

## 산화소결된 $UO_2$ 및 $UO_2-5wt\%CeO_2$ 소결체에서 재소결에 따른 미세조직 변화

Variation of Microstructures in Oxidatively Sintered  $UO_2$  and  $UO_2-5wt\%CeO_2$  Pellet  
during Resintering

김시형, 정창용, 김한수, 나상호, 이영우

한국원자력연구소, 세라믹핵연료 가공기술개발  
대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요 약

$UO_2$  및  $UO_2-5wt\%CeO_2$  성형체를 산화소결한 후, 이 소결체를 재소결하였을 때 미세구조 및 기공분포가 변화되는 양상을 관찰하였다. 2단계( $CO_2$ (소결)/ $H_2$ (환원)) 방법으로 산화소결된  $UO_2$ ,  $UO_2-5wt\%CeO_2$ 는 재소결 후에 밀도가 각각 -1.8%T.D. 및 -3.5%T.D. 감소하였으며, 3단계( $H_2/CO_2/H_2$ ) 방법으로 산화소결된 소결체는 재소결에 의해 밀도가 각각 1.4%T.D. 및 1.6%T.D.씩 증가하였다. 3 단계 방법보다는 2 단계 방법으로 산화소결을 하였을 때 결정립크기가 더 컸고, 두 소결체 모두 재소결에 따른 결정립 성장은 일어나지 않았으나, 환원소결체는 재소결에 의해 결정립크기가 증가하였다. 재소결에 의해 밀도가 많이 떨어지는 것은 결정립계를 따라서 크기가 10  $\mu m$  이상 되는 균열이 생성되었기 때문이며, 이것은 소결체 내부에 포획된  $CO_2$  기체와 관련이 있는 것으로 사료된다.

### Abstract

Variation of the microstructure and pore size distribution in  $UO_2$  and  $UO_2-5wt\%CeO_2$  sintered at oxidizing atmosphere and then resintered in reducing atmosphere was observed. The densities of  $UO_2$  and  $UO_2-5wt\%CeO_2$  sintered at  $CO_2/H_2$  atmosphere(two stage) was decreased to 1.8%T.D. and 3.5%T.D., respectively, and those of the pellets sintered at  $H_2/CO_2/H_2$ (three stage) was increased to 1.4%T.D. and 1.6%T.D. after resintering, respectively. The grain size of the pellets sintered with three stage was larger than that of the pellets sintered with two stage, and that of these two types of pellet was not increased after resintering. But, the grain size of  $UO_2-5wt\%CeO_2$  pellet sintered at reducing atmosphere was increased to about 2 times after resintering. The large density drop by resintering is due to a formation of microcracks longer than 10 $\mu m$ , related to trapped  $CO_2$  during sintering.

## 1. 서 론

경수로용 원자력발전소에서 조사되고 있는  $UO_2$  핵연료 및  $UO_2-Gd_2O_3$ ,  $UO_2-PuO_2$  등의 혼합핵연료는 1700-1750°C에서 환원성분위기로 소결되어 제조되고 있으며, 이와 같은 방법으로 제조된 소결체의 밀도는  $95\pm 1\%T.D.$ 이며, 결정립크기는 6~10 $\mu m$ 이다. 혼합핵연료를 제조할 때  $Gd_2O_3$  또는  $PuO_2$ 의 함량이 많아질 될 경우 환원소결 조건으로는 균일한 결정립분포를 갖거나, 10 $\mu m$  이상의 large grain 소결체를 제조하기가 어렵다. 이를 위해서 소결온도를 낮춤으로서 제조비용을 낮출 뿐만 아니라 large grain 소결체도 제조할 수 있는 방법으로서 산화소결[1-4]에 대한 연구가 진행되어 왔다. 소결체가 핵연료봉 내에 장입되어 조사될 때 소결체의 부피변화(dimensional change)가 많이 일어날 경우 핵연료봉이 파손될 수도 있으므로, 소결체의 로내 안정성을 위해 소결체의 기공크기 및 분포[5, 6], 소결밀도 등을 제어하게 된다. 소결체의 열적 안정성은 소결체를 1700°C,  $H_2$  분위기로 24시간 재소결하여 밀도변화가 1%T.D. 이내로 되는지로서 평가하게 되며, 통상적으로, 환원소결 방법에 의해 제조된  $UO_2$  소결체는 재소결 후에 밀도변화가 1%T.D. 이내이나, 산화소결체는 밀도가 약 4%T.D. 까지 감소된다는 보고가 있다[3].

따라서 본 연구에서는  $UO_2$  및  $UO_2-5wt\%CeO_2$ 를 여러 가지 방법으로 산화소결을 함으로서, 재소결하였을 때 밀도가 감소되는 원인을 분석하고 아울러 밀도가 감소되지 않을 수 있는 소결방법을 연구하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

실험에 사용된 분말은 IDR- $UO_2$ 로서, 평균입자크기는 약 0.2 $\mu m$ , O/U비는 2.14이며, 분말의 유동성(flowability)을 좋게 하기 위해서 예비성형 및 구형화(granulation) 처리를 하였다. IDR- $UO_2$  분말에  $CeO_2$ (Aldrich)를 5wt% 첨가하여 Turbula 혼합기에서 약 1시간 혼합한 후, batch attrition mill에서 150 r.p.m.으로 10분씩 5회 분쇄처리를 하여  $UO_2-5wt\%CeO_2$  분말을 준비하였다. 각각의 분말에 zinc stearate를 약 0.25wt%씩 첨가하여 Turbula 혼합기에서 30분간 혼합한 후, 분말을 press에 약 4g 씩 장입하여 3ton/cm<sup>2</sup>으로 성형하였다.  $UO_2$  성형체는 1300°C, 1500°C에서  $CO_2$  분위기로 산화소결 하였고, 1200°C에서 4시간동안  $H_2$  분위기로 환원처리를 하였다.  $UO_2-5wt\%CeO_2$  성형체는 1450°C에서  $CO_2$  분위기로 산화소결하거나 1700°C에서  $H_2$  분위기로 환원소결 하였고, 산화소결체의 환원처리는 1200°C에서 4시간 동안  $H_2$  또는  $N_2-H_2$  분위기로 하였다. 재소결 거동을 관찰하기 위해  $UO_2$  및  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체를 1700°C에서  $H_2$  분위기로 24시간 동안 가열하였으며, 밀도는 수침법(water immersion method)으로 측정하였고, 결정립크기는 linear intercept 법으로, 소결체의 기공분포는 상분석기를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. $UO_2$ 소결체

통상적으로, 산화성분위지에서 소결을 할 때는 성형체를 로내에 장입한 후 상온에서부터 소결이 완료될 때까지  $CO_2$  기체를 흘려주고, 소결이 끝난 후 일정한 환원온도에서 일정시간 동안  $H_2$ 를 흘려주어 소결체의 O/U비를 조절하게 된다. 이러한 방법으로( $CO_2-H_2$ ) 산화소결을 할 경우, 성형체의 표면부터 치밀화(densification)가 진행됨으로 인해 성형체 내부에는  $CO_2$  기체가 포획될 수 있으며, 포획된  $CO_2$ 는 소결체를 빠져 나오기가 어렵게 된다. 따라서,  $CO_2$  기체가 성형체 내부에

포획되는 것을 방지하기 위해서 2단계(CO<sub>2</sub>(소결)/H<sub>2</sub>(환원처리)) 방법 외에, 3단계(H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) 소결 방법을 비교하여 보았다. 소결온도에 도달하기까지 H<sub>2</sub> 기체를 흘려주었을 때, 치밀화에 의해 H<sub>2</sub> 기체가 성형체 내부에 포획되더라도 H<sub>2</sub>는 확산에 의해 UO<sub>2</sub> 기지를 비교적 쉽게 빠져 나올 수 있기 때문이다.

UO<sub>2</sub>를 1300°C, 1500°C에서 2단계 혹은 3단계로 산화소결을 한 후, 이 소결체를 1700°C에서 H<sub>2</sub> 분위기로 24시간 재소결하였을 때의 밀도변화를 Fig. 1에 나타내었다. UO<sub>2</sub>를 1300°C, 1500°C에서 2 단계방법으로 소결하였을 때 밀도는 10.67g/cm<sup>3</sup>와 10.76g/cm<sup>3</sup>로서, 소결체의 밀도는 온도에 따라서 약 0.1g/cm<sup>3</sup> 차이가 났었으나, 이 소결체들을 재소결하였을 때는 밀도가 각각 10.48g/cm<sup>3</sup>과 10.56g/cm<sup>3</sup>로서 모두 -1.8%T.D.씩 감소하였고, 재소결체 내부에는 국부적으로 균열이 생성되어 있었다. UO<sub>2</sub>를 1300°C에서 3단계로 소결을 하였을 때는 소결밀도가 10.59g/cm<sup>3</sup>이었으며, 재소결 후에는 밀도가 10.74g/cm<sup>3</sup>로서 1.4%T.D. 증가하였다. 소결체 및 재소결체의 O/U비는 모두 2.00±0.01 이었다. 이것으로 보아서 CO<sub>2</sub> 기체가 내부에 포획된 소결체를 재소결하게 되면 밀도가 낮아지고, CO<sub>2</sub> 기체가 포획되지 않은 소결체를 재소결하면 밀도가 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 2는 UO<sub>2</sub>를 1300°C에서 2 단계 방법으로 산화소결을 한 후, 재소결을 하였을 때의 미세조직이다. AUC-UO<sub>2</sub>를 2단계로 산화소결하게 되면 30μm이상의 조대한 결정립과 3 μm 정도의 작은 결정립이 함께 존재하는 bimodal 분포를 나타내었으나, IDR-UO<sub>2</sub>를 2 단계 방법으로 산화소결을 하였을 때는 결정립분포가 비교적 균일하였고, 평균결정립 크기는 약 9.8μm 이었다. 1500°C에서 2 단계 방법으로 소결하면 결정립크기는 증가하여 약 15μm 가 되었다. IDR-UO<sub>2</sub> 분말을 3 단계 방법으로 소결하였을 때도 결정립분포는 균일하였고, 평균 결정립크기는 약 8.1μm 로서 2 단계로 소결하였을 때보다 결정립크기가 약간 작아졌다. 이러한 산화 소결체를 1700°C에서 재소결하면 결정립 크기는 1~2μm씩 더 증가하였다.

### 3-2. UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체

UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말을 1450°C에서 CO<sub>2</sub> 분위기로 산화소결하거나, 1700°C에서 H<sub>2</sub> 분위기로 환원소결을 한 후, 각 소결체를 1700°C에서 환원성분위기로 재소결하였을 때의 밀도변화를 Fig. 3에 나타내었다. 산화소결체를 환원처리할 때는 H<sub>2</sub> 뿐만 아니라 N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub> 혼합기체를 이용하여 그 결과를 서로 비교하였다. UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말을 1450°C에서 산화소결을 한 후 1200°C에서 H<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub> 분위기로 환원처리를 하였을 때, 소결밀도는 각각 10.39g/cm<sup>3</sup> 및 10.47 g/cm<sup>3</sup> 이었으며, 재소결후에는 밀도가 각각 -2.8%T.D.와 -3.5%T.D.씩 감소되었다. 반면에, 1700°C에서 H<sub>2</sub> 분위기로 소결된 소결체는 밀도가 10.55g/cm<sup>3</sup> 이었으나, 재소결후에는 10.60g/cm<sup>3</sup>로 0.5%T.D. 증가하였고, N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 방법으로 1450°C에서 산화소결된 소결체도 소결밀도는 10.27g/cm<sup>3</sup> 이었으나 재소결 후에는 10.45 g/cm<sup>3</sup>로서 1.6%T.D. 증가하였다.

Fig. 4는 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말을 1450°C에서 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 와 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 분위기로 소결된 소결체를 1650°C에서 H<sub>2</sub> 분위기로 4시간동안 유지하면서 dilatometer 실험을 한 결과이다. 1650°C에서 4시간동안 유지되는 동안 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 분위기로 소결된 시편은 swelling이 계속 일어나고 있었으나, N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 분위기로 소결된 시편은 densification이 일어나고 있었다. 1650°C 온도에서 유지시간을 더 길게 하였다면 그 변화는 계속되었을 것으로 사료된다.

Fig. 5는 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말을 1450°C에서 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 분위기와 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 분위기로 산화소결하거나, 1700°C에서 H<sub>2</sub> 분위기로 환원소결된 시편을 환원성분위지에서 재소결하였을 때의 기공분포 변화이다. 2 단계로 산화소결된 소결체는 0.6~12μm의 기공들이 분포하고 있었으며, 단위 면적당 기공의 수는 기공크기가 작을수록 많고, 기공크기가 작을수록 적어졌다. 이 소결체를 재소

결하였을 때는  $2\mu\text{m}$  이하의 기공 수는 줄어들고  $10\mu\text{m}$  이상의 조대한 기공의 수는 매우 많아져서 기공부피분율이 크게 증가하는 경향을 나타내었다. 3 단계로 산화소결되거나 환원소결된 소결체도  $0.6\sim 12\mu\text{m}$ 의 기공들이 분포하고 있었으나, 재소결에 의해  $3\mu\text{m}$  이하의 작은 기공들의 단위면적당 개수 및 기공분율은 많이 감소하였으나,  $5\mu\text{m}$  이상의 기공들은 거의 감소하지 않았다.

Fig 6은  $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt}\%\text{CeO}_2$  분말을  $1450^\circ\text{C}$ 에서  $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{-H}_2$  와  $\text{N}_2\text{-H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2\text{-H}_2$  분위기로 소결하거나  $1700^\circ\text{C}$ 에서  $\text{H}_2$  분위기로 소결한 후, 재소결하였을 때의 미세조직이다. 2 단계로 산화소결된 시편은 입내 및 입계기공이 균일하게 분포하고 있었고, 결정립분포도 균일하였다. 그러나 재소결된 후에는 입내 및 입계기공들의 크기가 증가하였을 뿐만 아니라 결정립계를 따라서 균열들이 많이 생성되어 있었고, 소결체의 전영역에 균열이 분포하고 있었다. 소결체 및 재소결체의 평균 결정립 크기는 약  $10\mu\text{m}$ 로서 재소결을 하더라도 결정립성장이 거의 일어나지 않았다. 3단계로 산화소결된 소결체는 평균 결정립크기가 약  $7.5\mu\text{m}$ 로서 2 단계로 소결된 시편보다 결정립크기가 작았으며, 재소결을 하더라도 결정립성장은 거의 일어나지 않았다. 반면에 환원소결된 소결체는 결정립분포가 불균일하였고, 평균결정립크기가 약  $5\mu\text{m}$ 이었으나 재소결된 후에는 결정립분포가 균일해지고 평균 결정립크기도 약  $9\mu\text{m}$ 로 증가하였다.

#### 4. 결 론

$\text{UO}_2$  및  $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt}\%\text{CeO}_2$  분말을 산화소결하였을 때, 산화소결 방법에 따른 재소결거동을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 2 단계 방법으로 산화소결된  $\text{UO}_2$ ,  $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ 는 재소결 중에 solarization(밀도 감소) 거동을 나타내었고, 3 단계 방법으로 산화소결된 소결체는 재소결후에 밀도가 증가하는 경향을 나타내었다.
2.  $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt}\%\text{CeO}_2$  산화소결체는 재소결을 하더라도 결정립 성장이 거의 일어나지 않는 반면에, 환원소결체는 결정립크기가 약 2배 증가하였다.
3. 재소결에 의해 solarization 거동을 보이는 것은 결정립계를 따라서 균열이 생성되었기 때문이며, 이것은 소결체 내부에 포획된  $\text{CO}_2$  기체와 관련이 있는 것으로 사료된다.

#### Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

#### 5. 참 고 문 헌

- [1] H. Assmann et al., J. Nucl. Mater. 140(1986)1
- [2] J. Williams et al., J. Nucl. Mater. 1(1959)28
- [3] Y. Harada, J. Nucl. Mater. 245(1997)217
- [4] K.W. Song et al., J. Kor. Nucl. Soc. 26(1994)484
- [5] J.W. Park et al., J. Kor. Nucl. Soc. 9(1977)112
- [6] K.W. Song et al., J. Kor. Nucl. Soc. 23(1991)49

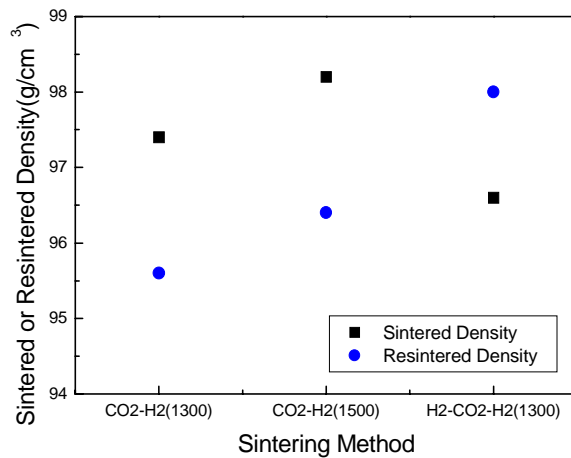


Fig. 1 Sintered density and resintered density depending on sintering method in IDR-UO<sub>2</sub>

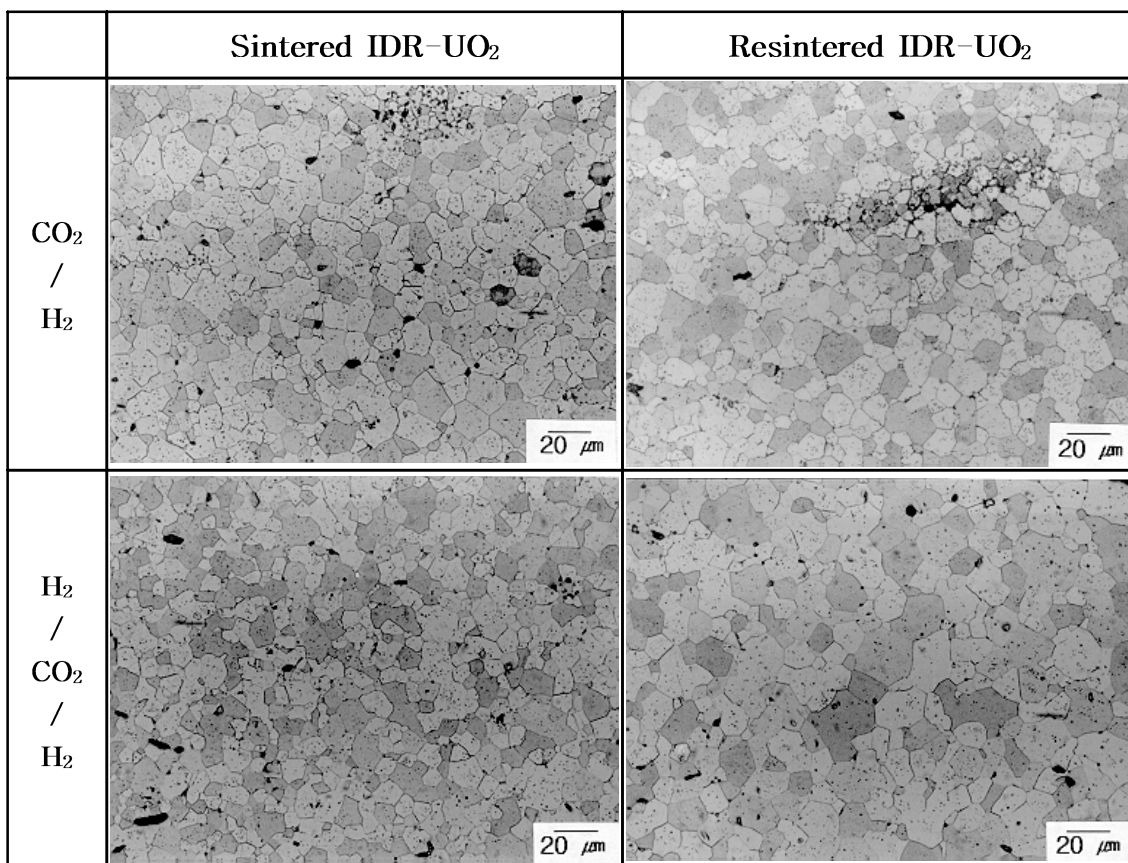


Fig. 2 Optical micrographs of IDR-UO<sub>2</sub> sintered at CO<sub>2</sub> in 1300°C (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) and those resintered at H<sub>2</sub> in 1700°C

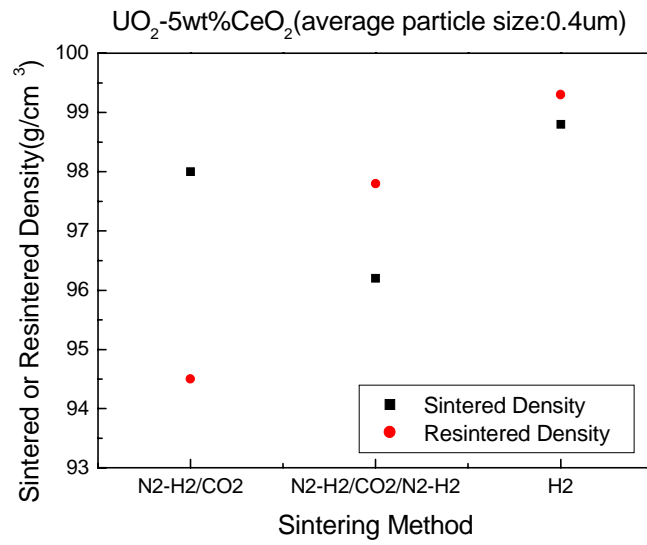


Fig. 3 Sintered density and resintered density depending on sintering method in  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$

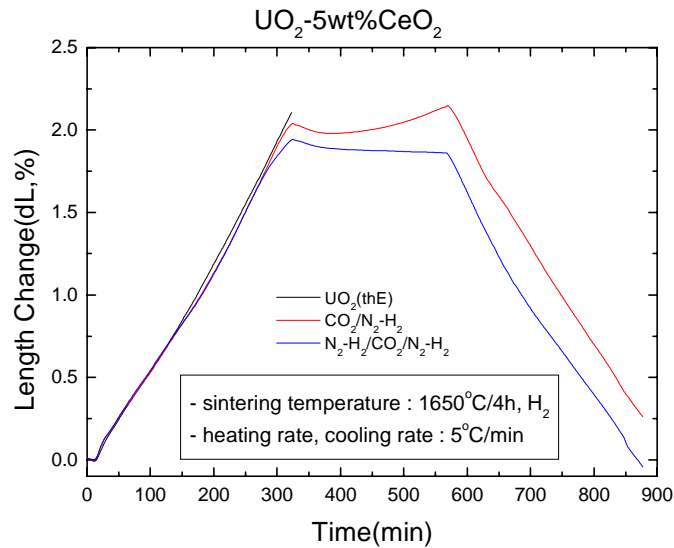


Fig. 4 Results of dilatometry of  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$  pellets sintered in oxidizing atmosphere.

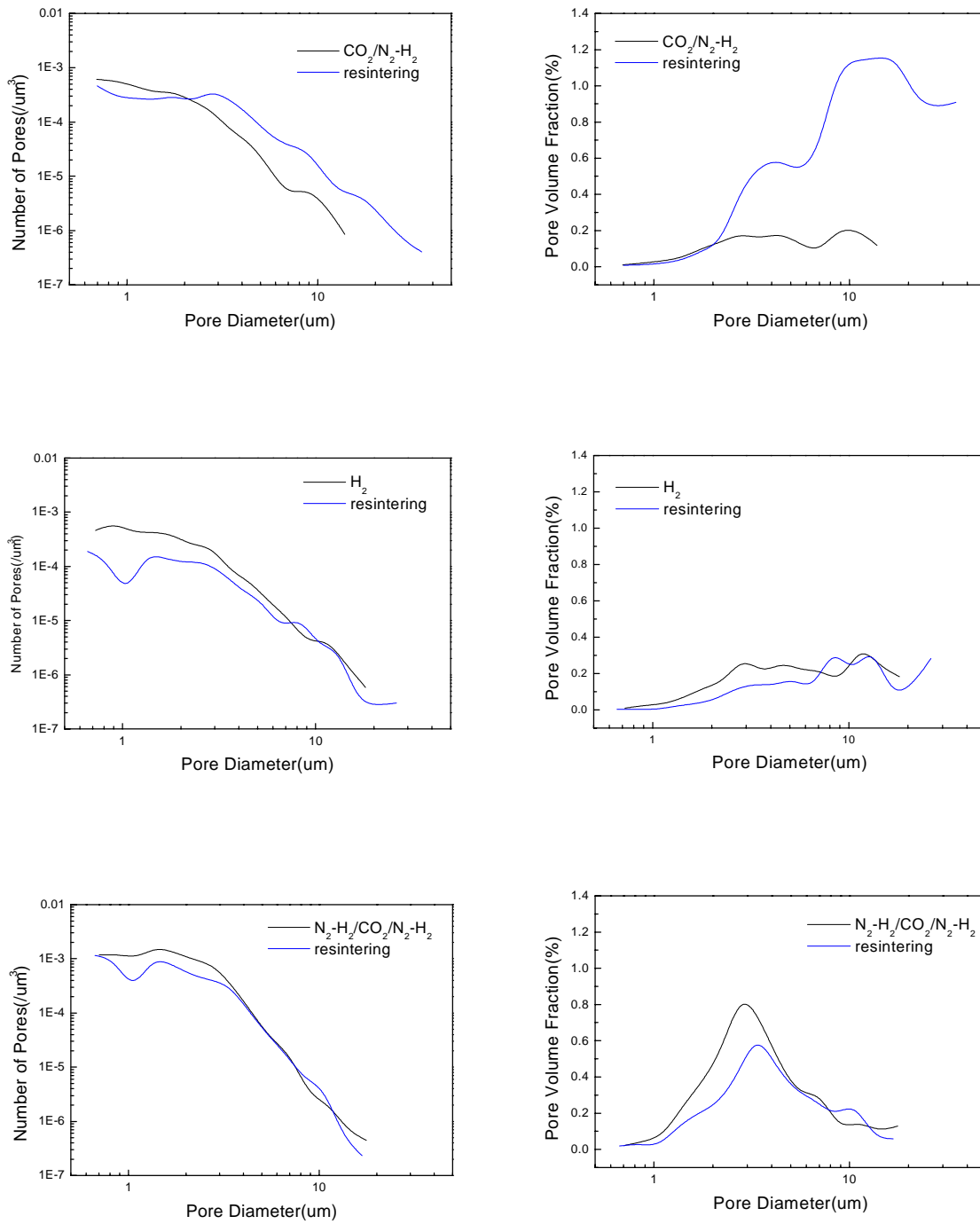


Fig. 5 Pore size distribution of UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> sintered at oxidizing and reducing atmosphere and then resintered at H<sub>2</sub>

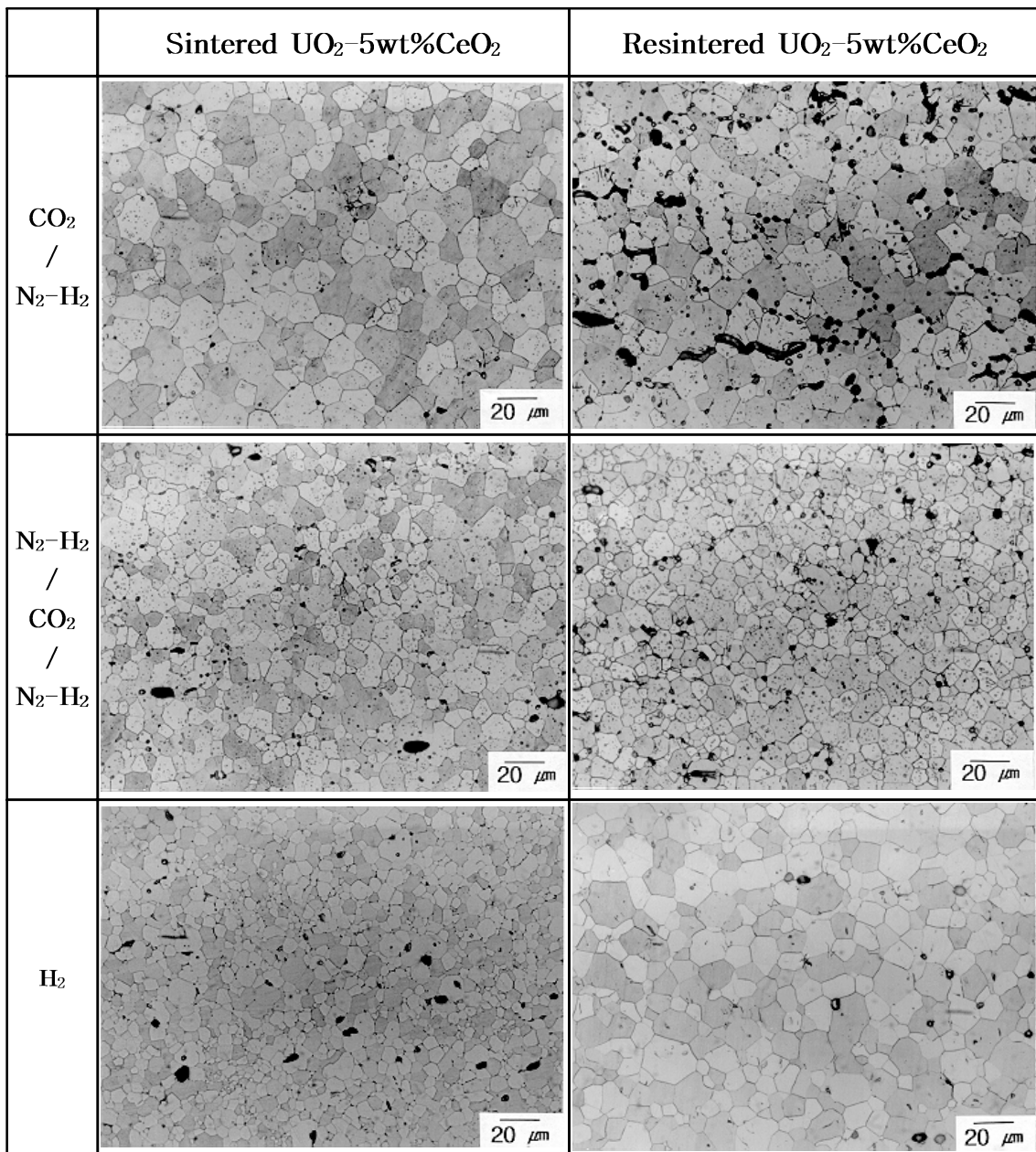


Fig. 6 Optical micrographs of  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$  sintered at oxidizing and reducing atmosphere and those resintered at  $\text{H}_2$  in  $1700^\circ\text{C}$