

## UO<sub>2</sub>-20 wt%CeO<sub>2</sub> 소결체의 밀도에 따른 기공크기 및 분포

나상호<sup>†</sup> · 김기홍 · 김시형 · 이영우 · 유명준\*  
한국원자력연구소 세라믹핵연료 가공기술개발팀  
\*한전원자력연료주식회사 세라믹연료처  
(2003년 4월 18일 접수; 2003년 5월 26일 승인)

### Pore Size and its Distribution as a Function of Sintered Density of UO<sub>2</sub>-20 wt%CeO<sub>2</sub> Pellets

Sang Ho Na,<sup>†</sup> Ki Hong Kim, Si Hyung Kim, Young-Woo Lee, and Myung June Ryu\*

Development of Fabrication Technology for Ceramic Nuclear Fuel, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

\*Ceramic Fuel Production Department, KEPCO Nuclear Fuel Company, Ltd., Daejeon 305-353, Korea

(Received April 18, 2003; Accepted May 26, 2003)

#### 초 록

UO<sub>2</sub>-20 wt%CeO<sub>2</sub> 소결 펠렛의 밀도에 따른 개/폐 기공도, 기공의 크기 및 그 분포 그리고 기공의 형태를 조사하였다. 이론 소결밀도 약 96% 이상에서는 기공도는 개기공이 거의 없는 폐기공으로 나타났다. 반면에 기공크기 분포는 소결밀도에 관계없이 bimodal 형태를 보이나, 소결밀도가 증가할수록 기공 개수만 적게 나타났다. 기공의 형태는 소결밀도가 증가할수록 불규칙한 형태에서 둥근 형태로 바뀌었다.

#### ABSTRACT

Open/closed porosity, pore size and its distribution and pore type as a function of sintered density of UO<sub>2</sub>-20 wt%CeO<sub>2</sub> pellets were investigated. Pore appeared almost closed-type with the density above 96% of the theoretical density. Bimodal pore size distribution was observed regardless of the sintered density, but the number of pore decreased with increasing the sintered density. The shape of pore was changed from irregular shape to round type with increasing the sintered density.

**Key words :** Sintered density, Open porosity, Closed porosity, Nuclear fuel

#### 1. 서 론

이산화 우라늄(UO<sub>2</sub>)은 현재 원자력발전소에서 가장 많이 사용되는 산화물 핵연료이다. 이에 따라 사용후 핵연료의 양도 늘어나면서 이에 대한 저장이나 처리가 큰 문제로 대두되고 있다. 사용 후 핵연료의 저장 저감화와 재활용을 위한 많은 방법이 도입되고 있다. 이러한 방법 중의 하나가 사용 후 연료에서 이산화 플루토늄(PuO<sub>2</sub>)을 회수하여 UO<sub>2</sub>에 일정량(최대 약 20 wt%) 첨가혼합시켜 제조한 혼합산화물(MOX: Mixed OXide) 소결 펠렛을 핵연료로 사용하는 것이다.

이산화 우라늄이나 혼합산화물 소결 펠렛 제조공정은 일반 세라믹 제조공정과 유사하며, 소결하는 과정에 기공은 본질적으로 존재한다. 따라서 이산화 우라늄이나 혼합산화물 소결 펠렛에는 기공이 존재한다. 기공은 소결체

표면과 연결된 개기공(open pore), 그리고 소결체 표면과 연결되지 않은 폐기공(closed pore)으로 구성된다. 일반적으로 개기공은 투과성, 밀봉성 그리고 촉매반응이나 화학부식이 필요한 표면과 같은 성질에 직접적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 또한 기공의 형태 및 분포 또한 전기 및 열 전도도에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.<sup>1)</sup> 한편 이러한 기공이 이산화 우라늄이나 혼합산화물 소결 펠렛에 존재하는 경우에 즉, 개기공이 소결 펠렛 내에 존재하게 되면 대기중의 수분이 개기공을 통하여 개기공 내부에 흡착되어 쉽게 제거되지 않는다. 수분이 흡착된 소결 펠렛은 원자력발전소에서 연소하는 동안에 피복관에 수소화를 야기하여 궁극적으로는 피복관 수소화에 따른 취화에 의해 피복관 파손 등을 초래할 수 있다. 따라서 수분 흡착을 피하기 위하여 개기공이 없는 소결 펠렛이 요구되며, 전체적으로 수분함량을 엄격히 규제하고 있다.<sup>2-4)</sup>

또한 소결 펠렛 내의 미세 기공(< 1~2 μm)은 방사선 조사시에 소멸되어 고밀화를 초래하여 펠렛-피복관 상호작용(PCI: Pellet-Cladding Interaction)을 야기하여 핵연료의

<sup>†</sup>Corresponding author : Sang Ho Na

E-mail : shna@kaeri.re.kr

Tel : +82-42-868-2512 Fax : +82-42-868-8868

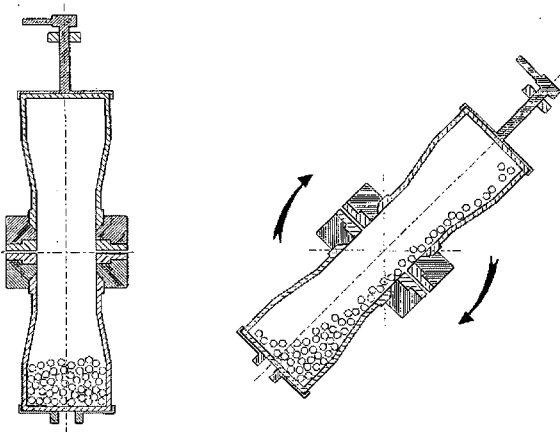


Fig. 1. Schematic diagram of dynamic mill.

성능을 악화시킬 수 있다.<sup>5-7)</sup> 따라서 미세기공에 의한 고 밀화를 방지하기 위하여 기공형성제나 불량 UO<sub>2</sub> 소결 펠렛을 산화시킨 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말을 첨가하기도 한다.

본 연구에서는 이산화 플루토늄과 고온 열적 성질이 유사한 이산화 세륨(CeO<sub>2</sub>)을 20 wt% 첨가한 UO<sub>2</sub>-20 wt% CeO<sub>2</sub> 소결 펠렛을 이용하여 밀도에 따른 기공도 및 기공의 크기 분포를 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료준비

시료는 ex-DC 감손 UO<sub>2</sub> 분말에 CeO<sub>2</sub> 함량을 20 wt% 첨가하여 다이나믹 밀<sup>8)</sup>(분당 회전수: 30, zirconia ball(직경 : 8 mm) 장입량 : 30 vol%, 시료: 100 g)을 사용하여 밀링 시간(0.5~8시간)과 성형압력(100~400 MPa)을 변화시켜 성형체를 제조하였다. Fig. 1에 다이나믹 밀의 개략도를 도시하였다. 이 장치로 혼합분쇄하는 경우, 밀링시간이 증가할수록 입자가 균일하게 혼합미세화되면서 분말의 유동성도 증가하였다. 한편 성형압력 증가는 성형밀도를 증가시키지만 소결밀도에는 그다지 영향을 미치지 않았다.

성형체는 uniaxial compacting press를 사용하여 다이벽도포방법(die-wall lubrication)으로 제조하였으며, 제조된 성형체는 수소분위기하에서 1973 K에서 4시간 소결하였다. 제조된 소결체의 길이와 직경은 각각 10±0.3 mm와 8±0.01 mm이다. UO<sub>2</sub>-20 wt%CeO<sub>2</sub> 소결 펠렛 제조공정을 Fig. 2에 개략적으로 도시하였다.

### 2.2. 실험방법

소결밀도는 핵연료의 특성을 좌우하는 인자 중 하나이다. 복잡한 형태를 갖는 시료의 밀도는 일반적으로 액침법으로 측정되며, 통상적으로 UO<sub>2</sub> 소결 펠렛의 밀도도 액침법으로 측정된다. 액침법에 사용되는 용액은 일반적으로 물이나 메타 자일렌 등이 사용되며,<sup>9,10)</sup> 본 실험에서는

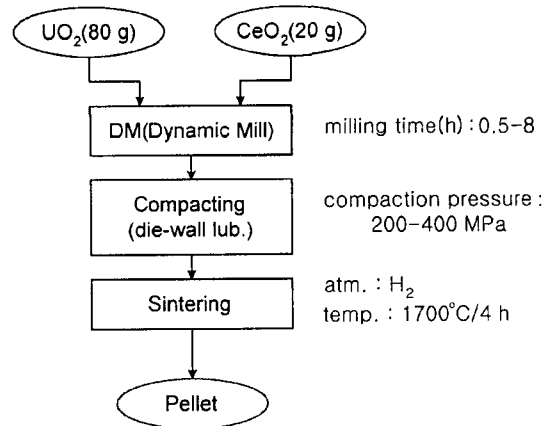


Fig. 2. Schematic flowsheet of UO<sub>2</sub>-20 wt% CeO<sub>2</sub> pellet fabrication process.

메타 자일렌을 이용하여 측정하였다.

액침법에서 소결밀도,  $\rho_{\%T.D.}$ 는 식(1), 그리고 기공도,  $\epsilon$ , 개기공도,  $\epsilon_0$  그리고 폐기공도,  $\epsilon_c$ 는 각각 식(2), 식(3) 그리고 식(4)를 사용하여 구하였다.<sup>10)</sup>

$$\rho_{\%T.D.} = \frac{W_{dry}}{W_{sat} - W_{susp.}} \times \rho_{sol} \times 100 \quad (1)$$

$$\epsilon (\%) = 100 - \rho_{\%T.D.} \quad (2)$$

$$\epsilon_0 (\%) = \frac{W_{sat} - W_{dry}}{W_{sat} - W_{susp} - W_{dry} \frac{\rho_{sol}}{\rho_{TD}}} \times 100 \quad (3)$$

$$\epsilon_c (\%) = \epsilon - \epsilon_0 \quad (4)$$

여기서,  $W_{dry}$ ,  $W_{susp}$ , 그리고  $W_{sat}$ 는 각각 UO<sub>2</sub>-20 wt% CeO<sub>2</sub> 펠렛의 건조무게(g), 현액 무게(g) 그리고 포액 무게(g)이며,  $\rho_{TD}$ 와  $\rho_{sol}$ 은 UO<sub>2</sub>-20 wt%CeO<sub>2</sub>의 이론소결밀도와 메타자일렌의 밀도이다. UO<sub>2</sub>-20 wt%CeO<sub>2</sub>의 이론 소결밀도는 9.88(g/cm<sup>3</sup>)이며, 메타자일렌의 밀도는 0.9982(g/cm<sup>3</sup>)이다.

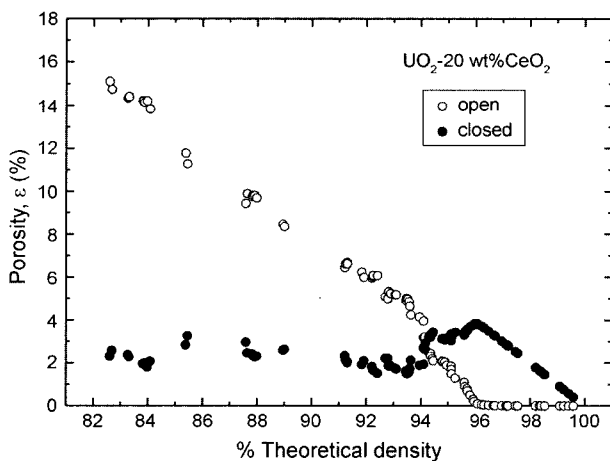
시료의 기공크기 및 개수는 다음과 같이 측정하였다. 원통형의 시료를 길이방향으로 절단 및 연마한 후 현미경에서 1000배의 배율로 5 곳[(1/4, 1/4) (1/4, 1/2) (1/2, 0) (1/2, 1/4) (1/2, 1/2)]을 관찰하였다. Image Pro Plus(ver. 4.0, The Proven Solution<sup>TM</sup>)를 이용하여 기공크기를 측정 후 Saltykov 방법으로 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

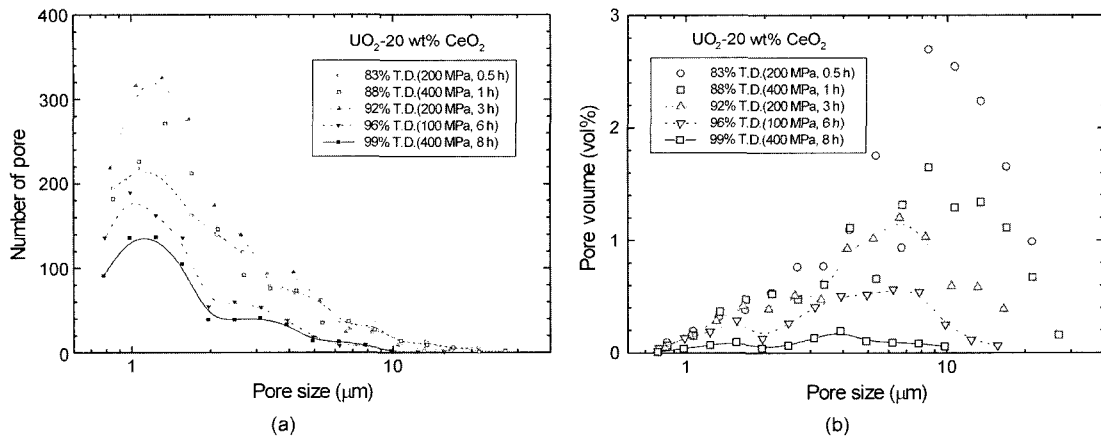
Table 1에 밀링시간과 성형압력을 변화시켜 제조한 UO<sub>2</sub>-20 wt%CeO<sub>2</sub> 소결 펠렛의 소결밀도와 개·폐기공도를 수록하였으며, Fig. 3에 UO<sub>2</sub>-20 wt%CeO<sub>2</sub> 소결 펠렛의 소결 밀도에 따른 기공도(개기공도 및 폐기공도)를 도시하였다.

**Table 1.** Change in Sintered Density and Porosity with the Variation of Milling Time and Compaction Pressure of  $\text{UO}_2\text{-20 wt}\%\text{CeO}_2$ 

Serial No.	Milling time (h)	Compaction pressure (MPa)	Sintered density (%T.D.)	Open porosity (%)	Closed porosity (%)	Serial No.	Milling time (h)	Compaction pressure (MPa)	Sintered density (%T.D.)	Open porosity (%)	Closed porosity (%)
1	0.5	200	82.60	15.10	2.30	44	7	100	94.15	3.21	2.64
2	0.5	200	82.68	14.74	2.58	45	5	100	94.16	2.93	2.91
3	0.5	300	83.26	14.36	2.38	46	7	100	94.29	2.50	3.21
4	0.5	200	83.31	14.41	2.28	47	5	200	94.35	2.45	3.20
5	0.5	300	83.82	14.22	1.96	48	5	200	94.36	2.30	3.34
6	0.5	200	83.87	14.15	1.98	49	5	100	94.42	2.20	3.38
7	1	200	83.97	14.22	1.81	50	5	300	94.45	2.10	3.45
8	0.5	400	84.08	13.84	2.08	51	5	100	94.78	2.09	3.13
9	0.5	400	85.38	11.78	2.84	52	4	300	94.80	2.07	3.13
10	1	200	85.45	11.28	3.27	53	5	400	94.88	2.05	3.07
11	1	200	87.59	9.44	2.97	54	4	300	94.95	1.90	3.15
12	1	300	87.64	9.9	2.46	55	7	200	95.11	1.85	3.04
13	1	200	87.82	9.76	2.42	56	4	300	95.12	1.70	3.18
14	1	200	87.85	9.81	2.34	57	5	200	95.12	1.50	3.38
15	1	200	87.91	9.81	2.28	58	5	400	95.26	1.30	3.44
16	1	400	87.99	9.70	2.31	59	5	200	95.60	1.10	3.30
17	2	200	88.95	8.46	2.59	60	4	400	95.62	0.9	3.48
18	1	400	89.00	8.36	2.64	61	7	300	95.70	0.8	3.50
19	3	100	91.21	6.44	2.35	62	6	100	95.71	1.7	3.59
20	3	100	91.24	6.61	2.15	63	4	400	95.80	0.5	3.70
21	3	200	91.3	6.69	2.01	64	7	300	95.92	0.3	3.78
22	3	200	91.31	6.62	2.07	65	6	100	95.96	0.2	3.84
23	3	200	91.83	6.24	1.93	66	5	200	96.08	0.1	3.82
24	3	200	91.91	5.99	2.10	67	5	200	96.23	0.05	3.72
25	3	200	92.21	5.96	1.83	68	7	400	96.32	0.04	3.64
26	3	200	92.23	6.03	1.74	69	7	400	96.48	0.03	3.49
27	3	400	92.25	6.09	1.66	70	5	300	96.67	0.02	3.31
28	3	300	92.41	6.07	1.52	71	5	300	96.72	0.01	3.27
29	2	200	92.69	5.09	2.22	72	6	200	96.97	0.01	3.02
30	2	400	92.79	4.99	2.22	73	7	400	97.12	0.005	2.875
31	3	400	92.82	5.32	1.86	74	8	200	97.14	0.010	2.85
32	4	200	92.89	5.24	1.87	75	7	400	97.16	0	2.84
33	1	400	93.06	5.18	1.76	76	5	300	97.20	0	2.08
34	4	200	93.09	5.19	1.72	77	8	100	97.47	0	2.53
35	4	100	93.45	4.92	1.63	78	8	100	97.55	0	2.45
36	2	200	93.48	5.01	1.51	79	8	200	98.21	0.003	1.787
37	4	100	93.52	4.97	1.51	80	8	300	98.35	0.002	1.648
38	2	300	93.57	4.86	1.57	81	8	100	98.41	0	1.59
39	2	400	93.60	6.40	1.75	82	8	300	98.54	0	1.46
40	5	100	93.63	6.37	2.13	83	8	400	99.09	0	0.91
41	5	200	93.95	6.05	1.90	84	8	200	99.24	0	0.76
42	2	300	94.10	5.90	2.71	85	8	400	99.42	0.001	0.579
43	5	100	94.10	5.90	1.94	86	8	400	99.59	0	0.41

**Fig. 3.** Porosity as a function of the sintered density.

그림에서 보는 바와 같이  $\text{UO}_2\text{-20 wt}\%\text{CeO}_2$  소결 펠렛의 개기공도는 소결밀도가 증가할수록 거의 선형적으로 감소하는 경향을 보여주며 94%T.D.에서 급격히 증가하다가 약 96%T.D. 이상에서는 거의 존재하지 않는 것으로 나타났다. 반면에 폐기공도는 대략 2% 정도에서 시작하여 조금씩 증가하다가 소결밀도 94%T.D.에서부터 급격히 증가하여 소결밀도 96%T.D.에서 최대(4%)를 보이다가 감소하는 경향을 보여준다. 즉 이와 같은 현상은 94~96%T.D. 구간에서 기공크기 감소에 따라 일차 개기공의 “pinching-off”에 의하거나 용액이 작은 크기의 기공의 측정 접근성의 난이성과 관련되는 것으로 보고되었으나, mercury porosimeter의 측정결과도 유사한 경향을 보이는 것으로 보아,<sup>11)</sup> 개기공이 닫혀지면서 불연속적이면서 독립적인 폐기공으

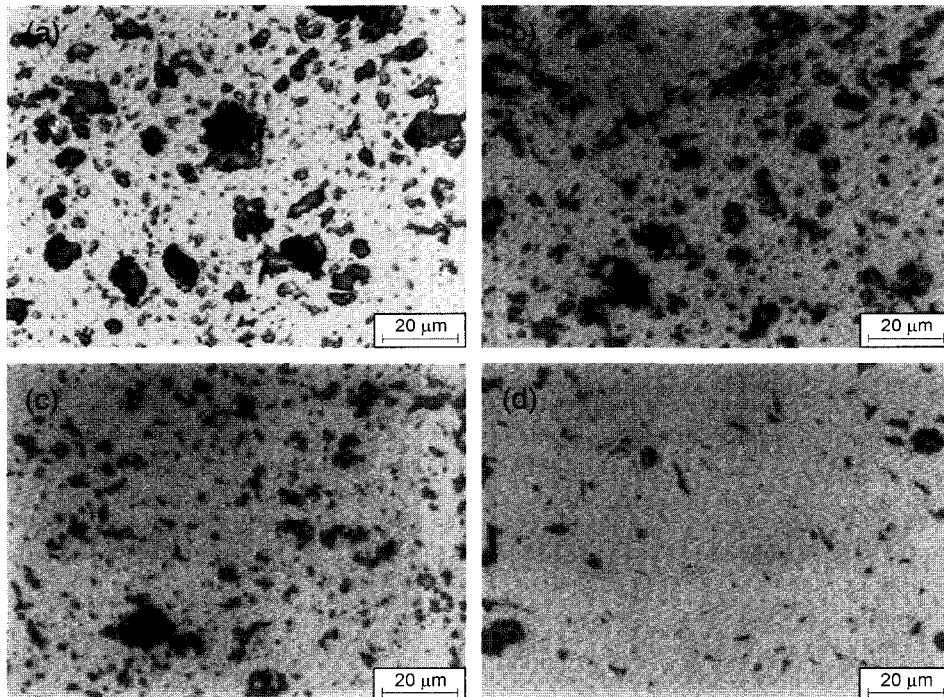


**Fig. 4.** Pore size distribution as a function of sintered density of UO<sub>2</sub>-20 wt%CeO<sub>2</sub> pellet. (a) number of pore vs. pore size and (b) pore volume vs. pore size.

로 바뀌어지는 것으로 사료된다. 또한 이러한 경향은 단일 산화물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>12)</sup> 및 UO<sub>2</sub><sup>9,11)</sup> 결과에서도 잘 일치한다.

Fig. 4는 UO<sub>2</sub>-20 wt%CeO<sub>2</sub> 소결 펠렛의 소결밀도에 따른 기공크기 분포를 도시한 것이다. (a)는 기공크기에 따른 기공의 수를 그리고 (b)는 기공크기에 따른 기공 부피 분율을 소결밀도별로 도시한 것이다. 그림(a)에서 보는 바와 같이 소결밀도에 관계없이 기공의 수는 기공크기에 따라 대략 bimodal 형태를 보여주지만, 소결밀도가 증가할수록 bimodal 형태는 좀 더 뚜렷하게 나타나는 경향을 보여준다. 기공의 크기와 수는 소결밀도가 낮을수록 증가하

는 경향을 보여준다. 예를 들어, 소결밀도가 92%T.D. 이하에서는 최대 크기가 약 20 μm인 기공이 존재하는 반면에 이지만, 94%T.D. 이상에서는 기공의 최대 크기는 약 10 μm로 나타난다. 또한, 이론 소결밀도가 대략 92%T.D. 이상에서는 이론 소결밀도가 증가할수록 기공의 수는 감소하지만, 그 크기분포는 거의 유사함을 보여준다. 또한 그림(b)에 도시한 바와 같이 기공크기에 따른 기공 부피 분율은 bimodal 형태를 보여주고 있지만 (a)의 결과와는 반대로 기공크기가 클수록 기공의 수는 작지만 기공의 부피분율은 크게 나타남을 보여준다. 따라서 앞에서도 언급



**Fig. 5.** Photography of the sintered UO<sub>2</sub>-20 wt%CeO<sub>2</sub> showing the pore structure; (a) 83%T.D., (b) 88%T.D., (c) 92%T.D., and (d) 96%T.D.

한 바와 같이 방사선 조사시에 미세한 기공(약 1~2  $\mu\text{m}$ )이 소멸되지만 전체 기공율에서 차지하는 비율이 작은 관계로 고밀화에 그다지 영향을 미치지 않고 열적 안정성이 있을 것으로 사료된다.

Fig. 5는 이론 소결밀도에 따른 기공 사진을 나타낸 것이다. (a)는 이론 소결밀도 83%로 0.5시간, 그리고 200 MPa, (b)는 이론 소결밀도 88%로 1시간과 400 MPa, (c)는 이론 소결밀도 92%로 3시간과 200 MPa, 그리고 마지막 (d)는 이론 소결밀도 96%로 6시간의 밀링시간과 100 MPa 의 성형압력으로 제조된 소결 펠렛의 단면 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 이론 소결밀도가 낮은 경우에는 작은 기공들과 큰 기공들이 연계되어 나타나지만, 이론 소결밀도가 증가할수록 대부분의 기공들은 작아지면서 독립적으로 나타난다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 일정 소결밀도 구간, 예를 들면 94-96%T.D. 구간에서 폐기공도가 급격히 증가하는 현상을 설명해주는 것으로 판단된다. 또한 기공의 형태는 일반적으로 나타나는 바와 같이 이론 소결밀도가 증가할수록 불규칙한 형태에서 둥근 형태로 바뀌는 경향을 보여준다.

#### 4. 결 론

$\text{UO}_2$ -20 wt% $\text{CeO}_2$  소결펠렛의 밀도에 따른 기공의 크기 및 그 분포, 그리고 개기공도/폐기공도의 상관관계를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이론 소결밀도 약 96% 이상에서는 기공도는 거의 폐기공으로 나타났다.
2. 기공크기는 분포는 소결밀도에 관계없이 bimodal 형태를 보이며, 소결밀도가 증가할수록 기공 개수만 적게 나타났다.
3. 소결밀도가 증가할수록 기공은 독립적으로 분리되며, 기공의 형태는 불규칙한 형태에서 둥근 형태로 바뀌는 경향을 보인다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

#### REFERENCES

1. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics; pp.518-20, John Wiley & Sons Inc., 2nd edition, 1991.
2. ASTM C776-89, "Sintered Uranium Dioxide Pellets".
3. ASTM C833-76, "Sintered (Uranium-Plutonium) Dioxide Pellets".
4. "Technical Report on Densification of Light Water Reactor Fuels," USAEC Regulatory Staff Report, WASH-1236, November 14, 1972.
5. H. Assmann, W. Doerr, and M. Peehs, "Oxide Fuels with Controlled Microstructure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [9] 631-36 (1984).
6. K. C. Radford and J. M. Pope, "Controlled Porosity Reactor Fuel," *J. Nucl. Mater.*, **64** 289-99 (1977).
7. "The Analysis of Fuel Densification," USNRC Office of Nuclear Reactor Regulation, NUREG-0085, June 1976.
8. S. H. Na, Y.-W. Lee, S. H. Kim, D. S. Sohn, D. Y. Lee, and M. J. Yoo, "Dynamic Mill(in Kor.)," Patent No. 10-2002-0043461, 2002, Korea.
9. S. H. Na, S. H. Kim, Y. W. Lee, and M. J. Yoo, "Relation Between Density and Porosity in Sintered  $\text{UO}_2$  Pellets," *J. Kor. Nucl. Soc.*, **34** [5] 433-35 (2002).
10. RBU Test and Examination Procedure, QW-C PA 0195, rev. 0, 1985.
11. P. Murray, S. F. Pugh, and J. Williams, "Uranium Dioxide as a Reactor Fuel," *Fuel Elements Conference, Paris*, Nov.18-23, 1957.
12. C. A. Handwerker, J. E. Blendel, and W. A. Kaysser, Sintering of Advanced Ceramics, Ceramic Transactions; Vol. 7, pp. 402-12, The American Ceramic Society, Inc., 1990.