

Cr₂O₃ 와 산소 포텐셜이 UO₂ 핵연료 소결거동에 미치는 영향

Effects of Cr₂O₃ and Oxygen Potential on Sintering Behavior of UO₂ Fuel Pellets

김 진식, 양 재호, 강 기원, 김 중현, 송 근우

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

Cr₂O₃ 첨가와 소결분위기의 산소 포텐셜이 UO₂ 소결체의 치밀화 및 결정립 성장에 미치는 영향을 조사하고, Cr₂O₃ 첨가에 의한 결함형성에 대하여 고찰하였다. 0.03~0.4wt% Cr₂O₃ 가 첨가된 성형체를 1700°C에서 4시간 동안 여러 수증기/수소 혼합기체 분위기로 소결하였다. Cr₂O₃ 첨가 UO₂ 소결체는 산소 포텐셜에 의하여 밀도 및 결정립 크기가 영향을 받는다. 수소 분위기에서는 치밀화 및 결정립 성장 효과가 적고, 기체비(H₂O/H₂)가 3%보다 1%일 경우에 효과가 크다. 이것은 수소 분위기에서는 낮은 온도에서 Cr₂O₃가 Cr로 환원되어 UO₂ 격자에 고용되지 않기 때문이다. 그리고 기체비가 3%일 경우에는 Cr₂O₃가 UO₂에 침입형으로 고용되어 우라늄 공공의 농도가 증가하여 치밀화 및 결정립 성장이 촉진되며, 기체비 1%일 경우는 1650°C 근처에서 Cr과 Cr₂O₃의 2상이 공존하여 액상이 형성되어 UO₂ 소결체의 치밀화 및 결정립 성장을 더욱 촉진시키기 때문이다.

Abstract

The effects of Cr₂O₃ and oxygen potential on densification and grain growth of UO₂ fuel have been investigated, and defects formed by the addition of Cr₂O₃ have been discussed in terms of the oxidation states of chromium ions. 0.03~0.4wt% Cr₂O₃-doped UO₂ fuel pellets were sintered at 1700°C for 4 hours in sintering atmospheres which have various ratios of H₂O to H₂ gas. The density and grain size of Cr₂O₃-doped UO₂ pellets were affected by the oxygen potential of sintering gas. In a pure H₂ sintering atmosphere, Cr₂O₃ is reduced to Cr before reaching the sintering temperature. This reduced metallic Cr is precipitated in UO₂ matrix and does not participate in the sintering process. On the other hand, when the ratio of H₂O/H₂ in sintering atmosphere increased to 3%, Cr cations in Cr₂O₃ may be interstitially dissolved in UO₂ lattice thereby increase the uranium vacancy concentration. This uranium vacancy promotes the densification and grain growth. Interestingly enough, when the ratio of H₂O/H₂ is 1%, the $2Cr_2O_3 \rightleftharpoons 4Cr + 3O_2$ reaction is almost in the equilibrium state at 1650°C. So the two phases of Cr and Cr₂O₃ coexist at this temperature. According to phase diagram of Cr and Cr₂O₃ system, liquid phase is formed at this temperature. Therefore, the densification and grain growth rates is maximized in this sintering atmosphere with the aid of liquid phase sintering.

1. 서론

핵연료의 연소도가 증가하면 많은 양의 핵분열기체가 소결체 밖으로 방출된다. 핵분열기체 방출은 결정립 안에서 생성된 핵분열 기체가 결정립계로 확산을 통하여 이동하고 결정립계에서 원자수가 일정 수준으로 누적되면 결정립계를 따라서 빠르게 소결체 밖으로 방출된다[1]. 여기서 핵분열 기체가 결정립계까지 확산하는 과정이 핵분열기체 방출의 율속과정이 된다. 따라서 결정립 크기가 증가하면 기체의 확산 거리가 멀어져 핵분열 기체의 방출이 감소한다.

UO₂ 재료의 결정립 성장은 열적 활성화 반응이기 때문에 소결온도를 높이고 소결시간을 늘리면 이론적으로 가능하다. 그렇지만 실험결과에 따르면 성장효과가 작기 때문에[2] 산업적으로 이용하기에는 비경제적이므로 별로 연구되지 않고 있다

소결 중에 우라늄의 확산계수를 높이는 방법이 1970년부터 연구되었다. 이러한 목적으로 소량의 첨가제를 UO₂ 분말과 혼합해서 성형·소결하는 방법이 있는데 첨가제로는 Cr₂O₃, Nb₂O₅, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ 등이 사용되었고 결정립 성장효과도 매우 뛰어나다[3-5]. 첨가제가 결정립 성장을 촉진하는 이유는 두 가지로 설명할 수 있는데, 첫째, 우라늄 공공의 농도를 높이거나 둘째, 첨가제가 우라늄과 반응해서 낮은 용점을 갖는 제2차상을 형성하기 때문으로 알려져 있다.

첨가제 중에서 Cr₂O₃ 경우, Cr₂O₃ 첨가에 의하여 UO₂ 소결체의 결정립 크기가 30~50 μ m 까지 성장하고, creep 속도도 증가한다[6]. 또 강환원성 분위기에서는 소결체의 내부와 외부의 결정립 크기가 다른 이중결정립 조직을 보이고[7], 소결 분위기의 산소 포텐셜에 차이에 따라서 치밀화와 결정립 성장 효과가 다르게 나타난다. 그러나 Cr₂O₃ 첨가에 의한 UO₂ 소결체의 치밀화 및 결정립 성장에 대한 메카니즘은 명확하지 않다.

본 연구는 Cr₂O₃의 첨가량과 산소 포텐셜이 UO₂ 소결체의 치밀화 및 결정립 성장에 미치는 영향을 조사하고, 또 Cr₂O₃ 첨가에 의한 형성되는 결함에 대하여 열역학적 고찰을 하였다.

2. 실험방법

AUC 공정으로 제조한 UO₂ 분말에 Cr₂O₃를 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4wt% 첨가하고 회전혼합기(Turbula)에서 20분 혼합한 후, 140mesh 체를 3 회 통과시키는 sieve mixing을 하였다. 이 혼합분말을 성형 die에 장입하여 3 ton/cm² 압력으로 성형했고, 성형체의 밀도는 5.7 \pm 0.1g/cm³ 이었다. 성형체를 수평로에 장입한 후, 300 $^{\circ}$ C/시간 속도로 가열하여 700 $^{\circ}$ C에서 1시간 유지하고 다시 동일 속도로 가열하여 1700 $^{\circ}$ C에서 4시간 동안 유지한 후 냉각하였다. 소결 분위기의 산소 포텐셜을 조절하기 위하여 수소기체에 미리 정해진 수증기를 혼합하였는데, 사용된 소결 기체는 건조 수소기체, 수증기/수소 기체비 1% 및 기체비 3%인 3 종류이다. 건조 수소기체의 이슬점은 영하 30 $^{\circ}$ C 이고, 이 기체의 수증기/수소 기체비는 0.05%에 해당된다. 준비된 소결체의 밀도는 물 부력법으로 측정했고 시편을 연마한 후 기공조직을 관찰하였다. 그리고 결정립계를 관찰하기 위하여 CO₂ 분위기에서 1260 $^{\circ}$ C로 2 시간 동안 열에칭을 실시하였다.

성형체의 수축거동은, push rod type의 dilatometer를 이용하여 온도에 따른 수축(치밀화)을 성형체의 길이방향으로 LVDT로써 측정하였다. 이때 승온속도는 5 $^{\circ}$ C/min 이고 1650 $^{\circ}$ C까

지 가열하고 4시간 유지하였으며, 분위기의 산소 포텐셜은 소결조건과 동일하다.

격자상수 측정은, UO_2 에 0.1~0.5wt% Cr_2O_3 를 혼합 후 성형하여 수소 및 기체비가 1.5%인 분위기에서 1700°C/4시간 소결한 pellet를 분쇄하여 분말 형태로 만들어 X-선 회절 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 소결밀도 및 기공조직

그림 1에는 Cr_2O_3 첨가한 UO_2 소결체의 각 수증기/수소 기체비 조건에서 첨가량 증가에 따른 밀도를 나타낸다. 수소 분위기의 경우 Cr_2O_3 의 첨가량에 따라서 밀도가 약간 증가하다

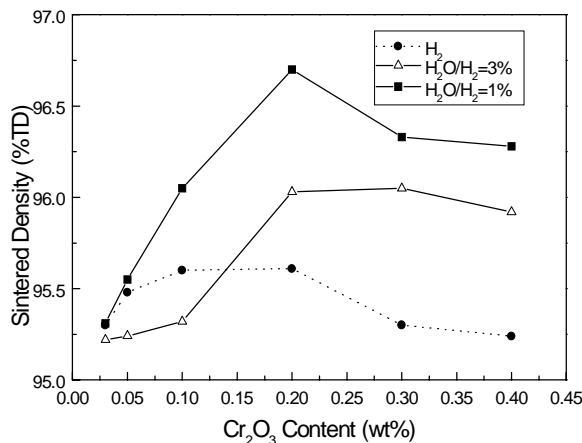


그림 1. 여러 소결분위기에서 Cr_2O_3 첨가량에 따른 밀도.

소결체의 밀도가 변하는 것은, 각 소결 분위기에서 UO_2 기지에 존재하는 Cr의 산화물과 관계가 있다. 수소 분위기에서는 첨가된 Cr_2O_3 가 낮은 온도에서 Cr로 환원되어[그림 8참고] UO_2 에 고용되지 않기 때문에 치밀화 효과가 적다. 그러나 기체비가 3% 일 경우에는 Cr_2O_3 가 UO_2 에 침입형으로 고용되어 우라늄 공공의 농도가 높아져 치밀화가 촉진된다. 또 기체비가 1%일 경우에는 1650°C 근처에서 Cr과 Cr_2O_3 가 공존하고 소결 온도에서 액상이 형성되므로[그림 9참고] 치밀화 더욱 촉진된다. 이러한 결합 형성에 대한 열역학적 고찰은 3-5항에서 상세하게 설명한다.

소결체의 밀도는 Cr_2O_3 첨가량 및 소결분위기에 의해서 영향을 받는데, 이것은 Cr_2O_3 의 고용 또는 Cr의 석출에 의한 기공조직 변화와 관련이 있다. 수소 분위기에서 제조한 Cr_2O_3 첨가 UO_2 소결체의 기공조직을 Cr_2O_3 첨가량에 따라서 그림 2(a), 2(b), 2(c)에 보인다. 그림

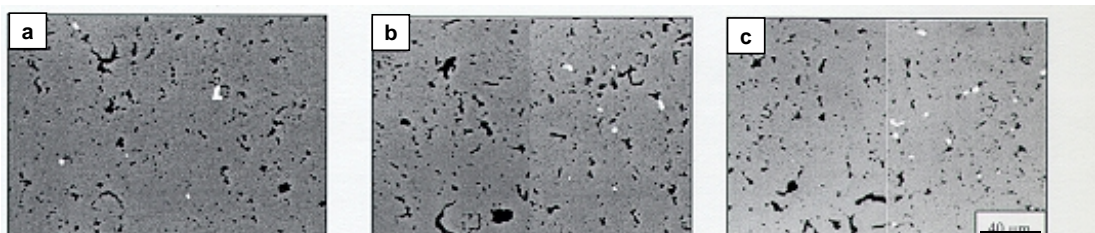


그림 2. 수소분위기에서 Cr_2O_3 첨가량에 따른 UO_2 소결체의 미세조직
(a) 0.1wt%, (b) 0.3wt%, (c) 0.4wt%

2에서 첨가량이 많아지면 금속 Cr이 석출된다. 이러한 석출은 0.05 wt% Cr₂O₃ 부터 관찰되며, Cr₂O₃ 첨가량이 적으면 소결체 내부와 외부에서 균질하게 석출하지만 Cr₂O₃ 첨가량이 0.3 wt% 이상이 되면 소결체의 외부에서만 석출한다. 그림 2(b) 및 2(c)에서 볼 수 있듯이 Cr은 대부분 flake-like 기공에 자리잡고 있다. 이것은 첨가한 Cr₂O₃ 입자가 AUC 입자와 입자 사이에 들어가게 되고 성형 중에 Cr₂O₃ 입자가 변형되어 flake-like 기공이 형성되는 자리에서 관찰되는 것으로 생각된다.

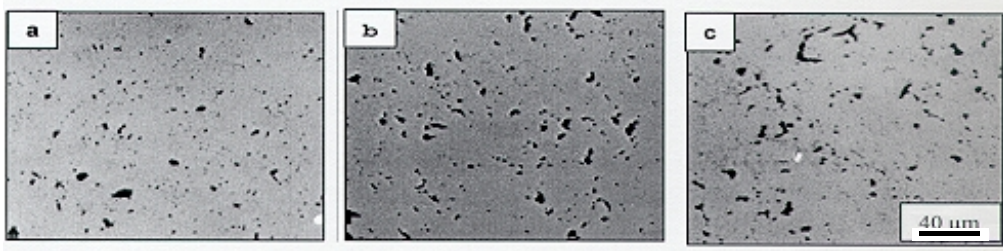


그림 3. 기체비(H₂O/H₂) 1%에서 Cr₂O₃ 첨가량에 따른 UO₂ 소결체의 미세조직
(a) 0.2wt%, (b) 0.3wt%, (c) 0.4wt%

수증기/수소 기체비가 1% 일 경우 소결체의 기공조직을 Cr₂O₃ 첨가량에 따라서 그림 3(a), 3(b), 3(c)에 보인다. 그림 2와 그림 3을 비교하면, 동일한 Cr₂O₃ 첨가량에서도 수증기/수소 기체비가 1% 이면 기공형상이 구형화 되고 기공의 수도 감소한다. 또 Cr의 석출이 매우 적고 분포가 균일함을 볼 수 있다. 이러한 경향은 기체비가 3% 일 경우에도 유사하게 나타난다.

3-2. 성형체의 치밀화 거동 (shrinkage behavior)

그림 4(a)는 수소기체와 수증기/수소 기체비가 1% 및 3% 분위기에서 0.2wt% Cr₂O₃를 첨가한 UO₂ 성형체의 치밀화(수축, $\Delta L/L_0$)를 온도에 따라 나타낸다. 약 1000°C까지는 소결분위기에 무관하게 거의 같은 치밀화를 나타낸다. 1000~1300°C 영역에서는 수소 분위기에서는 치밀화가 억제되어 약 2%의 길이 수축을 하는 반면, 기체비가 3%인 경우에는 치밀화가 급격히 진행되어 약 8%의 길이 수축을 한다. 그리고 기체비가 1%인 경우에는 두 조건의 중간인 약 4%의 길이 수축을 한다. 1300~1650°C 영역에서는 기체비가 3%인 경우에는 치밀화 속도가 감소하여 1650°C에서 15% 길이 수축을 한다. 그러나 수소 분위기와 기체비가 1%인 경우에는 치밀화가 촉진되어 각각 14%와 15.8% 길이 수축을 한다. 따라서 1650°C에 도달할 때 기체비가 1%인 성형체가 가장 많이 치밀화 된다.

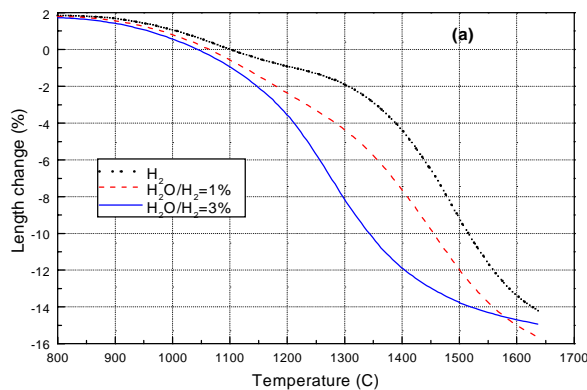


그림 4 (a). 0.2wt% Cr₂O₃ 성형체의 치밀화 거동
(치밀화 양)

그림 4(b)는 그림 4(a)에서 구한 치밀화 속도를 온도에 따라서 나타낸 것이다. 3 성형체는 약 1000°C 까지 치밀화 속도가 거의 동일한 값을 가지나, 그 이상의 온도에서는 매우 다

나타낸다. 1000~1300°C 영역에서는 수소 분위기에서는 치밀화가 억제되어 약 2%의 길이 수축을 하는 반면, 기체비가 3%인 경우에는 치밀화가 급격히 진행되어 약 8%의 길이 수축을 한다. 그리고 기체비가 1%인 경우에는 두 조건의 중간인 약 4%의 길이 수축을 한다. 1300~1650°C 영역에서는 기체비가 3%인 경우에는 치밀화 속도가 감소하여 1650°C에서 15% 길이 수축을 한다. 그러나 수소 분위기와 기체비가 1%인 경우에는 치밀화가 촉진되어 각각 14%와 15.8% 길이 수축을 한다. 따라서 1650°C에 도달할 때 기체비가 1%인 성형체가 가장 많이 치밀화 된다.

그림 4(b)는 그림 4(a)에서 구한 치밀화 속도를 온도에 따라서 나타낸 것이다. 3 성형체는 약 1000°C 까지 치밀화 속도가 거의 동일한 값을 가지나, 그 이상의 온도에서는 매우 다

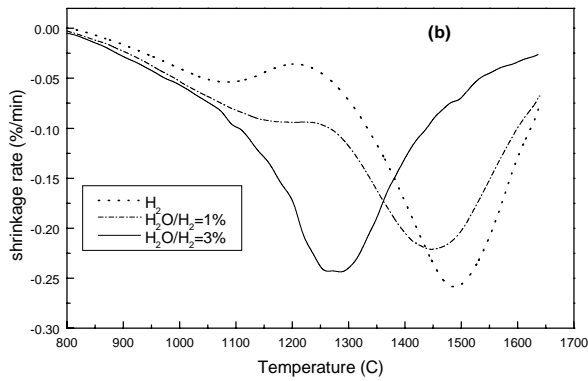


그림 4 (b). 0.2wt% Cr₂O₃ 성형체의 치밀화 거동 (치밀화속도)

속도가 급격히 증가하여 1500°C 근처에서 최대 치밀화 속도를 가진 후 다시 감소한다.

르다. 수소 분위기의 성형체는 1000~1250°C 영역에서 치밀화가 현저히 지연된다. 이러한 경향은 기체비가 1%인 성형체에서도 나타나지만 수소분위기 성형체같이 현저하지는 않다. 그러나 기체비가 3%인 성형체는 이 온도영역에서 빠른 치밀화 속도를 나타내는데, 1250°C에서 최대 치밀화 속도(0.25%/min)를 갖는다. 1300~1650°C 영역에서는 기체비가 3%인 성형체는 치밀화 속도가 감소하는 반면, 수소 기체와 기체비가 1%인 성형체는 치밀화

3-3. 결정립 크기 및 조직

Cr₂O₃ 첨가량에 따른 UO₂ 소결체의 결정립 크기를 여러 소결 분위기에 대하여 그림 5에 나타낸다. 그림에서 “duplex” 표시는 소결체의 결정립이 내부에서는 크고, 가장자리에서는 작은 이중결정립 조직을 의미한다. 도시된 자료는 내부의 결정립 크기이다.

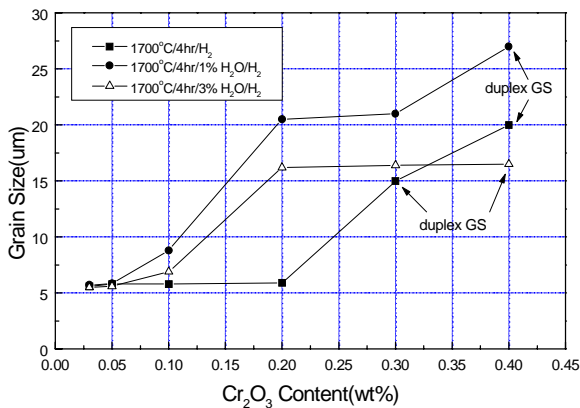


그림 5. 여러 소결분위기에서 Cr₂O₃ 첨가량에 따른 결정립크기.

수소 기체분위기에서는 Cr₂O₃ 첨가량이 0.2wt% 이상이 되어야 결정립 크기가 증가하기 시작한다. 기체비가 1% 일 때 결정립 크기는 Cr₂O₃ 첨가량에 따라 급격히 증가하여 0.2wt%에서 약 20μm로 성장하고 0.3wt% 까지는 일정하며 그 이상의 조성에서 결정립 크기가 다시 증가한다. 기체비 3%일 때는 기체비 1%일 때와 비슷하게 0.2wt% 까지는 결정립 크기가 급격히 증가하여 약 15μm 크기를 가지고 그 이상의 조성에서는 일정한 결정립 크기를 가진다. 이 결과에서 보면, Cr₂O₃ 첨가

UO₂ 소결체의 결정립 크기는 Cr₂O₃ 조성과 소결 분위기의 산소포텐셜에 따라서 효과가 다르게 나타난다.

수소 기체분위기에서는 낮은 Cr₂O₃ 농도(약 0.2wt%)에서는 Cr로 환원되어 고용되지 않으므로 결정립 성장이 일어나지 않지만, Cr₂O₃ 농도가 0.2wt% 이상이 되면 UO₂ 소결체의 내부는 크롬이 국부적으로 고용되어 UO₂ 소결체의 결정립 성장이 일어난다.

기체비 3%인 경우에는, Cr₂O₃가 UO₂에 침입형으로 고용되어 우라늄 공공이 형성시켜 UO₂ 소결체의 결정립 성장이 촉진되고, Cr₂O₃ 첨가량이 0.2wt% 이상이면 고용한계 넘게되어 결정립 성장에 기여하지 못한다. 또 기체비 1%인 경우가 결정립 성장 효과가 가장 크게 나타나는데, 이것은 Cr과 Cr₂O₃가 2상이 공존하면서 소결중에 액상이 형성되어 결정립 성장을 촉진시키기 때문이다[그림 9참고].

그림 6은 0.4wt% Cr₂O₃를 첨가한 성형체를 수소 기체 분위기에서 소결한 소결체의 이중 결정립 조직을 보여준다. 외부는 결정립 크기가 약 8 μ m인 반면, 내부는 결정립 크기가 21 μ m이다.

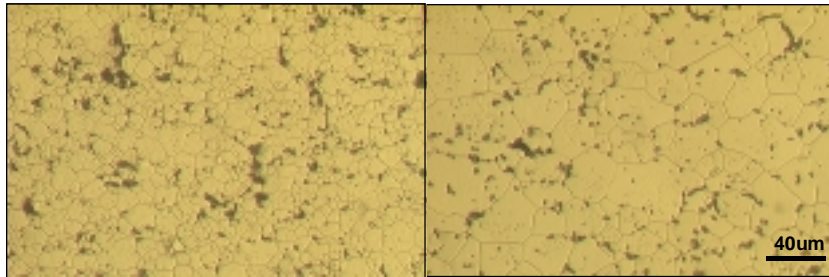


그림 6. 0.4wt% Cr₂O₃ 첨가하여 수소 분위기에서 소결한 UO₂ 소결체의 이중 결정립조직

수소 기체 분위기에서 발생하는 불균일한 결정립 조직의 형성원인을 고찰하면, 소결중 성형체가 가열되면 Cr₂O₃는 UO₂에 고용되기 시작하며 온도가 약 1100°C에 이르면 미처 고용되지 않은 Cr₂O₃는 Cr로 환원되기 시작한다[그림 8참고]. 이 환원 반응은 소결체의 산소 포텐셜이 낮은 영역부터 일어나게 되는데, 이러한 영역은 수소 기체와 직접 맞는 소결체의 가장자리일 가능성이 제일 높다. 그리고 이 정도 온도범위에서는 소결밀도가 약 80% 이하이기 때문에 모든 기공은 개기공으로 존재하고 있다. 환원반응에 의해서 생성되는 수증기는 소결체 밖으로 흘러가거나 또는 개기공을 통하여 소결체 안으로 흘러가게 된다. 수증기 기체가 소결체 내부로 흘러 들어가면 내부의 산소 포텐셜은 외부보다 높아지게 되므로 내부에 존재하는 Cr₂O₃가 UO₂에 고용될 수 있다. Cr₂O₃가 내부에서만 고용되면 내부는 결정립이 크고 가장자리는 결정립이 작아지게 된다.

3-4. 격자 상수(lattice parameter)

그림 7에는 Cr₂O₃을 첨가한 UO₂ 소결체에서의 첨가량 증가에 따른 격자상수 변화를 나타낸다. 수소 분위기와 수증기/수소 기체비가 1.5% 분위기에서 소결한 시편의 격자상수 변화가 서로 다른 양상을 보인다.

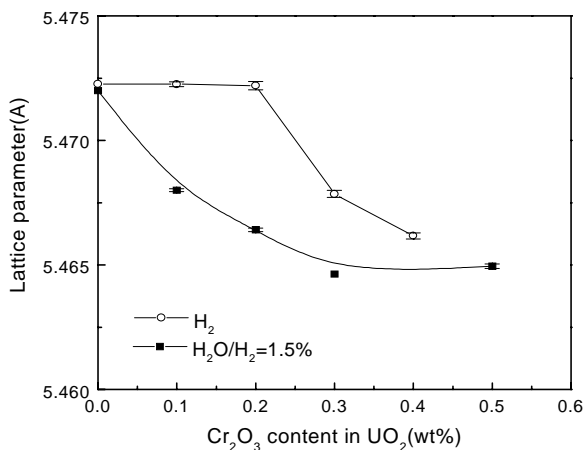


그림 7. Cr₂O₃ 첨가량 증가에 따른 UO₂ 격자상수 변화

우선 수소 분위기에서 소결한 시편의 경우 Cr₂O₃ 첨가량이 적은 영역에는 격자상수의 변화가 없다가 0.3wt%이상 첨가될 경우 격자상수가 감소한다. 반면에 기체비가 1.5% 분위기에서 소결한 시편의 경우 첨가량에 따라 격자 상수가 감소하다가 약 0.3wt% 이상의 조성에서는 일정한 값을 갖는다. 이러한 이유는 Cr₂O₃의 격자내 고용과 관계된 것으로 보인다. 즉 기체비 1.5% 분위기에서는 0.3wt%까지는 Cr₂O₃이 고용되어 격자상수가 선형적으로 감소하게 되고, 0.3wt% 이상에서는 Cr₂O₃의 고용한계(solubility limit)를 넘게되어 일정한 격자

상수를 갖게된다. 수소 기체분위기에서는 낮은 Cr₂O₃(약 0.2wt%)에서는 Cr로 환원되어 고용되지 않지만, Cr₂O₃ 농도가 0.2wt% 이상이 되면 UO₂ 소결체 내부는 Cr₂O₃가 고용되어 격자상수가 감소한다. 수소 분위기에서 소결한 Cr₂O₃ 첨가 소결체의 격자상수 변화 양상은 수소분위기에서 소결한 Cr₂O₃ 첨가 소결체의 이중결정립 생성 매커니즘을 설명하는 증거이다.

3-5. 결합 구조 및 열역학적 고찰

소결분위기의 산소포텐셜과 Cr₂O₃의 산소포텐셜을 온도에 따라서 그림 8에 나타낸다.

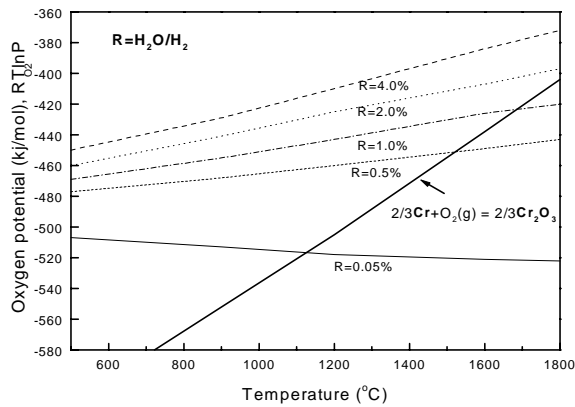
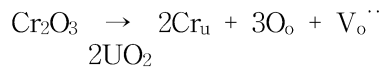


그림 8. 소결 기체와 chromium oxide의 산소포텐셜

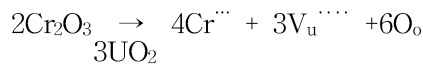
비가 증가하면 Cr₂O₃는 UO₂에 고용되어 점결함을 형성할 수 있는데, 이때 Cr₂O₃가 UO₂에 고용되는 형태는 치환형 또는 침입형을 가정할 수 있다.

치환형의 경우 다음과 같은 반응식이 가능하다.



이 반응에서는 산소공공(V_o^{••})이 형성되는데 이렇게 되면 Schottky 평형관계에 의해서 우라늄 공공의 농도가 감소하게 되므로 우라늄 확산이 늦어지는 결과를 낳는다. 따라서 Cr₂O₃가 밀도 및 결정립 크기를 높이는 효과를 설명할 수 없다.

Cr₂O₃ 첨가에 의해 UO₂ 소결체의 밀도와 결정립 크기가 증가하는 효과는 Cr₂O₃가 침입형으로 UO₂에 고용되는 경우 다음과 같은 반응식으로 설명이 가능하다.



이 반응에서는 우라늄 공공(V_u^{•••})이 형성되므로 우라늄 확산이 빨라지는 것을 기대할 수 있다. 그러므로 첨가된 Cr₂O₃의 Cr³⁺ 이온은 UO₂ 격자에 침입형으로 고용되는 것으로 추측된다. UO₂ 결정구조는 면심입방형의 형석 구조이며, 정육면체의 모서리와 면 중심에 U 이온이 위치해 있고, 이 U 이온에 의해 형성된 사면체 내부에 8개의 O 이온들이 위치하여 격자내에 육면체를 형성하며, 육면체 중심에 빈자리가 존재하는 구조이다. 이 구조로부터 빈자리의 침입 가능한 최대 이온 반경을 계산하면 1.13Å 이고 Cr³⁺이온 반경은 0.8Å 이므로 침입 자리만 고려하면 UO₂ 격자에 Cr₂O₃가 침입형으로 고용될 수 있다.

기체비 1%일 경우가 기체비 3%일 경우 보다 치밀화와 결정립 성장 효과가 크게 나타나는데[그림 1,5참고] 그 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다.

그림에서 보면, Cr₂O₃는 수소 기체분위기에서는 약 1150°C 근처에서 Cr로 환원되며, 수증기/수소 기체비가 1% 일 때는 약 1650°C에서 Cr로 환원된다. 그러나 수증기/수소 기체비가 3% 일 때는 소결 온도영역에서 항상 Cr₂O₃ 상으로 존재한다. 따라서 수소 기체분위기에서 더 많은 Cr이 석출되는 이유는 Cr₂O₃가 UO₂에 고용되기 전에 낮은 온도에서 Cr로 환원되기 때문이며, 이러한 이유로 치밀화 및 결정립 성장 효과가 적다. 그러나 수증기/수소 기체

그림 9에는 Cr-Cr₂O₃ 상태도를 나타낸다. 이 상태도에서 Cr과 Cr₂O₃의 용융점은 각각

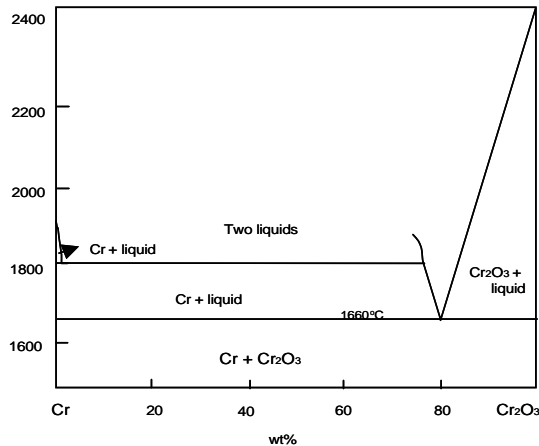


그림 9. Cr-Cr₂O₃ 상태도

1900°C 와 2400°C 이지만 Cr과 Cr₂O₃ 2상이 공존하면, 1660°C 이상 온도에서 액상이 형성된다. 기체비가 3%일 경우에는 소결 온도 영역에서 항상 Cr₂O₃만 존재하여 액상이 형성되지 않는다. 그러나 기체비가 1%일 경우에는 1660°C에서 Cr₂O₃가 Cr로 환원되기 때문에, 이 온도 영역에서 Cr과 Cr₂O₃가 공존하게 되므로 소결 동안 액상이 형성된다. 그러므로 고상 소결에 비해 유라늄 물질이동이 현저히 빨라지기 때문에 치밀화 및 결정립 성장 효과가 가장 크게 나타난다.

4. 결 론

1. Cr₂O₃ 첨가 UO₂ 소결체는 소결분위기의 산소 포텐셜에 의하여 밀도 및 결정립 크기에 영향을 받는다. 수소 분위기에서는 치밀화 및 결정립 성장 효과가 적고, H₂O/H₂ 기체비가 3%보다 1%일 경우에는 효과가 크다. 이것은 수소 분위기에서는 낮은 온도에서 Cr₂O₃가 Cr로 환원되어 UO₂ 격자에 고용되지 않기 때문이다. 그리고 기체비가 3%일 경우는 Cr₂O₃가 UO₂에 침입형으로 고용되어 유라늄 공공의 농도가 증가되어 UO₂ 소결체의 치밀화 및 결정립 성장이 촉진되며, 기체비가 1%일 경우에는 1650°C 근처에서 Cr과 Cr₂O₃의 2상이 공존하여 액상이 형성되어 UO₂ 소결체의 치밀화 및 결정립 성장을 더욱 촉진시키기 때문이다.

2. 수소 분위기에서는 결정립 조직이 불균일하여 소결체 가장자리에서는 결정립 크기가 작고 내부에서는 결정립 크기가 크게 나타난다. 이러한 조직은 소결체의 가장자리에서 수소 기체에 의해서 Cr₂O₃가 Cr로 환원되면서 발생한 수증기가 소결체 내부의 산소포텐셜을 높이기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] A.H. Booth, AECL 496 (1957)
- [2] 정연호 외, KAERI/RR/1735/96.
- [3] K.W. Song et al, J. KNS., 31 (1999) 335.
- [4] H. Assmann et al, J. Nucl. Mater., 98 (1981) 216.
- [5] J.B. Ainscough et al, IAEA-SM-233/16, (1979)
- [6] C. Duguay et al, IAEA TCM "on advances in pellet technology for improved performance at high burnup" Tokyo, (1996)
- [7] 原田 雄平, Japan Pat, 64-29796 (1989)