

## **Study of morphology on the Oxidation and the Annealing of High Burn-up UO<sub>2</sub> Spent Fuel**

**고연소도 사용후 핵연료의 가열산화와 고온가열을 통한  
미세조직 변화고찰**

**Dae Ho Kim, Jae Geun Bang, Yong Sik Yang, Keun Woo Song, Hyung Kwon Lee  
and Hyung Moon Kwon**

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duckjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon

[kdh@kaeri.re.kr](mailto:kdh@kaeri.re.kr)

**김대호, 방제진, 양용식, 송근우, 이형권, 권형문**

한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150

(Received July 18, 2005 / Approved August 31, 2005)

### **Abstract**

The morphology of the high burnup UO<sub>2</sub> spent fuel, which was oxidized and annealed in a PIA (Post Irradiation Annealing) apparatus, has been observed. The high burnup fuel irradiated in Ulchin Unit 2, average rod burnup 57,000 MWd/tU, was transported to the KAERI's PIEF. The test specimen was used with about 200 mg of the spent UO<sub>2</sub> fuel fragment of the local burnup 65,000 MWd/tU. This specimen was annealed at 1400 °C for 4hrs after the oxidation for 3hrs to grain boundary using the PIA apparatus in a hot-cell. In order to oxidize the grain boundary, the oxidation temperature increased up to 500 °C and held for 3hrs in the mixed gas (60 ml He and 100 ml STD-air) atmosphere. The amount of 85Kr during the whole test process was measured to know the fission gas release behavior using the online system of a beta counter and a gamma counter. The detailed micro-structure was observed by a SEM to confirm the change of the fuel morphology after this test. As the annealing temperature increased, the fission products were observed to move to the grain surface and grain boundary of the UO<sub>2</sub> matrix. This specimen was re-structured through the reduction process, and the grain sizes were distributed from 5 to 10 μm.

---

**Key words** : High burn-up fuel, oxidation and annealing test, post-irradiation, fission product, micro-structure

## 요 약

조사후 핵연료 가열(PIA장비)을 이용한 고연소도 UO<sub>2</sub> 사용후 핵연료의 산화 및 가열후 미세조직의 변화를 관찰하였다. 울진 2호기에서 한국원자력연구소 조사후시험시설로 이송된 국산 경수로용 고연소도 사용후 핵연료는 붕평균 연소도가 57,000 MWd/tU-rod avg. 이었다. 본 시험에 사용된 시편은 국부연소도 65,000 MWd/tU UO<sub>2</sub> 소결체의 고행체 200 mg을 사용하였다. 본 시편을 사용후 핵연료 가열(PIA) 시험장비를 이용하여 핫셀 내에서 3시간의 산화시험과 연속적으로 1,400 °C 까지 가열하였다. 결정립경계까지의 산화를 위하여 500 °C 에서 헬륨 50 ml, 표준공기 100 ml를 혼합한 산화분위기로 3시간을 유지하였다. 핵분열기체 방출거동을 알기위해 시험 전과정중에 85Kr의 방출량을 베타 측정기와 감마 측정기를 이용하여 실시간으로 측정 하였다. 가열시험이 종료된 후 전자주사현미경을 이용하여 미세구조의 변화를 관찰하였다. 시험결과 가열하는 동안 핵분열생성물은 UO<sub>2</sub> 기지의 결정립경계와 표면으로 이동된 것을 관찰하였다. 이 시편은 환원과정을 통하여 재구조화 되었고, 5 ~ 10 μm 정도의 결정립크기를 가진 것으로 나타났다.

**중심단어 :** 고연소도 핵연료, 산화 가열시험, 조사후, 핵분열생성물, 미세구조

## I. 서 론

고연소도 핵연료의 안전성 평가를 위하여 원자력 연구개발 중장기계획사업의 일환으로 조사후시험시설을 이용한 연구개발이 진행 중에 있다. 울진 2호기에서 연구용으로 이송된 국산 경수로용 고연소도 핵연료를 이용하여 일반적인 핵연료 성능과 사고시 핵연료의 거동분석을 통한 성능자료생산을 수행 중에 있다. 이러한 국내 핵연료의 성능자료는 고연소도 핵연료의 개발에 필요한 데이터베이스와 성능분석 모델개발 및 성능해석용 코드에 적용되게 된다. 또한 사고모사를 통한 고연소도 핵연료거동은 향후 고연소도 핵연료의 성능검증은 물론 인·허가기관의 규제요건 설정에도 기여하게 될 것으로 판단된다. 이의 일환으로 고연소도 핵연료의 산화거동 및 가열 상태에서의 핵분열기체 및 생성물의 방출거동을 연구하기 위해 고연소도 사용후 핵연료의 산화시험과 가열시험을 수행하였다. 고연소도 사용후 핵연료는 산화거동이 사용전 핵연료와 다르기 가열에 따른 환원과정에서 재구조화 및 핵분열생성물의 이동특성이 나타난다. 일련의 고온에서 수행한 산화환원 시험을 통하여 얻어진 사용후 UO<sub>2</sub> 핵연료 소결체의

미세조직 변화결과는 사용후 핵연료의 장기 건식저장방법에 있어 건전성연구에 이용이 가능할 것 생각되며, 핵비확산성 핵연료연구에도 활용할 수 있을 것이다.

## II. 시험방법

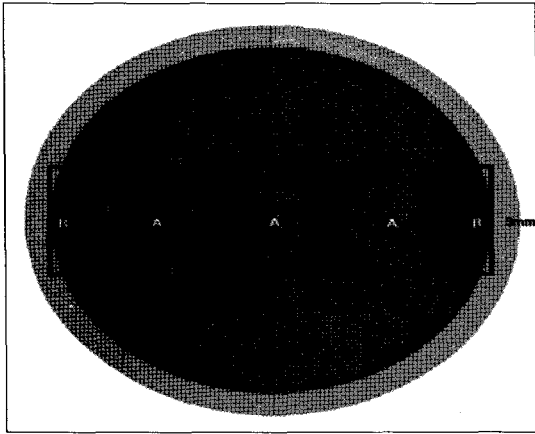
### 가. 시험시편

사용된 고연소도 UO<sub>2</sub> 핵연료 시편은 울진 2호기에서 붕평균 57,850 MWd/tU-rod avg.의 연소도를 갖는 연료봉으로 국부적으로 65,000 MWd/tU의 연소도 부위를 이용하였다. 연소도는 측방향 감마스캔을 통해 측정되었으며, 참고로 Nd 함량을 측정하는 화학분석을 통하여 연소도측정이 병행되었고 유사한 연소도 측정결과를 확인하였다. 시편은 그림 1과 같이 횡방향의 소결체에서 중간부위의 대략 239.45 mg의 직육면체의 고행체를 이용하였으며, 고행체 유지 및 시편가공이 용이하도록 예폭시 레진을 사용하였다. 사용된 시편의 밀도는 약 10.18 g/cm<sup>3</sup> 이었다. 참고로 시편의 무게는 핫셀 내에 설치된 전자저울을 이용하여 측정하였으며, 시험후 재측정결과 이송에 따른 손실 등으로 감안하면 무게 이득이 약 3% 정도인

것으로 확인하였다.

**나. 산화, 가열장비**

시험에 사용한 산화가열장비는 최대 1,700 °C까지 온도상승이 가능한 Post-irradiation Annealing (PIA) 장비로 한국원자력연구소 조사후시험시설에 설치되어 있다. PIA 장비의 가열로 내부에는 알루미늄 튜브를 이용하여 시험목적에 맞는 분위기 조절이 가능하

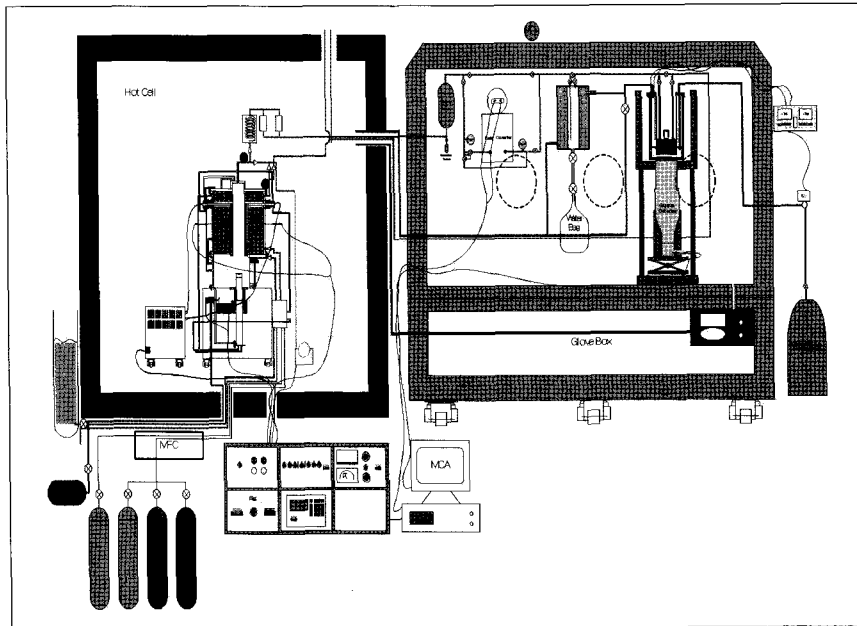


**Fig. 1. Region of test specimen**

고 MFC를 이용한 분위기 가스의 양의 조절이 가능하다. 가열된 시편에서 발생한 핵분열기체(85Kr)는 베타측정기와 감마측정기를 이용하여 실시간 측정을 시행하고 조건별 측정이 가능하도록 제작된 장비이다. PIA 장비는 그림 2와 같다.

**다. 시험절차**

국산 고연소도 UO<sub>2</sub> 사용후 핵연료의 산화특성을 확인하고 연속적인 가열시험을 통하여 핵분열기체의 방출거동 및 이에 따른 미세조직의 변화를 관찰하였다. 준비된 시편을 PIA 장비의 도가니에 장입하여 헬륨 50 ml/min와 표준공기 100 ml/min을 MFC를 통하여 산화분위기를 조성하였다. 이때 온도는 분당 10 °C씩 상승하여 500 °C상승시킨 후 3시간을 유지하였다. 산화시킨 시편은 표준공기의 공급을 중단하고 헬륨 150 ml/min를 공급하여 분당 10 °C씩 1,400 °C까지 승온시킨 후 다시 2시간을 유지하였다. 핵분열기체 방출의 온도에 따른 포화거동을 확인하기 위해 재차 환원분위기에서 1,400 °C까지 승온시킨 후 2시간을 유지하여 핵분열기체 85Kr의 방출거동을 재확인하였다. 산화와 가열이 종료된 후 시편에 약간의 압



**Fig. 2. Post-irradiation annealing apparatus**

력을 가하여 카본 양면테이프를 이용한 전자주사현미경(SEM)용 시편을 제조하고 골드코팅을 통한 SEM 관찰을 실시하였다. 시험조건은 표 1과 같다.

**III. 시험분석**

**가. 산화거동**

고연소도 사용후  $UO_2$  핵연료와 미조사  $UO_2$  핵연료는 중간과정의 산화거동이 다르다. 일반적으로 미조사  $UO_2$ 의 산화는  $UO_2 \rightarrow U_3O_7 \rightarrow U_3O_8$ 의 상변화를 통해 산화한다. 하지만 조사된  $UO_2$ 의 경우는  $UO_2 \rightarrow U_4O_9 \rightarrow U_3O_8$ 의 상변화를 갖는다. 연소도에 따라 핵분열생성물이 다르고 이에 따른 산화특성도 조금씩의 차이를 보인다. 이는 핵분열생성물이  $U_4O_9$ 과의 안정화된 화합물을 구성함으로써 산화를 지연시키는 것으로 알려져 있다. 일반적인 미조사  $UO_2$ 의 산화 미세구조변화는 그림3과 같이 결정립경계가 분리되면서 결정립 표면이 팽콘형태의 산화거동을 보인다 [1].

참고로  $UO_2$ 의 완전산화에 따른 무게이득은 3.96%이며 이때의 부피변화는 30% 정도 증가하게 된다. 사용후 핵연료의 산화는 대략 무게이득 1.8 ~ 2% 일때 파쇄된 고행체로 나뉘지고, 이때 대부분은 결정립경계면의 분리를 예상할 수 있다. 이후 계속 산화가 진행되면 결정립의 표면에서 내부로의 산화가 진행되어 보다 작은 형태의 알갱이로 산화되어

부서진다[1].

산화온도는 450 °C ~ 500 °C에서 가장 빠르게 산화하며, 이때 산소의 분율은 산화속도에 지배적이지 못하다. 오히려 시료의 양에 따라 산화분위기에서의 가열시간에 영향을 받게 된다. 200 mg 미조사  $UO_2$  시료의 TGA 분석결과 450 °C를 기준으로 100% 표준공기와 50% 표준공기 + 50% 헬륨을 공급하여 산화시켰을 경우 그림 4와 같이 산화속도에는 큰 영향을 주지 않았고 2시간 정도면 완전 산화가 되는 것으로 나타났[2].

반면에 고연소도  $UO_2$  핵연료의 경우 산화 거동은 상당한 차이를 보인다. 다양한 조건에서 산화시험을 수행한 결과, 결정립 내까지 완전산화를 위해서는 많은 시간이 소요되는 것으로 확인되었다[1]. 대략 붕평균 55,000 MWd/tU의 연소도를 갖는 사용후  $UO_2$ 의 경우 결정립경계면만의 분리를 위해서는 대략 500 °C에서 3시간 정도의 산화시간이 필요하다. 결정립 내까지 산화시키기 위해서는 대략 같은 온도에서 6시간 이상의 산화시간이 필요하다[4]. 산화 중 중간단계에서 핵분열생성물의 안정화된 화합물이 산화를 지연시킴으로서 100% 완전산화를 기대하기는 어렵다. 그림 5는 사용후 핵연료의 산화시험을 수행한 후 미세조직의 모양이다.

**나. 가열(환원)거동**

안전성 평가 및 미세구조변화의 관찰을 목적으로

**Table 1. Test procedure by step**

Test	Heat Increase		Heat Hold		Specimen Amounts	Atmosphere(ml/min)	
	Temp.	Time	Temp.	Time		Helium	STD-Air
Step1(Oxidation)	500°C	50 min	500°C	3 hr		50	100
Step2(Annealing)	1,400°C	90 min	1,400°C	2 hr	239.45 mg	150	-
Step3(Annealing)	1,400°C	140 min	1,400°C	2 hr		150	-



**Fig. 3. Oxidizing behaviour of non-irradiated  $UO_2$**

조사후 핵연료 시료의 가열시험을 수행하였다. 온도 상승에 따라  $UO_2$ 에서의 확산계수가 틀리지게 되고 이때 방출되는 핵분열기체의 양이 결정되어진다. 일반적으로 1,200 °C 정도에서 소결체는 재구조화를 겪게 되며 이때 핵분열기체 및 핵분열생성물의 위치변화를 갖게 된다. 산화 후 환원분위기로 전환할 때 분리된  $UO_2$ 입자들은 재구조화를 통한 결정립을 형성하게 된다.

사용후  $UO_2$  핵연료의 산화에 따라 생긴  $U_3O_8$  상

변화 상태에서의 핵분열생성물은  $U_3O_8$ 과 분리되는 이동현상이 빠르게 전개된다. 이에 따라 환원분위기에서의 가열은 핵분열생성물과  $UO_2$ 가 분리되는 미세구조를 관찰할 수 있다.

#### IV. 시험결과 및 고찰

500 °C의 산화조건은 고연소도  $UO_2$  핵연료 소결체의 반복적인 산화시험을 통하여 결정하였다.[3]. 프랑

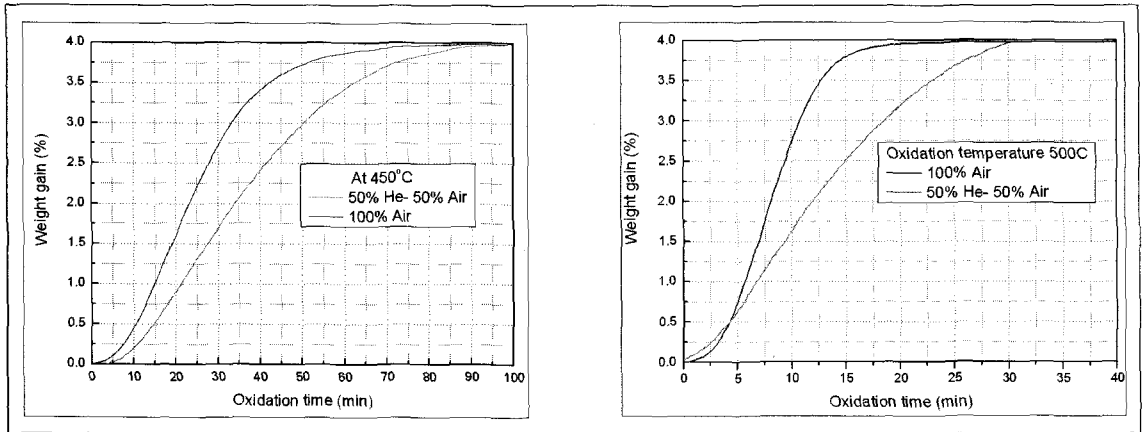


Fig. 4. TGA of non-irradiated  $UO_2$

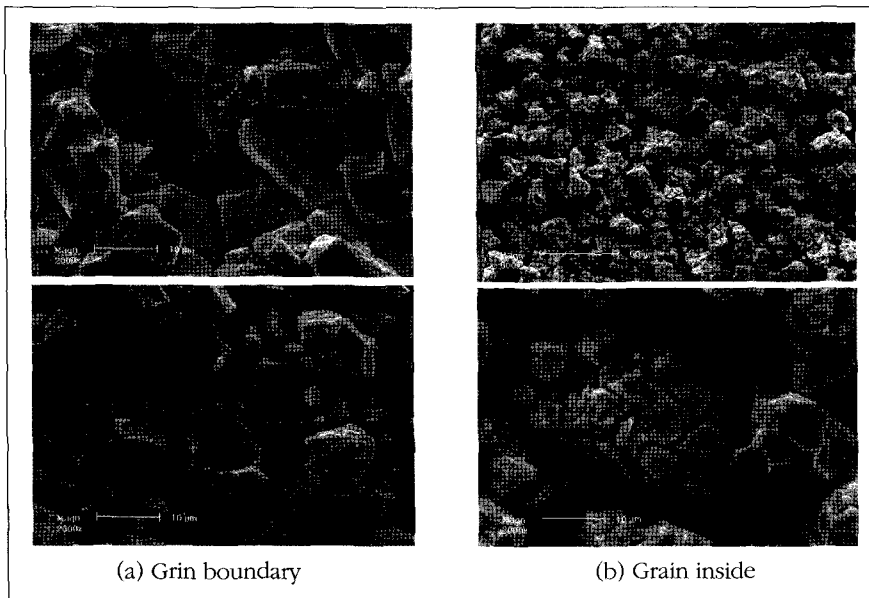


Fig. 5. Spent  $UO_2$  fuel morphology after oxidation

스에서 수행한 ADAGIO Program의 관련 결과에 의하면 450 °C에서 2시간의 산화로 충분한 결과(5)를 보였으나, 시료자체가 한번의 과도상태를 겪은 50,000 MWd/tU 시료임을 감안해야 한다. 정상상태의 고연소도 사용후 핵연료는 450 °C에서 충분한 산화를 기대하기 어렵다. 캐나다의 중수로연료에 대한 산화시험(HCE4) 거동도 본 시험의 산화조건과는 다른 결과를 보였다(6). 그림 6은 시험의 전체 프로그램에 의한 온도설정과 온도에 따른 85Kr의 방출거동 결과이다.

그림 7은 500 °C에서 3시간 산화 후 미세조직 사진이다. 이 미세조직 사진에서는 결정립 경계면까지 산화된 결과를 확인할 수 있다. 이때 결정립경계면에 잔류했던 핵분열기체는 모두 방출하게 되고 결정립 표면에서도 일부 방출한 것으로 판단된다.

3시간의 산화조건 유지 후 헬륨분위기에서 환원가열시험을 1,400 °C까지 수행하였다. 가열이 시작되면서 산화에 의해 상변화가 일어난  $U_3O_8$ 이  $UO_2$ 로의 환원과정이 시작되었다. 이때  $U_3O_8$ 상에서 핵분열생성물이 급격하게 산화우라늄과 분리되었다.  $U_3O_8$ 상에서의 물질이동이  $UO_2$ 상에서 보다 수십배 이상 빠르다. 온도가 상승하면서 핵분열생성물이  $UO_2$  결정립 표면 및 경계에 분포하는 것을 확인하였다. 시편은 1,400 °C까지 가열되면서 재구조화가 일어났고 결정립의 모양이 그림 8과 같이 둥근 형태를 띠게 되었다.

마지막으로 잔류 핵분열기체의 확인을 위하여 1,400 °C까지 다시 승온시킨 후 2시간을 유지하였으나 핵분열기체는 95 %이상 모두 방출된 것으로 판단하였다. 그림 8에서 보는 것과 같이 재구조화가 발생

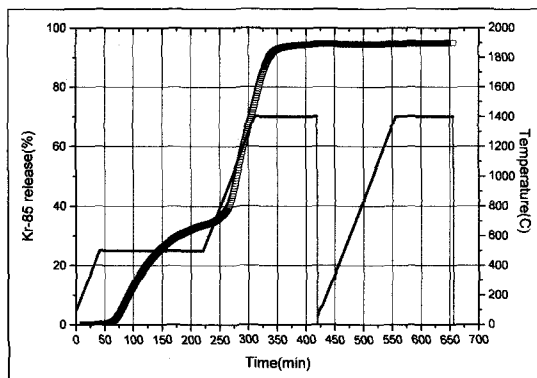


Fig. 6. Result of fission gas(85Kr) release

한 후 파단면에서는 잔류기포가 남아 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 고온 확산에 의해서만 방출이 가능한 기포(intra-granular bubble)이다. 재가열에 의한 미세조직은 결정립자체가 성장하여 마치 녹아 흐른



Fig. 7. Morphology after oxidation at 500 °C for 3hrs

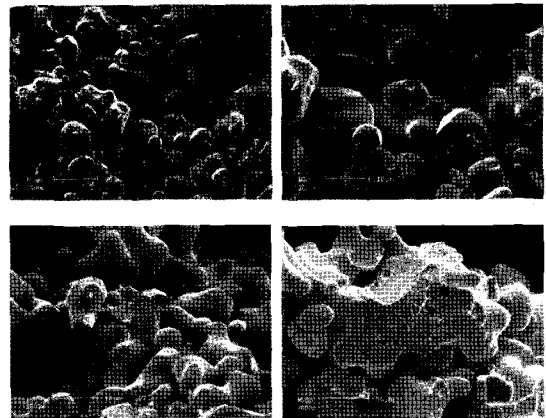


Fig. 8. Morphology after annealing at 1,400 °C for 2hrs

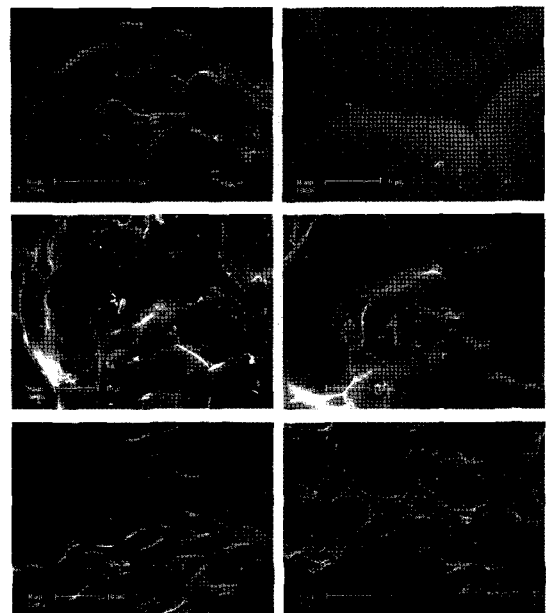


Fig. 9. Last morphology of annealing at 1,400 °C

것 같은 미세구조를 갖는다. 이때 미세구조에서는 그림 9와 같이 보다 선명한 핵분열생성물이 결정립 경계 및 표면에 침착되어 있는 것을 확인할 수 있었다.  $U_3O_8$ 상에서 빠른 물질 이동속도로 인하여 핵분열생성물이 가열과정을 통해 결정립 표면과 경계면에 분리 침착된 것으로 판단되며, 특히 결정립 모서리에 집중적으로 모여있는 것을 알 수 있었다. 향후 EPMA 나 EDX를 통한 구성성분의 분석을 통하여 핵분열생성물의 분포 및 정량적인 평가가 필요하다.

## V. 결 론

산화와 가열의 일련의 연속시험을 통하여 경수로 용 고연소도  $UO_2$  핵연료의 산화 특성과 가열에 의한 미세조직변화를 확인하였다[7, 8]. 산화 후 가열이 시작될 때 핵분열생성물 등의 이물질이  $UO_2$ 의 기지에서 급격하게 빠져나와 분리되는 현상이 발생한다. 완전한  $U_3O_8$ 상태는 아니지만 90 % 이상의 상변화를 겪은 것으로 판단되는 산화상태에서 가열에 의한 이물질의 이동성은  $UO_2$  기지 내에서 보다 수십 배의 빠른 이동성을 갖게 된다. 이러한 결과는 실험 후의 미세조직에서 나타난 것과 같이 결정립 표면과 결정립 경계에 형성된 핵분열생성물의 입자상에서 알 수 있다. 이결과는 고연소도 사용후 핵연료 시료를 1,400 °C까지 가열할 때 나타난 현상이다. 이후 산화상태 정도와 유사 가열조건의 체계적인 분리연구를 통하여 정확한 기구가 밝혀질 것으로 생각된다.

## Reference

- [1] Jae Ho Yang et al., "The High Temperature Oxidation Behavior of 10wt%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped  $UO_2$ ," Journal of the Korean Nuclear Society, 33 (3)(2001)
- [2] 김건식 외 "가연성 흡수물질 소결체 scrap 재활용을 위한  $UO_2$ -Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체 산화 특성에 관한 연구", 2001. 4. 25, KAERI/TR-1815/2001.
- [3] 김대호 외 "국산 고연소도 핵연료의 산화를 통한 85Kr 방출거동", 한국원자력학회 추계학술대회, 2004. 10.29.
- [4] 김대호 외 "국산 고연소도 사용후 핵연료의 가열산화를 통한 미세조직 변화", 한국방사성폐기물학회 추계학술대회, 2004. 11.11.
- [5] S. Ravel et al., "Partitioning Of Grain Boundary And Matrix Gas Inventories: Results Obtained Using The Adagio Facility," Fission Gas Behavior in Water Reactor Fuels, Cadarache, France, 2000.
- [6] P.H Elder et al., "New Post-Irradiation Examination Techniques at Chalk River Laboratories : Gamma Tomo", CNS 10th Annular Conference, June 1989.
- [7] J. Spino et al., "Rim Formation And Fission Gas Behaviour : Some Structure Remarks," Int. Seminar on Fission Gas Behaviour in Water Reactor Fuels, Cadarache, France, 2000.
- [8] C. B. Lee et al., "An attempt to explain the high burnup structure formation in  $UO_2$  fuel", J. Nucl. Mater. 207-279 (2000).