

## 소결 분위기에 따른 이산화 우라늄의 치밀화 및 입자성장

이영우 · 감석중 · 김형수 · 양명승\*

한국과학기술원 재료공학과, \*한국원자력연구소

### Effect of Sintering Atmosphere on the Densification and Grain Growth of Uranium Dioxide at the Final-Stage Sintering

Y.-W. Rhee, S.-J. L. Kang, H.-S. Kim\* and M.-S. Yang\*

Department of Materials Science and Engineering,  
Korea Advanced Institute of Science and Technology

\*Korea Atomic Energy Research Institute

(Received September 4, 1997)

**ABSTRACT** The densification and grain growth mechanisms of  $UO_{2+x}$  in  $H_2$  and in  $CO_2$  have been investigated. Uranium dioxide powder compacts were sintered at  $1700^\circ C$  in  $H_2$  or at  $1100^\circ C$  in  $CO_2$  for various times from 0.5 h to 16 h. The grain size and density of the specimens were measured. From the measured data, the mechanisms of the densification and grain growth were determined by use of available kinetic equations which express the relations between densification and grain growth. In both atmospheres, it has been found that the densification was controlled by the lattice diffusion and the grain growth by the surface diffusion of atoms around pores. It appears that the surface diffusivity as well as the lattice diffusivity increase considerably with the increase in O/U ratio in the specimen.

## 1. 서 론

고온, 고압하의 원자로에서 장기간 방사선에 조사되는 핵연료 재료의 성능과 효율은 로내 치밀화(in-pile densification), FGR(fission gas release), PCI(pellet clad interaction)정도에 의해 크게 영향받는다.<sup>1)</sup> 핵연료 내의 기공의 형태, 양, 크기, 분포와 입자크기 등의 미세조직은 로내 치밀화, FGR, PCI에 직접적인 영향을 미친다. 핵연료의 성능을 개선하기 위해서는, 미세조직으로 볼 때, 입자크기가 크고 균일하며, 기공이 균일하게 분포하도록 설계하는 것이 바람직하다.<sup>1)</sup>  $UO_2$  핵연료의 미세조직은 동일한 출발 원료를 사용하였다 하더라도 소결에 의하여 크게 변화되며 특히 소결 분위기의 산소분압에 크게 영향 받는다.  $H_2$ 를 이용한 환원 분위기에서는  $1700^\circ C$ 의 고온을 필요로 하지만 질소, 아르곤 혹은  $CO_2$  등을 분위기 가스로 사용하여 산소분압이 비교적 높은 분위기에서 소결

하는 경우에는 그보다 낮은 온도에서도 소결이 가능하다. 실제로  $CO_2$ 를 이용하는 경우, 소결온도는  $1100 \sim 1300^\circ C$  정도로 낮다.<sup>2,4)</sup>

Lay와 Carter<sup>5)</sup>는  $CO/CO_2$  혼합기체로써 산소분압을 조절하여 O/U비 2.03까지의 범위에서 초기단계의 소결 거동을 연구하였고, 시간에 따른 수축율의 지수를 결정하여  $UO_2$ 는 소결 초기에 체확산에 의하여 치밀화 된다고 하였다. Bannister와 Buykx<sup>6)</sup>는 O/U비 2.1 범위에서 dilatometer로 수축율과 목성장을 관찰하여  $UO_2$ 의 치밀화 기구는 입체확산 기구라고 보고하였다. 이처럼  $UO_2$ 의 치밀화 기구가 다르게 나타난 것은 소결 온도로의 급가열이 불가능하므로 초기 길이와 시간에서 생긴 오차가 소결시간의 지수에 영향을 주기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 소결기구 사이의 지수의 차이가 크지 않으므로 정확한 기구 결정에 어려움이 따르고, 목성장의 측정시 입자성장을 고려하지 않기 때문에 생기는 오차 등이 치밀화 기구 결

정에 영향을 미치게 된다.

UO<sub>2</sub> 등은 입자성장에 대한 실험은 많은 연구자들에 의해 이루어져왔다.<sup>7,10)</sup> UO<sub>2</sub> 입자성장에서의 가장 두드러진 특징은 화학양론비, 불순물 등에 의해 입자성장거동이 크게 영향 받는 점이다. 많은 연구에서 입자성장은

$$G^n - G_0^n = k_0 \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

로 표시되었으며, 여기서 G<sub>0</sub>는 초기의 입자크기, G는 실험온도에서 시간 t에 따른 입자크기, k<sub>0</sub>는 성장계수, Q는 결보기 활성화에너지, R은 기체상수이다. 지수 n은 입자성장에 대한 기공의 영향이 없는 경우에는 2, 기공내의 압력이 UO<sub>2</sub>의 계면에너지와 평형을 이루고 있는 상태에서 기체확산(vapor transport)을 가정하면 3으로 구해진다. 그러나, G ≤ 3G<sub>0</sub>일 경우, G<sub>0</sub>의 크기를 무시할 수 없으므로 (1) 식을 적용하는데는 한계가 있다. 또한 소결중의 치밀화가 일어나지 않는 것을 가정한 (1) 식은 입자성장만의 분석이므로 실제 소결 실험에서 (1) 식을 이용하여 핵연료의 입자성장 기구를 결정하는 것은 문제가 있다. 즉, 실제 소결에서 입자성장 현상을 분석하기 위하여는 치밀화의 영향을 동시에 고려하여야 한다.

소결을 어느 분위기에서 하든지 핵연료의 최종 미세구조는 소결 후기에서 결정된다고 볼 수 있다. 이제까지의 UO<sub>2</sub> 소결에 대한 연구는 초기단계에서의 소결기구에 대한 연구가 대부분이었고 산소 분압에 따른 입성장, 치밀화에 대한 연구들은 치밀화와 입자성장을 독립적으로 고려하여 연구되었다. 소결 중에 있는 압분체는 소결시간이 증가함에 따라 치밀화되고 입자크기는 커진다. 즉, 치밀화와 동시에 입자성장이 일어나므로 두 과정은 서로 영향을 미치게 된다. 따라서 최종단계 미세조직의 변화를 이해하기 위해서는 치밀화와 입자성장을 동시에 보아야 한다.

본 연구에서는 UO<sub>2</sub>의 화학양론비에 큰 영향을 미치는 소결 분위기에 따른 UO<sub>2</sub> 핵연료의 소결 현상과 미세구조 발현에 대한 정확한 이해를 위하여 최종 소결 단계에서의 소결 분위기에 따른 치밀화 및 입자성장 기구에 대해서 연구하였다. 각각의 소결 분위기에서 소결 시간에 따른 밀도와 입자크기를 측정하였으며, 측정된 값을 치밀화와 입자성장을 동시에 고려한 소결 속도식에 적용하여 최종 소결 단계에서의 UO<sub>2</sub> 핵연료의 치밀화 기구와 입자성장 기구를 결정하고

자 하였다.

## 2. 실험방법

소결에 사용한 UO<sub>2</sub> 분말은 ADU(Ammonium diuranate; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 공정으로 제조된 분말로서 순도는 99.98%, 평균 입자크기는 0.9 μm이고 O/U 비는 2.32였다. 분말을 직경 10 mm의 성형몰드에서 약 60 MPa로 일축가압성형한 후 200 MPa의 압력으로 정수압 성형하여 직경 9 mm, 높이 9 mm 정도의 원통형 성형체를 만들었다. 성형체의 성형밀도는 5.20 ± 0.08 g/cm<sup>3</sup>였다. H<sub>2</sub> 분위기 소결의 경우, 성형체를 텅스텐 발열체 저항가열로에서 몰리브덴 도가니 위에 올려놓고 1700℃에서 30분부터 16시간까지 소결하였다. CO<sub>2</sub> 분위기의 경우에는 MoSi<sub>2</sub>를 발열체로 하는 알루미늄 튜브 수평관상로에서 백금 도가니 위에 올려놓고 1100℃에서 15분부터 16시간까지 소결하였다. 소결시의 승온속도는 두 분위기 모두에서 550 K/h로 하였다. 이상의 조건에서 승온중의 분위기에 따른 화학양론비 변화는 무시할 정도이다.<sup>11)</sup> 분위기 조절을 위해 사용한 가스의 순도는 모두 99.99% 이상이었으며, 유량은 200 cc/min 이상으로 유지하였다. 소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 시편의 절단면을 SiC 연마지에서 연마한 후 0.04 μm SiO<sub>2</sub> 현탁액으로 미세연마하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=9:1 용액으로 화학에칭한 연마면과 열간에칭한 시편의 연마면을 주사전자현미경으로 관찰하였다. H<sub>2</sub>분위기에서 소결한 소결체의 경우에는 1250℃에서 CO<sub>2</sub> 가스를 흘려주며 30분에서 1시간동안 열간 에칭하였고, CO<sub>2</sub> 분위기에서 소결한 소결체의 경우에는 1000℃, 1 × 10<sup>-3</sup> torr의 진공분위기에서 5분간 열간 에칭하였다.

소결체의 밀도는 증류수에서 수침법(water-immersion method)을 이용하여 측정하였다. 입자크기는 연마면의 주사전자현미경 사진에서 선분석법(linear intercept method)으로 각각의 시편에 대해 300개 이상의 교차점을 그어서 측정하였다. 입자크기 G는 평균 교차간격 L을 구해 G=1.5 L<sup>12)</sup>로 하여 계산하였다. 소결체의 O/U 비는 소결체를 500℃, 공기중에서 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>으로 산화시켜서 무게 변화를 측정하여 구하였으며, CO<sub>2</sub> 분위기에서 소결한 소결체의 이론밀도를 구하기 위해 X-ray 회절을 이용하여 격자상수를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

산화 우라늄 성형체를 1700°C, H<sub>2</sub> 분위기와 1100°C, CO<sub>2</sub> 분위기에서 각각 30분 소결하면 이미 모든 기공이 고립되었고 최종 소결단계에 도달해 있었다. Fig. 1과 Fig. 2는 각각 H<sub>2</sub> 분위기와 CO<sub>2</sub> 분위기에서 30분, 4시간, 16시간 동안 소결한 소결체의 미세조직 사진이다. 소결분위기에 무관하게 시간에 따른 미세조직 변화가 유사하였으며 정상입자성장을 하고 있음을 볼 수 있다. H<sub>2</sub> 분위기에서 소결한 소결체의 O/U 비는 2.00, CO<sub>2</sub> 분위기에서 소결한 소결체의 O/U

비는 2.19이었다. 소결체의 이론밀도는 H<sub>2</sub> 분위기의 경우에는 10.96 g/cm<sup>3</sup>의 알려진 값을 이용하였고, CO<sub>2</sub> 분위기의 경우에는 X-선 회절법을 이용하여 격자상수를 측정하고 계산한 X-선 밀도를 이용하였다. X-선 분석으로 측정된 격자상수 값은 5.447 Å, 밀도 값은 11.226 g/cm<sup>3</sup>이었다. 소결체의 상대밀도는 측정된 소결밀도를 이론밀도로 나누어서 구하였다. 시간에 따른 소결체의 상대밀도와 입자크기를 소결 분위기에 따라 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. 각각의 소결 분위기에 대해 소결시간에 따른 치밀화 함수와 입자크기 함수는 Fig. 3과 Fig. 4에서 얻은 시간에 따

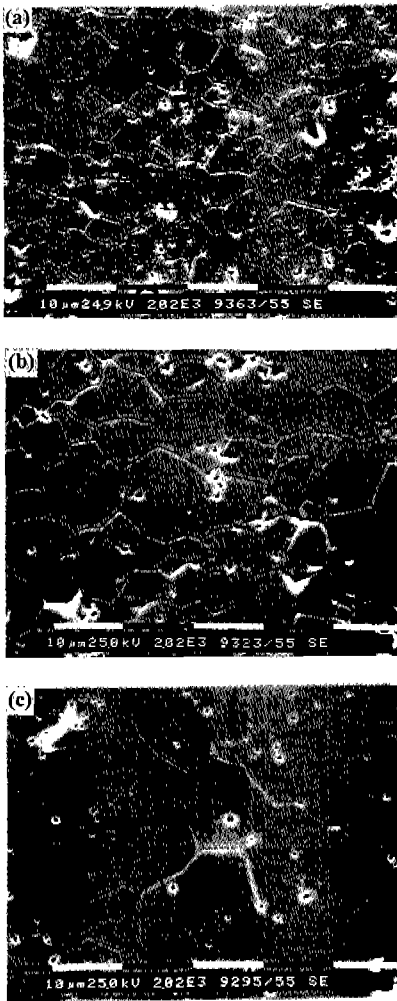


Fig. 1. Polished and etched sections of the specimens sintered at 1700°C in H<sub>2</sub> for (a) 0.5 h, (b) 4 h and (c) 16 h.

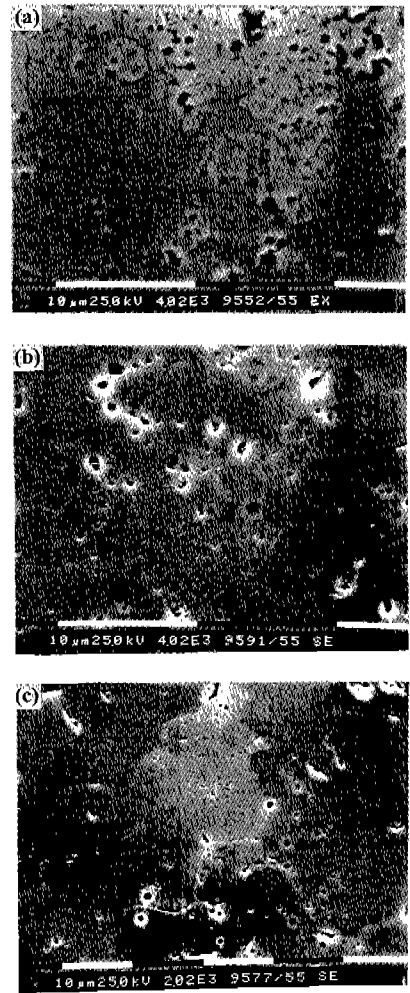


Fig. 2. Polished and etched sections of the specimens sintered at 1100°C in CO<sub>2</sub> for (a) 0.5 h, (b) 4 h and (c) 16 h.

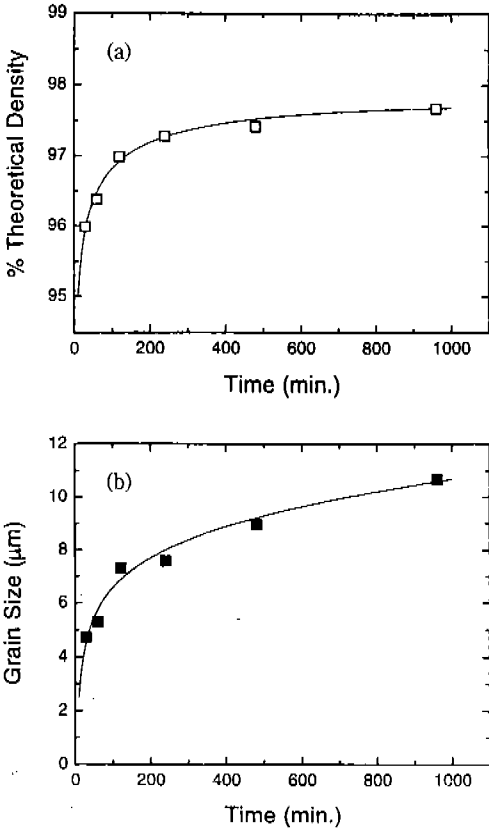


Fig. 3. Measured increase of (a) sintered density, □ and (b) grain size, ■ with sintering time of specimens sintered at 1700 °C in H<sub>2</sub>.

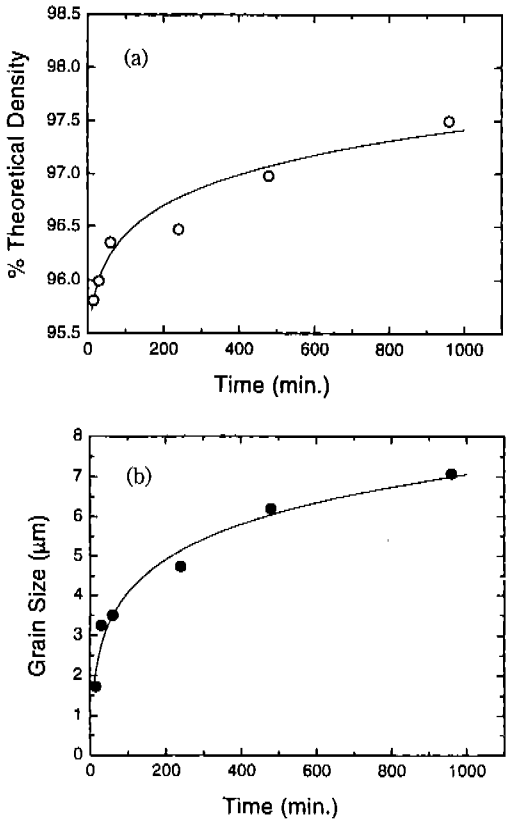


Fig. 4. Measured increase of (a) sintered density, ○ and (b) grain size, ● with sintering time of specimens sintered at 1100 °C in CO<sub>2</sub>.

른 상대밀도와 입자크기를  $\log(t+1)$ 에 대해 polynomial fitting하여 얻었다.

### 3.1. 치밀화기구

일반적으로 분말 성형체의 치밀화 속도는 다음과 같이 입자크기 의존성을 가지는 즉, 입자성장의 영향을 고려한 치밀화식으로 표현할 수 있다.<sup>13)</sup>

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right) \propto \frac{\Omega \gamma_s \delta_b^m D}{kTG^n} \quad (2)$$

여기서  $\rho$ 는 상대밀도,  $G$ 는 입자크기,  $\Omega$ 는  $UO_2$  분자의 부피,  $\gamma_s$ 는 표면 자유 에너지,  $\delta_b$ 는 입계 확산층의 두께,  $D$ 는 윌콕슨의 확산계수  $k$ 는 볼츠만 상수이고  $T$ 는 절대온도이다. 지수  $m, n$ 은 치밀화기구에 따라 결정되며, 입계 확산 제어인 경우  $m=1, n=4$ 이고, 체확산 제어인 경우에는  $m=0, n=3$ 이다. 식 (2)는 반

경  $r$ 의 구형 기공과 입자 당 기공의 수가 일정하다고 가정하여 구한 치밀화 속도식이다. 실제 계에서 입자 당 기공의 수는 거의 일정하지만<sup>23)</sup> 기공의 크기는 일정치 않다. 따라서 보다 엄밀한 치밀화 기구 결정을 위하여는 가정에 맞는 모델계를 만들어야 한다. 그러나 실제 계와 모델계에서 치밀화 속도식의 차이는 상수만 다를 것이고 지수  $m$ 과  $n$ 은 같을 것으로 생각된다. 왜냐하면 입자크기의 의존성으로 볼 때, 평균 입자크기로서 입자의 의존성을 나타낼 수 있을 것이며, 기공 크기는 입자당 기공의 수가 거의 일정하므로 입자크기에 비례한다고 볼 수 있기 때문이다.

치밀화 기구는 식 (2)에서 지수  $m, n$ 을 결정함으로써 구할 수 있다.<sup>14)</sup> 치밀화 속도는 Fig. 3(a)와 Fig. 4(a)의 시간에 따른 상대밀도를  $\log(t+1)$ 에 대해 polynomial fitting하여 얻은 치밀화 함수를 시간에 대해 미분하여 구하였다. 지수  $m$ 과  $n$ 은 시간에 따른 입자

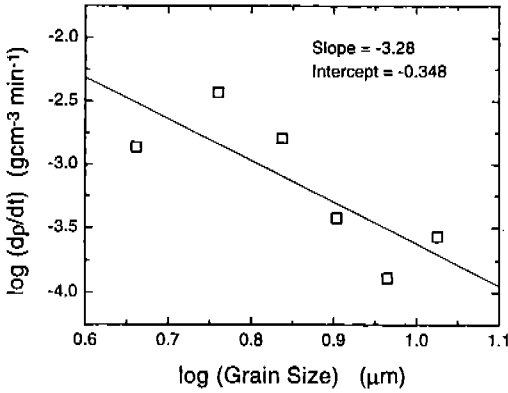


Fig. 5. Logarithm of densification rate,  $\log(dp/dt)$ , versus the logarithm of grain size,  $\log(G)$ , for  $UO_2$  samples sintered at  $1700^\circ C$  in  $H_2$ .

크기를 측정하여 이 값에 대해 치밀화 속도를  $\log\left(\frac{dp}{dt}\right)$  vs.  $\log(G)$ 의 기울기로부터 결정할 수 있다.<sup>14)</sup>

Fig. 5와 Fig. 6은  $H_2$  분위기와  $CO_2$  분위기에서의 입자크기에 대한 치밀화 속도의  $\log$ - $\log$  plot이다.  $UO_2$ 를  $H_2$  분위기에서 소결한 경우, 입자크기 지수는 Fig. 5에서와 같이 3.28로 구해진다. 이 값은 체확산 기구에 의한 치밀화에서 예상한 지수 3과 입계확산 기구에 의한 치밀화에서 예상한 지수 4 사이의 값이지만 3에 가깝다. 따라서  $H_2$  분위기에서 소결할 때  $UO_2$ 는 체확산에 의해 치밀화되는 것으로 생각된다. 소결 분위기가  $CO_2$  분위기인 경우, 입자크기 지수는 Fig. 6에서와 같이 2.95로 구해진다. 이 값은 체확산

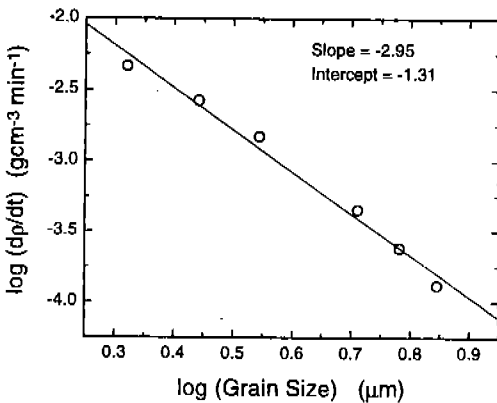


Fig. 6. Logarithm of densification rate,  $\log(dp/dt)$ , versus the logarithm of grain size,  $\log(G)$ , for  $UO_2$  samples sintered at  $1100^\circ C$  in  $CO_2$ .

기구에 의한 치밀화에서 예상한 지수 3에 근사한 값으로  $CO_2$  분위기에서 소결할 때에도  $UO_2$ 는 체확산에 의해 치밀화되는 것으로 판단된다. 이상의 결과는 이전의 연구들<sup>5,11,15,16)</sup>에서의 소결 초기 단계처럼 최종 소결 단계에서도 체확산에 의한 치밀화가 계속 지배적임을 보여준다.

Fig. 5와 Fig. 6의 절편으로부터 각각의 소결 분위기에서의 속도식의 상수를 구하면 0.449와 0.049의 값을 가진다.  $600^\circ C$ 의 큰 소결온도 차이에도 불구하고 상수가 10배 정도의 차이밖에 보이지 않는다는 것은 같은 온도 범위에서  $H_2$  분위기에 비해서  $CO_2$  분위기에서의 치밀화 속도가 매우 빠르다는 것을 의미한다. 이는 분위기에 따른 화학양론 변화 즉,  $G/U$  비가 커짐에 따라 크게 증가하는 우라늄의 체확산 계수 변화<sup>17-21)</sup> 등을 고려할 때 예상할 수 있는 결과로서 온도에 따른 확산 계수의 증가 효과와 화학양론 변화에 의한 확산 계수 증가 효과가 실험 조건에서 서로 비슷한 정도의 값을 보인 것으로 생각되며, 이제까지의 연구<sup>5,15,16,22)</sup>와 일치하는 결과이다.

### 3.2. 입자성장 기구

입자가 성장하려면 입계가 이동해야 하므로 입자 성장 속도는 입계의 이동 속도에 의존한다. 최종 소결 단계에서는 입계 또는 3중점에 기공이 위치하는 경우가 많고, 이들은 입계의 이동에 따라 같이 움직이는 경우가 대부분이다. 이때, 입계의 이동도는 위와 같이 입계에 위치한 기공의 이동도에 의해서 지배되는 경우와 입계 자체의 이동도에 의해서 지배되는 두가지 경우로 나누어 생각할 수 있다. 먼저, 기공의 이동도가 입자 성장을 지배하는 경우, 입자 성장 속도는 아래 식과 같이 일반화할 수 있다.<sup>23)</sup>

$$\left(\frac{dG}{dt}\right) \propto \frac{C}{G^n(1-\rho)^m} \quad (3)$$

여기서  $C$ 는 확산기구에 따라 결정되는 상수이며, 주어진 소결온도에서 일정한 값을 가진다. 지수  $n, m$ 은 입자성장기구에 따라 결정되며, 표면확산의 경우  $n=3, m=4/3$  이고, 체확산 또는 기체확산의 경우에는  $n=2, m=1$ 이다. 그리고, 증발/응축(계면올속)의 경우  $n=1, m=2/3$ 이다.

입계 자체의 이동도가 입계이동을 제한하는 경우의 입자성장 속도는 기공몰에 무관하게 아래와 같이

나타낼 수 있다.<sup>24)</sup>

$$\left(\frac{dG}{dt}\right) \propto \frac{C}{G^n} \quad (4)$$

여기서 순수한 단상계의 경우에  $n=1$ 이고, 불순물에 의해 입계이동이 지배되는 경우에는  $n=2$ 이다.

치밀화와 마찬가지로 입자성장 속도는 (3) 식과 같이 시간에 따른 소결 밀도와 입자크기에 의존하는 일반식으로 표현하여야 한다. 입자성장기구는 입자성장속도를 각각의 기구에 따른 지수를 대입한  $1/G^n \cdot (1-p)^m$ 에 대해 그린 후에 최소자승법에 의해 linear fitting하여 점들의 직선도를 나타내는 상관계수, R (correlation coefficient)과 입자크기가 매우 클때의 입자성장 속도를 의미하는 절편을 구하여, 상관계수가 가장 높고, 절편이 원점에 얼마나 근접하는지를 비교하여 결정할 수 있다. 여기서 가정한 입자 성장 기구와 실험 결과가 잘 일치할수록 상관계수, 즉 직선도는 높을 것이고, 절편은 입자가 무한히 큰 경우 즉, 입자성장의 구동력이 거의 없는 경우의 입자 성장 속도를 의미하므로, 절편이 0에 가까울수록 가능성 높은 입자 성장 기구로 판단할 수 있다. (3), (4)식에서 입자성장 속도는 치밀화 속도를 구한 방법과 같이 Fig. 3(b)과 Fig. 4(b)의 시간에 따른 입자크기를  $\log(t+1)$ 에 대해 polynomial fitting하여 얻은 입자크기 함수를 시간에 대해 미분하여 구하였다.

Fig. 7과 Fig. 8는 각각 소결분위기가  $H_2$ 와  $CO_2$ 에서 입자성장 속도를 여러 기구에 대하여 나타내었다. 여기서 증발-응축 기구는  $UO_2$ 의 증기압이 높지 않으므로 가능한 기구가 될 수 없고 실제로 분석해 보아도 가능한 기구가 아니어서 나타나지 않았다.

Fig. 7의  $H_2$  분위기에서 소결한 소결체의 경우, 여러 기구에 대해 분석한 결과를 보면 상관계수(correlation coefficient, R)는 표면확산에 의한 기공제어 입자성장과 solute drag에 의한 입자성장의 경우가 1에 가장 가까운 값을 보인다. 절편은 표면확산에 의한 기공제어 입자성장이라고 가정할 때 가장 작다. 따라서 표면확산에 의한 기공이동이 입자성장의 주요 기구로 생각된다. 한편,  $CO_2$  분위기에서 소결한 소결체의 입자 성장의 경우(Fig. 8), 상관계수는 모든 기구에 대해 1에 가까운 값을 보인다. 그러나 절편은 뚜렷한 차이를 보여 표면확산 기구일때 원점에 가장 근접해 있다. 따라서  $CO_2$  분위기 소결에서도 표면확

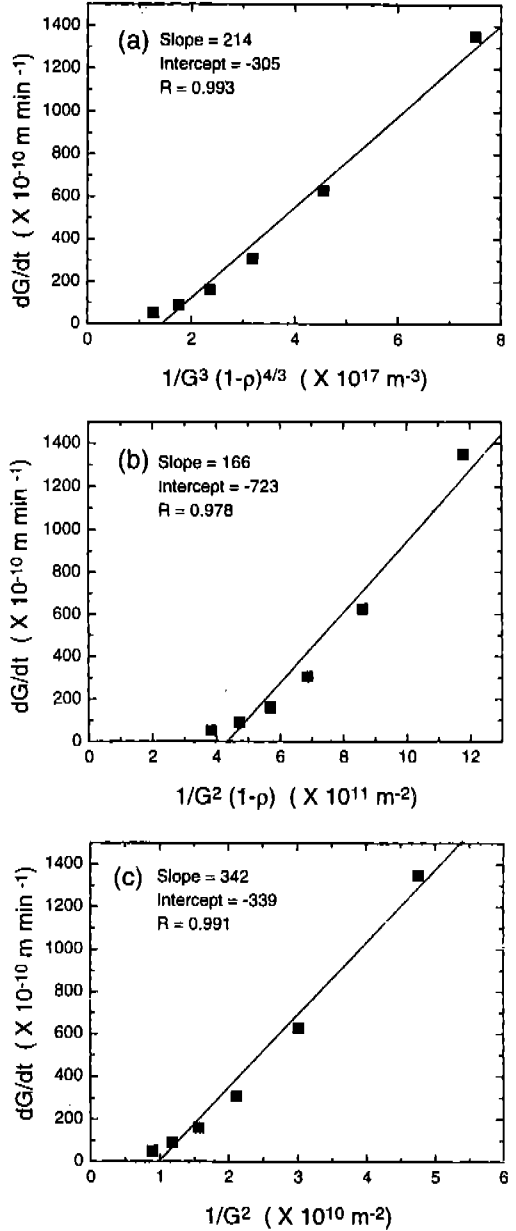


Fig. 7. Grain growth rate of samples sintered at 1700 °C in  $H_2$  for various grain growth models: (a) surface-diffusion-controlled pore drag, (b) lattice- or vapor-diffusion-controlled pore drag, and (c) solute drag.

산이 입자성장의 주요 기구인 것으로 판단된다.

Fig. 7(a)와 Fig. 8(a)에서 직선의 기울기는  $H_2$ ,  $CO_2$  분위기에서 각각 214, 194로서 두 분위기에서 입자 성장 속도는 비슷한 것을 알 수 있다. 즉, 두 실험 조

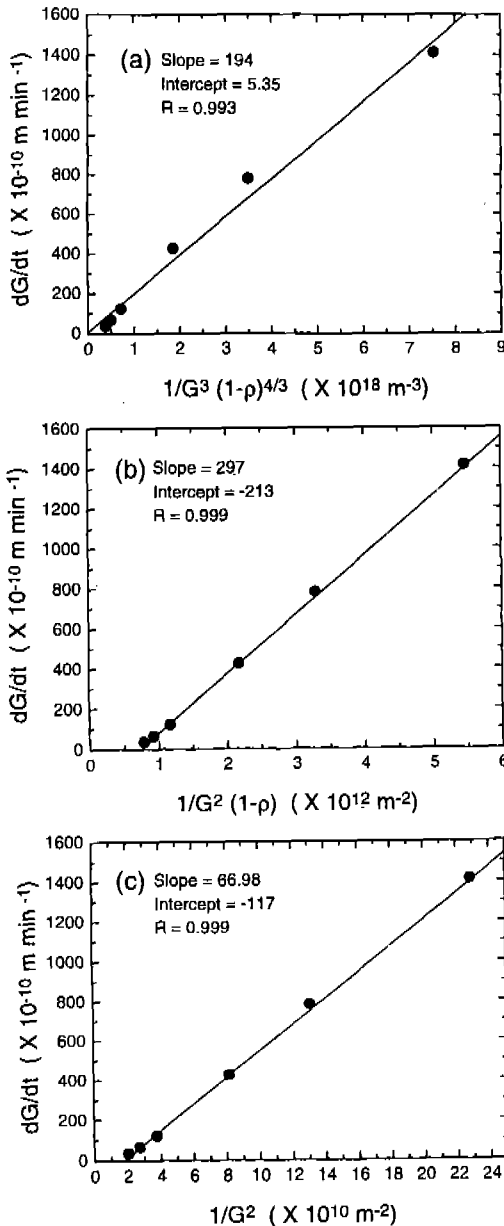


Fig. 8. Grain growth rate of samples sintered at 1100 °C in CO<sub>2</sub> for various grain growth models: (a) surface-diffusion-controlled pore drag, (b) lattice- or vapor-diffusion-controlled pore drag, and (c) solute drag.

진 사이에서의 표면 확산 계수의 값이 서로 비슷한 값을 가진다는 것을 의미한다. 소결 온도 차이를 고려할 때, 온도에 따른 표면 확산 계수 차이는 매우 클 것을 예상할 수 있지만 비슷한 값을 가지는 것은 표면 확산 계수도 화학양론 변화에 따라 크게 영향을

받기 때문으로 여겨진다. 즉, 소결 온도가 크게 차이 남에도 불구하고 거의 같은 표면 확산에 의한 물질 이동 속도를 보이는 것은 일정한 온도에서 소결 분위기의 산소분압 증가에 의해 O/U 비가 증가하면 체확산 계수와 마찬가지로 표면 확산 계수도 크게 증가하기 때문으로 생각된다.

한편 UO<sub>2</sub> 소결체의 실제 미세조직을 보면 입체 뿐만 아니라 입내에서도 많은 수의 기공을 관찰할 수 있다. 입내에 기공이 많이 관찰된다는 의미는 입자성장시에 기공이 입내에 많이 포획된다는 것으로, 기공의 이동이 입자성장을 결정하지 않을 수도 있음을 나타낸다. 즉, Fig. 7과 Fig. 8의 입자성장 분석에서는 표면확산제어 입자성장인 것으로 결정되었지만, 입내에 편석된 양이온이나 음이온의 이동이 입자성장을 결정할 수도 있다는 의미이다. 본 연구에서는 이 점에 대하여 분명한 결론을 얻을 수 없었다. 보다 분명한 결과를 얻기 위하여는 폴리머 등을 이용하여 기공의 위치를 제어함으로써 미세조직 상의 구분을 명확히 할 필요가 있고, UO<sub>2</sub>의 비화학양론에 대한 입계편석, 이온 이동도 등에 대한 선행연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

## 5. 결 론

핵연료 최종단계 소결의 치밀화 기구와 입자성장 기구를 결정하기 위하여 대표적인 소결 조건인 H<sub>2</sub> 분위기, 1700°C와 CO<sub>2</sub> 분위기, 1100°C에서 UO<sub>2</sub> 핵연료의 미세조직 변화를 관찰하였다. 치밀화의 경우, UO<sub>2</sub>는 두 분위기에서 모두 체확산이 치밀화의 주된 기구임을 알 수 있었다. 입자성장의 경우에도 UO<sub>2</sub>는 두 분위기에서 모두 표면확산에 의한 기공제어 입자성장이 주된 입자성장 기구로 판단된다.

소결 온도의 차이는 크지만 치밀화 속도와 입자성장 속도는 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 두 분위기에서 비슷하였다. 이는 온도가 낮은 CO<sub>2</sub> 분위기의 경우, 온도에 따른 확산 계수 감소 효과와 화학양론 변화에 따른 확산 계수 증가 효과가 실험 조건에서 서로 비슷하게 나타났기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 같은 온도에서 산소분압이 커서 O/U 비가 증가할수록, 체확산 계수와 표면 확산 계수가 증가하기 때문으로 여겨진다. 실제로 H<sub>2</sub> 분위기에 비해 산소분압이 높은 CO<sub>2</sub> 분위기에서 체확산 계수가 10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup>배 만큼 큰 것으로 알려져 있

다.<sup>17-21)</sup> 입자성장을 결정하는 표면확산의 경우에도, 본 실험결과를 볼 때, 표면확산 계수는 체확산 계수와 마찬가지로 O/U 비가 증가함에 따라 크게 증가하는 것으로 생각된다.

### 감사의 글

본 연구는 한국 원자력 연구소의 원자력 연구 개발 중·장기계획사업을 통한 과학기술처의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드린다.

### 참 고 문 헌

1. P. R. Roy and H. S. Kamath: *Solid State Phenomena*, **8&9** (1989) 415.
2. H. Assmann, W. Dörr, and M. Peehs: *J. Nucl. Mater.*, **140** (1986) 1.
3. 송근우: 한국과학기술원 박사학위논문, (1993).
4. Y. Harada, K. Komatsu, S. Doi, S. Abeta and S. Inoue: *Proceedings of the Fourth International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research in Nuclear Technology*, 503.
5. K. W. Lay and R. E. Carter: *J. Nucl. Mater.*, **30** (1969) 74.
6. M. J. Bannister and W. J. Buykx: *J. Nucl. Mater.*, **64** (1977) 57.
7. F. Glodcanu, I. Furtuna, A. Paraschiv and M. Paraschiv: *J. Nucl. Mater.*, **148** (1987) 351.
8. I. J. Hastings, J. A. Scoberg, K. MacKenzie and W. Walden: *AECL-6411* (1979).
9. F. A. Nichols: *J. Appl. Phys.*, **37** (1966) 4599.
10. J. R. MacEwan: *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(1) (1962) 37.
11. H. Chevrel, P. Dehault, B. Francois and J. F. Baumard: *J. Nucl. Mater.*, **189** (1992) 175.
12. J. C. Wurst and J. A. Nelson: *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(2) (1972) 109.
13. R. L. Coble: *J. Appl. Phys.*, **32** (1961) 787.
14. A. M. Thompson and M. P. Harmer: *J. Am. Ceram. Soc.* **76**(9) (1993) 2248.
15. J. Williams, E. Barnes, R. Scott and A. Hall: *J. Nucl. Mater.*, **1** (1959) 28.
16. N. Fuhrman, L. D. Hower, Jr., and R. B. Holden: *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(3) (1972) 114.
17. J. Belle: *J. Nucl. Mater.*, **30** (1969) 3.
18. J. F. Marin and P. Contamin: *J. Nucl. Mater.*, **30** (1969) 16.
19. A. B. Lidiard: *J. Nucl. Mater.*, **19** (1966) 106.
20. Hj. Matzke: *J. Nucl. Mater.*, **30** (1969) 26.
21. Hj. Matzke: *Nonstoichiometric Oxides*, O. T. Sørensen (Ed.), Academic Press, New York (1981).
22. W. I. Stuart and R. B. Adams: *J. Nucl. Mater.*, **58** (1975) 201.
23. R. J. Brook: *Ceramic Fabrication Processes*, F. F. Wang (Ed.), Academic Press, New York, (1976) 331.
24. R. J. Brook: *Scripta Metall.*, **2** (1968) 375.