

UO₂-5mol%CeO₂ 분말에서의 분말처리 및 소결분위기가 소결거동에 미치는 영향

김시형, 김한수, 송근우, 나상호, 이영우, 손동성
한국원자력연구소

요 약

Attritor mill로 분쇄처리된 UO₂-30mol%CeO₂(masterblend) 분말을 turbular mixer와 attritor mill에서 UO₂와 혼합, UO₂-5mol%CeO₂ 분말을 만들고, 이를 통해 분말처리 및 소결분위기가 각 성형체의 소결거동에 미치는 영향을 연구하였다. UO₂-30mol%CeO₂ 분말을 attritor mill로 1 시간동안 분쇄하면 평균 분말크기는 3.7 μm 이었다. Turbular mixer에서 만들어진 UO₂-5mol%CeO₂ 분말이 H₂ 및 Ar-4%H₂ 분위기에서 소결되면, 분말처리 방법에 따라서 소결밀도는 각각 10.07-10.11, 9.81-9.85 g/cm³이었다. 이러한 방법으로는 masterblend 분쇄처리 과정에 만들어진 agglomerate는 소결이 거의 이루어지지 않아서 소결체내에 그대로 잔존되었다. Agglomerate는 그 내부에 균열이 생성되어 있었고, 또한 UO₂ 기지내의 확산도 방해하여 기지내부에도 큰 기공들이 많이 분포하였다. 회석혼합을 turbular mixer 대신 attritor mill에서 하게 되면, 밀도는 H₂ 및 Ar-4%H₂ 분위기에서 각각 10.54, 10.39 g/cm³이었으며, 결정립크기는 5, 9.5 μm 이었다. 이 경우에는 소결체내에 agglomerate가 거의 잔존하지 않았다.

1. 서 론

세계적으로 상용화된 혼합핵연료 제조공정은 영국에서 개발된 SBR¹⁾과 독일의 OCOM²⁾, 벨기에의 MIMAS³⁾ 등이다. OCOM과 MIMAS는 거의 비슷한 제조공정으로서 Fig. 1과 같다. UO₂-30mol%PuO₂ 분말을 ball mill로 제조한 후, 곧 바로 성형 및 소결을 하여 고속증식로의 핵연료로 사용할 수 있으며, 중간단계로서 UO₂ 회석 혼합과정을 거침으로서 UO₂-5mol%PuO₂ 조성을 맞추면 경수로용 핵연료로도 제조될 수 있다. 한개의 공정설비로 두 종류의 핵연료를 제조할 수 있다는 장점은 있으나, 소결체의 미세조직을 관찰하면 ball mill 과정에서 생성된 30%PuO₂ 조성의 agglomerate가 UO₂와의 회석혼합 과정에서 분쇄되지 않고 그대로 잔존하는 단점이 있다.

Agglomerate는 30%Pu의 농축도를 가지고 있으므로, 노내에서 조사시 많은 양의 핵분열기체를 국부적으로 방출하는 등의 문제점을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 개선하기 위해, ball mill 대신에 분쇄효율이 더 우수한 것으로 알려진 attritor mill을 이용하여 masterblend 분말을 제조하는 방법을 이용하였으며, UO_2 분말회석 단계에서도 mixer 대신 attritor mill을 이용하는 방법을 이용하였다. PuO_2 와 화학적 성질이 유사한 것으로 알려진 CeO_2 를 이용하여 모의실험을 하였으며, 이를 통해 분말처리 및 소결분위기가 각 성형체의 소결거동에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 분말은 한국원자력연구소에서 AUC 공정으로 제조하였고, 분말의 평균크기 및 비표면적은 $25\ \mu\text{m}$, $4.8\ \text{m}^2/\text{g}$ 이었다. CeO_2 분말은 순도가 99.9%이며, 평균크기 및 비표면적은 $9\ \mu\text{m}$, $20.1\ \text{m}^2/\text{g}$ 이었다. Masterblend 제조를 위하여, turbular mixer로 2 시간동안 두 분말을 혼합한 후, attritor mill로 분말을 분쇄하였으며 회전속도는 150 r.p.m., 분쇄시간은 1 시간으로 하였다. 회석혼합은 turbular mixer에서 4 시간, 또는, attritor mill에서 0.5 시간 동안 하였다. Zinc stearate 윤활제를 성형 die 벽에 도포한 후, single acting hydraulic press로서 $4\ \text{ton}/\text{cm}^2$ 압력으로 성형하였다. 소결은 1650°C 에서 4 시간 동안 H_2 분위기와 $Ar-4\%H_2$ 분위기로 하였다. 시료분말의 크기는 laser-light scattering method(Mastersizer/E)로 측정하였고, 성형밀도와 소결밀도는 각각 기하학적 방법과 수침법(immersion method)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

$UO_2-30\text{mol}\%CeO_2$ 분말을 attritor mill에서 1 시간 동안 분쇄하여 분말크기가 평균 $3.7\ \mu\text{m}$ 인 masterblend 분말을 제조하였다. Masterblend 분말과 UO_2 분말을 회석혼합하여 $UO_2-5\text{mol}\%CeO_2$ 조성의 분말을 만들때, agglomerate를 분쇄하기 위해 3 가지 방법을 이용하였다. 첫번째는, masterblend 분말을 sieve vibrator에서 ball media와 분리한 후, 바로 turbular mixer에서 UO_2 와 회석혼합하여 성형 및 소결을 하는 방법이고, 두번째는, sieving된 masterblend를 turbular mixer에 $ZrO_2(\text{dia.} : 7\text{mm})$ ball을 장입하여 혼합함으로써 agglomerate를 분쇄하고자 하는 방법이었다. 이렇게 처리된 masterblend는 조성을 맞추기 위해 turbular mixer에서 UO_2 와 다시 혼합되었다. 세번째는, attritor mill에서 분쇄된 masterblend 분말과 ball media를 분리할 때, 분말을 sieve로 단순 통과시킴으로서 sieve 아래로 통과된 분말이 서로 뭉치는 현상을 방지하는 것이었다. 세번째 방법으로 처리된 masterblend 분말은 turbular mixer에서 ball이 첨가되지 않고 UO_2 와 혼합되었다. 이러한 방법으로 제조된 $UO_2-5\text{mol}\%CeO_2$ 분말을 $4\ \text{ton}/\text{cm}^2$ 으로 성형한 후, 1650°C 에서 4시간 동안 H_2 , 또는 $Ar-4\%H_2$ 분위기에서 소결하였다. Fig. 2는 소결밀도를 각 분위기에 대하여 나타낸 것이다. 동일한 분위기에서 소결하였을 때, 위의 3 가지 방법으로 분말처리된 경우에는 밀도의 변

화가 거의 없었다. H₂ 분위기에서 소결하였을 때 밀도는 10.07-10.11 g/cm³ 이었고, Ar-4%H₂ 분위기에서의 소결밀도는 9.81-9.85 g/cm³로서 수소 분위기에서 소결하였을 때 밀도가 더 높게 나타났다. 첫번째 방법으로 분말처리되어 제조된 성형체를 H₂ 및 Ar-4%H₂ 분위기에서 소결한 후, 소결체의 기공조직을 Fig. 3에 나타내었다. H₂ 분위기에서 소결되면 Fig. 3(a) 에서 보는 것처럼, 소결체의 표면은(그림의 왼쪽부분) 기지(matrix) 뿐만 아니라, 일부 agglomerate도 비교적 소결이 진행되어 있었다. 내부로 갈수록(사진의 오른쪽) 기지에서도 기공분포도가 높을 뿐만 아니라, agglomerate에는 대부분 균열이 생성되어 있었고, 또한 기지와외의 경계에도 균열이 생성되어 있었다. Masterblend 분말과 순수 UO₂ 분말을 단지 혼합만 하였기 때문에 기지조직은 순수 UO₂ 조직과 유사하여야 하는 데도, 기공분율이 높은 것은 30% CeO₂의 masterblend가 소결성을 현저히 저하시키기 때문이다. Ar-4%H₂ 분위기에서는 표면과 내부의 조직 차이는 거의 없었으나, 전체적으로 기지내부에 기공이 많을 뿐만 아니라, agglomerate 내부와 기지와외의 경계에도 균열이 분포되어 있었다. 나머지 2 가지 방법으로 제조된 소결체도 기공조직은 비슷하였다. 경수로 및 고속증식로용 핵연료를 동일한 생산라인에서 제조하기 위해, masterblend 분말을 제조하는 방법이 이용되려면 위의 공정은 불합리할 것으로 사료된다.

따라서, 분말처리 공정을 조금 변형하여, 회석혼합 공정에서도 attritor mill을 이용하는 방법을 시도하였다. Masterblend 분말과 UO₂ 분말을 attritor mill에서 0.5 시간 동안 혼합 및 분쇄처리하여(평균분말크기 : 3 μm) UO₂-5mol%CeO₂ 분말을 만든 후, 4 ton/cm²으로 성형하여 1650℃에서 4시간, H₂ 또는 Ar-4%H₂ 분위기에서 소결하였다. Fig. 4는 각 분위기에서의 소결밀도를 나타낸 것이다. H₂ 및 Ar-4%H₂ 분위기에서 소결밀도는 각각 10.54, 10.39 g/cm³ 이었다.

Fig.5((a),(b))는 H₂ 및 Ar-4%H₂ 분위기에서의 기공사진이다. H₂ 분위기에서 소결된 소결체의(Fig. 5(a)) 경우, 기지는 소결이 비교적 양호하게 되었으나, 일부 잔존해 있는 agglomerate를 볼 수 있다. Ar-4%H₂ 분위기에서는 소결체 내부에 agglomerate가 뚜렷하게 관찰되지는 않으나 기지 내부가 전반적으로 H₂ 분위기에서 보다는 소결이 덜 된 것으로 보인다. Fig. 5((c),(d))는 각각 H₂와 Ar-4%H₂ 분위기에서의 소결체 결정립 사진이다. 소결체의 결정립크기는 각각 평균 5 μm와 9.5 μm로서 Ar-4%H₂ 분위기에서 더 크게 나타났다. H₂ 분위기의 소결체에서는 미세한 결정립이 cluster를 이루고 있는 부분이 많이 관찰되었다. Ar-4%H₂ 분위기에서 소결되었을때, 밀도는 H₂ 분위기의 소결체보다 낮았지만, 결정립이 더 크게 된 것은 소결분위기와 분말의 O/U비 관계 때문인 것으로 사료된다. 즉, H₂ 분위기에서는 소결온도에 도달되기 전에 분말의 O/U비가 거의 stoichiometry로 도달되기 때문에, 소결온도에 도달된 후에는 분말 자체의 성질에 의하여 소결이 진행된다. 분말처리 상태에 따라서 정도의 차이는 있겠으나, 소결초기에 표면확산, 입계확산 등으로 치밀화는 용이하게 일어날 것이나, 결정립 성장은 결정립계의 곡률과 결정립계와 기지의 원자 사이의 확산에 좌우되기 때문에 H₂ 분위기에서는 결정립 성장이 용이하지 않다. 왜냐하면, 다른 화합물과는 다르게 UO₂에서는 잉여산소가 있을 때에 우라늄의 확산속도가 증가하기 때문이다.

Ar-4%H₂ 분위기에서는 수소의 함량이 4 vol.%이므로 소결온도에 도달하기까지는 stoichiometry에 도달되지 못할 것이다. 순수 UO₂의 경우, 소결체를 H₂ 분위기에서 소결하면 O/U비가 2.0이나, Ar-4%H₂ 분위기에서 소결하면 O/U비가 2.1 이었다. 따라서, CeO₂가 5mol% 첨가된 경우라도 O/M 비는 2.0까지 도달되지 못할 것으로 사료된다. 소결온도에 도달하면 H₂ 분위기에서 보다는 치밀화 속도가 느리겠으나, 소결후기 단계에서 주로 이루어지는 결정립 성장은 잉여산소의 존재로 인해 Ar-4%H₂ 분위기에서 더 빠르게 되었을 것으로 사료된다.

이상의 결과로 볼때, masterblend 분말로 혼합핵연료를 제조하기 위해서는 분말처리 단계에서 agglomerate를 반드시 분쇄하여야 하며, 또한 결정립을 크게 하기 위해서는 Ar-4%H₂ 혼합가스 분위기가 H₂ 분위기 보다 나을 것으로 사료된다.

4. 결론

Masterblend 방법으로 제조된 UO₂-5mol%CeO₂ 성형체의 소결거동을 연구한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Masterblend 분말을 turbular mixer에서 UO₂와 희석혼합을 하면 소결후에도 agglomerate가 소멸되지 않고 그대로 잔존하였으며, 이로 인해 확산이 어려워지므로 기지에는 기공분포도가 높았고, agglomerate에는 균열이 많이 생성되어 있었다. H₂ 와 Ar-4%H₂ 분위기하에서 소결밀도는 분말처리 방법에 따라서 각각 10.07-10.11, 9.81-9.85 g/cm³이었다.
2. Agglomerate가 attritor mill에서 분쇄된 후에 제조된 성형체는 H₂ 분위기보다는 Ar-4%H₂ 분위기에서 소결하면 밀도는 약간 낮으나(H₂ : 10.54 g/cm³, Ar-4%H₂ : 10.39 g/cm³), 결정립은 더 크게 되었다(H₂ : 5 μm, Ar-4%H₂ : 9.5 μm).

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

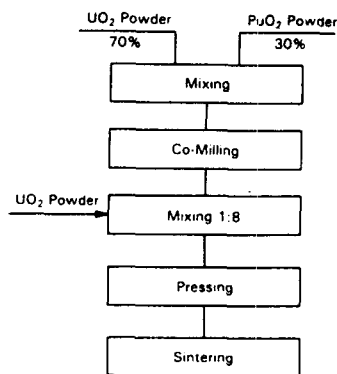


Fig. 1 Schematic diagram of MOX pellet manufacturing based on the Masterblend concept

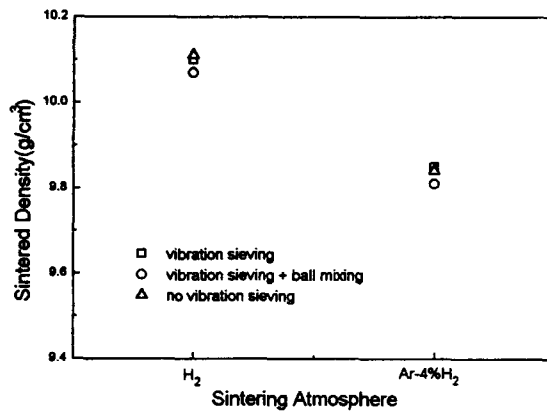


Fig. 2 Sintered density of the pellet compacted with a pressure of 4 ton/cm² and sintered at 1650°C for 4 hours, in H₂ and Ar-4%H₂ atmosphere, respectively

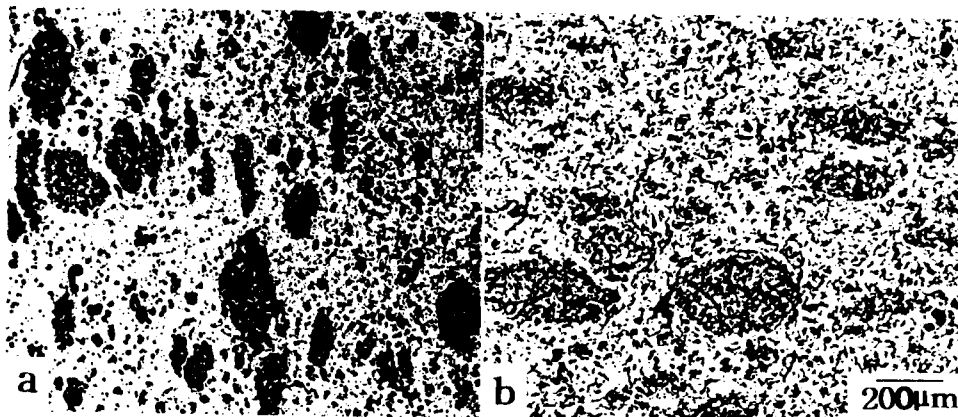


Fig. 3 Pore structure of the pellet compacted 4 ton/cm² and sintered at 1650°C for 4 hours in different sintering atmosphere
 a) H₂ atmosphere b) Ar-4%H₂ atmosphere,

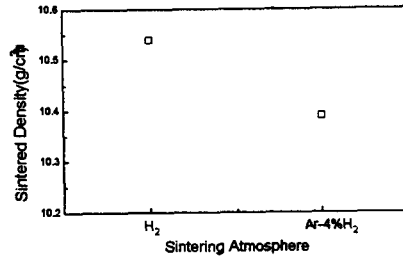


Fig. 4 Sintered density of the pellet compacted with a pressure of 4 ton/cm² and sintered at 1650°C for 4 hours, in H₂ and Ar-4%H₂ atmosphere, respectively

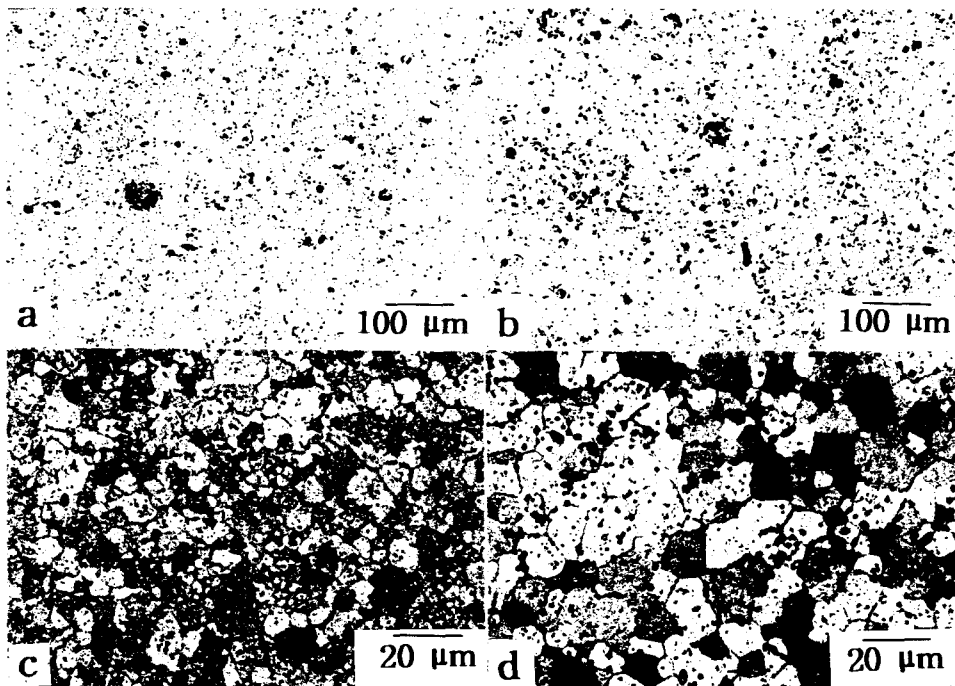


Fig. 5 Pore and grain structure of the pellet compacted 4 ton/cm² and sintered at 1650°C for 4 hours in different sintering atmosphere
 a) pore structure in H₂ b) pore structure in Ar-4%H₂
 c) grain structure in H₂ d) grain structure in Ar-4%H₂