

모의 사용후핵연료를 이용한 건식재가공핵연료
분말제조 공정 개선 연구

Study on the Improvement of Powdering Process for Dry Recycling
Fuel Pellets by using Simulated Spent Fuel

이재원, 이영순, 김웅기, 박근일, 이정원
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

건식재가공핵연료 소결체는 3회의 산화·환원 공정을 반복하여 제조된 분말을 사용할 경우 중수로핵연료 사양을 만족하는 소결체를 제조할 수 있다. 그러나 분말제조에 장시간이 요구되기 때문에 분말제조 공정을 개선하기 위해 1회 산화·환원 공정을 도입하는 실험을 하였다. 모의 사용후핵연료를 사용하여 1회 산화·환원 처리한 분말의 소결온도 및 성형압에 따른 소결성과 TiO_2 를 첨가하여 치밀화 및 결정립 성장에 미치는 영향을 조사하였다. 1회 산화·환원처리 분말에 의해서도 중수로핵연료 소결체 사양을 만족하는 이론 밀도의 95%, 결정립 크기가 $8 \mu m$ 이상인 소결체를 얻을 수 있었다. TiO_2 의 첨가에 의해서 소결체 밀도 및 결정립은 증가하였다.

Abstract

Dry recycling fuel pellet made from the powder treated by 3 cycles of OREOX process showed a successful result in satisfying the requirement of CANDU sintered pellet. But it takes lots of processing time to treat spent PWR fuel material in 3 cycles of OREOX treatment. Therefore, 1 cycle of OREOX process was introduced for improving powder process. The sinterability of 1 cycle of OREOX treated powder by using simulated spent fuel were investigated in terms of sintering temperature and compacting pressure. And, the effect of TiO_2 addition on the densification and grain growth was investigated. Good pellets with sintered density of higher than 95% TD and average grain size of $8 \mu m$ were obtained using 1 cycle of OREOX powder. The

density and grain size of sintered pellet increased significantly with addition of TiO_2 powder.

1. 서론

건식재가공핵연료는 사용후경수로(PWR : Pressurized Water Reactor) 핵연료를 직접 건식공정으로 가공하여 핵연료로 재사용 하는 기술이다[1]. 건식핵연료 소결체를 제조하기 위한 원료분말은 반복적인 산화·환원처리에 의해서 제조된다. 산화공정에 의해서 UO_2 가 U_3O_8 으로 변하며 이때 상변태에 의해 약 32%의 부피팽창이 일어나게 되어 펠렛(또는 분말)이 깨어지거나 균열이 형성되며, 그 다음에 환원공정에 의해서 U_3O_8 에서 UO_2 로 환원될 때 수축에 따른 압축응력에 의해서 분말이 깨어지거나 균열이 발생된다. 따라서 산화·환원처리를 반복하면 분말의 비표면적이 증가되어 소결에 더욱 적합한 분말이 된다. 그러나, 3회의 반복적인 산화·환원 처리만으로는 소결체 요구조건을 만족할 수 없어 밀링공정을 통해 미세 분말화하여 사용하고 있다. 이와 같은 공정에 의해서 실제 사용후핵연료를 사용하여 소결체 사양을 만족하는 DUPIC 핵연료 소결체를 제조하였다[2]. 3회 산화·환원공정에 의한 분말제조시에는 장시간이 요구된다.

핵연료 소결체의 밀도, 결정립 및 기공의 크기와 분포는 핵연료가 조사되는 고밀화, 팽윤, 핵분열물질의 이동, 소결체-피복관 상호반응 등과 직접적인 관계가 있으며, 핵연료로서 가장 기본적으로 요구되는 특성이다. 핵연료 소결체 제조공정에서는 이러한 특성을 제어하기 위해 소결촉진제 또는 기공형성제를 사용하거나, 소결분위기를 제어하기도 한다. TiO_2 는 미량첨가에 의해서 고밀화 및 결정립 성장에 효과가 있는 것으로 알려져 있으며, 또한 소결성이 없는 UO_2 분말의 소결성 향상과 소결온도의 저하 및 소결시간을 단축하기 위해 사용되고 있다[3, 4].

본 연구에서는 분말제조시간을 단축하고 고밀화 및 결정립 크기를 증가시키기 위해서 1회만의 산화·환원처리에 의해서 생성된 분말을 밀링하여, 밀링분말의 소결온도 및 성형 압력에 따른 소결성과 소결촉진제인 TiO_2 를 첨가하여 치밀화 및 결정립 성장에 미치는 영향을 조사하였다. 모의 사용후핵연료는 35,000 MWD /MTU 연소조건을 사용하였다.

2. 실험방법

모의 사용후핵연료는 가압경수로에서 35,000 MWD/MTU 연소도와 냉각시간이 15년인 경우의 사용후핵연료를 모사하여 ORIGEN-2 코드로 기체상을 제외한 핵분열생성물의 양을 결정하고, 모의 핵분열생성물은 산화물 상태로 UO_2 분말(ADU, 평균입도 : $2.91 \mu\text{m}$)에 첨가하여 일련의 핵연료 제조공정인 분쇄, 혼합, 성형, 소결 단계를 거쳐 제조하였다. 이때 소결체의 소결 밀도는 10.45 g/cm^3 , 결정립 크기는 $9 \mu\text{m}$ 이었으며 이를 본 실험에 사용

하였다.

모의 사용후핵연료를 우선 500°C에서 산화에 의한 전처리를 하였으며, 산화·환원 처리 조건은 산화는 500°C, 공기 3 L/min 유량으로 2시간, 환원은 700°C, Ar-4%H₂ 가스 3 L/min 유량으로 7시간, 승온 및 감온시는 Ar 가스 1 L/min 유량으로 하였다. 최종단계에서는 안정화처리를 Ar-2%O₂ 가스 2 L/min 유량으로 4시간동안 수행하였다. 산화·환원 처리를 거친 분말은 attrition 밀을 사용하여 150 rpm으로 15분간 4회에 걸쳐 분쇄하였다. 분쇄분말 및 TiO₂ 첨가 혼합분말은 일축의 유압압분기로 150 ~ 400 MPa의 압력으로 성형하여 밀도를 측정 후 고온전기로에 넣고 Ar-4%H₂ 분위기하에서 4°C/min의 승온속도로 가열하여 1700 ~ 1800°C에서 6시간 동안 소결하였다. 소결체에 대하여 밀도 및 미세조직을 측정 및 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

1회 산화·환원 처리분말의 입자크기는 7.83 μm에서 밀링에 의해서 0.43 μm로 감소하였으며, 비표면적은 1.2 m²/g에서 3.92 m²/g으로 증가하였다. 본 실험에 사용된 모의 건식 재가공핵연료의 이론밀도는 Lucuta등이 제시한 연소도에 따른 이론밀도 자료를 일차식으로 근사하여 계산한 이론밀도는 10.78 g/cm³ 이었다[5]. 분쇄분말의 소결밀도는 소결온도의 증가에 따라서 10.25 g/cm³(95.08% TD)에서 10.35 g/cm³(96.01% TD)로 선형적으로 증가하였다(그림 1). 1800°C에서 소결한 소결체의 밀도는 성형압력의 증가에 따라서 10.29 g/cm³(95.45% TD)에서 10.37 g/cm³(96.20% TD)까지 증가하였다(그림 2). 이는 3회 반복하여 산화·환원처리 한 후 15분간 분쇄한 분말을 250 MPa에서 성형하여 1750°C에서 소결한 소결체의 밀도에 해당된다. 1회 산화·환원처리 분말의 밀링에 의해서도 소결체 사양을 만족하는 이론밀도의 95%, 결정립 크기가 8 μm(그림 5.(a)) 이상인 소결체를 얻을 수 있었다.

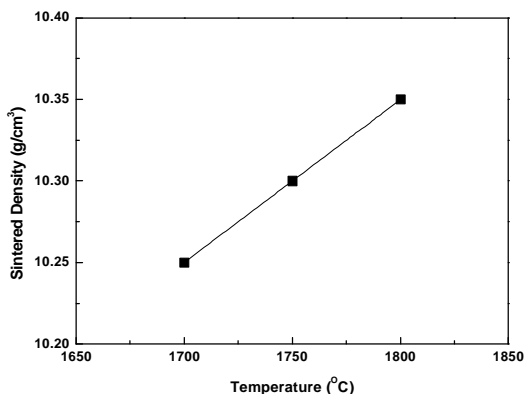


그림 1. 분쇄분말의 소결밀도

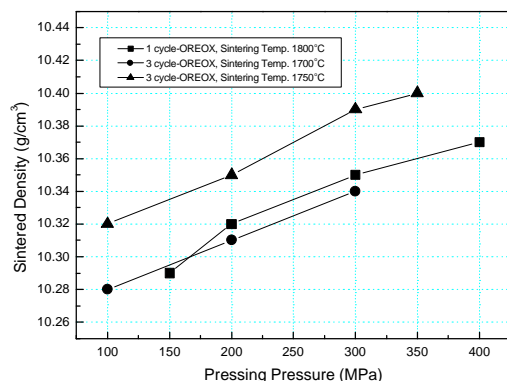


그림 2. 산화/환원 분말의 소결밀도

1회 산화·환원처리 분쇄분말에 소결촉진제 TiO_2 를 첨가하여 Turbula[®] 혼합기에서 혼합하여 300 MPa에서 성형한 후 1750°C에서 소결한 결과를 그림 3에 나타내었다. 첨가제 함량의 증가에 따라서 소결밀도는 증가하며, 0.2 wt.%를 첨가한 경우에는 소결밀도가 10.68 g/cm³까지 증가하였으며 이는 이론밀도의 약 99%가 된다. TiO_2 를 0.1 wt.%만 첨가하여도 3회 산화환원 반복처리 분쇄분말의 소결체보다 높은 소결밀도를 나타내었다. 이와 같은 소결밀도의 증가는 순수한 UO_2 에 TiO_2 에 의한 것과 동일한 소결기구에 의해서 설명될 수 있음을 보였다[3]. 수소(이슬점 : -30°C)분위기하의 TiO_2 는 환원되어 900 ~ 1300°C에서는 Ti_3O_5 , 1300°C 이상에서는 Ti_2O_3 가 안정상을 갖는다[3]. Ti_3O_5 및 Ti_2O_3 가 치환형으로 UO_2 에 고용된다면 산소공공만이 생성되어 우라늄 확산이 증가되지 않을 것으로 여겨지며, 침입형으로 UO_2 에 고용된다면 우라늄의 공공이 생성되며 우라늄의 확산이 증가되어 치밀화가 촉진되는 것으로 사료된다.

TiO_2 의 첨가에 의해서 결정립의 크기 및 미세조직 변화를 그림 4 및 그림 5에 나타내었다. TiO_2 의 첨가에 따라서 결정립 크기는 8 μm(그림 5.(a))에서 19 μm(그림 5.(b))로 증가하였다.

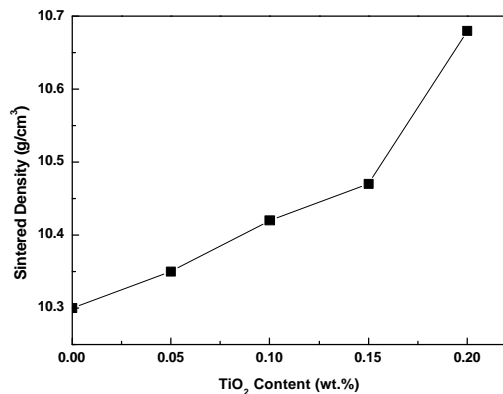


그림 3. TiO_2 첨가 혼합분말의 소결밀도

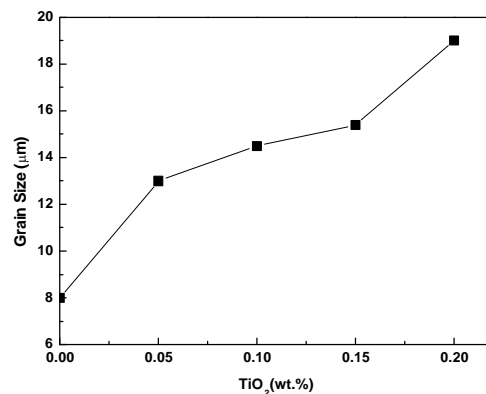
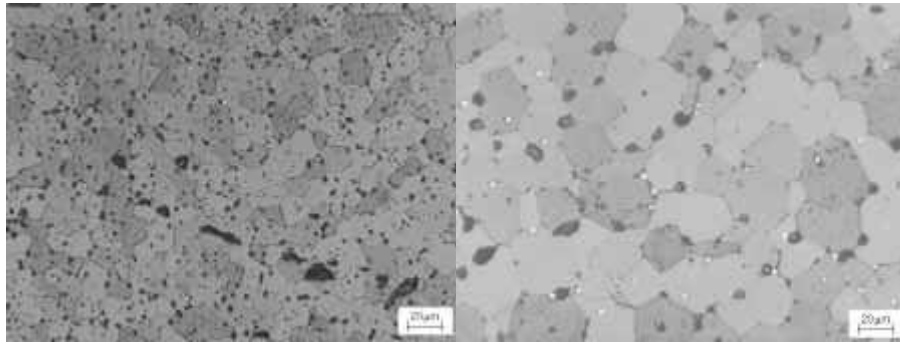


그림 4. 첨가제 함량에 따른 결정립 크기

Ti 원소의 분포를 EPMA로 분석하였으며 그 결과에 의하면 2차상이 생성되었음을 알 수 있었다(그림 6). Ti 농도는 기지상보다 결정립계에 석출된 2차상에서 보다 높게 나타났다. UO_2 - TiO_2 의 액상을 형성하는 공정온도는 1600 ~ 1620°C로 2차상은 소결동안 액상에 의해 생성된 것으로 생각된다[6,7]. 따라서, TiO_2 의 첨가에 의한 결정립 성장은 액상에 의해 촉진된 것으로 사료된다. TiO_2 의 첨가에 의해서 미세기공의 수는 감소하고 작은 수의 큰 기공들이 형성되었다(그림 7).



(a) 0 wt% (b) 0.2 wt%

그림 5. 첨가제에 의해서 결정립 크기 변화

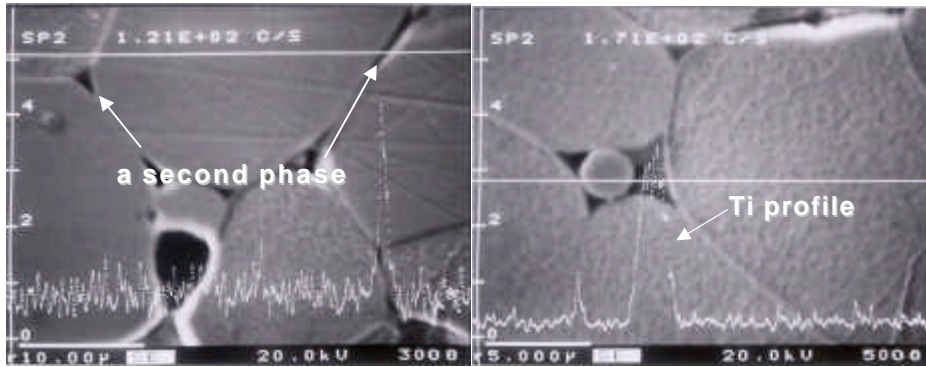
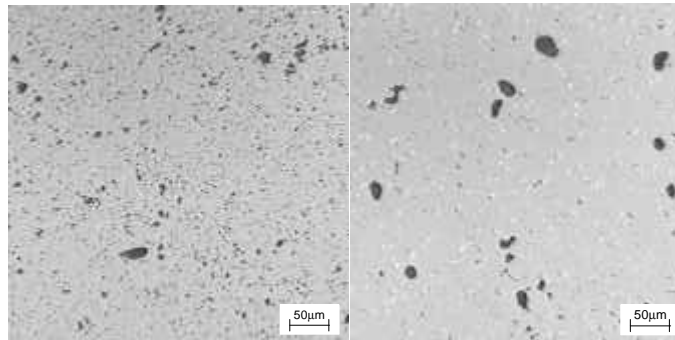


그림 6. TiO₂ 첨가 소결체 EPMA



(a) 0 wt% (b) 0.2 wt%

그림 7. 첨가에 의한 미세구조 변화

4. 결 론

- 1회 OREOX 처리한 후 충분히 밀링하여 얻은 분말의 소결체는 이론밀도의 95%를 만족하였으며 고온소결을 할 경우 3회 산화환원 처리한 분말과 거의 동일한 밀도의 소결체

를 얻을 수 있었다.

- TiO_2 의 첨가에 의해서 고밀화와 동시에 결정립이 크게 성장하였다. 고밀화는 TiO_2 가 Ti_3O_5 또는 Ti_2O_3 환원되어 UO_2 에 침입형으로 고용되었기 때문이며, 결정립 성장은 액상 소결에 의해서 촉진된다.

- 1회 OREOX 처리하여 충분한 밀링에 의해 소결성을 갖는 분말을 제조할 수 있었으며, TiO_2 의 첨가에 의해서 낮은 온도에서 소결하여도 소결체 물성이 크게 개선되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

1. 양명승 등, "DUPIC 핵연료제조 및 공정기술개발: 경·중수로 연계 핵연료주기 기술개발," KAERI/RR-2022/99(1999).
2. 이정원 등, "DUPIC 핵연료 제조 및 공정기술개발: 경·중수로 연계 핵연료주기 기술개발," KAERI/RR-2234/2001 (2001).
3. K.W. Song et al., J. Korean Nucl. Soc., 31(1999)455.
4. H.J. Matzke., J. Nucl. Mater., 20(1996)328.
5. P.G. Lucuta et al., J. Nucl. Mater., 188(1992)198.
6. K.C. Radford and J.M. Pope, J. Nucl. Mater., 116(1983)305.
7. J.B. Ainscough, F. Rigby and S.C Osborn, J. Nucl. Mater., 52(1974)191.