

## 소결분위기가 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 $UO_2$ 소결체 특성에 미치는 영향

이신영 · 김형수\* · 양명승\* · 노재성\*\*

한전원자력연료주식회사

\*한국원자력연구소

\*\*충남대학교 정밀공업화학학과

(1999년 3월 10일 접수)

## The Effect of Sintering Atmosphere on the Sintering Characteristics of $UO_2$ Pellets Containing PVA-Al(III) Complex

Shin Young Lee, Hyung Soo Kim\*, Myung Seung Yang\* and Jae Seong Rho\*\*

KEPCO Nuclear Fuel Co., Ltd. Taejon 305-353, Korea

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353, Korea

\*\*Department of Fine Chemicals Engineering and Chemistry, Chungnam National University

Taejon 305-764, Korea

(Received March 10, 1999)

### 초 록

PVA-Al(III) 착물을  $UO_2$  분말에 첨가한 후 환원성  $H_2$  분위기와 산화성  $CO_2$  분위기에서 소결온도 및 소결시간 변화에 따른 소결특성을 실험하였다. 환원성 분위기에서는 소결온도 및 소결시간 변화에 따라 소결밀도는 증가하였지만, 산화성 분위기에서는 역으로 solarization 현상에 의해 소결밀도가 감소하는 현상이 나타났다. 기공 크기 변화는 순수  $UO_2$  소결체의 경우에는 소결 분위기에 관계없이 대부분 2~4  $\mu m$ 의 미세 기공으로 이루어졌지만, PVA-Al(III) 착물이 첨가된  $UO_2$  소결체의 경우에는 2~4  $\mu m$ 의 미세 기공은 소멸되고 15~30  $\mu m$ 의 조대 기공은 더욱 커져 있음을 알 수 있었다. 결정립 크기 변화는 환원성 분위기에서는 약 7~8  $\mu m$ 의 결정립 크기를 갖는 순수  $UO_2$  소결체에 비해 PVA-Al(III) 착물이 첨가된  $UO_2$  소결체의 경우에는 33~37  $\mu m$ 까지 증가하였지만, 산화성 분위기에서는 정형상을 갖는 1~5  $\mu m$ 의 결정립과 비정형상을 갖는 20~50  $\mu m$ 의 이중 결정립 구조로 나타났으며 소결온도 증가 및 소결시간이 길어짐에 따라 미세 결정립은 적어지고 조대 결정립은 더욱 커지고 정형화 되었다.

### ABSTRACT

The characteristics of  $UO_2$  pellets containing PVA-Al(III) complex as a function of sintering temperature and sintering time under  $H_2$  reduction atmosphere and  $CO_2$  oxidation atmosphere were investigated. Under reduction atmosphere, the sintered density was increased with sintering temperature and sintering time, but the sintered density under oxidation atmosphere was reversely decreased due to the solarization. In a view of the pore size variation, although the pore size of pure  $UO_2$  pellet under reduction and oxidation atmospheres was not changed due to the formation of fine pore of 2~4  $\mu m$ , but the pore size of  $UO_2$  pellets containing PVA-Al(III) complex appeared as the fine pore of 2~4  $\mu m$  was reduced, while the macro pore of 15~30  $\mu m$  was much more increased. In a view of grain size variation, the grain size of  $UO_2$  pellets containing PVA-Al(III) complex was increased up to 33~36  $\mu m$ , whereas the grain size of pure  $UO_2$  pellet was 7~8  $\mu m$  under reduction atmosphere. In case of oxidation atmosphere, the grain size was duplex grain structure with small regular grain size of 1~5  $\mu m$  and large irregular grain size of 20~50  $\mu m$ . With increasing the sintering temperature and sintering time, the large grain size was much more increased and changed to regular shape comparing the small grain size was reduced.

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

### 1. 서 론

에너지 수요의 증가에 따른 원자력 발전의 중요성이 강조되면서 핵연료의 경제적 이용이 계속 추구되어왔다.

원자력 발전용 핵연료는 원자로 내에서 핵분열을 일으켜서 열을 발생하는 것으로,  $UO_2$  소결체 형태로 사용된다.  $UO_2$  핵연료는 금속 우라늄 핵연료에 비하여 열전도도가 낮고 우라늄의 함량이 낮은 단점은 있으나, 용융점이 높

고 핵분열로 인한 방사선 조사에 비교적 안정하다.<sup>11</sup>

UO<sub>2</sub> 소결체는 UO<sub>2</sub> 분말을 압분한 후 이론밀도의 약 95% 정도로 고온 소결하여 제조하기 때문에 원자로 내에서 연소되는 과정에서 고온 및 방사선 조사에 의해, 제조 후 존재하던 미세 기공들이 소멸하여 밀도가 증가하는 고밀화(densification) 현상이 일어난다.<sup>2,3)</sup> 반면에 U-235 원자가 핵분열을 하면 다양한 핵분열 생성물질이 발생한다. 이러한 핵분열 생성물의 축적으로 인해 연소도 10,000 MWD/MTU당 약 1.0%의 부피가 증가되는데 이를 부피팽창(swelling)이라 한다.<sup>4,5)</sup> 따라서 고연소도 핵연료를 제조하기 위해서는 고밀화 및 부피팽창을 고려하여 노내에서 가장 적합한 기공 크기 및 결정립 크기를 갖는 소결체를 제조하여야 한다. 지금까지 연구결과에 의하면 기공 크기는 20~40 μm이고 결정립 크기는 20~70 μm 이면 가장 이상적인 것으로 보고되었다.<sup>6,9)</sup>

한편 원자로에 이용되고 있는 UO<sub>2</sub> 핵연료는 UO<sub>2</sub> 분말을 성형한 후 환원성 H<sub>2</sub> 분위기하에서 1700~1750°C로 소결하여 제조되고 있다. 이 방법은 고온에서 소결하기 때문에 전력소모도 많고 고온용 발열체 및 내화제를 사용해야만 하는 단점이 있어서, 상대적으로 낮은 온도에서 소결하는 방법이 많이 연구되고 있다.<sup>10,11)</sup> 이러한 연구에서는 소결분위를 조절하여 분위기 중의 산소분압을 증가시키는 방법이 주로 이용되고 있으며 O/U 비가 높아지면 우라늄 확산이 빨라진다는 사실을 응용하여 화학양론 UO<sub>2</sub>가 아닌 비화학양론비(non-stoichiometry) UO<sub>2+x</sub> 상태에서 소결하며 소결분위기로는 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O와 CO/CO<sub>2</sub> 등의 혼합기체를 사용하고 있다.<sup>12,13)</sup>

지금까지 연구결과에 따르면 Al계 화합물을 UO<sub>2</sub> 분말에 첨가하여 소결체를 제조할 경우, 조대 결정립을 갖는 UO<sub>2</sub> 소결체와 함께 핵분열 기체 생성물이 소결체 외부로 방출을 억제할 수 있는 소결체의 개기공도를 감소할 수 있는 유리한 점이 있다. 장인순등<sup>14)</sup>은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, AlOOH와 같은 Al 화합물을 UO<sub>2</sub> 분말에 첨가하여 1710°C에서 3시간 동안 수소분위기를 유지하며 소결한 결과, 순수 UO<sub>2</sub> 소결체의 결정립 크기가 9.2 μm인 반면에 Al(OH)<sub>3</sub>를 첨가한 경우는 16.2 μm, AlOOH를 첨가한 경우는 17.7 μm이고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우에는 13.9 μm의 결정립 크기를 갖는다고 보고하였다.

따라서 본 실험에서는 고연소도 핵연료 제조 및 저온 소결 관점에서 노내에서 안정한 UO<sub>2</sub> 소결체를 제조하기 위해 polyvinyl alcohol(이하 PVA라 칭함)에 Al(III) 이온을 배위결합시킨 PVA-Al(III) 착물을 AUC(ammonium uranyl carbonate) 공정으로부터 제조된 UO<sub>2</sub> 분말에 첨가한 후, 환원성 H<sub>2</sub> 분위기와 산화성 CO<sub>2</sub> 분위기하에서 소결온도 및 소결시간 변화에 따라서 착물이 첨가되지

않은 순수 UO<sub>2</sub> 소결체와 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO<sub>2</sub> 소결체의 소결특성에 대해서 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 분말과 첨가제 준비 및 혼합

본 실험을 위해 한전원자력연료(주)의 AUC 재변환공정에 의해 제조된 UO<sub>2</sub> 분말을 200 μm sieve를 통해 체질한 후 분말로 사용하였으며 분말의 특성은 Table 1과 같다. 첨가제로는 PVA에 Al(III)이온으로 배위결합시킨 PVA-Al(III) 착물을 제조<sup>15)</sup>한 후에 160 μm sieve를 통해 체질한 후에 사용하였다. 혼합방법은 UO<sub>2</sub> 분말에 0.05 wt% PVA-Al(III) 착물을 첨가한 후 turbular 혼합기를 이용하여 3.5시간 동안 혼합하였다.

### 2.2. 성형 및 소결

혼합된 분말은 3.200 kg/cm<sup>2</sup> 범위의 압력을 가하여 직경 10 mm, 길이 11 mm의 압분체를 만들었으며 제조된 압분체는 전기 저항로(Centorr사 SM 60)를 이용하여 1500~1750°C의 환원성 H<sub>2</sub> 분위기에서 소결하였고 또한 산화성 CO<sub>2</sub> 분위기(5 l CO<sub>2</sub>/min)인 관형로에서 1000~1300°C에서 소결하여 소결체를 제조하였다.

### 2.3. 소결체 기공 크기 및 결정립 크기 분석 방법

UO<sub>2</sub> 소결체의 밀도는 밀도 측정 저울(Satorius사)을 이용하여 부력법(Archimedes)에 의해 UO<sub>2</sub> 소결체 밀도를 측정하였으며, 소결체 미세구조를 알아 보기 위해 시료를 절단, 마운팅 및 연삭하고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 연마제를 사용하여 연마한 후에 기공 크기 분포를 관찰하였다. 이 후 연마된 시편을 산화성 분위기에서 1300°C, 1시간 가열하고 상온으로 냉각시킨 후 결정립 크기를 알아 보았다. 기공 크기 분포 및 결정립 크기는 상분석기(Leco사 3100) 및 광학현미경(Leica사 MEF4M)을 사용하여 각각 분석하였다.

Table 1. Characteristics of UO<sub>2</sub> Powder Prepared by the AUC Process

UO <sub>2</sub> powder characteristics	Inspection value
Chemical characteristics	
Uranium content	87.31 wt%
O/U ratio	2.17
Moisture content	2140 ppm
Physical characteristics	
Specific surface area	4.83 m <sup>2</sup> /g
Apparant density	2.22 g/cm <sup>3</sup>
Flowability	1.45 sec.
Sieve analysis	98.3% pass, 100 μm

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결온도 변화에 따른 소결특성

순수  $UO_2$  압분체와 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 압분체를 환원성  $H_2$  분위기와 산화성  $CO_2$  분위기에서 소결 온도 변화에 따라 4시간 동안 소결한 소결체의 소결밀도는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같이 나타났다. Fig. 1의 환원성

$H_2$  분위기하에서 소결된 소결체의 소결밀도 경우에는 소결 온도 변화에 따라서  $1500^\circ C$ 의 소결온도에서 순수  $UO_2$  소결체의 경우에는  $10.58 g/cm^3$ , PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체의 경우에는  $10.45 g/cm^3$ 의 값을 나타냈지만  $1750^\circ C$ 의 소결온도에서는 각각  $10.72 g/cm^3$  및  $10.62 g/cm^3$ 으로 증가됨을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 2의  $CO_2$

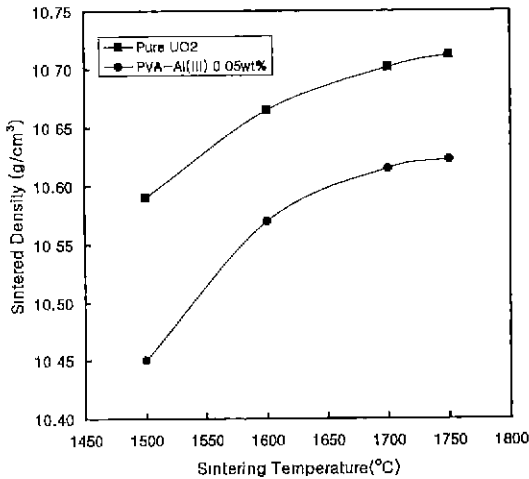


Fig. 1. Variation in sintered density of pure  $UO_2$  pellets and those containing PVA-Al(III) complex after sintering at different temperature for 4 h under  $H_2$  atmosphere.

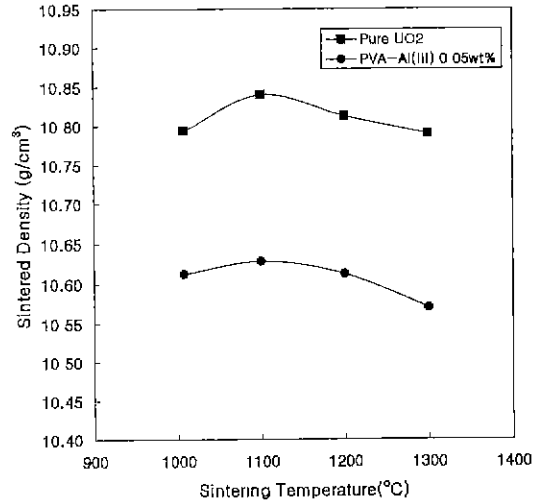


Fig. 2. Variation in sintered density of pure  $UO_2$  pellets and those containing PVA-Al(III) complex after sintering at different temperature for 4 h under  $CO_2$  atmosphere.

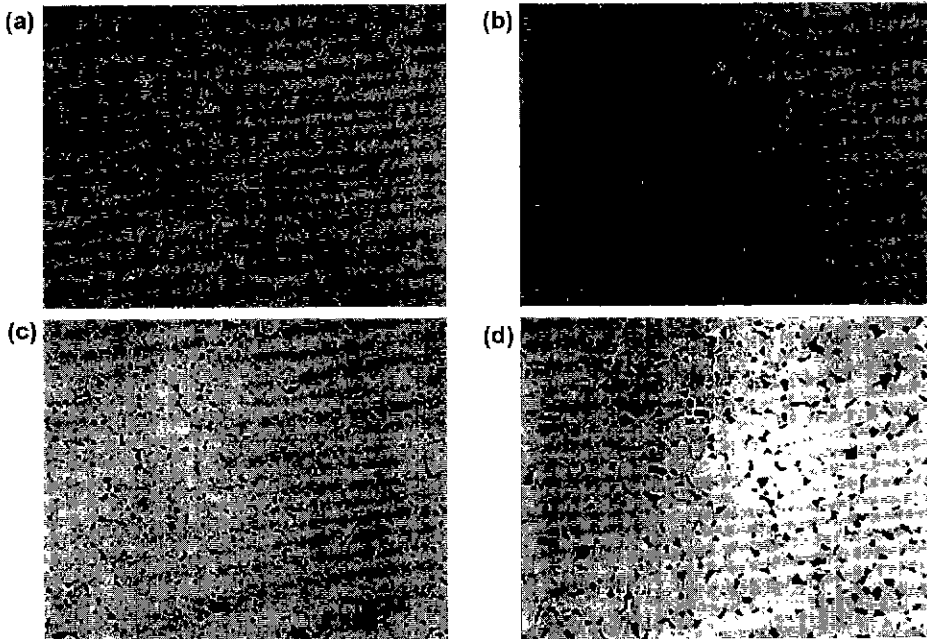


Fig. 3. Pore structure ( $\times 100$ ) of  $UO_2$  pellets sintered for 4 h in  $H_2$  atmosphere ; (a) pure,  $1600^\circ C$ , (b) pure,  $1750^\circ C$ , (c) PVA-Al(III) complex added,  $1600^\circ C$  and (d) PVA-Al(III) complex added,  $1750^\circ C$ .

분위기하에서 소결된 소결밀도의 경우에는 소결온도 변화에 따라서 소결밀도가 증가하다가 역으로 감소됨을 알

수 있었는데 1000°C에서 1100°C으로 소결온도가 증가할 경우, 순수  $UO_2$  소결체 경우의 소결밀도는 10.79 g/cm<sup>3</sup>

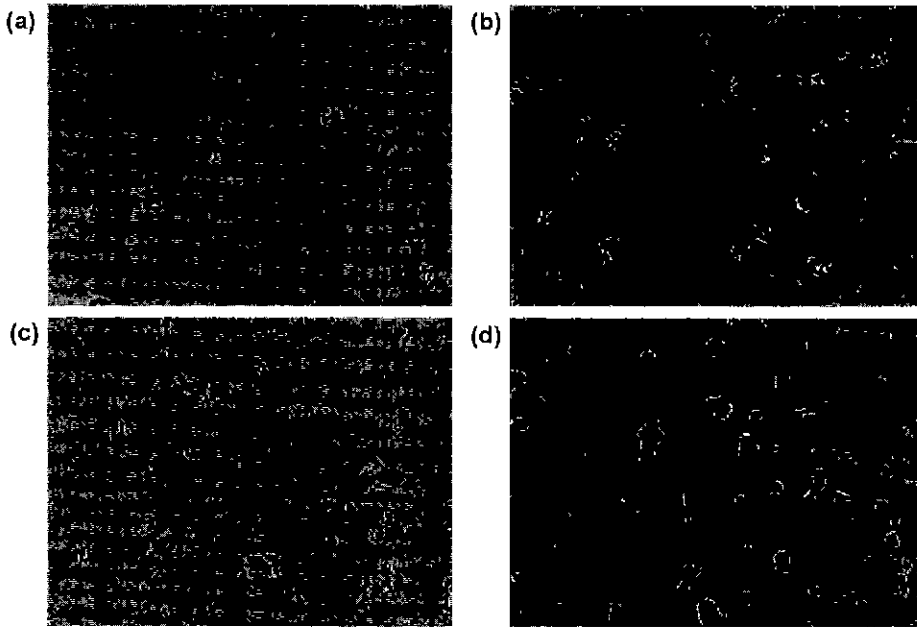


Fig. 4. Pore Structures ( $\times 200$ ) of  $UO_2$  pellets sintered for 4 h under  $CO_2$ ; (a) pure, 1100°C, (b) pure, 1300°C, (c) containing PVA-Al(III) complex 1100°C and (d) containing PVA-Al(III) complex 1300°C.

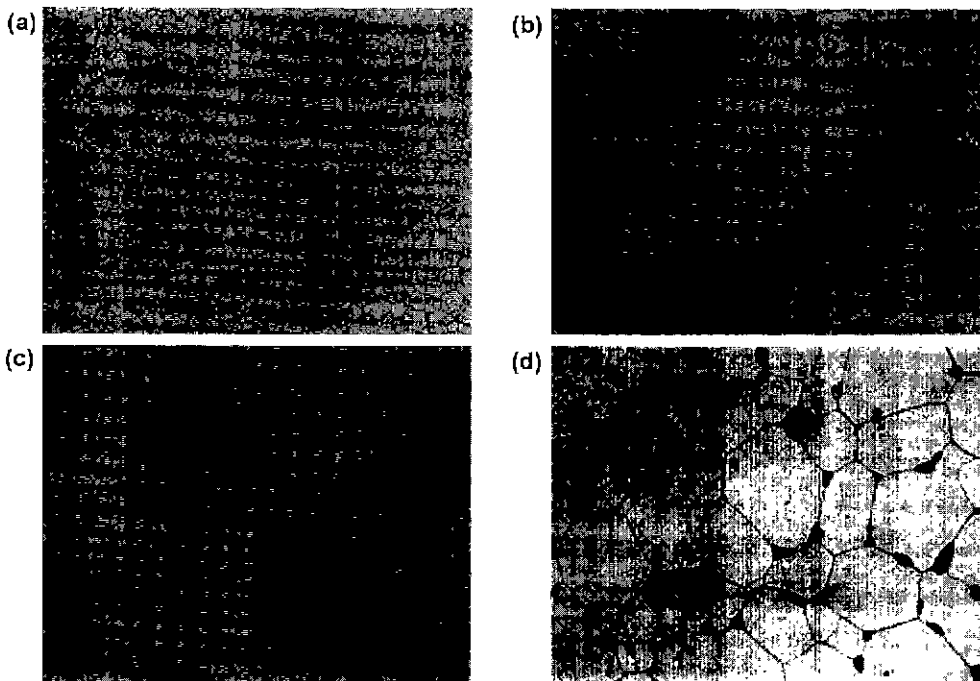


Fig. 5. Grain structures ( $\times 400$ ) of  $UO_2$  pellets sintered for 4 h under  $H_2$  atmosphere; (a) pure, 1600°C, (b) pure, 1750°C, (c) containing PVA-Al(III) complex 1600°C and (d) containing PVA-Al(III) complex 1750°C.

에서  $10.85 \text{ g/cm}^3$ 으로 증가되었고 PVA-Al(III) 착물이 첨가된  $\text{UO}_2$  소결체의 경우에는  $10.61 \text{ g/cm}^3$ 에서  $10.63 \text{ g/cm}^3$ 으로 증가하였지만, 소결온도가 증가됨에 따라 소결 밀도는 낮아져 순수  $\text{UO}_2$  소결체의 경우에  $1300^\circ\text{C}$ 에서  $10.80 \text{ g/cm}^3$ 과 PVA-Al(III) 착물이 첨가된  $\text{UO}_2$  소결체의 경우에는  $10.57 \text{ g/cm}^3$ 으로 나타남을 알 수 있었다.

이와 같이 환원성 분위기와는 달리 산화성 분위기에서는 소결온도가 증가됨에 따라 소결밀도가 감소하는 현상은 소결체 내부에 잔류하는 기체로 채워진 미세 기공들이 기체 확산에 의해 조대한 기공속으로 이동하여 작은 기공이 수축 소멸하면서 더 큰 기공들이 성장하는 solarization 현상 때문이다.<sup>19)</sup>

한편 순수  $\text{UO}_2$  소결체와 PVA-Al(III) 착물이 첨가된  $\text{UO}_2$  소결체의 소결밀도의 관계를 살펴보면, 환원성 및 산화성 분위기에서 모두, 순수  $\text{UO}_2$  소결체의 경우에 비해 PVA-Al(III) 착물이 첨가된  $\text{UO}_2$  소결체의 경우가 소결밀도가 낮음을 알 수 있었는데 이는 PVA-Al(III) 착물 중 PVA가 열분해된 후 큰 기공을 형성하였기 때문이다.<sup>19)</sup>

따라서 소결밀도에 영향을 주는 기공 크기 및 기공 분율을 알아 보기 위해 소결온도 변화에 따른 순수  $\text{UO}_2$  소결체와 PVA-Al(III) 착물이 첨가된  $\text{UO}_2$  소결체의 기공 크기 변화를 알아 보았다. Fig. 3의 환원성  $\text{H}_2$  분위기에서는 순수  $\text{UO}_2$  소결체의 경우에는 소결온도에 변화에 따라서 2~4  $\mu\text{m}$  크기를 갖는 기공들에 큰 변화가 없었으나 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체의 경우에는

$1600^\circ\text{C}$ 에서 2~4  $\mu\text{m}$ 의 미세 기공들과 15~25  $\mu\text{m}$ 의 조대 기공들로 이루어져 있었으나  $1750^\circ\text{C}$ 에서는 2~4  $\mu\text{m}$ 의 미세 기공은 상당량 감소하였고 15~30  $\mu\text{m}$ 의 조대 기공은 상당량 증가함을 알 수 있었다. 반면에 Fig. 4의 산화성  $\text{CO}_2$  분위기에서는 순수  $\text{UO}_2$  소결체의 경우에  $1100^\circ\text{C}$ 에서 대부분 2~4  $\mu\text{m}$ 의 미세 기공들이 존재하고 적은 수의 10~15  $\mu\text{m}$ 의 기공들이 존재하였지만  $1300^\circ\text{C}$ 에서는 10~15  $\mu\text{m}$ 의 기공들이 좀 더 커져 있음을 알 수 있었고, PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체의 경우에는  $1100^\circ\text{C}$ 에서 2~4  $\mu\text{m}$ 의 미세 기공과 15~30  $\mu\text{m}$ 의 조대 기공으로 존재하던 기공이  $1300^\circ\text{C}$ 에서는 2~4  $\mu\text{m}$ 의 미세 기공은 소멸되고 15~30  $\mu\text{m}$ 의 조대 기공이 20~50  $\mu\text{m}$ 까지 증가됨을 알 수 있었다.

위의 결과로부터 소결온도 변화에 따른 기공 크기 변화를 살펴보면 온도가 증가됨에 따라 환원성  $\text{H}_2$  분위기와 산화성  $\text{CO}_2$  분위기에서 모두, 2~4  $\mu\text{m}$ 의 미세 기공들로 이루어진 순수  $\text{UO}_2$  소결체에 비해 2~4  $\mu\text{m}$ 의 미세 기공과 15~30  $\mu\text{m}$ 의 조대 기공들로 이루어진 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체의 경우가 뚜렷한 기공 크기 변화가 있음을 알 수 있었다. 이와 같이 소결 시 조대 기공의 부피가 온도 변화에 따라서 증가하고 있는 이유는 미세 기공과 조대 기공 부근의 농도차로서 설명될 수 있는데 즉, 미세 기공은 곡률 반경이 작기 때문에 미세 기공 부근의 공공 농도는 조대 기공 부근의 공공 농도 보다 크다. 따라서 미세 기공 부근의 높은 공공이 조

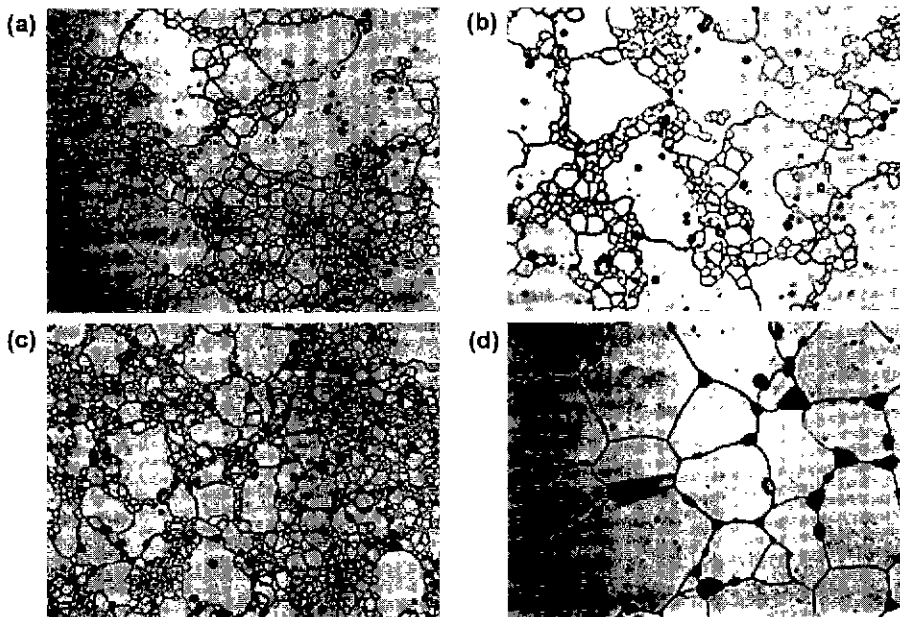


Fig. 6. Grain structures ( $\times 400$ ) of  $\text{UO}_2$  pellets sintered for 4 h under  $\text{CO}_2$ ; (a) pure,  $1100^\circ\text{C}$ , (b) pure,  $1300^\circ\text{C}$ , (c) containing PVA-Al(III) complex  $1100^\circ\text{C}$  and (d) containing PVA-Al(III) complex  $1300^\circ\text{C}$ .

대 기공 부근으로 공공의 확산을 가져오게 되므로 조대 기공은 계속 성장하는 반면, 물질의 이송은 미세한 기공 부근으로부터 이루어지기 때문에 미세 기공은 계속적으로 수축할 것으로 판단된다.

한편 Fig. 5와 Fig. 6에는 환원성 H<sub>2</sub> 분위기 및 산화성 CO<sub>2</sub> 분위기하에서 소결온도 변화에 따른 결정립 크기 변화를 나타내었다. Fig. 5의 H<sub>2</sub> 분위기하에서는 결정립 크기는 단일 정정립 형태를 나타내었지만, Fig. 6의 CO<sub>2</sub> 분위기하에서는 결정립 크기는 조대 결정립과 미세 결정립이 공존하는 이중 결정립 형태로 나타났는데 조대 결정립의 형상은 20~50 μm 비정형이고 미세 결정립은 1~5 μm 정형상으로 대부분 모여있는 형태를 이루고 있음을 알 수 있었다. 소결온도가 증가함에 따라 H<sub>2</sub> 분위기와 CO<sub>2</sub> 분위기에서 모두 결정립 크기는 증가되었는데 특히, CO<sub>2</sub> 분위기에서는 1~5 μm의 미세 결정립은 적어지고 20~50 μm의 조대 결정립은 증가되었음을 알 수 있었다. 이는 정상적으로 결정립이 성장된 시편에서, 각 결정립계들은 열역학적으로 가장 안정한 120°를 만들어 거의 직선을 이루어 정형화되는 것이 보통이나 정상 성장된 결정립들 사이에 조대 결정립이 존재하게 되면 이들 사이의 결정립계들은 곡면을 이루게 된다. 따라서 곡면을 가지는 조대 결정립은 곡률의 중심쪽으로 성장하여 더 안정한 상태로 될려고 함으로 조대 결정립은 비정상 성장을 하는 동안 미세 결정립은 느린 성장을 하기 때문이라고 사료된다.<sup>16)</sup>

소결온도 변화에 따른 순수 UO<sub>2</sub> 소결체와 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체와의 결정립 크기 특성을 비교하여 보면, 환원성 H<sub>2</sub> 분위기에서는 순수 UO<sub>2</sub> 소결체의 결정립 크기가 1500°C에서 약 5 μm이고 1750°C에서 7.2 μm으로 소결온도 변화에 따라 큰 차이가 없었으나, PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체의 경우는 1500°C에서 약 18 μm이었으나 1750°C에서는 결정립 크기가 약 32.5 μm로 소결온도 증가함에 따라 더 크게 성장하였다 이는 PVA-Al(III) 착물이 열분해된 후 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전환 UO<sub>2</sub> 격자 내에 침입할 확률이 높아져 우라늄 공공을 형성시키므로 우라늄 이온의 확산계수가 증가되어 결정립 성장이 이루어지기 때문이다.<sup>15)</sup> 반면에 산화성 CO<sub>2</sub> 분위기에서는 소결온도가 1100°C에서 1300°C 증가하게 됨에 따라 순수 UO<sub>2</sub> 소결체의 경우에 2~5 μm의 미세 결정립은 적어지고 20~50 μm의 조대 결정립은 성장함을 알 수 있었고 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체의 경우에는 환원성 H<sub>2</sub> 분위기에 비해 결정립 성장에 영향을 주지 못했지만 착물이 첨가된 소결체의 경우가 순수 UO<sub>2</sub> 소결체에 비해 더욱 정형화되어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 2~4 μm의 미세 기공을 갖는 순수 UO<sub>2</sub> 소결체의 경우 보다도 2~4 μm의 미세 기공과 15~40

μm의 조대 기공을 갖는 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체의 경우가 조대 기공으로 인해 비정상 성장을 하는 조대 결정립에 영향을 주었기 때문인 것으로 사료된다.

### 3.2. 소결시간 변화에 따른 소결특성

순수 UO<sub>2</sub> 압분체와 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 압분체를 환원성 H<sub>2</sub> 분위기와 산화성 CO<sub>2</sub> 분위기에서 소결 시간 변화에 따라 1750°C 및 1200°C에서 소결한 소결체

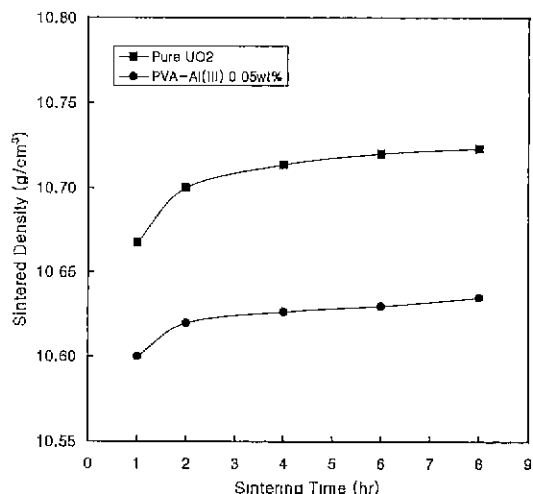


Fig. 7. Variation in sintered density of pure UO<sub>2</sub> pellets and those containing PVA-Al(III) complex after sintering at 1750°C for different time under H<sub>2</sub> atmosphere.

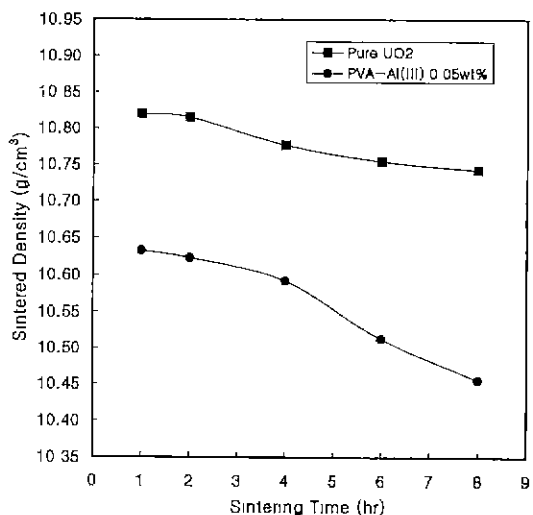


Fig. 8. Variation in sintered density of pure UO<sub>2</sub> pellets and those containing PVA-Al(III) complex after sintering at 1200°C for different time under CO<sub>2</sub> atmosphere.

의 소결밀도를 알아본 결과는 Fig. 7 및 Fig. 8과 같다. 환원성  $H_2$  분위기에서 순수  $UO_2$  소결체와 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체의 소결밀도는 1시간 경과 후에 각각  $10.67 g/cm^3$  및  $10.60 g/cm^3$ 의 값을 얻었으나 8시간

경과 후에는  $10.73 g/cm^3$  및  $10.63 g/cm^3$ 으로 증가됨을 알 수 있었지만, 산화성  $CO_2$  분위기에서는 소결시간이 경과됨에 따라 순수  $UO_2$  소결체와 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체의 소결밀도는 소결밀도가 감소하는 현상

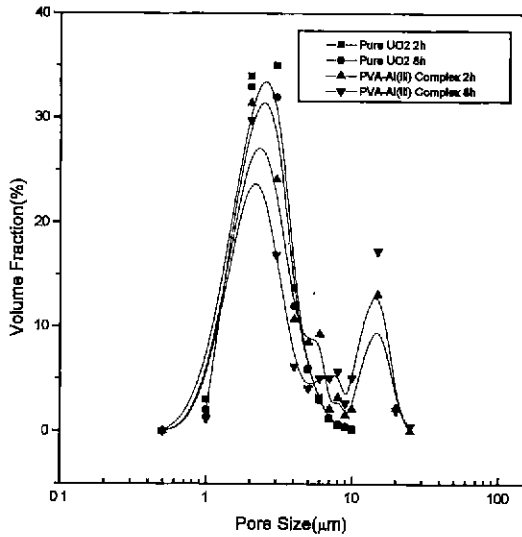


Fig. 9. Pore size distribution of pure  $UO_2$  pellet and those containing PVA-Al(III) complex after sintering at  $1750^\circ C$  for different time under  $H_2$  atmosphere.

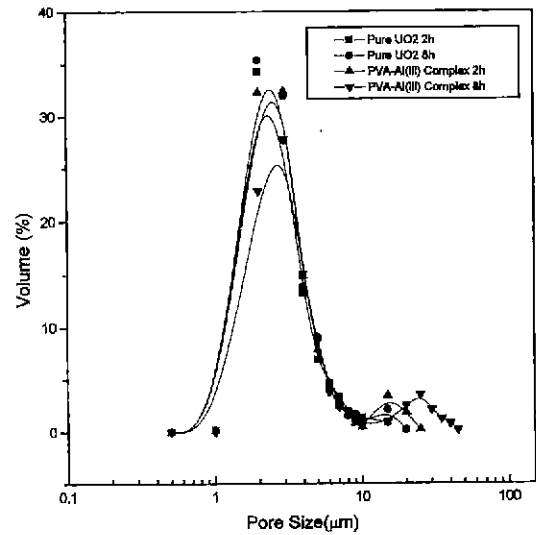


Fig. 10. Pore size distribution of pure  $UO_2$  pellet and those containing PVA-Al(III) complex after sintering at  $1750^\circ C$  for different time under  $CO_2$  atmosphere.

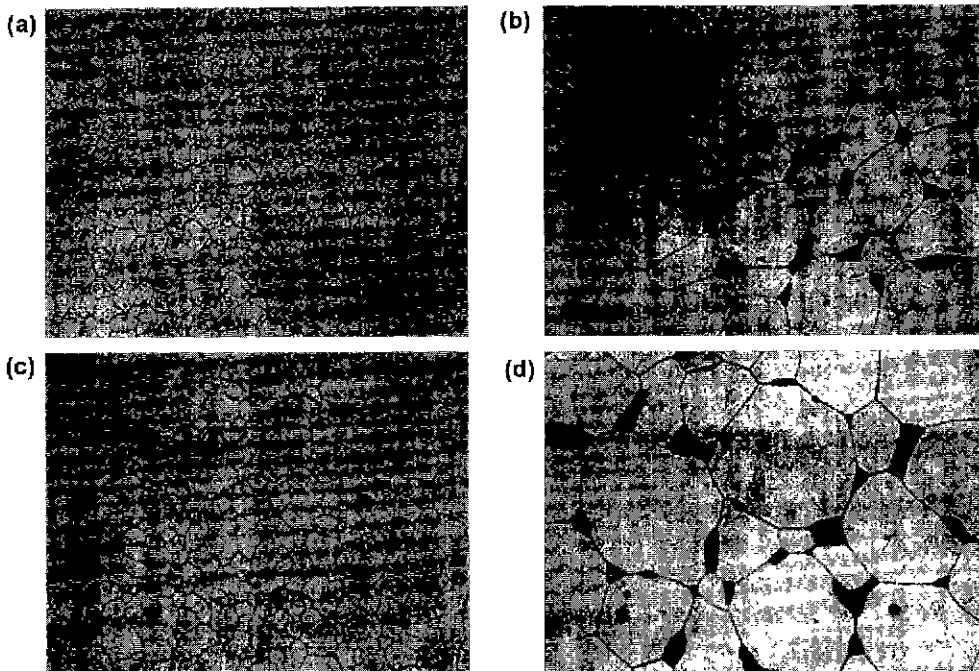


Fig. 11. Grain structures ( $\times 400$ ) of  $UO_2$  pellets sintered at  $1650^\circ C$  under  $H_2$  atmosphere; (a) pure, 2 h, (b) pure, 8 h, (c) containing PVA-Al(III) complex 2 h and (d) containing PVA-Al(III) complex 8 h.

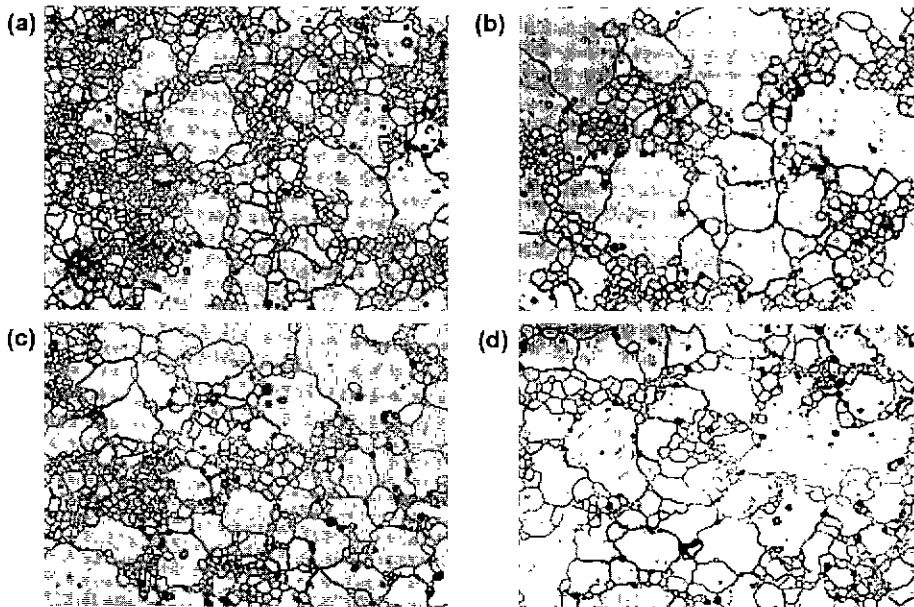


Fig. 12. Grain structures(  $\times 400$ ) of  $UO_2$  pellets sintered at  $1200^\circ C$  in  $CO_2$  ; (a) pure, 2 h. (b) pure, 8 h, (c) containing PVA-Al(III) complex 2 h and (d) containing PVA-Al(III) complex 8 h.

을 볼 수 있었는데 1시간 소결한 후에 소결밀도는 각각  $10.82 \text{ g/cm}^3$  및  $10.63 \text{ g/cm}^3$ 에서 8시간 경과한 후의 소결밀도는  $10.78 \text{ g/cm}^3$  및  $10.49 \text{ g/cm}^3$ 으로 크게 감소하였다. 이는 산화성 분위기에서는 소결온도 뿐만아니라 소결시간이 길어짐에 따라 기공성장에 의한 solarization 현상이 일어남을 알 수 있었다.

이의 현상을 알아 보기 위해 환원성  $H_2$  분위기의  $1750^\circ C$  및 산화성  $CO_2$  분위기의  $1200^\circ C$ 에서 각각 2시간 및 8시간 소결한 소결체의 기공 크기 및 기공 분율을 알아 본 결과 Fig. 9와 Fig. 10과 같다. 순수  $UO_2$  소결체의 경우 환원성  $H_2$  분위기에서는 기공 크기 분포가 2-4  $\mu m$ 의 단일 기공 크기 분포로 나타났지만, 산화성  $CO_2$  분위기에서는 2-4  $\mu m$  및 10-15  $\mu m$ 를 갖는 이중 기공 크기 분포로 나타났는데 이는 일부 미세 기공들이 합체되어 큰 기공을 형성하였기 때문으로 생각된다. PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체의 경우  $H_2$  분위기에서 기공 크기 분포는 2-4  $\mu m$ 의 미세 기공과 15-30  $\mu m$ 의 조대 기공을 갖는 이중 기공 크기 분포를 나타내고 있었으나,  $CO_2$  분위기에서는 2-4  $\mu m$ 의 미세 기공 크기는 비슷하지만 조대 기공은  $H_2$  분위기에서 나타난 15-30  $\mu m$ 보다 더욱 커진 20-50  $\mu m$ 의 크기를 갖는 이중 기공 크기 분포를 나타냈다. 이와 같은 현상은 고밀화가 완전히 끝난 단계에서 나타나는 현상으로 solarization 현상을 잘 뒷받침을 하고 있음을 알 수 있다. 즉, 기공내의 압력이 평형상태인 n 개의 평형기공이 합쳐져

서 한 개의 기공이 형성된다면 기공체적은 합치기전의 n 개의 기공체적의 합보다도 큰 체적이 되어 소결밀도는 감소하게 된다.

소결시간 변화에 따른 결정립 크기변화를 알아 보기 위해 환원성  $H_2$  분위기 및 산화성  $CO_2$  분위기에서  $1750^\circ C$  및  $1200^\circ C$  소결온도에서 각각 2시간 및 8시간 동안 소결한 소결체의 결정립 구조는 Fig. 11 및 Fig. 12와 같다. Fig. 11의  $H_2$  분위기에서는 2시간 소결한 후의 결정립 크기는 순수  $UO_2$  소결체의 경우에 63  $\mu m$ , 8시간 경과된 후에는 8.2  $\mu m$  까지 증가되었고 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체의 경우에는 2시간 소결 후에 얻어진 결정립 크기는 29.3  $\mu m$  였으나 8시간 경과 후에는 36.7  $\mu m$ 의 결정립 크기를 나타냈다. 반면에 Fig. 12의  $CO_2$  분위기에서 2시간 동안 소결된 착물이 첨가되지 않은 순수 소결체와 PVA-Al(III) 착물이 첨가된  $UO_2$  소결체의 결정립 크기는 2-5  $\mu m$ 의 미세 결정립과 25-50  $\mu m$ 의 조대 결정립이 존재하는 이중 결정립 구조로 형성됨을 알 수 있었으나, 8시간 소결된 후의 결정립 크기를 살펴보면 2-5  $\mu m$ 의 미세 결정립의 수는 크게 줄었음을 알 수 있었으며 20-50  $\mu m$ 의 조대 결정립이 더욱 정형화되어 있음을 알 수 있었다. 이는 비정형 결정립의 배열에서는 입계가 다양한 곡률을 나타내고 따라서 곡률의 중심도 한 결정립에서 다른 결정립으로 변화될 수 있음으로 결정립계는 균등하게 이동하지 못하고 결정립계 안에서 국부적으로 이동될 것으로 추정된다.



## 4. 결 론

본 연구에서는 환원성  $H_2$  분위기와 산화성  $CO_2$  분위기에서 착물이 첨가되지 않은 순수  $UO_2$  소결체와 PVA-Al(III) 착물이 첨가된  $UO_2$  소결체를 소결온도 및 소결시간 변화에 따른 소결특성을 알아 본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 환원성  $H_2$  분위기에서 소결온도 및 소결시간 변화에 따라 소결한 순수  $UO_2$  소결체와 PVA-Al(III) 착물이 첨가된  $UO_2$  소결체의 소결밀도는 증가한 반면에, 산화성  $CO_2$  분위기에서 소결한 경우에는 소결밀도가 감소하는 현상이 나타났다. 이는 기공이 서로 합체되어 큰 기공을 형성하므로써 소결밀도가 감소하는 solarization 현상 때문이다.

2. 기공 크기 변화는 환원성  $H_2$  분위기와 및 산화성  $CO_2$  소결분위기하에서 순수  $UO_2$  소결체의 경우, 2~4  $\mu m$ 의 미세 기공들로 이루어져 있음으로 기공 크기 변화에는 큰 변화가 없었으나, PVA-Al(III) 착물이 첨가된  $UO_2$  소결체의 경우에는 2~4  $\mu m$ 의 미세 기공과 15~30  $\mu m$ 의 조대 기공으로 이루어져 있으므로 이들 기공 농도를 차이로 인해 2~4  $\mu m$ 의 미세 기공은 감소되고 15~30  $\mu m$ 의 조대 기공은 더욱 커졌다.

3. 결정립 크기 변화는 환원성  $H_2$  소결분위기하에서 소결한 순수  $UO_2$  소결체의 경우 결정립 크기가 약 7~8  $\mu m$ 인 반면에 PVA-Al(III)이 첨가된  $UO_2$  소결체의 결정립 크기는 약 33~37  $\mu m$ 로 결정립 성장에 많은 영향을 주었지만, 산화성  $CO_2$  분위기에서는 순수 소결체와 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체의 경우는 1~5  $\mu m$ 의 미세 결정립과 20~50  $\mu m$ 의 조대 결정립의 이중 결정립 구조를 나타냈으며 PVA-Al(III) 착물이 결정립 성장에는 큰 영향을 주지 못했다.

4. 환원성  $H_2$  분위기에서 결정립 형상은 정형상인 반면에, 환원성  $CO_2$  분위기에서는 1~5  $\mu m$ 의 미세 결정립은 정형상이었고 20~50  $\mu m$ 의 조대 결정립은 불규칙한 비정형상이었지만 소결온도 증가 및 소결시간이 길어짐에 따라 조대 결정립의 형상도 정형화 되었으며 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체가 결정립 정형화도가 빨랐다.

## 감사의 글

본 연구는 1998년도 과학기술부의 원자력 연구개발사

업 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. 한필순, "핵연료공학," pp 295-314, 한국원자력연구소, 1986.
2. R. Holzer and H. Stehle, "Designing PWR Fuel for High Burnup," *Nucl. Eng. Inter.*, **30**(377), 4-6 (1986).
3. H. Assmann and H. Stehle, "Thermal and In-reactor Densification of  $UO_2$ : Mechanism and Experimental Results," *Nucl. Eng. & Des.* **48**, 49 (1978).
4. 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).
5. K. Yanagisawa, "Fuel Densification and Swelling Relationship between Burn-Up Induced Axial and Radial Fuel Dimensional Changes," *J. Nucl. Mater.* **96**, 11-20 (1986).
6. J. E. Littlechild and L. F. Raven, "Optimizing Pellet Structure Improves Fuel Performance," *Nucl. Eng. Inter.*, 44-47 (1982).
7. K. C. Radford and J. E. Pope, "Controlled Porosity Reactor Fuel," *J. Nucl. Mater.* **64**, 289-299 (1977).
8. J. B. Ainscough, L. F. A. Raven and P. T. Sawbridge, "Fission Gas Retentive  $UO_2$  Fuel," IAEA-SM-233/16 (1987).
9. 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).
10. H. Assmann, W. Dorr and M. Peehs, "Control of  $UO_2$  Microstructure by Oxidative Sintering," *J. Nucl. Mater.*, **140**, 1-6 (1986).
11. M. Peehs, H. Assmann, R. Manzel and V. Mathieu, "Progress in Oxidative Sintering of  $UO_2$ -Fuel Pellets (NiKUSI)," IAEA-SM-288/23, 1-11 (1986).
12. W. E. Baily et al., "Steam Sintering of Uranium Dioxide," *Am. Ceram. Soc. Bull.* **41**(11), 123-127 (1962).
13. Kun Woo Song and Dong-Seong Sohn, "Effects of Sintering Processes on the Duplex Grain Structure of  $UO_2$ ," *J. Nucl. Mater.*, **200**, 41-49 (1993).
14. 장인순외, 핵연료 변환 및 재변환 공정 개선 연구, "KAERI/RR-908/89," 과학기술처, 182-192 (1989).
15. 이신영, 김형수 및 노재성, "PVA-Al(III)착물이  $UO_2$  소결체의 기공형성과 결정립 성장에 미치는 영향(I)," *요업학회지*, **35**(8), 783-790 (1998).
16. 이준근, "세라믹스의 소결," pp. 105-110, 반도출판사, 1994.