

PVA-Al(III) 착물이 UO_2 소결체의 기공형성과 결정립성장에 미치는 영향 (I)

이신영 · 김형수 · 노재성*

한국원전연료주식회사

*충남대학교 정밀공업화학과

(1998년 1월 5일 접수)

The Effect of PVA-Al(III) Complex on the Pore Formation and Grain Growth of UO_2 Sintered Pellet

Shin-Young Lee, Hyung-Soo Kim and Jae-Seong Rho*

Korea Nuclear Fuel Company

*Dept. of Fine Chemicals Eng. and Chemistry, Chungnam Nat. Univ.

(Received January 5, 1998)

요 약

PVA에 Al(III) 이온을 pH 별로 PVA-Al(III) 착물을 형성시킨 후 착물형성 확인 및 열분해 특성을 알아보았으며, UO_2 분말에 첨가한 후 소결특성을 살펴보았다. PVA-Al(III) 착물은 PVA에 비해 좀 더 조밀한 모양을 가지며 열분해가 먼저 일어났으며, 900°C 에서 열분해 후 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상이 주된 상으로 생성되었다. pH 9에서 착물의 상대 점도비는 가장 낮으며 Al 함유량이 36%로 가장 높고, 분말 입자크기는 $19\ \mu\text{m}$ 로 가장 작았다. 기공 크기분포는 착물이 첨가되지 않은 경우 monomodal 곡선으로 나타난 반면에 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 경우에 bimodal 곡선으로 나타났으며, 결정립 크기는 착물이 첨가되지 않은 UO_2 소결체의 경우에 약 $7\ \mu\text{m}$ 이었지만 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 경우에 약 $36\ \mu\text{m}$ 까지 증가하였다. pH 9에서 형성된 PVA-Al(III) 착물이 결정립 크기에, pH 11에서 형성된 PVA-Al(III) 착물이 큰 기공형성에 가장 크게 영향을 준 것으로 나타났다.

ABSTRACT

The characterization of the complexation reaction of PVA and Al(III) ion at different pH and the sintering behaviour of UO_2 containing the PVA-Al(III) complexes were investigated. Compared with pure PVA powder, the complexed PVA-Al(III) powder had compacter shape and lower decomposition temperature. The major phase of PVA-Al(III) complex decomposed at 900°C was $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The PVA-Al(III) complex formed at pH 9 had the lowest relative viscosity, the highest Al content of 36% and the smallest particle size of $19\ \mu\text{m}$. While the pure UO_2 pellet appeared with monomodal pore size distribution, the PVA-Al(III) complex added UO_2 pellet appeared with bimodal one. The grain size of the pure UO_2 pellet was $7\ \mu\text{m}$ but that of the PVA-Al(III) complex added UO_2 pellet was increased up to $36\ \mu\text{m}$. The largest grain size was obtained when the PVA-Al(III) complex formed at pH 9 was added and the PVA-Al(III) complex formed at pH 11 had the greatest effect on increasing pore size.

Key words : UO_2 pellet, PVA-Al(III) complex, Pore formation, Grain growth

1. 서 론

우라늄의 효율적인 활용과 핵연료 주기비의 경제성 제고를 위해 최근에 고연소도 장주기용 핵연료 개발연구가 활발히 진행 중에 있다.¹⁾ 따라서 고연소도 운전에 따른 핵연료의 노내거동은 핵연료 건전성 관점에서 중

요한 문제가 된다. 본 연구는 고연소도 장주기용 핵연료를 위해 적절한 UO_2 소결체 개발을 위한 것이다.

UO_2 소결체는 중성자 조사를 받으면 초기에는 체적이 감소하는 고밀화(densification)를 나타내고 일정한 연소도에 도달하면 체적이 증가하는 부피팽창(swelling)을 나타낸다.²⁻⁴⁾ 노내에서의 고밀화는 소결체에 존재하

는 기공들이 중성자 조사를 받는 동안 수축 및 소멸하기 때문에 발생하고 기공의 크기가 작을 수록 고밀화율이 큰 것으로 보고되었다.⁵¹ 연소 전후의 소결체의 기공 분포를 보면 직경이 2 μm 이하인 기공은 거의 소멸하고 직경 10 μm 이상인 기공은 매우 안정하고 그 중 일부는 성장한다.^{6,7)} 또한 고밀화는 결정립 크기에 영향을 많이 받는데 결정립이 10 μm 이상인 경우에는 고밀화의 변화가 매우 작은 값을 가지며, 10 μm 이하일 경우에는 결정립 크기와 고밀화 사이에는 반비례 관계가 있다.⁸⁾

반면에 노내에서의 부피팽창은 연소도가 높아짐에 따라 기체상 및 고체상의 핵분열 생성물이 UO_2 소결체 내부에 축적되어 소결체 체적이 증가함으로 일어나며 이는 결정립 크기와 기공 크기분포에 의해 좌우된다. 핵분열 생성물은 소결체 모재 중에 거의 고용되지 않고 결정립계까지 확산된 후 빠르게 소결체 외부로 방출되어 연료봉 내의 압력을 증가시켜 피복관의 변형을 주게 되며, 특히 고연소도 장주기용 핵연료에서는 방출되는 핵분열 기체생성물의 방출량은 더욱 증가하게 된다. 따라서 고연소도 장주기용 핵연료에서는 소결체의 입자크기를 크게 하면 결정립 내에서 생성된 핵분열 기체생성물은 결정립계로의 도달거리가 길게되어 소결체 외부로 핵분열 기체생성물의 방출을 억제시킬 수 있다.^{9,10)} 연소도 및 핵분열 생성물 방출률 등의 검토에 의하면 핵분열 기체생성물의 방출을 감소시키기 위해서는 UO_2 소결체의 결정립 크기가 20 μm ~40 μm 정도이면 핵분열 기체방출 억제에 충분한 효과가 있으나, 70~80 μm 으로 결정립이 커질 경우에는 더 이상의 억제 효과가 없다고 보고되었다.^{11,12)} 현재 상용중인 UO_2 소결체는 결정립 크기는 약 6~8 μm 정도이므로 고연소도 장주기용 핵연료를 개발하기 위해서는 소결체의 결정립 크기 증가가 필수적이다. 소결체의 결정립 크기를 증가시키기 위한 방법은 여러 가지가 있지만 특히 첨가제(TiO_2 , Nb_2O_5 및 Al계 화합물 등)를 혼합하는 방법이 결정립의 크기를 효과적으로 증가시킬 수 있는 것으로 보고되었다.^{13~16)} 또한 노내에서 UO_2 소결체의 부피팽창을 억제시킬 수 있는 또 다른 방법으로는 소결체 내의 핵분열 기체생성물을 흡수할 수 있는 공간 즉, 작은 수의 20~40 μm 크기의 큰 기공을 만들어 주는 방법이 있다. 큰 기공을 만들기 위한 기공 형성제로는 주로 유기물질인 Ammonium Oxalate와 Azodicarbonamide를 사용하고 있다.^{17,18)}

따라서 본 연구에서는 기공 크기 및 결정립 크기를 동시에 조절할 수 있는 첨가물질을 제조하기 위해 수용성 고분자 물질인 Polyvinyl Alcohol(이하 PVA라 칭함.)의 고분자 사슬의 리간드(ligand)와 AlCl_3 수용액의 Al(III) 이온이 배위결합되는 PVA-Al(III) 착물을 pH 변화에 따라 형성시키고, 적외선 스펙트럼, 점도측정, 주사현미경

및 열분석 등의 결과를 통하여 착물의 분자결합 양상, 최적 형성조건 및 열분해 특성을 조사하였다. 또한 pH 조건 변화에 따라 제조된 PVA-Al(III) 착물과 pH 변화 조건 중 Al 함량이 가장 많이 생성된 조건(pH 9)에서 제조된 착물을 AUC(Ammonium Uranyl Carbonate) 공정으로 제조된 UO_2 분말에 혼합하여 UO_2 소결시 기공형성 및 입자성장에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. PVA-Al(III) 착물의 제조

4×10^{-3} unit mole의 PVA 수용액 500 ml를 삼각프라스크에 각각 넣고 여기에 5×10^{-3} mole의 AlCl_3 125 ml를 넣은 후 0.1 M-HCl과 0.1 M-NaOH 용액을 가하여 pH를 조절하고 실온에서 24시간 동안 방치하여 착물을 형성하였다. 제조한 착물 중 유리아이온을 제거하기 위하여 셀룰로오스계 반투막을 이용하여 충분히 투석시키고 여과시킨 후 60°C oven에서 건조시켜 시료로 사용하였다.

2.2. PVA-Al(III) 착물의 분석 및 측정 방법

제조된 PVA-Al(III) 착물의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR Spectrometer(Midax사)를 사용하여 KBr법(시료와 KBr의 비: 1/100)으로 분자결합 양상을 측정하였으며 착물의 형성조건을 알아 보기 위해 Ostwald 점도계를 사용하여 25°C로 조절된 항온조속에서 pH별로 합성한 착물 수용액의 상대점도비를 측정하였다.

PVA와 PVA-Al(III) 착물의 morphology를 관찰하기 위해 PVA와 PVA-Al(III) 착물을 gold로 증착한 후 주사전자현미경(Hitachi사 S-2350)을 사용하여 미세구조를 관찰하였으며, PVA 및 PVA-Al(III) 착물의 열적 특성을 알아보기 위해 열분석 장비(Dupont사 2100)를 이용하여 열중량분석(TGA) 및 시차열분석(DTA)을 10°C/min 가열속도로 질소분위기하에서 각각 수행하였다.

제조된 PVA-Al(III) 착물을 900°C에서 열분해시킨 후 생성 상을 알아 보기 위해 X-선 회절기(Rigaku사)를 사용하였으며, 이때 사용한 X-선은 40kV, 20 mA의 $\text{CuK}\alpha$ 회절각(2 θ)은 20~60° 범위에서 분석하였다. Al 함량은 유도플라즈마분광분석기(ICP/AES, Perkinelmer사 Plasma 1000)를 사용하여 분석하였고, PVA-Al(III) 착물의 입자 크기 분포는 입도분석기(Malvern사 Mastersizer X)를 사용하여 0~1000 μm 범위에서 측정하였다.

2.3. 분말 성형 및 소결

pH 조건 변화에 따라 제조된 0.05 wt%의 PVA-Al(III) 착물과 pH 9에서 제조된 0.03~1.0 wt%의 PVA-Al(III) 착물을 UO_2 분말에 첨가한 후 tubular 혼합기를

이용하여 3.5시간 동안 혼합하였으며, 혼합된 분말은 3,200 kg/cm² 범위의 압력을 가하여 직경 10 mm, 길이 11 mm의 압분체를 만들었다. 제조된 압분체는 전기 저항로(Centorr사 SM 60)로 1750°C에서 4시간 동안 수 소 분위기하에서 소결하였다.

2.4. 소결체 분석 및 측정 방법

UO₂ 소결체 밀도는 부력법(Archimedes)으로 측정하였으며, 소결체 미세조직을 알아 보기 위해 시료를 절단, 마운팅 및 2400 grit의 연삭지로 150 rpm에서 2~3분 동안 연삭하고, Al₂O₃ 연마제를 사용하여 300 rpm에서 3~5분 동안 연마한 후에 기공 크기분포를 관찰하였다. 이후 연마된 시편을 산화성 분위기(5 l CO₂/min)의 관형로에서 약 1300°C, 1~1.5시간 가열하고 상온으로 냉각시킨 후 결정립 크기를 알아 보았다. 기공 크기분포 및 결정립 크기는 광학분석기(Leica사 MEF4M) 및 상분 석기(Leco사 3100)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PVA-Al(III) 착물형성 및 특성

3.1.1. FT-IR 스펙트럼 분석

PVA-Al(III) 착물의 합성여부를 알아보기 위한 FT-IR 스펙트럼 분석결과는 Fig. 1과 같다. PVA의 흡수대를 살펴보면 CH₂ 흡수대가 2940 cm⁻¹ 영역 및 1447 cm⁻¹ 영역에서 나타나고 1147 cm⁻¹ 영역과 778 cm⁻¹ 영역에서도 CH₂ 흡수대가 나타남을 알 수 있었다. CH의 흡수대는 1350~1400 cm⁻¹ 영역에서, C-O에 의한 흡수대는 1650~1760 cm⁻¹ 영역에서 나타났으며, 그리고 O-H 결합의 흡수대가 3400 cm⁻¹ 영역에서 나타났다. 반면에 본 실험을 위해 제조된 PVA-Al(III) 착물의 흡수대를 살펴보면 2940 cm⁻¹ 영역에서 나타났던 CH₂ 흡수대

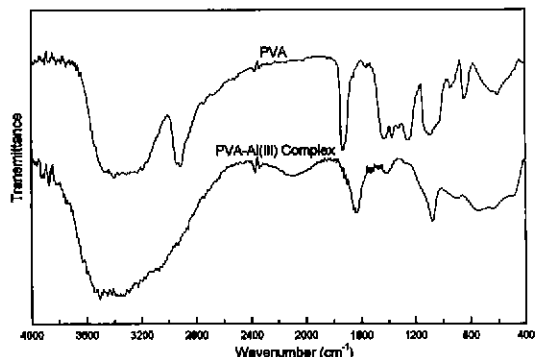


Fig. 1. The FT-IR spectra of PVA and PVA-Al(III) complex with KBr disk method.

는 나타나지 않았고 O-H 결합의 흡수대에서 3600~3200 cm⁻¹ 영역에 걸쳐 넓게 나타났다. 1447 cm⁻¹와 1147 cm⁻¹ 및 778 cm⁻¹ 영역에서 나타났던 CH₂ 흡수대는 1360 cm⁻¹ 영역과 1060 cm⁻¹ 및 620 m⁻¹ 영역의 단파장쪽에서 나타났으며 1650~1760 cm⁻¹ 영역에서의 C-O 흡수대도 1550~1660 cm⁻¹ 영역의 단파장쪽으로 흡수대가 이동되어 나타났다. 그러나 1350~1400 cm⁻¹ 영역에서 나타났던 CH 흡수대는 관찰되지 않았다.

고분자 사슬에 금속이온 착물을 형성시킨 연구결과^(23,24)에 의하면, 고분자에 금속이온이 배위결합함으로써 흡수대가 없었거나 넓게 나타나고 원자간 진동에너지가 더 많이 소요되어 흡수대가 단파장쪽으로 이동되는 것으로 보고되었다. 따라서 본 실험에 사용될 PVA-Al(III) 착물의 경우도 흡수대가 없어지거나 넓게 나타나고 단파장쪽으로 이동된 것으로 보아 착물이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

3.1.2. 착물의 점도변화 및 미세구조

착물의 형성과정을 알아보기 위한 Fig. 2는 pH 변화에 따른 PVA-Al(III) Complex/PVA의 상대 점도비를 나타낸 것으로 PVA-Al(III) 착물이 PVA 보다 상대점도비가 작았는데 이는 착물형성으로 인한 수용액의 변화가 있었기 때문이다. 특히 pH 9에서 가장 작은 값이 얻어졌는데 이는 PVA 사슬의 리간드와 Al 이온과의 배위결합에 의한 착물의 형성량 증가 때문이다.^(20,24)

PVA-Al(III) 착물의 형태를 보기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 미세구조는 Fig. 3과 같다. 미세구조에서 볼 수 있듯이 PVA가 Al(III) 이온과 착물을 형성함에 따라 금속이온들 중심으로 고분자 사슬이 배

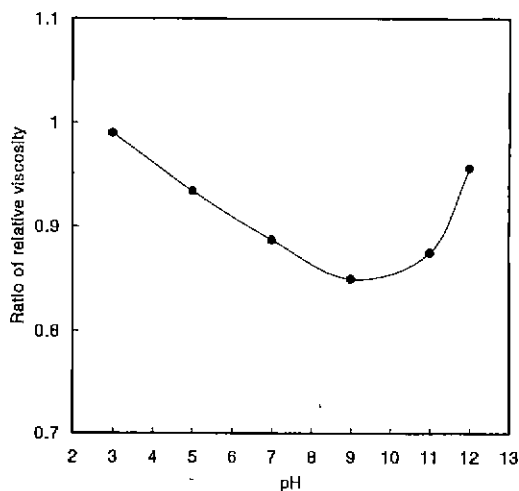


Fig. 2. Ratio of relative viscosity between PVA and PVA-Al(III) complex at various pH. (Polymer conc. : 4 × 10⁻² unit mole)

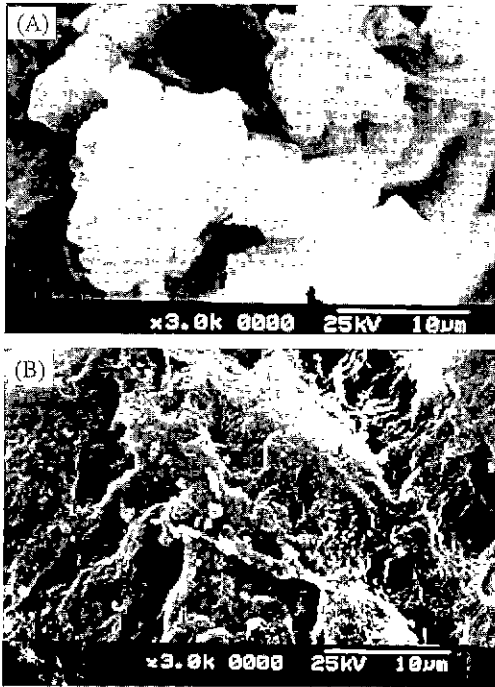


Fig. 3. Scanning electron micrographs of PVA (A) PVA-Al(III) and (B) complex.

위결합되어 cluster 형상이 생기기 때문에 착물이 형성된 구조에서는 PVA에서 보다 더 조밀해져 있음을 볼 수 있다.²¹⁾

3.1.3. 열적 특성

PVA-Al(III) 착물의 열적 특성을 알아 본 결과는 Fig. 4, 5와 같다. Fig. 4의 열중량분석(TGA) 곡선에서 PVA는 약 295~420°C 범위에서 열분해에 의한 급격한 중량감소가 일어났으며 PVA-Al(III) 착물은 220~350°C 영역에서 중량감소가 일어났음을 알 수 있었다. 이와 같이 PVA-Al(III) 착물이 PVA 보다 낮은 온도에서 중량감소가 일어나는 이유는 Al(III) 이온이 고분자 리간드와 결합함으로써 열에 대한 영향을 먼저 받고 사슬에 영향을 주었기 때문에 열분해가 촉진되었다고 생각된다.²²⁾ Fig. 5는 시차열분석(DTA) 곡선을 나타냈는데 PVA는 200°C 부근에서 용융에 의한 1차 흡열곡선이 나타났고 295°C 부근에서부터 서서히 열분해가 일어나다가 340~400°C 부근에서 열분해에 의한 급격한 발열곡선이 나타났으며 400~450°C 부근에서 용융에 의한 2차 흡열곡선이 나타났다가 다시 480°C까지는 발열곡선으로 나타났다.²⁰⁾ 반면에 PVA-Al(III) 착물은 175°C 부근에서 용융에 의한 1차 흡열곡선이 나타났고 220°C 부근에서 서서히 열분해가 일어나다가 285~380°C 부근에서 활발한 열분해가 일어났으며 380~430°C 부근에서

요업학회지

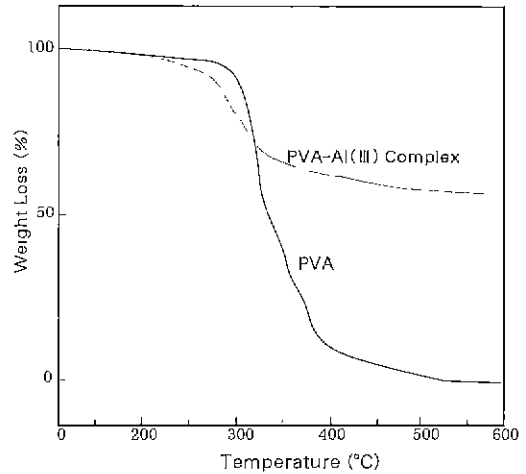


Fig. 4. TGA curves of PVA and PVA-Al(III) complex.

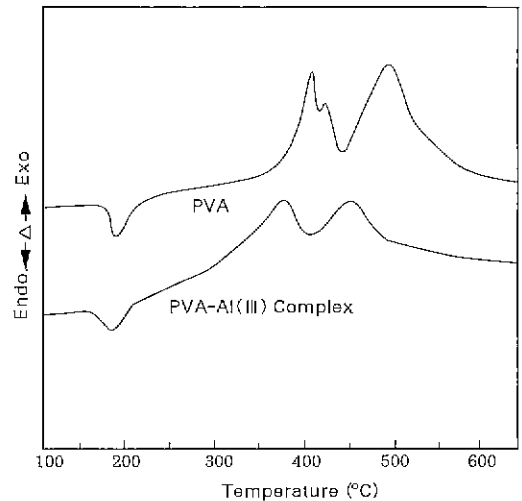


Fig. 5. DTA curves of PVA and PVA-Al(III) complex.

2차 흡열곡선이 나타났다가 다시 470°C 까지 발열곡선으로 나타났다. 위의 결과를 볼 때 330~470°C 범위에서 용융과 더불어 Al(III) 이온이 산화반응에 의해 Al_2O_3 형성¹⁷⁾으로 변화된 것으로 사료된다.

PVA-Al(III) 착물과 900°C에서 열처리하여 얻어진 PVA-Al(III) 착물의 상분석 결과는 Fig. 6과 같다. PVA-Al(III) 착물의 경우에는 비정질 구조를 보여주는 반면에 900°C에서 열분해된 PVA-Al(III) 착물은 이 온도이하에서 PVA의 사슬이 열분해되고, Al(III) 이온이 산화되어 $\alpha-Al_2O_3$ 상이 주된 상으로 생성됨을 확인할 수 있었다. Table 1은 PVA-Al(III) 착물중에 함유되어 있는 Al 함유량을 알아보기 위해 900°C에서 열처리한 후 ICP로 분석한 결과이다. pH 9에서 제조된 PVA-Al(III) 착물의 경우

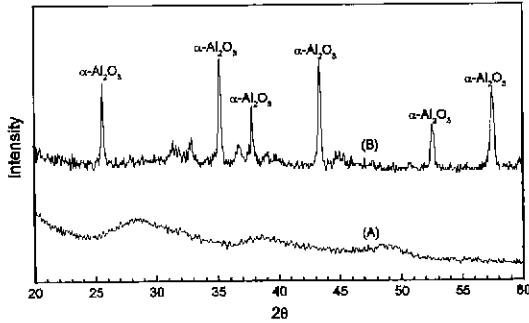


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of PVA-Al(III) complex : (A) as-synthesized and (B) calcined at 900°C.

Table 1. Al Content of PVA-Al(III) Complex Prepared with Different pH after Calcination at 900°C

PVA-Al(III) complex		Residue weight(g)	Al Content (g)	Per-centage (%)
pH	Weight(g)			
8	0.201	0.082	0.044	22
9	0.202	0.130	0.072	36
10	0.201	0.124	0.064	32
11	0.201	0.078	0.040	20

에 Al 함유량이 36%로 가장 높았으며 pH 11에서 얻어진 PVA-Al(III) 착물의 경우에는 20%로 가장 낮음을 알 수 있었다.

3.1.4. 입자크기분포 분석

UO_2 분말에 첨가될 각 pH 변화에 따라 제조된 PVA-Al(III) 착물의 입자크기분포 분석결과는 Fig. 7과 같으며 입자크기분포는 bimodal 형태로 나타남을 알 수 있었다. 2 μm 의 작은 입자크기에서는 착물의 제조 조건에 따라 큰 변화가 없었지만 큰 입자크기에서는 pH 9에서 제조된 PVA-Al(III) 착물의 경우가 19 μm 의 평균입자크기로 가장 작은 값을 보였으며 다른 pH 조건에서 제조된 PVA-Al(III) 착물의 경우에는 평균입자크기가 더 크게 나타났다. Fig. 2 및 Table 1에 설명된 착물의 상대 점도비 및 Al 함유량과 Fig. 7의 입자크기의 관계를 살펴보면, 상대점도비가 가장 낮은 pH 9에서 Al 함유량이 가장 높고 Al 함유량이 많을수록 착물의 입자크기는 작아짐을 알 수 있었다.

3.2. PVA-Al(III) 착물이 UO_2 소결에 미치는 영향

3.2.1. pH 변화에 따른 UO_2 소결체 특성

UO_2 분말에 pH 변화에 따라 제조된 PVA-Al(III) 착물을 0.05 wt% 혼합한 후 3,200 Kg/cm²으로 성형하여 얻어진 압분밀도 변화 및 1750°C에서 4 시간 동안 수소

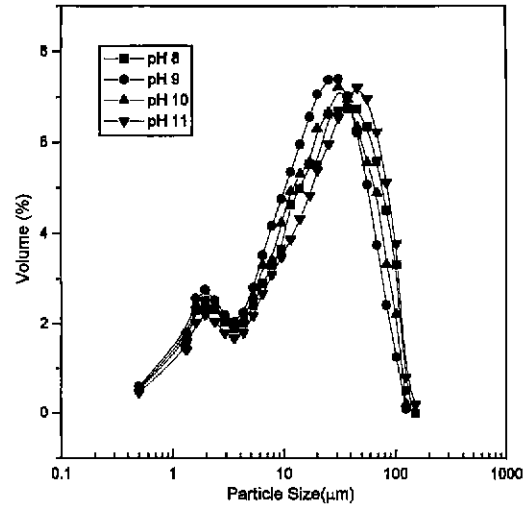


Fig. 7. Particle size distribution of PVA-Al(III) complex formed at various pH.

Table 2. Changes of Green Density and Sintered Density in UO_2 Pellets Added with PVA-Al(III) Complex Formed with Different pH

PVA-Al(III) complex	Green density (g/cm ³)	Sintered density (g/cm ³)
pH 8	5.37	10.49
pH 9	5.86	10.63
pH 10	5.58	10.57
pH 11	5.22	10.38

분위기에서 소결하여 얻어진 소결밀도 변화는 Table 2와 같다. 동일한 압력 하에서 pH 9에서 제조된 PVA-Al(III) 착물의 경우가 압분밀도 5.86 g/cm³으로 가장 높음을 알 수 있었고 압분밀도가 높을수록 소결밀도도 높아짐을 알 수 있었다.

이에 대한 영향을 좀 더 살펴보기 위해 Fig. 8에 pH 변화에 따라 제조된 PVA-Al(III) 착물이 혼합된 UO_2 소결체의 기공크기 분포를 나타내었다. 각 pH조건에 따라 형성되어진 PVA-Al(III) 착물의 경우에 2~4 μm 의 기공크기와 15~20 μm 의 기공크기를 나타내는 bimodal 곡선으로 나타났다. 15~20 μm 기공크기는 PVA-Al(III) 착물 중 PVA의 사슬이 열분해 되면서 UO_2 소결체 내에 큰 기공을 유발시켰기 때문으로 생각된다.¹⁸⁾ 또한 15~20 μm 에서 나타났던 기공크기를 살펴보면 pH 9에서 제조된 PVA-Al(III) 착물보다 pH 11에서 제조된 PVA-Al(III) 착물의 경우가 더 큰 기공을 유발 시켰음을 알 수 있었는데 이는 Fig. 7에 설명된 착물의 입자크기와 관련되며 착물의 입자크기가 크면 클수록, 즉 착물의 Al 함유량이 적고 PVA 함량이 많을수록 더 큰 기공을 형성함

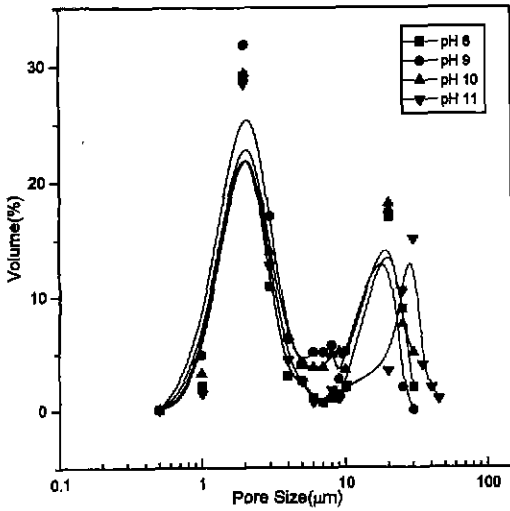


Fig. 8. Pore size distribution of PVA-Al(III) complex added UO_2 pellets sintered at $1750^\circ C$ for 4h in H_2 atmosphere.

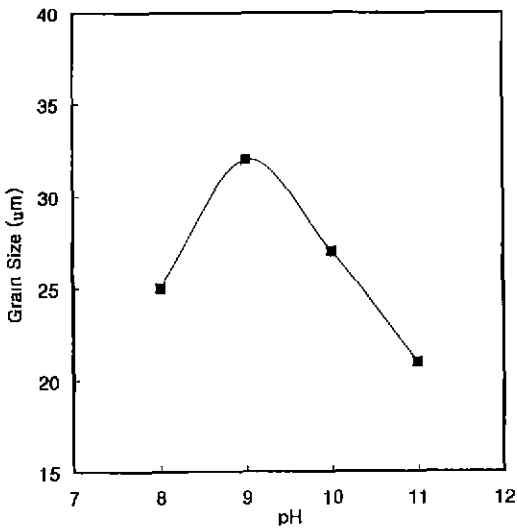


Fig. 9. Variations of grain size of PVA-Al(III) complex added UO_2 pellets sintered at $1750^\circ C$ for 4h in H_2 atmosphere; pH 8, pH 9, pH 10 and pH 11.

을 알 수 있었다.

Fig 9는 pH 변화에 따라 제조된 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 결정립 성장을 알아 본 결과이다. 결정립 크기는 pH 9에서 $32 \mu m$ 로 가장 크게 나타남을 알 수 있었다. 이는 PVA의 고분자 사슬에 결합된 Al(III)의 함량이 높을 수록 착물이 열분해된 후 Al_2O_3 로 전환, UO_2 격자 내에 침입할 확률이 높아져 우라늄 공공을

형성시키므로 우라늄 이온의 확산계수가 증가되어 결과적으로 결정립 성장을 촉진시켰을 것으로 생각된다.¹⁹⁾

3.2.2. 첨가량에 따른 UO_2 소결체 특성

Al 함량이 가장 많은 pH 9에서 제조된 PVA-Al(III) 착물을 첨가비율에 따라 UO_2 분말에 혼합한 후 $3.200 kg/cm^2$ 의 성형압에서 성형체를 만들어 $1750^\circ C$ 에서 4시간 동안 수소분위기하에서 소결한 UO_2 소결체의 소결밀도 변화는 Fig. 10과 같다. 순수 UO_2 분말의 경우에는 소결밀도는 $10.71 g/cm^3$ 의 값을 나타내었지만 PVA-Al

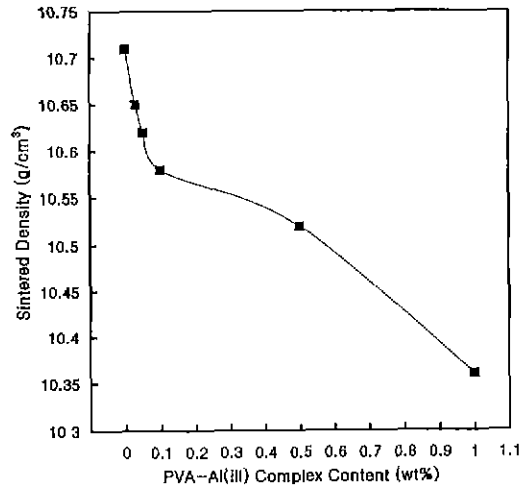


Fig. 10. PVA-Al(III) complex content versus sintered density of UO_2 pellets sintered at $1750^\circ C$ for 4h in H_2 atmosphere.

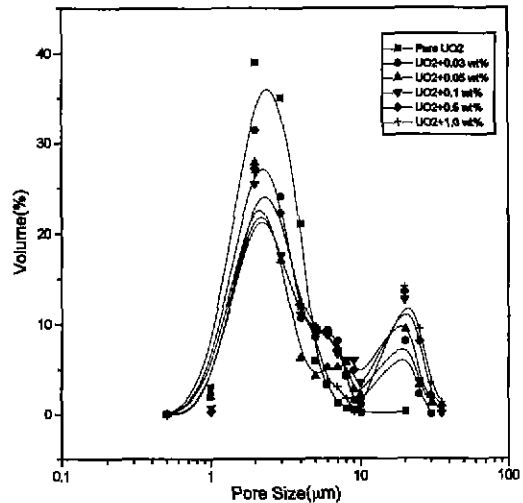


Fig. 11. Pore size distribution of PVA-Al(III) complex added UO_2 pellets sintered at $1750^\circ C$ for 4h in H_2 atmosphere.

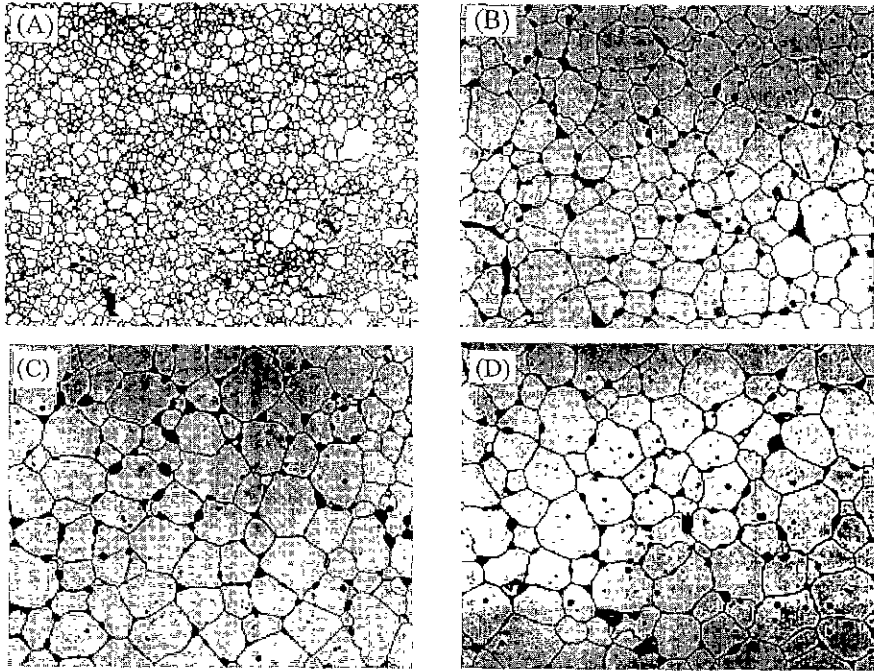


Fig. 12. Micrographs of polished surface of PVA-Al(III) complex added UO_2 pellets sintered at $1750^\circ C$ for 4h in H_2 atmosphere; (A) pure UO_2 ($\times 200$), (B) 0.03 wt% ($\times 200$), (C) 0.1 wt% ($\times 200$) and (D) 0.5 wt% ($\times 200$).

(III) 착물인 경우에는 첨가량이 증가할수록 소결밀도는 감소됨을 알 수 있었다.

Fig. 11는 착물이 첨가되지 않은 UO_2 소결체와 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 첨가량에 따른 기공 크기 분포를 나타낸 것으로 순수 UO_2 분말의 경우에는 2~4 μm 크기의 기공이 주로 나타나는 monomodal 곡선인 반면에 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 경우에는 2~3 μm 크기의 기공과 15~30 μm 크기의 기공이 나타나는 bimodal 곡선임을 확인할 수 있었다. PVA-Al(III) 착물의 첨가량이 증가됨에 따라 15~30 μm 에서 기공 분율이 증가됨을 알 수 있었는데 이는 PVA-Al(III) 착물 중 열분해될 수 있는 PVA 양이 많기 때문이라 생각된다.

한편 착물이 첨가되지 않은 UO_2 소결체와 이 첨가된 UO_2 소결체의 결정립 크기를 알아본 결과는 Fig. 12와 같다. 착물이 첨가되지 않은 UO_2 소결체의 경우에는 결정립 크기가 약 7 μm 인 반면에 PVA-Al(III) 착물인 경우에 0.1 wt% 에서 36 μm 까지 결정립이 성장하였고 그 이상에서는 변화가 없음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 pH 변화에 따라 제조된 PVA-Al(III) 착물의 특성 및 착물 첨가에 따른 UO_2 의 소결 특성을

알아 본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) PVA-Al(III)착물은 $900^\circ C$ 에서 열분해 된 후 $\alpha-Al_2O_3$ 이 주된 상으로 형성됨을 알 수 있었고, pH 9에서 제조된 PVA-Al(III) 착물인 경우가 Al 함량이 36%로 가장 많았고, 평균 입자크기는 19 μm 로 가장 작았다.
- 2) 착물이 첨가되지 않은 UO_2 소결체의 기공 크기분포는 monomodal 곡선을 나타낸 반면에 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체는 bimodal 곡선을 나타내었다. 이는 합성된 PVA-Al(III) 착물의 입자 크기분포와 관련이 있으며, PVA-Al(III) 착물 중 PVA의 사슬이 열분해되면서 큰 기공을 형성하였기 때문이라 생각된다.
- 3) 착물이 첨가되지 않은 UO_2 소결체의 경우 결정립 크기는 약 7 μm 이었지만 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체의 경우에는 약 36 μm 으로 증가하였다.

REFERENCES

1. 석호천 외, "고연소도 핵연료 기술개발", KAERI/RR-923/89, pp. 157-179 과학기술처 (1989).
2. W. Chubb, A. C. Hott, B. M. Argall and G. R. Klip, "The Influence of Fuel Microstructure on In-Pile Densification," *Nuclear Technology*, 26, 486-495 (1975).
3. A.J.E. Foreman and M.J. Makin, "The Effects of Vacancy Loops on the Swelling of Irradiation Materials,"

- J. Nucl. Mater.* **79**, 43-57 (1979).
4. Kazuaki Yanagisawa, "Fuel Densification and Swelling Relationship between Burn-Up Induced Axial and Radial Fuel Dimensional Changes," *J. Nucl. Mater.* **96**, 11-20 (1986).
 5. J. E. Littlechild and G. G. Butler, "The Specification and Quality Control of UO_2 Fuel Pellet Microstructure to Ensure Density Stability and Low Microstructure Content," IAEA-SR-7/23, 207-221 (1976).
 6. H. Assmann, W. Doerr and M. Peehs, "Oxide Fuels with Controlled Microstructure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(9), 631-636 (1984)
 7. K. A. Lee, W. K. Park and J. N. Lee, " UO_2 소결체의 열적고밀화에 대한 연구," 대한금속학회지 **15**(5), 467-476 (1977).
 8. M. D. Freshley, D. W. Brte, J. L. Daniel and P. E. Hart, "Irradiation-Induced Densification of UO_2 Pellet Fuel," *J. Nucl. Mater.*, **62**, 138-166 (1976).
 9. W. Hering, "The KWU Fission Gas Release Model for LWR Fuel Rods," *J. Nucl. Mater.*, **114**, 41-49 (1983).
 10. 박지연, 정충환 및 김영석, "Aluminium Distearate가 첨가가 UO_2 핵연료 제조에 미치는 영향," 요업학회지, **29**(8), 609-616 (1992).
 11. H. Assmann, W. Dorr and M. Peehs, "Control of UO_2 Microstructure by Oxidative Sintering," *J. Nucl. Mater.*, **140**, 1-6 (1986).
 12. J. A. Turnbull, "The Effects of Grain Size on the Swelling and Gas Release Properties of UO_2 during Irradiation," *J. Nucl. Mater.* **50**, 62-68 (1974).
 13. Y. Harada, "Sintering Behaviour of Niobia-doped Large Grain UO_2 Pellet," *J. Nucl. Mater.*, **238**, 237-243 (1996).
 14. K. C. Radford and J. M. Pope, " UO_2 Fuel Pellet Microstructure Modification through Impurity Additions," *J. Nucl. Mater.*, **116**, 305-313 (1983)
 15. K. W. Lay., "Grain Growth in $UO_2-Al_2O_3$ in the Presence of a Liquid Phase," *J. Am. Ceram. Soc.* **51**(7), 373-376 (1968).
 16. 장인순외, "핵연료 재변환 공정 개선 연구," KAERI/RR-1005/90, pp. 213-259 과학기술처 (1990).
 17. K. C. Radford and J. E. Pope, "Controlled Porosity Reactor Fuel," *J. Nucl. Mater.*, **64**, 289-299 (1977).
 18. J. E. Littlechild and L. F. Raven, "Optimizing Pellet Structure Improves Fuel Performance," *Nucle. Eng. Inter.*, pp. 44-47 (1982)
 19. J. C. Killeen, "Fission Gas Release and Swelling in UO_2 Doped with Cr_2O_3 ," *J. Nucl. Mater.*, **88**, 177-184 (1980).
 20. 서정목, 송혜영 및 홍성욱, "Polyvinyl Alcohol-금속(II)착물의 촉매활성에 관한 연구," 공주사범대학 논문집 **21**, 1-10 (1983).
 21. Yoshio Tsuchiya and Kikuo Sumi, "Thermal Decomposition Produces of Poly(Vinyl Alcohol)," *J. Polymer Sci., A-1*, **7**, 3151-3156 (1969).
 22. 조종수, 김태년, 김제완, 이광진 및 김재문, "Silk Sericine의 Cu(II) 이온의 흡착," *J. Polymer(Korea)*, **5**(4), 278-283 (1981).
 23. 안순택, 김공수, "수용성폴리(메타크릴산-아크릴아미드)의 Cu(II) 착물 생성," *J. Polymer(Korea)*, **9**(5), 341-350 (1985).
 24. 조종수의 4인, "Poly(vinyl alcohol) (PVA)/Poly(acrylic acid) (PAA)-銅(II) Chelate 형성과 이 화합물을 이용한 Vinyl Monomer의 중합반응," *J. Polymer(Korea)*, **5**(1), 26-33 (1981).
 25. Eishun Tsuchida and Hiroyuki Nishide, "Polymer-Metal Complexes and Their Catalytic Activity," Dept. of Poly. Chem., Waseda Univ., pp. 55-60 (1976).