

Scrap 회수 및 혼합방법에 따른 $UO_2+5wt\%CeO_2$ 소결체의 특성 비교
Comparison of $UO_2+5wt\%CeO_2$ sintered pellet characteristics by addition of
different scrap powders

정창용, 김한수, 김시형, 나상호, 이영우, 손동성

한국원자력연구소

요 약

산화에 의해 분쇄된 M_3O_{8-y} , 산화 후 환원하여 회수된 MO_2 및 기계적으로 분쇄하여 회수된 MO_2 scrap 분말을 $UO_2+5wt\%CeO_2$ 원료분말에 첨가하여 소결체의 특성변화 비교분석 하였다. 열적으로 분쇄된 M_3O_{8-y} 또는 MO_2 분말을 첨가한 다음 batch형 attrition mill을 이용하여 분쇄, 소결된 소결체는 환원 및 산화 소결체 모두 scrap 첨가량이 증가함에 따라서 소결밀도가 일정하게 감소하였다. 그러나, 연속형 attrition mill을 이용하여 분쇄, 소결된 소결체의 경우 mill의 우수한 분쇄능력으로 scrap 분말입자 내에 존재하는 crack 및 기공 등이 없어지기 때문에 scrap 첨가량에 따른 소결밀도 및 평균결정립크기 변화는 크지 않았다. 요구되는 기공 및 결정립 크기와 분포를 갖는 소결조직을 얻기 위해서는 서로 다른 scrap 회수방법과 분말처리방법을 조합하여 모든 범위의 소결체를 얻을 수 있다.

Abstract

The effect of addition of 3 different scrap powders, M_3O_{8-y} ($M=U+Ce$) oxidatively pulverized from MO_2 , MO_2 oxidatively pulverized and reduced from MO_2 , and MO_2 mechanically crushed and milled into powder on the characteristics of $UO_2+5wt\%CeO_2$ sintered pellets was compared and analysed. $UO_2+5wt\%CeO_2$ powder mixed with these scrap powders, when milled with batch type attrition mill and sintered, showed large linear decrease of sintered density with increase of scrap powder addition, irrespective of scrap powder type. However, the powder mixture, when milled with continuous type attrition mill and sintered, showed only small variations in sintered density and grain size due mainly to the disappearance of fissures and pores in milled powder mixtures. Required microstructure of sintered pellet of wide range in characteristics can be obtained by combining different scrap pulverization method and powder treatment method.

1. 서론

LWR형 산화물 핵연료가 원자로에서 조사되는 동안 발생하는 현상들 중 densification, swelling, fission gas release 및 pellet cladding interaction 등은 주로 소결밀도, 기공크기분포 및 결정립 구조와 직접적인 관련이 있는 것으로 알려져 있다[1]. 핵연료 성능에 있어서 중대한 영향을 미치는 소결밀도와 기공크기분포 및 결정립구조는 소결체 제조과정에서 적당한 공정변수를 조절하거나, 기공형성제 및 dopants 등을 첨가하여 제조될 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나, 이러한 소결첨가제들의 첨가는 불순물함량을 증가시키거나, 공정설비의 기능을 저해하는 등의 단점을 수반한다. 이러한 소결첨가제들의 첨가 영향과 함께 소결공정 중에 발생하는 불량소결체를 회수하여 이를 재활용하기 위한 연구도 많이 수행되고있다. 예를 들어, UO_2 의 경우 이를 U_3O_8 으로 산화하여 UO_2 분말에 혼합할 경우 기공형성제로 작용한다는 것은 주지의 사실이다[2].

불량 scrap 회수공정에 있어서 초기의 분쇄공정은 scrap 분말의 특성을 좌우하는 중요한 공정이다[3]. 불량 scrap 소결체의 분말화방법의 종류는 시료를 산화 또는 산화 후 환원에 의해 분쇄하는 열적분쇄방법과 MO_2 상인 scrap 소결체를 planetary mill을 이용하여 분쇄하는 기계적분쇄방법 등이 있다. 이러한 분쇄공정으로 분말화된 scrap 분말을 사용하여 소결할 경우 분말의 크기의 균일성과, 미세 정도에 따라서 원료분말과 혼합되어 기공형성제 또는 소결촉진제로 사용될 수 있다. 특히, 기공형성제의 기능은 원료분말에 scrap 분말을 첨가한 다음 혼합/분쇄하여 소결 할 경우 scrap 분말의 기공형성 물질인 crack과 기지상의 기공(pore) 등의 분쇄로 인해 scrap 분말 첨가에 따른 기공형성기능은 감소하게 되나, 입자크기감소와 비표면적 증가로 인해 소결성은 증가하게된다.

본 실험에서는 핵연료생산공정에서 발생하는 불량 scrap 소결체를 회수방법에 따라서 분쇄된 3 가지 종류의 scrap 분말을 원료물질인 $UO_2+5wt\%CeO_2$ 혼합분말에 첨가하여, 분말처리방법과 소결분위기가 소결체의 미세구조에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

2. 실험방법

2-1 분말의 특성

Scrap 회수실험에 사용된 UO_2 분말은 영국의 BNFL(British Nuclear Fuel plc)에서 IDR(Integrated Dry Route) 공정에 의해 제조된 것으로서 평균입자크기가 $2.24\mu m$, 비표면적은 $2.27m^2/g$ 이며, 분말의 O/U 비는 2.13이다. 이 분말은 유동도가 매우 나쁘고 겉보기밀도와 탬밀도가 매우 낮다. CeO_2 분말은 평균입자크기가 $6.66\mu m$ 이고, 비표면적은 $9.46 m^2/g$ 이며, 순도는

99.9%이다.

2-2 불량 scrap 분말화 방법

시험에 사용된 scrap 분말은 3 가지의 scrap 회수방법으로 분말화 하였다. 첫째, 산화방법으로 만든 M_3O_{8-y} 분말은 불량소결체를 400℃ 공기 분위기에서 4~8 시간 동안 산화시켜 분말화 하여 만들었다. 둘째, 산화 후 환원방법으로 만든 MO_2 분말은 불량소결체를 400℃ 공기 분위기에서 8 시간 동안 M_3O_8 으로 산화를 거쳐 분말화 후, 800℃에서 2 시간 동안 MO_2 로 환원처리하여 제조하였다. 셋째, 기계적 분쇄방법으로 만든 MO_2 분말은 scrap 소결체를 crusher로써 약 5mm 이하의 조각으로 깎 후, planetary mill(독일 Fritsch 사)을 사용하여 평균입자크기 약 1 μ m 및 비표면적 1.84 m^2/g 인 MO_2 scrap 분말로 회수하였다. 불량 소결체를 기계적 또는 산화 후 환원방법으로 분말을 만들면 분말의 산소조성은 $MO_2(M=U+Ce)$ 이다. scrap 회수방법에 따라 분말화된 분말은 MasterSizer/E(Malvern 사 [U.K.])로 입자크기를 측정하였고, BET 방법으로 비표면적을 측정하였다.

2-3 분말의 혼합 및 분쇄

$UO_2+5wt\%CeO_2$ 분말에 산화에 의해 분쇄된 M_3O_{8-y} 분말과 산화 후 환원처리 또는 기계적으로 분쇄된 MO_2 scrap 분말을 각각 0-40 wt% 첨가하여 Turbula mixer로써 2 시간 동안 혼합 후 batch형 또는 연속형 attrition mill을 사용하여 분말처리 하였다. Batch형 attrition mill을 이용한 분말처리는 분말을 분쇄용기에 분쇄매체와 함께 넣고 2시간 동안 분말처리 후, 처리된 분말을 회수하여 200 μ m sieve를 통과시키는 공정으로 수행하였다. 연속형 attrition mill을 이용한 분말처리는 분말을 분쇄용기에 통과시켜 수행하였다. 이때 교반봉(agitator)의 회전속도는 약 160rpm이었고, 분말을 매회 2 분 동안 분쇄한 후 10 분 동안 배출하는 공정을 10 회 반복하였다.

2-4 압분 및 소결

분말처리된 혼합분말 약 4g을 zinc stearate를 사용하여 die-wall 윤활방법으로 300MPa의 압력으로 성형하였다. 압분체는 직경 10.0mm, 길이 약 8.5mm이며, 압분밀도가 약 $6g/cm^3$ 이다. 산화분위기 소결의 경우, 1500℃ CO_2 분위기에서 4 시간 동안 tube 소결로에서 소결한 다음 7% H_2 -93% N_2 의 혼합 gas를 270ml/min로 같은 소결온도에서 1 시간 동안 환원처리를 하였으며, 산화소결의 경우, 동일한 조건으로 준비된 성형체를 1700℃에서 4 시간 동안 7% H_2 -93% N_2 의 혼합 gas로 환원소결을 하였다. 산화 및 환원 소결 공히 윤활제로 사용한 zinc stearate를 증발시키기 위하여 800℃에서 de-waxing step를 주었다. 소결체의 밀도는 침적법(water immersion

method)에 의해 측정하였고, ceramography를 통해서 결정립과 기공을 관찰하였다. 소결체의 기공분포를 분석하기 위해 소결조직에서 기공의 누적 갯수를 측정하여 이 데이터를 Saltykov 방법 [4]으로 분석하여 기공의 분포를 구하였다. 연마된 소결체 시료의 결정립을 관찰하였고, linear intercept 방법으로 평균 결정립 크기를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 회수된 분말의 특성

불량 scrap 소결체의 회수방법에 따른 3 종류 scrap 분말의 형상을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 산화에 의해 분쇄된 M_3O_{8-y} 분말이고, Fig. 1(b)는 산화 후 환원하여 회수된 MO_2 분말이다. 이 그림에서 MO_2 분말은 M_3O_{8-y} 분말에 비해서 더 많은 crack을 가지고 있는 형상이 관찰된다. Fig. 1(c)는 planetary mill을 이용하여 MO_2 scrap 소결체를 기계적으로 분쇄한 MO_2 분말이다. 산화 후 환원하여 분쇄된 MO_2 분말과 산화에 의해 분쇄된 M_3O_{8-y} 분말에 존재하는 crack과 기공 등은 없으며, IDR 분말형태와 유사한 형상이다. 불량 scrap 소결체를 산화에 의해 분말화 할 경우 MO_2 는 fcc phase 구조로서 산화과정에서 orthorhombic phase 구조인 M_3O_8 으로 약 30% 체적팽창 하여 분말화 하게된다[5]. 이러한 M_3O_{8-y} 분말을 첨가하여 소결할 경우 산화과정에서 상 변태에 의해 형성된 crack 등과 불량 scrap 소결체 기지 상에 존재하는 기공이 기공형성제의 역할을 하게된다. 한편, 압분체 내에서 M_3O_{8-y} 는 환원소결 되는 동안 주위의 UO_{2+x} matrix에 과잉산소를 제공[6]하기 때문에 우라늄의 확산속도를 증가시키는 역할을 하므로 소결성을 증가시킨다. 그리고, 불량 scrap 소결체를 산화에 의해 분말화 시킨 뒤 환원처리 할 경우 산화된 M_3O_{8-y} 분말을 다시 MO_2 로 환원하면 상 변태로 인해 입자는 더욱 미세해지고, 비표면적은 증가하게 된다. 불량 scrap 소결체를 기계적으로 분쇄할 경우 상 변태로 인한 분말화가 아니기 때문에 열 적인 방법에 의해 회수된 분말에 비해 기공형성제의 역할은 없다. 3 종류의 분말화방법이 다른 scrap 분말의 특성을 Table. 1에 나타내었다.

3-2. 소결특성 비교

불량 소결체를 3 가지 방법으로 분말화한 scrap 분말을 원료분말에 첨가하여 batch형 및 연속형 attrition mill을 이용하여 혼합하고 압분, 소결한 소결체의 소결밀도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 산화에 의해 분쇄된 M_3O_{8-y} 분말 및 산화 후 환원 처리하여 분쇄된 MO_2 분말을 batch형 attrition mill을 이용하여 원료분말에 첨가, 환원성 또는 산화성 분위기에서 소결된 소결체는 Fig. 2(a)와 같이 scrap 첨가량이 증가함에 따라서 소결밀도가 일정하게 감소하는 경향을 나타냈고, M_3O_{8-y} 분말을 첨가한 경우 30wt%까지는 감소하였으나 40wt%에서는 오히려 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 그리고, MO_2 분말을 혼합하여 환원소결한 소결체의 경우 산화소결체에

비하여 밀도감소가 크게 나타났으며, M_3O_{8-y} 분말 첨가에서는 이와 반대의 경향이였다. MO_2 분말을 첨가한 경우, scrap 첨가량이 증가함에 따라 소결밀도가 직선적으로 감소하는 것은 scrap 분말자체에 균열과 분말화 이전의 소결체에 존재하는 기공 등이 소결성을 떨어뜨리는 역할을 한 것으로 사료되며, 산화소결체의 경우 환원소결체에 비해 소결밀도 감소기울기가 적은 것은 CO_2 분위기에서 소결 중 산소분압 증가에 의한 소결성의 증가로 예상된다. 연속형 attrition mill을 이용하여 산화에 의해 분쇄된 M_3O_{8-y} 분말 및 산화 후 환원 처리하여 분쇄된 MO_2 분말을 원료분말에 첨가하여 소결하면 Fig. 2(b)와 같이 scrap 첨가량이 증가함에 따라서 산화성 및 환원성 분위기에서 모두 소결밀도 변화가 크지 않은 것으로 나타났다. 이것은 연속형 attrition mill의 우수한 분말처리능력을 잘 나타내는 것으로서 scrap 분말을 첨가 후 동시에 분말처리하여 미세하게 분쇄할 경우 scrap 분말의 기공형성 원인물질인 crack과 기공 등의 분쇄로 인해 scrap 분말 첨가에 따른 성질이 감소된 것이다.

분쇄방법에 따라서 회수된 scrap 분말을 원료분말에 첨가하여 제조한 소결체의 기공분포를 Fig. 3에 나타내었다. 산화에 의해 분쇄된 M_3O_{8-y} 분말 및 산화 후 환원 처리하여 분쇄된 MO_2 분말을 batch형 attrition mill을 이용하여 원료분말에 첨가, 환원성 분위기에서 소결하면 Fig. 3(a)와 같이 scrap 첨가량이 증가함에 따라서 기공의 체적분율이 증가하고 특히, 30wt% 첨가에서는 M_3O_{8-y} scrap 분말에 비해서 MO_2 scrap 분말을 첨가한 경우 기공체적분율이 크게 나타났다. 위와 같은 시료를 산화성 분위기에서 소결하면 Fig. 3(b)와 같이 환원소결의 경우와는 다르게 기공체적분율이 크게 나타났다. 연속형 attrition mill을 이용하여 산화에 의해 분쇄된 M_3O_{8-y} 분말 및 기계적으로 분쇄된 MO_2 분말을 원료분말에 첨가하여 환원소결하면 Fig. 3(c)와 같이 scrap 첨가량이 증가함에 따라서 기공의 체적분율의 변화는 크지 않다. 또한, 산화소결에서는 Fig. 3(d)와 같이 MO_2 scrap 분말에 비하여 M_3O_{8-y} scrap 분말을 첨가한 경우 크게 나타났으며, 첨가량에 따른 기공체적분율 차이는 적었다. 이와 같은 결과로 볼 때 산화 후 환원 처리하여 분쇄된 MO_2 분말은 산화에 의해 분쇄된 M_3O_{8-y} 분말에 비하여 기공형성에 기여할 수 있는 crack이나 기공들을 많이 함유하고 있으며, 소결 중 산소분압 증가가 없기 때문인 것으로 사료된다. 그리고, 연속형 attrition mill의 분말처리 능력은 batch형 attrition mill에 비하여 우수하며 소결성 증가에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

각 조건에 따라 소결된 $(U, Ce)O_2$ 소결체의 미세조직 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)와 (b)는 scrap 분말 첨가 없이 $UO_2+5wt\%CeO_2$ 혼합분말을 batch형 attrition mill을 이용하여 분쇄하고 환원성 및 산화성 분위기에서 소결한 소결체 미세조직이다. 압분체를 산화 분위기에서 소결할 경우 환원 분위기에서보다 높은 산소분압으로 인한 소결성 증가로 기공배열이 균일하며, 기공의 형태가 구형에 가깝고, 기공폐쇄가 낮은 온도에서 일어나기 때문에 비교적 기공이 많이 형성되었다. Fig. 4(c)와 (d)는 산화 후 환원처리로 회수된 MO_2 scrap 분말을 첨가한 다음 batch형 attrition mill을 이용하여 분쇄하고 이를 압분, 소결한 소결체 미세조직이다. 환원소결

체 조직에서 scrap 첨가량이 30wt% 이상인 소결 조직은 분말화 과정에서 생성된 crack과 분말화 이전의 소결체에 잔존하는 기공들의 과다함유와 batch형 attrition mill의 분쇄능력 부족으로 인해 소결성이 떨어져 결정립크기가 작고 불규칙적이며, MO₂ 분말화 과정에서 미세하게 깨어지지 않은 비교적 큰 결정입자들이 소결체 조직내에 잔존한다. 산화소결된 소결체는 scrap 분말을 첨가하지 않은 소결조직에 비해 기공이 많고, 결정크기 및 분포는 비슷하였다. Fig. 4(e)와 (f)는 기계적으로 회수된 MO₂ scrap 분말을 첨가한 후 연속형 attrition mill을 이용하여 소결된 소결조직으로 앞의 조직들에 비교하면 결정립이 조대하고 균일하게 성장되어 있으며, 기공의 크기와 분포도 매우 균일하다.

Scrap 소결체 분쇄방법과 분말처리 방법에 따른 평균결정립크기 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 산화에 의해 분쇄된 M₃O_{8-y} 분말 및 산화 후 환원 처리하여 분쇄된 MO₂ 분말을 원료분말에 첨가하여 batch형 attrition mill 이용하여 제조한 소결체의 평균결정립크기 변화이다. 환원성 분위기에서 소결한 소결체의 경우 scrap 첨가량이 적은 10wt% 영역에서는 M₃O_{8-y} 분말이 MO₂ 분말에 비하여 평균결정립크기가 큰 것으로 나타났으나, 산화성 분위기에서 소결한 소결체는 M₃O_{8-y} 와 MO₂ 분말 모두 scrap 첨가량과 관계없이 거의 유사한 거동을 보였다. Fig. 5(b)는 산화에 의해 분쇄된 M₃O_{8-y} 분말 및 기계적으로 분쇄된 MO₂ 분말을 원료분말에 첨가하여 연속형 attrition mill 이용하여 제조한 소결체의 평균결정립크기 변화이다. 환원소결의 경우 M₃O_{8-y} 분말이 MO₂ 분말에 비하여 평균결정립크기가 약 5 μ m 작게 나타났으며, 산화소결에서는 10wt% 영역에서 크게 나타났다. Batch형 attrition mill을 이용하여 제조한 소결체에 비하여 연속형 attrition mill을 이용할 경우 평균결정립크기는 약 5 μ m 크게 나타났다. 이와 같은 평균결정립크기의 증가는 연속형 attrition mill의 우수한 분말처리능력에 의해 소결성이 증가한 것으로 사료된다.

4. 결론

열적 또는 기계적으로 회수된 M₃O_{8-y} 및 MO₂ scrap 분말을 UO₂+5wt%CeO₂ 원료분말에 첨가하여 분말처리에 따른 소결체의 특성변화를 비교 분석하였다.

1. 산화 후 환원 처리하여 분쇄된 MO₂ 분말은 산화에 의해 분쇄된 M₃O_{8-y} 분말에 비하여 기공형성물질을 많이 함유하고 있으며, 기계적으로 분쇄된 MO₂ 분말은 분말처리 특성상 분말입자 내에 crack 및 기공 등을 함유하고 있지 않았다.
2. 열적으로 분쇄된 M₃O_{8-y} 또는 MO₂ 분말을 첨가한 다음 batch형 attrition mill을 이용하여 소결된 소결체는 환원 및 산화 소결체 모두 scrap 첨가량이 증가함에 따라서 소결밀도가 일정하게 감소하였으나, 연속형 attrition mill을 이용하여 소결된 소결체 경우 scrap 분말입자 내에 함유하고있는 crack 및 기공 등과 같은 기공형성물질이 분쇄되기 때문에 scrap 첨가량에 따른 소결밀도 및 평균결정립크기 변화는 크지 않았다.

3. 열적으로 분쇄된 MO_2 scrap 분말을 첨가한 다음 batch형 attrition mill을 이용하여 환원소결하면 scrap 분말을 30wt% 이상 첨가의 경우 소결 조직은 결정립크기가 작고 불규칙적이며, 산화소결하면 scrap 분말을 첨가하지 않은 소결조직에 비해 기공이 많고 결정크기 및 분포는 비슷하다. 그러나, 연속형 attrition mill을 이용하여 소결된 소결조직은 결정립이 조대하고 균일하며, 기공의 크기와 분포도 매우 균일하다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음

5. 참고문헌

- [1] N. Terumura et al., PNCT831-79-02 (1979) 5
- [2] H. Assmann, W. Doerr and M. Peehs, J. Nucl. Mater., 140(1986) 1-6
- [3] 정창용 외, " $\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2+X\text{wt}\%\text{M}_3\text{O}_{8-y}$ 의 분말처리에 따른 소결체 특성연구" 한국원자력학회, '00 춘계학술대회.
- [4] S.A. Saltykov, Stereology edited by H. Elias, Proc. 2nd Int. Cong. for Stereology, New York; Springer-Verlag, (1967)163
- [5] P.A. Tempest, P.M. Tucker and J.W. Tyler J. Nucl. Mater. 151(1988)251-268
- [6] H.S. Kim and D.S. Sohn, J. Kor. Nucl. Soc., 28, 118-128(1996)

Table. 1 Properties of powders pulverized by different methods.

Pulverization methods	Powder phase	Particle Size (μm)	Surface Area (m^2/g)
Oxidation	M_3O_{8-y}	5	0.757
Reduction after oxidation	MO_2	5	0.974
Mechanical	MO_2	1	1.836

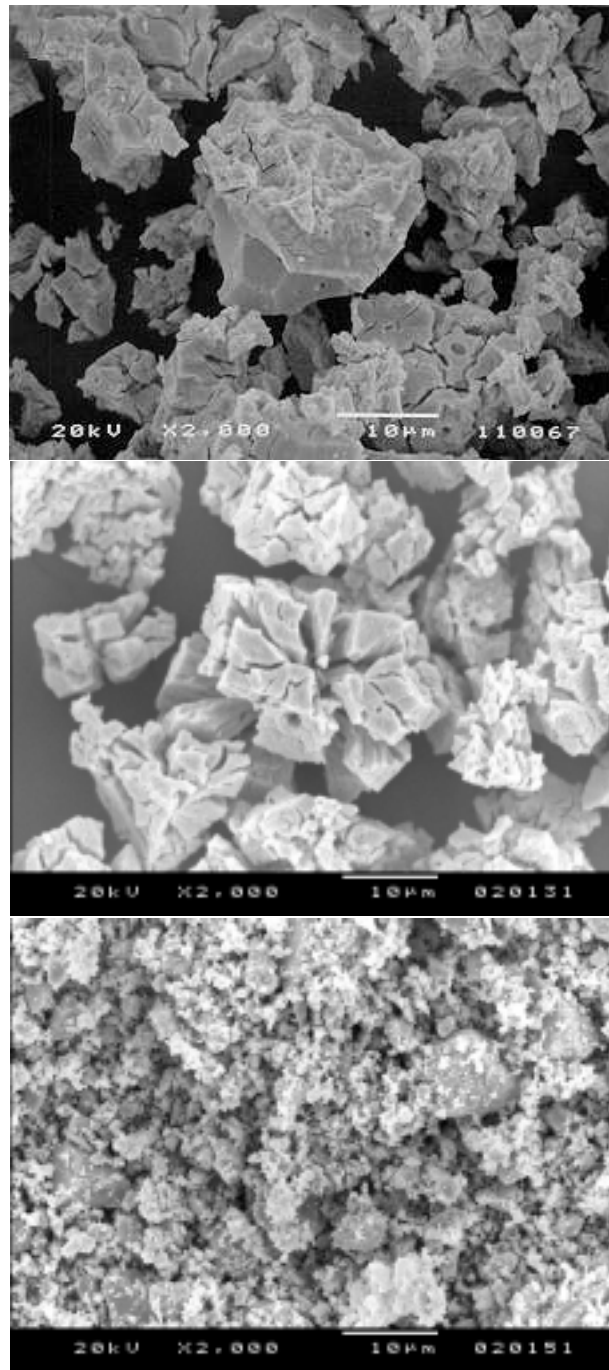


Fig. 1 Morphology of powder pulverized for each recovery methods
(a) M_3O_8 (oxidation)
(b) MO_2 (reduction after oxidation)
(c) MO_2 (planetary milled).

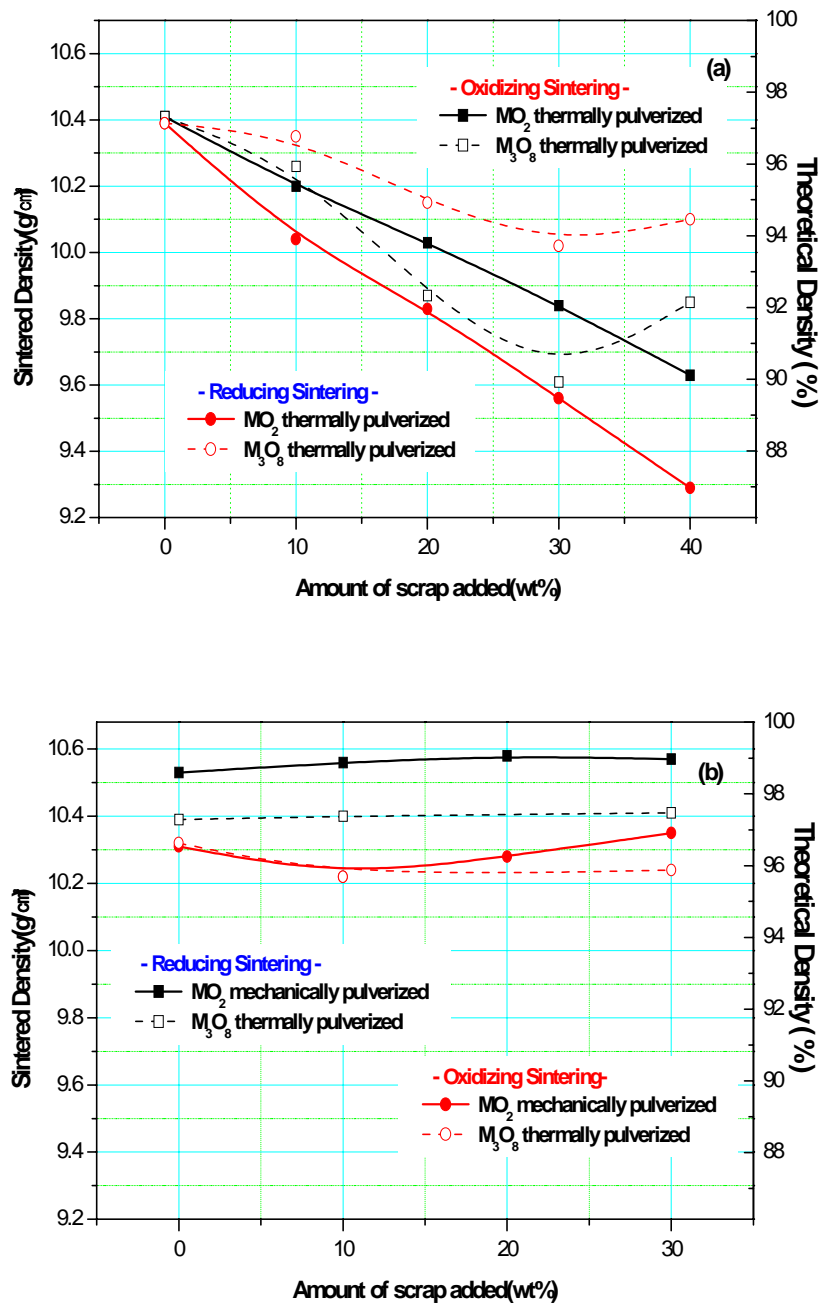


Fig. 2 Change in sintered density of (U, Ce)O₂ pellets with scrap addition, powder treatment methods and sintering atmospheres
 (a) batch type attrition mill (b) continuous type attrition mill.

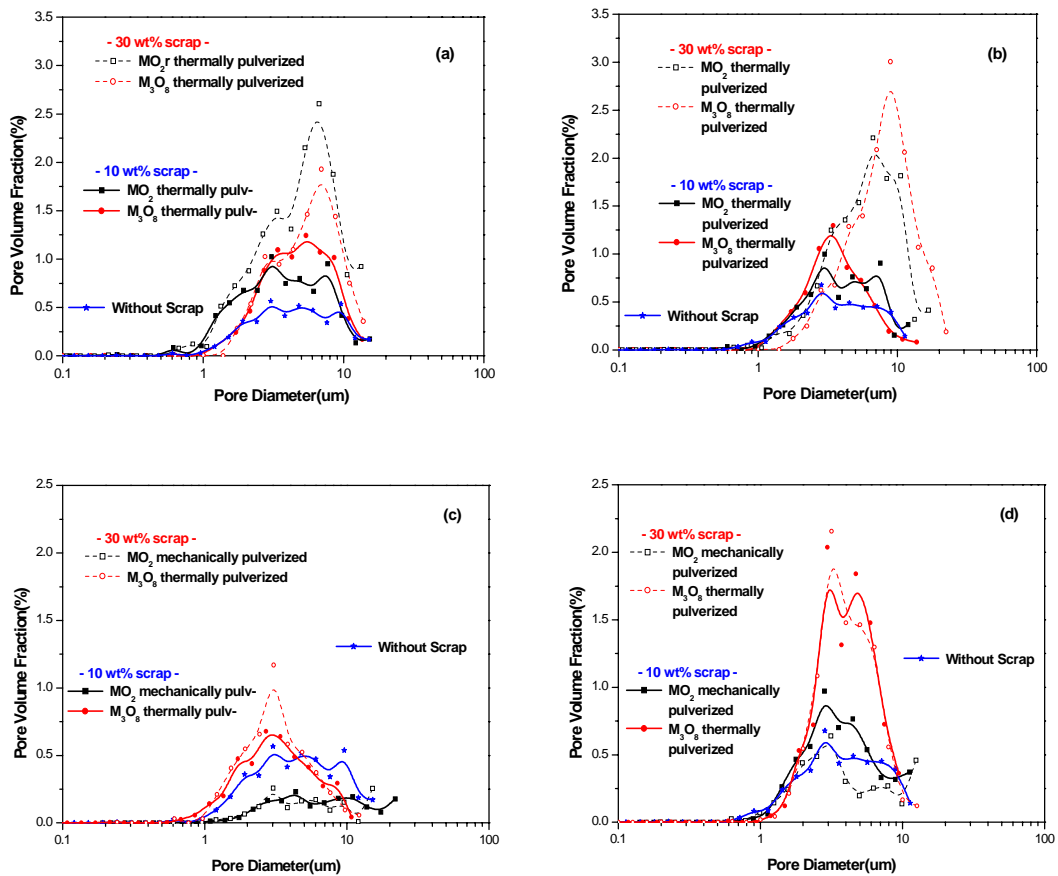


Fig. 3 Pore distribution of (U, Ce)O₂ pellets sintered with scrap recovery and powder treatment methods

(a) reducing sintering after continuous milling
 (b) reducing sintering after continuous milling
 (c) oxidizing sintering after batch milling
 (d) oxidizing sintering after batch milling.

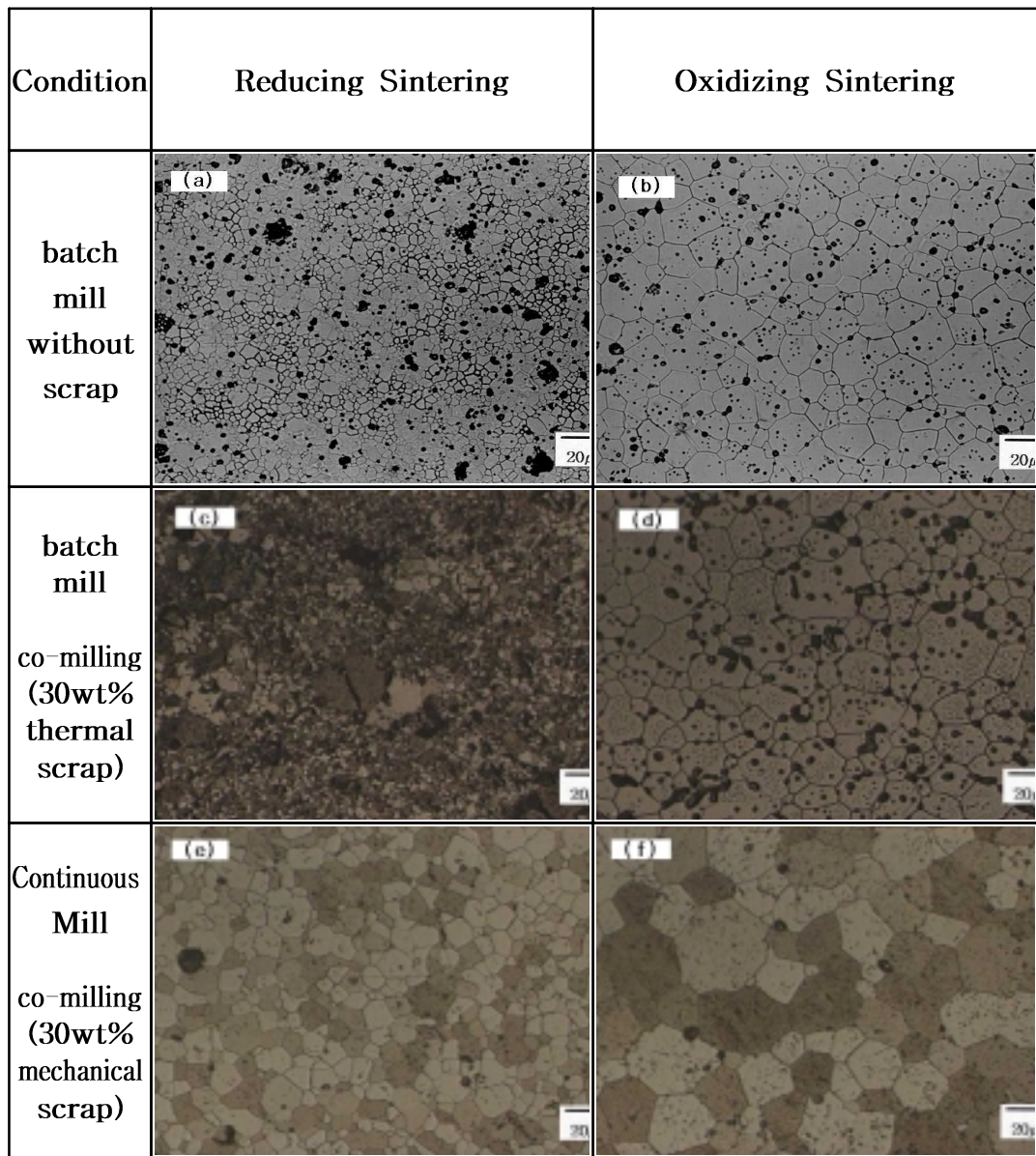


Fig. 4 Microstructure of (U, Ce)O₂ pellets:

- (a) reducing sintering without scrap
- (b) oxidizing sintering without scrap
- (c) reducing sintering with 30wt% MO₂(thermally pulverized)
- (d) oxidizing sintering with 30wt% MO₂(thermally pulverized)
- (e) reducing sintering with 30wt% MO₂(mechanically pulverized)
- (f) oxidizing sintering with 30wt% MO₂(mechanically pulverized).

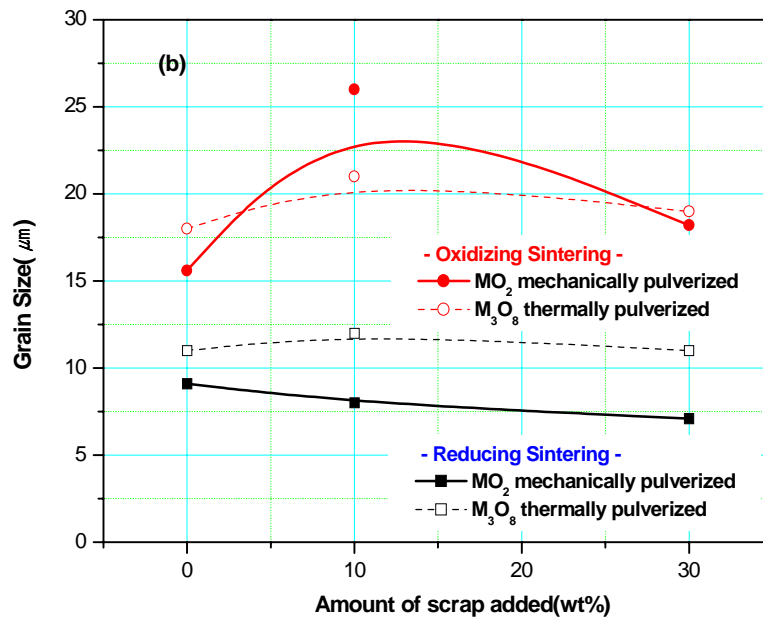
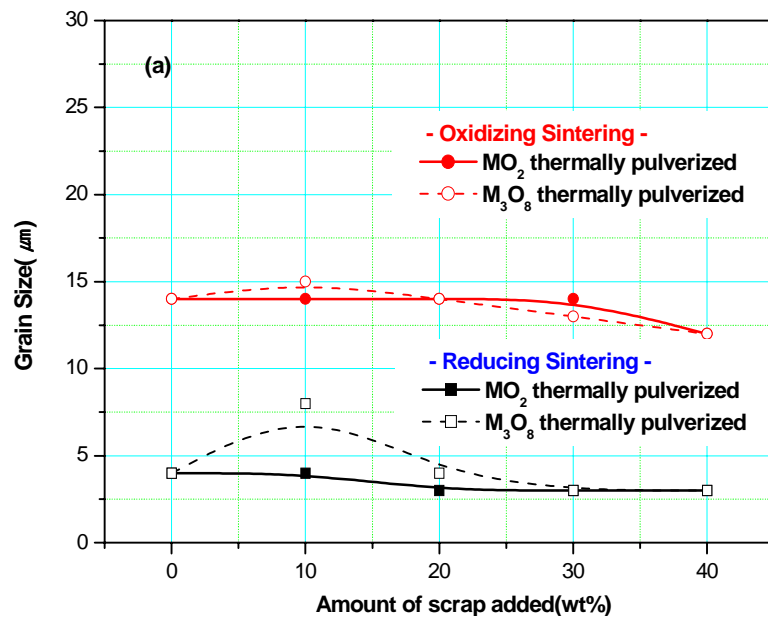


Fig. 5 Change in average grain size of (U, Ce)O₂ pellets with scrap addition, powder treatment methods and sintering atmospheres.
 (a) batch type attrition mill (b) continuous type attrition mill.