

2003 춘계 학술발표회 논문집

한국원자력학회

## UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 새로운 제조 방법 New Fabrication Method of UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pellet

유명준, 양창목, 김영로

한전원자력연료(주)

대전광역시 유성구 덕진동 493

나상호, 김시형, 김연구, 이수철, 이영우

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요 약

UO<sub>2</sub>-8wt%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets were fabricated by a new method. Two processes - milling by a continuous-type attrition mill and spherodizing- were introduced in the fabrication method. The microstructure of sintered pellet appeared homogenous and showed larger grain size than that of conventional method which generally involves a mechanical mixing. And it appears that both precompacting process and granulating process can be avoided owing to good flowability of the milled powder with the spherodizing treatment.

### 1. 서 론

산화 가돌리니움(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 첨가된 UO<sub>2</sub> 펠렛 즉, UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 펠렛은 가연성 독물질(burnable poison)으로써 현재 가장 많이 사용되고 있으며, 핵연료의 고연소도·장주기로의 지향에 따라 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 증대되고 있다[1]. 기존의 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 펠렛의 일반적인 제조법은 그림 1(a)에 나타낸 바와 같이 UO<sub>2</sub> 분말과 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 기계적으로 혼합, 예비성형, 조립, 성형을 거쳐 소결하는 공정으로 구성된다.

그러나 입자크기 및 그 형상 그리고 밀도의 차이가 있는 두 종류의 분말을 혼합할 때에, 기계적 방식으로만 채택할 경우, 균일성이 좋은 분말이 얻어지기 어려우며, 이러한 혼합분말로 제조된 펠렛에서는 무결합의 결정립이 균일하고 혼합성분이 균질한 미세조직을 얻기 어렵다. 따라서 최근에는 이러한 두 종류이상의 분말들을 혼합할 때는 분쇄방식을 도입하여

이러한 문제를 해결하고 있다. 이 중에서 주로 사용되는 것이 햄머 밀(hammer mill)방식이다[2]. 그러나 이 방식도 미세한 균열이 존재할 수 있으며, 미세조직상 유리(free)  $UO_2$  나  $Gd_2O_3$  가 거의 존재하고 결정립이 작은 단점이 있다.

본 연구에서는  $UO_2$ -8wt% $Gd_2O_3$  펠렛제조할 때에, 새로운 방식 즉 특허출원된 연속형 아트리션 밀 혼합분쇄기[3]의 이용에 따른 새로운 공정 즉 혼합분쇄 및 구상화처리 공정을 도입(그림 1(b) 참조)하여 미세조직이 균질하고 결정립이 큰 펠렛을 제조하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 1) 시료준비

ex-DC  $UO_2$  (농축도 : 1.6%) 분말(평균 입자크기 :  $4.75\mu m$ )에  $Gd_2O_3$  분말(평균 입자크기 :  $9.83\mu m$ )을 8wt% 첨가하여 예비혼합하였다. 예비혼합은 Tubular mixer에서 1시간 하였다. 예비혼합된 분말은 연속형 아트리션 밀에서 0, 3, 5, 7 그리고 10회의 5 가지의 밀링회수로 변화시켰다. 0회의 밀링회수는 예비혼합만 된 분말을 의미한다. 연속형 아트리션 밀의 회전 날개의 회전수는 150rpm, 장입되는 볼은 직경이 8mm 인 지르코니아볼이며, 볼 장입량은 70vol.%, 시료의 양은 20vol.% 이다.

구상화 처리시간은 모두 30분으로 하였으며, 시료 모두 동일하게 일정 밀링회수가 끝나면 이 미분쇄된 분말을 용기에 담아 혼합기에서 미분쇄 분말간의 자체 유동성을 이용하여 회전시켜 미분쇄된 입자를 조대화 및 구형화시켰다.

구상화된 분말에 윤활제인 Acra wax를 0.3wt% 첨가하여 30분간 Tubular mixer에서 혼합한 후, 유압프레스를 이용하여 성형하였다. 성형압력은 150, 300MPa 으로 하였으며, 제조된 성형체는 수소분위기하에서  $1750^\circ C$ , 4시간 소결하였다.

### 2) 실험방법

혼합분쇄는 예비혼합된 분말을 좀 더 균질화하기 위한 것으로, 아트리션 밀에 여러 회(밀링회수) 반복시켜 통과시켰다. 밀링회수는 연속형 아트리션 밀을 통과한 회수를 말한다. 예를 들면, 밀링회수 5회의 의미는 동일한 시료가 연속형 아트리션 밀을 5회 반복하여 밀링된 것을 뜻한다. 그림 2에 개략적인 연속형 아트리션 밀 혼합분쇄방식을 도시하였다. 그리고 구상화처리는 연속형 아트리션 밀에서 일정 회수 혼합분쇄된 분말을 혼합기에서 일정시간 회전시켜 미분쇄된 분말을 균질시키면서 둥근 형태로 만드는 것을 의미한다. 구상화된 분말은 유동성이 향상되어 예비성형 및 조립공정이 불필요하므로 성형체 제조시 2가지 방법 - 윤활제를 첨가하거나 다이백 윤활제 도포만 - 의 이용이 모두 가능하다.

혼합분쇄된 분말 및 구상화 처리된 분말의 겉보기 밀도는 ASTM B212-89[5]에 규정된 기기(Hall flowmeter)를, 분말의 입자크기는 laser light scattering 방법(Malvern

Mastersizer/E)으로, 그리고 비표면적은 BET 방법(Gemin 2375)으로 측정하였다. 성형밀도는 기하학적 방법으로 그리고 소결밀도는 수침법으로 측정하였다. 제조된 소결체의 결정립 크기는 Heyn 의 intercept 방법[6]으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 1) 밀링회수 및 구상화처리에 따른 분말 특성

다음 그림 3은 아트리션 밀링 회수 및 밀링 후의 구상화처리에 따른 분말의 겉보기밀도를 도시한 것이다. 그림에 나타난 바와 같이, 연속형 아트리션 밀의 밀링회수 및 구상화 처리에 의해 분말의 겉보기 밀도는 증가함을 보여준다. 즉 분말의 유동성이 증대되어 예비성형 및 조립 공정을 생략하고 바로 성형체를 제조하는 것이 가능함을 보여준다. 또한 밀링회수를 증대시키면 평균 입자크기는 감소하고 비표면적은 증가하는 경향을 보여주었다. 예를 들어,  $UO_2$  분말에  $Gd_2O_3$  분말을 8wt% 첨가하여 예비혼합하였을 때 분말입자 평균 크기는  $4.7\mu m$  이었지만 연속형 아트리션 밀에서 5회 혼합분쇄한 후의 혼합분말의 입자크기는  $3.7\mu m$  으로 나타났으며, 비표면적은  $2.27 m^2/g$ 에서  $2.95m^2/g$  으로 증가하는 것으로 나타났다.

#### 2) 성형압력에 따른 소결밀도

다음 그림 4는 각각의 연속형 아트리션 밀링회수(milling cycles) 및 구상화 처리를 거친 분말에 윤활제를 0.3wt% 첨가혼합한 후, 성형압력 (150MPa, 300MPa)에 따른 성형밀도(green density) 그리고 이러한 조건하에서 제조된 성형체를 건기류 수소 분위기하에서  $1750^\circ C$ 에서 4시간 소결시킨 펠렛의 소결밀도(sintered density)를 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 밀링회수가 증가하고 성형압력이 증가하면 성형밀도는 증가하는 일반적인 경향을 보여준다. 반면에 소결밀도는 성형밀도가 증가하여도 3회 이상의 밀링회수에서는 포화되는 경향을 보여준다. 이것은 아트리션 밀에 의한 고에너지의 충격 및 전단에 의해 분말이 응력을 받은 것으로 사료되며, 이러한 응력은 연속형 아트리션 밀에서는 3회 이상에서는 크게 증대되지 않는 것으로 사료된다. 따라서 이렇게 응력받은 분말은 낮은 성형압력으로도 높은 소결밀도를 얻을 수 있어 성형압력을 크게 할 필요가 없음을 보여주어 다이 마모나 기기의 성능유지에 경제성이 있을 것으로 판단된다.

#### 3) 소결체 미세조직

다음 그림 5는 본 방법으로 제조된(밀링회수 : 5회)  $UO_2-8wt\%Gd_2O_3$  소결체의 미세조직 사진으로 a) 는 혼합산화물 핵연료의 균질도를, b)는 결정립 크기를 나타내었다. 그림 5-a)에서 보는 바와 같이 일부 유리(遊離)  $UO_2$  (흰 부분)가 나타났지만, 전체적으로 유리  $UO_2$  나 유리  $Gd_2O_3$  가 거의 없으며 균질하게 고용체를 형성함을 보여주고 있으며 미세균열 또

한 존재하지 않음을 보여준다. 또한 그림 5-b)에서 보는 바와 같이 결정립 크기는 약  $15\mu\text{m}$ 로 측정되었으며 그 크기가 거의 균일함을 보여준다.

#### 4. 결론

2원계 산화물 즉,  $\text{UO}_2\text{-}8\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$  소결체 제조시 기존의 방법 대신에 새로운 방법인 연속형 아트리션에 의한 혼합분쇄 및 구상화 처리를 도입한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 혼합분쇄된 분말에 적당한 응력을 주어 낮은 성형압력하에서도 높은 소결밀도를 얻을 수 있다.
- 2) 혼합분쇄된 분말은 미세조직이 양호하다. 즉 결정립 크기가 크며, 단원계 성분이 거의 존재하지 않고 균질화가 잘 이루어졌다.
- 3) 구상화처리에 의해 분말의 유동성은 증대되어 기존의 예비성형 및 조립화 공정이 불필요하며, 동시에 현재의 윤활제를 첨가혼합하여 성형체를 제조하는 방법 외에도 윤활제를 다이 벽에 도포한 상태에서 직접 성형하는 것이 가능한 것으로 나타났다.

#### Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

#### 참고 문헌

- [1] IAEA-TECDOC-844, "Characteristics and use of uranium-gadolinia fuels"
- [2] 일본 特開平9-15365 (1997), 藤野彰 外
- [3] 김한수 외, 국내 특허번호 제 0259462호, "연속형 아트리션 밀"
- [4] 나상호 등, 특허출원중
- [5] ASTM B212-89, "Determining Average Grain Size",
- [6] ASTM E112-88, "Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders"

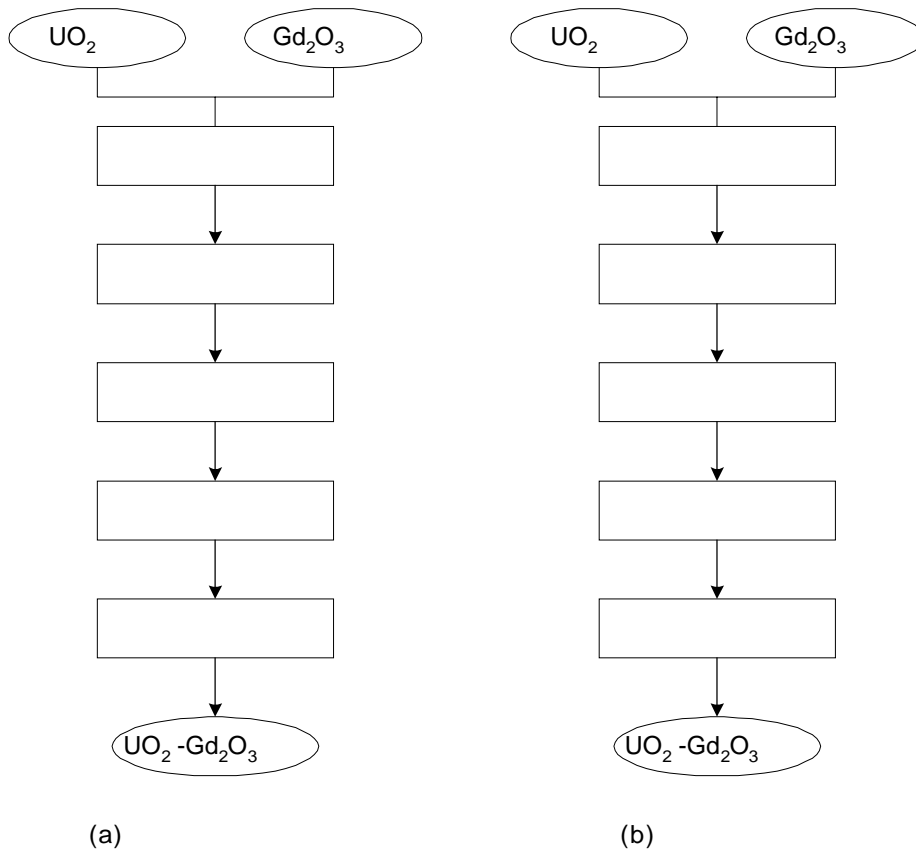


그림 1.  $UO_2-Gd_2O_3$  소결체 제조방법((a) 기존의 방법, (b) 새로운 방법)

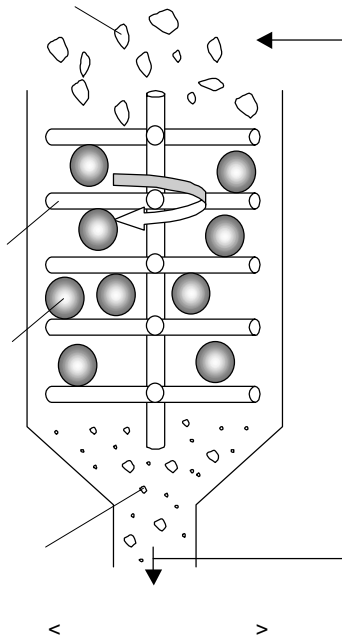


그림 2. 개략적 연속형 아트레이션 밀

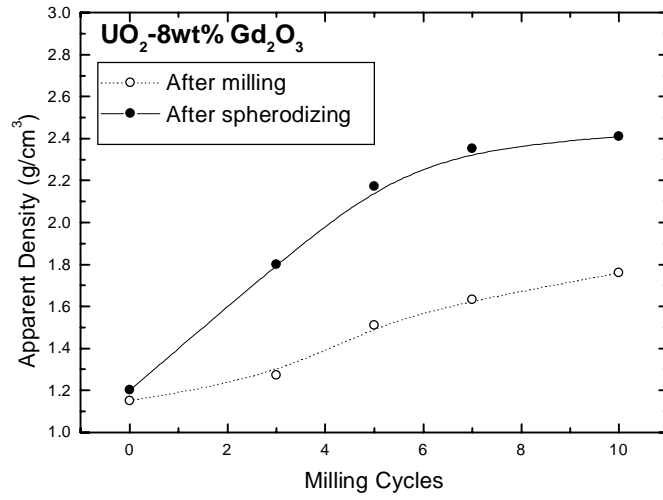


그림 3. 혼합분쇄 및 구상화 처리후의 분말의 겉보기 밀도

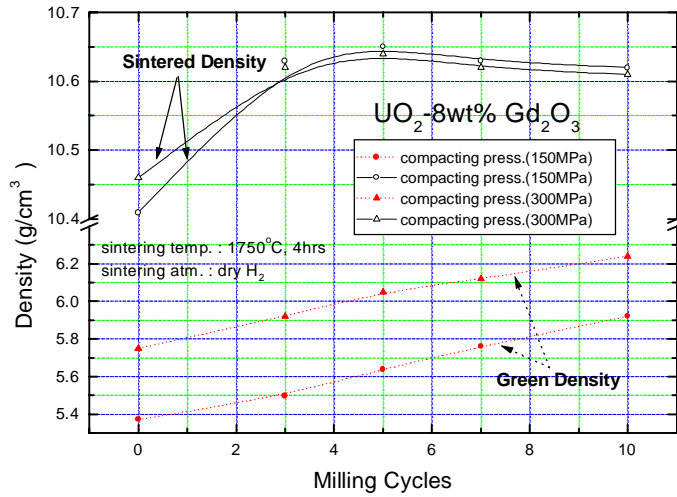


그림 4. 밀링회수 및 성형압력변화에 따른 성형밀도와 소결밀도

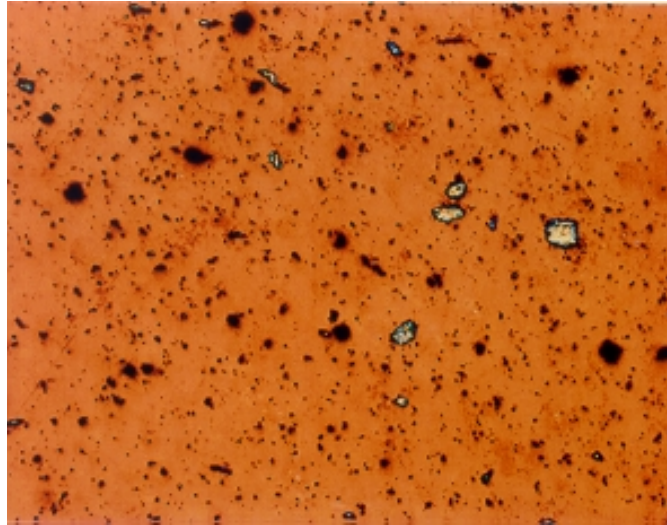


그림 5(a)  $\text{UO}_2\text{-8wt\%Gd}_2\text{O}_3$  소결체의 미세조직(100배)

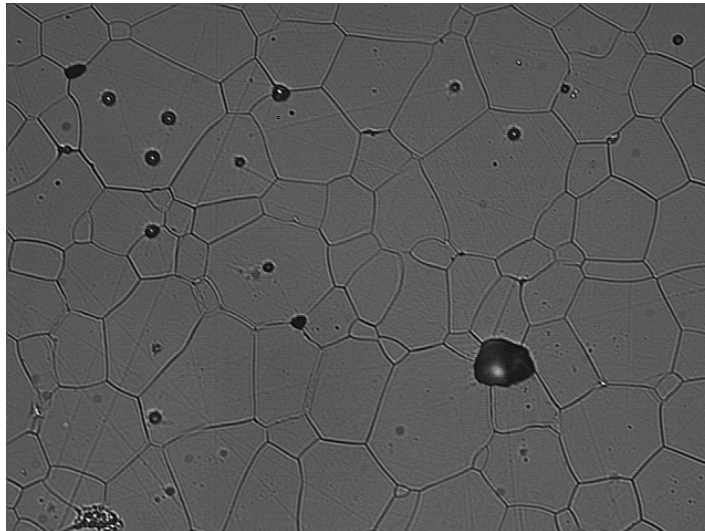


그림 5(b)  $\text{UO}_2\text{-8wt\%Gd}_2\text{O}_3$  의 결정립(400배)