

## Sintering Behavior of $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ Ceramic Breeder Prepared by Solution-Combustion Synthesis and Fabrication of Pebbles by Dry-rolling Granulation

Choong-Hwan Jung,<sup>a</sup> Chang-Hyun Woo,<sup>a</sup> Ji-Yeon Park,<sup>a</sup> Woo-Seog Ryu,<sup>a</sup> and Sang-Jin Lee<sup>b</sup>  
<sup>a</sup> Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Dukjin, Yuseong, Daejeon, Korea, *chjung1@kaeri.re.kr*  
<sup>b</sup> Dept. of Advanced Materials Science and Engineering,  
 Mokpo National University, Muan-gun, Korea

### 1. Introduction

다른 재료와의 반응이 적고, 조사거동이 뛰어난  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  가 세라믹스 증식재료로 연구가 진행 중이다[1~3].  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  증식재는 열응력이나 조사에 따른 기계적 특성저하 등을 고려하여 직경이 0.5 ~ 2mm의 구형의 pebble 형태로 사용되며, 핵반응으로 생성된 삼중수소의 방출거동을 고려하여 2 $\mu\text{m}$  이하의 입자크기와 20%정도의 기공율의 미세구조를 가진 소결체를 사용한다[4,5].

본 연구에서는 자체 발열을 이용한 산화/환원 반응인 용액연소합성법 (Solution Combustion Synthesis)으로, 연료 및 금속염간의 연소에 의한 반응열을 이용하여 연소반응을 유지시켜 고온에서 분말을 합성하고 소결 특성을 알아 보았다[6]. 이 방법은 액상에서의 분자간의 혼합 반응이므로 생성분말의 균질성이 높고, 입자가 미세하고, 합성시 반응시간이 매우 짧으며, 별도의 하소공정 없이 결정질의 분말을 얻을 수 있다는 장점과 복잡하고 거대한 반응기를 사용할 필요가 없기 때문에 설비비의 감소 등의 부가적인 이점이 있다. 이 공정으로 합성된 분말의 소결거동 및 특성을 기존의 다른 공정으로 합성된 분말의 경우와 비교 하였으며, 용액연소합성법으로 합성된 분말을 사용하여 구형의 pebble (지름 1~3mm)을 건식공정으로 제조하여 각 pebble의 특성과 각 단계의 공정변수를 고찰하였다.

### 2. Experimental & Results

연소합성반응을 위하여  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  와  $\text{LiNO}_3$  를 각각 사용하였으며, 첨가되는 연료는 glycine, urea 및 citric acid 와 혼합연료를 사용하였다. 연료와 금속 질산염의 첨가량은 반응계의 반응식에 따른 계산법에 의해서 조절 하였으며, 얻어진 분말의 특성과 형상은 XRD, SEM 및 TEM 을 사용하여 분석하였고, 분말의 비표면적은 BET 방법으로 측정하였다. DTA/TG 분석을 통하여 연소반응의 반응경로를 알아보았고, 분말을 성형한 후 Dilatometer 를 이용하여 수축거동을 관찰하였으며, 소결은 700~1200 $^{\circ}\text{C}$  사이에서 2~10 시간 동안 행하였다. Pebble 제조는 첨가제와 물을 혼합하여 슬러리를 제조하고 이를 건식롤링공정으로 조립화하여 구형의 pebble 을 제조하였다. 각 pebble 의 소결거동을 분석하고, 최적의 제조조건을 알아보았다.

그림 1 은 연소합성법으로 제조한 분말의 열처리 온도에 따른 미세구조의 변화이다. 입자 크기는 나노크기이며 이를 550 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 경우에도 매우 미세한 입자들이 치밀하게 구성되어있으며, 850 $^{\circ}\text{C}$  열처리하면 0.5 $\mu\text{m}$  이며, 1000 $^{\circ}\text{C}$  이상에서 열처리하면 3 $\mu\text{m}$  이상으로 빠른 입자성장이 일어나고 비정상 입자성장도 관찰된다. 1100 $^{\circ}\text{C}$  이상에서는  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  의

매우 빠른 입자성장속도와 비정상 입자성장이 일어나기 때문에 낮은 온도에서 소결 하여야 균일한 미세구조를 유지할 수 있다.

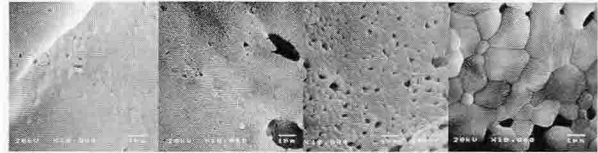


Fig. 1. SEM micrographs of the  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  powders synthesized by combustion synthesis sintered at ; (A) 550 $^{\circ}\text{C}$ , (B) 700 $^{\circ}\text{C}$ , (C) 850 $^{\circ}\text{C}$ , and (D) 1000 $^{\circ}\text{C}$  for 3h

그림 2 는 소결온도를 800~1200 $^{\circ}\text{C}$  까지 변화하고 소결시간을 2~10 시간까지 변화하여 제조된 소결체의 소결밀도를 나타내었다. 고상반응법으로 합성된 분말의 밀도는 소결시간에 따라 상대밀도의 최대 70%가 최대값이며, 80%이상의 밀도를 갖기 위해서는 1200 $^{\circ}\text{C}$  이상에서 소결하여야 한다. 연소합성법으로 합성된 소결체 밀도는 1000~1200 $^{\circ}\text{C}$  에서 80%가 넘는 상대밀도를 나타내었다. 동일 온도에서 소결밀도가 고상 합성법보다 10~15 %정도 높은 값이며, 동일한 소결밀도를 얻기 위해서 상용분말 보다도 200 $^{\circ}\text{C}$  정도 소결온도를 낮출 수 있음을 알 수 있고, 동일 소결온도에서 소결시간도 단축할 수 있음을 알 수 있다. 낮은 온도에서 소결이 이루어지면 소결체의 입자크기도 작고 균일하게 유지될 수 있다. 소결온도가 1100 $^{\circ}\text{C}$  이상에서는 유지시간에 관계없이 상대밀도는 83~87%를 유지하였다. 이는 소결온도가 증가하여도 치밀화보다는 급격한 입자 성장으로 말미암아 기공이 제거되지 못하고 입자내에 포획되는 현상이 발생하여 소결밀도의 증가가 없는 것으로 생각되며, 특히 연소합성법으로 합성된 분말을 사용한 경우는 1100 $^{\circ}\text{C}$  이상에서 과도한 입자성장 및 비정상입자 성장이 관찰되었다.  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  는 소결온도가 높으면 과도한 입자성장(비정상입자성장) 잘 일어나므로, 특히 소결온도와 소결시간의 감소는 균일한 미세조직을 얻을 수 있기 때문에 매우 중요한 소결특성이 된다. 입자크기가 작고 균일하면 삼중수소가  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  입자내부에서 입자 밖으로 쉽게 확산되며 입계를 따라 표면이나 기공으로 방출하기 쉬우므로 15% 이상의 개기공도를 가진 소결체의 입자크기가 균일하고 작으면, 삼중수소의 방출효과를 높일 수 있다. 이는 삼중수소 증식재가 갖추어야 할 중요조건중의 하나이다.

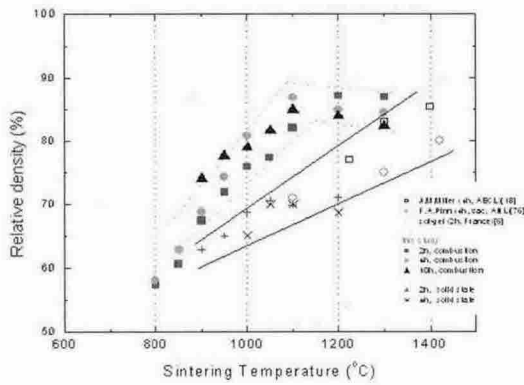


Fig. 2. Sintered densities of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  pellets synthesized by the various process with sintering temperature

그림 3 은 소결과정중의 선수축 변화를 알아보기 위하여 Dilatometer 분석을 행한 것이다. 상용분말 및 고상 반응법의 선수축 변화는 820°C 에서 수축이 시작하여 수축속도가 계속 증가하다가 1000~1100°C 부근에서 가장 빠른 수축속도를 나타내었다. 최종 선수축은 10~15% 정도이었다. 연소합성법은 600°C 근처에서 수축이 시작되어 일정한 속도로 증가하여 1075°C 에서 가장 빠른 수축속도를 나타내었다. 동일 수축속도를 나타내는 온도영역은 연소합성법으로 합성된 성형체가 200°C 정도 낮음을 알 수 있다. 동일수축 속도가 낮은 것은 연소합성된 분말이 미세하여 낮은 온도에서부터 먼저 치밀화과정이 진행되기 때문이다.

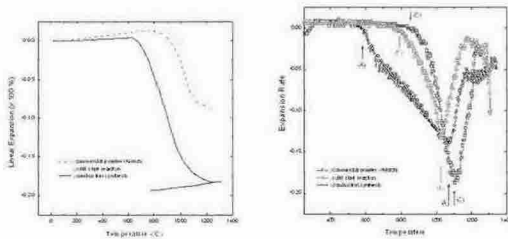


Fig. 3. Linear expansion curves and rates of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  pellets heat-treated up to 1300°C

연소합성법 및 고상반응법으로 합성된 분말과 상용 분말을 이용하여 직경 1~3mm 의 구형의 pebble 을 제조하였다. Pebble 제조는 Slurry dropping process (SDP)와 건식롤링 조립화 공정(DRGP)을 사용하여 제조 하였다. 각 공정은 장단점을 가지기 때문에 최적의 pebble 을 제조하기 위하여 공정조건의 변화가 필요하다. 각 공정단계에서 제조된 pebble 모양과 미세조직을 그림 4 에 나타내었다. 두 공정 모두 여러 직경의 구형의 pebble 제조는 가능하며, 지름 1mm, pebble 밀도 85%TD, 평균입자크기 2um 를 목표로 최적의 공정변수를 연구하고 있다.

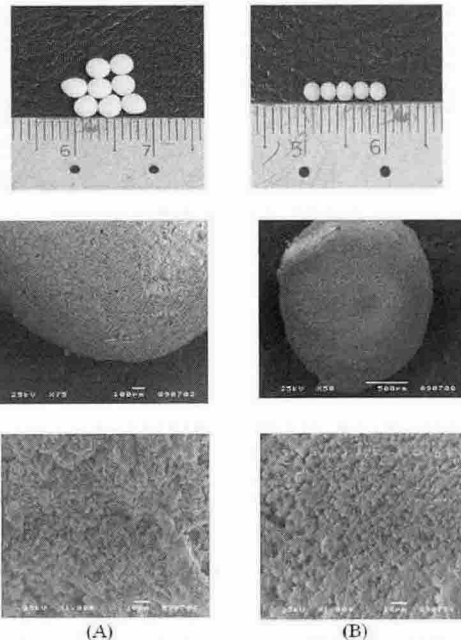


Fig. 4. Morphology and microstructure of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  pebbles prepared by (A) SDP and (B) DRGP

### 3. Conclusion

본 연구에서는 연소합성법으로 삼중수소 증식재인  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  분말을 합성하고 그 소결특성과 pebble 제조 공정을 연구하였다. 합성된 분말은 평균 입자크기가 20nm 이고, 소결거동은 소결온도가 1050°C 에서 4 시간동안 소결된 시편의 경우, 상대밀도는 82% 이고 개기공도는 15% 이며 입자크기는 3~4  $\mu\text{m}$  이었다. 이는 삼중수소 증식재로서 사용시 최적의 미세구조를 얻을 수 있는 소결조건 이라고 생각된다. Pebble 제조시, 각 공정을 이용하여 지름 1~3mm 의 구형의 pebble 을 제조할 수 있었으며, 증식재 사용조건에 맞는 pebble 제조를 위하여 최적의 공정변수를 연구하고 있다.

### REFERENCES

- [1] C.E.Johnson, K.R.Kummerer and E.Roth, "Ceramic Breeder Materials," J. Nucl. Mater., 155/157, 188-201 (1988)
- [2] J.P.Kopasz, J.M.Miller and C.E.Johnson, "Tritium release from lithium titanate, a low activation tritium breeding material," J. Nucl. Mater., 212/215, 927-931 (1994)
- [3] J.M.Miller, H.B.Hamilton and J.D.Sullivan, "Testing of lithium titanate as an alternate blanket material," J. Nucl. Mater., 212/215, 877-880 (1994)
- [4] K.Tsuchiya and H.Kawamura, "Development of wet process with substitution reaction for the mass production of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  pebble," J. Nucl. Mater., 283-287, 1380-1384 (2000)
- [5] J.D.Lulewicz and N.Roux, "First results of the investigation of  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  pebbles," Fusion Eng. & Design, 39-40, 745-750 (1998)
- [6] S.B.Bhaduri, R.Radhakrishnan, and D.Linch, "Synthesis of Nanocrystalline Alumina and Alumina-Zirconia Composites by a Combustion Assisted Process," Ceram. Eng. Sci. Proc., 15[5] 694-701 (1994)