

모사 DUPIC 핵연료 소결성에 미치는 분말처리조건의 영향

Effects of Powder Preparation Conditions on Sinterability of Simulated-DUPIC Pellet

민진영, 이재원, 임성팔, 김종호, 이정원

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

모의 사용후 핵연료를 사용하여 산화환원(OREOX, Oxidation and Reduction of Oxide Fuel) 처리 횟수에 따른 분말의 특성과 OREOX 처리 후 분쇄한 분말의 특성 및 소결성을 조사하였다. 1회 OREOX 처리한 분말은 입자 크기가 비교적 크고 대부분의 입자는 매우 불규칙한 큰 균열을 갖고 있으며, OREOX 횟수가 증가할수록 큰 균열들이 감소하면서 입자 크기도 작아짐을 관찰할 수 있었다. OREOX 처리된 분말을 분쇄하면 OREOX 처리 횟수와 상관없이 1 μm 이하의 미분말을 생성시킬 수 있었다. OREOX 분말을 분쇄한 후 소결한 결과, 1회 OREOX 처리한 분말의 경우에도 95% 이론 밀도와 8 μm 이상의 결정립 크기를 갖는 건전한 소결체를 얻을 수 있었다. 3회 OREOX 처리한 분말은 비교적 짧은 시간 분쇄하여 소결하여도 소결체는 95% 이상의 이론 밀도를 나타내며 결정립 크기가 9-10 μm 로 크게 나타났다. 따라서 OREOX 처리된 분말의 분쇄는 최종 소결체의 소결 밀도와 결정립 크기에 큰 영향을 줄 수 있음을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

The powder characteristics and sinterability were investigated with the powder milled after OREOX treatment and the powder only OREOX-treated without milling. The powder was prepared from the simulated spent fuel. In the case of 1 cycle OREOX-treated powder, the particle has relatively large size and very irregular shape with a number of macro-cracks. With repeating of the OREOX treatment cycle, the macro-cracks changed to micro-cracks and the particle size decreased. Powders having less than 1 μm of average particle size could be obtained by milling the OREOXed powders regardless of the cycle number. The sound pellets with higher than 95% T.D. of sintered density and larger than 8 μm of grain size were made with the powder milled after 1 cycle of OREOX treatment. The powder milled for short time after 3 cycle of OREOX treatment also produced the pellets with higher than 95% T.D. of sintered density and larger than 8 μm of grain size. It could be concluded that the sintered density and grain size of DUPIC pellets are greatly influenced by milling process.

1. 서론

사용후 핵연료의 반복적인 산화환원(OREOX, Oxidation and Reduction of Oxide Fuel) 공정에 의해서 생성되는 분말은 DUPIC 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 압분성과 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. 그러나, OREOX 처리한 분말을 분쇄하였을 때의 분말 특성 및 소결성에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 발표되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 35,000 MWD/MTU 연소조건의 모의 사용후 핵연료를 제조한 다음, 이 모의 사용후 핵연료를 사용하여 OREOX 처리 횟수에 따른 분말의 특성과 OREOX 처리 후 attrition mill로 분쇄한 분말의 특성 및 소결성을 조사하였다.

2. 실험방법

모의 사용후 핵연료는 가압경수로에서 35,000 MWD/MTU 연소도와 냉각시간이 15년일 경우의 사용후 핵연료를 모사하여 ORIGEN-2 코드로 기체상을 제외한 핵분열생성물의 양(Table 1)을 결정하고, 모의 핵분열 생성물을 산화물 상태로 UO_2 분말(ADU, 평균입도 : $2.91 \mu m$)에 첨가하여 제조하였다. 모의 핵분열생성물은 유발로 갈아서 UO_2 분말과 함께 attrition mill을 사용하여 150 rpm, 2시간 습식(에탄올) 분쇄한 후 $40^\circ C$ 에서 건조하였다. 건조 시료를 유발로 재분쇄한 후 sieving하였으며 윤활제인 zinc di-stearate를 0.2 wt% 첨가하여 tubular 혼합기로 1시간 혼합하였다. 이때 분말의 겉보기 밀도는 $1.80 g/cm^3$ 였으며, 평균입도는 $0.70 \mu m$ 로 매우 작았다. 이 분말에 성형압 $3 ton/cm^2$ 를 가하여 압분체를 제조하였으며, 압분체를 H_2 유량 $0.2 L/min$ 의 분위기 하에서 $3^\circ C/min$ 의 속도로 승온한 후, $1700^\circ C$ 에서 6시간동안 소결하였다. 이때 소결체의 소결 밀도는 $10.14 \pm 0.08 g/cm^3$ (이론밀도의 95%), 결정립 크기는 $7.1 \pm 0.7 \mu m$ 였으며 이를 본 실험에 사용하였다.

OREOX 처리 실험은 1회 및 3회에 걸쳐 모의 사용후 핵연료 소결체 100 g을 각각 이용하여 수행하였다. OREOX 처리 조건은 산화는 $450^\circ C$, 공기 $3 L/min$. 유속으로 3시간, 환원은 $700^\circ C$, ($4\% H_2 + 96\% Ar$) 가스 $3 L/min$. 유속으로 5시간, 승온 및 감온시는 Ar 가스 $1 L/min$. 유속으로 하였으며 각 OREOX처리 최종단계에서는 안정화 ($2\% O_2 + 98\% Ar$, $2 L/min$) 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. 분쇄 분말의 입자크기는 laser analyzer로, 비표면적은 BET법을 이용하여 측정하였다. 또한 분말의 미세 조직은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다.

분쇄한 분말에 zinc di-stearate를 0.25 wt%를 첨가하고 tubular 혼합기로 1시간 혼합한 후 일축의 유압 압축기로 3 ton/cm²의 압력을 가하여 압분하였다. 압분체의 밀도를 측정한 후 압분체를 알루미늄나 평판위에 올려 원통형 전기로에 넣고 (4% H₂ + 96% Ar) 분위기 하에서 3 °C/min.의 승온속도로 가열하여 최종 1700°C에서 6시간 동안 소결하였다. 제조된 소결체에 대하여 밀도 및 결정립을 분석하였다.

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말특성

모의 사용후 핵연료 소결체의 OREOX 처리 및 분쇄에 따른 분말특성을 알아보기 위하여 OREOX 처리 횟수 및 분쇄 시간에 따른 평균 입자 크기, 입자 크기 분포 및 비표면적을 측정하여 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. OREOX 처리 횟수가 증가하면 이미 잘 알려진 바와 같이 입자의 크기가 작아짐을 확인할 수 있었다. OREOX 처리된 분말을 분쇄하면 분쇄 시간에 따라서 큰 입자의 수가 감소함을 보이며, 120분 동안 분쇄하면 OREOX 처리 횟수와 상관없이 10 μm이하의 작은 입자들만 남아 있었다. 분쇄된 분말들은 1회 OREOX 처리된 분말을 15분 분쇄한 경우를 제외하고는 평균 입자 크기가 모두 1 μm 이하로 매우 미세하였다. 비표면적은 OREOX 처리 횟수가 증가하면 함께 증가하였으며, OREOX 처리된 분말을 분쇄할 경우 분쇄시간에 따라서 거의 선형적으로 증가하였다. 다만, 분쇄시 비표면적은 입자 크기와 달리 OREOX 처리 횟수의 영향이 크게 나타났는데, 1회 OREOX 처리된 분말은 120분 동안 분쇄하여도 분쇄하지 않은 3회 OREOX 처리된 분말보다 비표면적이 작음이 관찰되었다.

OREOX 처리 회수 및 분쇄에 따른 분말의 미세 조직변화는 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 1회 OREOX 처리한 분말은 결정립이 깨어지며 큰 형태의

균열이 많이 존재하나 OREOX 처리를 반복하면 이러한 불규칙한 균열들은 사라지고 입자크기가 작아지면서 입자마다 앞서와는 다른 미세한 균열들이 생성되어 있음을 알 수 있었다. 1회 OREOX 처리한 분말을 분쇄하면 불규칙한 균열을 갖는 큰 입자와 작은 입자들이 불균일하게 함께 있으나 3회 OREOX 처리한 분말을 분쇄하면 작은 입자들만이 균일하게 있음을 알 수 있으며 120분 동안 분쇄한 경우 미세한 분말들이 응집되는 현상이 나타났다.

3.2. 압분 및 소결성

1회 및 3회 OREOX 처리한 분말을 분쇄한 후 압분 및 소결밀도를 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 3회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말이 1회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말보다 압분 밀도가 낮음을 알 수 있으며 분쇄 시간이 증가하면 압분 밀도도 증가함을 보였다. 압분과 관련한 충전율은 입자 크기보다도 입자 크기 분포와 입자의 형상에 더욱 큰 영향을 받기 때문에 OREOX 횟수 및 분쇄에 의한 압분 밀도 변화를 쉽게 설명하기는 어려우며, 앞으로 이에 대한 해석이 필요하다.

OREOX 처리한 분말은 압분성이 극도로 나빠, 압분체를 제조하기 어려웠으며 따라서 압분 밀도 및 소결 특성에 대한 재현성 있는 실험결과를 확보할 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. 분쇄 시간의 영향은 3회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말에 비하여 1회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말에 있어 더 큰 효과가 있음을 보여 준다. 3회 OREOX 처리 후 15분 이상 분쇄한 분말들은 소결체의 밀도가 10.34 g/cm^3 (이론밀도의 96.9%) 정도로 거의 비슷하지만, 1회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말의 경우, 15분 동안 분쇄한 분말의 소결체 밀도는 10.01 g/cm^3 (이론밀도의 93.8%) 인데 반하여 60분 이상 분쇄하면 소결체 밀도는 10.39 g/cm^3 (이론밀도의 97.4%) 로 증가하였다. 단, 60분 이상 분쇄 후에는 분쇄 시간이 증가하여도 3회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말에서와 마찬가지로 소결체의 밀도가 크게 증가하지는 않았다.

3회 OREOX 처리 후 60분 이상 분쇄한 분말의 소결체는 횡단 방향으로 미세한 균열이 관찰되는데 반하여 1회 OREOX 처리 후 분쇄한 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. 1회 OREOX 처리 후 60분 이상 분쇄한 분말의 소결체는 결정립의 크기가 $8 \mu\text{m}$ 이상이 되었으며, 3회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말은 60분 분쇄하였을 때 소결체의 결정립 크기가 $10.53 \mu\text{m}$ 로 가장 높았다. 또한 3회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말의 소결체가 1회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말의 소결체에 비하여 결정립 크기가 큼을 알 수 있었다.

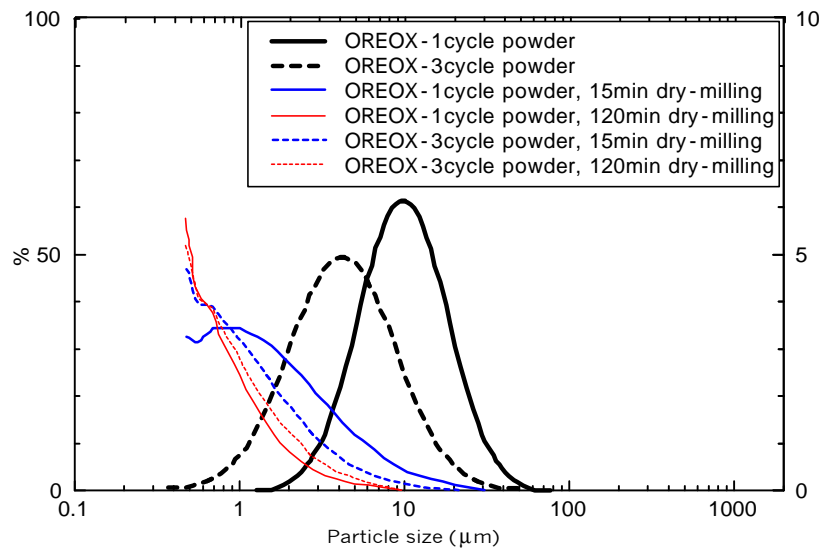


Fig. 1 The variations of particle size distribution and mean particle size with milling time of OREOXed powders.

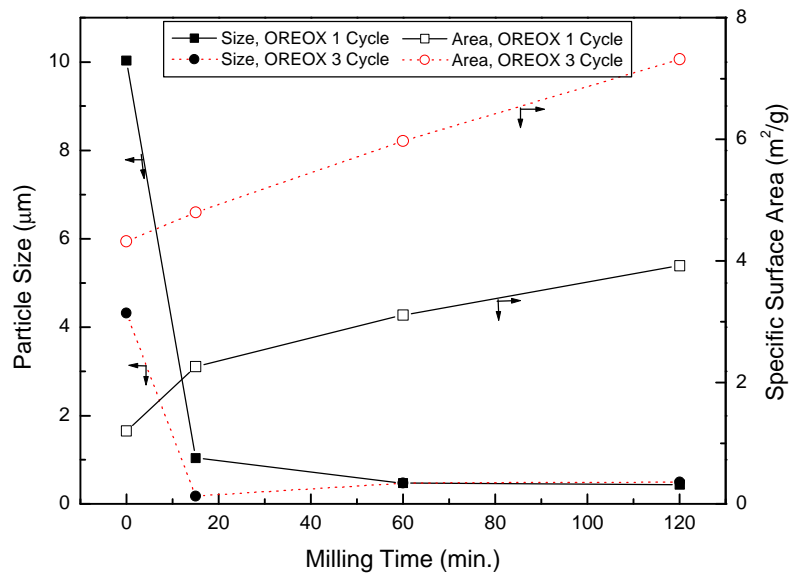
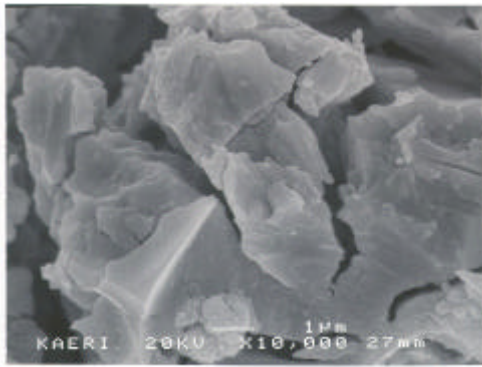
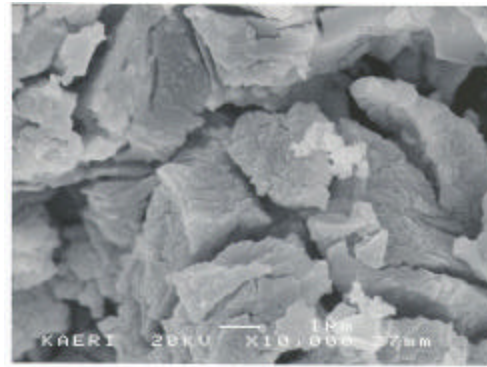


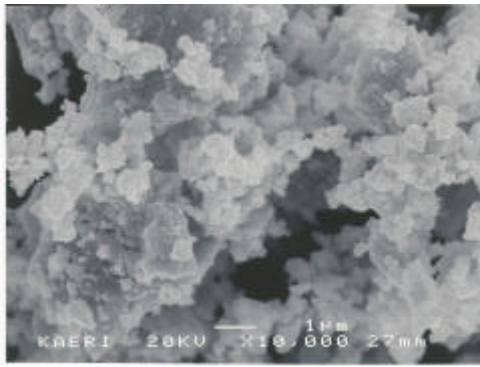
Fig. 2 The variations of mean particle size and specific surface area with milling time of OREOXed powders.



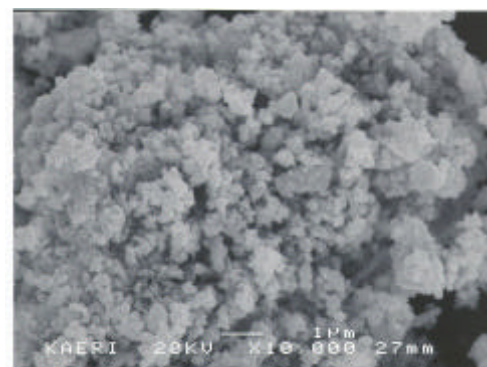
OREOX 1cycle treated powder



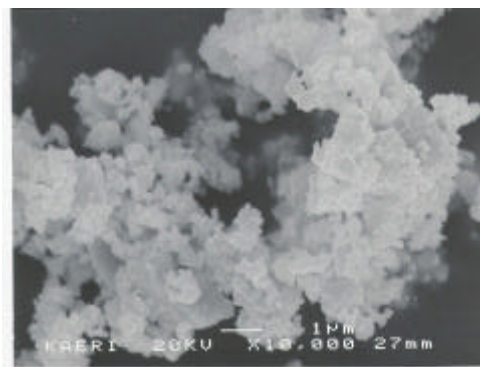
OREOX 3cycle treated powder



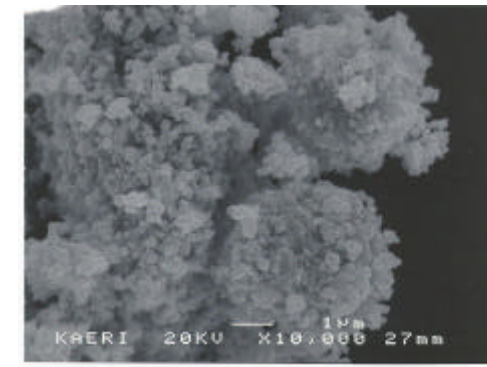
OREOX 1cycle treated powder,
15min. dry-milling



OREOX 3cycle treated powder,
15min. dry-milling



OREOX 1cycle treated powder,
120min. dry-milling



OREOX 3cycle treated powder,
120min. dry-milling

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

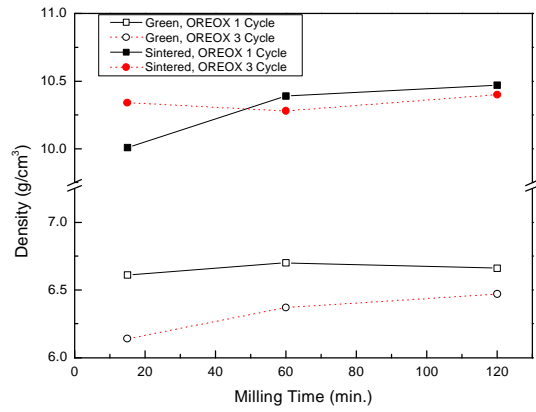
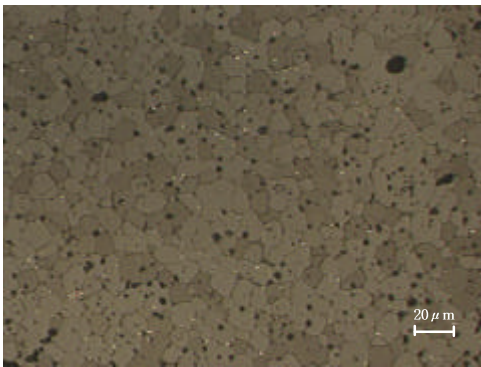
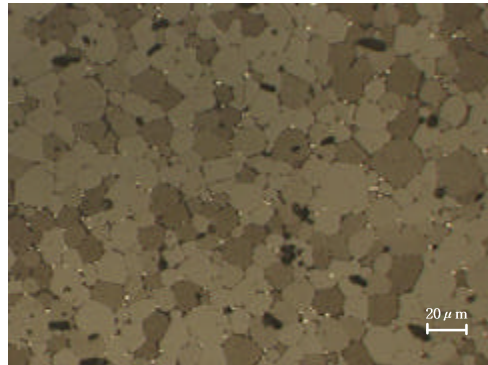


Fig. 4 Effects of milling time on the sintered and green densities.



OREOX 1cycle treated powder,



OREOX 3cycle treated powder,

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

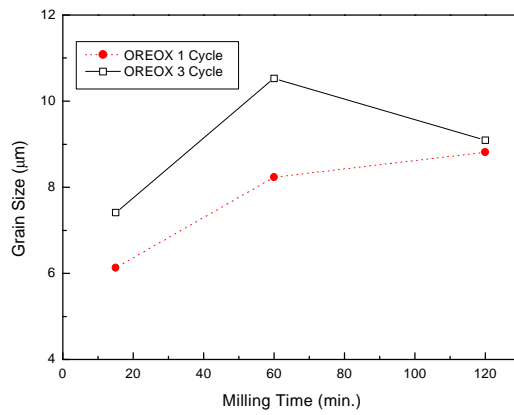


Fig. 6 The variations of grain size with milling time

4. 결론

모의 사용후 핵연료를 1회 및 3회 OREOX 처리한 분말과 이를 attrition mill로 건식 분쇄한 분말의 특성 및 소결성을 조사한 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 1회 OREOX 처리한 분말은 입자 크기가 비교적 크고 또한 대부분의 입자는 매우 불규칙한 큰 균열을 갖고 있으며 OREOX 횟수가 증가할수록 큰 균열들이 감소하면서 입자 크기도 작아짐을 관찰할 수 있었다.
2. OREOX 처리된 분말을 분쇄하면 OREOX 처리 횟수와는 상관없이 1 μm 이하의 미분말을 얻을 수 있었다.
3. 1회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말에 대해서도 95% 이론 밀도와 8 μm 이상의 결정립 크기를 갖는 소결체를 얻을 수 있었다.
4. 3회 OREOX 처리한 분말은 1회 OREOX 처리한 분말에 비하여 비교적 짧은 시간 분쇄한 다음 소결하여도 95% 이상의 이론 밀도와 9-10 μm 정도의 비교적 큰 결정립을 갖는 소결체를 제조할 수 있었다.

이상의 결과로부터 OREOX 처리가 분말 특성에 영향을 준다는 기존의 사실뿐만 아니라, 분쇄 역시 분말 특성 및 소결성에 큰 영향을 주며 소결체 제조에 매우 중요하다는 사실을 확인할 수 있었다. 앞으로 더 많은 실험과 논의를 통하여 OREOX 처리 및 분쇄 조건을 잘 이해하고 확립한다면 더욱 건전한 소결체를 제조하는 데 큰 도움이 될 것이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었음.

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. 김봉구, "UO₂소결체의 산화/환원에 의해 제조된 분말 특성," 책임승격논문(1995).
4. M.A. Riz, J.D. Sullivan, D. Randell, J.W. Lee, "Manufacturing Report for DUPIC Elements, " DUPIC-AE-032(1999).
5. 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," Proceeding of the Symposium on Nuclear Materials and Fuel 2000, pp.722-729(1989).