

건식 재가공 핵연료 소결체 제조를 위한
산화환원 공정 개선 실험

Experiment on the Improvement of OREOX Process
for Fabrication of Dry Recycling Nuclear Fuel Pellets

KAERI

2004. 1

한국원자력연구소

제 출 문

한국원자력연구소 소장 귀하

본 보고서를 핵연료 원격제조기술개발 분야에서 수행한 건식 재가공 핵연료 제조와 관련하여 “건식 재가공 핵연료 소결체 제조를 위한 산화환원 공정 개선 실험”의 기술보고서로 제출합니다.

제목 : 건식 재가공 핵연료 소결체 제조를 위한 산화환원 공정 개선 실험
(Experiment on the Improvement of OREOX Process
for Fabrication of Dry Recycling Nuclear Fuel Pellets)

2004년 1월

주 저 자 : 김웅기 (건식공정핵연료기술개발부)

공동저자 : 김수성, 박근일, 이재원, 조광훈, 이도연, 정정환, 이영순,
이정원, 양명승, 신원철, 황혜진 (건식공정핵연료기술개발부)

요 약 문

경수로 사용후 핵연료를 이용하여 건식 재가공 핵연료 소결체를 제조하기 위한 분말처리 공정에서 기존에는 산화와 환원이 3회 반복되는 산화환원(OREOX ; Oxidation and REduction of OXide Fuel) 공정을 적용하고 있다. 산화환원 공정은 사용후 핵연료 소결체를 고온에서 산화와 환원 과정으로 열처리하여 소결이 가능한 분말로 재가공하는 공정으로 건식 재가공 핵연료 제조 공정 중 핵심 공정 중 하나이다. 이 공정은 산화와 환원 과정을 각각 교대로 3회 수행하게 되어 37 시간 이상의 시간과 다량의 산화 및 환원 분위기용 가스를 소비하고 있다. 본 실험에서는 산화환원 공정을 효율적으로 개선하기 위해 산화와 환원이 1회만 수행되는 산화환원 공정을 적용하여 건식 재가공 핵연료 소결체 제조 실험을 수행하였다. 실험 결과 1800 °C의 소결온도에서 10 시간 소결하여 10.15~10.22 g/cm³(이론밀도 93.8~94.5 %)의 소결밀도를 가진 소결체를 제조하였으며 1850 °C에서 7 시간 재소결함으로써 10.27~10.33 g/cm³(이론밀도의 94.9~ 95.5 %)의 향상된 소결밀도를 가진 소결체를 제조할 수 있었다.

SUMMARY

The OREOX(Oxidation and REduction of OXide Fuel) process has been performed to fabricate dry recycling(DUPIC ; Direct Use of spent PWR fuel In CANDU reactor) nuclear fuel pellets by using spent PWR fuel. Generally, sinterable DUPIC powder has been manufactured from spent PWR fuel pellets by the 3 cycles of oxidation and reduction treatment. The OREOX process is one of the most important processes for DUPIC pellet fabrication. A lot of time more than 37 hours as well as a lot of reaction gas is required to perform 3 cycles of OREOX treatments. In this experiment, 1 cycle OREOX process was adopted to improve the powdering process of DUPIC pellet manufacturing processes. As a result of experiment, the densities of pellets sintered at 1800 °C for 10 hours ranged from 10.15 to 10.22 g/cm³(93.8~94.5 % of T.D.). The pellets were sintered again to increase the sintered density. The sintered densities of pellets re-sintered at 1850 °C for 7 hours ranged from 10.27 to 10.33 g/cm³(94.9~ 95.5 % of T.D.)

목 차

요약문	ii
SUMMARY	iii
목차	iv
표 목차	v
그림 목차	vi
제 1 장 서 론	1
제 2 장 건식 재가공 핵연료 제조	2
1. 재료	3
2. 실험 배취	4
3. 분말처리	4
4. 성형 및 소결	6
제 3 장 건식 재가공 핵연료 특성 분석	7
1. 분말 밀도 특성	7
2. 예비압분체(slug) 특성	9
3. 성형체 특성	10
4. 소결체 특성	12
제 4 장 결 론	20
참고문헌	21

표 목 차

표 1. 건식 재가공 핵연료 제조 공정 조건	3
표 2. 실험에 사용된 경수로 사용후 핵연료	3
표 3. 건식 재가공 핵연료 제조 실험 배취	4
표 4. 1 cycle OREOX 처리된 건식 재가공 핵연료 분말 밀도	8
표 5. 1 cycle OREOX 처리된 건식 재가공 핵연료 예비압분체(slug) 밀도	10
표 6. 1 cycle OREOX 처리된 건식 재가공 핵연료 성형체(green pellet) 밀도	11
표 7. 소결체 밀도	12
표 8. 재소결 공정 후 소결체의 밀도	15
표 9. 소결체 직경 수축률	17
표 10. 1 cycle OREOX 공정에 의한 핵연료 소결체 제조 현황	18
표 11. 연삭체 검사	19

그림 목 차

그림 1. 건식 재가공 핵연료 제조 공정 흐름도	2
그림 2. OREOX 후 분말 밀도	8
그림 3. 밀링 후 분말 밀도	9
그림 4. 밀링 시간 증가에 따른 분말 밀도 변화	9
그림 5. 밀링 시간 증가에 따른 예비압분체(slug) 밀도 변화	10
그림 6. 2/7 산화/환원 처리시 성형압에 따른 성형체(green pellet) 밀도	11
그림 7. 3/5 산화/환원 처리시 성형압에 따른 성형체(green pellet) 밀도	11
그림 8. 1 cycle OREOX 처리된 건식 재가공 핵연료 성형체(green pellet) 밀도	12
그림 9. 2시간 산화/7 시간 환원 처리된 분말로 제조된 소결체 밀도	13
그림 10. 3시간 산화/5 시간 환원 처리된 분말로 제조된 소결체 밀도	13
그림 11. 밀링 시간에 따른 소결체 밀도 변화	14
그림 12. 밀링 시간에 따른 Al ₂ O ₃ 분말 크기 변화	14
그림 13. 2시간 산화/7 시간 환원 처리된 분말로 제조된 소결체의 재소결 후 밀도	15
그림 14. 3시간 산화/5 시간 환원 처리된 분말로 제조된 소결체의 재소결 후 밀도	16
그림 15. 재소결 후 밀링 시간에 따른 소결체의 밀도 변화	16
그림 16. 재소결에 따른 소결체 밀도 변화	16
그림 17. 소결체 직경 수축률	18

제 1 장 서 론

건식 재가공 핵연료 주기 기술을 개발하기 위해 2000년 4월부터 핫셀에서 건식 재가공 핵연료 제조실험을 수행하였으며 경수로 사용후핵연료를 탈피복 공정과 산화/환원 공정인 OREOX 공정을 이용하여 핵연료 원료 분말로 건식 재가공할 수 있는 기술을 확립한 바 있다[1-3].

경수로 사용후핵연료를 이용하여 건식 재가공 핵연료 소결체를 제조하기 위한 분말처리 공정에서 기존에는 산화와 환원이 3 회 반복되는 OREOX 공정을 적용하고 있다. OREOX 공정은 사용후핵연료 소결체를 고온에서 산화와 환원 과정으로 열처리하여 소결이 가능한 분말로 재가공하는 공정으로 건식 재가공 핵연료 제조공정 중 핵심 공정 중 하나이다. 이 공정은 산화와 환원 과정을 각각 교대로 3회 수행하게 되어 37 시간 이상의 시간과 다량의 산화 및 환원 분위기용 가스를 소비하고 있다[1-3].

분말제조 공정을 효율적으로 개선하기 위해 산화와 환원이 1 회만 수행되는 OREOX 공정이 연구되고 있으며, 모의 사용후핵연료를 사용하여 1 회 OREOX 공정으로 이론 밀도의 95 % 이상되는 소결밀도를 가진 소결체를 제조한 바 있다 [4]. 이를 바탕으로 본 실험에서는 핫셀에서 사용후핵연료를 사용하여 1 회 OREOX 공정을 적용하여 성형압 등의 제조 공정 조건을 변화시키면서 건식 재가공 핵연료 소결체를 제조하고 특성을 분석하였다. 공정조건 중 OREOX 공정에서는 500 °C에서 2~3 시간 산화, 700 °C에서 5~7 시간 환원시키고, 성형압은 124~186 MPa 범위가 이용되었다. 실험 결과 1800 °C의 소결온도에서 10 시간 소결하여 소결체를 제조하였으며 소결밀도를 향상시키기 위하여 1850 °C에서 7 시간 재소결하였다.

제 2 장 건식 재가공 핵연료 제조

본 실험에 이용한 건식 재가공 핵연료 제조공정 흐름은 그림 1과 같이 자격화된 공정 흐름과 같다. 각각의 공정에 적용된 공정 파라메타는 표 1과 같이 설정하였다. 특히 OREOX 공정에서 산화와 환원을 1회 실시하였으며 산화와 환원 시간을 변화시키고 성형 공정에서 성형압을 변화시켜 그에 따른 특성 변화를 분석하였다.

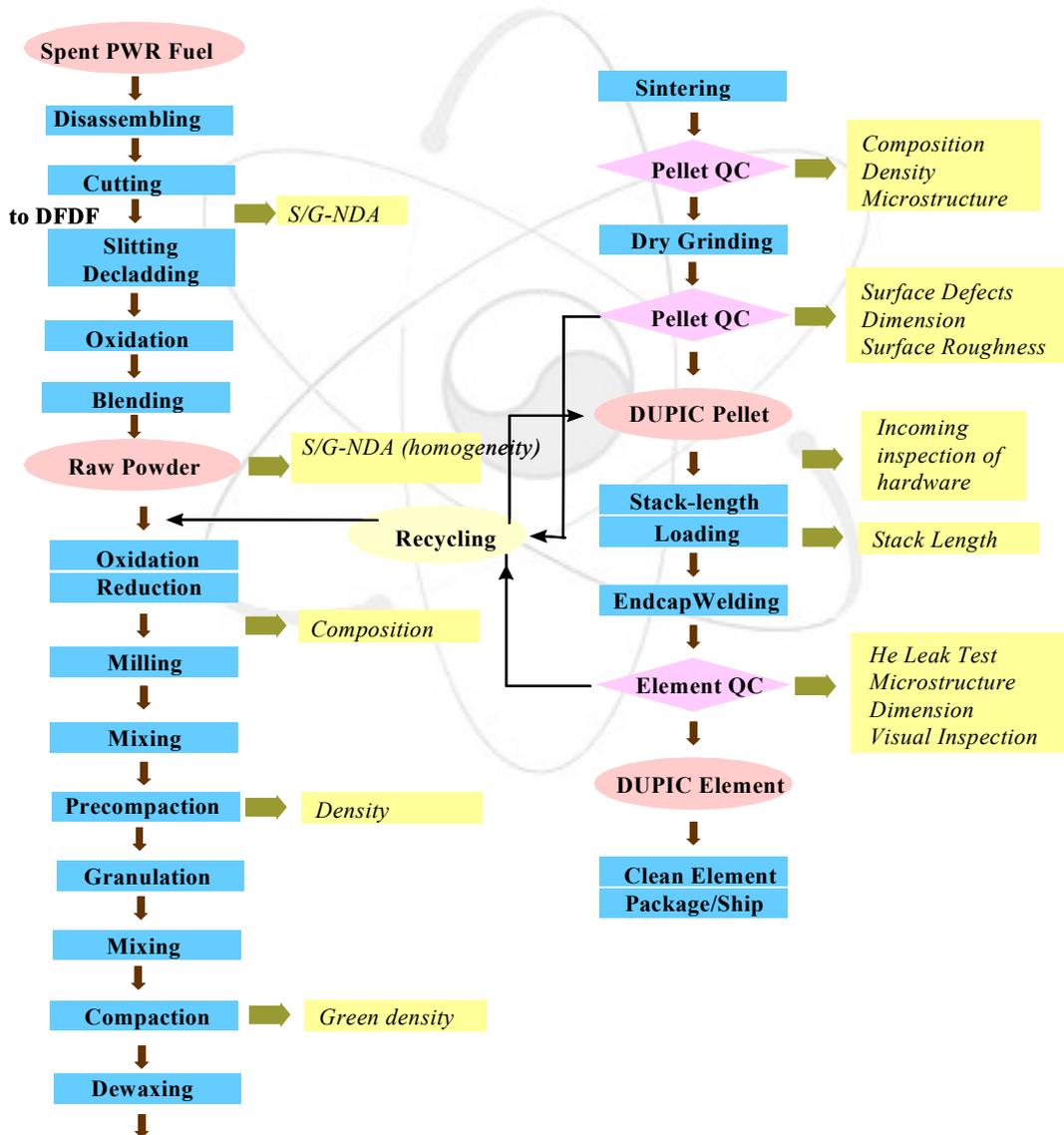


그림 1. 건식 재가공 핵연료 제조 공정 흐름도

표 1. 건식 재가공 핵연료 제조 공정 조건

No.	Process	Operating Conditions
1	OREOX Process	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidation : 500 °C, 2-3hrs, Air, 5.5 L/min • Reduction : 700 °C, 5-7hrs, Ar/4%H₂, 13L/min • Passivation : 80 °C, 4hrs, Ar/2%O₂, 2L/min • Heating rate : 4 °C/min
2	Milling Process	<ul style="list-style-type: none"> • Milling Time : 20 minutes - Zirconia ball - 5 mm(φ) - 450 rpm for 10 mins + 600 rpm for 10 mins
3	Mixing Process 1	<ul style="list-style-type: none"> • 0.2 wt% zinc stearate after milling • Mix for 20 minutes
4	Pre-compaction	<ul style="list-style-type: none"> • 62 MPa • Die diameter : 14.34 mm
5	Granulation Proess	<ul style="list-style-type: none"> • Sieve #18(1 mm opening)
6	Mixing Process 2	<ul style="list-style-type: none"> • 0.2 wt% zinc stearate after granulation • Mix for 20 minutes
7	Final Compaction	<ul style="list-style-type: none"> • Final compaction pressure : 124, 155, 186 MPa • Die diameter : 14.34 mm
8	Dewaxing Process	<ul style="list-style-type: none"> • Dewaxing temperature / time : 800 °C / 3 hrs • Gas : Ar-4%H₂ flow rate 4 L/min • Heating rate : 4 °C /min
9	Sintering Process	<ul style="list-style-type: none"> • Sintering temp./time : 1800 °C / 10hrs • Ar/4% H₂, 8.0 L/min • Heating rate : 5 °C /min

1. 재료

1 cycle OREOX 공정을 이용한 건식 재가공 핵연료 소결체 제조 실험을 위해 다음과 같이 사용후핵연료를 선정하였다. 본 실험에 사용된 사용후핵연료 약 1 kg은 표 2와 같이 G23집합체의 C13A 연료봉으로부터 추출되었으며 평균 연소도는 27,000 MWD/MTU를 나타냈다.

표 2. 실험에 사용된 경수로 사용후 핵연료

Fuel rod	Burn-up, MWD/MTU	초기농축도	Weight, kg	Remarks
G23-C13A	27,000	3.21 %	1	<ul style="list-style-type: none"> • 집합체 형태 : 14 × 14 • 연소이력 : 고리1호기 cycle 4 - 7 • 방출일 : 1986. 10. 24 • PIE시설로 이송일 : 1990. 6. 1

2. 실험 배척

1 cycle OREOX 공정을 이용한 건식 재가공 핵연료 소결체 제조 실험은 아래와 같이 7 개의 실험 배척로 구성되었다. 그 가운데 실험 배척 B03-01은 예비 실험 배척이며 본 실험 배척은 OREOX 공정 조건과 밀링 공정 조건에 따라 표 3 과 같이 6 개의 실험 배척로 구성되었다.

▲ 실험 배척 구성

- B03-01 / Lot-5 : 예비 OREOX 실험
- B03-02-1, 2, 3 / Lot-5 : 산화 2 hr, 환원 7 hr
- B03-03-1, 2, 3 / Lot-5 : 산화 3 hr, 환원 5 hr

표 3. 건식 재가공 핵연료 제조 실험 배척

	OREOX 조건 1		OREOX 조건 2	
1 cycle OREOX 조건	산화 2 hr, 환원 7 hr		산화 3 hr, 환원 5 hr	
예비실험	20 g/tray x 1 tray = 20 g		-	
배척처리	125 g/tray x 4 trays = 500 g		125 g/tray x 4 trays = 500 g	
Milling 1 조건(NRU제조 조건) 450 rpm x 10 min + 600 rpm x 10 min	167 g, 9 ea (B03-02-1)	FP 1, 3 ea FP 2, 3 ea FP 3, 3 ea	167 g, 9 ea (B03-03-1)	FP 1, 3 ea FP 2, 3 ea FP 3, 3 ea
Milling 2 조건 450 rpm x 20 min + 600 rpm x 20 min	167 g, 9 ea (B03-02-2)	FP 1, 3 ea FP 2, 3 ea FP 3, 3 ea	167 g, 9 ea (B03-03-2)	FP 1, 3 ea FP 2, 3 ea FP 3, 3 ea
Milling 3 조건 450 rpm x 30 min + 600 rpm x 30 min	167 g, 9 ea (B03-02-3)	FP 1, 3 ea FP 2, 3 ea FP 3, 3 ea	167 g, 9 ea (B03-03-3)	FP 1, 3 ea FP 2, 3 ea FP 3, 3 ea
Powder 예비	110 g (20 g OREOXed + 90 g)			

FP : Final Pressure, FP1 : 186 MPa, FP2 : 155 MPa, FP3 : 124 MPa

3. 분말처리

표 3에 나타난 공정 조건에 따라 원료분말을 산화온도 500 °C, 환원온도 700 °C의 OREOX 공정을 1 회 수행하여 건식 재가공 핵연료 원료 분말을 제조하였다. OREOX 공정을 거친 분말에 대해 450 rpm 및 600 rpm의 회전속도로 각각 10 분간씩 총 20분간 attrition 밀링을 수행하였다. 밀링 분말의 성형성을 향상시키기 위하여 0.4 wt%의 Zn stearate를 두 단계에 걸쳐 혼합하고 유동성 및 충진율을 높이기 위하여 62 MPa로 예비압분한 후에 조립화(mesh 18)시켜 DUPIC 핵연료 원료분말을 제조하였다.

가. 산화/환원

사용후핵연료 물질 약 500 g을 4단 트레이에 넣고 산화/환원로에 장전한 후 1회에 걸쳐 산화/환원 운전을 수행하여 재소결 가능한 DUPIC 분말을 제조하였다. 실험 배취 B03-02-1, 2, 3에서는 산화 2 시간, 환원 7 시간으로 설정하였으며, 실험 배취 B03-03-1, 2, 3에서는 산화 3 시간, 환원 5 시간으로 설정하였다. 산화/환원 공정 후에 분말의 겉보기밀도와 탭밀도를 측정하였다.

(1) 운전개요

상온에서 450℃로 승온-산화(1)-승온-환원(1)-80℃로 감온-passivation-상온으로 감온

(2) 운전조건

- 산화 : 450 ℃, 2~3시간, 공기분위기(유량 : 5.5 L/min)
- 환원 : 700 ℃, 5~7시간, Ar-4%H₂ 분위기(유량 : 13 L/min)
- passivation : 80 ℃, 4시간, Ar-2%O₂ 분위기(유량 : 2L/min)
- 산화·환원로 승온 및 감온속도 : 4℃/min

나. 미분쇄(milling)

분말의 혼합을 균일하게 하고 입자크기를 작게 하기 위하여 아트리타 분쇄기에서 산화/환원된 분말을 공정 조건에 따라 450 rpm에서 10~30 분간 1회 분쇄한 후 600 rpm에서 10~30 분간 1회 분쇄하였다. 미분쇄 후에 분말의 겉보기밀도와 탭밀도를 측정하였다.

다. 1차 혼합(1st mixing)

밀링된 분말에 0.2 wt%(중량기준)의 윤활제(zinc stearate)를 첨가한 혼합분말을 혼합장치에서 균일하게 혼합하였다.

라. 예비압분 및 조립(granulation)

성형 다이에의 충진율을 향상시키기 위하여 분말을 62 MPa로 예비 성형한 후, 성형체를 #18(1mm opening) sieve에 놓고 분쇄, 통과시켜 분말을 조립화하였다.

마. 2차 혼합(2nd mixing)

조립화 분말에 0.2 wt%(중량기준)의 윤활제(zinc stearate)를 첨가한 혼합분말을 혼합장치에서 균일하게 혼합하였다.

4. 성형 및 소결

가. 최종압분

최종압분은 124 ~ 186 MPa의 가압력으로 수행되었다. 최종압분후 압분체 밀도를 측정하였다.

나. 탈왁스

원활한 압분을 위해 첨가된 윤활제(zinc stearate) 제거를 위해 최종압분된 압분체를 탈왁스로에 넣고 환원성 분위기(Ar-4%H₂)하 800℃에서 2시간 가열하여 탈왁스처리하였다. 이때 가온 및 냉각속도는 4 °C/min이었다.

다. 소결

탈왁스 처리한 압분체를 수소의 환원성 분위기(Ar-4%H₂)하 1800 °C에서 10 시간동안 소결하였다. 승온시 1800℃까지 분당 5℃의 속도로 가열하며, 냉각시에는 분당 5℃의 속도로 150℃까지 냉각시켰다. 소결후 소결체의 밀도, 찻수 및 평균 결정립 크기를 측정하였다.

라. 재소결

소결체의 소결밀도 증가 효과 등 재소결 특성을 분석하기 위하여 1850 °C의 Ar-4%H₂ 분위기에서 5 시간 재소결 공정을 수행하였다.

마. 소결체 연마

제조된 소결체를 무심연마기에서 건식연마하여 소결체 직경 및 표면거칠기를 조정하였다.

제 3 장 건식 재가공 핵연료 특성 분석

1 cycle OREOX 공정에 의해 제조된 건식 재가공 핵연료의 특성을 분석하기 위해 OREOX 공정후의 분말과 밀링공정 후의 분말 밀도를 측정하였으며, 분말처리 및 성형압력 등에 따른 소결체의 밀도 변화와 표면결함 등을 분석하였다.

1. 분말 밀도 특성

제조된 건식 재가공 핵연료 분말의 특성을 분석하기 위하여 겉보기 밀도와 탭 밀도를 측정하였다. 6 차례의 실험 배취(167 g/배취)에 대해 OREOX 공정을 거친 후의 분말 밀도와 추가로 Milling 공정을 거친 후의 분말 밀도를 측정하였다. 표 4는 분말의 밀도를 측정한 결과이다. 측정 결과 OREOX 분말의 경우 겉보기 밀도는 2.00~2.08 g/cm³(3 cycle : 0.75 g/cm³) 범위이고 탭밀도는 2.97~3.11 g/cm³(3cycle : 1.15 g/cm³) 범위를 나타냈으며, 밀링한 분말의 경우 겉보기 밀도는 1.97~2.57 g/cm³(3 cycle : 2.28 g/cm³) 범위이고 탭밀도는 3.13~3.97 g/cm³(3 cycle : 3.45 g/cm³) 범위를 나타냈다.

3 cycle OREOX 처리된 분말에 비해 1 cycle OREOX 처리된 분말의 경우 겉보기 밀도가 약 2.6 배 정도로 큰 값을 나타냈으며 밀링 후에는 유사한 밀도 특성을 나타냈다. 결과적으로 1 cycle OREOX 처리 분말의 경우 분말화 시간이 짧아 충분히 분말화가 진행되지 않아 OREOX 분말의 밀도가 높은 값을 나타냈으며 밀링 후에는 미분쇄 효과에 의해 분말밀도가 1.1~1.3 배 소폭 증가하였다. 이는 3 cycle OREOX 처리 분말이 미분쇄 효과에 의한 분말 밀도 증가가 약 3 배로 증가한 것이 비해 증가 크기가 작은 값을 나타냈다. 이 결과 역시 1 cycle OREOX 분말의 경우 분말화가 충분히 진행되지 않아 미분쇄에 의해 분쇄될 여지가 적은 분말이 제조되었기 때문으로 분석된다.

1 cycle OREOX 처리시 산화/환원 시간을 2/7 및 3/5로 처리된 분말을 비교한 결과 3/5 분말의 경우 OREOX 분말의 밀도가 다소 작은 값을 나타냈으며 밀링 후에는 다소 큰 값을 나타냈다. 이는 산화 시간의 차이에 따른 효과로 볼 수 있으며 3/5 처리된 분말의 경우 산화 시간이 다소 길어 분말화가 비교적 많이 진행되어 표면 크랙이 많이 발생하여 분말의 비표면적은 증가한 반면 분말의 기하학적 밀도가 작아 OREOX 분말 밀도가 작게 나타났으며 밀링 후에는 미분쇄

에 의해 분쇄가 비교적 잘 진행되어 분말 밀도가 큰 값을 나타낸 것으로 분석된다. 앞으로 1 cycle OREOX 공정을 적용할 경우 산화 시간을 더욱 증가시키면 분말 특성을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

밀링 시간을 20분, 40분, 60분 실시한 결과 시간의 증가에 따라 밀도가 증가하는 경향을 나타냈지만 그 효과는 크지 않았다. 일반적인 실험 조건에서는 밀링 시간이 증가하면 분말의 밀도가 증가하게 되지만 본 실험에 사용된 수평식 attrition 밀링 장치의 경우 20-30 분의 밀링 시간이 최적화된 시간이며 그 이상 밀링을 진행할 경우에 분말이 벽면에 붙거나 분말의 agglomeration 효과에 의해 미분쇄 효과가 증가하지 않은 것으로 분석된다.

표 4. 1 cycle OREOX 처리된 건식 재가공 핵연료 분말 밀도

배치번호			겉보기밀도, g/cc	탭밀도, g/cc
3 cycle OREOX 분말 평균		OREOX 분말	0.75	1.15
		+ Mill 분말	2.28	3.45
1 cycle OREOX 분말	B03-02	OREOX 분말	2.08	2.97
	B03-02-1	+ Mill 분말	1.97	3.13
	B03-02-2	+ Mill 분말	2.19	3.31
	B03-02-3	+ Mill 분말	2.22	3.41
	평균	+ Mill 분말	2.13	3.28
	B03-03	OREOX 분말	2.00	3.11
	B03-03-1	+ Mill 분말	2.40	3.89
	B03-03-2	+ Mill 분말	2.55	3.95
	B03-03-3	+ Mill 분말	2.57	3.97
	평균	+ Mill 분말	2.51	3.94

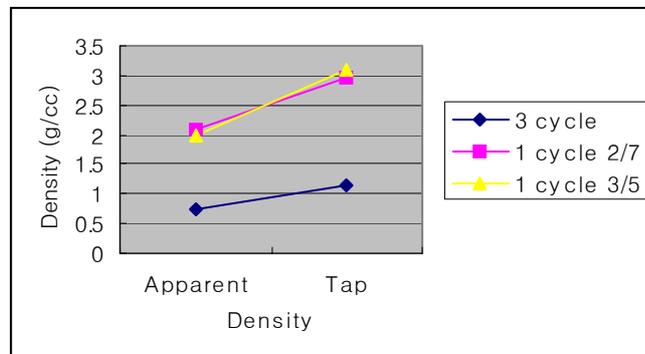


그림 2. OREOX 후 분말 밀도

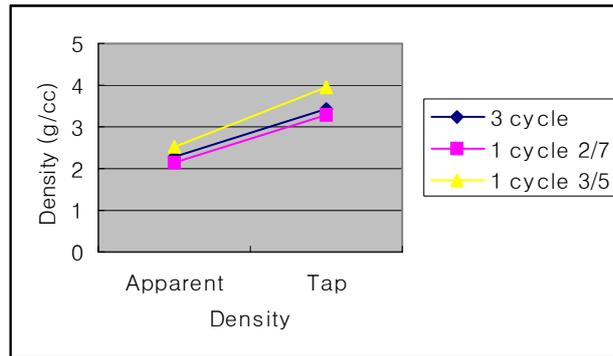


그림 3. 밀링 후 분말 밀도

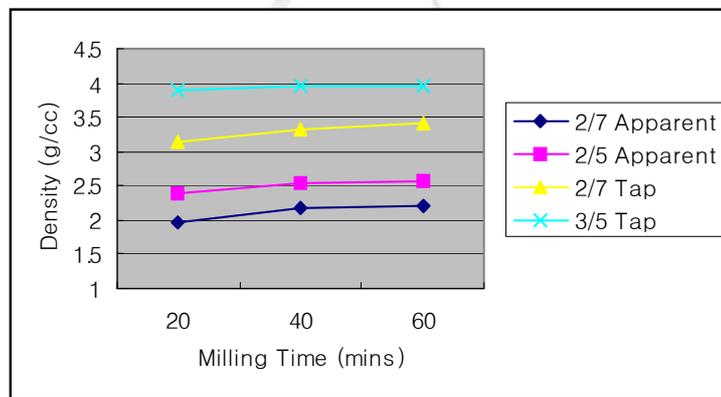


그림 4. 밀링 시간 증가에 따른 분말 밀도 변화

2. 예비압분체(slug) 특성

예비압분체의 특성을 분석하기 위하여 압분체의 기하학적 밀도를 측정하였다. 압분기의 다이 직경은 14.34mm 이고 예비압분 압력은 62MPa(0.63 t/cm²)로 설정하였다. 이 때의 게이지 압력은 1000 psig를 나타냈다. 측정결과는 표 5 및 그림 5와 같다. 측정 결과, 예비압분체의 밀도는 6.18~6.38 g/cm³ 범위를 나타냈다. 3 cycle OREOX 처리된 분말로 제조된 예비압분체의 밀도는 6.00~6.10 g/cm³ 범위를 나타낸 바 있다. 1 cycle OREOX 처리된 분말로 제조된 예비압분체의 경우 약 0.18 g/cm³ 증가된 값을 나타냈으며 분말 밀도와 마찬가지로 예비압분체의 밀도가 다소 큰 값을 나타냈다. 산화/환원 시간이 2/7 시간 처리된 분말로 제조된 예비압분체와 3/5 시간 처리된 분말로 제조된 예비압분체의 밀도는 거의 유사한 값을 나타냈다.

표 5. 1 cycle OREOX 처리된 건식 재가공 핵연료 예비압분체(slug) 밀도

배치번호	밀도 (g/cm ³)
3 cycle	6.00~6.10
B03-02-1	6.18
B03-02-2	6.34
B03-02-3	6.38
B03-03-1	6.20
B03-03-2	6.28
B03-03-3	6.34

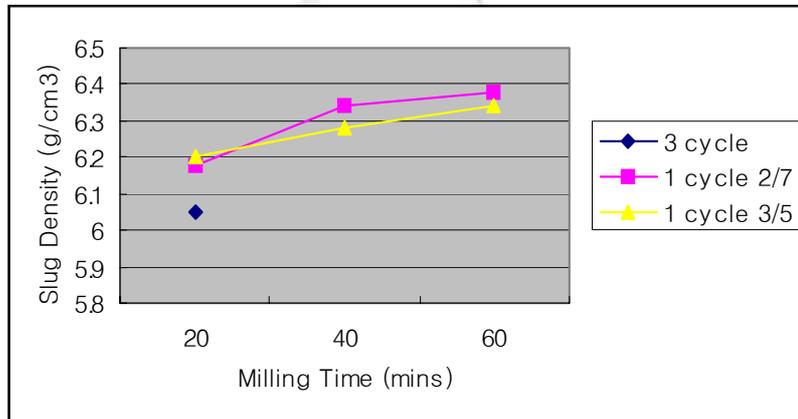


그림 5. 밀링 시간 증가에 따른 예비압분체(slug) 밀도 변화

3. 성형체 특성

최종 성형 압력은 124~186 MPa로 설정하였으며 성형압 유지 시간은 5 초로 설정하였다. 일부 소결체의 경우 248 MPa의 성형압으로 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체의 밀도를 측정한 결과는 표 6 및 그림 6, 7, 8과 같다. 124 MPa의 성형압으로 제조된 성형체의 밀도는 6.56~6.80 g/cm³ 범위를 나타냈으며 155 MPa의 성형압으로 제조된 성형체의 밀도는 6.66~6.91 g/cm³ 범위를, 186 MPa의 성형압으로 제조된 성형체의 밀도는 6.76~7.01 g/cm³ 범위를 나타냈다. 성형압의 증가에 따라 밀도가 증가하였으며 248 MPa의 성형압으로 제조된 성형체의 밀도가 가장 큰 값을 나타냈지만 표면에 크랙 결함이 발생하여 주요 성형압을 186 MPa 이하로 설정하였다. 밀링 시간이 증가함에 따라 성형체의 밀도도

증가하는 경향을 보여주었다. 1 cycle OREOX 처리된 분말의 경우 분말밀도 및 예비압분체의 밀도와 마찬가지로 성형체의 밀도가 3 cycle OREOX 처리된 분말로 제조된 성형체의 밀도보다 다소 큰 값을 나타냈다.

표 6. 1 cycle OREOX 처리된 건식 재가공 핵연료 성형체(green pellet) 밀도

배치번호	밀도 (g/cm ³)		
	124 MPa	155 MPa	186 MPa
3 cycle	6.52		
B03-02-1	6.56	6.66	6.76
B03-02-2	6.73	6.82	6.90
B03-02-3	6.80	6.91	7.01
B03-03-1	6.66	6.77	6.82
B03-03-2	6.72	6.84	6.92
B03-03-3	6.79	6.89	6.98

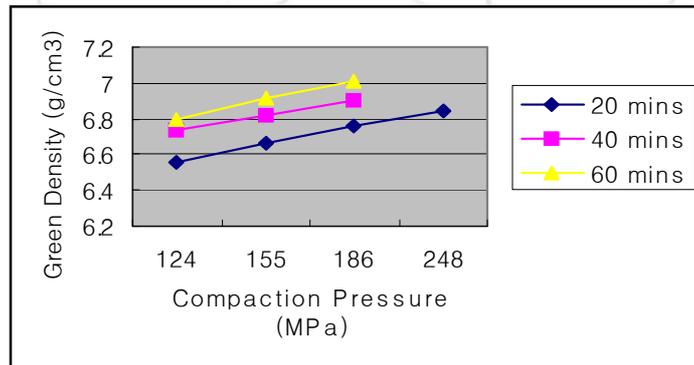


그림 6. 2/7 산화/환원 처리시 성형압에 따른 성형체(green pellet) 밀도

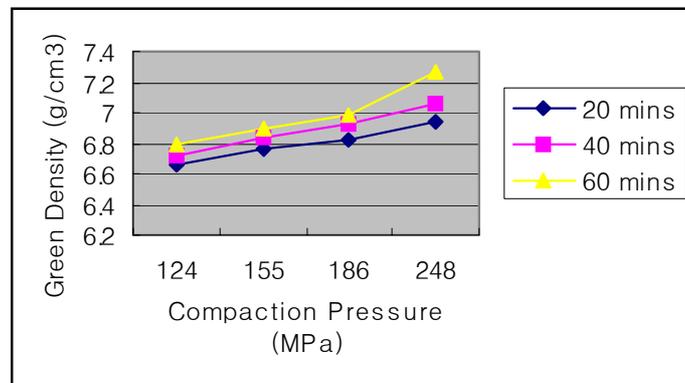


그림 7. 3/5 산화/환원 처리시 성형압에 따른 성형체(green pellet) 밀도

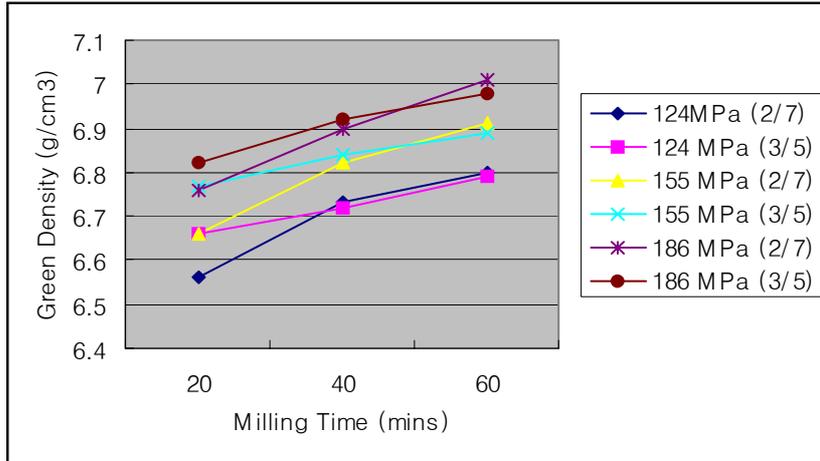


그림 8. 1 cycle OREOX 처리된 건식 재가공 핵연료 성형체(green pellet) 밀도

4. 소결체 특성

가. 소결 밀도

고온 장시간 소결을 위하여 소결온도 및 시간은 각각 1800 °C, 10 시간으로 설정하였다. 소결공정 후에 최대용량 620 g, 정밀도 0.001 g의 전자저울과 밀도측정용 장치를 이용하여 소결체의 침적밀도(immersion density)를 측정하였다. 표 7은 소결체의 밀도를 측정한 결과를 보여준다. 소결 밀도는 산화/환원 시간, 밀링 시간 및 성형압에 따라 10.107~10.236 g/cm³ 범위를 나타냈다. 일부 248 MPa의 성형압으로 제조된 소결체는 결함이 많아 분석 자료에서는 제외되었다.

표 7. 소결체 밀도

배치번호	밀도 (g/cm ³)				소결온도 / 시간
	124 MPa	155 MPa	186 MPa	248 MPa	
B03-02-1	10.159	10.169	10.201	10.236	1800 °C / 10 hr
B03-02-2	10.164	10.199	10.226	-	1800 °C / 10 hr
B02-02-3	10.117	10.145	10.172	-	1800 °C / 10 hr
B03-03-1	10.149	10.190	10.221	10.225	1800 °C / 10 hr
B03-03-2	10.153	10.162	10.195	10.195	1800 °C / 10 hr
B03-03-3	10.107	10.128	10.157	10.197	1800 °C / 10 hr

그림 9, 10, 11은 산화/환원 시간, 밀링 시간 및 성형압에 따른 소결 밀도 변화를 보여준다. 분석 결과, 성형압의 증가에 따라 소결밀도가 증가하였으며 124~186 MPa 성형압 범위에서 2 시간 산화/7 시간 환원 처리된 분말로 제조된 소결체의 밀도는 10.117~10.226 g/cm³ 범위를 나타냈으며, 3 시간 산화/5 시간 환원 처리된 분말로 제조된 소결체의 밀도는 10.107~10.221 g/cm³ 범위를 나타냈다. 성형압의 경우, 186 MPa일 때 가장 높은 소결 밀도를 얻을 수 있었다. 밀링 시간의 경우, 20 분 및 40 분 밀링한 분말로 제조된 소결체의 밀도가 60분 밀링한 분말로 제조된 소결체의 밀도보다 높은 값을 나타냈다. 이는 현재 사용중인 attrition 밀링 장치의 경우 Al₂O₃ 분말을 이용한 밀링 실험 결과 분말 크기 분석에 의해 그림 12에서 볼 수 있는 바와 같이 20~30 분 밀링시 분말 크기가 최소로 나타났으며 그 이상의 밀링 시간에서는 벽면에 부착되는 분말의 증가와 분말 사이의 agglomeration 현상에 의해 분말의 소결 특성이 저하되기 때문으로 분석된다[5].

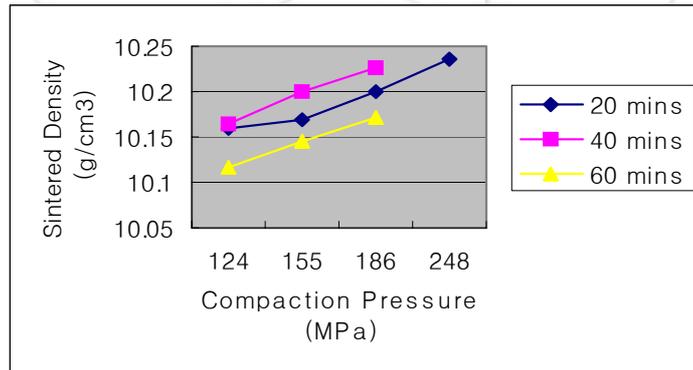


그림 9. 2시간 산화/7시간 환원 처리된 분말로 제조된 소결체 밀도

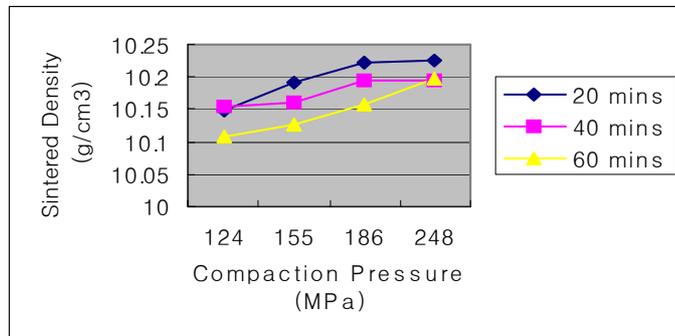


그림 10. 3시간 산화/5시간 환원 처리된 분말로 제조된 소결체 밀도

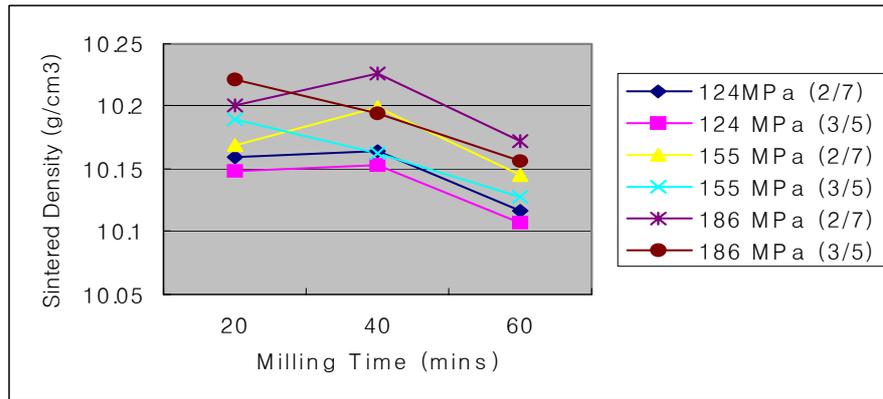


그림 11. 밀링 시간에 따른 소결체 밀도 변화

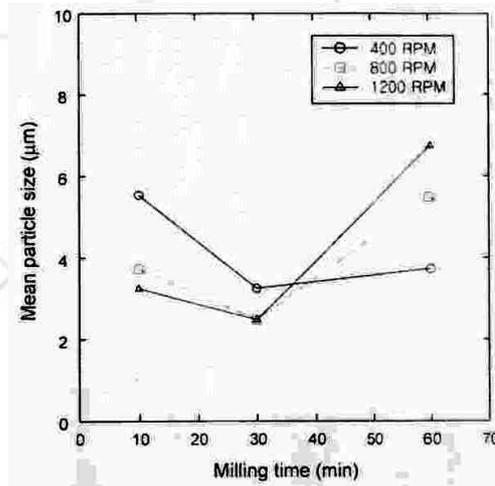


그림 12. 밀링 시간에 따른 Al₂O₃ 분말 크기 변화

124~186 MPa 성형압 범위에서 소결체의 밀도는 10.107~10.226 g/cm³ 범위를 나타냈으며 이는 이론밀도(10.82 g/cm³, 연소도 27,000 MWd/tU)의 93.4~94.5 %로 조사시험용 소결체의 밀도 기준인 10.25 g/cm³를 만족시키지 못할 뿐 아니라 3 회 OREOX 처리된 분말로 제조된 소결체의 소결 밀도 10.28~10.38 g/cm³(이론밀도의 93.9~95.5 %) 범위에도 미치지 못하였다. 따라서 제조된 소결체의 소결 밀도를 향상시키기 위하여 소결온도를 1850 °C로 증가시키고 7 시간 재소결 공정을 수행하였다. 재소결 공정 후 소결체의 밀도를 측정한 결과는 표 8 및 그림 13~16과 같다.

분석 결과, 성형압의 증가에 따라 소결밀도가 증가하였으며 124~186 MPa 성형압 범위에서 2 시간 산화/7 시간 환원 처리된 분말로 제조된 소결체의 밀도는 10.186~10.277 g/cm³ 범위를 나타냈으며, 3 시간 산화/5 시간 환원 처리된 분말로 제조된 소결체의 밀도는 10.168~10.327 g/cm³ 범위를 나타냈다. 186 MPa의 성형압에서 10.237~10.327 g/cm³ 범위의 소결 밀도를 얻을 수 있었다. 밀링 시간의 경우 1차 소결 결과와 마찬가지로 20 분 및 40 분 밀링한 분말로 제조된 소결체의 밀도가 60분 밀링한 분말로 제조된 소결체의 밀도보다 높은 값을 나타냈다. 결론적으로 1 회 OREOX 처리한 후 20 분 또는 40 분 밀링한 분말을 186 MPa의 성형압 조건으로 제조한 소결체를 고온에서 재소결함으로써 10.271~10.327 g/cm³(이론밀도의 94.9~95.4 %)범위의 소결 밀도를 가진 소결체를 제조할 수 있었다. 특히 3 시간 산화/5 시간 환원 처리된 분말을 20 분 밀링하고 186 MPa의 성형압으로 제조된 소결체의 경우 소결 밀도가 가장 높게 나타났다.

표 8. 재소결 공정 후 소결체의 밀도

배치번호	밀도 (g/cm ³) <124 ~ 186 MPa>	소결온도 / 시간	비고
B03-02-1	10.159~10.201 10.248~10.271	1800 °C / 10 hr 1850 °C / 7 hr	재소결
B03-02-2	10.164~10.226 10.232~10.277	1800 °C / 10 hr 1850 °C / 7 hr	재소결
B03-02-3	10.117~10.172 10.186~10.255	1800 °C / 10 hr 1850 °C / 7 hr	재소결
B03-03-1	10.149~10.221 10.265~10.327	1800 °C / 10 hr 1850 °C / 7 hr	재소결
B03-03-2	10.153~10.195 10.239~10.278	1800 °C / 10 hr 1850 °C / 7 hr	재소결
B03-03-3	10.107~10.157 10.168~10.237	1800 °C / 10 hr 1850 °C / 7 hr	재소결

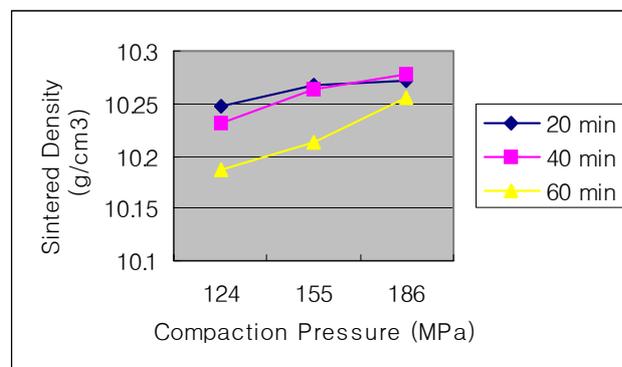


그림 13. 2시간 산화/7시간 환원 처리된 분말로 제조된 소결체의 재소결 후 밀도

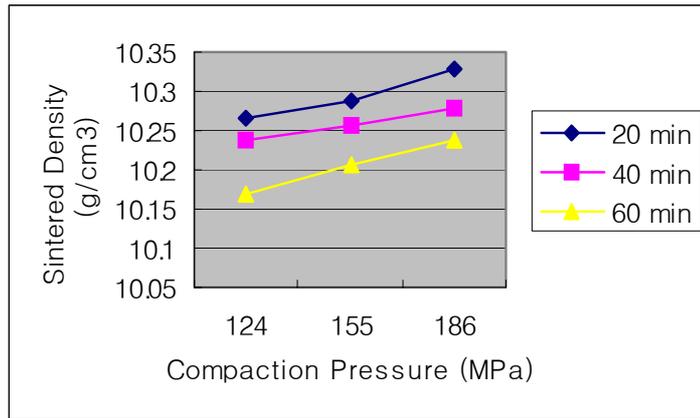


그림 14. 3시간 산화/5시간 환원 처리된 분말로 제조된 소결체의 재소결 후 밀도

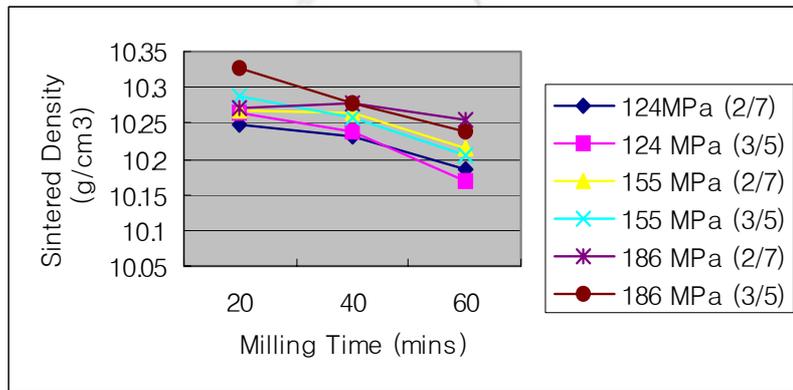


그림 15. 재소결 후 밀링 시간에 따른 소결체의 밀도 변화

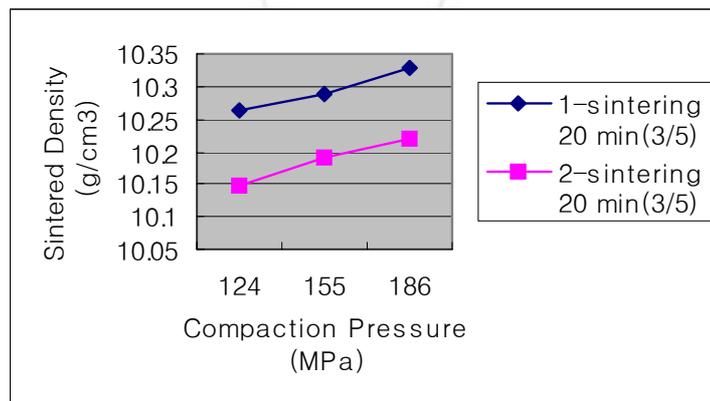


그림 16. 재소결에 따른 소결체 밀도 변화

그림 16은 재소결에 따른 소결 밀도의 변화를 보여준다. 1 차 소결 후에는 전체적으로 10.25 g/cm^3 이하의 소결밀도를 나타냈으며 재소결 후에는 전체적으로 10.25 g/cm^3 이상의 소결밀도를 나타냈다. 1 cycle OREOX 처리된 분말의 경우 3 cycle OREOX 처리된 분말보다 분말 크기가 크고 비표면적이 작기 때문에 소결성이 낮아 소결 밀도가 작은 값을 나타냈지만 고온에서의 재소결 공정을 적용함으로써 3 cycle OREOX 처리된 분말로 제조된 소결체의 소결 밀도에 근접한 결과를 얻을 수 있었다.

실험 결과, 1 회 OREOX 처리된 분말로 소결체를 제조하는 적절한 소결 밀도를 얻기 위해서는 고온 장시간 소결 공정이 요구됨을 알 수 있었으며 이는 산화/환원 공정과 소결 공정 사이에 trade-off 관계가 존재함을 의미한다. 따라서 1 cycle OREOX 공정을 적용할 경우 소결 공정에서 소결 온도와 시간을 증가시키지 않고 적절한 소결 밀도를 획득하기 위한 방법을 찾아내는 것이 또 하나의 과제라 할 수 있다. 현재 제안된 방법으로는 TiO_2 등 첨가물을 소량 첨가하여 소결 온도를 낮추고 소결 시간을 단축시키는 방법을 들 수 있으며 앞으로 관련 연구를 수행할 계획이다.

나. 수축률

표 9 및 그림 17은 124 MPa의 압력으로 성형한 소결체의 직경에 대한 수축률을 측정한 결과이다. 1 차 소결 후에는 12.21~13.25 % 범위의 수축률을 나타냈으며 재소결 후에는 12.67~13.94 % 범위의 수축률을 나타냈다. 재소결 후에 0.37~0.83 % point의 수축률이 증가하여 소결 밀도 증가에 기여하였으며 20 분 밀링한 경우에 수축률이 가장 크게 증가하였다.

표 9. 소결체 직경 수축률

배치 번호	직경 수축률, %	수축률 증감 (% point)	성형압, MPa
B03-02-1	13.11, 13.94 (재소결)	+ 0.83	124
B03-02-2	12.82, 13.36 (재소결)	+ 0.54	124
B03-02-3	12.21, 12.67 (재소결)	+ 0.46	124
B03-03-1	13.25, 13.83 (재소결)	+ 0.58	124
B03-03-2	12.89, 13.26 (재소결)	+ 0.37	124
B03-03-3	12.32, 12.82 (재소결)	+ 0.50	124

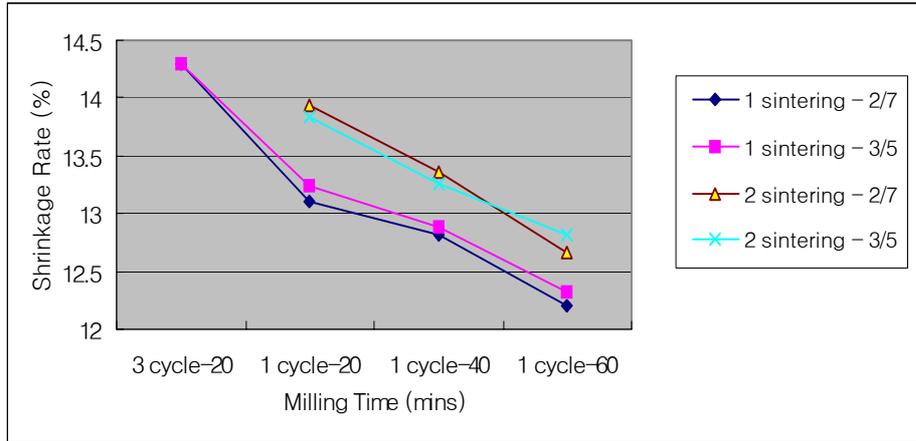


그림 17. 소결체 직경 수축률

다. 연삭체 검사

소결체의 직경과 표면조도를 만족시키기 위해 소결체를 연삭하였다. 건식 재가공 핵연료 제조공정은 건식공정이므로 연삭 공정도 건식으로 이루어진다. 연삭 공정 후에 제조된 소결체 제조 현황은 표 10과 같다.

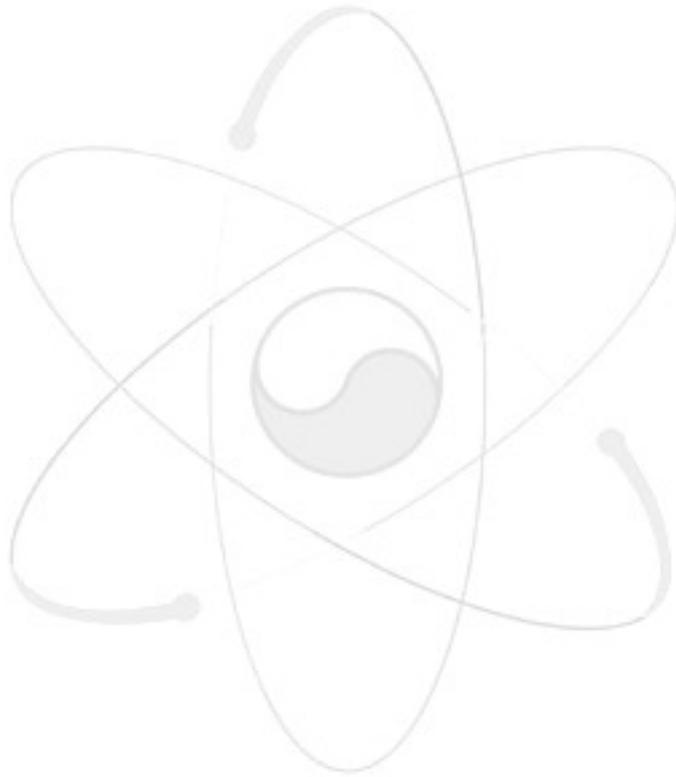
표 11은 핵연료 소결체를 연삭한 후 연삭체의 표면조도와 표면 상태를 측정된 결과를 보여준다. 연삭 공정이 최적화되어 Ra 0.8 μm 이하의 표면조도를 가진 핵연료를 제조하였으며 124~186 MPa의 성형압으로 제조된 소결체의 경우에는 전반적으로 양호한 표면 상태를 나타냈다. 일부 248 MPa의 성형압으로 제조된 소결체에는 end-capping 결함이 발견되었다. 248 MPa의 성형압으로 제조한 성형체의 경우에도 표면 결함이 발견됨에 따라 186 MPa 이하의 성형압을 유지할 필요가 있으며 소결 밀도까지 포함하여 고려한 최적 성형공정 조건은 155~186 MPa 범위로 사료된다.

표 10. 1 cycle OREOX 공정에 의한 핵연료 소결체 제조 현황

배치번호	제조한 소결체
B03-02-1	13
B03-02-2	9
B03-02-3	9
B03-03-1	11
B03-03-2	11
B03-03-3	11
합	64

표 11. 연삭체 검사

배치번호	직경, mm	표면조도, μm	표면상태	비고
B03-03-1-2	12.190	0.69	end-capping	248 MPa
B03-03-1-4	12.185	0.56	양호	186 MPa
B03-03-1-8	12.188	0.55	양호	155 MPa
B03-03-1-11	12.184	0.52	양호	124 MPa



제 4 장 결 론

핫셀에서 원격 작업에 의해 평균연소도 27,000 MWd/tU의 경수로 사용후 핵연료를 사용하여 산화와 환원이 1 회만 수행되는 OREOX 공정을 적용하여 건식 재가공 핵연료 소결체 제조 실험을 수행하였다. 실험 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1 cycle OREOX 공정을 적용하여 건식재가공 핵연료 분말을 제조하였다.
- 성형압의 증가에 따라 소결밀도가 증가하였으며 124~186 MPa 성형압 범위에서 10.168~10.327 g/cm³ 범위의 소결밀도를 나타냈으며 특히 186 MPa의 성형압에서 10.237~10.327 g/cm³(이론밀도의 94.9~95.4 %)범위의 소결 밀도를 얻었다.
- 3 시간 산화/5 시간 환원 처리된 분말을 20 분 밀링하고 186 MPa의 성형압으로 제조된 소결체의 경우 결함이 없고 가장 양호한 소결밀도를 나타냈다.
- 1 cycle OREOX 처리된 분말의 경우 3 cycle OREOX 처리된 분말보다 분말 크기가 크고 비표면적이 작기 때문에 소결성이 낮아 낮은 소결 밀도를 나타냈지만 고온에서의 재소결 공정을 적용함으로써 3 cycle OREOX 처리된 분말로 제조된 소결체의 소결 밀도에 근접한 결과를 얻을 수 있었다.
- Ra 0.8 μm 이하의 표면조도를 가진 핵연료 연삭체를 제조하였으며 124~186 MPa의 성형압으로 제조된 소결체의 경우에는 전반적으로 양호한 표면 상태를 나타냈다.

실험 결과, 1 회 OREOX 처리된 분말로 소결체를 제조하는 경우에 적절한 소결 밀도를 얻기 위해서는 고온 장시간 소결 공정이 요구됨을 알 수 있었으며 이는 산화/환원 공정과 소결 공정 사이에 trade-off 관계가 존재함을 의미한다. 따라서 1 cycle OREOX 공정을 적용할 경우 소결 공정에서 소결 온도와 시간을 증가시키지 않고 적절한 소결 밀도를 획득하기 위한 방법을 찾아내는 것이 또 하나의 과제라 할 수 있다. 현재 TiO₂ 등 첨가물을 소량 첨가하여 소결 온도를 낮추고 소결 시간을 단축시키는 방법 등이 제안되었으며 앞으로 관련 연구를 수행할 계획이다.

참고문헌

- [1] 양명승 등, DUPIC 핵연료제조 및 공정기술 연구, 한국원자력연구소, KAERI/TR-1336/99, 1999. 6
- [2] 양명승 등, DUPIC 핵연료제조 및 공정기술개발, 한국원자력연구소, KAERI/RR-2022/99, 2000. 5
- [3] 김웅기 등, DFDF에서의 DUPIC 핵연료 소결체 제조 특성, 한국원자력연구소, KAERI/TR-2005/2002, 2002. 1
- [4] 이재원 등, 모의 사용후핵연료를 이용한 건식 재가공 핵연료 분말 제조 공정 개선 연구, 한국원자력학회 2003 춘계학술발표회 논문집, 2003. 5
- [5] 이정원 등, Improvement of the Sinterability of Thermally-Treated UO_2 Powder by Horizontal Rotary Ball Milling, METALS AND MATERIALS Interational, Vol. 7, No. 3, pp. 291-295, 2001

서 지 정 보 양 식

서 지 정 보 양 식							
수행기관보고서번호		위탁기관보고서번호		표준보고서번호		INIS 주제코드	
KAERI/TR-2674/2004							
제목 / 부제		건식 재가공 핵연료 소결체 제조를 위한 산화환원 공정 개선 실험					
주저자 및 부서명		김용기 (건식공정핵연료기술개발부)					
공동저자 및 부서명		김수성, 박근일, 이재원, 조광훈, 이도연, 정정환, 이영순, 이정원, 양명승, 신원철, 황혜진 (건식공정핵연료기술개발부)					
출 판 지	대전	발행기관	한국원자력연구소		발행년월	2004. 1	
페 이 지	30 p.	도 표	있음(V), 없음()		크 기	A4	
참고사항							
비밀여부	공개(V), 대외비(), __급비밀		보고서종류		기술보고서		
연구위탁기관				계약 번호			
초록 (15-20줄내외)		<p>경수로 사용후 핵연료를 이용하여 건식 재가공 핵연료 소결체를 제조하기 위한 분말처리 공정에서 기존에는 산화와 환원이 3회 반복되는 산화환원(OREOX ; Oxidation and REDuction of OXide Fuel) 공정을 적용하고 있다. OREOX 공정은 산화와 환원 과정을 각각 교대로 3회 수행하게 되어 37 시간 이상의 시간과 다량의 산화 및 환원 분위기용 가스를 소비하고 있다. 본 실험에서는 산화환원 공정을 효율적으로 개선하기 위해 산화와 환원이 1 회만 수행되는 산화환원 공정을 적용하여 건식 재가공 핵연료 소결체 제조 실험을 수행하였다. 실험 결과 1800 ℃의 소결온도에서 10 시간 소결하여 10.15~10.22 g/cm³(이론 밀도 93.8~94.5 %)의 소결밀도를 가진 소결체를 제조하였으며 1850 ℃에서 7 시간 재소결함으로써 10.27~10.33 g/cm³(이론밀도의 94.9~ 95.5 %)의 향상된 소결밀도를 가진 소결체를 제조할 수 있었다.</p>					
주제명키워드 (10단어내외)		경중수로 연계 핵연료, DUPIC 소결체, 산화환원, 소결					

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.	
KAERI/TR-2674/2004					
Title / Subtitle		Experiment on the Improvement of OREOX Process for Fabrication of Dry Recycling Nuclear Fuel Pellets			
Main Author and Department		Woong Ki Kim (Dry Process Fuel Technology Development Division)			
Researcher and Department		S.S.Kim, G.I.Park, Jae.W.Lee, K.H.Cho, D.Y.Lee, J.H.Jung, Y.S.Lee, J.W.Lee, M.S.Yang, W.C.Shin, H.J.Hwang (Dry Process Fuel Technology Development Division)			
Publication Place	Taejon	Publisher	KAERI	Publication Date	2004. 1
Page	30 p.	Ill. & Tab.	Yes(V), No ()	Size	A4.
Note					
Classified	Open(V), Restricted(), ___ Class Document		Report Type	Technical Report	
Sponsoring Org.			Contract No.		
Abstract (15-20 Lines)					
<p>The OREOX(Oxidation and REDuction of OXide Fuel) process has been performed to fabricate dry recycling(DUPIC ; Direct Use of spent PWR fuel In CANDU reactor) nuclear fuel pellets by using spent PWR fuel. Generally, sinterable DUPIC powder has been manufactured from spent PWR fuel pellets by the 3 cycles of oxidation and reduction treatment. The OREOX process is one of the most important processes for DUPIC pellet fabrication. A lot of time more than 37 hours as well as a lot of reaction gas is required to perform 3 cycles of OREOX treatments. In this experiment, 1 cycle OREOX process was adopted to improve the powdering process of DUPIC pellet manufacturing processes. As a result of experiment, the densities of pellets sintered at 1800 °C for 10 hours ranged from 10.15 to 10.22 g/cm³(93.8~94.5 % of T.D.). The pellets were sintered again to increase the sintered density. The sintered densities of pellets re-sintered at 1850 °C for 7 hours ranged from 10.27 to 10.33 g/cm³(94.9~95.5 % of T.D.)</p>					
Subject Keywords (About 10 words)		DUPIC fuel cycle, DUPIC Pellet, Sintering, OREOX(Oxidation and Reduction of Oxide Fuel)			