Spherical UO_2 Kernel and TRISO Coated Particle Fabrication by GSP Method and CVD Technique

Kyung Chai Jeong[†], Yeon Ku Kim, Seung Chul Oh, and Moon Sung Cho

HTGR Nuclear Fuel Technology Development Division, KAERI, Daejeon 305-353, Korea

(Received September 1, 2010; Revised October 18, 2010; Accepted October 19, 2010)

겔침전과 화학증착법에 의한 구형 UO_2 입자와 TRISO 피복입자 제조

정경채[†] · 김연구 · 오승철 · 조문성

한국원자력연구원 수소생산원자기술개발부 피복입자기술개발과제

(2010년 9월 1일 접수 ; 2010년 10월 18일 수정 ; 2010년 10월 19일 승인)

ABSTRACT

HTGR using a TRISO coated particles as nuclear raw fuel material can be used to produce clean hydrogen gas and process heat for a next-generation energy source. For these purposes, a TRISO coated particle was prepared with 3 pyro-carbon (buffer, IPyC, and OPyC) layers and 1 silicone carbide (SiC) layer using a CVD technique on a spherical UO_2 kernel surface as a fissile material. In this study, a spherical UO_2 particle was prepared using a modified sol-gel method with a vibrating nozzle system, and TRISO coating fabrication was carried out using a fluidized bed reactor with coating gases, such as acetylene, propylene, and methyltrichlorosilane (MTS). As the results of this study, a spherical UO_2 kernel with a sphericity of 1 ± 0.06 was obtained, and the main process parameters in the UO_2 kernel preparation were the well-formed nature of the spherical ADU liquid droplets and the suitable temperature control in the thermal treatment of intermediate compounds in the ADU, UO_3 , and UO_2 conversions. Also, the important parameters for the TRISO coating procedure were the coating temperature and feed rate of the feeding gas in the PyC layer coating, the coating temperature, and the volume fraction of the reactant and inert gases in the SiC deposition.

Key words : Liquid droplets, Sol-gel, UO_2 kernel, TRISO

1. 서 론

산업혁명 이후 인류는 화석연료 사용증가로 대기중의 온실가스 농도가 급격하게 증가해 소위 green house effect에 의해 지구의 평균 기온이 꾸준히 증가하여 전세계 기온이 지난 100년간 약 0.74°C 상승하고, 지구 평균 해수면은 1960년 이래 매해 약 1.8mm씩 상승하는 추세를 이루고 있다. 현재와 같은 추세로 화석연료를 사용하게 된다면 금세기 말까지 지구의 평균 기온은 최대 약 6.4°C , 해수면은 약 59 cm 정도 상승할 전망이다^{1,2)}.

최근 화석연료의 과다 사용으로부터 발생하는 지구온난화에 대한 염려와 이를 극복하기 위한 방안이 다각도로 이루어지고 있다. 기후변화 대응 촉진을 위해 세계 주요국은 중장기 온실가스 감축 목표를 설정하여, 자국의 사정에 맞게 대응 전략을 구사하고 있으며, 기후변화 대책을 국가성장동력으로 활용, 신 재생에너지의 활용 범위

를 높여가고 있다. 따라서 에너지 원의 사용도 기존의 화석연료의 남용으로부터 신개념의 에너지 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 그 이면에는 지속 성장 가능하면서도 에너지수요 요구에 부응하면서, 환경문제 해결 가능성이 큰 에너지 원으로 청정 수소가스 활용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.³⁾

이와 관련 현재 우리나라에서도 저탄소 녹색 성장을 기치로 새로운 개념의 청정에너지 생산에 대한 정책이 활발히 추진되고 있지만, 신 재생에너지로 언급되고 있는 태양광이나 바이오, 풍력 등에 의한 에너지 생산은 생산능력의 증대가 지속적으로 늘어나고 있는 있지만, 그 생산규모 면에서 한계성이 있을 것으로 판단하고 있으며, 대량의 에너지 생산능력이 확인된 기존의 원자력을 재 활용하려는 계획과 함께, 차세대 에너지원인 청정 수소가스 생산이 가능한 고온가스로 원자료를 이용해서 전력생산과 함께 대량의 수소를 생산하고자 하는 연구가 활발히 전개되고 있다.⁴⁻⁶⁾

고온가스로 원자로에 대한 연구는 이미 1970년대부터 원자력 선진국에서는 활발히 전개되어 왔으나,^{7,8)} 화석연

[†]Corresponding author : Kyung Chai Jeong

E-mail : kcjeong@kaeri.re.kr

Tel : +82-42-868-8014 Fax : +82-42-868-8014

Item	PWR	HTGR
Coolant	H_2O	He
Temp.	300℃	900℃
Press.	150 Kg	70 Kg
Fuel	Assembly	Coated Particle
Safety	Active	Passive
Shape

Fig. 1. Differences of PWR and HTGR reactors.

료 사용의 편이성 등으로 인해 그 동안 에너지 사용 주체가 석탄, 석유, 천연가스 등으로 이동되었고, 특히 1970~80년대에 미국의 TMI 사고와 구 소련의 체르노빌 사고 등 원자력관련 사고가 발생하고, 미국을 비롯한 원자력 선진국들에서 원자력연구가 하강곡선을 갖게 되었으나, 자원 빈국이었던 우리나라의 경우, 원자력에 대한 꾸준한 연구개발을 진행시켜, 원자력 중흥기를 맞은 현재에는 원자력선진국들이 가지고 있는 기술수준에 거의 근접하는 단계에 올라서 있으며, 원천기술을 제외한 기술분야에서는 기술이 앞서있음을 세계시장에서 평가하고 있는 실정이다.

한편, 고온가스로에 사용되는 핵연료 기술개발과 관련한 우리나라의 기술개발 수준은 2000년대에 처음 시작하여, 실질적으로 역사가 일천함에도 불구하고, 그 동안 우리나라가 수행해 왔던 경수로 및 중수로형 핵연료 제조 기술 개발 경험을 바탕으로 기술수준이 꾸준히 향상되고 있다.

고온가스로 핵연료는 국내에서 운전되고 있는 경수로나 중수로에서 사용되는 핵연료와는 달리 원자로에서 핵분열로 발생하는 고온의 열을 He 가스를 사용해서 냉각하는 가스냉각로 개념으로, 핵분열 물질로 우라늄산화물을 핵연료 물질로 이용하고 있으며, 핵연료를 구성하는 우라늄산화물도 경수로나 중수로에서 사용하는 구조와는 근본적으로 다른 개념을 적용하여 제조한다 (Fig. 1 참조).

고온가스로 핵연료는 고온에서 핵분열 생성물의 누출을 근원적으로 방지할 수 있는 구형의 TRISO (TRI-ISOtropic) 입자를 근간으로 제조된다. 원자로의 노형에 따라 TRISO 입자를 흑연분말과 혼합 가공하여 pebble이나 prismatic 형태로 제작하여 원자로에 장전하게 되는데,

TRISO 입자 중심부분에 있는 구형의 UO_2 입자는 두 노형 핵연료에서 공통적으로 사용되는 물질이다.^{9,10)}

구형 UO_2 입자 제조는 근본적으로는 습식 화학공정인 졸-겔방법을 사용하지만¹¹⁾, 고순도의 구형입자를 핵연료 특성에 맞도록 제조하기 위해서 습식의 졸-겔 방법을 변형한 유사 졸-겔 방법인 GSP (Gel Supported Precipitation) 방법을 이용해서 구형의 우라늄화합물 액적을 제조한 후, 이를 gel화, 숙성, 세척, 고-액 분리 후 건조과정을 거쳐서, 중간화합물인 건조-ADU (Ammonium Di-Uranate)를 만들고, 이를 calcining과 sintering 같은 적절한 열처리 과정을 거쳐, 중간과정에서 유지하고 있던 구형의 화합물이 최종적으로도 구 형태를 유지하면서 UO_2 미세구로 변환시키는 열처리방법이 중요하다.

본 연구에서는 동일 크기의 구형 UO_2 미세구입자를 제조하기 위해, 기존에 사용하던 GSP 공정을 이용해서, 우라늄 원료용액을 사전 전처리하여 중간화합물인 구형 ADU 화합물 액적제조, 제조된 액적을 숙성, 세척 및 건조시켜, 건조 ADU gel 입자를 만들고, 이를 2단계로 열처리하여 최종적으로 구형 UO_2 미세구입자를 제조하는 각각의 과정에서, 각 단계에서 제조되는 중간물질의 특성을 알아보고, 중간화합물인 ADU가 열처리 되면서 나타나는 열분해 특성과, 현재 연구 초기단계로 진행중인 구형 UO_2 입자의 표면을 열분해탄소를 사용해서 입자 표면을 피복한 TRISO 입자의 표면모양과 이를 세라모그라피로 처리한 사진으로부터 피복층의 모양을 관찰하여 본 연구에서 원하는 물성을 갖는 TRISO 입자로의 제조가능성을 알아보고자 하였다.

2. UO_2 미세구입자 제조

TRISO 입자의 내부에 있는 구형 UO_2 미세구 입자는 원료물질로 UN (Uranyl Nitrate)용액을 사용하여 제조하는데, 약 500 μm 의 동일한 크기를 구형입자로 제조하기 위해 일반적인 입자 제조방법과는 상이한 유사 졸-겔 방법이 사용된다. 즉 우라늄 원료물질에 각종 첨가제를 혼합하여 소위 “broth”라는 원료용액을 만들고, 이 원료물질에 포함되어 있는 유기화합물의 표면장력과 구형 액적 제조장치를 이용해서 동일한 크기의 액상-ADU 화합물을 만들어 이를 후속 처리하고 다단계의 열처리 과정을 거치면, 우리가 원하는 크기의 구형 우라늄산화물 미세구입자 (UO_2)가 얻어진다.

본 연구에서 진행된 구형 UO_2 미세구입자 제조에 사용되고 있는 화학 반응식은 아래와 같은 진행과정을 거치며, 각 단계마다 공정변수가 많아 최적화된 공정변수를 찾기로 대단히 어려워 고온가스로 핵연료 제조 선진국에서는 이를 know-how로 분류하고 상세한 정보공개를 하지 않고 있다. 본 연구에서 진행된 구형 UO_2 입자 제조

Fig. 2. Schematic flow diagram for TRISO coated particle preparation.

과정에서 사용하고 있는 화학반응식은 다음과 같으며, 공정 흐름도는 Fig. 2에 간략하게 나타내었다.

- 1) UN : $3 \text{ U}_3\text{O}_8 + 20 \text{ HNO}_3 \rightarrow 9 \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 10 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ NO}$
- 2) Pre-treatment : $2 \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow 2 \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_{1.5}(\text{OH})_{0.5} + \text{NH}_4\text{NO}_3$
- 3) Broth mixing : $2 \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_{1.5}(\text{OH})_{0.5} + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{THFA} + \text{PVA} + \text{H}_2\text{O}$
- 4) ADU gel : $[2 \text{ UO}_2(\text{NO}_3)_{1.5}(\text{OH})_{0.5} + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{THFA} + \text{PVA} + \text{H}_2\text{O}] + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{UO}_3 \cdot x\text{NH}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 5) UO_3 : $\text{UO}_3 \cdot x\text{NH}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ UO}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{NO}$
- 6) UO_2 : $\text{UO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{UO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) SiC층 피복 : $\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{g}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + 3\text{HCl}(\text{g})$

구형입자 제조방법은 먼저 3)번인 broth 용액을 제조하기 위해 핵연료 원료물질로 U_3O_8 분말을 진한 질산에 용해시켜 UN 용액을 제조하고(상기 화학반응식 1) 참조), 여기에 THFA (TetraHydroFurfurylAlcohol)와 PVA (Poly VinylAlcohol)를 첨가하여 완전 혼합한 혼합용액 3)을 제조하였다. 이렇게

제조된 broth 용액은 구형액적 제조장치인 vibrating nozzle system으로 이송하여, 적절한 유량으로 액적제조를 수행하면 동일한 크기를 갖는 액체상태의 ADU 구형 액적이 제조된다.

동일한 크기와 구형으로 제조된 broth 용액의 액적은 1차적으로 공기층을 통과하면서 액적속에 용해되어 있는 첨가물들의 표면장력에 의해 순간적으로 구형으로 원형 복원되어, 후속으로 이어지는 암모니아 가스층으로 들어가게 되는데, 암모니아가스층을 통과하면서 구형 액적표면에서 원료용액 속의 UO_2^{2+} , NO_3^- , OH^- 이온들이 암모니아 가스로부터 NH_4^+ ion들과 복잡한 화학반응을 일으키며 순간적으로 반응하여 구형액적의 표면만 살짝 침전물이 형성되어 경화됨으로써 gelation column내부의 암모니아수 용액으로 들어간다. 액적의 표면이 경화됨으로 중력에 의해 낙하하면서 gelation column내부의 암모니아수 표면에서 입자의 변형 (deformation)이나 파쇄를 방지하는 역할을 한다.¹²⁾

표면이 경화되어 떨어지는 구형 액적은 gelation column 속의 암모니아수 용액과 최종 반응하면서 상기 화학반응식의 4)번 반응에 의해 고체상의 ADU 화합물로 변환되며, 반응이 완료된 ADU 입자는 숙성시킨 후, 세척과 건조과정을 거쳐 건조-ADU gel 입자가 얻어진다. 건조된 ADU gel 입자는 공기분위기에서 배소시킨 후, 온도를 상승시키면서 소결과정을 거치게 되면 최종적으로 구형의 UO_2 미세구입자가 제조된다.

한편, 상기에서 제조된 구형의 UO_2 입자는 유동층반응기라는 피복장치를 이용해서 입자 표면을 4층으로 피복하게 되는데,¹³⁻¹⁵⁾ 열분해 탄소층의 원료물질로는 C_2H_4 와 C_3H_6 가스를 Ar과 함께 적절한 온도와 유량으로 유동층 반응기에 주입하면서 피복을 수행했으며, SiC층 피복의 경우는 MTS (CH_3SiCl_3 , Methyltrichlorosilane)를 원료로 하며 SiC의 조성을 맞추기 위해서 수소 가스를 함께 사용한다.

상기에서 설명된 각 단위과정에서의 제조조건은 그 변수가 매우 다양하여 실험 matrix를 구성하여 제조조건에 대한 최적화를 수행하고 있으며, 제조과정에서 방사능물질의 취급에 대한 안전성 문제로 별도의 실험공간, 분석장비 등이 사용된다. 본 연구에서 사용된 시약 및 실험장치에 대한 간략한 언급은 기 보고된 바 있다.¹⁶⁾

한편 상기에서 구형 액적 제조시 균일한 액적이 제조되는지의 여부를 확인하기 위해 Stroboscope에서 발생하는 빛을 이용해서 digital camera로 액적 모양을 관찰하였으며, ADU, UO_3 , UO_2 입자와 최종 TRISO 입자의 크기와 모양은 Stereoscope 현미경 (SMZ,1500), ADU 입자의 UO_3 배소과정의 열분해 특성을 파악하기 위해서는 TG/DTA (Setaram, Setsys), ADU 및 UO_3 의 입자 내부구조는 SEM (Philips, XL30)을 사용해서 관찰하였다.

Table 1. Summary of the Main Parameters in Kernel and Coating Processes

Step	Unit Process	Parameters	Conditions	Characteristics
1 Step	UN preparation	U con., acidity	0.4~0.5 mol-U/L	dissolution temp.
	Spherical ADU droplets	sphericity	1+0.1	frequency
	Ageing	gelation temp.	room temp. $\sim 70^\circ\text{C}$	shrinkage
	Washing	impurities	NH_4NO_3	crack in drying
	Drying	atmosphere	~ 700 torr	crack
	UO_3 conversion	thermal decomposition	$0.2\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$	heating rate
	UO_2 conversion	sintering condition	reduction gas	Density, microstructure
2 Step	FBR	CVD apparatus	CVD geometry	easy operation
	Buffer layer coating	C_2H_4 flow rate, temp.	1600~2600 sccm* $\sim 1300^\circ\text{C}$	thickness control
	IPyC layer coating	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_3\text{H}_6$ flow rate, temp.	~ 2000 sccm $\sim 1500^\circ\text{C}$	thickness, density
	SiC layer coating	MTS/ $(\text{H}_2+\text{C}_3\text{H}_6)$ gas fraction	1500~2000 sccm $\sim 1600^\circ\text{C}$	thickness, anisotropy
	OPyC layer coating	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_3\text{H}_6$ flow rate, temp.	~ 2000 sccm $\sim 1500^\circ\text{C}$	thickness, density

*sccm : standard cubic centimeter per min.

3. 결과 및 고찰

앞 절에서 간단히 언급한 바와 같이 고온가스로 핵연료 TRISO 입자를 제조하는 과정은 크게 2단계로 나뉘며, 각 단계에서는 각각의 단위 공정들이 연속적으로 진행되기 때문에, 제조 1단계부터 정확한 제조공정과 만들어진 중간입자들의 물성과 입자특성을 분석해 가면서, 다음 단계로 실험 진행을 이어간다. 먼저 1단계에서 진행되는 단위 공정은 원료물질의 제조 (UN용액), broth 용액제조, 구형 ADU 액적 제조, 액적의 gelation 및 후속처리, 건조 ADU 제조, UO_3 로 변환, UO_2 로의 변환 등이 수행되는데, 초기 구형 ADU 액적 제조단계에서 만들어진 ADU 액적의 형태가 최종 UO_2 입자로 변환될 때까지 동일한 상태로 유지되어야 하며, 최종 UO_2 입자로 변환되면서 핵연료로서 갖추어야 할 물성특성을 유지해야 한다는 매우 까다로운 조건을 만족해야 한다.

제 2단계에서는 제 1단계에서 만들어진 구형의 UO_2 입자를 유동층반응기 (Fluidized Bed Reactor)를 사용해서 입자 표면을 4중으로 피복하는 과정으로, 앞에서 간략하게 언급한 것처럼 피복할 물질의 유량과 피복 온도 및 피복 시간을 적절히 조절해서 원하는 층 두께와 피복특성을 갖도록 TRISO 입자를 제조하는 과정으로, 1단계의 구형 UO_2 입자 제조과정보다, 실험장치는 단순하지만 여러 실험변수에 따라 피복층의 특성이 달라지고, 또 고온에서 입자를 유동시키면서 피복두께를 조절해야 하는 어려움 때문

에, 실험이 어렵고 좀 더 노련한 실험 기술이 필요하다.

본 연구에서는 각 단계에서 수행되고 있는 주요 실험 변수, 실험조건 및 특성에 대해서 Table 1에 간단히 요약하였다. 각 단계에서 수행되고 있는 운전 변수의 범위 및 상세조건과 특성은 상기에서 언급된 바 있으며, 연구특성상 대표적인 특성 값들에 대해 간단히 요약하면 다음과 같다.

상기 표에서 1단계의 각 단위공정 특성란에 간단히 기술되어 있는 것처럼, UN 용액 제조에서의 가장 중요한 인자로 우라늄 원료물질인 우라늄산화물을 질산에 용해시킬 때, 상기 화학반응식상의 물질 수지를 이용해서 U_3O_8 분말을 질산에 용해함을 뜻하는 것으로, 이때 용해온도가 매우 중요한 변수가 됨을 의미한다. 일반적으로 우라늄산화물의 질산 용해는 발열반응으로 초기에는 용해 속도가 매우 느리기 때문에, 적절한 온도로 미리 가열하여 용해속도를 가속하고, 용해속도가 어느 정도 유지되면, 적절한 냉각을 통해 용해온도를 일정하게 유지해야 한다. 이때 화학반응에 의해 발생하는 NO_x 가스는 용해시 발생하는 수증기와 함께 방출되는데, 이를 냉각매체를 이용해서 환류시킴으로써, NO_x 가스에 의해 수용액상에서 형성되는 HNO_2 가 촉매작용을 함으로써 우라늄산화물의 용해를 촉진시킨다는 보고도 있기 때문에,¹⁷⁾ 용해된 UN 용액 내의 NO_3 이온의 농도 조절과 용해속도 관점에서 적절한 조절이 필요한 것으로 본 연구에서는 대략 90°C 부근에 용해온도를 유지하는 것이 최적상태의 UN 용액이 제조

Fig. 3. Spherical liquid droplets formation by vibrating nozzle system (left : satellite forming, right : normal formation).

되는 것으로 평가되었다.

상기에서 제조된 UN 용액과 각종 첨가물의 혼합에 의해 만들어진 broth 용액을 사용하여 구형액적을 제조하는 단계에서는 Vibrating nozzle system을 이용하는데, vibrator의 진동수(frequency)와 진동크기(amplitude)가 구형 및 동일 크기의 액적을 제조하는데 필수적이다. 본 연구에서는 진동시스템의 진동 방향을 수직으로 힘이 전달되도록 고안하였으며, 약 80~120 Hz 사이의 진동수 범위에서 액적을 제조하고 있다. Fig. 3은 구형 액적을 제조하기 위해 동일한 broth 용액을 사용하여 진동수 변화를 주어 액적을 제조할 때 나타나는 현상을 디지털 카메라를 이용해서 촬영한 것으로, 공급유량과 진동수를 정확하게 조절하지 못하는 경우 그림에서처럼 미세 satellite가 액적 사이에서 형성되는 것을 알 수 있다.

일반적으로 원료용액인 broth 용액 내의 UN 성분은 gelation column내의 암모니아수 용액과 반응하여 ADU 화합물과 NH_4NO_3 라는 반응생성물을 형성한다(상기 반응식 2, 4참조). 구형 액적 속에서도 이러한 반응은 진행되어 반응생성물인 ADU 화합물 외에 NH_4NO_3 가 불순물로 존재하게 된다. 이 부산물은 후속공정인 세척과정에서 세척액에 대부분 제거되지만, 세척이 불완전하게 진행되면, 액적속에 불순물이 그대로 존재한 상태로 건조과정을 거치게 되고, 건조된 ADU 화합물은 다음의 열처리과정에서 NH_4NO_3 가 다른 화합물과 함께 분해되어 제거되는데, 이 불순물의 분해가 어느 온도에 도달하면 일시적으로 진행되어, 이때 생성되는 발열에 의해 구형을 이룬 ADU 입자가 UO_3 입자로 변환되면서 구형이 파손되는 경우가 발생한다.

따라서 건조ADU에서 UO_3 로 열분해 반응시 구형입자

Fig. 4. Weight loss profiles according to heating rate changes.

가 crack을 발생시키는 주요 원인으로, 상기에서 설명한 세척과정에서 NH_4NO_3 와 같은 반응생성물이 제거되지 않거나 ADU에서 UO_3 로 열처리시 heating rate가 너무 급속한 경우 발생하는 것이 대부분이기 때문에, 건조ADU를 하소하는 calcination 과정에서는 각별한 주의가 요구된다. 이러한 현상을 확인하기 위해 상기에서 제조된 건조ADU 입자를 TG-DTA 열분석기를 사용하여 다양한 heating rate에서 열분해에 따라 나타나는 무게감량 데이터는 Table 2에, 무게감량 profile은 Fig. 4에 간단히 나타내었다.

Table 2에서 보면 ADU의 heating rate에 따라 건조ADU가 UO_3 로 변환되면서 나타내는 무게 감량은 heating rate에 따라 다소 차이를 나타내고 있으나, 이를 최초무게에서 최종무게를 뺀 후, 무게 감량을 %로 계산해보면 거의 18% 정도의 무게 감량비를 보이고 있음을 알 수 있다. Calcination이 진행되는 profile을 나타낸 Fig. 5를 보면 heating rate가 낮은 0.5와 1.0°C/min의 경우와는 달리 2, 3, 5°C/min의 경우 열분해 온도 약 190°C 부근을 중심으로 무게감량 rate가 약간 더 급격하게 이루어지고 있음을

Table 2. Weight Losses Rate According to the Heating Rate Changes

Heating rate	Initial weight (mg)	Final residual (mg)	Weight loss (mg)	Weight loss rate (%)
0.5°C/min	52.71	47.17	10.04	17.50
1.0°C/min	56.03	45.88	10.15	18.11
2.0°C/min	62.93	51.22	11.71	18.60
3.0°C/min	63.25	51.73	11.52	18.21
5.0°C/min	63.34	51.74	11.60	18.30

Fig. 5. Weight loss rate in decomposition temperature range of 175~210°C.

알 수 있다.

이는 건조ADU 입자를 구성하고 있는 구성 성분중 broth 제조과정에서 첨가물로 들어갔던 유기물인 PVA와 우라늄화합물과의 반응에 의해 만들어진 반응부산물인 NH_4NO_3 가 빠른 열분해과정에 의해 입자속에 존재하던 PVA와 NH_4NO_3 가 일시적으로 방출되면서 무게감량이 좀 더 급격하게 일어남으로 인해 나타나는 현상으로, 열분해 속도가 급격히 진행될 경우 구형을 유지하고 있던 입자의 structure가 그 한계치를 넘게 되면 입자의 파열을 일으킬 것으로 예측된다. 또한, heating rate가 낮을 경우에는 아주 느린 열분해 속도에 의해 생성된 발열량이 소실되기 때문에 입자의 구조변화에 영향을 미치지 못할 것으로 예측하고 있으며, 실제 수 차례 동일한 실험을 반복한 경우에도 어느 열분해 속도 이하에서 변환된 UO_3 입자의 모양은 항상 구형을 유지함을 알 수 있었다.

이러한 현상에 대해 M. Kadner와 J.Baier에 따르면,¹⁸⁾ 고온가스로 핵연료 제조에서 구형 UO_2 입자 제조 중간물질인 ADU gel 입자 제조후 후속처리과정에서 세척과정이 불량하거나 건조조건이 불충분하면 건조 ADU gel 입자의 표면이 crack을 발생시킬 수 있으며, 정상적인 ADU gel 입자가 제조되었다 하더라도 후속 열분해 과정에서 온도 150~250°C 열분해 구간에서 세심한 열분해 작업을 수행하여야 한다는 것이 공통된 의견으로, 이 구간에서 열분해 속도가 너무 빠를 경우, 가해지는 열량과 열분해되면서 방출되는 발열량이 너무 과도하여 구형을 이루며 UO_3 로 변환되는 구조를 지탱하지 못하고 UO_3 입자 표면에 crack이 발생하거나, 심한 경우 입자 자체가 모두 파

Fig. 6. Surface crack of ADU and bursting of UO_2 particles.

쇄되는 경향을 나타낸다 (Fig. 6 참조).

한편, 상기에서 UO_3 로 변환된 구형입자는 UO_2 로의 변환과 입자의 밀도향상을 위하여 특별히 제작된 소결로를 사용해서 소결시킨다. 상기 화학반응식 6에서 알 수 있는 것처럼 환원분위기 가스로는 수소가스를 사용하고 있으며, 고온으로 환원과 소결과정을 거쳐 UO_2 로 변환시킨다. 이때 소결온도는 조건에 따라 1500~1800°C까지 가열하는데, 일반적으로 원하는 소결밀도에 따라 소결온도가 결정된다. 이때의 반응 메커니즘은 먼저 UO_3 입자 내부를 구성하고 있는 각각의 미세 crystallite들이 온도의 상승과 함께 결정 성장(crystal growth)을 이루면서 crystallite들 간에 유지하고 있던 microstructure도 변화되고, 입자 내부에 존재하던 pore들이 없어지면서 치밀화(densification)되어 dense한 UO_2 미세구 입자로 소결되는 것이다. 이 과정 역시 소결조건, 특히 heating rate를 어떻게 조절하느냐에 따라 변환되는 UO_2 미세구의 밀도가 결정되며, 적절한 소결밀도(본 연구에서는 소결밀도가 높은 것이 좋은 것만은 아님.)를 갖는 UO_2 미세구입자로 변환 가능한 가열조건과 냉각조건을 찾아야 한다.

상기에서 언급한 각 단위공정에서의 특성들을 종합하여 본 연구에서 제조하고 있는 각 단계의 입자들을 Fig. 7에 나타내었다. 각 단계에서 제조된

ADU (broth용액의 우라늄 농도 : 0.6 mol/L)

→ 건조 ADU (slightly vacuum condition : 550 mmHg)

→ UO_3 (3°C/min 이하의 가열속도, 공기분위기)

→ UO_2 (1650°C, H_2 분위기 소결)의 조건으로, 비교적 공정변수가 잘 제어된 조건으로 제조한 입자들을 나타낸 것이며, 최종 UO_2 입자의 구형도는 입자제조 초기에 만들어지는 구형 액상ADU의 구형도에 의해 결정되기 때문에, 구형도 형성에서는 초기조건을 잘 제어해야 한다. Fig. 8은 본 연구에서 제조된 UO_2 입자를 에폭시 수지를 이용해

Fig. 7. Well formed liquid-ADU, dried-ADU, UO_3 , and UO_2 particles.

Fig. 8. Sphericity of UO_3 (left) and UO_2 (right) particles.

서 세라모그래피를 수행하여 관찰한 그림으로, 구형도 (입자의 최대 지름/최소지름의 비)는 $1+0.06$ 정도의 매우 좋은 구형 상태를 나타내고 있다.

한편, 상기에서 제조된 구형 UO_2 입자는 유동층반응기를 사용해서 입자 표면을 4층으로 피복하는 피복과정을 거치게 되는데, 본 연구에서는 CVD (Chemical Vapor Deposition)방법을 이용해서 열분해탄소 (Pyrolytic carbon)와 SiC (Silicon carbide)를 피복하게 된다. 유동층반응기에 투입된 구형 UO_2 입자는 반응기 하부로부터 인입되는 유동가스에 의해 spouting되면서 유동하게 되고, 반응기의 온도와 유동상태가 최적화되면, 먼저 C_2H_4 가스를 유동가스인 Ar과 함께 공급하여 다음 Fig. 9의 좌측처럼 buffer층을 피복하게 된다. 적절한 공급유량과 농도를 갖는 피복가스의 공급으로부터 UO_2 입자 표면은 bulky상태인 buffer층이 피복되는데, 원하는 두께의 피복층을 얻기 위해 계산된 양 만큼의 시간동안 피복하게 된다.

Buffer층의 피복이 완료되면 유동층반응기 내부에 있는 buffer층이 피복된 입자를 유동가스로 연속적으로 유동시키면서, IPyC층의 피복을 위한 준비기간을 두어, 유동층반응기의 온도와 피복조건을 최적화하고 2차로 IPyC층을 피복하게 되는데, 이때는 $(\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6)$ 혼합가스와 유동가스를 공급하여 적절한 두께의 IPyC층을 피복한다. 이 과정이 진행된 후 전 단계에서 수행하였던 방법과 동일하게 유동층반응기의 온도와 피복조건을 SiC층 피복에 최적화 한 후, MTS와 H_2 가스를 사용해서 SiC층을 피복하고, 마지막으로 제 4층인 OPyC층을 피복하게 되는데, 이 과정은 상기의 IPyC층 피복과정과 동일하다.

Fig. 9. TRISO coated particles and its ceramography.

Fig. 9의 우측에 본 연구에서 제조된 구형 UO_2 입자를 사용해서 TRISO 입자로 이를 세라모그래피한 입자 내부 피복층의 모습을 나타내었다. TRISO 입자의 피복에 대한 연구는 현재에도 세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있는 분야로, 본 연구에서도 피복공정에 대한 최적화를 위해 다양한 연구가 진행되고 있다. Fig. 9에서 보여준 입자의 모습은, 최적공정 확정을 위해 예비 실험 단계에서 얻어진 것으로, 피복과정이 연속적으로 잘 수행되어 큰 의미가 있으며, 최적화를 위한 공정변수로 좀 더 정밀한 피복온도, 가스유량과 가스분율, 피복시간 등의 조절과 각 과정에서 얻어진 입자의 물성 평가로부터, 제조조건에 따라 고온가스로 핵연료에서 요구하는 피복층의 두께와 밀도, 이방성 등에 대한 품질 향상에 대한 연구가 계속적으로 수행될 예정이다.

4. 결 론

Sol-gel 방법의 변형인 GSP방법을 사용해서 구형 ADU 액적, 건조 ADU gel입자, UO_3 , 및 UO_2 입자와 TRISO 피복입자를 제조하는 과정에서 다음과 같은 결과를 도출할 수 있었다. 먼저, TRISO피복입자 중심물질인 구형 UO_2 입자제조에서는 초기에 만들어지는 구형 ADU액적의 모양이 최종 UO_2 입자까지 유지되기 때문에 초기에 만들어지는 구형도를 정밀하게 제어하는 것이 아주 중요하며, 그 과정에서 중간화합물로 만들어지는 ADU의 세척과정과 건조 ADU의 열처리과정에서 heating rate를 잘 제어하는 경우 파손없는 구형 UO_2 입자가 제조된다. 열분해 탄소 피복에서는 유동층반응기에서 CVD공정을 수행할 때, 각 단계별 피복온도와 피복가스의 유량을 제어하는 것이, SiC층 피복의 경우 원료물질인 MTS가스와 수소가스의 부피비율을 잘 제어하는 것이 핵연료 사양에 맞는 입자를 얻을 수 있는 최선의 방법임을 알 수 있었다.

Acknowledgment

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국과학재단의 원자력기술개발 사업으로 지원받았습니다. (연구과제 관리코드: 2009-0062522)

REFERENCES

1. J. W. Chang, "Status of Hydrogen Production by Nuclear Power," KAERI/AR -600/2001, KAERI (2001).
2. K. Verfondern, IAEA-TECDOC-1085, "Hydrogen as an Energy Carrier and Its Production by Nuclear Power," pp.1-4, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1999.
3. C. W. Forsberg, "Hydrogen, Nuclear Energy, and the Advanced High- Temperature Reactor," *Int. J. Hydrogen Energy*, **28** 1073-81 (2003).
4. M. Ogawa and T. Nishihara, "Present Status of Energy in Japan and HTTR Project," *Nucl. Eng. and Des.*, **233** 5-10 (2004).
5. W. Heit, H. Huschka, W. Rind, and G. Kaiser, "Status of Qualification of High- Temperature Reactor Fuel Element Spheres," *Nucl. Tech.*, **69** 44-54 (1985).
6. J. W. Collins, "Next Generation Nuclear Plant Project Technology Development Roadmaps : The Technical Path Forward," INL/EXT-08-15148, pp.28-33, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Bechtel BWXT Idaho, 2009.
7. H. D. Ringel and E. Zimmer, "The External Gelation of Thorium Process for Preparation of ThO_2 and $(\text{Th,U})\text{O}_2$ Fuel Kernels," *Nucl. Tech.*, **45** 287-98 (1979).
8. P. Naefe and E. Zimmer, "Preparation of Uranium Kernels by as External Gelation Process," *Nucl. Tech.*, **42** [2] 163-71 (1979).
9. G. D. Del Cul, B. B. Spencer, C. W. Forsberg, E. D. Collins, and W. S. Rickman, "TRISO-Coated Fuel Processing to Support High-Temperature Gas-Cooled Reactor," ORNL/TM-202/156 (2002).
10. F. Charollais, M. P. Vitali, C. Perrais, M. Perez, and D. Moulinier, "Latest Achievements of CEA & AREVA NP on HTR Fuel Fabrication", 3rd Int. Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology, Johannesburg, South Africa, October 1-4, 2006.
11. E. S. Lane, J. M. Fletcher, A. C. Fox, M. J. Holdoway, K. R. Hyde, C. E. Lyon, and J. L. Woodhead, "Sol-Gel Studies, Part I. Urania-Preparation of Sols, Aggregates and Sphere," AERE-R-5241, pp.21-45, UKAEA, Harwell, England, 1966.
12. E. Zimmer, P. Naefe, and H. Ringel, "Aqueous Chemical Processes for the Preparation of High Temperature Reactor Fuel Kernels," *Radiochimica Acta*, **25** 161-69 (1978).
13. R. L. R. Lefevre and M. S. T. Price, "Coated Nuclear Fuel Particles : The Coating Process and Its Model," *Nucl. Tech.*, **35** 263-78 (1977).
14. K. Fukuda, T. Ogawa, K. Hayashi, S. Shiozawa, H. Tsuruta, and I. Tanaka, "Research and Development of HTTR Coated Particle Fuel," *J. Nucl. Sci. Tech.*, **28** [6] 570-81 (1991).
15. D. A. Petti, J. T. Maki, J. Buongiorno, R. R. Hobbins, G. K. Miller, and R. R. Hobbins, "Key Differences in the Fabrication, Irradiation and Safety Testing of US and German TRISO-Coated Particle Fuel and Their Implications on Fuel Performance," INEEL/EXT-02-00300, pp.19-30, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Bechtel BWXT Idaho, 2002.
16. K. C. Jeong, Y. K. Kim, S. C. Oh, M. S. Cho, Y. W. Lee, and J. H. Jang, "Spherical UO_3 Gel Preparation Using the External Gelation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [11] 729-36 (2005).
17. J. H. Lim, "The Dissolution Characteristics of UO_2 Pilets in Nitric Acid," pp.7-10, in Master Thesis, Chung Buk National University, Cheongju, 1997.
18. M. Kadner and J. Baier, "Production of Fuel Kernels for High-Temperature Reactor Fuel Elements," *Kerntechnik*, **18** 413-20 (1976).