

PVA-A(III) 착물이 UO_2 소결체의 기공형성과 결정립 성장에 미치는 영향(II)

이신영 · 김형수* · 노재성**

한진원자력연료주식회사

*한국원자력연구소

**충남대학교 정밀공업화학과

(1998년 9월 11일 접수)

The Effect of PVA-Al(III) Complex on Pore Formation and Grain Growth of UO_2 Sintered Pellet (II)

Shin Young Lee, Hyung Soo Kim* 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 Eng. and Chemistry, Chungnam Nat. Univ., Taejon 305-764, Korea

(Received September 11, 1998)

초 록

순수 UO_2 분말에 PVA-Al(III) 착물 및 AlOOH을 혼합한 후 압분 및 소결 특성, 소결거동 및 열안정성을 관찰하였다. PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체는 AlOOH가 첨가된 UO_2 소결체에 비해 압분밀도 및 소결밀도는 낮았지만, 성형압이 증가함에 따라 소결체의 결정립 크기 및 기공 크기는 더 증가하였다. AlOOH가 첨가된 UO_2 소결체의 경우 기공 크기 분포는 monomodal로 나타났고 결정립 크기는 약 14 μm 였으나, PVA-Al(III) 착물이 첨가된 경우에는 기공 크기 분포는 bimodal로 나타났으며 결정립 크기는 약 42 μm 까지 성장하였다. PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체는 AlOOH가 첨가된 소결체에 비해 개기공도는 유사한 경향을 나타내었지만 재소결밀도 변화율은 낮았다.

ABSTRACT

The compressibility, sinterability, sintering behaviour and thermal stability of AlOOH added UO_2 pellet and PVA-Al(III) complex added UO_2 pellet were investigated respectively. Compared with characteristics of AlOOH added UO_2 pellet, the green density and the sintered density of PVA-Al(III) complex added UO_2 pellet were lowered, but the grain size and the pore size of that were more increased in accordance with higher compacting pressure. The AlOOH added UO_2 pellet had the grain size of about 14 μm with monomodal pore size distribution, while the PVA-Al(III) complex added UO_2 pellet had the grain size of about 42 μm with bimodal pore size distribution. The PVA-Al(III) complex added UO_2 pellet had a similar open porosity to the AlOOH added UO_2 pellet and a lower resintered density change than the AlOOH added UO_2 pellet.

Key words : UO_2 pellet, AlOOH, PVA-Al(III) complex, Pore formation, Grain growth

1. 서 론

노내에서의 핵연료 거동은 고밀화(densification)와 부피 팽창(swelling)에 의해 큰 영향을 받기 때문에 장주기용 고연소도 핵연료로서의 요구조건은 고밀화 및 부피팽창을 최소화시켜야 한다.¹⁾ UO_2 소결체의 기공도와 기공 크기 분포는 고밀화에 미치는 가장 중요한 인자이며 기공 중에서도 미세기공의 소멸이 조대기공의 소멸보다 빠르게 진행되므로 고밀화에 많은 영향을 준다. 1~2 μm 의 기공들은 방사선 조사에 의해 소멸되기 쉽고 기공들이 불

안정한 것으로 알려져 있다.^{2,3)} 그러나 10 μm 이상의 크기를 갖는 조대기공들은 천천히 소멸이 진행되고 완전히 소멸되기 어렵기 때문에 UO_2 소결체 내에 20~40 μm 크기의 조대기공을 형성시키기 위해 주로 유기물질 및 고분자와 같은 열분해성 물질을 사용하여 UO_2 분말에 첨가, 성형한 후 소결과정에서 열분해시켜 연료펠렛 조직 내에 기공을 형성하는 방법이 주로 사용된다. 영국의 BNFL⁴⁾에서는 IDR(Integrated Dry Route)공정에 의해 제조된 소결성이 우수한 UO_2 분말에 CONPOR(ammonium oxalate)라는 기공형성제를 사용하여 40 μm 의 기공을 만

들었으며, 미국 Westinghouse사의 Radford와 Pope⁶⁾는 ADU(ammonium diuranate) 공정에 의해 제조된 UO_2 분말에 37~44 μm 의 ammonium oxalate를 기공형성제로 사용한 경우에 열적안정도가 양호하였다고 보고하였다.

한편 연소도가 높아짐에 따른 핵분열 기체 생성물이 펠렛 외부로 방출을 최소화시키기 위해 UO_2 분말에 여러가지 첨가제를 혼합하여 펠렛의 결정립을 증가시키는 방법들이 연구되어 왔다.^{7,8)} 특히 첨가물질로 Al계 화합물을 사용할 경우에 장인순¹⁰⁾ 등은 Al계 화합물의 첨가에 따른 결정립 성장에 대한 연구를 수행한 결과, 순수한 UO_2 소결체의 평균 결정립 크기는 9.2 μm 인 반면에 Al_2O_3 를 첨가한 경우에는 13.9 μm , $Al(OH)_3$ 를 첨가한 경우에는 16.2 μm 이며 $AlOOH$ 를 첨가한 경우에는 17.7 μm 으로 증가하였다. 또한 박지연¹¹⁾ 등은 Al계 화합물을 사용할 경우에는 소결체의 개기공도를 감소시켜 핵분열 기체 생성물을 소결체 외부로 방출되는 것을 감소시킬 수 있다고 하였다. 그러나 Al계 화합물을 첨가제로 사용한 대부분의 연구 방향은 결정립 크기 증가 및 개기공도의 감소에 의한 핵분열 기체생성물의 방출을 극소화하는 관점에서 다루어졌으나 열안정성과 관련된 20~40 μm 조대 기공과 연관하여 고찰되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 고분자물질인 polyvinyl alcohol (이하 PVA라 칭함)에 Al 이온을 결합시킨 PVA-Al(III) 착물과 무기 Al계 화합물인 $AlOOH$ 를 AUC(ammonium uranyl carbonate) 공정으로부터 제조된 UO_2 분말에 첨가한 후 압분 특성, 소결시 기공형성과 결정립 성장에 미치는 영향 및 소결거동과 열적 안정성에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말의 혼합, 성형 및 소결

본 실험에서 사용된 UO_2 분말은 한국원전연료(주)에서 AUC 재변환공정에 의하여 제조된 분말이며 UO_2 분말에 대한 분말특성은 Table 1과 같다. 첨가 물질로는 pH 9의 조건하에서 PVA에 Al(III)이온으로 배위결합시킨 PVA-Al(III) 착물¹²⁾과 미국 Aldrich Chemical사의 $AlOOH$ 분말을 사용하였다.

PVA-Al(III) 착물과 $AlOOH$ 를 UO_2 분말에 0.03~1.0 wt%의 비율로 첨가하고 Turbular 혼합기를 이용하여 약 3.5시간 동안 혼합하여 Al계 화합물첨가 UO_2 분말을 준비하였고, 이렇게 준비된 분말을 비표면적 측정기 (Micromeritics사, Flowsorb II 2300)를 이용하여 비표면적을 측정하였다. 혼합된 분말은 1,400 kg/cm^2 ~4,400 kg/cm^2 범위의 압력을 가하여 직경 10 mm, 길이 11 mm의 압분체를 만들었으며 제조된 압분체는 전기 저항로(Centorr 사 SM 60)를 이용하여 1500~1750°C의 수소분위기에서

Table 1. Characteristics of UO_2 Powder Prepared by the AUC Process

UO_2 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^2/g
Appran density	2.22 g/cm^3
Flowability	1.45 sec.
Mean particle size	98.3% pass, 100 μm

소결하였다.

2.2. 소결체 기공 크기 및 결정립 크기 분석 방법

부력법(Archimedes)에 의해 UO_2 소결체 밀도를 측정하였으며, 소결체 미세조직을 알아 보기 위해 시료를 절단, 마운팅 및 연삭하고, Al_2O_3 연마제를 사용하여 연마한 후에 기공 크기 분포를 관찰하였다. 이 후 연마된 시편을 산화성 분위기(5l CO_2/min)의 관형로에서 1300°C, 1.5시간 유지하고 상온으로 냉각시킨 후 결정립 크기를 알아 보았다. 기공 크기 분포 및 결정립 크기는 상분석기 (Leco사 3100) 및 주사전자현미경(Hitachi사 S-2350)을 사용하여 분석하였다

2.3. 소결체의 개기공도 및 재소결 측정

소결체를 건조로에서 150°C, 2시간 건조시킨 후 메시 게이터 안에서 상온으로 냉각시킨 다음 공기 중 무게를 측정하였다. 측정후 소결체를 원형 플라스크에 넣고 진공을 건 후 m-xylene를 침투시킨 다음 1시간 경과 후, 다시 소결체의 공기중 무게를 측정하고 부력 매체 속에서의 무게를 측정하여 전체 소결체 체적에 대한 개기공도를 구하였다.

또한 UO_2 소결체의 재소결성 측정을 위해 재소결 시험로(Centorr사 SM 60)를 이용하여 제조된 소결체를 1,700°C의 수소 분위기에서 24시간 동안 유지하여 재소결시켰다 재소결에 의한 고밀화의 정도를 알아보기 위해 재소결 후의 UO_2 소결체와 재소결전의 UO_2 소결체 밀도의 차를 구하여 이를 이론 밀도(10.96 g/cm^3)로 나누어 재소결 밀도 변화율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성형압에 따른 압분 및 소결특성

UO_2 분말에 PVA-Al(III) 착물 및 $AlOOH$ 를 첨가한 후 혼합 UO_2 분말의 비표면적 측정 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 PVA-Al(III) 착물의 경우가 $AlOOH$ 가 첨가된 혼합 UO_2 분말에 비해 비표면적이 큼을 알 수 있었는데 이는 C, H 및 O로 채상으로 구성되어진 고분자 알루미늄 화합물인 PVA-Al(III) 착물의 경우가 무기 알루미늄 화합물인 $AlOOH$ 에 비해 자체적으로 비표면적이 크기 때문이라 생각된다

성형압에 따른 압분밀도의 변화는 Fig. 2와 같다. 그림에서 볼 수 있듯이 성형압이 증가함에 따라 압분밀도는

증가됨을 알 수 있었으며 순수 UO_2 분말 및 $AlOOH$ 가 첨가된 UO_2 분말의 경우에 비해 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 분말의 경우가 압분밀도는 더 낮음을 알 수 있었다.

한편 성형압에 따른 소결밀도의 변화를 알아보기 위해 $1750^\circ C$ 에서 수소분위기를 유지하며 4시간 소결하여 얻어진 UO_2 소결체의 소결밀도 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 순수한 UO_2 소결체 및 $AlOOH$ 이 첨가된 UO_2 소결체에 비해 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 경우가 소결밀도가 낮음을 알 수 있었으며, 또한 순수한 UO_2 소결체 및 $AlOOH$ 이 첨가된 UO_2 소결체의 경우에는 압분압력이 증가됨에 따라 증가함을 알 수 있었다. PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 경우에는 가해진 성형압에 따라 소결밀도가 증가하다가 $3,800 \text{ kg/cm}^2$ 의 성형압 이후에는 역으로 소결밀도가 감소됨을 알 수 있었다.

일반적으로 소결밀도 감소는 기공 크기 및 기공 분율과 관계되므로 이를 알아보기 위해 Fig. 4에 $3,200 \text{ kg/cm}^2$ 및 $4,400 \text{ kg/cm}^2$ 의 성형압에서 제조된 순수 UO_2 소결체 및 $AlOOH$ 와 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 기공 크기 분포를 나타내었다. 순수한 UO_2 소결체와 $AlOOH$ 가 첨가된 UO_2 소결체의 경우에는 $2\sim 4 \mu m$ 에서 주로 나타나는 monomodal 형태를 나타내며 성형압 변화에 따라서 기공 크기 변화가 적었으나 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 경우에는 $2\sim 4 \mu m$ 와 $15\sim 30 \mu m$ 의 기공 크기를 가지는 bimodal로 나타남을 알 수 있었고 성형압 변화에 따라서 뚜렷한 기공

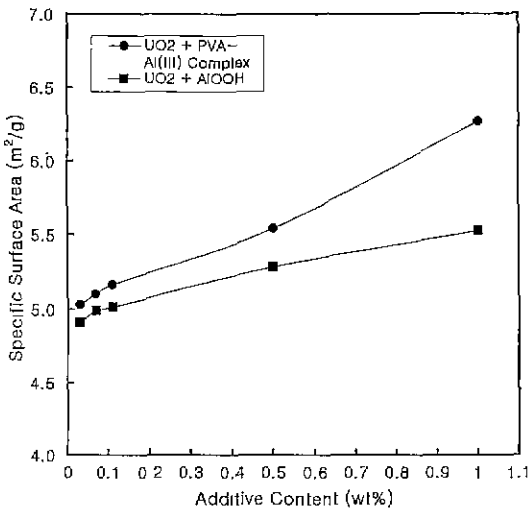


Fig. 1. Variations of specific surface area of UO_2 powder mixed with PVA-Al(III) complex and $AlOOH$.

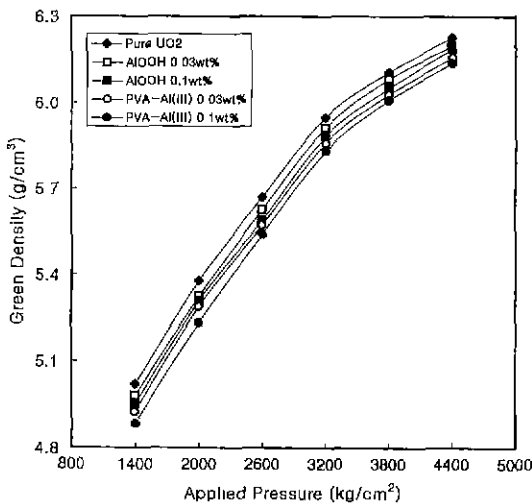


Fig. 2. Applied pressure versus green density of pure UO_2 pellet, $AlOOH$ added UO_2 pellet and PVA-Al(III) complex added UO_2 pellet.

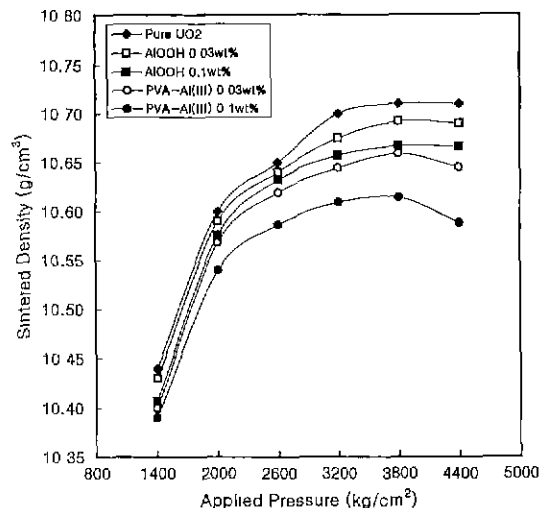


Fig. 3. Applied pressure versus sintered density of pure UO_2 pellet, $AlOOH$ added UO_2 pellet and PVA-Al(III) complex added UO_2 pellet sintered at $1750^\circ C$ for 4 h in H_2 atmosphere.

크기 변화가 있음을 알 수 있었다.

한편 성형압 변화에 따른 순수한 UO_2 소결체 및 $AlOOH$ 와 $PVA-Al(III)$ 착물이 각각 첨가된 UO_2 소결체의 결정립 크기는 Fig. 5와 같다. 순수한 UO_2 소결체 및 $AlOOH$ 가 첨가된 UO_2 소결체의 경우에는 성형압이 증가함에 따라 약간 증가되었지만 $PVA-Al(III)$ 착물이 첨

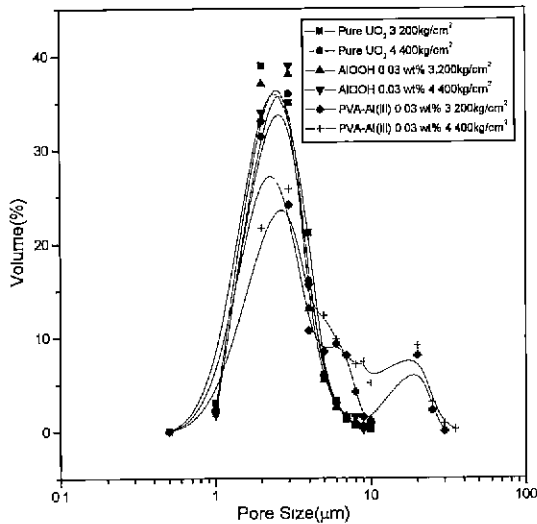


Fig. 4. Applied pressure versus pore size of pure UO_2 pellet, $AlOOH$ added UO_2 pellet and $PVA-Al(III)$ complex added UO_2 pellet sintered at $1750^\circ C$ for 4 h in H_2 atmosphere.

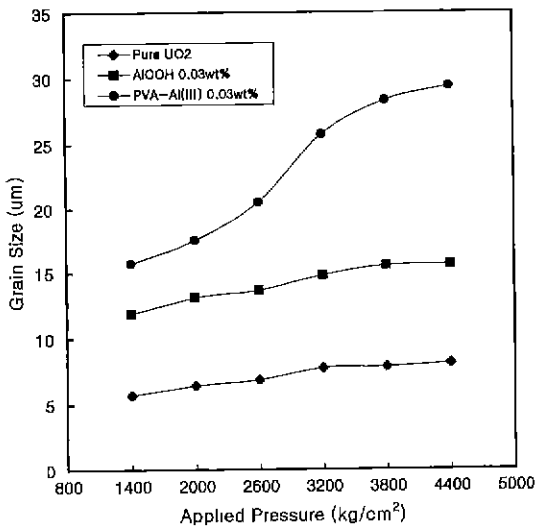


Fig. 5. Applied pressure versus grain size of pure UO_2 pellet, $AlOOH$ added UO_2 pellet and $PVA-Al(III)$ complex added UO_2 pellet sintered at $1750^\circ C$ for 4 h in H_2 atmosphere.

가된 UO_2 소결체의 경우에는 $3,200 \text{ kg/cm}^2$ 성형압 영역에서 크게 증가됨을 알 수 있었다. 이와 같이 순수 UO_2 소결체 및 $AlOOH$ 가 첨가된 소결체에 비해 $PVA-Al(III)$ 착물이 첨가된 소결체의 경우가 결정립 성장이 더 크게 일어난 이유는 서로 다른 결정립 성장 기구를 가지며 특히, 소결 시점에서 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 경우가 열분해 된 후 입자들의 접촉 면적차이가 순수 UO_2 소결체 및 $AlOOH$ 가 첨가된 소결체의 입자들 사이의 접촉

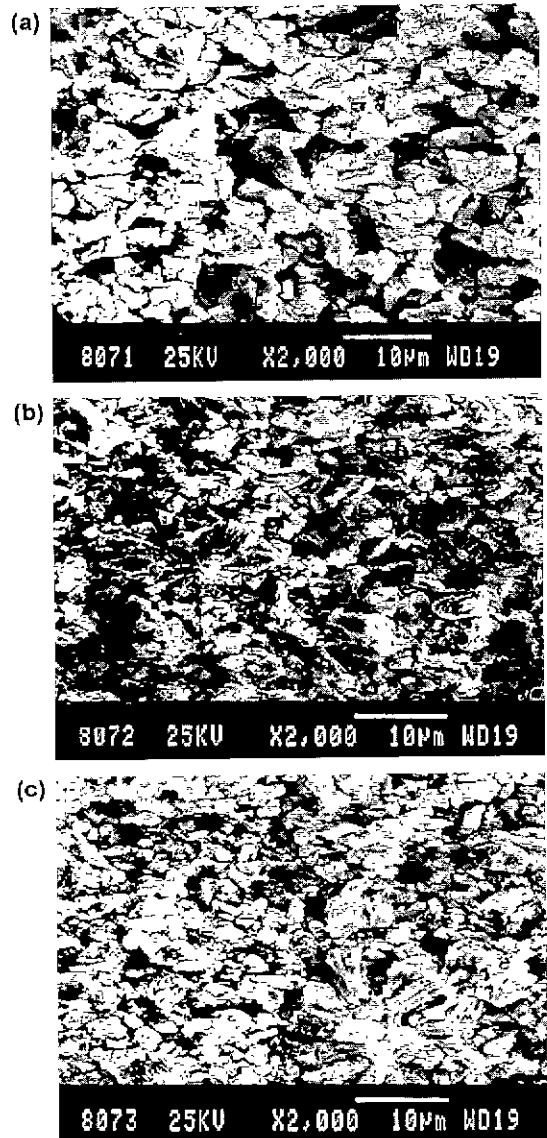


Fig. 6. Scanning electron micrographs of $PVA-Al(III)$ complex added UO_2 pellet sintered at $900^\circ C$ for 2 h in H_2 atmosphere with different compacting pressure: (a) $1,400 \text{ kg/cm}^2$, (b) $2,000 \text{ kg/cm}^2$ and (c) $3,200 \text{ kg/cm}^2$.

면적 차이 보다 더 크게 되므로 성형압에 더 영향을 받은 것으로 판단된다. 즉, 성형압이 높을수록 착물이 열분해된 후 입자들 사이의 접촉 면적이 더 크게 되므로 소결시 접촉점이 증가되어 입자의 목성장(neck growth)에 더 영향을 주어 결정립이 증가되는 것으로 사료된다.

이 영향을 좀 더 살펴보기 위하여 성형압에 따라 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 압분체를 제조한 후, $900^\circ C$ 에서 2시간 동안 수소분위기에서 소결한 소결체의 단면사진을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 성형압이 낮은 $1,400 \text{ kg/cm}^2$ 과 $2,000 \text{ kg/cm}^2$ 에서 성형된 소결체 경우의 입자들 간격보다 $3,200 \text{ kg/cm}^2$ 에서 성형된 소결체 경우의 입자들 간격이 더욱 밀접해져 있음을 알 수 있었다. 이 결과로부터 성형압이 높은 압분체일 경우가 성형압이 낮은 압분체 경우 보다 소결시 입자들의 접촉점이 많아짐에 따라 소결구동력에 더 영향을 준 것으로 보여진다.

3.2. 소결온도 및 소결시간 변화에 따른 결정립 성장 특성

소결조건중 소결온도 변화에 따른 결정립 성장 특성을 알아 보기 위해 순수 UO_2 소결체와 0.05 wt% AlOOH 및 0.05 wt% PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 소결온도 변화에 따른 결정립 크기를 Fig. 7에 나타내었다. 소결온도 변화에 따른 결정립 크기 변화는 Fig. 7에서 알 수 있듯이 소결온도가 증가됨에 따라 순수한 UO_2 소결체와 AlOOH 첨가된 UO_2 소결체의 결정립 크기는 $1500^\circ C$ 에서 각각 $4.6 \mu m$ 와 $5.8 \mu m$ 이었지만, $1750^\circ C$ 에서 각각 $7.2 \mu m$ 와 $13.8 \mu m$ 까지 증가됨을 알 수 있었다. 한편 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 의 소결체는 $1500^\circ C$ 에서 결정립 크기가 약 $18.4 \mu m$ 이었으나, $1750^\circ C$ 에서 약 $32.5 \mu m$ 까지 성장됨을 알 수 있었다. PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 경우의 결정립 성장이 순수한 UO_2 소결체와 AlOOH가 첨가된 UO_2 소결체에 비해 온도 의존 경향이 큰 것으로 나타났다.

한편 시간변화에 따른 결정립 성장의 관계는 Fig. 8과 같다. 소결시간이 길어짐에 따라 소결체의 결정립이 커져 $1750^\circ C$ 에서 16시간 소결한 AlOOH가 첨가된 UO_2 소결체의 결정립 크기는 약 $14.2 \mu m$ 까지 증가되었고 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체는 약 $42.3 \mu m$ 까지 성장됨을 알 수 있었다.

일반적으로 시간변화에 따른 결정립 성장식은 다음과 같이 표현된다.

$$G^n - G_0^n = kt \quad (1)$$

여기에서, G_0 : 초기 결정립 크기, G : t 시간 이후의 결정립 크기, t: 소결시간. n, k: 상수

만약 초기 결정립 크기인 G_0 가 결정립 크기 G 에 비

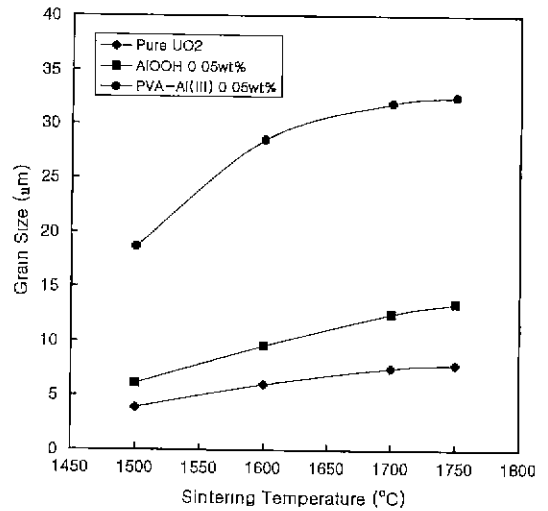


Fig. 7. Pore size distribution of pure UO_2 pellet, AlOOH added UO_2 pellet and PVA-Al(III) complex added UO_2 pellet compacted at different pressure and sintered at $1750^\circ C$ for 4 h in H_2 atmosphere.

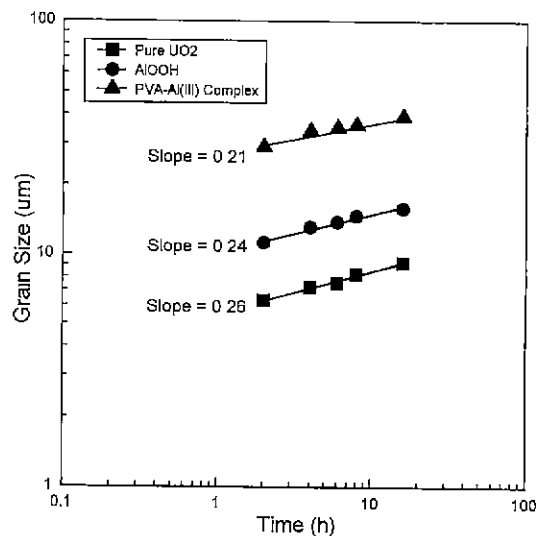


Fig. 8. Grain size versus sintering time of pure UO_2 pellet, AlOOH added UO_2 pellet, PVA-Al(III) complex added UO_2 pellet sintered at $1750^\circ C$ in H_2 atmosphere.

해 매우 작은 경우, 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$G^n = kt \quad (2)$$

지수 n 값은 결정립 성장의 우세한 기구를 설명할 수 있는 주요인자이다. 결정립 성장이 기공 움직임에 따라 결정되어 질 때, 지수 3, 4와 5의 값은 각각 증발-응축기구, 체적확산 및 표면확산을 의미한다.⁽³⁾ Fig. 8에 의하면 수소 분위기에서 $1750^\circ C$ 온도에서 소결된 순수 UO_2 소결

체 및 AlOOH 이 첨가된 UO_2 소결체의 경우에 각각의 지수값은 3.9와 4.2를 나타내므로 대부분 체적확산에 의해 결정립이 성장이 이루어졌을 것으로 판단되며 반면에 비표면적이 큰 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 경우에는 지수값이 4.8를 나타내므로 체적확산 보다는 표면확산에 의해 결정립이 성장되었을 것으로 판단된다.

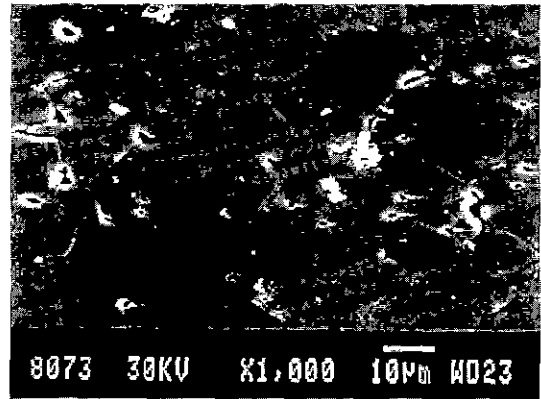
이에 대한 관계를 좀 더 살펴보기 위하여 Fig. 9에 1750°C 수소분위기하에서 2시간 동안 소결한 AlOOH 및 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 결정립과 기공 구조를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 AlOOH 가 첨가된 UO_2 소결체의 경우에는 대부분 기공들이 결정립 내부에 존재하고 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 경우에는 대부분의 기공들이 결정립계나 모서리 부분에 존재함을 알 수 있었는데 이는 첨가된 AlOOH 와 PVA-Al(III) 착물의 입자 크기와 관련 된다고 사료된다. 따라서 AlOOH 가 첨가된 소결체의 경우에는 결정립 내부에 미세 기공이 존재하므로 결정립 성장이 체적확산에 의해 주로 이루어지는 반면에 착물이 첨가된 소결체의 경우에는 조대 기공이 결정립계나 모서리 부분에 존재하게 되므로 표면확산에 의한 결정립 성장이 우선할 것으로 보여진다.

3.3. 개기공도 및 재소결 밀도에 미치는 A계 화합물의 영향

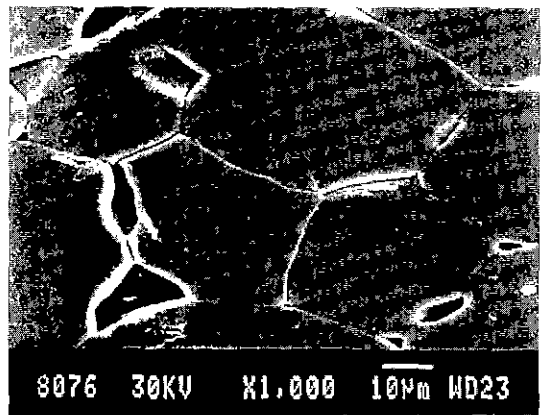
노내에서의 핵연료 건전성을 예측 평가하기 위해 AlOOH 가 첨가된 UO_2 소결체와 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 개기공도 및 재소결 밀도 변화율을 관찰하였다.

노내에서 핵분열성 기체생성물이 소결체 외부로 방출되는 정도는 개기공도가 작을 수록 감소한다. 핵연료 연소중에 생성된 핵분열 기체는 UO_2 소결체 내에 거의 용해되지 않기 때문에 결정립계로 확산하여 bubble을 형성한다. 이러한 bubble들이 서로 연결되어 결정립 모서리에서 channel을 형성하고 이 channel이 소결체 표면이나 미세균열 개기공과 만나게 되면 핵분열 기체가 소결체 외부로 방출된다. A계 화합물을 소결체 제조시 첨가제로 사용할 경우 결정립 크기를 증가시키고 개기공도를 감소시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾

따라서 개기공도를 알아 보기 위해 순수 UO_2 소결체와 AlOOH 가 첨가된 UO_2 소결체 및 PVA-Al(III) 착물인 첨가된 UO_2 소결체의 개기공도를 Fig. 10에 나타내었다. 순수 UO_2 소결체의 개기공도를 살펴보면 10.43 g/cm^3 와 10.72 g/cm^3 에서 각각 0.88%와 0.39%의 개기공도를 보이는 반면에 AlOOH 가 첨가된 UO_2 소결체 경우에는 10.43 g/cm^3 및 10.69 g/cm^3 에서 각각 0.27%와 0.19%를 값을 보였고 PVA-Al(III) 착물인 첨가된 UO_2



(a)



(b)

Fig. 9. Grain structures of UO_2 pellet sintered at 1750°C for 2 h in H_2 ; (a) AlOOH added and (b) PVA-Al(III) complex added.

소결체의 개기공 경우에서도 10.37 g/cm^3 및 10.64 g/cm^3 에서 각각 0.4%와 0.19%로 AlOOH 가 첨가된 UO_2 소결체와 비슷한 경향을 보임을 알 수 있었다.

한편 일반적으로 기공 구조상의 변화는 원자로 내의 조사 때와 비슷한 정도로 재소결로에 의한 재소결 폐에도 일어난다.¹⁵⁾ 이에 대한 관계를 알아 보기 위해 1700°C 에서 24시간 동안 재소결한 후의 소결밀도의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 순수 UO_2 분말의 경우 소결밀도가 95.2% T.D.인 경우에 재소결 밀도의 변화율은 0.7%, 97.2% T.D.인 경우에는 0.29%를 나타냄을 알 수 있었고 AlOOH 가 첨가된 경우에는 94.8% T.D.인 경우에 재소결밀도의 변화율은 0.83%, 97.5% T.D.인 경우에는 0.22% 값을 보였지만 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 경우에는 94.7% T.D.인 경우에 재소결밀도의 변화율은 0.48%, 96.9% T.D.인 경우에는 0.18%로 낮은 값을 나타내었다. 재소결밀도의 변화율은 소결밀도가 높을수록 낮음을 알

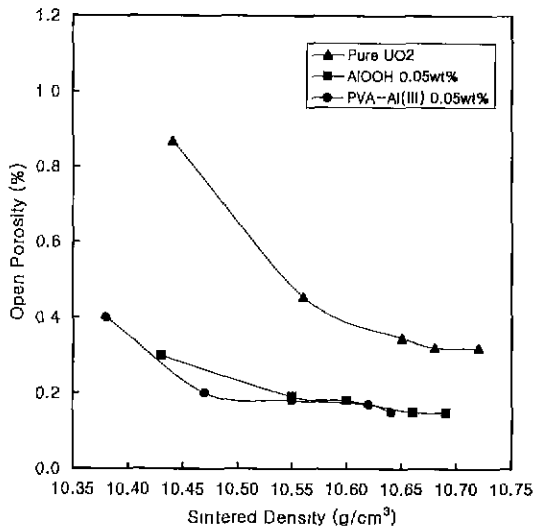


Fig. 10. Comparison of open porosity characteristics of pure UO_2 pellet, AlOOH added UO_2 pellet and PVA-Al(III) complex added UO_2 pellet sintered at $1750^\circ C$ for 4 h in H_2 atmosphere.

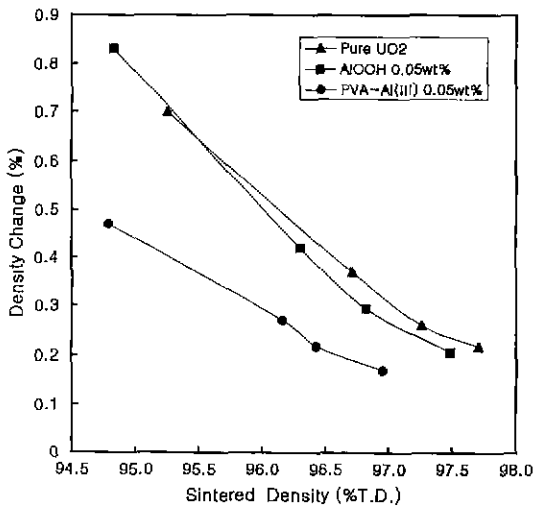


Fig. 11. Variations in resintered density of pure UO_2 pellet, AlOOH added UO_2 pellet and PVA-Al(III) complex added UO_2 pellet resintered at $1700^\circ C$ for 24 h in H_2 atmosphere.

수 있었고 순수 UO_2 소결체 및 AlOOH 첨가된 UO_2 소결체에 비해 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 경우가 재소결밀도 변화율이 낮음을 알 수 있는데 이는 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 결정립 크기가 크므로 변화율이 적고 고밀화에 영향을 주는 작은 기공 $2 \mu m$ 이하인 분을 대신에 $10 \mu m$ 이상의 큰 기공이 존재하므로 열적 변화에 대해 안정하다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 PVA-Al(III) 착물 및 AlOOH를 순수한 UO_2 분말에 혼합한 후 압분. 소결특성, 소결거동 및 열 안정성을 알아본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PVA-Al(III) 착물이 첨가된 UO_2 소결체의 경우가 AlOOH가 첨가된 UO_2 소결체에 비해 압분밀도 및 소결 밀도는 낮았지만, 성형압이 증가함에 따라 소결체의 결정립 크기 및 기공 크기가 더 증가하였다.

2. AlOOH가 첨가된 UO_2 소결체의 경우의 기공 크기 분포는 $2 \sim 4 \mu m$ 에서 나타나는 monomodal 이었지만 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 소결체 경우에는 $2 \sim 4 \mu m$ 와 $15 \sim 25 \mu m$ 에서 bimodal로 나타났고, 결정립 크기는 AlOOH가 첨가된 UO_2 소결체의 경우 약 $14 \mu m$ 였으나 PVA-Al(III) 착물의 첨가된 소결체의 경우에는 약 $42 \mu m$ 까지 성장됨을 알 수 있었다.

3. 재소결밀도 변화율의 경우에는 PVA-Al(III) 착물이 첨가된 경우가 AlOOH가 첨가된 경우에 비해 변화폭이 적음을 알 수 있었는데 PVA-Al(III) 착물중 PVA가 열분해되어 조대 기공을 형성시켰기 때문이라 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 과학기술부의 원자력 연구개발 사업 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. Asmann, W. Doerr and M. Peehs. "Oxide Fuels with Controlled Microstructure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(9), 631-636 (1984).
2. H. Stehle and H. Asmman. "The independence of In-reactor UO_2 Densification on Temperature and Microstructure," *J. Nucl. Mater.*, **52**, 303-309 (1974).
3. M. D. Freshley, D. W. Brite, J. L. Daniel and P. E. Hart, "Irradiation-Induced Densification of UO_2 Pellet Fuel," *J. Nucl. Mater.*, **62**, 138-166 (1976).
4. T. J. Heal, J. E. Littlechild and H. Page, "Fuel Production-an Advancing Technology." *Nucl. Eng. Inter.*, p. 48-51 (1980)
5. J. E. Littlechild and L. F. Raven, "Optimizing Pellet Structure Improves Fuel Performance," *Nucl. Eng. Inter.*, p. 44-47 (1982).
6. K. C. Radford and J. E. Pope. "Controlled Porosity Reactor Fuel," *J. Nucl. Mater.*, **64**, 289-299 (1977).
7. I. Amato, R. L. Colombo and A. Petruccioli Balzari, "Grain Growth in Pure UO_2 and Titania-doped Uranium Dioxide." *J. Nucl. Mater.*, **18**, 252-260 (1966)
8. P. T. Sawbridge, C. Baker, R. M. Cornell, K. W. Jones

- and D. Reed "The Irradiation Performance of Magnesia-Doped UO_2 Fuel," *J Nucl. Mater.*, **95**, 119-128 (1980)
9. H. Assmann, W. Dorr, G. Gradel, G. Maier and M. Peehs, "Doping UO_2 with Niobia-bebefical or not?," *J. Nucl. Mater.*, **98**, 216-220 (1981).
 10. 장인순외, "핵연료 재변환 공정 개선 연구," KAERI/RR-1005/90, p. 213-259 과학기술처 (1990).
 11. 박지연, 정충환, 김영석 및 이영우, " UO_2 소결체의 미세구조 제어," *요업재료의 과학과 기술*, **11**(5), 342-354 (1996).
 12. 이신영, 김형수 및 노재성, "PVA-Al(III) 착물이 UO_2 소결체의 기공 형성과 결정립 성장에 미치는 영향 (I)," *요업학회지*, **35**(8), 783-790 (1988).
 13. 송근우, 김시형, 김봉구, 이영우, 양명승 및 박현수, " Nb_2O_5 첨가 UO_2 pellet의 수소 분위기와 이산화탄소 분위기 소결 중 미세조직의 형성에 대한 연구," *한국원자력학회지*, **26**(4), 484-492 (1994).
 14. 박지연, 정충환 및 김영석, "Aluminium Distearate 첨가가 UO_2 핵연료 제조에 미치는 영향," *요업학회지*, **29**(8), 609-616 (1992).
 15. G. Maier, H. Assmann and W. Dorr, "Resinter Testing in relation to In-pile Densification," *J Nucl. Mater.*, **153**, 213-220 (1988).