곡선을 얻었고, 이는  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 와  $\text{UO}_2$ 간의 고용체 형성 때문이라고 보고하였다<sup>17)</sup>. 본 연구의 ADS가 첨가된  $\text{UO}_2$ 의 소결양상에서도  $\text{UO}_2$ 와 ADS간의 고용체 형성이 1300~1500°C에서 일어나는 것으로 생각된다. 따라서 이를 확인하기 위하여 소결속도 곡선이 bimodal 양상을 나타내는 온도보다 낮은 1300°C와 두번재 정점으로 올라가는 온도인 1500°C에서 0.1 w/o ADS 첨가  $\text{UO}_2$  pellet을 열처리하고, X선 회절분석을 통하여 존재하는 상을 조사하였다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 새로운 상의 형성은 확인되지 않았으나, 1500°C에서 열처리하여 얻어진 X선 회절분석 peak들을 1300°C에 열처리하여 얻어진 peak

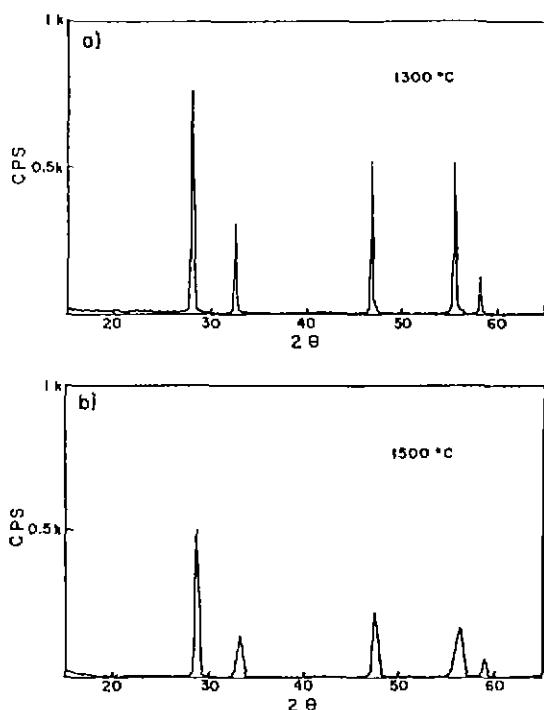


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of  $\text{UO}_2+\text{ADS}$  pellets heat treated at (a) 1300°C and (b) 1500°C.

들과 비교하여 보면 peak이 나타나는 각도가 이동되어 있음을 확인할 수 있다. 즉 1300~1500°C 범위에서 ADS 첨가  $\text{UO}_2$ 는 치밀화와 더불어 두 물질간의 고용체가 형성된다고 믿어진다<sup>18)</sup>.

#### 4. 결 론

1. As-received ADS 분말은 미세한 결정립이 구형의 응집체를 형성하고 있었으며, 이 응집체를 planetary 분쇄기를 이용하여 분쇄용기 주변을 냉각시키며 2~3시간 동안 분쇄를 행한 경우에 높은 분쇄효과를 얻을 수 있었다. 반면, 분쇄하는 동안 발생되는 열을 제거하지 않으면 ADS 분말의 응집이 증가한다.

2. ADS 첨가량이 늘어남에 따라 성형밀도는 감소하였다. 본 연구결과에 따르면, 소결체의 소결밀도가 이론밀도의 95%인  $10.4 \text{ g/cm}^3$ 가 되기 위해서는 순수한  $\text{UO}_2$ 의 경우는  $3000 \text{ kgf/cm}^2$ 의 성형압으로 성형하고, 200 ppm ADS가 첨가된 경우는  $3500\sim4000 \text{ kgf/cm}^2$ 으로 성형압을 높혀야 한다.

3. ADS가  $\text{UO}_2$ 에 첨가되면, 개기공도가 감소되었다. 순수  $\text{UO}_2$  소결체는 소결밀도가  $10.43 \text{ g/cm}^3$ 일 때 개기

·공도가 0.98% 정도이었으나, ADS가 첨가되면 소결밀도가 10.27 g/cm<sup>3</sup>일 때 개기공도가 1% 미만이었다.

4. ADS가 UO<sub>2</sub>에 첨가되면 dilatometer 분석에 의해서 얻어진 소결곡선은 bimodal 양상을 나타내며, 1300°C 와 1500°C에서 각각 열처리된 ADS 첨가 UO<sub>2</sub> 시편의 X-선 회절분석 결과를 살펴보면 새로운 상이 없이 UO<sub>2</sub> peak의 이동만이 관찰되었다. 이는 UO<sub>2</sub>와 ADS간에 1300~1500°C 사이에서 발생한 고용체 형성 때문이라고 예상된다.

### 감사의 글

본 연구 수행에 도움을 주신 당 연구소 핵연료기계 시험실 강영환 박사와 박세진씨께 감사드립니다. 본 연구는 원전사업단의 연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. R.S. Nelson, "The Stability of Gas Bubbles in a Irradiation Environment," *J. Nucl. Mater.*, **31**, 153-161 (1969).
2. C. Baker, "The Migration of Intragranular Fission Gas Bubbles in Irradiated Uranium Dioxide," *J. Nucl. Mater.*, **71**, 117-123 (1977).
3. M.V. Speight and J.A. Turnbull, "Enhanced Fission Product Release by Grain Boundary Diffusion," *J. Nucl. Mater.*, **68**, 244-249 (1977).
4. M.H. Wood and J.R. Matthews, "A Simple Operational Gas Release and Swelling Model: I. Intragranular gas," *J. Nucl. Mater.*, **91**, 35-40 (1980).
5. J.R. Matthews and M.H. Wood, "A Simple Operational Gas Release and Swelling Model: II. Grain boundary gas," *J. Nucl. Mater.*, **91**, 241-256 (1980).
6. J.R. Matthews and M.H. Wood, "Modelling the Transient Behaviour of Fission Gas," *J. Nucl. Mater.*, **84**, 125-136 (1979).
7. J. Rest and S.M. Gehl, "The Mechanistic Prediction of Transient Fission Gas Release from LWR Fuel," *Nucl. Eng. Des.*, **56**, 233-256 (1980).
8. W. Hering, "The KWU Fission Gas Release Model for LWR Fuel Rods," *J. Nucl. Mater.*, **114**, 45-49 (1983).
9. J.A. Turnbull, "The Effect of Grain Size on the Swelling and Gas Release Properties of UO<sub>2</sub> during Irradiation," *J. Nucl. Mater.*, **50**, 62-68 (1974).
10. J.B. Ainscough, L.F.A. Raven and P.T. Sawbridge, "Fission Gas Retentive UO<sub>2</sub> Fuels," IAEA-SM-233/16 (1987).
11. I.J. Hastings, "Effect of Intial Grain Size on Fission Gas Release from Irradiated UO<sub>2</sub> Fuel," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(9), C-150~C-151 (1983).
12. Gradel, "Reduction in Open Porosity of UO<sub>2</sub> by Microdoping with Aluminium," KWU Report U6 42/88/028a (1988).
13. 장인순 외, "핵연료 변환 및 재변환 공정 개선 연구," KAERI/RR-908/89, p. 182-192 과학기술처 (1989).
14. 장인순 외, "핵연료 재변환 공정 개선 연구," KAERI/RR-1005/90, p. 213-259 과학기술처 (1990).
15. 藤原昇, 田巻喜久, 吉川元和, 長谷川伸一, "核燃料 バレットの 製造法," Japan Pat. 平 1-248092 (1989).
16. 龜井裝信, "大結晶 粒徑を 有する 酸化 ガトリニウム 入り 核燃料," Japan Pat. 平 2-236490 (1990).
17. R. Manzel and W.O. Dorr, "Manufacturing and Irradiation Experience with UO<sub>2</sub>/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fuel," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**(6), 601-605, 616 (1980).
18. F. Rigby and J.B. Ainscough, "Nuclear Fuel Elements Containing Sintered Uranium Dioxide Fuel with a Fine Particulate Dispersion," U.S. Pat. 3715273 (1973).