

건식재활용공정에서 모사 고연소도 UO_2 핵연료의 분말특성

의영순, 이재원, 황해진, 김웅기, 박근일, 이정원

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

Powder Characteristics of Simulated High Burnup UO_2 Fuel in Dry Recycling Process

Young-Soon Lee, Jae-Won Lee, Hae-Jin Hwang, Woong-Ki Kim, Guen-Il Park,
Jung-Won Lee

Korea Atomic Energy Research Institute

P.O.Box 105, Yuseong, Daejeon

1. 서론

건식재활용 핵연료는 사용후경수로(PWR : Pressurized Water Reactor) 핵연료를 직접 건식공정으로 가공하여 핵연료로 재사용하는 기술이다[1]. 따라서 건식재활용 핵연료의 제조에 있어 가장 중요한 기술은 사용후 핵연료 펠렛으로부터 소결성이 있는 원료분말을 제조하는 것이다. 건식공정에 의해 원료분말을 제조하기 위해 산화·환원처리법이 선정되었다. 산화공정에 의해서 UO_2 (face centered cubic, 10.96 g/cm^3)가 U_3O_8 (orthorhombic, 8.4 g/cm^3)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. 밀링에 의해서 분말이 미세하게 됨에 따라서 분말의 비표면적은 증가하여 소결에 더욱 적합한 분말이 될 수 있다. 경수로 핵연료의 연소도가 증가함에 따라서 핵분열생성물의 함량은 증가하게 되며, 핵분열생성물의 함량에 따라서 산화속도 및 분말특성이 영향을 받는 것으로 알려져 있다[2]. 소결성을 갖는 분말의 제조 및 특성화는 사용후 핵연료가 고방사능을 띄기 때문에 실제 사용후 경수로 핵연료를 모사한 모의 사용후 핵연료를 사용하여 수행하고 있다. 모의 사용후 핵연료는 농축우라늄대신에 천연우라늄, 핵분열생성물대신에 산화물 시약을 사용하여 제조한다. 따라서, 본 연구에서는 연소도가 다른 두가지의 모의 사용후핵연료를 제조하여 산화·환원처리 반복회수와 밀링시간에 따른 분말특성을 조사하였다. 또한 연소도에 따라서 분말특성을 조사하였다.

2. 실험방법

모의 사용후핵연료는 연소도 35,000 MWD/MTU 및 60,000 MWD/MTU의 사용후핵연료를 모사하기 위해서 ORIGEN-2 코드로 기체상을 제외한 핵분열생성물의 양을 결정하고(표 1), 모의 핵분열생성물은 산화물 상태로 UO_2 분말(ADU, 평균입도 : $2.91 \mu\text{m}$)에 첨가하여 일

련의 핵연료 제조공정인 분쇄, 혼합, 성형, 소결 단계를 거쳐 제조하였다. 균일한 조성의 혼합물을 얻기 위해서 습식 attrition 밀링을 하였으며, 연소도가 높은 경우 밀링시간을 길게 하였다. 성형체를 Ar-4%H₂ 분위기하에서 1700°C에서 6시간 동안 소결하여, 연소도 35,000 MWD/MTU의 경우에는 소결밀도가 10.45 g/cm³, 60,000 MWD/MTU는 10.46 g/cm³ 를 얻었으며 이를 본 실험에 사용하였다.

표 1. 모사 핵분열생성물의 종류 및 첨가량

Fission products	Surrogates	첨가량(g/1000gUO ₂)	
		35,000 MWD/MTU ^a	60 MWD/MTU ^b
Nd(Pr, Sm)	Nd ₂ O ₃	6.6945	11.4644
Zr	ZrO ₂	4.7803	8.3087
Ce(Pu, Np)	CeO ₂	9.1126	16.0936
Mo	MoO ₃	4.7826	8.5714
Ru(Tc)	RuO ₂	3.8053	7.3036
Ba	BaCO ₃	2.5228	3.7251
Pd	PdO	1.5200	2.8590
La	La ₂ O ₃	1.8405	2.4819
Sr	SrO	0.8414	1.8098
Te	TeO ₂	0.5628	1.0526
Y	Y ₂ O ₃	0.5597	1.0195
Rh	Rh ₂ O ₃	0.5255	0.6178

^a : 15년 냉각
^b : 방출

분말을 제조하기 위한 산화·환원 처리는 산화의 경우에는 450 및 500°C, 공기분위기하에서, 환원은 700°C, Ar-4%H₂ 분위기하에서 수행하였다. 승온 및 감온시는 Ar 가스를 사용하였다. 최종단계에서는 안정화처리를 Ar-2%O₂ 가스로 4시간동안 수행하였다. 산화·환원처리를 거친 분말은 attrition 밀을 사용하여 150 rpm으로 15분부터 120분간 밀링하였다. 밀링에는 직경 5 mm의 지르코니아 볼을 사용하였으며 볼/산화·환원처리분말의 무게비는 40으로 하였다. 성형체는 분쇄분말을 일축의 유압압분기로 100 ~ 400 MPa의 압력을 가하여 만들었다. 분말의 입자크기는 laser particle size analyzer(Malvern), 비표면적은 BET법을 이용하여 측정하였다. 또한 분말의 형상은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다. 성형체 밀도는 치수를 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

연소도 35000 MWD/MTU의 모의 사용후핵연료를 사용하여 산화·환원 반복회수와 밀링 시간에 따른 분말의 입자크기 및 비표면적을 측정하여 그림 1에 나타내었다. 산화온도를 450°C로 하여 반복적인 열처리에 생성된 3회 산화·환원처리 분말의 입자크기는 1회 처리분말보다 작으며, 비표면적은 높게 나타났다. 산화·환원분말은 산화·환원처리 반복회수에 상관없이 밀링에 의해서 20분내에 1 μ m이하의 입자크기를 보였다. 밀링에 의해서 입자크기가 감소함에 따른 비표면적은 선형적으로 증가하였다. 산화·환원처리 분말의 입자는 각진(angular) 형태(그림 2)를 보이며, 따라서 분말의 충전성 및 성형성이 나빠지게 된다. 그러나 밀링에 의해서 겉보기 밀도 및 탭밀도는 크게 증가하였다(그림 3). 성형성도 또한 크게 향상되었다(그림 4). 3회 산화·환원 처리분말의 성형밀도는 1회 처리분말보다 낮는데 이는 비표면적이 커서 입자간의 마찰저항에 의한 것으로 생각된다.

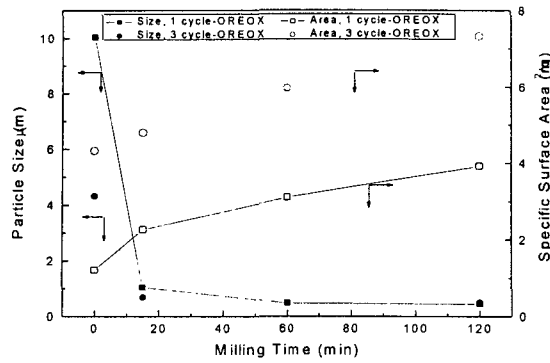
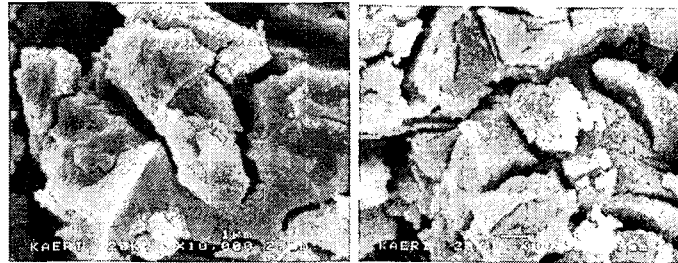


그림 1. 밀링시간에 따른 입자크기 및 비표면적



(a) 1회 처리 (b) 3회 처리
그림 2. 산화·환원처리 분말형상

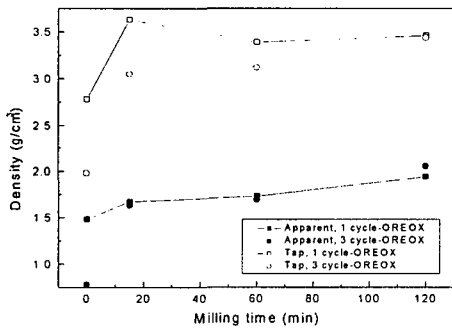


그림 3. 분쇄시간에 따른 분말밀도

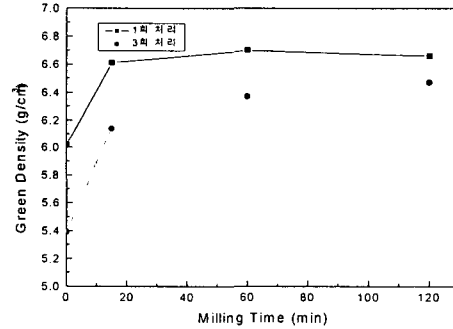
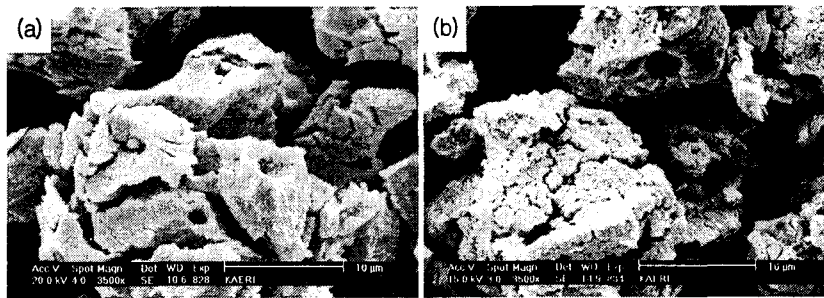


그림 4. 분쇄시간에 따른 성형밀도

분쇄분말을 소결한 결과에 의하면 1회 처리 분말에서는 120분 밀링한 결과 가장 높은 소결밀도를 나타내었으며, 3회 처리 분말에서는 60분 이상 밀링을 한 분말은 소결체의 균열과 같은 결함을 나타내었다. 따라서 밀링시간을 1회 처리 분말은 120분, 3회 처리 분말은 15분으로 하여, 500°C에서 산화처리 후에 다시 산화·환원 반복처리한 분말의 특성을 측정된 결과를 표 2에 나타내었다. 500°C에서 산화처리를 한 경우 산화·환원처리한 분말의 입자크기가 다소 작게 나타났으며, 비표면적은 약간 증가하였다. 비표면적의 증가는 산화·처리 분말의 형상에 의해서도 확인할 수 있었다(그림 5). 성형압력에 따른 거동에는 거의 차이가 없었으며(그림 6), 이러한 압력범위에서 성형하여 소결한 결과 소결체의 결함이 없었다.

표 2. 최적 밀링시간에서 분말특성

분말 물성	1회 처리분말		3회 처리분말	
	밀링 전	밀링 후	밀링 전	밀링 후
입자크기 (μm)	7.8	0.4	4.2	0.6
비표면적 (m^2/g)	1.88	3.75	4.55	4.79
겉보기밀도 (g/cm^3)	1.76	2.09	0.71	1.63
탭밀도 (g/cm^3)	2.86	3.41	1.87	3.05



a) 1회 처리

(b) 3회 처리

그림 5. 산화·환원처리 분말형상

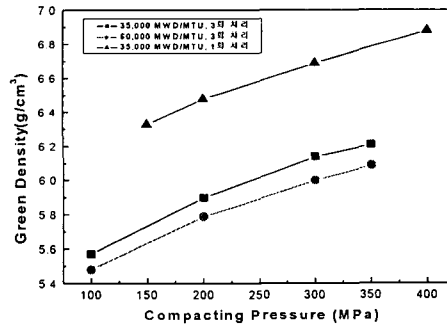


그림 6. 연소도 및 성형압력에 따른 성형밀도

연소도 60,000 MWD/MTU의 모의 사용후핵연료를 사용하여 3회 산화·환원분말처리를 한 후 15분간 밀링한 분말특성을 표 3과 같다. 분말의 형상에는 큰 차이가 없었으나, 분말의 비표면적은 고연소도에서 보다 높게 나타났으며, 이러한 현상에 대해서는 보다 상세한 연구가 수행될 필요가 있다. 성형밀도의 경우에는 고연소도의 분말에서는 낮은데, 이는 고연소도의 분말이 이론밀도가 낮고 비표면적이 크기 때문인 것으로 여겨진다(그림 6).

표 3. 연소도에 따른 분말특성

분말물성	35,000 MWD/MTU		60,000 MWD/MTU	
	밀링 전	밀링 후	밀링 전	밀링 후
입자크기 (μm)	4.2	0.6	6.3	0.7
비표면적 (m^2/g)	4.55	4.79	4.82	5.88
겉보기 밀도 (g/cm^3)	0.71	1.63	0.72	1.95
탭밀도 (g/cm^3)	1.87	3.05	1.83	3.12

4. 결 론

본 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 모의 사용후핵연료 소결체의 분말화는 산화·환원처리에 의해 크게 영향을 받으며, 산화·환원 반복처리 횟수가 많을수록 입자크기는 감소하고 비표면적은 증가한다.
- 산화·환원처리로 만든 분말은 밀링공정을 통해 소결에 적합한 분말특성을 갖는 분말을 제조할 수 있었으며, 밀링공정변수의 제어로 산화·환원처리 반복횟수에 무관하게 균일한 분말특성을 얻을 수 있었다.
- 고연소도 핵연료의 경우에도 밀링공정을 통해 소결에 적합한 분말특성을 갖는 분말을 제조할 수 있었으며, 건식재활용 핵연료 제조에 있어 밀링공정은 필수적 이었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

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