

분쇄방법을 달리한 UO_2 -5wt% CeO_2 혼합분말의 소결분위기 및 Li_2O 첨가에 따른
소결성 변화

Variation of Sinterability with Sintering Atmosphere and Li_2O Addition
for UO_2 -5wt% CeO_2 Mixed Powder Milled with Different Milling Techniques

김시형, 정창용, 나상호, 이영우, 손동성

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

분쇄방법을 달리한 UO_2 -5wt% CeO_2 혼합분말의 소결분위기 및 Li_2O 첨가에 따른 소결성 및 미세구조 변화를 조사하였다. UO_2 -5wt% CeO_2 분말을 बै취형 attrition mill로 분쇄처리를 한 후에, 1700°C, 환원성분위기에서 소결하면 밀도는 95%T.D. 이상이 되지만, 결정립분포는 불균일하여 3 μm 이하의 결정립이 cluster를 이루고 있는 부분과 약 8 μm 의 결정립이 형성되어 있는 부분이 모두 존재하였다. 2단계 연속식 attrition mill로 UO_2 -5wt% CeO_2 분말을 분쇄한 후에 1600°C, 1700°C에서 환원성분위기로 소결하였을 때에는, 미세결정립 cluster가 거의 관찰되지 않고 결정립분포가 균일하였다. UO_2 -5wt% CeO_2 분말을 CO_2 분위기로 소결하거나, 0.1wt% Li_2O 가 첨가된 분말을 환원성분위기로 소결하였을 때는, 두 분쇄방법에 따른 결정립분포의 차이는 거의 없었다.

Abstract

The variations of sinterability and microstructure were studied for UO_2 -5wt% CeO_2 mixed powder by different milling techniques in terms of the atmosphere and Li_2O -doping. When UO_2 -5wt% CeO_2 powder milled with batch-type attrition mill was sintered at 1700°C in reducing atmosphere, sintered densities were above 95%T.D., but grain size distribution was inhomogeneous and both micrograin clusters of the size below 3 μm and grains of about 8 μm existed in sintered pellet. When UO_2 -5wt% CeO_2 powder milled with two-stage continuous attrition mill was sintered at 1600°C and

1700°C in reducing atmosphere, grain size distribution was homogeneous and also micrograin clusters were not observed. When $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ powder was sintered in CO_2 atmosphere or that doped with 0.1wt% Li_2O was sintered in reducing atmosphere, grain size distribution was almost the same for both batch-type and two-stage continuous attrition mill.

1. 서론

핵연료로 사용되는 소결체는 약 $2.5\mu\text{m}$ 크기의 기공들이 균일하게 분포되고, 소결밀도가 $95\pm 1\%$ T.D.인 것이 적합하다[1]. AUC, ADU, IDR 공정으로 제조된 순수 UO_2 핵연료분말은 분말처리 과정을 거치지 않아도 95%T.D.의 소결체로 제조될 수 있다. 그러나, $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ 와 같은 혼합분말에서는 분말처리를 하지 않고 소결하면 밀도가 95%T.D.가 되지 않을 뿐만 아니라, 미세조직도 매우 불균일하다. 따라서, 혼합핵연료 분말은 ball mill 등으로 분쇄, 혼합처리를 하여 소결체를 제조하여 왔다. OCOM[2], MIMAS[3] 공정은 ball milling으로 $\text{UO}_2\text{-20}\sim\text{30wt}\%\text{PuO}_2$ 분말을 미세하게 분쇄한 다음(masterblend 분말), 이 분말에 UO_2 를 단순 혼합하여 $\text{UO}_2\text{-2}\sim\text{5wt}\%\text{PuO}_2$ 조성의 분말을 제조하는 공정으로서, masterblend 분말의 크기와 분포를 제어하는 것이 중요하다. SBR[4] 공정은 masterblend 분말을 만들지 않고, 경수로에서 그대로 조사될 수 있는 $2\sim\text{5wt}\%\text{PuO}_2$ 분말을 뱃취형 attrition mill에서 분쇄하여 소결하는 공정으로서 균질한 혼합도를 얻는 데에 어려움이 있을 것이다.

본 연구에서는 뱃취형 attrition mill의 단점을 보완한 2단계 연속식 attrition mill을 이용하여 $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$, $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2\text{-0.1wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ 분말을 분쇄, 혼합하여 소결특성을 분석하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 분말은 영국의 BNFL에서 IDR 공정으로 제조된 UO_2 로서 평균입자크기 및 비표면적은 각각 $2.24\mu\text{m}$ 와 $2.27\text{m}^2/\text{g}$ 이었고, 분말의 O/U비는 2.13 이었다. CeO_2 (Aldrich) 분말은 평균입자크기가 $6.66\mu\text{m}$ 이고, 순도는 99.9% 이었다. $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 와 $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2\text{-0.1wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ 분말을 Turbula 혼합기에서 4 시간동안 혼합한 후, 혼합된 분말을 2단계 연속식 attrition mill에서 10, 15, 20회까지 분쇄하였다. 교반봉의 회전속도는 150-200 rpm 이었으며, 1회 분쇄는 3분 동안, 분쇄된 분말의 배출은 5분 동안 하였다. 분쇄된 분말 4g 을 윤활제인 zinc stearate가 도포된 압분기(press)에 장입한 후, $4\text{ ton}/\text{cm}^2$ 로 성형하였다. $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 분말을 1350°C, 1400°C, 1450°C에서 CO_2 분위기로 4시간 동안 산화소결하거나, 1600°C, 1700°C에서 $\text{N}_2\text{-7}\%\text{H}_2$ 분위기로 환원소결하였다. CO_2 분위기로 소결하였을 때는 소결체의 O/M 비를 조절하기 위해 소결온도에서 $\text{N}_2\text{-7}\%\text{H}_2$ 분위기로 1 시간 동안 환원처리를 하였다. $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2\text{-0.1wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ 분말은 1500°C, 1600°C,

1700°C에서 $N_2-7\%H_2$ 분위기로 4 시간 동안 소결되었다. 소결체의 밀도는 수침법 (immersion method)으로 측정하였고, 결정립크기는 linear intercept 법으로 측정하였다.

3. 실험 결과

Fig. 1에 뱃취형 attrition mill과 2단계 연속식 attrition mill을 나타내었다. 뱃취형 attrition mill은 분말의 건식분쇄 공정에 많이 이용되고 있는데, 분쇄특성은 우수하나 분말 간의 혼합도에는 한계가 있는 것으로 나타났다[5]. 뱃취형 attrition mill에서는 분쇄되기 시작한 시간으로부터 2~3분내에 혼합과정이 완료되며, 그 후에는 분쇄만 계속 진행되기 때문이다. 이것을 개선하기 위해서 원료분말 장입부와 상·하부 2단계의 jar, 분쇄된 분말 배출부로 구성된 2단계 연속식 attrition mill을 개발하였으며, 상·하부 jar에는 각각 크기가 다른 분쇄매개체가 장입되어 있고, 분말용기는 jar로의 연결이 용이하게 되어 있다. 분쇄된 분말은 배출구를 통해서 분말용기로 배출되며, 분말용기를 다시 분말장입부에 연결하면 분쇄를 계속할 수 있게 된다. 이러한 과정을 통해서 분말이 상·하부 jar을 통과하는 동안에 분말들이 분쇄 및 혼합되며, 연결부분이 밀봉이 잘 되어 있으므로 분쇄 중에 분말이 비산되는 등의 오염문제도 거의 없다.

$UO_2-5wt\%CeO_2$ 와 $UO_2-5wt\%CeO_2-0.1wt\%Li_2O$ 분말을 Turbula 혼합기에서 혼합한 후, 이 분말들을 2단계 연속식 attrition mill에서 최대 20번까지 분쇄하였다. Turbula 혼합기에서 단순 혼합만 된 분말과, 2단계 연속식 attrition mill에서 분쇄된 분말의 크기를 Table 1에 나타내었다. Turbula 혼합기에서 혼합만 된 분말의 크기는 평균 $2\mu m$ 이며, 2단계 연속식 attrition mill에서 분쇄된 분말크기는 $0.4-0.5\mu m$ 이었다. 뱃취형 attrition mill에서 1~2 시간 분쇄된 분말의 입자크기도 이와 비슷한 크기였으므로, 두 장치간에 분쇄성능은 차이가 거의 없는 것으로 보인다.

UO_2 와 CeO_2 가 혼합될 때, 두 분말이 균일하게 분포되지 않을 경우에는 소결체내에서 U의 확산이 일정하지 않게 되므로, Ce의 농도가 적은 부분에서는 순수 UO_2 와 유사한 조직을 나타내는 반면에, Ce의 농도가 많은 부분에서는 U의 확산속도가 저하되므로서 결정립 성장이 느리게 되어 미세결정립이 cluster를 형성하는 조직을 나타낸다. $UO_2-5wt\%CeO_2$ 를 뱃취형 attrition mill에서 1 시간 동안 분쇄한 후, 1600°C, 1700°C에서 H_2 또는 $N_2-7\%H_2$ 분위기로 소결하였을 때, 소결분위기에 관계없이 소결체내에 2~3 μm 의 결정립이 cluster를 이루고 있는 부분도 존재하고, 6~8 μm 의 결정립도 존재하는 등 비교적 불균일한 조직분포를 이루고 있었다. 특히, H_2 분위기에서 소결하였을 때에 미세결정립 cluster가 많이 분포하였다[5]. UO_2 와 CeO_2 가 혼합된 분말은 H_2 분위기보다는 $N_2-7\%H_2$ 분위기에서 소결성이 향상되었으나, CeO_2 함량이 증대되면 분위기에 따른 차이도 거의 없을 것으로 사료된다. 그러나, 2단계 연속식 attrition mill에서 20번 분쇄 및 구형화 된 분말을 1600°C, 1700°C에서 $N_2-7\%H_2$ 분위기로 소결하였을 때에는(Table 2), 두 소결체에서 미세결정립 cluster가 거의 관찰되지 않았으며, 비교적 균일한 결정립분포를 이루고 있었다. 특히, 1600°C에서 소

결된 시편이 결정립크기는 작지만 균일한 결정립조직을 이루고 있었으며, 이것으로 보아서 2단계 연속식 attrition mill에서 분말의 혼합도가 개선되었음을 알 수 있었다. 10번, 20번 분쇄된 분말을 1600°C에서 소결하면, 평균결정립 크기가 각각 4.2 μm , 7.7 μm 이었고, 1700°C에서는 각각 12.2 μm , 14 μm 이었다.

2단계 연속식 attrition mill에서 분쇄된 UO_2 -5wt% CeO_2 를 1350°C, 1450°C에서 CO_2 분위기로 소결하면 결정립크기가 비교적 균일하였으며, 소결온도가 높아질 때 결정립크기도 증가하였다(Table 2). 2단계 연속식 attrition mill에서 20번 분쇄된 분말을 1350°C, 1450°C에서 소결하였을 때 결정립크기는 각각 13 μm , 18 μm 이었다. 뱃취형 attrition mill에서 2시간 분쇄된 분말을 1350°C, 1450°C에서 CO_2 분위기로 소결하였을 때에도 미세결정립 cluster는 관찰되지 않았다. 일반적으로, 산화성분위기에서는 환원성분위기에서보다 소결온도가 낮아도 소결이 잘 되는데, 이것은 UO_2 격자내에 생성된 잉여산소 때문이다. 즉, 소결분위기의 산소분압이 높을 때에는 UO_2 소결체내에 잉여산소(O_i'')가 생성되며, O_i'' 가 UO_2 격자의 침입형위치에 존재하게 되면 전기적중성을 유지하기 위해서 U^{+4} 이온이 U^{+5} 또는 U^{+6} 으로 변환되고, 이로 인해 이온의 크기가 작아져서 U 이온의 확산속도가 빠르게 되는 것이다. 따라서, 산화성분위기에서 소결을 할 경우에는 분말의 혼합단계에서 CeO_2 agglomerate가 조금 분포되어 있더라도 확산이 용이함으로 인해 미세결정립 cluster가 거의 나타나지 않게 되는 것이다.

Fig. 2는 UO_2 -5wt% CeO_2 -0.1wt% Li_2O 를 2단계 연속식 attrition mill에서 20번 분쇄한 후, 1600°C, 1700°C에서 N_2 -7% H_2 분위기로 소결하였을 때의 조직사진이다. 소결체 표면에서 결정립크기는 약 10 μm , 소결체내부에서는 약 35 μm 이었다. UO_2 -5wt% CeO_2 에 Li_2O 가 첨가된 분말을 N_2 -7% H_2 분위기에서 소결하였을 경우, Li_2O 가 첨가됨으로 의해서 첨가전보다 밀도가 증가하고, 결정립성장이 일어나는 것으로 보아서 첨가된 Li 이온이 UO_2 격자사이에서 침입형으로 존재하는 것으로 볼 수 있다. 즉, UO_2 격자내에서 Li이 Li^{+1} 로 존재할 경우, 전기적 중성을 유지하기 위해서 V_U' 를 생성하게 되며 이로 인해 소결성이 증가하게 되는 것이다. 그런데, 소결체 표면과 소결체 내부에서 결정립크기가 현저하게 차이가 나는 것은 결정립성장이 일어나는 시점에 Li 이온이 UO_2 의 소결성을 증대시키느냐, 또는 소결에 영향을 미치지 전에 이미 증발되어 버리느냐 하는 데에 좌우된다. 즉, 소결체 표면은 외부와 연결되어 있기 때문에 소결온도에 도달하기 전에 대부분의 Li이 증발될 수 있고 이 경우에는 Li의 첨가효과가 나타나지 않을 것이다. 반면에, 소결체의 내부보다는 표면이 먼저 소결이 진행되므로, 소결체의 표면이 막히게 되면 소결체 내부에 있는 Li 이온은 쉽게 증발되지 않고 소결에 영향을 미치게 될 것이다. 이와 같은 이유로 소결체의 표면과 내부에서 결정립크기의 차이가 나는 것이다.

소결 후 소결체내에 남아 있는 Li 이온의 잔류량을 분석해 본 결과, 첨가량의 90% 이상이 증발된 것으로 보아서 소결체 내부에 있는 Li도 증발된 것을 알 수 있다. Table 3은 UO_2 -5wt% CeO_2 -0.1wt% Li_2O 분말을 1600°C에서 H_2 및 N_2 -7% H_2 분위기로 소결한 후의 소

결체내에 남아 있는 Li 잔류량을 AA(Atomic Absorption)로 측정한 결과이다. 소결체의 표면과 내부 모두 Li 잔류량은 5 ppm이하였다.

4. 결 론

UO₂-5wt%CeO₂와 UO₂-5wt%CeO₂-0.1wt%Li₂O 분말을 2단계 연속식 attrition mill에서 10, 15, 20회까지 분쇄한 후, 환원성 또는 산화성분위기에서 소결하여 밀도 및 결정립크기 변화를 관찰하였다.

1. UO₂-5wt%CeO₂ 분말을 1600℃, 1700℃에서 N₂-7%H₂ 분위기로 소결하였을 때, 각 소결 온도에서는 분쇄횟수가 많을수록 소결밀도가 증가하였고, 소결온도가 높을수록 결정립크기가 증가하였다. 특히, 맷취형 attrition mill에서 분쇄된 혼합분말을 환원소결할 때에 일반적으로 나타나는 미세결정립 cluster가 2단계 연속식 attrition mill에서 분쇄되었을 때는 거의 관찰되지 않는 것으로 보아서, 2단계 연속식 attrition mill에서 분말처리를 하면 혼합특성이 개선됨을 알 수 있었다.

2. UO₂-5wt%CeO₂ 분말을 1350℃, 1450℃에서 CO₂ 분위기로 소결하였을 때, 분쇄횟수가 많을수록 소결밀도가 증가하였고, 소결온도가 높을수록 밀도 및 결정립크기가 증가하였다.

3. UO₂-5wt%CeO₂-0.1wt%Li₂O 분말을 1600℃, 1700℃에서 N₂-7%H₂ 분위기로 소결하였을 때에 Li₂O의 첨가전보다 결정립크기가 급격히 증가하였다. 1600℃, 1700℃에서 소결하였을 때, 평균 결정립크기는 약 35 μ m이었다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음

5. 참고문헌

- [1] H. Assmann et al., J. Nucl. Mater., 140(1986)1
- [2] Horst Roepenack et al., Nucl. Tech., 77(1987)175
- [3] P. Deramaix et al., Nucl. Tech., 102(1993)47
- [4] Hugh M. Macleod et al., Nucl. Tech., 102(1993)3
- [5] 김시형 외, 한국원자력학회, 98 춘계학술대회, (1998)186

Table 1. Change in average particle size as a function of passage number of milling of MOX powder

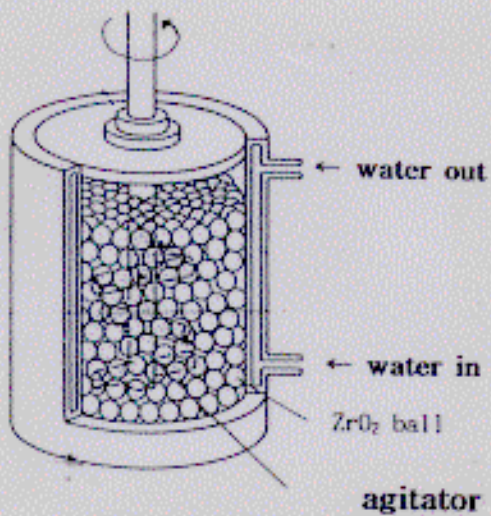
MOX Powder	Average Particle Size (μm)			
	Turbula	10 pass	15 pass	20 pass
UO ₂ + 5wt%CeO ₂	2.06	0.69	0.40	0.50
UO ₂ +5wt%CeO ₂ +0.1wt%Li ₂ O	1.45	0.39	0.41	0.40

Table 2. Change in sintered density and average grain size as a function of sintering temperature and sintering atmosphere for UO₂-5wt%CeO₂

밀도(결정립크기)	UO ₂ -5wt%CeO ₂			UO ₂ -5wt%CeO ₂ -0.1wt%Li ₂ O		
	10 p	15 p	20 pass	10 p	15 p	20 pass
1350 °C/CO ₂	10.22(11)	10.29	10.31(13 μm)			
1400 °C/CO ₂	10.27(13.4)	10.28	10.32(15.5 μm)			
1450 °C/CO ₂	10.28(15.3)	10.33	10.33(18 μm)			
1500 °C/N ₂ -7%H ₂				10.47(39.2)	10.48	10.48(36 μm)
1600 °C/N ₂ -7%H ₂	10.24(4.2)	10.34	10.43(7.7 μm)	10.48(40.5)	10.50	10.51(35.3 μm)
1700 °C/N ₂ -7%H ₂	10.09(12.2)	10.16	10.20(14 μm)	10.36(44.3)	10.34	10.36(34.9 μm)

Table 3. Content of Li residues in UO₂-5wt%CeO₂-0.1wt%Li₂O pellet sintered at 1600° C for 4 hours in H₂ and N₂-7%H₂

	Ce(wt%)	Li($\mu\text{g/g}$)
표면(H ₂)	3.73	< 5
내부(H ₂)	5.30	< 5
상부(H ₂)	5.31	< 5
중간(H ₂)	4.96	< 5
하부(H ₂)	3.50	< 5
표면(N ₂ -7%H ₂)	4.14	< 5
내부(N ₂ -7%H ₂)	5.43	< 5
상부(N ₂ -7%H ₂)	5.31	< 5
중간(N ₂ -7%H ₂)	2.61	< 5
하부(N ₂ -7%H ₂)	4.58	< 5



(a) batch-type attrition mill



(b) two-stage continuous attrition mill

Fig. 1 Photographs of batch and two-stage continuous attrition mill



Fig. 2 Grain micrograph of $UO_2-5wt\%CeO_2-0.1wt\%Li_2O$ pellet sintered at 1600 and 1700°C for 4 hours in $N_2-7\%H_2$ atmosphere
(a) 1600 °C (b) 1700 °C