

건식 및 습식 attrition 분쇄한 산화환원분말의 특성 및 소결성

Properties and Sinterability of Wet and Dry Attrition-Milled OREOXed Powder

이재원, 김종호, 김웅기, 박근일, 이정원

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

모의 사용후 핵연료를 사용하여 산화환원(OREOX, Oxidation and Reduction of Oxide Fuel) 처리한 분말의 건식 및 습식에 의한 attrition milling에 따른 분말의 특성 및 소결성을 조사하였다. 분쇄에 의한 분말의 평균입자크기는 건식분쇄의 경우에는 $1\mu\text{m}$ 이하인 미분말이 생성되었으나, 습식분쇄에서는 그 이상의 분말만이 생성되었다. 비표면적은 건식 분쇄한 경우 습식분쇄한 경우 보다 매우 높았다. 분말의 미세구조는 분쇄시간이 증가함에 따라서 건식분쇄 분말은 습식분쇄 분말보다 조밀한 응집체 형상을 나타내었다. OREOX 분말을 분쇄한 후 소결한 결과, 건식 및 습식분쇄 분말의 소결체의 밀도는 모두 95% 이상의 이론밀도를 나타내었으며, 결정립 크기는 약 $7\mu\text{m}$ 이상을 나타내었다. 습식분쇄에 의해서 제조된 분말은 분쇄시간에 따라서 소결체 특성이 크게 향상됨을 보였으며, 소결체의 밀도 및 결정립 크기는 건식분쇄의 경우에 보다 높게 나타났다.

ABSTRACT

The powder properties and sinterability were investigated with the powder prepared by wet and dry attrition milling of OREOX-treated powder. The OREOX-treated powder was prepared from the simulated spent fuel. Powder having less than $1\mu\text{m}$ of average particle size could be obtained by dry milling, but not be obtained by wet milling. Thus, specific surface area of dry milled powder was higher than that of wet milled powder. With increasing of milling time, dry milled powder formed dense agglomerate while wet milled powder showed loose agglomerate. The pellets with higher than 95% T.D. of sintered density and larger than $7\mu\text{m}$ of grain size were made with the milled powder regardless of milling method. The milling time in wet milling had greatly improved the sinterability. The pellets produced with dry milled powder have higher sintered density and larger grain size.

1. 서론

사용후 핵연료의 반복적인 산화환원(OREOX, Oxidation and Reduction of Oxide Fuel) 공정에 의해서 생성되는 분말은 DUPIC(Direct Use of Spent PWR Fuel in CANDU Reactor) 소결체 제조를 위한 원료분말이 된다. 사용후 핵연료를 반복하여 OREOX 처리하면 결정립내 미세 균열이 많이 생성되며 작은 조각의 입자로 분리되어 있는 형상을 보여준다. 또한 OREOX 처리 횟수가 증가함에 따라 분말의 표면은 거칠어지며 비표면적은 증가하고 입자크기는 감소한다. OREOX 처리가 반복됨에 따라 입자의 미세화와 내부 균열등의 증가에 의하여 소결에 더욱 적합한 분말이 생성되기는 하지만, OREOX 처리만으로는 DUPIC 소결체 제조시 요구되는 소결성을 얻을 수 없어 분쇄공정을 통해 미분말화한 후 사용하고 있다.

일반적으로 분말특성을 향상시키고 미세한 분말을 얻기 위하여 분쇄공정을 이용하고 있다. 분말을 기계적으로 분쇄하여 그 입자 크기를 감소시키는 방법에는 여러 가지가 있으나 ball milling 및 attrition milling이 핵연료 제조시 분말의 크기 및 분포를 조절하여 소결성을 향상시키는 공정으로 많이 이용되고 있다. Ball milling은 충격 및 전단응력에 의하여 분말의 분쇄가 진행되는데 특히 충격작용에 의한 효과가 더 크며, attrition milling은 회전하는 ball 사이에서 전단응력에 의해 분말의 분쇄가 진행된다. 현재까지의 연구결과에 의하면 핵연료 제조 공정에 있어서는 attrition milling이 ball milling보다 우수한 것으로 알려져 있다. 이와 같은 분말의 기계적 처리로 입자 크기의 감소, 입자 분포의 변화 등을 통하여 소결성이 향상되어 분쇄과정을 거친 분말로 제조한 소결체 밀도는 기계적으로 처리되지 않은 분말로 제조한 소결체에 비하여 증가함을 보이고 있다. 건식 분쇄는 습식 분쇄보다 분쇄효율이 우수한 것으로 알려져 있으며 분쇄시간에 따라서 분말의 응집현상이 발생된다. 습식 분쇄의 경우 분쇄후 분말의 회수율이 높고 분산유체를 사용하기 때문에 분말이 쉽게 응집되지 않으며 분말의 비산을 방지할 수 있다. 분쇄 방식에 따라서 원료물질인 분말이 다른 형태나 크기를 가지므로 이들이 소결성에 다른 영향을 미칠 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 35,000 MWD/MTU 연소조건의 모의 사용후 핵연료를 제조한 다음, 이 모의 사용후 핵연료를 사용하여 OREOX 처리 분말의 건식 및 습식 attrition milling에 따른 분말의 특성 및 소결성을 조사하였다.

2. 실험방법

모의 사용후 핵연료는 가압경수로에서 35,000 MWD/MTU 연소도와 냉각시간이 15년 일 경우의 사용후 핵연료를 모사하여 ORIGEN-2 코드로 기체상을 제외한 핵분열생성물의 양(Table 1)을 결정하고, 모의 핵분열 생성물을 산화물 상태로 UO_2 분말(ADU, 평균 입도 : $2.91 \mu m$)에 첨가하여 제조하였다. 모의 핵분열생성물은 유발로 갈아서 UO_2 분말과

함께 attrition mill을 사용하여 150 rpm, 2시간 습식(에탄올) 분쇄한 후 40°C에서 건조하였다. 건조 시료를 유발로 재분쇄한 후 sieving하였으며 윤활제인 zinc stearate를 0.2 wt% 첨가하여 tubular 혼합기로 1시간 혼합하였다. 이때 분말의 겉보기 밀도는 1.80 g/cm³였으며, 평균입도는 0.70 μm로 매우 작았다. 이 분말에 성형압 3 ton/cm³를 가하여 압분체를 제조하였으며, 압분체를 H₂ 유량 0.2 L/min.의 분위기 하에서 3 °C/min.의 속도로 승온한 후, 1700°C에서 6시간동안 소결하였다. 이때 소결체의 소결 밀도는 10.14 ± 0.08 g/cm³(이론밀도의 95%), 결정립 크기는 7.1 ± 0.7 μm였으며 이를 본 실험에 사용하였다.

Table 1. Contents of Fission Products Added to UO₂
(Simulated Burnup; 35,000 MWD/MTU, Cooling Time; 15 Years)

Elements	Oxides	Oxides (g/1000g UO ₂)
Nd(Pr, Sm)	Nd ₂ O ₃	6.6945
Zr	ZrO ₂	4.7803
Ce(Pu, Np)	CeO ₂	9.1126
Mo	MoO ₃	4.7826
Ru(Tc)	RuO ₂	3.8053
Ba	BaCO ₃	2.5228
Pd	PdO	1.5200
La	La ₂ O ₃	1.8405
Sr	SrO	0.8414
Te	TeO ₂	0.5628
Y	Y ₂ O ₃	0.5597
Rh	Rh ₂ O ₃	0.5255

OREOX 처리 조건은 산화는 450°C, 공기 3 L/min. 유속으로 3시간, 환원은 700°C, (4% H₂ + 96% Ar) 가스 3 L/min. 유속으로 5시간, 승온 및 감온시는 Ar 가스 1 L/min. 유속으로 하였으며 OREOX를 3회 처리한 후 최종단계에서는 안정화 (2% O₂ + 98% Ar, 2 L/min) 처리를 하였다. OREOX 처리를 거친 분말은 attrition mill을 사용하여 150 rpm으로 15, 60, 120분 동안 분쇄하였다. 분쇄에는 직경 5 mm의 zirconia 볼을 사용하였으며 볼/OREOX 분말의 무게비는 40으로 하였다. 습식분쇄의 경우에 유체는 에탄올을 사용하였으며 분쇄후 슬러지를 자연대류에 의해 40°C에서 건조하였다. 건조 및 습식분쇄 분말은 모두 20 mesh 체로 sieving하여 사용하였다. 분쇄 분말의 입자크기는 laser analyzer로, 비표면적은 BET법을 이용하여 측정하였다. 또한 분말의 미세 조직은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다.

분쇄한 분말에 zinc stearate를 0.25 wt%를 첨가하고 tubular 혼합기로 1시간 혼합한

후 일축의 유압 압축기로 3 ton/cm²의 압력을 가하여 압분하였다. 압분체의 밀도를 측정 한 후 압분체를 알루미늄아 평판위에 올려 원통형 전기로에 넣고 (4% H₂ + 96% Ar) 분위기 하에서 3 °C/min.의 승온속도로 가열하여 최종 1700°C에서 6시간 동안 소결하였다. 제조 된 소결체에 대하여 밀도 및 결정립 크기를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말특성

모의 사용후 핵연료 소결체의 OREOX 처리후 건식 및 습식분쇄에 따른 분말특성을 알아보기 위하여 분쇄 시간에 따른 평균 입자 크기, 입자 크기 분포 및 비표면적을 측정 하여 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 분말의 입도 측정은 초음파 처리를 한 후 측정하였다. 입도분포를 측정한 결과에 의하면 OREOX처리 분말 및 분쇄분말은 Gaussian 형태의 입도분포를 보이며, OREOX처리 분말은 48.7 μm이하의 크기를 보이며 습식분쇄의 경우에는 120분간 분쇄하여도 36.8 μm의 큰 입자가 남아있으며, 건식분쇄의 경우에는 60분 이상 분쇄할 경우에 10.9 μm이하의 작은 입자들만 남아있었다. 평균입자크기 또한 건식 분쇄의 경우에는 15분만 분쇄하여도 1 μm이하의 미세한 분말 생성되었으며 습식분쇄에 의해서는 분쇄 속도가 매우 느리며 240분간 분쇄하여도 평균입도 크기가 1.4 μm이었다. 비표면적은 분쇄방식에 상관없이 거의 선형적으로 증가하였으나, 건식분쇄가 습식 분쇄보다 높게 나타났으며 분쇄시간에 따른 증가율도 매우 높았다. 분쇄분말은 ADU분말의 평균입자 크기 (2.91 μm) 보다 작으며, 비표면적은 습식분쇄의 경우 120분간 분쇄하면 5.27 m²/g 로 ADU 분말의 비표면적(5.27 m²/g)과 동일하며, 건식분쇄의 경우에는 60분만 분쇄하여도 비표면적이 5.97 m²/g로 ADU 분말 보다 높았다.

OREOX 분말과 분쇄에 따른 분말의 미세 조직변화는 주사전자현미경(SEM)으로 관찰 하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. OREOX처리 분말은 평균 입도가 4.32 μm로 입자내부에 다공들이 생성되어 있어 쉽게 분쇄될 수 있음을 보인다. 분쇄분말의 미세구조는 분쇄시간이 증가함에 따라서 미세한 분말들이 응집체를 생성하며, 특히 건식분쇄의 경우에는 1 μm이하의 미립자로 구성되어 있어 응집체가 빨리 생성되었다. 120분 동안 분쇄한 분말의 경우에 건식분쇄 분말은 습식분쇄 분말보다 조밀한 응집체 형상을 나타내었다.

3.2. 압분 및 소결성

OREOX 처리 분말을 분쇄한 후 압분 및 소결밀도를 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내 었다. 습식분쇄 분말의 압분밀도는 5.67 - 5.98 g/cm³로 건식분쇄 분말의 압분밀도 6.14 - 6.47 g/cm³ 보다 압분 밀도가 낮음을 알 수 있으며, 건식 및 습식분쇄 모두 분쇄 시간이 증가하면 압분 밀도도 선형적으로 증가함을 보였다. OREOX 처리한 분말은 압분성이 극 도로 나빠, 압분체를 제조하기 어려웠으며 따라서 압분 밀도 및 소결 특성에 대한 재현성

있는 실험결과를 얻을 수 없었다.

OREOX 처리 후 분쇄한 분말을 원료로 소결하여 얻은 소결체의 밀도 변화는 Fig. 4와 같다. OREOX 처리 후 분쇄한 분말을 소결하면 대부분 이론 밀도의 95% 이상 되는 양호한 소결체를 얻을 수 있었다. 소결체 밀도는 분쇄에 따라서 증가하는 경향을 보이며, 분쇄 시간의 영향은 건식 분쇄 분말에 비하여 습식분쇄 분말에 있어 더 큰 효과가 있음을 보여 준다. 건식분쇄에 의해서 15분 이상 분쇄된 분말들은 소결체의 밀도가 10.34 g/cm^3 (이론밀도의 96.9%) 정도로 거의 비슷하지만, 습식분쇄에 의해서 분쇄된 분말의 경우, 15분 동안 분쇄한 분말의 소결체 밀도는 10.22 g/cm^3 (이론밀도의 95.8%) 인데 반하여 60분 이상 분쇄하면 소결체 밀도는 10.34 g/cm^3 로 증가하였다. 그러나, 습식 및 건식분쇄 모두 60분 이상 분쇄 후에는 분쇄 시간이 증가하여도 소결체의 밀도가 크게 증가하지는 않았다. 건식분쇄에 의해서 60분 이상 분쇄한 분말의 소결체는 소결체의 하부의 축방향의 균열이 관찰되는데 반하여 습식분쇄에 의해서 분쇄된 분말의 경우에는 분쇄 시간에 상관없이 균열이 전혀 없는 건전한 소결체가 얻어졌다.

소결체에 대한 결정립을 광학현미경으로 관찰하여 결과를 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다. OREOX 처리 후 분쇄한 분말로 제조한 소결체의 결정립 크기는 모두 $6 \mu\text{m}$ 이상이었으며, 분쇄 시간에 따라 증가하였다. 습식분쇄에 의해서 60분 이상 분쇄한 분말의 소결체는 결정립의 크기가 약 $8 \mu\text{m}$ 이상이 되었으며, 건식분쇄에 의해서 분쇄한 분말은 60분 분쇄하였을 때 소결체의 결정립 크기가 $10.53 \mu\text{m}$ 로 가장 높았다. 또한 건식 분쇄에 의해서 분쇄한 분말의 소결체가 습식분쇄에 의해서 분쇄한 분말의 소결체에 비하여 결정립 크기가 큼을 알 수 있었다.

4. 결론

모의 사용후 핵연료를 사용하여 OREOX 처리한 분말을 attrition mill로 건식 및 습식 분쇄한 분말의 특성 및 소결성을 조사한 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 건식 분쇄의 경우에는 분쇄시간과는 상관없이 $1 \mu\text{m}$ 이하의 미분말을 얻을 수 있었다. 또한, 습식분쇄한 경우보다 분말의 입자크기는 작고 비표면적은 크며, 분쇄효율도 우수하였다.
2. 분쇄 분말의 형상은 분쇄시간의 증가에 따라서 응집체가 형성되며 건식 분쇄의 경우에는 습식분쇄의 경우보다 조밀한 응집체를 형성하였다.
3. OREOX 분말을 분쇄한 후 소결한 결과, 건식 및 습식분쇄 분말의 소결체 밀도는 모두 95%이상의 이론밀도를 나타내었으며, 결정립 크기는 약 $7 \mu\text{m}$ 이상을 나타내었다. 습식 분쇄에 의해서 제조된 분말은 분쇄시간에 따라서 소결체 특성이 크게 향상됨을 보였으며, 소결체의 밀도 및 결정립 크기는 건식분쇄의 경우에 보다 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 양명승 등, "핵연료 제조 및 품질관리기술개발: 경·중수로 연계 핵연료주기 기술개발," KAERI/RR-1744/96(1996).
2. 양명승 등, "DUPIC 핵연료제조 및 공정기술개발: 경·중수로 연계 핵연료주기 기술개발," KAERI/RR-2022/99(1999).
3. D.A. Stanley, L.Y. Sadler III, D.R. Brooks and M.A. Schwartz, "Attrition Milling of Ceramic Oxides," Ceramic Bulletin, 53, pp.813-815(1974).
4. J.E. Beaker. "Attritor Grinding of Refractories," Am. Ceram. Soc. Bull., 75, pp.72-74(1996).
5. M.A. Ryz, J.D. Sullivan, D. Randell, J.W. Lee, "Manufacturing Report for DUPIC Elements, " DUPIC-AE-032(1999).
6. J.W. Lee, S.H. Kim, S.P. Yim, J. H. Kim, W.K. Kim, J.Y. Min, M.S. Yang, "Improvement of the Sinterability of Thermally-treated UO₂ Powder by Horizontal Ball Milling," Metals and Materials, 7, pp.291-295(2001).

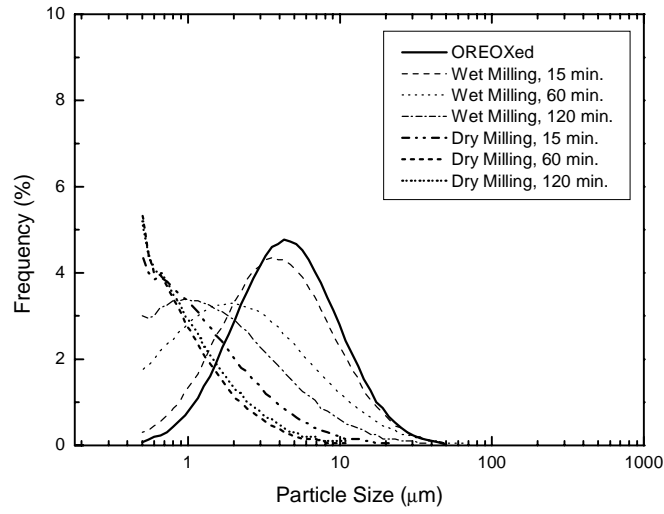


Fig. 1 The variations of particle size distribution with milling time.

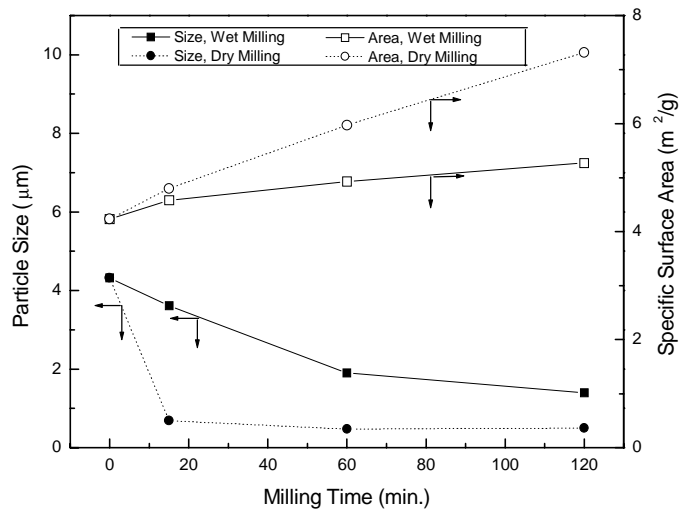
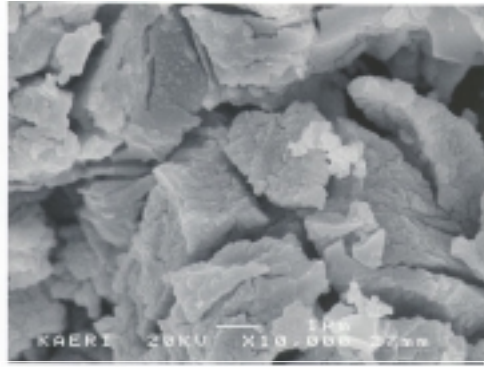
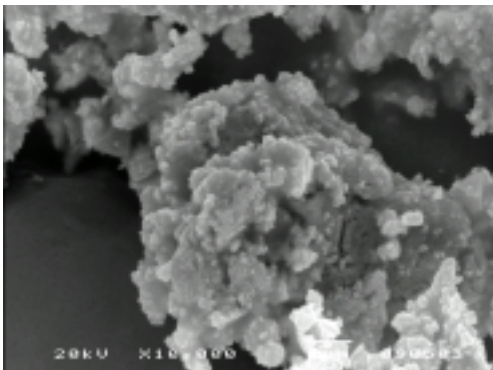


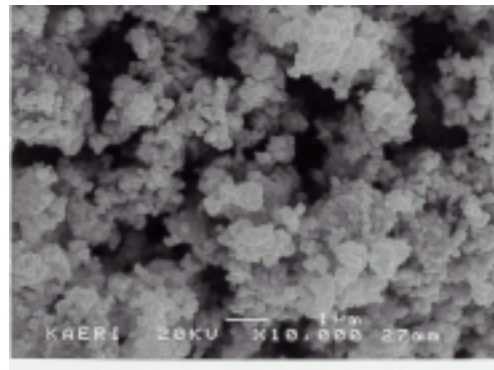
Fig. 2 The variations of mean particle size and specific surface area with milling time.



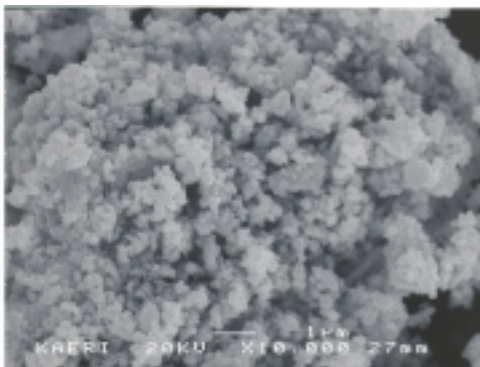
(a) OREOX treated powder



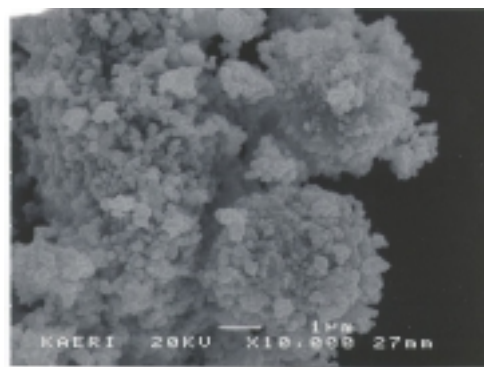
(b) 15min. wet-milling



(c) 15min. dry-milling



(d) 120min. wet-milling



(e) 120min. dry-milling

Fig. 3 Morphology of milled powder and OREOX-treated powder.

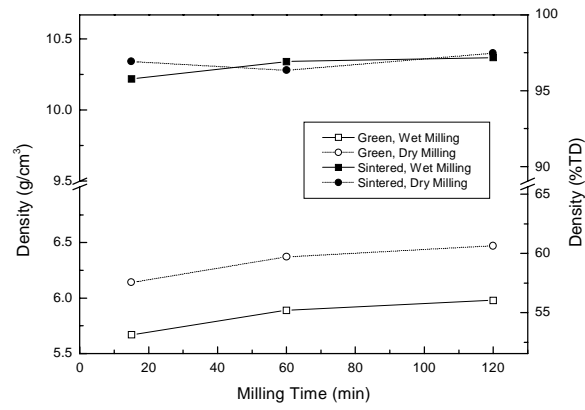
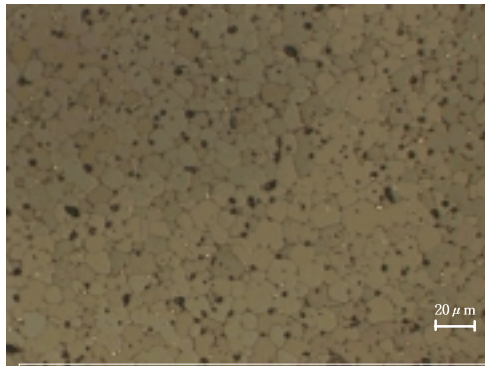
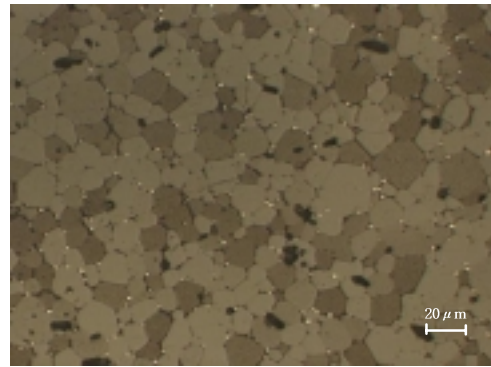


Fig. 4 Effects of milling time on the sintered and green densities.



(a) 60 min. wet-milling



(b) 60 min. dry-milling

Fig. 5 Microstructures of sintered pellets made with milled powders.

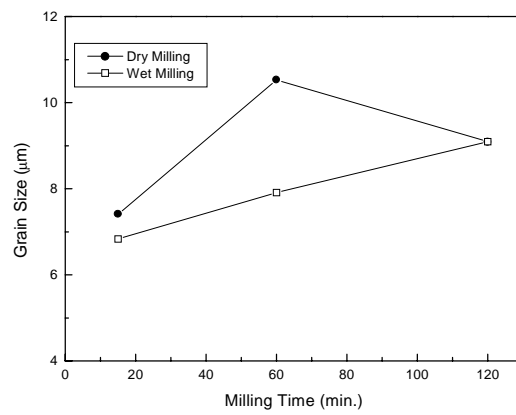


Fig. 6 The variations of grain size with milling time.