

이산화 우라늄 소결체에서 결정립 성장의 촉진 방법에 대한 연구

A Study on Methods to Enhance Grain Growth in  $UO_2$  Sintered Pellets

송근우, 김건식, 강기원

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

$UO_2$  소결체의 결정립 성장을 촉진하기 위해서  $Nb_2O_5$  농축과립 및 소결체의 파쇄분말 같은 종자를 이용하는 방법에 대해서 연구하였다.  $Nb_2O_5$ 를  $UO_2$  분말과 균일하게 혼합하여 통상조건 ( $1700^\circ C$  / 4 시간/수소분위기)에서 소결하면 약 0.03 wt% 까지는 결정립 성장 효과가 없다. 소결체의  $Nb_2O_5$  농도를 평균 0.03 wt%를 유지되도록,  $Nb_2O_5$  농축과립과  $UO_2$  과립을 적정비율로 혼합하고 소결하면 농축과립에서는 10 ~ 30  $\mu m$  크기의 결정립의 영역 그리고  $UO_2$  과립에서는 6  $\mu m$  크기의 결정립 영역이 형성된다. 따라서 이중 결정립 조직을 갖는  $UO_2$  소결체를 제조한다. 0.3 wt%  $Nb_2O_5$  함유 소결체의 파쇄분말을  $UO_2$  분말에 3% 혼합하고 소결하면, 약 17  $\mu m$  크기의 균일한 결정립을 얻는다. 또한 순수  $UO_2$  소결체의 파쇄분말을  $UO_2$  분말에 3 wt% 혼합하고 소결하면 결정립 크기가 14  $\mu m$ 로 성장한다. 따라서  $UO_2$  소결체의 파쇄분말을 이용하여 소결체를 제조하면 통상적인 방법으로 제조한 소결체보다 2 배 이상 큰 결정립을 얻는다.

Abstract

Methods to enhance grain growth in sintered  $UO_2$  pellets have been studied using seeds such as  $Nb_2O_5$ -enriched  $UO_2$  granules and  $UO_2$  pellet fragments. The  $UO_2$  pellet containing up to 0.03 wt%  $Nb_2O_5$  showed a negligible increase in grain size under the condition that  $Nb_2O_5$  and  $UO_2$  powders are uniformly mixed and sintered in a conventional condition ( $1700^\circ C$ / 4hr/ hydrogen atmosphere).  $UO_2$  granules and  $Nb_2O_5$ -enriched  $UO_2$  granules were mixed and sintered to make the  $UO_2$  pellet of which  $Nb_2O_5$  concentration was 0.03 wt%. As a result a duplex grain structure, composed of grains of 10 ~ 30  $\mu m$  in  $Nb_2O_5$ -enriched granules and 6  $\mu m$  in  $UO_2$  matrix, was developed. The  $UO_2$  pellet doped with 0.3 wt%  $Nb_2O_5$  was mechanically broken to make fragments and then added to  $UO_2$  powder at 3 wt%. The sintered pellet using such pellet fragments as a seed had a uniform grain size of about 17  $\mu m$ . Pure  $UO_2$  pellet fragments were also used as a seed and the produced  $UO_2$  pellet had a grain size of 14  $\mu m$ . The grain size achieved by the above sintering method was two times larger than that by the conventional sintering method.

1. 서론

고연소도 핵연료 개발을 위해서는 핵분열기체(Xe, Kr)의 방출이 적은 이산화 우라늄 ( $UO_2$ ) 소결체의 개발이 필요하다. 핵분열기체의 방출 mechanism을 살펴보면, 핵분열 기체는 결정립 안에서 생성되고 확산을 통해서 결정립계로 이동하며, 결정립계를 따라서 빠르게 소결체 밖으로 방출된다. 여기서 결정립 안에서의 확산이 핵분열 기체방출의 율속단계로 알려져 있다. 따라서 핵분열기체의 확산에 필요한 시간을 늦춰서 방출을 감소시킬 목적으로  $UO_2$  소결체의 결정립을 성장시키는 연구가 계속되고 있다.

$UO_2$  재료의 결정립 성장은 열적 활성화 반응이기 때문에 소결온도를 높이고 소결시간을

늘리면 이론적으로 가능하다. 그렇지만 실험결과에 따르면 성장효과가 작기 때문에[1] 산업적으로 이용하기에는 비경제적이므로 별로 연구되지 않고 있다.

소결 중에 우라늄의 확산계수를 높이는 방법이 1970년부터 연구되었다. 이러한 목적으로 소량의 첨가제를  $UO_2$  분말과 혼합해서 성형·소결하는 방법이 있는데 첨가제로는  $Nb_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  등이 사용되었고 결정립 성장효과도 매우 뛰어나다[2]. 예를 들어  $Nb_2O_5$ 를 0.3wt% 첨가하면 약  $40\mu m$ ,  $TiO_2$ 를 0.1wt% 첨가하면 약  $60\mu m$  결정립 크기를 얻는다(첨가제가 없는 표준  $UO_2$  는  $6\sim 8\mu m$ ) [3]. 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.

첨가제를 사용한 큰 결정립  $UO_2$  소결체를 노내 시험한 결과에 따르면 [4], 핵분열 기체 방출이 표준  $UO_2$  보다는 낮지만 결정립 크기로 예상할 수 있는 방출율보다 높게 나타난다. 다시 말하면, 첨가제 없이 동일한 결정립 크기를 갖는  $UO_2$  소결체 보다 핵분열 기체의 방출이 높다. 이러한 현상은  $UO_2$  격자 속의 첨가제가 핵분열 기체의 확산을 촉진하기 때문으로 설명된다. 이와 같은 노내시험 결과를 바탕으로 첨가제가 핵분열기체의 확산을 촉진하는 역할을 최소화하기 위해서, 첨가제의 농도를 100~200 ppm 수준으로 낮추면서 결정립을 성장시키는 연구가 있다 [5].

지금까지의 결정립 성장방법은 첨가제를 이용하여 우라늄 확산계수를 높이는 방법이 사용되었다. 그런데 이 방법은 핵분열기체의 확산을 높이는 단점도 동시에 내재하고 있다. 재료의 결정립 성장 중에는 여러 가지 원인으로 비정상적으로 크게 성장하는 경우가 있다. 그 원인 중 하나는 결정립 크기 차이에서 비롯한다. 예를들어, 큰 결정립이 작은 결정립으로 둘러싸여 있을 경우 결정립 크기의 차이가 매우 크면 큰 결정립이 주위의 작은 결정립을 포획하며 아주 빠르게 성장하게 된다 [6].

본 연구는 이러한 비정상 결정립 성장을  $UO_2$  소결체에 적용하고자, 결정립 성장을 촉진할 수 있는 종자(seed)를 여러 가지 방법으로 준비하여 결정립 성장의 가능성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 미소량의 $Nb_2O_5$ 첨가 실험

ADU- $UO_2$  분말과  $Nb_2O_5$  분말을 혼합하여 다양한 조성의 분말을 준비하였다. 균질한 혼합분말을 얻기 위해서 혼합은 Turbula를 이용하여 2시간 동안 실시하였고, 혼합분말의  $Nb_2O_5$  농도는 10종류로서 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 wt%이다. 분말을 예비 성형하여 과립을 제조하고  $3\text{ ton/cm}^2$  압력으로 성형하였다. 성형체를 수소 분위기에서 분당  $5^\circ C$ 로 가열하여  $1700^\circ C$ 에서 4시간 유지함으로써 소결하였다. 본 실험에서 수소 기체는 1% 이산화탄소 기체를 포함한다. 소결체의 밀도는 물 부력법으로 측정하였고, 결정립 크기를 직선 교차법으로 구했다.

### 2.2 $Nb_2O_5$ 농축과립을 종자로서 이용한 실험

AUC- $UO_2$  분말에  $Nb_2O_5$  분말을 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5wt% 각각 첨가하고 Turbula를 사용하여 균질한 혼합분말을 준비하였다. 혼합분말을  $3\text{ ton/cm}^2$ 으로 예비 성형하여 슬러그(slug)를 만들고, 다시 부수어서 과립을 제조하였다. 이렇게 제조된  $Nb_2O_5$  농축과립을 다시 AUC- $UO_2$  분말과 혼합하여 5종의 분말 batch를 구성하였다 (표1 참조). 분말 batch의 평균  $Nb_2O_5$  농도는 0.03wt% 또는 0.05 wt%로서 매우 낮지만,  $Nb_2O_5$ 가 0.3 wt% 이상인 농축과립을 포함하고 있다.

각각의 분말 batch를  $2.5\text{ ton/cm}^2$  압력으로 압축 성형하여 성형체를 제조하고,  $1700^\circ C$ 에서 4시간 동안  $H_2+1\%CO_2$  기체 분위기에서 소결하였다. 소결체의 밀도 및 결정립 크기를

평가하였다.

### 2.3 소결체의 파쇄분말을 종자로서 이용한 실험

0.3wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 UO<sub>2</sub> 소결체(밀도: 96% TD, 결정립 크기: 40 $\mu$ m)를 파쇄해서 얻은 분말 중에서 400 mesh 이하 크기를 갖는 분말 A를 준비하였다. 동일한 방법으로 순수 UO<sub>2</sub> 소결체(밀도: 95.5% TD, 결정립 크기: 6 $\mu$ m)를 파쇄해서 400 mesh 이하 크기를 갖는 분말 B를 준비하였다. ADU-UO<sub>2</sub> 분말에 분말 A를 3 wt% 또는 분말 B를 1, 3, 5 wt% 배합하고, 분말을 여러 번 체를 통과시키는 방법으로 혼합하였다. 혼합분말을 3 ton/cm<sup>2</sup> 압력으로 성형하고, 성형체를 1700 $^{\circ}$ C에서 4시간동안 수소 분위기에서 소결하였다. 소결체의 밀도 및 결정립 크기를 평가했다.

### 3. 결과 및 고찰

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 ADU-UO<sub>2</sub> 분말과 균질하게 혼합하여 제조한 소결체의 밀도를 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 농도에 따라서 그림 1에 나타낸다. 소결밀도는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농도에 따라서 급격히 감소하여 0.1 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서 최소값을 보이며, 다시 증가하여 순수 UO<sub>2</sub> 소결체의 밀도보다 약간 높은 값을 갖는다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농도에 따른 밀도변화의 거동은 ADU-UO<sub>2</sub> 와 AUC-UO<sub>2</sub> 분말이 매우 유사하며, 순수한 분말에서 소결밀도의 차이가 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농도에 관계없이 일정하게 유지된다. 이러한 결과로부터 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 UO<sub>2</sub> 분말의 치밀화에 주는 영향은 UO<sub>2</sub> 분말이 갖는 원래 소결성의 높고 낮음에 상관없이 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 농도에 의해서 주로 결정된다고 생각된다. 0.1 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농도 이하에서 밀도가 떨어지는 원인은 [3] Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 UO<sub>2</sub> 로 고용되면서 그 자리에 큰 기공이 형성되지만, 고용량이 작아서 우라늄의 확산계수는 치밀화를 촉진할 만큼 충분히 빨라지지 않기 때문으로 설명된다.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 ADU-UO<sub>2</sub> 분말과 균질하게 혼합하여 제조한 소결체의 결정립 크기를 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 농도에 따라서 그림 2에 나타낸다. 결정립 크기는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농도에 따라서 거의 선형적으로 증가하는 경향을 보인다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농도에 따른 결정립 크기는 ADU-UO<sub>2</sub> 분말이 AUC-UO<sub>2</sub> 분말보다 조금 더 크게 성장한다. 첨가량이 0.03 wt% 이하에서는 결정립 크기 변화가 작아서 결정립 성장 효과가 실제로 없는 것처럼 보인다. 다시 말하면, 0.03 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가된 UO<sub>2</sub> 소결체는 소결조건에서 우라늄 확산이 순수 UO<sub>2</sub> 보다 빨라지지 않는다고 생각된다.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농축과립의 배합비율 및 농도로서 분류할 수 있는 성형체의 종류에 따라서 소결체의 밀도 및 결정립 조직을 표 1에 나타낸다. 표 1에서 알 수 있듯이 소결체의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량은 평균 0.03 또는 0.05 wt%로서, 균일하게 혼합할 경우 결정립 크기에 미치는 영향은 매우 적다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농축과립과 UO<sub>2</sub> 분말을 혼합하면 이중 결정립이 형성된다. 이중 결정립은 정상 결정립이 기지 조직을 이루고 큰 결정립이 섬처럼 존재하는 조직을 의미한다 (그림 3 참조). 큰 결정립은 수십 개씩 모여서 하나의 영역으로 존재하며, 이 영역에서 결정립 크기는 농축과립의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농도로부터 예상할 수 있는 크기보다 작다. 예를 들어, 0.5wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 균일하게 혼합해서 소결하면 결정립 크기는 평균 약 50 $\mu$ m 이지만, 0.5wt% 농축과립에서는 10 ~ 30 $\mu$ m 범위에 있다. 이러한 결과는 농축과립의 Nb가 소결 중에 주위의 UO<sub>2</sub>로 확산함에 따라서 Nb의 농도가 낮아지는 것에서 비롯한다고 생각된다.

이중 결정립이 형성되는 원인은 성형체를 구성하는 과립의 차이에서 찾을 수 있는데, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농축과립은 성형 중에 부서지지 않고 형태를 유지하게 된다. 왜냐하면 예비성형 압력이 성형압력보다 높거나 같기 때문이다. 농축과립은 Nb 이온의 농도가 높기 때문에 결정립 성장이 주위보다 더 빨리 일어나게 된다. 그렇지만 Nb 이온은 주위의 UO<sub>2</sub>로 확산하기 때문에 농축과립에서 Nb의 농도는 점점 낮아지고 결국에는 전반적으로 Nb의 농도가 균일하게 된다. 이것은 큰 결정립 영역과 정상 크기 결정립의 경계가 분명하게 구별되지 않고 서서히

변하는 것으로부터 추정할 수 있다. 따라서 이중 결정립은 Nb 이온이 잠정적으로 높은 기간 동안에 형성된다고 생각된다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농축과립에서 결정립 성장이 빠르게 일어나지만 주위의 UO<sub>2</sub> 결정립을 포획하지 못했기 때문에 이중 결정립을 형성하는 것으로 생각된다. 소결체의 기공조직을 살펴보면, 큰 결정립 영역 안에 큰 기공이 형성되고 주위에는 Nb의 농도구배가 있기 때문에 기공의 형상 및 크기가 변화가 심하다.

결정립 성장의 종자(seed)로서 소결체를 파쇄하여 사용한 실험결과를 설명한다. 0.3wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가된 UO<sub>2</sub> 소결체를 파쇄한 분말을 순수 UO<sub>2</sub> 분말에 3wt% 배합하고 혼합, 성형하고 1700℃에서 4 시간동안 소결하여 제조한 소결체의 결정립 조직을 그림 4에 나타낸다. 소결체는 균일한 결정립을 가지며 결정립 크기는 17.2 μm 이고, 기공이 결정립계에 우선적으로 존재하는 미세조직을 보인다. 이 소결체의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 평균농도는 0.009 wt%로서 매우 작은 값인데, 이 양에 해당되는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 균일하게 첨가하면 얻을 수 있는 결정립 크기는 약 7 μm 이다 (그림 2 참조). 따라서 파쇄분말을 이용한 방법으로 얻는 결정립 성장은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 우라늄 확산계수를 높이는 mechanism이 아닌 다른 mechanism이 작용하고 있다고 할 수 있다. 이 점은 순수 UO<sub>2</sub> 소결체의 파쇄분말을 사용한 실험결과를 보면 확실해진다.

순수 UO<sub>2</sub> 소결체를 동일한 방법으로 파쇄하고 UO<sub>2</sub> 분말에 혼합해서 제조한 소결체의 결정립 크기를 파쇄분말의 배합비율에 따라서 그림 5에 나타낸다. UO<sub>2</sub> 소결체의 결정립 크기는 종자 1 wt% 및 5 wt% 일 때는 영향이 작으나, seed 3 wt% 일 때 결정립 크기는 14 μm 이다. 종자 3wt% 일 때 결정립 조직을 그림 6에 보인다. 결정립 조직은 균일하며 기공은 결정립계와 관계없이 random하게 존재한다.

파쇄한 UO<sub>2</sub> 입자는 밀도가 96 %TD 이며, 하나 또는 두 개의 결정립으로 구성된다. 이러한 입자가 성형체 안에서 일반 UO<sub>2</sub> 입자에 둘러싸여서 존재할 경우, 일어나는 소결과정을 유추할 수 있다. 소결 초기단계에서는 일반 UO<sub>2</sub> 입자 사이에 치밀화가 일어나고 소결 중간단계에서 결정립 성장이 일어날 시점에서는 작은 결정립의 기지조직에 큰 결정립 (파쇄 입자)이 균일하게 분산된 조직을 갖게 된다. 이렇게 되면 큰 결정립이 주위의 작은 결정립을 빠르게 포획하면서 결정립이 성장하게 된다. 따라서 파쇄입자의 양이 많으면 성장 가능한 결정립의 크기가 감소하게 된다. 반대로 파쇄입자의 양이 너무 적으면 결정립 성장이 전체적으로 발생하지 않고 국부적으로 발생해서 불균일한 결정립 조직이 형성된다.

통상적인 UO<sub>2</sub> 소결체 제조방법으로 14 μm 크기의 결정립을 얻으려면 1700℃에서 약 40 시간 소결해야 한다 [7]. 따라서 파쇄분말을 이용한 결정립 성장 방법은 매우 경제적인 방법이라고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

UO<sub>2</sub> 소결체의 결정립 성장을 촉진하기 위해서 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농축과립을 이용하거나 소결체 파쇄분말을 이용하는 방법의 가능성을 연구하였다. 소결체의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농도를 극히 낮은 수준 (0.03 wt%) 으로 유지되도록, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농축과립과 UO<sub>2</sub> 과립을 혼합하고 통상조건에서 소결하면 농축과립에서는 10 ~30 μm 크기의 결정립의 영역 그리고 UO<sub>2</sub> 과립에서는 6 μm 크기의 결정립 영역이 형성된다. 0.3 wt% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함유 소결체 파쇄분말을 UO<sub>2</sub> 분말에 3 wt% 혼합하여 통상조건에서 소결하면, 약 17 μm 크기의 균일한 결정립을 얻는다. UO<sub>2</sub> 소결체의 파쇄분말을 UO<sub>2</sub> 분말에 3 wt% 혼합하고 소결하면 결정립 크기가 14 μm로 성장한다.

소결체 파쇄분말을 이용하여 UO<sub>2</sub> 소결체 제조하면, 통상적인 방법으로 제조한 소결체보다 결정립 크기를 2 배 이상 성장시키는 것이 가능하다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음

참고문헌

- [1] R.N. Singh, J. Nucl. Mater., 64 (1977) 174.
- [2] 정연호 외, KAERI/RR/1735/96.
- [3] 송근우 외, 원자력학회 '97 추계발표회 논문집(II), pp 43-48.
- [4] J.B. Ainscough et al, IAEA-SM-233/16, 1979.
- [5] T. Matsuda et al, Proceedings of IAEA TCM on advances in pellet technology for improved performance at high burnup, Oct. 1996, Tokyo, Japan.
- [6] K.W. Song et al, J. Nucl. Mater., 200 (1993) 41.
- [7] K.W. Song et al, J. Nucl. Mater., 209 (1994) 280.

표 1. 분말 batch의 특징 및 소결체 분석 결과

| 분말 batch의<br>Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>평균 농도 | 특징   | 성형압<br>(t/cm <sup>2</sup> ) | 소결밀도<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 결정립 크기 (μm) |       |
|--|--|-----------------------------|------------------------------|-------------|-------|
|  |  |                             |                              | 정상<br>결정립   | 큰 결정립 |
| 0.03중량%  | 0.3%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 농축과립 (10%)<br>+ UO <sub>2</sub> 분말 (90%)      | 2.5                         | 10.31                        | 5.5         | 10~20 |
| 0.03중량%  | 0.5%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 농축과립 (6%)<br>+ UO <sub>2</sub> 분말 (94%)       | 2.5                         | 10.30                        | 5.7         | 10~30 |
| 0.05중량%  | 0.8%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 농축과립 (6.25%)<br>+ UO <sub>2</sub> 분말(93.75%)  | 3                           | 10.47                        | 6.0         | 15~30 |
| 0.05중량%  | 1.0%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 농축과립 (5%)<br>+ UO <sub>2</sub> (95%)          | 3                           | 10.48                        | 6.2         | 20~50 |
| 0.05중량%  | 1.5%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 농축과립 (3.33%)<br>+ UO <sub>2</sub> 분말 (96.67%) | 3                           | 10.48                        | 6.2         | 20~50 |

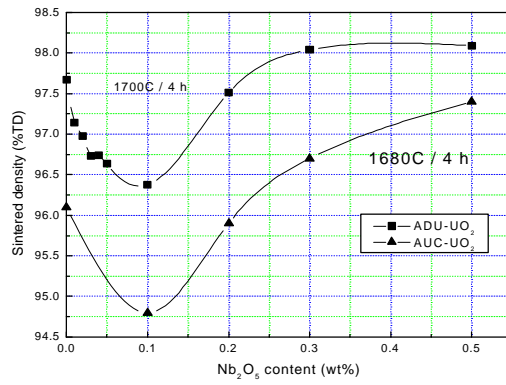


Fig. 1. Sintered density of UO<sub>2</sub> fuel as a function of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents.

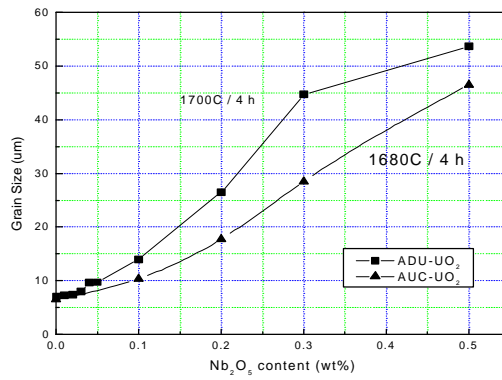


Fig. 2. Grain size of UO<sub>2</sub> fuel as a function of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents.

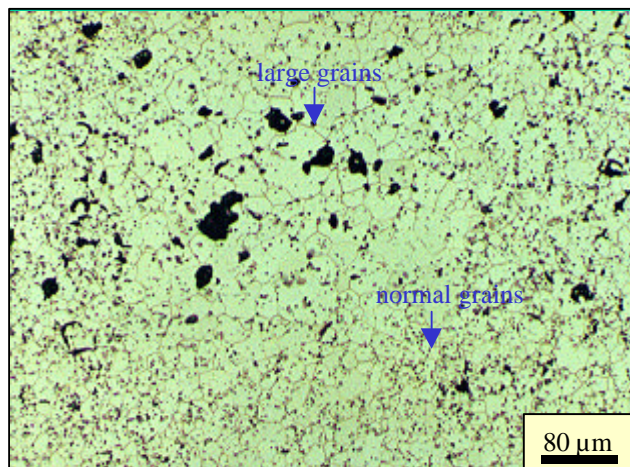


Fig. 3. Duplex grain structure consisting of large grains and surrounding normal grains of UO<sub>2</sub> fuel.

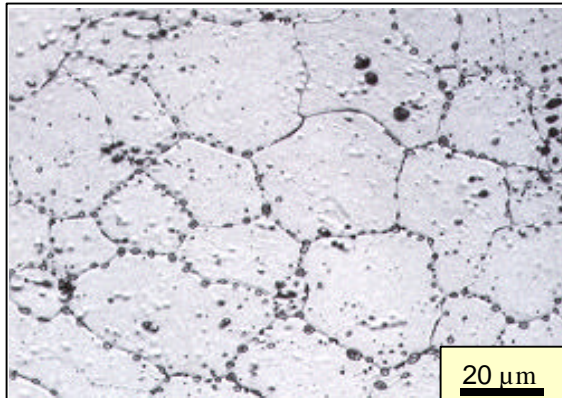


Fig. 4. Microstructure of the sintered  $\text{UO}_2$  pellet using of 0.3 wt%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -doped pellet fragments.

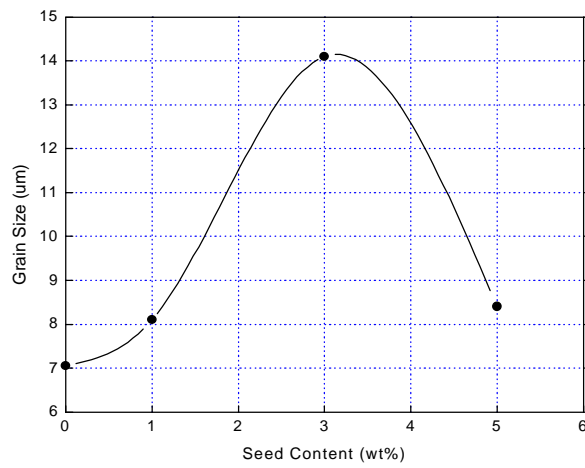


Fig. 5. Dependence of grain size of  $\text{UO}_2$  fuel on seed content.

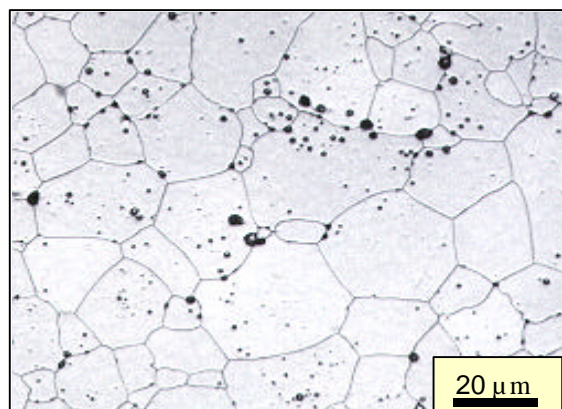


Fig. 6. Microstructure of the sintered  $\text{UO}_2$  pellet using of pure  $\text{UO}_2$  pellet fragments.