

모의 건식재활용 핵연료 분말의 결정립성장 및 치밀화에 미치는 TiO_2 의 영향

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

The Effect of Titania on Grain Growth and Densification of Simulated Dry Recycling Fuel Powder

Jae-Won Lee, Won-Chul Shin, Young-Soon Lee, Woong-Ki Kim, Guen-Il Park,
Jung-Won Lee

Korea Atomic Energy Research Institute
P.O.Box 105, Yuseong, Daejeon

1. 서론

건식재활용핵연료는 사용후경수로(PWR : Pressurized Water Reactor) 핵연료를 직접 건식공정으로 가공하여 핵연료로 재사용 하는 기술이다[1]. 건식재활용핵연료 소결체를 제조하기 위한 원료분말은 반복적인 산화·환원처리에 의해서 제조된다. 실제 사용후 핵연료 물질을 사용하여 3회의 반복적인 산화·환원처리에 의해서 분말을 제조하여 소결한 결과, 핵연료 소결체의 요구사양인 이론밀도의 95%인 소결밀도를 만족하였다[2]. 그러나 3회 반복적인 산화·환원공정으로 사용후핵연료 물질을 소결성이 있는 분말로 처리하는데 있어 많은 가공시간이 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. 다양한 소결촉진제 중에 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 분쇄하여, 분쇄분말의 소결온도에 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 : $2.91 \mu m$)에 첨가

하여 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 사용하였다.

모의 사용후핵연료를 우선 500°C 에서 산화처리를 하였으며, 산화·환원 처리조건은 산화는 500°C , 공기분위기에서 2시간, 환원은 700°C , Ar-4%H₂ 분위기하에서 7시간, 승온 및 감온시는 Ar 분위기로 하였다. 최종단계인 안정화처리는 Ar-2%O₂ 분위기하에서 수행하였다. 산화·환원처리를 거친 분말은 attrition 밀을 사용하여 150 rpm으로 120분간 분쇄하였다. 1회 산화·환원처리 분쇄분말에 소결촉진제 TiO₂를 첨가하여 Turbula[®] 혼합기에서 90분 동안 혼합하였으며, 혼합분말은 일축의 유압압분기로 300 MPa의 압력으로 성형하여 밀도를 측정 후 고온전기로에 넣고 Ar-4%H₂ 분위기하에서 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 가열하여 1750°C 에서 6시간 동안 소결하였다. 소결체에 대하여 밀도 및 미세조직을 측정 및 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 1회 산화·환원 처리분말(1 cycle-OREOX powder)의 분말특성을 3회 산화·환원 처리(3 cycles-OREOX powder)분말과 비교하여 나타낸 것이다. 소결의 추진력이 되는 비표면적은 1회 처리한 분말보다 3회 처리한 분말이 매우 높다. 그러나, 1회 산화·환원처리한 분말은 밀링에 의해서 입자크기는 $7.83 \mu\text{m}$ 에서 $0.43 \mu\text{m}$ 로 감소하였고, 비표면적은 $1.88 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $3.75 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 매우 크게 증가하였다. 밀링에 의해서 겉보기 및 탭 밀도도 증가하였으며, 성형동안 충전밀도도 크게 증가하였다.

표 1. 분말특성

Properties	1 cycle-OREOX powder		3 cycles-OREOX powder	
	As produced	After milling	As produced	After milling
Mean particle size (μm)	7.8	0.4	4.2	0.6
Specific surface area (m^2/g)	1.88	3.75	4.55	4.79
Bulk density (g/cm^3)	1.76	2.09	0.71	1.63
Tap density (g/cm^3)	2.86	3.41	1.87	3.05
Green density at 300 MPa (g/cm^3)	6.02	6.69	5.39	6.17

1회 산화·환원분쇄분말의 소결성을 알아보기 위해 소결촉진제를 첨가하지 않고 $1700\sim 1800^\circ\text{C}$ 에서 6시간동안 소결하였다. 소결밀도는 소결온도의 증가에 따라서 $10.25 \text{ g}/\text{cm}^3$ (95.08% TD)에서 $10.35 \text{ g}/\text{cm}^3$ (96.01% TD)로 선형적으로 증가하였다(그림 1). 1회 산화·환원처리 분말의 밀링에 의해서도 소결체 사양을 만족하는 이론밀도의 95%, 결정립 크기가 $8 \mu\text{m}$ (그림 4.(a)) 이상인 소결체를 얻을 수 있었다.

그러나, 1회 산화·환원분쇄분말을 사용하여 고밀도 소결체를 얻기 위해서는 소결온도가 높고, 얻을 수 있는 소결밀도의 범위도 제한적이다. 따라서, 소결온도를 낮추고 보다 고밀도의 소결체를 얻기 위해서 소결촉진제인 TiO₂를 첨가하여 소결을 하였다.

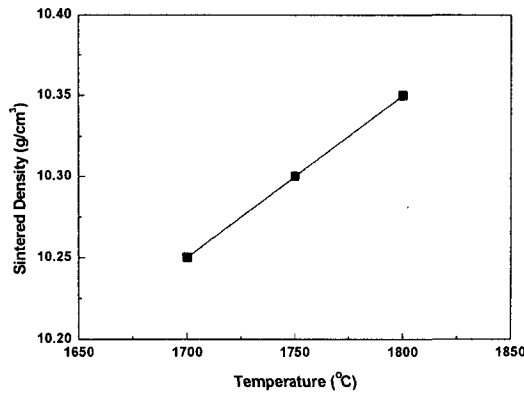


그림 1. 분쇄분말의 소결밀도

소결촉진제 TiO_2 를 0.2 wt.%까지 첨가하여 1750°C에서 6시간 소결을 하였으며 소결밀도는 첨가제 함량의 증가에 따라서 증가하였다. 0.2 wt.%를 첨가한 경우에는 소결밀도가 10.68 g/cm³까지 증가하였다(그림 2). TiO_2 를 0.1 wt.%만 첨가하여도 3회 산화환원 반복처리 분쇄분말의 소결체 밀도(10.39 g/cm³)보다 높았다. 이와 같은 소결밀도의 증가는 순수한 UO_2 에 TiO_2 에 의한 것과 동일한 소결기구에 의해서 설명될 수 있음을 보였다. 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.

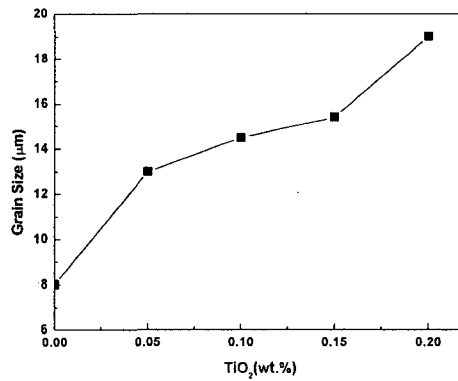
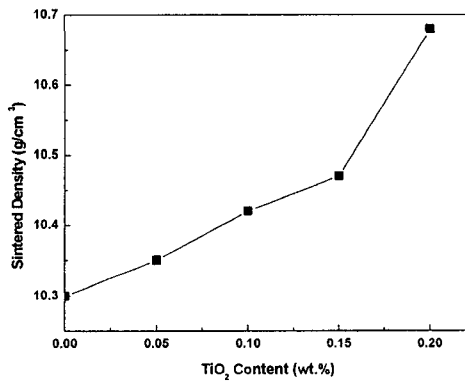
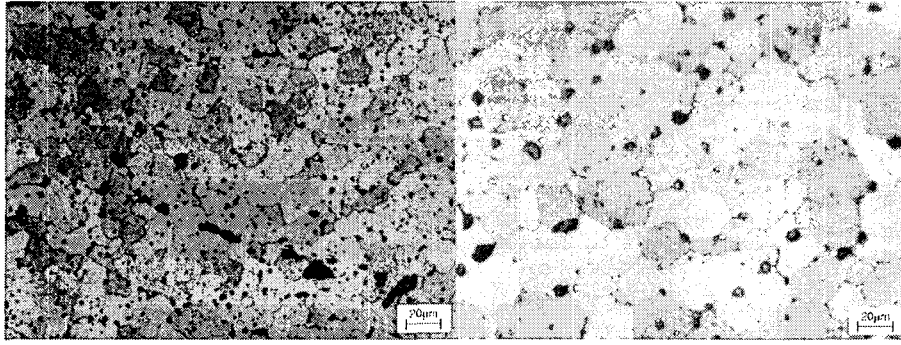


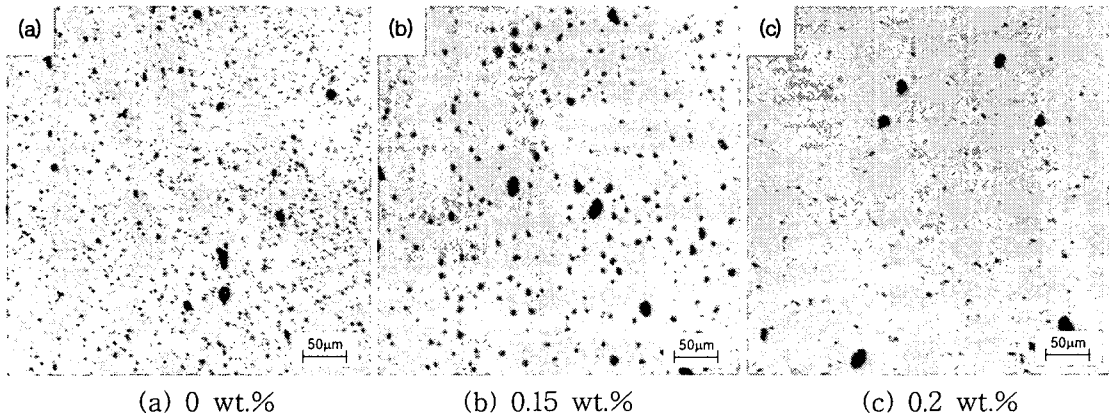
그림 2. TiO_2 첨가 혼합분말의 소결밀도

그림 3. TiO_2 첨가함량에 따른 결정립 크기

TiO_2 의 첨가에 의해서 결정립의 크기 및 미세조직 변화를 그림 3, 4 및 그림 5에 나타내었다. TiO_2 의 첨가에 따라서 결정립 크기는 8 μm(그림 4.(a))에서 19 μm(그림 4.(b))로 증가하였다. TiO_2 의 첨가량의 증가에 따라서 미세기공의 수는 감소하고 작은 수의 둥근모양의 큰 기공들이 형성되었다(그림 5).



(a) 0 wt% (b) 0.2 wt%
그림 4. 첨가제에 의해서 결정립 크기 변화



(a) 0 wt% (b) 0.15 wt% (c) 0.2 wt%
그림 5. TiO₂ 첨가에 따른 미세구조 변화

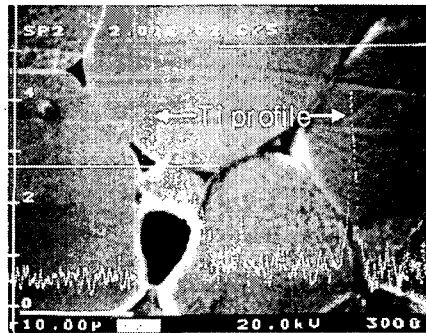


그림 6. TiO₂ 첨가 소결체 EPMA

Ti 원소의 분포를 EPMA로 분석하였으며 그 결과에 의하면 2차상이 생성되었음을 알 수 있었다(그림 6). Ti 농도는 기지상보다 결정립계에 석출된 2차상에서 보다 높게 나타났다. UO₂-TiO₂의 액상을 형성하는 공정온도는 1600~1620°C로 2차상은 소결동안 액상에 의해 생성된 것으로 생각된다[5, 6]. 따라서, TiO₂의 첨가에 의한 결정립 성장은 액상에 의해 촉진된 것으로 사료된다.

4. 결 론

- 다량 및 다성분의 모사 핵분열생성물이 함유된 모의 건식재활용핵연료 분말의 경우에도 TiO_2 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 액상소결에 의해서 촉진된다.
- 1회 산화·환원처리한 후에 충분한 분쇄에 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. HJ. Matzke., J. Nucl. Mater., 20(1996)328.
5. K.C. Radford and J.M. Pope, J. Nucl. Mater., 116(1983)305.
6. J.B. Ainscough, F. Rigby and S.C Osborn, J. Nucl. Mater., 52(1974)191.