

Batch attrition mill과 dynamic ball mill에서 분쇄된 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말의 소결특성 변화

김시형 a, 김연구 a, 김한수 a, 나상호 a, 이영우 a, 김동주 b.  
 a 한국원자력연구소 대전광역시 유성구 덕진동 150, exodus@kaeri.re.kr  
 b 한양대학교 서울시 성동구 행당동 17

1. Introduction

경수로형 발전소에서 가장 많이 사용되고 있는 순수 UO<sub>2</sub> 핵연료는, 특별한 분말처리 과정을 거치지 않은 UO<sub>2</sub> 분말이 성형 및 소결에 의해 제조되며, 소결체의 밀도는 약 95%T.D., 결정립크기는 약 8um 정도이고, 미세조직은 비교적 균일하게 구성되어 있다. 그러나, UO<sub>2</sub> 분말에 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는PuO<sub>2</sub>등을 혼합하여 소결체를 제조할 때에는 분쇄처리를 하지 않으면 조직이 불균일하고 균열 등도 생성될 수 있어서, 혼합핵연료를 제조하는 국가에서는 각각 특유의 분쇄장치를 사용하고 있다[1-3].

본 연구에서는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된UO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 분말이 batch attrition mill과 dynamic ball mill에서 분쇄된 후 소결되었을 때, 분쇄특성이 각 소결체의 밀도 및 결정립크기에 미치는 영향을 비교하였다.

2. Methods and Results

실험에 사용된 분말은 IDR-UO<sub>2</sub>로서, 평균 입자크기는 약 0.2μm, O/U비는 2.14이다. UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말에 0, 0.1, 0.3, 0.5wt%의 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 각각 첨가한 후 Turbula mixer에서 1시간 혼합하였고, batch attrition mill로 1시간 또는 dynamic ball mill로 3시간 분쇄하였다. 분쇄된 분말은 zinc stearate가 0.2wt% 첨가되거나, die-wall lubrication 된 후에 3 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형되었고, 각 성형체는 1700℃에서 N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>-8%CO<sub>2</sub> 분위기로 4시간 동안 소결되었다. N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>-8%CO<sub>2</sub> 분위기로 소결된 시료는 O/M비를 2.0으로 맞추기 위해 냉각 중에 N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>만 흐르게 하였다. 재소결 거동을 관찰하기 위해 소결체를 1700℃에서 H<sub>2</sub> 분위기로 24시간 동안 가열하였으며, 밀도는 수침법(water immersion method)으로 측정하였고, 결정립크기는 linear intercept 법으로 측정하였다.

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말이 UO<sub>2</sub>에 첨가되어 환원성분위기에서 소결되면, Ta 원자는 U 원자를 치환하게 되어 우라늄공공(vacancy)을 형성하게 된다. 이온 결합을 하는 우라늄 산화물에 공공이 생성되었으므로, 우라늄 이온의 확산속도가 빠르게 되어 결정립 크기를 증가하게 된다. 순수 UO<sub>2</sub>의 결정립 크기가 약 8um이었으나, UO<sub>2</sub>-0.3wt%Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 약 50um까지 증가하게 되었다[4].

UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말에 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 ~ 0.5wt%까지 첨가하여 소결하였을 때의 밀도변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 사각형의 open symbol은 N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub> 소결체를 재소결한 것이고, 원형의 open symbol은 N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>-8%CO<sub>2</sub> 소결체를 재소결한 것이며, Fig. 2에도 동일하게 적용된다. Undoped UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>와 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>가 N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub> 분위기에서 소결되었을 경우, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가되기 전의 밀도는 97.1%T.D. 이었고 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가되면 밀도가 약 2%T.D.까지 증가하였다. N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub> 분위기에서 소결한 시료를 재소결하였을 경우, 각 조성에서 재소결전 보다 약 2%T.D.씩 증가하는 경향을 나타내었다. N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>-8%CO<sub>2</sub> 분위기에서 소결된 시료는 N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>에서 보다 소결밀도가 낮아지는 경향을 나타내었는데, 이것은 1700℃에서 O/M비를 조절하기 위해 개스를 N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>-8%CO<sub>2</sub> 분위기에서 N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>바꿀 때 소결체내에 응력이 발생함한 것으로 사료되며, 이로 인해 N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>-8%CO<sub>2</sub> 분위기에서 소결된 시료 중에는 미세 균열이 조금씩 생성되기도 하였으며, 또한, 환원성 분위기에서 보다 많은 기공이 관찰되고 있다. 각 조성의 소결체를 재소결하면 밀도는 재소결전 보다 약 1%T.D.씩 증가하였다.

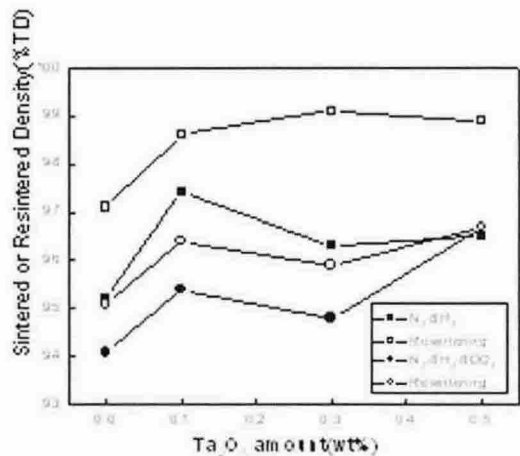


Fig. 1 Variation of sintered density of UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> (milled by batch attrition mill) as a function of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amount and sintering atmosphere

그러나, UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>와 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말을 dynamic ball mill에서 분쇄한 후 N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>-8%CO<sub>2</sub> 분위기에서 소결하였을 경우에는 소결체내에 균열이 거의 관찰되지

않았으며, 이것으로 보아서 분말의 불균일도가 높을수록 (batch attrition mill에서 분쇄된 경우) 응력이 크게 작용함을 알 수 있었다.

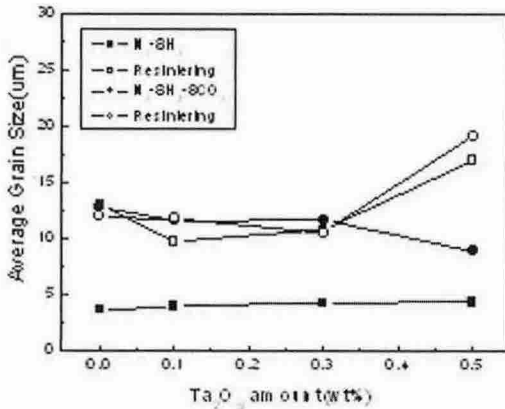


Fig. 2 Variation of average grain size of UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> (milled by batch attrition mill) as a function of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amount and sintering atmosphere

Table 1. Variation of sintered density and average grain size of UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>(milled by dynamic ball mill) as a function of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amount and sintering atmosphere

		0wt %	0.1wt %	0.3wt %	0.5wt %
Sintered Density (%TD)	N <sub>2</sub> -8H <sub>2</sub>	98.9	99.5	99.7	99.6
	N <sub>2</sub> -8H <sub>2</sub> -8CO <sub>2</sub>	97.4	96.4	98.2	98.2
Grain Size (um)	N <sub>2</sub> -8H <sub>2</sub>	6	8	8	8
	N <sub>2</sub> -8H <sub>2</sub> -8CO <sub>2</sub>	10	18	27	27

UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>와 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말을 batch attrition mill과 dynamic ball mill에서 분쇄한 후 환원성분위기에서 소결하였을 때는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>의 결정립 성장에 영향을 거의 주지 않았다. CeO<sub>2</sub>는 환원성분위기에서 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 환원이 되는데, 환원된 Ce 원자는 U 원자를 치환할 경우, 원자의 차이로 인하여 effective negative charge를 띠게 된다. 이로 인해서 Ta가 첨가되었을 때 생성될 수 있는 우라늄 공공의 생성효과를 소멸하게 되므로 결정립 성장 효과가 거의 없었던 것으로 사료된다. 재소결하면 결정립이 성장하였는데, undoped UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>에서 많이 존재하고 있던 미세 결정립 cluster가 재소결 중에 없어진 것이 주요한 원인이 되었다. N<sub>2</sub>-8%H<sub>2</sub>-8%CO<sub>2</sub>

분위기에서는 분쇄 장치에 따라서 다른 결과가 관찰되었는데, 즉, batch attrition mill에서 분쇄되었을 경우에는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 ~0.3wt%까지 첨가되어도 결정립크기가 거의 증가하지 않은 반면에(Fig. 2), dynamic ball mill에서 분쇄된 경우에는 Table 1에서 관찰되는 것처럼 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 0.1wt%만 첨가되어도 결정립크기가 크게 증가하기 시작하였다. 이것으로 보아서 분말의 균질도가 소결특성을 크게 변화시킬 수 있음을 알 수 있었다.

### 3. Conclusion

1. Batch attrition mill과 dynamic ball mill에서 분쇄된 분말을 환원성 분위기에서 소결하였을 경우, 분쇄장치에 관계없이 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 의한 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>의 결정립크기 증가가 거의 없었다.
2. 산화성 분위기에서 소결되었을 경우, batch attrition mill에서 분쇄된 분말은 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가되어도 결정립크기가 거의 증가하지 않은 반면에, dynamic ball mill에서 분쇄된 분말은 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>첨가로 인해 결정립크기가 많이 증가하였다.

### REFERENCES

[1] Horst Roepenack et al., Nucl. Tech., 77(1987)175  
 [2] P. Deramaix et al., Nucl. Tech., 102(1993)47  
 [3] Hugh M. Macleod et al., Nucl. Tech., 102(1993)3  
 [4] H.S. Kim, S.H. Kim, Y.W. Lee, S.H. Na, J. Kor. Nucl. Soc., 28[5] 458-466 (1996).