

열·기계적 처리가 simulate UO<sub>2</sub> 분말의 성질에 미치는 영향에 대한 연구

송근우, 김봉구, 이정원, 배기광, 양명승, 박현수  
한국원자력연구소

요 약

연소도 33 MWD/kgU에 해당하는 simulate UO<sub>2</sub> 소결체를 제조하여, 산화 (대기중 400℃), 고온산화 (대기중 1100℃), 환원 (수소분위기 600℃)을 차례로 실시하였다. 이 분말을 다시 산화/환원 처리를 반복하면서 분말의 크기, 비표면적, morphology를 조사하였다. 분말의 비표면적은 고온산화에 의해서 크게 감소했다가 산화/환원 cycle이 반복될수록 증가하는 경향을 보인다. attrition 분쇄에 의해서 분말의 비표면적은 매우 커지며, 그 증가폭은 산화/환원 cycle이 많아질수록 커진다. 고온산화 후 산화/환원 cycle을 2회 반복했을때 소결밀도가 가장 높았다.

1. 서론

UO<sub>2</sub> 핵연료가 연소할때 형성되는 핵분열 생성물질은 거의 모두가 소결체 안에 잔류한다. 핵분열 생성물은 핵연료의 열전도도, 산소 포텐셜 등에 영향을 주기 때문에 핵연료 성능 뿐만 아니라 사용후 핵연료의 저장 관점에서 매우 중요하다. 현재까지의 연구 결과에 따르면[1], 원소에 따라서 기체 bubble, 고용체, 산화물, 금속 상태로 존재한다.

사용후 핵연료를 취급할 경우 특수한 시설과 기술 그리고 시간과 인력이 많이 필요하기 때문에 이것을 모사하는 (simulate) UO<sub>2</sub>로써 예비 연구를 수행하는 경우가 많다. Simulate UO<sub>2</sub>는 UO<sub>2</sub>에 원하는 연소도 및 연소 조건에 맞도록 핵분열 생성물을 첨가해서 만들고 있다. 사용후 핵연료 저장조건에서 저온 산화 또는 leaching 연구에 simulate UO<sub>2</sub>의 사용이 비교적 활발하다. 최근에는 simulate UO<sub>2</sub>의 열전도도와 존재하는 phase에 대한 연구가 발표되었다[2]. Simulate UO<sub>2</sub>는 사용후 핵연료와 여러가지 점에서 차이가 있음에도 불구하고, 실험이 용이하다는 장점 때문에 점차 연구가 확대될 것으로 판단된다.

UO<sub>2</sub> (이론밀도:10.96 g/cm<sup>3</sup>)가 산화되면 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (이론밀도:8.4 g/cm<sup>3</sup>)으로 변하는데, 여기에 수반되는 부피팽창 때문에 UO<sub>2</sub> 소결체나 분말이 깨지거나 균열이 형성된다. 따라서 산화 그리고 환원을 반복하면 소결성 있는 UO<sub>2</sub> 분말을 얻을 수 있다. 가장 적합한 산화 조건은 대기중 400~500℃ 이고[3], U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 환원 조건은 수소분위기 550~700℃로 알려져 있다[4].

경수로에서 연소된 핵연료를 다시 중수로에서 연소시키는 핵연료 주기가 연구되고 있다 [5]. 이 핵연료 주기를 실현하기 위해서는 사용후 UO<sub>2</sub> 소결체를 산화/환원 처리하여 소결성 있는 (UO<sub>2</sub>+FP) 분말을 제조하는 기술을 개발하는 것이 필요하다. 본 논문에서는 simulate UO<sub>2</sub>를 사용해서 산화/환원 열처리 그리고 attrition 분쇄가 분말의 성질에 미치는 영향을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

가압경수로에서 33 MWD/kgU 까지 연소된 후 10년 저장한 핵연료를 모사하기 위해서, ORIGEN-2 코드로 fission products 양을 계산하였다[6]. Fission products 중에서 기체나 휘발성이 큰 원소를 배제하고 함량이 높은 11 개 원소를 선정하여 (표 1), 산화물 형태로 첨가하였다 (Ba은 carbonate). 11 개 원소를 유봉과 유발을 이용해서 분쇄하고  $UO_2$  분말과 혼합한 후, attritor에서 습식 분쇄하였다. Simulate 분말을 건조한 후 성형압력  $3 \text{ t/cm}^2$  으로 성형하고 수소 분위기에서  $1700^\circ\text{C}$  4 시간 소결하였다. 소결밀도는  $10.4 \text{ g/cm}^3$  이다.

Simulate 핵연료 소결체를 대기중  $400^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 산화해서  $U_3O_8$  분말을 준비하고 다시 고온산화/환원 (1 cycle), 산화/환원 (2 cycle), 산화/환원 (3 cycle), 산화/환원 (4 cycle) 을 차례로 반복 처리하였다. 여기서 고온산화는  $1100^\circ\text{C}$  대기중 2 시간 처리를, 환원은  $600^\circ\text{C}$  수소분위기 2 시간 처리를, 산화는  $400^\circ\text{C}$  대기중 2 시간 처리를 의미한다. 매 cycle 및 각각의 산화/환원 후 분말의 성질을 측정하였다. 분말의 크기 분포는 laser light scattering method, 분말의 비표면적은 B.E.T. 방법으로 측정하였고, 분말의 morphology는 주사 전자현미경으로 관찰했다.

매 cycle에서 얻은 분말을 attrition 분쇄하고 분말의 성질을 동일한 방법으로 측정하였다. 분쇄된 분말을 성형하고 (성형압  $3 \text{ t/cm}^2$ ), 소결 ( $1700^\circ\text{C}$ , 4 시간, 수소 분위기) 하였다. 소결체의 밀도는 물 침적법으로 측정하였다. 소결체를 연마하여 미세조직을 관찰하였고, 결정립 크기를 직선 교차법으로 구했다.

## 3. 결과 및 고찰

Simulate  $UO_2$  소결체를 산화/ 고온산화/ 환원 (1 cycle), 산화/환원 (2 cycle), 산화/환원 (3 cycle), 산화/환원 (4 cycle) 으로 차례로 처리하면서 각각의 단계에서 얻은 분말의 평균 크기를 그림 1 에 보였다. 소결체를 처음 산화하면 분말의 입자크기는  $3 \mu\text{m}$ 이고, 고온산화에 의해서 입자 크기가 매우 증가한다( $12.7 \mu\text{m}$ ). 이것은 고온산화 중에 입자와 입자 사이에 결합이 일어났기 때문이다. 그 다음 환원을 하면 입자가 깨지면서 크기가 감소한다. 2 cycle 산화/환원 중에 입자크기는 계속 감소한다. 그러나 3 cycle과 4 cycle에서는 산화/환원 중에도 입자 크기가 증가하는 경향을 보였다.

산화/환원 중에 분말의 성질 관점에서 두가지 상반되는 현상이 일어날 수 있다. 첫째로,  $UO_2$ 가 산화되면  $U_3O_8$ 으로 변하며 이 때 상변태가 일어나면서 약 32 % 부피팽창이 수반되고, 이러한 팽창이 인장응력을 발생시켜서 소결체 혹은 분말이 깨어지거나 균열이 형성된다. 한편  $U_3O_8$ 에서  $UO_2$ 로 환원될때는 부피감소가 수반되는데, 여기서 기인하는 압축응력 때문에 분말이 깨어지거나 균열이 형성된다. 둘째로, 산화/환원 온도에서 분말 사이의 결합이 형성되어 입자가 성장 (particle coarsening) 하는 현상이다. 첫번째 현상은 입자 크기에 관계

없이 일어나고, 두번째 현상은 입자 크기가 작아질수록 현저해진다. 그림 1에서 3 cycle과 4 cycle에서 입자 크기가 증가하는 이유는 2 cycle 후 미세해진 분말이 다음의 산화/환원 중에 서로 결합하기 때문으로 생각된다.

분말의 비표면적을 그림 2에 나타냈다. 소결체를 산화시켜서 얻은 분말의 비표면적은 1.2 m<sup>2</sup>/g이고, 고온산화에 의해서 0.1 m<sup>2</sup>/g으로 급격히 감소한다. 이 분말을 환원하면 비표면적이 0.7 m<sup>2</sup>/g으로 증가한다. 2 cycle 중 산화/환원에 의해서 분말의 비표면적은 계속 증가한다. 3 cycle 중 산화에 의해서는 비표면적이 매우 증가하고 반면 환원에 의해서는 감소한다. 4 cycle 중에도 3 cycle과 동일한 경향을 볼 수 있다. 전반적으로 cycle이 반복될수록 분말의 비표면적은 증가한다. 이러한 경향은 순수 UO<sub>2</sub>에서도 관찰되었다[7]. 분말의 입자 크기가 3 cycle과 4 cycle에서 커짐에도 불구하고 (그림 1), 분말의 비표면적이 증가하는 이유는 입자 안에 미세한 균열들이 형성되기 때문이다.

매 산화/환원 cycle 후 attrition 분쇄한 분말의 입자 크기를 분쇄 전과 비교하여 그림 3에 보였다. Cycle 수에 관계없이 약 4 μm 입자가 약 1 μm 입자로 분쇄된다. 그리고 cycle 수가 많아지더라도 분쇄된 입자 크기는 작아지지 않고 오히려 약간 증가하는 경향을 보인다. Attrition 분쇄후 분말의 비표면적을 그림 4에 보였다. 분말의 비표면적은 분쇄에 의해서 크게 증가하여 1 cycle 후에도 2 m<sup>2</sup>/g 이상이 되며 그 증가폭은 cycle 수가 많을수록 커지는 경향을 보였다.

분쇄된 분말을 성형 소결했을때 성형밀도와 소결밀도를 그림 5에 보였다. 성형성은 1 cycle 후 분쇄된 분말이 제일 높았고, 소결성은 3 cycle 후 분쇄된 분말이 제일 높았다. 그런데 모든 소결밀도는 10.50 g/cm<sup>3</sup> 이상 으로서 매우 높은 편 이라고 생각된다. 결정립 크기는 모두 7~8 μm 로서 현재 UO<sub>2</sub> 소결체와 유사한 값을 보였다.

#### 4. 결 론

1) 1 cycle 중 고온산화 (대기중, 1100℃, 2 시간)는 분말의 입자성장을 초래하고 비표면적을 크게 떨어뜨린다.

2) 산화/환원 cycle이 반복될수록 분말의 비표면적이 증가하는 이유는 입자의 미세화 때문이 아니라 입자 안에 미세한 균열들이 형성되기 때문이다.

3) 분쇄에 의한 분말의 비표면적 증가량은 cycle이 많아질수록 크다.

4) 고온산화 후 산화/환원 cycle을 추가로 2 회 실시했을때, 소결밀도가 가장 높았다.

참고문헌

- [1] H. Kleykamp, J. Nucl. Mater. 131 (1985) 221.
- [2] P.G. Lucuta et al, J. Nucl. Mater. 178 (1991) 48.
- [3] M. Iwasaki and N. Ishikawa, J. Nucl. Mater. 36 (1970) 116.
- [4] W.R. De Hollander, HW-46685 (1965).
- [5] 박현수 외, KAERI/RR-1244/92 (1992).
- [6] M.J. Bell, ORIGEN-2 Code, ORNL-TM 4397 (1973).
- [7] 양명승 외, KAERI/RR-1311/93 (1993).

표 1. Simulate UO<sub>2</sub>의 첨가제 함유량 (연소도 33 MWD/kgU)

elements	concentration (ppm/g U)
U	balance
Ce(+Pu,+Np)	11760
Nd(+Sm,+Pr)	5450
Mo	3220
Zr	3450
Ru(+Tc)	3160
Ba	1390
La	1220
Sr	910
Pd	1210
Y	470
Rh	420
total	32660

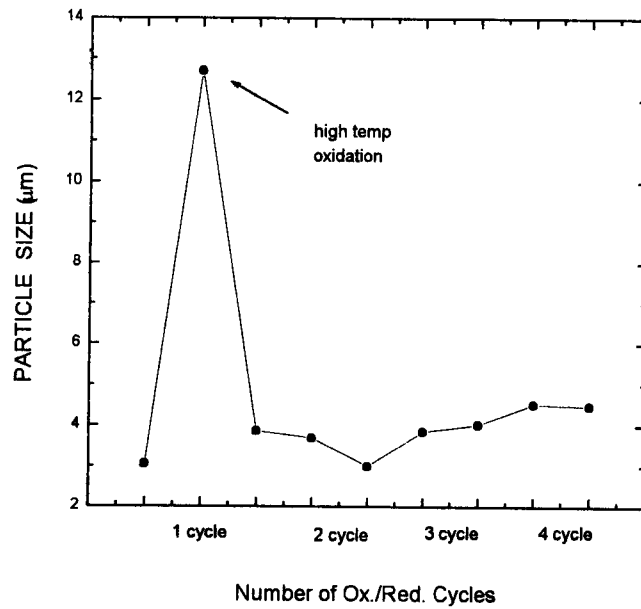


Fig. 1. Particle size variation during ox./red. cycles

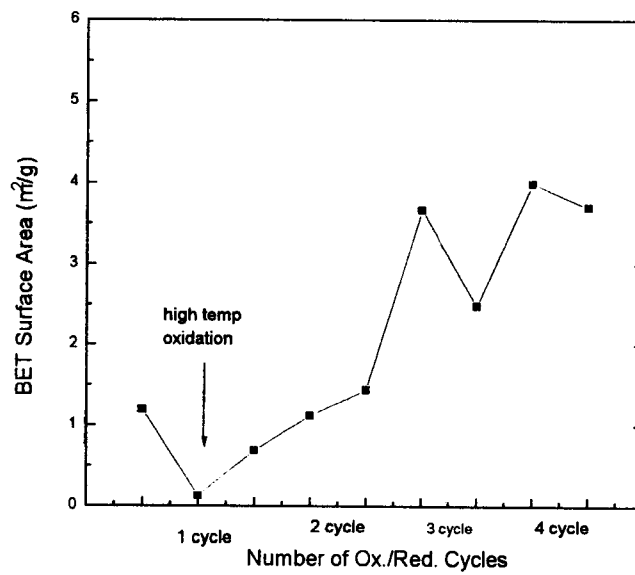


Fig. 2. BET Surface Area Variation during Ox./Red. Cycles

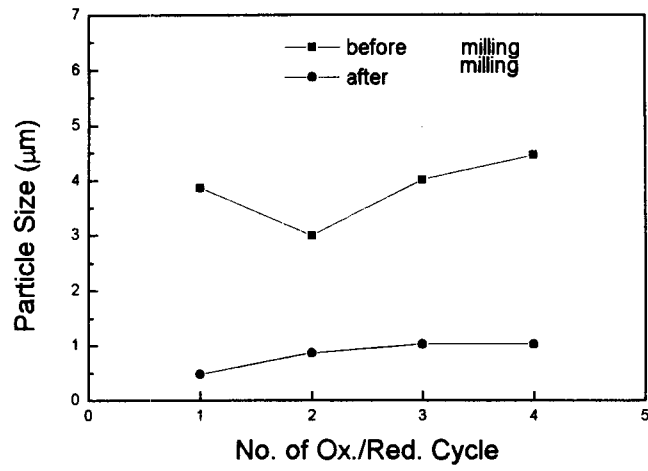


Fig.3. Particle size reduction due to milling

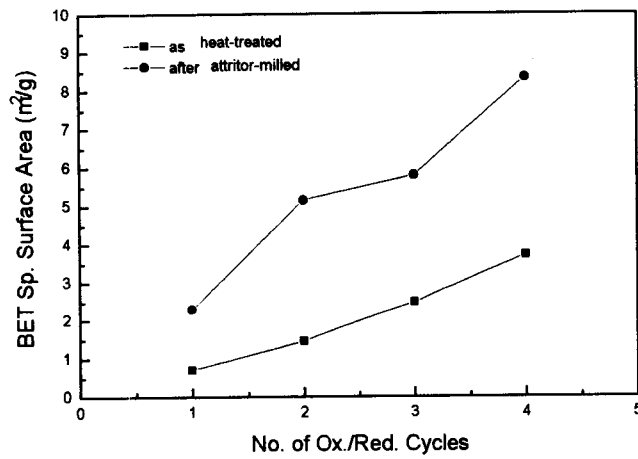


Fig.4. Increase in surface area due to milling

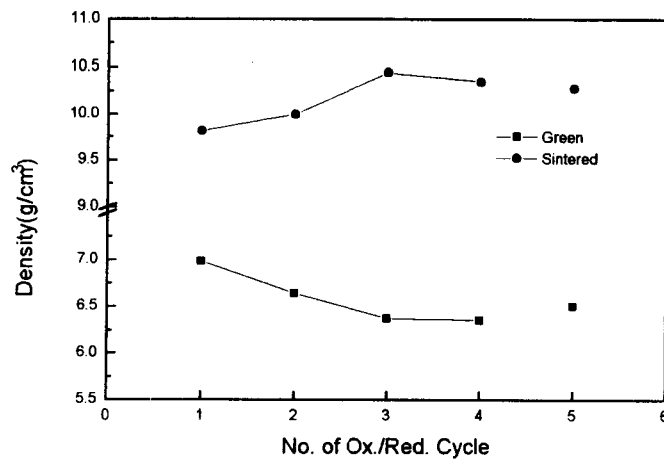


Fig. 5. Dependence of green and sintered density on ox./red. cycles