2002 추계학술발표회 논문집
한국 원자력학회

과립 UO_2 분말을 재활용하여 소결체를 제조하는 새로운 방법

A New Method of Reusing Oversized UO_2 Powder in Manufacture of Fuel Pellet

김건식, 양재호, 강기원, 이영우, 김종헌, 송근우
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

과립 UO_2 분말을 U_3O_8 평형 산소분압 미만의 분위기로 열처리하여 분말을 결정으로 성장시킨 후, 이것을 공기 분위기에서 산화시켜 제조한 U_3O_8 분말을 UO_2 분말에 혼합하여 통상적인 소결체 제조공정에 따라서 성형·소결함으로써 성형체의 강도를 높이고 소결체에 반지모양의 기공이 없는 건전한 UO_2 소결체를 제조하는 새로운 방법을 제공한다.

Abstract

A new method of recycling oversized DC-UO_2 powder in UO_2 fuel pellet fabrication process is investigated. The oversized DC-UO_2 powder is annealed below the equilibrium oxygen potential of U_3O_8 phase in order to increase the density and size of the oversized DC-UO_2 powder. The annealed particle is oxidized to U_3O_8 powder in air atmosphere, and then recycled by mixing with UO_2 powder in conventional UO_2 pellet fabrication process. This process provides green pellets with high strength and sound sintered pellets without ring-like pores.

1. 서론

UO_2 분말을 제조하는 방법은 건식 공정과 습식 공정으로 나눈다. 건식 공정(Dry Conversion)은 고체상태인 UF_6를 약 80～120°C 가열하여 UF_6 가스로 변환시켜 변환 공정으로 보낸다. 변환 공정은 기화공정에서 기화된 UF_6를 반응로에서 가수분해 스팀과 반응시켜 UO_2F_2를 생성시킨 다음 회전 튜브에서 열가수분해 스팀 및 수소와 반응시켜 UO_2F_2를 UO_2 분말로 변환시킨다. 이렇게 제조한 UO_2 분말을 채질기(sifter) 통과시키는데, 채질기의 sieve 크기는 200～350㎛를 사용한다. 채질기를 통과한 UO_2 분말은 물리, 화학적 특성 차이가 있는 분말을 균일한 특성을 갖도록 동일한 하나의 균질 혼합기에서

분말을 균질 혼합 한 후 사용한다. 채질기를 통과하지 못하는 덩어리 분말을 과립 분말(oversized powder)이라고 하는데, 건식 UO_2 분말 제조 공정에서 통상적으로 2～4% 발생한다. 과립 분말은 변환로에서 열가수분해 공정을 다시 거치게 하여 재활용한다. 그러나 UO_2 분말을 열가수분해 공정을 다시 거치게 되면 UO_2 분말의 불소 함량이 높아지게 되는데, UO_2 분말의 불소함량이 높아지면 성형성이 나빠진다. 그러므로 과립 분말을 열가수분해 공정을 다시 거치지 않고 회수하여 이용한다면 균질화된 전체 UO_2 분말의 품질을 향상시킬 수 있다. 건식 공정으로 제조한 UO_2 분말은 습식 공정으로 제조한 분말에 비하여 성형성이 나쁘기 때문에 성형체의 끝단이 분리되는 end-capping이 발생한다. 성형중에 발생한 end-capping은 소결체에 균열을 발생시켜 소결체 불량율을 높인다. 성형체의 강도(green strength)를 높이는 방법으로는 결합제(binder)를 사용하는 방법과, UO_2 분말에 U_3O_8 분말의 혼합비율을 높이는 방법이 알려져 있다. 결합제를 사용하면, 소결 전처리 단계에서 결합제를 휘발시키는 공정이 필요하다. 이러한 공정의 복잡성 때문에 결합제를 이용하는 방법은 현재 사용을 줄이는 추세이다. 소결체를 산화시켜 제조한 U_3O_8 분말을 첨가하여 압분강도를 높이는 방법은 UO_2 분말에 U_3O_8 분말을 6～20 중량% 첨가하여 사용한다. 여기에 사용되는 U_3O_8 분말은 소결체 제조 공정에서 발생하는 불량 소결체를 산화시켜 U_3O_8 분말로 만들어 사용하고 있다. 그러나 소결체 제조 공정에서 불량 소결체 발생량이 적을 때에는 건전한 소결체를 산화시켜 U_3O_8 분말로 만들어 사용하여야 하는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로, UO_2 분말을 250～350°C에서 산화시켜 U_3O_8 분말을 만들어 UO_2 분말과 섞어 사용하는 기술이 알려져 있다. 그러나 UO_2 분말을 산화시킨 U_3O_8을 첨가하여 소결체를 제조하면, 소결체에 반지모양(ring-like)의 기공이 형성되어 소결체의 품질을 저하시킨다[1].

본 논문은 UO_2 분말을 산화시킨 U_3O_8을 첨가한 소결체에서 나타나는 반지모양의 기공이 형성되는 원인을 밝히고, 또 분말을 결정으로 성장시킨 후 산화시켜 만든 U_3O_8 분말을 첨가하여 소결체를 제조하는 새로운 방법을 제공하고 이 방법으로 제조한 소결체의 특성에 대하여 기술한다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 UO_2 분말은 건식 공정((Dry Conversion)으로 제조한 것으로 중요한 특성은 표1과 같다. UO_2 분말을 350°C 공기 분위기에서 산화시켜 U_3O_8 분말을 만들었다(A **분말**). 또 250㎛ 이상 크기를 갖는 과립 UO_2 분말을 순도 99.8% 이산화탄소 분위기로 1300°C에서 3시간 열처리 한 다음 350°C 공기 분위기에서 산화시켜 U_3O_8 분말을

만들었다(B **분말**). UO_2 분말에 A 또는 B 분말을 8 중량% 첨가하여 tumbling mixer에서 2시간 혼합한 후, 분말을 1 ton/cm^2 압력으로 예비 성형하여 덩어리(slug)를 만들고 덩어리를 파쇄하여 과립을 만들고 윤활제를 혼합한 다음, 3.5～4ton/cm^2 압력으로 압축 성형하여 성형밀도가 5.8～5.9g/cm^2 범위인 성형체를 제조하였다. 또, 비교를 위하여 U_3O_8 분말을 첨가하지 않은 UO_2 분말을 동일한 조건으로 성형하여 성형체를 제조하였다. 각 성형체의 강도를 측정하였으며, 소결은 1700°C-4시간 동안 수소 분위기에서 수행하였다. 제조된 시편의 소결밀도 및 개기공율은 부력법을 사용하여 측정하였으며 각 조건 소결체를 길이 방향으로 절단하고 그 단면을 연마하여 미세조직을 관찰하였다. 또 가열중 UO_2 분말과 산화 분말의 치밀화 거동을 알아보기 위하여, UO_2 분말과 UO_2 분말을 350°C에서 산화시킨 후 700°C에서 환원시킨 분말을 성형하여 Dilatometer을 이용하여 온도에 따른 길이 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 토의

1) UO_2 분말을 산화시킨 U_3O_8 (A 분말)을 첨가하여 제조한 소결체 특성

그림 1에는 UO_2 분말을 350°C 공기중에서 산화시켜 제조한 U_3O_8 (A 분말)을 UO_2 분말에 8 중량% 첨가하여 제조한 소결체의 미세조직을 보여준다. 이 소결체의 특징은 기지에 큰 반지모양 기공이 발생하는 것이다. 그림 2 (a), (b)는 UO_2 성형체와 UO_2 분말을 350°C에서 산화시킨 후 700°C에서 환원한 분말 성형체의 수축량과 수축율을 온도에 따라 나타낸 것이다. 두 성형체 모두 약 900°C에서 치밀화가 시작된다. 그러나 900°C 이상의 온도에서는 산화 후 환원한 분말 성형체가 더 많이 치밀화 하는 경향을 보인다. 온도가 1500°C 까지 상승함에 따라서 두 성형체 사이의 치밀화 차이는 커지고 그 이상의 온도에서는 치밀화 차이가 적어진다. 치밀화 속도는 산화 후 환원한 분말 성형체가 1400～1450°C 온도범위에서 더욱 빨라짐을 알 수 있다.

UO_2 분말을 산화시킨 U_3O_8 분말의 특성 분석 결과(표1 참고)와 치밀화 거동 결과로부터 소결체에 반지모양 기공 발생하는 원인을 다음과 같이 설명할 수 있다. UO_2 분말을 산화시키면, U_3O_8 분말의 겉보기 밀도가 감소하고(1.7→1.1 g/cm^3) U_3O_8 분말이 수십～수백㎛ 크기로 응집된다. 이러한 U_3O_8 응집체는 통상적인 건식 혼합조건에서 해리되지 않는다. UO_2 분말을 산화시킨 U_3O_8 분말은 UO_2 분말보다 비표면적이 높아져(2.25→3.0 m^2/g) 소결성이 좋아지기 때문에 성형체를 소결 하면 UO_2 보다 응집된 U_3O_8 덩어리가 먼저 치밀화 되면서 UO_2 기지와 U_3O_8 응집체 사이에 틈(gap)이 형성되고 이러한 균열은 소결이 끝난 후에도 소결체에 그대로 남는다. 이렇게 형성된 균열은 소결체의 표면을

거칠게 하고, 소결체의 개기공의 부피를 증가한다. 소결체에 개기공의 부피가 많아지면 소결체를 취급 또는 저장동안 대기로부터 개기공을 통한 수분흡착이 증가한다. 또한 개기공은 핵분열 기체가 소결체 밖으로 방출되는 통로가 되기 때문에 개기공의 부피가 클수록 핵연료 소결체의 성능이 나빠진다.

2) 과립 UO_2 분말을 재활용하여 소결체를 제조하는 방법

그림 3은 과립 UO_2 분말을 재활용하여 소결체를 제조하는 공정도이다. 주요 공정은 다음과 같다.

2-1. UO_2 분말 결정화

본 공정의 특징은 UO_2 분말을 열처리하여 결정으로 성장시킨 다음, 결정으로 성장한 분말을 산화시키는 것이다. UO_2 분말을 U_3O_8로 변환되는 평형 산소분압 미만의 산소분압에서 열처리하면, 분말입자는 다면체 형상이고 균열이 없는 매끈한 표면을 가진 결정으로 성장하고 결정들은 사슬 모양으로 서로 결합된다. 그림 4는 UO_2 분말을 열처리하여 결정으로 성장시킨 분말의 형상을 나타낸다. 900^oC이상 온도에서 UO_2 분말은 결정으로 성장하고, 열처리 온도가 높을수록 분말의 결정 성장 속도가 빨라진다. U_3O_8 평형 산소분압과 온도와의 관계식은 $lnP_{O2} = 20.18 - 4.01x10^4/T$ 이다. 여기서 P는 atm 이고 T는 K이다[2].

2-2. UO_2 분말 산화

UO_2, U_4O_9 또는 U_3O_7은 공기 분위기로 150^oC 이상의 온도로 가열 유지하면 U_3O_8로 산화된다. 약 700^oC 까지는 온도가 증가할수록 산화 속도가 빠르고, 그 이상 온도에서는 다시 느려진다[3]. 우라늄 산화물은 우라늄의 산화도에 따라서 UO_2, U_4O_9, U_3O_8, U_3O_8 형태의 산화물이 존재한다[4~7]. UO_2와 U_4O_9는 cubic 격자구조를 가지며 U_3O_7은 tetragonal 격자구조를 가진다. 이 구조들은 비슷한 격자부피를 갖는다. 그러나 U_3O_8은 orthorhombic 격자 구조를 갖는데, 이 구조는 UO_2, U_4O_9 또는 U_3O_7보다 격자 부피가 약 30% 크다. 그러므로 UO_2, U_4O_9 또는 U_3O_7이 U_3O_8로 산화되면 큰 응력이 발생한다. UO_2 분말은 입자내에 미세한 기공이나 크랙을 많이 가지고 있다. 이러한 UO_2 분말을 산화시켜 U_3O_8 분말을 만들면, UO_2 분말은 부피 증가에 의해 발생하는 응력을 분말에 존재하는 미세한 크랙에 의해 수용(accommodation)할 수 있기 때문에 분말 입자 크기가 크게 감소하지는 않는다. 분말산화에 의해서 bulk density가 감소하고 U_3O_8 덩어리로 응집되는 현상이 일어난다. 그러나 열처리하여 결정으로 성장시킨 분말은 균열이 없는 결정이기 때문에 이것을 산화시켜 U_3O_8 분말을 만들면, 부피 증가에 의해 발생하는 응력을 결정

으로 성장한 분말이 수용하지 못해 U_3O_8 분말은 응집되지 않고 미세한 분말로 깨어진다.

3) UO_2 분말을 열처리 후 산화시킨 U_3O_8 (B 분말)을 첨가하여 제조한 소결체 특성

그림 5에는 1300°C 3시간 열처리하여 UO_2 분말을 결정화시킨 다음, 350°C에서 산화시켜 제조한 U_3O_8 (B 분말)을 UO_2 분말에 8 중량% 첨가하여 제조한 소결체의 미세조직을 보여준다. 이 소결체는 UO_2 분말을 산화시킨 U_3O_8 (A 분말)을 첨가하여 제조한 소결체에서 나타나는 반지모양의 기공이 없는 건전한 소결체의 조직을 갖는다. 표 2에 각 성형체의 강도와 소결체의 밀도 및 개기공율을 나타낸다. U_3O_8을 첨가하지 않은 UO_2 성형체의 강도는 10.1 kgf 인 반면에, UO_2 분말을 산화시킨 U_3O_8 (A 분말)와 UO_2 분말을 결정화시킨 다음 산화시킨 U_3O_8 (B 분말)을 8 중량% 첨가한 성형체의 강도는 각각 15.4와 16.3 kgf로 현저히 증가한다. 소결 밀도는 A 분말과 B 분말을 첨가한 소결체 모두 UO_2 소결체 보다 약 1% TD 낮게 나타난다. 이것은 B 분말을 첨가하여 제조한 소결체는 U_3O_8에 의해서 작은 기공이 형성되기 때문이고, A 분말을 첨가하여 제조한 소결체는 U_3O_8 응집체에 의하여 반지모양의 기공 형성되기 때문이다. 소결체의 개기공율은 A 분말을 혼합하여 제조한 소결체는 약 11%로 높은 반면에, B 분말을 첨가하여 제조한 소결체는 UO_2 소결체와 비슷하게 약 1%로 낮다. 이와 같이 B 분말을 혼합하여 제조한 소결체가 A 분말을 혼합하여 제조한 소결체 보다 개기공 부피가 적은 이유는 B 분말을 혼합하여 제조한 소결체는 반지모양의 큰 기공이 형성되지 않기 때문이다.

4. 결 론

(1) UO_2 분말을 산화시켜 제조한 U_3O_8 분말을 첨가한 소결체에서 반지모양의 기공이 형성되는 이유는, 첨가된 U_3O_8 분말이 응집체가 형성되고 이 응집체는 UO_2 분말보다 치밀화가 먼저 빠르게 진행되어 기지에 큰 틈이 형성되기 때문이다.

(2) UO_2 분말을 U_3O_8 상 평형 산소분압 미만에서 열처리하여 분말을 결정으로 성장시킨 후 이것을 산화시켜 U_3O_8 분말로 만들어 UO_2 분말과 혼합하여 성형 소결하면, 성형체의 강도가 증가하고, 소결체는 반지 모양의 기공이 없는 건전한 소결체를 제조 할 수 있다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었음.

참고 문헌

[1] 이승재 외, 2001 원자력학회 춘계학술 발표회 논문집 (2001)

[2] Y.S. Kim. J. Nucl. Mater., 279 (2000) 173

[3] K.A. Peakall and J. E. Antill, J. Nucl. Mater. **2**, (1960) 194.

[4] M.J. Bannister et al., J. Nucl. Mater., 26 (1968) 174

[5] K.S. Kim et al., J. Korean Nucl. Soc. 29 (1997) 93

[6] R.J. McEachern et al., J. Nucl. Mater., 254 (1998) 87

[7] S. Aronson, R.B. Roof and J. Belle, J. Chem. Phys., 27, (1957) 137

Table 1. ex-DC UO_2 및 350°C에서 산화시킨 U_3O_8 분말의 특성

Characteristics	ex-DC UO_2	350°C 산화 분말
Mean powder size(㎛)*	4.8	3.1
Specific surface area(m^2/g)	2.25	3.0
O/U ratio	2.07	2.67
Bulk density(g/cm^3)	1.7	1.1

* wet-dispersion

Table 2. 각 성형체의 밀도, 강도, 소결체의 밀도 및 개기공율

Sample	Green density (g/cm^3)	Green strength (kgf)	Sintered density (g/cm^3)	Open porosity (%)
UO_2-8% A 분말 첨가	5.83	15.4	10.53	11.05
UO_2-8% B 분말 첨가	5.82	16.3	10.54	1.02
UO_2	5.86	10.1	10.64	0.89

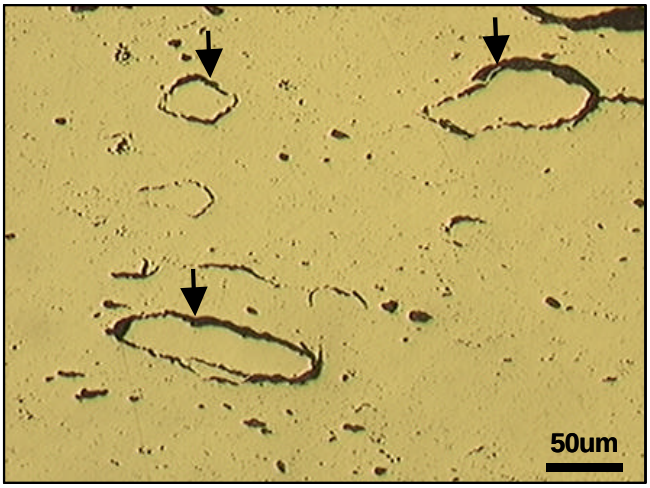

그림 1. A 분말을 8 중량% 첨가하여 제조한 UO_2 소결체 조직

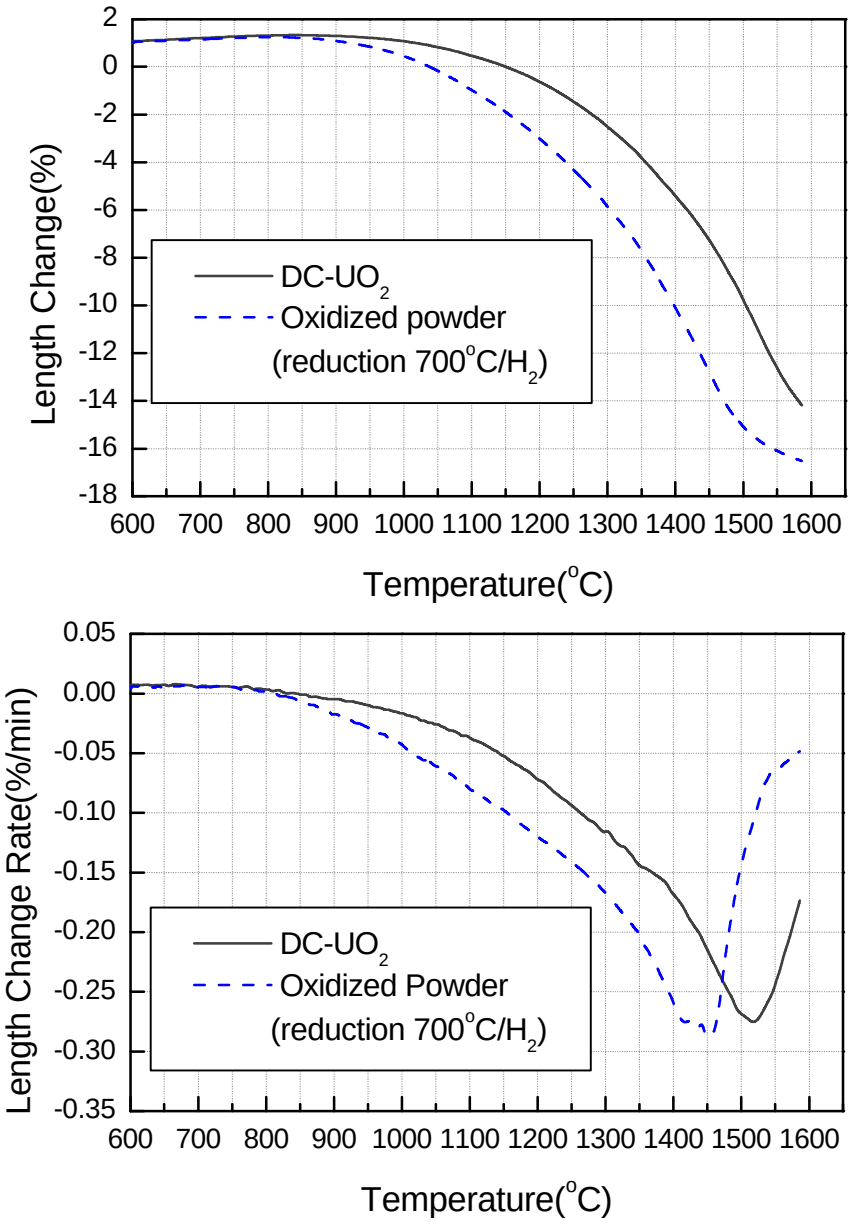

그림 2. DC-UO_2 와 350°C에서 산화시킨 후 환원한 UO_2 분말의 치밀화(a) 및 치밀화 속도(b)

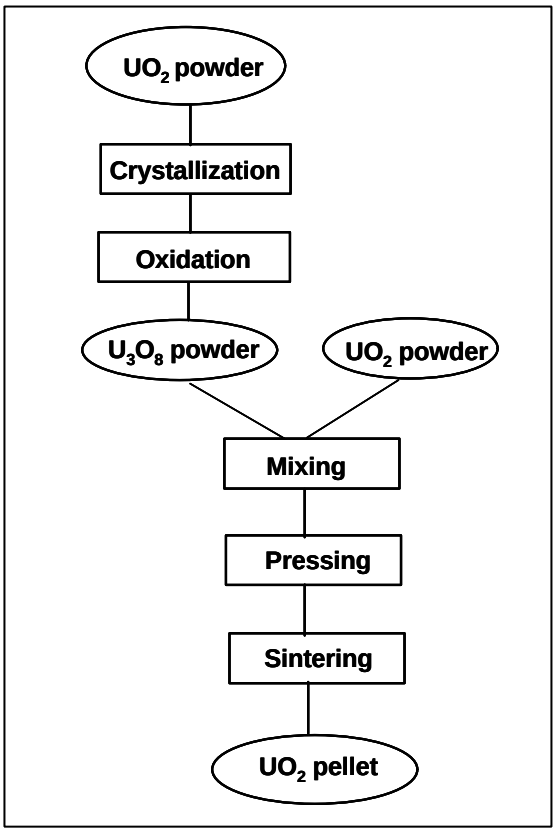

그림 3. 과립 UO_2 분말을 재활용하여
소결체를 제조하는 공정도

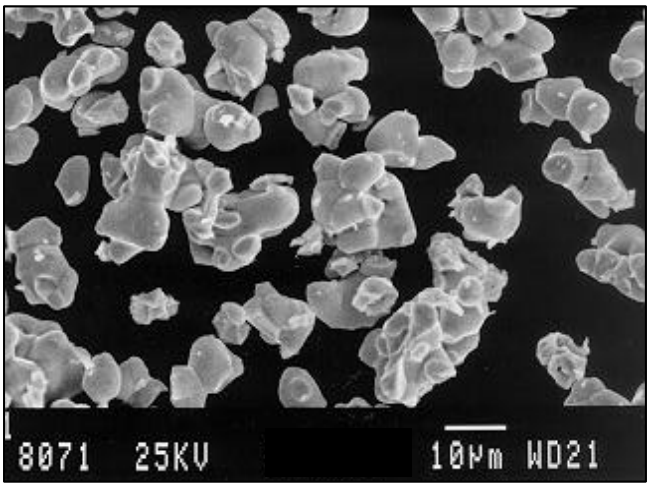

그림 4. UO_2 분말을 열처리하여 결정으로
성장시킨 분말의 SEM 형상

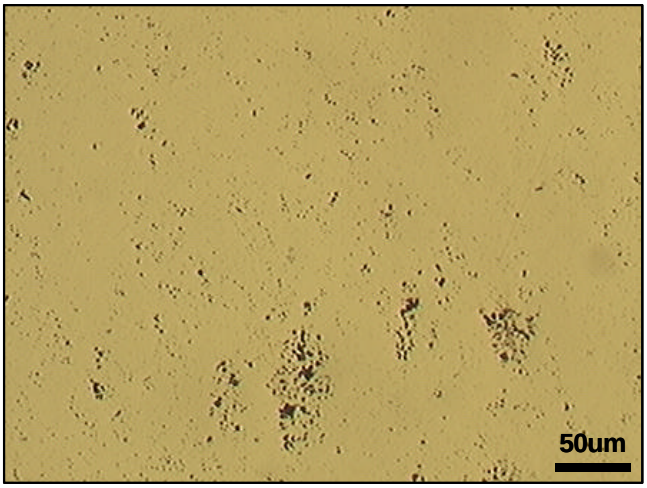

그림 5. B 분말을 8 중량% 첨가하여 제조한 UO_2 소결체 조직