

저온산화분말 첨가 UO_2 소결체에 나타나는 표면결함제거 방법
A Method of eliminating the surface defect
in low-temperature oxidation powder added UO_2 pellet

유호식, 이승재, 김재익, 전경락, 김재원
한전원자력연료주식회사

요 약

저온산화분말을 첨가한 UO_2 소결체에 나타나는 표면결함을 제거하는 방법에 대한 연구를 수행하였다. UO_2 분말을 상대적으로 저온인 $350^\circ C$ 에서 4시간 산화시킨 분말을 준비하고 이 분말을 분쇄하여 UO_2 분말과 혼합 후 소결시켜 소결체 표면 및 내부 미세조직에 미치는 영향을 분석하였다. 분쇄공정을 거치지 않은 저온산화분말을 직접 혼합한 시편 및 저온산화분말을 master 혼합한 시편에는 소결체 표면에 결함이 많이 관찰되었으나 저온산화분말만 분쇄하여 혼합한 시편 및 UO_2 분말과 저온산화분말을 포함한 전체분말을 분쇄한 시편의 표면은 깨끗하였다. 그러나 미세조직을 검사한 결과 산화분말만 분쇄하여 혼합한 시편에는 상당히 큰 결함 기공이 관찰되어 저온산화분말만 분쇄하는 방법으로는 소결체 결함을 완전히 제거할 수 없으며, UO_2 분말과 저온산화분말 전체를 분쇄하여 성형을 수행해야만 소결체 표면 및 내부 결함을 제거할 수 있다는 사실을 확인하였다.

Abstract

A study on methods to eliminate surface defect shown in low-temperature oxidation powder added UO_2 pellet has been performed. Powders oxidized at $350^\circ C$ for 4 hrs were prepared and mixed with UO_2 powder after crushing them. After being sintered, surfaces of the pellet were inspected both visually and optically. A large number of defects were observed on the surface of the specimens in which low-temperature oxidation powders were directly mixed or master mixed with UO_2 powder while both specimens produced from mixed powders including milled oxidation powders and powders that were milled totally after mixing had clean surfaces. However, optical examination showed considerably large defected pores in the milled oxidation powder added pellet and it was confirmed that the inner defects can be eliminated completely only when milling the entire mixture of UO_2 and low-temperature oxidation powder, but not by crushing only oxidation powder.

1. 서론

습식 재변환 방법으로 생산된 UO_2 분말과 비교하여 건식 방법으로 제조된 분말은 응집력이 부족하여 일반적으로 결합없는 소결체를 제조하기가 쉽지 않다. 분말의 응집력은 압분강도(성형강도, Green Strength)로 나타낼 수 있는데 압분성이 부족한 분말로 제조한 소결체에 많이 나타나는 결함으로는 end capping을 들 수 있다. 세라믹 압분체의 강도를 증가시키기 위한 가장 보편적인 방법으로 binder를 많이 사용하지만, binder는 일반적으로 수용액 상태로 첨가하기 때문에 UO_2 의 경우 핵적 입계문제가 발생할 수 있어 사용량이 제한되어 있고 소결 중 binder를 제거하기 위한 별도의 공정이 필요하기 때문에 양산제조공정에서는 적합하지 않은 방법으로 판단됨에 따라 압분강도를 증가시키기 위한 다른 방법을 모색하게 되었다. 상용에서 사용하는 U_3O_8 은 대부분 불량소결체를 산화시켜 제조한 분말로 UO_2 분말의 효율적 이용 측면 뿐만 아니라 시방서 내로 소결체의 소결밀도를 유지시키는 밀도제어 목적으로도 사용되고 있다. U_3O_8 은 또한 10% 이상 첨가 시 압분강도를 증가시키는 역할도 하고 있다. 그러나 충분한 압분강도를 얻기 위해서는 12% 이상의 U_3O_8 을 첨가시켜야 하는데 일반적으로 양산 공정의 소결체 불량률이 약 8 % 정도이기 때문에 부족한 U_3O_8 을 얻기 위해 양품의 소결체를 산화시켜야 하는 경우도 예상할 수 있다. 이러한 예상 문제점에 대비하기 위해 다양한 온도에서 UO_2 분말을 직접 산화시켜 첨가시키는 방법이 제시되었고 실제 소결체의 압분강도를 측정된 결과 불량소결체로 제조한 U_3O_8 과 유사한 효과를 보이고 있다. 그러나 저온산화분말을 첨가한 소결체에는 표면결함이 많이 나타나 아직까지 양산공정에는 적용하지 못하고 있는 현실이다. UO_2 분말은 산화온도에 따라 다른 결정상을 갖으며¹⁻⁵ 소결체 표면에 나타나는 결함은 저온산화분말과 UO_2 분말과의 소결성차이로 인해 소결완료시점이 달라져 나타난 것으로 밝혀졌다. 본 연구는 분말처리 공정을 달리해 시편을 제조하고 표면검사를 통해 소결체 결함을 관찰하여 저온산화물을 첨가한 소결체에 나타나는 표면결함을 제거하는 방법을 찾고자 수행되었다. 또한 분말처리 방법에 따른 소결체의 특성변화와 결함형태도 분석하였다.

2. 실험방법

(1) 시편제조

본 연구에는 건식 재변환 방식으로 제조된 상용 UO_2 분말이 사용되었으며 저온산화물은 이 분말을 box 로에서 $350^{\circ}C$, 4시간 산화시켜 제조하였다. 제조된 저온 산화물을 ball mill을 사용하여 200 rpm, 30 분간 분쇄하였으며 이들 분말의 특성을 Table 1에 나타내었다. 본 실험에는 비교를 위해 U_3O_8 분말을 8%, 12% 첨가한 ST1, ST2, 8%의 U_3O_8 분말에 4%의 저온산화분말을 첨가시킨 CD1, 8%의 U_3O_8 분말에 저온산화분말과 UO_2 분말을 동일한 양으로 혼합하여 master 분말을 만든 후 최종 4%의 저온산화분말이 혼합되도록 만든 CD2, 8% U_3O_8 분말에 4%의 분쇄한 저온산화분말을 첨가한 CD3, CD1 분말을 다시 ball mill에서 200 rpm, 30분간 분쇄시킨 CD4등 6 가지 혼합분말이 제조되었다(Table 2 참조). 모든 분말은 Tumbler blender에서 동일하게 60분간 혼합하였으며 혼합분말은 $5.90 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ 의 압분밀도를 갖도록 제조되었고 동일한 길이를 갖는 성형체에 대한 압분강도를 측정하였다. 소결은 양산로를 사용하여 $1740^{\circ}C$, 4시간 동안 100% H_2 분위기에서 수행되었고 소결 후 표면검사를 위해 연삭하였다.

(2) 특성검사

연삭 후 소결체의 표면을 검사하여 혼합분말 조건에 따른 소결체 표면결함 발생정도를 관찰하였으며 침수법으로 소결 및 재소결 밀도를 측정하였다. 재소결은 1700°C에서 24시간 100% H₂ 분위기에서 수행하였다. 소결체의 미세조직을 관찰하기 위해 시편종류마다 1개씩의 소결체를 길이방향으로 절단해 연마하여 1250°C에서 90분간 CO₂ 분위기로 열에칭을 수행한 후 linear intercept 방법을 이용하여 소결체의 결정립크기를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2는 시편종류에 따른 소결체 특성을 정리한 것이다. 압분강도값은 8%의 U₃O₈을 첨가한 시편이 12% U₃O₈을 첨가한 시편보다 작은 값을 보여 U₃O₈으로 인한 압분강도 상승효과를 볼 수 있었으며 U₃O₈ 대신 같은 양의 저온산화물을 첨가한 시편의 압분강도 값도 12% U₃O₈ 첨가한 시편의 값과 유사한 값을 보여 저온산화물에 의한 압분강도 증가를 확인할 수 있었다. UO₂를 포함한 전체 혼합분말을 분쇄한 시편의 압분강도가 가장 높았으며, 상대적으로 약 27%정도 상승되었다. 소결밀도의 경우 시험시편들이 오차범위내로 비슷한 값을 보였으나 전체 분쇄한 시편은 약간 높은 값을 나타내었다. 분쇄로 인하여 분말 입자크기가 작아지고 이에 따라 증가한 비표면적이 소결 구동력으로 작용하여 나타난 결과라고 판단된다. 소결밀도가 다른 시편보다 컸기 때문에 재소결 시험 후 밀도 증가 역시 전체 분쇄한 시편이 가장 작아 0.4% T.D.를 나타내었다. 저온산화 분말만 분쇄한 시편의 재소결 밀도값도 다른 시편에 비해 낮은 값을 보여 분쇄에 의한 효과를 확인할 수 있었다.

결정입자크기는 오차범위내로 모든 시편이 비슷한 값을 나타내어 분쇄로 인한 결정립 성장효과는 볼 수 없었다. 연삭 후 소결체의 표면을 관찰한 결과 분쇄하지 않고 저온산화물을 첨가한 CD1, CD2 시편에서는 결함이 관찰되었으나 나머지 시편에서는 나타나지 않았다. 표면결함이 나타난 시편에서도 결함크기와 분포가 달랐는데 master 혼합한 시편(CD2)의 경우 작은 표면결함이 소결체 표면에 골고루 퍼져 있는 반면 CD1 시편의 경우 비교적 큰 결함이 부분적으로 나타난 것을 볼 수 있었다. 이것은 master 혼합으로 저온산화분말이 시편 내에 CD1 시편보다 균일하게 분포하였으나 분말입자 하나하나가 기지대로 분포하지 못하고 소량씩 뭉쳐있어 나타난 결과라고 판단된다. 저온산화물을 분쇄하여 첨가시킨 시편 CD3는 연삭 후 표면에 대한 육안검사에서는 결함이 나타나지 않았으나 미세조직 검사에서는 부분적으로 내부결함이 나타난 것을 볼 수 있었다. Fig. 1, 2는 각 시편의 미세조직 사진으로 CD1과 CD2 시편보다는 적지만 CD3 시편에서도 일부에서 반달형 띠형태의 기공을 확인할 수 있다. 길게 선형으로 나타나는 기공은 저온산화분말과 기지 분말과의 큰 비표면적 차이로 인해 발생한 것으로 뭉쳐있는 저온산화분말이 기지분말보다 먼저 소결이 완료됨에 따라 생긴 gap이 소결완료 후 까지 잔류한 것이다. Fig. 2의 CD3 미세조직사진은 저온산화분말의 분쇄에 의해 소결체 표면에 나타나는 큰 결함의 발생은 방지할 수 있었지만 내부에 부분적으로 존재하는 결함은 완전히 제거할 수 없다는 사실을 보여주고 있다. 혼합분말을 전체 분쇄한 시편 CD4는 연삭 후 표면도 깨끗했을 뿐만 아니라 미세조직에도 저온산화분말로 인한 기공은 발생되지 않았다. 반달형의 띠기공은 발견되지 않았으나 현 양산공정에서 생산하고 있는 소결체 ST1 및 ST2에서 관찰되는 기공의 형태와는 다른 각진 모양의 기공이 다수 존재하는 것을 확인하였다. 일반적으로 소결체내에 생성되는 기공은 원형에 가까운 타원형인데 비해 CD4 시편에서 발견된 기공은 끝면이 날카로운 것으로 분쇄공정으로 인해 발생한 것으로

사료된다.

4. 결론

저온산화분말 첨가로 인해 발생하는 소결체 표면 결함을 제거하고자 분말처리 방법을 달리하여 제조한 소결체의 특성시험결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 저온산화분말을 분쇄해서 첨가했을 경우 소결밀도 및 압분강도가 증가하는 경향을 확인할 수 있었으며 전체 혼합분말을 분쇄한 시편이 저온산화분말만 분쇄하여 첨가한 시편보다 그 효과가 더 컸다.

2) Master 혼합한 시편에도 소결체 표면에 결함이 나타났으나 분쇄공정을 거친 시편에는 표면 결함이 나타나지 않았다. 저온산화분말만 분쇄한 시편의 경우에는 소결체 표면에는 결함이 나타나지 않았으나 내부에는 부분적으로 결함이 발생한 것을 미세조직 사진으로 확인할 수 있었다.

3) 혼합분말을 전체 분쇄한 시편은 소결체 표면 및 내부에도 결함이 나타나지 않았으며, 생성된 기공 중 다수는 각이 진 다각형모양을 형성하는 특징을 관찰할 수 있었다.

참고문헌

- [1] A.M. Ross, AECL report 1096, Sep., 1960
- [2] P. Taylor, E.A. Burgess and D.G Owen, J. Nucl. Mater., 88, 153 (1980)
- [3] B.O. Loopstra, J. Acta. Cryst., 17, 651 (1894)
- [4] H. Blank, C. Ronchi, Acta. Cryst., A24, 657 (1968)
- [5] G.C. Allen, P.A. Tempest, Proc. R. Soc. Lond., A406, 325 (1986)

Table 1. Characteristics of powders

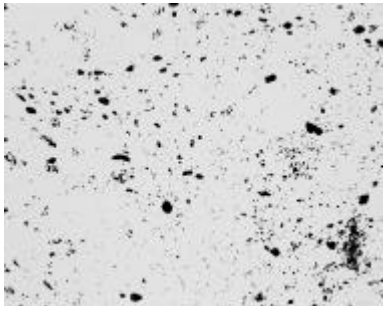
| | Particle Size(μm) | Specific Surface Area(m^2/g) |
|---|--------------------------------|--|
| Ex-DC UO_2 | 4.75 | 2.25 |
| U_3O_8 | 10.39 | 0.62 |
| Low-Temperature Oxidation Powder | 3.05 | 2.97 |
| Milled Low-Temperature Oxidation Powder | 0.39 | 3.62 |

Table 2. Property changes of pellet depending on powder treatment

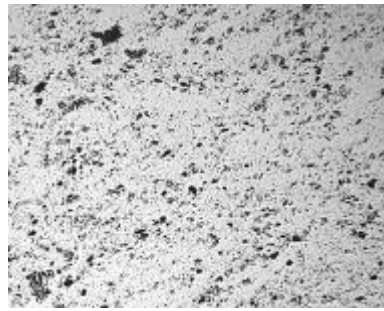
| Specimens* | Green Strength (kgf) | Density (%T.D.) | Thermal Densification (%T.D.) | Grain Size (μm) |
|------------|----------------------|-----------------|-------------------------------|------------------------------|
| ST1 | 29.8 | 96.27 | 0.63 | 11.38 |
| ST2 | 32.5 | 96.19 | 0.69 | 10.49 |
| CD1 | 32.6 | 95.89 | 0.60 | 10.61 |
| CD2 | 31.6 | 96.17 | 0.61 | 10.18 |
| CD3 | 35.4 | 96.07 | 0.55 | 10.21 |
| CD4 | 41.2 | 96.35 | 0.40 | 10.22 |

(*): 첨가물의 조성 및 분말취급에 따른 시편분류

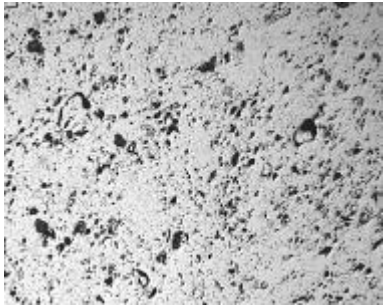
- ST1: UO_2 + 8% U_3O_8 분말
- ST2: UO_2 + 12% U_3O_8 분말
- CD1: UO_2 + 8% U_3O_8 분말 + 4% 저온산화분말
- CD2: UO_2 + 8% U_3O_8 분말 + 4% 저온산화분말(동일량의 UO_2 분말과 master mixing함)
- CD3: UO_2 + 8% U_3O_8 분말 + 4% milled 저온산화분말
- CD4: CD1 혼합분말 전체를 30분 동안 분쇄



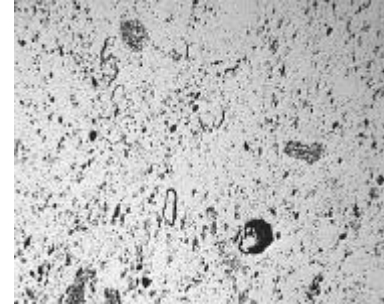
(a)



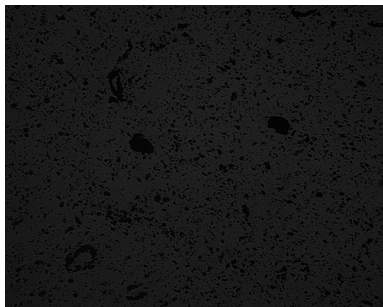
(b)



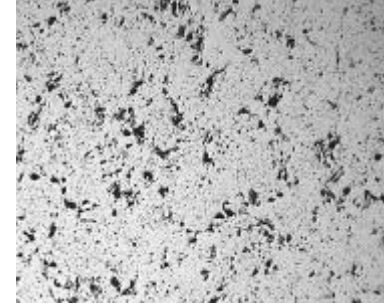
(c)



(d)



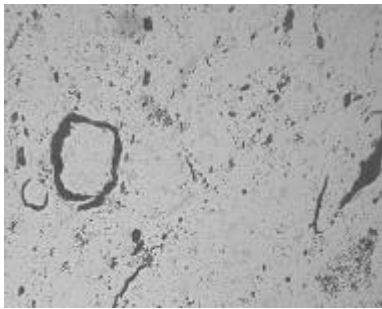
(e)



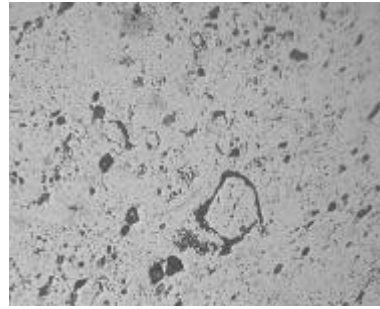
(f)

Fig. 1. Microstructure of the specimens($\times 80$)

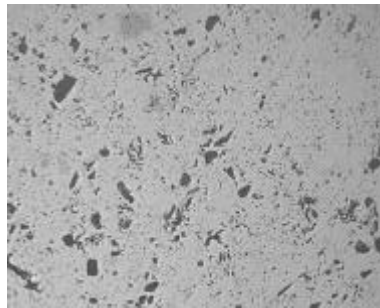
(a) ST1 (b) ST2 (c) CD1 (d) CD2 (e) CD3 (f) CD4



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Microstructure of the specimens($\times 200$)

(a) CD1 (b) CD3 (c) CD4