

## Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가가 UO<sub>2</sub> 소결체의 미세조직에 미치는 영향

Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on Microstructures of UO<sub>2</sub> Pellets

강기원, 김영민, 방제건, 김건식, 양재호  
한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요 약

AUC-UO<sub>2</sub> 분말에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합하고, 1700°C에서 4시간 동안 수소분위기와 수분함유 수소분위기에서 소결하면서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 치밀화 및 결정립 크기에 미치는 영향을 연구하였다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가 UO<sub>2</sub> 소결체는 소결분위기의 산소분압에 의하여 밀도 및 결정립 크기가 영향을 받는다. 모든 소결분위기에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가할수록 결정립 크기는 커진다. 동일한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량에서는 수증기/수소 기체비가 1%일 때 밀도가 가장 높고 결정립 크기도 가장 크게 나타났다. 수소기체분위기에서 소결한 경우 불균일한 결정립 조직의 형성을 관찰할 수 있는데 이것은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 UO<sub>2</sub>에 고용되기 전에 낮은 온도에서 Cr으로 환원되어 석출되었기 때문으로 생각된다.

### Abstract

The effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the densification and grain growth of UO<sub>2</sub> pellets has been studied. The pellets were sintered at 1700°C for 4 hours in dry and wet hydrogen atmospheres. The densification and grain size of UO<sub>2</sub> pellets with the addition of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were affected by the oxygen potential of sintering atmospheres. The grain size of UO<sub>2</sub> pellets increases with the amount of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in all the sintering atmospheres. Maximum sintered density and grain size of UO<sub>2</sub> pellets with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were obtained under the condition that the ratio of H<sub>2</sub>O to H<sub>2</sub> gas equals to 0.01 in the sintering atmosphere. Inhomogeneous microstructure was found in the UO<sub>2</sub> pellets sintered in dry hydrogen atmosphere. It is thought that the precipitated chromium which is reduced from chromium oxide gives rise to the inhomogeneous microstructure.

### 1. 서론

고연소도 핵연료에서 개발되어야 할 목표중의 하나는 핵분열 기체방출을 억제하는 소결체의 개발이다. 기체방출을 억제하는 방법으로는 결정립 크기를 크게하는 방법과 개기공도(open porosity)를 작게하는 방법이 고려된다[1,2]. 결정립크기를 크게하는 방법은 기체생성물이 UO<sub>2</sub> 소결체를 확산이동하여 방출된다는 조건에서 결정립 크기를 크게하여 확산거리를 늘리는 방법이다. 즉 결정립 안에서 생성된 기체는 결정립내를 확산하여서 결정입계까지 이동하고 결정입계에서 소결체 밖으로 방출되는 것으로 핵분열 기체가 결정립계까지 확산하는 과정은 느리나 결정립계를 따라서 확산하는 과정은 빠르다. 따라서 핵분열기체가 결정립계까지 확산하는 과정이 전체 과정의 율속 단계이다.

UO<sub>2</sub> 결정립의 크기를 크게하는 방법으로는 소결온도와 소결시간을 조절하는 방법[3,4], 비표면적을 크게한 활성분말을 이용하는 방법[5], 소결분위기 조절법[6,7]과 첨가물을

첨가하는 방법[8]이 일반적으로 알려져 있다. 첨가물을 첨가하는 방법은 첨가물 이온이  $UO_2$  격자구조에 침입하거나 치환하면서 격자결함을 형성하는데, 이온의 확산은 격자결함의 농도에 큰 영향을 받는다. 첨가제로서는  $Nb_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ , Al 계 화합물 등이 많이 연구되었으며, 첨가제의 농도는 0.02wt%~0.5wt% 정도이고, 결정립 크기는 농도에 따라서 증가하지만 첨가제의 종류에 따라서 영향은 다르게 나타난다.

첨가제를 이용한 연구는 다양하게 진행되고 있지만,  $Cr_2O_3$  첨가에 의한 연구는  $Cr_2O_3$  첨가에 의하여  $UO_2$  소결체의 결정립크기가 약 50~80 $\mu m$  까지 성장한다고 알려져 있고[9,10], 그 밖의 연구결과에 대해서는 자세히 발표 되지 않고 있다.

본 연구에서는  $Cr_2O_3$  첨가가  $UO_2$  소결체의 치밀화 및 결정립 성장에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 AUC공정으로 제조한  $UO_2$  분말을 사용하였으며,  $Cr_2O_3$  첨가량은 0.03/0.05/0.1/0.2/0.3/0.4wt%로서 ASTM 시방의 허용한계 내외로 하였다.  $UO_2$  분말과  $Cr_2O_3$ 를 tumbling mixer(Turbula)에서 1시간 동안 혼합하였다. 혼합된 분말에 0.1wt% zinc stearate를 넣고 20분간 혼합한 후 3 ton/cm<sup>2</sup> 압력으로 성형하여 원주형 성형체를 제조하였다. 분말을 장입하기 전에 미리 성형 die벽에 혼합제를 도포하였다. 이때 성형체 밀도는  $5.7 \pm 0.1 g/cm^3$  범위 안에 있었다. 성형체를 알루미늄 튜브 소결로에 장입한 후 알곤 기체로 purge시키고 700 $^{\circ}C$ 까지 5 $^{\circ}C/min$ 로 승온시켜서 1시간 유지시킨 후 1500 $^{\circ}C$ 까지 5 $^{\circ}C/min$ 로 승온시킨 다음 1700 $^{\circ}C$ 까지는 4 $^{\circ}C/min$ 로 승온시킨 후 1700 $^{\circ}C$ 에서 4시간 유지시켰다. 소결분위기는 dry 수소와 수분함유수소를 사용하였는데 수소의 수분함유 조절은 수소기체가 온도가 조절된 water bath를 통과하게 하여 산소분압을 조절하였고 수증기/수소 기체비가  $1 \times 10^{-2}$  및  $3 \times 10^{-2}$ 이 되도록 하였다.

소결밀도는 공기 중 무게, 물 속 무게, 개기공에 물이 채워진 상태에서 무게를 측정하여 계산하였다. 결정립계를 관찰하기 위하여 1200 $^{\circ}C$ ,  $CO_2$  분위기에서 1시간 열에칭하였고, 결정립 크기는 직선교차법으로 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

$Cr_2O_3$  첨가량과 소결분위기에 따른  $UO_2$  소결체 밀도의 변화를 그림 1에 나타내었다. 수소 분위기의 경우  $Cr_2O_3$  첨가량에 따라서 밀도가 약간 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보인다. 수증기/수분 기체비가 1% 일 경우 밀도가  $Cr_2O_3$  첨가량에 따라서 점진적으로 높아져서 0.2 wt%  $Cr_2O_3$ 에서 최고값을 갖고,  $Cr_2O_3$  첨가량이 더 많아지면 밀도가 감소한다. 수증기/수분 기체비가 3% 일 경우 밀도가  $Cr_2O_3$  첨가량에 따라서 점진적으로 높아지지만 0.2 wt%  $Cr_2O_3$  이상에서는 더 이상 밀도변화가 없는 것으로 나타났다.  $Cr_2O_3$  첨가량은 약 0.1 wt% 이상이 되어야 치밀화가 촉진되며, 동일한  $Cr_2O_3$  첨가량에서는 수증기/수소 기체비가 1%일 때 치밀화가 가장 촉진된다.

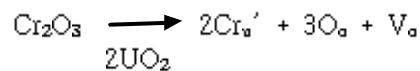
소결체의 밀도는  $Cr_2O_3$  첨가량 및 소결분위기에 의해서 영향을 받는데, 이것은 결국 기공조직의 변화와 관련이 있다. 수소 분위기에서 제조한  $Cr_2O_3$  첨가  $UO_2$  소결체의 기공조직을  $Cr_2O_3$  첨가량에 따라서 그림 2(a), 2(b), 2(c), 2(d)에 나타내었다. 그림 2에서 가장 큰 특징은 첨가량이 많아지면서 금속 Cr이 석출하는 점이다. 이러한 석출 현상은 0.05 wt%  $Cr_2O_3$ 부터 관찰되며,  $Cr_2O_3$  첨가량이 적으면 소결체의 내부와 외부에 균일하게 석출하지만

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 0.3 wt% 이상이 되면 소결체 가장자리에서만 석출한다. 그림 2(c) 및 2(d)에서 볼 수 있듯이 Cr은 대부분 띠 모양의 기공에 자리잡고 있다.

수증기/수소 기체비가 1% 일 경우 소결체의 기공조직을 그림 3에 나타내었다. 그림 3과 그림 2를 서로 비교하면, 동일한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에서도 수증기/수소 기체비가 1% 이면 Cr의 석출이 매우 적고 분포가 균일함을 볼 수 있다. 이러한 경향은 수증기/수소 기체비가 3% 일 경우에도 유사하게 나타난다. 따라서 소결 분위기의 산소 포텐셜이 높아지면 UO<sub>2</sub>에 고용되는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 증가한다고 판단된다.

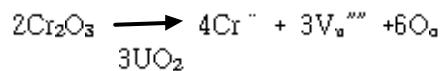
소결체의 결정립 크기를 각 소결분위기의 조건에 대해서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라서 그림 4에 나타내었다. 그림에서 'duplex'로 표시된 것은 소결체의 결정립이 내부에서는 크고 가장자리에서는 작은 조직을 의미하며, 도시된 data는 내부의 결정립 크기이다. 이 duplex 결정립은 수소 기체 분위기에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 0.3 wt% 이상일 때 형성되고, 따라서 Cr 석출의 불균일성과 연관이 있다고 생각된다. 수소 분위기에서는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 0.2 wt%까지는 거의 영향이 없고 그 이상이 되어야 결정립 크기가 약간 증가한다. 수증기/수소 기체비가 1% 일 때 결정립은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라서 점진적으로 증가한다. 수증기/수소 기체비가 3% 일 때 결정립은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라서 점진적으로 증가하지만 0.2 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이상에서는 결정립 크기가 더 이상 증가하지 않는다. 동일한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에서는 수증기/수소 기체비가 1% 일 때 가장 큰 결정립을 얻는다.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 UO<sub>2</sub>에 고용되는 형태는 치환형 또는 침입형을 가정할 수 있는데, 치환형의 경우 다음과 같은 반응식이 가능하다.



이 반응에서는 산소 공공이 형성되는데 이렇게 되면 Schottky 평형관계에 의해서 우라늄 공공의 농도가 감소하게 되므로 우라늄 확산이 늦어지는 결과를 낳는다. 따라서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 밀도 및 결정립 크기를 높이는 효과를 설명할 수 없다.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 침입형으로 UO<sub>2</sub>에 고용되는 경우 다음과 같은 반응식이 가능하다.



이 반응에서는 우라늄의 공공이 형성되므로 우라늄 확산이 빨라지는 것을 기대할 수 있다. 따라서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 밀도 및 결정립 크기를 높이는 효과는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 UO<sub>2</sub>에 침입형으로 고용되기 때문으로 생각된다.

본 실험에 이용된 소결분위기의 산소 포텐셜과 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산소 포텐셜을 SOLGASMIX program[11]을 이용하여 구하였으며 그림 5에 나타내었다. 그림에서 보면, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 수소 기체 분위기에서는 약 1150°C 근처에서 Cr로 환원되며 수증기/수소 기체비가 1% 일 때는 약 1700°C에서 Cr로 환원된다. 따라서 수소 기체 분위기에서 더 많은 Cr이 석출하는 이유는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 UO<sub>2</sub>에 고용되기 전에 낮은 온도에서 Cr로 환원되기 때문으로 생각된다.

수소 기체 분위기에서 발생하는 불균일한 결정립 조직의 형성원인을 고찰하면, 소결 중 성형체를 가열하면 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 UO<sub>2</sub>에 고용되기 시작하며 온도가 약 1100°C에 이르면 미처 고

용되지 않은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 는 Cr 으로 환원되기 시작한다. 이 환원반응은 소결체의 산소 포텐셜이 낮은 영역부터 일어나게 되는데, 이러한 영역은 수소 기체와 직접 맞닿는 소결체의 가장자리일 가능성이 제일 높다. 그리고 이 정도 온도 범위에서는 소결밀도가 약 80 % 이하이기 때문에 모든 기공은 개기공으로 존재하고 있다. 환원반응에 의해서 생성되는 산소기체는 소결체 밖으로 흘러가거나 또는 개기공을 통해서 소결체 안으로 흘러가게 된다. 산소 기체가 소결체 내부로 흘러 들어가면 내부의 산소 포텐셜은 외부의 수소 기체의 그것보다 높아지게 되므로  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가  $\text{UO}_2$ 에 고용될 수 있다.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 내부에서만 고용되면 내부는 결정립이 크고 가장자리는 결정립이 작아지게 된다.

#### 4. 결론

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가  $\text{UO}_2$  소결체는 소결분위기의 산소 포텐셜에 의해서 밀도 및 결정립 크기가 영향을 받는다. 동일한  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가량에서는 수증기/수소 기체비가 1% 일 때 가장 밀도가 높고 또한 결정립 크기도 가장 크며, 모든 분위기에서 결정립 크기는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가량이 많을 수록 커진다. 그러나 ASTM spec.의 허용한계 안에서는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가량에 의해서 밀도나 결정립 크기가 거의 영향을 받지 않는다. 수소 분위기에서는 결정립 조직이 불균일하여 소결체의 가장자리에서는 결정립 크기가 작고 내부에서는 결정립 크기가 크게 나타난다. 이러한 조직은 소결체의 가장자리에서  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 Cr로 환원되면서 발생한 산소가 소결체 내부의 산소 포텐셜을 높이기 때문으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- 1) J. A. Turnbull, J. Nucl. Mater., 50(1974)62-68
- 2) 박지연, 정충환, 김영석, 이영우, Bulletin of the Korean Ceramic Society, 11(1996)342
- 3) I. J. Hastings, J. An. Ceram. Soc., 66(1983) C150-151
- 4) I. Amato, R.L. Colombo and A. P. Balzari, J. Nucl. Mater., 18(1966)252-260
- 5) Y. Harade and S. Doi, J. Nucl. Sci. & Tech., 35(1998) 411
- 6) H. Assmann, W. Dorr and M. Peehs, J. Nucl. Mater., 140(1986) 1-6
- 7) K. C. Radford and J. M. Pope, Am. Ceram. Soc. Bull., 56(1977) 197-200
- 8) J. B. Ainscough, T. Rigby and S. C. Osborn, T. Nucl. Mater., 52(1974) 191-203
- 9) J. C. Killeen, J. Nucl. Mater., 88(1980)177
- 10) Ph. Dehaut, C. Lemacgnan, L. Caillot, A. Mocellin, G. Eminent, IAEA TCM, Tokyo, Japan(1996)
- 11) HSC Chemistry for Windows, (1994) Outokump Research.

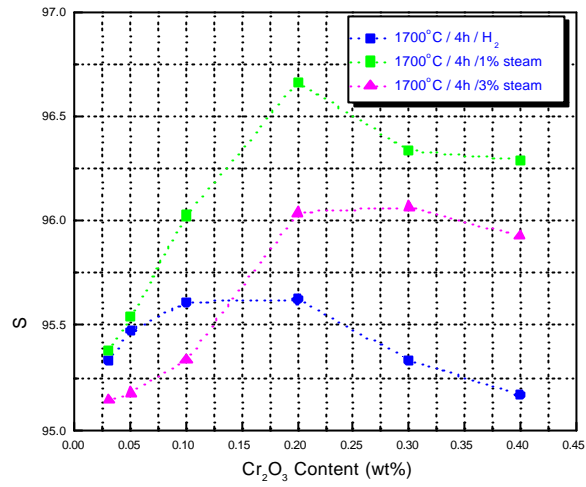
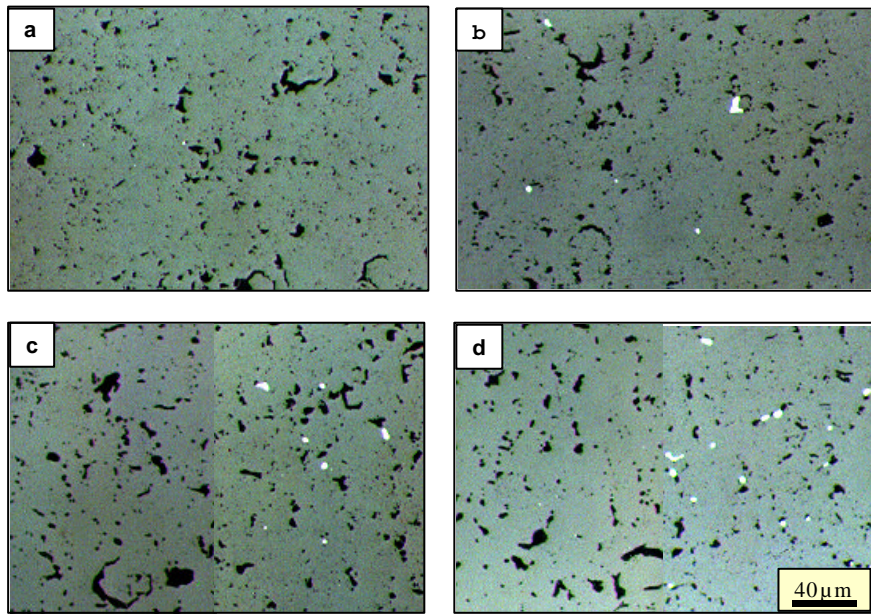


그림 1. 여러 소결분위기에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 UO<sub>2</sub> 소결체의 밀도



(내부) (외부) (내부) (외부)  
 그림 2. 수소 분위기에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 UO<sub>2</sub> 소결체의 미세조직의 변화.  
 (a) 0.03 wt% (b) 0.1 wt% (c) 0.3 wt% (d) 0.4 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

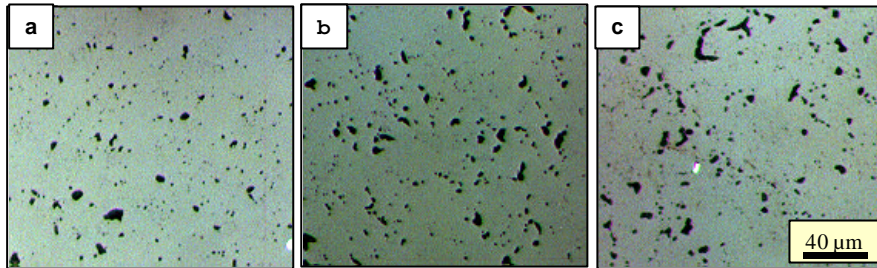


그림 3. 1% 수증기 분위기에서  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른  $\text{UO}_2$  소결체의 미세조직의 변화.  
 (a) 0.2 wt% (b) 0.3 wt%, (c) 0.4 wt%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

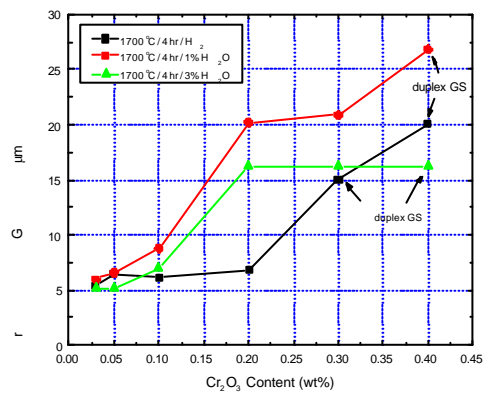


그림 4. 여러 소결분위기에서  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  첨가량에 따른 결정립 크기.

1

n )

n  
e  
g

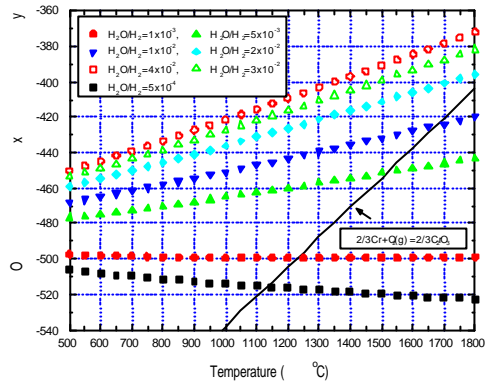


그림 5. 온도 와 산소 포텐셜의 관계.