

**원자력수소 생산기술 개발 및 실증사업
수소생산용 초고온가스로 예비개념설계 및
요소기술개발**

**Preliminary Conceptual Design and
Development of Core Technology of Very High
Temperature Gas-Cooled Reactor for
Hydrogen Production**

액적낙하법을 이용한 핵연료 미세구 제조기술 개발
Development of Nuclear Fuel Microspheres by Liquid
Droplet Method

경 남 대 학 교

한 국 원 자 력 연 구 소

제 출 문

한 국 원 자 력 연 구 소 장 귀하

본 보고서를 “ 수소생산용 초고온가스로 예비개념설계 및 요소기술 개발” 과제 (세부과제 “액적낙하법을 이용한 핵연료 미세구 제조기술 개발”) 의 보고서로 제출합니다.

2006. 3.

위탁연구기관명 : 경 남 대 학 교

위탁연구책임자 : 강 종 봉

연 구 원 : 정 승 화

” : 박 미 정

” : 박 민 정

” : 구 세 나

보고서 초록

과제관리번호	KAERI/CM-898/2005	연구기간	2004. 03. 01 ~ 2006. 02. 28	단계 구분	1단계 / 1단계
연구사업명	대 과 제 명	원자력수소 생산기술 개발 및 실증사업			
	세부사업명	수소생산용 초고온가스로 예비개념설계 및 요소기술개발			
위탁연구과제명		액적낙하법을 이용한 핵연료 미세구 제조기술 개발			
위탁연구책임자	강 종 봉	단계 참여연구원 수	총 : 5 명 내부 : 1 명 외부 : 4 명	단계 연구비	정부: 40,000 천원 기업: 천원 계: 40,000 천원
위탁연구기관명 및 소속부서명	경남대학교 신소재공학과		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
요약					보고서 면수
<ul style="list-style-type: none"> ● UO₂와 가장 유사한 높은 밀도를 갖는 산화물 상태의 물질(ZrO₂)을 이용하여 액적낙하법으로 미세구를 제조 <ul style="list-style-type: none"> · 고분산성 ZrO₂ 슬립 설계 : 요변성 제어 및 분산성 유지 <ul style="list-style-type: none"> - 고흡분 50 wt%이상의 슬립제조와 슬립의 분산성 유지 - 용출되는 금속 이온의 억제 및 제어 - 첨가제의 반응 및 응집에 의해 발생하는 슬립 불균일성 해소 - 첨가제의 투입 방법 개선 - 높은 고흡분에 의한 분쇄 및 분산 효율 감소 억제 ● 연속식(폐기물 최소화) 초소형 비드 제조장치 개발 <ul style="list-style-type: none"> · 연속식 제조방법에 의한 산업 폐기물의 극소화 및 생산효율 극대화 · 기존의 액적 낙하법에 Electronic Method을 복합화 하여 초소형 비드 제조(0.3 ~ 1.0 mm) 장치 개발 <ul style="list-style-type: none"> - 미세구의 구형도 증진 - 크기별 미세구 제조를 위한 슬러리 점도 및 제조 조건 확립 					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	액적낙하법, 지르코니아, 분산, 미세구			
	영 어	Liquid Droplet Method, Zirconia, Distribution, Microsphere			

요 약 문

I. 제 목

액적낙하법을 이용한 핵연료 미세구의 제조기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 내용

본 연구의 최종 개발 목표는 0.3 ~ 0.5 mm 크기의 UO_2 미세구(밀도 : 95% 이상)를 제조함을 목적으로 하였으며 UO_2 슬러리 대신 슬러리 특성이 비슷한 ZrO_2 슬러리를 이용하여 0.3 ~ 0.5 mm 크기의 미세구 제조기술의 개발을 목표로 하였다.

세라믹 슬러리를 이용한 미세구 제조방법은 국·내외가 유사하며, 그 방법은 크게 3가지 정도로 구분되어진다. 1) 텀블링을 이용하여 제조하는 방법과 2) 몰드를 이용하는 방법, 3) 표면장력을 이용하는 슬러리법이 있으며 1)의 방법은 먼지비산과, 균일한 크기의 양산등 어려움이 많아 그 제약성이 많다. 그 외에 졸-겔법을 이용한 미세구의 제조 연구가 활발히 이루어지고 있으나 기술유출의 장벽이 높아 그 자세한 기술은 유추에 그치고 있는 실정이다.

본 연구에서 다음과 같은 세부 개발목표와 내용을 두고 연구를 진행하였다.

1. 고분산성 ZrO_2 슬립 설계 : 요변성 제어 및 분산성 유지

가. 고품분 50% 이상의 슬립 제조 조건 확립

: 높은 고품분에서의 분쇄 분산 기술을 확보하여 높은 생산성 확보

나. 고비중 ZrO_2 슬립 분산성 유지

: 고비중의 ZrO_2 슬립의 고유한 특성을 이해하고 이상적인 슬러리 분산 안정성 확보

다. High Energy Milling을 이용하여 발생된 미세입자의 응집현상 제거

: 분쇄 이후 슬러리 중의 ZrO_2 미세입자의 제타 포텐셜 측정 및 이를 근거로한 최대 분산점 확보를 통한 응집현상 제어

라. 용출되는 금속 이온의 억제 및 제어

III. 연구개발결과

본 연구는 세라믹 분체(ZrO_2)에 분산제 및 유기용매를 첨가하여 안정한 슬러리를 제조하였으며 비드를 구형으로 성형하기 위하여 적합한 점도를 부여하기 위하여 점도 조절용 유기 용매를 첨가하여 첨가제등이 균일하게 혼합되어 있으며, 안정한 슬러리를 제조하였다.

제조되어진 슬러리를 이용하여 구형의 비드를 제조하기 위하여 일정한 크기의 노즐을 통과한 후 소수성이 강한 용제에 슬러리 액적을 낙하함으로써 고회전함으로써 일정한 크기의 비드를 제조할 수 있었다. 그러나 자중에 의한 자유낙하 방법의 경우 일정크기 이하의 액적이 형성되지 못함으로 전기적 방법을 응용하여 슬러리를 (+)또는 (-)로 하전하고 반응용매를 (-) 또는 (+)로 하전시킴으로써 강제낙하에 의하여 미세한 액적을 형성 할 수 있었다. 이와 같은 방법을 통하여 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 0.3 mm 크기의 비드 제조 조건 확립

- 슬립 제조 조건 및 분산 안정성 조건 확보
- 구형도 및 소결조건 확보

2. 0.3 mm 크기의 연속식 제조 시스템 개발

- 액적 낙하법에 전기적 방법¹⁾을 이용하여 미세구 제조 기술 개발
- 크기별에 따른 점도 및 제조조건 변화에 의한 제조 조건 기술 확보

IV. 연구개발결과의 활용계획

본 연구에서 개발되어진 미세구 제조 기술의 경우 그 응용 범위가 대단히 높은 기술로써 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 슬립 제조 기술

- 세라믹 미분체 제조를 위한 분쇄 및 분산 기술
(기능성 세라믹 미분체의 제조로의 응용 가능)

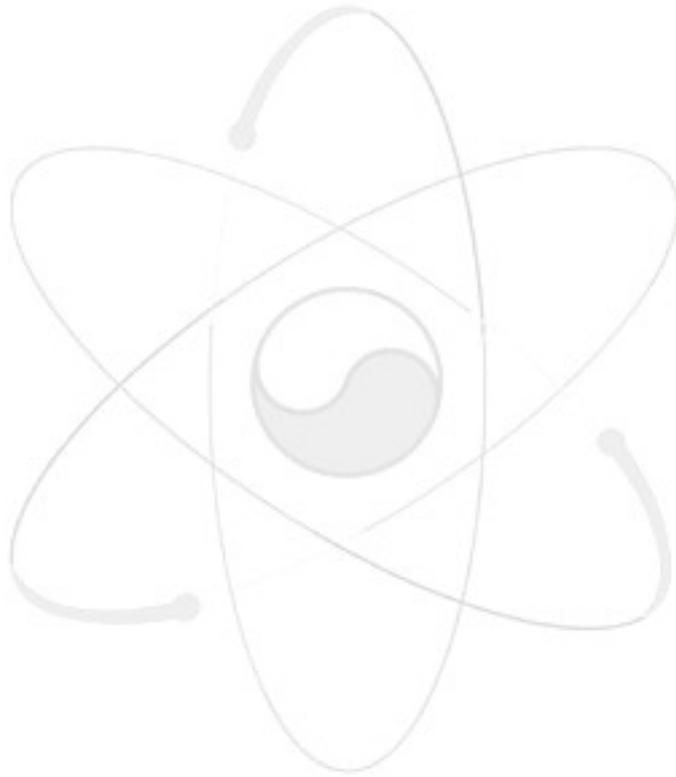
2. 지르코니아 슬립 제조 기술을 활용하여 UO_2 슬러리 제조 기술로의 응용 가능

3. 소형 비드 제조 장치(실험실 규모의 연속식)를 바탕으로 한 양산 제조

시스템으로의 구축 가능

: 분쇄 및 분산용 세라믹 매체(지르코니아 안정화 비드, 지르콘 비드 등)로의 응용 가능

(국내의 경우 분쇄 및 분산용 세라믹 매체를 거의 전량을 수입에 의존하고 있으며, 그 생산 업체 또한 소수로써 독점성이 있음)



S U M M A R Y

I . Title

Development of Nuclear Fuel Microspheres by Liquid Droplet Method

II . Objectives

The objective of this research is to develop the 0.3 ~ 0.5 mm sized UO_2 microspheres for the kernel of the nuclear fuel. In this research, ZrO_2 microspheres were studied in stead of UO_2 .

The research was done with the detailed contents as follows,

1. the development of well dispersed high solid loading ZrO_2 slurry : By the control of dispersion and the thixotropic properties of the slurry, high solid loading slurry with more than 60 wt% solid content could be made. And the slurry was turned to the formed microspheres by the liquid drop method. The dispersant and PH conditions were critical for the preparation of the slurry.

2. development of the microsphere fabrication and sintering process for the microspheres. By the liquid drop method with high voltage electricity, microspheres were successfully formed. and the sphericity of the microsphere were improved with the control of the slurry condition and forming process. The viscosity and binder content were controlled to make various sized microspheres.

Also the continuous process was adapted for the efficient production.

The sintering conditions for the formed microspheres were established with drying, binder burn-out, and firing conditions.

The sphericity of the microspheres was higher than 90% and it could be improved with a control of slurry condition and equipment variables.

C O N T E N T S

Ch. 1	INTRODUCTION	1
Sec. 1	Process of microspheres by Liquid Droplet	1
1.	Preparation of slurry	1
2.	Forming process	1
3.	Solidification	1
Sec. 2	Development of 0.3 ~ 0.5 mm sized microspheres	2
1.	ZrO ₂ Slurry preparation	2
2.	Development of Continuous process equipment	3
Ch. 2	DOMESTIC AND OVERSEAS STATE OF THE ART	4
Sec. 1	Overseas State of the Art	4
1.	Overseas state of the art for Ceramic beads	4
Sec. 2	Domestic State of the Art	5
1.	Domestic State of Ceramic beads	5
a.	Micro sized bead	5
b.	Small sized bead	6
c.	Medium and Big sized bead	6
Ch. 3	EXPERIMENTAL	7
Sec. 1	Design for high solid loading ZrO₂ slurry	7
1.	Control of rheology and dispersion	7
Sec. 2	Phase stabilization of zirconia	9

Sec. 3 Fracture toughness mechanism of zirconia	11
1. Transformation toughening	11
2. Microcrack toughening	12
3. Crack deflection	13
4. Transformation toughened zirconia	14
Sec. 4 Process for forming and sintering for microspheres ...	16
1. Continuous system for microsphere fabrication	16
2. Apparent density of sintered Zirconia	18
3. X-ray pattern of sintered Zirconia	20
4. Microstructure of sintered Zirconia	23
5. Mechanical properties of sintered Zirconia	29
6. Fracture toughness of sintered Zirconia	31
7. Sphericity improvement	37
Ch. 4 ACHIEVEMENT OF R&D OBJECTIVE AND EXTERNAL CONTRIBUTIONS	38
Sec. 1 Development of 0.3 mm ~ 0.5 mm sized microsphere	38
1. Establishment of a manufacturing process for Zirconia slurry	38
2. Development of equipment for Micro-sized bead	38
Ch. 5 APPLICATION OF THE RESULTS	39
Sec. 1 Preparation technique for ZrO₂ slurry	39
Sec. 2 Equipment for 0.3 mm ~ 0.5 mm sized microspheres	39
Ch. 6 ABROAD SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL INFORMATIONS ACQUIRED DURING THE RESEARCH	40
Ch. 7 REFERENCES	41

목 차

제 1 장	연구개발과제의 개요	1
제 1 절	액적 낙하법을 이용한 미세구 제조 공정	1
가.	슬러리 제조	1
나.	구형화	1
다.	고형화	1
제 2 절	0.3 ~ 0.5 mm 크기의 미세구 제조기술 개발	2
가.	ZrO ₂ 슬립 제조기술 확보	2
나.	연속식 제조장치 개발	3
제 2 장	국내외 개발 현황	4
제 1 절	국외 현황	4
1.	세라믹 비드 국외 현황	4
제 2 절	국내현황	5
1.	세라믹 비드 국내 현황	5
가.	초소형 비드	5
나.	소형 비드	6
다.	중형 및 대형 비드	6
제 3 장	연구개발 수행 내용 및 결과	7
제 1 절	고분산성 ZrO ₂ 슬립 설계	7
1.	요변성 제어 및 분산성 유지	7

제 2 절	지르코니아의 상안정화	9
제 3 절	지르코니아의 파괴인성 증진기구	11
	1. Transformation toughening	11
	2. Microcrack toughening	12
	3. Crack deflection	13
	4. 변태강화 지르코니아	14
제 4 절	미세구 제조 조건 및 소결 밀도 증진	16
	1. 연속식 미세구 제조 시스템 개발 및 소결 조건 확보	16
	2. ZrO ₂ 소결시편의 결보기 밀도	18
	3. ZrO ₂ 소결시편의 결정상 분석	20
	4. ZrO ₂ 소결 시편의 미세구조	23
	5. ZrO ₂ 소결 시편의 기계적 물성	29
	6. ZrO ₂ 소결 시편의 파괴인성	31
	7. 미세구의 구형도 증진	37
제 4 장	목표 달성도 및 관련 분야에서의 기여도	38
제 1 절	0.3 mm ~ 0.5 mm 크기의 미세구 제조 기술 개발	38
	1. ZrO ₂ 슬립 제조 기술 확보	38
	2. 연속식 미세구 제조 장치 개발	38
제 5 장	연구개발 결과의 활용계획	39
제 1 절	ZrO ₂ 슬립 제조 기술	39
제 2 절	0.3 mm ~ 0.5 mm 미세구 제조 기술 및 장치	39
제 6 장	연구개발 과정에서 수집한 해외 과학 기술정보	40
제 7 장	참고문헌	41

제 1 장 연구개발과제의 개요

제1절. 액적 낙하법을 이용한 미세구 제조 공정

ZrO₂ 원료 분말에 분말의 함량을 60 wt%로 하여 세라믹 슬러리를 제조한 다음, 유기 점도 조절 첨가제를 이용하여 점도를 10 ~ 1000 poise로 한 후, 슬러리를 소수성의 구형화 용제(응결제) 및 친수성의 고형화 용제에 차례로 접촉시켜 성형하는 방법이다. 이 기술은 0.1~5.0 mm의 크기의 생산에 적합하며, 입도가 거의 일정하며 300, 500, 800 μm의 지르코니아 제품의 생산기술이 국내기술에 의해 확보되어 있다.

가. 슬러리 제조

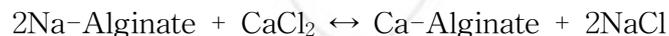
세라믹 분말, 점결제 및 분산제를 물에 분산시켜 슬러리를 제조하며 이때 슬러리를 약 900 poise(일반적으로 10에서 1000 poise 범위)로 조절하여 제조한다. 슬러리의 점도를 조절하기 위해서 분산제(계면활성제)를 사용하기도 하나, 과도한 분산제 양에 의한 나쁜 영향을 피하기 위해서 일반적으로 1 wt.%이하로 하고 있다. 분말의 함량은 30~90 wt.% 범위로 하고 일반적으로 약 70wt.%로 한다. 슬러리의 겔화를 위해서 첨가되는 점결제는 알긴산 나트륨과 같은 알긴산염을 0.3%정도 사용한다.

나. 구형화

소수성이 강한 용제를 사용하여 떨어뜨린 슬러리 액적을 구형화 시킨다. 구형화 용제는 소수성이 매우 크고 비중이 0.8~0.9 범위인 용제를 사용하는데 소수성이 우수한 액체 파라핀 등의 석유계 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 충분하게 구형화가 이루어지기 위해서는 구형화 용제의 수직 길이가 약 5~30 cm 범위, 낙하시간이 1~10초인 것이 바람직하다.

다. 고형화

알긴산 나트륨은 고형화 용제 중에 있는 Ca 이온과 반응하여 겔을 형성한다.



알긴산 나트륨의 Na⁺ 이온이 Ca²⁺ 이온과 치환하여 비수용성의 알긴산 칼슘은 반투막으로서 구 내부의 삼투압으로 통과시켜 구를 건조시킨다.

고형화 용제로는 슬러리 액적에 흡착되어진 구형화 용제를 빨리 분리되게 하는 알코올, 아세트산, 아세톤과 같은 친수성 용제가 바람직하다. 구형화 용제와 분리되어 떨어지는 구가 충분한 겔화 반응이 일어나 고형화가 이루어지도록 낙하시간을 충분히 제공할 필요가 있다. 짧은 낙하거리에서는 고형화 용제의 점도를 조절하여 낙하시간을 길게 할 필요가 있다. 점도를 증가시키기 위한 첨가물로는 폴리비닐알코올, 글리셀린 등을 사용할 수 있다. 고형화가 충분히 이루어지지 않으면 구가 용기의 하부에서 일그러지는 결함이 발생되므로 낙하시간은 5~40초, 일반적으로 약 30초

동안 낙하하도록 고형화층의 수직길이를 조절할 필요가 있다. 고형화 용제는 분말의 종류에 따라서 약 1~700 poise로 조정하는데, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아 등과 같은 세라믹 분말은 약 600~700 poise로 한다.

제2절. 0.3 ~ 0.5 mm 크기의 미세구 제조기술 개발

가. ZrO₂ 슬립 제조 기술 확보

소형화·복합화라는 첨단 기술 분야의 요구기능을 충족하기 위해 나노구조를 갖는 물질의 원소재, 즉 세라믹 나노분체의 대량 생산화가 근본적으로 해결되어야 한다. 국내의 경우 나노 분체의 제조기술이 선진국(일본 및 미국, 유럽)에 비하여 현저히 낙후되어 있는 실정이다. 이러한 나노 분체의 제조 기술력의 확보 없이는 경쟁력 있는 첨단 기술분야로의 진출이 사실상 어렵다.

이러한, 나노 분체의 연구와 개발은 습식침전, 열분해, 수화 및 수열, 졸겔 공정 등의 화학적 합성법 및 기계적 분쇄, 기상 증착등의 물리적 합성법, 생물학적 합성 또는 이를 결합한 방법에 대하여 활발하게 진행되고 있으나, 복잡한 공정에 따른 수율과 경비 문제, 재현성의 문제 및 합성된 나노분체의 응집문제 등으로 인하여, 분체생산 및 실제 산업에의 응용에 제약을 받고 있다. 용매에 분산 등 특수하게 보관되지 않은 세라믹 나노분체는 큰 비표면적/계면으로 인해 쉽게 강한 응집체를 만들어 기존의 마이크로 크기 이상의 분체를 이용하여 세라믹 제품제조공정에는 바로 적용하기가 어려운 점이 있다.

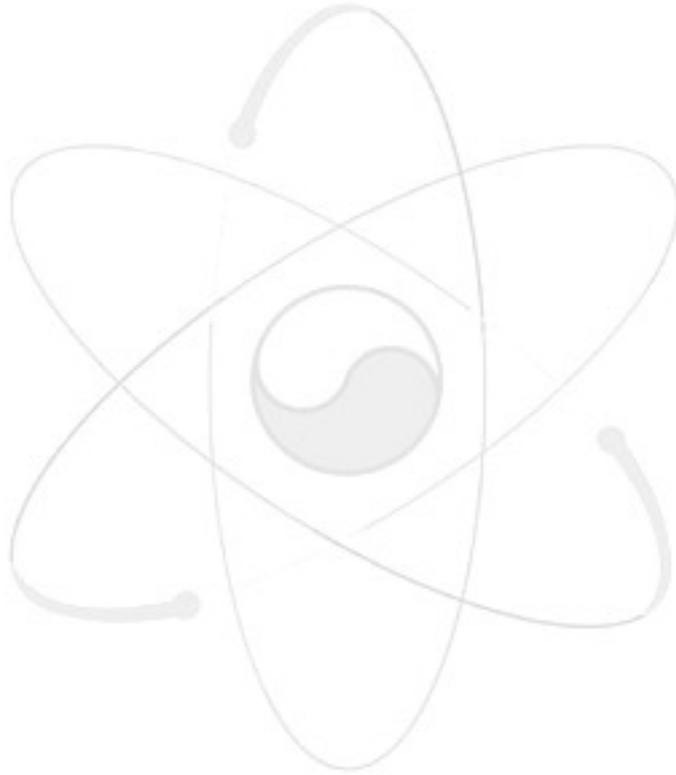
본 연구에서는 소결온도의 저하 및 요구되어지는 일정한 크기의 Grain을 형성시키기 위하여 ZrO₂ 분체를 이용하여 High Energy milling system으로 평균 입경 100 nm 이하의 슬러리를 제조함을 목적으로 하였으며, 액적의 형성시 가장 중요시 되는 유기 점도 조절 첨가제가 투입되었을때 최적의 분산과 안정성을 유지할 수 있도록 연구되었다. 이에 따라 다음과 같은 결과를 확보 할 수 있었다.

- (1) 고분산성 ZrO₂ 슬립 설계(고형분 60 wt%)
- (2) High Energy Milling을 이용한 미세입자의 응집 현상 및 분쇄 조건 확보
- (3) 유기 점도 조절 첨가제 투입 후의 경우에도 안정적인 슬립 분산성 유지 기술 확보
- (4) 용출되는 금속 이온의 억제 및 제어
: 용출되는 금속이온의 경우 유기 점도 조절 첨가제의 반응을 통하여 슬러리 상태에서 고형화가 진행되어 비드의 성형이 불가능 함
- (5) 첨가제와의 반응 및 응집에 의해 발생하는 슬립 불균일성 해소
- (6) 소결체의 소결 조건 확보

: ZrO_2 를 치밀한 소결체로 제조하기 위해서는 일반적으로 $1500^{\circ}C$ 이상의 고온으로 열처리 하였을 때 가능하나 슬립 제조시 나노크기로의 입자를 제어함으로 써 본 연구에서는 1400 이하에서 이론밀도 95% 이상의 치밀 소결체를 제조 할 수 있었다.

나. 연속식 제조장치 개발

- (1) $0.3 \sim 0.5$ mm의 크기를 갖는 제조장치 개발
- (2) 크기별에 따른 점도, 슬립 조건 확보 및 제조장치의 변화
- (3) 장치의 조건 확보를 통한 구형도 증진 및 불량률 최소화



제 2 장 국내외 기술개발 현황

제1절. 국외 현황

1. 세라믹 비드 국외 현황

세라믹 비드의 제조 방법은 크게 용융법과 소결법으로 대별된다. 소결법은 다시 세 가지로 분류되는데 몰드를 이용하는 방법 (10 mm 이상), Tumbling을 이용하는 방법 (2 mm 이상), 슬러리를 이용한 방법이 있다.

초소형 비드의 경우, 몰드를 이용하는 방법이나 Tumbling을 이용하는 방법으로는 제조가 곤란하다. 슬러리를 이용하여 제조되는 초소형 비드는 구형도가 떨어지며 물리적 특성이 좋지 않다. 그래서 초소형 비드는 주로

용융법을 이용하여 제조되나 열이력을 가져 사용 중에 쉽게 마모되는 특성을 가진다.

분쇄·분산을 위한 초소형 비드(0.3 mm이하) 및 세라믹 투사재는 그 재질에 따라 glass, zircon, zirconia의 성분을 지닌 비드가 생산되어지고 있으며, 유리비드의 경우 다국적 기업인 Syli 비드가 가장 큰 업체로 유리를 용융하여 뿌리는 방법으로 제조되고 있으나 유리 자체의 낮은 품질로 인하여 분쇄, 분산용 매체로의 사용은 거의 되지 않는다. 지르콘 비드의 경우 프랑스의 Sepr에서 세계시장을 거의 독점하고 있는 상태로서 지르코늄 실리케이트를 용융시키고 분무하여 제조하고 있다. 이와 같은 이유로 Sepr의 0.3 mm이하의 극소형 비드는 구형도 및 물성이 현저히 떨어지는 특징을 갖고 있다. 또한 대부분의 Micro-media로 사용되어지는 Sepr의 지르콘 비드 또한 위의 소형비드 제조 과정에서 부산물로 산출되는 소형의 비드를 수집하여 제거를 한 뒤 판매하기 때문에 비드의 형상 및 물성이 현저히 낮은 특징을 갖고 있다.

현재 최고의 품질을 갖고 생산하는 일본의 nikkato사는 뛰어난 물성을 가진 지르코니아 비드는 그 생산방법은 유출되지 않은 상태이며 전 세계 시장을 거의 독점으로 판매하고 있으나 매우 고가의 제품가격(450,000원/kg)과 주문 생산방식을 택하고 있어 국내에서의 수급량이 매우 불안한 실정이다.

초기의 Blasting media로는 유리 또는 규사가 주종을 이루고 있었으나, 제품의 소형화 및 정밀한 가공이 요구되어짐에 따라 현재는 Sepr사에서 생산되어지는 100 μ m 이하의 지르콘 이 Micro-media의 주종을 이루고 있다. 그러나, Sepr사의 지르콘 media는 대형 비드의 생산에서 발생하는 dust에서 수집한 것이므로 그 형상 및 물성이 현저하게 낮다. 따라서, 고급의 Micro-media로는 적합하지 못하나 media의 개발이 이루어지지 않은 상태이기 때문에 균일한 분포의 크기를 갖고 blasting 재료에 적합한 물성의 Micro-media의 개발이 요구되어지고 있다.

세라믹 복잡형상의 제품은 일본의 nikkato 및 toray사 등에서 초고속 밀 부품을 독점적으로 제조 판매하고 있으며, 미국 및 유럽에서 원자력 터빈 산업 전반의 고

내열성, 고경도등의 우수한 물성을 가진 세라믹 핵심 부품등을 생산하고 있으며, 일부 저가의 중국산 제품이 생산되고 있다.

제2절. 국내현황

1. 세라믹 비드 국내 현황

본 연구관련 사항으로의 연구 개발 진행사항은 없으며, 0.3 mm 이하의 초소형 비드는 정북산업에서 Glass의 재질을 가진 비드를 생산하고 있지만, 분쇄 및 분산용으로는 적합하지 못한 물성을 갖고 있으며, 저가의 blasting 공정에 이용되어는 실정이다. 더욱이 Micro-media의 경우 전량을 수입에 의존하고 있다. 0.3 mm 이상의 분쇄 및 분산용 비드의 경우 순수 기술로 지르코니아 미세구가 제조되고 있으나 많은 양을 수입에 의존하고 있는 실정이다.

Table 1. 국내·외 세부기술 수준 비교표

기술분류	수 준	국내(%)	국외(%)
미세구 제조 크기	0.5 mm	50	100
미세구 밀도	이론밀도 95%이상	80	100
크기균일도	±10%	60	100
구형도	단축/장축	95	95
양산화 기술	생산수율(미세구/원료)	70	90
슬러리 제조기술	-	70	95
성형기술	-	60	95
열처리기술	-	95	95

가. 초소형 비드

0.6 mm(특히 0.3 mm이하의 Blasting-media) 이하의 비드의 경우 재질에 상관없이 전량 수입에 의존하고 있으며, 나노기술 및 나노소재에 대한 기대효과 및 소비량이 증가하고 있는 시점에서 초소형 비드의 제조기술 및 양산화 기술개발이 매우 시급한 상태이다.

나. 소형 비드

국내 사용되는 대부분을 차지하는 소형 비드는 국내 생산은 글라스 또는 알루미늄 비드의 일부분을 생산하고 있으며 가장 많이 사용되고 있는 지르콘 비드의 경우 전량 수입에 의존하고 있다. 소형 비드의 종류에는 지르코니아, 지르콘, 글라스, 알루미늄 비드 등이 있으며 페인트, 비디오, 도료 업체에서 주로 사용하고 있다.

다. 중형 및 대형 비드

중형 및 대형 비드 역시 많은 양을 수입에 의존하고 있다. 현재 국내에서 유통되는 비드는 저가의 중국산이 많이 차지하고 있다.

라. 세라믹 비드의 국내외 시장규모 (억원)

시장분류	년도	1997		1998		1999		2000		2001	
		국내	국외								
분류	초소형	10	100	10	100	15	150	20	150	30	200
	소형	100	2,000	100	2,000	110	2,200	120	2,400	140	2,800
	중,대형	10	300	10	300	15	450	20	600	30	900

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제1절. 고분산성 ZrO₂ 슬립 설계

1. 요변성 제어 및 분산성 유지

지르코니아를 이용한 세라믹 소결체를 제조할 경우 상온에서 tetragonal의 상을 형성하기 위해서 Y₂O₃, CeO₂, MgO등의 안정화제를 첨가하게 되는데 본 연구에서 Y₂O₃를 첨가제로 사용하여 이트리아 안정화 지르코니아 소결체를 제조하였다.

안정화제로 첨가되는 이트리아의 경우 3 mole%로 첨가되어 공침법으로 생산되어지는 분말이 대부분의 상용분말을 이루고 있으며, 본 연구에서는 산화물상태의 mono-ZrO₂와 Y₂O₃를 조합후 분쇄·분산 및 소결을 통한 연구 또한 진행하였다.

0.3mm이하의 비드를 제조하는 방법을 구분하면, 0.3mm이상은 전동조립을 사용하여 현재 제조되고 있으며, 0.1mm이하는 유화법 등으로도 제조되어지고 있다. 본 연구에서 줄-겔과 유화법을 응용한 액적낙하법으로 소형비드를 제조하고자 하였다.

또한 이트리아 안정화 지르코니아 비드의 경우 소결온도가 1400℃ 이상의 온도에서 소결이 진행되어지며, 이에 따른 소결온도의 저하를 위하여 미립의 나노 분체를 이용하거나 소결조제로써 Al₂O₃등이 첨가되어진다. 따라서 본 연구에서 미립의 나노 크기의 슬립을 제조하고, 소결조제를 첨가하였다.

가. 지르코니아의 원료분말 특성평가

Table 2. Chemical composition of raw materials.

Compound name	Raw materials		
	3Y-TZP Conc (%)	Monoclinic ZrO ₂ Conc (%)	Al ₂ O ₃
ZrO ₂ (contain HfO ₂)	94.774	100.00	99.99
Y ₂ O ₃	5.226	ND	ND
Cl	ND	<<	ND
Ce	ND	<<	ND
Ti	ND	<<	ND
Fe	ND	ND	<<
Na	ND	ND	<<
Mg	ND	ND	<<
As	ND	<<	<<

ND : not detected

나. 고형분 50 wt% 이상의 슬립 제조 조건 확립

: 높은 고형분에서의 분쇄 분산 기술을 확보하여 높은 생산성 확보

다. 고비중 ZrO₂ 슬립 분산성 유지

: 고비중의 ZrO₂ 슬립의 고유한 특성을 이해하고 이상적인 슬러리 분산 안정성 확보

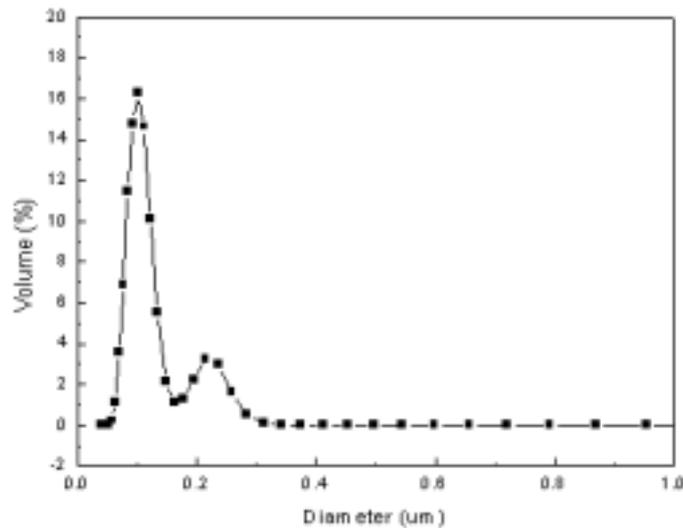


Fig. 2. Particle size distribution of Zirconia powder after attrition milling.

라. High Energy Milling을 이용하여 발생된 미세입자의 응집현상 제거

: 분쇄 이후 슬러리 중의 ZrO₂ 미세입자의 제타 포텐셜 측정 및 이를 근거로 한 최대 분산점 확보를 통한 응집현상 제어

마. 용출되는 금속 이온의 억제 및 제어

: 고 에너지를 이용한 분쇄 시 분쇄 에너지에 의한 산화물의 이온화 현상에 의해 발생하는 금속 이온의 억제 및 첨가제를 통한 이온의 제어

바. 첨가제의 반응 및 응집에 의해 발생하는 슬립 불균일성 해소

: 고비중 ZrO₂ 및 UO₂등의 산화물에 첨가되는 첨가제 선택 및 각 분산제의 특성 파악

사. 첨가제의 투입 방법 개선

: 첨가제의 투입시간 및 투입량에 따른 슬러리의 안정성 파악

아. 높은 고형분에 의한 분쇄 분산 효율 감소 억제

제2절. 지르코니아의 상안정화

순수한 지르코니아를 소결시킨 후 냉각시킬 때 약 950°C에 이르면 고온에서 안정화된 정방정 지르코니아는 단사정으로 상전이하여 이 때 동반하는 약 3~5%의 체적증가의 baddeleyite의 elastic과 fracture의 한계를 넘게 되어 시편의 균열을 초래하여 기계적 물성의 저하를 가져온다. 이러한 균열은 첨가제에 의해 방지되는데 효과적인 첨가제로 CaO와 MgO, In₂O₃, Sc₂O₃와 Y₂O₃를 포함하는 lanthanider계의 3가 산화물들, 그리고 CeO₂, GeO₂, ThO₂와 같은 4가 산화물들로 이들의 첨가는 정방정상에서 단사정상으로의 전이(t→m)온도를 실온 이하로 낮추어 고온 상들을 실온에서 안정화시킴으로 안정화제라 불린다. 지르코니아의 상 안정성은 c/a 격자 상수 비에 의해 결정되어 어떤 산화물의 첨가가 c/a비를 작게 하면 그 산화물은 t-ZrO₂의 안정화제라고 제안된 바 있다. 이것은 c/a의 감소가 정방정내의 뒤틀림의 감소를 의미하며 따라서 덜 변형된 격자구조를 갖고 있음을 의미하기 때문이다.

상온에서의 상 안정화를 시키는 또 다른 방법으로는 억제효과 및 결정입자 크기에 효과를 들 수 있다. 일반적으로 기지에 의하여 억제되지 않은 상태에 있는 순수한 지르코니아의 동질이상형 상전이시에 발생하는 압력과 온도 사이의 관계인 Clausis-Clapeyron 계수는 다음의 식과 같고, 이를 그림으로 나타내면 Fig. 3와 같다고 보고한 바 있다.

$$\begin{aligned} dP/dT(\text{pure 지르코니아}) &= -3.3 \times 10^{-2} \text{ Kbar}/^\circ\text{C} \\ &= 3.3 \text{ MPa}/^\circ\text{C} \end{aligned}$$

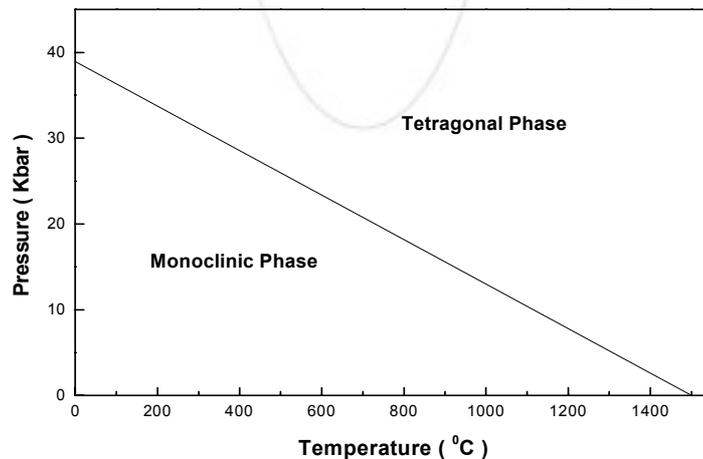


Fig. 3. Calculated phase diagram for zirconia.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 순수한 지르코니아의 경우에는 상온에는 정방정 지르코니아상을 유지하기 위해서는 38.9 Kbar(=3984 MPa)이상의 외 압력이 필요하다. 즉, 부분 안정화 지르코니아와 같이 열처리 온도와 안정화제의 양을 조절하여 미세한 정방정 입자를 38.9 Kbar이상의 내압을 가지는 강한 지지 속에 분산시켜 정방정을 상온까지 안정화시킬 수 있다.

Garvie는 안정화 지르코니아가 상온에서 안정화되는 이유를 입자크기효과 면에서 관찰 하였다. 임계입자 크기에서 정방정지르코니아와 단사정지르코니아가 평형을 이루고 있다면 총 자유에너지는 평형을 이루게 된다. 즉,

$$G_m + \gamma_m A_m = G_t + \gamma_t A_t$$

G : molar free energy of ZrO_2 (cal/mol)

γ : 표면에너지(cal/cm²)

A : molar surface(cm²/mol)

첨자인 m인 t는 각각 단사정과 입방정 지르코니아를 나타낸다. 그런데, 상온에서는 $G_m < G_t$ 이므로, $A_m > A_t$ 가 성립하므로 $\gamma_m > \gamma_t$ 이다. 따라서 Fig. 4에서 나타낸 것과 같이 지르코니아의 입자가 임계크기보다 작아지면 단사정 지르코니아의 표면에너지 증가가 정방정 지르코니아의 표면에너지 증가보다 크기 때문에 $G_m + \gamma_m A_m = G_t + \gamma_t A_t$ 인 경우가 생겨서 정방정 지르코니아가 상온에서도 안정하게 된다.⁸⁾

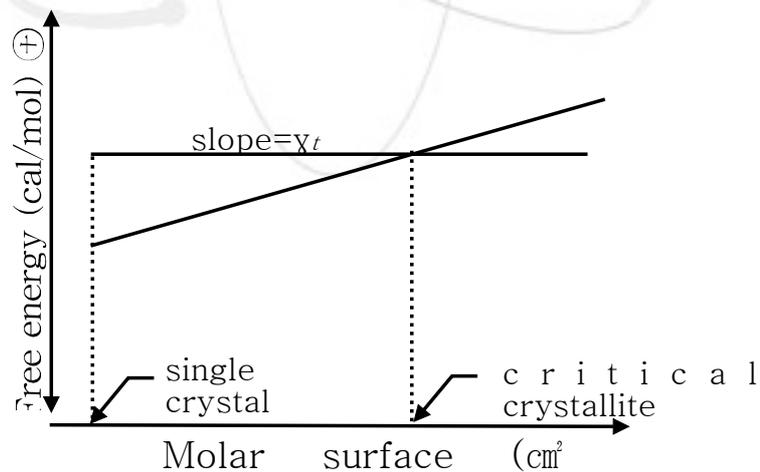


Fig. 4. Schematic free-energy diagram of monoclinic phase and tetragonal phase ZrO_2 .

제3절. 지르코니아의 파괴인성증진기구

지르코니아의 파괴인성증진기구는 여러 가지로 제안되고 있지만 그 중에서 대표적인 것이 transformation toughening, microcrack toughening, 그리고 crack deflection, 등이며 실제 계에서는 이들이 단독 혹은 복합적으로 작용하고 있다.

1. Transformation toughening

Transformation toughening은 본 연구에 출발 원료로 사용한 준 안정화 지르코니아와 입방정 내부에 정방정이 석출된 부분 안정화 지르코니아에 적용되는 파괴인성증진기구로 파괴 균열 선단의 응력 장애 존재하는 준 안정상인 정방정이 단사정으로의 응력 유기 상 변태를 일으켜 균열 선단으로부터 에너지를 흡수함으로써 파괴장도 및 파괴인성이 증진된다는 이론이다. Fig. 5는 이러한 과정을 도식적으로 나타낸 것인데 균열부근의 정방정이 단사정으로 변화하면서 에너지를 흡수하고 또한 상전이에 수반된 부피팽창이 기지에 압축응력을 유발하여 균열의 전파를 막는 과정을 보여주고 있다.

즉, 상전이시의 구체적인 에너지 흡수기구는 마르텐사이트 변태로 전단변형 에너지가 소성분산 되는 것과 정방정상에서 단사정상으로 전이 시 수반되는 부피변화에 의한 균열선단의 탄성변형에너지의 감소의 두 가지로 요약된다.

이 이론은 입방정 내부에 정방정상이 석출한 부분 안정화 지르코니아 나 정방정상으로 이루어진 TZP(Tetragonal Zirconia Polycrystals)소결체의 경에 적용될 수 있으며, 상온까지 유지된 정방정상의 존재가 재료의 인성증진에 매우 중요한 역할을 한다는 것을 설명해주고 있다.

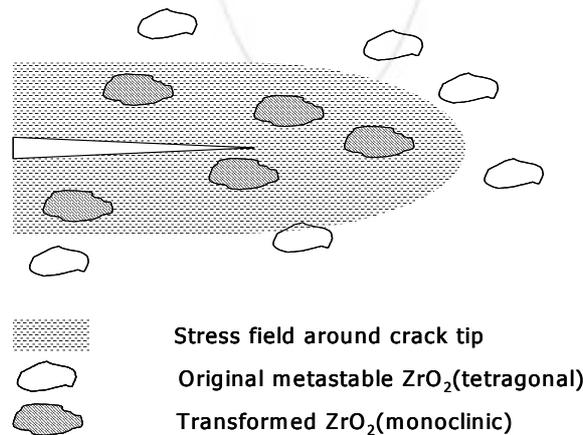


Fig. 5. Schematic illustrating the transformation toughening.

2. Microcrack toughening

기지 속에 포함된 정방정이 냉각 시 단사정으로 변태하게 되면 3~5 vol%의 부피팽창에 의해서 기지에 미세균열이 유발된다. 이때 균열이 외부에서 전파되면 이러한 미세균열들은 균열전단의 응력 장을 확장시킨 역할을 하며 또한 전파된 균열이 미세균열에 의해서 여러 가지로 분산되어 에너지가 흡수되게 된다.

Fig. 6에 이러한 과정을 도식적으로 나타내었다.

이 기구는 정방정기지, 예를 들어 입방정 지르코니아가 알루미늄나 속에

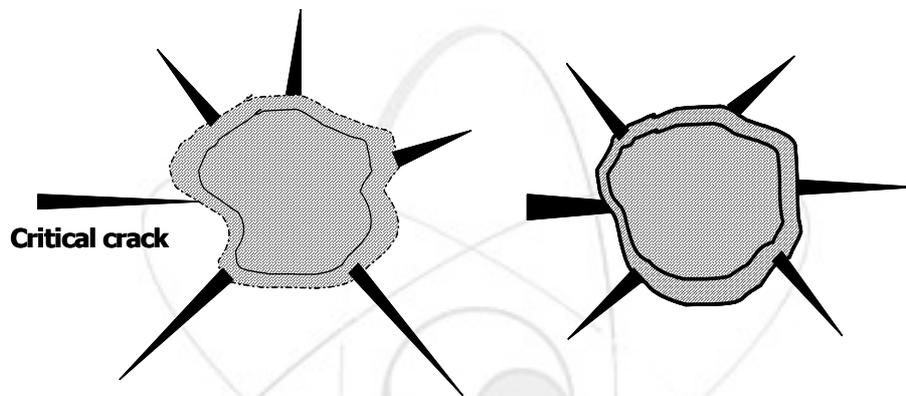


Fig. 6. Schematic illustrating the microcrack toughening.

분산되어 있고 냉각 시에 단사정으로 대부분 변태하는 경우에 적용될 수 있으며 여기에서 중요한 변수는 분산입자의 입계크기, 형상, 미세균열의 밀도 등이 된다.

Lange는 에너지 균형에 근거를 두고

$$Dc \geq C/\sigma_{mc}^2$$

위의 식에 따라 기지내의 인장응력이 증가하면 균열을 형성시키는 입계크기가 감소되면서 작은 입자에 의해서도 미세균열이 생성될 수 있다고 하였다. 식에서 Dc 는 균열을 생성하는 입계 입자크기 그리고 σ_{mc} 는 기지에 미치는 인장응력에 해당한다. 특히, 알루미늄을 기지로 이용하는 경우, 정방정 지르코니아의 전이에 의한 체적팽창이 유발된 기지내의 인장응력은 지르코니아와 접하는 위치에서 파괴응력보다 크게 되어 기지에 미세균열이 유발된다.

또한 이 기구가 적용되는 경우에는 열 충격 저항을 증진시킬 수 있다.

열 충격 저항성 R은

$$R = \sigma_f / a \cdot E$$

로 다음의 식으로 표시되는데 여기서 σ_f 는 파괴강도, a 는 열팽창계수 그리고 E 는 탄성계수이다. 따라서 σ_f 가 증가되거나 a 와 E 가 감소하면 열충격 저항성이 증가하게 되는데 특히 미세균열이 재료내부에 존재하면 E 가 감소하게 되는 바 이에 따라 R 가 증가하게 된다.

3. Crack deflection

진행하고 있는 균열선단 부근에 어떠한 불균일성 때문에 균열선단에서 진행방향이 교란되는 경우 에너지가 감소된다. 즉 국부적인 응력장이나 강한 이차상 등에 의해 균열이 굴절되는 과정에서 균열전파의 구동력이 감소하게 된다.

Fig. 7에는 막대 형 이차 상에 의해 균열이 비틀어지는 과정을 나타낸 것이다. 이와 같이 불규칙적으로 배열된 이차상의 부피 분율과 단축장축의 비에 의해서 영향을 받게 되며 원천적으로 온도나 입자크기에는 의존하지 않는다. 예를 들어 고온에서의 부분안정화 지르코니아의 인성증진은 정방정상의 변화가 없기 때문에 이 기구를 설명할 수 있다.

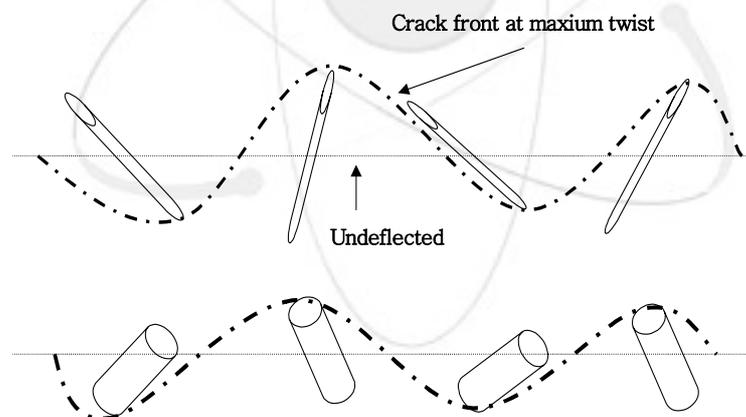


Fig. 7. Schematic illustrating of the twisting of a crack between rod-shaped particles.

4. 변태 강화 지르코니아

1975년 Garvie 등이 정방정-단사정의 응력 유기 상변태의 강인화 기구를 보고한 이래, 변태 강화 지르코니아(Transformation Toughened Zirconia, TTZ)가 새로운 형태의 기계·구조용 세라믹스로서 주목받기 시작하였다.

변태 강화 지르코니아는 대표적으로 부분 안정화 지르코니아(Partially Stabilized Zirconia, PSZ), 지르코니아 분산 세라믹스, 준 안정화 지르코니아(Tetragonal Zirconia Polycrystal, TZP)로 분류 된다.

부분 안정화 지르코니아는 MgO, CaO를 안정화제로 첨가한 Mg-PSZ계 세라믹스와 Ca-PSZ계 세라믹스의 2종류가 주류이다. 이것은 입방정 영역에서 소결하고 이를 다시 입방정과 정방정의 2상 영역에서 열처리하여 입방정 입자 내부에 정방정 석출물을 형성시켜, 기계적 특성을 개량한 것이 특징이다. 특히 최근에는 매우 높은 파괴인성과 최고의 Weibull계수 40~50을 갖는 Mg-PSZ계 세라믹스가 보고 되고 있다.

지르코니아 분산 세라믹스는 Al_2O_3 , mullite, Si_3N_4 , hydroxyapatite 등의 세라믹스 matrix에 정방정 지르코니아를 분산시켜, 기계적 특성을 개량한 재료이다. 대표적으로 지르코니아를 제 2상으로 분산시킨 고 인성 Al_2O_3 (zirconia toughened alumina, ZTA)를 들 수 있으며, ZTA의 기계적 성질은 안정화제의 종류와 함량에 의해서 결정되는 지르코니아의 특성에 의존하며, 상 변태율과 소결온도와 Al_2O_3 함량, 밀도와 정방정상의 양들 간의 상호관계에 의하여 결정된다고 보고 된바 있다.

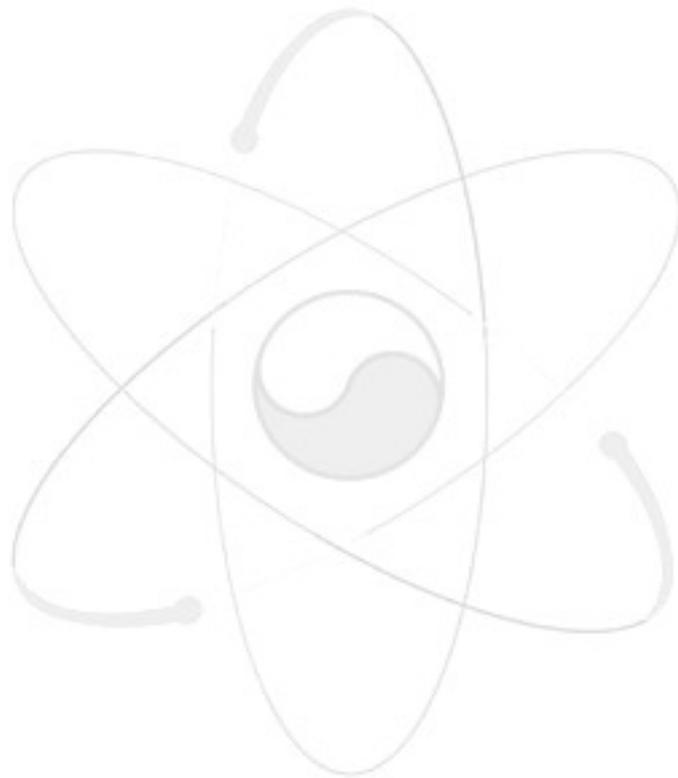
준 안정화 지르코니아는 Y_2O_3 , CeO_2 를 안정화제로 첨가한 Y-TZP계 세라믹스와 Ce-TZP계 세라믹스의 2종류가 주류이다. 준 안정화 지르코니아는 부분 안정화 지르코니아와 달리, 소결온도가 상대적으로 낮고 소결 스케줄의 제어가 가능 할 뿐만 아니라, 거의 정방정의 미립입자로 이루어진 재료로 조대한 입방정과 미립의 정방정의 2상이 공존하는 불 균질한 미세구조를 가진 부분안정화 지르코니아 보다 높은 파괴인성 및 파괴강도를 나타내는 것으로 알려져 있다.

준 안정화 지르코니아 중에서도 열적 안정성은 다소 떨어지지만, 파괴강도 및 파괴인성이 뛰어난 Y-TZP계 세라믹스가 기계·구조용 재료로 보편적으로 사용되고 있다.

Y-TZP계 세라믹스의 제조 방법에 있어서 공침법, Y_2O_3 코팅 법 및 졸겔법에 의해 제조 되고 있는데, 최근 몇 년 동안 Y-TZP계 세라믹스의 제조에 있어서 Y_2O_3 를 코팅에 의한 방법이 공침법으로 제조한 것보다 뛰어난 물성을 나타내기 때문에 더욱 관심을 모으고 있다. 그러나 현재에는, 더 이상 Y_2O_3 를 코팅하여 제조한 Y-TZP계 세라믹스는 상업적으로 제조하지 않고 있다.

Y-TZP계 세라믹스는 보통 1400~1600°C 소결 온도에서 이론 밀도에 가까

운 높은 밀도를 나타내는 것으로 알려져 있으며, Y-TZP계 세라믹스의 기계적 물성은 응력에 따른 정방정에서 단사정으로 상전이도 차이에 의해 결정되는데, 이러한 정방정상에서 단사정상으로의 상전이도는 첨가제의 영향, 입자의 크기의 영향으로 들 수 있다. 일반적으로 Y-TZP계 세라믹스의 상전이는 소결 후 냉각 시 상전이를 일으키는 임계 범위 내에서 Y_2O_3 의 함량이 작으면 작을수록 입자의 크기가 클수록 상전이도 높아지기 때문에 기계적 물성이 증진 되는 것으로 보고 되고 있다.



제4절. 미세구 제조조건 및 소결 밀도 증진

1. 연속식 미세구 제조 시스템 개발 및 소결 조건 확보

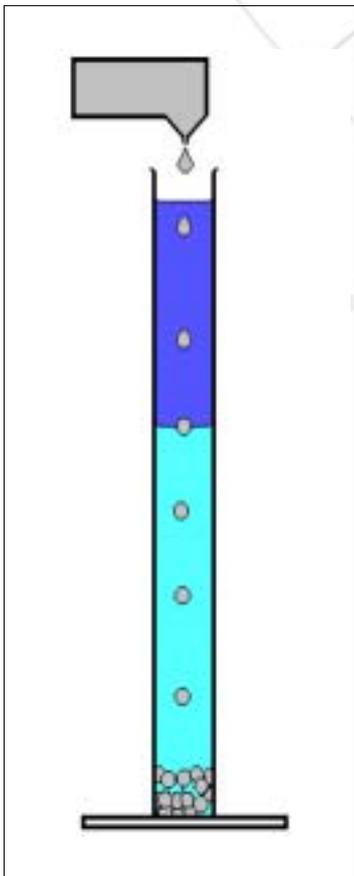
가. 원료 혼합 및 분쇄

3Y-TZP와 단사정지르코니아와 Al_2O_3 의 혼합 및 분쇄를 위해 수직 어트리션 밀을 이용하여 2시간 동안 습식 분쇄하였으며, 이때 어트리션의 jar와 pin은 ZrO_2 로 제조된 것을 사용하였다. 그리고 응집체를 배제하기 위한 분산제로써 PCA(폴리 카르본산 암모늄)를 사용하였다.

분쇄가 완료된 슬러리를 채취하여 1시간동안 스티어를 이용해 회전시켜 기포를 제거 하였다.

나. 액적낙하법에 전기적 방법을 복합화를 통한 0.3 mm 크기의 미세구 제조 시스템 개발

: 구형도 증진 및 미세구 제조 시스템 구현



공 정	내 용
◆ 슬러리 조합	세라믹 분말, 용매, 바인더, 계면활성제의 조합
◆ 액체 선택	구형화 영역과 고형화 영역의 액체 선택
◆ 슬러리 방울낙하	노즐의 입구 크기를 조절하여 원하는 불의 크기를 조절
◆ 구형화	구형화 영역을 통과시켜 방울의 구형화
◆ 고형화	치환 염에 의한 바인더의 고화, 삼투압에 의한 불 내부 용매추출
◆ 건조	남아있는 용매의 건조
◆ 소성	각 재료의 열처리 조건에 따른 소성

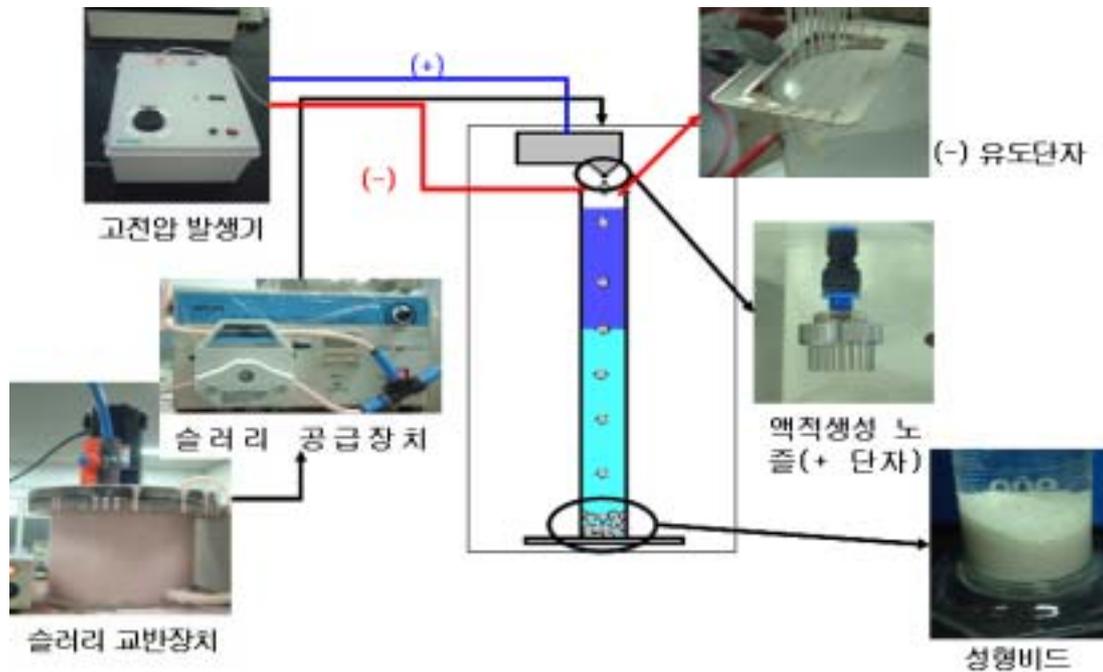


Fig. 8. Equipment of Droplet method added Electronic method.

다. 연속식 (폐기물 최소화) 제조장치 개발

: 산업 폐기물의 극소화 및 생산효율의 극대화를 위하여 연속 생산 시스템 개발

라. 0.3 ~ 1.0 mm의 건조 미세구 제조를 위한 슬러리 점도 조건 확립 및 제조장치 변화

: 크기별 미세구 제조를 위한 슬러리의 점도 및 조건 확립을 통한 미세구 크기의 제어기술 확립

마. 소성온도 : 1400°C 이하 조건 확립

: 슬러리의 분쇄 분산 효율 극대화를 통한 평균입도 감소를 통한 소결조건 재구성하였으며, 결정상분석을 통한 100%의 tetragonal 상이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

(소결시간의 조절을 통한 Grain 크기 제어)

2. 소결체의 결보기 밀도

3Y-TZP에 첨가제의 종류와 첨가 양에 따른 소결체의 결보기 밀도 변화를 Fig. 9에 나타내었다.

결보기 밀도를 관찰한 결과, 3Y-TZP에 단사정지르코니아만을 첨가한 시편의 경우, 17YT시편을 제외한 모든 시편에서 단사정지르코니아의 첨가 양과 소결온도와 상관없이 비슷한 경향을 나타내는 것을 알 수 있었으며, 1400~1450°C 소결구간에서 가장 높은 밀도를 나타내는 것을 확일 할 수 있었다. 그러나 17YT시편에서 소결 밀도가 가장 낮았는데, 이는 다량의 단사정지르코니아가 첨가됨에 따라 안정화제인 Y_2O_3 의 전체적인 함량이 감소하여 고온 안정상인 정방정상이 상온에 안정화 되지 못하고 단사정상으로 상전이를 일으켰기 때문으로 사료된다. 정방정상에서 단사정상으로 상전이를 일으키게 되면 3~5 vol%의 부피팽창에 따른 미세균열을 야기 시키기 때문에 결과적으로 밀도의 저하 및 기계적 물성의 저하를 가져온다.

3Y-TZP에 단사정지르코니아와 Al_2O_3 를 동시에 첨가한 시편의 경우, 3Y-TZP에 단사정지르코니아만을 첨가한 시편과 달리 현저하게 소결온도가 낮아진 것을 확인 할 수 있었으며, 1350~1400°C의 소결구간에서 가장 높은 결보기 밀도를 나타내었다.

세라믹스의 소결성을 향상시키는 방법으로는 입자의 크기를 미세하게 하여 물질의 이동거리를 감소 및 표면에너지를 증가시킴으로써 소결 구동력을 높이는 방법, 액상 소결을 유도하는 방법, 정수압 성형에 통한 성형밀도의 향상에 따른 소결 증진 법, 소결 촉진제의 첨가에 의한 소결향상법 등이 알려져 있다.¹⁸⁾ Y-TZP계 세라믹스의 경우, 위의 4가지 중에서도 소결촉진제 첨가에 의한 소결성 향상효과가 큰 것으로 보고 되고 있다. Y-TZP계 세라믹스의 대표적인 소결 첨가제로는 SiO_2 , CuO , MnO , MgO , Al_2O_3 등이 알려져 있으며, 첨가제들은 소결온도를 저하시켜 줄 뿐만 아니라, 미세한 입자를 얻을 수 있게 해준다. 특히, Al_2O_3 는 Y-TZP계 세라믹스에서 기계적 물성과 소결 성을 향상시켜주는 가장 효과적인 소결 첨가제로 현재 산업에서 가장 널리 이용되고 있다. 그리고 Y-TZP계 세라믹스에 미량의 Al_2O_3 첨가는 3Y-TZP의 Zr^{+4} 이온과 Al_2O_3 의 Al^{+3} 치환 확산에 의한 산소 공공이 형성되어 물질의 이동을 촉진 시키는 것으로 알려져 있다. 결국, 각 조성에 대한 Al_2O_3 의 첨가에 따른 소결온도의 저하는 Al_2O_3 의 Al^{+3} 이온과 3Y-TZP의 Zr^{+4} 이온의 치환에 따른 공공의 형성 때문으로 사료된다.

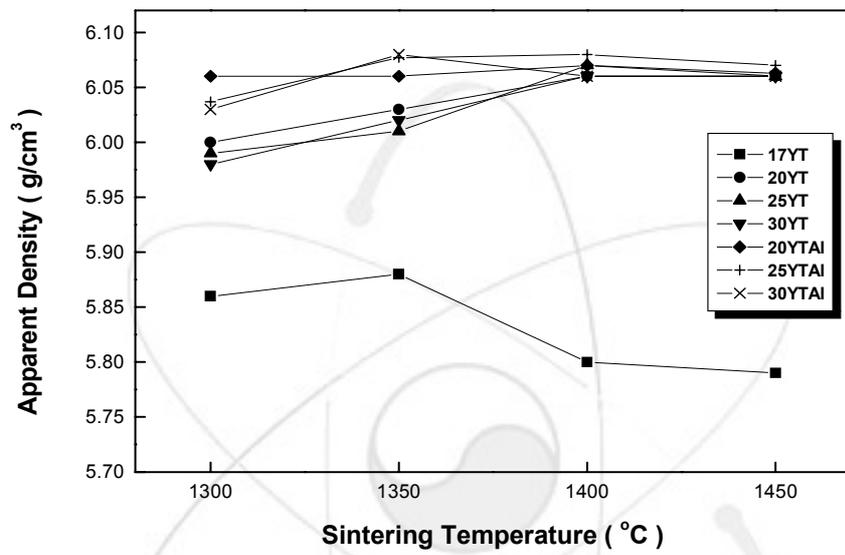


Fig .9. Apparent density of the specimens sintered at various temperatures.

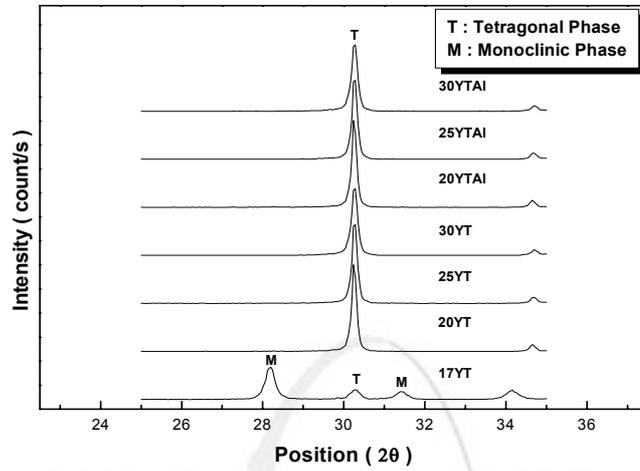
3. ZrO₂ 소결시편의 결정상 분석

각 조성 및 소결 온도에 따른 결정상 분석에 대한 결과를 다음의 Fig. 10, Fig. 11에 나타내었다.

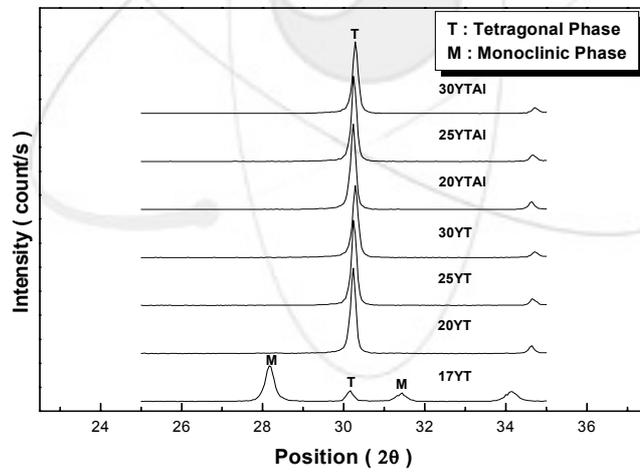
결정상 분석을 관찰한 결과, 3Y-TZP에 단사정지르코니아를 첨가 시, 다량의 단사정상을 첨가했음에도 불구하고, 대부분의 시편에서 정방정상만이 나타나는 것을 알 수 있었다. 그러나 17YT시편에서는 다량의 단사정상이 나타나는 것을 확인 할 수 있었으며, 소결온도가 증가하면 할수록 단사정의 양이 다소 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

지르코니아의 상 분포는 기계적 물성의 변화에 중요한 요인으로 작용하며, 지르코니아의 상 분포는 안정화제의 함량과 입자의 크기는 중요한 요인으로 작용한다. 그리고 20YT, 25YT 그리고 30YT의 시편의 경우, 다량의 단사정지르코니아를 첨가 함에도 불구하고 정방정상만이 나타난 것은 3Y-TZP에 고용되어 있는 Y₂O₃의 Y⁺³의 이온과 단사정지르코니아의 Zr⁺⁴의 이온과의 치환에 의한 안정화 효과로 판단되어 진다. 그리고 17YT 시편에서의 다량의 단사정상의 검출은 앞의 결보기 밀도에서도 살펴볼 수 있듯이 전체적인 Y₂O₃의 함량이 감소 및 소결 온도의 상승에 따른 입자크기효과에 의해 고온 안정상인 정방정상이 상온에 안정화 되지 못하고 단사정상으로 상전이를 일으켰기 때문으로 사료된다.

3Y-TZP에 단사정지르코니아와 Al₂O₃를 동시에 첨가 시, 온도와 첨가량에 상관없이 대부분의 시편에서 정방정상만 나타나는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 미량의 Al₂O₃첨가는 결정상에 변화에 아무런 영향을 주지 않은 것을 확인 할 수 있었다.

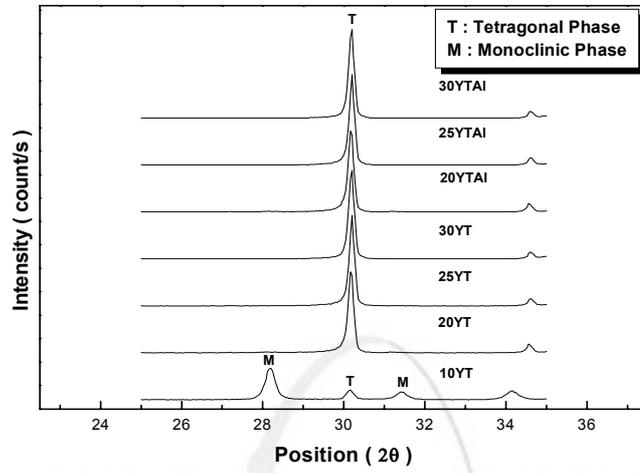


(a)

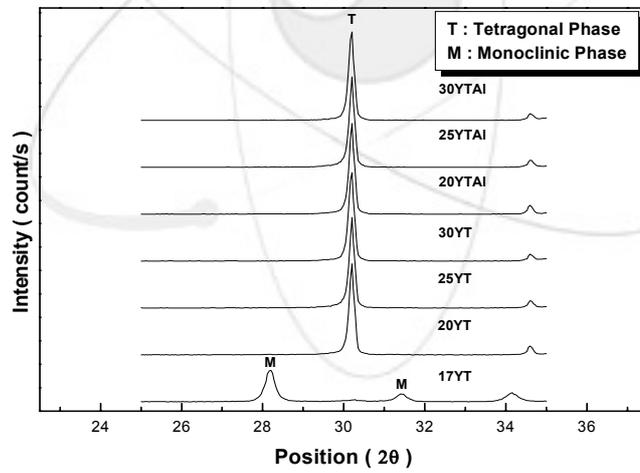


(b)

Fig. 10. XRD patterns of all samples sintered at (a)1300°C, (b)1350°C.



(a)



(b)

Fig. 11. XRD patterns of all samples sintered at (a)1400°C, (b)1450°C.

4. ZrO₂ 소결 시편의 미세구조

각 조성 및 온도에 따른 미세구조 및 입자의 크기측정 결과를 다음의 Fig. 12, Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15, Fig. 16에 나타내었다.

3Y-TZP에 단사정지르코니아를 첨가한 경우, 다량의 단사정지르코니아를 첨가 했음에도 불구하고 17YT시편과 1300℃의 소결 구간을 제외한 모든 시편에서 치밀한 미세구조를 가지는 것을 확인 할 수 있었으며, 1300℃에서 소결한 대부분의 시편에서 약간의 기공을 관찰 할 수 있었다. Y-TZP계 세라믹스의 경우, 1400 ~ 1600℃의 소결 구간에서 치밀화가 이루어진다고 보고 되고 있으며, 1300℃에서 약간의 기공이 관찰되었는데, 이는 겉보기 밀도에서도 확인 할 수 있듯이 1300℃ 소결온도에서는 완전히 소결이 이루어지지 않는 것으로 판단된다. 그리고 1450℃도에서 소결한 17YT 경우, 다수의 기공을 함유한 미세구조를 가지는 것을 관찰 할 수 있었는데, 이는 앞에 겉보기 밀도와 결정상 분석에서도 언급했듯이, 전체적인 Y₂O₃의 감소 및 소결 온도의 상승에 따른 입자크기효과에 의한 상전이(정방정상(t)→단사정(m))로 미세균열이 발생했기 때문으로 판단된다.

그리고 단사정지르코니아의 첨가량이 증가 할수록 다소 불 균질한 입 성장을 하는 것을 확인 할 수 있었으며, 소결 온도가 증가하면 증가할수록 원자의 이동이 활발해져 입자의 성장을 하는 것을 Fig. 12, Fig. 13에서 확인 할 수 있다.

3Y-TZP에 단사정지르코니아와 Al₂O₃를 동시에 첨가 한 경우, Al₂O₃는 지르코니아 입자와 상대적인 콘트라스트 차이에 의하여 검은 점 형태로 나타났으며, 제2상으로 분산되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 단사정지르코니아 만을 첨가한 시편과 달리 모든 온도영역에서 치밀한 미세구조를 가지는 것을 Fig. 14, Fig. 15에서 관찰 할 수 있었다.

선 절단법(line intercept method)에 의한 입자의 크기 측정결과를 다음의 Fig. 16에서 나타내었다. 입자의 크기 측정한 결과, 대체적으로 단사정지르코니아의 첨가량이 증가 할수록 입자의 크기가 커지는 것을 확인 할 수 있었으며, 미량의 Al₂O₃의 첨가 시에는 입 성장을 유발하는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 Y-TZP계 세라믹스의 입 성장은 소결 조제의 첨가 및 입계의 yttrium segregation이 중요한 요인으로 작용하는 것으로 보고 되고 있으며, yttrium segregation에 의해 yttrium이 입계에 편석 되면 입 성장을 억제하는 것으로 보고 되고 있다. 즉, 전체적인 Y₂O₃의 함량감소에 따른 입 성장은 입계에 편석 된 yttrium의 양에 의한 것으로 사료되며, Al₂O₃의 첨가에 따른 입 성장은 앞의 밀도에서도 관찰 할 수 있듯이, 공공형성에 따른 입자의 이동이 원활하게 이루어 졌기 때문으로 사료된다.

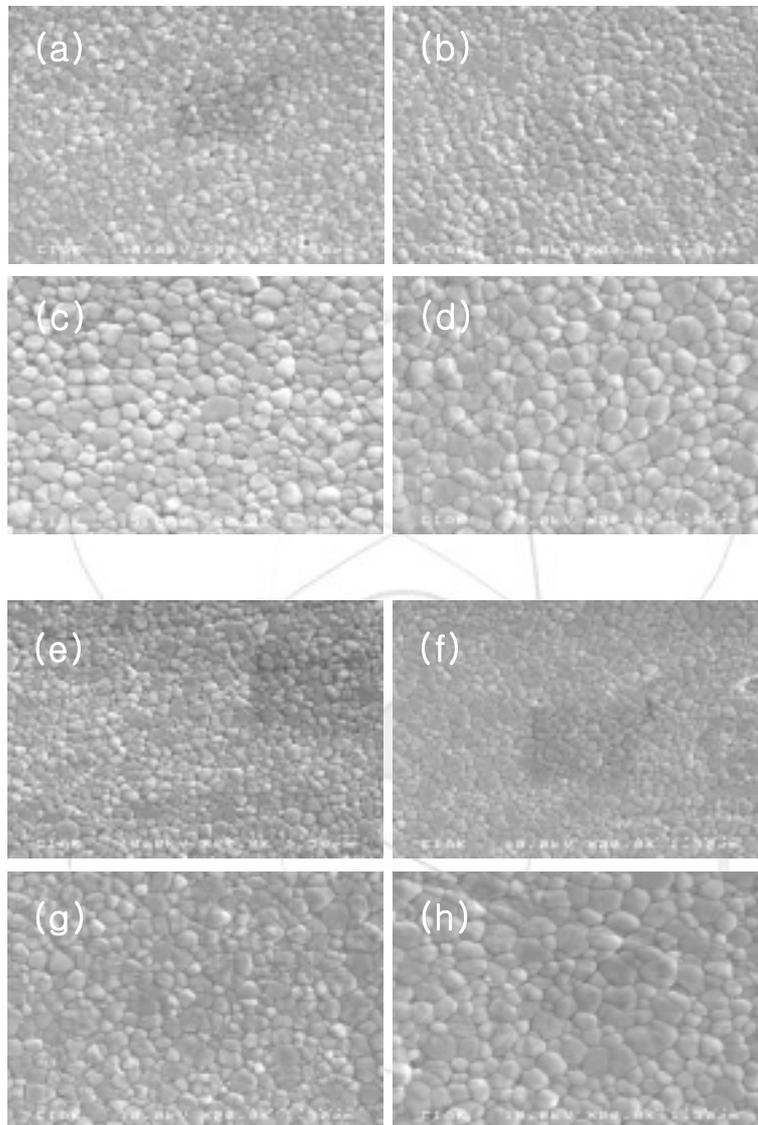


Fig. 12. SEM images of 30YT specimens sintered at 1300°C(a), 1350°C(b), 1400°C(c), 1450°C(d) and SEM images of 25YT specimens sintered at 1300°C(e), 1350°C(f), 1400°C(g), 1450°C(h).

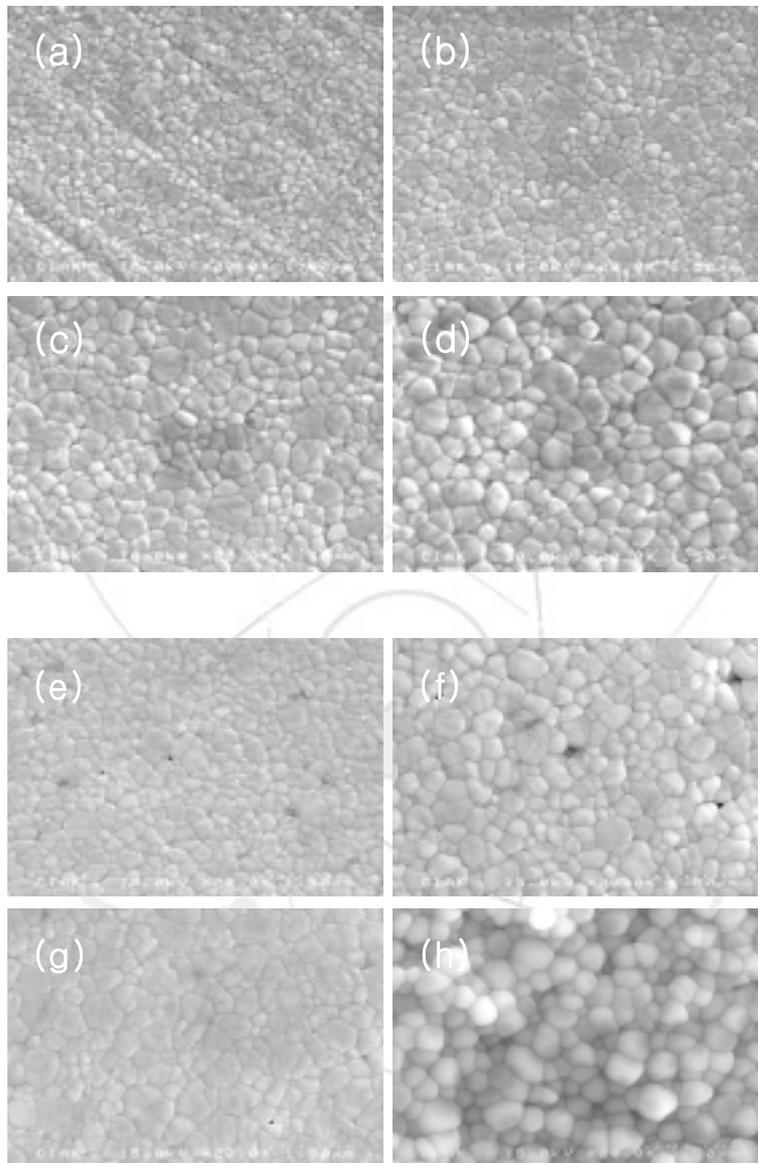


Fig. 13. SEM images of 20YT specimens sintered at (a)1300°C, (b)1350°C, (c)1400°C, (d)1450°C and SEM images of 17YT specimens sintered at (e)1300°C, (f)1350°C, (g)1400°C, (h)1450°C.

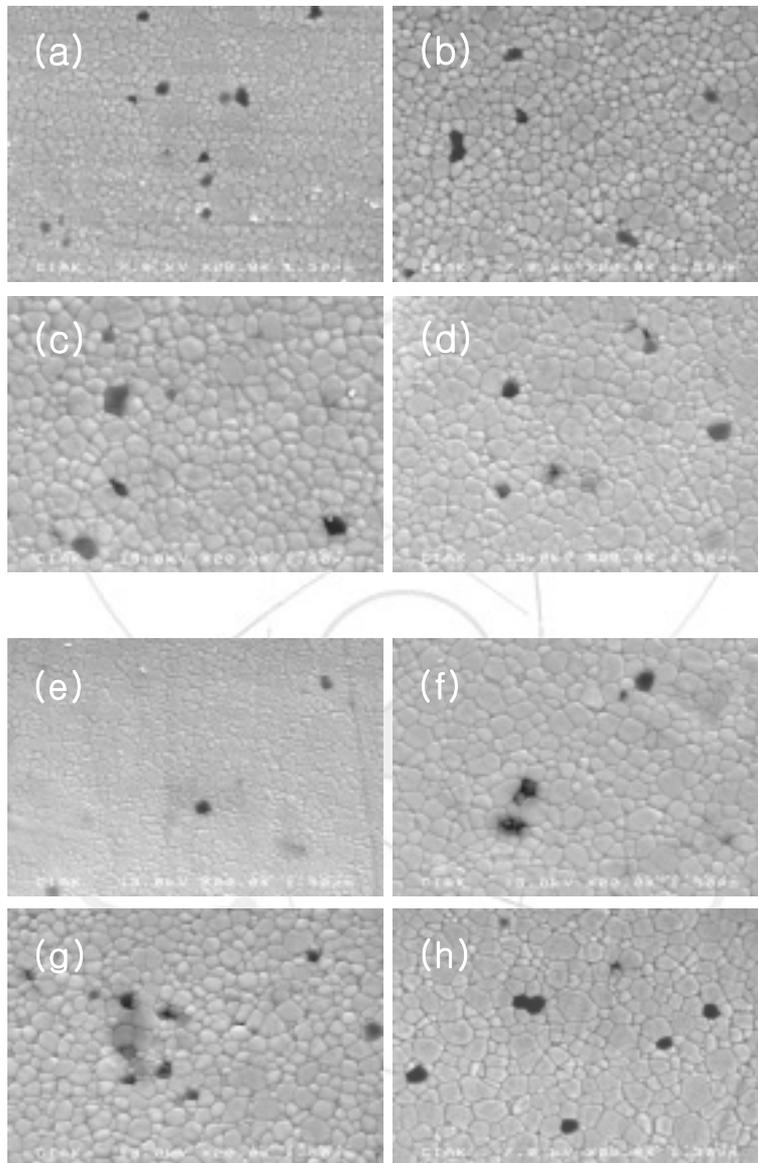


Fig. 14. SEM images of 30YTAI specimens sintered at (a)1300°C, (b)1350°C, (c)1400°C, (d)1450°C and SEM images of 25YTAI specimens sintered at (e)1300°C, (f)1350°C, (g)1400°C, (h)1450°C.

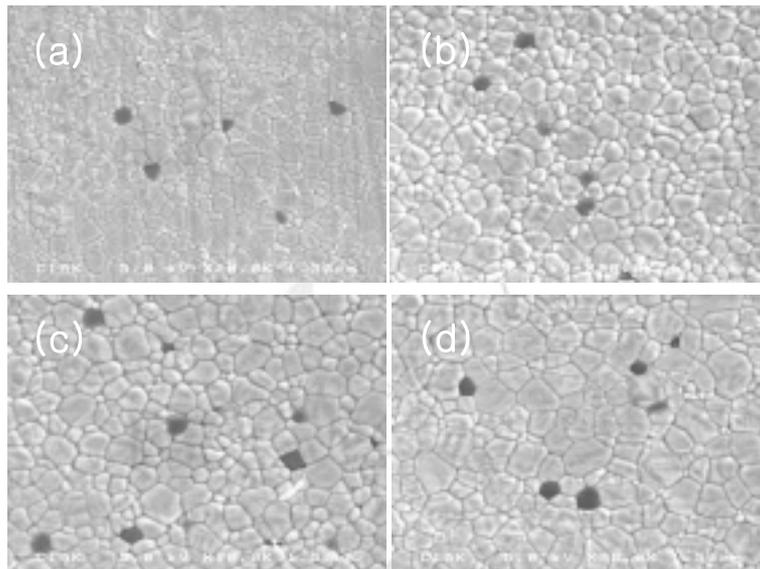


Fig. 15. SEM images of 20YTA1 specimens sintered at (a)1300°C, (b)1350°C, (c)1400°C, (d)1450°C.

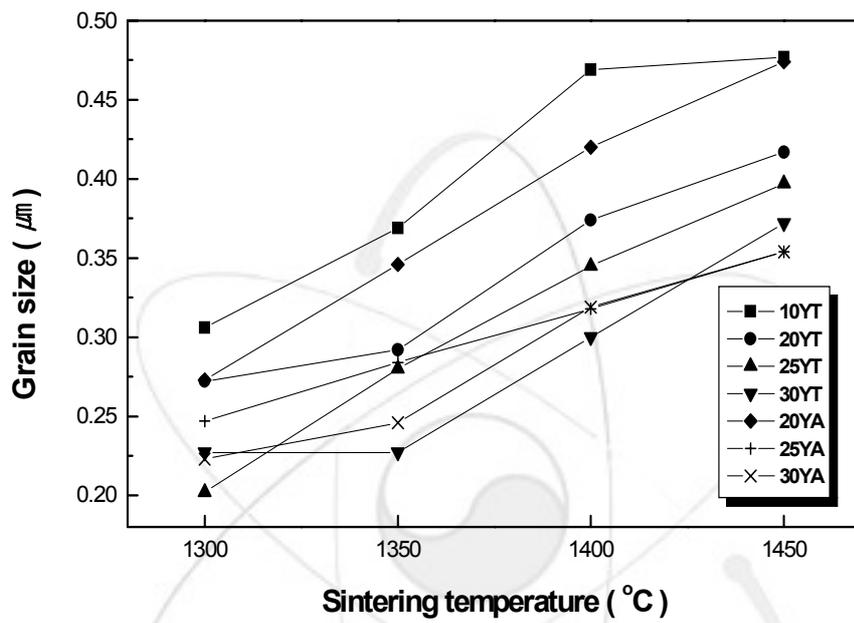


Fig. 16. Grain size of the samples sintered at various temperatures.

5. ZrO₂ 소결시편의 기계적 물성

가. 소결체의 미세경도

각 조성 및 온도의 따른 압자압입법(indentation technique)에 의한 미세경도의 측정결과를 Fig. 17에 나타내었다.

미세 경도를 측정한 결과, 3Y-TZP에 단사정지르코니아만을 첨가한 경우, 소결온도 1450°C의 30YT시편에서 가장 높은 경도 값을 나타내었으며, 단사정 첨가량이 증가하면 할수록 경도 값은 다소 감소하였고, 특히 41wt%의 단사정지르코니아를 첨가한 17YT시편에서 급격하게 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 17YT시편의 제외한 모든 시편에서 소결온도에 따른 치밀 화가 진행됨에 따라 경도 값이 다소 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

Al₂O₃와 단사정지르코니아를 동시에 첨가한 경우, 단사정지르코니아만을 첨가한 시편보다 경도는 증가하는 것을 확인 할 수 있었으며, 30YTA1시편에서 가장 높은 경도 값을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Y-TZP계 세라믹스에서 경도 값은 밀도, 입자의 크기, 상의 조성에 밀접하게 관계¹²⁾하며, 또한 파괴 시 생성된 단사정량과 거의 선형적으로 역비례한다.²⁴⁾ 단사정지르코니아의 첨가량에 따른 경도의 감소는 안정화제인 Y₂O₃의 전체적인 양의 감소에 따른 응력 유기 상변태의 증가로 소성 변형량이 증가했기 때문으로 사료된다. 특히, 41wt% 시편의 경우, 1000 Hv이하의 낮은 경도 값을 나타내었는데, 이는 겉보기 밀도와 결정상 분석에서도 확인 할 수 있듯이, 정방정상(t)에서 단사정(m)으로의 상전이에 의한 부피팽창으로 미세균열이 발생하였기 때문이다. 그리고 Al₂O₃의 첨가에 따른 경도 값의 증가는, Al₂O₃의 첨가에 인한 응력 유기 변태량의 감소에 따른 소성 변형량의 감소²⁵⁾와 함께, Y-TZP계 세라믹스에 보다 경도가 큰 Al₂O₃의 분산에 의한 소성 변형량이 감소했기 때문으로 판단된다.

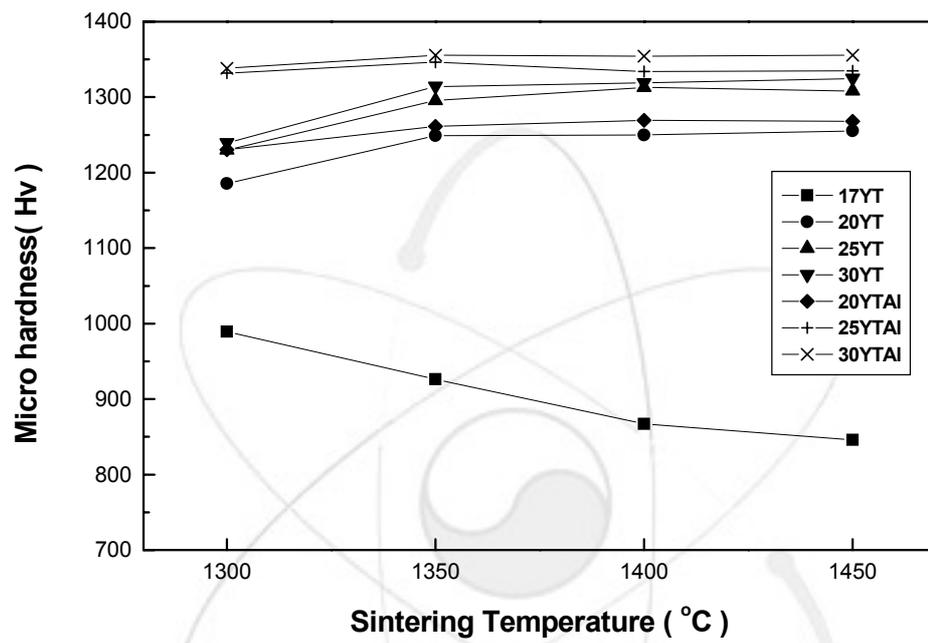


Fig. 17. Microhardness of the specimens sintered at various temperatures.

5. ZrO₂ 소결시편의 파괴인성

가. 소결체의 파괴인성

각 조성 및 온도의 따른 압자압입법(indentation technique)에 의한 파괴인성의 측정결과를 다음의 Fig. 18에 나타내었다.

파괴인성을 측정한 결과, 3Y-TZP에 단사정지르코니아만을 첨가한 경우, 소결온도 1450°C의 20YT시편에서 가장 높은 파괴인성치를 나타내었으며, 17YT시편을 제외 한 모든 시편에서 단사정지르코니아의 첨가량이 증가할수록 파괴인성은 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 소결온도에 증가에 따라 치밀 화가 진행됨에 파괴인성은 다소 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 17YT 경우, 로냉 시 정방정에서 단사정으로의 상전이에 의한 부피팽창으로 크랙이 발생하여 파괴인성을 측정 할 수 없었다.

단사정지르코니아와 Al₂O₃를 동시에 첨가한 시편의 경우, 파괴인성의 향상은 확인 할 수 없었다.

세라믹스 중에서도 지르코니아는 상대적으로 높은 파괴인성 치를 가지고 있으며, 이는 균열선단의 응력장 내에 존재하는 준안정상인 정방정상이 균열전파에너지를 흡수하여 응력유기 상 변태(stress-induced phase transformation)에 의한 것으로 알려져 있다. 이러한 응력유기 상 변태는 안정화제의 양, 입자의 크기 및 형상, 기지상의 억제, 입계상과 같은 미세 구조적 또는 조성 변수에 의해서 크게 영향을 받으며, 특히, Y-TZP계 세라믹스의 경우, 상온에서 상전이를 일으키는 입계 범위 내에서 안정화제인 Y₂O₃의 함량이 작을수록 입자의 크기가 크면 클수록 상전이도가 증가하여 파괴인성은 증진되는 것으로 보고 되고 있다.

본 실험에서는 Y₂O₃ 함량 및 입자의 크기에 대한 파괴인성의 영향을 고찰하기 위해 다음의 Fig. 19, Fig. 20에서 Y₂O₃ 함량과 입자의 크기변화에 따른 파괴인성의 상관관계를 나타내었다. Fig. 19에서 보는 것과 같이 전체적인 Y₂O₃의 함량이 감소 할 수 록 파괴인성은 증가하는 것을 알 수 있으며, Al₂O₃의 첨가에 상관없이 전체적인 Y₂O₃의 양이 2 mol%에서 가장 높은 파괴인성치를 나타내는 것을 확인 할 수 있었다. Y-TZP계 세라믹스에서 Y₂O₃의 함량이 증가되면 정방정상에서 단사정상으로 상전이를 일으키는 화학적 구동력의 크기 및 이방성 열팽창이 줄어들기 때문에 응력에 대한 상전이 양을 감소시키게 된다.

Fig. 20에서 나타낸 입자의 크기와 파괴인성의 상관관계에서는 대체적으로 입자의 크기가 크면 클수록 파괴인성 치는 상대적으로 크게 나타내었지만, 입자의 크기에 상관없이 파괴인성 치를 나타내는 것도 다수확인 할 수 있었다. 이러한 경향을 살펴 볼 때, Y-TZP계 세라믹스의 파괴인성에 있어서 입자의

크기 보다는 전체적인 Y_2O_3 의 함량이 중요한 요인으로 작용하는 것을 알 수 있었다. 그러나 전체적인 Y_2O_3 의 함량 및 입자의 크기만으로 다른 시편에 비해 약 3배정도의 높은 파괴인성 치를 가지는 20YT와 20YTA1의 파괴인성의 향상을 설명하기에도 다소 무리가 있었다.

파괴인성의 영향 대한 또 다른 고찰로 전체적인 Y_2O_3 분포의 영향을 살펴 보았다. 일반적으로 Y-TZP계 세라믹스는 Y_2O_3 의 균일한 분산을 위해 대부분 공침법으로 제조 되어 상용화 되고 있으며, 그 외에도 코팅 법 의해 Y-TZP계 세라믹스가 제조 되고 있다. 그리고 코팅 법에 의한 제조 시 공침법보다 높은 파괴인성을 가지는 것으로 보고 되고 있는데, 이는 불규칙적인 Y_2O_3 의 분포에 기인하는 것으로 알려져 있다.

본 실험에서는 이러한 점을 착안하여 Y_2O_3 의 분포에 의한 파괴인성의 영향을 알아보기 위해 EDS를 통해 전체적인 Y_2O_3 의 분포를 확인하여, Fig. 20에 나타내었다. Fig. 21에서 확인 할 수 있듯이, 공침법으로 제조 되어 1450°C에서 소결한 30YT시편의 경우, 2~3 mol%의 규칙적인 Y_2O_3 의 분포를 나타내는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 동일한 소결 온도에서 소결한 20YT시편의 경우, 30YT시편의 규칙적인 분포와 달리 다소 불규칙한 Y_2O_3 의 분포를 가지는 것을 확인 할 수 있었으며, 정방정상에서 단사정상으로의 응력 유기 상 변태에 용이한 준 안정화 정방정지르코니아 입자(2 mol%이하)가 다량으로 생성되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 즉, 20YT시편의 3배 이상의 높은 파괴인성은 3YT시편보다 불안정한 정방정지르코니아 입자의 생성으로 인해 응력 유기 상 변태에 더욱 민감하게 반응하여 transformation toughening효과를 쉽게 유발하기 때문에 파괴인성이 증진된 것으로 판단된다.

미량의 Al_2O_3 의 첨가 시 파괴인성의 향상은 확인 할 수 없었는데, 일반적으로 지르코니아 기지에 Al_2O_3 를 분산시킨 경우, 기지상인 지르코니아와 이차상인 Al_2O_3 와 같이 열팽창계수 및 탄성계수의 차이로 인해 냉각 시 분산상 주위의 기지 상에 잔류응력이 존재하게 되고 이러한 응력은 균열진행 시 균열을 편향시키거나 균열선단 주위에 미세균열을 발생시켜 인성을 증가시키는 것으로 보고 되고 있다. 그러나 미량의 Al_2O_3 첨가로는 잔류응력에 의한 균열 편향 및 미세균열의 발생에 따른 인성증진효과는 발현되지 않는 것으로 사료된다.

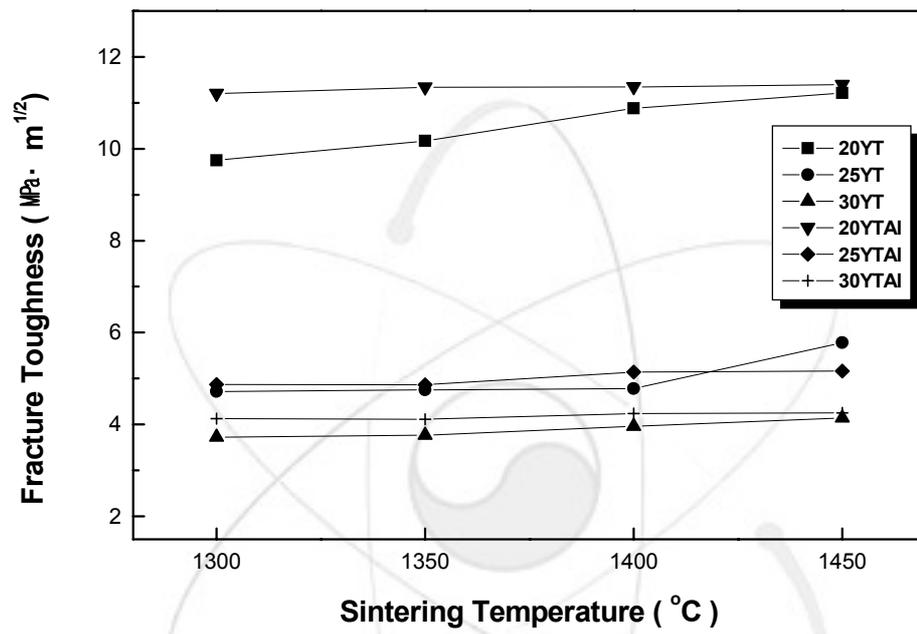


Fig. 18. Fracture toughness of the samples sintered at various temperatures.

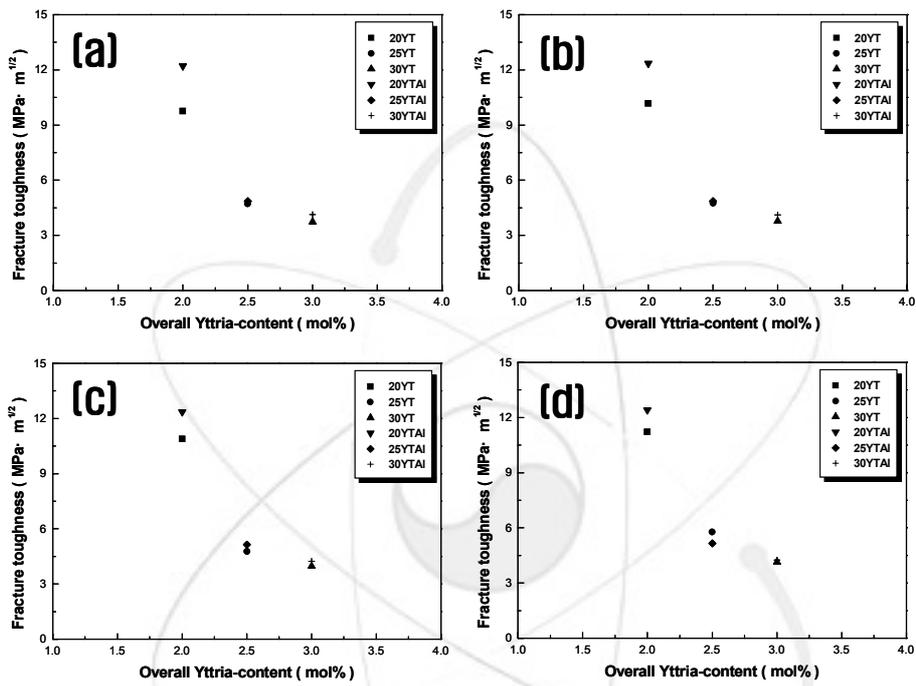


Fig. 19. Relationship between fracture toughness and overall yttria content in all samples sintered at (a)1300°C, (b)1350°C, (c)1400°C, (d)1450°C.

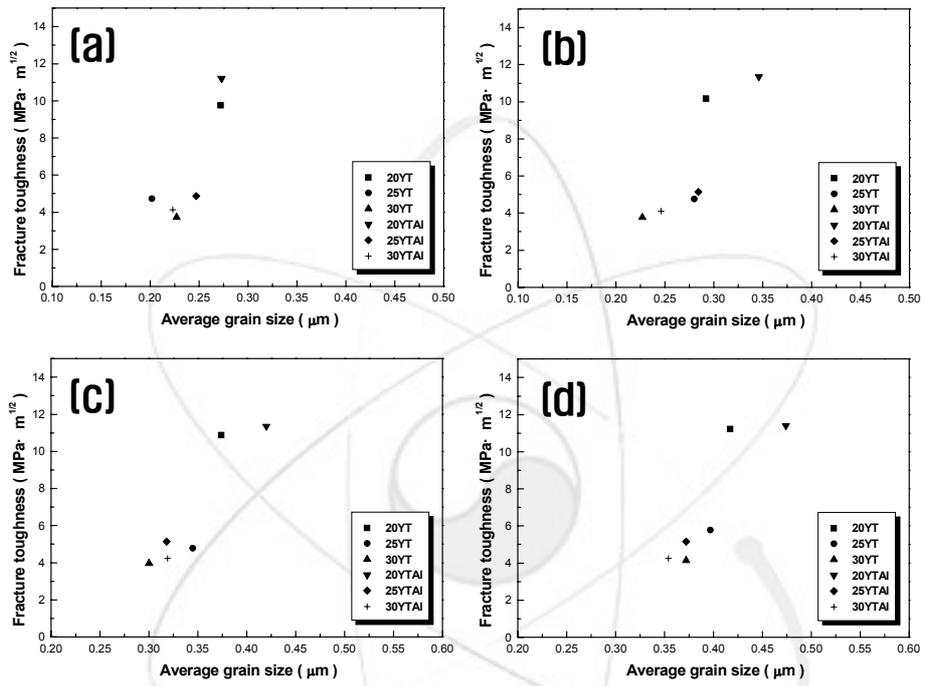
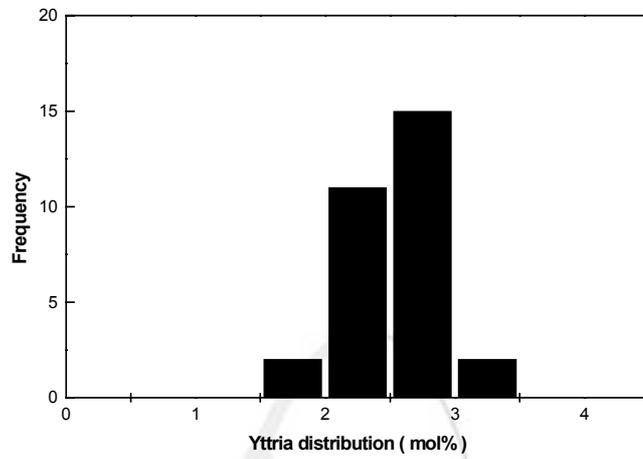
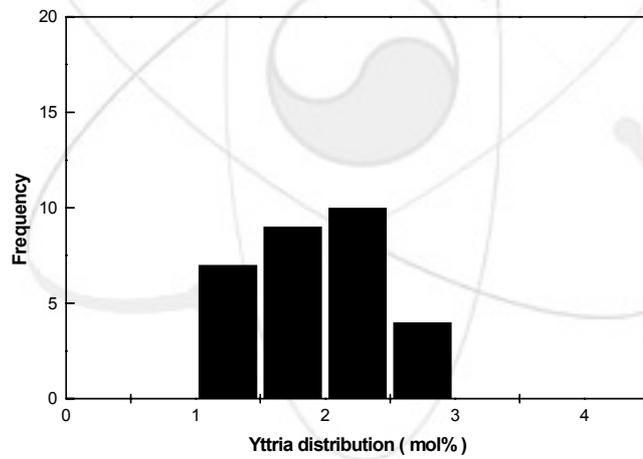


Fig. 20. Relationship between fracture toughness and average grain size in all samples sintered at (a)1300°C, (b)1350°C, (c)1400°C, (d)1450°C.



(a)



(b)

Fig. 21. Yttria distributions of (a)30YT and (b)20YT specimens sintered at 1450°C.

7. 미세구의 구형도 증진

: 미세구 제조장치의 구조 변화 및 유기 점도 조절제의 선택 및 첨가량의 조절을 통하여 0.9 이상의 구형도를 지닌 미세구 제조 데이터 확보



Fig. 22. Image of 3Y-TZP bead.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제1절. 0.3 ~ 0.5 mm 크기의 미세구 제조기술 개발

1. ZrO₂ 슬립 제조 기술 확보

가. 고분산성 ZrO₂ 슬립 설계

나. 슬립 분산성 유지 기술 확보

다. High Energy Milling을 이용한 미세입자의 응집 현상 및 분쇄 조건 확보

라. 용출되는 금속 이온의 억제 및 제어

마. 첨가제와의 반응 및 응집에 의해 발생하는 슬립 불균일성 해소

바. 소결체의 소결 조건 확보를 통한 내부 grain의 제어 가능

2. 연속식 미세구 제조장치 개발

가. 0.3 ~ 0.5 mm의 크기를 갖는 제조장치 개발

: 기존의 액적낙하법에 전기적인 방법 응용(0.5 mm 이하의 미세액적 제조 가능)

나. 크기별에 따른 점도, 슬립 조건 확보 및 제조장치의 변화

다. 장치의 조건 확보를 통한 구형도 증진 및 불량률 최소화

라. 연속식 제조를 통한 폐기물 최소화 가능

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제1절. ZrO_2 슬립 제조 기술

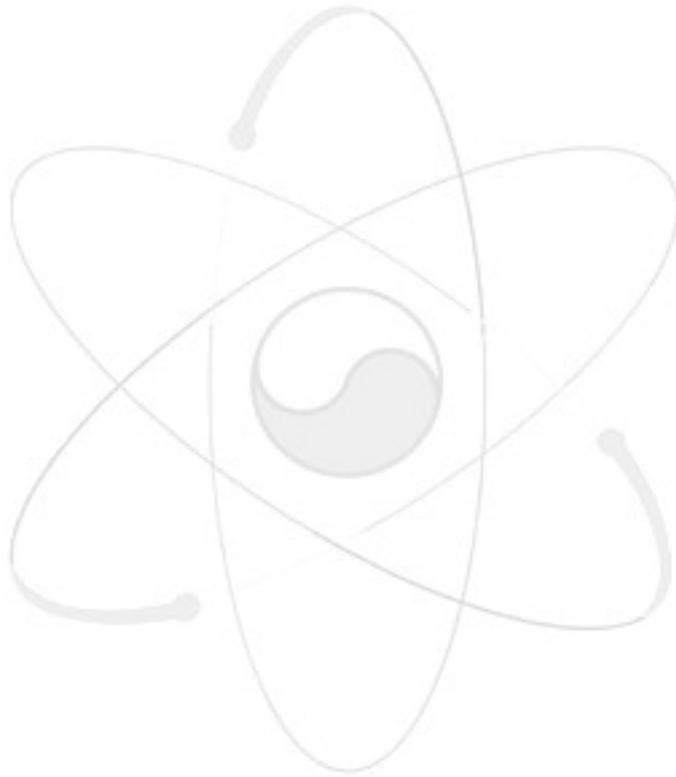
고밀도의 산화물인 ZrO_2 의 슬립 제조기술(분쇄 및 분산 기술)을 바탕으로 하여 UO_2 산화물을 이용한 슬러리 제조 기술로의 응용 가능할 것으로 예상 되며, 이는 각종 첨가제 및 기능성 미분체의 생산으로도 응용가능할 것으로 판단되어진다.

제2절. 0.3 mm ~ 0.5 mm 미세구 제조 기술 및 장치

본 연구의 개발을 통하여 UO_2 를 이용한 핵연료 제조로의 응용 가능하며, 분쇄 및 분산 시 이용되는 세라믹 비드(이트리아 안정화 지르코니아, 세리아 안정화 지르코니아, 지르콘 등)의 제조로의 응용 가능할 것으로 예상 되어진다.

또한, Microblasting media의 제조기술로 응용 가능한데 Microblasting media는 고부가가치의 전자 제품(반도체, PDP, CDP, 핸드폰, 카메라등) 및 금속의 정밀 주조를 위한 다이캐스팅, 프레스 몰드, 사출, 전극처리, 자동차용 부품, 항공용 정밀부품 등 산업 전반에 이용되어지고 있는 Micro-media($10 \sim 50 \mu m$)는 각종 소재의 특성개선을 위한 필수적인 마무리 공정으로써 Polyamide, Polycarbonate등의 고분자 재료와 지르코니아, 알루미나등의 성분을 갖는 세라믹 비드와 Stainless steel등의 금속재질이 이용되어지고 있다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보



제 7 장 참고문헌

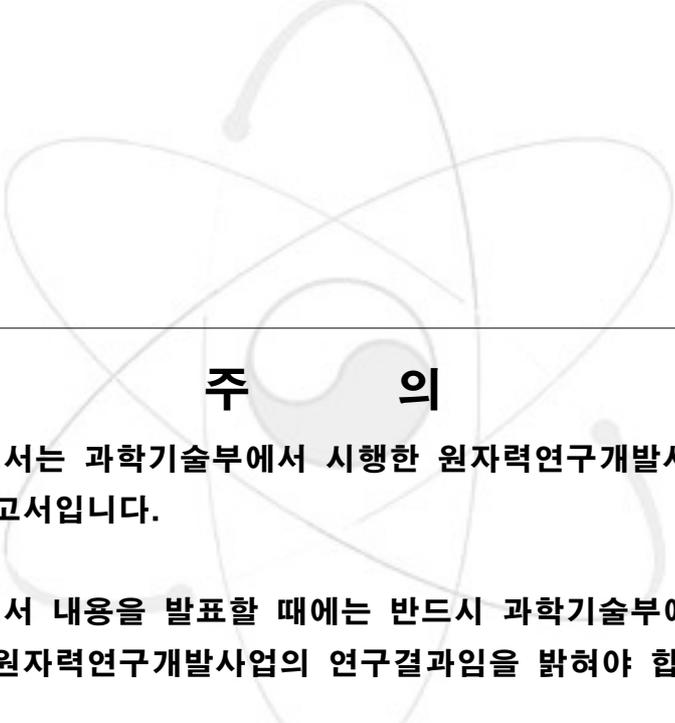
1. 김정주, “부분안정화 지르코니아 요업체의 상변태에 따른 미세구조 및 기계적 성질,” 요업재료의 과학과 기술, 3 [3], 217-23(1988).
2. 김대준, “정방정 지르코니아의 상전이성,” 요업재료의 과학과 기술., 8 [2] 157-65(1993).
3. O.C Standard and C.C Sorrell, “Densification of Zirconia - Conventional Methods,” Key Engineering Materials Vols., 251-300(1998).
4. M.J. Kim and J.K. Lee, “Microstructure of Alumina-dispersed Ce-TZP Ceramics,” J. Kor. Ceram. Soc., 10 [2] 122-27(2000).
5. S.H. Kim, S.Y. Choi, and S.H. Cho, “Effect of SiO₂ Addition on Sintering Characteristics in Yttrium-stabilized Zirconia Ceramics,” J. Kor. Ceram. Soc., 25 [6] 601-08(1988).
6. M.J. Kim, J.K. Lee, and E.G. Lee, “Influence of Alumina-dispersion on the Microstructure and Fracture Toughness of Y-TZP Ceramics,” J. Kor. Ceram. Soc., 38 [2] 166-72(2001).
7. J. Vleugels, Z.X. Yuan, and O. Van Der Biest, “Mechanical Properties of Y₂O₃/Al₂O₃-coated Y-TZP Ceramics,” J. Euro. Ceram. Soc., 22 873-81(2002).
8. G.P. Hong and J.B. Kang, “Effect of Fe₂O₃ and Al₂O₃ Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Ce-TZP Ceramics,”
9. A.G. Evans and A.H. Heuer, “REVIEW - Transformation Toughening in Ceramics : Martensite Transformation in Crack-tip Stress Fields,” J. Am. Ceram. Soc., 63 [5-6] 241-48(1980).
10. H. Tomaszewski, J. Strzeszewski, and W. Gebicki, “The Role of Residual Stresses in Layered Composites of Y-ZrO₂ and Al₂O₃,” J. Euro. Ceram. Soc., 19 255-62(1999).
11. 김진영, 서병창, 오희갑, “ZrO₂ 세라믹스의 강인화 기구와 제조공정,” 요업재료의 과학과 기술., 7 [1] 80-8(1992).
12. 이종현, 이윤복, 김영우, 오기동, 박홍채, “Y-TZP/Ce-TZP 구조세라믹의 제조 및 특성연구,” J. Kor. Ceram. Soc., 33 [10] 1177-185(1996).
13. W. Burger, H.G. Richter, C. Piconi, R. Vatterioni, A. Cittadini and M. Boccacari, “New Y-TZP Powder for Medical Grade Zirconia,” J. Mater. Sci., 8 113-18(1997).
14. J.K. Lee and H. Kim, “The Change of Microstructures by Low Temperature Aging in Y-TZP,” J. Kor. Ceram. Soc., 27 [6] 735-40(1990).
15. 강건택, 임경란, “m-ZrO₂의 in situ transformation에 의한 20 wt%Al₂O₃/3Y-ZrO₂ 복합체 제조 및 향상된 기계적 특성,” J. Kor. Ceram. Soc., 37

[12] 1187

16. 곽효섭, 백용혁, 이종국, "Al₂O₃/Ca-TZP 복합체의 제조 및 그 특성," Journal of Korean Association of Crystal Growth., 2 [2] 63-70(1992).
17. 이종국, 김환, "저온 열처리에 의한 Y-TZP 분말의 등온 상전이," J. Kor. Ceram. Soc., 27 [8] 971~78.
18. 이준근, "세라믹스의 소결," 반도 출판사, pp. 117~81(1994).
19. S.Y. Yang, J.H. Lee, J.J. Kim and J.S. Lee, "Sintering Behavior of Y-doped ZrO₂ Ceramics: The Effect of Al₂O₃ and Nb₂O₅ addition," Solid State Ionics., (2004).
20. 김대준, "Tetragonal 지르코니아 안정화제의 선택조건," 요업재료의 과학과 기술., 6 [3] 227-31(1991).
21. A. Dominguez-Rodriguez, D. Gomez-Garcia, C. Lorenzo-Matin and A. Munoz-Bernabe, "Influence of The Ytria Segregation at Grain Boundaries in the Superplasticity of Ytria Tetragonal Zirconia Polycrystals," J. Euro. Ceram. Soc., 23 2969-73(2003).
22. C.D. Sagel-Ransijn, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf and H. Verweij, "Grain Growth in Ultrafine-Grained Y-TZP Ceramics," J. Euro. Ceram. Soc., 17 1133-41(1997).
23. Susanne Stemmer, Jozef Vleugels and Omer Van Der Biest, "Grain boundary segregation in high-purity, yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals(Y-TZP)," J. Euro. Ceram. Soc., 18 1565-70(1998).
24. 김문일, 박정현, 강대석, 문성환, "CeO₂안정화 정방정 Zirconia 다결정체 (Ce-TZP)에 관한 연구(I) : CeO₂함량에 따른 Ce-TZP의 기계적 성질과 파괴거동의 변화," J. Kor. Ceram. Soc., 26 [5] 719-87(1989).
25. 김문일, 박정현, 강대석, 문성환, 안계원, "CeO₂안정화 정방정 Zirconia 다결정체 (Ce-TZP)에 관한 연구(III):Ce-TZP의 기계적성질 및 미세조직에 미치는 Al₂O₃첨가의 영향," J. Kor. Ceram. Soc., 27 [1] 55-61(1990).
26. 김민정, 이종국, 이은구, 장우양, "알루미나 분산 2Y-TZP 세라믹스에서 알루미나 입자크기가 파괴인성에 미치는 영향," Korean J. Crystallography., 11 [2] 102-07(2000).
27. "Mirodrop generation" Eric R. Lee, CRC PRESS
28. "Principles of Ceramics Processing" JAMES S. REED

서 지 정 보 양 식					
수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호		표준보고서번호	INIS 주제코드	
	KAERI/CM-898/2005				
제목 / 부제	액적낙하법을 이용한 핵연료 미세구 제조기술 개발				
연구책임자 및 부서명	강종봉 (경남대학교 신소재공학과)				
연구자 및 부서명	정승화 (경남대학교 재료공학과 대학원) 박미정 (경남대학교 재료공학과 대학원) 박민정 (경남대학교 재료공학과 대학원) 구세나 (경남대학교 재료공학과 대학원)				
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소	발행년	2006.03.24
페이지	p.42	도표	있음(○), 없음()	크기	29 Cm.
참고사항					
공개여부	공개(○), 비공개()		보고서종류	연구보고서	
비밀여부	대외비(), _ 급비밀				
연구수행기관	경남대학교		계약번호	해당없음	
초록 (15-20줄내외)	<p>본 연구의 목적은 UO₂와 가장 유사한 높은 밀도를 갖는 산화물 상태의 물질(ZrO₂)을 이용하여 액적낙하법으로 미세구를 제조하는 것이고 이를 위해서 다음과 같은 변수를 조절 함으로써 고분산성 ZrO₂ 슬립을 설계할 수 있었다. 먼저 고형분 50 wt%이상의 슬립제조와 슬립의 분산성 유지하였으며, 용출되는 금속 이온의 억제 및 제어하고, 첨가제의 반응 및 응집에 의해 발생하는 슬립 불균일성 해소하였으며, 첨가제의 투입 방법 개선을 통하여 높은 고형분에 의한 분쇄 및 분산 효율 감소 억제할 수 있었다.</p> <p>또한, 연속식(폐기물 최소화) 초소형 비드 제조장치 개발하여 연속식 제조방법에 의한 산업 폐기물의 극소화 및 생산효율 극대화하였으며, 기존의 액적 낙하법에 Electronic Method을 복합화 하여 초소형 비드 제조(0.3 ~ 1.0 mm) 장치 개발하였다. 그리고, 첨가제 및 제조장치의 조절을 크기별 미세구 제조를 위한 슬러리의 점도 및 제조조건을 확립하여 0.9 이상의 구형도를 갖는 미세구의 제조 기술을 확보하였다.</p>				
주제명키워드 (10단어내외)	액적낙하법, 지르코니아, 분산, 미세구				

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.	INIS Subject Code
		KAERI/CM-898/2005			
Title/ Subtitle		Development of Nuclear Fuel Microspheres by Liquid Droplet Method			
Project Manager and Department		Kang, Jong Bong (Kyungnam University)			
Researcher and Department		Jung, Seung Hwa (Kyungnam University)			
		Park, Mi Jung (Kyungnam University) Park, Min Jung (Kyungnam University) Koo, Sei Na (Kyungnam University)			
Publication Place	Daejeon	Publisher	KAERI	Publication Date	2006.03.24
Page	p.42	Ill. & Tab.	Yes(<input type="radio"/>), No (<input type="radio"/>)	Size	29 Cm.
Note					
Open	Open(<input type="radio"/>), Closed (<input type="radio"/>)		Report Type	Final Report	
Classified	Restricted(<input type="checkbox"/>), ___Class Document				
Performing Org.		Kyungnam University	Contract No.		
Abstract (15-20 Lines)		<p>The objective of this research is to develop the 0.3 ~ 0.5 mm sized UO₂ microspheres for the kernel of the nuclear fuel. In this research, ZrO₂ microspheres were studied instead of UO₂.</p> <p>The research was done with the detailed contents as follows,</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. the development of well dispersed high solid loading ZrO₂ slurry : By the control of dispersion and the thixotropic properties of the slurry, high solid loading slurry with more than 60 wt% solid content could be made. And the slurry was turned to the formed microspheres by the liquid drop method. The dispersant and PH conditions were critical for the preparation of the slurry. 2. development of the microsphere fabrication and sintering process for the microspheres. By the liquid drop method with high voltage electricity, microspheres were successfully formed. and the sphericity of the microsphere were improved with the control of the slurry condition and forming process. The viscosity and binder content were controlled to make various sized microspheres. 			
Subject Keywords (About 10 words)		Liquid Droplet Method, Zirconia, Distribution, Microphere			



주 의

1. 이 보고서는 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구 보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가 과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개 하여서는 아니됩니다.