

## 모의 사용후핵연료 산화/환원 분말을 이용한 소결체 제조 (A Sintering of OREOXed Simulated Spent Fuel Powder)

한국원자력연구소 민진영\*, 이재원, 임성팔, 김웅기, 이정원, 양명승

### 1. 서론

현재 한국원자력연구소에서 주도적으로 수행 중에 있는 DUPIC 핵연료 소결체 제조를 위한 원료분말은 사용후핵연료의 반복적인 산화환원(OREOX, Oxidation and Reduction of Oxide Fuel) 공정에 의해서 생성된다. 사용후핵연료를 반복하여 OREOX 처리하면 결정립내 미세 균열이 많이 생성되며 작은 조각의 입자로 분리되어 있는 형상을 나타낸다. 또한 OREOX 처리 횟수가 증가함에 따라 분말의 표면은 거칠어지며 비표면적은 증가하고 입자크기는 감소한다. OREOX 처리가 반복됨에 따라 입자의 미세화와 내부 균열 등의 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. 분말의 분쇄공정에 의한 기계적 처리로 입자 크기의 감소, 입자 분포의 변화 등을 초래하여 소결성이 달라지지만, OREOX 처리한 분말을 분쇄하였을 때의 분말 특성 및 소결성에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 발표되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 35,000 MWD/MTU 연소조건인 모의 사용후핵연료를 사용하여 OREOX 처리 횟수에 따른 분말의 특성과 OREOX 처리 후 분쇄한 분말의 특성 및 소결성을 조사하였다.

### 2. 실험방법

모의 사용후핵연료는 가압경수로에서 35,000 MWD/MTU 연소도와 냉각시간이 15년 일 경우의 사용후핵연료를 모사하여 ORIGEN-2 코드로 기체상을 제외한 핵분열생성물의 양을 결정하고, 모의 핵분열 생성물을 산화물 상태로  $UO_2$  분말(ADU, 평균입도 : 2.91  $\mu m$ )에 첨가하여 일련의 핵연료 제조공정인 분쇄, 혼합, 성형, 소결 단계를 거쳐 제조하였다. 이때 소결체의 소결 밀도는  $10.14 \pm 0.08 \text{ g/cm}^3$ (이론밀도의 95%), 결정립 크기는  $7.1 \pm 0.7 \mu m$ 이었으며 이를 본 실험에 사용하였다.

OREOX 처리 실험은 1회 및 3회에 걸쳐 모의 사용후핵연료 소결체 100 g을 각각 이용하여 수행하였다. OREOX 처리 조건은 산화는 450°C, 공기 3 L/min. 유속으로 3시간, 환원은 700°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 무게 비는 40으로 하였다. 분쇄 분말의 입자크기는 laser analyzer로, 비표면적은 BET법을 이용하여 측정하였다. 또한 분말의 미세 조직은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다. 분쇄한 분말은 일축의 유압 압축기로 3 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 압분하여 밀도를 측정 후 원통형 전기로에 넣고 (4% $H_2$  + 96%Ar) 분위기 하에서 3 °C/min.의 승온속도로 가열하여 최종 1700°C에서 6시간 동안 소결하였다. 제조된 소결체에 대하여 밀도 및 결정립을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

모의 사용후핵연료 소결체의 OREOX 처리에 따른 분말특성은 OREOX 처리 횟수가

증가할수록 입자의 크기가 작아짐을 확인할 수 있었다. OREOX 처리된 분말을 분쇄하면 분쇄 시간에 따라서 큰 입자의 수는 감소함을 보였으며, 분쇄된 대부분의 분말은 OREOX 처리 횟수에 관계없이 평균 입자 크기가 모두 1  $\mu\text{m}$  이하로 매우 미세하였다. 비 표면적은 OREOX 처리 횟수가 증가하면 함께 증가하였으며, OREOX 처리한 분말을 분쇄할 경우 분쇄시간에 따라 거의 선형적으로 증가하였지만, 입자 크기와는 달리 OREOX 처리 횟수에는 크게 영향을 받는다. 한편 SEM 관찰 결과, OREOX 처리가 반복될수록 큰 형태의 불규칙한 균열들은 사라지고 입자크기가 작아지면서 입자마다 미세한 균열들이 생성되어 나타난다. 따라서 OREOX 처리가 반복될수록 분말을 분쇄하면 작은 입자들만이 균일하게 분포하게 되며 120분 이상 분쇄한 경우에는 미세한 분말들이 응집되는 현상이 나타나기도 한다.

압분 및 소결밀도를 측정한 결과, 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. OREOX 처리 후 분쇄한 분말을 소결하면 대부분 이론 밀도의 95% 이상 되는 양호한 소결체를 얻을 수 있었다. 분쇄 시간의 영향은 3회 OREOX 처리 후 15분 이상 분쇄한 분말들은 소결체의 밀도가 10.34  $\text{g/cm}^3$  정도로 거의 비슷하지만, 1회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말의 경우, 15분 동안 분쇄한 분말의 소결체 밀도는 10.01  $\text{g/cm}^3$  인데 반하여 60분 이상 분쇄하면 소결체 밀도는 10.39  $\text{g/cm}^3$  로 증가하여 나타났다.

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. 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.

#### 4. 결론

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

1. OREOX 처리 횟수가 증가할수록 큰 균열들이 감소하면서 입자 크기도 작아진다.
2. OREOX 처리 횟수와는 상관없이 분말을 분쇄하면 1  $\mu\text{m}$ 이하의 미분말을 얻을 수 있었다.
3. 1회 OREOX 처리 후 분쇄한 분말에 대해서도 95% 이론 밀도와 8  $\mu\text{m}$  이상의 결정립 크기를 갖는 소결체를 얻을 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).