

UO₂-5wt%CeO₂ 소결체의 등온 산화에 의한 분말화 거동
Pulverization Behavior of UO₂-5wt%CeO₂ pellet
by Isothermal Oxidation

정창용, 김시형, 나상호, 이영우, 손동성

한국원자력연구소

요 약

UO₂-5wt%CeO₂ 혼합소결체의 분말화 거동을 연구하기 위하여 300°C ~ 1000°C 범위에서 등온 산화실험을 수행하였으며, 이를 UO₂의 경우와 비교분석하였다. 300°C 및 400°C에서의 산화 유도시간은 혼합소결체 시료가 UO₂ 시료에 비해 길게 나타났으며, 500°C 이상에서는 그 반대로 나타났다. 저온(<600°C)에서는 UO₂ 및 혼합소결체 시료 모두 nucleation-growth 산화거동이 지배적이며, UO₂의 경우 600°C 이상, 혼합소결체 시료의 경우 1000°C에서는 nucleation-growth 및 diffusion-controlled 산화거동이 복합적으로 관여하였다. 산화에 따른 분말화 정도는 온도가 증가함에 따라 감소하였고, 이는 고온에서의 불완전 산화에 기인되는 것으로 보여진다. 산화생성물의 분말입자크기는 산화온도가 증가함에 따라 증가하며, 600°C 이상에서는 파편화되는 현상을 보였다. 고온(>800°C)에서의 UO₂-5wt%CeO₂ 산화생성물에서는 orthorhombic M₃O₈(M=U+Ce) 이외에 UO₃ 상 및 cubic (U_{0.5}Ce_{0.5})O₂가 혼재함이 관찰되었다.

Abstract

Isothermal oxidation experiments of UO₂-5wt%CeO₂ pellet specimen were carried out in the temperature range between 300°C and 1000°C in air to study its pulverization behavior and the results were compared with that of UO₂. Induction time required for the oxidation is found to be longer for UO₂-5wt%CeO₂ than that for UO₂ at 300°C and 400°C, which is inverse for above 500°C. At lower temperatures(<600°C) both UO₂ and UO₂-5wt%CeO₂ are observed to have nucleation-growth oxidation kinetics as predominant one and above 600°C for UO₂ and at 1000°C for UO₂-5wt%CeO₂, both nucleation-growth and diffusion-controlled kinetics are commonly involved. The degree of pulverization by oxidation decreases as the oxidation temperature increases, which can be attributed to incomplete oxidation. The

particle size of the oxidation products increases with the oxidation temperature up to 600°C, but above 600°C, fragmentation of pellet takes place instead of pulverization. In the oxidation products for higher temperatures(>800°C in UO_2 -5wt% CeO_2), UO_3 and cubic ($\text{U}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$) O_2 phases as well as orthorhombic M_3O_8 ($\text{M}=\text{U}+\text{Ce}$) are commonly observed.

1. 서론

산화물핵연료 소결체는 일반적으로 분말처리, 압분 및 소결단계의 통상적인 요업재료공정을 거쳐 가공되며, 이러한 가공과정 중에서 발생하는 회수 가능한 불량소결체(scrap)는 핵물질로서 회수하여 재사용되어야 한다. UO_2 핵연료 소결체의 회수 가능한 불량 UO_2 소결체는 통상 이를 산화, U_3O_8 으로 분말화하여 직접 소결체 가공과정에서 UO_2 분말과 혼합하여 사용하거나, 혹은 분말화된 U_3O_8 을 다시 UO_2 로 환원, 안정화하여 사용할 수 있으며, 이들에 관한 기술은 확립되어 현재 상용시설에서도 활용하고 있다.

UO_2 의 산화거동은 1950년대 말부터 꾸준히 연구되어 최근 이들 연구에 대한 종합적인 평가 작업을 주로 저온에서의 실험 결과를 대상으로 McEachern 및 Taylor[1]가 수행하였다. UO_2 의 산화는 매우 복잡하고 많은 인자들에 의해 제어되는 반응 공정으로, 시료의 형태, 시간, 온도, 분위기의 산소포텐셜 등에 크게 좌우된다. 또한 이들 인자에 따라 산화생성물의 상(phases) 및 분말화된 형태도 크게 다르다. 최근 들어 UO_2 및 이에 관련된 산화거동에 대한 연구는 주로 저온영역(<300°C)과 약간의 불순물(혹은 첨가제)을 포함하는 UO_2 소결체를 주대상으로 수행되었다. 이것은 사용후 핵연료의 건식저장시 일어날 수 있는 결합 핵연료의 공기중의 산화거동이 관심의 대상이었기 때문이다.

UO_2 에 다른 물질이 혼합되어 고용체를 형성할 경우 이 혼합산화물의 산화거동은 순수 UO_2 에 비하여 훨씬 복잡하다. 그것은 형성된 고용체가 기지상인 UO_2 의 산화 속도에 큰 영향을 미칠 뿐만 아니라 그 자체의 산화거동 또한 복잡할 수 있고 UO_2 의 산화기구에 관여하는 nucleation-growth 및 확산현상 등에 많은 영향을 주기 때문이다[2,3]. 본 연구에서는 5wt% CeO_2 가 혼합, 소결된 (U-Ce) O_2 혼합산화물 소결체의 산화에 의한 분말화 거동을 산화온도, 시간 및 산화분위기에 따라 측정하고, 이를 UO_2 소결체의 분말화 및 산화 거동과 비교 분석하였다.

2. 실험

(1) 실험장치 및 시료준비

실험장치는 ATI Cahn TG 171 model로 gas 분위기를 유지하는 reactor tube, 백금 sample

container와 이를 지지하는 sapphire extension wire 및 flow량을 정확하게 유지하기 위한 MFC(mass flow controller)로 구성되어 있다. 또한, 시료가 산화하여 분말화 과정에서 소결체 표면의 air 접촉을 일정하게 유지하기 위해 sample container 내에 백금 wire를 이용하여 시료를 지지하여 시험을 수행하였다.

시험에 사용된 시료의 조성은 순수 UO_2 및 UO_2 -5wt% CeO_2 로 UO_2 분말은 영국의 BNFL(British Nuclear Fuel Ltd.)에서 IDR(Integrated Dry Route)공정으로 제조된 것으로서 평균입자크기 및 비표면적은 각각 $2.24\mu m$ 와 $2.27m^2/g$ 이었으며 분말의 O/U비는 2.13 이었다. CeO_2 (Aldrich) 분말은 평균 입자크기가 $6.66\mu m$ 이고, 순도는 99.9% 이었다. UO_2 분말은 분말처리를 하지 않았으며, 혼합분말인 UO_2 -5wt% CeO_2 분말을 Turbula에서 2 시간 혼합한 후, attrition mill에서 2 시간 동안 분쇄를 하였다. 각 분말 4g 씩을 윤활제인 zinc stearate가 도포된 다이에 장입한 후 4 ton/cm^2 의 압력으로 성형한 후, 이들을 각각 $1300^\circ C$ 및 $1500^\circ C$ 에서 4 시간 동안 CO_2 분위기에서 산화소결하고 1시간동안 H_2 에서 다시 환원처리하여 소결체 시료를 제조하였다. 각 조성별 시료의 미세구조를 그림 1 에 나타내었다. 시료의 표면적을 일정하게 하기 위하여 약 2mm의 disk 형태로 소결체의 반경 방향으로 절단하였으며 acetone을 사용하여 초음파 세척기에서 약 2분간 세척을 행하였다. 소결체의 밀도는 수침법(water immersion)으로 측정하였고 결정립 크기는 linear intercept 법으로 측정과 실험에 사용된 시료별 특성은 표 1과 같다.

(2) 실험방법

$1300^\circ C$ 에서 소결한 순수 UO_2 소결체 시료를 $1300^\circ C$ 및 $1500^\circ C$ 에서 소결한 UO_2 -5wt% CeO_2 소결체 시료를 공기 유량(25, 50 SCCM)에 따라 온도별로 등온산화 실험을 수행하였다.

산화온도는 $300^\circ C$ 부터 $800^\circ C$ 까지 $100^\circ C$ 간격이며, 고온의 산화정도를 관찰하기 위하여 $1000^\circ C$ 를 포함하였다. 또한, 한 시료에 대하여서는 $300^\circ C \sim 400^\circ C$ 사이를 $20^\circ C$ 등 간격으로 하여 보조 실험($1500^\circ C$ 산화소결)을 수행하였다.

각 조성별 시료를 TGA에 장착 후 reactor tube를 불활성 분위기로 만들기 위해 헬륨을 50 SCCM 으로 TGA 가동 전부터 설정 온도 치에 도달 할 때까지 온도상승을 $5^\circ C$ /분로 가열하면서 흘리고, 설정온도에 도달함과 동시에 헬륨 공급을 중단하고 설정된 flow rate로 공기를 흘려 시료의 무게증가(weight gain)를 TGA에 연결된 PC에 10초 간격으로 저장하였다. 산화된 분말은 Malvern사 [U.K.]의 MasterSizer/E로 입자크기를 측정하여 분말화 정도를 분석하였고 XRD(40KV, 30mA) 회절분석을 통하여 산화된 분말의 상을 분석하였다.

3. 결과 및 토의

(1) 각 온도별 산화거동 비교

그림 2 는 300°C, 400°C, 500°C, 600°C 그리고 1000°C 에서 시료종류 및 산화조건에 따른 시료의 산화거동을 나타낸 것이다. 300°C, 400°C 및 1000°C 에서는 UO_2 -5wt% CeO_2 혼합소결체 시료가 UO_2 시료보다 산화가 느림을 알 수 있다. 즉, 산화에 필요한 유도시간(induction time)이 더 길다. 또한 1000°C 에서는 산화가 완전히 일어나지 않고 표면내부에 M_3O_8 과 M_4O_9 ($M=U+Ce$) 상이 혼합형성되어 내부의 산화를 방해함을 알 수 있다[4,5]. 한편, 500°C 및 600°C 의 산화온도에서는 반대로, 혼합소결체 시료의 산화 유도시간이 더 짧게 나타났으며, 이는 600°C 의 경우 더욱 현저하였다. 혼합소결체 시료의 경우 500°C 와 600°C 에서 유도시간이 거의 유사한 반면에, UO_2 소결체시료인 경우 유도시간이 500°C 에 비해 600°C 의 경우가 훨씬 길게 나타났다. 600°C 산화의 경우, 혼합소결체 UCe_3 및 UCe_5 시료 모두 전형적인 UO_2 의 sigmoidal nucleation-growth 산화거동을 나타낸 반면에 UO_2 시료의 경우 산화 후반기의 거동이 이것과 달리 더 서서히 일어나서, diffusion-controlled 산화거동이 더 지배적인 것으로 생각된다[1]. 1000°C 의 경우, UO_2 및 혼합소결체 시료 모두 nucleation-growth 및 diffusion-controlled 산화거동이 복합적으로 산화에 관여하는 것으로 사료된다. 혼합소결체 시료에 대하여는 공기의 양이 50 SCCM 인 경우가 25 SCCM 의 경우보다 산화 유도시간이 더 짧았으나 300°C 의 경우 혼합소결체 UCe_3 시료는 공기량에는 무관하게 유도시간이 같고 산화되는 속도도 유사하였다.

소결체의 결정립 크기에 대한 산화거동 차이는 저온인 300°C 및 400°C 의 경우 결정립 크기가 큰(16.3 μ m) 혼합소결체 시료가 작은 결정립(7.5) 보다 산화 유도시간이 더 길게 나타났으며, 보다 높은 온도인 500°C 과 600°C 에서는 그 반대로 나타났다. 이것은 온도별 산소의 확산경도와 결정립 크기의 복합적인 효과를 나타내는 것으로 저온에서는 산소의 확산경도가 낮고 결정립이 커서 산화에 필요한 유도시간이 길어진 것으로 예상된다. 한편, 1000°C 에서는 결정립 크기에 관계없이 유사한 거동을 보였다.

(2) 산화조건에 따른 분말화 정도

산화조건에 따른 분말화 정도는 산화정도에 의해 결정되어 진다. UO_2 시료인 경우, UO_2 에서 U_3O_8 으로의 완전산화는 무게가 최초 시료무게의 3.98% 증가된 경우이며, UO_2 - CeO_2 혼합소결체의 경우, 시료의 초기 O/M 비에 따라 다를 수 있으나, 본 실험의 경우 4.0% 로 약간 의 hypostoichiometric 조성을 갖는 시료이었다(O/M=1.998).

그림 3 은 각 시료의 온도에 따른 최종 무게증가 변화를 나타낸 것이다. UO_2 , 혼합소결체 시료 모두 온도가 증가함에 따라 최종 무게증가는 감소하였고, UO_2 의 경우 600°C 까지는 서서히 감소하다가 600°C 이상에서는 급격히 감소함을 보였다. 이것은 혼합된 CeO_2 의 UO_2 와

의 고용체 형성에 따른 고온에서의 산화속도의 지연과 아울러 M_3O_8 으로의 완전산화가 일어나지 못하는 것에 기인하고, 특히 600°C 이상에서는 UO_2 및 혼합소결체 시료 모두 완전분말화가 일어나지 못함을 잘 보여주고 있다.

그림 4 는 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 구간에서는 시료가 산화된 산화생성물의 분말 입자크기 변화를 나타낸 것이다. 그림에서는 보는 바와 같이, 산화온도가 증가함에 따라 입자크기 또한 증가함을 보였으며, 600°C 이상에서는 소결체가 분말화되지 않고 파편화(fragmentation)되는 현상을 보였다. 따라서, $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ 소결체의 분말화를 위하여서는 600°C 미만의 낮은 온도에서 산화하여야 하며, 보다 작은 입자크기의 분말을 얻기 위하여서는 낮은 온도일수록 더 효과적임을 알 수 있다. 한편, 혼합소결체 시료인 경우, 저온($<600^\circ\text{C}$)에서의 산화생성물에서는 모두 orthorhombic 상인 M_3O_8 ($M=\text{U}+\text{Ce}$)인 것으로 나타났다. 800°C 와 1000°C 의 경우, 산화생성물에서는 M_3O_8 뿐만 아니라 orthorhombic UO_3 상과 M_3O_8 상 및 $(\text{U}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})\text{O}_2$ cubic 상이 동시에 관찰되었으며, 이들은 X-선 회절 분석에서 1000°C 의 경우 800°C 보다 더 현저한 peak 를 나타내었다.

4. 결론

$\text{UO}_2\text{-}5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ 혼합소결체 시료의 등온산화에 의한 분말화 거동에 대한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 300 , 400 및 1000°C 에서는 $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ 혼합소결체 시료가 UO_2 보다 산화에 필요 한유도시간이 길며, 500 및 600°C 에서는 그 반대로 나타났다.
- 2) 저온($<600^\circ\text{C}$) 에서는 UO_2 및 혼합소결체 시료 모두 sigmoidal nucleation-growth 산화 거동이 지배적이며, UO_2 의 경우 600°C 이상, 혼합소결체 시료의 경우 1000°C 에서는 nucleation-growth 및 diffusion-controlled 산화거동이 복합적으로 관여한다.
- 3) 산화에 따른 분말화 정도는 산화정도에 따라 결정되며 온도가 증가함에 따라 산화되어 증가하는 무게는 감소하였고, 혼합소결체시료의 경우 600°C 이상에서는 더 크게 감소하였다. 이는 $\text{UO}_2\text{-CeO}_2$ 의 고용체형성에 따른 불완전 산화에 기인하는 것으로 보여진다.
- 4) 산화생성물의 분말 입자크기는 산화온도가 증가함에 따라 증가하며, 600°C 이후에서는 분말화가 되지 못하고 파편화(fragmentation)되는 현상을 보였다. 보다 작은 입자크기의 분말을 얻기 위하여서는 낮은 온도일수록 더 효과적이다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] R.J. McEachern and P. Taylor, J. Nucl. Mater., 254(1998)87
- [2] H. Landspersky and M. Voboril, J. Inorg. Nucl. Chem., 29(1967)250
- [3] N.H. Brett and A.C. Fox, *ibid.*, 28(1966)1191
- [4] K.K. Bae *et al.*, J. Nucl. Mater., 209(1992)274
- [5] K.W. Song and M.S. Yang, *ibid.*, 209(1994)270

표 1. 시험에 사용된 소결체시편 특성

| 조 성 | 시료부피 (mm) | 소결밀도 (%TD) | 결정립 크기 (μm) | 기공도(평균) | |
|---|--------------|---------------|-----------------------------|---------|-----------|
| | | | | open(%) | closed(%) |
| UO ₂ | 89.04 | 98.5 | 11.27 | 0.10 | 1.45 |
| UO ₂ +5wt%CeO ₂ (UCe3) | 93.88 | 97.0 | 7.48 | 0.09 | 2.96 |
| UO ₂ +5wt%CeO ₂ (UCe5) | 92.44 | 97.4 | 16.26 | 0.18 | 2.44 |

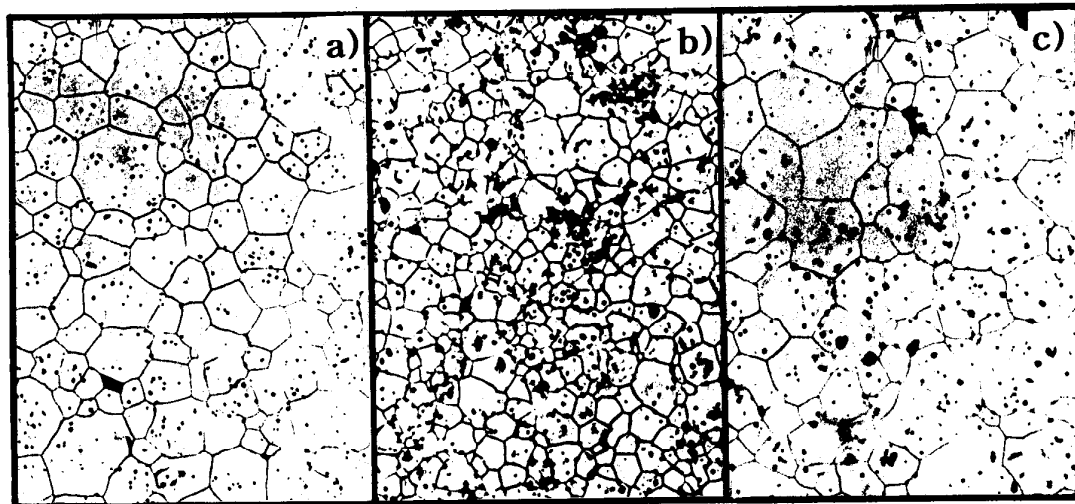


그림 1. 실험에 사용된 소결체 시편의 미세구조(X500):

a) UO₂, b) UO₂-5wt%CeO₂(1300°C 소결-UCe3), c) UO₂-5wt%CeO₂(1500°C 소결-UCe5)

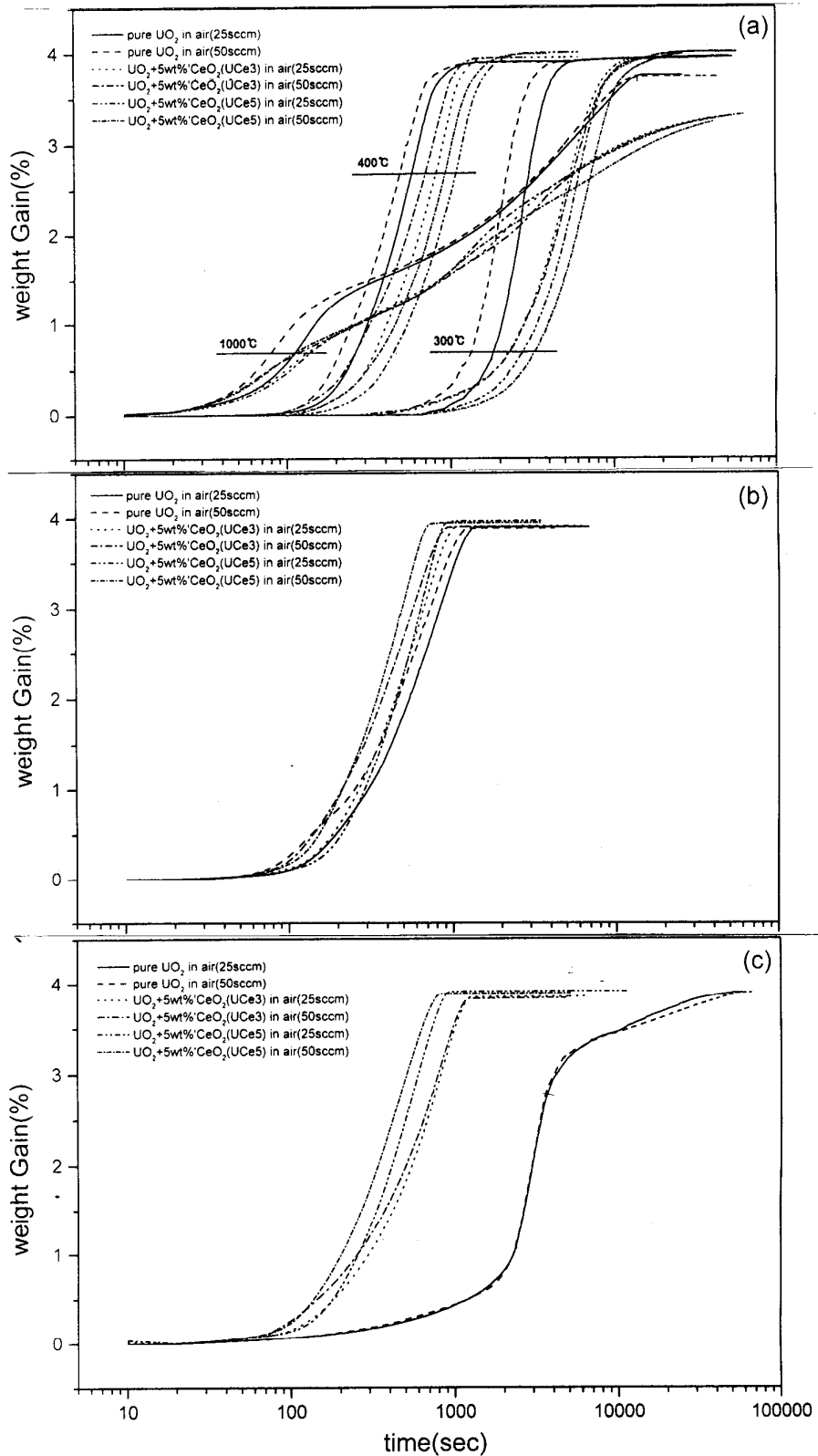


그림 2. 각 시료조성별 산화온도에 따른 무게변화:
 a) 300, 400, 1000°C b) 500°C, c) 600°C

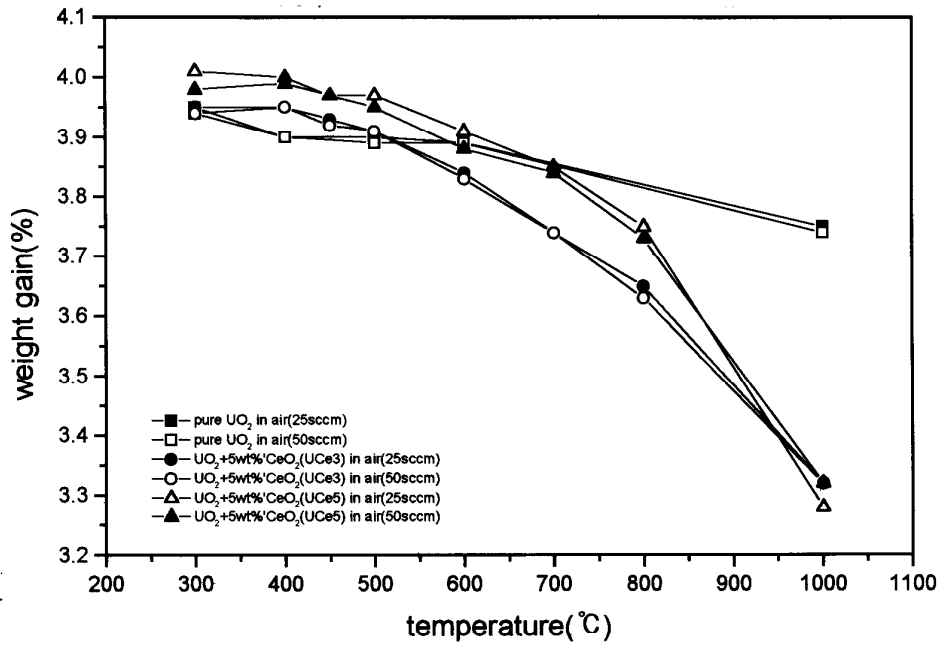


그림 3. Change of weight gain versus oxidation temperatures

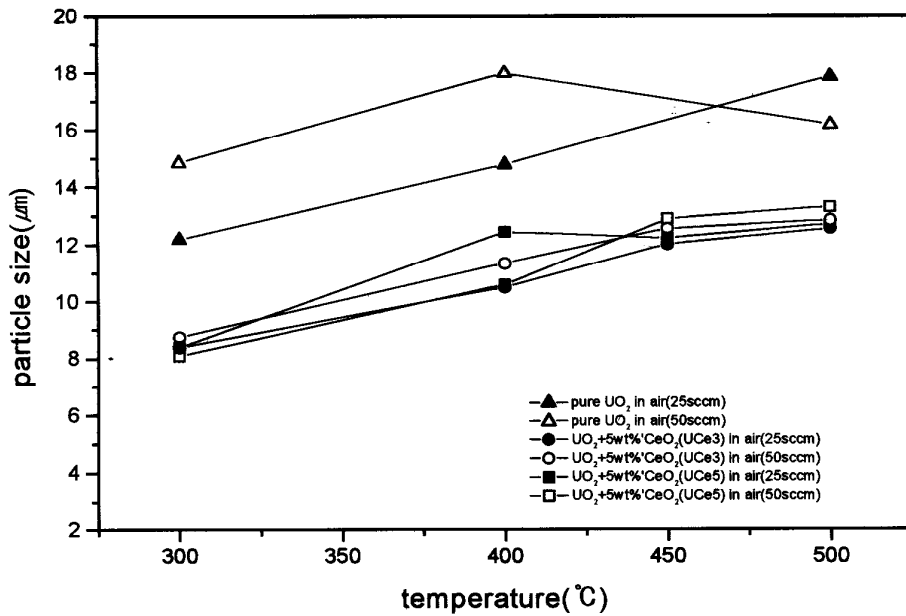


그림 4. Change of particle size versus oxidation temperatures