

UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말에서 소결온도, 소결분위기 및 Li<sub>2</sub>O 첨가에 따른 소결성 변화

김시형, 정창용, 김한수, 나상호, 이영우

한국원자력연구소

요 약

UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말에서 소결온도(1600, 1700°C), 소결분위기(H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-7vol.%H<sub>2</sub>) 및 Li<sub>2</sub>O 첨가량(0.05-0.2wt%)에 따른 소결성의 변화를 관찰하였다. UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>를 attrition mill에서 2 시간까지 분쇄한 후, 1700°C에서 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-7vol.%H<sub>2</sub> 분위기에서 소결하면 소결밀도가 각각 10.46, 10.36 g/cm<sup>3</sup>이지만, 각 분위기에서 소결체내의 결정립크기가 일정하지 않고 Ce agglomerate도 소결체내의 여러 곳에 분포되어 있어 분말처리만으로 소결성을 개선하는데는 한계가 있었다. 반면에, UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>에 0.1wt%Li<sub>2</sub>O를 첨가하여 1 시간동안 분쇄한 후, 1600°C에서 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-7vol.%H<sub>2</sub> 분위기로 소결하면 밀도는 각각 10.51, 10.48 g/cm<sup>3</sup>이었고, 결정립크기는 각각 8.9, 42.1 μm이었다. 즉, Li<sub>2</sub>O의 첨가에 의해 밀도와 결정립크기가 모두 증가했으며, H<sub>2</sub> 분위기보다는 N<sub>2</sub>-7vol.%H<sub>2</sub> 분위기에서 결정립이 더 크게 성장하였고, 1700°C에서도 유사한 경향을 나타내었다. UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>와 이 조성에 0.1wt%Li<sub>2</sub>O를 첨가한 분말들을 H<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>-7vol.%H<sub>2</sub> 분위기에서 소결하여 기공크기 및 기공부피의 변화를 관찰한 결과, H<sub>2</sub> 분위기에서 소결하였을 때는 Li<sub>2</sub>O의 첨가에 의해 치밀화가 주로 일어났고, 반면에 N<sub>2</sub>-7vol.%H<sub>2</sub> 분위기에서 소결하면 Li<sub>2</sub>O의 첨가에 의해 작은 기공은 소멸되고 큰 기공이 생성되었다.

1. 서 론

원자력발전소에서 주로 사용되고 있는 UO<sub>2</sub> 소결체는 분말의 성형, 소결 및 표면연삭 등 일반적인 요업공정으로 제조된다. 그러나, UO<sub>2</sub>에 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 PuO<sub>2</sub> 등을 혼합하여 소결체를 제조할 경우에는 기존의 UO<sub>2</sub> 제조공정 이외에 분말처리 공정을 추가하여야 한다. UO<sub>2</sub>에 PuO<sub>2</sub>를 첨가하여 혼합핵연료 소결체를 제조할 때의 문제점은 주로 소결밀도 저하, 결정립 성장의 둔화, 그리고 소결체내에서의 Pu의 분포가 일정하지 않다는 데에 있으며, 이러한 현상은 PuO<sub>2</sub>의 첨가량이 많을수록 두드러질 것으로 예상된다. 현재까지 상용화된 혼합핵연료 제조공정으로 SBR[1], OCOM[2], MIMAS[3] 공정 등이 있으나, 아직까지는 제조된 핵연료의 건전성(performance)에 대한 검증이 계속되고 있는 단계로 볼 수 있다. 이 공정들은 주로 분말처리 방법에 따라서 분류된 공정들로서, PuO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할 경우에는 분말처리 방법만으로는 소결성을 개선하기에는 한계가 있다. 따라서 이를 개선하기 위해서는 분말처리 단계뿐만 아니라, 소결분위기와 dopant 첨가 등에 대한 연구가 병행되어야 할 것이다.

본 연구에서는 혼합핵연료의 소결성을 관찰하기 위해 PuO<sub>2</sub>와 고온 물리화학적 성질이 유사한 CeO<sub>2</sub> 분말을 이용하여 모의실험을 하였으며, UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말을 attrition mill에서 분

쇄한 후, 소결온도와 소결분위기를 바꾸거나,  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 첨가하였을 때의 밀도, 기공크기 및 결정립크기 변화를 통해 소결특성을 분석하였다.

## 2. 실험방법

사용된  $\text{UO}_2$  분말은 영국의 BNFL(British Nuclear Fuel plc)에서 IDR 공정으로 제조된 것으로서, 평균입자크기 및 비표면적은 각각 2.24,  $2.27\text{m}^2/\text{g}$ 이며 분말의 O/U비는 2.13 이었다.  $\text{CeO}_2$ (Aldrich) 분말은 평균입자크기가  $6.66\mu\text{m}$  이고, 순도는 99.9% 이었다.  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말 및 이 분말에  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 0.05, 0.1, 0.2 wt% 씩 장입된 분말을 Turbula에서 2 시간 혼합한 후, attrition mill에서 1 시간 또는 2 시간 동안 분쇄를 하였다. 분쇄된 분말 4g씩을 윤활제인 zinc stearate가 도포된 press에 장입한 후, 2, 3, 4 ton/cm<sup>2</sup>로 성형하고, 이것들을 각각 1600°C 및 1700°C에서 4 시간 동안  $\text{H}_2$  및  $\text{N}_2$ -7vol.% $\text{H}_2$  분위기에서 소결하였다. 소결체의 밀도는 수침법(water immersion)으로 측정하였고, 소결체의 기공크기는 image analyzer로 측정한 후, saltykov[4] 분석법을 이용하여 기공분포도를 구하였다. 그리고, 결정립크기는 linear intercept 법으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말을 attrition mill에서 1시간 및 2 시간 동안 분쇄했을 때, 입자크기는 각각  $0.46\mu\text{m}$ 와  $0.42\mu\text{m}$ 이었고, 비표면적은 모두  $3.76\text{m}^2/\text{g}$ 으로서 분쇄시간에 따른 비표면적의 변화는 없었다.

Fig. 1은  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말을 attrition mill에서 1 시간 또는 2 시간 동안 분쇄한 후, 2, 3, 4 ton/cm<sup>2</sup>로 성형하여, 1600°C 및 1700°C에서  $\text{H}_2$  분위기로 소결하였을 때의 성형밀도에 대한 소결밀도의 변화이다.  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말을 1 시간 동안 분쇄한 후, 1600°C에서  $\text{H}_2$  분위기로 소결했을 때는 밀도가 2, 4 ton/cm<sup>2</sup>에서 각각  $9.41\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $9.79\text{g}/\text{cm}^3$ 로서 성형밀도의 증가에 따라서 소결밀도도 증가하는 경향을 나타내었다. 이 분말을 1700°C에서  $\text{H}_2$  분위기로 소결했을 때는 2, 4 ton/cm<sup>2</sup>에서 소결밀도가 10.34, 10.36 g/cm<sup>3</sup>로서 1600°C에서 보다 많이 증가하였으나, 성형밀도의 증가에 따른 소결밀도의 증가는 거의 없었다. 2 시간 분쇄된  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$ 도 1600°C에서 소결되면 성형밀도가 증가함에 따라서 소결밀도가 증가하였으나, 1700°C에서는 소결밀도가 10.45-10.46 g/cm<sup>3</sup>로서 성형밀도의 증가에 따른 소결밀도의 변화가 거의 없었다.

Fig. 2는  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$ 를 attrition mill에서 1시간 및 2 시간 동안 분쇄한 후, 4 ton/cm<sup>2</sup>으로 성형하고, 1700°C에서  $\text{H}_2$  또는  $\text{N}_2$ -7vol.% $\text{H}_2$  분위기로 소결하였을 때의 밀도를 나타낸 것이다. 1 시간 및 2 시간 분쇄된 분말 모두  $\text{N}_2$ -7vol.% $\text{H}_2$  분위기에서 보다  $\text{H}_2$  분위기에서 밀도가 더 높았다. 2 시간 분쇄된  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  분말이  $\text{H}_2$  분위기로 소결되었을 때는 소결체의 대부분 영역에서 평균결정립크기가  $4\mu\text{m}$ 이었으나, 소결체의 표면근처에서는  $7\mu\text{m}$  정도 되는 부분도 있었다.  $\text{N}_2$ -7vol.% $\text{H}_2$  분위기로 소결되었을 때는,  $\text{H}_2$  분위기에서 보다는 전체적으로 결정립크기가 성장하였으나, 여전히 3- $4\mu\text{m}$  크기의 결정립이 분포된 부분도 있었다. 이와 같이,  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$ 는 분쇄를 2시간까지 하고, 소결온도를 1700°C까지 높여도 결정립크기가 작거나 불균일한 조적을 나타내어 분말처리만으로는 소결성을 향상시키는데에 한계가 있음을 알

수 있었다.

Fig. 3은  $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 와 이 분말에  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 각각 0.05, 0.1, 0.2 wt%씩 첨가한 분말들을 1 시간 동안 attrition mill에서 분쇄하고,  $4 \text{ ton}/\text{cm}^2$ 로 성형하여  $1600^\circ\text{C}$ ,  $1700^\circ\text{C}$ 에서 각각  $\text{H}_2$  및  $\text{N}_2\text{-7vol}\%\text{H}_2$  분위기로 소결하였을 때 소결밀도 변화에 대한 결과이다. 소결온도와 소결분위기에 따라서 차이가 나지만  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 첨가됨으로서 소결밀도가 많이 증가하였다.  $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 를  $1600^\circ\text{C}$ 에서  $\text{H}_2$  분위기로 소결하였을 때에는 밀도가  $9.79 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이었으나,  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 0.05wt%만 첨가하여도 밀도가  $10.46 \text{ g}/\text{cm}^3$ 로 크게 증가하였으며,  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 더 첨가할 경우 소결밀도가 약간씩 더 증가하였다. 그러나  $1600^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2$  소결조건 외에는  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 0.1wt% 이상 첨가하면 밀도는 오히려 약간씩 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 4는  $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 와  $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2\text{-0.1wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ 를 attrition mill에서 1 시간 동안 분쇄한 후,  $4 \text{ ton}/\text{cm}^2$ 로 성형하여  $1600^\circ\text{C}$ 에서  $\text{H}_2$  및  $\text{N}_2\text{-7vol}\%\text{H}_2$  분위기에서 소결하였을 때, 소결체내의 기공크기에 대한 기공부피 변화이다.  $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 가  $\text{H}_2$  분위기에서 소결되었을 때에는  $3\text{-}9\mu\text{m}$  크기의 기공들이 주로 분포하고 있었으며, 이 분말을  $\text{N}_2\text{-7vol}\%\text{H}_2$  분위기로 소결하면  $\text{H}_2$  분위기에 비교해서 기공의 분포도는 변화하지 않고 기공부피만 전체적으로 줄어들었다.  $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2\text{-0.1wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ 를  $\text{H}_2$  분위기에서 소결하면  $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 에 비교하여 기공의 분포도는 변화가 없으나, 기공부피가 많이 감소하는 것으로 보아서  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 첨가에 의해 치밀화가 많이 일어났음을 알 수 있었다. 반면에,  $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2\text{-0.1wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ 를  $\text{N}_2\text{-7vol}\%\text{H}_2$  분위기에서 소결하면  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 첨가하기전과 비교해서,  $3\mu\text{m}$  이하의 기공들은 소멸되고  $8\mu\text{m}$  이상의 기공들이 주로 분포하는 것으로 보아서  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 첨가에 의해 작은 기공은 소멸되고 큰 기공이 생성됨을 알 수 있었다.

Fig. 5는  $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 에  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 0.05, 0.1, 0.2 wt%씩 첨가한 분말을  $4 \text{ ton}/\text{cm}^2$ 로 성형한 후,  $1600^\circ\text{C}$ ,  $1700^\circ\text{C}$ 에서  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{-7vol}\%\text{H}_2$  분위기로 소결하였을 때에 결정립크기 변화에 대한 결과이다.  $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 에 0.05wt%  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 첨가한 분말을  $1600^\circ\text{C}$ 에서  $\text{H}_2$  분위기로 소결하였을 때에 결정립크기는  $7.5\mu\text{m}$ 이었으며, 0.2wt%  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 첨가되면 약  $13.6\mu\text{m}$ 까지 증가하였다. 그러나,  $\text{N}_2\text{-7vol}\%\text{H}_2$  분위기로 소결하였을 때에는 결정립성장 거동이 달랐다. 0.05 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 첨가된 분말이  $\text{N}_2\text{-7vol}\%\text{H}_2$  분위기에서 소결되면 결정립크기는 약  $10.3\mu\text{m}$  이었으나, 0.1, 0.2wt%  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 첨가되면 결정립크기가 각각 43.1,  $46.3\mu\text{m}$ 까지 증가하였다.  $1700^\circ\text{C}$ 에서  $\text{H}_2$  분위기로 소결되었을 때에는  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 0.2wt%까지 첨가되어도 결정립크기는 약  $18.6\mu\text{m}$ 였다.  $1700^\circ\text{C}$ 에서  $\text{N}_2\text{-7vol}\%\text{H}_2$  분위기로 소결되었을 때에는 0.05, 0.2 wt%  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 첨가된 경우의 결정립크기는 각각 15.1,  $49.5\mu\text{m}$  이었다. 이것으로 보아서  $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 에는  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 0.1wt%까지 첨가하고,  $1600^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2\text{-7vol}\%\text{H}_2$  분위기에서 소결하면 결정립이 큰 소결체를 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 여기서,  $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2$ 에  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 첨가한 분말이  $\text{H}_2$  분위기보다는  $\text{N}_2\text{-7vol}\%\text{H}_2$  분위기에서 소결되었을 때 결정립성장이 더 많이 일어난 것은 다음으로 설명될 수 있다. 즉,  $\text{H}_2$  분위기에서 소결하면 Ce 원자가  $\text{Ce}^{4+}$ 보다는  $\text{Ce}^{3+}$ 으로 많이 존재하게 되어 소결체내에서  $\text{Ce}'$ 가 생성되고, 고용된 Li은  $\text{Li}\cdot$ 이 됨으로서 서로 결합하여  $(\text{Li}\cdot\text{Ce}')$  cluster가 생성되어 Li 첨가에 의한  $\text{V}_\text{O}^{4+}$  생성효과가 적어지게 된다. 반면에,  $\text{N}_2\text{-7vol}\%\text{H}_2$  분위기에서 소결하면 소결중에  $\text{Ce}^{3+}$ 의 분율이  $\text{H}_2$  분위기에서 보다는 적게 존재할 것이고, 따라서 첨가된 Li이  $\text{H}_2$  분위기에서 보다는  $\text{V}_\text{O}^{4+}$ 의 생성에 더 많이 기여하여 결정립 성장이  $\text{N}_2\text{-7vol}\%\text{H}_2$  분위기에서 많이 일어

나게 된 것으로 사료된다.

Fig. 6은  $UO_2$ -5wt% $CeO_2$ 에  $Li_2O$ 를 0.05, 0.1 wt%씩 첨가한 분말을 1600°C에서  $H_2$  및  $N_2$ -7vol.% $H_2$  분위기에서 소결하였을 때의 미세조직 사진이다. Fig. 6(a)는  $UO_2$ -5wt% $CeO_2$ -0.05wt% $Li_2O$ 를  $H_2$  분위기에서 소결하였을 때의 조직으로서 소결체의 표면은 2-3 $\mu m$ 의 결정립들이 분포하고 있었으며, 내부쪽에서는 평균 7.5 $\mu m$ 의 결정립들이 형성되어 있었다. 소결체 내부에서는  $UO_2$ -5wt% $CeO_2$ 에서 관찰되던 미세 결정립 cluster가 거의 관찰되지 않았다. Fig. 6(b)는 이 분말을  $N_2$ -7vol.% $H_2$  분위기로 소결하였을 때의 조직으로서 전체적으로  $H_2$  분위기에서 보다 결정립이 성장해 있음을 알 수 있었다. 또한,  $H_2$  분위기에서와는 다르게 표면이라고 해서 결정립크기가 작은 것이 아니었고, 일부 표면에서는 그 내부에서 보다 큰 결정립이 형성된 곳도 있었다. 소결체내부에서도 큰 결정립만 형성되어 있는 것이 아니라, 일부에서는 미세한 결정립의 cluster도 형성되어 있어서,  $N_2$ -7vol.% $H_2$  분위기에서는 소결거동이 균일하지 않다는 것을 알 수 있었다. Fig. 6(c)는  $UO_2$ -5wt% $CeO_2$ -0.1wt% $Li_2O$ 를  $H_2$  분위기에서 소결한 조직으로서, Fig. 6(a)에서 보다 결정립이 약간 더 커졌고, 또한, 결정립계 및 결정립내에서 기공이 많이 소멸되었음을 알 수 있었다.  $UO_2$ -5wt% $CeO_2$ -0.1wt% $Li_2O$ 를  $N_2$ -7vol.% $H_2$  분위기에서 소결하였을 때에는 결정립크기가 약 42 $\mu m$ 로 성장하였고, 0.05wt% $Li_2O$ 를 첨가한 경우보다 조대한 기공들이 결정립계 및 결정립내에 고르게 분포하고 있었다.(Fig. 6(d)).

#### 4. 결 론

1.  $UO_2$ -5wt% $CeO_2$ 를 attrition mill에서 2 시간까지 분쇄한 후, 1700°C에서  $H_2$  및  $N_2$ -7vol.% $H_2$  분위기로 소결하였을 때, 소결체내에는 수십  $\mu m$  크기의 Ce agglomerate도 분포되어 있고, 결정립크기 또한 균일하지 않아 분말처리만으로는 소결성을 개선할 수 없었다.
2.  $UO_2$ -5wt% $CeO_2$ 에  $Li_2O$ 를 첨가하면  $H_2$ ,  $N_2$ -7vol.% $H_2$  분위기에 관계없이 소결밀도는 증가하는 경향을 나타내었으나, 결정립성장은  $H_2$  분위기보다는  $N_2$ -7vol.% $H_2$  분위기에서 많이 일어났다.
3.  $UO_2$ -5wt% $CeO_2$ 와  $UO_2$ -5wt% $CeO_2$ -0.1wt% $Li_2O$ 를  $H_2$  또는  $N_2$ -7vol.% $H_2$  분위기에서 소결하여  $Li_2O$ 가 소결에 미치는 영향을 관찰한 결과,  $H_2$  분위기에서는 치밀화가 주로 일어난 반면에,  $N_2$ -7vol.% $H_2$  분위기에서는 작은 기공은 소멸되고 큰 기공이 생성되는 경향을 나타내었다.
4.  $UO_2$ -5wt% $CeO_2$ -0.1wt% $Li_2O$ 를  $H_2$  분위기에서 소결하면 결정립크기는 작지만 비교적 균일한 분포를 나타내는 반면에,  $N_2$ -7vol.% $H_2$  분위기에서는 결정립성장이  $H_2$  분위기에서 보다는 많이 일어났으나 결정립크기가 소결체내에서 균일하지 않은 경향을 나타내었다.

#### 5. 참고문헌

- [1] Hugh M. Macleod et al., Nucl. Tech., 1-2(1993)3
- [2] Horst Roepenack et al., Nucl. Tech., 77(1987)175
- [3] P. Deramaix et al., Nucl. Tech., 102(1993)47
- [4] S. A. Saltykov, Stereology edited by H. Elias, Proc. Second Int. Cong. for Stereology, New York : Springer-Verlag, (1967)163

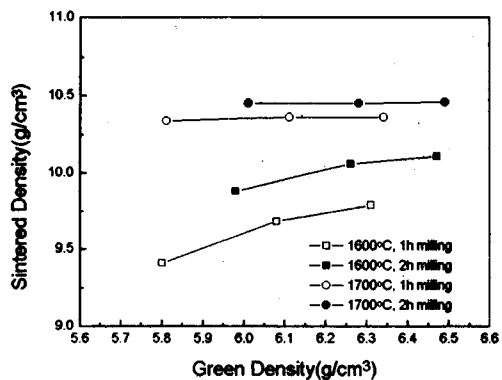


Fig. 1 Variation of sintered density depending on milling time, green density, sintering temperature in  $UO_2-5wt\%CeO_2$

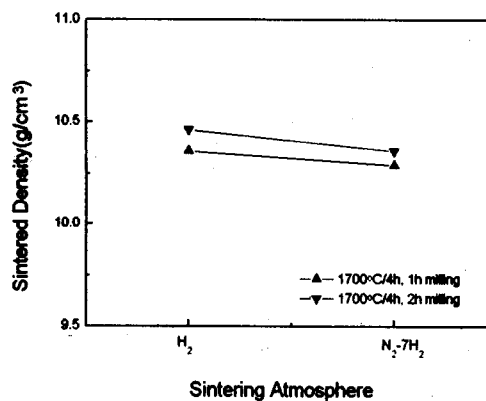


Fig. 2 Variation of sintered density depending on milling time, and sintering atmosphere in  $UO_2-5wt\%CeO_2$

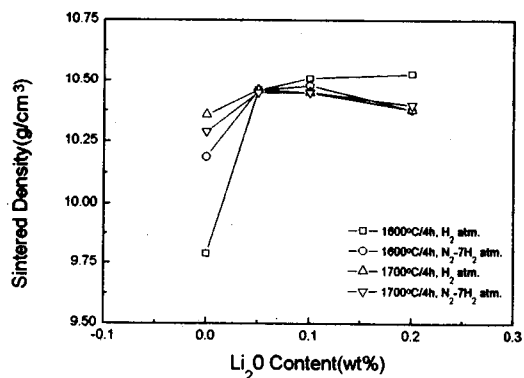


Fig. 3 Variation of sintered density depending on  $Li_2O$  content, sintering temperature and sintering atmosphere in  $UO_2-5wt\%CeO_2$

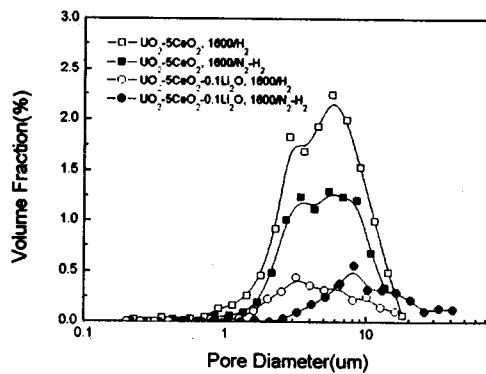


Fig. 4 Variation of pore volume fraction depending on  $Li_2O$  content and sintering atmosphere in  $UO_2-5wt\%CeO_2$

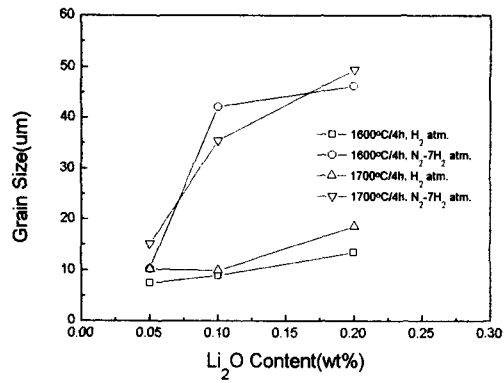


Fig. 5 Variation of grain size depending on Li<sub>2</sub>O content, sintering temperature and sintering atmosphere in UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>



Fig. 6 Optical micrographs of UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>-0.05wt%Li<sub>2</sub>O((a),(b)) and UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>-0.1wt%Li<sub>2</sub>O((c),(d)) sintered at 1600°C  
 (a) H<sub>2</sub> atm. (b) N<sub>2</sub>-7vol.%H<sub>2</sub> atm.  
 (c) H<sub>2</sub> atm. (d) N<sub>2</sub>-7vol.%H<sub>2</sub> atm.