

불순물 함유  $UO_2$  고용체의 산화거동

이재원, 이정원, 박근일  
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150  
njwlee@kaeri.re.kr

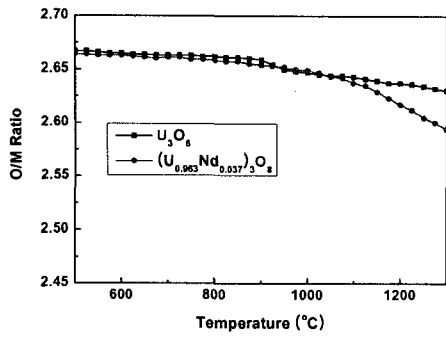
$UO_2$  핵연료의 연소중에 핵분열생성물로 란타나이드계 원소(Ln)들이 생성되며, 연소후에  $UO_2$  기재에 고용된 상태로 남아있게 된다. 란타나이드계 원소는 핵분열생성물의 약 33%, 연소시 중성자 흡수율의 약 50%를 차지한다. 연소된  $UO_2$ 의 재활용에 있어 불순물인 Ln을 제거한다면 재활용 핵연료내 핵분열성 물질의 에너지 효율을 더욱 높일 수 있다. Ln 고용  $UO_2$ 의 고온에서의 산화 열처리는 캐나다 AECL에서 수행하였으며 열처리 생성상인  $U_3O_8$  상에서는 Ln 종류와는 관계없이 농도가 0.003 mol로 매우 낮고, 상대적으로  $(U_{1-y}Ln_y)O_{2+z}$  상에서는 Ln의 농도가 매우 높았음을 확인하였으나 열처리 온도에 따른  $(U_{1-y}Ln_y)O_{2+z}$  상내에서의 Ln 농도 변화를 기술하지 않았다. 본 연구에서는 Ln으로 Nd를 선정하여 균질한  $(U_{0.963}Nd_{0.037})O_2$  소결체를 제조하였다. 소결체를 500°C에서 산화 열처리를 하여  $(U_{0.963}Nd_{0.037})_3O_8$  상의 분말을 얻고, 이 분말을 1150°C~1300°C에서 고온 산화 열처리를 한 후 상온으로 냉각하면서 무게변화(TGA)를 측정하였다. 이와 같이 얻어진 분말의 상변화(XRD), 형상변화(SEM) 및 화학적 조성변화(EPMA)를 분석하여  $(U_{1-y}Ln_y)O_{2+z}$  상과  $U_3O_8$  상내에서 Ln 농도 변화 거동을 해석하였다.

순수한  $U_3O_8$ 과  $(U_{0.963}Nd_{0.037})_3O_8$  상의 O/M 비는 약 1100°C 이상에서 차이를 보이기 시작하며 온도가 증가함에 따라 급격히 차이를 보였다(그림 1).  $(U_{0.963}Nd_{0.037})_3O_8$  상은 1150°C 이상에서 격자 변형 완화에 의해 반가폭이 감소하고 Nd 이온의 농도가 높은  $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$  상과  $U_3O_8$  상 형태로 전환되었다(그림 2).

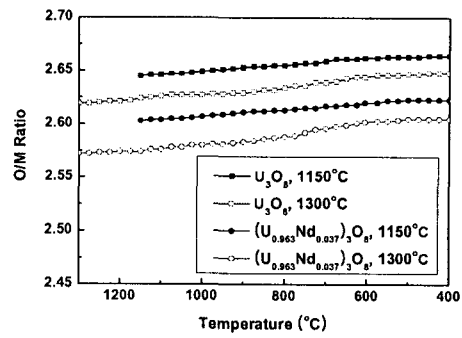
산화 열처리 온도의 증가에 따라서 생성되는  $U_3O_8$  상에 대한  $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$  상의 X선 회절면의 상대적인 강도가 커짐을 보였다(그림 2).  $U_3O_8$  상에 대한  $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$  상의 상대적인 양을 분석하기 위해서 두개 상의 특정 회절면의 적분강도를 계산한 결과에 의하면 산화 열처리 온도의 증가에 따라서  $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$  상의 양은 증가하고  $U_3O_8$  상의 양은 감소함을 알 수 있다(그림 3). 그림 4에서  $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$  상의 입자크기는 1150°C에서 1300°C까지는 열처리 온도가 증가함에 따라서 약 0.5  $\mu m$ 에서 1  $\mu m$ 까지 커짐을 알 수 있었으며,  $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$  상의 화학적 조성을 EPMA로 분석한 결과(그림 5)에 의하면 열처리 온도의 증가에 따라 생성된  $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$  상에서의 Nd 양이온의 농도는 감소하고 U 양이온의 농도는 증가하였다. 반면에  $U_3O_8$  상내에 Nd 농도는 산화 열처리 온도에는 거의 영향을 받지 않았으며, Nd 농도는 0.003 mol로 일정하였다. 위의 결과로부터 열처리 온도가 증가하면  $U_3O_8$  상의 양은 감소하고,  $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$  상의 양은 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은  $U_3O_{8-w}$  상의 Nd 양이온의 고용도는 1100~1300°C에서는 0.003 mol로 일정하기 때문에, 산화 열처리 온도의 증가에 따라서  $U_3O_{8-w}$  입자에서  $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$  입자로의 U 양이온이 두입자의 계면을 통해 농도 구배에 따른 확산에 의해서 이동하여  $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$  상내에 U의 농도는 증가하고 Nd의 농도는 감소하게 되는 것으로 여겨진다.

순수한  $U_3O_8$ 의 고온에서의 O/M비 및  $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$  상의 농도를 이용하여 화학반응식으로부터  $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$  상의 z 값을 계산한 결과에 의하면 온도에 증가에 따라서 z는 감소함을 보였다. 따라서 온도 증가에 따라서 z 값의 감소와 U 양이온의 농도가 증가하므로 U 양이온은 이온가가 감소되는 환원반응이 일어남을 알 수 있었다. 열처리 후 냉각시에 O/M비 및  $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$  상의 농도를 이용하여 z 값을 계산한 결과에 의하면 z 값은 약 0.25로  $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$  상은  $(U_{1-y}Nd_y)_4O_9$  상의 형태를 보였다.

연소된  $UO_2$ 의 재활용에 있어 불순물인 Ln을 제거하기 위해서는  $U_3O_8$  상의 양은 많고,  $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$  상의 양이 적게 생성되는 1150°C에서의 열처리가 최적임을 보였다.



가열



냉각

그림 1. O/M 비 변화

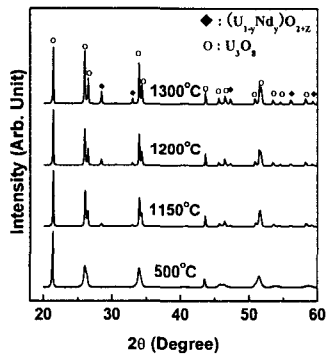


그림 2. X선 회절형태

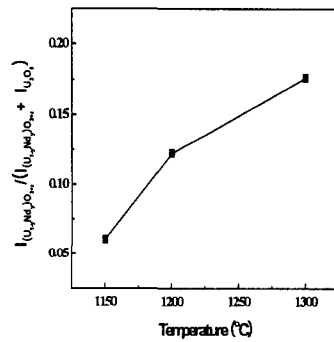


그림 3. 특정 X선 회절면의 적분강도비

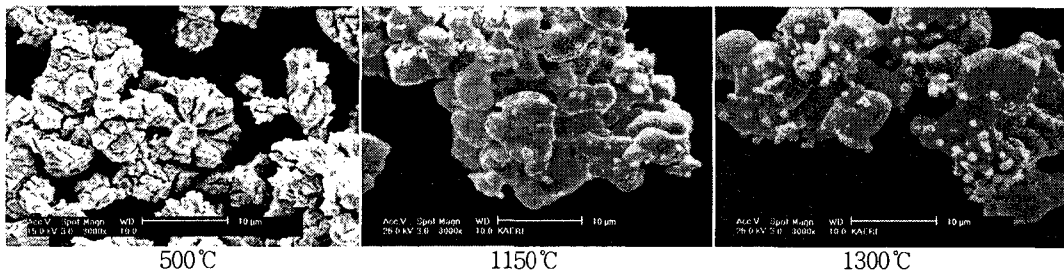


그림 4. 열처리 온도에 따른 분말 형상변화

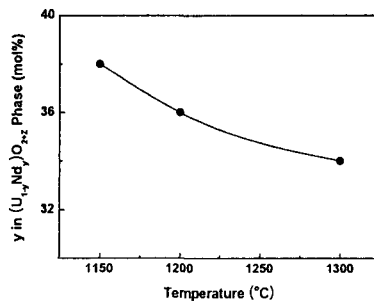


그림 5. 열처리온도에 따른 Nd 농도변화