2003 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

연속분쇄-구상화 공정(SACAM)으로 제조된 UO_2-8wt%Gd_2O_3 펠렛의 분쇄횟수와 기공형성제 및 M_3O_8 첨가가 미치는 영향

The Effects of Milling Cycles and Addition of Poreformer and M_3O_8 on the UO_2-8wt%Gd_2O_3 Pellet Fabricated by SACAM process

나상호, 김연구, 김시형, 이영우
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150
김근민, 김진묵, 양창목, 유명준
한전원자력연료(주)
대전광역시 유성구 덕진동 493

요 약

연속분쇄-구상화(SACAM) 공정으로 제조된 UO_2-8wt%Gd_2O_3 소결체의 밀링 횟수 그리고 기공형성제 및 M_3O_8의 첨가가 미치는 영향을 조사하였다. SACAM 공정으로 처리된 분말은 유동성이 양호하였으며, 또한 밀링 횟수의 증가에 따라 분말의 겉보기 밀도와 성형밀도는 증가하였지만 소결밀도는 3회 이상의 밀링 횟수에서는 거의 포화된 값을 보였다. 한편, 기공형성제 및 M_3O_8 첨가량의 증대에 따라 소결밀도는 선형적으로 감소하였다. 소결체의 미세구조는 균질하였으며, 결정립 크기는 M_3O_8 첨가량에 따라 상반대 결과를 보였다. 즉 M_3O_8 첨가량이 작은 경우(15wt% ; 8.8㎛에는 첨가하지 않은 것에 비해(0wt%; 15㎛) 결정립이 작아지지만 첨가량이 많은 경우(25wt% ; 13.8㎛)에는 결정립 크기가 다시 증가하였다.

Abstact

The effects of milling cycles(3 10) and addition of poreformer(0.3 1.5wt%) and M_3O_8(10 25wt%) on the UO_2-8wt%Gd_2O_3 pellet by SACAM(Spherodizing After Continuous Attrition Milling) process were investigated. Powder prepared by SACAM has a good flowability. Both apparent density of the powder and green density increased as the milling cycles, but sintered density had a nearly saturated value above the milling cycle of 3. On the other hand, sintered density decreases linearly as the added amount of both poreformer and M_3O_8 increases. The microstructure of sintered pellet appeared homogeneous. However, the grain sizes showed opposite results depended on

the amount of M_3O_8 addition. That is, small amount of M_3O_8 addition decreased grain size from 15㎛(0wt%) to 8.8㎛(15wt%), but large amount(25wt%) increased grain size to 13.8㎛.

1. 서 론

산화 가돌리니움(Gd_2O_3)이 첨가된 UO_2 펠렛 즉, UO_2-Gd_2O_3 펠렛은 가연성 독물질(burnable poison)로써 현재 가장 많이 사용되고 있다. 핵연료의 고연소도·장주기 지향을 위하여 Gd_2O_3 함량의 증가[1] 뿐만 아니라 핵연료의 성능향상 및 자원 재활용을 위한 방법들에 대해 연구가 수행되고 있다. 일반적으로 핵연료의 소결밀도와 기공 크기 및 그 분포는 핵연료의 노내 거동 즉 고밀화 및 부피팽창에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[2]. 일반적으로 소결체 제조 공정 중에서 소결밀도 및 기공 크기를 조절하기 위하여 기공형성제 뿐만 아니라 불량 펠렛을 산화시킨 산화물을 첨가하고 있다.

일반적으로 성분이 다른 두 종류 즉, 입자크기 및 그 형상 그리고 밀도의 차이가 있는 두 종류의 분말을 혼합하는 경우 기계적으로 혼합하던가 혼합분쇄방식을 택한다. 기존의 UO_2-Gd_2O_3 펠렛의 일반적인 제조법은 그림 1(b)에 나타낸 바와 같이 UO_2 분말과 Gd_2O_3 분말을 기계적 혼합/분쇄, 예비성형, 조립, 성형을 거쳐 소결하는 공정으로 구성된다. 기계적 혼합만의 방식으로는 균일성이 좋은 분말이 얻어지기 어려우며, 이러한 혼합분말로 제조된 펠렛에서는 무결함의 결정립이 균일하고 혼합성분이 균질한 미세조직을 얻기 어렵다. 따라서 최근에는 이러한 두 종류 이상의 분말들을 혼합할 때는 분쇄방식을 도입하여 이러한 문제를 해결하고 있다. 이 중에서 주로 사용되는 것이 햄머 밀(hammer mill)방식이다[3]. 그러나 이 방식도 미세한 균열이 존재할 수 있으며, 미세조직상 유리(free) UO_2나 Gd_2O_3가 거의 존재하고 결정립이 작은 단점이 있다.

본 연구에서는 UO_2-8wt%Gd_2O_3 소결체 제조시에, 새로운 방식 즉 특허출원된 연속형 아트리션 밀 혼합분쇄기[4]의 이용에 따른 새로운 공정 즉 공분쇄후 구상화처리(SACAM ; Spherodizing After Continous Attrition Milling) 공정[5]을 도입(그림 1(a) 참조)하여 미세조직이 균질하고 결정립이 큰 펠렛을 제조하고자 하였으며 또한 기공형성제와 M_3O_8을 첨가하여 이들의 첨가에 따른 소결밀도와 미세조직 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

1) 시료준비

ex-DC UO_2 분말(평균 입자크기 : 4.75㎛)에 Gd_2O_3 분말(평균 입자크기 : 9.83㎛)을 8wt% 첨가하여 예비혼합하였다. 예비혼합은 Tubular mixer에서 1시간 하였다. 예비혼합된 분말은 연속형 아트리션 밀에서 0, 3, 5, 7 그리고 10회의 5 가지의 밀링회수로 변화시켰다.

0회의 밀링회수는 예비혼합만 된 분말을 의미한다.

M_3O_8 분말(10 25wt%)과 기공형성제(0.3 1.5wt%)를 첨가한 경우에는 밀링회수 5회로 고정하였다. UO_2 분말, Gd_2O_3 분말 그리고 M_3O_8 분말은 모두 예비혼합시켰지만, 기공형성제인 ADCA(Azodicarbon amide, $C_2H_4N_4O_2$)는 시험조건에 따라 예비혼합 시에 첨가하거나 밀링후에 첨가하였다. M_3O_8은 UO_2-8wt%Gd_2O_3 소결체를 대기중에서 550℃, 4시간 산화시켜 제조하였다.

구상화 처리시간은 모두 30분으로 하였으며, 구상화된 분말에 윤활제인 Acra wax를 0.3wt% 첨가하여 30분간 Tubular mixer에서 혼합한 후, 유압프레스를 이용하여 성형하였다. 성형압력 150 300MPa로 성형하였으며, 제조된 성형체는 수소 분위기하에서 1750℃, 4시간 소결하였다.

2) 실험방법

본 실험에 사용된 장치 및 혼합분쇄 방식을 그림 2에 개략적으로 도시하였다. 연속형 아트리션 밀의 회전날개의 회전수는 150rpm, 장입된 볼은 직경이 8mm인 지르코니아 볼이며, 볼 장입량은 70vol.%, 시료의 양은 20vol.% 이다. 혼합분쇄는 예비혼합된 분말을 좀 더 균질화하기 위한 것으로, 아트리션 밀에 여러 회(밀링횟수) 반복시켜 통과시켰다. 밀링 횟수는 연속형 아트리션 밀을 통과한 횟수를 말한다. 예를 들면, 밀링 횟수 5회의 의미는 동일한 시료가 연속형 아트리션 밀을 5회 반복하여 밀링된 것을 뜻한다.

구상화처리는 연속형 아트리션 밀에서 일정 회수 혼합분쇄된 분말을 혼합기에서 일정시간 회전시키면 분말들의 자체 유동성에 의해 미분쇄된 입자들이 군집되면서 둥근 형태를 만드는 것을 의미한다. 구상화된 분말은 유동성이 향상되어 예비성형 및 조립공정이 불필요하므로 성형체 제조시 2가지 방법 -윤활제를 첨가하거나 다이벽 윤활제 도포만 -의 이용이 모두 가능하지만 여기서는 윤활제를 첨가혼합하였다.

혼합분쇄된 분말 및 구상화 처리된 분말의 겉보기 밀도는 ASTM B212-89[6]에 규정된 기기(Hall flowmeter)를, 분말의 입자크기는 laser light scattering 방법(Malvern Mastersizer/E)으로, 그리고 비표면적은 BET 방법(Gemini 2375)으로 측정하였다. 성형밀도는 기하학적 방법으로 그리고 소결밀도는 수침법으로 측정하였다. 제조된 소결체의 결정립 크기는 Heyn의 intercept 방법[7]으로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

1) 밀링 회수 및 구상화 처리에 따른 분말 특성

다음 그림 3은 아트리션 밀링 회수 및 밀링 후의 구상화처리에 따른 분말의 겉보기밀도를 도시한 것이다. 그림에 나타낸 바와 같이 연속형 아트리션 밀의 밀링회수 및 구상화 처

리에 의해 분말의 겉보기 밀도가 증가됨을 보여준다. 즉, 분말의 유동성이 증대되어 예비성형 및 조립 공정을 생략하고 바로 성형체를 제조하는 것이 가능함을 보여준다. 또한 밀링횟수를 증대시키면 평균 입자크기는 감소하고 비표면적은 증가하는 경향을 보여주었다. 예를 들어, UO_2 분말에 Gd_2O_3 분말을 8wt% 첨가하여 예비혼합하였을 때 분말입자 평균 크기는 4.7㎛이었지만 연속형 아트리션 밀에서 5회 혼합분쇄한 후의 혼합분말의 입자크기는 3.7㎛으로 나타났으며, 비표면적은 2.27 m^2/g에서 2.95m^2/g로 증가하는 것으로 나타났다.

2) 성형압력에 따른 소결밀도

다음 그림 4는 각각의 연속형 아트리션 밀링 횟수(milling cycles) 및 구상화 처리를 거친 분말에 윤활제를 0.3wt% 첨가혼합한 후, 성형압력 (150MPa, 300MPa)에 따른 성형밀도 그리고 이러한 조건하에서 제조된 성형체를 수소 분위기하에서 1750℃에서 4시간 소결시킨 펠렛의 소결밀도를 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 밀링 횟수를 증가하고 성형압력을 크게 하면 성형밀도는 증가하는 일반적인 경향을 보여준다. 반면에 소결밀도는 성형밀도가 증가하여도 3회 이상의 밀링 횟수에서는 거의 포화되는 경향을 보여준다. 이것은 아트리션 밀에 의한 고에너지의 충격 및 전단에 의해 분말이 응력을 받은 것으로 사료되며, 이러한 응력은 연속형 아트리션 밀에서는 3회 이상에서는 크게 증대되지 않는 것으로 사료된다. 따라서 이렇게 응력받은 분말은 낮은 성형압력으로도 높은 소결밀도를 얻을 수 있어 성형압력을 크게 할 필요가 없음을 보여주어 다이 마모나 기기의 성능유지에 경제성이 있을 것으로 판단된다.

3) 소결체 미세조직

다음 그림 5는 본 방법으로 제조된(밀링횟수 : 5회) UO_2-8wt%Gd_2O_3 소결체의 미세조직 사진으로 a)는 혼합산화물 핵연료의 균질도를, b)는 결정립 크기를 나타내었다. 그림 5-a)에서 보는 바와 같이 일부 유리(遊離) UO_2 (흰 부분)가 나타났지만, 전체적으로 유리 UO_2나 유리 Gd_2O_3가 거의 없으며 균질하게 고용체를 형성함을 보여주고 있으며 미세균열 또한 존재하지 않음을 보여준다. 또한 그림 5-b)에서 보는 바와 같이 결정립 크기는 약 15㎛로 측정되었으며 그 크기가 거의 균일함을 보여준다.

4) M_3O_8 첨가에 따른 소결밀도 변화

다음 그림 6에 기공형성제 ADCA 첨가량 0.7과 1.0wt%에서 M_3O_8 첨가량에 따른 UO_2-8wt%Gd_2O_3 소결체의 소결밀도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 기공형성제를 첨가할 경우에는 첨가량의 많고 적음에 관계없이 또한 그 기울기는 대략 -0.065로 나타났다. 즉 M_3O_8 1% 첨가시에 약 0.065%T.D. 감소함을 보여준다. 참고로 순수 ex-DC UO_2

소결체인 경우에 U_3O_8 1%첨가당 소결밀도는 약 0.09%T.D. 감소한다. 이러한 차이는 M_3O_8 내에 존재하는 Gd_2O_3가 소결밀도 감소에 기여하지 않기 때문인 것으로 사료된다.

5) **M_3O_8 첨가에 따른 결정립 크기 변화**

다음 그림 7은 기공형성제 첨가량이 일정한(1.0wt%) 조건하에서 M_3O_8 첨가량에 따른 결정립 크기 변화를 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이(그림 5-b와 그림 7) M_3O_8을 첨가하지 않은 경우(15㎛)보다 첨가한 경우에 결정립 크기가 작지만 M_3O_8 첨가량이 증가할수록 결정립 크기는 증가하여 거의 첨가하지 않은 경우의 결정립 크기와 비슷한 경향을 보여준다(10wt%; 8.0, 15wt% ; 8.8, 20wt% ; 9.7, 25wt% ; 13.8㎛). 이와 같은 결과는 U_3O_8 만을 첨가한 경우의 결과와는 반대되는 것으로, 이는 UO_2-Gd_2O_3의 고용체의 형성과 관련된 것으로 추측된다.

6) **기공형성체 첨가에 따른 소결밀도 변화**

다음 그림 8에 기공형성제인 ADCA 첨가량에 따른 UO_2-8wt%Gd_2O_3-xM_3O_8 (x ; 10 25) 소결체의 소결밀도 변화를 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 M_3O_8 첨가량에 관계없이 또한 기공형성제 첨가 방법(예비혼합 시에 첨가하거나 밀링후에)에 관계없이 ADCA 첨가량에 따라 기울기는 거의 일정하게 약 -2.6으로 나타났다. 즉, ADCA 1% 첨가시에 약 2.6%T.D. 감소함을 보여준다. 참고로 순수 ex-DC UO_2 소결체인 경우에 ADCA 1%첨가당 소결밀도는 약 3.5%T.D. 감소한다. 이러한 차이는 Gd_2O_3의 첨가량에 따라 소결밀도 감소에 기여하는 정도가 다르기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

UO_2-8wt%Gd_2O_3 소결체를 공분쇄-구상화 공정을 도입에 따른 분말특성 및 결정립크기 변화를 조사하였으며, 또한 기공형성제인 ADCA와 불량 scrap을 산화시킨 M_3O_8 첨가량에 따른 소결밀도 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 구하였다.

1) 밀링 횟수가 증가할수록 분말의 특성은 양호해지지만 성형특성은 3회 이상은 거의 포화되는 것으로 나타났다.
2) 혼합분쇄된 분말은 미세조직이 양호하다. 즉 결정립 크기가 크며, 단원계 성분이 거의 존재하지 않고 균질화가 잘 이루어졌다.
3) M_3O_8 첨가량이 증가할수록 결정립 크기는 증가하는 것으로 나타났다.
4) M_3O_8와 ADCA 첨가에 따라 소결밀도는 첨가량 1wt%당 각각 0.065%T.D.와 2.6%T.D. 씩 선형적으로 감소하는 것으로 나타났다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고 문헌

[1] IAEA-TECDOC-844, "Characteristics and use of urania-gadolinia fuels"

[2] H. Assmann, W. Doerr and M. Peehs, J. Am. Ceram. Soc., 67(9)(1984)631-636

[3] 일본 特開平9-15365 (1997), 藤野彰 外

[4] 김한수 외, 국내 특허번호 제 0259462호, "연속형 아트리션 밀"

[5] 나상호 등, 특허출원중

[6] ASTM B212-89, "Determining Average Grain Size",

[7] ASTM E112-88, "Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders"

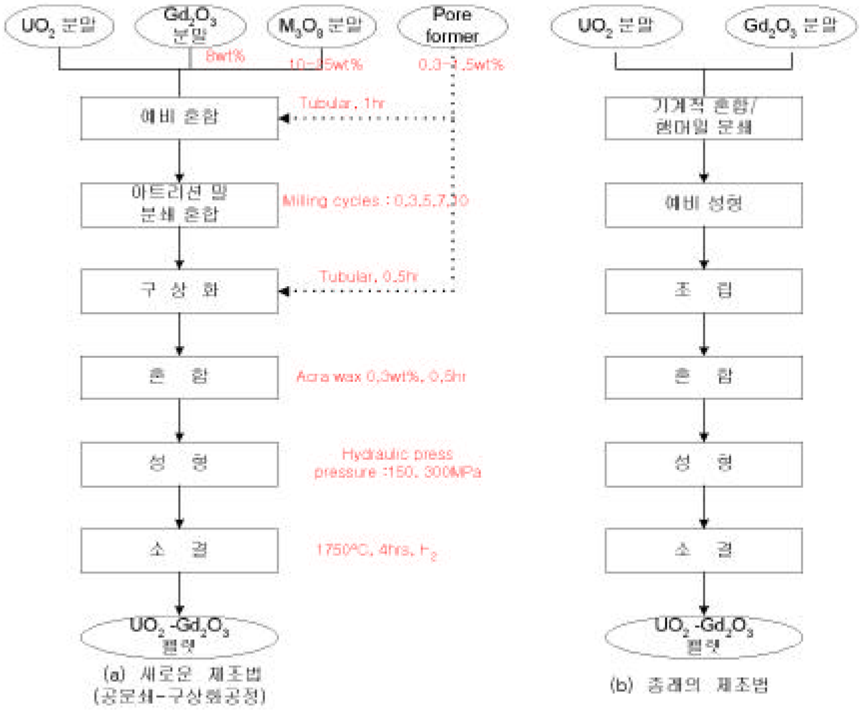

그림 1. UO_2-Gd_2O_3 **소결체 제조공정(기존의 방법과 새로운 방법)**

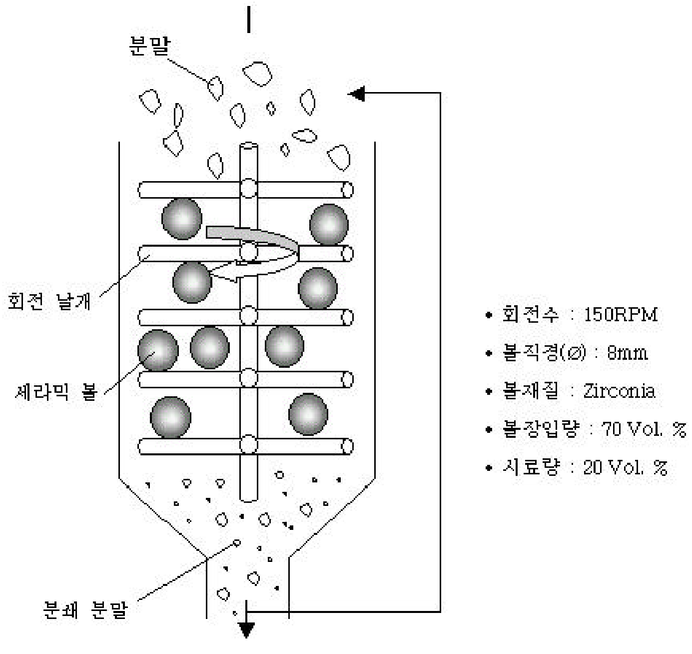

그림 2. 개략적 연속형 아트리션 밀

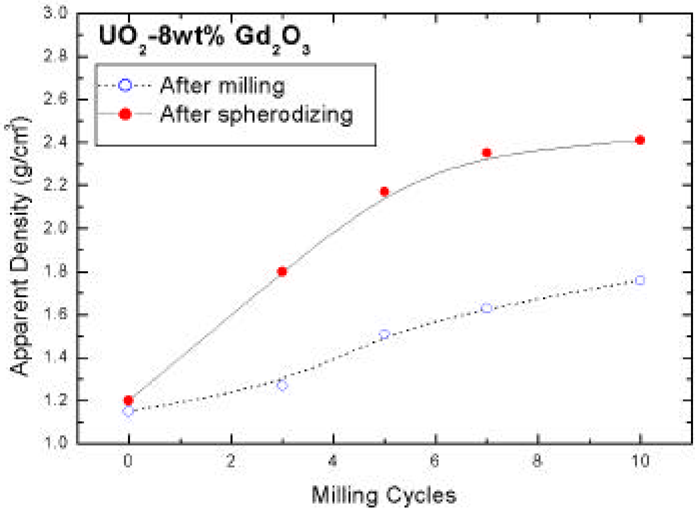

그림 3. 혼합분쇄 및 구상화 처리후의 분말의 겉보기 밀도

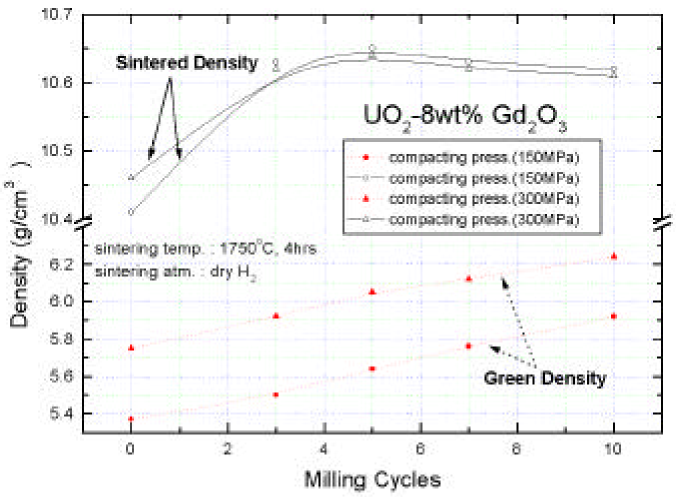

그림 4. 밀링회수 및 성형압력변화에 따른 성형밀도와 소결밀도

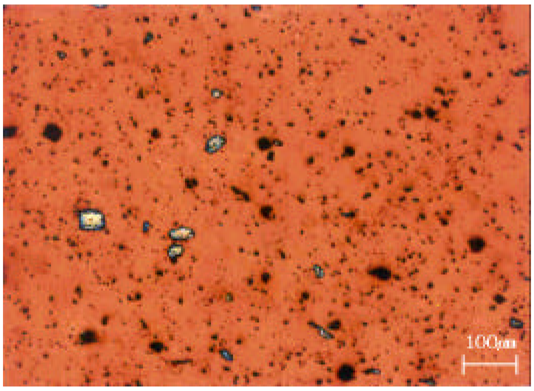

그림 5(a) UO_2-8wt%Gd_2O_3 소결체 미세조직

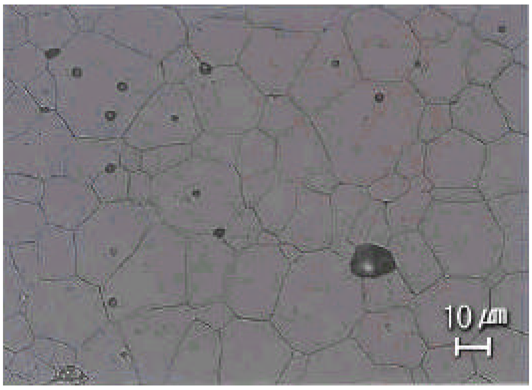

그림 5(b) UO_2-8wt%Gd_2O_3의 결정립 (평균 입자크기; 15㎛)

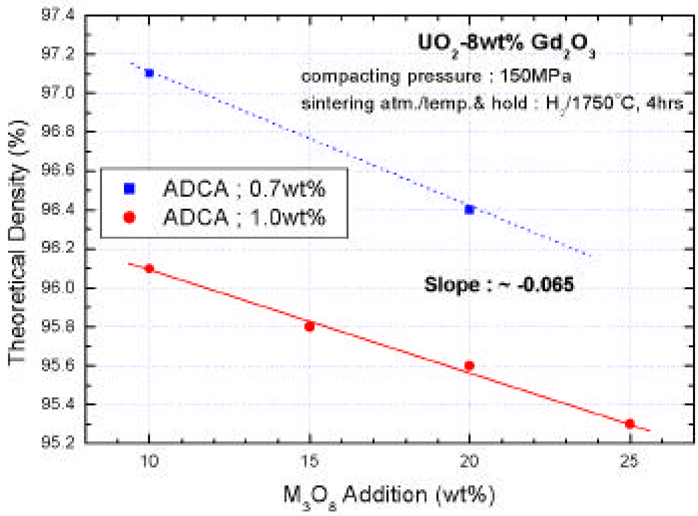

그림 6. UO_2-8wt%Gd_2O_3에서 M_3O_8 첨가에 따른 밀도변화

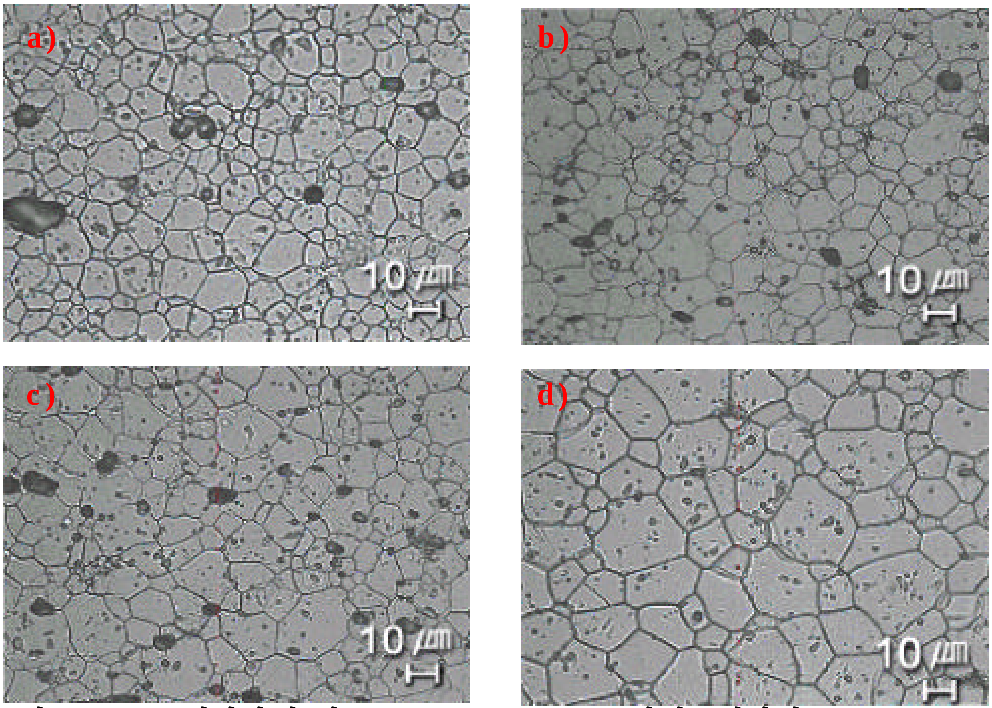

그림 7. M_3O_8 첨가량에 따른 UO_2-8wt%Gd_2O_3 미세조직사진(400×)
a) 10wt% (8.0㎛), b) 15wt% (8.8㎛), c) 20wt% (9.7㎛), d) 25wt% (13.8㎛)

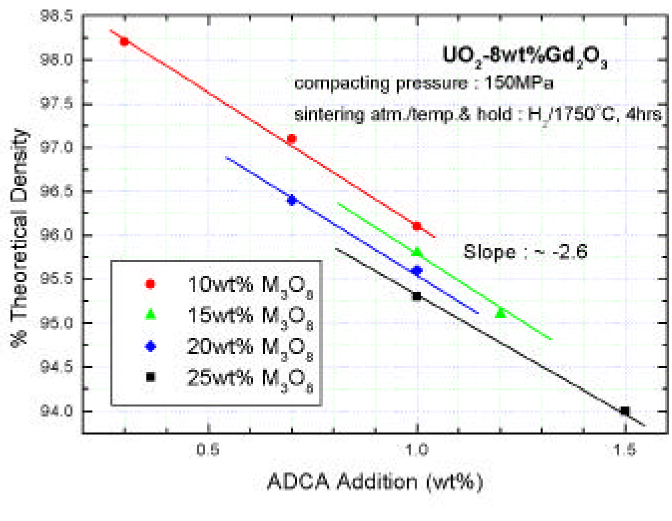

그림 8. UO_2-8wt%Gd_2O_3-(10 25wt%M_3O_8)의 기공형성제 첨가에 따른 밀도변화