

400-700 °C의 온도범위에서 모의 핵연료의 산화거동

강권호 · 배기광 · 문제선 · 김봉구 · 양명승

한국원자력연구소

Oxidation Behavior of the Simulated Spent Fuel at 400-700 °C

Kweon Ho Kang, Ki Kwang Bae, Je Sun Moon, Bong Koo Kim, Myung Seung Yang

Korea Atomic Energy Research Institute, Yuseong, Taejeon 305-353, Korea

(Received June 3, 1999)

Abstract The oxidation behavior of the simulated spent fuel of burn up 33 MWD/kgU was investigated to predict that of the spent fuel in the temperature ranges of 400 to 700 °C and was compared with those of UO_2 . The forms of uranium oxides after the oxidation were confirmed by XRD analyses. The oxidation rate at each the temperature and the activation energy were obtained. After complete oxidation, the simulated spent fuel was converted to U_3O_8 and pulverized to powder due to the density difference between the simulated spent fuel and uranium oxides. The activation energies were 85.35 and 30.77 kJ/mol in the temperature ranges of $400 \leq T(^{\circ}C) \leq 500$ and $500 \leq T(^{\circ}C) \leq 700$, respectively.

1. 서 론

사용후 핵연료의 안전한 관리, 재활용 및 처분을 위하여 사용후 핵연료의 특성에 관한 연구는 원자로 내에서 핵연료의 조사거동 만큼이나 중요한 사항이다. 사용후 핵연료를 직접 이용하여 이에 관한 특성을 연구하기에는 높은 방사선 준위 때문에 취급 시 여러 가지 제약이 따른다. 따라서 사용후 핵연료를 대신할 수 있는 모의 사용후 핵연료를 제조하여 실험실 규모의 연구에 이용되고 있다. 핵분열생성물을 천연우라늄에 첨가하여 제조한 모의 사용후 핵연료는 핵적 특성을 제외한 물리, 화학적 성질을 모사할 수 있을 것으로 예상된다. 모의 사용후 핵연료를 이용할 경우 사용후 핵연료를 직접 사용할 때 요구되는 방사선 차폐를 위한 시설 및 기술, 인력과 시간 등을 줄일 수 있으며, 실험실 규모에서 핵연료의 고연소도 영향을 편리하게 연구할 수 있다. 이러한 모의 사용후 핵연료는 조사된 핵연료의 열전도도, 핵분열기체 이동, 산화거동, DUPIC(Direct Use of spent PWR fuel In CANDU) 핵연료 연구, 침출시험 및 물리적 특성 연구 등에 널리 이용되고 있다. 특히, 산화거동에 관한 연구는 사용후 핵연료의 산화탈피

복 방법인 Voloxidation과 AIROX(Atomic International Reduction OXide) 공정, 사용후 핵연료의 중간 저장방법의 하나인 건식저장 및 DUPIC 핵연료 제조를 위한 OREOX(Oxidation and REDuction of OXide)공정 등에 필요한 연구이다.

UO_2 의 산화거동에 관한 연구는 다양한 온도범위에서 많은 실험결과가 지난 30년 동안 발표되어 왔다.¹⁻⁹⁾ 연구의 대부분은 건조공기나 산소분위기 하에서의 산화에 집중되어 왔으며, 이런 많은 연구 결과를 토대로 여러 가지의 가능한 산화기구가 설정되어 왔다. Aronson 등¹⁾은 공기와 산소의 분위기에서 160-350 °C의 영역에서 UO_2 의 산화실험을 수행하여 온도에 따른 산화 진행과정을 연구하였다. Peakall과 Antill²⁾은 공기 중 350-1000 °C에서 산화실험을 수행하여 온도에 따른 산화속도를 연구하였으며, Scott와 Harrison³⁾은 800 °C까지의 공기 중에서 여러 가지 UO_2 분말을 이용하여 산화에 대한 연구를 하였다. Iwasaki 등⁴⁾은 400-700 °C의 온도범위에서 산화실험을 수행하여 산화 후 생성되는 U_3O_8 분말의 입도 분포에 대하여 연구하였다. Iwasaki와 Ishikawa⁵⁾는 UO_2 소결체에 대한 산화연구를 800 °C 및 900 °C에서 수행하였다. Gilbert 등⁶⁾은 150-350 °C의 온도범

위에서 조사되지 않은 UO_2 와 $200^\circ C$ 및 $230^\circ C$ 에서 사용후 핵연료를 대상으로 산화실험을 수행하여 건식 저장조건 하에서 산화거동에 미치는 변수들에 관하여 연구하였다. 국내에서도 UO_2 의 산화에 관한 연구는 최근 활발히 수행되고 있다.⁷⁻⁹⁾ 배 등⁷⁾은 UO_2 소결체가 산화되면서 분말화되는 기구에 대한 연구를 수행하였다. 유 등⁸⁾은 가압경수로형 결합 핵연료에 대한 장기거동을 연구하기 위하여 미조사 및 조사된 UO_2 에 대한 공기 중 산화시험을 수행하여 핵연료의 산화거동을 비교하였으며, 산화에 필요한 활성화에너지 등을 구하였다. 김 등⁹⁾은 공기중 $400^\circ C$ 에서 UO_2 소결체의 산화에 따른 분말화에 대한 연구를 수행하였다. $400^\circ C$ 에서 UO_2 소결체의 산화는 중간상(U_4O_9 또는 U_3O_7) 형성에 의한 부피축소로 인해 결정립계에 균열이 일어나며, 이 균열에 의해 분말이 분리된 후 U_3O_8 으로 산화된다고 했다. 그러나, 이들 실험은 유 등⁸⁾의 실험을 제외하고는 주로 조사되지 않은 UO_2 를 대상으로 수행되어 졌으며, 이는 실제 사용후 핵연료의 산화거동과는 차이가 있을 것으로 보인다. 즉, UO_2 핵연료가 원자로에서 조사되는 동안 많은 핵분열물질이 생성되며 이런 핵분열 생성물에 따라 산화거동 역시 다르게 나타날 것이다.

본 연구에서는 사용후 핵연료의 산화거동을 예측하기 위하여 연소도 33 MWD/kgU에 따른 모의 핵연료를 이용하여 $400^\circ C$ 에서 $700^\circ C$ 의 온도범위에서 산화실험을 수행하여 조사되지 않은 UO_2 의 산화거동과 비교하였다. 산화가 완전히 진행된 후 산화물의 형태는 XRD를 이용하여 확인하였으며, 각 온도에 따른 산화속도와 활성화에너지를 구하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 실험에서는 등온조건에서 산화실험을 수행하였으며, 시간에 따른 무게증가를 측정하기 위하여 TA Instruments의 TGA 2050 열칭분분석기(thermogravimetric analyzer)를 이용하였다. 천칭은 최대용량 1g으로 $0.2\ \mu g$ 까지 측정할 수 있으며 정밀도는 $\pm 0.1\%$ 이다. 노내의 온도는 $1000^\circ C$ 까지 가열될 수 있으며 가열율은 분당 0.1 에서 $50\pm 0.1^\circ C$ 까지 가능하다. 시편의 용기는 $0.5\ ml$ 용량의 알루미늄 용기를 이용하였다.

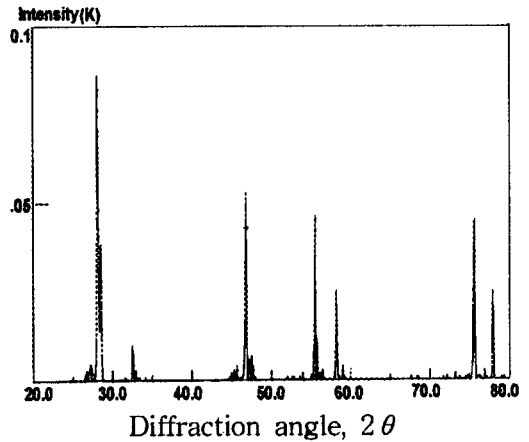


Fig. 1. XRD pattern of initial specimen(UO_2).

2.2. 실험재료

본 실험에서는 33 MWD/kgU 연소도에 해당하는 모의 사용후 핵연료를 사용하였으며 첨가된 핵분열 물질의 종류 및 양은 ORIGEN-2 코드를 이용하여 계산하였다. 핵분열 물질 중에서 기체상을 제외하고 많은 순서로 11개 원소를 선정하여 UO_2 분말에 첨가하였다. Fig. 1은 산화실험전 UO_2 시편의 XRD pattern을 나타낸 것이며 Table 1은 모의 핵연료에 첨가된 산화물을 나타낸 것이다.

UO_2 와 핵분열물질을 혼합한 분말은 turbula에서 8시간 혼합후 dry attritor로 30분간 분쇄한 후 $3\ ton/cm^2$ 로 성형하고 $1700^\circ C$ 에서 4시간 $Ar-50\%H_2$ 분위기에서 소결하였다. 이렇게 제조된 모의핵연료의 소결밀도는 $10.41\ g/cm^3$ 으로 이론밀도($10.73\ g/cm^3$)의 97.1%였다. 실험을 위해 다이아몬드 절단기를 이용

Table 1. Concentrations of additives for simulated spent fuel corresponding to 33 MWD/kgU.(ppm/g U)

Elements	Concentration	Forms
Ce	11760	CeO_2
Nd	5450	Nd_2O_3
Mo	3220	MoO_3
Zr	3450	ZrO_2
Ru	3160	RuO_2
Ba	1390	$BaCO_3$
La	1220	La_2O_3
Sr	910	SrO
Pd	1210	PdO
Y	470	Y_2O_3
Rh	420	Rh_2O_3
Total	32660	

하여 시편을 직경 8 mm, 길이 1 mm의 크기로 절단 하였으며 초음파 세척기에서 아세톤을 이용하여 유기물 등 불순물을 세척하였다.

2.3. 실험방법

본 연구에서는 33 MWD/kgU 연소도에 해당하는 모의 사용후 핵연료의 산화에 미치는 온도의 영향을 확인하기 위하여 400 °C에서 700 °C의 온도 범위에서 50 °C 간격으로 등온조건에서 산화실험을 수행하였다. 노내의 온도를 산화온도까지 가열하는 동안 산화가 일어날 수 있으므로 분당 40 °C에서 70 °C씩 가열하여 산화온도에 도달하는 시간을 100분으로 같게 하여 초기 과정의 영향을 줄였다. 실험이 진행되는 동안 산소를 100 ml/min의 유량으로 유입시켰다. 온도에 따른 산화속도를 측정하기 위하여 실험이 진행됨에 따라 산화에 의한 무게증가를 연속적으로 측정하였으며 10초 간격으로 컴퓨터에 자동 기록되게 하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 산화반응과 XRD 분석

UO₂ 소결체는 고온의 분위기에서 주위에 존재하는 산소와 반응하여 U₄O₉, U₃O₇ 및 U₃O₈ 등과 같은 다른 화합물로 변화되며 이때 밀도차에 의해 시편에 균열이 생기고 심하면 깨어져 분말로 되는 것으로 알려져 있다. Aronson 등¹⁾은 산화과정이 두 단계로 진행되며 첫째단계는 260 °C 이하의 온도에서 UO_{2.34±0.03}의 산화물이 형성되고 두번째 단계는 260 °C 이상의 온도에서 U₃O₈의 산화물이 형성된다고 발표했다. Scott와 Harrison³⁾은 선형적으로 증가하는 온도조건하에서는, 미세한 UO₂ 분말은 2단계의 산화과정을 나타내며 먼저 UO_{2.35±0.02}로의 산화, 그리고 두번째 U₃O₈으로의 산화가 이루어진다고 발표했다. Iwasaki와 Ishikawa⁵⁾는 800 °C 및 900 °C에서 산화실험중 산화가 두 단계로 진행되는 것을 확인하였다. 첫 번째 단계는 초기에 빠른 산화율을 보이다가 O/U의 비가 약 2.25의 값에 도달할 때 급격히 줄어들며 이 단계에서는 시편이 깨지지 않았다. 이런 단계가 지난 후 산화율은 다시 급격히 증가하는 것으로 나타났으며 이때의 O/U의 비가 약 2.7에 가까워지며 동시에 시편은 작은 조각으로 깨어지는 것으로

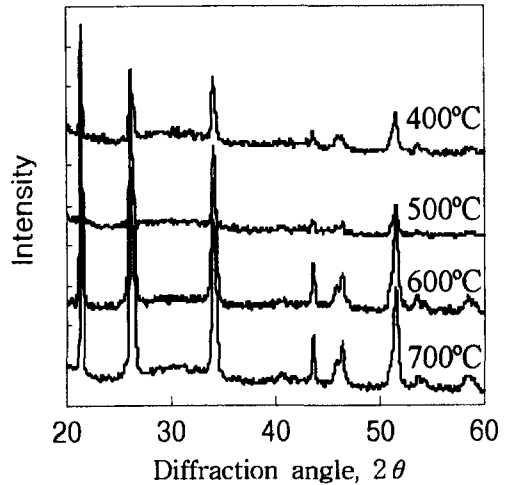


Fig. 2. XRD patterns of products after complete oxidation at 400, 500, 600, 700 °C. All specimen of simulated spent fuel after oxidation converted to U₃O₈ above 400 °C.

로 발표했다. 배 등⁷⁾은 400 °C에서 산화가 시작될 때 산화물의 부피차에 의해 입계에서 균열이 형성되어 시편내부로 퍼져나가며 U₃O₈이 형성되면서 분말로 된다고 발표했다. 또한, 분말의 크기는 산화율에 영향을 받으며, 시편의 입도 크기가 클수록 산화 후 분말의 비표면적이 크게 나타난다고 했다. 본 실험에서도 Fig. 2와 같이 산화후 모의핵연료는 XRD 분석에 의해 모두 U₃O₈으로 변환된 것이 확인되었으며, 이 과정에서 큰 밀도차(10.7 → 8.53 g/cm³)가 발생하여 산화물이 분말형태로 나타났다.

3.2. 산화속도

UO₂의 산화속도는 온도에 따라 선형, 포물선 및 이들의 복합형태로 다르게 나타난다.

Fig. 3은 본 연구에서 수행한 400 °C에서 700 °C의 온도범위에서 시간에 따른 산화에 의한 무게증가를 나타낸 것이다.

그림에서 4분까지는 산화온도까지의 가열시간으로 이 기간중 무게증가는 크게 일어나지 않은 것으로 나타나 초기 가열기간 중 일어나는 산화는 전체 산화 거동에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 생각할 수 있다. 그림에서 알 수 있듯이 400 °C 및 450 °C의 온도에서는 초기 산화는 서서히 일어나다가 얼마간의 산화가 진행된 후 산화속도가 빠르게 증가한 후 다시 속도가 감소하는 것으로 나타났으며, 산화가 완

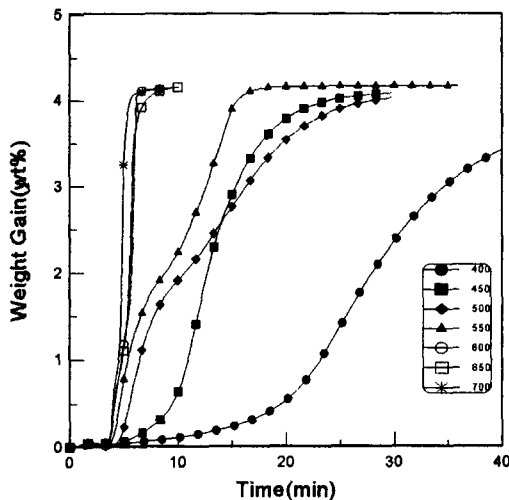


Fig. 3. Weight gain-time curves for the oxidation of the simulated spent fuel in air at 400-700 °C.

전히 진행된 후의 무게는 초기 시편무게의 약 4 wt% 정도였다. 이런 결과는 유 등⁸⁾이 가압 경수로형 결합 핵연료에 대한 장기거동을 연구하기 위하여 미조사 및 조사된 UO_2 에 대한 공기중 산화시험 결과와 일치한다. 이들은 미조사된 UO_2 시편은 전시험구간에서 S-곡선의 무게증가 특성을 보이며 UO_2 가 U_3O_8 으로 변환될 때 무게증가는 약 4 wt% 정도였다고 발표했다. 그러나, 500 °C 이상의 온도에서는 초기에 급격한 산화거동을 보이다가 약 1.5 wt% 산화가 진행된 후 산화속도가 감소한 후 다시 증가하는 경향을 보였다. 500 °C와 550 °C의 경우 초기에는 450 °C의 경우보다 산화가 빠르게 일어나지만 약 1.5 wt% 산화가 진행된 후부터는 느리게 진행되는 것을 알 수 있다. 이는 Peakall과 Antill²⁾의 결과와 비슷하게 나타났다. 이와 같이 온도에 따른 산화율의 차이는 중간상(U_3O_7 또는 U_4O_9) 생성 및 U_3O_8 성장률이 온도에 따라 다르고, 이로 인한 산화물의 박리속도가 산화온도에 의존하기 때문이라 여겨진다. 이는 산화과정에서 복합적으로 일어나기 때문에 해석에 어려움이 있다. 그러나, 활성화에너지는 U_3O_8 생성 및 성장률, UO_2 로부터 U_3O_8 이 분리되는데 필요한 에너지를 나타낸다.

Table 2는 산화가 약 12.5, 25, 50% 진행된 후 산화속도를 나타낸 것이다. 본 연구에서 나타난 산화속도는 UO_2 에 대한 Peakall과 Antill²⁾의 연구결과와는 다르게 온도가 증가함에 따라 계속 증가하는 것으로

Table 2. Rates of the oxidation with temperature in air

Temp. (°C)	Rate (wt%/min)				
	0.5 wt% gain	1.0 wt% gain	2.0 wt% gain	UO_2^*	$UO_2[2]$
400	0.0932	0.1920	0.1923	0.03	0.375
450	0.2274	0.4706	0.5024	0.076	0.850
500	0.5697	0.5041	0.1467	0.14	0.862
550	0.7625	0.5445	0.1808	0.33	0.788
600	0.9858	0.7831	0.7500		0.678
650			0.6682		0.558
700	1.3573	1.0921	1.0768		0.462

*from our other study for UO_2

나타났다. 반응속도가 Arrhenius 형태를 따른다고 가정하여 산화가 약 25% 진행된 후 절대 온도의 역수에 따른 단위시간당 산화속도를 Fig. 4에 나타내었다.

McEachern 등¹³⁾은 발표된 자료를 검토하여 미조사 및 조사 UO_2 에 대해서 175~450 °C 사이에서 U_3O_8 형성에 대한 활성화에너지를 검토하였다. 그리고, 168~300 °C 온도영역에서 평면에서 XRD에 의해 산화물 형성율을 측정하여 정량적으로 생성 및 성장 kinetics를 해석하였다. 그 결과에 따르면 Arrhenius plot은 직선적이었으며, 실험 온도영역에서의 생성 및 성장은 비슷한 활성화에너지를 갖는다고 하였으며, U_3O_8 형성에 대한 활성화에너지를 146 ± 10 kJ/mol로 평가하였다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 본 연구에서도 Arrhenius plot이 직선적으로 나타났

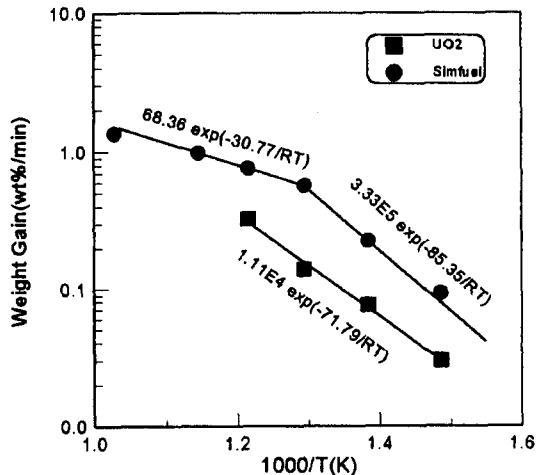


Fig. 4. Rate of weight gain vs. 1000/T curves for 25% oxidation of the simulated spent fuel to U_3O_8 in air at 400-700 °C.

으나 온도에 따라 두 개의 영역으로 구분되어 나타났다. 모의 사용후 핵연료가 U_3O_8 으로 변환되기 위한 활성화 에너지는 500 °C이하의 온도범위에서는 85.35 kJ/mol로서 유 등⁸⁾이 발표한 UO_2 의 활성화 에너지보다 적게 나타났다. 즉, 그들은 350 °C 이상의 온도에서 UO_2 의 활성화에너지가 110 kJ/mol이며, 그 이하의 온도에서는 153 kJ/mol이라고 발표했다. 이처럼 모의 사용후 핵연료의 활성화에너지가 UO_2 의 활성화에너지 보다 적게 나타나는 것은 UO_2 에 첨가된 핵분열 생성물에 의해 시편에 미세균열이 형성되어 산소의 확산이 쉽게 이루어지기 때문으로 생각된다. 또한 유 등은 약 35 GWD/MTU으로 연소된 조사 UO_2 시편은 미조사된 시편에 비해 산화속도가 초기에는 빠르게 나타나다가 산화가 진행될수록 느려지는 것으로 나타났으며 이때의 활성화에너지는 약 95 kJ/mol로 나타난다고 했다. 이와 같은 산화속도의 변화는 사용후 핵연료는 많은 크랙이 형성되어 있기 때문에 산소와 반응할 비표면적이 넓어 초기 산화가 빠르게 일어난다. 모의 사용후 핵연료가 실제 사용후 핵연료보다 활성화에너지가 적게 나타난 것은 사용후 핵연료에 분포되어 있는 핵분열 생성물들이 금속 석출물, 산화 석출물 그리고 고용체를 형성하여 안정된 형태로 존재하고 있는 반면, 모의 사용후 핵연료에는 실제 사용후 핵연료를 완전히 모사하지 못하기 때문에 첨가물들이 약간 불안정된 형태로 존재하기 때문이다. 이런 불안정한 상태의 첨가물들이 결정립계에 퍼져있으며 이로 인해 공공이 형성되어 산소의 확산이 용이하게 이루어져 산화가 쉽게 일어나는 것으로 생각된다. 500 °C이상의 온도범위에서 활성화 에너지는 30.77 kJ/mol로서 500 °C이하 온도범위의 활성화에너지보다 적으며 500 °C이하에서 UO_2 의 활성화에너지보다 적게 나타나 온도가 높을수록 산화가 쉽게 일어나며 핵분열생성물의 영향보다 온도의 영향이 더 큰 것을 알 수 있다. Fig. 4로부터 약 25% 산화가 진행됐을 때 산화속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$dw/dt=3.33 \times 10^5 \exp \left(\frac{-85.35 \text{ kJ/mol}}{RT} \right),$$

wt%/min (400 ≤ T(°C) ≤ 500)

$$dw/dt=68.36 \exp \left(\frac{-30.77 \text{ kJ/mol}}{RT} \right),$$

wt%/min (500 ≤ T(°C) ≤ 700)

4. 결 론

본 연구에서 모의핵연료를 이용한 산화실험으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산화후 모의핵연료는 XRD 분석에 의해 모두 U_3O_8 으로 변환된 것이 확인되었으며, 산화 과정에서 큰 밀도차이로 인하여 산화물이 분말형태로 나타났다.
2. 산화온도에 따른 산화율의 차이는 중간상(U_3O_7 또는 U_4O_9) 생성을 및 U_3O_8 성장률이 온도에 따라 다르고, 이로 인한 산화물의 분리율(spallation rate)이 산화온도에 의존하기 때문이라 판단된다.
3. 산화속도는 UO_2 에 대한 연구결과와는 다르게 온도가 증가함에 따라 계속 증가하는 것으로 나타났다.
4. 약 25% 산화가 진행됐을 때 산화속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$dw/dt=3.33 \times 10^5 \exp \left(\frac{-85.35 \text{ kJ/mol}}{RT} \right),$$

wt%/min (400 ≤ T(°C) ≤ 700)

$$dw/dt=68.36 \exp \left(\frac{-30.77 \text{ kJ/mol}}{RT} \right),$$

wt%/min (500 ≤ T(°C) ≤ 700)

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. S. Arosio, R. B. Roof, J. R. and J. Belle: J. Chem. Phys., **27** (1957) 137.
2. K. A. Peakall and J. E. Antill, J. Nucl. Mater. **2** (1960) 194.
3. K. T. Scott and K. T. Harrison, J. Nucl. Mater. **3** (1963) 307.
4. M. Iwasaki, T. Sakurai and N. Ishikawa, J. Nucl. Sci. Technol. **5** (1968) 652.
5. M. Iwasaki and N. Ishikawa, J. Nucl. Mater. **36** (1970) 116.
6. E. R. Gilbert, G. D. White and C. A. Knox: Oxidation of UO_2 at 150 °C to 330 °C, in Proceedings of irradiated fuel storage: operating experience and development programs, Toronto Canada (1984) 551.
7. K. K. Bae, B. G. Kim, Y. W. Lee, M. S. Yang and H. S.

- Park: *J. Nucl. Mater.*, **209** (1994) 274.
8. G. S. You, K. S. Kim, D. K. Min, S. G. Ro and E. K. Kim: *J. of KNS*, **27** (1995) 67.
9. B. G. Kim, K. W. Song, J. W. Lee, K. K. Bae, M. S. Yang and H. S. Park: *J. Kor. Cera. Soc.*, **32** (1995) 471.
10. M. J. Bemmert, B. L. Myatt and J. E. Antill: *J. Nucl. Mater.*, **50** (1974) 2.
11. M. J. Bemmert, B. L. Myatt, D. R. V. Silvester and J. E. Antill: *J. Nucl. Mater.*, **57** (1975) 221.
12. M. J. Bemmert and B. L. Myatt: *J. Nucl. Mater.*, **66** (1977) 37.
13. R. J. McEachern, J. W. Choi, M. Kolar, W. Long: P. Taylor and D. D. Wood, *J. Nucl. Mater.*, **249** (1997) 58.