

건식재활용공정에서 연소도에 따른 모의 핵연료 분말의 특성 및 소결성 연구

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

Study on the Characteristics and Sinterability of Simulated Nuclear Fuel Powder with Burnup in Dry Recycling Process

Jae-Won Lee, Won-Chul Shin, Young-Soon Lee, Hae-Jin Hwang, Guen-Il Park,
Jung-Won Lee
Korea Atomic Energy Research Institute
P.O.Box 105, Yuseong, Daejeon

1. 서 론

건식재활용핵연료 제조기술은 사용후 경수로(PWR : Pressurized Water Reactor) 핵연료를 중수로(CANDU) 핵연료로 재활용하기 위해 도입된 기술로써, 핵연료 펠렛 제조과정은 모두 건식공정으로 이루어진다[1]. 건식핵연료 소결체를 제조하기 위한 원료분말은 사용후 핵연료 펠렛을 반복적으로 산화·환원처리하여 제조한다. 산화공정에 의해서 UO_2 (밀도: 10.97 g/cm³)는 U_4O_9 (밀도: 11.29 g/cm³)의 중간상을 거쳐 U_3O_8 (밀도: 8.4 g/cm³)으로 상변태가 일어난다. 이때 약 32%의 부피팽창에 의해 발생된 인장응력에 의해서 펠렛(또는 분말)이 깨어져서 분말이 생성되며 미세하게 된다. 환원공정에 의해서 U_3O_8 이 UO_2 로 환원될 때 부피수축에 의해 생긴 압축응력에 의해서 분말입자가 깨어져 미세하게 된다고 생각된다. 따라서 산화·환원처리를 반복하면 분말의 비표면적이 증가되어 소결에 더욱 적합한 분말이 된다. 그러나, 3회의 반복적인 산화·환원 처리만으로는 소결체 요구조건을 만족할 수 없어 건식 미분쇄 공정을 통해 분말입자를 더욱 미세하게 하여 사용하고 있다. 미분쇄에 의해서 분말입자들이 더욱 미세해지고 비표면적이 증가하여 소결성이 향상된다[2]. 최근에는 경수로 핵연료의 연소도를 높이고 있으며 연소도가 증가함에 따라서 핵분열생성물(불순물)의 양은 증가하게 된다(표 1). 핵분열생성물의 함량은 산화속도 및 분말특성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다[2]. 불순물 함량의 증가에 따라서 UO_2 기지(matrix)에 고용되는 핵분열 생성물에 의해 핵연료 소결체의 열전도도와 같은 열적 특성이 저하된다. 열전도도를 향상시키기 위해서는 불순물을 제거하거나 첨가제를 사용하는 방법이 있다. 또한 소결온도를 높여 소결체를 고밀화하여 소결체의 기공을 감소시켜 열전도도를 높일 수 있다. 소결성을 갖는 분말의 제조 및 특성화는 사용후 핵연료가 고방사능을 가져 실험 수행상에 제한이 많아 실제 사용후 경수로 핵연료를 모사한 모의 사용후 핵연료를 사용하여 수행하고 있다. 모의 사용후 핵연

료는 천연우라늄에 핵분열 생성물 대신에 해당 산화물을 첨가하여 제조한다. 따라서 본 연구에서는 연소도가 35,000 MWD/MTU 및 60,000 MWD/MTU인 모의 사용후핵연료를 제조하여 불순물 함량에 따른 산화·환원처리 분말 및 미분쇄 분말의 분말특성, 소결온도 및 성형압력에 따른 소결성을 조사하였다.

2. 실험방법

모의 사용후 핵연료는 연소도 35,000 MWD/MTU 및 60,000 MWD/MTU 사용후 핵연료를 모사하였다. 모의 사용후 핵연료에 첨가되는 불순물의 양은 ORIGEN-2 코드로 계산하였다(표 1). 모의 사용후 핵연료 소결체는 불순물(산화물 시약)을 천연 UO_2 분말(ADU, 평균 입도 : 2.91 μm)에 첨가하여 일련의 핵연료 제조공정인 분쇄, 성형, 소결 단계를 거쳐 제조하였다. 산화온도 500 $^{\circ}C$ 에서 불순물이 함유된 UO_2 는 천연 UO_2 보다 산화속도가 느리나 2시간 이내에 완전히 산화되었다. 따라서, 산화처리는 500 $^{\circ}C$ 에서 공기분위기로 2시간, 환원처리는 700 $^{\circ}C$ 에서 Ar-4% H_2 분위기로 7시간 수행하였다[1]. 산화·환원처리 분말의 미분쇄는 지르코니아 재질의 용적이 1.5L인 수직형의 attrition 밀과 분쇄매질로는 직경 5 mm인 지르코니아 볼을 사용하여 15분간 수행하였으며, 불/산화·환원처리분말의 무게비는 40, rotor 회전 속도는 150 rpm으로 하였다. 성형체는 미분쇄 분말에 윤활제인 Zn-stearate를 0.25 wt.%를 첨가하고 이를 Tubular[®] 혼합기로 25분간 혼합하여, 혼합분말을 일축의 유압 성형기로 100 MPa에서 350 MPa까지 압력을 가하여 제조하였다. 소결체는 Ar-4% H_2 분위기에서 소결온도를 1700 $^{\circ}C$ 에서 1800 $^{\circ}C$ 로 해서 6시간 동안 성형체를 소결하여 제조하였다.

표 1. 모의 사용후 핵연료 조성

분류	우라늄 및 핵분열 생성물	대체산화물	원소조성(wt.%)	
			35,000 MWD/MTU ^a	60,000 MWD/MTU ^b
	U	UO_2	96.767	94.505
UO_2 기지내 고용원소 ^c	Sr	SrO	0.078	0.164
	Y	Y_2O_3	0.048	0.086
	Zr	ZrO_2	0.388	0.659
	La	La_2O_3	0.172	0.227
	Ce(Pu, Np)	CeO_2	0.814	1.405
	Nd(Pr, Sm)	Nd_2O_3	0.630	1.054
	합계		2.130	3.595
금속석출물	Mo	MoO_3	0.350	0.613
	Ru(Tc)	RuO_2	0.317	0.595
	Rh	Rh_2O_3	0.047	0.058
	Pd	PdO	0.145	0.266
	합계		0.859	1.532
산화석출물	Ba	$BaCO_3$	0.193	0.278
금속석출물 산화석출물	Te	TeO_2	0.049	0.090

^a : 15년 냉각, ^b : 방출, ^c : Zr의 미량은 산화석출물

3. 결과 및 고찰

연소도의 증가에 따라서 분말의 평균 입자크기는 감소하며 비표면적은 증가하였다(그림 1). UO_2 에 고용되는 불순물중에 Nd, La 및 Y는 +3가, Sr은 +2가의 이온들이 있어 전하 균형(charge balance)을 유지하기 위해서 U^{4+} 의 일부가 U^{6+} 로 산화되며, 연소도가 증가함에 따라서 U^{6+} 이온의 함량이 커지게 된다. 산화시에 이들 불순물 원소의 이온가는 변하지 않기 때문에 전하균형을 유지하기 위해서 U_3O_8 로 완전히 산화되지 못하고 일부는 중간상인 U_4O_9 으로 남아있

게 되므로, 연소도가 증가할수록 산화과정에 분말의 비표면적의 증가율이 낮게 된다. XRD분석을 통해 불순물이 함유된 UO_2 에서는 U_4O_9 상의 생성을 확인할 수 있었다. 반면에 환원과정 중에 연소도가 높을수록 비표면적이 매우 크게 증가하였다. 연소도가 높을수록 환원과정 중에 U_3O_8 상이 입자표면으로부터 내부로 UO_2 상으로 변태됨에 따라서 부피수축에 의해 발생한 압축응력이 더욱 크기 때문에 U_3O_8 상이 더 많이 파쇄와 균열이 일어나 비표면적이 커진 것으로 생각된다. 그림 2는 3회 산화·환원처리한 분말입자의 형상을 나타낸 것으로 연소도가 증가함에 따라서 입자에 매우 작은 기공들이 생성되어 있음을 알 수 있었다.

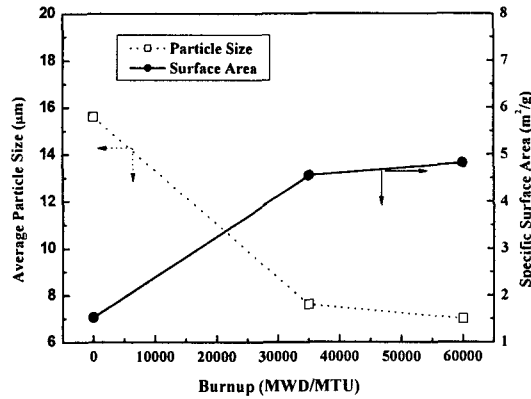


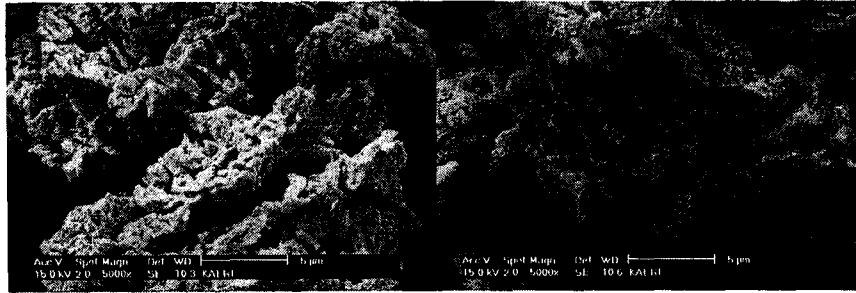
그림 1. 연소도에 따른 입자크기 및 비표면적 변화

산화·환원처리 분말 및 미분쇄 분말의 분말특성은 표 2와 같으며, 미분쇄에 의해서 입자크기는 매우 작아지며, 비표면적 및 충전성은 크게 증가하였다. 연소도 60,000 MWD/MTU 미분쇄 분말의 비표면적은 천연 UO_2 (ADU분말)의 비표면적 5.27 m^2/g 보다 높았다. 따라서 미분쇄에 의해서 성형성 및 소결성이 매우 좋은 분말을 얻을 수 있었다.

소결온도의 증가에 따라서 소결밀도는 거의 선형적으로 증가하였으며 연소도 35,000 MWD/MTU 분말의 소결밀도는 이론밀도의 96%에서 96.8%까지 증가하였으며, 연소도 60,000 MWD/MTU 분말은 98.0%에서 98.1%로 거의 증가하지 않았다(그림 3). 본 실험범위 내에서 성형압력에 따라서 소결밀도는 증가하였으나 소결온도가 높아짐에 따라 소결밀도에 대한 성형압력의 영향은 작아졌다. 그림 4는 연소도에 따른 결정립 구조를 나타낸 것으로 연소도가 높은 경우 결정립크기가 적는데 이는 금속석출물 양이 증가하여 결정립 성장을 방해하기 때문인 것으로 생각된다.

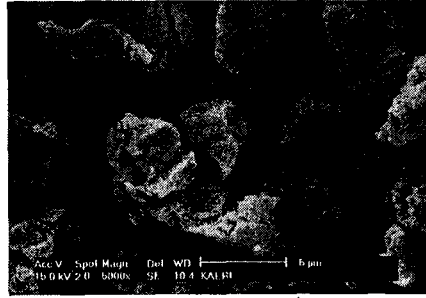
표 2. 연소도에 따른 산화·환원처리 분말 및 미분쇄 분말의 특성

분말 물성	35,000 MWD/MTU		60,000 MWD/MTU	
	밀링전	밀링후	밀링전	밀링후
평균입자크기 (μm)	7.6	0.6	7.0	0.7
비표면적 (m^2/g)	4.55	4.99	4.82	5.88
겉보기 밀도 (g/cm^3)	0.71(6.6%TD)	1.63(15.1%TD)	0.72(6.8%TD)	1.95(18.4%TD)
탭 밀도 (g/cm^3)	1.87(17.3%TD)	3.05(28.3%TD)	1.83(17.2%TD)	3.12(29.3%TD)



(a) UO_2

(b) 35,000 MWD/MTU



(c) 60,000 MWD/MTU

그림 2. 연소도에 따른 산화·환원처리 분말입자형상

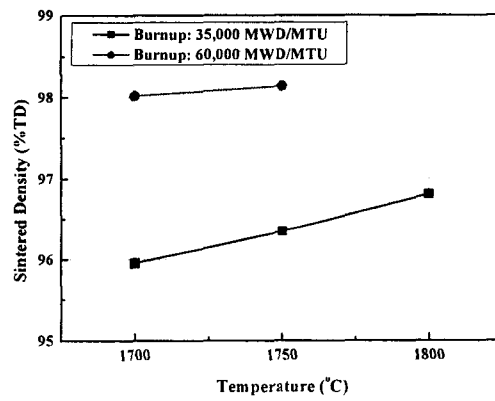
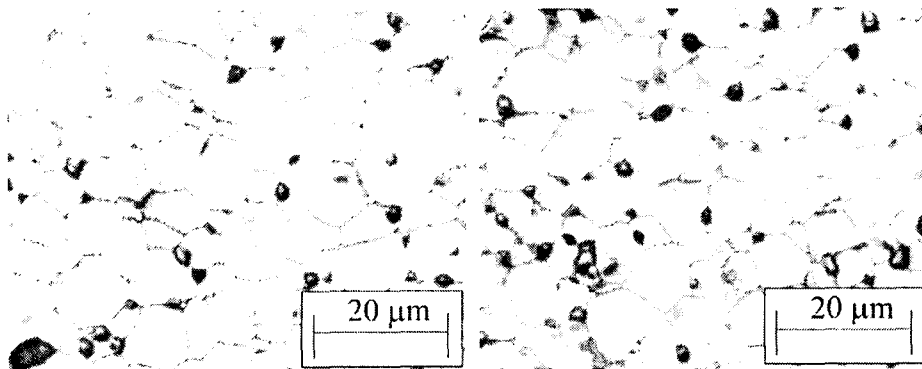


그림 3. 소결온도에 따른 소결밀도 변화



(a) 연소도 35,000 MWD/MTU, 소결밀도 : 96.9% TD

(b) 연소도 60,000 MWD/MTU, 소결밀도 : 98.1% TD

그림 4. 연소도에 따른 소결체의 결정립구조

4. 결 론

본 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 연소도가 증가할수록 즉, 불순물 함량이 많아짐에 따라서 산화·환원처리 분말의 입자크기는 작아지며 비표면적은 증가하였다. 연소도가 높을수록 분말의 소결밀도는 증가하였으나, 금속석출물 양의 많아지므로 결정립크기는 저하되었다.
- 소결온도의 증가에 따라서 소결밀도는 선형적으로 증가하였으며, 성형압력에 따라서 소결밀도는 증가하였으나 소결온도가 높아짐에 따라 소결밀도에 대한 성형압력의 영향은 작아졌다.
- 성형압력 및 소결온도를 조절하여 연소도 35,000 MWD/MTU 분말은 이론밀도의 95.6% - 96.9%, 연소도 60,000 MWD/MTU 분말은 이론밀도의 97.7% - 98.2%인 소결체를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 양명승 등, “핵연료 제조 및 품질관리기술개발: 경·중수로연계 핵연료주기 기술개발”, KAERI/RR-1744/96 (1996).
2. 이정원 등, “DUPIC 핵연료 제조 및 공정기술개발: 경·중수로 연계 핵연료주기 기술개발”, KAERI/RR-2234/2001 (2001).