2002 춘계 학술발표회 논문집
한국원자력학회

U-Zr 금속연료의 Zr분말 입도에 따른 소결특성

Sintering Characteristics of U-Zr Metallic Fuel with respect to Zr Powder Size

조항식, 이종탁, 박종만, 송재숙, 주근식, 손동성

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요　약

U와 Zr 분말을 압분, 소결하여 금속연료 제조 시 Zr 분말의 평균입도 변화에 따른 압분특성 및 소결특성을 조사하였다. Zr 분말의 평균입도가 증가할수록 압분밀도가 감소하나 소결밀도는 증가하였다. 모든 시편에서 기지조직인 δUZr$_2$상과 lath 형태를 가지는 αZr상 석출물로 이루어진 조직을 나타냈으며 분말입도와 관계없이 소결시간 2시간까지는 δ상의 면적분율이 증가하는 반면 α-Zr상의 면적분율이 감소하며, 소결시간이 5시간일 때에는 δ상의 면적분율이 감소하고 α-Zr상의 면적분율이 증가하였다.

Abstract

The microstructures of metallic fuels that were fabricated by the powder sintering method were investigated. The pressing and sintering characteristics of U-Zr alloy fuel were investigated at the various mean size of Zr powder. As the mean size of Zr powder increased, the green density of U-Zr powder compact decreased but the sintering density increased. There were two kinds of phases in all specimen; δUZr$_2$ matrix and lath shape αZr precipitates. For all Zr powder conditions as sintering times increased until 2 hours, area fraction of δ phase increased and that of αZr phase decreased. As sintering times increased from 2 hours to 5 hours area fraction of δ phase decreased and that of αZr phase increased.

1. 서　론

U-Zr 합금 및 U-Pu-Zr 합금을 사용한 금속연료는 세라믹연료에 비하여 금속연료의 높은 열전도성, 높은 연소도, 우수한 증식성(breeding performance), 연료제조 방법의 편리성 및 사용후 연료를 전기분해를 통한 간편한 건식처리를 할 수 있는 장점들을 가지고 있어 새로운 반응로 개념인 IFR (Integral Fast Reactor)에 적용하려는 연구개발이 미국을 중심으로 진행되고 있다[1-4].

많은 연구들이 세라믹연료에 대한 연구들을 바탕으로 금속연료에 대해서 유사한 방법으로 진행되어 왔다. 하지만 금속연료는 세라믹 핵연료와는 몇 가지 다른 특성들이 있다. 우선 grain-boundary 에너지와 표면에너지의 비율이 세라믹연료에 비해 작기 때문에 기공이 상호 연결되는 grain-boundary tunnel의 생성이 어려움을 야기한다. 또한 세라믹 핵연료에서는 찾아볼 수 없는 결정의 조사성장과 같은 인자도 있다.

본 실험에서는 세라믹연료와는 다른, 금속연료의 거동을 보다 잘 이해하기 위해서 분말형태의 U와 Zr을 혼합, 압분, 소결하여 시편을 제조하고 미세구조를 관찰함으로써 금속연료에 대한 기본 데이터를 축적하고자 하였다. 또한 IFR에 사용되는 연료에 관한 연구가 U함량이 높은쪽으로 많이 진행됨에 따라 본 실험에서는 상대적으로 적은 연구가 이루어진 U함량이 낮은쪽의 연구를 수행하였으며, 특히 소결방법을 이용한 연료 제조시 분말입도에 따라 달라지는 압분 및 소결특성에 대하여 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

U분말은 0.4% 농축도 이하의 감손 우라늄을 사용하여 원자력연구소에서 개발하여 보유중인 원심분무 장치로 제조된 구형분말을 사용하였으며 이중 120mesh 이하만을 sieving 후 사용하였고 그 평균입도는 약 48㎛이었다. Zr분말은 hydriding-dehydriding 방법으로 제조된 평균입도가 32, 48, 57㎛이고 120mesh 이하인 분말들을 구입하여 사용하였다. 사용된 분말들의 형상은 그림 1과 같다.

U함량을 40 wt%로 하여 혼합분말이 30g이 되도록 계량한 후 V-shape tumbler mixer를 사용하여 75 rpm으로 2시간동안 혼합하였다. 건전한 압분체의 제작을 위해 double action press을 사용하여 4400kgf/cm^{2}의 압력을 가하여 20초간 유지시켰다. Zr분말의 각 조건마다 9개의 압분체를 제조하여 무게와 치수를 측정하여 압분밀도를 계산 후 통계처리를 하였으며 평균수치에 가까운 압분체를 조건마다 4개씩 선택하여 소결실험에 사용하였다.

압분체의 소결은 산화를 방지하기 위하여 고진공이 유지되는 진공소결로를 사용하였다. 알루미나(Al_2O_3) 도가니와의 반응을 막기 위하여 도가니 바닥에 이트리아(Y_2O_3) 분말을 도포한 지르코니아(ZrO_2) 판을 놓은 후 그 위에 시편을 올려놓고 소결하였다. 모든 시편의 소결온도는

1500℃로 하였으며 소결특성 분석을 위해 소결시간을 0.5 5시간으로 변화하여 실험하였다. 600℃에서 가스 발생으로 인한 진공도 감소를 막기위해 8시간 유지한 후 소결 공정을 진행하였다. 소결된 시편은 계량 및 밀도측정 후 절단하여 연마 및 polishing 후에 SEM BE image로 관찰하였고 IMT 사의 Image analyzer를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Zr분말의 평균입도에 따른 압분밀도의 변화는 그림 2과 같다. 사용된 double action press가 압력으로 제어되는 방식이어서 매 압분 시 성형되는 분말과 Die 벽면과의 마찰에 따라 압분밀도의 편차가 상당히 나타났다. 전체적으로 U분말의 평균입도가 일정할 때, Zr분말의 평균입도가 작을수록 압분밀도가 증가하지만 반대로 압분밀도의 편차 또한 증가하였다. Zr분말의 평균입도가 32㎛일 때에 압분밀도가 평균 80.2%TD로 나타났으며 48㎛일 때는 평균 80.1%TD로 32㎛일 때와 거의 유사한 결과를 나타났다. 평균입도가 57㎛일 때는 압분밀도가 평균 77.3%TD정도로 가장 낮게 나타났다.

그림 3은 압분체의 밀도가 소결밀도에 미치는 영향을 배재하기 위하여 압분 후 압분체의 평균밀도에 가까운 압분체를 선택하여 소결실험에 사용된 압분체의 밀도를 나타낸 것이며, 그림 4는 소결시간 변화에 따른 소결밀도 변화를 나타낸 것이다. Zr분말 입도에 관계없이 소결시간이 증가함에 따라 소결밀도 역시 증가하였으며, 특히 소결 후 2시간까지는 소결밀도가 급격히 증가하다가 이후에는 완만히 증가하는 경향을 나타냈다. 압분밀도가 가장 낮았던 Zr의 평균입도가 57㎛인 경우가 소결밀도가 가장 높게 나타났다는 점이다. 이에 대한 원인으로 첫째, Zr분말 제조 중에 잔류 수소 제거를 위해 진공 열처리하게 되는데 열처리 시간이 길수록 미세한 Zr분말들이 서로 응집되어 분말의 입도가 커지게 된다. 즉 분말입도가 큰 분말은 분말제조 중에 잔류 수소 제거 열처리가 더 장시간 수행되었으므로 소결 시 잔류수소 발생이 적어서 기공이 더 적게 형성되어 소결밀도가 증가하는 것으로 생각된다. 둘째, 미세한 분말은 비표면적이 넓으므로 표면에 흡착되어 있는 수소량이 더 많아 소결 시 기공이 증가하고 소결밀도가 떨어지는 것으로 생각된다. 한편 Zr의 평균입도가 32㎛인 시편의 경우에 소결밀도가 높게 나타난 것은 압분밀도가 다른 시편과 비교하여 높기 때문이라 생각된다.

그림 5는 소결 후 각 시편을 SEM BE image로 관찰한 것이다. 상태도에서 알 수 있듯이 평형상태에서는 UZr_2의 δ상과 Zr의 α상으로 2개의 상이 나타났다.[5] 모든 그림에서 공통적으로 흰색으로 나타나는 UZr_2의 δ상 기지조직에 회색으로 나타나는 Zr의 α상이 분포되어 있으며, 검은색으로 나타나는 기공들이 시편 전체에 걸쳐 약간씩 분포되어 있다. 1450℃ 소결온도에서 소결한

조직과 비교해볼 때 Zr의 상에서 분말의 형태가 나타나지 않는 걸로 보아 1500℃에서의 소결온도조건은 충분한 것으로 여겨진다. 세라믹에 비하여 기공의 상호연결이 적게 나타나는 금속연료임을 고려해 볼 때 압분 압력은 시편의 기공율을 결정하는 가장 중요한 요소이다. SEM 사진의 image 분석 결과 Zr분말 평균입도가 32, 48, 57㎛ 모두 소결시간 2시간까지는 δ상의 면적분율이 증가하는 반면 α-Zr상의 면적분율이 감소하며, 소결시간이 5시간일 때에는 δ상의 면적분율이 감소하고 α-Zr상의 면적분율이 증가하였다. 기공의 면적분율은 Zr분말입도보다 소결시간에 따라 감소하는 경향을 보였다. 그리고 Zr 32㎛일 때는 소결시간에 따른 δ상, α-Zr상, 기공의 면적분율 변화가 거의 보이지 않았다.

소결시간 2시간까지의 δ상의 면적분율 증가와 α-Zr의 면적분율 감소는 U, Zr 분말의 소결반응이 잘 진행되었음을 의미한다. 5시간에서의 δ상의 면적분율 감소와 α-Zr상의 면적분율 증가는 소결시간이 5시간으로 길어짐에 따라 δ상 내의 Zr 성분이 ppt(석출)를 형성하면서 평형상태를 이루기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 상태도[5]에 따르면 δ상의 Zr 함량은 65~76 at% 이므로 초기 δ상에서 Zr 성분이 확산되어 α-Zr 석출물 생성을 증가시키는 것으로 판단된다. Zr 평균입도별로 δ상의 면적분율의 차이가 4~5%로 나타나는 현상에 대해서는 현재 연구가 진행 중에 있다.

표 1. Zr 평균입도와 소결시간에 따른 U-Zr 소결체의 상분율

Zr 평균입도(㎛)	소결시간(hr)	δ(UZr2)	αZr	pore
57	0.5	77.4	21.3	1.3
57	1	77.8	21.1	1.1
57	2	78.2	21.0	0.8
57	5	73.4	25.6	1.0
48	1	82.8	15.5	1.7
48	2	83.0	15.7	1.3
48	5	81.9	17.0	1.1
32	1	83.4	15.6	1.0
32	2	83.8	14.7	1.5
32	5	83.8	15.3	0.9

4. 결 론

Zr분말의 평균입도에 따른 압분 특성 및 소결특성을 조사한 결과 평균입도가 높을수록 압분밀도가 낮게 나타났지만 소결밀도는 높게 나타났다. 그 이유는 Zr분말의 입도가 작을수록 제조

공정 중 수소제거 열처리시 잔류 수소가 많아서인 것으로 생각되어진다. Zr분말 입도에 상관없이 소결시간이 증가함에 따라 소결밀도가 증가하엿다. SEM 이미지 분석 결과 Zr분말 입도 32, 48, 57㎛ 모두 소결시간 2시간까지는 δ상의 면적분율이 증가하는 반면에 α-Zr상의 면적분율은 감소하였으며 소결시간이 5시간으로 증가하며 δ상의 면적분율은 감소하고 α-Zr상의 면적분율은 증가하였다. 이는 소결시간이 5시간으로 길어지면 δ상 내의 Zr 성분이 ppt(석출)를 형성하면서 평형상태를 이루는 것으로 생각되어 진다. 기공의 면적분율은 Zr분말입도보다 소결시간에 따라 감소하는 경향을 보였다.

참고문헌

1. G.L.Hofman, L.C.Walters, and T.H.Bauer, Progress in Nuclear Energy, Vol.31, No.1/2, pp.83-110,1997
2. C.E. Till, I. Chang Y. and W.H. Hannum, Prog. in Nucl. Energy, Vol. 31, 1997, pp. 3-11.
3. D.D. Keiser, Jr. and M.A. Dayananda, Metallurgical Transaction A, 25A, 1994, pp. 1649.
4. G.L. Hofman, L.C. Walters and T.H. Bauer, Prog. in Nucl. Energy, Vol. 31, 1997, pp. 83-110
5. H.Okamoto, Journal of Phase Equilibria, 13(1), 1992

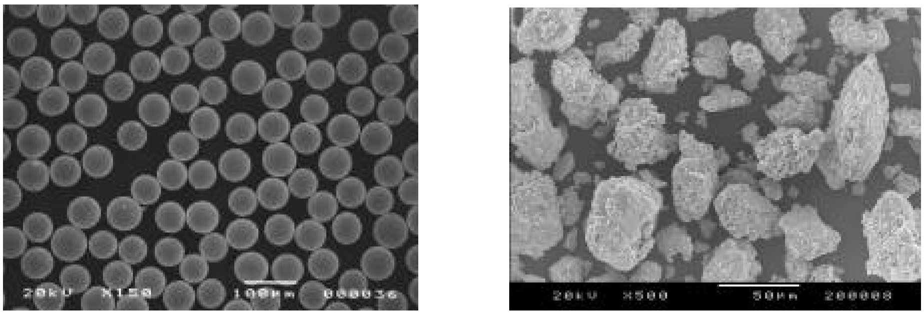


그림 1. 실험에 사용된 U와 Zr 분말 사진 (왼쪽 : U, 오른쪽 : Zr)

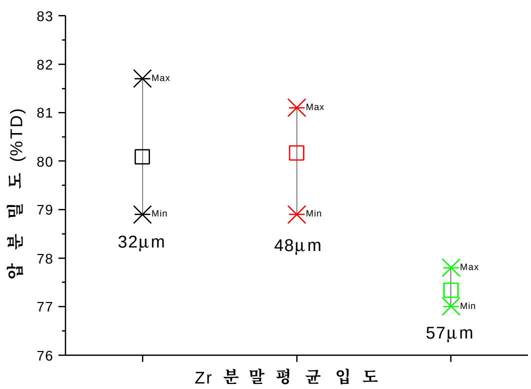


그림 2. Zr분말 입도에 따른 압분밀도 변화

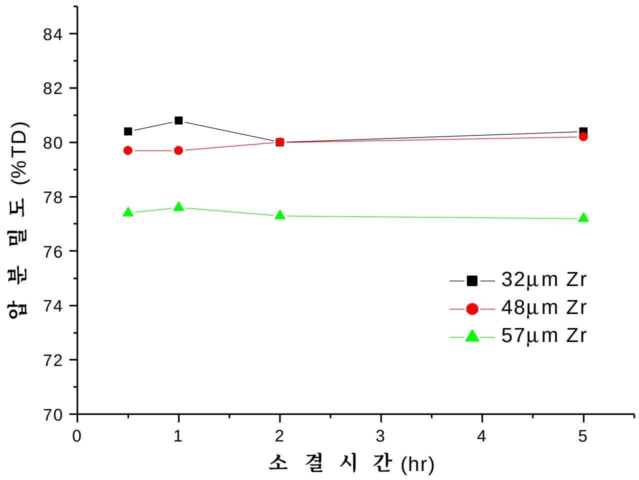


그림 3. **소결에 사용된 압분체의 압분밀도**

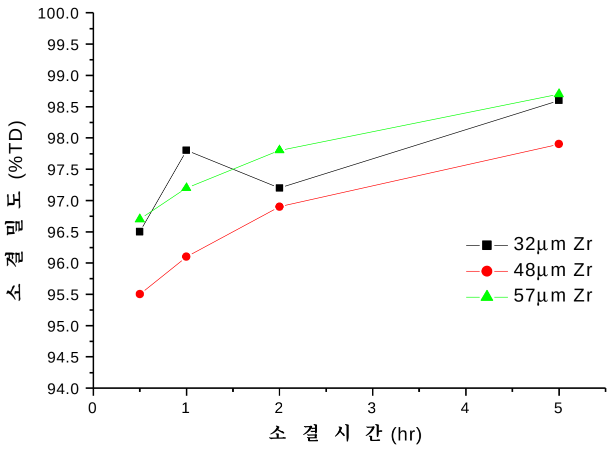
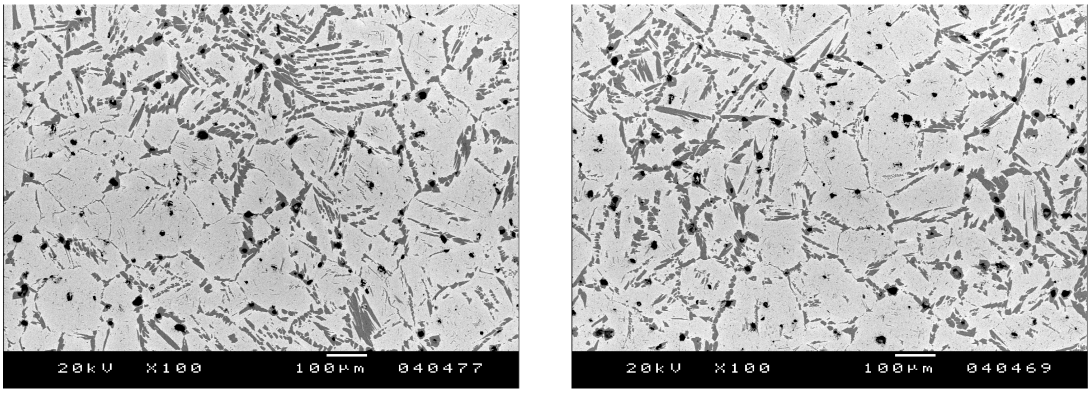
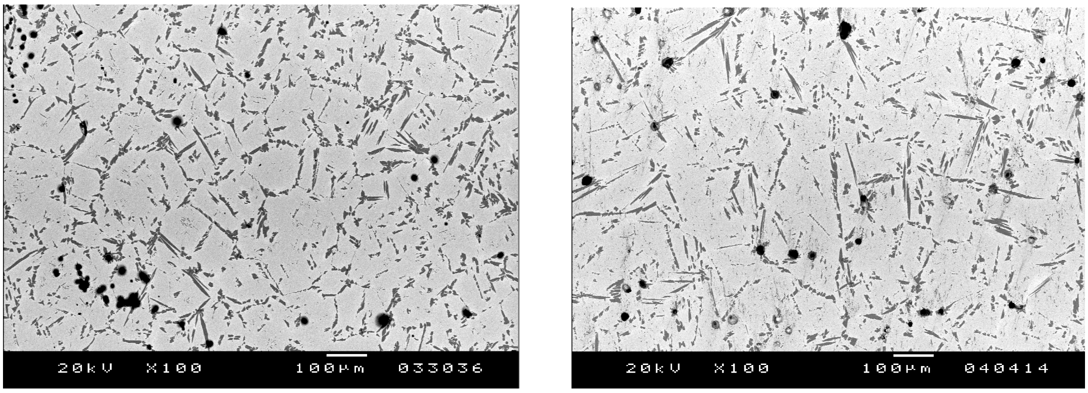


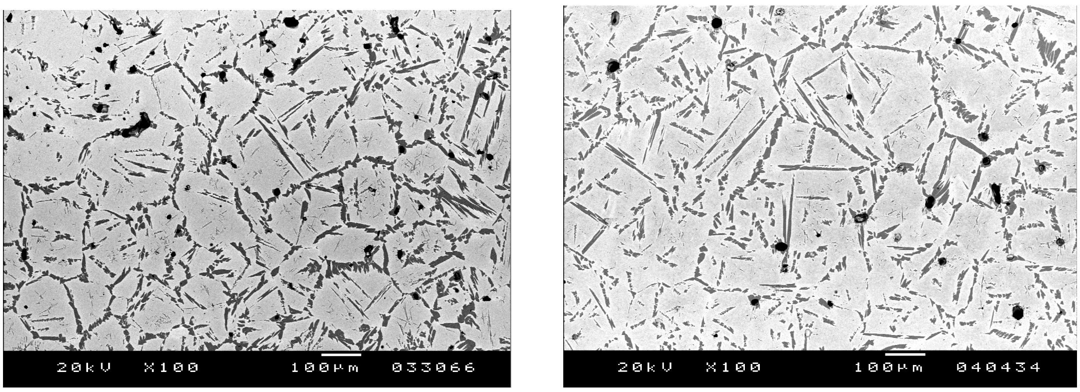
그림 4. Zr **입도와 소결시간에 따른 소결밀도의 변화**



a) Zr 57㎛ 1500℃ 0.5 hr (왼쪽) 5 hr (오른쪽)



b) Zr 48㎛ 1500℃ 1 hr (왼쪽) 5 hr (오른쪽)



c) Zr 32㎛ 1500℃ 1 hr (왼쪽) 5 hr (오른쪽)

그림 5. 40wt% U-Zr 소결조직