

Preparation of an Intermediate and Particle Characteristics for HTGR Nuclear Fuel

Kyungchai Jeong,[†] Yeonku Kim, Seunghul Oh, and Youngwoo Lee

HTGR Nuclear Fuel Technology Development Division, KAERI, Daejeon 305-353, Korea
(Received December 14, 2006; Accepted January 17, 2007)

고온가스로 핵연료 중간물질 제조와 분말특성

정경채[†] · 김연구 · 오승철 · 이영우

한국원자력연구소 입자연료개발부 피복입자 핵연료기술개발과제
(2006년 12월 14일 접수; 2007년 1월 17일 승인)

ABSTRACT

In this study, first the ADU gel particle, an intermediate for final UO_2 kernel of a HTGR nuclear fuel, was prepared from sol-gel method using the broth solution which was made by mixing of the uranyl nitrate, poly vinyl alcohol and tetra-hydrofurfuryl alcohol. The prepared dried-ADU gel particles were converted to the UO_2 via UO_3 from thermal treatment with the 4% H_2 atmosphere. The sizes of the spherical liquid droplets appeared 1900~2100 μm , and the harmony between the flow rate of the broth solution and the frequency and the amplitude of a vibrating system are important factors for the spherical ADU gel particles via the mono size spherical droplets. From the XRD and FT-IR analyses, the prepared ADU gel particles were judged to be a $UO_3 \cdot xNH_3 \cdot yH_2O$ form, and the most important factor during the thermal treatment of the dried-ADU gel particle must be avoided a rapidly heating rate in the range of 180~400°C, and the heating rate should be kept below 5°C/min.

Key words : UO_2 kernel, Sol-Gel, Liquid droplet, Vibration

1. 서 론

최근 에너지 가격의 급등에 따른 경제적 압박이 가파르게 상승하고 있고, 에너지 자원 빈국인 우리나라의 경우 그 영향이 날로 증대되고 있다. 우리나라의 경우 연간 에너지 수입액은 국민총생산액의 약 25%까지 급등하고 있으며, 사용에너지의 97%를 외국에서 수입하고 있는 실정이다. 또한 기존 화석연료인 석탄이나 석유의 경우 대량사용에 따른 온실가스 방출로 지구기후 변화, 장래에 가격급등 예상, 정치적으로 불안정한 지역에 편재되어 있어 석유와 석탄 에너지의 의존율을 낮추어야만 안정적 경제성장을 기대할 수 있다.^{1,2)}

자원 빈국인 우리나라의 경우 이를 위하여 1970년대 말부터 에너지 자원의 자체 조달을 위해 원자력에 의한 전력생산을 계획하여 2006년 현재 총 전력생산량의 40% 이상을 원자력발전에 의지하고 있으며, 최근 원자력의 대중적인 지지와 경제성 및 안전성을 목표로 제4세대 원자력 시스템 개발이 미국, 일본, 프랑스, 영국, 한국 등 원자력

선진국들을 중심으로 활발히 진행되고 있다.³⁾ 이와 맞물려 기존의 원자력발전의 부정부적 이미지 제고와 미래 청정에너지원으로 수소연료에 대한 국민적 관심사가 증대함에 따라, 원자력을 이용한 청정 수소가스 생산에 대한 타당성 연구가 진행되었으며, 이를 고온가스로(HTGR, high temperature gas reactor)를 사용하는 방안에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁴⁾

일반적으로 고온가스로에서는 기존의 중수로나 경수로에 사용되는 핵연료 대신에 구형의 UO_2 연료핵 입자를 제조한 후 입자표면을 다중 피복하여 TRISO(TRISOtropic)라는 연료체를 만들고 이를 탄소입자와 혼합한 후 pebble 혹은 prismatic 형태의 핵연료로 가공하여 원자로 로심에 장전하게 된다.^{5,6)} 핵연료 집합체에 들어가는 원료물질인 TRISO 입자의 핵심에는 UO_2 kernel이 로심의 형태에 관계없이 공통으로 들어가게 되는데, 동일한 크기인 구형 UO_2 kernel 제조가 핵연료의 최종성능 유지를 위한 필수 조건이기 때문에 연구의 핵심을 이루고 있다.

구형 UO_2 연료핵 입자의 제조에 대한 기술은 일반적으로 잘 알려진 sol-gel 공정을 이용해서 제조하는 것으로 알려져 있으며, 1970년대 중반 미국의 ORNL(Oak Ridge National Laboratory)에서 개발되었는데, 우라늄 원료물질을 사용하여 추출공정으로 sol 입자를 제조하고 이를 물

[†]Corresponding author : Kyungchai Jeong
E-mail : kcjeong@kaeri.re.kr
Tel : +82-42-868-8014 Fax : +82-42-868-2702

추출공정을 통해 약 300 μm 크기의 구형입자를 제조하는 공정을 개발한 것을 필두로,⁷⁾ 이탈리아에서 개발된 external chemical gelation 공정^{8,9)}과 네덜란드에서 개발된 internal chemical gelation 공정^{10,11)}이 대표적으로 알려져 있으며, 최근에 독일 NUKEM에서 개발된 유사 sol-gel 공정인 gel supported precipitation 공정이 고온가스로 핵연료 입자 제조에 있어서 인기를 얻고 있다.¹²⁾

일반적으로 구형 UO₂ 연료핵 입자의 제조는 크게 세 가지 단계로 구성되는데, 원료용액을 이용한 sol 혹은 broth 용액을 제조하는 단계, 제조된 sol이나 broth 용액을 적절한 장치를 통해 구형액적으로 만들고 이를 적절한 매질과 반응시켜 gelation시키는 단계, 제조된 gel 입자를 숙성, 세척, 건조 과정을 거쳐 최종 소결하여 UO₂ 입자 생산하는 단계로 나눌 수 있다.

본 연구에서는 동일 크기의 구형 UO₂ 연료핵 입자를 제조하기 위해 우라늄 산화물을 질산에 용해시켜 얻은 UN(uranyl nitrate) 용액에 각종 첨가물질을 혼합하여 broth 용액을 제조한 후, 이를 vibrating nozzle system을 이용하여 구형 액적으로 제조하고, 적절한 매질에서 gelation시켜 핵연료 중간체인 구형 ADU(ammonium di-uranate) gel 입자를 제조하고, 제조된 ADU gel 입자의 물성분석 및 제조특성 해석을 통해 입자 제조공정에 대한 공정개선을 이루고, 제조된 ADU gel 입자의 열처리 과정으로부터 구형 UO₂ 입자로의 변환시 열분해 특성을 해석함으로써 최적조건의 공정변수를 찾고자 하였다.

2. 입자제조 및 분석

본 연구에서는 원료용액을 제조하기 위해 UO₂ 분말을 500°C 이상의 air 분위기에서 24시간 산화시켜 만들어진 U₃O₈ 분말을 8M의 질산에 용해시켜 UN 용액을 제조하였으며, 제조된 UN 용액에 첨가제로 들어가는 PVA(poly vinyl alcohol)와 THFA(tetra-hydrofurfuryl alcohol)를 적절하게 혼합하고 전처리를 통해 broth 용액을 제조하였다. Broth 용액을 출발물질로 하여 구형 UO₂ kernel 입자를 제조하는 간단한 공정 흐름도를 Fig. 1에 나타내었으며, Fig. 2에 보는 것과 같은 실험장치를 구성하여 ADU 중간체를 제조하였다.

제조방법은 먼저 상기에서 제조된 UN 용액에 적절한 농도의 암모니아수를 약 3~5 ml를 적하하여 UN 용액을 pre-neutralization시키고, 여기에 PVA를 물에 용해시킨 PVA 용액을 넣은 후 magnetic stirrer를 이용해서 완전 혼합시킨다. 여기에 다시 시약급 THFA를 반응량 이상으로 혼합하여 broth 용액내의 UN, PVA, THFA가 완전 분산되도록 하고, 최종적으로 증류수를 넣어 broth 용액의 점도와 우라늄 농도를 조절하여 원료용액으로 사용한다.

제조된 broth 용액은 상기 Fig. 2에서 보는 것처럼 broth

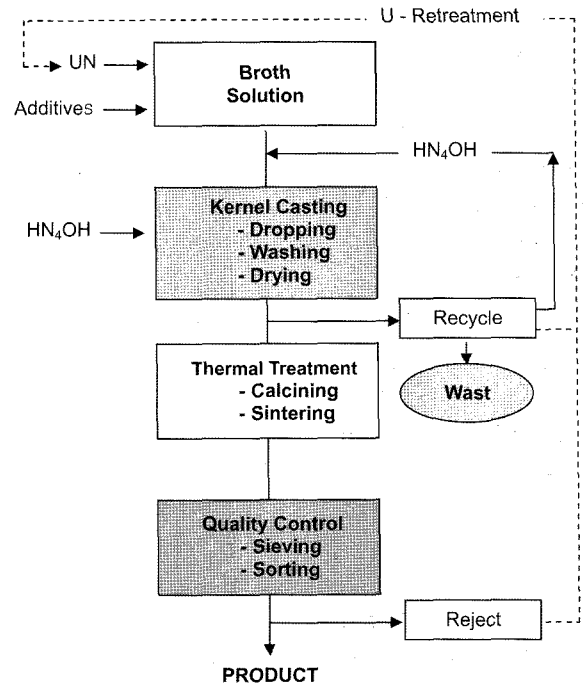


Fig. 1. Simple process flow diagram for a UO₂ kernel preparation.

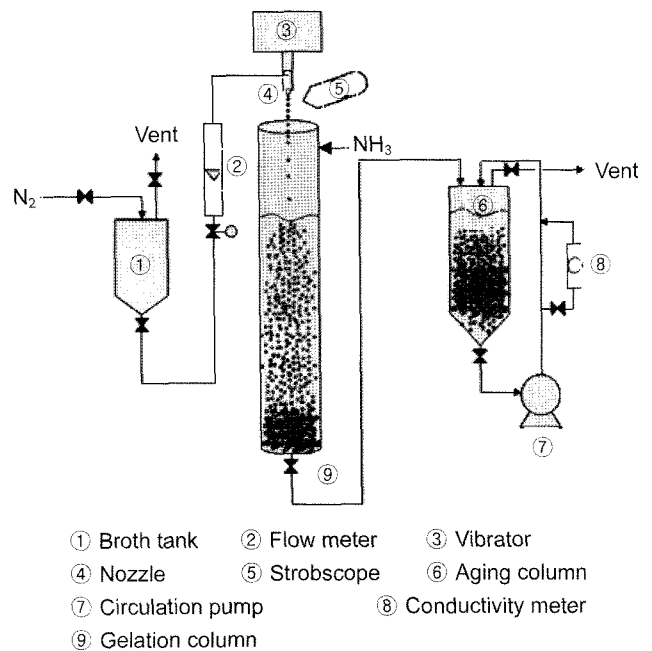


Fig. 2. Experimental apparatus for a ADU gel particle production.

tank로 이송한 다음 가스압력을 이용하여 유량계를 거쳐 진동 nozzle을 통해 구형 액적을 맺게 한 후, 이를 공기 층과 암모니아 가스층을 통과시킨 후 암모니아수 용액이 담겨있는 gelation column에 떨어뜨려 broth 용액과 암모니아수와의 반응에 의한 ADU gel 입자를 제조하여 이를

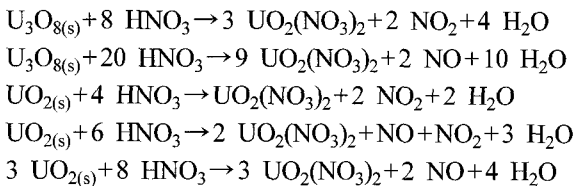
숙성하고, 세척한 후 고액분리 과정을 거쳐 건조시키고, 최종 열처리하여 원하는 크기와 모양의 구형 UO_2 입자를 제조한다.

여기서 우라늄 원료물질에 PVA를 혼합하는 것은 상기에서 설명한 nozzle에서 떨어지는 구형액적이 구형을 만들도록 broth 용액의 점도를 유지하기 위함이며, THFA는 액적이 완전 구형으로 복원되기 위한 보조제 역할을 하는 물질이다. 제조된 ADU gel 입자의 모양과 크기는 Stereoscope 현미경(Nikon SMZ1500, Japan)을 이용하여 관찰하였으며, 건조된 ADU gel 입자의 구성성분은 FT-IR(JASCO-6100 typeA, Japan)을 이용하여, 결정구조는 XRD(X-ray diffractometer, MXP3A-HF, Japan), 열분해 특성은 TG/DTA(Setaram Setsys-1750, France)를 통해 파악하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구형 액적 제조 특성

Sol-gel 공정을 이용해서 구형 UO_2 kernel 입자를 제조하는 과정에서, 초기 broth 용액의 출발물질인 UN 용액을 제조해야 한다. UN 용액은 일반적으로 UO_2 나 U_3O_8 분말을 질산에 용해시켜 얻는데, 질산에 용해시키는 방법에 따라 아래에서 보는 것처럼 여러 가지 화학방정식에 의한 물질수지를 이용하여 용해시킨다.^{13,14)}



위의 반응식에서 용해에 사용되는 질산의 농도에 따라, 묽은 질산을 이용하여 용해시키는 경우는 주로 NO 가스가, 진한 질산을 사용하는 경우에는 NO_2 가스가 발생되는데, 알려진 바에 의하면 NO 가스를 발생시키는 반응의 경우 NO 가스가 자체 촉매 역할을 하여 용해속도를 증진시킨다는 보고도 있다.¹⁵⁾

본 연구에서는 위의 화학반응식 중 두 번째 반응에 의해 U_3O_8 분말을 용해시켜 우라늄농도 2.9 M/L인 UN 용액을 제조하였으며, 제조된 UN 용액에 용해된 PVA를 적정량 첨가하여 완전 분산되도록 혼합한 후 THFA를 투입하여 UN 용액과 PVA 및 THFA가 완전 균일하게 유지되도록 하고, 증류수를 사용하여 broth 용액의 우라늄 농도와 점도를 조절한다. Broth 용액 제조에서 PVA가 미치는 영향을 파악하기 위하여 Aldrich A(분자량 186,000), Aldrich B(분자량 130,000), Mowiol(분자량 195,000)과 POVAL(분자량 180,000)을 증류수에 10 wt%로 용해시켜 사용하였다. Table 1에 사용된 PVA의 종류에 따라 측정된 점도의 값을 간단히 나타내었으며, Fig. 3에 PVA의 열분해 특성을

Table 1. Viscosities and Theoretical Drop Sizes Obtained from the Simulated PVA Solution

| | Viscosity (C.P.) | Flow rate (ml/min.) | Frequency (Hz) | Droplet size* (μ m) |
|-----------|------------------|---------------------|----------------|--------------------------|
| Poval | 72 | 49.2 | 180 | 2057 |
| Mowiol | 70 | 49.3 | 180 | 2048 |
| Aldrich A | 71 | 50.2 | 180 | 2057 |
| Aldrich B | 82 | 57.0 | 180 | 2145 |

*Calculated values

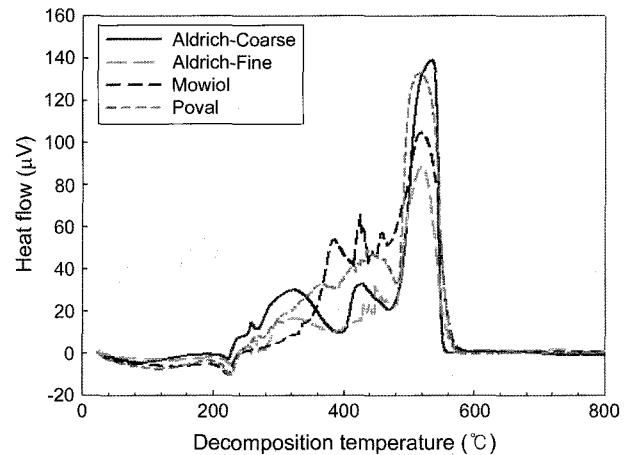


Fig. 3. Thermal decomposition characteristics of the PVAs.

나타내었다. 열분해 온도에 따른 분해특성은 대체적으로 유사한 pattern을 보이거나 400 및 510°C 부근에서의 발열량에 차이를 나타내고 있음을 알 수 있는데, 이는 추후 제조된 ADU gel 입자의 열분해시 열분해 속도에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

실제 broth 용액을 제조할 때 사용되는 PVA의 종류에 따라 아래에 설명할 구형 액적 제조 및 ADU gel 입자 제조시 gelation 속도에 상당히 큰 차이를 보이고 있음을 알 수 있었다. 이는 각 제조회사마다 제조방법이 상이하고, 제조된 PVA 입자의 분자량과 수화물에서 큰 차이를 나타내기 때문으로 생각된다. 본 연구에서는 각각의 PVA를 동일한 농도로 제조한 후 이 용액을 이용하여 jet 형성을 위한 simulation 실험을 수행하여 그 결과를 Table 2에 간단히 나타내었다.

Jet 형성 실험은 상기 Fig. 2의 액적 제조장치에서 직접 수행하였으며, 형성된 jet의 길이는 vibration frequency와 amplitude를 동일하게 고정하고, 일정한 압력으로 용액을 가압한 후 동일한 유량이 nozzle을 통과하면서 구형 액적이 제조될 때 형성되는 jet 길이를 디지털 카메라로 촬영한 후 그 결과를 비교한 것이다. Mowiol의 경우가 상대적으로 jet 형성 길이가 다소 긴 것으로 나타났으나, 구형 액적이 형성되는 현상은 모두 유사한 것을 알 수 있었다.

Table 2. Jet Length Obtained from the Vibrating System by Using the Simulated PVA Solutions

| PVA | Viscosity (C.P.) | Flow rate (ml/min.) | Frequency (Hz) | Amplitude (-) | Jet length (mm) |
|---------|------------------|---------------------|----------------|---------------|-----------------|
| Poval | 87 | 32.8 | 85 | 144 | 10.0 |
| | 72 | 28.6 | 85 | 143 | 7.0 |
| | 72 | 49.2 | 180 | 122 | 5.0 |
| | 64 | 47.0 | 180 | 122 | 7.0 |
| | 51 | 53.4 | 180 | 122 | 7.0 |
| Mowiol | 85 | 52.5 | 180 | 148 | 7.0 |
| | 70 | 49.3 | 180 | 148 | 7.0 |
| | 61 | 37.0 | 180 | 148 | 3.0 |
| | 50 | 56.0 | 180 | 148 | 5.0 |
| Aldrich | 88 | 52.0 | 180 | 148 | 5.0 |
| | 71 | 50.2 | 180 | 148 | 5.0 |
| | 62 | 53.8 | 180 | 148 | 5.0 |
| | 52 | 53.8 | 180 | 148 | 5.0 |

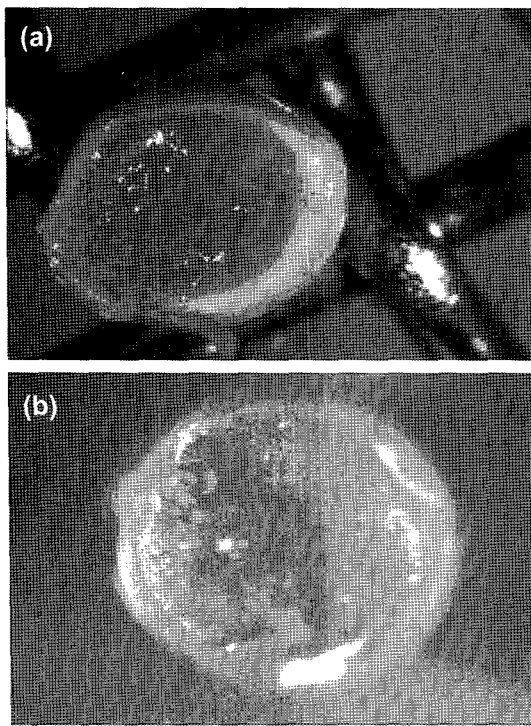


Fig. 4. Inside shapes of a ADU gel particle.

즉 액적의 크기나 구형도는 PVA의 종류와는 무관하지만 생성된 액적이 암모니아수와 반응하여 ADU gel 입자를 형성할 때 gelation되는 현상은 Fig. 4에서 보는 것처럼 상당히 다르게 나타남을 알 수 있었다. Fig. 4는 Aldrich PVA와 Mowiol PVA를 사용해서 각각 ADU gel 입자를 제조하고 고액분리한 후 바로 중간을 cutting하여 Stereoscope로 촬영한 사진이다. Aldrich의 경우, 구형 입자의 내부까

지 gelation이 진행되지 못하고 일정한 두께의 띠를 형성하여 더 이상 내부로 gelation이 진행되지 못하는 현상을 발견할 수 있었는데, Mowiol의 경우는 액적 내부까지 완전 gelation이 일어난 것을 알 수 있었다. 이는 각 제조사마다 PVA 제조공정이 다르고, 약간의 분자량 차이도 영향을 주는 것으로 판단되었다.

3.2. ADU Gel 입자의 물성

ADU gel 입자는 UO_2 kernel 제조를 위한 중간체로 제조되는데, 제조된 ADU gel 입자의 특성이 그대로 UO_2 kernel의 특성으로 전환된다. 일반적으로 ADU 입자는 증수로 나 경수로 발전소의 핵연료 중간체로도 많이 사용되는데, 이 경우 UN 용액을 직접 암모니아 가스 혹은 암모니아수 용액에 반응시켜 약 2~3 μm 크기의 침전물을 만드는데, 이때 작은 침전물들이 서로 응집되어 무정형의 특성을 갖는 분말 특성을 나타내며, 그 성분은 UO_2^{2+} , NH_3 , OH , H_2O 등이 복잡하게 얽혀있는 화합물로 제조된다.¹⁶⁾

본 연구에서도 제조방법은 다르지만 주된 반응물인 UO_2^{2+} 이온과 암모니아 이온의 반응이기 때문에 동일한 결정구조인 무정형을 나타낼 것으로 예상은 되지만, 추가적으로 들어가는 PVA와 THFA 등이 ADU gel 입자를 만들면서 어떤 구조를 보일 것인가를 고찰해보고자 하였다.

Fig. 5에 sol-gel 방법을 이용해서 제조된 ADU gel 입자를 희석된 암모니아수 용액에서 숙성시킨 다음, 증류수와 iso-propyl alcohol을 사용해서 세척한 후 상온에서 건조된 ADU gel 입자를 XRD 분석하여 나타내었다. 전체적으로 무정형 형태의 결정구조를 보이고 있으나, 2θ 값이 12° 와 30° 사이에서 약간의 결정 peaks들이 보임을 알 수 있는데, 이는 우라닐 이온과 암모니아의 직접 반응에 의해 제조된 ADU gel 입자에서는 나타나지 않는 현상으로, 본 연구에서는 broth 용액 제조 시 첨가되는 PVA가 암모니아수와 반응하면서 형성되는 침전물의 영향이거나, 혹은 아

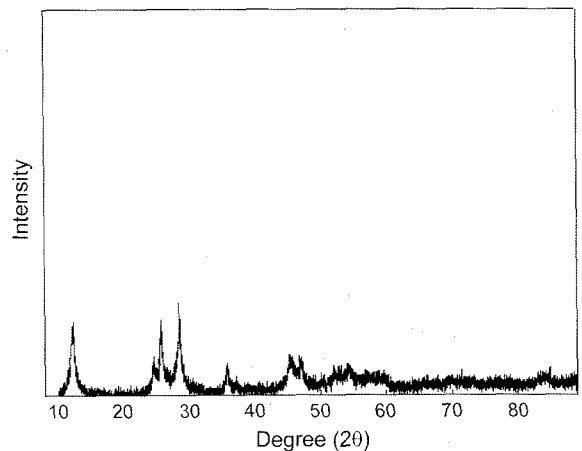


Fig. 5. X-ray diffraction profile of a dried-ADU gel particle.

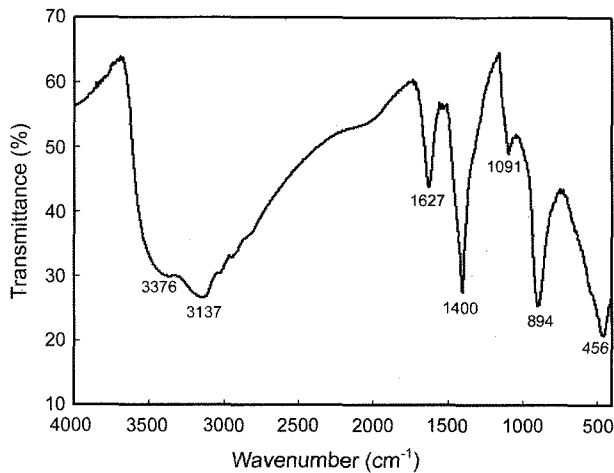
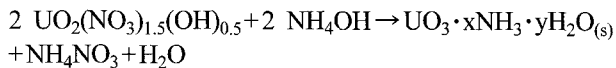


Fig. 6. FT-IR spectrum of a dried ADU compound particle.

래 반응식의 sol-gel 반응으로부터 알 수 있는 것처럼 ADU gel 입자가 제조된 후, 반응 생성물로 형성된 NH_4NO_3 가 세척과정에서 완전 세척되지 못하고 ADU gel 입자에 혼입되어 있는 것으로 예측된다.



실제 NH_4NO_3 시약을 사용해서 XRD 분석을 수행해 보면 동일한 각도에서 peaks들이 나타남을 확인한 결과도 있으나,¹⁷⁾ PVA의 침전에 의한 영향인지 확인된 바 없기 때문에, 추후 이에 대한 연구가 계속될 예정이다.

한편, 제조된 ADU gel 입자의 구성 성분을 확인하기 위하여 건조된 ADU gel 입자를 KBr 분산체를 사용하여 FT-IR 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 6에 간단히 나타내었다. 중간체로 ADU gel 입자를 제조하기 위해 사용되는 원료용액의 구성성분은 UN 용액 [$\text{UO}_2(\text{NO}_2)$] 중의 UO_2^{2+} , H_2O , PVA, THFA, NH_4OH 등으로 구성되어 있다. 반응에 의해 gel 입자가 생성되면 그 입자 내에는 UN 용액으로부터 UO_2^{2+} 와 암모니아수로부터 NH_4^+ 와 PVA 중의 CH_2 , THFA와 물 중의 OH^- , 수화물의 H_2O , 반응으로부터 생성된 NH_4NO_3 중의 NH_4^+ 와 NO_3^- 등의 이온종이 혼재될 것으로 예측된다. 따라서 상기 Fig. 6의 FT-IR peak들이 나타내는 구성성분들을 분석해 보면, 먼저 3367 cm^{-1} 와 3137 cm^{-1} 에서 나타난 peak의 경우를 보면 두 가지 가능성을 생각할 수 있다. 즉 일반적으로 3200 cm^{-1} 과 3500 cm^{-1} 사이에서 나타나는 H-O-H의 stretching과 bending vibration에 의해 broad하게 나타난 peak와 H_2O 가 ADU 침전물에 결정수로서 수화되어 나타나는 peak로 볼 수 있다.

한편, 1400 cm^{-1} 과 1091 cm^{-1} 에서 나타나는 peak들은 NH_4^+ 안에 있는 N-H의 stretching vibration과 U-O의 bending vibration에 의한 것으로 예상되며, 456 cm^{-1} 에 나타난 강

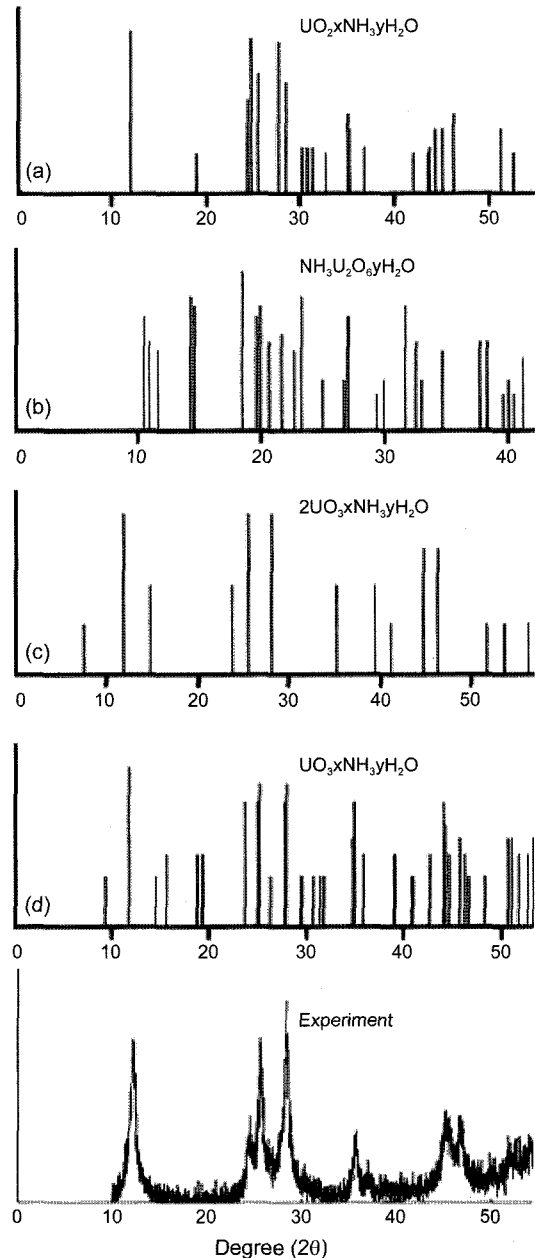


Fig. 7. X-ray profiles for a similar ADU compounds.

한 peak는 U-O의 stretching, 1627 cm^{-1} 의 peak는 PVA가 함유하고 있는 O-H bending vibration에 의한 것으로 예상된다. 무엇보다 건조된 ADU gel 입자는 일종의 external gelation 공정으로 제조된 입자이기 때문에 gelation column 내에 있는 암모니아수 용액중의 암모늄이온들이 ADU gel 입자의 표면으로 혼입되면서 나타나는 현상으로 해석된다.

Fig. 7에 제조된 ADU gel 입자의 XRD pattern을 분석하여 기존의 JCPDS file¹⁸⁾에 존재하는 우라늄 화합물중 본 연구에서 제조된 입자와 유사한 우라늄 화합물을 추출하여 비교하였다. JCPDS에 존재하는 우라늄 화합물과 본 실험의 ADU gel 입자의 pattern이 완전 일치하는 화합

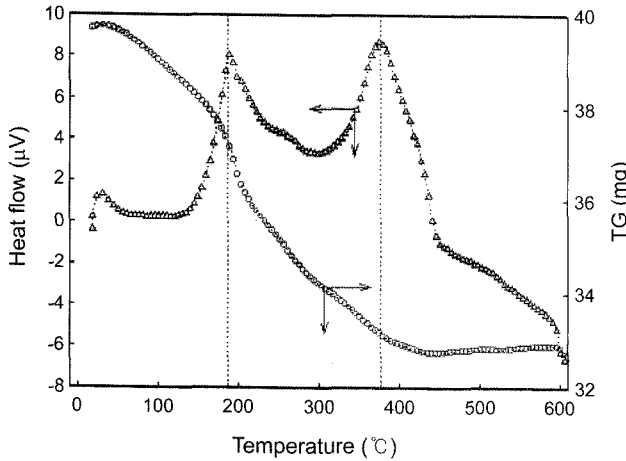


Fig. 8. TG-DTA curves of the dried-ADU gel particle.

물은 없지만, Fig. 7의 D의 경우가 가장 유사함을 알 수 있으며, 이는 기존의 Ringel 등¹⁹⁾에 의해서 알려진 $UO_3 \cdot xNH_3 \cdot yH_2O$ 화합물과 유사한 것으로 판단하고 있으며, 이렇게 제조된 화합물을 열분해하여 최종 UO_2 kernel을 제조할 경우 원하는 물성의 TRISO 입자를 제조할 수 있음을 보고하고 있다.

3.3. ADU Gel 입자의 열처리 특성

상기 실험으로부터 제조된 무정형 형태의 ADU gel 입자($UO_3 \cdot xNH_3 \cdot yH_2O$ 화합물)의 열변화 특성을 파악하기 위해 4%-수소분위기에서 열처리하였다. Fig. 8은 건조된 ADU gel 입자를 650°C까지 열처리하여 얻어진 TG/DTA 곡선을 나타낸 것으로, TG 분석 결과, 450°C 부근까지 무게가 연속적으로 감량되는 것을 알 수 있다. 무게 감량은 140°C 부근까지는 gel 입자에 함유되어 있던 수분의 증발에 의한 것이 주된 요인으로 보이며, 280°C까지의 급격한 무게 감량은 반응생성물인 NH_4NO_3 나 UO_2^{2+} 와 약하게 결합하고 있던 암모니아 염의 분해, 특히 PVA의 열분해에 의한 휘발에 의한 것으로 예측하고 있다. 이러한 현상은 380°C 부근까지 계속되는데, 실제 본 연구의 TG/DTA 분석 결과에 의해서는 건조된 ADU gel 입자의 열분해에 의해 형성되는 상변화 온도범위와 gel 입자 속의 PVA 열분해에 따른 heat flow가 혼합되어 있어 상변화 온도를 예측하기 어렵다.

그러나 기존의 AUC(ammonium uranyl carbonate, $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$) 화합물 혹은 ADU 화합물 $\rightarrow UO_2$ 열분해 연구를 통해 축적된 경험에 의하면 약 170°C 부근에서 화합물이 가지고 있는 수화물과 유기물의 휘발에 의해 무게 감량이 진행된 후 230°C 부근에서 UO_3 화합물로 변환되고, 500~530°C 부근에서 변환된 UO_3 가 상변화를 일으켜 최종적으로 안정한 U_3O_8 으로 변환되어 최종적으로 UO_2 로 환원되는 mechanism을 기초해 볼 때, 본 연구에서

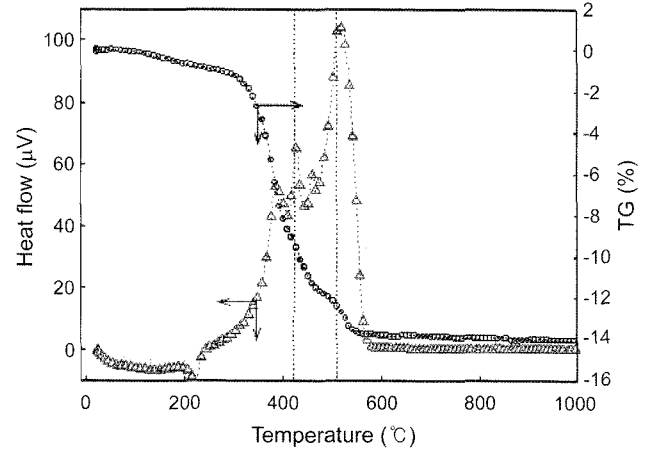


Fig. 9. TG-DTA curves of the PVA thermal decomposition.

제조된 건조 ADU gel 입자 역시 거의 유사한 경로에 의해 열분해 될 것으로 예측된다. 상기의 열분해 과정에 대한 자세한 상변화 특성은 Hallhahl 등에 의해 보고된 바 있다.²⁰⁾

한편, ADU gel 입자 제조 시, 구형 액적 제조를 위해 원료용액에 점도 증진을 위해 첨가제로 들어가는 PVA의 열분해 특성을 확인하여 Fig. 9에 간단히 나타내었다. PVA 물질의 열분해 특성을 확인하는 이유는 앞에서 설명한 ADU gel 입자 제조에서 gel 입자를 구성하는 성분 중 많은 비율을 차지하는 성분으로 이의 열처리 특성을 분석해야만 ADU gel 입자의 열처리 방법을 예측할 수 있기 때문이다. 공기분위기에서 10°C/min으로 PVA 물질을 열분해 한 TG 분석 결과를 보면 300~550°C 범위에서 무게 감량이 크게 일어나는 것을 알 수 있으며, DTA 분석 결과를 보면 420°C와 500°C 부근에서 급격한 발열량을 보이는 것을 관찰할 수 있는데, 이러한 발열량의 변화가 앞에서 설명한 ADU gel 입자의 열분해에서도 동일하게 발생될 것으로 예측되는 바, ADU gel 입자의 열분해에 의한 상변화를 구별하기 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

한편, 열분해 과정에서 얻어진 UO_2 입자의 사진을 Fig. 10에 간단히 나타내었다. Fig. 10은 상기에서 제조된 건조 ADU gel 입자를 4% 수소분위기에서 가열속도를 10°C/min와 1°C/min으로 열처리한 후 시료를 채취하여 stereoscope를 이용하여 촬영한 사진이다. 가열속도가 급격히 진행되는 경우 그림의 A에서 보는 것과 같이 구형입자의 crack 현상이 발생됨을 알 수 있었는데, 이는 앞에서 언급한 ADU gel 입자중의 PVA가 열분해되면서 급격한 발열이 이루어지면서 발생하는 현상으로 해석되었다. 따라서 이를 확인하기 위해 동일한 가열방법으로 고정하고 가열속도를 1°C/min로 처리한 B의 경우, crack 현상이 발생되지 않았음을 확인하였으며, 현재 가열속도를 점진적으

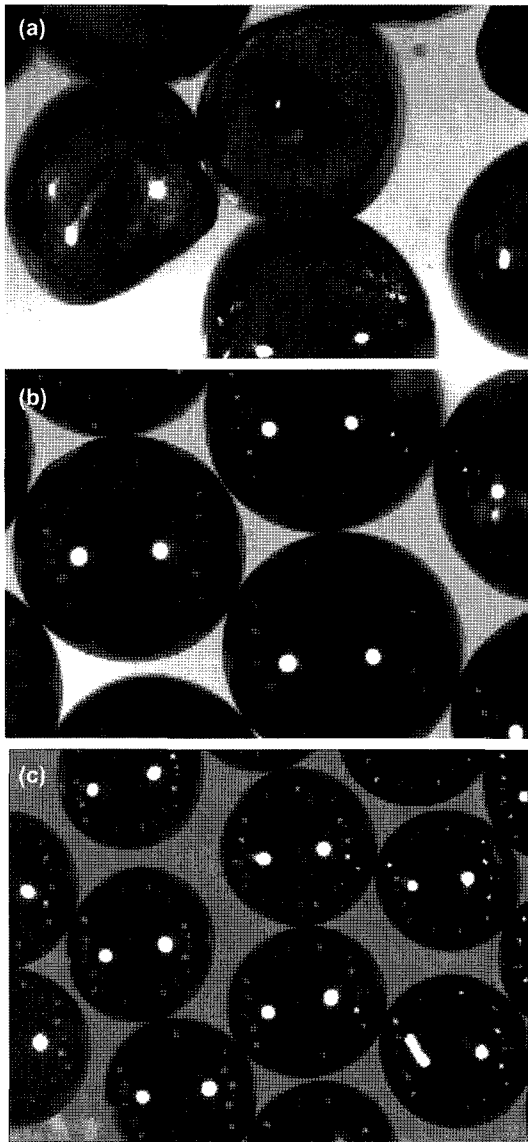


Fig. 10. Cracking phenomena according to heating rate ((a) 10°C/min, (b) 1°C/min, and (c) 3°C/min).

로 상승시켜 열분해후 시료를 채취하여 crack 여부를 확인한 결과 3°C/min 속도에서 열분해 방법을 적절히 조절하는 경우 crack 없이 열처리 할 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

차세대 원자로로 각광받고 있는 고온가스로 핵연료 입자 제조 중간물질인 ADU gel 입자 제조, 물성분석, 열처리 특성 등을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. U_3O_8 분말의 질산 용해로부터 UN 용액을 제조하였으며, 제조된 UN 용액에 PVA 및 THFA 등을 혼합하여 broth 용액을 만들고, 이를 vibrating nozzle system에서 20~30 ml/min 유량으로 100~200 Hz frequency를 사용하여 거

의 동일한 크기의 구형의 ADU gel 입자를 제조할 수 있었다.

2. 제조된 우라늄 화합물의 물성을 FT-IR로 분석하여 구성성분을 확인하고, XRD와 JCPDS file로 결정구조 등을 확인한 결과, 건조된 ADU gel 입자는 $UO_3 \cdot xNH_3 \cdot yH_2O$ 화합물과 유사한 것으로 판명되었다.

3. 제조된 ADU gel 입자를 4%- H_2 분위기에서 배소, 환원시킨 결과, 온도증가에 따라 $UO_3 \rightarrow U_3O_8 \rightarrow UO_2$ 로 형태로 상변화가 진행되는 것으로 예측되며, 가열방법을 개선할 경우 3°C/min의 가열속도까지 crack 없이 열처리할 수 있었다.

Acknowledgment

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. W. Chang, "Status of Hydrogen Production by Nuclear Power," KAERI/AR-600/2001, KAERI (2001).
2. DOE-2004, "Nuclear Hydrogen R&D Plan," Revision B, February (2004).
3. INEEL/EXT-05-02581, "Next Generation Nuclear Plant Research and Development Program Plan," Idaho National Engineering and Environmental Laboratory (2005).
4. P. Lako, A. Stoffer, and M. Beeldman, "Economics and Market Potential of the Modular High Temperature Reactor in the Netherlands," ECN-R-95-012 (1995).
5. A. W. Mehner, W. Heit, K. Rollig, H. Ragoss, and H. Muller, "Spherical Fuel Elements for Advanced HTR Manufacture and Qualification by Irradiation Testing," *J. Nucl. Mat.*, **167** 9-18 (1990).
6. X. Fu, T. Liang, Y. Tang, Z. Xu, and C. Tang, "Preparation of UO_2 Kernel for HTR-10 Fuel Element," *J. Nucl. Sci. and Tech.*, **41** [9] 943-49 (2004).
7. P. A. Hass, C. C. Haws, Jr. G. Kitts, and A. D. Ryon, "Engineering Development of Sol-Gel Processes at ORNL," ORNL/TM-1978 (1968).
8. G. Brambilla, P. Genontopulos, and O. Neri, "The SNAM Process for the Preparation of Ceramic Nuclear Fuel Microspheres: Laboratory Studies," *Energ. Nucl. (Milan)*, **17** 17-24 (1970).
9. M. Kaduer and J. Baier, "Production of Fuel Kernels for High-Temperature Reactor Fuel Elements," *Kerntechnik*, **18** 413-20 (1976).
10. J. B. W. Kanji, A. J. Noothout, and O. Votocik, "The KEMA U(VI)-Process for the Production of UO_2 Microspheres," IAEA-161, IAEA, Vienna (1974).
11. M. H. Lloyd, K. Dischoff, K. Peng, H. U. Nissen, and R. Wessicken, "Crystal Habit and Phase Attribution of U(VI) Oxides in Gelation Process," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38** 1141-47 (1976).

12. H. Huschka, M. Kadner, R. Forthmann, and E. Zimmer, "Kernel Fabrication for Different Fuel Cycles in Germany," IAEA-161, Sol-Gel Processes for Fuel Fabrication, Proceedings of a Panel on Sol-Gel Processes for Fuel Fabrication, IAEA Held in Vienna (1973).
13. D. H. Charles, "Uranium Production Technology," Van Nostrand (1959).
14. P. G. Alfredson, "Development of Processes for Pilot Plant Production of Purified Uranyl Nitrate Solution," AAEC/E-334, Australia (1975).
15. M. Shabbir and R. G. Robins, "Kinetics of the Dissolution of Uranium Dioxide in Nitric Acid II," *J. Appl. Chem.*, **19** 52 (1969).
16. Q. I. Stuart and T. L. Whateley, "Composition and Structure of Ammonium Uranates," *J. Inorganic Nucle. Chem.*, **31** 1639-47 (1968).
17. K. C. Jeong, Y. K. Kim, S. C. Oh, and Y. W. Lee, "Spherical UO_3 Gel Preparation Using the External Gelation Method(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** 729-36 (2005).
18. R. Jenkins and W. F. McClune, "JCPDS Powder Diffraction File, Inorganic Phases, International Centre for Diffraction Data," Park Lane, PA, USA (1986).
19. H. D. Ringel and E. Zimmer, "The External Gelation of Thorium Process for Preparation of ThO_2 and $(Th,U)O_2$ Fuel Kernels," *Nucl. Tech.*, **45** 287-98 (1979).
20. L. Halldahl and M. Nygren, "Thermal Analysis Studies of the Reaction Occurring during the Decomposition of AUC in Different Atmosphere," *J. Nucl. Mat.*, **138** 99-106 (1986).