

## Dynamic Milling에 의한 $UO_2$ 분말 특성 변화가 밀도에 미치는 영향

김동주<sup>†</sup> · 나상호\* · 김연구\* · 이영우\* · 김용수

한양대학교 원자력공학과

\*한국원자력연구소 미래형원자로연료개발부

(2004년 4월 17일 접수; 2004년 6월 11일 승인)

### Effect of the $UO_2$ Powder Characteristic Changes by Dynamic Milling on the Density

Dongjoo Kim,<sup>†</sup> Sangho Na,\* Yeonku Kim,\* Youngwoo Lee,\* and Yongsoo Kim

Department of Nuclear Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea

(Received April 17, 2004; Accepted June 11, 2004)

#### 초 록

Dynamic Milling (DM) 방법에 의한  $UO_2$  분말의 특성 변화가 밀도에 미치는 영향을 조사하였다. 분쇄시간(0~8시간)의 증가에 따라 분말입자의 크기는 감소하며 둥근 형태를 지녔으며, 비표면적과 O/U 비는 증가하였다. 이러한 특성 변화에 의해 성형밀도는 증가한 반면에, 소결밀도는 감소하는 경향을 보였다. 소결밀도의 감소는 분말 분쇄과정에서 야기된  $UO_2$  분말의 O/U 비의 증가가 주된 영향을 미친 것으로 사료된다.

#### ABSTRACT

Effect of the  $UO_2$  powder characteristic changes by dynamic milling method on the density was investigated. particle size decreased and its shape was changed from irregular to round form with increasing milling time (0~8 h), while its specific surface area and O/U ratio increased. It was shown that the sintered density decreased, while green density increased with these powder characteristic changes. It could be considered that this decrement was affected by increased O/U ratio of the  $UO_2$  powder during dynamic milling.

**Key words :** Uranium dioxide, Mill, Dynamic milling, Sintered density, Powder preparation, O/U ratio

#### 1. 서 론

원자력발전의 연료로 사용되는 재료는 원자로의 형태에 따라  $UO_2$ , UN, UC 등 여러 가지 종류가 있다. 이 중에서 가장 일반적으로 사용되는 핵연료는  $UO_2$ 이며, 일반 분말야금 제조공정과 유사하게 혼합-분쇄-성형-소결 공정을 거쳐 제조된다. 이러한 공정 중에서 일반 세라믹 재료와 마찬가지로 분말 특성과 소결 조건 등에 의해 소결 특성이 영향을 받는다. 특히 분말 처리 방법에 의한 소결체 특성 변화는 실제 핵연료가 원자로에서 연소될 때 핵연료의 성능에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.<sup>1-3)</sup>

이러한 분말 처리 조건에 대하여 많은 연구가 진행되어, 이미 양산화 공정조건으로서 확립된 바 있으나, 좀 더 분쇄 효과와 균질성 등을 높이고 처리 과정을 줄이는 등

의 개량을 위해, Dynamic Milling (DM) 방식에 의한 분말 분쇄 방식을 개발하여 연구 중이다.<sup>1,4)</sup>

$UO_2$  핵연료 제조에 있어 DM을 포함하여 분말분쇄의 중요성에 대해 다음의 몇 가지를 언급할 수 있는데, 먼저 분쇄 효과 증대에 의해 분말의 크기 및 형상에 영향을 주어 비표면적 등 물리적 특성을 변화시켜, 최종적으로 성형체 및 소결체의 특성에 크게 기여한다. 두 번째로 균질성은 순수  $UO_2$  분말만을 이용한 핵연료의 경우는 기공 및 결정립의 크기 분포에 관계되며, 분말 분쇄 정도에 따라 이 크기 분포가 달라질 수 있다. 또한 원자로에서 사용되는 핵연료는 순수  $UO_2$  뿐 아니라, 여러 가지 목적에 따라 첨가물이 들어가는 경우가 있는데, 이러한 경우엔 분말 분쇄·혼합이 더욱 중요하다.<sup>5-8)</sup>

본 연구에서는 DM 과정을 거친  $UO_2$  분말의 특성을 관찰하였으며, 이에 따른 소결체의 특성도 조사하였다. 이러한 일련의 과정을 분쇄 시간별로 비교함으로써 DM에 의한 영향을 더욱 심도 있게 평가하였으며, 이로 인한 소결체 밀도 변화의 원인을 밝히고자 하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Dongjoo Kim  
E-mail : djkim92@hanmail.net  
Tel : +82-42-868-8867 Fax : +82-42-868-8868

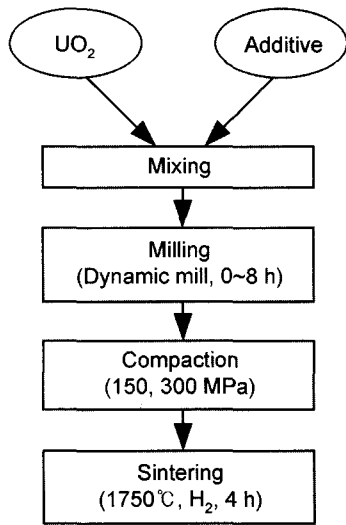


Fig. 1. Typical nuclear fuel fabrication process.

Table 1. Impurity Contents and Powder Characteristics in Initial IDR-UO<sub>2</sub> Powder (Certificate of Analysis from BNFL)

Element	Impurity (ppm)
C	30
Fe	15
Ca	<10
F	7
Mo	<6
Co	<4
Cu	<4
N	<4
Ni	<4
S	4
Si	<4
Zn	4
Cl	<3
Cr	3
Mg	<3
O/U ratio	2.149
Average particle size	2.130 ± 0.07 μm
Apparent density	0.953 g/cm <sup>3</sup>
Specific surface area	2.768 ± 0.057 m <sup>2</sup> /g

## 2. 실험방법

Fig. 1에 도시한 바와 같이 분말처리 및 소결체 제조 공정은 혼합-분쇄-성형-소결의 일반적인 공정을 거쳤다. 원료분말은 BNFL (British Nuclear Fuels plc)사의 IDR-UO<sub>2</sub> (Integrated Dry-Route) 분말을 사용(Table 1 참조)하였으며, DM을 이용하여 0, 0.5, 1, 2, 4, 8시간동안 각각 분쇄하였다. DM 장치에 대한 간략한 개략도는 Fig. 2에 나타낸 바

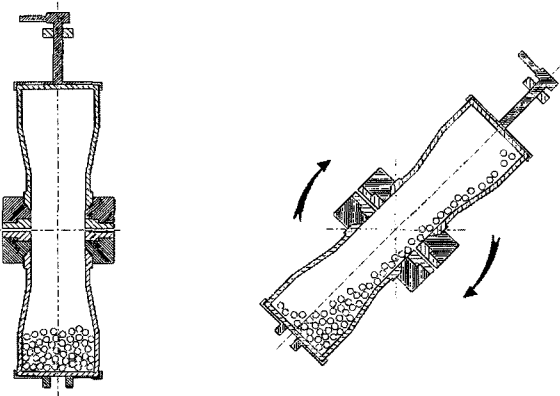


Fig. 2. Schematic diagram of Dynamic Milling apparatus.

와 같으며, 두개의 회전하는 jar 안의 zirconia ball이 분말을 분쇄하게 된다(분당 회전수 : 30, zirconia ball(직경: 8 mm) 장입량 : 30 vol%, 시료 : 100 g). 분쇄된 분말에 대해 겉보기 밀도(apparent density), 분말 형상 및 크기, 비표면적 등을 측정 관찰하였다. 분말 입자의 형상은 Scanning Electron Microscopy(SEM, Philips XL30)을 이용하여 관찰하였으며, 분말 입자 크기는 stirring되는 증류수에 laser를 투과시켜 측정(Malvern, Mastersizer)하고, 비표면적은 ASAP-2400 BET 장치를 이용하여 측정하였다. 또한 산화중량법을 이용하여 O/U ratio를 측정하였으며, X-ray diffractometry (MAC-M03XHF)를 통해 분쇄 분말의 peak pattern을 비교하였다.

분쇄 과정을 거친 분말은 복동식 유압 프레스를 이용하여 150, 300 MPa의 압력으로, 그리고 die wall lubrication 방식으로 윤활제(Zn stearate)를 사용하여 성형하였다. 소결은 1750°C, H<sub>2</sub> 분위기에서 4시간동안 수행되었는데, 5°C/min의 승온 속도로 진행하다가 윤활제의 휘발을 위하여 800°C에서 1시간동안 유지시간을 주었으며, 유지시간 후에는 4°C/min의 속도로 1750°C까지 도달시켰다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. DM에 의한 분말 특성 변화

시료의 분말특성-겉보기 밀도(apparent density), 비표면적(specific surface area), 입자크기(particle size), 그리고 O/U 비-등을 조사하였다. DM을 이용하여 원료 분말을 각각 0, 0.5, 1, 2, 4, 8시간 분쇄하였다. 시료의 겉보기 밀도는 ASTM의 권고에 따라 hall flowmeter [ASTM B212]를 통해 측정하여, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, DM 시간에 따라 증가하는 경향을 보였다. 또한 겉보기 밀도와 이론 밀도(theoretical density)의 비로써, 진비중(true density)을 계산하여 Fig. 3에 비교하였는데, 겉보기 밀도의 결과와 마찬가지로 DM 처리에 의해 분말 특성이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

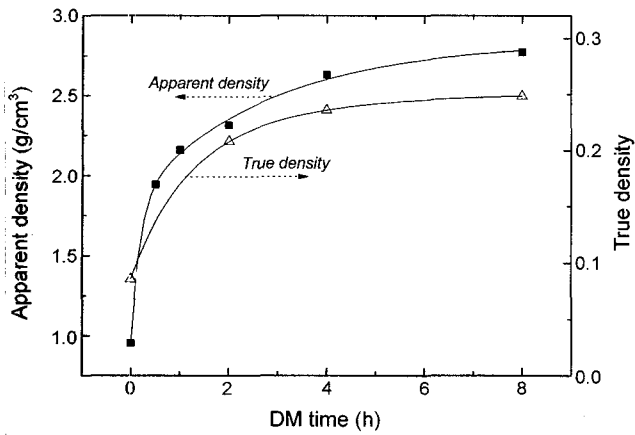


Fig. 3. Apparent and true density of milled  $UO_2$  powder with increasing DM time.

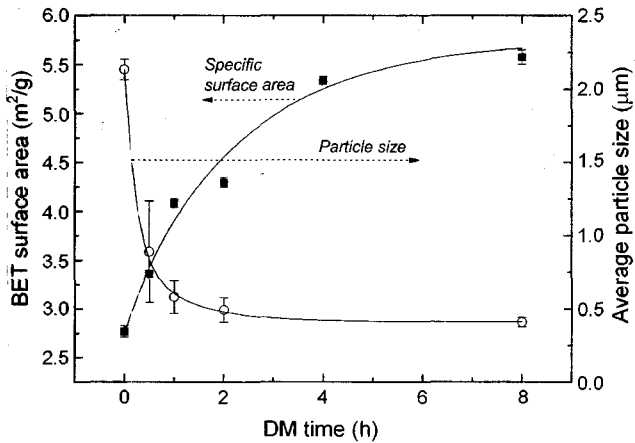


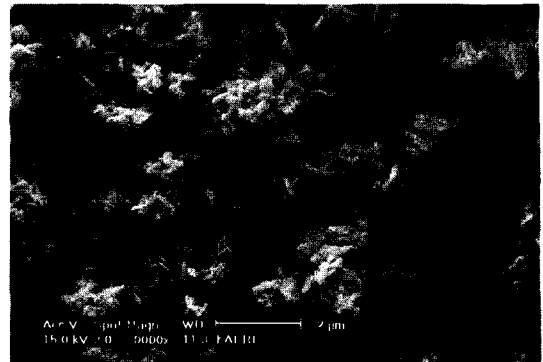
Fig. 4. Specific surface area and average particle size of milled  $UO_2$  powder with increasing DM time.

Fig. 4에 시료분말의 비표면적과 평균 분말입자 크기의 측정 결과를 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이, DM 시간에 따라 시료분말의 비표면적은 증가하는 반면에, 평균 분말입자 크기는 감소하는 경향을 보였다. 특히 분말입자 크기는 처음 0.5~1시간에서 크게 감소하였으며, 그 이후엔 거의 포화되는 경향을 보였다.

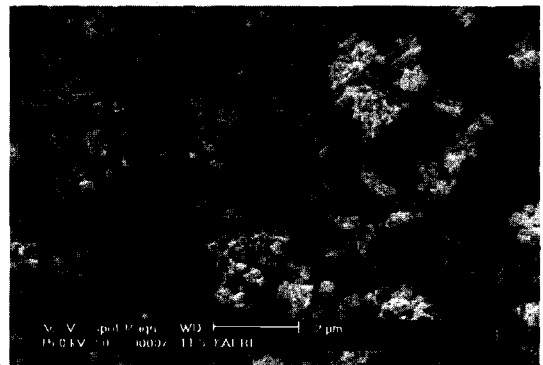
또한 Fig. 5(a)와 (b)는 각각 DM 분쇄 전후의 분말의 형상 사진으로, Fig. 5(a)는 원료분말, 그리고 Fig. 5(b)는 4시간동안 DM 분쇄한 것이다. 사진에서 보는 바와 같이 분말 분쇄 전후의 형상 차이는 분명하게 확인할 수 있다. 분쇄 전에는 입자가 크고 불규칙한 모양의 형상이, 분쇄 후에는 작고 둥근 형태로 바뀌는 것이 뚜렷하게 나타났다.

### 3.2. DM에 의한 성형체 및 소결체 특성 변화

분쇄 시간에 따라 변화된 분말 특성은 Fig. 6에 도시한 바와 같이, 성형 밀도에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 즉, 동일한 성형 압력 하에서 DM 시간 증가에 따라 성형 밀도는 증가하였으며, 성형압 증가에 따라서도 또한 증가



(a)



(b)

Fig. 5. Particle shape of  $UO_2$  powder with increasing DM time (a) no milling and (b) DM time=4 h; SEM morphology.

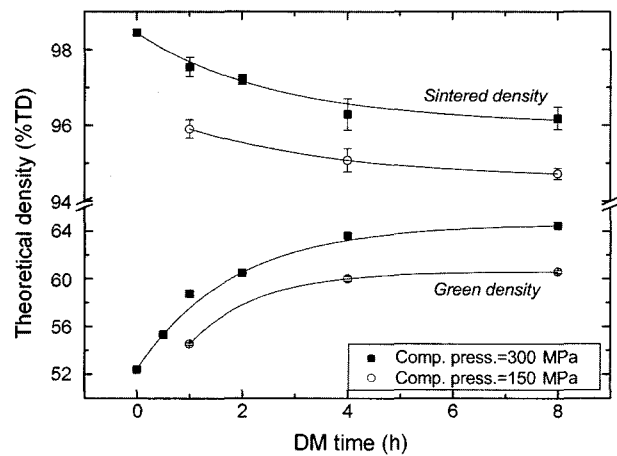


Fig. 6. Green and sintered density of  $UO_2$  pellet using milled powder (compaction pressure : 150, 300 MPa, sintering condition :  $1750^\circ C$ ,  $H_2$ , 4 h).

하였다. 이러한 DM 시간에 따른 성형 밀도 증가는, 겔보기 밀도 증가로 인하여 분말의 충전율이 향상되었기 때문이다.

제조된 성형체를  $1750^\circ C$ ,  $H_2$  분위기에서 4시간동안 소결하여, 소결체 형성 과정에서의 수축 현상(shrinkage)과 소결 밀도, 기공 크기 및 그 분포 그리고 결정립 크기 및 그 형상을 관찰하였다.

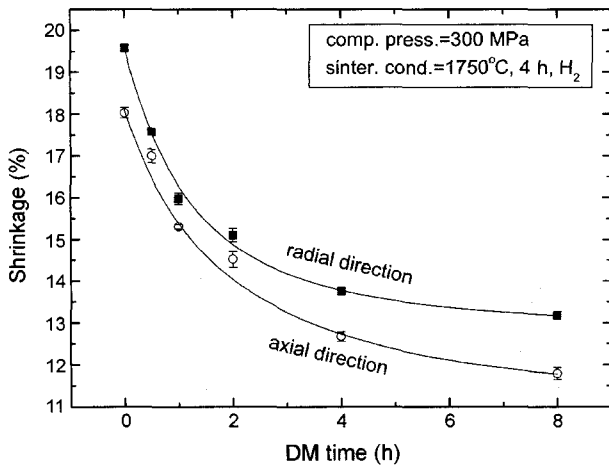


Fig. 7. Shrinkage of  $UO_2$  pellet in the sintering (compaction pressure : 300 MPa, sintering condition :  $1750^\circ C$ ,  $H_2$ , 4 h).

소결 중 고밀화(densification)에 따른 수축 현상은 소결체의 반경(radial), 축(axial) 방향으로 각각 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. DM 시간의 증가에 따라 수축율(shrinkage, %)은 감소함을 보였다. 또한 거의 비슷하긴 하지만, 반경 방향이 축방향에 비해 약간 더 수축됨을 확인하였는데, 이는 성형체 제조 시에 상하방향으로 압력을 가함에 따라 축방향의 수축을 변화보다는 반경방향이 크게 나타나는 것으로 사료된다.

밀도 변화는 Fig. 6에서 보는 바와 같이, 성형 압력에 관계없이 성형밀도의 증가에도 불구하고 소결밀도는 감소하였다. 이에 대한 원인은 후술하는 바와 같이 과잉산소(excess oxygen)가 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Fig. 8에 소결체의 기공 크기 분포를 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 DM 시간이 증가할수록 기공도(porosity)는 증가하고 있지만, 기공크기는 작은 쪽으로 천이됨을 보여준다. 한편 결정립 크기는 DM 시간에 따라서 크게 변화하지 않고  $9 \pm 1 \mu m$ 의 거의 비슷한 크기를 갖는 것으로 나타났다.

### 3.3. 분쇄 분말의 O/U 비 및 XRD 측정

앞에서 언급한 바와 같이 DM 처리 과정에 의해 향상된 분말 특성은 성형밀도를 증가시켰다. 일반적으로는 소결밀도 또한 증가하여야 하나 이와는 상반된 경향 즉 감소되는 것으로 나타났다. 즉, 원료 분말이 분쇄 과정을 거침으로써 비표면적이 커지고, 분말입자가 작고 부드럽게 되는 등의 소결 밀도를 향상시킬 수 있는 분말 특성을 보였으나, 결과적으로 소결 밀도는 DM 시간의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다.

이러한 원인을 파악하기 위해 분말 분쇄 시간에 따른 소결체의 기공크기분포, 분쇄분말의 O/U 비, 그리고 XRD pattern을 관찰하였으며, 그 결과를 각각 Figs. 8, 9와 10에

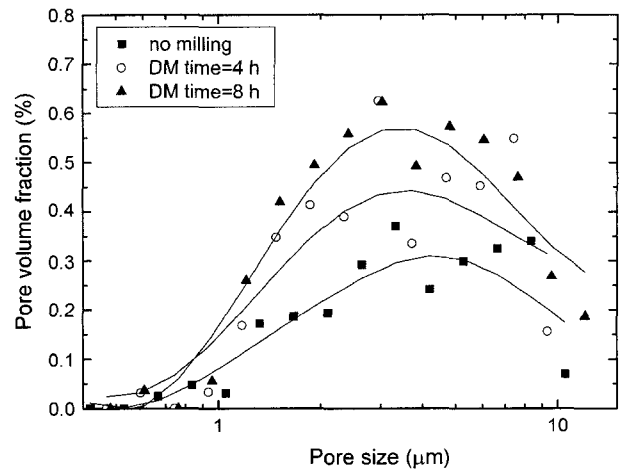


Fig. 8. Pore distribution of sintered  $UO_2$  pellet (DM time=0, 4, and 8 h).

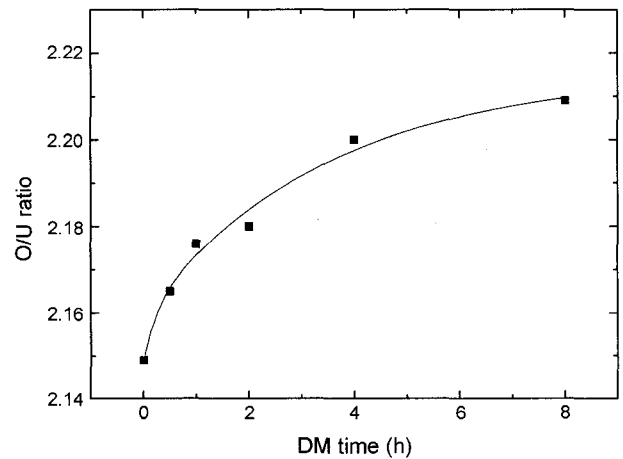


Fig. 9. O/U ratio change during Dynamic Milling.

도시하였다. Fig. 9에 도시한 바와 같이 분말의 O/U 비는 분쇄 시간에 따라 증가하였다. DM 시간에 따라 O/U 비가 증가한 것은 DM의 충격·전단 메커니즘에 의해 분말을 미분쇄 시키면서 생긴 열에 의해 O/U 비가 증가한 것으로 사료된다. O/U 비가 높아진 분말은 과잉산소를 다량 포함하게 되었으며, 이러한 과잉산소는 수소분위기의 소결 과정에서 기공을 형성시켜, 결과적으로 소결 밀도가 감소된 것으로 사료된다.<sup>11)</sup>

O/U 비에 대한 밀도 변화는 문헌에 따라 상반된 결과로 나타났지만,<sup>12)</sup> 고찰해 본 결과, O/U 비가 2.15 이하인 약간의 과잉산소가 존재할 때는  $UO_2$ 에서  $UO_{2+x}$ 로 변화하면서 기지(matrix) 내의 O와 U 원자의 확산률(diffusion rate)이 증가하여 소결 속도가 증가하고, 이로 인해 소결 밀도가 높아진다. 하지만, 더 많은 과잉산소, 즉, O/U 비가 2.15 이상인 경우에는 오히려 소결 밀도를 감소<sup>13-15)</sup>시키는 것으로 나타났다. 즉, 앞서 언급한 수소분위기 소결에서의 과잉산소에 의한 기공 형성뿐 아니라, 과잉산소

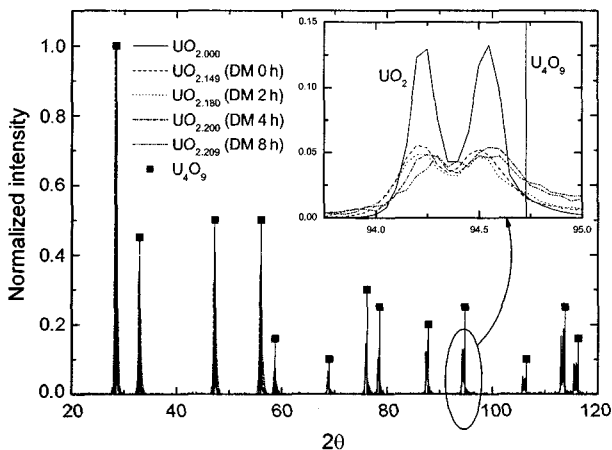


Fig. 10. XRD patterns of  $\text{UO}_2$  and  $\text{UO}_{2+x}$  milled using Dynamic Milling.

에 의한 지나친 소결성 증가가 오히려 성형체의 표면에서의 급속한 소결을 야기시켜 소결체 내에 미세한 폐기공(closed pore) 형성을 예상할 수 있다.<sup>15)</sup> Fig. 8에 도시한 바와 같이 DM 시간에 따라 평균 기공크기는 작아지면서 기공도는 증가하는 결과가 이러한 예상을 뒷받침한다.

Fig. 10에 DM 시간에 따른 분말의 normalized XRD pattern을 도시하였다. 그림에서 확대한 부분은  $\text{K}\alpha_1$ 과  $\text{K}\alpha_2$  peak가 잘 분리되고 좌우 대칭이 가장 잘 표현되는  $90^\circ$  부근의 peak( $\sim 94.3^\circ$ )를 비교한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 O/U 비가 2.00인  $\text{UO}_2$ 에서는  $\text{K}\alpha_1$ 과  $\text{K}\alpha_2$ 의 peak가 뚜렷이 나타나는 반면에 DM 시간이 증가함에 따라 peak가 점점 낮아지면서 broad해지는 현상을 보였다. 이것은 Fig. 10에 표시한 바와 같이 분쇄가 진행됨에 따라  $\text{U}_4\text{O}_9$  ( $\text{UO}_{2.25}$ ) peak에 가까워지는<sup>9-11)</sup> 즉, DM 시간에 따라 O/U 비가 증가하는 것을 보여준다.

#### 4. 결 론

Dynamic Milling(DM)에 의한 분말 특성 변화가 소결체 특성에 미치는 영향을, 분말 분쇄시간에 따라 관찰하였다. 특히, 소결 밀도 감소에 미친 영향을 평가하기 위해 O/U 비 및 XRD 측정을 수행하였다.

1. DM 시간에 따라 겉보기 밀도와 비표면적은 증가하였으며, 분말 입자 크기는 감소하였다. 그리고 분말의 형상은 다듬어져 구형에 가깝도록 변화하였으며, O/U 비는 증가하였다.

2. 분말 특성의 변화는 성형 및 소결 밀도에 영향을 미쳐 성형 밀도는 증가하고, 소결 밀도는 감소하는 현상을 보였다. 밀도 감소에 따라 기공도는 증가하였으나, 평균 기공크기는 감소하는 경향을 가졌다.

3. 분말 특성의 향상과 이에 따른 성형 밀도의 증가 등에도 불구하고 소결 밀도는 감소하였다. 이것은 분말 분

쇄 과정에서의 발열에 의한 O/U 비 증가가 영향을 미친 것으로 사료된다. 즉, 과잉산소가 다량 생성되어, 밀도 감소와 다수의 미세 기공 형성을 야기시킨 것으로 사료된다.

#### REFERENCES

1. S. H. Na, K. H. Kim, S. H. Kim, Y. W. Lee, and M. J. Ryu, "Pore Size and Its Distribution as a Function of Sintered Density of  $\text{UO}_2$ -20 wt%  $\text{CeO}_2$  Pellets," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [6] 572-76 (2003).
2. H. S. Kim, C. Y. Joung, S. H. Kim, B. H. Lee, Y. W. Lee, D. S. Sohn, and S. H. Lee, "Study on the Sinterability and Pellet Properties of  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  Oxide," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [11] 1108-12 (2002).
3. H. S. Kim, S. H. Kim, Y. W. Lee, and S. H. Na, "Research Papers : Microstructural Analysis on  $\text{UO}_2$  and  $\text{UO}_2$ -4 wt%  $\text{CeO}_2$  by Using Additives in Reducing and Oxidizing Atmospheres," *J. Kor. Nucl. Soc.*, **28** [5] 458-66 (1996).
4. S. H. Na, S. H. Kim, Y. W. Lee, and D. S. Sohn, "Research Papers : Effect of Ball-Mill Treatment on Powder Characteristics, Compaction and Sintering Behaviors of ex-AUC and ex-ADU  $\text{UO}_2$  Powder," *J. Kor. Nucl. Soc.*, **34** [1] 60-7 (2002).
5. D. I. R. Norris and P. Kay, "Oxygen Potential and Lattice Parameter Measurements in  $(\text{U}, \text{Ce})\text{O}_{2-x}$ ," *J. Nucl. Mater.*, **116** 184-94 (1983).
6. T. Fujino, N. Sato, and K. Yamada, "A Refined Analysis of Oxygen Potential of  $\text{M}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$  by Lattice Statistics Based on the Grand Partition Function and the Foly Methods," *J. Nucl. Mater.*, **223** 6-19 (1995).
7. K. Yamada, S. Yamanaka, T. Nakagawa, and M. Uno, "Study of the Thermodynamic Properties of  $(\text{U}, \text{Ce})\text{O}_2$ ," *J. Nucl. Mater.*, **247** 289-92 (1997).
8. K. S. Kim, J. H. Yang, K. W. Song, and G. M. Kim, "Phase Separation of Gd-Doped  $\text{UO}_2$  and Measurement of Gd Content Dissolved in Uranium Oxide," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [9] 916-20 (2003).
9. J. S. Kim, Y. N. Choi, C. H. Lee, S. H. Kim, and Y. W. Lee, "Crystal Structure Analysis of Uranium Oxides," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [11] 967-72 (2001).
10. H. Kleykamp and R. Pejsa, "X-Ray Diffraction Studies on Irradiated Nuclear Fuels," *J. Nucl. Mater.*, **124** 56-63 (1984).
11. J. Belle, "Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications," *Naval Reactors, Division of Reactor Development, United States Atomic Energy Commission*, 1961.
12. T. R. G. Kutty, "Densification Behavior of  $\text{UO}_2$  in Six Different Atmosphere," *J. Nucl. Mater.*, **305** 159-68 (2002).
13. J. Belle and B. Lustman, "Properties of  $\text{UO}_2$ ," *WAPD-184*, Sept. 1957; "Fuel Elements Conference, Paris," *TID-7546*, pp. 442-515, Mar. 1958.
14. C. H. Chalder, N. F. H. Bright, D. L. Paterson, and L. C. Watson, "The Fabrication and Properties of  $\text{UO}_2$  Fuel," in "Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva," **6** 590-611 (1958).
15. K. S. Lee, "Introduction to Nuclear Fuels," *Korea Atomic Energy Research Institute*, 2001.