[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 3, No. 3 (1993)

3원계 U-Ce-O의 소결 Kinetics 연구

김형수·박춘호·배기광·정상태·최창범
한국원자력연구소

Sintering Kinetics of Ternary System U-Ce-O

H. S. Kim, C. H. Park, K. K. Bea, S. T. Chung, and C.B. Choi
HWR Fuel Division
Korea Atomic Energy research Institute

초 록 : 3원계 U-Ce-O산화물의 소결거동을 연구하기 위하여 UO_2 및 CeO_2 분말을 ball-mill 방법으로 혼합한 (U, Ce)O_2을 압분, dilatometer를 이용하여 Ar분위기에서 소결하여 온도 및 시간에 따른 수축율을 측정하였다. U-Ce-O 소결거동에서, 소결속도 변화곡선은 bimodal 양상을 나타냈고, 초기에 나타나는 극대점은 UO_2의 영향이고, 나중에 나타나는 극대점은 CeO_2의 영향 때문이다. 또한 CeO_2 함량이 증가할수록 소결이 지연됨을 알 수 있었다. 동일한 10wt.% CeO_2 함량에서, 4시간동안 ball-milling을 하였을때가 소결속도는 가장 빨랐다.

Abstract : In order to study the sintering kinetics of the ternery system, U-Ce-O, its shrinkage rate with time and temperature at the Ar atmoshpere were measured by using the dilatometer. At the sintering kinetics of U-Ce-O, sintering rate curve revealed bimodal and the first extreme point at bimodal curve was affected by the UO_2, the second one was due to the CeO_2. The sintering of (U, Ce)O_2 was delayed as increasing the CeO_2. At the same 10wt.% CeO_2 content, the highest sintering rate was observed at the (U, Ce)O_2 sample ball-milled for 4 hours.

1. 서 론

UO_2는 결정학적으로 fluorite 구조를 갖는 산화물로 산소이온의 침입이나 감소를 포용하는 능력을 갖고 있어서 fluorite 구조를 다른 산화물(LnO_{2-x}, Ln=Pr, Ce, Tb, Gd 및 AnO_{2-x}, An=Lu, Am, Cm, Bk, Cf)과 결합하여도 같은 fluorite 구조의 substoichiometric 산화물을 형성한다.[1] UO_2에 다른 산화물이 혼합된 3원계 산화물은 첨가물 함량에 따라 잔류기공 형성 및 기지상(matrix phase)인 UO_2와 고용체 형성등으로, UO_2의 소결거동과는 많은 차이를 나타낸다.[2,3]

현재까지는 UO_2에 미량의 다른 산화물을 첨가하여 첨가물에 의한 소결거동에 관한 연구는 많이 수행되었으며,[4,5] UO_2에 다량의 산화물이 함유된 3원계 산화물의 소결거동에 대해서도 연구가 진행 중이다.

본 연구에서는 UO_2에 다량의 산화물을 첨가한 3원계 산화물의 소결거동을 연구하기 위하여 UO_2와 넓은 영역에 걸쳐 homogenity range를 갖는 CeO_2를 선택하였다.[6,7] 또한 혼합분말의 균질성도 3원계 산화물 소결거동에 지대한 영향을 미치므로 혼합분말의 균질성을 증대시키는 한 방법으로 intensive milling 공정을 사용하고 있다.[8~11] 따라서 혼합분말의 균질성을 높이기 위하여 intensive milling 방법중 하나인 ball-milling 방법을 택하였다.

이와같은 3원계 U-Ce-O의 소결거동을 연구하기 위해 ball-milling방법으로 혼합한 (U, Ce)O_2 압분체를 dilatometer에서 온도 및 시간에 따른 수축율을 측정하여, 다음과 같은 사항에 대하여 관찰하였다.

- UO_2와 CeO_2 소결거동
- CeO_2 함량에 따른 (U, Ce)O_2 소결거동
- Ball-milling 시간에 따른 (U, Ce)O_2 소결거동

Table 1. Physical properties of UO_2, CeO_2 and $(U_{1-y}, Ce_y)O_2$ after ball-milling

Specimen name	CONTENT		Specific surface area (m^2/g)	Mean particle size (μm)
	CeO_2 content (wt%)	Ball-milling time(hours)		
As-received UO_2	–	–	4.21	23.64
CeO_2	–	–	11.99	9.10
Ball-milled UO_2	–	4	4.50	17.56
$(U_{1-y}Ce_y)O_2$				
(A)	10	4	5.32	3.02
(B)	20	4	6.20	3.84
(C)	30	4	8.92	4.71
(D)	10	2	4.76	3.29
(E)	10	6	5.29	2.56
(F)	10	8	5.10	2.12
(G)	10	24	5.21	1.52

2. 실 험 방 법

3원계 U-Ce-O 산화물의 소결거동 연구를 위해, UO_2에 CeO_2 첨가량을 변화시키고, 동일한 CeO_2 첨가량에서는 ball-milling 시간을 변화시켰다. 우선 CeO_2 함량에 따른 소결거동을 관찰하기 위하여 CeO_2 함량을 10wt.% 20wt.%, 30wt.% 첨가하고 ball-milling을 4시간 수행하였으며, ball-milling 시간 변화에 의한 $(U, Ce)O_2$ 분말특성에 따른 소결거동을 관찰하기 위해서 CeO_2 함량 10wt.%에서 ball-milling 시간을 2, 4, 6, 7 및 24시간 수행하였다.

이와같은 방법으로 준비된 분말은 laser type particle size analysis system(U.K. Malvern Co. Model : Mastersizer/E) 및 BET 방법으로 그의 입자 크기 및 비표면적이 측정되었으며, 그 결과는 Table 1과 같다.

압분은 double acting hydraulic press (France Billaud Co.)로 수행 하였으며 일정한 량(약 20g)이 장입되도록 하였으며, 압분압력은 4.83Ton/cm^2로 고정하였다.

소결거동에 관한 실험을 dilatometer(U.S.A., Anter Inc. Unitherm Dilatometer System, Model 1251)을 이용하여 가열속도는 10℃/min., 온도 범위는 500℃～1650℃, Ar분위기에서 수행하였다. 또한 시료로 사용된 순수 UO_2와 CeO_2에 대해서도 $(U, Ce)O_2$ 소결거동과 비교 관찰하기 위하여 상기 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

가. UO_2와 CeO_2의 소결거동

UO_2와 CeO_2 소결체에 대해 Ar 분위기에서 온도에 따른 수축율의 변화를 Fig. 1에 나타냈고, 각 온도에서 단위시간당 길이 변화율을 측정하여 수축율의 속도, 즉 소결속도를 Fig. 2에 표시하였다.

Fig. 1과 2를 살펴보면 UO_2의 경우는 수축이 800℃ 부근에서 시작하여 약 900℃～1100℃ 범위에서 급속하게 단위 시간당 길이 변화율, 즉 소결속도는 980℃에서 가장 빠른 것으로 나타났다.

CeO_2의 경우는 수축이 1000℃ 부근에서 시작하여 약 1200℃～1400℃ 범위에서 급속하

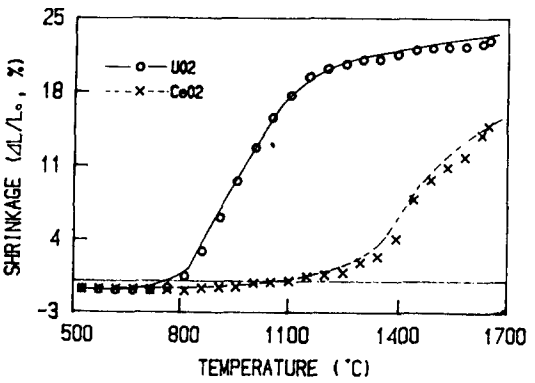

Fig. 1. Linear shrinkage changes on the pure UO_2 and CeO_2

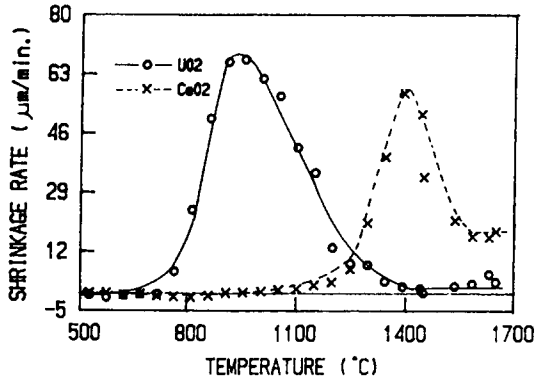

Fig. 2. Shrinkage rate changes on the pure UO_2 and CeO_2

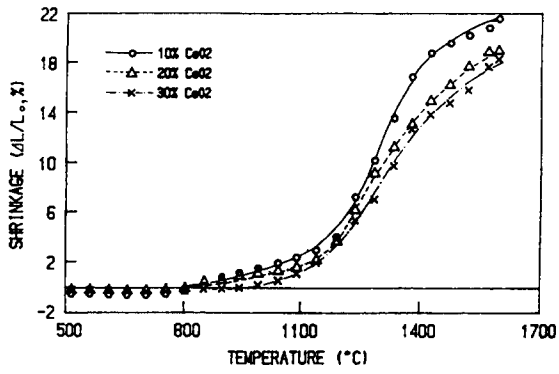

Fig. 3. Linear shrinkage changes with the variation of CeO_2 contents(ball-milling time, 4hrs)

게 진행되며, 1400℃ 이상에서는 완만하게 일어난다. 또한 각온도에서 단위시간당 길이변화율, 즉 소결속도는 약 1350℃에서 최대에 이르는 것으로 나타났다.

즉 UO_2의 경우는 소결이 800℃에서 시작하여 약 1000℃에서 소결속도가 최대에 이르며, CeO_2는 소결이 1000℃에서 시작하여 약 1350℃에서 소결속도가 최대에 이르는 것으로 보아 CeO_2가 소결이 느림을 알 수 있었다.

나. CeO_2 함량에 따른 (U, Ce)O_2의 소결거동

CeO_2 함량을 10, 20 및 30wt.%로 첨가하여 ball-milling을 4시간 수행한후 동일 조건에서 압분하여 Ar 분위기에서 소결한 소결체의 각 함량에 대해 온도에 따른 수축율의 변화를 Fig. 3에 나타냈고, 각 함량에 대해 각 온도에서 단위시간당 변화율을 측정하여 수축율의 속도, 즉 함량에 따른 소결속도를 Fig. 4에 표시하였다. Fig. 3, 4에서 나타난 바와같이 (U, Ce)O_2의 수축은 약 850℃ 부근에서 시작하여 900℃에서 1100℃까지는 완만히 변하다가 1100℃~1400℃ 범위에 급속하게 진행되며, 또 그 이후에는 완만하게 나타났다. CeO_2 함량이 증가함에 따라 소결진행이 늦어지는 것을 확인할 수 있었다.

또한 각 속도에 단위시간당 길이 변화율, 즉 소결속도 변화곡선은 bimadal로 CeO_2 함량에 관계없이 2개의 극대점을 나타내었고, 이 2개의 극대점은 CeO_2 함량이 증가함에 따라 이 극대점의 온도가 높아지는 것을 알 수 있었다. 앞서 UO_2의 경우 약 1000℃에서 소

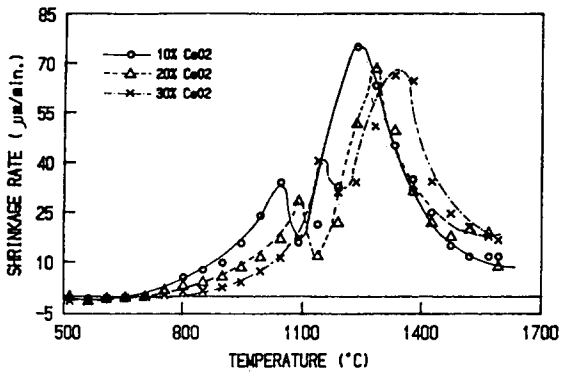

Fig. 4. Shrinkage rate changes with the variation of CeO_2 contents(ball-milling time, 4hrs)

결속도가 최대에 이르고 CeO_2는 약 1350℃에서 최대에 이르는 것으로 보아 1000~1150℃에서 나타나는 극대점은 UO_2의 영향때문인 것으로 사료되며, 1250~1350℃ 범위에서 나타나는 극대점은 CeO_2의 영향 때문인 것으로 판단된다. 이 2개의 극대점의 차이는 위에 설명한 영향 뿐만 아니라 시편에 가해진 열이 치밀화에만 영향을 미치지 않고, (U, Ce)O_2 고용체 형성이나 이들의 입자성장과 같은 또 다른 현상에 영향을 미치기 때문으로 예상된다. 이에 대한 규명은 앞으로 계속해서 연구할 예정이다.

또한 CeO_2 함량이 증가할수록 소결진행은 늦어지고, CeO_2는 소결을 지연시키는 산화물임을 알 수 있었다.

다. Ball-milling 시간에 따른 (U, Ce)O_2의

소결거동

CeO_2 함량을 10wt.%로 고정하고 ball-milling을 2, 4, 6, 8 및 24시간 수행한 후 동일조건에서 압분하여 Ar분위기에서 각 ball-milling시간에 대해 온도에 따른 수축율의 변화와 각 온도에서 단위시간당 변화율을 측정한 수축율의 속도를 ball-milling 2, 4, 6, 8 및 24시간에 대해 Fig. 5, 6, 7, 8 및 9에 표시하였다.

수축율 그림에 표시한 바와같이 ball-milling시간에 관계없이 약 850℃ 정도에서 시작하여 980℃에서 1100℃까지는 완만히 변화하다가 1100℃~1400℃범위에서 급속하게 진행됨을 알 수 있고, 그 이후에는 완만하게 변화하였다.

각 ball-milling시간에 대해 수축거동을 비교하기 위하여 최대 소결속도를 갖는 온도를

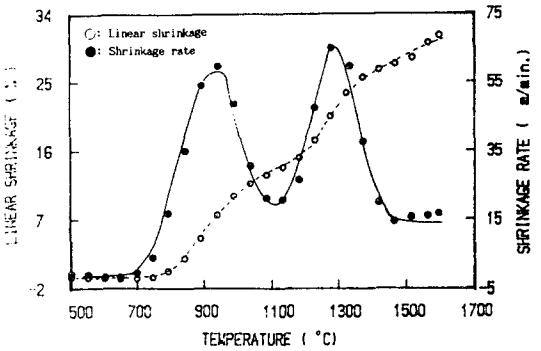

Fig. 5. Linear shrinkage and shrinkage rate changes(2hrs ball-milling)

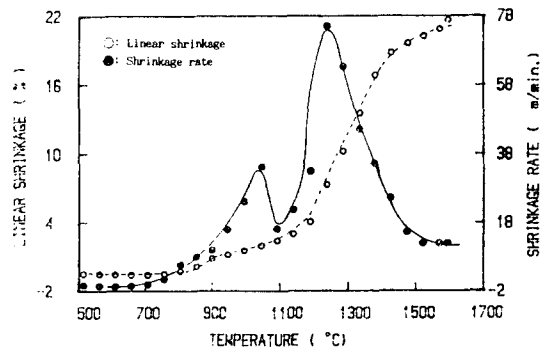

Fig. 6. Linear shrinkage and shrinkage rate changes(4hrs ball-milling)

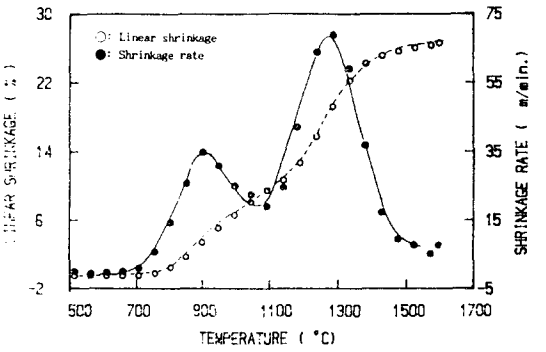

Fig. 7. Linear shrinkage and shrinkage rate changes(6hrs ball-milling)

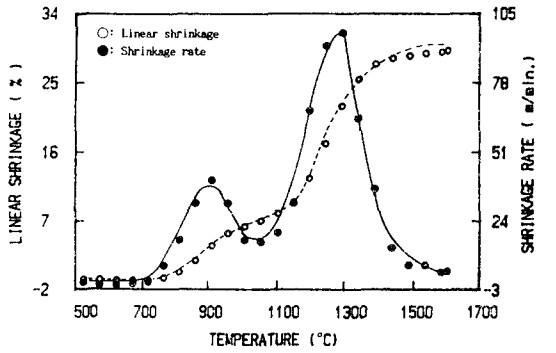

Fig. 8. Linear shrinkage and shrinkage rate changes(8hrs ball-milling)

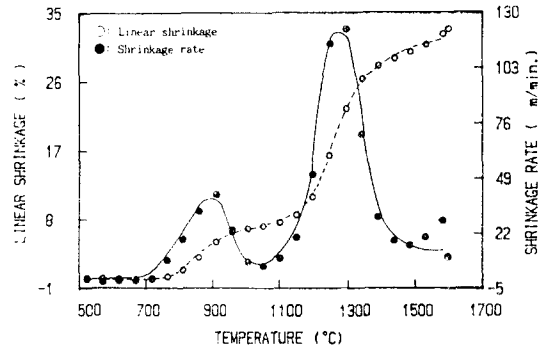

Fig. 9. Linear shrinkage and shrinkage rate changes(24hrs ball-milling)

Table 2에 표시한 것과 같이 ball-milling 4시간을 수행한 것이 다른 압분체에 비해 낮은 온도인 약 1260℃에서 최대 소결속도를 갖는

것을 알 수 있었다.

혼합 $(U, Ce)O_2$의 소결성에 미치는 ball-milling효과 실험결과에[12] 의하면 10wt.% CeO_2가 첨가된 혼합분말에서는 4시간 ball-milling했을때가 packing ratio효과에 미치는 입자 미세화 영향뿐만 아니라 큰 입자와 작은 입자 크기 비율이 가장 적절하여 다른 ball-milling 시간에서 보다 높은 압분밀도를 나타냈으며, 압분밀도가 높을수록 소결밀도가 높았다. Table 2에 나타난 바와같이 10wt.% CeO_2가 첨가된 혼합분말에서 4시간 ball-milling 하여 제조한 압분체가 ball-milling시간을 달리하여 제조한 압분체에 비해 낮은 온도에서 최대 소결속도를 나타내는 것은 4시간 ball-milling했을때가 소결 구동력에 미치는 혼합분말의 비표면적이 크고, 압분밀도가 높아 소결진행이 빠르기 때문으로 사료된다.

Table 2. Temperature of max. shrinkage rate with ball-milling time

Ball-milling(hours)	Temperature(℃)
2	1275
4	1260
6	1283
8	1293
24	1293

Ball-milling시간에 따른 $(U, Ce)O_2$압분체의 소결거동을 비교하기 위하여 Table 1에 나타난 $(U, Ce)O_2$ 분말의 특성을 보면 4시간 동안 ball-milling한 경우 비표면적인 $5m^2/g$이상으로 ball-milling효과가 가장 양호하였고, 평균입자 크기는 ball-milling시간이 길어짐에 따라 더 미세화 되었음을 알았다.

일반적으로 입자가 작아질수록, 즉 ball-milling시간이 길어질수록 비표면적이 증가되어야 할 것으로 사료되나, 한국 원자력 연구소에서 제조한 Ex-AUC UO_2 분말은[13] 비표면적 증가를 위해 과도하게 포집된 기공들이 ball-milling으로 분말이 미세화되면서 포집된 기공들이 감소되기 때문으로 사료된다.

또한 CeO_2 함량을 10wt.%로 고정하고 ball-milling 시간을 2, 4, 6, 8 및 24시간 수행한 후 동일조건에서 압분하여 H_2 수소분위기에서 1700℃의 소결온도에서 4시간 수행후 그의 소결밀도 변화를 Table 3에 나타냈다.[12] 그 결과는 Table 3에 나타난 바와같이 ball-milling시간이 길어질수록 미세화되나 그의 비표면적은 ball-milling 4시간 수행 했을때가 가장 크고, 4시간 ball-milling된 $(U, Ce)O_2$ 분말이 압분밀도, 소결밀도가 가장 높았으며, 본 dilatometer의한 실험결과와도 일치함을 알 수 있었다.

Table 3. Properties of 90wt.% CeO_2 with ball-milling time at H_2 atmosphere, 1700℃, 4 hours

Ball-milling time (hours)	Green density(g/cc) (%, T.D)	Sintered density(g/cc) (%, T.D)	Porosity(%)		
			open	closed	Total
2	5.818 (55.0)	9.62 (91.07)	3.08	5.85	8.93
4	6.014 (56.9)	10.05 (95.00)	1.16	3.48	5.00
6	5.950 (56.3)	9.84 (93.10)	2.11	4.79	6.90
8	5.883 (55.7)	9.87 (93.40)	1.83	4.77	6.50
24	5.767 (54.6)	9.89 (93.60)	1.69	4.73	6.42

4. 결 론

3원계 U-Ce-O의 소결거동을 연구하기 위해 dilatometer를 이용하여 Ar분위기에서 소결하여 온도 및 시간에 따른 수축율을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. UO_2는 소결이 800℃에서 시작하여 약 1000℃에서 소결속도가 최대에 이르며, CeO_2는 소결이 1000℃에 시작하여 1350℃에서 소결속도가 최대에 이른다.

2. U-Ce-O의 소결거동은 bimodal 양상을 나타냈으며, 초기에 나타나는 극대점은 UO_2의 영향이고, 나중에 나타나는 극대점은 CeO_2의 영향 때문이다.

3. CeO_2 함량이 증가할수록 소결속도가 최대에 이르는 온도는 높아졌다. 이는 CeO_2가 소결을 지연시키기 때문이다.

4. 동일한 CeO_2 함량에서, 4시간동안 ball-milling을 하였을때가 소결진행 속도는 가장 빨랐다.

참 고 문 헌

1. O.T. Sorensen, L. Manes, C.M. Mari, and I. Ray, and I. Ray IAEA-SM-236/06, 405 (1980)
2. W. Dorr and S. Hellman, J. Nucl. Mater., **140**, 7 (1986)
3. A. Renard and N. Mostin, J. Nucl. Mater., **81**, 31(1979)
4. H.G. Riella, M. Durazzo, M. Hirata, and R.A. Nogueira, J. Nucl. Mater., **178**, 204 (1991)
5. J.B. Ainscough, F. Rigbi, and S.C. Osborn, J. Nucl. Mater., **52**, 191(1974)
6. D.J.M. Bevan and J. Kordis, J. Inog. Nucl. Chem., **26**, 1509(1964)
7. O.T. Sorensen, J. Solid Sate Chem., **18**, 217(1976)
8. D. Vollath, H. Elbel, and H. Wedeneyer, J. Nucl. Mater., **106**, 181(1982)
9. J. Chastang, H. Hue, and A. Lafaye, Powder Technology, **62**, 27(1990)
10. T.Shishido, Y. Tateishi, A. Matsuda, and N. Tobita, PNCT 831-78-02, 14(1978)
11. T. Shishido, M. Suzuki, S. Kashima, and N. Tobita, PNCT 831-82-01, 37(1982)
12. H.S. KIM, et al., 한국재료학회지(게재 예정)
13. S.T. Hwang and I.S. Jang et al., KAERI/RR-1056/91(1991)