

Attritor milling에 의한 $UO_2 - 4wt\% CeO_2$ 분말의 혼합 및 혼합분말의 특성변화

김시형, 김한수, 송근우, 나상호, 이영우, 손동성
한국원자력연구소

요 약

UO_2 및 CeO_2 분말을 turbular mixer에서 혼합, 또는 attritor mill에서 분쇄한 후, 각 분말의 특성변화와 이에 따른 소결특성의 변화를 관찰하였다. 혼합된 분말은 평균입자크기와 비표면적이 각각 $22.9\mu m$, $5.1g/cm^3$ 이었고, 2시간 분쇄된 분말은 $0.5\mu m$, $6.7g/cm^3$ 이었다. 혼합분말로 성형할 경우의 소결밀도는 성형압력의 증가에 관계없이 약 $9.6 g/cm^3$ 로서 매우 낮았고, 2시간 분쇄된 분말은 $10.35 g/cm^3$ 이상으로 나타나, 혼합핵연료 소결체 제조시 분쇄공정이 반드시 필요함을 나타내었다. 분쇄된 분말을 환원성분위기에서 소결할 경우에는 분쇄시간이 증가함에 따라 결정립이 $8\mu m$ 까지 증가하였는데 이것은 CeO_2 분말의 미세화와 함께 Ce 성분이 균질하게 분포되었기 때문으로 사료된다. 그러나 산화성분위기에서는 분쇄시간이 증가할 때 평균결정립크기는 $6\mu m$ 로서 변화가 거의 없었다.

1. 서론

우라늄자원의 한정된 매장량으로 인하여 핵분열물질인 플루토늄을 발전소에 이용하기 위한 연구가 1950년대말부터 미국, 벨지움 등에서 시작되어 왔다. 최근에는 핵무기의 해체로 인하여 많은 양의 플루토늄이 나오게 됨에 따라 이 자원을 이용하는 연구가 더욱 활발해질 전망이다. 따라서 천연자원이 부족한 우리나라에서도 핵연료의 안정적 확보를 위하여 이러한 공정의 개발을 서둘러야 할 것으로 보인다. Pu의 취급은 여러면으로 고려하여야 할 사항이 많고 물질의 확보가 매우 예민한 것으로 이미 알려져 있으며, 확보가 된다 하더라도 취급할 수 있는 특수한 기술과 시설이 필요하다. 이러한 점을 감안하여 플루토늄과 물리화학적 성질이 유사한 CeO_2 분말을^{1,2)} 대용재료로 사용하여 혼합분말의 처리 및 소결특성을 연구하고자 하였다. 분말처리를 위해서 attritor mill과 ball mill 두 장치를 비교한 결과 분쇄효율은 attritor mill이 훨씬 우수하여³⁾ 본 실험에서는 attritor mill을 이용하여 분말처리를 하였다.

본 연구에서는 UO_2 분말에 CeO_2 를 첨가하여 tubular mixer에서 혼합한 것과 attritor mill에서 혼합 및 분쇄처리를 한 분말들의 특성을 분석하였다. 또한 분말처리 공정과 소결분위기의 변화가 소결특성 및 결정립크기 변화에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

사용된 UO_2 분말은 AUC 변환공정에 의해 제조된 것이며 평균입자크기는 약 $25\ \mu m$ 이다. CeO_2 분말(Strem Chemical Co.)은 순도가 99.9%이며 평균입자 크기는 $9\ \mu m$ 이다. Tubular mixing에서는 UO_2 에 4 wt%의 CeO_2 를 첨가한 분말을 혼합기(tubular mixer)에서 24 시간 동안 혼합하였다. Attrition milling의 경우에는 분말을 attritor mill에 장입하여 10, 30, 60, 120분 동안 각각 150 r.p.m.의 속도로 혼합 및 분쇄하였다. (이후에는 tubular mixing된 분말은 “혼합분말”, attrition milling된 분말은 “분쇄분말”로 명명하였다).

Zinc stearate 윤활제를 die 벽에 도포한 후, 혼합분말 14 g을 장입하고 single acting hydraulic press로써 200, 300, 400 MPa 압력으로 각각 성형하였다. 이들 성형체는 $1700^\circ C$ 수소분위기에서 4시간 동안 환원소결하거나, $1250^\circ C$, $CO_2/CO(=7/2)$ 혼합가스 분위기에서 5 시간 동안 산화소결하였다.

분말의 입자크기 및 분포를 laser-light scattering method에 의해 측정하였고, 분말의 형상과 비표면적은 주사전자현미경과 B.E.T. 방법으로 각각 관찰하였다. 소결체의 밀도는 수침법(immersion method)으로, 결정립크기는 linear intercept 방법으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

AUC를 하소하여 제조된 UO_2 분말은 평균입자 크기가 약 $25\ \mu m$ 이며, 그림 1(a)에서 보는 바와 같이 구형의 형상을 가지므로 유동성이 우수하여 granulation 공정을 거치지 않고 분말을 직접 성형할 수 있다. 그리고 이 분말은 $0.1\ \mu m$ 크기의 secondary crystallite가 서로 응결(aggregate)되어 한 입자를 이루고 있으며 입자내에는 많은 crack이 존재하기 때문에 비표면적이 약 $4.8\ m^2/g$ 정도로 높아 소결성 또한 양호하다. CeO_2 분말의 입자크기는 약 $9\ \mu m$ 이며 그림 1(b)에서 보는 바와 같이 구형입자와 판상입자가 섞여 있고 전반적으로 느슨하게 응집(aggregate)되어 있다. 구형입자의 응집체를 좀 더 높은 배율로 관찰한 결과 입자들 사이에 기공들이 많이 존재하는 것으로 나타났으며, 비표면적은 $20.01\ m^2/g$ 이었다.

분쇄시간에 따른 분말의 입자크기 변화 및 비표면적 변화를 그림 2에 나타내었다.

혼합된 분말의 평균입자 크기가 22.9 μm , 120분 분쇄하면 평균 0.5 μm 까지 감소되었다. 입자크기의 감소로 비표면적이 크게 증가하여 혼합분말의 5.1 m^2/g 에서 120분 분쇄하였을 경우에는 6.7 m^2/g 이었다.

그림 3은 turbular mixer에서 24 시간 동안 혼합만 한 혼합분말과 attritor mill에서 10-120 분동안 분쇄한 분쇄분말을 각각 200, 300, 400 MPa의 압력으로 성형하여 소결한 펠렛의 밀도변화를 성형밀도에 대하여 나타낸 것이다. 분말을 혼합만 한 경우에는 각 성형압력에서 소결밀도가 8.9, 9.4, 9.6 g/cm^3 로서 전반적으로 소결밀도는 매우 낮았으나, attritor mill에서 10분 동안 분쇄처리를 한 경우에는 소결밀도가 10.1 g/cm^3 으로 증가하였다. 동일한 분쇄조건에서 순수 UO_2 분말은 소결밀도가 10.6 g/cm^3 이상이었다³⁾. 이를 비교해 볼 때 Ce의 첨가로 인해 소결성이 상당히 감소되는 것을 알 수 있었다. 30분 이상 분쇄하여 평균입자 크기가 1.3 μm 이하로 감소되면 소결밀도는 10.2 g/cm^3 이상으로 증가하였으며, 60분 이상 분쇄된 분말로 성형된 소결체는 분쇄시간 및 성형압력에 관계없이 거의 일정한 소결밀도(10.35 g/cm^3) 값을 나타내었다.

그림 4는 UO_2 에 CeO_2 를 첨가한 분말을 attritor mill에서 10, 120 분 동안 혼합 및 분쇄하여 300 MPa의 압력으로 성형한 다음, 1700 $^\circ\text{C}$ 의 수소분위기에서 4시간 동안 소결한 소결체의 조직사진이다. 분쇄시간이 10분인 그림 4(a)를 보면, 3 μm 보다 작은 미세한 결정립들이 cluster를 이루고 있으며 평균결정립 크기는 4 μm 이었다. 분쇄시간이 더 증가하여 분말의 평균입자크기가 0.5 μm 인 경우, 결정립 크기가 8 μm 로 증가하였다 (그림 4(b)).

순수 UO_2 분말을 본 실험과 동일한 조건에서 분쇄 및 소결하여 결정립크기를 측정 한 결과³⁾, 분쇄에 의하여 분말크기가 작아질 경우 소결밀도는 증가하였지만 결정립크기는 거의 변화가 없었다. 그러나 UO_2 에 CeO_2 를 첨가한 경우에는 입자가 미세해짐에 따라서 결정립크기가 증가하는 경향이 나타나는 것은, 두 가지로 그 원인을 분석해 볼 수 있다. 분쇄시간이 증가함에 따라 CeO_2 입자크기가 미세해져 소결성이 향상된다는 점과 CeO_2 의 분포가 균일해지므로서 UO_2 와 상호확산이 용이하게 되어 미세한 결정립 cluster의 분포도가 줄어든다는 점이다. 이것은, 혼합핵연료의 경우 분말의 입자 크기 및 첨가분말의 균일 분포도가 소결특성에 많은 영향을 미친다는 것을 나타낸다.

그림 5는 10, 30, 120분 분쇄된 분말을 300 MPa 압력으로 성형한 후 산화성(1250 $^\circ\text{C}$ /5시간, $\text{CO}_2/\text{CO}=7/2$) 및 환원성분위기(1700 $^\circ\text{C}$ /4시간, H_2)에서 소결하여 각각의 밀도값을 비표면적에 대하여 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 산화성분위기에서의 밀도가 전반적으로 조금 높게 나타났다. 산화성분위기의 온도는 환원성분위기보다 400 $^\circ\text{C}$ 이상 낮은데도 밀도가 더 높게 나타난 것은 산화성분위기에서는 Ce 원자가 Ce^{3+} 이온보다는 Ce^{4+} 이온 형태로 존재하게 되는데, Ce^{4+} 이온이 확산속도가 더 빠르기 때

문에⁴⁾ 소결성이 향상되어 밀도가 높게 나타난 것으로 사료된다.

그림 6은 10, 120분 분쇄된 분말을 300 MPa 압력으로 성형 후 산화소결한 소결체의 조직사진이다. 평균결정립크기는 6 μm 로서 분쇄시간이 증가함에 따른 비표면적 및 Ce 균질혼합도의 증가에도 불구하고 결정립크기의 변화가 거의 없었다. 이 경우에는 소결분위기의 oxygen potential을 더 높게 한다면 결정립크기가 더 증가할 것으로 예상된다.

이상에서 볼 때, UO_2 , CeO_2 두 분말을 단순히 혼합하는 방법으로는 소결이 거의 진행되지 않음을 알 수 있었고, 소결성을 향상시키기 위해서는 분말의 분쇄 및 균질한 혼합이 반드시 선행되어야 함을 알 수 있었다. 결정립크기가 10 μm 이상인 핵연료소결체를 제조하기 위해서는 분쇄공정 이외에도 소결분위기를 제어하는 방안이 수립되어야 될 것으로 여겨진다.

4. 결 론

UO_2 -4wt% CeO_2 를 turbular mixer와 attritor mill에서 분말처리를 함에 따른 분말의 특성변화와 이러한 특성변화들이 펠렛의 소결에 미치는 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 혼합핵연료를 제조하기 위해서는 분말의 분쇄 및 혼합공정이 반드시 선행되어야 함을 알 수 있었다.
- 2) 소결밀도는 입자의 크기에 크게 좌우되었으며, 평균 입자크기 및 비표면적이 각각 1.25 μm , 6.09 m^2/g 으로 되면 밀도값이 10.35 g/cm^3 (95% T.D.) 이상이 되었다.
- 3) 환원성분위기에서 결정립크기는 분말의 입자크기 및 성분의 균일한 혼합도에 좌우되는 경향을 나타내며, 10분 및 120분 분쇄조건에서의 결정립크기는 각각 4, 8 μm 이었다. 이와 같이 결정립크기가 증가하는 것은 CeO_2 분말을 미세하게 분쇄함과 동시에 Ce 성분이 균일하게 분포되었기 때문으로 사료된다.
- 4) 산화성분위기에서는 분쇄시간이 증가하여도 소결밀도와 결정립크기는 각각 10.4 g/cm^3 , 6 μm 로서 변화가 없었다.

5. 참고문헌

- [1] T.L. Markin and R.S. Street, J. Inorg. Nucl. Chem., 32(1970)59
- [2] H. Beisswenger, M. Bober, G. Schumacher, J. Nucl. Mater., 21(1967)38
- [3] 김시형의 “분말처리 방법에 따른 UO_2 분말의 특성 및 소결성 변화”, 한국원자력학회, 94춘계학술대회(1994)579
- [4] R.D. Shannon, Acta Cryst., A32(1976)751

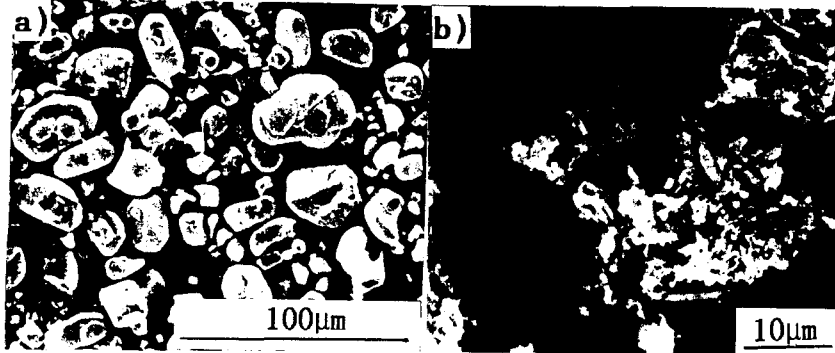


Fig.1 SEM micrographs of UO_2 and CeO_2 powders.
 a) Fresh UO_2 powder b) Fresh CeO_2 powder

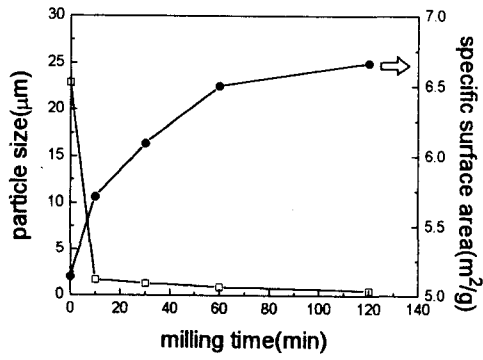


Fig.2 Variation of particle size and specific surface area as a function of milling time

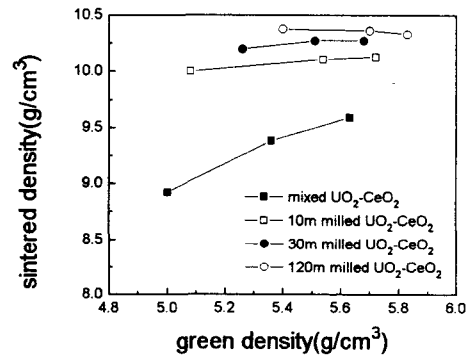


Fig.3 Variation of sintered density as a function of green density at 1700°C in H_2 atmosphere for 4 hours.

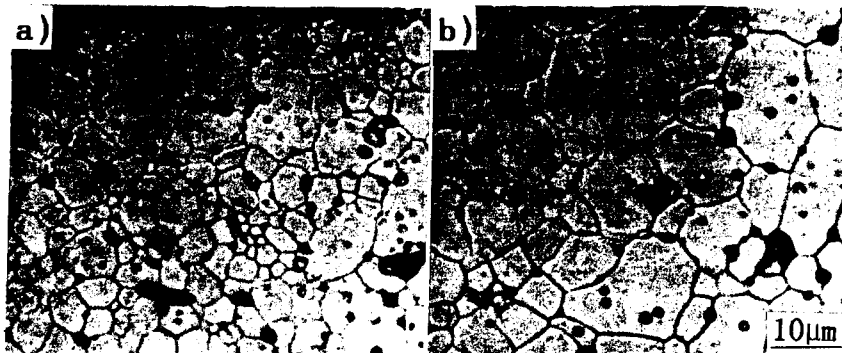


Fig.4 Grain structures of pellets compacted with a pressure of 300 MPa and sintered at 1700°C in H_2 atmosphere for 4 hours.
 a) 10 min-milled $\text{UO}_2\text{-CeO}_2$ b) 120 min-milled $\text{UO}_2\text{-CeO}_2$

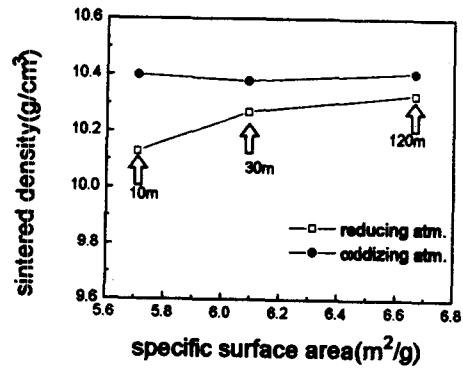


Fig.5 Sintered density as a function of specific surface area in reducing and oxidizing atmosphere.

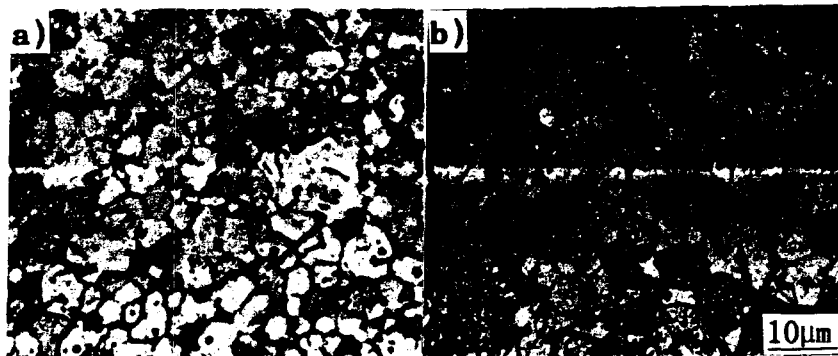


Fig.6 Grain structures of pellets compacted with a pressure of 300 MPa and sintered at 1250°C in CO₂/CO atmosphere for 5 hours.
 a) 10 min-milled UO₂-CeO₂ b) 120 min-milled UO₂-CeO₂