

UO₂ 고용성 원소들의 고온 산화 상분리 거동

이재원, 양문상, 이정원, 박근일
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150
 niwlee@kaeri.re.kr

1. 서론

UO₂의 연소동안 생성된 핵분열생성물인 Sr 및 Zr의 일부는 희토류와 함께 기지인 UO₂ 형식 격자내의 U 양이온자리를 차지하여 치환형태의 고용체를 형성한다. 희토류 고용 (U,RE)O₂ (RE: rare-earth)는 고온 산화에 의해서 RE 농도가 높은 (U,RE)₄O₉ 상과 RE 농도가 희박한 U₃O₈ 형태인 2개의 상으로 분리됨을 알 수 있었다. 본 연구에서는 고용성 원소인 Sr 및 Zr의 상분리 가능성을 확인하기 위해 SIMFUEL을 이용하여 실험을 수행하였다.

2. 실험

사용후핵연료의 UO₂에 고용되는 대표적인 핵분열생성물인 RE, Zr 및 Sr 대신에 Nd₂O₃, ZrO₂, SrO 시약을 이용하여 표 1과 같은 조성을 갖는 3종류의 소결체를 제조하여 이를 500°C에서 산화 열처리하여 분말을 만들었다. 이 분말을 1200~1400°C에서 산화 열처리를 한 후에 생성된 분말에 대해 X선 회절분석, SEM 관찰, EPMA 분석을 하여 상분리를 확인하였다.

3. 결과 및 토론

1200°C에서 열처리한 분말의 X선 회절분석 결과에 의하면 Sr만 고용된 시료(USr)의 경우에는 Sr 농도가 높은 사방정 구조의 (U_{0.786}Sr_{0.214})₇O₁₈ 상, Sr과 Nd이 함께 고용된 시료(UNdSr)에서는 Nd와 Sr이 함께 농축된 (U_{1-y}Nd_ySr_w)O_{2+z} 상이 생성되었음을 확인하였다. 또한 Zr까지 함께 고용된 시료(UNdSrZr)에 대해서도 3성분이 함께 농축된 (U_{1-y}Nd_ySr_wZr_q)O_{2+z} 상(1400°C)이 생성되었음을 확인할 수 있었다(그림 1).

SEM 관찰에 의하면 USr 시료를 열처리하여 생성된 (U_{0.786}Sr_{0.214})₇O₁₈ 상은 둥근 입자 형태로는 관찰되지 않아서(그림 2.(a)) 이 상에 대해서 EPMA분석을 할 수 없었으며, 표 1에는 JCPDS의 분말회절파일과 일치하는 상의 조성을 나타내었다. UNdSr 및 UNdSrZr 시료에서는 (U_{1-y}Nd_ySr_w)O_{2+z} 상(그림 2.(b)) 및 (U_{1-y}Nd_ySr_wZr_q)O_{2+z} 상(그림 2.(c))의 입자가 생성되었음을 확인할 수 있었으며 EPMA 분석결과를 표 1에 나타내었다.

핵분열생성물인 Sr은 Cs과 함께 고 방사능 물질로 사용후핵연료의 취급을 어렵게 하는데, 본 실험에 사용된 모의핵연료(UNdSrZr)에서는 Sr은 단독으로 분리되지 않고 Nd와 함께 (U_{1-y}Nd_ySr_wZr_q)O_{2+z} 상으로 농축됨을 알 수 있다. (U_{1-y}Nd_ySr_wZr_q)₃O₈ 상에서는 0.2%로 매우 낮게 함유되어 있었다. 반면에 Zr은 (U_{1-y}Nd_ySr_wZr_q)₃O₈ 상에도 일부 남아 있었다. 알카리 토금속족인 Sr²⁺ 양이온의 이온반경(표 2)은 U⁶⁺ 양이온의 이온반경 보다 매우 커서, 고온 산화 열처리에 일어나는 격자변형 에너지를 완화하기 위해서 대부분이 빠져나와 (U_{1-y}Nd_ySr_wZr_q)O_{2+z} 상을 생성하게 된다. 반면에 Zr⁴⁺ 양이온의 이온반경(표 2)은 U⁶⁺ 양이온의 이온반경과 거의 비슷하여 Zr의 약 37%는 (U_{1-y}Nd_ySr_wZr_q)₃O₈ 상에 남아 있게 되나, 약 63%는 이온반경이 큰 Sr²⁺와 함께 (U_{1-y}Nd_ySr_wZr_q)O_{2+z} 상으로 분리됨을 알 수 있었다.

표 1. 고용성 원소의 초기농도 및 열처리 후 분리상에서의 농도

시료	열처리	상	조성 (mole %)			
			U	Nd	Sr	Zr
USr	열처리전	$(U_{1-y}Sr_w)O_2$	97		3	
	열처리후	$(U_{0.786}Sr_{0.214})_7O_{18}$	78.6		21.4	
UNdSr	열처리전	$(U_{1-y}Nd_ySr_w)O_2$	94	3	3	
	열처리후	$(U_{1-y}Nd_ySr_w)O_{2+z}$	65	19	17	
UNdSrZr	열처리전	$(U_{1-y}Nd_ySr_wZr_q)O_2$	85	9	1.1	3.9
	열처리후	$(U_{1-y}Nd_ySr_wZr_q)O_{2+z}$	63	25	3	9
		$(U_{1-y}Nd_ySr_wZr_q)_3O_8$	96.7	0.2	0.2	2.9

표 2. 알카리 토금속 및 희토류 원소의 이온반경 (Å)

이온가	+2		+3		+4		+5		+6	
	6	8	6	8	6	8	6	6	8	
U			1.03		0.89	1.00	0.76	0.73	0.86	
Y			0.900	1.015						
La			1.03	1.16						
Ce			1.010	1.14	0.80	0.97				
Pr			0.997	1.14	0.78	0.96				
Nd			0.983	1.12						
Pm			0.97	1.10						
Sm			0.958	1.09						
Eu			0.947	1.07						
Gd			0.938	1.06						
Tb			0.923	1.04	0.76	0.88				
Dy			0.912	1.03						
Ho			0.901	1.02						
Er			0.890	1.00						
Tm			0.880	0.99						
Yb				0.99						
Sr	1.18	1.26								
Ba	1.35	1.42								
Zr					0.74	0.9				

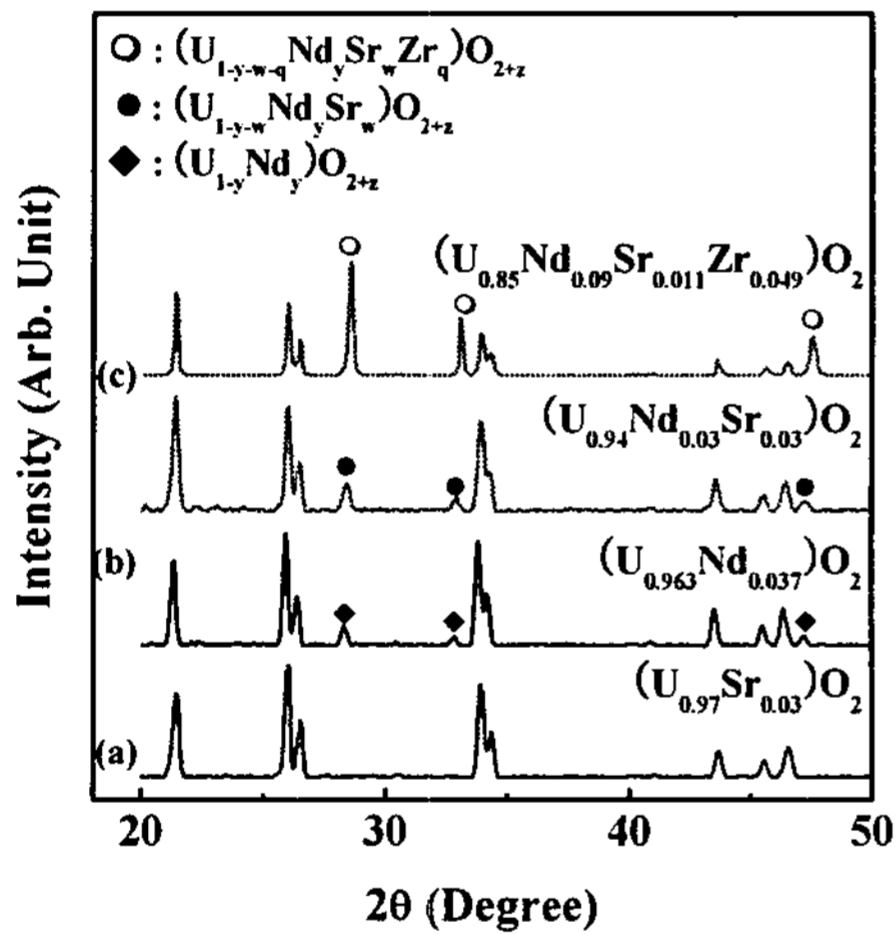
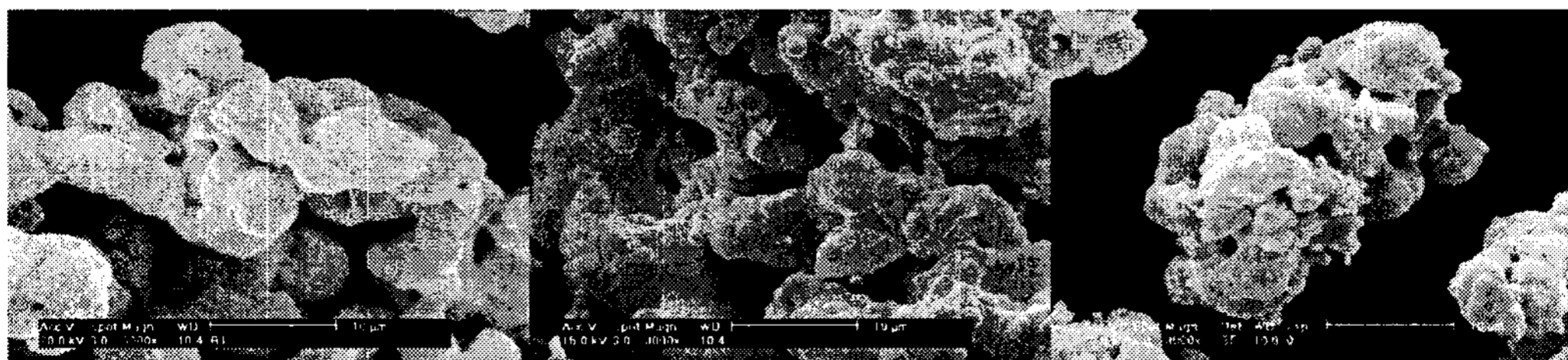


그림 1 고용성 원소 종류에 따른 X선 회절도형



(a) USr

(b) UNdSr

(c) UNdSrZr

그림 2. 고용성 원소 종류에 따른 상분리 입자 형상

사 사

본 연구는 교육과학기술부의 원자력 연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었습니다.