

2004 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

DM 처리가 10wt%CeO₂ 이하의 (U, Ce)O₂ 펠렛의
미세구조에 미치는 영향

Effect of DM treatment on the Microstructure of (U,Ce)O₂ Pellets
in the range of up to 10wt%CeO₂

나상호, 이상철, 김시형, 김연구, 김한수, 이영우

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

CeO₂ 첨가량 10wt%이하의 (U,Ce)O₂ 펠렛의 미세구조를 DM(Dynamic Milling) 시간(0.5~8hrs) 변화에 따른 미세구조를 결정립 크기 분포의 균질성으로 조사하였다. CeO₂ 첨가량에 관계없이 DM 시간이 증가하면 결정립 크기가 균일하게 나타났다. CeO₂ 첨가량이 많은 경우(>7wt%CeO₂), 4시간 이상으로 DM 처리를 하여야 결정립 크기가 균일하게 나타났다.

Abstract

The effect of DM(Dynamic Milling) treatment on the microstructure of (U,Ce)O₂ pellets in the range of up to 10wt%CeO₂ was investigated by means of homogeneity of grain size distribution. The grain size of pellets appeared uniform with increasing DM times, regardless of CeO₂ contents. And in the case of larger amount of CeO₂ addition(> 7wt%CeO₂), 4hrs or above DM times are needed to have a uniform size of grain.

1. 서 론

우라늄 자원의 효율적 이용과 에너지의 안정공급 관점에서 사용후연료에서 플루토늄을 추출하여 재활용하는 기술이 많이 진보되었다. 현재 경수로에서 핵연료로 사용되는 플루토늄 함량은 약 5wt%이지만 혼합 산화물 연료의 경제성을 향상시키기 위해 연료의 장주기·고연소도화가 요구된다. 그 대안책의 하나로 플루토늄 함량을 증가시키는 것이다. 단일 성분의 산화물에서는 혼합기술

이 크게 요구되지는 않지만 2가지 이상의 산화물 분말을 혼합하여 펠렛을 제조할 때에는 혼합기술이 매우 중요하다. 입자크기 및 그 형상 그리고 밀도의 차이가 있는 두 종류의 분말을 혼합할 때에, 특히 다른 성분의 첨가량이 증대하는 경우, 단순히 분말의 흐름만 이용하여 혼합시키면 혼합 분말의 균질성이 좋지 않아 결과적으로 무결합의 결정립이 균일하고 혼합성분이 균질한 미세조직을 갖는 소결체를 얻기 어렵다. 최근에는 이러한 두 종류이상의 분말들을 혼합할 때는 분쇄방식을 도입하여 이러한 문제를 해결하고 있다. 이 중에서 주로 사용되는 것이 기계적 방식이며 이 중에서 햄머 밀(hammer mill)을 이용한 혼합방식이 있다[1]. 그러나 이 방식도 미세한 균열이 존재할 수 있으며, 미세조직상 유리(free) 산화물이 존재하며 결정립이 작은 단점이 있다.

이러한 단점을 보완하고자 펠렛 제조시에 기존의 방식이 아닌 새롭게 개발된 다이나믹 밀[2] 혼합·분쇄 장치를 사용하여 밀링시켜 미분쇄된 분말이 소결특성에 미치는 연구가 수행되었다[3-5]. 본 연구에서는 PuO_2 대신에 화학적 특성이 유사한 CeO_2 를 사용하여 CeO_2 함량에 따른 $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ 펠렛의 미세구조를 연구하고자 하였으며 DM 시간 변화에 따른 소결특성과 미세구조를 조사하고자 하였다.

2. 시료준비 및 실험방법

1) 시료준비

CeO_2 함량에 따른 소결밀도와 미세구조를 제어하기 위해 DM(Dynamic Mill)(그림 1 참조)을 사용하여 시료를 제조하였다. DM(분당 회전수 ; 30, zirconia ball(직경 ; 8mm) 장입량 ; 30vol%)에 장입되는 분말 시료크기는 100g으로 일정하게 하였다. 시료의 준비과정을 그림 2에 도시하였다. ex-DC 감손 UO_2 에 첨가하는 CeO_2 함량은 0, 3, 5, 7 그리고 10wt%로 하였다. 그림 2에 도시한 바와 같이 CeO_2 가 첨가된 $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ 분말은 Tubular mixer에서 1시간 혼합하였으며, DM시간은 CeO_2 함량에 관계없이 모두 0.5, 1, 2, 4, 8시간 하였다. 분쇄된 분말은 지르코니아 볼과 분리하기 위해 sifter를 이용하여 1시간 sieving 하였다. 유압 프레스를 사용하여 150과 300MPa의 성형압력으로 제조된 성형체의 소결은 1750°C , 수소 분위기하에서 4시간 하였다.

2) 실험방법

DM이 끝난 시료분말의 겉보기밀도는 ASTM B213에 기술된 기구를 사용하여 측정하였으며, 성형밀도와 소결밀도는 각각 기하학적 방법과 수침법을 이용하여 측정하였다. 조건별로 제조된 시료의 결정립 크기는 5군데를 일정하게 선정하여 linear intercept method를 이용하여 측정하였다(그림 3 참조).

3. 결과 및 토론

1) DM 시간에 따른 분말의 겔보기 밀도

CeO₂ 함량별로 DM시간에 따른 (U,Ce)O₂ 분말의 겔보기 밀도를 그림 4에 도시하였다. 그림 4에 도시한 바와 같이 CeO₂ 함량에 관계없이 DM 시간이 증가하면 겔보기 밀도는 증가하는 경향을 보여준다. 이는 분말이 다이나믹 밀링에 의해 미세화되면서 미세화된 분말이 응집화(agglomerate)되면서 다시 지르코니아 불의 충격에 의해 다져지는 것으로 판단된다.

2) CeO₂ 함량에 따른 소결밀도

그림 5에 CeO₂ 함량 및 DM 시간에 따른 (U,Ce)O₂ 펠렛의 소결밀도를 도시하였다. 그림 5(a)에는 성형압력 150MPa, 그리고 그림 5(b)에는 성형압력 300MPa로 성형한 것의 소결밀도이다. 그림 5에서 보는 바와 같이 성형압력이 증가하면 CeO₂ 함량이나 DM 시간에 관계없이 소결밀도는 증가함을 보여준다. DM 시간이 증가하면 동일한 CeO₂ 함량 조건에서 소결밀도는 증가하지만 DM 시간이 4시간 이상에서는 거의 포화됨을 보여준다. 또한 동일한 DM 시간 조건에서 CeO₂ 함량이 증가할수록 소결밀도는 증가하였지만 CeO₂ 함량이 7wt% 이상에서는 거의 포화되는 경향을 보여주었다.

3) 결정립 크기 분포로부터 균질도 조사

UO₂-3.75wt%CeO₂ 시료에서 EMPA로 관찰한 결과 결정립 크기가 큰 곳은 Ce 분포가 분산되어 나타난 반면에 결정립 크기가 작은 곳은 Ce가 아주 조밀하게 분산되어 있음을 보여주었다. 이것으로부터 결정립 크기 분포의 균일함은 일반적으로 첨가성분의 균일 분포를 알 수 있는 간접적인 파라미터임을 알 수 있다. DM시간 및 CeO₂ 함량 변화에 따라 제조된 시료를 채취하여 시료당 5곳(그림 3 참조)의 결정립 크기를 측정하여 결정립 크기가 균일한 가를 조사하였다[성형압력(300MPa)]. 그림 6에 CeO₂ 함량 및 DM 시간에 따른 시료당 5곳의 결정립 크기를 측정하여 도시하였다. 그림 6에서 보는 바와 같이 동일한 CeO₂ 함량 조건하에서 DM 시간이 증가할수록 평균 결정립 크기가 증가하였으며 부위별 평균 결정립 크기도 거의 일정하게 나타났다. 사진 1에 UO₂-10wt%CeO₂ 소결체의 DM 시간[2시간(사진 1-1)과 8시간(사진 1-2)]에 따른 소결체의 5곳을 나타내었다. 그림 6과 사진 1에서 보는 바와 같이 DM 시간이 작으면 소결체의 안과 겉이 다른 즉 core structure(안쪽보다 바깥쪽의 결정립이 훨씬 크게 나타남)를 보이는 반면에 DM 시간이 증가하면 core structure는 없어지고 결정립 크기가 균일한 미세조직이 됨을 보여준다. 이는 첨가하는 CeO₂가 균질하게 혼합되지 않기 때문인 것으로 사료된다. 또한 CeO₂ 함량이 적은 경우에는

core structure가 나타나지 않는 반면에 함량이 증가할수록 core structure가 나타나는 경향을 보이며, 이러한 core structure는 DM 시간이 증가하게 되면 없어지는 경향을 보였다.

4. 결론

CeO₂ 함량변화에 따른 균질성있는 (U,Ce)O₂ 펠렛을 제조하기 위하여 DM 시간을 변화시켜 소결밀도와 미세구조를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) DM 시간이 길수록 결정립 크기는 크고 균일해지며, CeO₂ 첨가량이 증가할수록 보다 긴 DM 시간이 요구되며 DM 시간이 짧을 경우 core structure가 나타남을 보여주었다.
- 2) CeO₂ 함량에 따른 균질화에 필요한 최소 밀링시간은 다음 표에 정리하였다.

CeO ₂ 함량(wt%)	3	5	7	10
균질화에 필요한 최소 DM시간(hrs)	0.5	2	4	4
균일 입자크기(μm)	~6	~11	~10	~9

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] 일본 特開平9-15365 (1997), 藤野彰 外
- [2] 나상호 외, 특허출원번호 10-2002-0043461
- [3] Sang Ho Na et al., Journal of the Korean Nuclear Society, 34(2002)60-67
- [4] 나상호 외, 2002 추계학술발표대회, 한국원자력학회, p.279
- [5] Sang Ho Na et al., Journal of Korean Ceramic Society, 40(6) (2003)572-576

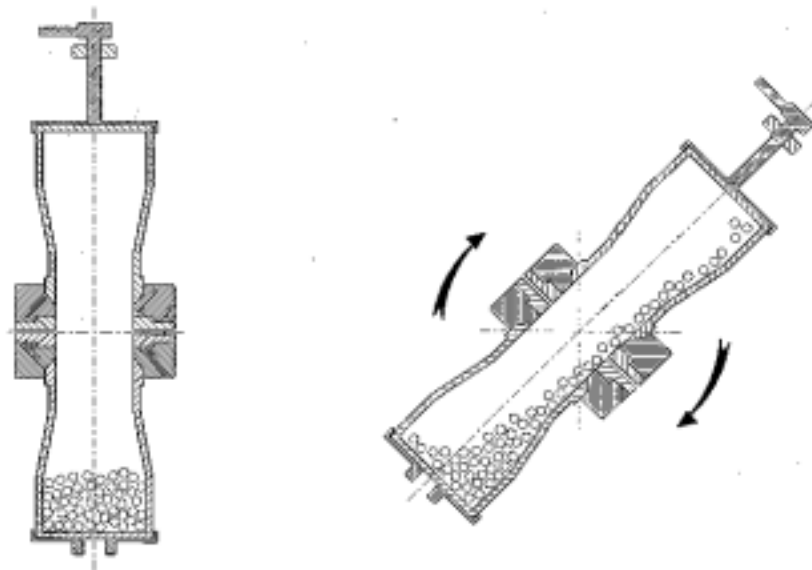


그림 1. 다이내믹 밀의 개략도

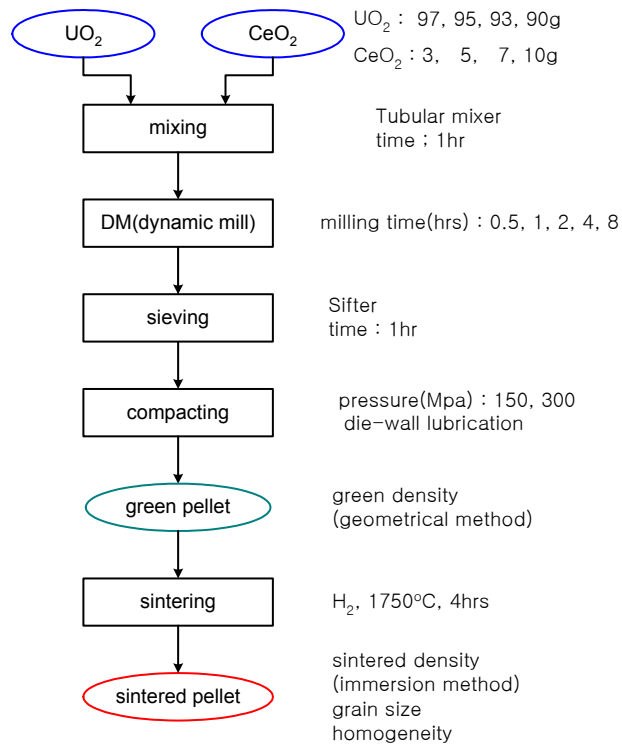


그림 2. (U,Ce)O₂ 소결체 제조공정 흐름도

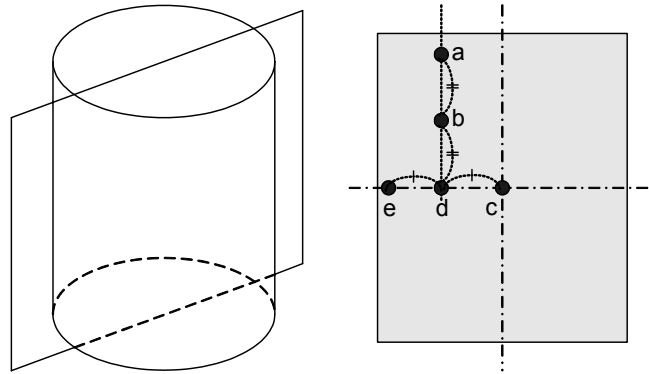


그림 3. 개략적 소결체 결정립 크기 측정 부위

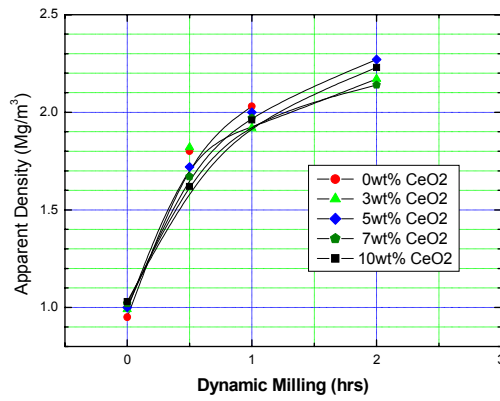


그림 4. DM 시간에 따른 (U,Ce)O₂ 분말의 결보기 밀도

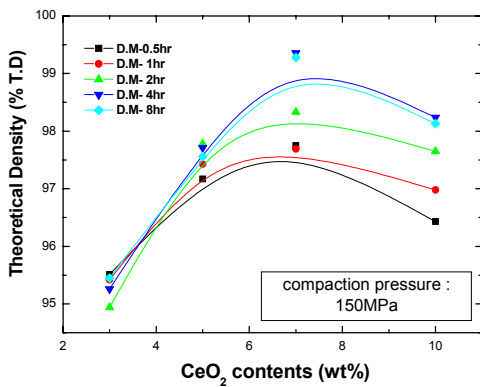


그림 5(a) 성형압력 : 150MPa

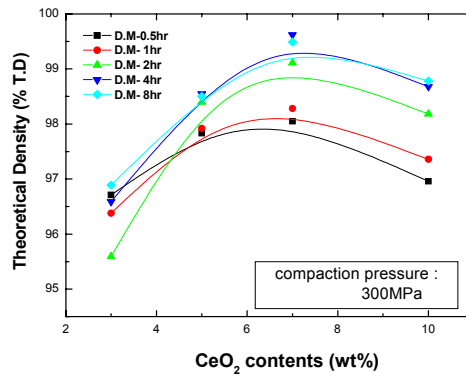


그림 5(b) 성형압력 : 300MPa

그림 5. CeO₂ 함량 및 밀링시간 변화에 따른 소결밀도

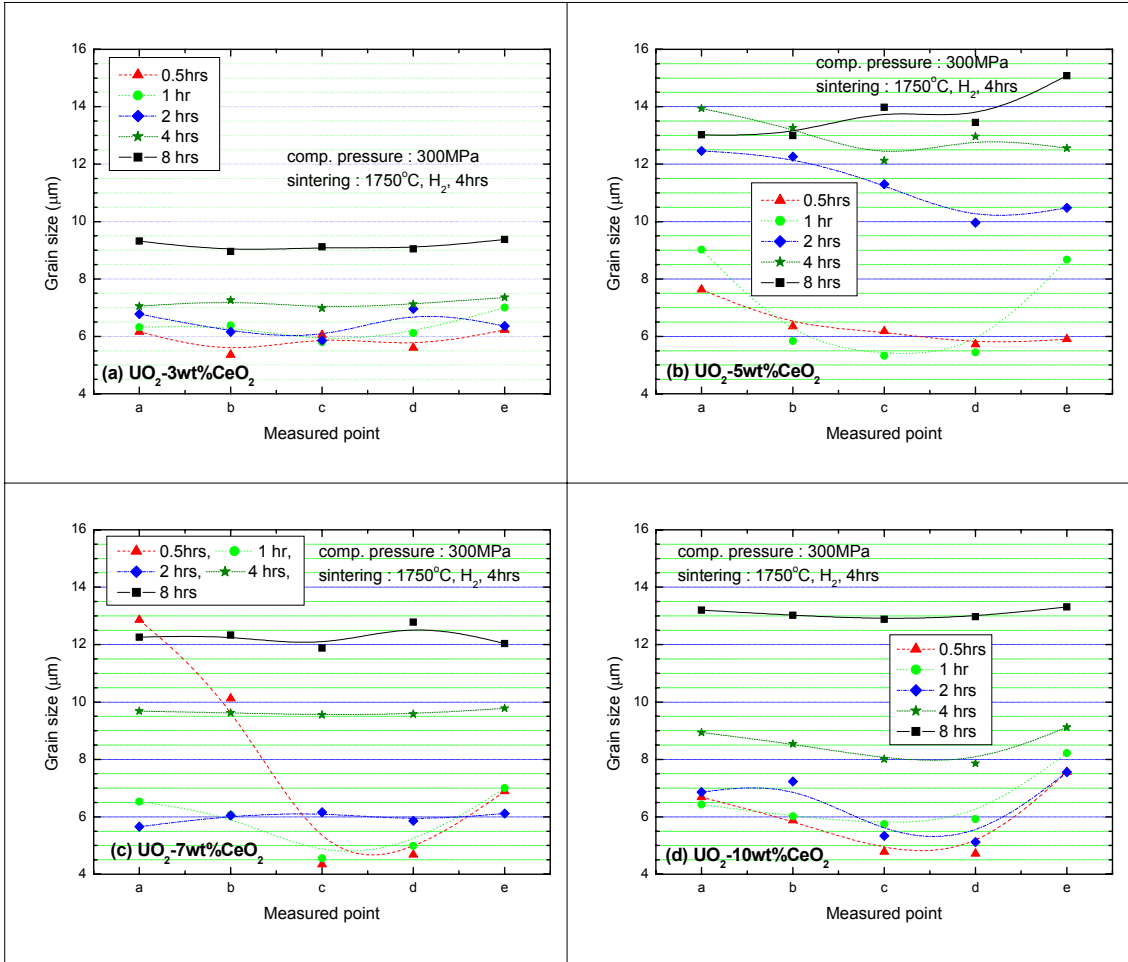


그림 6. CeO₂ 함량 및 DM 시간에 따른 소결체 부위별 평균 입자크기

(a) UO₂-3wt%CeO₂, (b) UO₂-5wt%CeO₂, (c) UO₂-7wt%CeO₂, (d) UO₂-10wt%CeO₂,

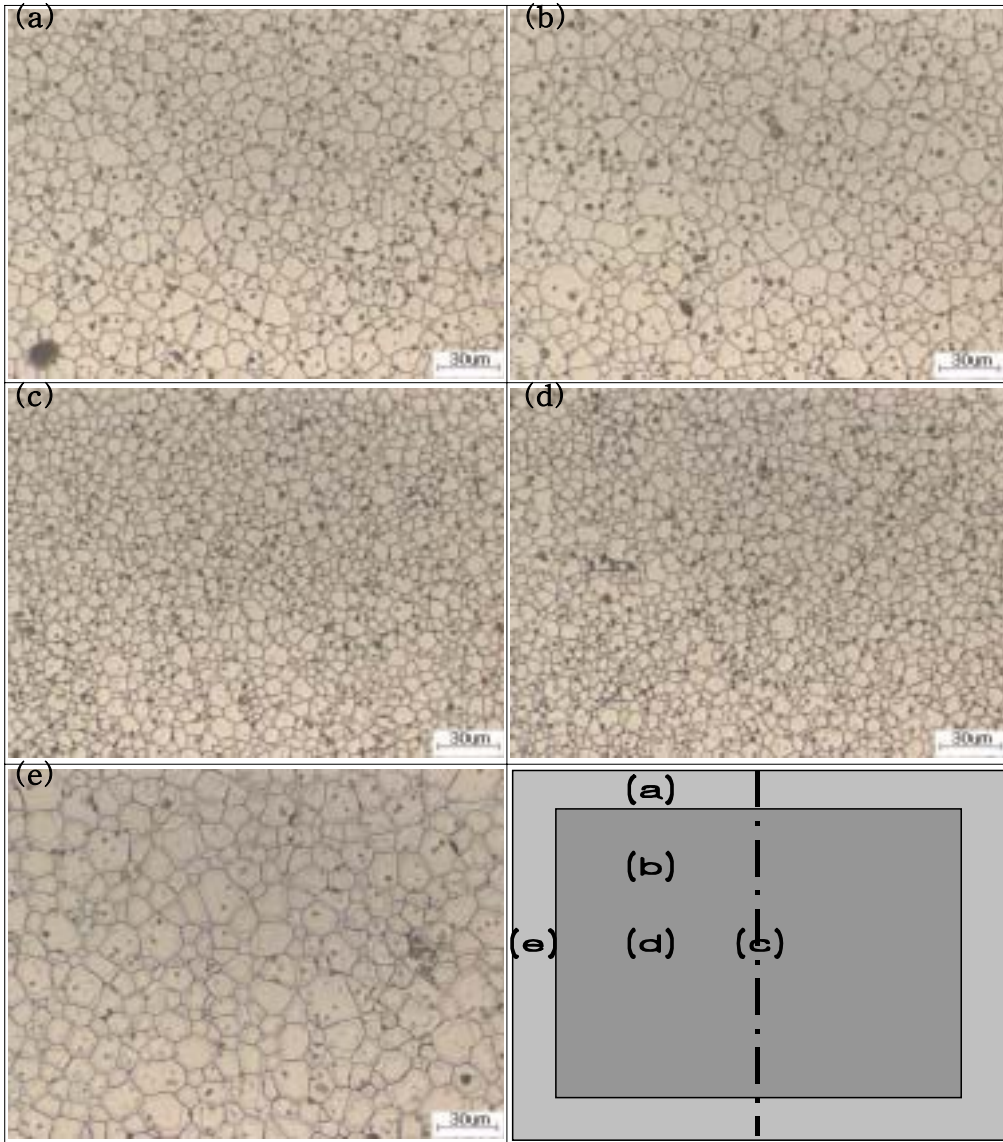


사진 1-1. 부위별 $\text{UO}_2\text{-10wt\%CeO}_2$ (DM 시간 : 2시간) 입자크기(μm)

(a) 6.86, (b) 7.23, (c) 5.34, (d) 5.12, (e) 7.56

*(a)(또는 (e)) 폭 : 185 μm

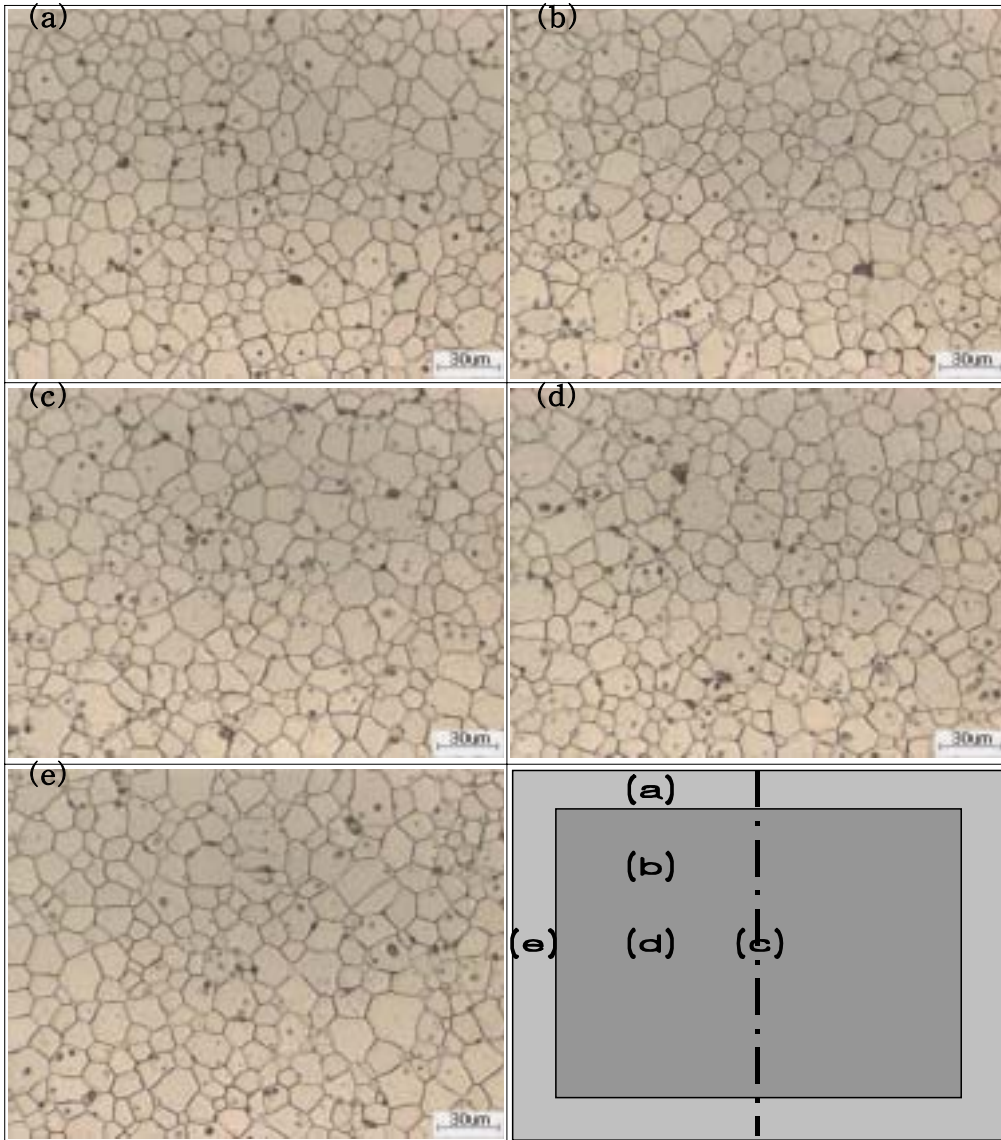


사진 1-2. 부위별 $\text{UO}_2\text{-10wt\%CeO}_2$ (DM 시간 : 8시간) 입자크기(μm)

(a) 13.20, (b) 13.02, (c) 12.88, (d) 12.97, (e) 13.31

*(a)(또는 (e)) 폭 : 0 μm