

**모의 사용후핵연료 불순물함량이 산화·환원처리에 의해 제조되는
분말특성에 미치는 영향**
(The effect of impurity content in simulated spent fuel pellet on powder
properties prepared by oxidation and reduction treatment)

한국원자력연구소 이재원*, 김연구, 김웅기, 박근일, 이정원

1. 서론

건식재활용핵연료 제조기술은 사용후경수로(PWR : Pressurized Water Reactor) 핵연료를 중수로(CANDU)핵연료로 재활용하기 위해 도입된 기술로써, 핵연료 펠렛 제조과정은 모두 건식공정으로 이루어진다[1]. 건식핵연료 소결체를 제조하기 위한 원료분말은 사용후핵연료 펠렛을 반복적으로 산화·환원처리하여 제조한다. 산화공정에 의해서 UO_2 (밀도: 10.97 g/cm^3)는 U_4O_9 (밀도: 11.29 g/cm^3)의 중간상을 거쳐 U_3O_8 (밀도: 8.4 g/cm^3)으로 상변태가 일어난다. 이때 약 32%의 부피팽창에 의해 발생된 인장응력에 의해서 펠렛 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. 최근에는 경수로 핵연료의 연소도를 높이고 있으며 연소도가 높아짐에 따라 발생되는 핵분열 생성물(불순물)의 양이 증가하게 된다. 불순물 함량이 산화·환원처리를 반복함에 따라서 소결성에 중요한 비표면적과 같은 분말특성에 어떤 영향을 미치는지 이에 대한 연구는 거의 없다. 따라서, 본 연구에서는 불순물을 함유하지 않은 천연우라늄 소결체 및 연소도별 모의 사용후핵연료 소결체를 사용하여 산화·환원처리 반복횟수에 따라서 얻어지는 분말특성자료로부터 불순물 함량이 분말화에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험방법

모의 사용후핵연료는 연소도 35,000 MWD/MTU 및 60,000 MWD/MTU 사용후핵연료를 모사하였다. 모의 사용후핵연료에 첨가되는 불순물의 양은 ORIGEN-2 코드로 계산하였다(표 1). 모의 사용후핵연료 소결체는 불순물(산화물 시약)을 천연 UO_2 분말(ADU, 평균입도 : $2.91 \mu\text{m}$)에 첨가하여 일련의 핵연료 제조공정인 분쇄, 성형, 소결 단계를 거쳐 제조하였다. 산화온도 500°C 에서 불순물이 함유된 UO_2 는 천연 UO_2 보다 산화속도가 느리나 2시간 이내에 완전히 산화되었다. 따라서, 산화처리는 500°C 에서 공기분위기로 2시간, 환원처리는 700°C 에서 Ar-4% H_2 분위기로 7시간 수행하였다. 승온 및 감온시의 분위기는 Ar분위기로 하였다. 산화·환원처리 분말의 입자크기는 laser particle size analyzer (Malvern), 비표면적은 BET법을 이용하여 측정하였다. 또한 분말의 미세 조직은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다. 산화분말의 X-ray diffraction(XRD) 형태는 M03XHF(Mac사) diffractometer를 사용하여 10에서 85° 범위에서 얻었다.

3. 결과 및 고찰

산화·환원처리를 반복함에 따라서 생성되는 분말의 입자크기는 연소도가 높을수록(불순물 함량이 많을수록) 작아졌다(그림 1.(a)). 산화과정에서는 입자크기가 감소하였으나, 환원과정에서는 입자크기가 커졌는데 이는 입자간의 결합에 의한 것으로 생각된다[1]. 비표면적은 연소도가 증가함에 따라서 높아졌다(그림 1.(b)). 산화과정에서는 연소도와 상관없이 분말의 비표면적이 증가하였으며, 비표면적의 증가율은 불순물이 첨가되지 않은 천연우라늄(NU)이 가장 높았다. 반면에 연소도가 증가함에 따라서 비표면적의 증가율은 낮아졌다. UO_2 에 고용되는 불순물 중에 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 남아있게 되므로, 연소도가 증가할 수록 산화과정에 분말의 비표면적의 증가율이 낮게 된다. XRD분석을 통해 불순물이 함유된 UO_2 에서는 U_4O_9 상의 생성을 확인할 수 있었다. 반면에 첫 번째 환원과정 중에 연소도가 높을 수록 비표면적은 매우 크게 증가하였다. 이러한 현상을 두개의 원인으로 분석해 보았다. 우선 U_4O_9 이 U_3O_8 보다 빨리 환원되기 때문에 환원과정 중에 압축응력에 의해 분말입자의 파쇄 및 균열에 의해 일어난 경우를 고려할 수 있으나, 연소도 35000 MWD/MTU의 경우에는 U_4O_9 상의 XRD 피크 세기가 매우 낮으므로 이의 영향은 매우 작은 것으로 생각된다. 연소도가 높을 수록 UO_2 분말입자의 체적탄성률은 매우 커졌다[2]. 따라서, 연소도가 높을수록 U_3O_8 상이 입자표면에서 입자내부로 UO_2 상으로 변태됨에 따라 부피수축에 의해 발생하는 압축응력은 더욱 커지게 때문에 분말입자가 더욱 많이 파쇄되어 비표면적이 커진 것으로 생각된다. 그러나 환원처리를 반복함에 따라서 비표면적은 감소하였는데, 이는 입자크기가 작아짐에 따라서 빠른 환원 및 입자간의 결합에 의한 것으로 생각된다. 본 실험조건에서 얻은 분말의 소결밀도는 연소도가 높을수록 증가하였다.

감사의 글

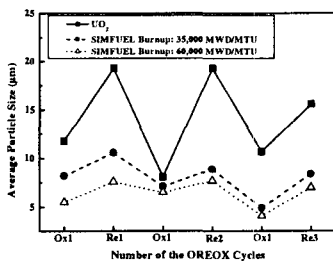
본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

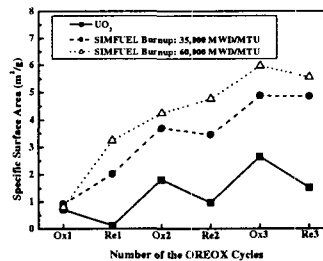
1. 양명승 등, "DUPIC 핵연료제조 및 공정기술개발: 경·중수로 연계 핵연료주기 기술개발," KAERI/RR-2022/99(1999).
2. M.C. Pujol, et al., "Bulk and Young's modulus of doped UO_2 by synchrotron diffraction under high pressure and Knoop indentation," J. of Nucl. Mater., 324 (2004) 189.

표 1. 모의 사용후핵연료 조성

Uranium and fission products	Composition(wt.%)	
	35,000 MWD/MTU	60,000 MWD/MTU
U	96.767	94.505
Sr	0.078	0.164
Y	0.048	0.086
Zr	0.388	0.659
La	0.172	0.227
Ce(Pu, Np)	0.814	1.405
Nd(Pr, Sm)	0.630	1.054
Mo	0.350	0.613
Ru(Tc)	0.317	0.595
Rh	0.047	0.058
Pd	0.145	0.266
Ba	0.193	0.278
Te	0.049	0.090



(a) 입자크기



(b) 비표면적

그림 1. 산화·환원처리 반복횟수에 따른 분말특성 변화