2003 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

혼합시간 및 압분유지시간이 소결된 U-Zr 합금 밀도에 미치는 영향

Effects of Mixing Time and Load-holding Time on the Density of Sintered U-Zr Alloy

김태규, 박종혁, 주근식, 박종만, 이종탁, 손동성
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

U 및 Zr 분말을 혼합, 압분 및 소결하는 과정에서 분말의 혼합 시간 및 압분 조건이 소결된 U-Zr 합금의 밀도에 미치는 영향을 평가하였다. U-Zr 소결체는 α-Zr 및 δ-UZr_2 상으로 관찰되었다. V-mixer를 이용하여 U 및 Zr 분말을 혼합하는 과정에서 분말의 혼합시간이 1시간이나 2시간에서 모두 소결체 내의 밀도 분포는 비슷한 경향을 나타내었다. 그러나 동일 조건에서 혼합한 분말을 압분하는 과정에서 load-holding time을 20초에서 180초로 증가한 결과 소결체의 평균 밀도가 증가하는 것으로 나타났다. 1500℃에서 2시간 동안 소결하여 제조한 소결체의 밀도를 관찰한 결과 8.4 to 8.6 g/cm^3의 범위로서 비교적 균일한 분포를 나타내었으나, 소결체의 하단으로 갈수록 밀도가 감소하는 경향을 나타내었다. Image analyzer를 이용하여 밀도에 따른 α-Zr, δ-UZr_2 및 pore의 면적 분율을 분석한 결과 밀도와 무관하게 α 및 δ 상의 면적 분율은 비슷하였으나, 밀도가 낮을수록 pore의 분율은 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 분말을 압분하는 과정에서 응력분포와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

Abstract

The effects of mixing time and load-holding time on the density of Sintered U-Zr alloy were evaluated. It was observed that the U-Zr sintered fuel was composed of two phases; α-Zr and δ-UZr_2 phases. In the mixing procedure of U and Zr powders by using the V-mixer, the effects of mixing time on the density of sintered alloys was performed, and showed that there was little effects of mixing time on its density. However, the load-holding time in the pressing procedure of mixed powders affected on the density of sintered alloys; the increase in load-holding time from 20 to 180 sec provided to increase the average density of U-Zr alloy sintered at 1500℃ for 2 hrs. The sintered alloy appeared to be a relatively homogeneous distribution of density in the range from about 8.4 to 8.6 g/cm^3. The results on the observation of the area fractions of α-Zr, δ-UZr_2 and pore in the sectioned pieces of a sintered fuel indicated that the area fractions of α-Zr and δ-UZr_2 appeared to be independent of the density, but the area fraction of pore revealed to increase as decreasing the density. It would be mainly attributed to the stress distribution during pressing of the mixed U-Zr powders.

1. 서 론

원자력 발전에 사용되는 핵연료는 금속 연료와 세라믹 연료로 구분된다. 현재 가동중인 대부분의 경수로 (PWR)나 중수로 (PHWR)에서는 U 산화물의 세라믹 연료가 사용되고 있다. U-Zr 이원계나 U-Pu-Zr 삼원계 합금과 같은 금속연료는 UO_2 형태의 세라믹 연료에 비하여 가공성이 우수하므로 동심 압출 등의 제조공정으로 다양한 형태의 핵연료를 제조할 수 있는 장점이 있다. 특히 금속연료는 세라믹 연료에 비하여 열전도도가 높으므로 LOCA와 같은 운전사고 조건에서 유리하며, 연소도가 높고 증식성 등이 우수하여 현재 활발하게 연구개발 중인 IFR (Integral Fast Reactor)에 적용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-4].

세라믹 연료인 UO_2 pellet의 제조기술은 이미 대부분의 기술이 확립되어 정착된 상태인데 비하여 금속연료 제조기술은 현재에도 꾸준히 개발 중에 있다. U-Zr 이원계 금속연료를 제조하는 공정은 원소재를 용해하여 제조하거나 U 분말과 Zr 분말을 혼합하고 압분한 후 소결 등의 방법이 있다. 이들 제조공정은 U-Zr 금속연료의 조성에 의해 결정된다. 즉, U 함량이 많으면 용해온도가 낮으므로 용해하여 금속연료를 제조할 수 있지만, Zr의 함량이 증가하면 용해온도가 높으므로 용해하여 제조할 수 없게 된다. 따라서 U 함량이 낮고 Zr 함량이 높게 되면 소결 공정이 적용된다.

분말의 혼합, 압분 및 소결 공정을 통하여 얻어진 소결체는 U과 Zr 성분이 균일하게 분포하여야 하며 porosity가 낮아야 한다. U과 Zr 성분이 균일하게 분포하여야 하는 이유는 U 성분이 segregation되면 이 부분에서 핵분열 반응이 집중되므로 국부적으로 온도상승의 원인이 된다. 국부적인 온도 상승은 핵연료피복관의 항복강도나 creep 특성과 같은 기계적 성질을 저하시키고 부식을 촉진시키는 원인이 되어 결국에는 피복관의 수명이 저하된다. 또한 금속연료의 porosity도 핵연료피복관의 건전성과 밀접한 관련이 있다. 소결한 금속연료 내에 pore가 많이 있으면 fission product의 발생에 따른 금속연료의 swelling 현상을 억제할 수 있는 장점이 있지만, 운전 조건에서 pore는 핵연료/피복관 계면으로 확산하여 핵연료와 피복관을 분리시키는 작용을 하여 피복관 건전성을 저하시키는 것이 단점으로 지적되고 있다. 따라서 금속연료를 제조하는 공정 중에서 U과 Zr 분말의 혼합단계에서는 이종 분말이 균일하게 혼합되도록 하여야 하며, 소결체의 밀도를 높이기 위해서는 압분공정에서 압분체의 green density를 높이는 것이 필요하다. 또한 소결과정에서는 미반응 U 성분이 형성되지 않도록 충분한 소결반응이 이루어지도록 하여야 한다.

분말의 균일 혼합은 분말야금 분야에서 주된 관심사항이었으며, 이에 대한 연구도 많이 수행되었다 [5-6]. 그러나 분말의 크기나 형상과 같은 분말의 특성과 혼합 방법 등에 따라 혼합성능이 다르게 나타나므로 아직까지 최적의 혼합조건은 없는 실정이다. 용해하여 제조한 U-Zr 합금에 대한 연구는 U-Zr 합금에서 δ 상 분석 [7]과 U-Zr 상호확산 [8] 및 U-Zr 합금의 조사거동 [9] 등에 대한 연구가 수행되었다. U-Zr 분말을 이용한 압분 및 소결체에 대한 연구도 일부 수행되었다. 대표적인 것이 U-Zr 소결체를 제조하는 과정에서 U 및 Zr 함량에 따른 소결체의 특성에 대한 연구 [10]와 U-Zr 소결체에 미치는 Zr 입도의 영향 [11]등이 있다. 그러나, U-Zr 분말의 혼합시간과 압분과정에서 하중 유지시간 등이 소결체에 미치는 영향과 소결체의 밀도분포 등에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 U 및 Zr 분말을 혼합하는 과정에서 혼합시간과 압분하는 과정에서 하중 유지시간 등이 U-Zr 소결체의 밀도에 미치는 영향을 평가하였다.

또한 소결체를 여러 등분으로 절단한 후 미세조직과 밀도분포도 함께 관찰하였다.

2. 실험 방법

U-Zr 금속연료는 U 및 Zr 분말을 혼합, 압분 및 소결 등의 공정으로 제조하였다. 그림 1은 U-Zr 소결체의 제조공정과 특성 평가 등의 절차를 보여주고 있다. 먼저 U은 원심분무장치를 이용하여 감손 U-derby를 용해한 후 제조한 구형의 순수 U 분말을 이용하였으며, 분말의 입도는 125 μm 이하이고 평균 입도는 약 48 μm이다. Zr은 hydriding-dehydriding 방법으로 제조된 분말을 사용하였으며, 분말의 입도는 125 μm 이하이고 평균 입도는 약 45 μm이다. 특히 Zr 분말은 제조공정의 특성에 의하여 다량의 정도의 수소를 함유하고 있다. 그림 2는 U 및 Zr 분말의 미세조직을 보여주고 있다.

U 및 Zr 분말은 먼저 일정한 무게 비율 (40 wt.% U + 60 wt.% Zr)로 100 g을 weighting한 후 V-shaped mixer를 이용하여 혼합하였다. 회전속도는 75 rpm으로 일정하게 하였으며, 혼합시간은 1시간 및 2시간으로 달리하여 혼합시간에 따른 혼합성을 평가하였다. 혼합된 분말은 double-action press를 이용하여 cylindrical 형태의 압분체를 제조하였다 (그림 3). Pressing 하중은 5,096 kgf/cm^2으로 일정하게 하였으며, load-holding time은 20초 및 180초로 달리하여 하중유지 시간의 변화가 소결체의 밀도에 미치는 영향을 관찰하였다.

압분체는 고온 진공로에 장입한 후 1500℃에서 2 시간동안 수행되었다. 온도의 승온과정에서 Zr이 함유하고 있는 수소를 제거하기 위하여 ZrH_2가 Zr 및 H_2로 분해되는 600-900℃ 온도범위 [12]에서 20시간 유지하였다.

제조된 U-Zr 소결체는 XRD (X-ray diffraction)를 이용하여 결정구조를 분석하였으며, 일정한 크기의 여러 등분으로 절단한 후 밀도도 함께 관찰하였다. 또한 SEM (scanning electron microscope)을 이용하여 밀도분포에 따른 미세조직의 특성을 관찰하였으며, Image Analyzer를 이용하여 상분율 등을 측정하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1. U-Zr 소결체의 특성

그림 4는 U-Zr 이원계 합금의 평형상태도를 보여주고 있다 [13]. 상태도에서 60 wt% Zr과 40wt%U 소결체는 α-Zr과 δ-UZr_2 이원계로 구성되며, α-Zr의 분율은 약 10%이고 δ-UZr_2의 분율은 약 90%임을 알 수 있다. 본 실험의 소결 온도인 1500℃에서는 γ-U 및 β-Zr 상에서 소결 반응이 대부분 진행된다. 또한 냉각과정에서 충분히 서냉하면 약 606℃에서 γ-U은 δ-UZr_2으로, β-Zr은 α-Zr 상으로 상변태가 발생하는 것으로 보여진다.

그림 5는 1500℃에서 2 시간동안 소결하여 제조한 U-Zr 소결체에 대한 XRD pattern을 나타내고 있다. 소결체는 hexagonal 결정구조를 가진 α-Zr 및 δ-UZr_2 이원계로 구성되었으며, 미반응 U 상은 관찰되지 않았다. 만약 U이 편석되어 미반응 U 상이 존재하면 운전중에 핵분열반응이 가속되어 국부적인 온도상승을 유발하게 된다. 결국 핵연료피복재의 기계적 성능을 저하시키고 부식을 가속하게 되므로 피복재의 건전성과 직접적인 관련이 있다. U의 편석 현상은 대부분 혼합과정에서 혼합조건이나 소결과정에서 소결조건이 적절하지 않기 때문으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서 적용된 소결조건은 적절한 것으로 판단된다.

3.2. 분말 혼합시간이 소결체의 밀도 분포에 미치는 영향

그림 6은 분말 혼합과정에서 혼합시간이 U-Zr 소결체의 밀도 분포에 미치는 영향을 보여주고 있다. 전체적으로 소결체의 밀도는 혼합시간이 1시간이나 2시간 모두 비슷한 분포를 나타내었다. 따라서 혼합과정에서 혼합시간은 소결체의 밀도분포에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. 소결체의 위치별 밀도분포를 살펴보면, 혼합시간과 관계없이 소결체의 중앙부위에 비하여 상부 및 하부의 밀도가 낮게 나타났다. 일반적으로 double-action pressing의 특성은 압분과정에서 압분체의 상부 및 하부에는 응력이 높게 작용하는 반면, 중앙부에서는 응력이 낮게 분포한다. 그러나, 본 연구에서의 압분체는 그림 3에서 보이는 바와 같이 상부면과 하부면이 아래로 볼록한 형상을 지니므로, 압분과정에서 이 부분에 응력이 낮게 작용하였기 때문으로 생각된다.

3.3. 압분과정에서 load-holding time이 소결체의 밀도에 미치는 영향

그림 7은 U 및 Zr 분말을 2시간동안 혼합한 후 혼합분말을 압분하는 과정에서 load-holding time이 소결체의 밀도에 미치는 영향을 보여주고 있다. 압분과정에서 5,096 kgf/cm^{2}의 load-holding time을 20초에서 180초로 증가시킨 결과 소결체의 평균밀도가 8.5213 g/cm^{3}에서 8.5355 g/cm^{3}으로 약 2.7% 정도 증가하였다. U-Zr 금속분말을 압분하는 과정에서 compaction 단계는 (1) rearrangement, (2) elastic deformation, (3) plastic deformation, (4) strain hardening, and (5) bulk deformation으로 구분된다 [14]. 금속 분말을 압분하는 과정에서 하중을 가하게 되면 분말은 치밀하게 compaction되지만, 하중을 제거하면 탄성변형 범위 내에서 반발력이 작용한다. 따라서 하중을 가하는 시간을 증가시키면 bulk deformation 현상이 충분히 이루어지므로, porosity가 감소하여 밀도가 조금 증가한 것으로 판단된다.

3.4. U-Zr 소결체의 특성

그림 8은 분말을 2시간 동안 혼합하고 압분과정에서 하중을 20초 동안 가한 후 소결하여 제조한 소결체의 밀도분포를 나타내고 있다. 소결체의 위치별 밀도는 8.4-8.6 g/cm^3 범위로서 전체적으로 비교적 균일하게 분포하였다. 소결체의 위치별로 살펴보면, 소결체의 중앙부위가 밀도가 높은 반면 소결체의 하단으로 갈수록 밀도가 감소하는 것으로 나타났다. 밀도가 낮은 원인은 비중이 큰 δ-UZr_2 함량이 작은 반면에 비중이 상대적으로 낮은 α-Zr의 함량이 많은 경우이거나 또는 pore가 많기 때문이다. 따라서 밀도에 따른 미세조직의 차이를 관찰하면 밀도의 차이에 대한 원인을 확인할 수 있을 것으로 생각된다.

그림 9는 소결체 내에서 밀도의 차이에 따른 미세조직을 보여주고 있다. 그림에서 보이는 바와 같이 pore는 대부분 α-Zr 내부 또는 α-Zr과 δ-UZr_2 상의 경계면에서 관찰되었다. 이것은 다량의 수소를 함유하고 있는 Zr 성분이 소결과정에서 dehydriding되면서 발생된 수소에 의해 형성되었기 때문으로 보여진다. 따라서 Zr 분말의 수소 함량이 낮으면 소결시간 및 소결체의 미세구조에도 영향을 미치는 것으로 예상되므로, 수소함량이 낮은 Zr 분말에 대한 연구가 필요할 것으로 생각된다. 또한 소결체의 밀도가 낮을수록 pore의 수와 크기가 증가하는 것으로 나타났다.

그림 10은 밀도의 차이에 따른 미세조직의 α-Zr과 δ-UZr_2 상 및 pore의 면적분율을 분석한 결과이다. 밀도와 상관없이 α-Zr과 δ-UZr_2 상 면적분율은 거의 비슷한 경향을 보였으나, 밀도가 감소할수록 pore의 면적분율은 크게 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 소결체에서 밀도의 차이가 발생한 것은 대부분 pore의 함량에 의해 발생된 것으로 나타났다. 이러한 현상은 혼합한 분말을 압분하는

과정에서 응력분포의 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

그림 11은 분말을 압분하는 과정에서 분말의 응력분포를 도식적으로 나타내었다. 응력은 마찰력에 의하여 상부 및 하부 punch와 근접하는 압분 die 근처에서 가장 높게 분포한다. 다음은 중앙 부위에 비교적 높은 압력이 작용한다. 그러나, 상부 및 하부 punch 근처에서는 응력이 가장 낮게 분포하게 된다. 따라서 소결체의 상부 및 하부에서 밀도가 낮은 이유는 압분 과정에서 상부 및 하부에 있는 분말에 작용하는 응력이 낮아서 충분한 compaction이 발생하지 않았기 때문에 porosity가 높게 나타난 것으로 판단된다.

그림 12는 밀도의 변화에 따른 pore의 크기 분포를 보여주고 있다. 전체적으로 밀도와 상관없이 소결체 내의 pore는 50 μm^2 이하의 크기를 가진 pore가 대부분을 차지하였으며, pore의 크기가 증가할수록 그 수는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 고온에서 소결 시간이 증가하게 되면 작은 크기를 가진 pore는 서로 확산하여 pore의 크기를 증가시키므로, pore의 면적 분포는 소결조건에 의해 매우 민감하게 의존하는 것으로 생각된다.

그림 13은 소결체의 밀도차이가 pore의 면적분포에 미치는 영향을 보여주고 있다. 소결체의 밀도가 높을수록 50 μm^2 이하의 면적을 가진 pore의 수가 상대적으로 작은 것으로 나타났다. 이러한 원인은 압분과정에서 분말의 응력분포에 따른 compaction 효과와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

4. 결론

U 및 Zr 분말을 혼합, 압분 및 소결하는 과정에서 분말의 혼합 시간 및 압분 조건이 소결된 U-Zr 합금의 밀도에 미치는 영향을 평가하였다. U-Zr 소결체는 α-Zr 및 δ-UZr_2 상으로 관찰되었다. V-mixer를 이용하여 U 및 Zr 분말을 혼합하는 과정에서 분말의 혼합시간이 1시간이나 2시간에서 모두 소결체 내의 밀도 차이는 거의 없었다. 또한 밀도는 소결체의 중앙부가 높은 반면 하부는 낮게 나타났다. 이것은 압분과정에서 응력분포와 관련이 있는 것으로 보여진다. 분말을 압분하는 과정에서 load-holding time을 증가시키면 bulk deformation에 따른 compaction 효과와 함께 porosity가 감소하여 소결체의 평균 밀도가 증가하는 것으로 나타났다. 1500℃에서 2시간 동안 소결하여 제조한 소결체의 밀도를 관찰한 결과 8.4 to 8.6 g/cm^3의 범위로서 비교적 균일한 분포를 나타내었으나, 소결체의 하단으로 갈수록 밀도가 감소하는 경향을 나타내었다. Image analyzer를 이용하여 밀도에 따른 α-Zr, δ-UZr_2 및 pore의 면적 분율을 분석한 결과 밀도와 무관하게 α 및 δ 상의 면적 분율은 비슷하였으나, 밀도가 낮을수록 porosity가 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터, 소결체의 밀도차이는 분말을 압분하는 과정에서 응력분포에 따른 compaction 정도의 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력중장기사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. G.L.Hofman, L.C.Walters and T.H.Bauer, Prog. Nucl. Ener., 31 (1997) 83.
2. C.E.Till, I.Chang Y. and W.H.Hannum, Prog. Nucl. Ener., 31 (1997) 3.

3. D.D.Keiser, Jr. and M.A.Dayananda, Metall. Trans. A, 25A (1994) 1649.
4. K.Nakamura, et. al., J.Nucl.Mater., 275 (1999) 246.
5. T.W. Knight and S. Anghaie, J. Nucl. Mater., 306 (2002) 54.
6. S.M.Chaudeur, H.Berthiaux, S.Muerza and J.Dodds, Powd. Tech., 128 (2002) 131.
7. T.Ogata, M.Akabori, A.Itoh and T.Ogawa, J.Nucl.Mater., 232 (1996) 125.
8. M.Akabori, A.Itoh, T.Ogawa and T.Ogata, J.Alloy.Comp., 271-273 (1998) 597.
9. T.Ogawa, et. al., J.Alloy.Comp., 271-273 (1998) 670.
10. 조항식, 이종탁, 박종만, 송재숙, 김훈, 주근식, 손동성, 2001 한국원자력학회 춘계학술발표회 논문집, 2001
11. 조항식, 이종탁, 박종만, 송재숙, 주근식, 손동성, 2002 한국원자력학회 춘계학술발표회 논문집, 2002
12. S.M.McDeavitt and A.A.Soloman, in: Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, J.M.Capus and R.M.German eds. vol. 6, 1992, p. 109.
13. R.I.Sheldon and D.E.Peterson, in: Binary Alloy Phase Diagrams, T.B.Massalski ed. American Society of Metals, 1986, p. 2150.
14. R.M.German, Powder metallurgy Science, New Jersey, USA, 1994, p. 207.

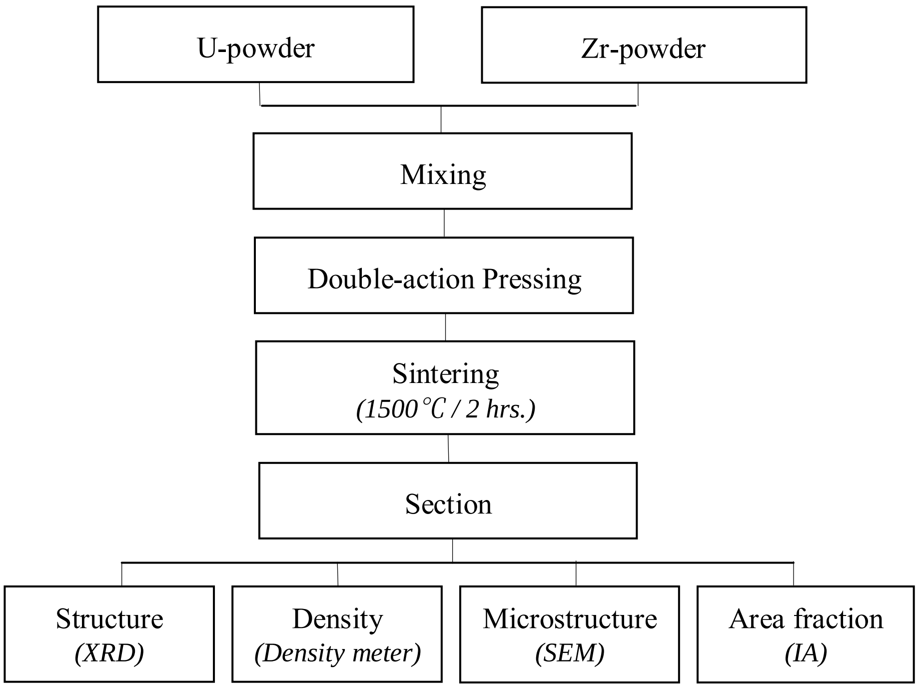
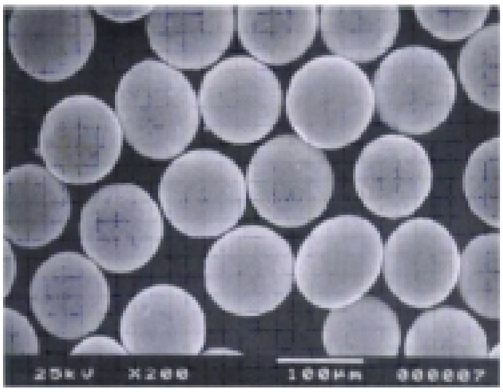
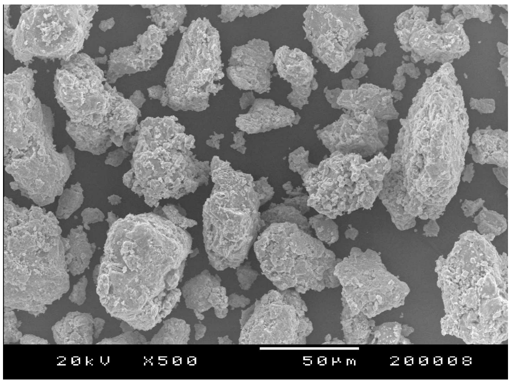


Fig. 1. Experimental procedures for the preparation and observation of the U-Zr sintered fuels.



(a)



(b)

Fig. 2. SEM images of (a) U- and (b) Zr-powders.

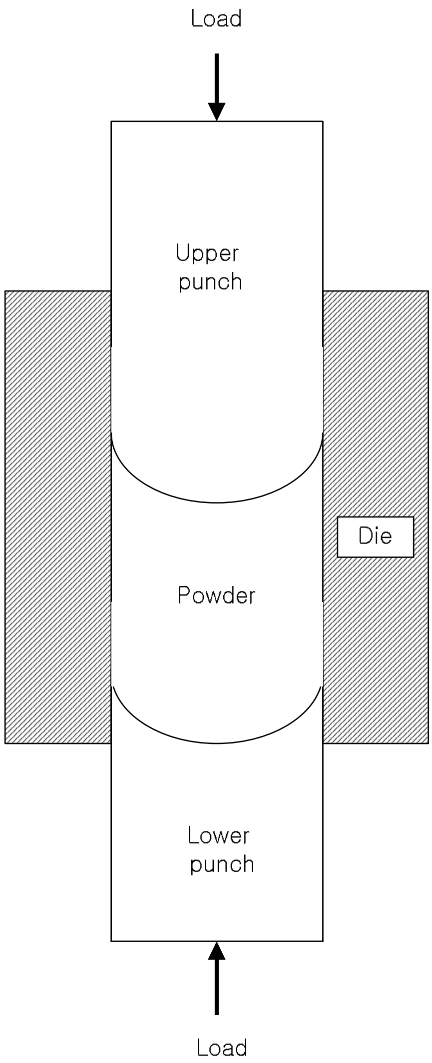


Fig. 3. Schematic drawing showing the double-action pressing of U-Zr powders.

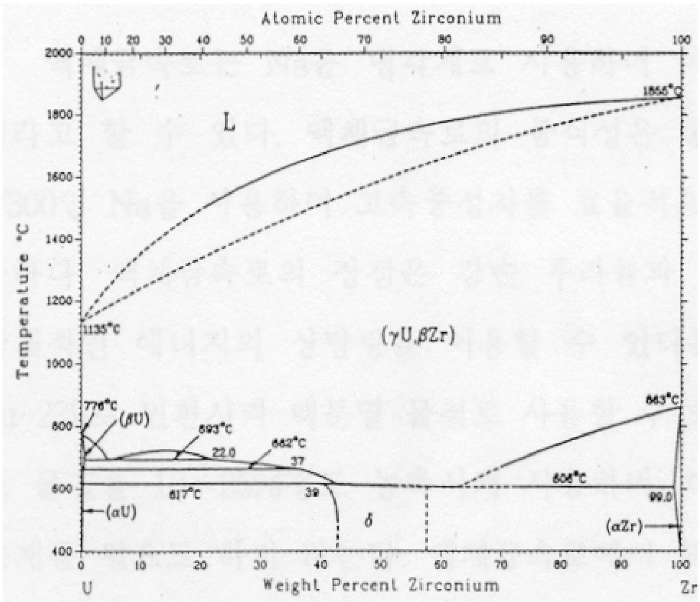


Fig. 4. Equilibrium phase diagram of U-Zr binary system [13].

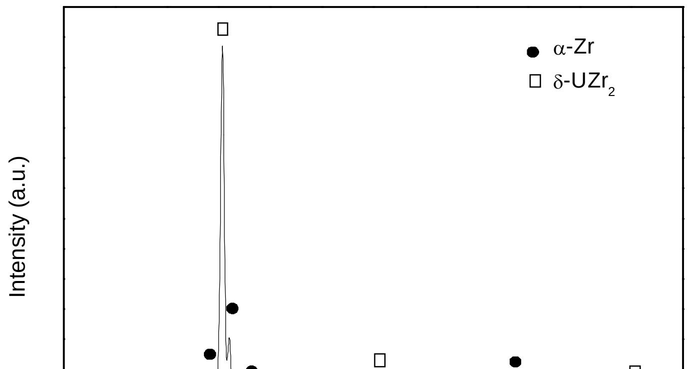


Fig. 5. X-ray diffraction pattern on the sintered U-Zr alloy.

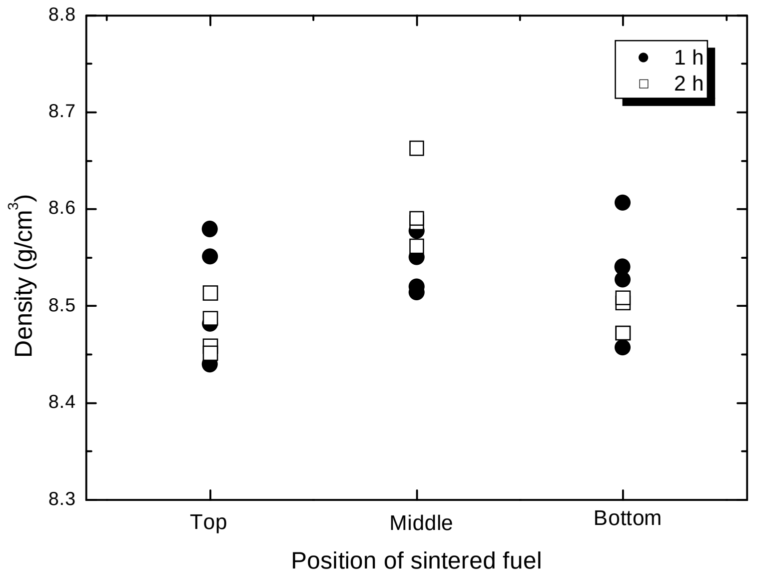


Fig. 6. Effects of mixing duration in mixing procedure on the density distribution of Sintered U-Zr alloy.

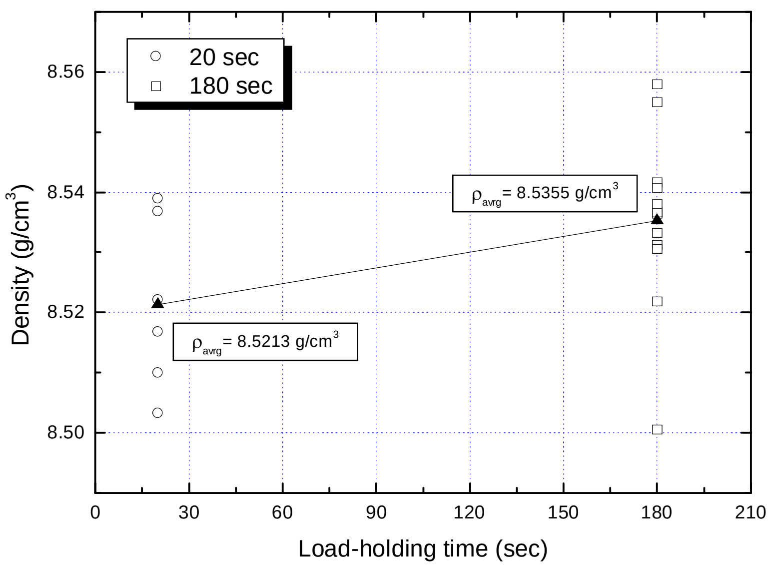


Fig. 7. Effects of load-holding time in pressing procedure of mixed powders on the density of sintered U-Zr alloy.

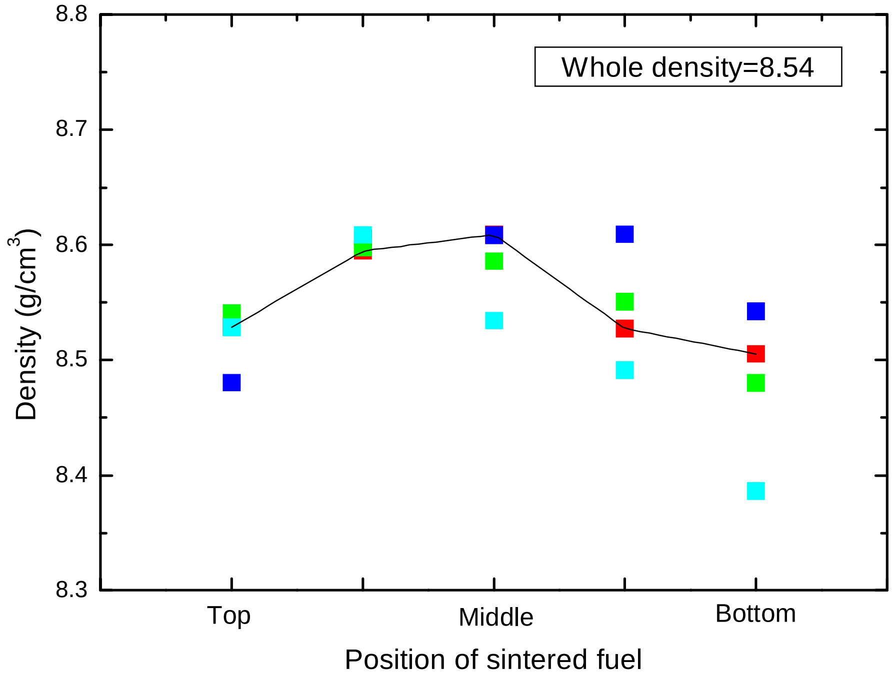
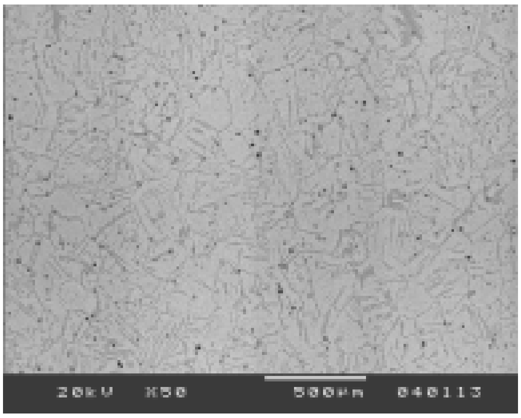
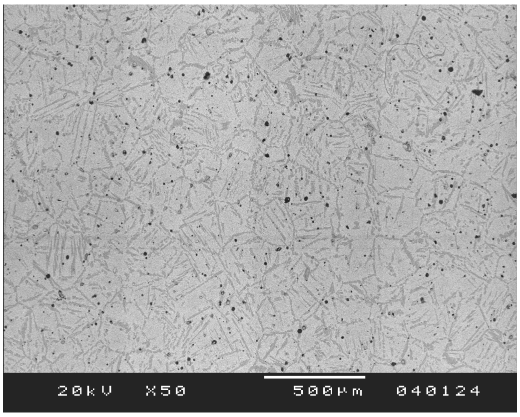


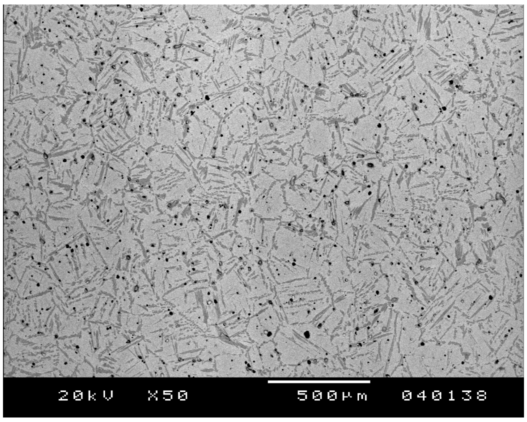
Fig. 8. Density distribution of U-Zr alloy sintered at 1500℃ for 2 hrs.



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. SEM images on the transverse planes of sintered U-Zr alloy having density of (a) 8.61, (b) 8.53 and (c) 8.39 g/cm^3.

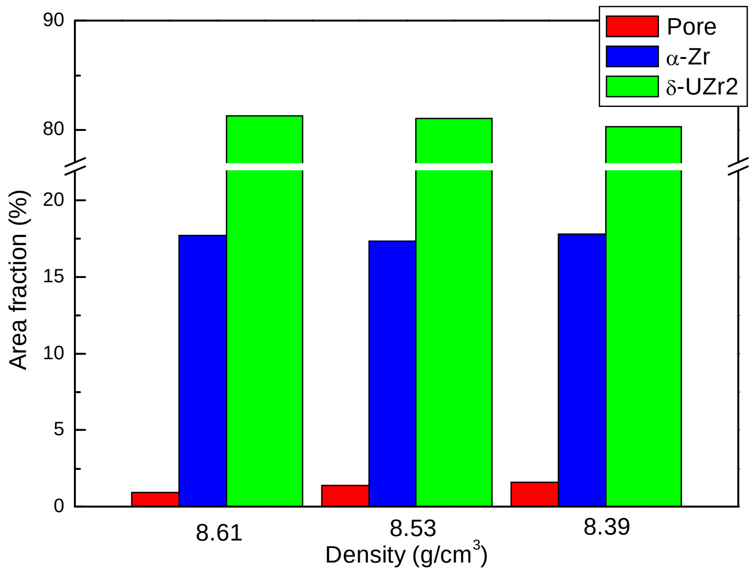


Fig. 10. Effects of density on the area fractions of α-Zr, δ-UZr_2 and pore in the sintered U-Zr alloy.

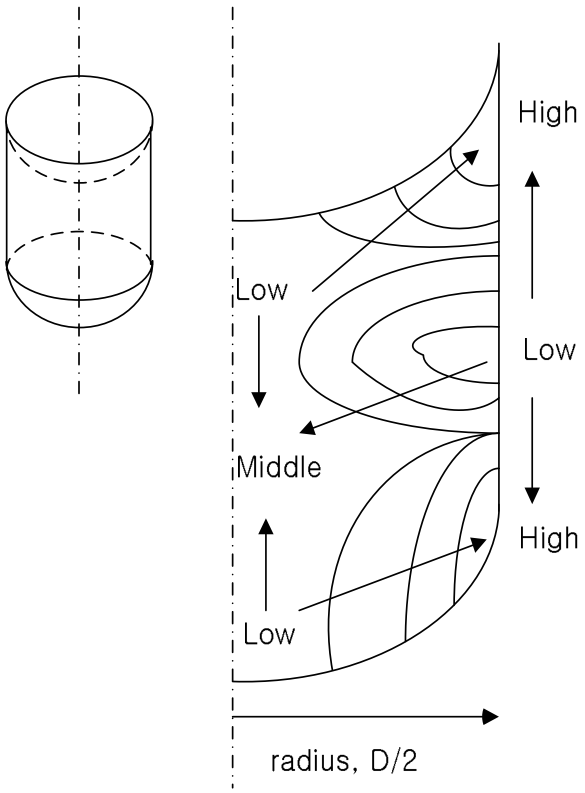
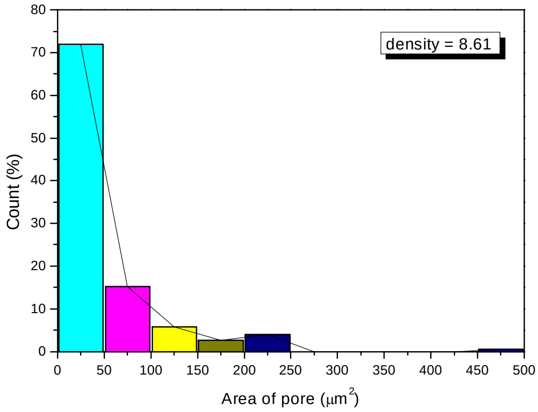
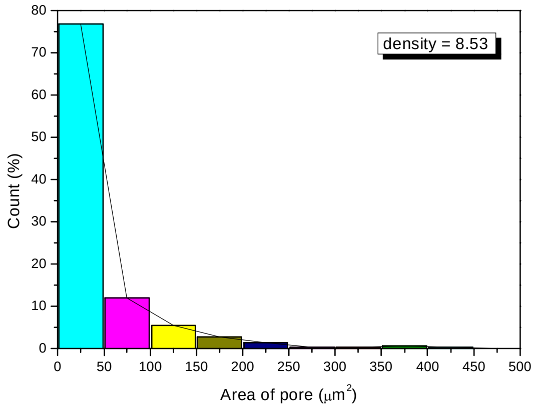


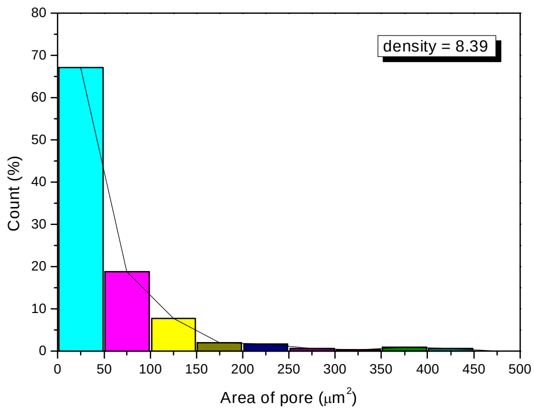
Fig. 11. Stress distribution during pressing of U and Zr powders by double-action pressing.



(a)



(b)



(c)

Fig. 12. Effects of density on the size distribution of pore in the sintered alloy.

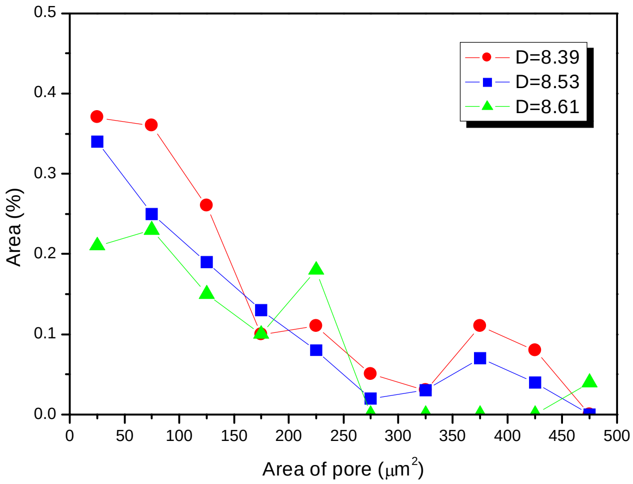


Fig. 13. Effects of density on the area distribution of pore in the sintered alloy.