

## 연속형 attrition mill에서의 분쇄횟수 및 additive 첨가에 따른 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말의 소결성 변화

Variation of Sinterability in UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> Powder with  
Milling Pass at Continuous Attrition Mill and Additive Addition

김시형, 정창용, 김한수, 나상호, 이영우

한국원자력연구소, 세라믹핵연료 가공기술개발  
대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요 약

UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말 및 이 분말에 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>O, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 각각 0.1wt%씩 첨가한 분말을 연속형 attrition mill에서 분쇄하였을 때의 소결거동을 관찰하였다. 연속형 attrition mill에서의 분쇄횟수가 증가할수록 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말 및 additive가 첨가된 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말의 소결밀도 및 결정립크기도 증가하였다. 그러나, additive(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)가 첨가된 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말을 20회까지 분쇄하였을 때에도 3 μm 이하의 미세결정립 cluster는 일부 분포하고 있었다.

### Abstract

Sintering behavior of UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> and 0.1 wt% additive(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>O, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) doped UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> milled at continuous attrition mill was examined. The sintered density and grain size of UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> and 0.1 wt% additive(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>O, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) doped UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> pellet increased as the milling pass through attrition mill increased. Microstructure evaluation shows that small grain cluster below 3μm exists locally in additive(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) doped UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> milled even with 20 pass.

### 1. 서 론

UO<sub>2</sub>에 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[1], PuO<sub>2</sub>[2] 또는 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물을 혼합하여 소결하면 소결성이 저하되어 소결밀도가 낮아지고, 결정립크기가 작아질 뿐만 아니라 그 분포도 불균일해지는 경향이 있다. 이러한 문제를 개선하기 위해서 혼합분말의 소결성을 향상시키는 방법들이 개발되고 있는데, 각 분말을 미세하게 분쇄하거나, additive를 첨가하여 소결하는 방법, 또는 소결분위기를 조절하는 방법[3] 등이 있다. 분말을 분쇄하기 위해서 ball mill, attrition mill 등이 이용되고 있고, additive로는 TiO<sub>2</sub>[4,5], Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[6,7] 등이 있다.

본 연구에서는  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말 및  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ 가 첨가된  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말을 연속형 attrition mill에서 분쇄함으로써 분쇄횟수에 따른 밀도 및 결정립크기 변화를 관찰하였다.

## 2. 실험방법

$\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말 및 이 분말에  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 각각 0.1wt%씩 첨가하여 Turbula 혼합기에서 1시간동안 혼합한 후, 연속형 attrition mill에 5, 10, 15, 20회 통과시켜 분쇄하였으며, 분쇄된 분말은 3 ton/cm<sup>2</sup>으로 성형되어 1700°C에서  $\text{N}_2$ -8% $\text{H}_2$  분위기로 4시간동안 소결되었다. 연속형 attrition mill에서 20회 분쇄된  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$ -0.1wt% $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$ -0.1wt% $\text{Li}_2\text{O}$  분말에 기공형성제인 AZB(200 $\mu\text{m}$  sieve 통과됨)를 각각 0.3wt%, 0.6wt% 첨가한 후, 1700°C에서  $\text{N}_2$ -8% $\text{H}_2$  분위기로 4시간동안 소결하였다. 소결체의 밀도는 수침법(water immersion method)으로 측정하였고, 평균 결정립크기는 linear intercept 법으로, 소결체의 기공분포는 상분석기를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

연속형 attrition mill의 분쇄부분은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chamber와 텅스텐 rotor, 그리고, 분쇄매개체인 직경 8mm의  $\text{ZrO}_2$  ball로 구성되어 있으며, rotor를 회전시킨 상태에서 분말을 chamber 상부에서 장입하면 분말이 하강하면서 분쇄매개체인 ball 사이에서 충격에 의해 분쇄되며, 분쇄된 분말은 chamber 바닥의 slit을 통해서 분말용기에 모이게 된다. 회전속도 150 r.p.m.으로 rotor를 회전시킨 후, 분말을 mill의 상부에서 장입하면 약 1분 후에는 장입된 분말의 96% 정도가 mill의 하부에 있는 분말용기에 배출되었으며, 이와 같은 방법으로 분쇄횟수를 20회까지 하였다.

$\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말 및 이 분말에  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 각각 0.1wt%씩 첨가한 후, 연속형 attrition mill에서 20회까지 분쇄하였을 때 분쇄횟수에 따른 소결밀도의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 연속형 attrition mill에서의 분쇄횟수가 많아질수록 각 분말의 소결밀도는 증가하는 경향을 나타내었으며, additive가 첨가된  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말의 소결밀도가 additive가 첨가되지 않은  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말의 소결밀도 보다 더 높았다. 5회, 10회 분쇄되었을 때는  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 첨가된  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말의 소결밀도가 가장 높았으나, 15회, 20회 분쇄되었을 때는  $\text{V}_2\text{O}_5$ 가 첨가된 분말의 소결밀도가 가장 높았다. Additive가 첨가되지 않은  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말이 attrition mill에서 5회 분쇄되었을 때는 소결밀도가 10.07g/cm<sup>3</sup> 이었으나, 20회 분쇄되면 10.33 g/cm<sup>3</sup>까지 증가하였고,  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$ -0.1wt% $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 가 5회, 20회 분쇄되었을 때 소결밀도는 각각 10.15g/cm<sup>3</sup>, 10.38g/cm<sup>3</sup> 이었고, 분쇄횟수에 따른 소결밀도의 증가 폭이 가장 큰  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$ -0.1wt% $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 경우 5회, 20회 분쇄되었을 때 소결밀도는 각각 10.17g/cm<sup>3</sup>, 10.47g/cm<sup>3</sup> 이었다.

Fig. 2는  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말 및 이 분말에  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 각각 0.1wt%씩 첨가한 후, 연속형 attrition mill에서 20회까지 분쇄하였을 때 분쇄횟수에 따른 평균 결정립크기의 변화이다.  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말의 평균 결정립크기는 attrition mill에서 분쇄횟수가 많아질수록 증가하는 경향을 나타내었으며, 5회, 20회 분쇄되었을 때 평균 결정립크기는 약 4 $\mu\text{m}$ , 8  $\mu\text{m}$  이었다. Additive가 첨가된  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말에서도 분쇄횟수가 많아질수록 평균결정립크기는 증가하였으나, additive 종류에 따른 결정립크기의 차이는 크지 않았다. 즉,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 가 첨가된  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말이 attrition mill에서 5회 분쇄되었을 때 평균결정립크기는 6~7  $\mu\text{m}$  이었고, 20회 분쇄되었을 때는 9~11 $\mu\text{m}$  이었다.

$\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$  분말 및 이 분말에  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 각각 0.1wt%씩 첨가한 분말을 연속형 attrition mill에서 5회, 20회 분쇄한 후,  $1700^\circ\text{C}$ 에서  $\text{N}_2\text{-8\%H}_2$  분위기로 소결하였을 때 결정립조직을 Fig. 3에 나타내었다. Attrition mill에서 5 회만 분쇄된  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$  분말을 소결하였을 때는 2~3  $\mu\text{m}$  크기의 미세결정립 cluster가 주로 분포하고 있었으나, 분쇄회수가 증가할수록 소결성이 증대되어 미세결정립 cluster는 감소하고, 평균 결정립크기는 증가하였다.  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$  분말에 0.1wt%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  가 첨가된 분말이 5회 분쇄되었을 때에는 미세결정립 cluster와 약 20 $\mu\text{m}$  크기의 결정립이 혼합되어 있었고, 분쇄회수가 많아지면 미세결정립 cluster는 많이 줄었지만 국부적으로는 여전히 분포하고 있었다.  $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ 에  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 가 첨가된 분말을 환원소결하였을 때,  $\text{Ta}^{5+}$  이온이  $\text{U}^{4+}$  이온을 치환하면 effective positive charge( $\text{Ta}^+$ )를 띠게 되므로 전기적 중성을 유지하기 위해서 effective negative charge를 띠는 우라늄 공공( $\text{V}_\text{U}'$ )을 생성하게 되어 소결성이 증대된다. 그러나, 소결성을 최적화 하기 위해서는 분말이 미세하게 분쇄될 뿐만 아니라 균일하게 분산되어 있어야 하는데, 연속형 attrition mill에서 분말을 직접 통과시키는 분쇄방법은 효율적이지 못했던 것으로 사료된다.  $(\text{U,Ce})\text{O}_2$  분말에  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 가 첨가된 분말을 batch attrition mill에서 분쇄를 하였을 때는 미세결정립 cluster는 거의 없었기 때문이다[8, 9].  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 첨가된  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$  분말의 경우, 분쇄회수에 따른 결정립분포가  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 가 첨가된 경우와는 다르게 나타났다. 즉,  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Li}_2\text{O}$  분말을 5회만 분쇄하여도 미세결정립 cluster는 거의 관찰되지 않고, 비교적 균일한 결정립분포를 이루어 평균결정립 크기는 약 6.1 $\mu\text{m}$  이었으며, 20회 분쇄되었을 때는 결정립크기가 전체적으로 성장하여 약 12.1 $\mu\text{m}$  이었다.  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 첨가됨으로 의해서 첨가전보다 밀도가 증가하고, 결정립성장이 일어나는 것으로 보아서 첨가된 Li 이온이  $\text{UO}_2$  격자사이에서 침입형으로 존재하는 것으로 볼 수 있다. 즉,  $\text{UO}_2$  격자내에서 Li이  $\text{Li}^{+1}$ 로 존재할 경우, 전기적 중성을 유지하기 위해서  $\text{V}_\text{U}'$ 를 생성하게 되며 이로 인해 소결성이 증가하게 되는 것으로 사료된다.  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$  분말에 0.1wt% $\text{V}_2\text{O}_5$ 가 첨가되었을 때는  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 가 첨가된 것과 비슷한 경향을 나타내어, 미세결정립 cluster와 10~20  $\mu\text{m}$ 의 조대한 결정립이 존재하는 경향을 나타내었으며,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 가 첨가되었을 때보다 결정립크기가 약간 더 큰 경향을 나타내었다.  $\text{V}_2\text{O}_5$ 가 첨가되어 소결성이 증대되는 것은  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 와 같이 V 이온이 U 이온을 치환할 때 생성된  $\text{V}_\text{U}'$  때문으로 사료된다.

Attrition mill에서 20회 분쇄된  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Li}_2\text{O}$  분말에 AZB를 0.3wt%, 0.6wt% 혼합하여,  $1700^\circ\text{C}$ 에서  $\text{N}_2\text{-8\%H}_2$  분위기로 소결하였을 때의 소결밀도 변화를 Fig. 4에, 기공분포 변화를 Fig. 5에 나타내었다.  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Ta}_2\text{O}_5$ 의 경우, AZB를 0.3wt%, 0.6wt% 첨가하여 소결하면 AZB 첨가전보다 소결밀도가 약 0.8%T.D, 1.3%T.D. 감소하였으며,  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Li}_2\text{O}$ 에서는 AZB 첨가전보다 각각 0.9%T.D., 1.9%T.D.씩 감소하였다(Fig. 4).  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Li}_2\text{O}$  소결체에는 4~10 $\mu\text{m}$  크기의 기공부피분율이 가장 크게 나타났으나, AZB가 첨가되면 10~20 $\mu\text{m}$ 의 기공부피분율이 많아졌다(Fig. 5)

Fig. 6은  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Li}_2\text{O}$  분말에 AZB를 첨가하였을 때의 결정립사진이다. AZB의 첨가에 따른 결정립크기의 변화는 거의 없었고, 약 20 $\mu\text{m}$  크기의 기공들이 결정립계에 주로 분포함을 알 수 있었다. AZB 첨가량이 많을수록 기공의 수는 많아지나 기공들이 소결체 전체에 균일하게 분포되어 있지는 않았다.

$\text{Li}_2\text{O}$ 가 첨가된  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$  분말을 batch attrition mill에서 분쇄하여  $1700^\circ\text{C}$ 에서 환원성분위기로 소결하였을 때는 평균결정립 크기가 약 30 $\mu\text{m}$  이었으나[10], batch attrition mill을 glove box에 설치하여 분말을 취급하는 데에는 불편한 점이 있을 것으로 사료되었다. 그래서, 분말취급이 용이한 연속형 attrition mill을 개발하여 비교실험을 하였으나, 분말을 회전하는 mill 속에 직접 통과시키는 분쇄방법으로

는 소결성이 좋은 분말을 제조하기에는 어려움이 있는 것으로 보인다. 분쇄횟수를 20회 이상으로 하는 것은 불순물 함량이 많아지는 문제가 생기므로 분쇄횟수를 늘리는 것은 바람직한 방법이 아닌 것으로 사료되며, ZrO<sub>2</sub> ball media를 8mm보다 작은 것으로 사용하여 ball과 분말사이의 접촉면적을 크게 하는 등의 개선점을 시도하고자 한다.

#### 4. 결론

UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말 및 이 분말에 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>O, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 각각 0.1wt%씩 첨가한 분말을 연속형 attrition mill에서 5~20회 분쇄한 후, 1700°C에서 N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub> 분위기로 소결하였을 때 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분쇄횟수가 증가할수록 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말 및 additive가 첨가된 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말의 소결밀도는 증가하였고, 결정립분포는 증가함과 동시에 균일해지는 경향을 나타내었다.
2. Additive가 첨가된 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말을 20회까지 분쇄한 후 소결하여도 미세결정립 cluster는 잔존하는 것으로 보아서 분쇄성능이 우수하지는 않았던 것으로 사료된다.
3. Additive가 첨가된 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말에서 소결밀도 94.5±1%T.D.의 소결체를 제조하기 위해서는 기공형성제인 AZB를 0.6wt% 이상 첨가해야 한다.

#### Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

#### 5. 참고문헌

- [1] R.J. Beals et al., J. of Am. Ceram. Soc., 48(1965)271
- [2] R.Guldner et al., JNM 178(1991)152
- [3] J. Williams et al., JNM 1(1959)28
- [4] Hj. Matzke, JNM 20(1966)328
- [5] J.B. Ainscough et al., JNM 52(1974)191
- [6] Y. Harada, JNM 238(1996)237
- [7] K.C. Radford et al., JNM 116(1983)305
- [8] H.S. Kim et al., J. of Kor. Nucl. Soc., 28(1996)458
- [9] 김시형 외, 한국원자력학회, 2000 춘계학술대회, 2000
- [10] 김시형 외, 한국원자력학회, 98 춘계학술대회, (1998)186

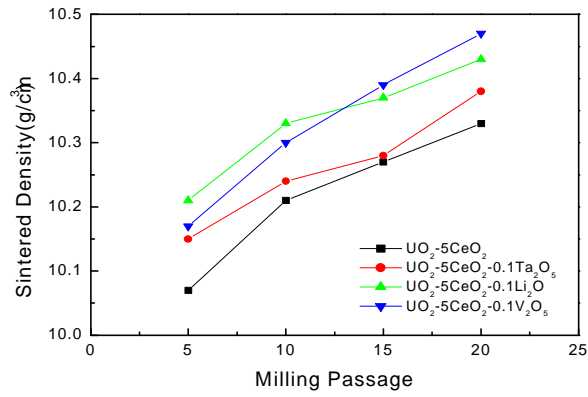


Fig. 1 Variation of sintered density as a function of milling passage and additive addition in UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>

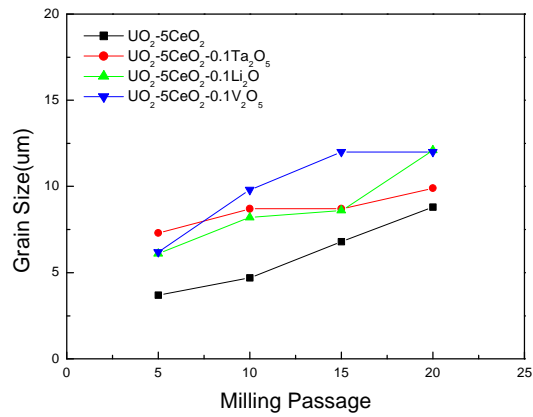


Fig. 2 Variation of grain size as a function of milling passage and additive addition in UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>

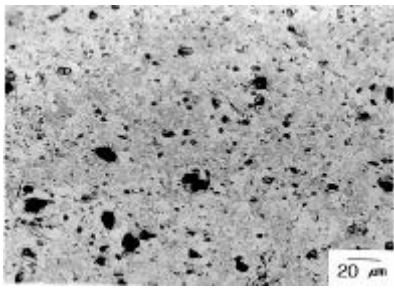
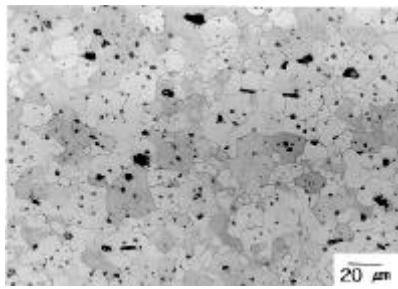
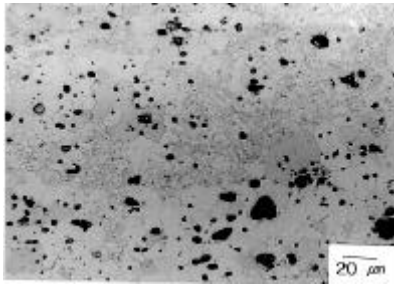
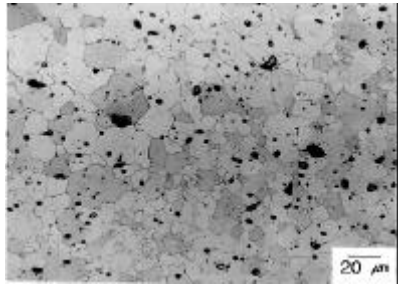
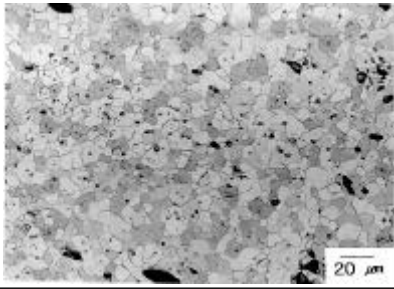
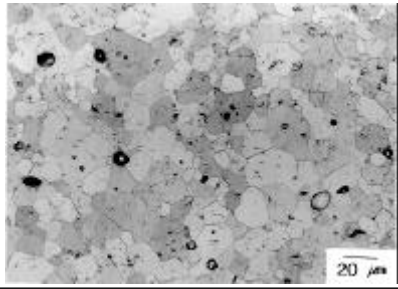
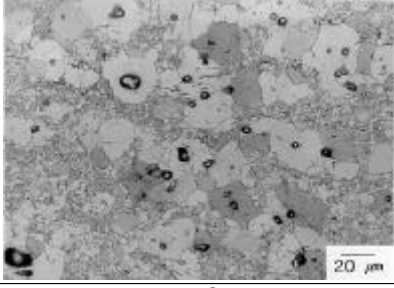
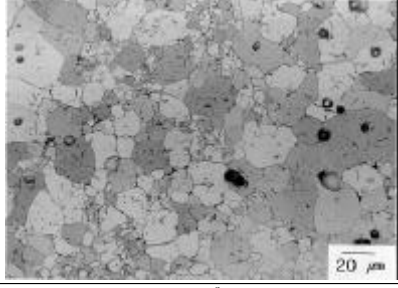
	5 passage	20 passage
UO <sub>2</sub> - 5wt%CeO <sub>2</sub>		
	S.D.:10.07g/cm <sup>3</sup> , G.S.: 3.7μm	S.D.:10.33g/cm <sup>3</sup> , G.S.:8.8μm
UO <sub>2</sub> - 5wt%CeO <sub>2</sub> - 0.1wt%Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
	S.D.:10.15g/cm <sup>3</sup> , G.S.:7.3μm	S.D.:10.38g/cm <sup>3</sup> , G.S.:9.9μm
UO <sub>2</sub> - 5wt%CeO <sub>2</sub> - 0.1wt%Li <sub>2</sub> O		
	S.D.:10.21g/cm <sup>3</sup> , G.S.:6.1μm	S.D.:10.43g/cm <sup>3</sup> , G.S.:12.1μm
UO <sub>2</sub> - 5wt%CeO <sub>2</sub> - 0.1wt%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
	S.D.:10.17g/cm <sup>3</sup> , G.S.:6.2μm	S.D.:10.47g/cm <sup>3</sup> , G.S.:12μm

Fig. 3 Grain micrographs of UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> and doped UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> pellet depending on milling passages.

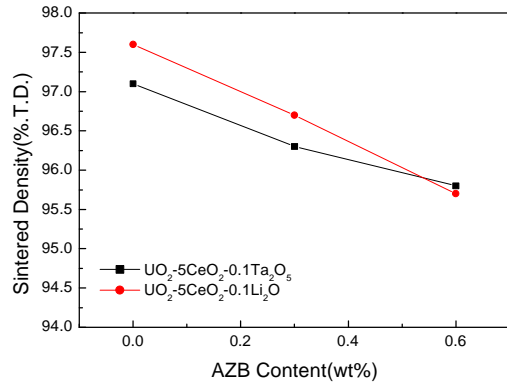


Fig. 4 Variation of sintered density of  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Li}_2\text{O}$  depending on AZB amount.

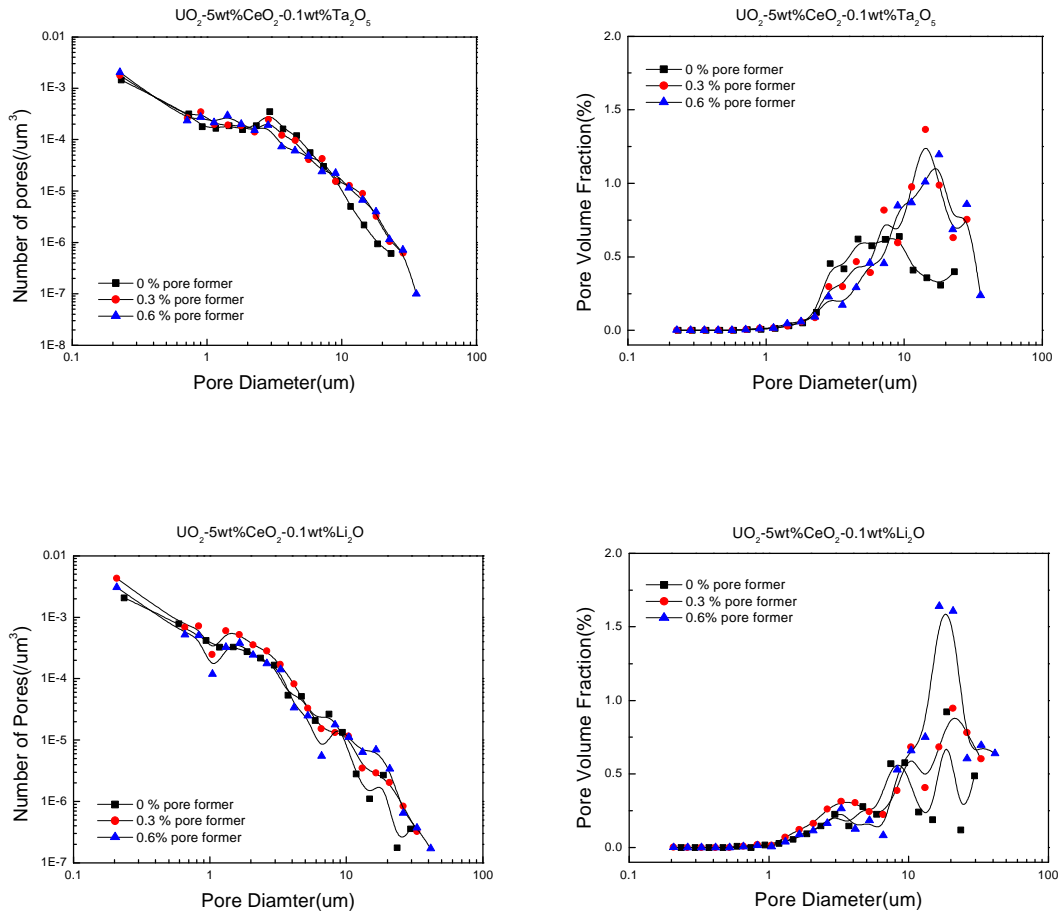


Fig. 5 Pore size distribution of  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Li}_2\text{O}$  depending on AZB amount.

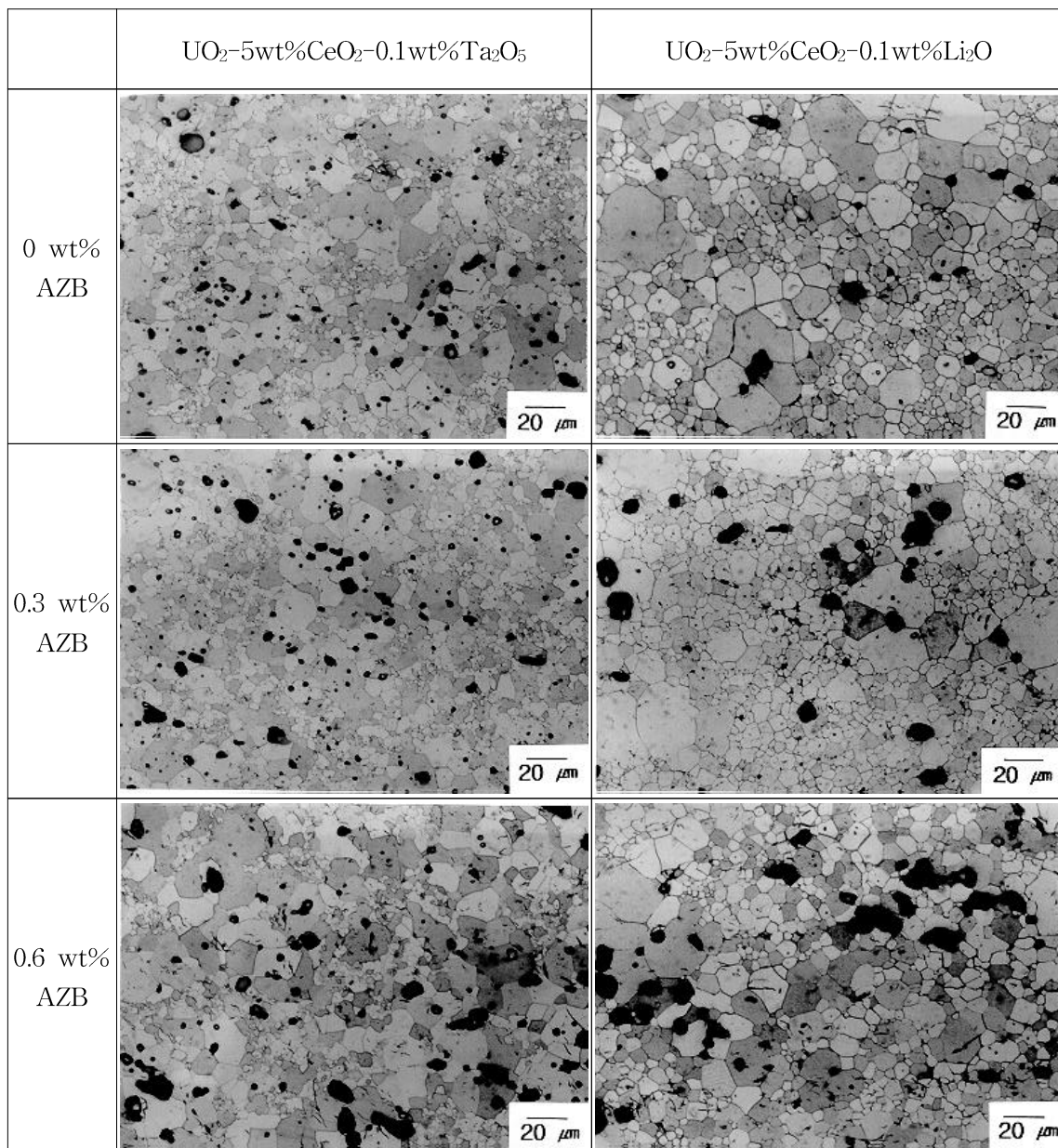


Fig. 6 Grain micrographs of  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Li}_2\text{O}$  depending on AZB amount.