

모의 사용후 핵연료 분말 소결에서 TiO₂ 첨가효과 (Effects of TiO₂ Additions on the Sintering of Simulated Spent Fuel Powder)

한국원자력연구소 이재원*, 이영순, 김용기, 박근일, 이정원

1. 서론

건식재가공핵연료는 사용후경수로(PWR : Pressurized Water Reactor) 핵연료를 직접 건식공정으로 가공하여 핵연료로 재사용 하는 기술이다[1]. 건식핵연료 펠렛을 제조하기 위한 원료분말은 반복적인 산화-환원처리에 의해서 제조된다. 산화공정에 의해서 UO₂가 U₃O₈으로 변하며 이때 상변태에 의해 약 32%의 부피팽창이 일어나게 되어 펠렛(또는 분말)이 깨어지거나 균열이 형성되며, 그 다음에 환원공정에 의해서 U₃O₈에서 UO₂로 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-환원처리만으로는 소결체 요구조건을 만족할 수 없어 분쇄공정을 통해 미세 분말화하여 사용하고 있다. 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.

본 연구에서는 1회만의 산화-환원처리의해서 생성된 분말을 분쇄하여, 분쇄분말의 소결성과 소결촉진제인 TiO₂를 첨가하여 소결성 및 미세구조에 미치는 영향을 조사하였다. 모의 사용후 핵연료는 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 UO₂ 분말(ADU, 평균입도 : 2.91 μ m)에 첨가하여 일련의 핵연료 제조공정인 분쇄, 혼합, 성형, 소결 단계를 거쳐 제조하였다. 이때 소결체의 소결 밀도는 10.45 g/cm³, 결정립 크기는 9 μ m이었으며 이를 본 실험에 사용하였다.

모의 사용후핵연료를 우선 500 $^{\circ}$ C에서 산화에 의한 전처리를 하였으며, 산화-환원처리조건은 산화는 500 $^{\circ}$ C, 공기 3 L/min 유량으로 2시간, 환원은 700 $^{\circ}$ 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-환원처리를 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 $^{\circ}$ C/min의 승온속도로 가열하여 1700 ~ 1800 $^{\circ}$ C에서 6시간 동안 소결하였다. 소결체에 대하여 밀도 및 미세조직을 측정 및 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

산화-환원처리분말의 입자크기는 7.83 μ m에서 분쇄에 의해서 0.43 μ m로 감소하였으며, 비표면적은 1.2 m²/g에서 3.92 m²/g으로 증가하였다. 분쇄분말의 소결밀도는 소결온도의 증가에 따라서 10.25 g/cm³(95.53% TD)에서 10.35g/cm³(96.46% TD)로 선형적으로 증가하였다(그림 1). 1800 $^{\circ}$ C에서 소결한 소결체의 밀도는 성형압력의 증가에 따라서 10.29 g/cm³(95.90% TD)에서 10.37 g/cm³(96.64% TD)까지 증가하였다. 이는 3회 반복하여 산화-환원처리 한 후 15분간 분쇄한 분말을 250 MPa에서 성형하여 1750 $^{\circ}$ C에서 소결한 소결체의 밀도와 동일하다. 소결촉진제 TiO₂를 첨가하여 Turbula[®] 혼합기에서 혼합하여 300 MPa에서 성형한 후 1750 $^{\circ}$ C에서 소결한 결과를 그림 2에 나타내었다. 첨가제 함량의 증가에 따라서 소결밀도는 증가하며,

0.2 wt.%를 첨가한 경우에는 10.68 g/cm³로 이론밀도의 99.44%를 보였다. 결정립 크기는 TiO₂의 첨가에 의해서 8 μm(그림 3.(a))에서 19 μm(그림 3.(b))로 증가하였다. TiO₂의 첨가에 의해서 미세기공의 수는 감소하고 큰 기공들이 형성되었다(그림 4). Ti원소의 선형분포를 EPMA로 분석하였으며 결정립계에서 높은 농도를 보이며, 결정립 성장은 액상소결에 의해 촉진된 것으로 사료된다(그림 5).

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).

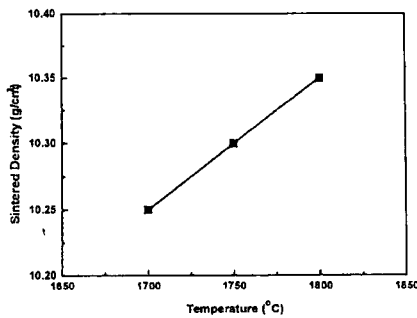


그림 1. 분쇄분말의 소결밀도

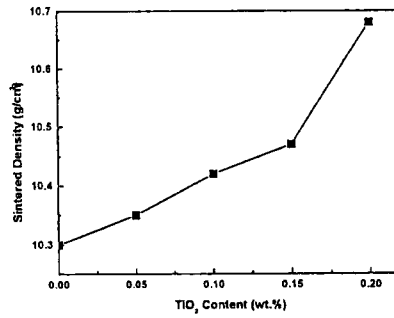
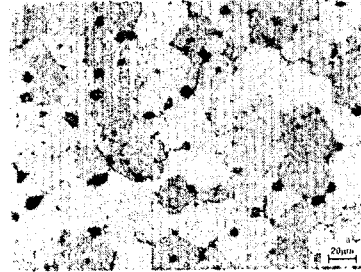


그림 2. TiO₂ 첨가 혼합분말의 소결밀도

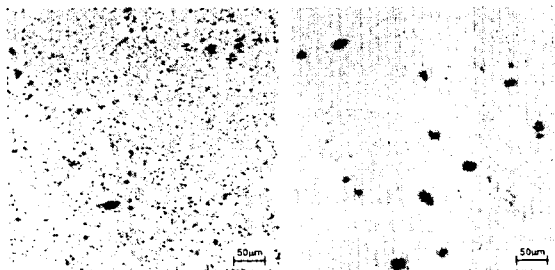


(a) 0 wt.% TiO₂



(b) 0.1 wt.% TiO₂

그림 3. 첨가제에 의해서 결정립 크기 변화



(a) 0 wt.% TiO₂

(b) 0.1 wt.% TiO₂

그림 4. 첨가에 의한 미세구조 변화

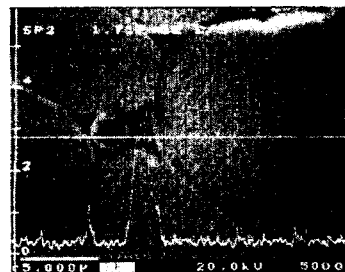


그림 5. Linear Profile of Ti