

입도분포가 다른 UO_2 분말의 혼합분말로 제조한 성형체 및 소결체 성질

Properties of Green and Sintered Pellets Fabricated from Mixed UO_2 Powder
of Various Size Distributions

김건식, 송근우

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

AUC- UO_2 분말과 ADU- UO_2 분말의 혼합분말 (type 1) 과 AUC- UO_2 분말과 분쇄분말의 혼합분말 (type 2)로 제조한 성형체 및 소결체의 성질에 대해서 연구하였다. Type 1 및 type 2 혼합분말을 2~3.5 ton/cm² 범위에서 압축성형하고 성형체를 1680°C에서 4 시간 동안 수소분위기에서 소결하였다. Type 1 및 type 2 혼합분말에서는 약 20% 배합비율까지는 성형밀도가 높아지는데, 그 이유는 큰 AUC- UO_2 입자의 빈틈에 작은 ADU- UO_2 또는 분쇄 분말의 입자가 채워지기 때문이다. 혼합분말의 소결밀도는 배합비율에 따라서 높아지는데, 그 이유는 약 10% 배합비율 범위 안에서는 성형밀도의 상승 때문으로 생각되고 10% 배합비율 이상에서는 ADU- UO_2 또는 분쇄분말의 소결성이 높기 때문으로 생각된다. 배합비율에 따라서 소결체의 개기공이 현저하게 감소하며, 이것은 소결체에 존재하는 띠 모양의 기공이 줄어들기 때문으로 생각된다.

Abstract

Properties of green and sintered pellets made of mixed UO_2 powder, composed of AUC- UO_2 and ADU- UO_2 powder (type 1) and AUC- UO_2 and milled UO_2 powder (type 2), have been investigated. The mixed UO_2 powder was pressed uniaxially under pressures in the range of 2~3.5 ton/cm² and then sintered at 1680°C for 4 hours in hydrogen. The densities of green pellets made of type 1 and type 2 powder increased with increasing the fraction of ADU- UO_2 and milled powder up to about 20 wt%, respectively, since ADU- UO_2 and milled UO_2 particles were so small as to fill the interstices between AUC- UO_2 particles. Up to the fraction of 10 wt%, the density of sintered pellets was increased by the increased green density. Above that ratio, the sintered density was enhanced by inherent sinterability of ADU- UO_2 and milled UO_2 powder. In addition, it was found that the open porosity of UO_2 pellets decreased significantly with increasing the fraction, mainly due to the decrease in number of band-like pores which are peculiar to the AUC- UO_2 pellet.

1. 서론

UO_2 핵연료 소결체 제조에 원재료로 사용되는 UO_2 분말은 성형 및 소결공정에 큰 영향을 준다. UO_2 분말의 성질은 그것의 제조공법에 따라서 차이가 있는데, 제조공법은 습식법과 건식법으로 나눌 수 있다. 습식법은 UO_2 분말로 변환하는 중간물질에 따라서 AUC (Ammonium Uranyl Carbonate) 공정 또는 ADU (Ammonium Di-Uranate) 공정이 있고, 건식법에는 대표적인 것으로 IDR (Intergrated Dry Route) 공정이 있다.

AUC 공정에서는 UF_6 , CO_2 , NH_3 기체와 H_2O 가 반응하여 AUC를 침전시키고 이것을 배소, 환원해서 UO_2 분말을 제조한다. ADU 공정에서는 UF_6 를 가수분해 시켜 UO_2 F_2 용액을 만들고 다시 NH_3 기체와 반응해서 ADU를 침전시키고 이것을 배소, 환원해서 UO_2 분말을 제

조한다. IDR 공정에서는 UF_6 를 기화시켜 수증기와 함께 회전로에서 UO_2 F_2 를 만들고 이것을 다시 수소 및 수증기 혼합기체와 반응시켜 UO_2 분말을 제조한다.

분말 제조공정에 따라서 UO_2 분말의 성질이 달라진다 [1]. AUC 공정으로 제조한 UO_2 분말은 평균 입도 약 $20 \mu m$, 비표면적 약 $5 m^2/g$, crystallite 크기 $80\sim 100 nm$, 산소:우라늄 비는 2.15 이하이다. ADU 공정으로 제조한 UO_2 분말은 평균 입도 약 $2 \mu m$, 비표면적은 약 $3 m^2/g$, crystallite 크기가 $200\sim 300 nm$, 산소:우라늄 비는 2.14 이하이다. IDR 공정으로 제조한 UO_2 분말은 평균 입도 약 $2 \mu m$, 비표면적 약 $3 m^2/g$, crystallite 크기는 $250 nm$, 산소:우라늄 비는 2.10 이하이다. UO_2 소결체를 제조할 때 일반적으로 단일 공정의 UO_2 분말을 사용하며, 서로 다른 공정으로 제조한 분말을 혼합해서 소결체를 연구한 사례는 거의 없다.

AUC 공정으로 제조한 UO_2 분말은 입자가 크고 구형이므로 유동성이 우수하지만, ADU 및 IDR 공정으로 제조한 분말은 입자가 작고 입자들이 응집체를 형성하기 때문에 유동성이 나쁘다. 따라서 AUC 공정으로 제조한 분말은 직접 성형이 가능하지만, 다른 분말들은 granulation 공정을 통해서 과립으로 만들어서 성형한다. 소결은 $1650\sim 1750^\circ C$ 로 2~4 시간 동안 수소분위기에서 실시한다. 그런데 AUC- UO_2 분말은 입자가 커서 다른 분말보다 소결성이 떨어지고 소결체 개기공이 많다고 알려져 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해서 aluminum stearate를 첨가하는 연구가 있었다 [2].

본 연구의 목적은 AUC- UO_2 분말에 이것보다 입자 크기가 작은 ADU- UO_2 분말 및 분쇄 분말을 혼합해서 소결체의 성능을 개선하는데 있다. 본 논문에서는 분말의 배합비율에 따라서 성형체 및 소결체 성질의 변화를 연구하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 3 종류의 분말, 즉 AUC- UO_2 , ADU- UO_2 , 분쇄 UO_2 분말, 이 사용되었다. 분쇄분말은 AUC- UO_2 분말을 ball mill을 이용하여 120 rpm으로 2 시간동안 분쇄한 것이다. 각 분말에 대해서 레이저 광 산란법으로 입자크기 및 분포를 측정하였고, 입자 형태를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰했다. 본 연구에는 크게 2 종류의 혼합분말이 사용되었는데, type 1은 AUC- UO_2 와 ADU- UO_2 의 혼합분말이고, type 2는 AUC- UO_2 와 분쇄분말의 혼합분말이다. Type 1과 type 2에서 각 분말들의 배합비율을 표 1에 나타낸다.

ADU- UO_2 분말은 응집체를 형성하기 때문에 AUC- UO_2 과 균일하게 혼합하기 어렵다. 본 실험에서는 응집체의 형성을 감소시키기 위해서 혼합용기에 알루미나 볼을 분말과 함께 넣고 Turbula에서 2 시간동안 혼합했다. 표 1의 배합비율에 맞추어 혼합한 분말을 성형 die에 장입하고 성형압을 2~3.5 ton/cm² 범위 안에서 변화시키면서 성형체를 준비하고, 성형체의 밀도를 기하학적 방법으로 측정하였다.

성형체를 수소 기체 분위기에서 $1680^\circ C$ 에서 4 시간 유지함으로써 소결하였다. UO_2 소결체의 밀도 및 개기공은 공기중 무게, 물 속에 잠긴 무게, 개기공에 물이 채워진 상태의 무게를 이용해서 구했다. 여기서 '물 속에 잠긴 무게'는 소결체를 30 분 동안 진공펌프를 작동하여 개기공에 물이 침투하도록 한 후 측정하였다. 소결체를 길이 방향으로 절단하고 연삭 및 연마후 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

AUC- UO_2 , ADU- UO_2 및 분쇄 분말의 입도분포를 그림 1에 보인다. 모든 분말의 입도는 log-normal 분포를 나타내며, AUC- UO_2 분말의 크기는 좁은 범위에 있고 ADU- UO_2 와 분쇄 분말은 비교적 넓은 범위에 있다. 입자의 평균 크기는 AUC- UO_2 분말이 $14.2 \mu m$, ADU- UO_2 분말이 $2.3 \mu m$, 분쇄분말이 $2.5 \mu m$ 이다. AUC- UO_2 , ADU- UO_2 및 분쇄분말을 SEM으로 관찰한 사진을 그림 2(a), 2(b), 2(c)에 차례로 보인다. 그림 2(a)에서 AUC- UO_2 의 입자는 구

형이고 표면이 매끈하며 응집체를 형성하지 않음을 알 수 있다. 그림 2(b)에서 ADU- UO_2 는 실제 입자크기보다 매우 크게 보이는데 그 이유는 분말이 응집체를 형성하기 때문이고, 응집체의 크기는 일정하지 않다. 그림 2(c)에서 분쇄분말은 AUC- UO_2 입자가 잘게 깨어진 것과 부분적으로 깨어진 것으로 구성되었음을 알 수 있다.

Type 1 혼합분말의 성형밀도를 ADU- UO_2 분말의 배합비율에 따라서 여러 성형압력에 대해서 그림 3에 나타낸다. ADU- UO_2 분말의 배합비율이 높아지면 성형밀도는 높아지고, 배합비율이 20%를 넘으면 성형밀도가 감소한다. 이러한 성형밀도와 배합비율의 관계는 성형압에 무관하게 나타난다. AUC- UO_2 분말과 ADU- UO_2 분말의 성형성을 비교하면, ADU- UO_2 분말은 AUC- UO_2 분말보다 입자 크기가 작고 유동성이 매우 나빠서 성형성이 떨어진다. 그런데 성형성이 우수한 AUC- UO_2 분말에 성형성이 나쁜 ADU- UO_2 분말을 소량 혼합하면, 혼합분말의 성형성은 AUC- UO_2 분말보다 우수해지는 결과를 얻는다. 이러한 결과는 두 분말의 입자크기 차이에서 비롯하는 것으로서, 큰 AUC- UO_2 입자 사이의 틈새에 작은 ADU- UO_2 입자가 채워지므로 혼합분말의 성형성이 좋아진다. 배합비율이 높아지면 이러한 효과가 없어지면서 본래 ADU- UO_2 분말의 성형거동에 좌우된다.

Type 2 혼합분말의 성형밀도를 분쇄분말의 배합비율에 따라서 그림 4에 나타낸다. 배합비율에 따라서 성형밀도가 직선적으로 증가하는 경향을 보인다. 이러한 경향은 AUC- UO_2 입자 사이의 틈새에 분쇄분말이 채워지기 때문이다.

Type 1 혼합분말의 소결밀도와 성형체의 수축도 (소결밀도와 성형밀도의 차이)를 ADU- UO_2 의 배합비율에 따라서 그림 5에 나타낸다. 소결밀도는 배합비율 50% 까지 현저히 높아지고 그 이상에서는 약간 감소하는 것처럼 보인다. 성형체의 수축도는 약 10% 배합비율까지는 낮거나 비슷하고 그 이상에서는 배합비율에 따라서 선형적으로 높아진다. 따라서 배합비율이 10% 이하일 경우 소결밀도가 증가하는 주 원인은 성형밀도가 증가하기 때문이고, 10% 배합비율 이상에서는 ADU- UO_2 분말의 소결성이 AUC- UO_2 분말보다 훨씬 높기 때문에 혼합분말의 소결밀도가 높아진다. 그렇지만 소결밀도의 최고치는 약 50% 배합비율에서 나타나는데 이것은 100% 배합비율 (순수 ADU- UO_2 분말) 에서는 수축도는 높지만 성형밀도가 너무 낮기 때문이다.

Type 2 혼합분말의 소결밀도와 성형체의 수축도를 분쇄분말의 배합비율에 따라서 그림 6에 나타낸다. 소결밀도는 배합비율에 따라서 선형적으로 높아지고, 수축도는 10%까지는 변화없고 그 이상에서 증가하는 것으로 나타난다. 따라서 소결밀도가 배합비율 10% 까지 증가하는 이유는 성형밀도와 관계가 있고 그 이상에서는 분쇄분말의 소결성이 높기 때문에 소결밀도가 높아진다.

Type 1 분말로 제조한 소결체의 개기공을 소결밀도에 따라서 그림 7에 보인다. AUC- UO_2 분말을 사용한 소결체에서 개기공은 밀도에 따라서 감소하는데, 94.5~95%TD 밀도 범위에서 개기공이 급격히 감소한다. ADU- UO_2 분말의 배합비율이 높아지면 소결체의 개기공이 전반적으로 감소한다. 예를들어, AUC- UO_2 분말을 사용하면 개기공 1 부피%를 얻기 위해서는 밀도를 95%TD 이상을 유지해야 하지만, ADU- UO_2 분말을 10% 혼합하면 94.5%TD에서도 가능하다.

Type 2 분말을 사용해서 제조한 소결체의 개기공을 소결밀도에 따라서 그림 8에 보인다. 분쇄분말의 배합비율이 높아지면 개기공이 현저히 감소한다. 예를들어, AUC- UO_2 분말을 사용하면 개기공 0.5 부피%를 얻기 위해서는 밀도를 95.5 %TD 이상을 유지해야 하지만, 분쇄분말을 10% 혼합하면 약 94.5% TD에서도 가능하다.

소결체의 개기공이 많아지면 소결체를 취급 또는 저장하는 동안에 대기로부터 개기공을 통한 수분의 흡착이 증가하는데, 이 소결체의 수분은 원자로 운전 중에 지르칼로이 피복관을 파손시키므로 소결체의 수분은 반드시 제거해야 한다. 그러나 개기공이 많으면 수분 제

거가 어려워진다. 또한 개기공은 핵분열 기체가 소결체 밖으로 방출되는 통로가 되기 때문에, 개기공의 부피가 클수록, 핵분열 기체의 방출이 증가하고 따라서 소결체 성능이 악화된다. 이와 같은 이유로 핵연료 소결체의 제조 및 성능 향상을 위해서는 소결체의 개기공이 가능한 작게 유지되어야 한다.

AUC- UO_2 분말은 다른 공정으로 제조한 분말에 비하여 큰 입자가 클 뿐만 아니라 입자가 매우 단단하여 성형 중에 변형이 많이 일어나지 않는다. 따라서 AUC- UO_2 분말을 성형하면 입자와 입자 사이 또는 여러 개의 입자들이 서로 만나는 지점에서는 빈틈이 형성되기 쉽다 [3]. 소결이 시작되면 성형체를 구성하는 개개의 입자가 독립적으로 치밀화되면서 동시에 수축하므로 이 빈틈은 더욱 성장하게 된다. 소결온도에서 장시간 유지하여도 빈틈은 완전히 소멸되지 않고 일부가 잔류하여 소결체 내에 기공을 형성한다. 이렇게 되면, 기공은 구형 입자의 원주를 따라서 형성되기 때문에 띠 모양을 갖는다 (그림 9참조). 동일한 소결밀도에서도, 즉 전체 기공의 부피가 같다고 하더라도 개개의 기공 형상이 구형에서 벗어날수록 기공들이 서로 연결될 확률이 높아지므로 개기공의 부피가 많아지게 된다 [4]. 따라서 그림 9에 있는 띠 모양의 기공이 소결체의 개기공을 높이는 주 원인으로 여겨지고 있다.

AUC- UO_2 분말과 이것보다 입자 크기가 작은 UO_2 분말을 혼합한후 성형한다면, 큰 AUC- UO_2 입자들 사이에 작은 UO_2 입자가 채워지게 된다. 따라서 성형체에서 AUC- UO_2 입자 사이의 빈틈이 감소하므로, 결국에는 소결체 내부에서 띠 모양의 기공이 없어지고, 소결체의 개기공이 감소하는 결과를 낳는다. 이러한 이유 때문에 ADU- UO_2 분말 또는 분쇄분말을 AUC- UO_2 분말과 혼합하면 개기공이 감소하게 된다.

4. 결 론

AUC- UO_2 분말에 ADU- UO_2 분말 또는 분쇄분말을 혼합하고, 성형·소결하여 UO_2 소결체를 제조하여 배합비율에 따른 소결체 성질의 변화를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 약 20% 배합비율까지 혼합분말의 성형밀도가 높아지고, 이것은 큰 AUC- UO_2 입자 사이의 빈틈에 작은 ADU- UO_2 입자 또는 분쇄 UO_2 입자가 채워지기 때문이다.

2) 소결밀도는 배합비율에 따라서 높아지는데, 약 10% 배합비율까지는 성형밀도가 높아지기 때문이고 그 이상에서는 ADU- UO_2 분말 또는 분쇄분말의 소결성이 AUC- UO_2 분말보다 높기 때문이다.

3) 소결체가 개기공은 배합비율에 따라서 감소하며, 이 원인은 소결체의 기공 중에서 띠 모양의 기공수가 줄어들기 때문으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음

참고문헌

- [1] 장인순 외, 한국원자력연구소회보, 11 (1991) 105-123.
- [2] 이영우 외, KAERI/TR-268-92
- [3] K.W. Song et al, J. Nucl. Mater., 200 (1993) 41-49.
- [4] K.W. Song et al, J. Kor. Nucl. Soc., 23 (1991) 49-55.

표 1. 혼합분말의 배합 비율

Type 1 혼합분말 AUC-UO ₂ + ADU-UO ₂ 분말		Type 2 혼합분말 AUC-UO ₂ + 분쇄 UO ₂ 분말	
AUC-UO ₂ (중량 %)	ADU-UO ₂ (중량 %)	AUC-UO ₂ (중량 %)	분쇄 UO ₂ (중량 %)
100	0	100	0
95	5	95	5
90	10	90	10
80	20	80	20
50	50		
0	100		

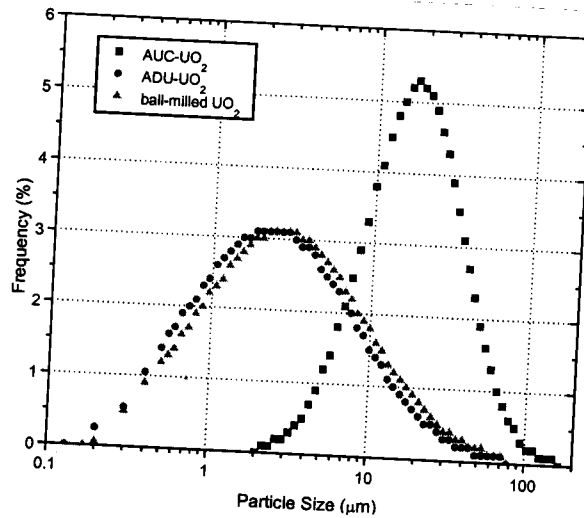


Fig. 1. Particle size distribution of various UO₂ powders

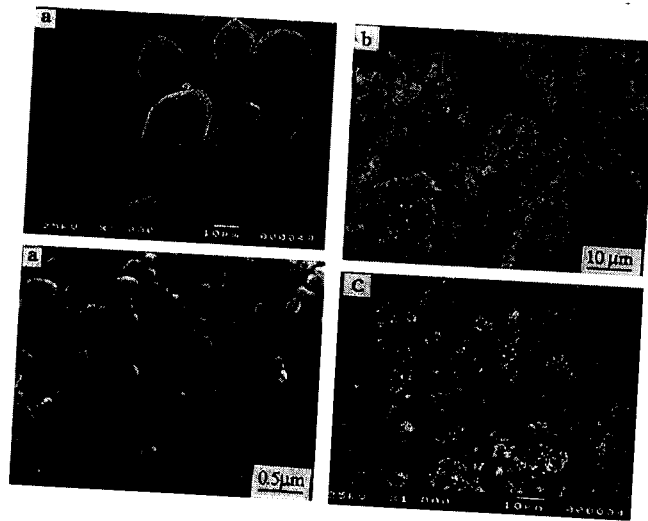


Fig.2. SEM micrographs showing morphologies of powders
(a) AUC-UO₂ (b) ADU-UO₂ (c) Ball-milled UO₂

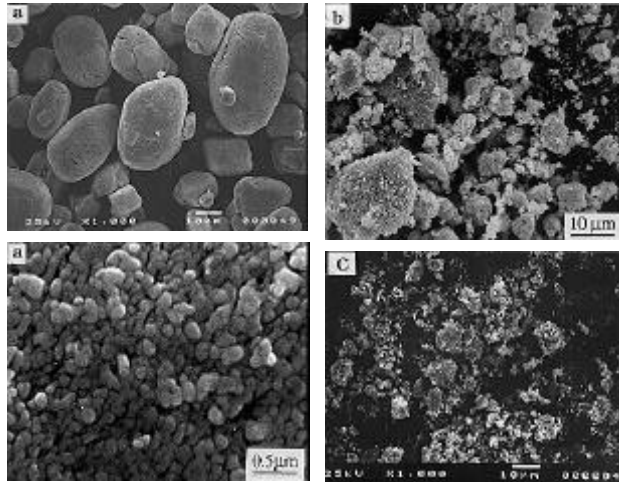


Fig.2. SEM micrographs showing morphologies of powders
(a) AUC-UO₂ (b) ADU-UO₂ (c) Ball-milled UO₂

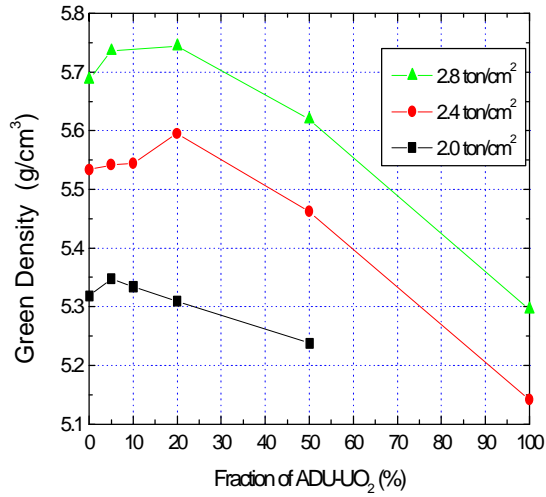


Fig. 3. Green density of mixed AUC-VO₂ and ADU-VO₂ powder as a function of fraction of ADU-VO₂ powder.

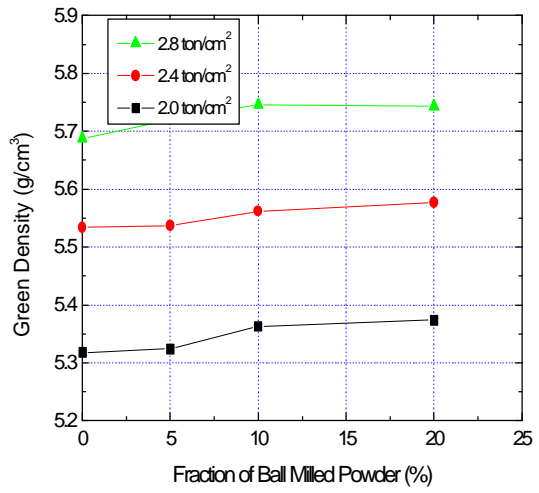


Fig. 4. Green density of mixed AUC-VO₂ and ball-milled powder as a function of fraction of ball milled powder.

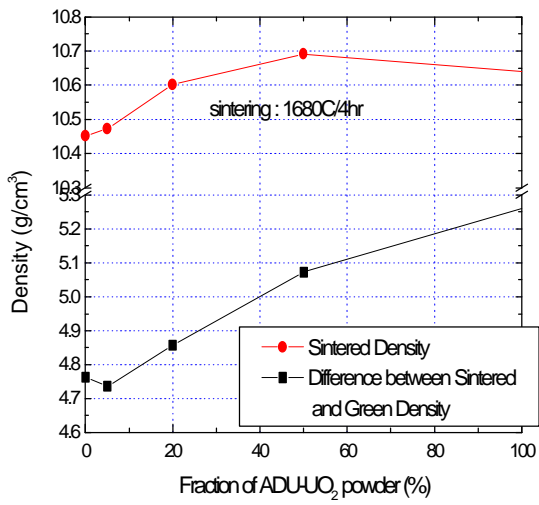


Fig. 5. Sintered density and shrinkage variation for powder mixture of AUC-VO₂ and ADU-VO₂ powder.

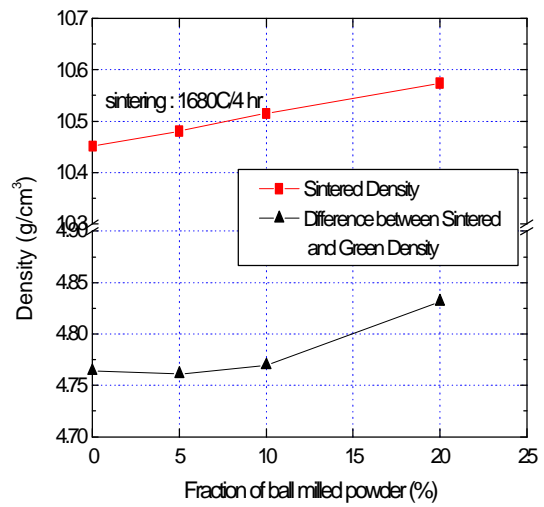


Fig. 6. Sintered density and shrinkage variation for powder mixture of AUC-VO₂ and ball milled powder.

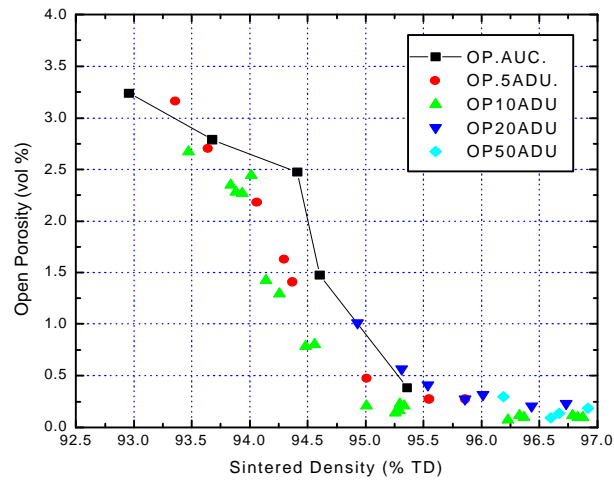


Fig. 7. Dependence of open porosity on sintered density of pellets made of type 1 powder.

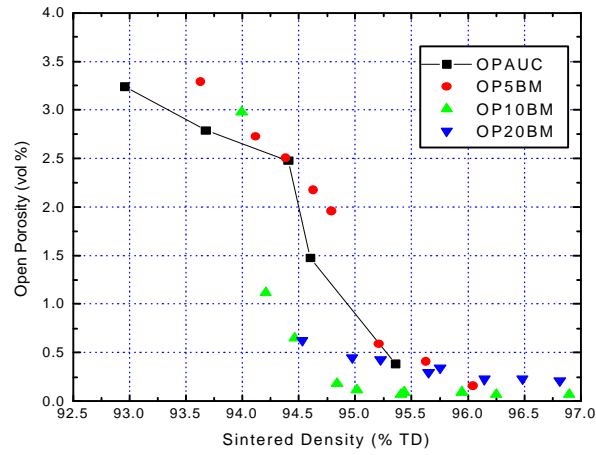


Fig. 8. Dependence of open porosity on sintered density of pellets made of type 2 powder.

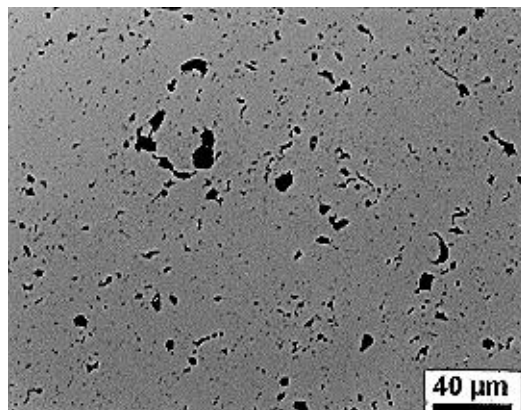


Fig. 9. Microstructure of AUC-UO₂ pellet.