2001 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

# 산화온도에 따른 ex-DC $UO_2$ 분말의 특성분석

# Characteristic Analysis of Oxidized ex-DC $UO_2$ powder according to Oxidation Temperature

유호식, 이승재, 김형수, 김재원
한전원자력연료㈜
대전광역시 유성구 덕진동 150

**요 약**

Ex-DC $UO_2$ 분말을 150℃ 부터 500℃ 까지 4시간 동안 산화하여 그 특성을 분석하였다. 산화온도가 증가할수록 분말크기는 감소하였으며 이에 따라 비표면적은 증가하였다. X-선 회절분석으로 150℃에서 산화한 분말은 $U_4O_9$상에 $UO_{2+x}$가 포함된 결정구조를 갖고 250℃에서 산화한 분말은 $U_3O_8$에 $U_3O_7$상이 공존함을 확인하였다. 350℃ 이상의 온도에서 산화한 분말은 모두 $U_3O_8$ 단상을 나타내었다.

**Abstract**

$UO_2$ powders produced by DC process(ex-DC $UO_2$ powders) were oxidized in the temperature range of 150℃ to 500℃ for 4hr and their characteristics have been investigated. Particle sizes were diminished with increasing the oxidizing temperature while specific surface area increased. It was confirmed from the X-ray diffraction test that the oxidized powder produced at 150℃ has $U_4O_9$ phase including $UO_{2+x}$ and $U_3O_8$ phase and $U_3O_7$ phase were found in the oxidized powder produced at 250℃. The powders oxidized at over 350℃ have all single phase of $U_3O_8$.

## 1. 서론

원자력발전소의 연료로 사용되는 $UO_2$ 소결체는 $UO_2$ 분말 및 $U_3O_8$, 기공형성제, 윤활제등의 첨가제와 혼합 후 압분, 소결의 공정을 거쳐 생산하게 된다. $U_3O_8$은 $UO_2$ 소결체 제조공정 중 발생하는 불량품 및 찌꺼기를 산화시켜 제조한 분말로 크게 성형체 및 소결체 상태의 불량품 및 연삭찌꺼기를 산화시켜 제조한 두 종류로 나눌 수 있다. $U_3O_8$의 첨가는 소결체 소결밀도 조정 목적 외에 불량소결체의 재활용과 $UO_2$ 성형체의 압분강도를 증가시켜 주는 부수적인 효과가 있어 소결체 제조시 첨가물로서 사용한다.

1998년 국내에 도입된 DC 공정(건식재변환 공정)이 안정화 되기 전까지는 UO2 소결체 제조시 발생된 불량 소결체를 사용하여 $U_3O_8$ 수급에 문제가 없었으나 현재는 기술개발을 통해 공정이 안정화됨에 따라 $U_3O_8$ 수급에 어려움이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 $UO_2$ 분말을 직접 산화시켜 생산공정에 투입하는 것을 고려하고 있다. 소결체 불량품(pellet scrap)의 경우 bulk상태에서 분말상태로 변화되어야만 제조공정에 투입할 수 있기 때문에 400°C 이상의 온도에서 산화시켜 $U_3O_8$ 형태로 제조하지만 $UO_2$ 분말자체를 산화시킬 때는 이미 분말상태이기 때문에 상대적으로 저온에서 산화시킬 수 있다.

Uranium Oxide에 대한 결정구조는 많은 연구자에 의해 이미 대부분 밝혀졌으나 [1]-[7] 양산 제조공정에 적합한 분말을 생산하기 위해서는 산화온도에 따른 분말의 결정구조 및 특성들을 면밀하게 분석할 필요성이 있다. 산화온도가 증가함에 따라 일반적으로 $UO_2$는 $UO_{2+x}$, $U_4O_9$, $U_3O_7$등을 거쳐 최종 $U_3O_8$ 형태의 분말로 변화하게 되는데 이러한 상변태 과정은 측정시편의 물성 및 실험조건에 따라 달라지기 때문에 절대적인 상변태 온도를 구하는 것은 대단히 어렵다. 일반적으로 $U_4O_9$은 $UO_2$와 같은 cubic 구조를 갖고 $U_3O_7$은 tetragonal 구조를, $U_3O_8$은 orthorhombic 구조를 갖는다고 알려져 있으나, 이와 같은 $UO_2$ 상변태 연구는 대부분 결정구조 분석에만 중점을 두어 진행되었기 때문에 산화온도 및 상 변화에 따른 분말의 특성분석에 대한 자료는 전무한 실정이다. 실제 상 변화된 Uranium Oxide 분말을 양산공정에 적용하기 위해서는 산화온도에 따른 분말특성을 변화를 파악하는 것이 필수적이다. 따라서 본 연구는 산화온도를 달리하여 분말을 제조하고 이들 분말의 물성을 분석함과 동시에 산화온도 변화에 따른 상 변이를 수행하여 최적상태의 산화분말을 제조하기 위한 조건을 얻기 위해 수행되었다.

## 2. 실험방법

1) 산화분말 제조

본 실험에 사용된 $UO_2$ 분말은 한전원자력 연료㈜ 에서 양산용으로 생산된 ex-DC $UO_2$ 분말로 그 특성은 Table 1 과 같다. 각 조건의 산화분말을 제조하기 위해 200g씩 $UO_2$ 분말을 용기에 넣고 box로에서 4시간 동안 선택한 시험온도에서 산화시켰다.

분말산화는 대기중에서 수행되었으며 산화온도는 150°C, 250°C, 350°C, 400°C, 450°C 및 500°C 였다. 소결체 양산공정에 투입되는 산화분말과 특성을 비교하기 위해 소결체 불량품을 450°C에서 4시간 동안 산화시켜 분말을 제조하였다.

2) 분말특성 분석

산화분말의 특성파악을 위해 분말입자크기를 구하고 비표면적을 측정하였다. 결정구조분석을 위해서 Cu target을 장착한 X-선 회절기를 이용하여 20~90° 까지 분당 4°의 속도로 XRD 분석을 수행하였다. 산화분말의 O/U 비를 측정하여 XRD로 분석한 산화분말의 결정구조를 비교 검증하였다.

3. 결과 및 토의

산화온도가 증가함에 따라 분말의 입자크기가 감소하였다. Fig. 1에 보여지는 것과 같이 $UO_2$ 분말의 평균입자크기가 4.75 μm 였던 것이 150°C에서 산화한 분말은 4.59 μm로 감소하였으며 350°C 이상의 산화온도에서는 크게 변화하지 않고 3 μm를 유지하였다. 산화온도 증가에 따라 분말의 입자크기가 작아지는 것은 분말내부에 존재하던 내부 결함들이 열에너지로 인해 불안정해지고 이들 결함들로 인해 분말입자가 깨지기 때문인 것으로 판단된다. 깨어지면서 분말형상이 바뀌어 산화온도가 증가함에 따라 flake 형태의 분말을 많이 발견할 수 있었다. 분말상태에서 산화시킨 산화분말과 달리 소결체 scrap으로 제조한 $U_3O_8$ 분말의 크기는 8.2 μm 로 상대적으로 조대하였다. 소결체 scrap은 bulk 상태로 가장 취약한 부분인 결정립을 따라 깨어지기 때문에 하나의 결정립이 그대로 분말입자가 되어 $U_3O_8$ 분말의 평균입자크기가 $UO_2$ 소결체의 평균 결정입

자크기와 비슷한 크기를 나타낸다. Fig 2는 산화온도에 따른 분말입자의 형상을 찍은 사진으로 산화온도 증가에 따라 분말의 형태가 Flake 형태로 바뀐 것을 알 수 있다.

소결성에 많은 영향을 주는 분말의 비표면적은 분말입자크기와 직접적인 연관을 가지며, 분말입자 내부에 crack이 많이 존재하지 않으면 분말입자가 작아질수록 비표면적이 커진다. 산화온도에 따른 산화분말의 비표면적은 Fig. 1 에서 보는 바와 같이 산화온도가 증가할수록 커졌으며 이것은 분말입자 크기변화와 반비례의 관계를 보여준다. Fig. 3은 산화온도 변화에 따른 산화분말의 O/U 비를 나타낸 것으로 150°C에서 산화시킨 분말의 O/U 비가 2.23으로 $U_4O_9$(O/U 비 2.25)과 비슷한 값을 보였으며 250°C에서 산화시킨 분말은 2.62로 O/U 비가 $U_3O_7$(2.33) 보다는 크고 $U_3O_8$(2.67) 보다는 작아 $U_3O_8$으로 완전히 변화하지 않고 $U_3O_7$상이 같이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 350°C 이상의 온도에서는 O/U 비가 2.67로 완전히 $U_3O_8$으로 변화했음을 알 수 있다. $UO_2$ 분말의 상변태 과정은 X-선 분석을 통해  보다 명확히 파악 할 수 있다. Fig. 4는 350°C 까지의 온도에서 산화시킨 산화분말의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것으로 150°C에서 산화시킨 분말의 회절곡선은 $UO_2$ 분말의 회절곡선에서 나타나는 peak 과 거의 유사한 형태의 peak이 나타났는데 모든 peak들이 우측으로 이동해 있음을 알 수 있다. 이 peak들은 $UO_{2+x}$ 라기 보다 $U_4O_9$ peak 인 것으로 판단된다. O/U 비 분석을 통해 150°C 산화분말이 $U_4O_9$ 과 유사한 2.23의 O/U비를 가지고 있고 80° 이상에서 보여지는 peak들이 split되어 나타나는데 이 두 peak 중 좌측에 위치해 있는 것이 $UO_2$ peak으로 판단되기 때문이다. 격자상수는 5.4507Å 으로 $UO_2$ 보다 상당히 작은 값을 가진 것을 알 수 있었다. 250°C 산화분말은 두상 $U_3O_7$ 과 $U_3O_8$ 이 동시에 나타났고 350°C 에서 산화시킨 분말은 $U_3O_8$ peak 만을 보여준다.

Fig. 5는 350°C 이상의 온도에서 산화시킨 분말의 X-선 peak으로 모두 같은 위치에서 peaks 이 나타난 것으로 보아 $U_3O_8$ 단일상을 가지고 있는 것으로 판단된다. Peak 위치는 같았지만 위치에 따라 intensity가 차이가 났다.

Table 2는 350°C 이상의 산화온도에서 온도증가에 따른 분말의 격자상수를 나타낸

것으로 a, b, c 축 모두 450°C 온도에서 수축되었다가 500°C 에서 다시 팽창하는 경향을 나타내었다.

## 4. 결론

Ex-DC $UO_2$ 분말을 여러가지 온도조건에서 산화시켜 산화분말을 제조하고 그 특성들을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 산화온도를 증가시킴에 따라 ex-DC $UO_2$ 분말의 입자크기는 감소하였으며 이에 따라 비표면적은 증가하는 경향을 보였다.
2) 입자형상은 산화온도 증가에 따라 flake 형태가 많이 나타났다.
3) O/U 비 분석 및 X-선 회절 분석결과 350°C 이상의 온도에서 산화시킨 분말은 모두 $U_3O_8$ 단일상 만을 가지고 있었으나, 150°C에서 산화시킨 분말은 $UO_{2+x}$와 $U_4O_9$ 두상이 공존하고 250°C에서 산화시킨 분말은 $U_3O_7$과 $U_3O_8$ 상이 공존하는 것을 확인하였다.

참고문헌

[1] P. Taylor, E.A. Burgess and D.G Owen, J. Nucl. Mater., 88, 153 (1980)
[2] B.O. Loopstra, J. Acta. Cryst., 17, 651 (1894)
[3] A.D. Murry, B.T.M. Willis, J. Solid State Chem., 84, 52 (1990)
[4] B.O. Loopstra, J. Appl. Cryst., 3, 94 (1970)
[5] H. Blank, C. Ronchi, Acta. Cryst., A24, 657 (1968)
[6] G.C. Allen, P.A. Tempest, Proc. R. Soc. Lond., A406, 325 (1986)
[7] R. J. Ackermann, A.T. Chang, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 75 (1972)

Table 1. Characteristics of ex-DC $UO_2$ powders

| Characteristics | Value |
|---|---|
| Mean powder size(μm) | 4.75 |
| Specific surface area($m^2/g$) | 2.25 |
| O/U ratio | 2.007 |
| Bulk density($g/cm^3$) | 1.7 |

Table 2. Lattice parameter changes of the oxidized powders

| | a | b | c |
|---|---|---|---|
| $UO_2$ | 5.4670 | 5.4670 | 5.4670 |
| oxidized at 150°C | 5.4508 | 5.4508 | 5.4508 |
| oxidized at 350°C | 6.7284 | 11.9388 | 4.1478 |
| oxidized at 450°C | 6.7108 | 11.9280 | 4.1382 |
| oxidized at 500°C | 6.7292 | 11.9754 | 4.1508 |
| Pellet scrap | 6.7068 | 11.9376 | 4.1430 |

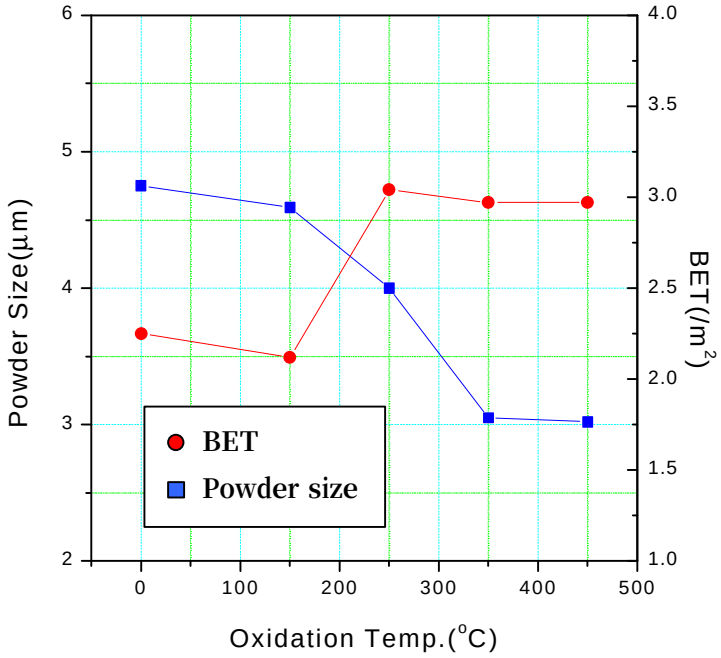


Fig. 1 Variation of particle size and surface area of powders with oxidation temperature

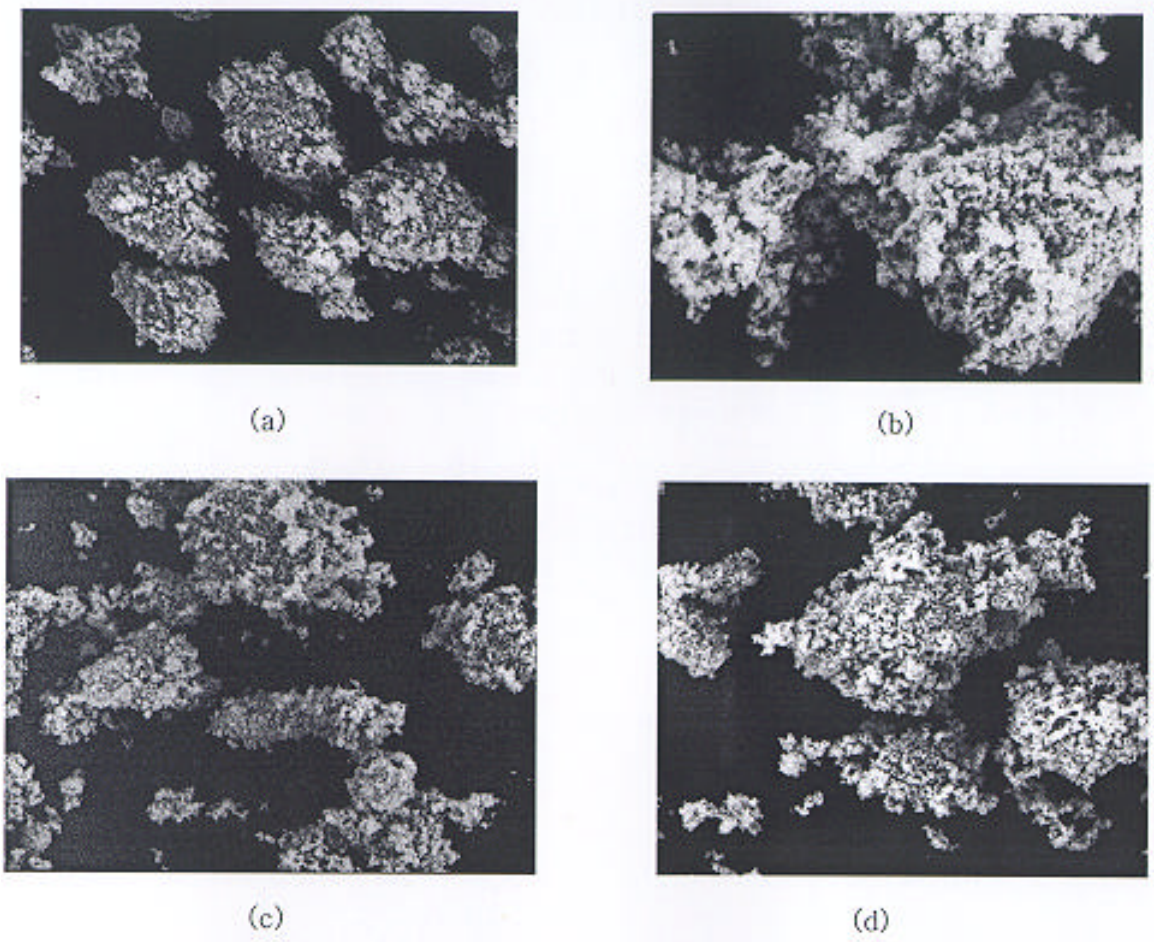


Fig. 2 Powder morphology changes with oxidation temperature
(a) Virgin $UO_2$ (b) 150°C (c) 250°C (d) 350°C

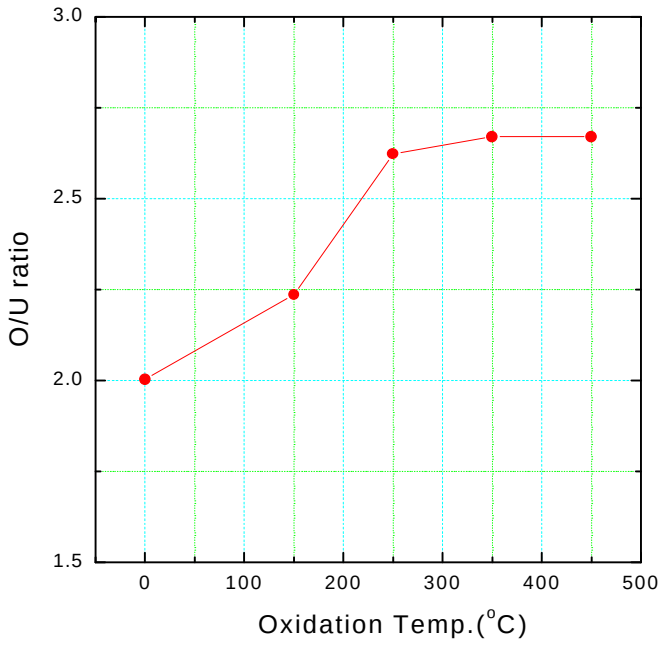


Fig. 3 Variation of O/U ratio of powders with oxidation temperature

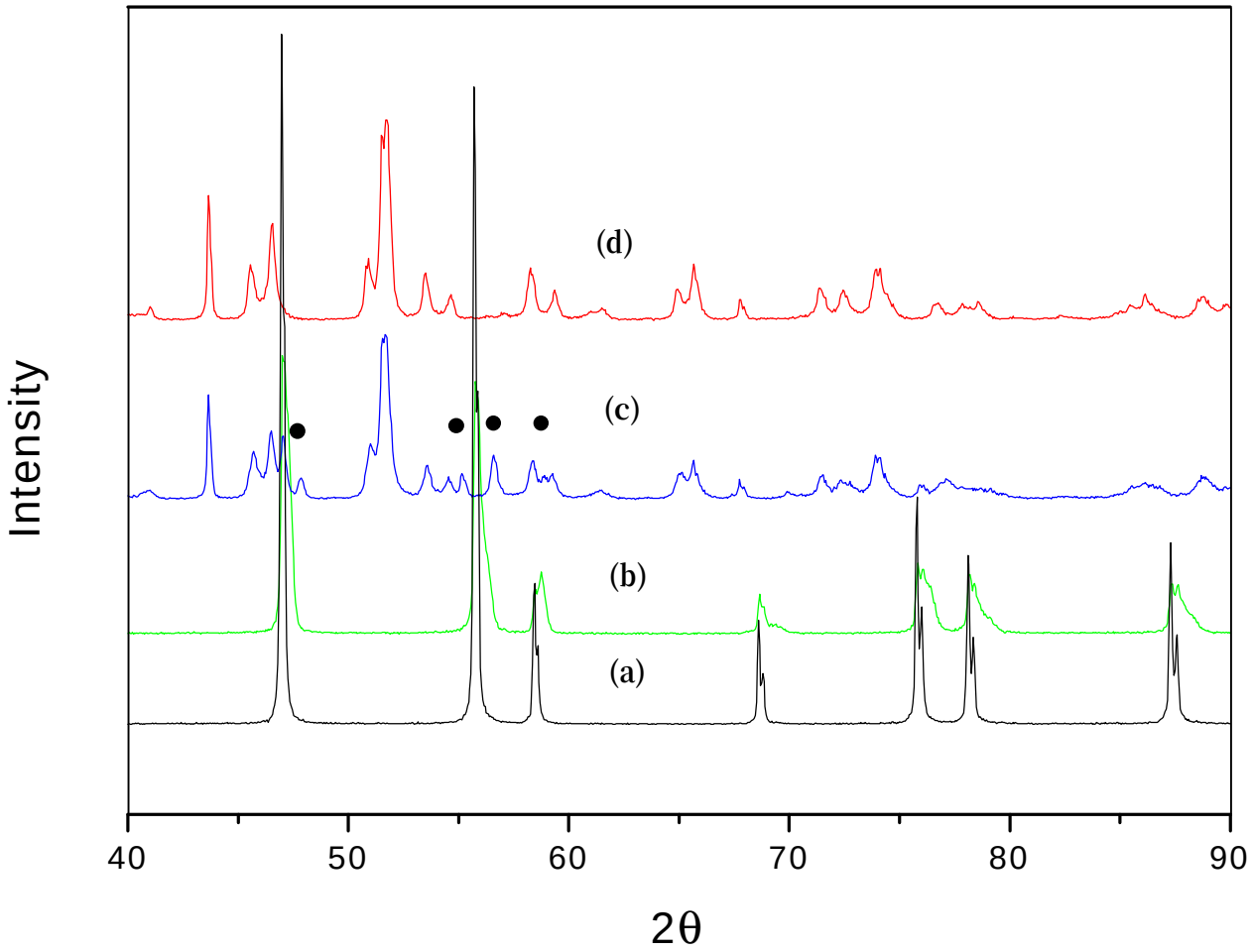


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the oxidized powders
(a) Virgin $UO_2$ (b) 150°C (c) 250°C(● : $U_3O_7$) (d) 350°C

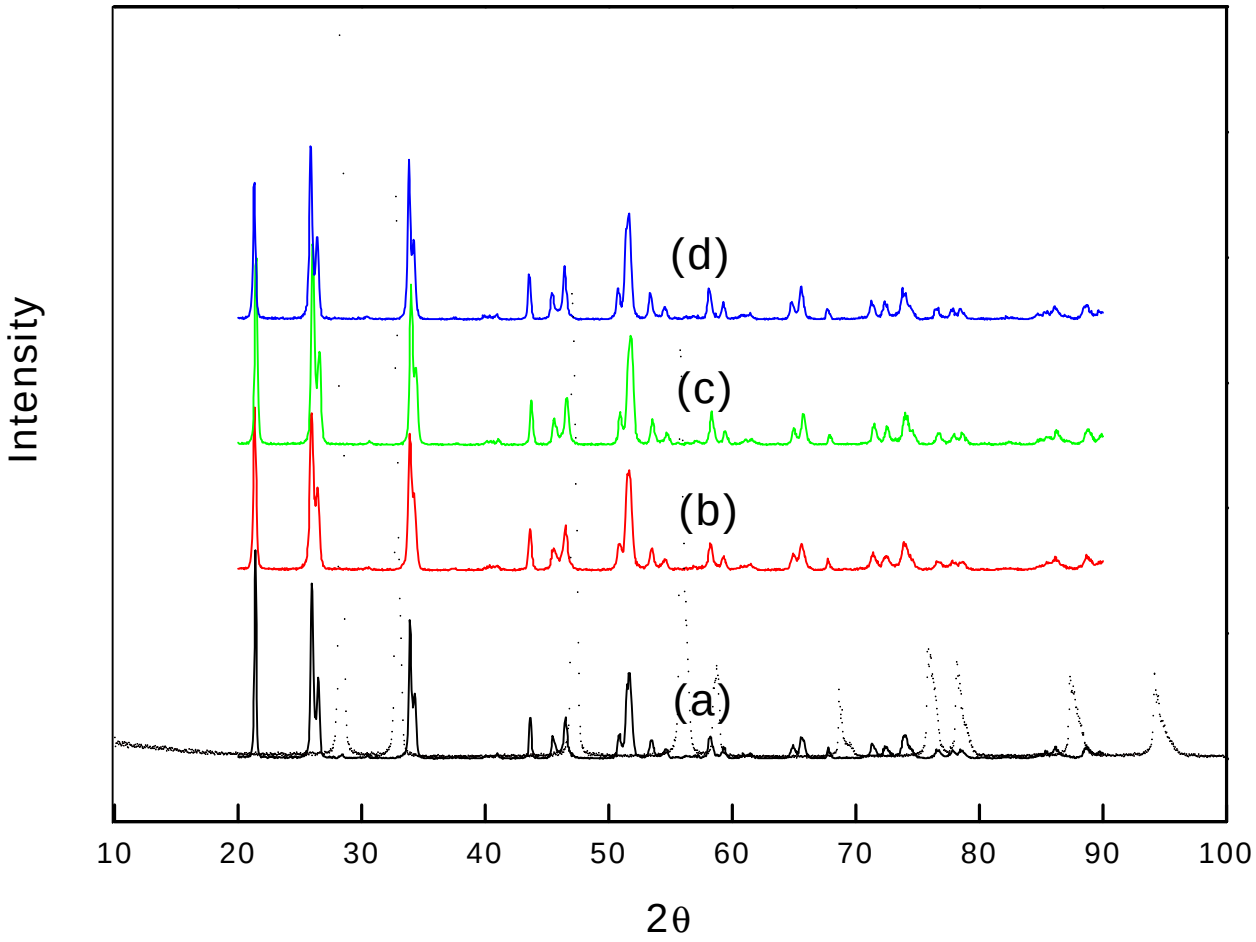


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the oxidized powders
(a) 350°C (b) 450°C (c) 500°C (d) Pellet scrap(450°C, 4hr)