

## (Th,U)O<sub>2</sub> 소결체 제조 Fabrication of (Th,U)O<sub>2</sub> Pellets

강기원, 양재호, 김건식, 이영우, 송근우, 이찬복, 정연호

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요약

평균분말 입자 크기가 10 $\mu$ m인 ThO<sub>2</sub>분말은 분쇄에 의하여 성형 및 소결성이 개선되었다. ThO<sub>2</sub>+ UO<sub>2</sub>분말의 혼합 분쇄 후 성형 및 소결한 소결체의 XRD pattern에서 고용체가 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 분말의 균질한 분쇄 및 혼합에 있어서 적절한 조건을 찾으 면 소결성이 우수하고 및 균질한 조직을 갖는 소결체 제조가 가능한 것으로 판단된다.

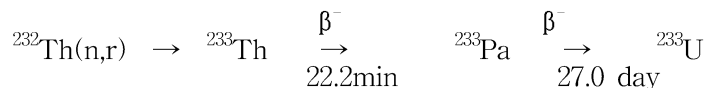
### Abstract

The green and sintered densities for pellets pressed from 10 $\mu$ m-ThO<sub>2</sub> powder were improved by the milling of powder. XRD patterns of (Th,U)O<sub>2</sub> pellets indicated that solid solution was obtained. It is possible to fabricate the (Th,U)O<sub>2</sub> pellets with high density and homogenized grain structure by optimum milling.

### 1. 서론

핵적, 물리적, 열적 그리고 기계적 성질 관점에서 토륨 핵연료 주기는 환경 친화적인 핵연료로 인식되어 이에 대한 연구가 여러 나라에서 추진되고 있으며, 인도는 자원의 풍부함을 이용하여 가장 연구가 활발하게 진행되고 있다

토륨은 핵분열(fissile)물질이 아닌 핵분열성(fertile) 물질이므로 U-235처럼 독자적인 연쇄 반응을 하지 못하며 중성자 흡수반응을 거칠 경우 연쇄반응이 가능하다. 열중성자를 흡수하면 Th- 233이 되며 2단계의 베타붕괴를 거쳐서 U-233으로 핵변환이 된다.



(Th,U)O<sub>2</sub> 핵연료를 노내에서 연소시키면서, 수명 초기에는 Th-232 원소로부터 U-233을 증식하고 수명 후반에는 증식된 U-233을 직접 연소시키는 핵연료 재처리가 필요없는

One-through 핵연료가 개발되고 있다.[1]

UO<sub>2</sub>소결을 기준( $T_s/T_m=0.6$ )으로 하여 ThO<sub>2</sub>의 예상 소결온도는 ThO<sub>2</sub>의 용융온도가 3300°C인 것을 고려하면 약 2000°C로 산업적으로 거의 생산이 어려운 온도이다.

ThO<sub>2</sub> 및 (Th,U)O<sub>2</sub>의 제조방법[2,3]은 일반적으로 1) Thorium nitrate에 oxalic acid를 첨가하여 thorium oxalate를 석출하고 이것을 하소하여 얻는 Oxalate process, 2) Thorium nitrate를 하소하여 얻는 Direct denitration process, 3) Uranyl nitrate와 thorium nitrate 용액에 NH<sub>4</sub>OH로 PH를 조절하여 mixed oxalate를 석출하고 이것을 하소하여 얻는 Coprecipitation방법과 4) Sol-gel process 방법 등이 있는 것으로 알려져 있다.

본 실험은 NERI(Nuclear Energy Research Initiative)과제의 일환으로 경수로용 (Th,U)O<sub>2</sub> 제조 방법의 제조 가능성을 알아볼 목적으로 실험을 수행하였다.

## 2. 실험방법

ThO<sub>2</sub>분말은 인도의 Indian Rare Earths Limited 사에서 구입한 분말을 사용하였다. 시편의 준비는 평균 분말입자 크기가 2 $\mu$ m와 10 $\mu$ m인 것으로 알려진 2종류의 ThO<sub>2</sub>분말을 사용하였다. 그러나 평균 분말입자크기가 2 $\mu$ m인 경우는 소결결과 많은 이물질이 존재하여 실험을 진행시키지 않고 10 $\mu$ m분말을 사용하여 실험을 수행하였다. 사용된 분말의 상태는 1) as-received ThO<sub>2</sub> 분말, 2) mortar에서 40분 분쇄후 attrition mill에서 6회 분쇄한 ThO<sub>2</sub> 분말, 3) mortar에서 40분 분쇄한 ThO<sub>2</sub> 분말에 ADU-UO<sub>2</sub>분말을 각각 35wt%, 65wt%로 turbula에서 1시간 혼합 한 분말을 attrition mill에서 각각 6회 분쇄한 분말을 사용하여 시편을 제조하였다. 이때 attrition mill의 분쇄는 5 $\Psi$ ZrO<sub>2</sub> ball을 사용하여 150rpm으로 분쇄하였으며, 각각의 조건에서 만들어진 분말을 1 ton/cm<sup>2</sup>의 성형압으로 예비성형을 하였다. 예비성형을 한 분말에 zinc stearate를 0.2wt% 첨가하여 turbula에서 20분 혼합하였으며, 이렇게 하여 혼합한 분말을 2, 3, 4ton/cm<sup>2</sup>의 성형압으로 성형하여 성형체를 제조하였고, 1700°C, H<sub>2</sub> 분위기에서 4시간 소결하여 소결체를 만들었다. 소결밀도는 공기 중 무게, 물 속 무게, 개기 공에 물이 채워진 상태에서 무게를 측정하였다. 결정립계를 관찰하기 위하여 1600°C, H<sub>2</sub> 분위기에서 4시간 열에칭하였고, 결정립 크기는 직선교차법으로 측정하였다. 분말의 morphology를 SEM으로 관찰하였고, 고용체 형성을 알아보기 위하여 XRD를 수행하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### (1) XRD 및 SEM조직사진

그림 1과 2는 각각 as-received 2 $\mu$ m와 10 $\mu$ m의 ThO<sub>2</sub> 분말의 XRD pattern과 SEM사진이다. XRD pattern을 보면 10 $\mu$ m 분말은 2 $\mu$ m 분말보다 반가폭이 크게 나타났는데 이는 모분말의 결정성이 떨어지거나 결정입자크기가 작은 것을 의미한다. SEM사진에서 보면 2 $\mu$ m ThO<sub>2</sub> 분말은 판상형태의 결정성이 뚜렷한 입자들로 구성된 것을 알 수 있으며 10 $\mu$ mThO<sub>2</sub> 분말은 구형형태의 결정성이 떨어지는 미세입자들이 단단하게 뭉쳐져 큰 덩어리를 형성하고

있는 것을 알 수 있다.

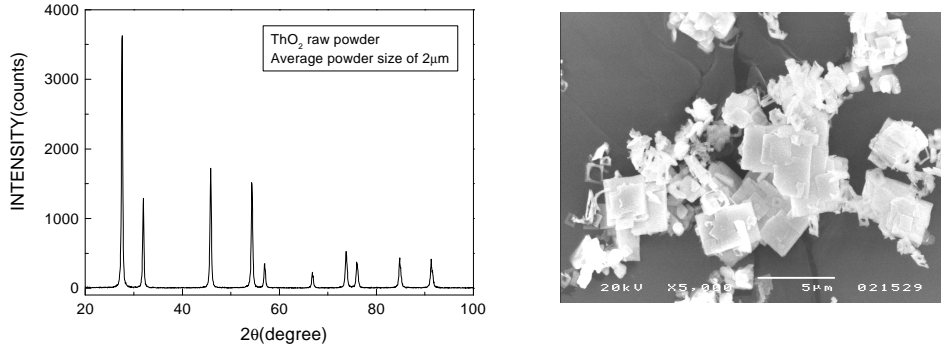


그림. 1 As-received 2µm ThO<sub>2</sub> powder

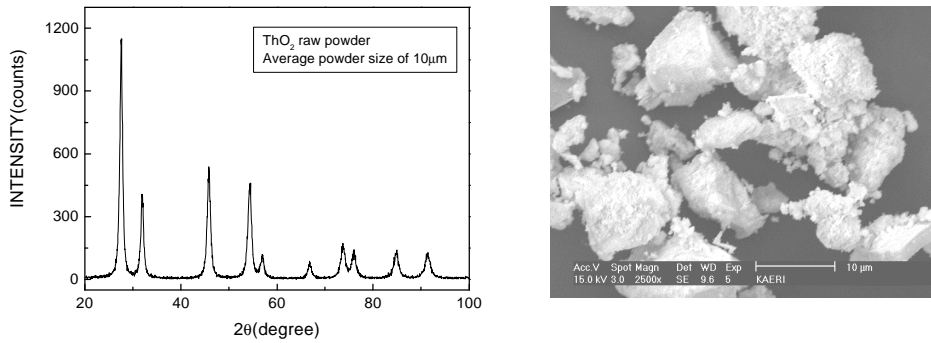


그림. 2 As-received 10µm ThO<sub>2</sub> powder

그림 3-a)는 각 소결체의 XRD pattern이며, 3-b)는 high 2θ 영역을 확대한 pattern이다. 그림 3-a)를 보면 ThO<sub>2</sub>와 UO<sub>2</sub>가 혼합된 분말로 소결한 소결체에서 단일 peak가 나타났으며 이는 고용체가 형성되었음 의미한다. 그림 3-b)의 확대 pattern을 보면 순수 ThO<sub>2</sub>에서 순수 UO<sub>2</sub>로 갈수록, 즉 ThO<sub>2</sub>의 양이 감소할수록, 격자상수가 큰 ThO<sub>2</sub>에서 격자상수가 작은 UO<sub>2</sub>로 peak가 shift하는 것을 알 수 있다. 65wt%ThO<sub>2</sub> +35wt%UO<sub>2</sub>, 35wt%ThO<sub>2</sub> +65wt%UO<sub>2</sub>소결체 peak의 반가폭은 순수 ThO<sub>2</sub> 나 순수 UO<sub>2</sub> 소결체 peak의 반가폭보다 크게 나타난 것으로 보아 고용체는 형성되었지만 완전한 고용체는 형성되지 않은 것으로 보인다. 이것은 기공조직사진에서도 unstable한 상이 존재하는 것을 확인 할 수 있다.

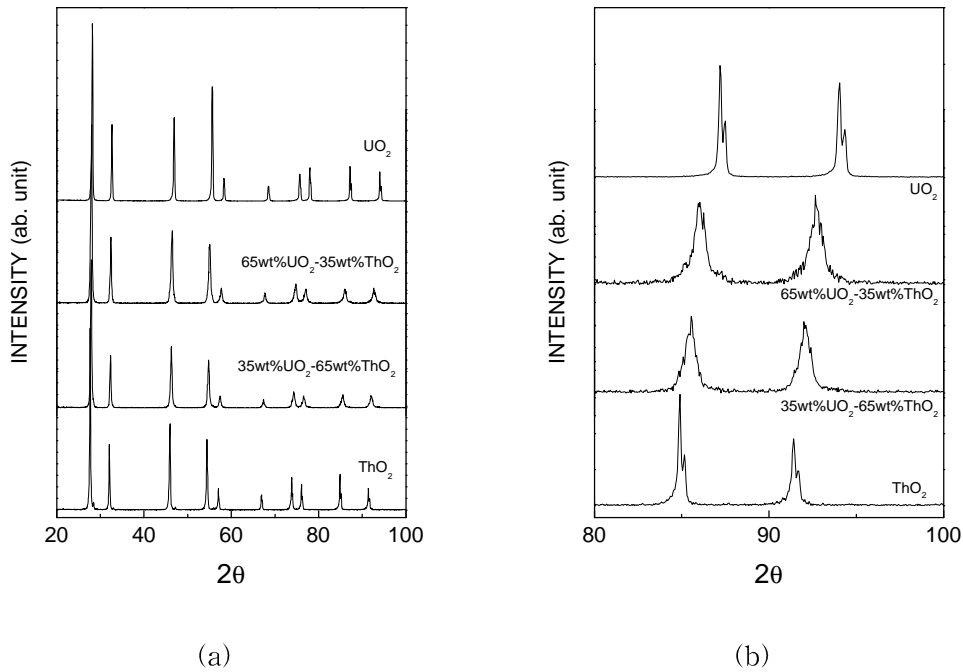


그림 3. 각 소결체의 XRD pattern

(2) 기공 및 결정립 조직

그림 4, 5-a)는 as-received ThO<sub>2</sub> 분말을 mortar에서 40분 분쇄 다음 attrition mill을 사용하여 6회 분쇄를 추가로 수행한 ThO<sub>2</sub>분말을 사용하여 4ton/cm<sup>2</sup>의 성형압으로 성형한 소결체의 기공 및 결정립사진이며, 그림 4, 5-b)는 mortar에서 40분 분쇄한 ThO<sub>2</sub>분말을 65wt% ThO<sub>2</sub>+35wt%UO<sub>2</sub>의 조성으로 1시간 turbula에서 혼합한 다음 이 혼합분말을 attrition mill에서 6회 분쇄한 분말을 사용하여 4ton/cm<sup>2</sup>의 성형압으로 성형한 소결체의 조직사진이고, 그림 4, 5-c)는 35wt% ThO<sub>2</sub>+65wt%UO<sub>2</sub>의 조성을 가지며 앞의 방법으로 성형한 소결체의 조직사진이다. 그림 4-b)와 4-c)의 경우 얼룩같은 불균일한 조직의 형성을 관찰할 수 있는데 이것은 UO<sub>2</sub>의 함량이 많은 4-c)의 경우에 그 정도가 감소되는 것으로 보이며 이는 ThO<sub>2</sub>와 UO<sub>2</sub>의 고용체 형성여부와 관련이 있는 것으로 생각된다. 그림 5는 각 소결체를 1600℃, 수소분위기에서 4시간 열에칭한 결정립 조직사진이다. 그림 4의 기공조직에서 불균일하게 나타난 현상을 결정립조직에서도 관찰할 수 있다.

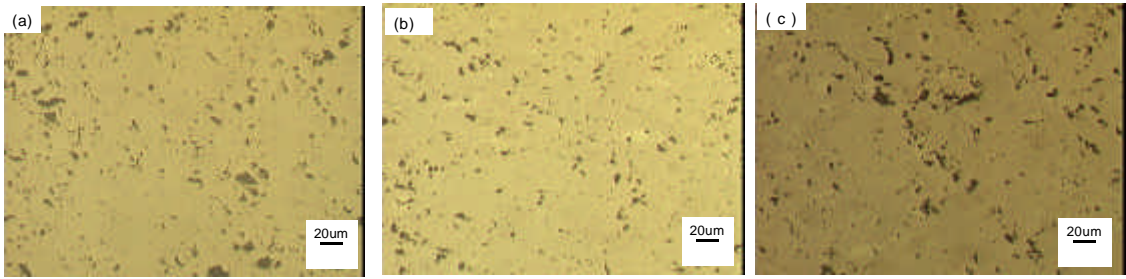


그림 4. 기공사진

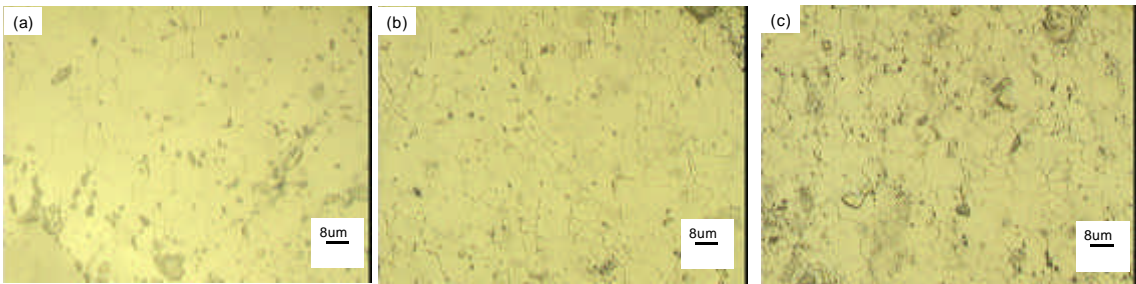


그림 5 결정립 조직사진

### (3) 성형압에 따른 성형밀도와 소결밀도

그림 6과 7는 각각 성형압에 따른 성형밀도와 소결밀도를 나타낸 그래프이다. 그림 6의 성형압에 따른 성형밀도를 나타낸 그래프를 보면 전체적으로 성형압이 증가함에 따라 성형 밀도는 증가하는 것으로 나타났다. ThO<sub>2</sub> 분말의 성형성은 as-received 상태보다는 mortar 및 attrition에서 분쇄한 분말의 성형성이 향상된 것을 알 수 있으며, UO<sub>2</sub>분말과 혼합한 경우에는 UO<sub>2</sub>분말의 영향으로 UO<sub>2</sub>분말의 양이 증가할수록 성형압은 증가함을 알 수 있다. 그림 7의 성형압에 따른 소결밀도를 나타낸 그래프에서는 as-received ThO<sub>2</sub> 소결체의 소결밀도는 85-88%TD의 소결밀도를 보이고 있는데 이는 oxalate공정의 하소온도에 의존하지만 800°C이상의 경우에는 85%TD정도의 소결밀도를 가진다는 보고[2]와 일치하고 있다. 그러나 분쇄한 ThO<sub>2</sub> 소결체 및 UO<sub>2</sub>+ ThO<sub>2</sub> 혼합 분쇄 소결체의 소결밀도는 91-95%TD의 소결밀도를 보여주고 있다. 이는 분쇄에 의하여 소결성이 향상된 것으로 보여지며 분쇄조건을 적절히 조절하면 95%TD이상의 소결밀도를 갖는 소결체의 제조가 가능할 것으로 판단된다. 성형밀도와 소결밀도는 성형압이 증가함에 따라 증가함을 보여주고 있으며 특히 순수 ThO<sub>2</sub> 분말의 소결밀도는 분쇄 전에 비하여 분쇄 후에 약 10%TD의 밀도 향상을 보여주고 있으며 이는 분쇄가 밀도향상에 영향을 주었다고 생각한다.

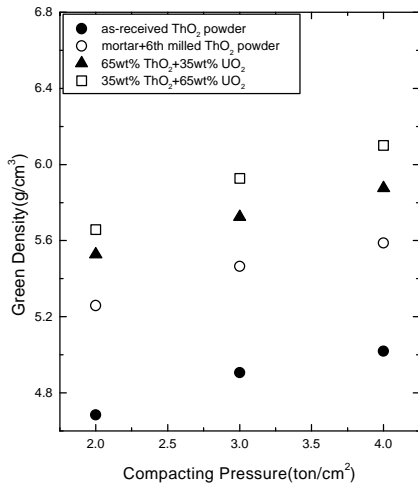


그림 6 성형압에 따른 성형밀도

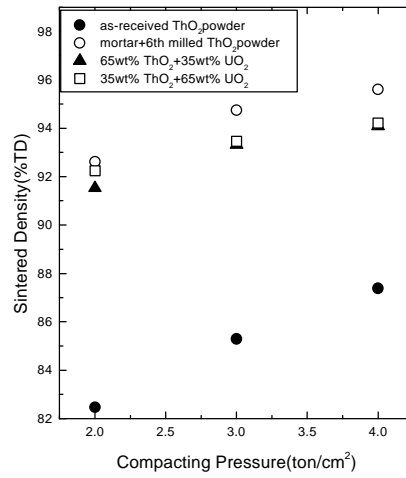


그림 7 성형압에 따른 소결밀도

#### 4. 결론

실험에 사용된 평균분말 입자 크기가  $10\mu\text{m}$ 인  $\text{ThO}_2$ 분말은 분쇄에 의하여 성형 및 소결성이 개선되는 것을 확인할 수 있었으며,  $\text{UO}_2$ 분말과의 혼합 분쇄 후 소결한 소결체에서 고용체가 형성된 것을 XRD pattern을 통하여 확인할 수 있었다. 균질한 분말의 분쇄 및 혼합에 있어서 적절한 조건을 찾으면 소결밀도 및 균질한 조직을 갖는 소결체 제조가 가능한 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었다.

#### 참고문헌

1. 이찬복 등, 원자력학회 2000 춘계학술발표회 논문집
2. J. M. Pope & K. C. Radford, JNM 52(1974)241-254
3. C. Ganguly, H. L. Langen, E. Zimmer, and E. R. Merz, Nuclear Technology 73(1986) 84-95