

CeO₂ 첨가 및 분말처리가 UO₂ 분말의 소결에 미치는 영향

김형수 · 이영우 · 최창범 · 양명승 · 전풍일

한국원자력연구소

Effect of CeO₂ Addition and Powder Treatment on the Sintering of UO₂ Powder

H.S. Kim, Y.W. Lee, C.B. Choi, M.S. Yang, and P.E. Juhn

HWR Fuel Division Koera Atomic Energy Research Institute

초 록 : 순수 UO₂에 CeO₂ 첨가량 변화 및 ball-milling 시간에 따른 (U, Ce)O₂ 분말의 특성과 각 조건별로 제조된 분말을 압분 및 소결하여 (U, Ce)O₂ 분말특성에 따른 소결성을 비교 조사하였다.

실험 결과로 부터 ball-milling 시간이 길어짐에 따라 입자들은 미세화되고, CeO₂ 함량이 증가할수록 압분, 소결밀도는 저하 하였으며, CeO₂는 소결성을 저하시키는 산화물임을 확인하였다. 10wt% CeO₂가 첨가된 (U, Ce)O₂ 분말의 경우, ball-milling 4시간 수행한 분말의 소결체가 기공의 수도 적고, 구형에 가까웠으며, 소결밀도가 가장 높았다. 이는 4시간 ball-milling한 (U, Ce)O₂ 분말이 비표면적이 크고 그의 packing ratio가 적절하였기 때문이다.

Abstract : We investigated the changes of (U, Ce)O₂ powder characteristics with CeO₂ contents and ball-milling time and then studied on the sintering properties with those (U, Ce)O₂ powder characteristics.

From the results of this study, it was concluded that the longer ball-milling time of (U, Ce)O₂ powder was, the finer its particle size was. Green and sintered densities were decreased with CeO₂ contents increase. And also CeO₂ was recongized deteriorating oxide on the UO₂ sintering. In case of the 10wt.% CeO₂ contents, (U, Ce)O₂ sintered pellet which was made of ball-milled powder for 4 hours had few pores and its pores got near to the sphere. And its sintered density had the highest. Because its powder had higher surface area and its packing ratio was appropriated much better than others.

1. 서 론

UO₂는 고융점 및 중성자 조사상태하에서의 안전성 등으로 여러 형태의 발전용 원자로의 핵연료로 사용되고 있다.^{1,2)} 이 UO₂는 결정학적으로 fluorite 구조를 갖는 이산화물으로써 산소 이온의 침입이나 감소를 포용하는 능력을 갖고 있어서 fluorite 구조를 갖는 다른 산화물 (LnO_{2-x}, Ln=Pr, Ce, Tb, Gd 및 AnO_{2-x}, An=Lu, Am, Cm, Bk, Cf)과 결합하여도 oxygen vacancies 또는 양이온의 감소로, 같은 fluorite 구조의 substoichiometric 산화물을 형성할 수 있다.³⁾

Fluorite 구조를 갖는 3원계 산화물 분말은 소결시 UO₂와 다른 산화물간에 고온에서 반응으로 인한 소결기구의 변화와 소결거동 등 이산화우라늄 분말과는 다른 양상을 띠우므로

이에 관한 연구가 진행중에 있다. 소결성에 미치는 요인은 분말특성, 압분조건, 그리고 소결온도, 시간 및 분위기 등이므로 고체반응에 관여되는 여러 인자를 고려한 제조공정상의 문제가 충분히 파악되고 해결되어야 한다.

3원계 산화물의 소결성을 연구하기 위해, UO₂와 fluorite 구조를 갖는 다른 산화물중 UO₂와 넓은 영역의 homogeneity range를 갖는 CeO₂를 선택하였으며,^{4~6)} (U_{1-y} Ce_y)O₂의 균질성을 증대시키기 위해서는 intensive milling 공정이 선행되어야만 한다.^{7,8)}

본 연구에서는 intensive milling 방법중 하나인 ball-milling 방법을 채택하고 ball-milling 시간과 CeO₂ 함량에 따른 (U_{1-y} Ce_y)O₂ 분말의 물리적 특성인 bulk 밀도, tapping 밀도 및 비표면적(Specific surface area)을 측정, ball-milling 조건에 따른 (U_{1-y} Ce_y)O₂ 분

말의 특성변화를 조사하고, 제조된 분말을 압분 및 소결하여 $(U_{1-y}Ce_y)O_2$ 분말의 특성에 따른 소결성을 비교 조사하였다.

2. 실험 방법

UO_2 와 CeO_2 의 초기분말은 한국원자력연구소에서 변환한 천연 UO_2 (EX-AUC UO_2)와 시약용 CeO_2 (순도 99.9%)를 사용하였으며, 그들의 물리적 성질은 Table 1과 같다. 한국원자력연구소에서 제조한 EX-AUC UO_2 분말은 granular 형태로 입자가 커서 유동도가 좋다. 그러나 입자가 크므로 해서 비표면적이 작으므로 이를 보완하기 위해 AUC[Ammonium Uranyl Carbonate, $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$] 입자를 UO_2 입자로 전환시키는 배소, 환원공정의 온도를 조정하여 표면에 개기공을 포집토록하여 비표면적을 증가 시켰다.⁹⁾

EX-AUC UO_2 에 CeO_2 첨가와 분말처리가 UO_2 분말의 소결에 미치는 영향을 연구하기 위해, ball-milling 조건은 원심력과 구심력이 균형을 이루어 ball들이 가장 큰 원거리를 비행할 수 있는 다음의 Sundrica식을¹⁰⁾ 이용하여 jar의 회전속도를 결정하였다.

$$N_o = 32/d^{1/2}$$

여기서, N_o 는 최적 회전속도(rpm), d 는 jar의 외경(m)이다. 상기식으로 부터 ball들이 최대로 비행할 수 있는 ball-milling jar의 회전속도는 80rpm이었다. 시료량은 jar 내적량의 20vol%, ball충전량은 50vol.%로 고정하였고, ball크기는 $\phi 20mm$, jar 및 ball의 재질은 순수 Al_2O_3 를 사용하였다. 이와같은 ball-milling

Table 1. Physical properties of UO_2 and CeO_2 used for experiments

Item	Observed value	
	UO_2	CeO_2
• Particle size (median)	23.6 μm	9.1 μm
• Bulk density	2.22g/cc	0.78g/cc
• Specific surface area(B.E.T.)	4.51m ² /g	11.98m ² /g
• Flowability	0.5g/cc	∞
• Moisture content	0.75%	0.69%
• O/U	2.24	

조건에서, CeO_2 함량은 10wt.%, 20wt.% 및 30wt.%로 변화 하였으며, ball-milling 시간은 2, 4, 6, 8 및 24hours으로 변화시켜 제조하였다.

실험과정은 크게 3원계, U-Ce-O, 산화물 분말제조, 압분, 소결 및 특성분석의 4개부분으로 구성되어 있으며 전체적인 실험절차는 Fig. 1에서 나타내었다.

2. 결과 및 고찰

가. $(U_{1-y}Ce_y)O_2$ 분말의 ball-milling 영향

Ball-milling 시간에 따른 $(U_{1-y}Ce_y)O_2$ 분말의 비표면적, 입자크기 및 분포 그리고 가가 조건에 따른 입자모양을 SEM으로 관찰하였다.

Fig. 2는 10wt.% CeO_2 가 첨가된 경우로써, ball-milling 시간에 따라 입자 크기 분포를 나타낸 것으로 일반적으로 ball-milling 시간이 길어짐에 따라 평균입자는 작아졌으며, 2시간일 경우 평균크기는 3.29 μm , 4시간일 경우 3.02 μm , 6시간일 경우 2.56 μm , 8시간일 경우 2.12 μm 그리고 24시간일 경우 1.12 μm 이었다.

Fig. 3은 ball-milling 시간에 따른 비표면적을 표시한 것으로, CeO_2 함량에 관계없이 ball-milling 4시간에서 비표면적이 증가하였으며, 그 이후는 약간의 차이는 있으나 변화가 완만

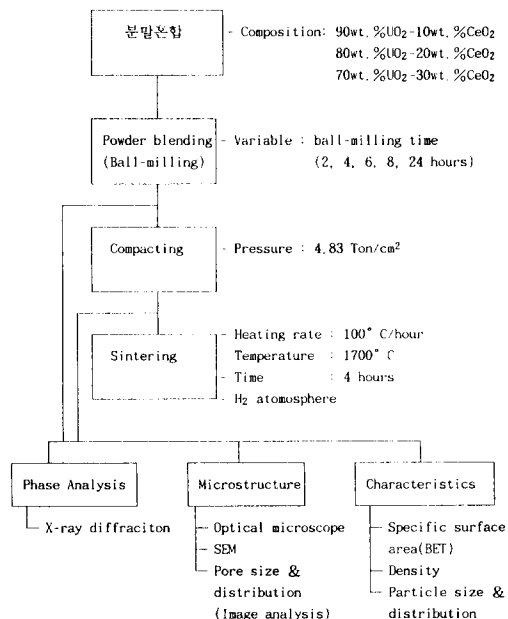


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure

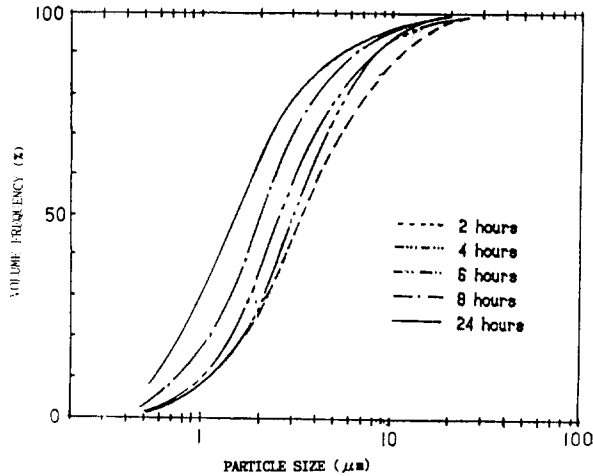


Fig. 2. Particle size distribution of 90wt.% UO₂-10wt.% CeO₂ with ball-milling time.

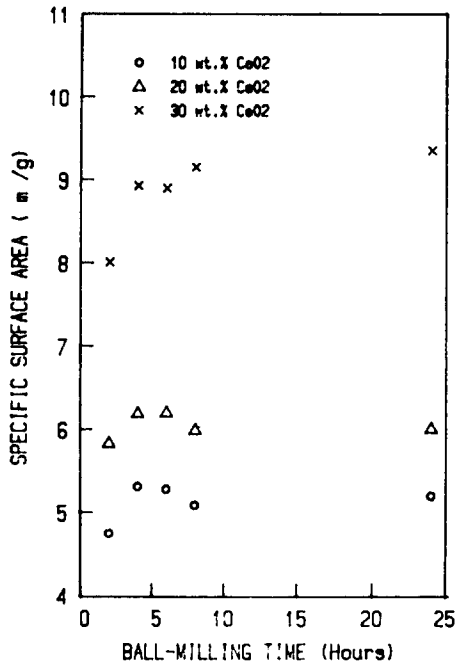


Fig. 3. Specific surface area changes with ball-milling time and CeO₂ content.

하였다. Fig. 2와 3을 비교해 보면, 일반적으로 입자가 작아질수록, 즉 ball-milling 시간이 길어 질수록 비표면적이 증가되어야 할 것으로 사료되나, 그렇지 못한것은 한국 원자력 연구소에서 제조한 EX-AUC UO₂ 분말은 비표면적 증가를 위해 과도하게 포집된 기공들이 ball-milling으로 분말이 미세화 되면서 포

집된 기공들이 감소되기 때문으로 사료된다.

Fig. 4는 ball-milling 시간에 따라 SEM으로 관찰한 particle morphology를 나타낸것으로 ball-milling 시간이 길어짐에 따라 분말입자가 미세한 것을 알 수 있었다. 그러나 여러종류 입자크기로 분포되었음을 알 수 있으나, packing ratio에 영향을 미치는 큰 입자와 작은입자의 비율은 SEM 관찰로부터는 정량적으로 측정할 수 없었다.

나. Ball-milling 시간에 따른 (U_{1-y} Ce_y)O₂ 분말 소결체의 특성변화

(1) 압분밀도

혼합분말의 소결정에 대한 ball-milling 효과를 관찰하기 위하여 Ex-AUC UO₂ 핵연료 소결체 제조시에 가장 적절한 압분압력이 4.83 Ton/cm²였으므로 이 압력으로 고정하고 일정함량(약 20g)이 장입되도록 하였으나 혼합분말의 유동도 차이로 압분체 칫수에는 약간의 차이를 나타냈다.

Fig. 5는 ball-milling 시간에 따라 압분체의 압분밀도(g/cc)를 나타낸것으로 CeO₂ 함량이 20 및 30wt.%일 경우는 ball-milling 시간이 길어짐에 따라 압분밀도가 증가하는 경향을 보이고 있으며, CeO₂ 함량이 10wt.% 일때는 압분밀도가 ball-milling 시간이 4시간일때 가장 큰 압분밀도를 보였으며 그이후는 약간 감소하는 경향을 보였다.

Sullivan 및 Palmer¹¹⁾에 의하면, 입자크기가 작을수록 packing ratio에 효과가 있으나, 큰 입자와 작은 입자크기 비율이 약 10:1이고, 그의 부피비율이 약 4:1일때 packing ratio에 가장 큰 효과가 있다고 하였다. Fig. 5에서 10wt.% CeO₂와 20 및 30wt.% CeO₂ 첨가시 압분밀도 변화가 상이하게 나타난 것은, 그 결과로 볼때 20 및 30wt.% CeO₂ 함량에서 ball-milling 시간이 길어짐에 따라 압분밀도가 증가하는 것은 입자크기 비율에 의한 packing ratio 영향보다는 분말입자 미세화 영향이 크기 때문으로 사료되며, 10wt.% CeO₂ 함량에서는 ball-milling 4시간 했을때가 가장 높은 압분밀도를 나타내는 것은 입자 미세화 영향뿐만 아니라 packing ratio에 영향을 주는 큰 입자와 작은입자의 비율이 가장 적절하기 때문으로 사료된다. 또한 압분밀도에 영향을

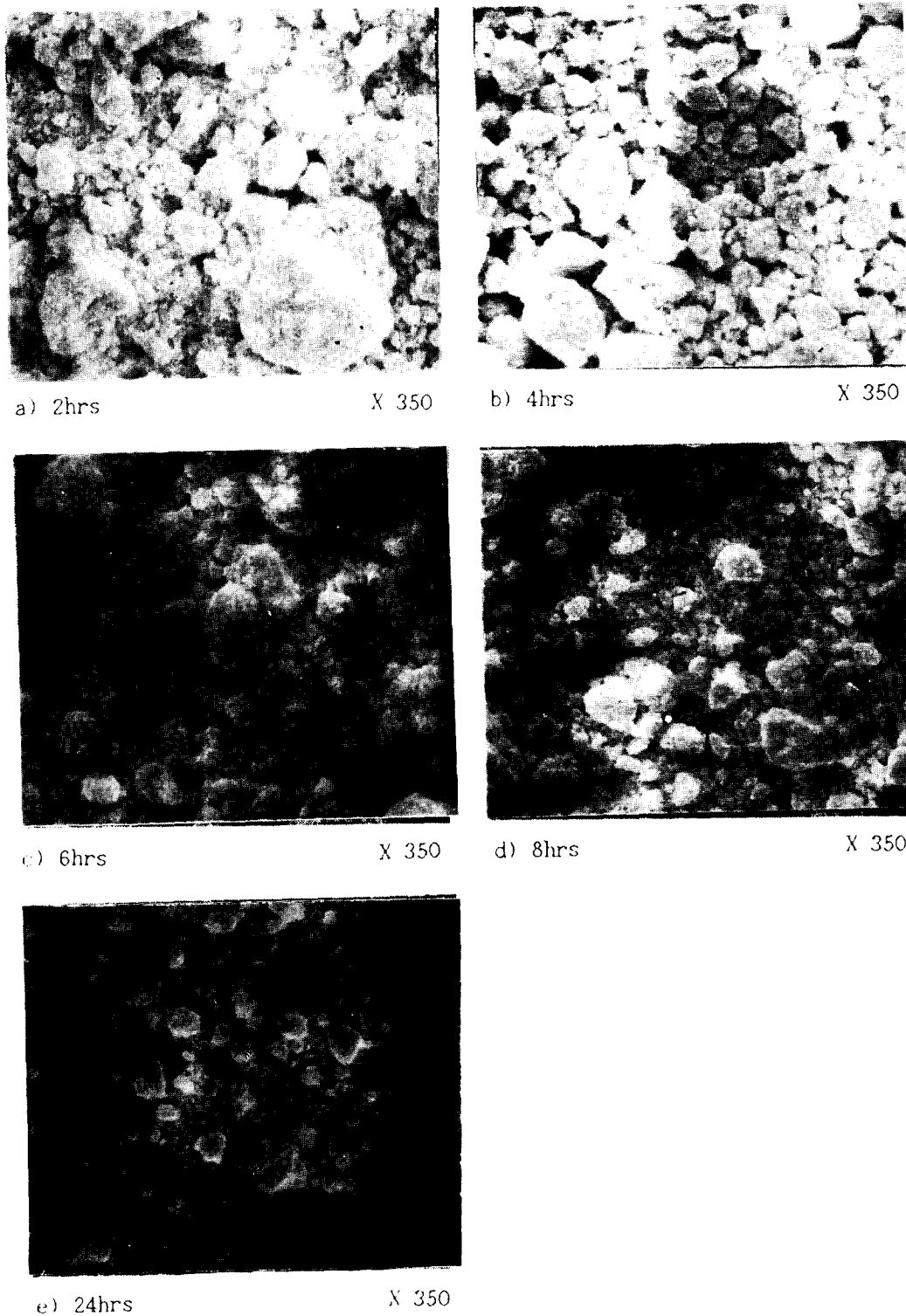


Fig. 4. Typical particle morphologies of the 90wt.% UO_2 -10wt.% CeO_2 with ball-milling time.

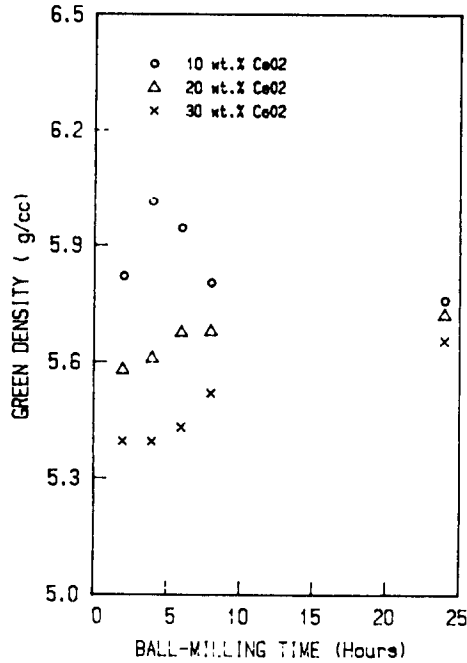


Fig. 5. Green density changes with ball-milling time and CeO₂ contents.

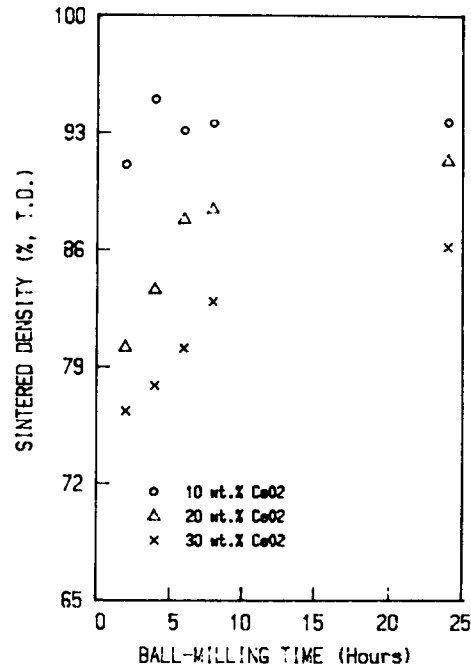


Fig. 6. Sintered density changes with ball-milling time and CeO₂ contents.

주는 요소는 분말의 유동도, 첨가량 변화 및 분말특성에 따라 압분조건을 달리하여야만 하나 본 연구에서는 동일한 압분조건으로 수행했기 때문에 나타난 결과로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 앞으로 CeO₂ 함량이 10wt.% 경우에 대해서 더 집중적으로 논의하겠다.

(2) 소결밀도

Fig. 6은 ball-milling 시간에 따른 소결밀도를 나타낸 것으로, CeO₂ 첨가량은 적을수록 ball-milling 시간을 길어질수록 소결밀도는 증가하는 경향으로 나타났다.

그러나 10wt.% CeO₂가 첨가된 (U,Ce)O₂ 경우에 있어서는, 소결밀도가 ball-milling 4시간일 경우가 가장 높게 나타났다. 이것은 (U, Ce)_yO₂ 분말의 ball-milling 영향에 따른 혼합분말의 특성 비교로부터, ball-milling 4시간에서 소결성에 중요한 변수인 소결구동력에 영향을 미치는 비표면적이 ball-milling 4시간에서 증가하였기 때문이다. 또한 압분밀도에서 논의 하였듯이, 4시간 ball-milling 했을때가 (U, Ce)O₂의 packing ratio가 가장 적합하기 때문에 압분밀도도 높고, 그로 인하여 소결밀도도 높게 나타난것으로 사료된다.

또한 ball-milling 4시간 이후에는 소결밀도의 변화가 완만하게 나타났다. 이러한 것은 EX-AUC UO₂ 분말에 포집된 개기공들이 ball-milling 시간이 경과함에 따라 소멸되므로, Fig. 3,4에 나타난 바와같이 소결성에 미치는 비표면적은 감소하고, 상대적으로 입자는 미세화 되었기 때문이다.

(3) 미세조직

Fig. 7,8,9는 10wt.% CeO₂가 첨가된 (U, Ce)O₂를 2,4 및 24시간 ball-milling 한후에 동일한 압력하(4.83Ton/cm²)에서 압분한후 수소 분위기 1700℃에서 4시간 소결한후에 (U, Ce)O₂ 소결체의 pore microstructure와 grain microstructure를 나타낸 것으로, 4시간 ball-milling 했을때가 기공(pore)수가 가장 적음을 알 수 있다. 또한 projected image에 의한 pore shape factor(기공원형도 계수)를 보면, Table 2에 나타낸 바와같이 ball-milling 4시간에서 가장 구형에 가깝다.

Fig. 10은 기공크기에 대한 그의 분포를 각 ball-milling 시간에 대해 표시한 것으로 ball-milling 4시간에서 기공의 크기가 균일하고 큰쪽으로 분포되어 있음을 알 수 있고, 소

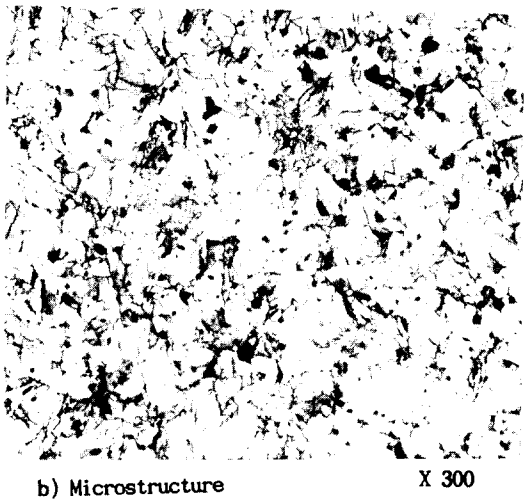
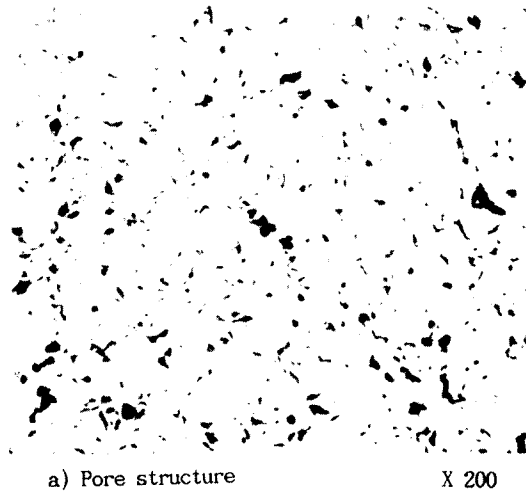


Fig. 7. Pore and grain microstructure of the (90wt.% UO₂-10wt.% CeO₂, 2hrs ball-milling) sintered pellet.

Table 2. Pore shape factor by projected image

Ball-milling time	Pore shape factor
2hours	0.67
4 "	0.79
6 "	0.68
8 "	0.77
24 "	0.69

* Pore shape factor = $4\pi A/P^2 \leq 1$

A : Pore area = $4\pi D^2/4$

D : Pore diameter

P : πD . (Pore을 원으로 가정할 경우)

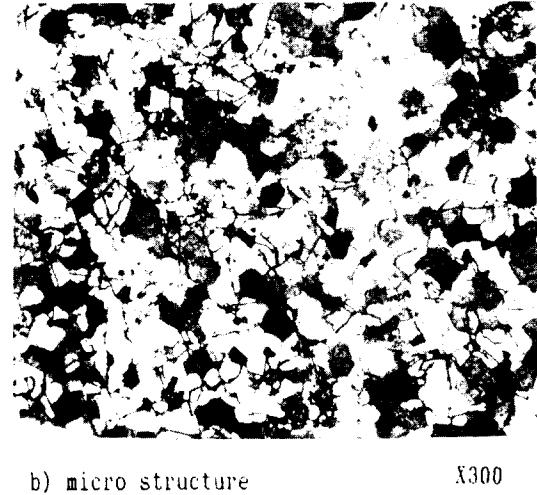
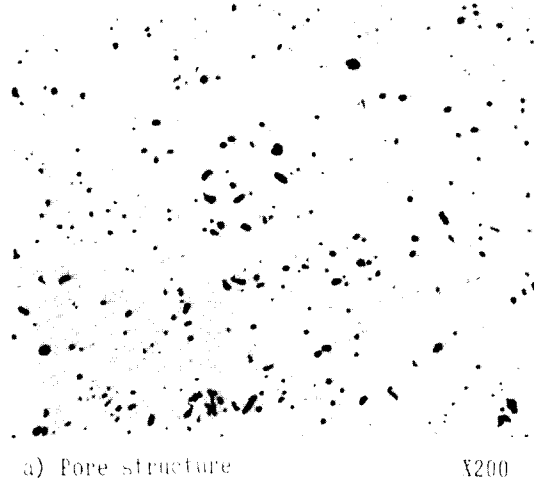


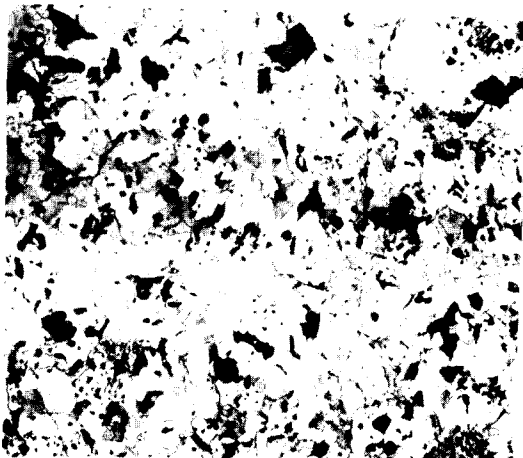
Fig. 8. Pore and grain microstructure of the (90wt.% UO₂-10wt.% CeO₂, 4hrs ball-milling) sintered pellet.

결밀도, pore microstructure 결과와도 일치한다. 이와같은 것은 packing ratio가 가장 적절할때 분말입자들이 형성할 수 있는 pore의 수는 적을 것이다. 또한 소결성이 좋을수록 소결체에 형성된 pore는 구형이며 조대화 된다는 이론에 의하면, ball-milling 4시간에서 가장 적절한 packing ratio를 나타내고 있음을 뒷받침해준다.

Fig. 7,8,9에서 본 바와같이 grain microstructure을 보면 ball-milling 시간에 따라 큰 차이를 나타내지는 않았으며 입자크기는 약



a) Pore structure X 200



b) Microstructure X 300

Fig. 9 Pore and grain microstructure of the (90wt. % UO₂-10wt. % CeO₂, 24hrs ball-milling) sintered pellet.

68 μ m 범위에 있었고 equi-axed grain structure 였다.

소결체의 고용체 형성여부를 알아보기 위해 30wt. % CeO₂을 혼합하여 ball-milling 4시간 수행후 소결전의 압분체나 소결후의 소결체에 대해 X-선 회절 diagram을 얻은것이 그림 11이며, 압분체에서는 UO₂ 및 CeO₂ 회절이 나타났으나 소결후(U_{0.7}, Ce_{0.3})O₂ 회절 peak만 나타났다. 이는 소결후 완전한 고용체를 형성하였음을 확인할 수 있었다. 또한 미세조직을 전체적으로 관찰하여 보면 grain-boundary

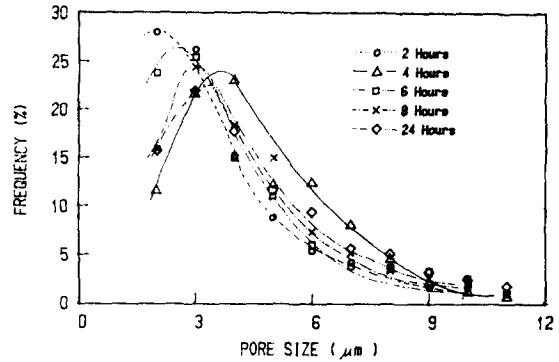


Fig. 10 Pore size distribution changes with ball-milling time on the 90wt. % UO₂-10wt. % CeO₂ sintered pelet.

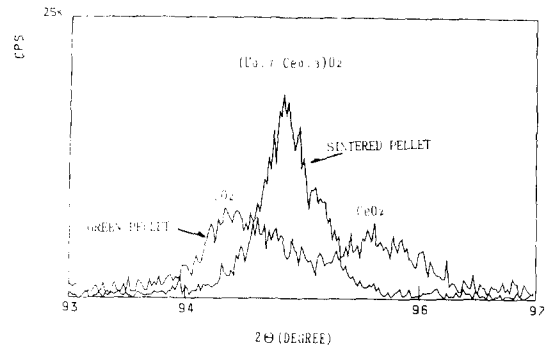


Fig. 11. X-ray diffraction pattern of the (70wt. % UO₂-30wt. % CeO₂) green and sintered pellet.

crack 뿐만아니라 inter-granular crack도 존재하였으며, 이 현상은 CeO₂의 영향인지, ball-milling의 영향인지 규명하지 못했으며 앞으로 계속 연구를 통해서 규명할 것이다.

4. 결 론

EX-AUC UO₂에 CeO₂ 첨가와 분말처리가 UO₂ 분말의 소결에 미치는 영향을 조사하기 위해 CeO₂ 첨가량 변화 및 ball-milling 시간에 따른 (U,Ce)O₂분말의 특성과 그들이 소결성에 미치는 영향을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. Ball-milling 시간이 길어짐에 따라 입자들이 미세화되었다.
2. CeO₂ 함량이 증가할수록 압분, 소결밀도

는 저하 하였으며, CeO_2 는 소결성을 저하시키는 산화물임을 알았다.

3. 압분밀도가 높은것이 소결밀도가 높았으며, ball-milling 4시간 수행했을때가 가장 높은 값을 나타냈으며, 이는 4시간 ball-milling 한 혼합분말이 비표면적의 현저한 증가와 그의 packing ratio가 적절하기 때문이다.

4. $1700^\circ C$, 4시간 수소분위기에서 소결한 $(U, Ce)O_2$ 소결체는 완전한 고용체를 이루고 있었다.

참 고 문 헌

1. C.H. Smity, Nuclear Reactor Materials, Addison-Wisley Publishing Co., New York, 153(1967)
2. B.M. Ma, Nuclear Reactor Materials, and Applications, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 163(1983)
3. O.T. Sorensen, L.Manes, C.M. Mari, and I. Ray, IAEA-SM-236/06, 405(1980)
4. W. Dorr and S. Hellman, J. Nucl. Mater. **140**, 7(1986)
5. D.J.M. Bevan and J. Kordis, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1509(1964)
6. T.L. Markin and L.E.J. Roberts, Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA, VIENNA, 693(1962)
7. D. Vollath, H. Elbel, and H. Wedeneyer, J. Nucl. Mater., **106**, 181(1982)
8. J. Chastang, H.Hue, and A. Lafaye, Powder Technology, **62**, 27(1990)
9. I.S. Jang and S.T. Hwang, KAERI/RR-1056/91(1991)
10. J. Sundrica, Inter.J. of Powder Metallurgy and Powder Technology, **17**, 4, 291(1981)
11. J.D. Sullivan and B.J.F. Palmer, AECL-9510(1987)