2001춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

MO_2 스크랩의 첨가방법 및 소결공정에 따른 UO_2+5wt%CeO_2의 소결체 특성변화

Property changes of sintered pellets of UO_2+5wt%CeO_2 with the admixing method of MO_2 scrap and the sintering process

김한수, 정창용, 이영우
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

기계적으로 분쇄된 MO_2 스크랩분말이 UO_2+5wt%CeO_2의 소결체 특성변화에 미치는 영향을 연구하기 위하여 MO_2 스크랩 소결체를 분쇄하여 원료분말에 30wt%까지 첨가하고 분말처리방법을 달리하여 소결하였다. 스크랩분말을 원료분말에 첨가한 후 아트리션 밀링을 하면 혼합분말의 비표면적이 증가함으로써 스크랩첨가량에 따라 소결밀도가 증가하였고 기공의 체적분율은 감소하였다. 밀링된 원료분말에 스크랩분말을 혼합하면 스크랩함량에 따라 소결밀도가 감소하였으며 기공의 체적분율이 증가하고 30wt%의 스크랩을 첨가한 경우 10㎛ 이상의 큰 기공이 미세조직에서 관찰되었다. 산화소결공정에 의해 소결체를 제조하면 스크랩의 첨가방법과 상관없이 환원소결체 보다 결정립이 2배 이상 성장하였다. 원료분말 또는 스크랩을 첨가한 분말의 압분체를 산화소결공정에 따라서 가열하면 900~1060℃ 범위에서 열적프로세서와 관련된 변곡점이 수축율곡선에서 나타났다.

Abstract

The effect of the MO_2 scrap powder on the sintered pellet properties of UO_2+5wt%CeO_2 was investigated by adding the scrap powder prepared through crushing and milling of the MO_2 pellets up to 30wt% with different powder preparation routes. Specific surface area increased as milling matrix powder with MO_2 scrap, therefore sintered density increased and pore volume fraction decreased with the amount of MO_2 scrap. In case of MO_2 scrap powder mixed with the matrix powder which was milled before mixing, the sintered density decreased and the pore volume fraction increased with the scrap amount. Some coarse pores of larger than 10㎛ existed in the microstructure with the scrap amount of 30wt%. Grain size of the pellet produced by oxidative sintering process was more than twice comparing with that of the pellet produced by the routine sintering process under reducing atmosphere. A step was formed on each shrinkage curve of the powder compacts between 900 and 1060℃ as a result of shrinkage measurement up to 1500 in CO_2, which attributed to a thermally induced material process occurs in this temperature range.

1. 서론

혼합핵연료 소결체제조공정에서 무심연삭된 소결체의 치수 또는 표면결함 등이 핵연료설계사양을 만족하지 못하는 불량 소결체는 스크랩회수기술에 의해 재사용한다. 불량 소결체를 분말형태로 회수하는 방법에는 입방격자구조인 MO_2 (M=heavy metal)상의 소결체를 산화시켜서 사방격자구조인 M_3O_8 상태의 스크랩분말을 회수[1-3]하거나 소결체를 직접 기계적인 방법으로 분쇄하여 MO_2 상태의 스크랩분말을 회수하는 2가지 방법이 있다. M_3O_8스크랩분말은 소결과정에서 MO_2로 환원되면서 기공형성제로서 역할을 하며, 소결초기에 과잉산소를 메트릭스에 제공하는 역할[4]도 하기 때문에 원료분말에 M_3O_8스크랩분말을 첨가하는 단계와 분말처리방법에 따라서 소결체의 특성이 크게 변한다[5]. MO_2 스크랩분말은 이미 고용체를 형성한 분말로서 UO_{2+x}와 PuO_2가 혼합된 원료분말에 첨가되면 소결성을 감소시키는 역할을 한다. MO_2 스크랩분말은 대량으로 회수하기 편리하나 MO_2 분말입자의 특성에 따라 혼합분말의 소결성이 변하기 때문에 미세하고 균일한 크기분포를 갖는 입자를 얻을 수 있는 분쇄기술이 필요하다.

혼합핵연료 원료분말에 MO_2 스크랩분말을 첨가하고 통상적인 분말처리와 압분 및 소결공정에 의해 소결체를 제조하면 스크랩을 첨가하지 않은 경우 보다 분말의 소결성이 감소하여 밀도가 떨어지고 소결체의 미세조직이 매우 불균일하여 조대한 MO_2 입자가 그대로 남아있고 기지조직의 결정립은 거의 성장하지 않은 상태로 존재한다. 따라서 MO_2 스크랩분말을 혼합핵연료 원료분말에 첨가하여 재사용하기위해 먼저 MO_2 입자를 미세하고 균일하게 분쇄해야 하며 또한 원료분말에 첨가한 후 MO_2 입자가 혼합분말에 균일하게 분포되도록 분말처리를 해야 한다.

본 연구에서는 PuO_2의 대체물질로서 이와 열적 화학적 특성이 유사한 CeO_2분말을 사용하여 MO_2 스크랩분말의 회수 및 재사용 실험을 수행하였다. MO_2 스크랩분말의 분쇄공정에 따른 입자특성을 분석하였고, UO_2+5wt%CeO_2 혼합분말에 MO_2 의 첨가단계와 분말처리 및 소결공정이 소결체의 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험방법

2. 1. MO_2 스크랩분말준비

원료분말은 Integrated Dry Route[6]에 의해 제조된 depleted UO_2 분말과 Aldrich co.의 CeO2분말을 사용하였다. UO_2 분말은 pour density와 tap density가 각각 0.76g/cm^3, 1.81g/cm^3, O/U ratio 2.11, 평균입자크기 2.2ì m, 비표면적 2.36m^2/g이며, 유동도가 거의 없는 것이 특징이다. CeO_2 분말은 평균입자크기가 약 6.7ì m이며 비표면적은 9.46m^2/g 이다. UO_2분말에 5wt% CeO_2분말을 Turbula mixer로써 혼합한 다음 연속형 건식 아트리션밀을 사용하여 10회 밀링한 후 유압프레스에서 약 400Mpa, die wall 윤활방식으로 압분하여 직경 10.03mm의 압분체를 준비하였다. 압분체를 1700ºC의 93N_2+7H_2 혼합가스 분위기에서 4시간 동안 소결하여 MO_2 소결체를 제조하였으며, 이 소결체를 햄머밀로써 파쇄한 다음 planetary mill을 사용하여 9회까지 분쇄하였다. Planetary milling에서 지르코니아 bowl과 직경20mm의 지르코니아 볼을 사용하여 300rpm으로 밀링하였다. 120분 동안 밀링하여 분쇄한 MO_2 스크랩분말의 비표면적은 1.84m^2/g이었다.

2. 2. MO_2 스크랩분말의 첨가 및 분말처리

UO_2+0.5wt%CeO_2 원료분말의 밀링 후 MO_2 스크랩분말의 혼합 그리고 원료분말과 MO_2 스크랩분말의 혼합 후 밀링 등 2가지 방법으로 스크랩분말을 재사용하였다. 밀링 후 혼합 방법은 UO_2+0.5wt%CeO_2 분말을 연속형 건식 아트리션 밀에서 10pass 밀링한 후 MO_2 스크랩분말을 40wt%까지 첨가하여 Turbula mixer로써 혼합하였다. 혼합 후 밀링 방법은 UO_2+0.5wt%CeO_2분말에 MO_2 스크랩분말을 첨가하여 혼합한 후 건식 아트리션밀에서 10pass 밀링하였다.

UO_2+0.5wt%CeO_2+MO_2 분말을 25MPa로 압분하여 예비압분체를 만든 다음 rotor와 sieve로 구성된 granulator를 사용하여 유동성이 좋은 분말 granules을 준비하였다.

2. 3. 압분 및 소결

분말 granules을 유압프레스에서 약 400Mpa, die wall 윤활방식으로 압분하여 직경 10.03mm의 압분체를 준비하였다. 환원소결의 경우 압분체를 tube furnace에 장입하고 5°C/min.속도로 가열하여 1700°C의 $93N_2+7H_2$ 혼합가스 분위기에서 4시간 동안 소결하였으며, 산화소결에서는 1500°C의 CO_2분위기에서 4시간 소결한 후 $93N_2+7H_2$ 혼합가스 분위기에서 1시간 동안 환원하였다.

3. 실험결과 및 토의

MO_2 소결체를 햄머밀로써 파쇄한 다음 planetary mill을 사용하여 300rpm으로 매 회당 30분씩 9회까지 분쇄한 결과 Fig. 1과 같이 MO_2의 평균입자 크기가 3회 밀링하면 약 1㎛미만의 submicron powder로 분쇄되며 그 이상 밀링을 계속하면 약간의 agglomeration현상이 일어났다. Fig. 2에서 밀링된 MO_2 입자의 모습을 나타내었다. Fig. 2(a)는 MO_2소결체를 M_3O_8으로 산화하여 분말화한 다음 환원시킨 MO_2분말입자이며 Fig. 2(b)는 MO_2소결체를 깨어서 planetary milling처리된 MO_2 분말의 모습이다. Fig. 2(b)에서 보는 바와 길이 기계적으로 분쇄된 경우 미세하게 분쇄된 분말이 상대적으로 큰 MO_2 입자표면에 달라붙어 있고, agglomeration에 의한 분말덩어리가 포함되어 있다.

UO_2+5wt%CeO_2 원료분말에 기계적으로 회수된 MO_2 스크랩분말을 첨가하여 연속형 건식 아트리션밀링처리를 한 결과 Fig. 3과 같이 스크랩이 첨가되지 않고 밀링된 분말보다 비표면적이 약간 높다. 원료분말에 MO_2 스크랩을 10wt%첨가하여 아트리션밀링을 하면 같은 조건으로 밀링된 원료분말의 비표면적 보다 약 1m^2/g 높게 나타났고 30wt%까지 많이 첨가된 경우 오히려 감소하였다.

UO_2+5wt%CeO_2에 MO_2 스크랩분말을 2가지 방법으로 첨가하고 환원소결공정과 산화소결공정에 의해 각각 소결체를 제조하여 밀도를 측정한 결과 Fig. 4와 같다. 아트리션밀링된 원료분말에 MO_2 스크랩분말을 혼합하여 소결체를 제조하면 환원소결과 산화소결 공정에서 모두 스크랩 첨가량이 많을수록 소결밀도가 감소하였다. 원료분말에 스크랩을 첨가한 다음 아트리션밀링을 하면 스크랩첨가량에 따라 소결밀도가 감소하지 않았다. 같은 분말로부터 환원소결공정으로 소결체를 제조하면 산화소결공정의 소결체 보다 밀도가 약 0.2g/cm^3 더 높았다.

소결체의 미세조직은 Fig. 5와 같이 MO_2 스크랩분말의 첨가에 따라서 결정립 크기는 큰 차이가 없으며 산화소결공정의 경우 환원소결 보다 2배 이상 성장되어 있고, 밀링된 원료분말에 스크랩을 혼합한 경우 기공이 많이 분포되어 있다.

MO_2 스크랩분말의 첨가에 따른 소결체의 기공체적분포변화를 Fig. 6에서 나타내었다. 환원소결공정에 의해 제조된 소결체의 기공체적분율은 산화소결의 경우 보다 적은 반면에 기공의 평균크기는

더 조대하다. 스크랩과 원료분말을 동시에 아트리션 밀링한 경우 기공의 체적분율이 환원소결과 산화소결에서 모두 스크랩을 첨가하지 않은 소결체 보다 감소하였다. 스크랩분말을 원료분말에 혼합하면 기공의 체적분율이 증가하고 10㎛의 큰 기공들이 나타났다.

MO_2 스크랩분말을 첨가함에 따른 UO_2+5wt%CeO_2 분말의 소결거동 차이를 보기 위해 스크랩을 혼합 또는 밀링방법으로 첨가한 분말의 압분체에 대해 Fig. 7과 같이 TMA를 사용하여 CO_2 분위기에서 3℃/min으로 1500℃까지 가열하면서 수축율을 측정하였다. UO_2+5wt%CeO_2 원료분말과 여기에 MO_2 스크랩을 첨가하여 밀링된 분말의 경우 약 900℃에서 변곡점이 나타났으며 원료분말에 스크랩을 혼합한 분말은 변곡점이 뚜렷하지 않았다. 이 변곡점은 약 1060℃에서 끝이나서 그 이상의 온도에서는 수축이 연속적으로 진행되며 소결온도에 도달하면 고밀화현상이 점차 포화된다. 이러한 변곡점은 소결과정에서 상변태나 고용체의 형성과 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 밀링방법으로 스크랩을 첨가한 분말의 압분체를 변곡점이 나타나는 950℃의 CO_2분위기에서 10시간 동안 유지한 결과 압분체의 수축이 전혀 일어나지 않았다. 이것으로 미루어 이 온도에서 소결을 지연시키는 열적 프로세서가 진행되는 것을 알 수 있다.

기계적으로 제조된 MO_2스크랩 분말은 산소조성이 소결펠렛과 같은 stoichiometry이며 이미 UO_2 격자에 Ce이 고용되어있는 고용체 분말이지만 스크랩분말의 입자가 미세하고 UO_2 및 CeO_2 분말과 균일하게 혼합되어 있으면 소결성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

4. 결 론

MO_2 소결체를 기계적으로 분쇄하여 submicron의 MO_2 분말로 회수할 수 있었다. MO_2 스크랩분말을 원료분말에 첨가한 후 아트리션 밀링을 하면 혼합분말의 비표면적과 소결성이 약간 증가하여 밀도가 증가하였고 결정립크기는 비슷하나 기공의 체적분율이 감소하였다. 밀링된 원료분말에 스크랩분말을 혼합하면 소결성이 스크랩함량에 따라 감소하였고 기공의 체적분율은 증가하며 10㎛의 큰 기공이 나타났다. 스크랩의 첨가방법과 상관없이 산화소결공정 소결체의 결정립이 환원소결체 보다 2배 이상 성장하였다. UO_2+5wt%CeO_2+MO_2 압분체의 수축율측정결과 CO_2분위기의 900~1060℃ 범위에서 열적프로세서와 관련된 변곡점이 나타났다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

References

[1] I.J. Hastings and J. Novak, AECL-9182, April 1986
[2] K.A. Peakall and J.E. Antill, J. Nucl. Mater., 2, 194-195 (1960)
[3] M. Iwasaki, T. Sakurai, N. Ishikawa and Y. Kobayashi, J. Nucl. Sic. Tech., 5, 652-653 (1968)
[4] H.S. Kim and D. S. Sohn, J. Kor. Nucl. Soc., 28, 118-128 (1996)
[5] H.S. Kim, S.H. Kim, Y.W. Lee and S.H. Na, J. Kor. Nucl. Soc., 28, 458-466 (1996)
[6] S.G. Brandberg, Nucl. Tech., 18, 177-184 (1973)

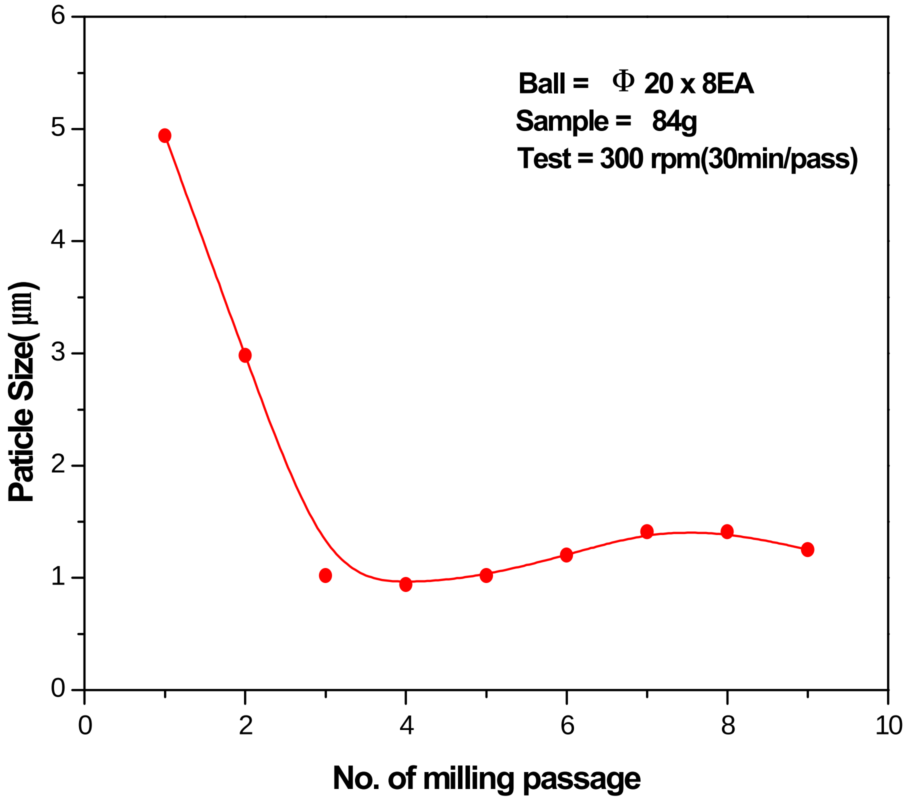


Fig. 1 Change of particle size of MO_2 scrap powder milled by planetary mill in each passage.

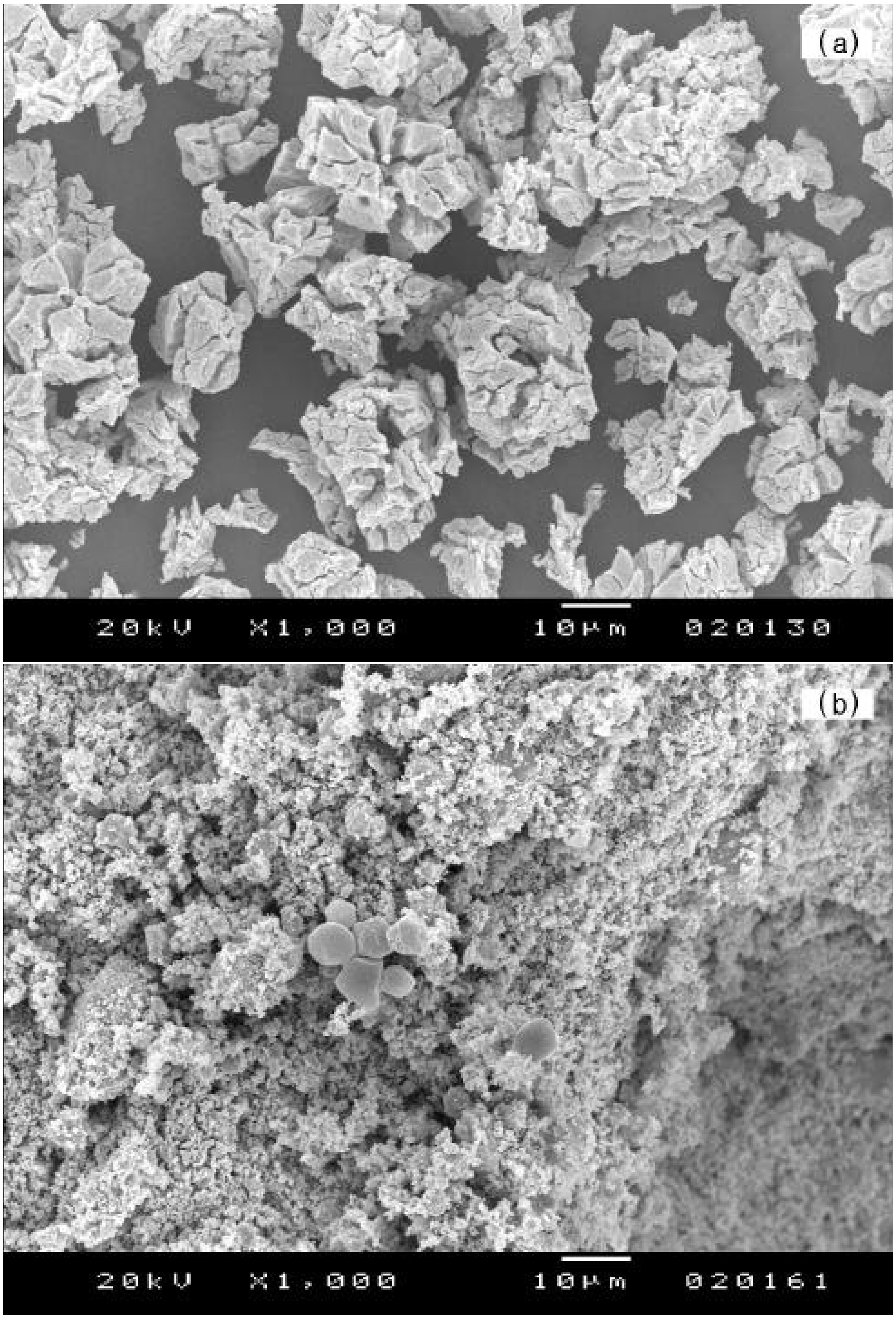


Fig. 2 Morphology of MO_2 powder:

(a) MO_2 powder by oxidation-reduction

(b) MO_2 powder by planetary milling.

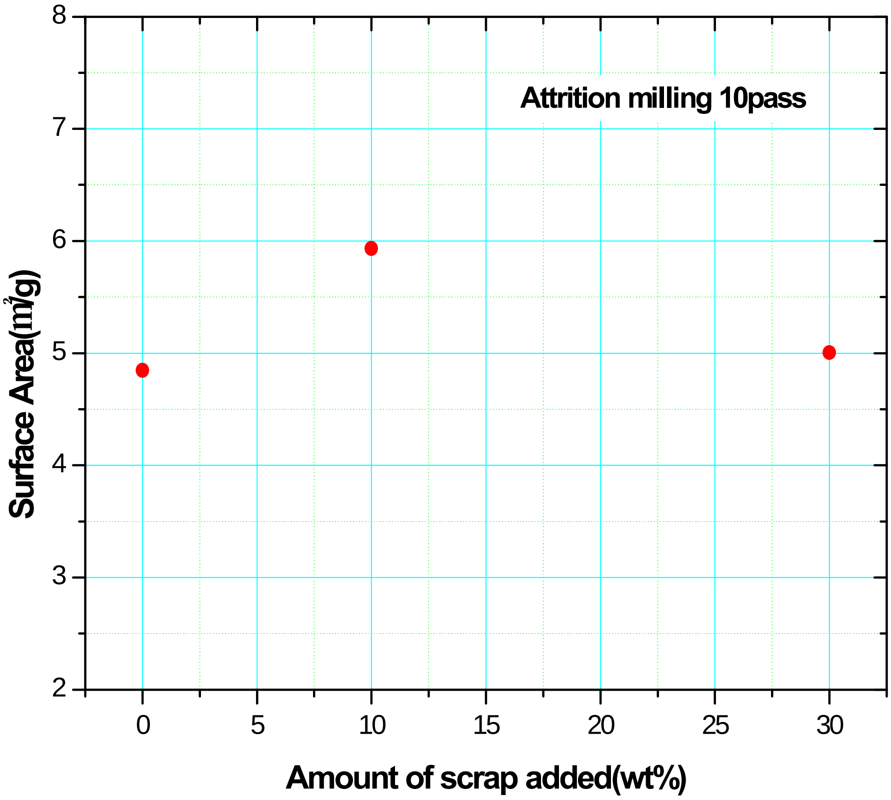


Fig. 3 Change of surface area of powder milled by attrition mill for each amount of MO_2 scrap

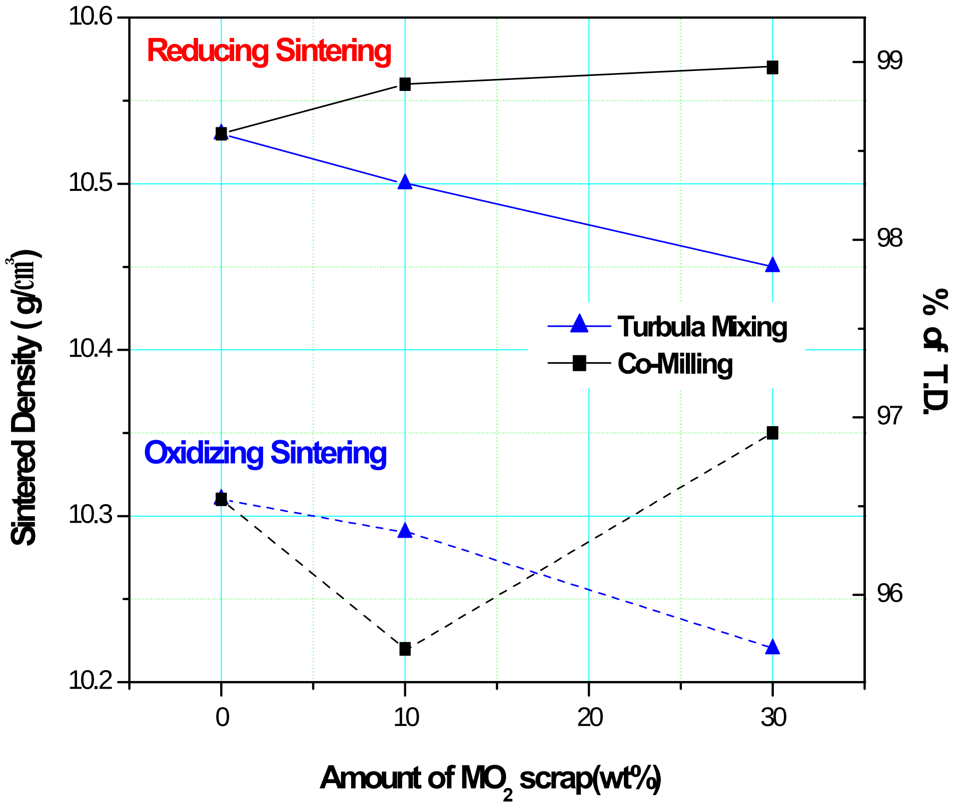


Fig. 4 Change in sintered density of (U, Ce)O_2 pellets with the amount of MO_2 scrap and different doping methods:

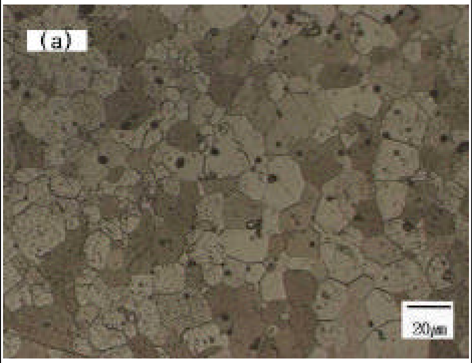
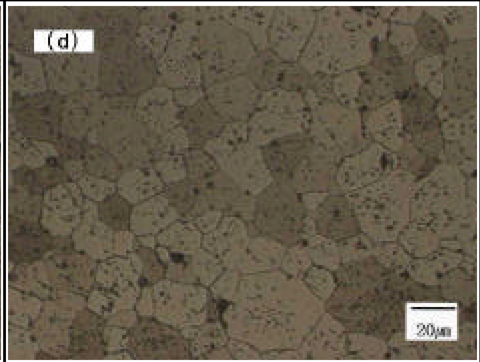
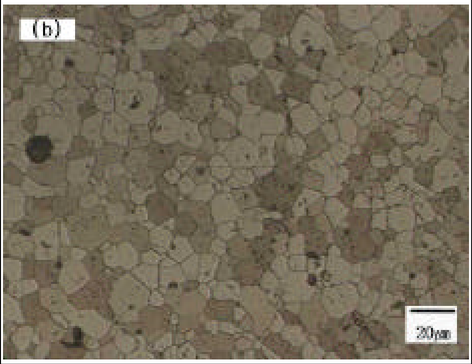
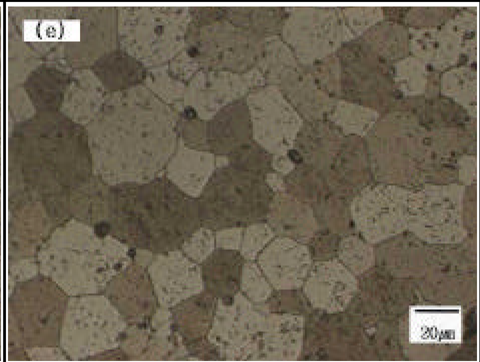
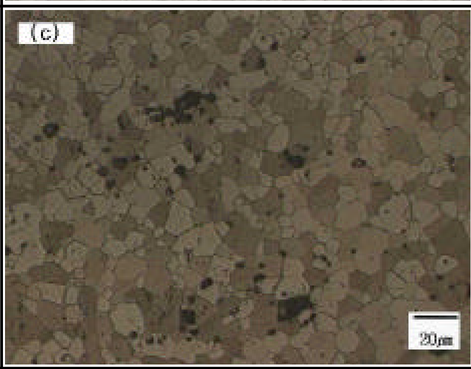
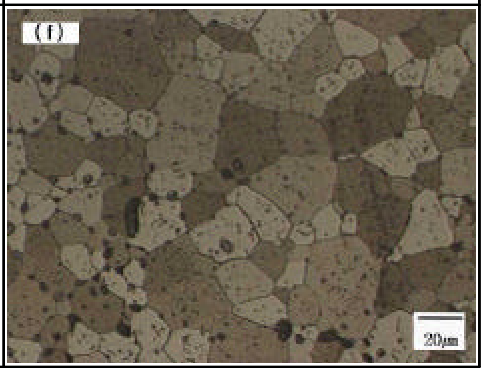
remark	Reducing Sintering	Oxidizing Sintering
Milling (without scrap)		
Co-Milling (30wt% scrap)		
Mixing (30wt% scrap)		

Fig. 5 Microstructure of (U, Ce)O_2 pellets in each condition:

(a) without scrap(9㎛) (d) without scrap(16㎛)

(b) co-milling of 30wt% MO_2(7㎛) (e) co-milling of 30wt%MO_2(18㎛)

(c) mixing of 30wt% MO_2(7㎛) (f) mixing of 30wt% MO_2(17㎛).

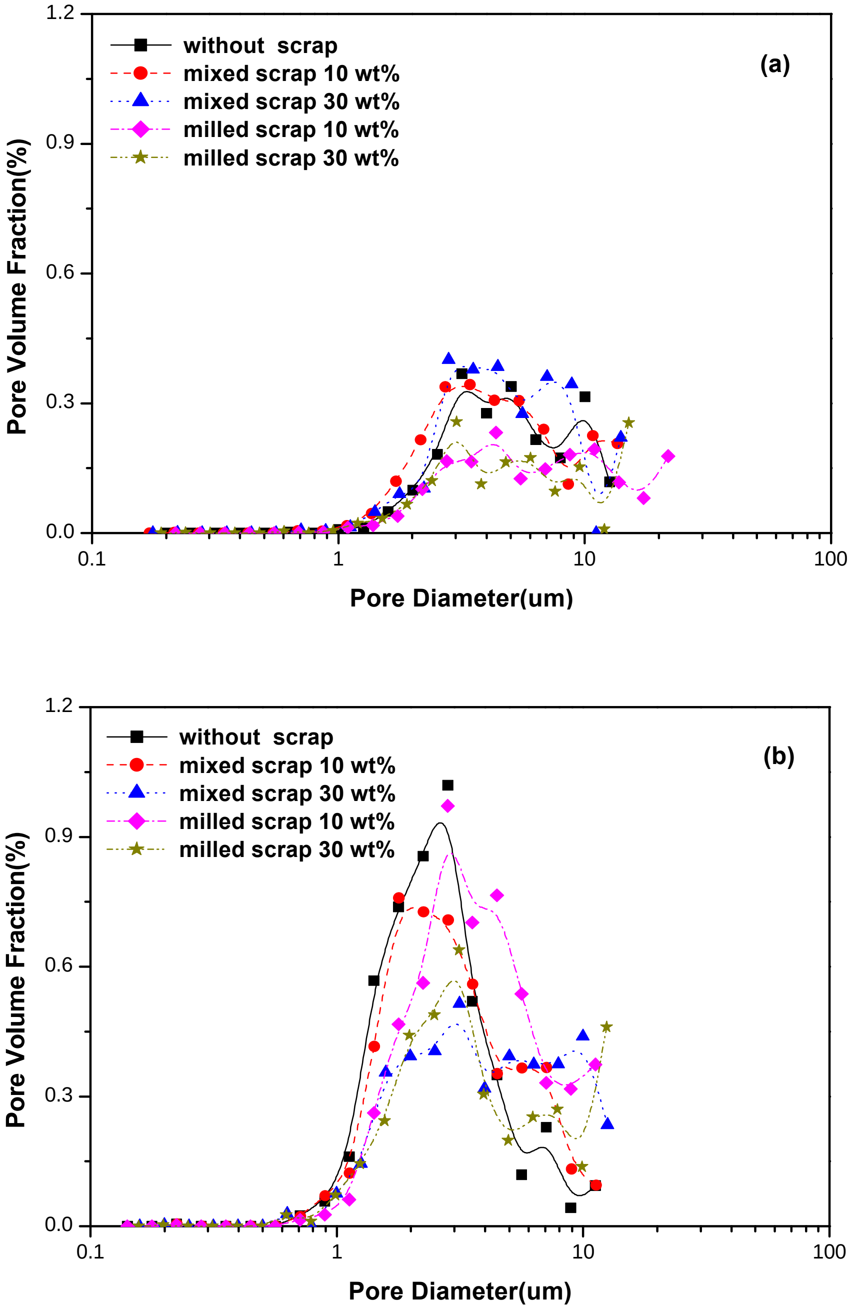


Fig. 6 Pore size distribution of (U, Ce)O_2 pellets with the amount of MO_2 scrap and doping methods:
(a) reducing sintering (b) oxidizing sintering.

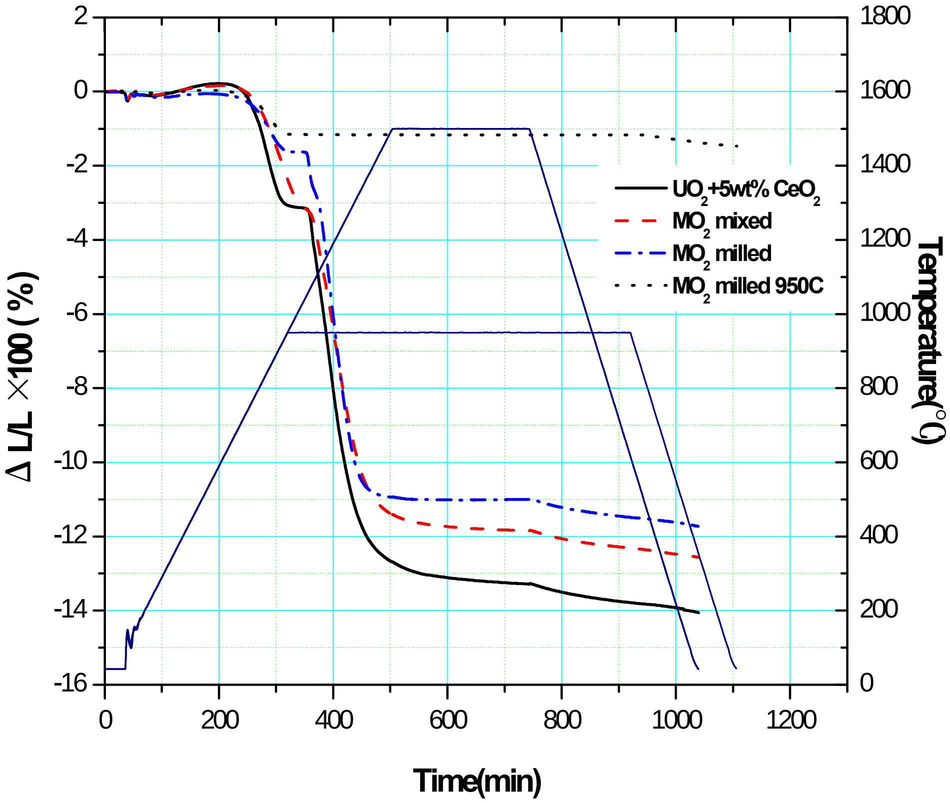


Fig. 7 TMA curves of MO_2 doped UO_2+5wt%CeO_2