

연속형 아트리션 밀링 처리가 UO_2 분말의 소결성에 미치는 영향

문제선* · 나상호 · 강권호 · 박창제 · 송기찬
한국원자력연구소, 건식공정 핵연료기술개발부

The Effect of a CAM Treatment on the Sinterability of UO_2 Powder

Je sun Moon*, S.H. Na, K.H. Kang, C.J. Park and K.C. Song

Korea Atomic Energy Research Institute, P.O.Box 105, Yuseong, Daejeon, Korea 305-600

(Received December 29, 2006; Accepted February 9, 2007)

Abstract The effect of a CAM (Continuous Attrition Mill) treatment on the sinterability of ex-ADU UO_2 powder was investigated. As the cycles of a CAM increased, the apparent density, specific surface area and O/U of the milled powder increased, but their particle sizes decreased. However the sintered density of the UO_2 pellet decreased as the cycles of the CAM increased. It is considered that the decrease of the sintered density is due to the formation of U_3O_8 , which was produced by a CAM mechanism.

Keywords : Milling, Continuous attrition milling, Sintered density, UO_2 , O/U ratio, Powder characteristic

1. 서 론

현재 원자력발전용의 핵연료로 가장 많이 사용되고 있는 것은 UO_2 이며, UO_2 분말에서 펠렛까지의 제조공정은 일반적인 분말야금 제조공정과 유사하다. UO_2 분말은 크게 건식법(IDR, Integrated Dry Route)¹⁾과 습식법(ADU, Ammonium Di-Uranate,²⁾ AUC, Ammonium Uranyl Carbonate³⁾)으로 제조되고, 제조방법 및 동일한 습식방법에서도 제조공정에 따라 UO_2 분말의 특성은 다르게 나타난다.^{4,5)} 이러한 특성은 성형성이나 소결성에 영향을 미치는 것으로 많이 보고되고 있다.^{6,8)} 또한 최근에 개량핵연료 개발의 일환으로 핵연료 성능을 향상시키기 위하여 중성자 조사에 의한 핵분열가스의 방출을 억제시킬 수 있는 미세구조를 갖는 UO_2 펠렛 제조방법의 개발이 꾸준히 연구되고 있다. 이와 같은 미세구조의 제어 및 소결성 향상 방법의 하나로 원료분말의 특성을 적절히 조절하고, 이에 따른 분말의 성형거동이나 소결성을 적절히 제어하는 방법이 있다. 일반적으로 분말의 특성은 분말의 입자 크기에 의존하며 분말의 압축성

이나 소결성은 분말의 입자 크기에 영향을 받는다. 분말의 입자를 미분쇄시키는 장비는 볼밀(ball mill),⁹⁾ 다이내믹 밀(dynamic mill),¹⁰⁾ 햄머 밀(hammer mill)¹¹⁾ 그리고 연속형 아트리션 밀(CAM; Continuous Attrition Mill)¹²⁻¹⁴⁾ 등이 있으며, 이중 특히 다이내믹 밀, 햄머 밀 그리고 CAM은 혼합 분말의 미분쇄 및 균질화에 영향을 미쳐 결과적으로 미세구조를 균질화 시키고 소결밀도를 증가시키는 것으로 보고되고 있다.⁹⁻¹⁴⁾

본 연구에서는 연속형 아트리션 밀에 의한 밀링 효과가 UO_2 분말의 성형성 및 소결성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

시료인 UO_2 천연 분말(U-235 : 0.7%)은 습식방식 중의 하나인 ADU 공정으로 제조된 것으로 캐나다 CAMECO 회사에서 수입한 분말이다. 연속형 아트리션 밀(CAM)의 밀링 회수를 변화시켜 시료 분말을 밀링처리 하였다. 밀링 회수는 6개의 조건 (0, 3, 5,

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-2544; E-mail : jsmoon1@kaeri.re.kr]

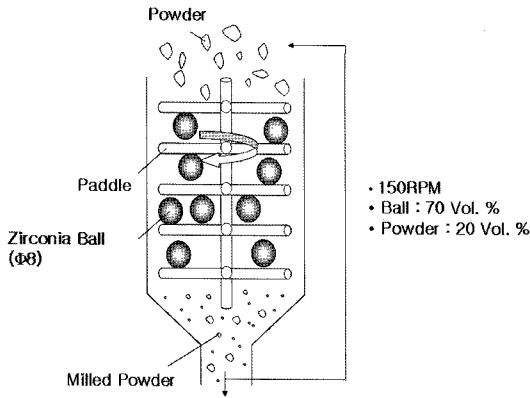


Fig. 1. Schematic diagram of a CAM(Continuous Attrition Milling).

7, 10 그리고 15 회)으로 하였다. 여기서 1회 밀링 시간은 약 2분이며, 밀링 회수 0의 의미는 CAM 처리를 하지 않음을 의미한다. CAM의 개략적인 장치도를 그림 1에 도시하였다.

그림에서 보는 바와 같이 장치에 부착된 패들(paddle)이 분당 150회(150 rpm) 회전한다. CAM 내용적의 약 70 vol.%를 매디아(media)인 지르코니아 볼(직경; 8 mm)을 장입하였으며, 다음에 CAM 내용적의 약 20 vol.%를 시료인 UO_2 분말을 장입하였다(시료의 무게; 50 g). CAM 처리한 후, 미분쇄된 UO_2 분말의 성형시에 마찰을 줄이기 위하여 윤활제인 아크라왁스(acrawax)를 0.3 wt% 첨가하여 혼합기(Tubular)에서 30분간 혼합하였다. 혼합된 분말은 단일 압축 프레스를 사용하여 성형하였다. 150 MPa와 300 MPa의 성형압력으로 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체(10 mm×12 mm)는 수소 분위기하, 1750 °C에서 4 시간 소결하였다.

미분쇄된 분말의 평균 입자 크기는 레이저 입자 분석기[Model: CILAS 1064 Granulometer]를 사용하여 측정하였다. 미분쇄된 분말의 비표면적은 BET 방법으로, 그리고 O/U 비는 산화중량법으로 측정하였다. 미분쇄된 분말의 겉보기 밀도는 Hall flowmeter(ASM B-329)를 이용하여 측정하였으며, 성형체의 성형밀도는 기하학적 방법(geometrical method)으로, 그리고 소결체의 소결밀도는 수침법(immersion method)으로 측정하였다. 그리고 미분쇄된 분말의 상을 확인하기 위하여 X선 회절분석기(RIGAKU Rint 2000)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CAM 밀링회수가 분말의 특성에 미치는 영향

3.1.1. 밀링 회수에 따라 미분쇄된 분말의 겉보기 밀도

그림 2에 CAM 밀링 회수에 따라 미분쇄된 UO_2 분말의 겉보기 밀도(그림에서 after milling으로 나타냄)를 나타내었으며, 또한 이 미분쇄된 분말에 윤활제인 아크라왁스를 0.3 wt% 첨가하여 30분간 혼합기에서 혼합한 분말의 겉보기 밀도도 또한 함께 나타내었다(그림에서 after blending으로 나타냄). 그림에서 보는 바와 같이, 미분쇄된 분말의 겉보기 밀도는 CAM 밀링 회수 증가에 따라 증가하며, 혼합한 경우에는, 동일한 밀링 회수에서 밀링한 분말보다 더 큰 값을 보여준다. 이는 분말의 유동성이 아주 양호하므로, 일반 분말야금 공정에서 필요한 예비성형 및 사

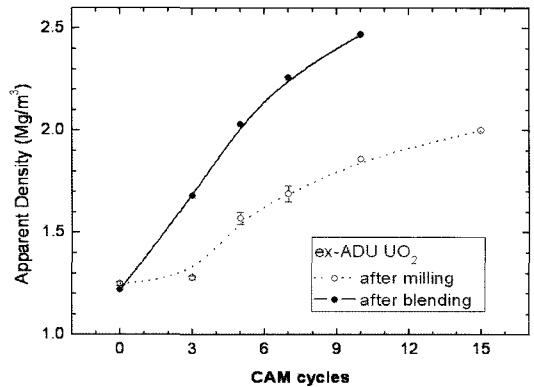


Fig. 2. Variations of the apparent density of the milled powder as a function of the CAM cycles.

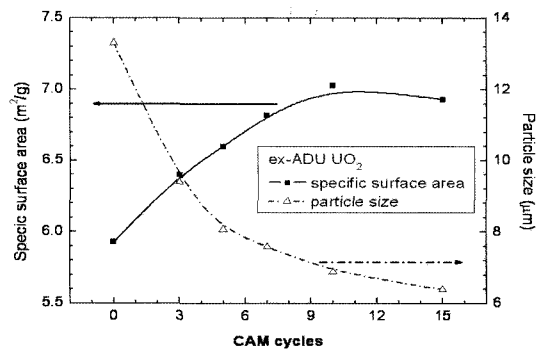


Fig. 3. Variations of the average particle size and the specific surface area of the milled powder as a function of the CAM cycles.

분 과정이 생략되어 직접적으로 길이가 아주 양호한 성형체를 제조할 수 있음을 의미한다. 또한 미분쇄된 분말의 겉보기 밀도 증가는 동일한 성형압력하에서 더 큰 성형밀도를 야기하여, 궁극적으로 소결밀도의 증가를 초래한다.

3.1.2. 밀링회수에 따라 미분쇄된 분말의 입자크기 및 비표면적

그림 3에 CAM 밀링 회수에 따른 미분쇄된 UO_2 분말의 평균 입자 크기 및 비표면적을 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이, 밀링 회수 증가에 따라 미분쇄된 UO_2 분말의 평균 입자 크기는 감소한다. 반면에 미분쇄된 UO_2 분말의 비표면적은 밀링회수 증가에 따라 증가함을 보여준다. 이는 CAM 밀링 처리가 밀링 회수의 증가에 따라 효율적으로 작용을 하는 것으로 판단된다. 일반적으로 이러한 분말 특성의 변화는 UO_2 소결체의 소결밀도에 영향을 미치며, 결과적으로 소결밀도를 증가시키는 것으로 알려져 있다.

3.1.3. 밀링회수에 따른 미분쇄된 분말의 O/U 비

그림 4에 밀링회수에 따라 미분쇄된 UO_2 분말의 O/U 비를 도시하였다. 여기에서 O/U 비라 함은 산소(O) 대 우라늄(U)의 비를 뜻한다. 그림에서 보는 바와 같이, 미분쇄된 UO_2 분말의 O/U 비는 밀링 회수에 따라 증가한다. 예를 들면 밀링처리를 하지 않은 경우(즉 밀링 회수가 0 인 경우)에 UO_2 분말의

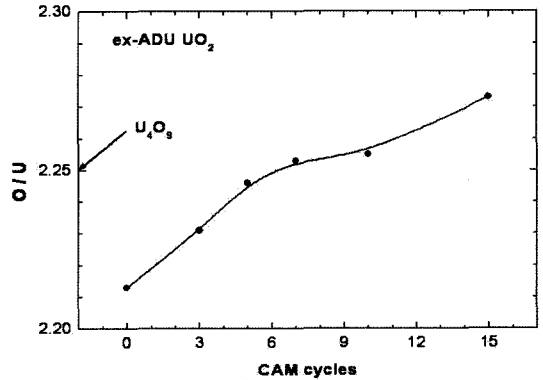


Fig. 4. Variations of the O/U ratio milled powder as a function of the CAM cycles.

O/U 비는 2.21이었지만 밀링회수가 15회인 경우 분말의 O/U 비는 2.27로 증가하였다. 이는 미분쇄된 UO_2 의 일부가 CAM의 충격 및 전단 메커니즘에 의해 다른 상으로 변화된 것으로 고려된다. 즉 CAM 밀링 처리 동안에 충격 및 전단으로 인하여 발생된 열에 의해 다른 상이 형성됨을 의미한다. 미분쇄된 UO_2 분말에서 이 새롭게 형성된 상을 확인하기 위하여 XRD 패턴을 분석하였다.

그림 5에 밀링회수에 따라 미분쇄된 UO_2 분말의 XRD 패턴을 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이, CAM 밀링 동안에 생성된 열에 의해 형성된 것으로 판단되는 U_3O_8 의 피크가 존재함을 보여준다. 일반적으로 UO_2 의 소결체의 소결밀도는 UO_2 분말에 U_3O_8

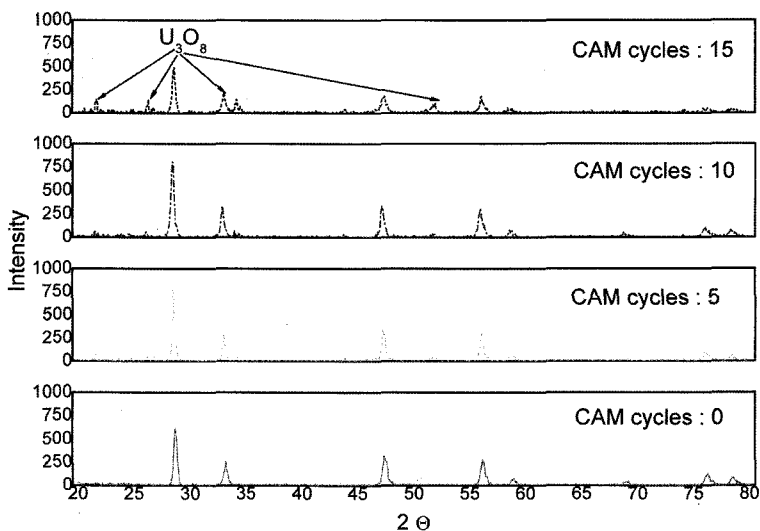


Fig. 5. XRD pattern of the milled powder as a function of the CAM cycles.

첨가량이 증가할수록 감소하는 것으로 알려져 있다. 따라서 CAM에 의한 밀링 회수가 증가할수록 미분쇄된 UO_2 분말에 U_3O_8 의 분율이 증가하여 결과적으로 소결밀도는 감소시키는 것으로 판단된다. 이는 CAM 처리에 의해 미분쇄된 분말의 제반 특성, 즉 분말의 겉보기 밀도, 미세화에 따른 비표면적 증가 등을 향상시켰다. 그러나 이러한 향상된 분말 특성이 동시에 생성된 U_3O_8 에 의해 그 효과가 상쇄되었을 뿐 아니라 더 좋지 않은 결과를 초래한 것으로 나타났다.

3.2. CAM 밀링 회수가 성형 및 소결밀도에 미치는 영향

그림 6에 CAM 밀링 회수에 따라 미분쇄된 ex-ADU UO_2 의 성형밀도 및 소결밀도를 함께 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 성형밀도 및 소결밀도는 성형압력에 따라 증가하는 일반적인 경향을 보여

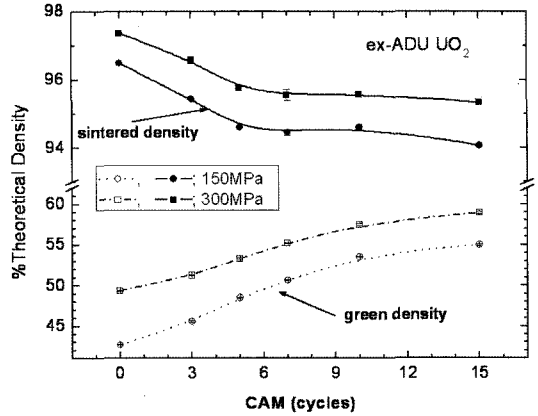


Fig. 6. Variation of the green and sintered densities as a function of the number of the CAM cycles.

준다. 그러나 CAM 밀링 회수가 증가할수록 성형밀도는 증가하는 소결밀도는 감소하는 경향을 보여준다. 소결밀도가 감소하는 원인은 밀링 처리과정에서 분말

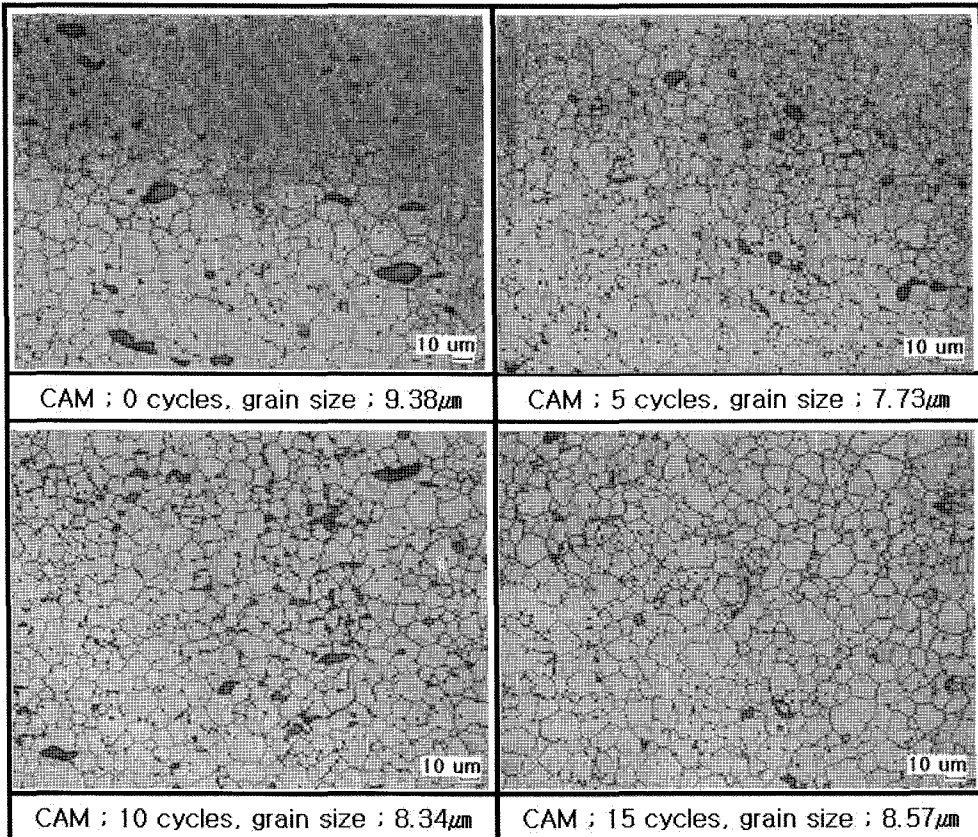


Fig. 7. The microstructures of the ex-ADU UO_2 pellet prepared from different powder specimens milled by a CAM with various milling cycles (compaction pressure : 300 MPa).

3.3. CAM 밀링 회수에 따른 UO_2 소결체 미세구조

그림 7에 밀링 회수에 따라 미분쇄된 분말을 성형 (성형압력 : 300 MPa)하여 소결시킨 ex-ADU UO_2 소결체의 미세구조를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 밀링 회수의 증가에 따라 미세한 기공의 수는 증가하는 것으로 나타났다. 미세 기공의 수가 증가하는 것은 소결하는 과정에서 모여 있는 과잉의 산소가 소멸되어 나타나는 것으로 판단된다. 이와 같은 경향은 UO_2 분말에 U_3O_8 분말을 첨가한 경우나 분말 제조 시에 입자의 일부 표면에 생성된 U_3O_8 에 의해 UO_2 소결체의 미세구조에 나타나는 경우와 유사하다. 그러나 밀링회수가 증가하여 5회까지는 미세결정립 크기가 감소하였으나 밀링회수가 5회를 초과하는 경우, 밀링 회수에 따라 결정립 크기는 증가하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서 얻어진 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 유도하였다.

1) CAM 밀링 처리에 의해 미분쇄된 분말의 특성은 밀링 회수가 증가할수록 크게 변하는 것으로 나타났다. 즉 미분쇄된 분말의 겉보기 밀도, 비표면적 그리고 O/U 비는 증가하였으며, 반면에 미분쇄된 분말의 평균 입자 크기는 감소하는 것으로 나타났다.

2) UO_2 소결체의 소결밀도는 CAM 밀링 회수의 증가에 따라 감소하였는데, 이는 밀링 동안에 생성된 열에 의해 형성된 U_3O_8 으로 인한 것으로 나타났다.

3) UO_2 소결체의 소결밀도에 가장 크게 영향을 미치는 분말의 특성은 분말의 O/U 비인 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구 개발 사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

- 1) H. Assmann and H. Bairiot: Guidebook on Quality Control of Water Reactor Fuel, IAEA Technical Report Series, No. 221, p.149 (IAEA, Vienna, 1983).
- 2) I.J. Hastings: AECL Report CRNL-2 (1983).
- 3) V. Mathieu: Trans. Am. Nucl. Soc., **28** (1978) 327.
- 4) C.S. Choi, J. H. Park, E.H. Kin, H.S. Shin and I.S. Chang: Journal of Nuclear Materials, **153** (1988) 148.
- 5) Lars Halldahl: *ibid.*, **126** (1984) 170.
- 6) Y.W. Lee and M.S. Yang: *ibid.*, **178** (1991) 217.
- 7) W. Timmermans, A. V. Heck-Hennen, G. Gorle and R. De Batist: *ibid.*, **71** (1978) 256.
- 8) P. Das and R. Choudhury: *ibid.*, **170** (1990) 286.
- 9) Sang Ho Na, Si Hyung Kim, Young-Woo Lee and Dong Seong Sohn: Journal of the Korean Nuclear Society, **34** (2002) 60.
- 10) Sang Ho Na, Ki Hong Kim, Si Hyung Kim, Young Woo Lee and Myung June Ryu: Journal of the Korean Ceramic Society, **40** (2003) 572.
- 11) T. Nishida, R. Yuda, Technical Committee Meeting on Advances in Pellet Technology for Improved Performance at High Burnup, Tokyo, Japan, 28 Oct. -1 Nov. 1996, IAEA.
- 12) Sang Ho Na et al.: Proc. of KNS Fall Meeting, (2000).
- 13) Sang Ho Na et al.: Proc. of KNS Spring Meeting, (2003) 224.
- 14) Myung June Yoo et al.: Proc. of KNS Spring Meeting, (2003) 268.