

Li<sub>2</sub>O 분말의 첨가에 따른 UO<sub>2</sub> 성형체의 소결거동 변화

Variation of Sintering Behavior of UO<sub>2</sub> Compact with the Addition of Li<sub>2</sub>O Powder

김시형, 정창용, 김한수, 나상호, 이영우, 손동성

한국원자력연구소, 세라믹핵연료 가공기술개발

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

UO<sub>2</sub> 및 UO<sub>2</sub>-0.1wt%Li<sub>2</sub>O에서 소결온도 및 소결분위기에 따른 소결거동을 분석하였다. UO<sub>2</sub> 성형체는 1300°C에서 치밀화 속도가 가장 크게 되었고, 1550°C가 되면 치밀화는 거의 완료되었다. UO<sub>2</sub>-0.1wt%Li<sub>2</sub>O 성형체는 900°C에서 치밀화 속도가 가장 크게 나타났는데, 이는 Li<sub>2</sub>O가 이 온도에서 액상화됨으로서 액상소결이 일어났기 때문이며, 1250°C가 되면 치밀화는 거의 완료되고 이 온도 이후에는 결정립성장이 주로 일어났다. 재소결에 따른 결정립성장 결과를 비교하여 보았을 때, UO<sub>2</sub>-0.1wt%Li<sub>2</sub>O는 1480°C까지 소결된 후에도 소결체내에 Li<sub>2</sub>O가 잔류되어 있었고, 1580°C에서 4시간 동안 소결되었을 때는 Li<sub>2</sub>O가 거의 남아 있지 않았다.

Abstract

The sintering behavior was analyzed depending on sintering temperatures and sintering atmospheres in UO<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub>-0.1wt%Li<sub>2</sub>O compacts. Shrinkage rate was highest at 1300°C and shrinkage was almost completed at 1550°C in UO<sub>2</sub>. UO<sub>2</sub>-0.1wt%Li<sub>2</sub>O had the highest shrinkage rate at about 900°C, due to liquid phase sintering, and shrinkage was almost completed at about 1250°C, and then grain growth occurred above 1250°C. Resintering of UO<sub>2</sub>-0.1wt%Li<sub>2</sub>O sintered pellets at 1700°C led to the observation that Li<sub>2</sub>O remained in UO<sub>2</sub>-0.1wt%Li<sub>2</sub>O pellet sintered at 1480°C, but most of the Li<sub>2</sub>O disappeared in pellet sintered at 1580°C.

1. 서론

핵연료 분야에서는 결정립이 큰 UO<sub>2</sub> 소결체를 제조하기 위한 연구가 많이 진행되어 왔으며, 이를 위해서는 소결분위기를 조절하거나<sup>1)</sup>, 첨가제(dopant)를 이용한 연구가 많이 시도되었는데, 이 중에서 UO<sub>2</sub>에 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2,3)</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>4,5)</sup>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>6)</sup> 등의 dopant가 첨가되었을 때, 결정립크기가 많이 증가하는 것으로 보고된 바 있다. 그러나, dopant 함량이 많아지면 핵연료에 불순물의 함량이 많아지는 결과를 초래하므로 첨가량에는 한계가 있게 된다.

본 연구에서는 용융점이 비교적 낮고, 또 증기압이 높아서 비교적 쉽게 증발되는 것으로 알려진  $\text{Li}_2\text{O}$ <sup>7)</sup>를  $\text{UO}_2$ 에 첨가하였을 때의 소결거동 변화를 관찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

사용된  $\text{UO}_2$  분말은 ex-AUC  $\text{UO}_2$ 로서, 평균 분말입자크기가  $20\mu\text{m}$ 이며 유동성이 우수하다. 소결 촉진제로 첨가된  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 순도는 97%이며, Aldrich사에서 구입하였다.  $\text{Li}_2\text{O}$  분말의 증발거동을 관찰하기 위하여 TG(ATI Cahn, TG-171 model)를 이용하였으며,  $\text{Li}_2\text{O}$  분말을 Mo 용기에 약 28mg 장입한 후, TG 내부의 extension wire에 걸어둔 다음,  $\text{H}_2$  개스를 흘려주면서  $1500^\circ\text{C}/4\text{h}$ 까지 가열하고 냉각시키면서 무게변화를 관찰하였다.  $\text{UO}_2$ -0.1wt% $\text{Li}_2\text{O}$  분말은  $\text{UO}_2$ 에  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 0.1wt% 첨가한 후 Turbula 혼합기에서 1시간 동안 혼합하여 준비하였으며,  $\text{UO}_2$  및  $\text{UO}_2$ -0.1wt% $\text{Li}_2\text{O}$  분말을  $3\text{ ton}/\text{cm}^2$ 으로 각각 성형하였다. 이 성형체들은  $\text{H}_2$ 와 Ar-4vol.% $\text{H}_2$  분위기에서 승온속도  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 로  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1280^\circ\text{C}$ ,  $1480^\circ\text{C}$ ,  $1580^\circ\text{C}$ ,  $1680^\circ\text{C}$ 까지 가열되었으며, 각 온도에 도달된 후에는 유지시간 없이 냉각되었다. 소결체내에 잔류되어 있는  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 재소결시에 결정립성장에 영향을 끼치는지 알아보기 위하여, 각 온도에서 소결되어진  $\text{UO}_2$ -0.1wt% $\text{Li}_2\text{O}$ 를  $1700^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 재소결하였다. 성형체의 치밀화거동을 관찰하기 위하여 dilatometer(NETZSCH, DIL402C model)를 이용하였으며,  $\text{UO}_2$  성형체는  $1650^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안  $\text{H}_2$  분위기에서,  $\text{UO}_2$ -0.1wt% $\text{Li}_2\text{O}$  성형체는 동일한 온도 및 시간에서  $\text{H}_2$  및 Ar-4% $\text{H}_2$  분위기에서 가열 및 냉각되었다. 소결체의 밀도는 수침법(water immersion method)으로, 결정립크기는 linear intercept method로 측정되었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 TG를 이용하여  $\text{Li}_2\text{O}$  분말의 증발거동을 관찰한 결과이다.  $\text{Li}_2\text{O}$  분말을 Mo 용기에 장입하여 TG의 extension wire에 걸어두고,  $\text{H}_2$  개스를 흘려주면서  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로  $1500^\circ\text{C}$ 까지 가열하였으며, 4시간 동안 유지한 후 다시  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 냉각하였다.  $\text{Li}_2\text{O}$  분말이  $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 에서 액상으로 변하기 시작하였으며,  $1050^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ 에서는 액상  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 증발되기 시작하여,  $1500^\circ\text{C}$  정도가 되면 80~90%가 증발되었다.

Fig. 2는 dilatometer를 이용하여  $\text{UO}_2$  및  $\text{UO}_2$ -0.1wt% $\text{Li}_2\text{O}$  성형체의 치밀화 거동을 관찰한 결과이다. 성형체를 장입한 후,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로  $1650^\circ\text{C}$ 까지 가열하여 4시간 동안 유지한 후 냉각시켰다.  $\text{UO}_2$ 는  $\text{H}_2$  분위기에서만,  $\text{UO}_2$ -0.1wt% $\text{Li}_2\text{O}$ 는  $\text{H}_2$  및 Ar-4% $\text{H}_2$  분위기에서 모두 측정되었다.  $\text{UO}_2$  성형체는 약  $800^\circ\text{C}$ 에서부터 치밀화가 시작되었으며,  $1300^\circ\text{C}$ 에서 shrinkage rate가 가장 빠르게 나타났고,  $1550^\circ\text{C}$  이후에는 shrinkage rate의 변화는 거의 없었다.  $\text{UO}_2$ -0.1wt% $\text{Li}_2\text{O}$ 의 경우, 치밀화가 시작되는 온도는  $\text{H}_2$  분위기에서는 약  $700^\circ\text{C}$ 에서, Ar-4% $\text{H}_2$  분위기에서는 약  $720^\circ\text{C}$ 에서 시작되었으며, shrinkage rate는  $\text{UO}_2$ 보다 훨씬 빠르게 되어  $900^\circ\text{C} \sim 920^\circ\text{C}$ 에서 최대의 치밀화속도를 나타내었고, 약  $1250^\circ\text{C}$  부터는 shrinkage rate의 변화가 거의 없었다.  $900^\circ\text{C}$  부근에서 치밀화속도가 최대가 된 것은 이 온도가 되면  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 액상으로 변하여 액상소결이 일어났기 때문이다.

Table 1은  $\text{UO}_2$  및  $\text{UO}_2$ -0.1wt% $\text{Li}_2\text{O}$  성형체를  $\text{H}_2$  및 Ar-4% $\text{H}_2$  분위기에서  $800^\circ\text{C} \sim 1680^\circ\text{C}$ 까지

가열한 후, 그 온도에서 유지시간 없이 바로 냉각하였을 때의 소결밀도 및 결정립크기를 나타낸 것이다. Table 1에서 결정립 크기가 표시되지 않은 것은 결정립성장(grain growth)이 거의 이루어지지 않아서 소결체의 결정립크기를 측정하기가 어려웠기 때문이다.  $\text{UO}_2$  및  $\text{UO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$  분말을  $3\text{ ton}/\text{cm}^2$ 으로 성형하였을 때의 성형밀도는 51.6%T.D.~52%T.D. 이었으며, 이 성형체들을  $\text{H}_2$  분위기에서 800°C까지 가열하였을 때 소결밀도는 각각 52.2%T.D.와 54.5%T.D.로서, 앞의 dilatometer 실험결과에서 나타난 바와 같이 두 성형체 모두 800°C까지는 치밀화가 거의 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이 성형체들을  $\text{H}_2$  분위기에서 1000°C까지 소결하면 밀도는 각각 53.6%T.D., 86.8%T.D.로서,  $\text{UO}_2$  성형체는 치밀화가 거의 일어나지 않은 반면에  $\text{UO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$  성형체는 치밀화가 많이 진행되었음을 알 수 있었다. 그러나,  $\text{UO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ 가 1000°C까지 소결되어도 결정립성장은 거의 진행되지 않았다. 소결온도가 1280°C까지 높아졌을 때,  $\text{UO}_2$ 는 치밀화가 많이 진행되어 밀도가 약 80.2%T.D.로 증가하였고,  $\text{UO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ 의 소결밀도는 93.2%T.D.이었다.  $\text{UO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$  소결체는 1280°C에서 소결되었을 때, 결정립도 성장되었으며 그 크기는 약  $7\mu\text{m}$ 이었다. 1480°C에서 소결되었을 때,  $\text{UO}_2$ 의 소결밀도는 91.3%T.D.로 높아졌으나 이 온도에서도 결정립성장은 거의 일어나지 않았고,  $\text{UO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ 의 소결밀도는 94.8%T.D.로 1280°C에서 소결되었을 때보다 밀도는 약 1.6%T.D. 증가하였으나, 결정립크기는 약 6배 증가하여 약  $45\mu\text{m}$ 가 되었다.  $\text{UO}_2$  성형체가 1580°C와 1680°C에서 소결되면 소결밀도는 각각 91.9%T.D.와 93.0%T.D.이었고, 평균 결정립크기는 두 온도에서 약  $2\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 이었다.  $\text{UO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$  성형체의 경우, 1580°C와 1680°C에서 소결되면, 1480°C에서 소결되었을 때와 비교하여 소결밀도는 증가하지 않았으나, 평균 결정립크기는  $61\mu\text{m}\sim 67\mu\text{m}$ 로 증가하였다. 이것으로 보아서,  $\text{UO}_2$  성형체가  $\text{H}_2$  분위기에서 소결될 때, shrinkage rate의 변화가 거의 없게 되는 온도인 1550°C까지는 치밀화가 주로 일어나고, 결정립성장은 1550°C 이후에 진행된 것으로 보이며,  $\text{UO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$  성형체는 치밀화거동이 거의 끝나는 1250°C 이후에 결정립 성장이 일어난 것으로 보인다.

$\text{UO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$  성형체가  $\text{UO}_2$  성형체보다 훨씬 낮은 온도에서 치밀화 및 결정립성장 거동을 보이는 것은  $\text{Li}_2\text{O}$  분말이 소결 중에 액상으로 변하기 때문이다.  $\text{Li}_2\text{O}$  분말이 액상으로 변하기 시작하는 온도인 800°C에서 소결된  $\text{UO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$  성형체는 치밀화가 거의 진행되지 않았지만, 액상으로 모두 변하게 되는 1000°C에서는 소결밀도가 급격히 증가하였다.

$\text{UO}_2$  및  $\text{UO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$  성형체가  $\text{Ar-}4\%\text{H}_2$  분위기에서 소결되었을 때, 소결분위기에 따른 결정립크기 결과가 다르게 나타났다. 즉,  $\text{UO}_2$ 는 소결분위기에 따라서 결정립크기의 차이가 거의 없었으나,  $\text{UO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ 는  $\text{H}_2$  분위기에서 소결되었을 때  $\text{Ar-}4\%\text{H}_2$  분위기에서 소결되었을 때보다 결정립이 더 크게 되었다. 즉,  $\text{UO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ 가 1480°C, 1680°C에서 소결되었을 때 각 온도에서의 결정립크기가,  $\text{H}_2$  분위기에서는  $45\mu\text{m}$ ,  $67\mu\text{m}$ 이었으나,  $\text{Ar-}4\%\text{H}_2$  분위기에서는  $33\mu\text{m}$ ,  $44\mu\text{m}$ 이었다.

$(\text{U,Ce})\text{O}_2\text{-Li}_2\text{O}$  분말이  $\text{H}_2$  및  $\text{Ar-}4\%\text{H}_2$  분위기에서 소결되었을 때는 이와는 반대의 결과를 나타내어<sup>8)</sup>, 동일한 온도에서 소결되었을 때,  $\text{Ar-}4\%\text{H}_2$  분위기에서 보다는  $\text{H}_2$  분위기에서 소결되었을 때 결정립크기가 더 크게 나타났다.

Table 2는  $\text{UO}_2$  및  $\text{UO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$  성형체를  $\text{H}_2$  분위기에서 1000°C, 1280°C, 1480°C에서 소결한

후, 이 소결체를 1700°C에서 동일한 소결분위기에서 재소결하였을 때의 소결밀도와 결정립크기 변화를 나타낸 것이다. 1000°C에서 소결된  $\text{UO}_2$  소결체는 밀도가 53.6%T.D. 이었으나, 1700°C에서 재소결되면 소결밀도가 약 93.3%T.D.로 약 40%T.D. 증가하였으며, 재소결체의 결정립크기는 약  $5.6\mu\text{m}$  이었다.  $\text{UO}_2$  성형체가 1480°C에서 소결되면 밀도는 약 91.3%T.D. 이었으나, 재소결되면 밀도 및 결정립크기는 각각 93.8%T.D.와  $6.2\mu\text{m}$ 로 증가하였다. 1000°C에서 소결된  $\text{UO}_2-0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$  소결체는 밀도가 86.8%T.D. 이었으나 재소결후에는 밀도 및 결정립크기가 각각 94.2%T.D.와  $60\mu\text{m}$ 로 증가하였다. 1280°C에서 소결된  $\text{UO}_2-0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$  소결체도 재소결 후에는 밀도가 약 1%T.D. 증가하고, 결정립크기는 약  $60\mu\text{m}$ 가 되었다. 반면에, 1480°C에서 소결된  $\text{UO}_2-0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$  소결체는 재소결 후에 밀도는 증가하지 않았으나, 결정립크기는 매우 많이 증가하여  $110\mu\text{m}$ 가 되었다. 1580°C에서  $\text{H}_2$  분위기로 4시간 동안 소결된  $\text{UO}_2-0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$  소결체가 1650°C에서 재소결되어도 결정립 성장이 거의 일어나지 않았던 것과 비교해 볼 때,  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 첨가된  $\text{UO}_2$  성형체는 1480°C까지 소결되어도  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 소결체 밖으로 다 증발되지 않고 소결체내에 잔류되어 있었던 것으로 보인다. 한가지 흥미로운 것은 1000°C, 1280°C에서 소결된 소결체보다 1480°C에서 소결된 소결체의 재소결에 따른 결정립 성장율이 더 크게 나타났다는 점인데, 이것은 치밀화 거동과 결정립 성장 거동과의 관계 때문인 것으로 보인다. 즉, 1280°C까지 소결된 소결체는 재소결시에 치밀화와 결정립 성장이 모두 일어난 반면에, 1480°C에서 소결된 소결된 소결체는 재소결시에 결정립 성장만 일어났다는 점이다.

#### 4. 결론

$\text{UO}_2$  및  $\text{UO}_2-0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ 에서 소결온도와 분위기에 따른 소결거동을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $\text{UO}_2$  성형체는 800°C부터 치밀화가 시작되어 1300°C에서 치밀화 속도가 가장 빠르게 나타났고, 1550°C가 되면 치밀화는 거의 완료됨을 알 수 있었으며, 1550°C 이후에는 결정립성장이 주로 일어났다.
2.  $\text{UO}_2-0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$  성형체는 치밀화가 시작되는 온도는  $\text{UO}_2$ 와 비슷하였으나, 900°C에서 최대의 치밀화 속도를 나타내었고, 1250°C 부근에서 치밀화는 거의 완료되었으며, 이 온도 이후에 결정립 성장이 주도적으로 일어났다.
3.  $\text{UO}_2-0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$  성형체는 액상소결에 의하여 치밀화 및 결정립 성장이 일어났으며, 1480°C까지 소결되어도  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 소결체내에 잔류되어 있었으나, 1580°C에서 소결되면 거의 다 증발되고 소결체내에 남아 있지 않았다.

#### Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

## 5. 참고문헌

- [1] H. Assmann et al., Journal of Nuclear Materials, 140 (1986) 1
- [2] K. C. Radford and J. M. Pope, J. Nucl. Mater., **116**(1983)305.
- [3] H. Assmann et al., J. Nucl. Mater., 98(1981)216
- [4] J. B. Ainscough et al., J. Nucl. Mater., **52**(1974)191
- [5] Hj. Matzke, J. Nucl. Mater., **20**(1966)328
- [6] Han-Soo KIM et al., Journal of the Korean Nuclear Society, 28 (1996) 458
- [7] H. KUDO, C.H. WU et al., Journal of Nuclear Materials, 78 (1978) 380
- [8] 김시형, 김한수 외, 한국원자력학회, 97 춘계학술대회

**Table 1. Variation of sintered density and average grain size in UO<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub>-0.1wt%Li<sub>2</sub>O compacts sintered at 800°C ~1680°C.**

		H <sub>2</sub> atm.		Ar-4%H <sub>2</sub> atm.	
		UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> -0.1wt%Li <sub>2</sub> O	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> -0.1wt%Li <sub>2</sub> O
800°C/0h	S.D.	52.2%T.D.	54.5%T.D.		
	G.S.				
1000°C/0h	S.D.	53.6%T.D.	86.8%T.D.		
	G.S.				
1280°C/0h	S.D.	80.2%T.D.	93.2%T.D.		
	G.S.		7 $\mu$ m		
1480°C/0h	S.D.	91.3%T.D.	94.8%T.D.	91%T.D.	94.5%T.D.
	G.S.		45 $\mu$ m		32.8 $\mu$ m
1580°C/0h	S.D.	91.9%T.D.	94.8%T.D.	92.7%T.D.	94.6%T.D.
	G.S.	3.8 $\mu$ m	60.6 $\mu$ m	3.6 $\mu$ m	36.4 $\mu$ m
1680°C/0h	S.D.	93.0%T.D.	94.9%T.D.	93.6%T.D.	94.5%T.D.
	G.S.	3.8 $\mu$ m	66.7 $\mu$ m	4 $\mu$ m	43.5 $\mu$ m

S.D. : Sintered Density, G.S. : average grain size

**Table 2. Variation of sintered density and average grain size in UO<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub>-0.1wt%Li<sub>2</sub>O sintered pellets after resintering at 1700°C.**

		UO <sub>2</sub>		UO <sub>2</sub> -0.1wt%Li <sub>2</sub> O	
		Sintered Desnity	Grain Size	Sintered Desnity	Grain Size
<b>Sintering</b>	1000°C/0h	53.6%T.D.		86.8%T.D.	
<b>Resintering</b>	1700°C/4h	93.3%T.D.	5.6 $\mu$ m	94.2%T.D.	60 $\mu$ m
<b>Sintering</b>	1280°C/0h	80.2%T.D.		93.2%T.D.	7 $\mu$ m
<b>Resintering</b>	1700°C/4h	93.4%T.D.	5.3 $\mu$ m	94.3%T.D.	60 $\mu$ m
<b>Sintering</b>	1480°C/0h	91.3%T.D.		94.8%T.D.	69 $\mu$ m
<b>Resintering</b>	1700°C/4h	93.8%T.D.	6.2 $\mu$ m	94.8%T.D.	110 $\mu$ m
<b>Sintering</b>	1580°C/4h	95.6%T.D.	7.1 $\mu$ m	96.1%T.D.	67.8 $\mu$ m
<b>Resintering</b>	1650°C/5h	96%T.D.	8 $\mu$ m	96.4%T.D.	68.2 $\mu$ m

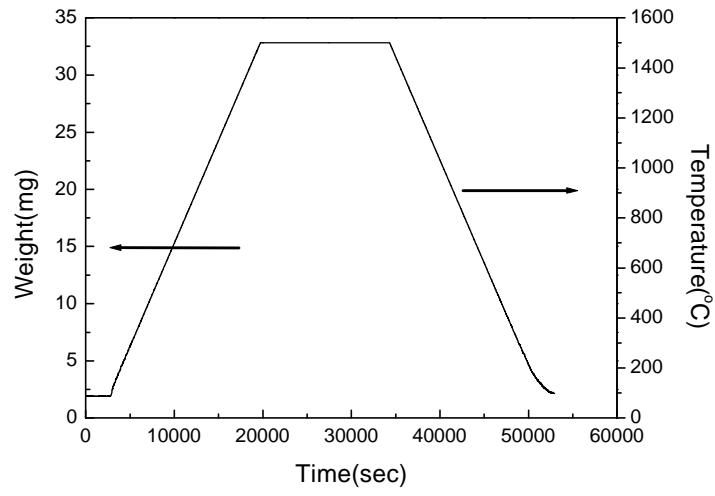


Fig. 1 The evaporation behavior of  $\text{Li}_2\text{O}$  powder

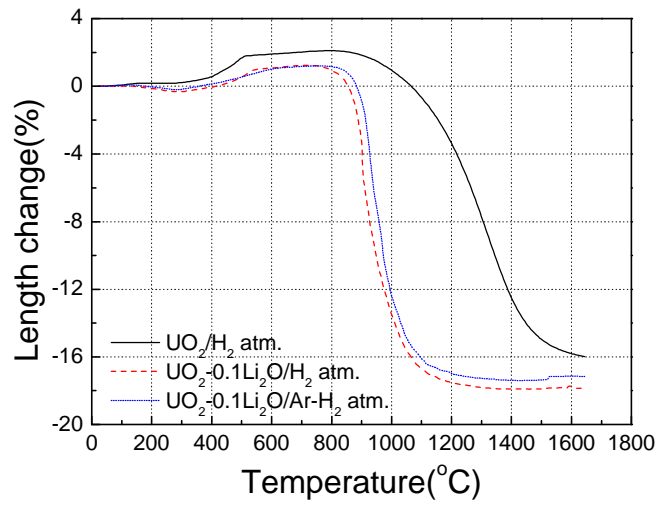


Fig. 2 The dilatometry result of  $\text{UO}_2$  and  $\text{UO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$  pellets sintered at  $1650^\circ\text{C}$  in  $\text{H}_2$  and  $\text{Ar-}4\%\text{H}_2$  atmosphere.