2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

UO_2+5wt%CeO_2+Xwt%M_3O_{8-y}의 분말처리에 따른 소결체 특성연구

Study on the pellet properties with the powder treatments of UO_2+5wt%CeO_2+Xwt%M_3O_{8-y}

정창용, 이상철, 김한수, 김시형, 나상호, 이영우
한국원자력연구소

요 약

M_3O_8 scrap **분말을** UO_2-5wt%CeO_2 **분말에** 5 15 wt% **첨가하여 혼합**(mixing), **혼합-분쇄 및 아트리션밀링의** 3**가지 방법으로 분말을 처리한 후 압분**, **환원소결하여 소결체의 밀도**, **결정립크기 및 기공 분포를 분석하였다**. **혼합처리된 분말의 경우 혼합과정에서 구형의 분말덩어리가 형성되며**, **이 분말을 소결하면** scrap **첨가량이 증가할수록 밀도와 결정립크기가 감소하였다**. **기공의 체적분율은** scrap **함량에 따라 증가하고**, **조대한 기공이 많이 나타났다**. **분말의 덩어리를 분쇄한 경우에는** scrap **첨가량에 따라 밀도가 감소하나**, **결정립이 성장하였으며**, **기공의 체적분율이 증가하였으나**, **조대한 기공은 나타나지 않았다**. **아트리션 밀링을 한 경우** scrap **첨가량이 증가할수록 소결밀도가 증가하였고**, **결정립은 약** 5㎛**에서** 12 ㎛(15wt% scrap) **까지 크게 성장하였다**.

Abstract

5 15wt% of M_3O_{8-y} scrap powder was added to UO_2+5wt%CeO_2 powder mixtures and prepared by three different kinds of preparation methods, i.e. mixing, mixing-crushing and attrition milling. Each powder was pressed into compacts and sintered in reducing atmosphere. Density, grain size and pore size distribution of sintered pellets were analyzed. By simple mechanical mixing of the powders, spherical agglomerates were formed during mixing. Sintered density and grain size of the pellets which were fabricated with these agglomerates were decreased with the added amount of scrap powder. Some pores grew into coarse pores and their volume fractions were increased with the scrap amount. In case of crushing the agglomerates, the sintered density was decreased but grain size was increased with the scrap amount. The volume fraction of the total pores was increased but coarse pores did not appeared. In case of attrition milling of the powders, the sintered density was increased with the scrap amount and average grain size of 5㎛ increased to 12㎛ with the addition of 15wt% scrap.

1. 서론

핵연료 소결체의 밀도, 결정립 및 기공의 크기와 분포는 원자로내에서 조사되는 동안 고밀화/팽윤, 핵분열물질의 이동, 소결체-피복관 상호반응 등과 직접적인 관계가 있기 때문에 핵연료로서 가장 기본적으로 요구되는 특성이다[1][2][3]. 핵연료 소결체 제조공정에서는 이러한 특성을 제어하기 위해 소결촉진제 또는 기공형성제를 사용하거나, 소결 분위기를 변경하기도 한다. $(U,Pu)O_2$ 혼합핵연료 소결체의 제조공정에서 발생되는 불량 소결체는 scrap 분말로 만들어서 재사용하고 있다. 이 scrap 분말을 UO_2+PuO_2 원료분말에 첨가하여 분말을 처리하는 방법에 따라서 핵연료 소결체로서 요구되는 특성이 달라질 수 있을 것이다. M_3O_{8-y} phase는 orthorhombic 구조이며, matrix인 UO_2는 fcc 구조로서 소결과정에서 M_3O_{8-y}가 MO_2로 환원되면, 약 30% 체적감소[5]가 따르기 때문에 기공형성제의 역할을 한다[6]. 한편 압분체 내에서 M_3O_{8-y}는 환원되는 동안 주위의 UO_{2+x} matrix에 과잉산소를 제공하기 때문에 우라늄의 확산속도를 증가시키는 역할을 한다. 따라서, M_3O_{8-y} 분말이 소결에 미치는 2 가지 역할을 이용하면 혼합핵연료 소결체의 기본적인 특성을 제어할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 PuO_2의 대체물질로서 CeO_2 분말을 사용하여 혼합핵연료 소결공정에서의 scrap 회수를 위한 새로운 기술을 개발하기 위한 일환으로 산화방법에 의하여 소결체를 분말화하고 이를 재활용하기 위하여 원료분말에 투입, 혼합하여 이것이 소결체의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. UO_2+5wt%CeO_2의 소결체를 400°C, 공기분위기에서 M_3O_{8-y} phase로 산화시켜서 분말을 만들어 5, 10, 12.5, 15wt%의 함량으로 각각 UO_2+5wt%CeO_2 원료분말에 첨가하고, 이를 혼합, 혼합-분쇄, 아트리션밀링 등 3가지 방법으로 분말을 처리하여 UO_2+5wt%CeO_2+**X**wt%M_3O_{8-y}(**X**=0 15) 분말의 특성을 변화시키므로써 핵연료 소결체로서 요구되는 기본적인 특성을 제어하는 방법을 연구하였다.

2. 실험방법

2-1 분말준비

본 실험에 사용된 UO_2 분말은 IDR(Integrated Dry Route) 공정에 의해 제조된 것으로서 평균입자크기가 2.24㎛, 비표면적은 2.27m^2/g이며, 분말의 O/U 비는 2.13 이다. 이 분말은 IDR 공정의 특성 때문에 유동도가 매우 나쁘고 겉보기밀도와 탭밀도가 매우 낮다. CeO_2 분말은 Aldrich 회사에서 제조된 것으로서 평균입자크기가 6.66㎛이고, 순도는 99.9%이다. M_3O_{8-y} 분말은 1500℃의 CO_2 분위기에서 산화소결공정에 의해 제조된 UO_2+5wt%CeO_2 소결체를 400℃ 공기 분위기에서 4 8 시간 동안 산화시켜서 만들었다. 이 분말을 0.2mm sieve에 통과시켜 일정한 크기 이하의 M_3O_{8-y} scrap 분말을 준비하였고, MasterSizer로써 평균 입자크기를 측정한 결과 약 0.5㎛이었다.

2-2 분말의 혼합, 분쇄

UO_2+5wt%CeO_2 분말에 5, 10, 12.5, 15 wt%의 M_3O_{8-y} scrap 분말을 각각 첨가하여 3 가지

방법으로 분말의 혼합, 분쇄처리를 하였다. 첫 번째 혼합방법에서는 UO_2+5wt%CeO_2 원료분말을 Turbula mixer로써 2 시간 동안 혼합하고, attrition mill에서 1 시간 동안 분쇄한 후 scrap 분말을 첨가하여 Turbula mixer로써 2 시간 동안 혼합하였다. 이 방법으로 준비된 분말은 혼합과정에서 scrap 분말입자 주위에 UO_2+5wt%CeO_2 분말이 달라붙어서 직경 약 0.1 0.2mm 크기의 구형 입자를 이루고 있으며, 유동도가 매우 좋다. 두 번째 혼합-분쇄 방법에서는 첫 번째의 혼합방법에 의해 준비된 구형 입자를 ball mill로써 분쇄하였다. 세 번째 아트리션밀링 방법은 UO_2+5wt%CeO_2 분말에 scrap 분말을 첨가하여 Turbula mixer에서 2 시간 동안 혼합하고 attrition mill에서 1 시간 동안 분말처리를 하였다. 위와 같이 제조된 scrap 분말과 혼합, 분쇄 처리된 입자의 형상을 SEM으로 관찰하였다.

2-3 압분, 소결

Zinc stearate를 금형벽에 도포하고 건조시킨 다음 약 4g의 혼합분말을 금형에 장입하여 유압프레스로써 300Mpa의 압력으로 성형하였다. 압분체는 직경 10.0mm, 길이 약 8.5mm이며, 압분밀도가 약 6g/cm^3 이다. 압분체를 alumina crucible에 담아서 tube furnace에 장입하고, 1700℃의 $7H_2$+$93N_2$ 분위기에서 4 시간 동안 소결하였다. 소결체의 밀도는 침적법(water immersion method)에 의해 측정하였고, ceramography를 통해서 결정립과 기공을 관찰하였다. 소결체의 기공분포를 분석하기 위해서 연마된 소결체의 단면으로부터 부위별로 광학현미경 영상을 샘플링하여 상분석기(image analyzer)로써 등가원직경에 해당하는 기공의 누적 갯수를 측정하였다. 이 데이터를 Saltykov 방법[7]으로 분석하여 기공의 분포를 구하였다. 연마된 소결체 시료를 thermal etching하여 결정립을 관찰하고, linear intercept 방법으로 평균 결정립 크기를 측정하였다.

3. 결과 및 토의

Scrap 분말입자와 3 가지의 분말처리 방법에 따라 준비된 UO_2+5wt%CeO_2+Xwt%M_3O_{8-y} 혼합분말 입자 또는 덩어리를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 1에서 나타내었다. Fig. 1 (a)는 scrap 소결체를 400℃, air 분위기에서 M_3O_{8-y} phase로 산화시켜서 만든 분말 입자이다. 분말입자에서 기존의 소결체 기지 내에 존재하던 기공(pore)을 볼 수 있으며 산화과정에서 생성된 균열이 포함되어 있어서 이 후 밀링공정에서 더욱 작은 입자로 쉽게 분쇄된다. Fig. 1 (b), (c), (d)는 scrap 분말을 첨가하여 분말처리방법을 달리 했을 때 분말입자 또는 덩어리의 형상을 나타낸 것이다. 밀링된 UO_2+5wt%CeO_2 분말에 M_3O_{8-y}를 첨가하여 Turbula mixer로써 혼합하면 M_3O_{8-y} 입자 둘레에 UO_2+5wt%CeO_2 분말이 달라붙어서 구형의 덩어리가 만들어진다. 이 덩어리를 ball milling 처리하면 Fig. 1 (C)와 같이 깨어져서 scrap 입자와 원료분말입자가 분리된다. UO_2+5wt%CeO_2+Xwt%M_3O_{8-y} 혼합분말을 attrition milling 처리를 하면 Fig. 1 (d)와 같이 미세한 분말입자로 분쇄되며, 혼합균질성 또한 증가한다.

분말처리방법을 달리한 3 종류의 UO_2+5wt%CeO_2+M_3O_{8-y} 혼합분말을 1700°C, 환원성분위기

에서 소결한 결과 Fig. 2와 같이 scrap 첨가량에 따른 소결밀도의 변화에 차이가 있었다. 혼합 또는 혼합-분쇄 방법으로 분말을 처리한 경우 scrap 첨가량에 따라 소결밀도가 거의 직선적으로 감소하였다. scrap이 첨가되지 않은 UO_2+5wt%CeO_2의 경우에 소결밀도가 10.40 g/㎤이었고, scrap 분말을 5 15 wt%로 첨가량을 증가함에 따라 1 wt% 첨가에 대해 소결밀도는 약 0.015 g/㎤ 씩 감소하는 경향을 보였다. 위의 2가지 방법으로 처리된 분말의 차이는 혼합과정에서 형성된 구형의 분말 덩어리를 혼합-분쇄처리에서 깨어준 것이다. 혼합-분쇄과정에서 분말의 균질성이나 비표면적이 증가하지 않았기 때문에 소결성의 차이는 나타나지 않았다. 아트리션밀링 처리방법에서 scrap이 첨가되지 않은 경우 소결밀도는 10.36 g/㎤이었고, scrap의 첨가량을 5, 10, 12.5, 15 wt%로 증가함에 따라 소결밀도가 약간 증가하였고 12.5 wt%에서 10.44 g/㎤로 최대 값을 보인 후 15 wt%에서 약간 감소하였다. M_3O_{8-y} scrap 분말은 Fig. 1의 분말입자 사진에서 본 바와 같이 균열을 포함하고 있기 때문에 아트리션 밀링과정에서 더욱 미세하게 분쇄되며 최종적으로 깨어진 scrap 입자 자체는 단단한 소결체이므로 이 입자들이 밀링 매개체 역할을 하여 전체 분말의 균질도와 비표면적을 증가시킬 수 있다. 또한 아트리션 밀링 후에 M_3O_{8-y} scrap 분말은 이미 미세한 입자로 부서진 상태이므로 환원소결공정에서 MO_2로 환원되면서 체적이 감소하더라도 미세한 기공은 소결과정에서 소멸되며, 오히려 M_3O_{8-y}가 주위의 UO_{2+x}에 과잉산소를 공급하는 역할을 하기 때문에 소결성의 증가에 기여하게 된다.

Fig. 3은 UO_2+5wt%CeO_2+**X**wt%M_3O_{8-y} 혼합분말을 3 가지 방법으로 분말처리하여 압분, 소결한 펠렛의 기공분포 이다. Fig. 3(a)는 밀링된 원료분말에 scrap을 혼합한 분말의 경우로서 scrap의 첨가량이 증가할수록 기공의 누적체적과 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 혼합분말에서 M_3O_{8-y} scrap 분말은 단지 기공형성제로서의 역할만을 하는 것으로 나타났다. 혼합-분쇄처리를 하여 분말덩어리를 분쇄한 경우에는 Fig. 3(b)와 같이 scrap 첨가량에 따라 기공의 누적체적은 증가하나 직경 7 8 ㎛의 조대한 기공의 체적분율이 혼합처리한 분말의 경우보다 적게 나타났다. Scrap 첨가 후 혼합, 또는 혼합-분쇄처리된 분말은 scrap첨가량에 따른 밀도의 감소경향이 같으나, 기공의 분포에는 차이점이 있다. UO_2+5wt%CeO_2+**X**wt%M_3O_{8-y} 혼합분말을 아트리션 밀링처리 한 경우 Fig. 3(c)에서 보는 바와 같이 scrap 첨가량이 증가됨에 따라 기공의 체적분율이 감소하였다. 아트리션 밀링의 경우에는 scrap 입자가 미세하게 깨어져서 기공형성에 큰 기여를 하지 않는 것으로 나타났다.

UO_2+5wt%CeO_2+**X**wt%M_3O_{8-y} 소결체의 평균결정립크기를 각각의 분말처리방법에 대해 측정한 결과 Fig. 4와 같이 아트리션밀링처리 한 분말의 경우 scrap 첨가량이 증가함에 따라 결정립이 크게 성장하였다. scrap을 첨가하지 않은 경우에 평균결정립크기가 약 5 ㎛이었으나, 15 wt% 첨가한 경우 약 12 ㎛ 까지 증가하였다. 혼합-분쇄처리한 분말의 경우에도 scrap 첨가량에 따라 결정립이 성장하나, 그 영향이 크지 않았으며, 단지 혼합처리만 한 경우에는 결정립크기가 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 5는 UO_2+5wt%CeO_2+Xwt%M_3O_{8-y} 소결체 미세조직을 각각의 분말처리 방법에 대해 관찰한 것이다. Fig. 5 (a)는 scrap 분말을 첨가하지 않고 UO_2+5wt%CeO_2 원료분말만 아트리션 밀링처리한 경우의 미세조직으로서 결정립이 대체로 균일하고 미세하나, 큰 기공이 많이 분포되어 있다. 밀링된 UO_2+5wt%CeO_2 원료분말에 15wt% scrap 분말을 혼합한 경우 소결체에서도 분말덩어리의 형체가 남아있으며, 그 둘레에 많은 기공이 분포되어 있다. 이 분말덩어리를 분쇄하면 소결체에서 그 형체가 나타나지 않고, 결정립과 기공이 균일하게 변한다. UO_2+5wt%CeO_2 분말에 15wt% scrap 분말을 첨가하여 아트리션 밀링한 경우 작은 결정립이 국부적으로 분포되어 있으나, 평균적으로 결정립이 크게 성장하였고 기공이 다른 미세조직에 비해 개수가 적고 구형에 가깝다. 결과적으로 UO_2+5wt%CeO_2 분말에 M_3O_{8-y} scrap을 첨가한 후 아트리션 밀링을 하면 scrap 입자가 밀링 매개체 역할을 해서 분말의 비표면적과 혼합균질도를 높여주며, 소결과정에서 matrix에 과잉산소를 제공함으로서 밀도가 높고 결정립이 큰 소결체를 얻을 수 있다.

4. 결론

M_3O_{8-y} scrap 분말을 UO_2-5wt%CeO_2에 첨가하고 혼합, 혼합-분쇄, 아트리션 밀링 등 3가지 방법으로 처리된 분말을 1700℃의 환원성 분위기에서 소결하여, 분말처리방법에 따른 소결체의 특성변화를 분석하였다.

1. Scrap 분말을 첨가한 후, 혼합하면 혼합과정에서 분말이 구형의 덩어리로 agglomeration된다. 이 분말의 소결체는 scrap 첨가량이 증가할수록 밀도와 결정립크기가 감소하며, 기공분율이 증가하고 조대한 기공이 많이 나타났다.

2. 혼합처리된 분말의 덩어리를 분쇄한 경우에는 scrap 첨가량에 따라 밀도가 감소하나, 결정립이 성장하였다. 전체 기공분율은 증가하였으나, 조대한 기공이 나타나지 않았다.

3. UO_2+5wt%CeO_2 분말에 M_3O_{8-y} scrap을 첨가한 후 아트리션 밀링을 하면 scrap입자 밀링 매개체 역할을 해서 분말의 비표면적과 혼합균질도를 높여주며, 소결과정에서 matrix에 과잉산소를 제공하는 역할을 함으로서 scrap첨가량이 증가할수록 밀도가 높고 기공의 체적분율이 감소하였으며, 결정립은 약 5㎛에서 12 ㎛(15wt% scrap) 까지 크게 성장하였다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

[1] H.Assman, H.Stehle, Nucl. Eng. Des., 48(1978) 49-67

[2] M.D.Freghcey, D.W.Brite., J.L.Daniel and P.E.Hart, J. Nucl. Mater., 62(1976) 138-166

[3] C.T. Walker and M. Coquerelle European Institute for Transuranium Elements

Karlsruhe-Germany

[4] R. Göldner and H. Schmidt J. Nucl. Mater. 178(1991)152-157

[5] P.A. Tempest, P.M. Tucker and J.W. Tyler J. Nucl. Mater. 151(1988)251-268

[6] W.D. Kingery and B. Francois J. Am. Ceram. Soc., 48(1965)546-547

[7] S.A. Saltykov, Stereology edited by H. Elias, Proc. 2nd Int. Cong. for Stereology, New York; Springer-Verlag, (1967)163

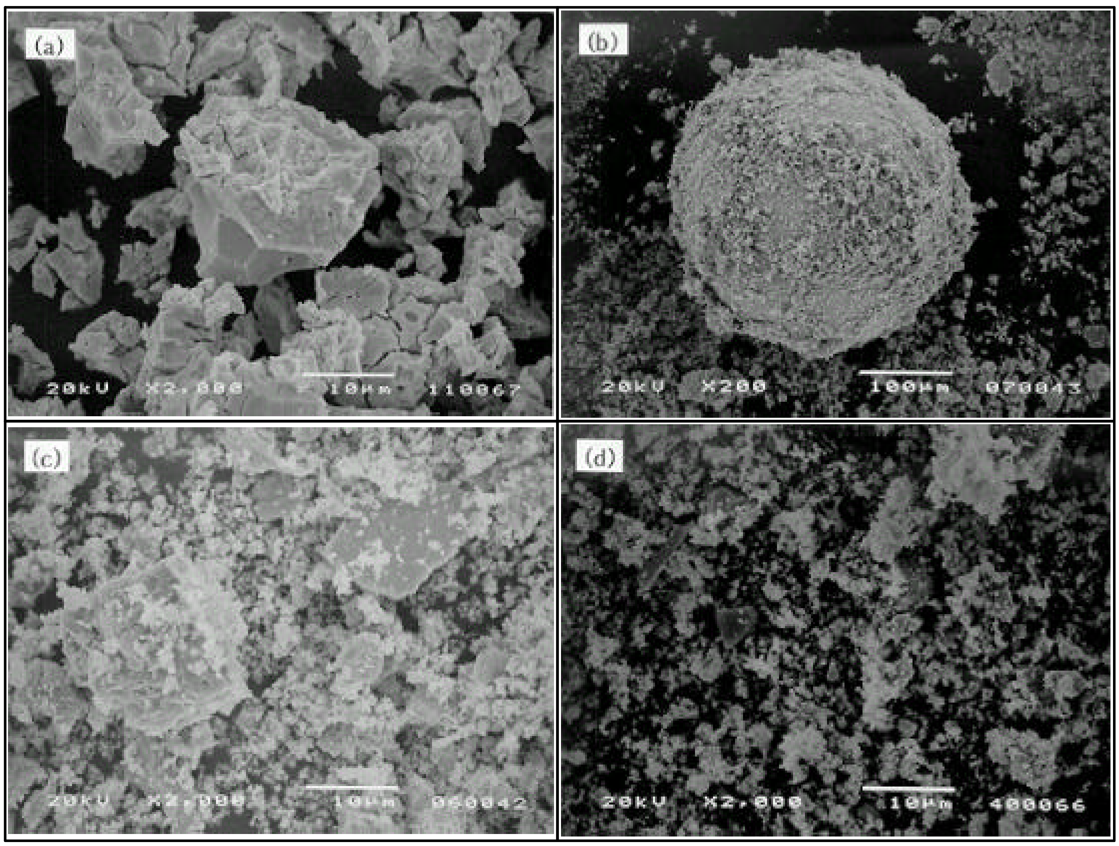

Fig. 1 Morphology of UO_2+5wt%CeO_2+xwt%M_3O_{8-y} mixtures

a) M_3O_{8-y} scrap powder b) mixed powder(15wt%M_3O_{8-y})

c) crushed powder(15wt%M_3O_{8-y}) d) milled powder(15wt%M_3O_{8-y})

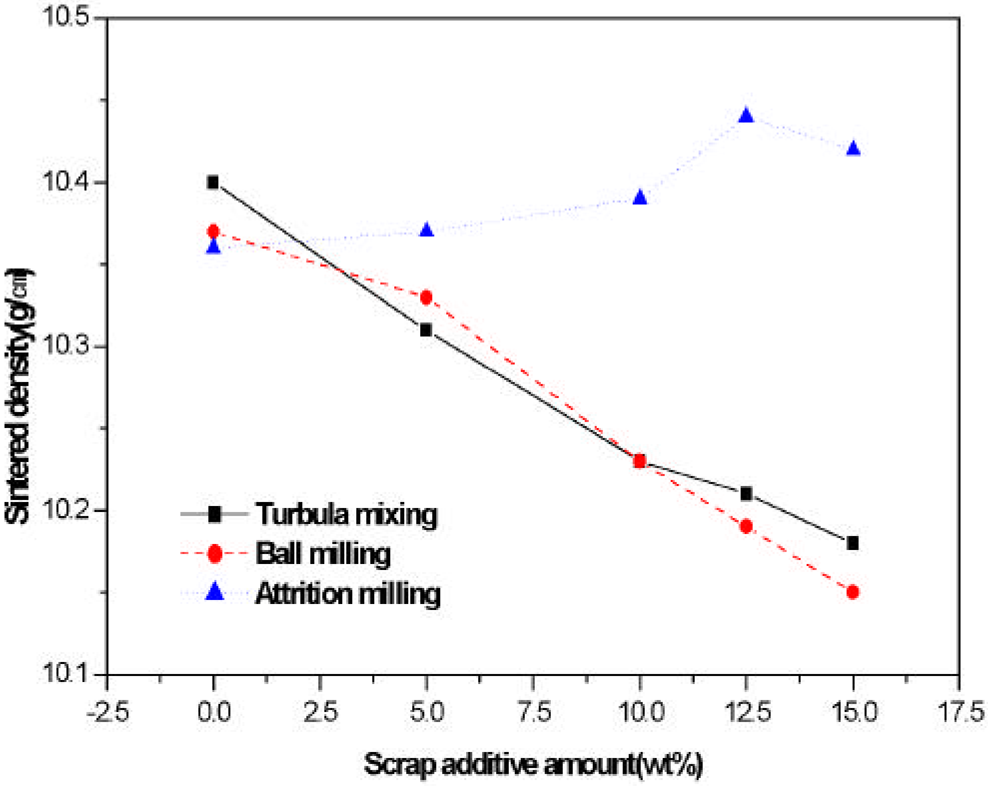

Fig. 2 Sintered densities of UO_2+5wt%CeO_2 with the amount of M_3O_{8-y} addition and the different powder treatment.

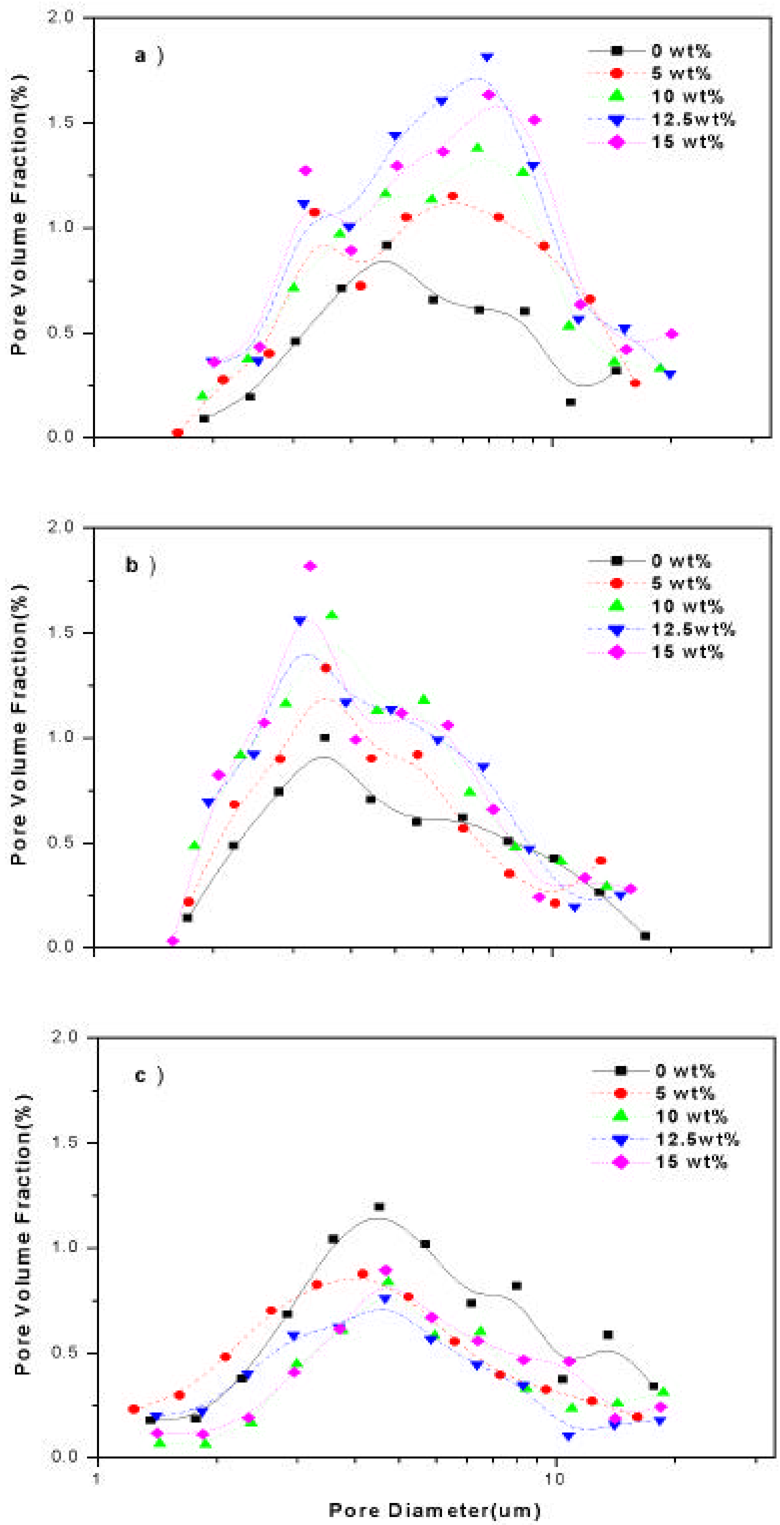

Fig. 3 Pore size distributions of UO_2+5wt%CeO_2 pellets
a) Mixing b) Crushing c) Attrition milling

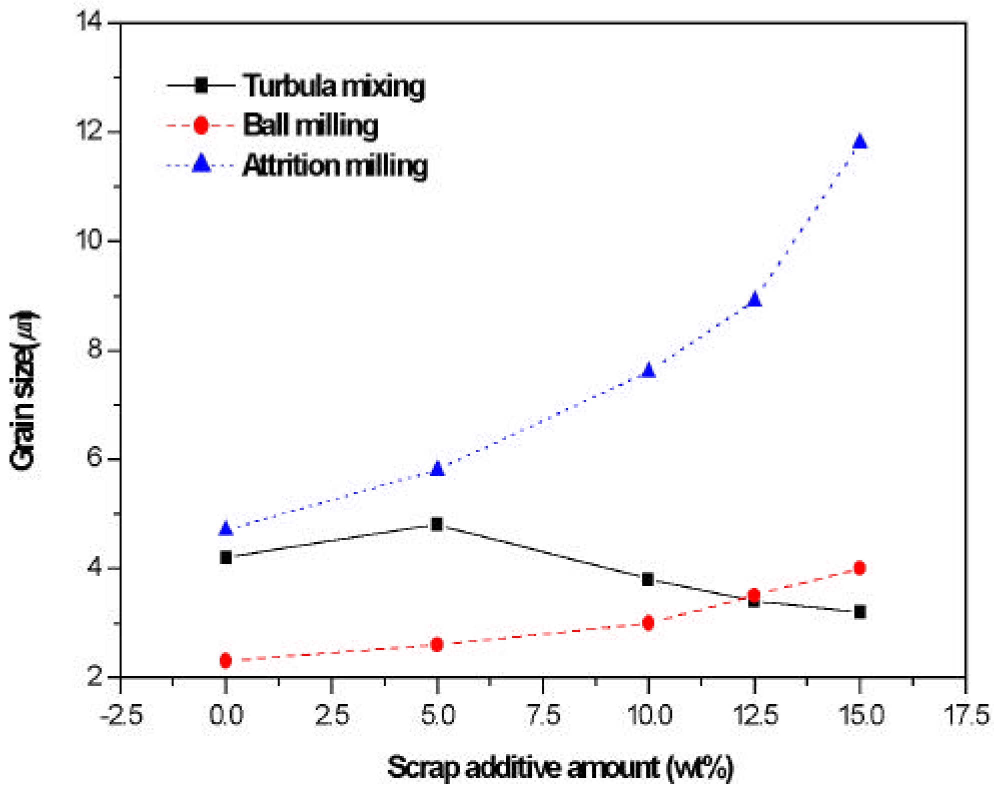

Fig. 4 Grain size of UO_2+5wt%CeO_2 pellets with the amount of scrap addition.

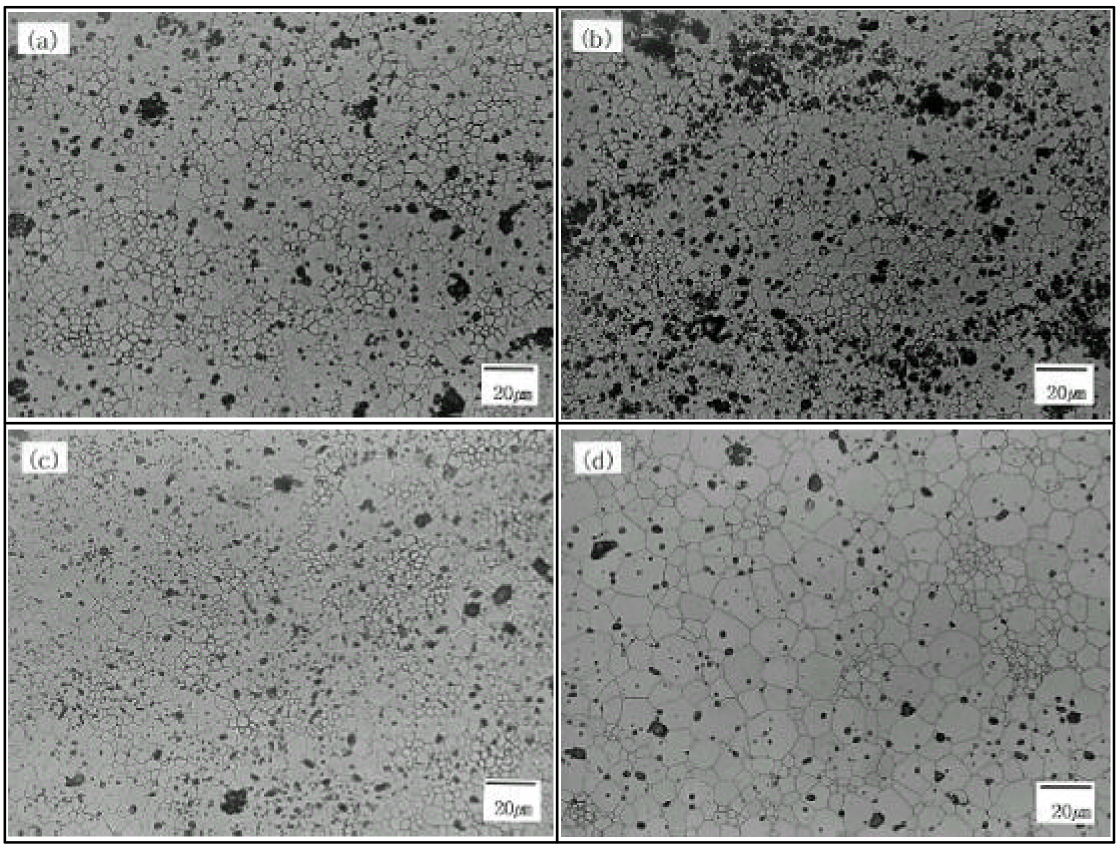

Fig. 5 Microstructure of UO_2-5wt%CeO_2 pellets

a) Matrix powder **b) Turbula mixing (15wt% scrap)**

c) Crushing (15wt% scrap) **d) Attrition milling (15wt% scrap)**