

습식 및 건식법에 의한 모의 사용후핵연료의 O/M비 측정

최계천* · 이창현 · 김원호
한국원자력연구소, 원자력화학연구팀
(2003. 2. 4 접수, 2003. 3. 28 승인)

The measurement of oxygen and metal ratio of simulated spent fuels by wet and dry chemical analysis

Ke Chon Choi*, Chang Heon Lee, Won Ho Kim
Korea Atomic Energy Research Institute
Dukjin-dong 150, Yusong, Taejon, 305-353, Korea
(Received Feb. 4, 2003, Accepted Mar. 28, 2003)

요 약 : 고온 건식공정의 사용후핵연료 산화분말 (U_3O_8)과 경·중수로 연계 핵연료 제조공정의 UO_2 소결체 물성 이해에 필요한 Oxygen/Metal 비를 습식 및 건식 분석방법으로 측정하였다. UO_2 분말에 핵분열생성물 원소의 산화물을 일정량 첨가하고 $1,700\text{ }^\circ\text{C}$ 의 수소분위기에서 소결시켜 $20,000\sim 60,000\text{ MWd/MtU}$ 연소도 범위의 사용후핵연료와 화학조성이 유사한 모의 사용후핵연료를 제조하였다. 습식법에 의한 O/M 비 측정을 위하여 혼합산 (10 M HCl : 8 M HNO_3 , 2.5:1 V/V)에 의한 가압산분해법으로 모의 사용후핵연료를 용해하고 우라늄과 핵분열생성물 원소를 추출 크로마토그래피로 분리한 후 금속원소의 총량을 유도결합플라스마 원자방출분광분석법으로 결정하였다. 또한 UO_2 가 산화될 때의 무게변화를 열중량 무게분석법 (thermogravimetric)으로 측정하여 O/M비를 계산하고 습식법으로 얻은 결과와 비교하였다. $Mo_{0.4}\text{-}Ru_{0.4}\text{-}Rh_{0.1}\text{-}Pd_{0.1}$ 합금이 O/M비 측정에 미치는 영향을 조사하였다.

Abstract : Oxygen to metal ratio has been measured by wet and dry chemical analysis to study the properties of sintered UO_2 pellets and U_3O_8 in the lithium reduction process of spent pressurized water reactor fuels. Uranium dioxide pellets simulated for the spent PWR fuels with burnup values of $20,000\sim 60,000\text{ MWd/MtU}$ were prepared by mixing UO_2 powder and oxides of fission product elements, pelleting the powder mixture and sintering it at $1,700\text{ }^\circ\text{C}$ under a hydrogen atmosphere. For wet chemical analysis, the simulated spent fuels were dissolved with mixed acid (10 M HCl : 8 M HNO_3 , 2.5 : 1, v/v) using acid digestion bomb technique. The total amount of uranium and fission products added in the simulated spent fuels were measured using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Weight change of the simulated fuel during its oxydation was measured by thermogravimetry

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)42-868-2471 Fax : +82+(0)42-868-8148
E-mail : nkchoi@kaeri.re.kr

and then the O/M ratio result was compared to that obtained by wet chemical analysis. Influence of $\text{Mo}_{0.4}\text{-Ru}_{0.4}\text{-Rh}_{0.1}\text{-Pd}_{0.1}$, quaternary alloy, on the determination of O/M ratio was investigated.

Key words : simulated spent PWR fuel, O/M ratio, wet chemistry, thermogravimetry

1. 서 론

원자력 에너지의 이용을 향상과 자원의 재활용 측면에서 사용후핵연료의 처분과 처리에 관련된 연구가 세계 여러 나라에서 뿐만 아니라 국내에서도 이미 수년 전부터 활발하게 수행되고 있다.^{1,4} 사용후핵연료 처분의 경우 수조에서 냉각된 사용후핵연료는 중간 저장단계로 공기 중에서 건식 저장하게 된다.^{5,6} 이 때 사용후핵연료 (UO_2)는 공기 중에서 U_3O_8 로 산화하게되며 산화에 의한 부피 팽창은 펠렛과 피복관에 손상을 입히게 되어 방사성 물질의 유출로 인한 오염 확산 등 사용후핵연료의 저장관리에 문제점을 야기할 수 있다.⁷ 따라서 사용후핵연료 처분 및 처리 연구에서 사용후핵연료의 산화거동과 산화상태를 결정할 수 있는 O/M비 측정에 관한 연구가 필요하다.⁸ 또한 핵연료의 제조공정 분야에서도 혼합핵연료의 재료물성에 관한 정보는 원자로의 가동 시 핵연료의 노내성능을 이해하는데 매우 중요하다. 특히 핵연료의 열전도도와 O/M 비와는 밀접한 관계가 있으며 사용전 후의 핵연료에 대한 O/M비를 측정하여 건전성을 판단할 수 있는 자료로 활용할 수 있다.

O/M비의 측정에 흔히 사용되는 방법은 열 중량 무게 분석법으로서 두 가지 방법으로 접근 할 수 있는데 첫 번째는 바닥상태를 MO_2 를 기준 점으로 정하고 1,250 °C의 고온으로 가열시켜 산화(Hyperstoichiometric oxides, MO_{2+x})시킨 후 변화된 무게를 측정하여 O/M비를 계산하는 방법과 초기상태의 시료를 850 °C에서 3시간 동안 가열하여 M_3O_8 의 산화물로 만든 후 2시간이상 850 °C로 유지시킨 다음 데시케이터에서 냉각(Hypostoichiometric oxides, MO_{2-x}) 시킨 후 변화된 무게를 측정하는 방법이 있다.⁹ 전자의 경우 MO_2 의 형태에서 산화될 때 증가되는 무게를 측정하는 방법으로 0.5~1.0 g 정도의 시료가 필요하며 후자의 경우 M_3O_8 의 산화물로 만든 후 이것을 기준으로 결핍된 산소를 결정하는 방법으로 측정 시에 10 g 이상의 시료가 요구된다.¹⁰ 이와 같이 시료의 기준상태를 양론적으로 결정한 다음 열을 가하여 무게의 증감으로부터 O/M비를 계산하는 방법은 시료의 화학적 처

리 과정 없이 직접 무게 변화를 측정할 수 있는 장점이 있을 수 있으나 감응도가 좋지 않고 측정 시에 많은 양의 시료가 필요하며 시료의 산화전후 성분원소에 대한 거동이 명확히 밝혀져 있어야 한다. 또한 시료의 형태가 고 방사성물질인 경우 방사선을 차폐시킬 수 있는 납셀 내에 가열로를 설치해야하는 어려움이 있다. 두 번째 방법은 기존의 시료를 용해시킨 후 성분원소를 분석한 다음 이들의 원소에 대한 열역학적 안정한 상태의 산화물로부터 산소의 양을 계산하는 방법이다. 이 방법은 성분원소를 분석하기 위하여 용해, 분리 및 측정 등 여러 단계의 습식 분석과정이 요구되므로 방사성폐기물을 양산하는 단점이 있으나 적은 양의 시료로도 O/M비 측정이 가능하고 시료 내에 함유되어 있는 미량의 금속원소까지 정량분석이 가능하며 건식법에서 무시되기 쉬운 미량 금속의 영향까지 보정하여 줄 수 있다. 특히 고 방사성 핵물질의 경우 취급할 수 있는 양이 극히 제한적이며 실제 측정해야할 시료의 형태가 고 방사성 핵연료임을 고려하면 습식법에 의한 O/M비 측정이 적합한 방법으로 판단된다.

I. R. McGowan¹⁰ 등은 혼합 핵연료 (UO_2+PuO_2)의 소결 전과 후에 대한 O/M 비를 측정하는 방법으로 시료를 일정한 온도로 가열시킨 후 기준상태를 MO_2 나 M_3O_8 로 변환시킨 다음 공기분위기에서 1,250 °C로 산화시켜 무게 변화를 측정하는 방법으로 O/M비를 측정하였다. I. G. Jones¹¹ 등은 Hyperstoichiometric oxides (UO_{2+x})에 대한 시료를 850 °C의 CO 분위기에서 환원시켜 stoichiometric oxides ($\text{UO}_{2.00}$)로 될 때 시료 내에 함유된 여분의 산소와 결합한 CO_2 의 양을 측정하여 O/M 비를 계산하는 방법을 제안하였다.

사용후핵연료의 경우 연소도가 클수록 핵분열생성물과 핵분열생성-합금의 함유량도 함께 증가하게 되므로 습식법에 의한 O/M비 측정에 미치는 영향을 고려해야 한다.¹² 본 실험에서는 20,000~60,000 MWd/MtU 연소도 범위의 사용후핵연료에 함유되어있는 핵분열생성물의 함량을 Origen2 전산 코드로 계산한 후 열역학적으로 안정한 산화상태를 유지하는 핵분열생성물 원소의 산화물

(Ba, Sr, Cd, Ce, La, Nd, Eu, Sm, Gd, Pr)을 UO_2 분말에 일정량 첨가하여 사용후핵연료와 유사한 형태의 모의 사용후핵연료 (UO_2 pellet)를 제조하여 정량분석하고 우라늄과 첨가한 핵분열생성물 원소 대비 산소의 양을 계산하여 O/M비를 결정하였다.

2. 실험

2.1 시약

유사 핵분열생성물을 제조하기 위하여 MoO_3 (99.95%), BaO (99.5%), CdO (99.5%), Sm_2O_3 (99.9%), La_2O_3 (99.9%), Nd_2O_3 (99.9%), Y_2O_3 (99.9%), Gd_2O_3 (99.9%), SrO (99.5%), CeO_2 (99.5%)의 ALDRICH사 제품을 정제 없이 사용하였다. 소결체용 수소와 TGA용 산소는 99.99%이상의 고 순도 제품을 사용하였다.

2.2 기기 및 장치

산화에 의한 무게 변화를 조사하기 위하여 Setaram TGA (France)사의 열중량분석기 (The-thermogravimeter)를 사용하였다. Sample boat의 용량은 100 mg, electronic microbalance의 감응도는 1 μg 이다. 모의 사용후핵연료를 용해시키기 위하여 Berhof사 (Germany)의 가압산 분해 장치를 사용하였고 성분원소의 정량에는 ICP-AES (Jovin Yvon, France)를 이용하였다. 합금의 성분분석 확인에는 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer, JXA-8600, JEOL Co., France)를 이용하였다.

2.3 모의 사용후핵연료 펠렛의 제조

20~60 GWD/MTU 연소도 범위의 사용후핵연료를 대상으로 Origen 2 전산 코드로 핵분열생성물의 함량을 계산하고 핵분열생성물 원소의 산화 분말과 UO_2 분말을 glove box 안에서 agate mortar를 사용하여 30분 이상 갈아준 후 80 $^{\circ}C$ 진공에서 20 시간이상 건조시켜 수분을 제거하였다. 건조된 혼합 분말을 2 t으로 압축하여 펠렛으로 만들고 1700 $^{\circ}C$ 수소 분위기에서 12시간 소결시킨 후 1200 $^{\circ}C$ 에서 12시간 annealing시켰다.

2.4 $Mo_{0.4}-Ru_{0.4}-Rh_{0.1}-Pd_{0.1}$ Alloy의 제조

순도 99.9%의 Mo (0.4 g), Ru (0.4 g), Rh (0.1 g) 및 Pd (0.1 g)을 40:40:10:10 wt%로 섞은 후 혼합분말을 미

세 분말이 될 때까지 agate mortar를 이용하여 갈아 준 다음 0.25 g씩 취하여 2 t 압력 하에서 펠렛을 제조하고, 펠렛을 water-cooled 구리 시료홀더에 넣고 1,700 $^{\circ}C$ 의 Ar. Arc furnace를 이용하여 3번 반복하여 녹여서 합금을 제조하였다.

2.5 우라늄과 핵분열생성물 원소의 분리

10 mg의 우라늄이 함유되어 있는 모의 사용후핵연료를 6 M의 HNO_3 10 mL를 가하여 용해시킨 다음 증발 건조한다. 용리액의 매질을 4 M HNO_3 으로 바꿔주기 위하여 4 M HNO_3 1 mL를 가하여 증발 건조 하고 한번 더 반복한다. 폴리에틸렌 깔럼에 Amberlite TBP/XAD-16 침윤 수지를 충전시키고 용리액을 10~11 min/mL로 용리시킨 다음 ICP-AES로 성분원소를 분석하였다.¹³

2.6 열무게측정법에 의한 O/M 비 측정

모의 사용후핵연료를 글러브 상자 안에서 분쇄한 다음 80 $^{\circ}C$ 이하의 온도에서 24시간 이상 건조시킨다. 60~80 mg의 건조 시료를 시료 보트에 취하고 600 $^{\circ}C$ 공기분위기 에서 30분간 유지시킨 다음 실온에서 식힌 후 무게 증가량을 측정하여 아래 식에 따라 O/M비를 계산한다.

$$O/M = 2.00 + [M(W_2 - W_1) / 16(W_1)] \dots\dots\dots(1)$$

식에서 M: Molecular weight stoichiometric dioxide

W_1 : Weight of the sample

W_2 : Weight after conversion to the reference state

3. 결과 및 고찰

3.1 모의 사용후핵연료의 제조 및 소결체의 성분분석

20,000~60,000 MWd/MtU 연소도 사용후핵연료에 함유되어 있는 핵분열생성물의 함량을 Origen 2 전산코드로 계산하고 진공 건조시킨 UO_2 분말에 핵분열생성물 원소의 산화물을 일정량 첨가한 후 1700 $^{\circ}C$ 수소분위기에서 24시간 소결하였다. 소결체내에 함유된 희토류 원소에 대한 분석방법으로 TBP 용매추출법과 TBP/XAD-16 추출 크로마토그래피로 분석하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 Y이나 Nd, Mo에 대한 회수율의 경우 TBP/XAD-16 추

Table 1. Comparison of fission products in simulated spent fuel by T.B.P extraction method and T.B.P XAD-16 chromatography

Element	TBP XAD-16 Chromatography			TBP Extraction		
	Add (ug/mL)	Found (ug/mL)	Recovery(%)	Add (ug/mL)	Found (ug/mL)	Recovery(%)
U	104.2	89.26	85.7	100.0	85.5	85.5
Mo	0.50	0.49	98.0	100.0	88.0	88.0
Cd	0.50	0.49	98.0	1.0	0.9	90.0
Ba	0.50	0.50	100.0	20.0	18.5	92.5
Y	0.50	0.49	98.0	7.0	4.8	68.6
Gd	0.50	0.50	100.0	1.0	1.1	110.0
Zr	0.50	0.48	96.0			
Eu	0.50	0.49	98.0	1.0	0.8	80.0
Nd	0.50	0.55	98.0	50.0	33.8	67.6
Ce	0.50	0.48	96.0	30.0	25.3	84.3
Sr	0.50	0.49	98.0	10.0	9.1	91.0
Sm	0.50	0.50	100.0	10.0	8.4	84.0
La				15.0	12.8	85.3

출 크로마토그래피가 용매추출방법보다 좋은 결과를 나타내었다. 소결체에 첨가한 핵분열생성물이 분쇄 및 혼합공정을 거쳐 pelletizing 시킨후 소결되는 과정에서 변화가 예상되는 성분원소의 함량을 TBP/XAD-16 추출 크로마토그래피로 분리 후 ICP-AES로 정량하였으며 분석결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Composition of fission products in simulated spent fuel

Element	Added (mg/gU)*	Sintered(at H ₂ ,1700 °C)	
		Before (mg/gU)	After(mg/gU)
BaO	1.12	0.87	0.78
CdO	0.32	0.09	0.08
SrO	1.55	0.60	0.48
CeO ₂	4.60	2.10	1.66
Gd ₂ O ₃	0.12	0.12	1.01
Eu ₂ O ₃	0.19	0.12	1.02
Y ₂ O ₃	1.09	0.56	0.38
Sm ₂ O ₃	1.78	0.60	0.66
La ₂ O ₃	2.28	0.89	0.78
Nd ₂ O ₃	7.53	2.83	2.59

* Results obtained by wet chemical analysis method.

3.2 Mo_{0.4}-Ru_{0.4}-Rh_{0.1}-Pd_{0.1} 합금의 산화 거동

사성분계 합금이 O/M비 계산에 미치는 영향을 조사하기 위하여 합금을 제조하였으며 EPMA로 합금의 성분비를 조사한 결과 Mo_{0.4}-Ru_{0.4}-Rh_{0.08}-Pd_{0.08} 의 조성으로 합금이 제조됨을 확인하였으며 Fig. 1과 Table 3에 나타내었다.

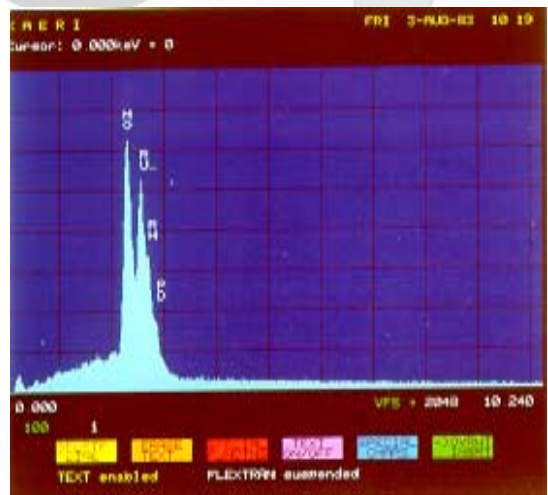


Fig. 1. Spectrum of Electron Probe Micro Analyzer of Mo_{0.4}-Ru_{0.4}-Rh_{0.1}-Pd_{0.1} alloy.

Table 3. Compositions of Mo_{0.4}-Ru_{0.4}-Rh_{0.1}-Pd_{0.1} alloy determined by Electron Probe Micro Analyzer

Element	Atom %	Wt. %
Mo	42.79	41.31
Ru	42.26	42.26
Rh	7.86	8.13
Pd	7.08	7.58

합금이 600 °C 이상의 고온에서 산화될 때 예상되는 O/M비 변화를 알아보기 위하여 TGA를 이용하여 600~900 °C 범위에서 산화시킨 다음 각 온도에서 부피팽창에 의한 무게 변화를 측정하고 EPMA로 성분비율을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 2와 Table 4에 나타내었다. Table 4의 결과에서 보면, 650 °C에서 산화된 합금의 표면은 Mo_{0.24}-Ru_{0.44}-Rh_{0.12}-Pd_{0.20}의 조성비를 갖고 있으며 Mo의 경우 23.64 wt%로서 초기 상태의 41.31 wt%보다 17.67 wt% 감소함을 나타내었으나 TGA에서 측정한 전체 무게변화율은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 0.55 wt% 증가하였다. Ru의 경우 산화에 의한 무게증가율은 초기 상태보다 1.25 wt% 증가하였고 Rh과 Pd의 경우 3.93, 12.54 wt%의 증가율을 각각 나타내었다. 750 °C에서 합금을 산화시켰을 때 Mo의 경우 650 °C

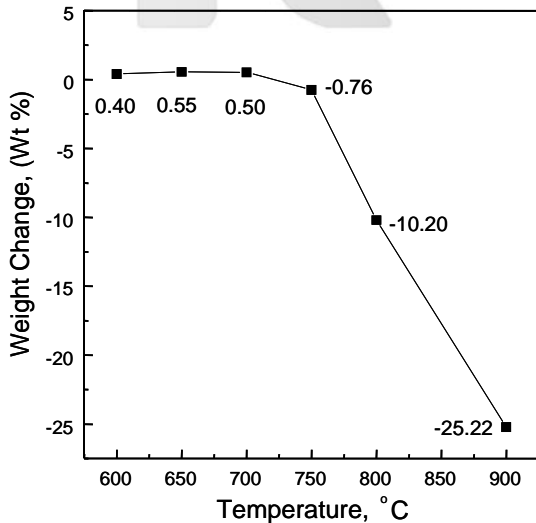


Fig. 2. Weight change for oxidation and decomposition of Mo-Ru-Rh-Pd alloy at high temperature in Air.

산화 상태의 조성비보다 더욱 줄었으며 합금 전체의 무게도 0.76 wt% 감소하였다. Ru의 경우 산화에 의하여 조성비는 650 °C보다 9.88 wt% 증가하였고 Rh 및 Pd의 경우에는 3.16, 2.13 wt%씩 각각 감소하였다. 특히 Mo의 경우 800~900 °C 이상 고온에서는 초기상태의 조성 비율보다 37.4 wt%가 감소하였고 TGA를 이용한 전체 무게변화율도 25.22 wt%가 감소함을 나타내었다.

Table 4. Compositions of Mo_{0.4}-Ru_{0.4}-Rh_{0.1}-Pd_{0.1} alloy determined by Electron Probe Micro Analyzer

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

3.3 건식방법에 의한 모의 사용후핵연료의 O/M비 측정

분말화된 모의 사용후핵연료를 충분히 건조시킨 다음 TGA (열무게측정기)와 Muffle furnace (회화로)에 각각 넣고 600 °C의 공기분위기에서 30분간 산화시켜 실온에서 식힌 후 무게 증가량을 측정하고 식 (1)로부터 O/M비를 계산하여 Fig. 3에 나타내었다.

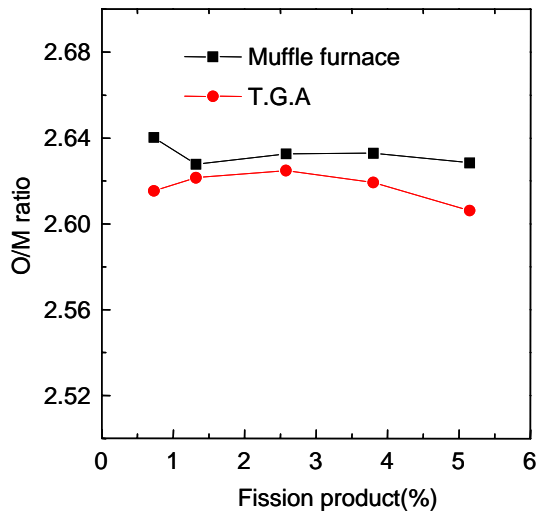


Fig. 3. O/M ratio obtained by TGA and Muffle furnace.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 TGA와 회화로를 이용하여 핵분열생성물 원소 (이하 F.P)의 함량을 0.73~5.15wt%로 첨가한 다음 600 °C로 산화시켜 증가된 무게를 O/M비로 환산하였으며 그 결과 F.P의 함량증가에 따라 O/M비도 2.65에서 2.54로 선형적 감소가 예측되었으나 측정값은 2.64~2.61로 선형성 (linearity)을 찾기 어려웠다. 이와 같이 TGA나 회화로 (muffle furnace)에서 비선형성인 이유는 고온으로 산화된 시료가 냉각되는 과정에서 공기중의 수분흡수에 의한 무게의 변화가 예상되고 적은 양의 시료를 산화시킴으로서 미량의 무게변화를 측정할 수 있는 감도가 충분히 크지 않기 때문으로 판단한다

3.4 습식방법에 의한 모의 사용후핵연료의 O/M 비 측정

핵분열생성물 원소의 함량을 0.73~5.15 wt%로 첨가한 시료를 pelletizing 후 소결전 후의 성분원소를 분석하여 O/M비를 계산하였으며 그 결과를 Table 5에 나타내었다. Origen 2의 전산코드로 예측된 O/M비 값과 습식으로 분석한 후 계산한 O/M비는 0.05~0.15%의 차이로 거의 일치하는 결과를 얻었다. 같은 시료를 600 °C의 공기분위기에서 30분간 산화하여 U₃O₈로 산화시킨 다음 용해하여 분석한 후 O/M비를 계산한 결과를 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 보는 바와 같이 전산코드로 예측된 값과의 편차는 +0.04~+0.65%

Table 5. Comparison of predict and experimental O/M ratio values of sintered UO₂ pellet

Contained F.P* (%)	Sintered UO ₂ pellet		Deviation (%)
	Predict O/M ratio**	Experimental O/M ratio***	
0.73	1.992	1.993	+ 0.05
1.32	1.985	1.987	+ 0.10
2.58	1.977	1.977	0
3.80	1.965	1.968	+ 0.15
5.15	1.953	1.956	+ 0.15

* ; Fission products are formed from BaO, CdO, SrO, CeO₂, Gd₂O₃, Eu₂O₃, Y₂O₃, Sm₂O₃, La₂O₃ and Nd₂O₃.
 ** ; Results calculated by Origen code 2.
 *** ; Results obtained by wet chemical analysis method.

의 편차를 나타내므로서 역시 일치하는 결과를 나타내었다. 산화후 핵분열생성물의 함량 대비 계산된 O/M 비 값을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 핵분열생성물의 함량이 증가함에 따라 하향 선형성을 나타내었다. 습식법의 경우 시료내의 성분원소를 균일한 방법으로 미량까지 분석하여 그 결과를 O/M비 계산에 보정할 수 있기 때문이다.

Table 6. Comparison of predict and experimental O/M ratio values of U₃O₈ (after voloxidation)

Contained F.P (%)*	U ₃ O ₈ (After voloxidation)		Deviation (%)
	Predict O/M ratio**	experimental O/M ratio***	
0.73	2.650	2.651	+ 0.04
1.32	2.635	2.639	+ 0.15
2.58	2.605	2.614	+ 0.35
3.80	2.575	2.590	+ 0.57
5.15	2.546	2.563	+ 0.65

* ; Fission products are formed from BaO, CdO, SrO, CeO₂, Gd₂O₃, Eu₂O₃, Y₂O₃, Sm₂O₃, La₂O₃ and Nd₂O₃.
 ** ; Results calculated by Origen code 2.
 *** ; Results obtained by wet chemical analysis method

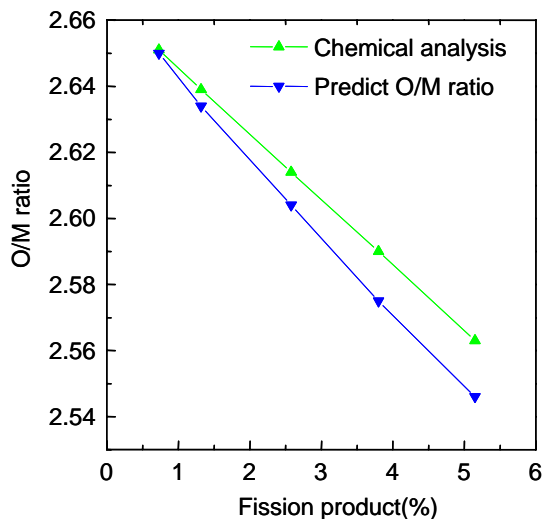


Fig. 4. O/M ratio obtained by wet chemical analysis.

3.5 Mo가 O/M비 측정에 미치는 영향

핵분열생성물이 함유된 시료에 0.47%의 MoO₃를 추가로 첨가하고 600 °C에서 30분간 가열한 후 O/M비를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 0.47%의 MoO₃가 첨가된 시료의 O/M비는 2.631로 첨가하지 않은 시료의 O/M비 (2.640) 보다 0.017 만큼 O/M비가 높게 나타났다. 이러한 이유는 Fig. 6의 XRD경향에서 보는 바와 같이 2θ가 28.2인 위치에서 UO₂ 산화물의 피크가 나타나고 2θ가 40.8인 위치에서 Mo 금속에 대한 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 MoO₃의 경우 UO₂ 분말과 함께 Mo등이 pelletizing 후 1700 °C의 수소분위기에서 소결될 때 MoO₃의 일부가 Mo 금속으로 환원되어 O/M비의 계산에 영향을 주었기 때문으로 판단된다.

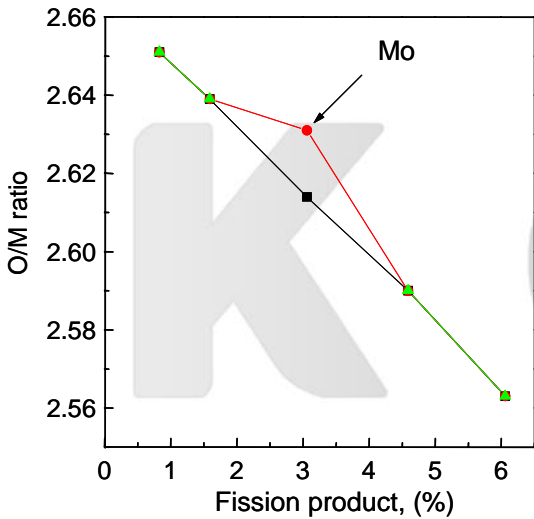


Fig. 5. O/M ratio vs. amount of F.P elements product elements.

- UO₂ + F.P elements
- UO₂ + F.P elements + 0.47% MoO₃

3.6 O/M 비 측정에 미치는 Mo_{0.4}-Ru_{0.4}-Rh_{0.1}-Pd_{0.1}의 합금에 의한 영향

30,000~60,000 MWd/MtU 연소도 범위의 사용후핵연료에 함유되어 있는 핵분열생성-합금의 양을 Origen 2 전산코드로 추정할 때 약 0.3~0.6 wt%로 알려져 있으며 주로 Mo, Ru, Rh 및 Pd으로 구성되어 있다. 이러한 핵분열성 합금은 UO₂ 내에서 용해되지 않고 불용성

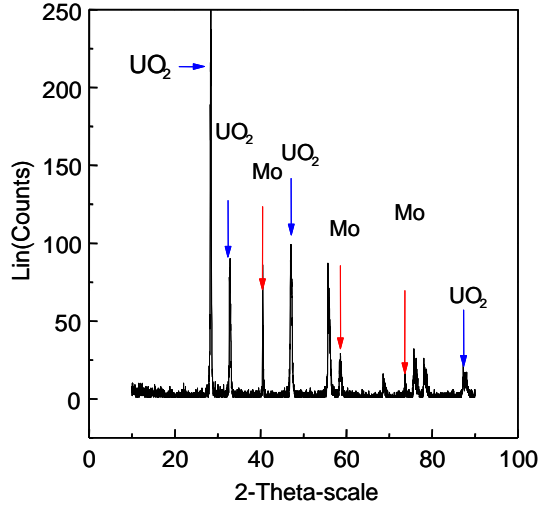


Fig. 6. Portion of a typical XRD pattern for UO₂-MoO₃ mixture oxide.

으로 존재하여 산소/우라늄금속으로 계산되는 O/M비 계산에 영향을 미칠 것으로 판단하여 합금에 대한 화학양론 비를 Mo_{0.4}-Ru_{0.4}-Rh_{0.1}-Pd_{0.1}의 비율이 되도록 제조한 다음 이들에 대한 산화거동을 조사하였다. Fig. 2의 사성분계에 대한 산화거동에서 보는 바와 같이 600~700 °C에서 합금이 산화되어 0.40~0.55 wt% 무게 증가를 나타내었다. 사용후핵연료에 대한 연소도가 30,000~60,000 MWd/MtU일 경우, 생성될 수 있는 핵분열생성-합금의 최대 생성율을 0.6 wt%로 하였을 때 합금의 산화에 의한 무게변화율은 0.24~0.33 wt%로서 사용후핵연료 100 mg을 기준으로 할 경우 0.24~0.33 mg에 해당되며 O/M비로 환산하였을 때 0.00405의 값에 해당된다. 따라서 연소도가 60,000 MWd/MtU 이하의 사용후핵연료에 대한 O/M비 측정에서 Mo_{0.4}-Ru_{0.4}-Rh_{0.1}-Pd_{0.1}의 합금에 의한 영향은 거의 없는 것으로 판단된다.

4. 결 론

30,000~60,000 MWd/MtU범위의 연소도 범위의 모의 사용후핵연료를 제조하였다. 핵분열생성물 함유량을 0.73~5.15 wt.%까지 변화시켜가면서 600 °C에서 30분간 가열한 후 무게 변화량을 측정하여 O/M비를 계산하였다. 핵분열생성물의 함유량이 0.73 wt.%일 때 O/M비는 2.651이었으며 함유량이 증가함에 따라 O/M비의 값도 선형적으로 감소함을 나타내었다. 모의 사용

후핵연료에 함유되어 있는 핵분열생성물 원소의 함량이 0.73~5.15 wt.%일 경우, 습식법에서는 Origen 2 전산코드로 예측된 값과 매우 잘 일치하는 결과를 나타내었으나, 건식법에서 O/M비 계산결과 선형성을 찾기 어려웠다. 0.47%의 MoO₃가 추가로 첨가되었을 때 O/M비는 2.631로서 첨가되기 전의 O/M비와는 0.017의 차이를 나타내었다.

Mo_{0.4}-Ru_{0.4}-Rh_{0.1}-Pd_{0.1}의 비율로 제조한 합금을 600~700 °C에서 합금을 산화시킨 결과 0.40~0.55 wt% 무게 증가를 나타내었다. 60,000 MWd/MtU의 연소도에서 생성될 수 있는 최대 핵분열생성물을 0.6%로 하였을 경우 무게변화율은 0.24~0.33 wt%로서 사용후핵연료 100 mg을 기준으로 하였을 때 0.24~0.33 mg에 해당되며 O/M비로 환산하였을 경우 0.00405의 값에 해당된다. 따라서 연소도가 60,000 MWd/MtU 이하의 사용후핵연료에 대한 O/M비 측정에서 Mo_{0.4}-Ru_{0.4}-Rh_{0.1}-Pd_{0.1}의 합금에 의한 영향은 없는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고 문헌

1. M.D.Freshly, *Nucl. Tech.*, **18**, 141-144(1973).
2. Sadamu Sawai, Yonesuke Iwakoshi, *Nucl. Tech.*, **88**, 219-232(1989).
3. Didier Hass and Alain Vandergeheynst, *Nucl. Tech.*, **106**, 60-82(1973).
4. 이영우외, "Development of fabrication technology for the future nuclear fuel" KAERI/RR-1371/93(1993).
5. Todd, Campbell, Edgar Robert, Gilbert, Cheryl Knox thornhill, and Bernard J.Wrona, *Nucl. Techn.*, **84**, 182-195(1989).
6. Jong won Choi, R.J.McEachern and P.Taylor, *Journal of Nuclear Materials*, **230**, 250-258(1996).
7. R.J.McEachern and P.Taylor, *Journal of Nuclear Materials*, **254**, 87-121(1998).
8. D.Cubiccotti, J.E.Sanecki, *Journal of Nuclear Materials*, **78**, 96-111(1978).
9. C.F.Metz, G.R.Waterbury, "The analysis of nuclear fuels" Proceedings of symposium on analytical methods in the nuclear fuel cycle held by the IAEA in vienna, 29 November 3 december, pp.155-172(1971).
10. I.R.Mcgowan, C.R.Johnson, K.a.Swinburn, "Oxygen/Metal ratios in Pu/U oxide fuels", IAEA-SM-149/23, pp.4-21(1971).
11. I.G.Jones, "The determination of oxygen-metal ratio in uranium and uranium-plutonium dioxides" AERE-R 6962, pp.1-51(1973).
12. H.Kleykamp, *Journal of Nuclear Materials*, **131**, 221-246(1985).
13. C.H.Lee, J.S.Kim, M.Y.Suh, W.Lee, *Analytica Chimica Acta*, **339**, 303-312(1997).