

## 사용후핵연료의 우라늄 금속 전환율 측정 및 전환체 내 핵분열생성물의 산화거동 연구

최계천\* · 이창현 · 김원호

한국원자력연구소, 원자력화학연구팀

대전광역시 유성구 덕진동 150

(2003. 9. 9 접수, 2003. 11. 27 승인)

### Study on uranium metalization yield of spent pressurized water reactor fuels and oxidation behavior of fission products in uranium metals

Ke Chon Choi\*, Chang Heon Lee and Won Ho Kim

Korea Atomic Energy Research Institute,

150 Dukjin-dong, Yusong-gu, Daejeon 305-353, Korea

(Received Sep. 9, 2003, Accepted Nov. 27, 2003)

**요 약** : 가압경수로 사용후핵연료 (이산화 우라늄)의 리튬환원공정으로부터 생산된 우라늄 금속 전환체에 대한 금속 전환율을 건식방법인 열중량분석법 (T.G.A)으로 측정하였다. 전환체를 고체와 분말로 분류하여 측정한 결과 우라늄 금속 전환율은 각각 90.7~95.9 및 77.8~71.5 wt%이었다. 금속 전환체의 건식저장 시 열적 산화 안정성을 확인하기 위하여 전환체내에 함유되어있는 Mo, Ru, Rh 및 Pd 합금에 대한 산화 거동을 조사하였다. 합금을 600~700 °C의 공기분위에서 산화시킨 결과 0.40~0.55 wt%의 무게증가를 보였으며 750 °C부터는 표면으로부터 산화가 진행되어 상변화가 일어났다. 900 °C에서는 Mo의 휘발에 의한 영향으로 0.76~25.22 wt%의 무게 감소를 나타내었다.

**Abstract** : Metalization yield of uranium oxide to uranium metal from lithium reduction process of spent pressurized water reactor (PWR) fuels was measured using thermogravimetric analyzer. A reduced metal produced in the process was divided into a solid and a powder part, and each metalization yield was measured. Metalization yield of the solid part was 90.7~95.9 wt%, and the powder being 77.8~71.5 wt% individually. Oxidation behaviour of the quaternary alloy was investigated to take data on the thermal oxidation stability necessary for the study on dry storage of the reduced metal. At 600~700 °C, weight increments of alloy of Mo, Ru, Rh and Pd was 0.40~0.55 wt%. Phase change on the surface of the alloy was started at 750 °C. In particular, Mo was rapidly oxidized and then the alloy lost 0.76~25.22 wt% in weight.

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)42-868-2471 Fax : +82+(0)42-868-8148

E-mail : nkcchoi@kaeri.re.kr

**Key words** : metalization, lithium reduction process , quaternary alloy, oxidation behaviour

## 1. 서 론

원자력발전소에서 연소된 사용후핵연료는 발전소 내의 습식 저장시설에서 일정 기간동안 냉각시킨 후 중간 저장하게 된다.<sup>1,2</sup> 현재 우리나라의 원자력 발전소에서 배출되고있는 사용후핵연료는 기존의 저장시설에 저장할 경우 약 4~5년 후 포화될 것으로 추측된다. 이에 대한 대비책으로 기존의 저장시설을 변형하여 저장용량을 늘리거나 발전소 내에 건식 저장시설을 건설하여 저장용량을 확보하는 것이다. 특히 우리나라의 경우 영구저장장 건설을 위한 부지확보가 쉽지 않기 때문에 중간 저장 형태의 저장시설을 위한 안전한 저장기술 개발이 요구되고 있다.<sup>4,5</sup> 새로운 저장개념으로 많은 나라에서 사용후핵연료의 부피 축소와 고방열성 핵분열생성물 분리를 위하여 고온 용융 환원공정에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 건식 저장과 사용후핵연료의 재활용 측면에서 사용후핵연료의 금속전환에 대한 연구가 한국<sup>6</sup>을 비롯하여 미국<sup>7</sup> 및 일본<sup>8</sup>등에서 활발히 수행되고 있다. 미국의 ANL 연구소<sup>7</sup>는 금속핵연료 제조를 위하여 사용후핵연료를 용융염 매질에 용해시킨 후 전기 화학적 방법으로 금속핵연료를 분리시키는 전해정련(pyroprocessing)방법을 이용하여 사용후핵연료에 함유되어 있는 악탄족 원소들을 회수함으로써 건식 저장의 안전성을 더욱 증가시킬 수 있는 연구를 수행하고 있다. 사용후핵연료 금속전환 공정 기술개발의 주목적은 사용후핵연료로부터 고방열성 핵종을 선택적으로 제거하여 열부하량을 감소시키고 금속으로 전환시켜 저장부피를 감소시키는데 있다. 사용후핵연료 중의 우라늄 및 귀금속계열과 전이금속 등은 Li환원 공정에서 금속으로 전환되고 알칼리 및 알칼리 토금속 계열의 Cs과 Sr(고방열성 핵분열생성물)은 Li 용융염계에 잔류하므로 전환체와 비 전환체를 분리시키면 폐기물의 양을 선택적으로 분리할 수 있다.<sup>10,11</sup> 이러한 공정을 통하여 생산된 금속 전환체는 우라늄을 포함한 핵분열성 금속도 함께 들어 있는 혼합체이며 대부분이 금속성 우라늄인 관계로 저장 시 안전한 관리를 위한 열적 산화 안정성이 확보되어야 한다. 비 조사(unirradiated)된 산화 우라늄(UO<sub>2</sub>)을 공기 중에서 장기간 저장하였을 때 산화에 의한 부피 팽창은 핵연료와 피복관의 균열을 일으키거나 fuel spalling 현상으로 원자로 내에서 성능감소 및 안전운

영에 심각한 문제를 야기시킬 수 있다. 특히 우라늄 금속의 경우 공기 중에서 저장할 때 산화되어 최대 36% 정도 부피가 팽창되는 것으로 알려져 있다.<sup>12</sup>

본 실험에서는 우라늄금속과 이산화우라늄이 공기분위기의 고온에서 완전히 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>로 산화되었을 때 산화에 의한 이론적인 무게의 변화가 각각 17.93, 3.95 wt%이므로 산화우라늄의 환원반응으로 생성된 우라늄 금속 전환체를 재 산화 시켰을 때 발생하는 무게변화를 비교하여 우라늄 금속 전환율을 측정하였다. 또한 생산된 금속 전환체의 열적 산화안정성에 관한 자료를 확보하기 위하여 사용후핵연료에 함유되어있는 핵분열생성물 중 Li 환원공정으로 쉽게 환원되어 금속으로 존재할 것으로 예상되는 Mo, Ru, Rh 및 Pd의 산화거동을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시 약

실험에 사용된 UO<sub>2</sub> (99.9%)은 한국원전연료(주)에서 제공한 핵연료제조용과 전환율 계산을 위한 표준 우라늄 금속은 NBL reference material (112-A U metal, 99.9%)의 제품을 사용하였다. 사성분계 합금을 제조하기 위하여 Aldrich 사의 MoO<sub>3</sub> (99.5%), Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.5%), Rh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (99.5%), PdO (99.9%)를 사용하였다.

### 2.2. 기기 및 장치

산화에 의한 무게 변화를 조사하기 위하여 Setaram TGA (France)사의 열중량분석기(Thermo-gravimeter)를 사용하였다. Sample boat의 용량은 100, 5000 mg 용을 이용하였으며 electronic microbalance의 감도도는 1  $\mu$ g이다. 사성분계에 대한 조성비를 측정하기 위하여 EPMA (Electro Probe Micro Analyzer JXA-8600, JEOL Co.)를 사용하였다.

### 2.3. 모의 금속전환체 제조

모의 사용후 핵연료분말(UO<sub>2</sub> 및 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)을 글로브박스 내에 설치된 반응기에 넣고 0.2 L/min의 유속으로 알곤 가스를 주입하여 불활성 분위기로 조절한다. 반응기의 온도가 설정온도에서 안정화되면 Li 금속을 알루미나 관을 통하여 주입하고 교반을 하면서 환원반응이 일

어나도록 한다. 설정한 시간이 경과하면 가열을 중단하고 상온까지 냉각시킨 후 반응기를 해체하고 내부의 생성물(금속전환체)을 회수하였다. 전환체를 Ar gas 분위기 하에서 20 mL 용량 vial에 메탄올 용액과 sample을 넣고 충분히 흔들어 리튬 및 그 외의 불순물을 충분히 녹인 후 가지 달린 삼각 플라스크로 여액을 걸러낸다. 세척된 전환체를 30~40 °C의 진공 건조기에서 충분히 건조시킨 후 고체 (ingot)와 powder를 분리한다.

**2.4. Mo<sub>0.4</sub>-Ru<sub>0.4</sub>-Rh<sub>0.1</sub>-Pd<sub>0.1</sub> Alloy의 제조**

MoO<sub>3</sub> (99.5%), Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.5%), Rh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (99.5%), PdO (99.9%)을 0.4:0.4:0.1:0.1의 wt%비율로 혼합한 분말을 agate mortar에서 미세 분말이 될 때까지 간 다음 분말을 0.25 gr씩 취하여 2 ton의 압력으로 펠렛을 제조한 후 구리 시료 홀더에 넣고 1,700 °C의 Ar. arc furnace에서 합금을 제조하였다.

**2.5. 열중량 무게분석.**

Ar gas와 O<sub>2</sub> gas bomb의 valve를 열고 TGA 본체의 운반가스 양을 1.1 bar 및 가열로 가스 양을 1.1 bar로 조절한 후 냉각수를 2.5 L/min 로 흘려준다. 시료 boat의 무게를 측정하여 기록하고 충분히 건조된 시료를 40~80 mg을 취하여 boat에 넣고 TGA상에서 정확한 무게를 측정 후 5 °C/min.의 속도로 설정 온도까지 올려준다. 설정 온도에서 30분간 정체 후 냉각시키고 가열로의 온도가 20~30 °C가 되었을 때의 TGA상의 무게를 측정하였다.

**3. 결과 및 토론**

**3.1. 우라늄 금속과 이산화우라늄의 산화에 의한 열중량 무게분석**

순수 우라늄금속과 이산화우라늄이 산화반응에 의하여 무게가 증가될 때 식(1)과 식(2)에 의한 이론적 무게증가율과 실제 TGA상에서 측정한 무게증가율을 비교하였다.



식(1)에서 순수한 금속우라늄이 완전히 산화되었을 때 산화에 의한 이론적인 무게증가율은 17.93 wt%이며,

식(2)에서 순수한 UO<sub>2</sub> 분말일 경우 이론적 무게증가율은 3.95 wt%을 나타내게 된다. 따라서 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>을 이용한 Li 금속 환원공정에서 얻은 우라늄금속을 재 산화시켜 산화될 때의 무게증가율을 측정하여 이론적 무게증가율을 비교하면 일련의 환원공정에 대한 전환율을 계산할 수 있다. 우라늄 금속과 이산화우라늄에 대한 무게증가율을 Fig. 1에 나타내었다. 76.41 mg의 우라늄 금속을 열무게 분석기의 시료보트에 넣고 600 °C의 공기분위기에서 30분간 산화시킨 후 무게 증가율을 측정 한 결과 Fig. 1의 (a)와 같이 무게 증가량은 13.59 mg이었으며 17.78 wt%의 무게 증가율을 나타내었다. 식(1)의 반응과 같이 순수 우라늄금속이 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>로 산화되었을 때의 이론적인 무게 증가율(17.93 wt%)과는 -0.15 wt%의 차이를 나타내었으며 이러한 오차는 우라늄 금속 표면에 형성된 산화막 때문으로 판단된다. Fig. 1 (b)는 이산화 우라늄 1595.3 mg을 600 °C의 공기분위기에서 30분간 산화시킨 후 무게 증가율을 측정 한 결과를 나타낸 것으로서 무게증가율은 61.2 mg (3.83 wt%)이었다. 이 값은 식(2)의 반응과 같이 순수 이산화 우라늄이 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>로 산화되었을 때의 이론적인 무게 증가율 3.95 wt%와는 -0.12 wt%의 차이를 나타내었다.

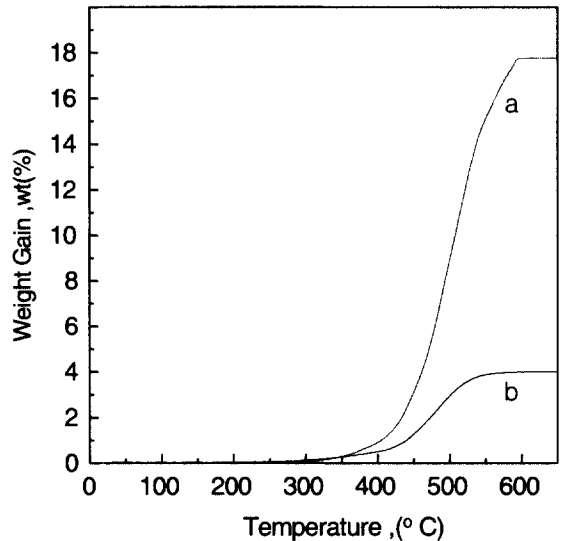


Fig. 1. Typical T.G.A curve of U metal and UO<sub>2</sub> powder, a; U metal (NBL 112-A), b; Pure UO<sub>2</sub> powder (made by KNFC).

**3.2. 모의 사용후핵연료의 금속전환율**

Pilot 규모의 반응조에서 모의 사용후핵연료를 Li 금속으로 환원시켜 만든 금속전환체의 전환율을 열무게 분석법으로 측정하였다. 환원공정에 의하여 생산된 전환체의 경우 반응조의 해체과정에서 공기 접촉으로 표면이 쉽게 산화될 뿐만 아니라 산화우라늄의 환원을 위하여 주입된 과량의 Li과 산화막을 형성하여 측정에 오차를 가져올 수 있으므로 알곤가스 분위기의 글로브박스내에서 에탄올을 이용하여 전환체의 표면과 내부에 흡착되어 있는 Li 산화물과 용융염을 제거하고 ingot과 powder부분을 분리하여 600 ℃에서 30분간 재산화시켜 증가된 무게를 측정하여 금속전환율을 계산하였으며 Table 1과 Table 2에 나타내었다. Table 1의 경우는 Li 환원공정의 출발물질을 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 상태에서 우라늄 금속으로 환원시킨 경우이고 Table 2의 경우는 UO<sub>2</sub>의 상태에서 우라늄 금속속으로 환원시킨 경우이다. Table 1과 Table 2에서 보

Table 1. The Metal transfer yield of reduction products in reduction process of simulated spent PWR fuels by Lithium metal (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> → U)

Sample type	Sample color	Increased of weight (wt%) <sub>(1)</sub>	Metal transfer yield (wt%) <sub>(2)</sub>	Average (wt%)
Solid	Black	16.08	86.82	90.68
Solid	Brown	17.16	94.53	
Powder	Black	14.81	77.69	77.84
Powder	Brown	14.85	77.99	

(1) Obtained from thermogravimetric analyzer.

(2) Calculated by  $Mt=100(\%)-[(17.92431(\%)-\text{increased weight}(\%))/0.1397]$ .

Table 2. The Metal transfer yield of reduction products in reduction process of simulated spent PWR fuels by Lithium metal(UO<sub>2</sub> → U)

Sample type	Sample color	Increased of weight (wt%) <sub>(1)</sub>	Metal transfer yield(wt% <sub>(2)</sub> )	Average (wt%)
Solid	Black	17.54	97.20	95.94
Solid	Brown	17.19	94.68	
Powder	Black	13.66	69.35	71.52
Powder	Brown	14.25	73.69	

(1) Obtained from thermogravimetric analyzer.

(2) Calculated by  $Mt=100(\%)-[(17.92431(\%)-\text{increased weight}(\%))/0.1397]$ .

는 바와 같이 ingot의 무게 증가율을 금속전환율로 계산하였을 때 90.7, 95.9 wt%로 그리고 powder부분의 경우 금속 전환율은 77.8, 71.5 wt%이었다. 따라서 전환체 중에서 고체 부분은 대부분이 우라늄 금속임을 알 수 있었으며 분말시료의 경우 28.5, 22.2 wt%가 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 혹은 UO<sub>2</sub>에서 미 전환되었음을 알 수 있었다.

**3.3. Mo, Ru, Rh, Pd의 산화 거동**

사용후 핵연료에 함유되어 있는 핵분열생성물 중 상대적으로 금속 전환이 쉬운 Mo, Ru, Rh 및 Pd등 단일성분의 원소에 대한 산화거동을 조사하였다. 820 ℃의 공기분위기에서 각 금속의 산화에 의한 무게 변화를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2 (a)의 Mo 경우, 2500초부터 급격한 산화로 45 wt%까지 무게가 증가하였으며 4500초부터 휘발에 의한 무게 감소현상을 나타내었다. (b)의 Pd의 경우 3300초부터 산화에 의한 무게 증가가 나타나기 시작하였으며 750 ℃에서 약 18 wt%의 무게 증가가 확인되었으며 4000~4700초 사이에서는 더 이상 산화에 의한 무게증가는 나타나지 않았으며 오히려 급격한 무게 감소의 현상을 나타내었다. 이와 같은 이유는 TGA 측정 시 결합에 의한 결과로 추측된다. 한편, (c) 및 (d)의 Rh 및 Ru의 경우 3500초부터 산화하기 시작하여 5500초까지 안정한 산화상태를 나타내었다.

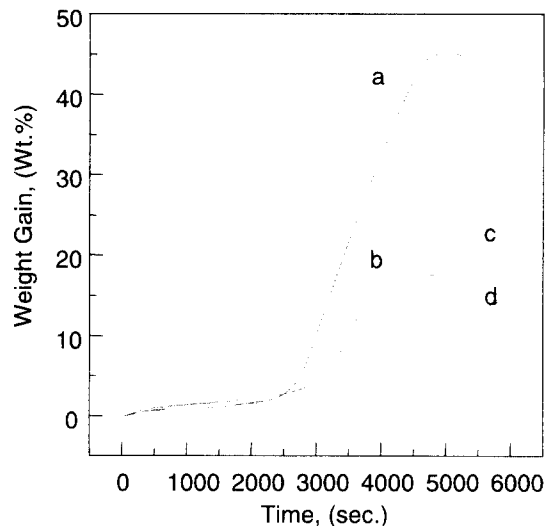


Fig. 2. Oxidation kinetics for Mo, Ru, Rh, and Pd Metal in air atmosphere on TGA at 820 ℃, a:Mo, b:Pd, c:Rh, d:Ru.

### 3.4. Mo<sub>0.41</sub>-Ru<sub>0.44</sub>-Rh<sub>0.07</sub>-Pd<sub>0.06</sub> 합금의 고온에서의 산화 거동

Fig. 3은 산화실험 전 Mo<sub>0.4</sub>-Ru<sub>0.4</sub>-Rh<sub>0.1</sub>-Pd<sub>0.1</sub> 비율로 제조된 합금에 대한 3d 전자의 결합에너지를 XPS (X-ray Photoelectron Spectrometer)를 이용하여 측정한 결과이며 순수 금속의 결합에너지와 같은 값을 보이는 것으로 보아 사성분계 합금임을 확인하였다. Fig. 4는 합금의 표면과 성분 조성비를 알아보기 위하여 SEM과 EPMA를 이용하여 측정한 결과이고 Table 3은 정확한 조성비를 알기 위

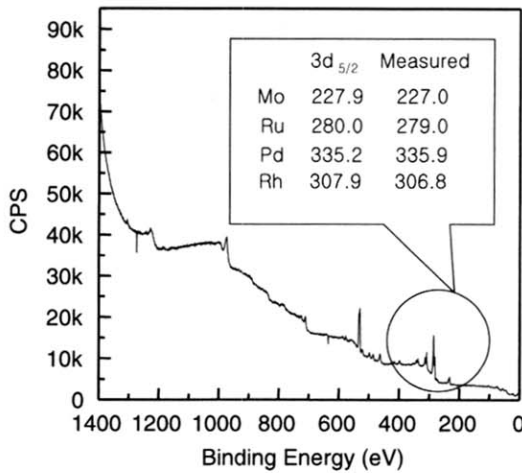


Fig. 3. X-ray Photoelectron Spectra of Mo-Ru-Rh-Pd alloy.

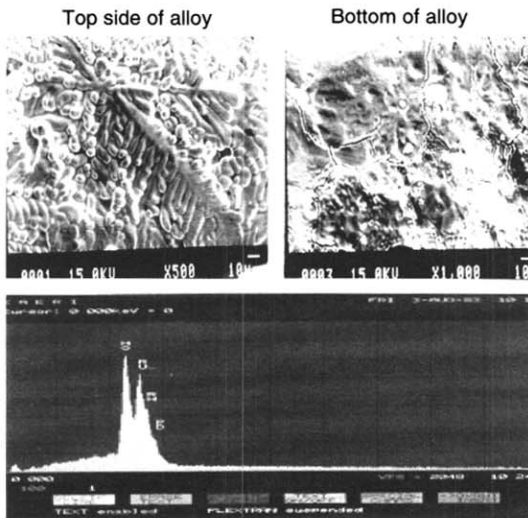


Fig. 4. SEM and EPMA spectrum of Mo-Ru-Rh-Pd alloy.

Table 3. Concentration determined of quaternary of alloy by EPMA<sub>(1)</sub> and ICP-AES<sub>(2)</sub>

Element	EPMA		ICP-AES	
	Atom %	Wt %	μg/mL	fraction, (%)
Mo	42.79	41.31	199.8	41.50
Ru	42.26	42.97	216.4	44.90
Rh	7.86	8.13	35.7	0.07
Pd	7.08	7.58	29.3	0.06

- (1) EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)
- (2) ICP-AES(Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometry)

해 합금을 용해한 후 ICP-AES로 측정한 값과 비교한 결과로서 합금의 조성비는 Mo<sub>0.41</sub>-Ru<sub>0.44</sub>-Rh<sub>0.07</sub>-Pd<sub>0.06</sub>였다. 사성분계 합금의 산화거동을 알아보기 위하여 TGA와 EPMA를 이용하여 600 °C에서 900 °C까지 온도를 증가시키면서 산화시키고 산화에 의한 무게 변화를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5와 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 650 °C에서 산화된 합금의 표면은 Mo<sub>0.24</sub>-Ru<sub>0.44</sub>-Rh<sub>0.12</sub>-Pd<sub>0.20</sub>의 조성비를 갖고 있으며 Mo의 경우 초기 상태의 성분비인 41.31 wt%보다 17.67 wt% 감소하여 23.64 wt%로 나타내었다. 또한 Ru,의 경우, 산화에 의한 무게 증가율은 1.3 wt%이고 Rh과 Pd의 경우 3.93, 12.54 wt%의 증가율을 각각 나타내었으나 Fig. 5의 TG를 이용하여 측정한 결과에서 보는 바와 같이 합금 전체의 무게

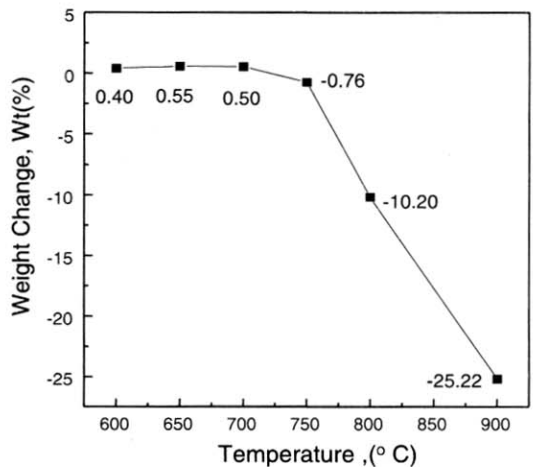


Fig. 5. Weight change for oxidation and decomposition of Mo-Ru-Rh-Pd alloy at high temperature in Air.

Table 4. Concentration determined of quaternary of alloy by EPMA\*

Element	Weight %			
	alloy	650 °C	750 °C	950 °C
Mo	41.31	23.64	19.72	3.91
Ru	42.26	43.51	53.39	72.45
Rh	8.13	12.06	8.90	13.38
Pd	7.58	20.12	17.99	10.26

Accelerated voltage: 20 KV, Beam current : Dead time 25~30%

는 0.55 wt% 증가함을 나타내었다. 이러한 이유는 Mo가 산화 후 휘발하여 감소된 비율보다 사성분계의 산화에 의한 무게 증가율이 크기 때문이다. 750 °C에서 합금을 산화시켰을 때 Mo의 경우 650 °C의 산화 상태에서의 조성비 보다 3.92 wt%로 조성비가 더욱 줄었으며 Fig. 5의 TG에서 합금 전체의 무게도 0.76 wt% 감소하였다. 이와 같은 이유는 Mo의 산화 후 휘발하여 감소된 비율이 사성분계 산화에 의한 무게 증가율보다 크기 때문이다. Ru은 산화에 의하여 조성비는 증가하였으나 Pd의 경우는 오히려 2.13 wt% 감소하였다. Fig. 6의 A는 650 °C에서 합금표면으로 석출되어 침상구조의 Pd상(phase)의 형태가 750 °C에서는 Fig. 6의 B에서 보는 바와 같이 미결정질의 형태로의 상 변화가 나타났다. Table 5는 950 °C 고온에서의 합금에 대한 성분비를 분석한 결과를 EPMA에서 측정된 값과 비교한 결과로서  $Mo_{0.04}-Ru_{0.75}-Rh_{0.12}-Pd_{0.08}$ 의 조성비를 갖고 있으며, Mo의 경우 조성비가 급격히 감소하여 초기상태의 조성비보다 37 wt% 감소하였다. Ru, Rh, Pd의 경우는 초기의 조성비보다 증가함을 나타내었으나 Fig. 5에서 보는 바와 같이 합금 전체 무게는 25.22 wt%의 무게가 감소하였음을 나타내었다. 특히 Mo의 경우 Fig. 2(a)의 결과에서 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 산화속도가 급격히 증가되어 4500 sec.부터는 휘발되는 것으로 생각된다. 그러나 Fig. 2(d)의 Ru 경우, Mo의 경우와 같이  $RuO_4$ 로 산화되어 휘발할 것으로 예측하였으나 Table 4에 나타난 결과와 같이 산화 후 초기의 조성비보다 증가한 상태로 존재하는 것으로 보아 고온에서도 안정한 산화물로 존재하는 것으로 보여진다. 따라서 사성분계 합금의 산화거동은 Mo의 산화여부에 따라 무게 성분비도 크게 달라짐을 알 수 있었다. 이러한 사성분계에 대한 산화거동에 관한 연구는 향후, 건식저장에 있

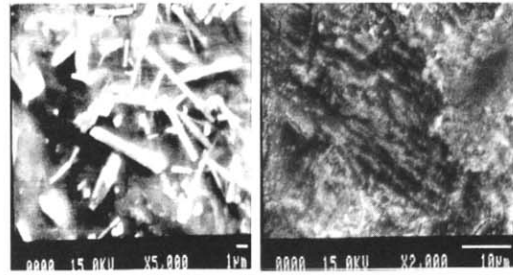


Fig. 6. SEM Images of Mo-Ru-Rh-Pd alloy after oxidation, A; at 650 °C, B: at 750 °C.

Table 5. Concentration determined of quaternary of alloy by EPMA<sub>(1)</sub> and ICP-AES<sub>(2)</sub>

Element	EPMA		ICP-AES	
	Atom %	Wt %	µg/mL	fraction, (%)
Mo	4.14	3.91	17.0	3.50
Ru	72.84	72.45	364.5	75.40
Rh	13.22	13.38	60.4	12.50
Pd	9.80	10.26	41.3	8.50

어서 사용후핵연료 및  $U_3O_8$ 의 Li 환원공정에 의한 금속 전환체 뿐만아니라 비조사된(non irradiated)  $UO_2$  pellet의 산화에 의한 거동규명 연구에도 기본 자료를 제공할 수 있을 것이다.

## 4. 결 론

사용후핵연료를 Li 금속으로 환원시켜 만든 금속 전환체의 전환율을 측정하였다. 전환율 계산 방법은 금속전환체를 공기 중에서 산화시킬 때 증가한 산화물의 무게를 측정하여 순수한 우라늄금속이 산화 될 때 증가하는 무게 비와 비교하였다. 표준물(NBL reference material 112-A U metal)을 공기분위기(600 °C)에서 30분간 산화시켰을 때의 무게 증가율은 17.78 wt%이었으며 순수 우라늄 금속이  $U_3O_8$ 로 완전히 산화되었을 때 이론적 무게 증가율인 17.93 wt%와는 -0.15 wt%의 차이를 나타내었다. 이산화 우라늄 분말을 공기분위기(800 °C)에서 30분간 산화시켰을 때의 무게 증가율은 3.83 wt%이었으며 순수 이산화 우라늄이  $U_3O_8$ 로 완전히 산화되었을 때 이론적 무게 증가율인 3.95 wt%와는 -0.12 wt%의 차이를 나타내었다. Pilot 규모의 공정에서 생산된 산화우라늄의 환원생성물에 대한 무게증가율을 측정된 후 금속 전환율

을 계산한 결과 고체부분의 전환율은 90.7, 95.9 wt%이고 분말의 전환율은 77.8, 71.5 wt%의 전환율을 나타내었다. 전환체의 저장 시 금속에 대한 열적산화 안정성의 자료 확보를 위하여 사성분계의 합금을 제조하고 600~900℃의 온도에서 산화 거동을 고찰하였다. 600℃에서 산화에 의하여 증가한 무게는 0.40 wt%이었고 온도가 올라갈수록 무게도 증가함을 나타내었다. 750℃에서 산화된 합금은 Mo의 산화 후 증발에 의한 영향으로 합금의 무게는 오히려 -0.76 wt% 감소하였으며 650℃에서 합금표면으로 석출되어 흡착된 Pd은 침상구조에서 미결정질의 형태로 변하였다. 900℃의 고온에서는 합금의 무게가 -25.22 wt%까지 감소하였으며 합금표면의 조성비는  $Mo_{0.04}-Ru_{0.72}-Rh_{0.13}-Pd_{0.10}$ 이었다. 사성분계 중 Mo의 경우 급격한 산화 후 휘발에 의해 조성비율이 크게 감소하였으나 Rh의 경우 거의 변하지 않았다. 사성분계 합금의 산화거동은 Mo의 산화여부에 따라 무게 이득율도 크게 달라짐을 알 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

## 참고 문헌

1. M. D. Freshly, *Nucl. Tech.*, **18**, 141-144(1973).
2. S. Sawai, Y. Iwakoshi, *Nucl. Tech.*, **88**, 219-232(1989).
3. D. Hass and A. Vander Gheynst, *Nucl. Tech.*, **106**, 60-82(1973).
4. C. C. Mcpheeters, R. D. Virce and T. P. Mulcahy, "Pyroprocessing oxide spent nuclear fuels for efficient disposal", ANL/CMT/CP-84354, 1994.
5. E. Jkarell, R. D. Pirce and T. P. Mulcahy, "Treatment of oxide spent nuclear fuel using the lithium reduction process", ANL/CMT/CP-89562, 1996.
6. S. G. Ro et al., "Development of advanced spent fuel management process", KAERI/TR-994/98, 1998.
7. C. E. Till and Y. I. Chang, "The integral fast

- reactor (IFR)concept", *Proceedings of the american power conference* 51, 688, Chicago, Illinois, 24-26, 1989.
8. T. Usami et al., "Behavior of actinide elements in the Li reduction process(1)", *日本 電力中央 研究所 報告 T99089*, 1999.
9. Y. J. Shin et al., "Development of advanced spent fuel management process," KAERI/RR-2128/2000, 2000.
10. M. Fujie, Y. Shoji and T.Kobayashi, "Development of lithium process for reprocessing LWR spent fuel", *Proceedings of GLOVAL*, '95, p.1448, 1995.
11. T. Usami, M. Iizuka and T. Koyama, "Analysis of reduction behavior of oxide fuels by lithium using  $UO_2$  and simulated materials", *Proceedings of GLOVAL*, '95, p.1472, 1995.
12. R. J. Mc. Eachen, D. C. Doen, D. D. Wood, *Journal of Nuclear Materials*, **252**, 145-149(1998)