

## 우라늄 산화물의 전해환원으로 제조된 미세 우라늄 분말의 용융

허진목, 조수행, 임종호, 서중석, 정기정, 박성원

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

한국원자력연구소에서 1997년부터 연구를 수행하고 있는 사용후핵연료 관리·이용 기술개발 (Advanced Spent Fuel Conditioning Process (ACP))은 사용후핵연료의 발열량, 부피 및 방사능을 감소시키기 위하여 1) 사용후핵연료 산화물 펠렛을 분말화 하기 위한 air voloxidation, 2) 산화물 분말의 금속분말로의 전해 환원, 3) 금속분말을 용융한 후 잉곳 형태로 고화시키는 smelting 등의 회분식 단위공정들로 이루어져 있다. 2002년에 금속전환의 방법이 기존의 Li reduction에서 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염상에서의 전해 환원으로 수정되었으며, 2007년 hot cell 실증을 목표로 연구가 추진 중이다.

ORIGEN2 code를 이용하여 분석한 ACP 물질수지 계산결과에 따르면 전해 환원된 금속전환체 전체 질량의 96% 이상이 우라늄이다. 이에 ACP 전해환원공정의 mock-up 실험은 천연 우라늄 분말을 사용하여 수행되었으며, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 분말을 우라늄 금속분말로 99% 이상 전해 환원할 수 있었다. 생산된 미세 우라늄 금속분말은 약 40 wt%를 차지하는 잔류염과 함께 다공성 마그네시아 용기에 담겨 smelting 공정으로 이송되어, 용융 및 고화 과정을 거치게 된다.

본 연구에서는 ACP smelting 공정 고도화를 위하여 우라늄 금속 분말의 용융 특성을 조사하였다. 그런데 특수제작한 진공 유도로를 사용하여 수행한 실험에서 우라늄 피의 용융과는 달리 전해 환원된 미세 우라늄 분말의 경우, 순수 우라늄의 녹는점인 1,132 °C 보다 훨씬 높은 1,300 °C 온도에서의 용융 실험 후에도 일부는 분말 형태를 유지하고 있음이 관찰되었다.

회분식 단위공정간 이송 과정 등에서 우라늄 분말이 공기 중 산소에 노출되면 표면은 산화피막으로 덮이게 된다. 본 연구에 사용된 전기화학적으로 금속전환된 미세 우라늄 분말의 표면에도 Fig. 1 (a)에서 보듯이 수 nm 두께의 산화피막이 관찰되었다. 산소와의 반응에 의하여 생성된 산화피막의 경우, 200 °C 미만의 반응온도에서는 UO<sub>2,x</sub> (x = 0.2 ~ 0.4)이나 275 °C 이상의 반응온도에서는 일부 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 상도 생성되며, 수증기와의 반응에 의한 산화피막은 UO<sub>2,x</sub> (x = 0.0 ~ 0.1)인 것으로 알려져 있다. 1,300 °C 진공조건에서 이루어지는 용융실험에서는 산화피막은 UO<sub>2</sub> 구조를 가질 것이다. 따라서 용융과정에서 고체에서 액체로 상변화한 산화피막 내부의 우라늄 금속이 녹는 점이 2,847 °C인 UO<sub>2</sub> 고체 산화피막에 갇혀 우라늄 분말의 용해 합체가 저해되었을 수 있다. 이에 산화피막의 안정성을 조사하였다. UO<sub>2</sub>의 탄성계수, 포와송비, fracture 강도를 대표적인 문헌값을 적용하여 각각 192.9 GPa, 0.302, 0.15 GPa이라고 가정하고 thin-walled pressure-vessel mechanics를 적용하면, 0.15% 이상의 부피변화가 있으면 산화피막이 파괴될 것이다. 그런데, 우라늄 금속의 밀도가 상온과 1,300 °C에서 각각 19.05 g/cm<sup>3</sup>와 17.73 g/cm<sup>3</sup>임을 감안하면 산화피막은 1,300 °C의 용융온도에서 기계적 안정성을 유지 못하고 파괴될 것임을 유추할 수 있다.

나노크기의 금속분말이 matrix에 coherent한 경우 절대온도 단위로 bulk 금속의 평형녹는점보다 최대 20%이상 높은 온도에서 녹는 supermelting 현상이 발생할 수 있다. 그러나, 본 연구의 경우 1,500 °C의 용융 실험 후에도 분말 형태가 유지되고 있음을 고려할 때, supermelting 현상이 지배적이지 않은 것으로 판단되었다. 더구나 U<sub>2</sub>와 UO의 결합길이가 각각 2.686 Å와 1.814 Å으로 큰 차이가 있는 점을 감안하면 우라늄 금속은 UO<sub>2</sub> 산화피막에 coherent하지 않을 것이다.

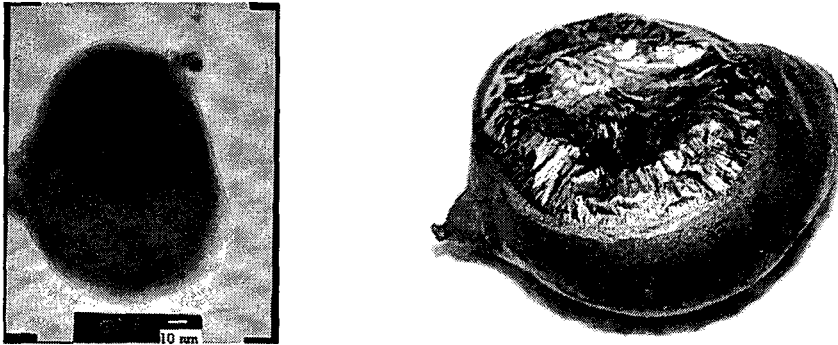


Fig. 1. TEM image of the electrochemically reduced U metal powder (a) and the smelted U metal ingot (b).

진공 유도로의 경우 자기장에 의하여 발생된 전류 통과에 의하여 대상물이 가열된다. 진공 유도로의 용해과정을 optical window를 통하여 육안으로 관찰한 결과 용해가 일어나기 전에 분말 유동현상이 발생함을 관찰하였다. 미세분말을 유도로에서 녹이는 경우 전류경로가 길어져 가열효율이 감소하여 긴 가열시간이 소요되며, 이는 고온에서 대상물이 산소와 반응하여 산화될 확률을 불가피하게 높게 된다. 따라서 미세분말의 용해에는 간접가열방식이 아니라면 직접유도에 의한 방식은 적합하지 않다. 성공적인 smelting 공정을 위해서는 가열방식 및 가열 분위기 제어가 주요하게 고려되어야만 한다.

아크로를 사용하여 전기화학적으로 금속전환된 우라늄 금속분말을 용해한 다음 고화시켜 제조한 우라늄 금속잉곳을 Fig. 1 (b)에 나타내었다. SEM-EDX로 확인한 결과,  $UO_2$ 와 아울러 전해반응기 재질에 기인하는 Cr-Fe- $O_x$  구조가 표면 일부에서 관찰되었다. 이들 불순물들은 dross로 smelting 공정의 마지막 단계에서 금속 잉곳으로부터 분리될 것이다. 제조된 금속 잉곳의 밀도는  $15.9 \text{ g/cm}^3$ 이었으며, 이는 압출 과정이 없는 분말 용해에 기인하는 특성이라고 판단된다. 즉, 불순물의 존재에 의한 밀도감소와 아울러 내부에 존재하는 poro에 의하여 이론적인 밀도값보다 낮은 값을 나타내는 것으로 추정되었다.