

Attrition Milling에 따른 모의 DUPIC 핵연료 분말의 특성평가

Characterization of Attrition-Milled Simulated DUPIC Fuel Powders

류호진, 강권호, 김형수, 배정현, 양명승

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

Attrition milling 시간에 따른 모의 사용후 핵연료 및 모의 DUPIC 핵연료 분말의 입자크기, 비표면적, 결정자크기를 평가하였다. 사용후 핵연료를 모사하기 위하여 15종의 핵분열 생성물을 천연 UO_2 에 첨가하였으며 methanol 용액 내에서 attrition milling을 200 rpm으로 1시간, 5시간, 24시간 수행하였다. 입자크기는 레이저 입자크기 측정기 및 전계 방사형 주사전자현미경을 사용하여 측정하였고, 비표면적은 BET법을 이용하였으며, 결정자 크기는 X선 회절패턴의 line broadening을 이용하여 측정하였다. Milling 시간이 증가함에 따라 입자 크기 및 결정자 크기는 감소하였으며 비표면적은 증가하였으며, OREOX 처리 후 입자 크기 및 결정자 크기는 증가하였고, 비표면적은 감소하였다.

Abstract

Particle size, specific surface area and crystallite size of simulated spent fuel and DUPIC fuel were characterized with attrition milling time. 15 kinds of fission products were added to natural UO_2 and attrition milled in methanol with 200 rpm for 1, 5, and 24 hours. Particle size was measured using laser scattering particle size analyser and field emission scanning electron microscopy, specific surface area was measured using the BET method, and crystallite size was measured using the line broadening of x-ray diffraction patterns. Particle size and crystallite size decreased and specific surface area increased with milling time, and particle size and crystallite size increased and specific surface area decreased after OREOX process.

1. 서 론

DUPIC(Direct Use of Spent PWR Fuel In CANDU Reactors) 핵연료는 경수로에서 연소된 사용후핵연료에 남아있는 1.5%의 핵분열성 물질을 중수로에 재활용하여 우라늄 자원을 절약하고 사용후핵연료 누적량을 절감하고자 하는 핵연료 주기기술로서, 플루토늄의 분리추출을 포함하지 않는 건식재처리법을 사용하고 있어 핵비확산 정책에 부합되는 신형 핵연료이다[1]. 모의 DUPIC 핵연료는 DUPIC 핵연료의 소결거동 및 물성을 분석하기 위하여 사용후핵연료에 존재하는 핵분열 생성물인 Zr, Mo, Nd, Ru, Ce 등 15종의 원소들을 천연 UO_2 에 첨가하여 milling, 압분, 소결 공정으로 제조된다[2]. 모의 DUPIC 핵연료는 기존의 UO_2 핵연료와는 달리 3wt% 정도의 첨가원

소들을 포함하고 있으며, 이들 원소들이 UO_2 기지에 용해되거나, 금속 석출물 또는 산화물 석출물을 형성하여[3,4] 입자성장 및 치밀화를 방해하는 역할을 할 것으로 예상되어, 소결 공정을 통해 건조한 핵연료 pellet을 얻기 위해서는 소결 전 분말의 특성을 평가하여 소결체의 미세조직과 분말특성의 상관관계를 규명하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 attrition milling 시간에 따른 모의 사용후 핵연료 및 모의 DUPIC 핵연료 분말의 특성을 평가하고자 하였으며, 입자크기, 비표면적, 결정자크기를 측정하여 milling이 분말특성에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험방법

모의 DUPIC 핵연료 제조를 위하여 ADU(ammonium diuranate) 공정으로 제조된 천연 UO_2 분말을 이용하였으며, 가압경수로(LWR)에서 15000 MWd/tU 연소된 후 12년 후 방출된 사용후 핵연료를 모사하기 위하여 첨가될 핵분열 생성물은 ORIGEN-2 코드를 이용하여 계산하였으며, Cs, Rb, I, Xe, Kr 등 휘발성 물질이나 기체상은 배제하고 함량이 높은 15개의 원소를 선정하여 산화물로 환산하여 표 1과 같이 첨가하였다[5]. UO_2 분말과 핵분열생성물 분말은 tubular mixer에서 혼합된 후, 직경 3mm ZrO_2 ball과 함께 ball-to-powder 무게비 7:1로 장입되어 methanol 용액 내에서 attrition milling을 200 rpm으로 1시간, 5시간, 24시간 수행하였다. Attrition milling 후 분말은 $40^\circ C$ 의 oven에서 24시간 이상 건조되었다. 모의 DUPIC 핵연료 분말은 모의 사용후핵연료 분말을 1-4 ton/cm²의 압력으로 압분하고, 수소분위기로 $1800^\circ C$ 4 시간 소결하여 모의 사용후핵연료를 제조한 후, 산화온도 $400^\circ C$, 환원온도 $600^\circ C$ 의 OREOX 공정을 3회 반복하여 제조되었다[6]. 분말의 특성 분석은 입자크기, 비표면적, crystal 크기를 측정하였으며, 입자크기는 레이저 분산에 의한 입자크기측정기 및 전계 방사형 주사전자현미경 (SEM)을 사용하여 측정하였고, 비표면적은 BET법을 이용하였으며[7,8], crystal 크기는 X선 회절패턴의 line broadening을 이용하여 측정하였다[9,10].

표 1. 모의 DUPIC 핵연료에 첨가된 핵분열 생성물 원소 (15000 MWd/tU 기준)

	원자량	(g/ton)	UO_2 400g 기준(g)	비고
Sr	87.62	395	0.19(SrO)	Tc 포함
Y	88.91	239	0.24(Y_2O_3)	
Zr	91.22	1800	0.97(ZrO_2)	
Mo	95.94	1550	0.93(MoO_3)	
Ru	101.1	891	0.47(RuO_2)	
Rh	102.9	235	0.23(Rh_2O_3)	
Pd	106.4	395	0.18(PdO)	
Te	127.6	203	0.10(TeO_2)	Am 포함 Pu 포함
Ba	137.3	775	0.45($BaCO_3$)	
La	138.9	572	0.54(La_2O_3)	
Ce	140.1	6230	3.06(CeO_3)	Pr, Sm 포함
Pr	140.9	529		
Nd	144.2	1890	2.64(Nd_2O_3)	
Sm	150.4	410		

3. 결과 및 고찰

레이저 분산법을 이용한 입자크기 측정기(Malvern Mastersizer)로 표 2와 같이 milling 시간에 따른 모의 사용후 핵연료 분말 및 모의 DUPIC 핵연료 분말의 입자크기를 측정하였다. Attrition milling 시간이 증가함에 따라 평균 입자 크기가 감소하는 것과 OREOX 처리된 분말은 다시 평균 입도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나, 5시간 및 24시간 milling 한 분말은 장비의 최저 측정가능 크기인 $0.5\mu\text{m}$ 이하의 평균 입자 크기를 나타내어 본 레이저 분산법으로 측정이 불가능함을 알 수 있었다. 따라서 5시간 이상 attrition milling 한 분말의 경우 nano-size powder 측정을 위한 입자크기 측정기 등 다른 입자크기 측정방법을 사용해야 할 것이다. Attrition milling 시간이 증가함에 따라 평균 입자 크기가 감소하는 이유는 milling 시 볼과 볼의 마찰 및 볼과 용기의 마찰에 의해 그 사이에 존재하는 핵연료 분말들이 파괴되기 때문이며[11], OREOX 처리된 분말의 평균입도가 증가한 이유는 소결 시 결정립 성장이 발생하기 때문이다. 금속재료의 경우 milling 시간이 증가함에 따라 초기에는 압접효과로 분말크기가 증가하기도 하나[12] 세라믹 재료는 변형보다는 파괴가 쉽게 일어나 압접이 쉽게 발생하지 않기 때문에 분말의 입자크기는 milling 시간에 따라 계속해서 감소할 것으로 판단된다.

표 2. Milling 에 따른 모의 사용후 핵연료 분말의 입자크기(레이저 분산법)

Powder 종류	Particle Size
mix	$2.51\ \mu\text{m}$
wet milling 1h	$1.66\ \mu\text{m}$
wet milling 5h	$0.46\ \mu\text{m}$
wet milling 24h	$0.47\ \mu\text{m}$
OREOX	$3.53\ \mu\text{m}$

기존의 레이저 분산법으로 측정할 수 없는 $0.5\mu\text{m}$ 이하의 평균 입자 크기를 가진 분말의 입자크기 및 형상을 관찰하기 위하여 전계방사형 주사전자현미경(field emission gun SEM)을 사용하였다. 전계방사형 SEM은 텅스텐 필라멘트를 사용하는 기존 SEM 보다 1000배정도 높은 휘도와 1.6 nm의 고분해능을 가지고 있어 50만배까지의 고배율 관찰이 가능하다.

Fig. 1은 5시간 attrition milling 된 모의 사용후핵연료와 24시간 attrition milling 된 모의 사용후 핵연료, 그리고 OREOX 처리된 모의 DUPIC 핵연료의 전계방사형 주사전자현미경 사진을 보여준다. 5시간 attrition milling 된 모의 사용후핵연료는 약 $0.1\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 나타내고 있으며, 24시간 attrition milling 된 모의 사용후핵연료는 약 $0.03\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 나타내고 있다. 이는 레이저 분산법으로 측정된 값보다 낮은 값으로서, attrition milling 된 핵연료 분말의 입자 크기는 전계방사형 SEM을 통해 측정하는 것이 보다 정확한 값을 얻을 수 있음을 보여준다. 또한 Fig.1(c)의 OREOX 처리된 분말의 경우 $3\mu\text{m}$ 정도의 큰입자의 표면에 수십 nm의 작은 입자들이 동시에 관찰되는 것을 알 수 있었다. 기존의 SEM 분석 및 입자크기 분석을 통해서 OREOX 처리 후 균일한 크기의 분말이 형성되는 것으로 보고되고 있으나 고배율 주사전자현미경으로 미세한 입자와 조대한 입자가 혼합되어 있는 것으로 관찰되었으며 이는 산화 처리 시 표면에서 작은 입자들이 분리될 때 미세한 입자들이 형성될 수 있음을 보여주는 결과이다.

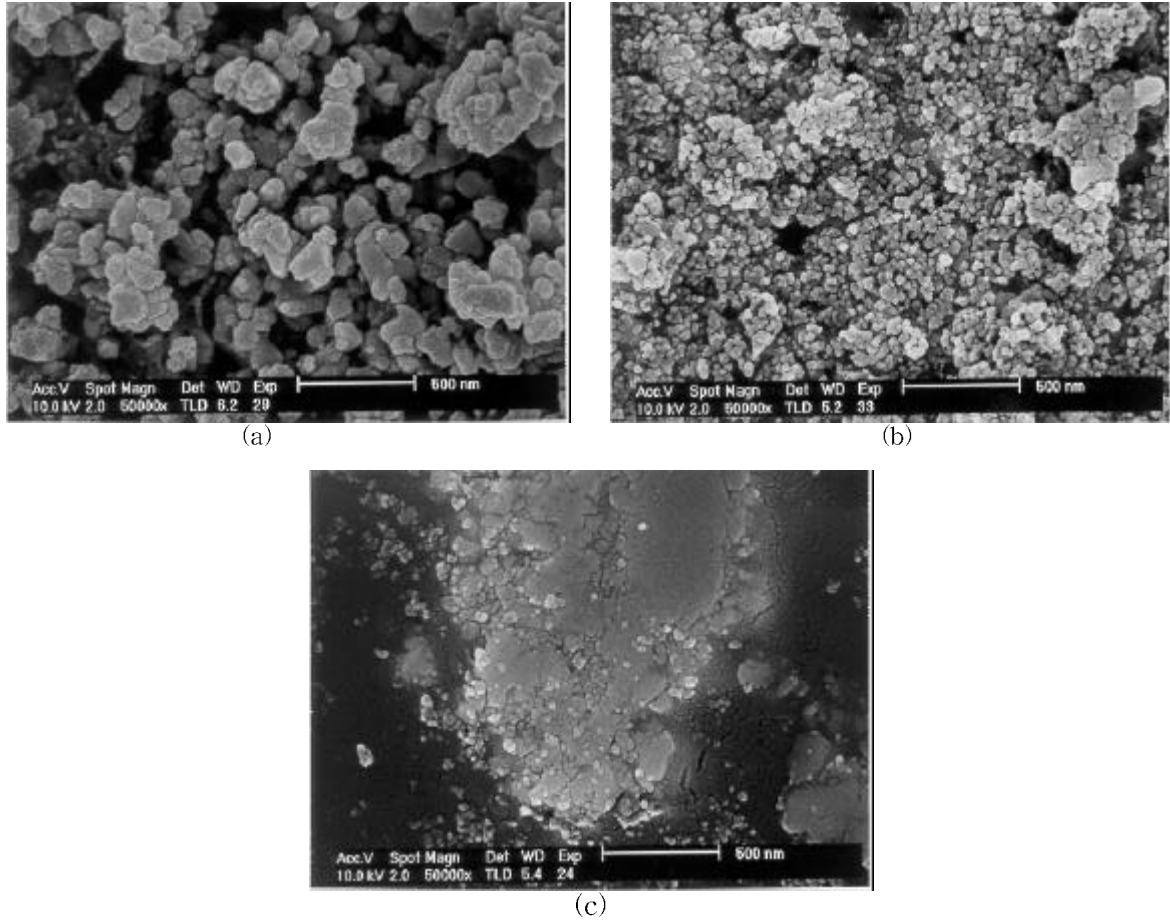


Fig. 1. Field emission scanning electron micrographs of simulated DUPIC powders (a) attrition milled for 5 hr, (b) attrition milled for 24h, and (c) OREOX-treated.

표 3은 milling에 따른 모의 사용후 핵연료 분말의 비표면적을 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 법에 의해 측정한 결과로서 milling 시간이 증가함에 따라 입자 크기가 감소하므로 비표면적은 증가하고 OREOX 처리된 분말의 비표면적은 혼합분말의 비표면적과 비슷하였다[12].

표 3. Milling 에 따른 모의 사용후 핵연료 분말의 비표면적 (BET 법)

Powder 종류	비표면적
mix	4.6 m ² /g
wet milling 1h	5.34 m ² /g
wet milling 5h	6.29 m ² /g
wet milling 24h	6.79 m ² /g
OREOX	4.34 m ² /g

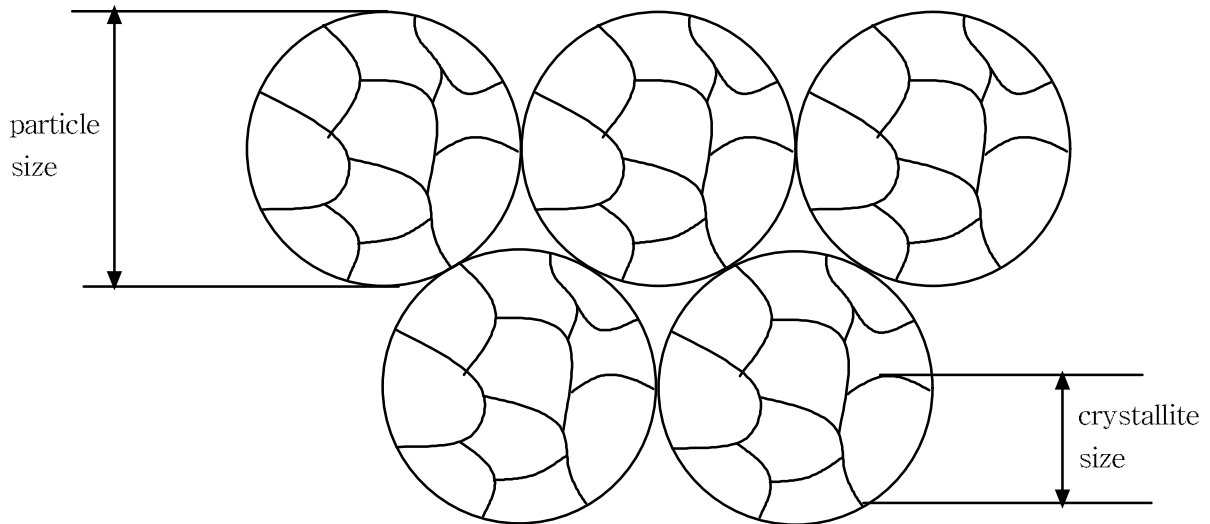


Fig. 2. Schematic illustration of particle and crystallite in an agglomerate.

결정자(crystallite)는 결정립과 같은 개념으로 분말의 입자를 구성하는 작은 단결정을 말한다. Fig. 2는 이를 모식적으로 나타낸 것이다. 소결 거동에 영향을 주는 특성으로 입자크기 및 비표면적 외에 결정자크기가 있다. 결정자크기가 작을수록 결정립계의 면적이 증가하고 결정립계를 통한 확산이 증가하므로 치밀화속도가 증가하게 된다. x-ray 회절법에 의해 $0.1\mu\text{m}$ 이하의 결정자 크기를 측정하는 것은 분말재료 연구분야에서 널리 사용되고 있으며 결정자 크기가 감소하거나 불균일변형이 발생함에 따라 x 선 peak의 broadening 현상이 일어나게 된다. milling 에 따라 분말은 소성 미소단조 효과를 받게 되므로 전위 또는 다른 결함들이 분말 내부에 축적되게 되고 이와 동시에 전위는 원래 결정립을 더 작은 결정자로 분할하며 배열되게 된다. 결정자 크기는 Scherrer 식에 의해 다음과 같이 계산된다[14].

$$\beta = \frac{0.9\lambda}{d_c \cos \theta} \quad (1)$$

이때 β 는 crystal 크기에 의한 회절 peak 의 반가폭 증가를 나타내며, λ 는 x 선의 파장, d_c 는 결정자의 직경, θ 는 회절각이다. 이때 될 수 있는 한 $K\alpha_1$ 과 $K\alpha_2$ 의 분리가 용이한 높은 각도에 있고 비교적 강도가 크고 겹치는 회절선이 없는 회절선을 선택하는 것이 좋다.

본 연구에서는 2θ 가 56° 근방의 (311) peak을 사용하여 결정자의 크기를 측정하였으며, 결정자가 충분히 크고 내부에 변형이 없는 표준시편으로는 1800°C 에서 4시간 소결한 동일한 조성의 모의 사용후 핵연료를 사용하였다. Fig. 3 과 같이 attrition milling 시간이 증가함에 따라 각 회절 peak의 broadening 이 발생하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이를 X-ray 장비(MacScience Co. Ltd.)에 장착된 프로그램에 대입하여 결정자 크기를 표 4와 같이 구하였다. Milling 전의 혼합분말의 경우 51.7nm의 결정자 크기를 나타내었으며, milling 시간이 24시간까지 증가함에 따라 결정자 크기는 15.5 nm까지 감소하였고 OREOX 처리된 분말은 다시 결정자 크기가 증가하는 것을 알 수 있었다.

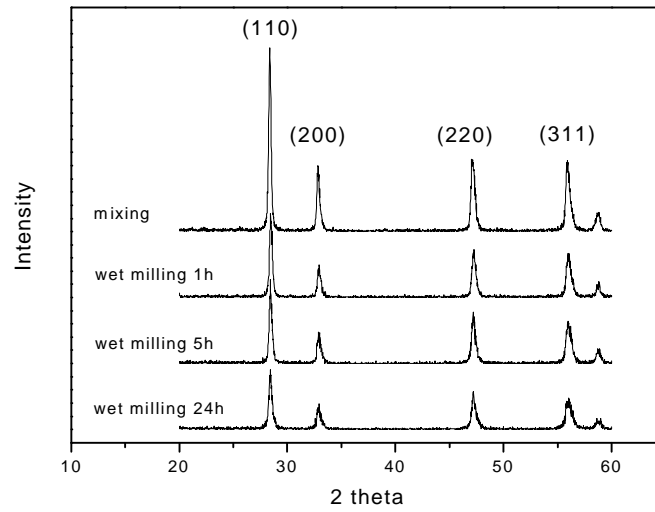


Fig.3. X ray diffraction patterns of attrition milled simulated DUPIC fuel powders

표 4. Milling 에 따른 모의 사용후 핵연료 분말의 crystallite 크기 (XRD)

Powder 종류	Crystallite Size
mix	51.7 nm
wet milling 1h	36.7 nm
wet milling 5h	24.0 nm
wet milling 24h	15.5 nm
OREOX	56.3 nm

이상과 같은 분말 특성 평가 실험을 통하여 모의 사용후 핵연료 및 모의 DUPIC 핵연료의 attrition milling 시간에 따른 입자크기, 비표면적, 결정자크기 등을 측정할 수 있었다. 소결 시 소결 밀도 및 수축 속도에 영향을 미치는 인자인 입자크기, 비표면적, 결정자크기를 attrition milling 조건 및 시간에 대해 정량화하면 필요로 하는 소결밀도를 얻으면서 급격한 수축에 의한 수평 crack의 발생을 억제하기 위한 attrition milling 조건을 확립할 수 있을 것이다.

4. 결론

- 1) milling 시간이 24시간까지 증가함에 따라 입자 크기는 감소하였으며 $0.5\mu\text{m}$ 이하의 입자는 전계방사형 SEM을 이용하여 입자크기를 측정할 수 있었다.
- 2) OREOX 처리된 모의 DUPIC 핵연료 분말에는 $3\mu\text{m}$ 의 조대 분말과 $0.03\mu\text{m}$ 정도의 미세 분말이 동시에 존재한다.
- 3) X 선 peak의 broadening을 이용하여 결정자 크기를 측정할 수 있었으며, milling 시간이 24시간까지 증가함에 따라 결정자 크기는 15.5 nm까지 감소하였으며 OREOX 처리 시 다시 증가한다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기계획사업의 일환으로 수행한 것으로 지원에 대하여 감사드립니다.

참고문헌

1. J.S. Lee et al., Global '95, Sept. 11-14, 1995, Versailles
2. D.R. Olander, "Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements", ERDA, 1976
3. K.H. Kang et al., Metals and Materials, 6(2000)583
4. 강권호 외, Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, 7(2000)123
5. 강권호 외, 모의 핵연료 제조기술개발-I, KAERI/TR-1765/2001
6. 송근우 외, 한국원자력학회, '95 춘계학술발표회 논문집(1995)739
7. 김시형 외, 한국원자력학회, '95 춘계학술발표회 논문집(1995)733
8. 김형수 외, Journal of the Korean Nuclear Society, 26(1994)190
9. H.P.Klug and L.E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", Wile, NY, 1992
10. G.K. Willianson and W.H. Hall, Acta Metall., 1(1953)22
11. L. Lu and M.O. Lai, "Mechanical Alloying" Kluwer Academic Publishers, 1998
12. H.J. Ryu et al, J. Mater. Processing. Technol., 63(1997)292
13. S. Brunauer, P. Emmett and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60(1938)309
14. P. Scherrer, Gottinger Nachrichten, 2(1918)98