

## (Th,U)O<sub>2</sub> 소결체 : 제조 방법 및 열물성 (Th,U)O<sub>2</sub> Pellets: Fabrication Method and Thermal Properties

강기원, 양재호, 김건식, 이영우, 송근우, 이찬복, 정연호

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요약

습식분쇄 분말을 사용하여 (Th,U)O<sub>2</sub> 소결체의 제조 방법을 연구하였다. 건식분쇄 분말과 비교할 때, 습식분쇄 분말을 사용하면 높은 소결체 밀도와 U 및 Th의 분포가 균일한 소결체를 제조할 수 있었다. 열전도도 측정 결과 100%ThO<sub>2</sub>의 경우 기존의 평균값을 약간 상회하는 값을 가지며, 65, 35wt%ThO<sub>2</sub>의 경우에는 UO<sub>2</sub>의 열전도도와 유사한 값을 가진다.

### Abstract

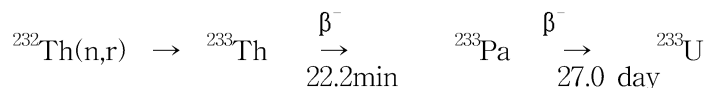
Fabrication technique of (Th,U)O<sub>2</sub> pellets has been investigated using wet-milled ThO<sub>2</sub> & UO<sub>2</sub> powders. Compared with dry-milled powders, the wet-milled powders leads to high density and good homogeneity in U and Th distribution.

The thermal conductivity of ThO<sub>2</sub> pellet is slightly higher than that other literature values. The thermal conductivity of 65 and 35wt% ThO<sub>2</sub> pellets is quite similar to that of UO<sub>2</sub> pellet.

### 1. 서론

핵적, 물리적, 열적 그리고 기계적 성질 관점에서 토륨 핵연료 주기는 환경 친화적인 핵연료로 인식되어 이에 대한 연구가 여러 나라에서 추진되고 있으며, 인도는 자원의 풍부함을 이용하여 가장 연구가 활발하게 진행되고 있다

토륨은 핵분열(fissile)물질이 아닌 핵분열성(fertile) 물질이므로 U-235처럼 독자적인 연쇄 반응을 하지 못하며 중성자 흡수반응을 거칠 경우 연쇄반응이 가능하다. 열중성자를 흡수하면 Th- 233이 되며 2단계의 베타붕괴를 거쳐서 U-233으로 핵변환이 된다.



(Th,U)O<sub>2</sub> 핵연료를 노내에서 연소시키면서, 수명 초기에는 Th-232 원소로부터 U-233을 증

식하고 수명 후반에는 증식된 U-233을 직접 연소시키는 핵연료 재처리가 필요없는 One-through 핵연료가 개발되고 있다.[1]

UO<sub>2</sub>소결 온도(1700°C)와 용융점(2800°C)에 대한 관계는  $T_s/T_m=0.6$  이므로 ThO<sub>2</sub>의 예상 소결온도는 ThO<sub>2</sub>의 용융온도가 3300°C인 것을 고려하면 약 2000°C로 산업적으로 거의 생산이 어려운 온도이다. 따라서 UO<sub>2</sub>분말보다는 소결성이 뛰어난 ThO<sub>2</sub>분말을 제조하는 것이 중요하다.

ThO<sub>2</sub> 및 (Th,U)O<sub>2</sub>의 제조방법[2,3]은 일반적으로 1) Thorium nitrate에 oxalic acid를 첨가하여 thorium oxalate를 석출하고 이것을 하소하여 얻는 Oxalate process, 2) Thorium nitrate를 하소하여 얻는 Direct denitration process, 3) Uranyl nitrate와 thorium nitrate 용액에 NH<sub>4</sub>OH로 PH를 조절하여 mixed oxalate를 석출하고 이것을 하소하여 얻는 Coprecipitation방법과 4) Sol-gel process 방법 등이 있는 것으로 알려져 있다.

본 실험은 경수로용 (Th,U)O<sub>2</sub> 소결체 제조에 있어서 UO<sub>2</sub> 소결체의 소결조건과 동일한 조건에서 소결하여 적정 밀도 및 균질한 조직을 갖는 소결체의 제조 및 제조된 소결체에 대하여 열전도도를 측정할 목적으로 실험을 수행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 소결체 제조

ThO<sub>2</sub> 분말은 인도의 Indian Rare Earths Limited 에서 구입한 분말을 사용하였다. 평균 분말입자 크기가 2 $\mu$ m와 10 $\mu$ m인 것으로 알려진 2종류의 ThO<sub>2</sub> 분말을 구입하여 분말의 특성을 분석하기 위해서 SEM, 입도분석, BET, X-선 회절시험을 실시하였다.

본 연구에서는 10 $\mu$ m분말을 사용하여 실험을 수행하였다.

UO<sub>2</sub> 분말과 ThO<sub>2</sub> 분말을 100%ThO<sub>2</sub>, 65%ThO<sub>2</sub>-35%UO<sub>2</sub>, 35%ThO<sub>2</sub>-65%UO<sub>2</sub> 분말을 각각 tumbling mixer에서 1시간 혼합한 다음 5mm $\phi$  ZrO<sub>2</sub> ball을 알코올과 함께 120rpm으로 24시간 습식분쇄를 하였다. 각각의 조건에서 만들어진 분말을 0.5ton/cm<sup>2</sup>의 성형압으로 예비성형을 하였다.

이와같이 예비성형을 한 분말에 zinc stearate를 0.2wt% 첨가하여 turbula에서 20분 혼합하였다. 혼합한 분말을 2, 3, 4ton/cm<sup>2</sup>의 성형압으로 압축하여 성형체를 제조하였고, 1700°C, H<sub>2</sub>분위기에서 4시간 소결하여 소결체를 제조하였다. 소결밀도는 공기 중 무게, 물 속 무게, 개기공에 물이 채워진 상태에서 무게를 측정하여 계산하였다. 결정립계를 관찰하기 위하여 1600°C, H<sub>2</sub>분위기에서 4시간 열에칭하였고, 결정립 크기는 직선교차법으로 측정하였다. 고용체 형성을 알아보기 위하여 XRD를 수행하였다.

### 2.2 열전도도 측정

열전도도를 측정하기 위하여 습식분쇄한 분말을 사용하여 3ton/cm<sup>2</sup>의 성형압으로 성형, 소결 후 소결체의 직경은 비열 및 열확산도 측정 시편의 경우 10mm, 밀도변화 측정을 위한 시편은 8mm가 되는 소결체를 제조하였다. 온도변화에 따른 비열, 열확산도 및 밀도변화를

측정하여 열전도도를 계산하였다.

열전도도( $k$ )는 열확산도( $a$ )와 다음의 관계식을 가진다.

$$k = a C_p \rho \quad (1)$$

여기서  $C_p$ 는 열용량,  $\rho$ 는 밀도를 나타낸다. 따라서 열전도도는 온도에 따른 열확산도, 비열 그리고 밀도변화를 측정하면 알 수 있다.

온도에 따른 밀도 변화는 소결체를 dilatometer에 장입하고 5°C/min의 승온 속도로 가열할 때, 소결체가 팽창하는 거동을 통해 온도에 따른 부피변화를 측정하여 밀도 변화를 구한다. 온도에 따른 부피 변화와 열팽창계수는 다음의 관계식을 가진다.

$$V(T) = V_0 + 3a(T)$$

본 실험에서는 이 실험식으로부터 소결체의 온도에 따른 밀도 변화를 계산하여 사용하였고 추후 자체 실험을 통해 밀도 변화를 구하여 이용할 생각이다.

열용량은 온도에 따른 DSC 곡선을 얻은 후 이를 1차 미분하여 얻는다. 측정장비는 Perkin-Elmer사의 Pyris1이다. 고온의 열전도도 측정을 위해서는 고온의 비열값이 필요하다. ThO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub> 혼합 소결체의 고온 비열값은 ThO<sub>2</sub>의 비열과 UO<sub>2</sub>의 비열로부터 계산하였다. 두 상이 물리적으로 섞여있다고 가정하여 각 상의 비열에 무게비를 곱하여 더한 값을 고온 비열값으로 사용하였다.

열확산도는 laser-flash 방법을 통해 측정하였다(Sinku Rico사-laserflash2000). Laser가 입사되는 뒤쪽 면의 온도가 최대값으로 포화되는 시간  $t$ 의 1/2을 측정하여 열확산도를 측정하게 된다 (식2). 여기서  $L$ 은 시편의 두께이다.

$$a = \frac{w L^2}{\rho^2 t_{1/2}} \quad (2)$$

식 (1)으로부터 얻어진 열전도도는 같은 종류의 시편이라도 밀도에 따라 다른 값을 가지므로 소결체가 가진 밀도에 따른 값을 보정할 필요가 있다. 밀도 변화에 따른 열전도도의 변화는 다음과 같으며

$$k = k_{TD} \left( 1 - \beta \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_{TD}} \right) \right) \quad (3)$$

본 실험에서는 95%TD로 환산한 열전도도를 나타내었다. 식(3)에서  $\beta$ 는 실험적인 상수값이다. ( $\beta=2.58-0.58 \times 10^{-3}T$ )

### 3. 실험결과 및 고찰

#### (1) ThO<sub>2</sub> 모분말의 특성

그림 1(a)와 1(b)는 각각 as-received 2 $\mu$ m와 10 $\mu$ m의 ThO<sub>2</sub> 분말의 SEM사진이다. SEM사진에서 보면 2 $\mu$ m-ThO<sub>2</sub> 분말은 표면이 깨끗한 판상형태(plate-like shape)의 결정성이 뚜렷한 입자들로 구성된 것을 알 수 있으며 10 $\mu$ m-ThO<sub>2</sub> 분말은 표면이 거칠거나 다공성(porous)한 구형형태의 결정성이 떨어지는 미세입자들이 단단하게 뭉쳐져 큰 덩어리를 형성하고 있

는 것을 알 수 있다.  $2\mu\text{m}$ - $\text{ThO}_2$  와  $10\mu\text{m}$ - $\text{ThO}_2$  분말의 BET 표면적은 각각  $6.0\text{m}^2/\text{g}$  와  $41.16\text{m}^2/\text{g}$ 로 측정되었다. 이와같이 두 분말사이의 값 차이가 크게 나타난 것은 두 분말의 표면형태의 차이 즉 매끈한(smooth) 표면과 다공성(porous)표면의 차이에 기인한 것으로 생각된다.

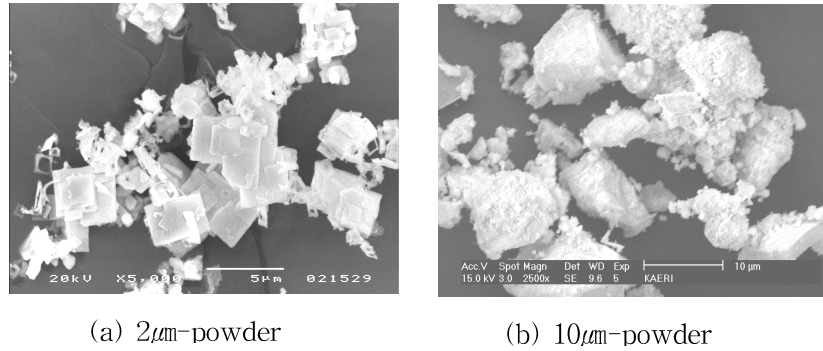


그림 1 As-received  $\text{ThO}_2$  분말의 SEM 사진

그림2(a)와 2(b)는 각각 as-received  $2\mu\text{m}$ 와  $10\mu\text{m}$ 의  $\text{ThO}_2$  분말의 XRD patterns이다.  $10\mu\text{m}$ - $\text{ThO}_2$ 분말에 대한 XRD peak의 반가폭(FWHM; Full Width at Half Maximum)은  $2\mu\text{m}$ - $\text{ThO}_2$ 분말의 반가폭보다 더 넓은 것으로 나타났는데 이것은  $10\mu\text{m}$ - $\text{ThO}_2$ 분말의 결정크기가  $2\mu\text{m}$ - $\text{ThO}_2$ 분말의 결정크기보다 더 미세하다는 것을 의미한다.

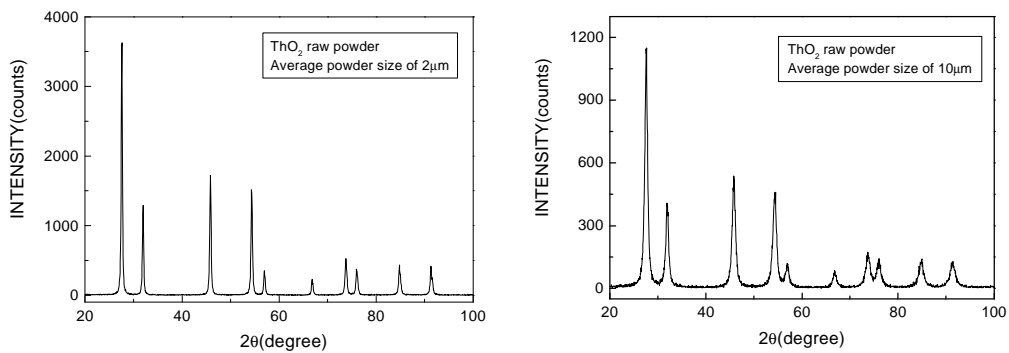


그림 2 As-received  $\text{ThO}_2$ 분말의 X-ray diffraction patterns

## (2) 소결체의 특성

건식분쇄 방법을 이용하여 실험[4]한 이전의 분쇄조건보다 좀 더 intensive하게 분말을 분쇄하면 소결체의 밀도는 95%TD이상으로 향상시킬 수 있다. 그러나 intensive한 건식분쇄 방법으로는 조직의 균질도를 향상시키기 어렵다고 판단되어 습식분쇄 방법으로 분말을 분쇄하였다.

그림 3은 습식분쇄한 100%ThO<sub>2</sub>, 65wt%ThO<sub>2</sub>-35wt%UO<sub>2</sub>, 35wt%ThO<sub>2</sub>-65wt%UO<sub>2</sub> 분쇄 분말의 성형압에 따른 성형밀도를 나타낸 그래프이다. 그래프를 보면 전체적으로 성형압이 증가함에 따라 성형밀도는 증가하는 것으로 나타났다.

그림 4는 습식분쇄한 100%ThO<sub>2</sub>, 65wt%ThO<sub>2</sub>-35wt%UO<sub>2</sub>, 35wt%ThO<sub>2</sub>-65wt%UO<sub>2</sub> 성형체의 성형압에 따른 소결밀도를 나타낸 그래프이다. 모든 성형압에서 95%TD이상의 소결밀도를 얻었고 특히 3ton/cm<sup>2</sup>의 성형압에서 각 조성 모두 최대의 소결밀도를 얻었다.

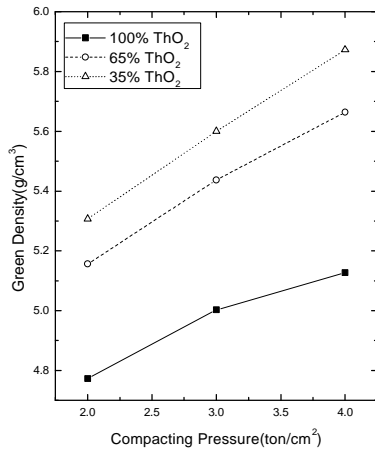


그림 3 성형압에 따른 성형밀도

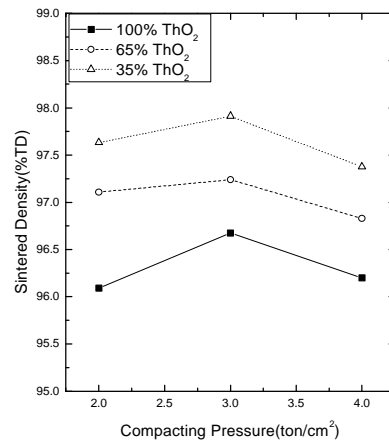
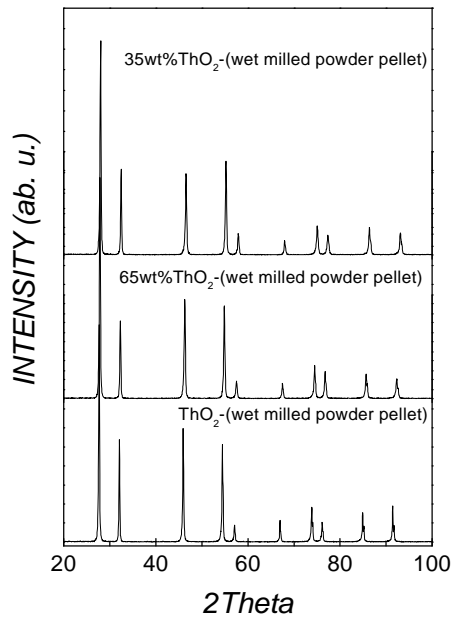


그림 4 성형압에 따른 소결밀도

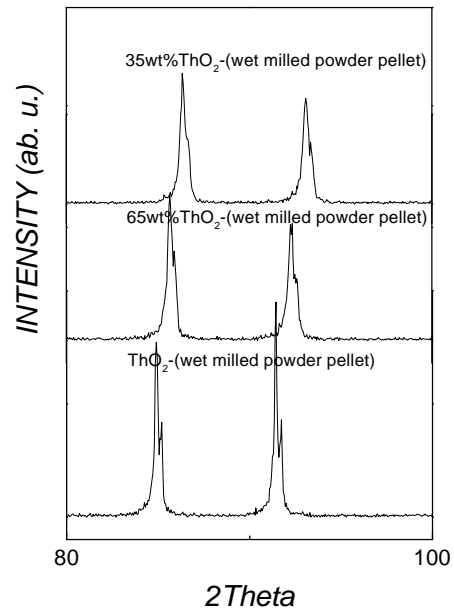
그림5(a)는 습식분쇄한 100%ThO<sub>2</sub>, 65wt%ThO<sub>2</sub>-35wt%UO<sub>2</sub>, 35wt%ThO<sub>2</sub>-65wt%UO<sub>2</sub> 분말에 대한 XRD pattern을 보여주고 있으며, 그림 5(b)는 high 2θ영역을 확대한 pattern이다. 각 peak의 반가폭을 건식분쇄한 소결체 peak의 반가폭[4]과 비교하여보면 습식분쇄한 소결체의 peak의 반가폭이 좁은 것으로 보아 건식분쇄보다 좀 더 고용체 형성이 잘 된 것으로 판단된다.

그림 6(a),(b),(c)와 그림 7(a),(b),(c)는 각각 습식 분쇄한 100%ThO<sub>2</sub>, 65wt%ThO<sub>2</sub>-35wt%UO<sub>2</sub>와 35wt%ThO<sub>2</sub>-65wt%UO<sub>2</sub> 소결체의 기공 및 결정립 조직을 나타내는 그림이다. 기공조직에서 보면 균질도가 건식분쇄한 소결체에 비하여 많이 향상된 것을 알 수 있다. 그림7의 결정립 조직사진에서 보면 11.2μm(ThO<sub>2</sub>), 9.2μm(65wt%ThO<sub>2</sub>- 35wt%UO<sub>2</sub>)와 7.5μm(35wt%ThO<sub>2</sub>- 65wt% UO<sub>2</sub>) 결정립크기를 갖는다.

그림 8(a)와 (b)는 각각 조성 65wt%ThO<sub>2</sub> -35wt%UO<sub>2</sub> 와 35wt%ThO<sub>2</sub>- 65wt% UO<sub>2</sub> 소결체에 대한 EPMA 사진으로서 토륨과 우라늄의 혼합도 즉 균질도를 확인하기 위하여 area mapping(우라늄 scanning) 한 사진이다. 우라늄과 토륨의 혼합이 균질하게 잘 이루어진 것으로 확인되었다.

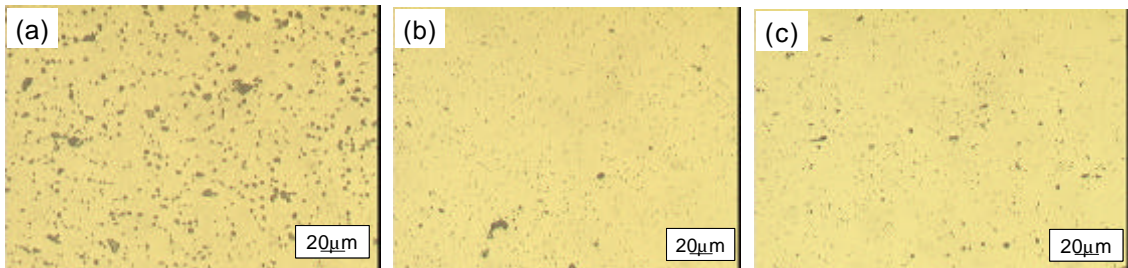


(a)



(b)

그림 5 순수 ThO<sub>2</sub> 과 (U,Th)O<sub>2</sub>에 대한 X-ray diffraction patterns

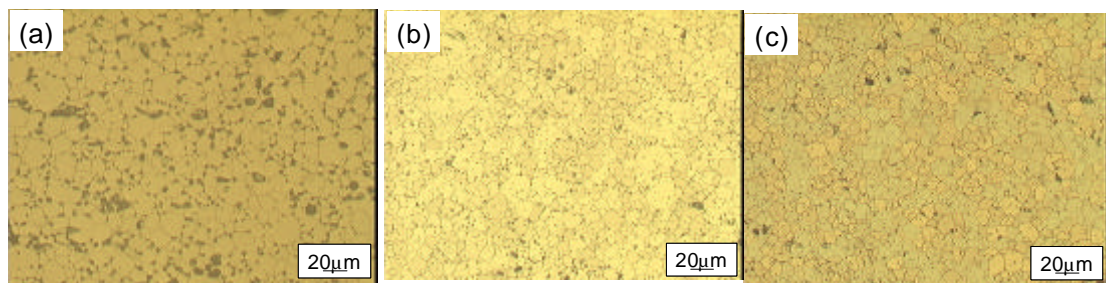


(a) 100% ThO<sub>2</sub>

(b) 65wt%ThO<sub>2</sub>+35wt%UO<sub>2</sub>

(c) 35wt%ThO<sub>2</sub>+65wt%UO<sub>2</sub>

그림 6 소결체의 기공조직

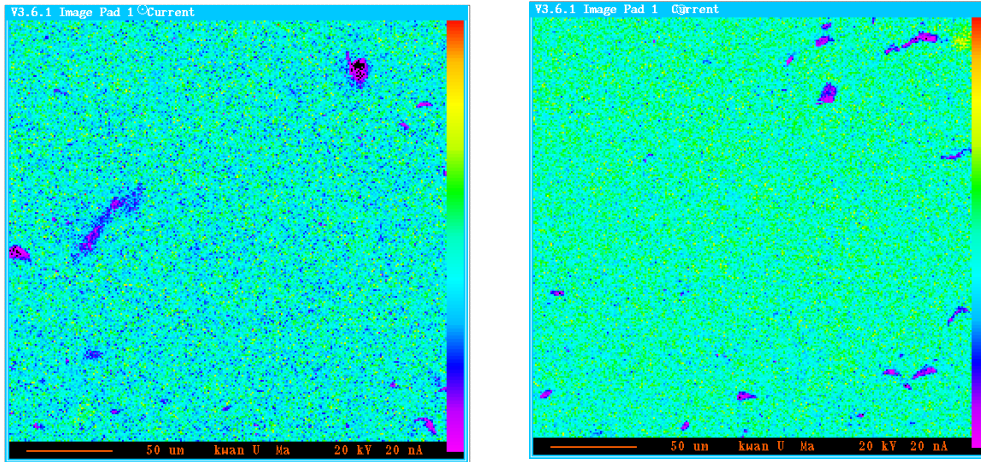


(a) 100% ThO<sub>2</sub>

(b) 65wt%ThO<sub>2</sub>+35wt%UO<sub>2</sub>

(c) 35wt%ThO<sub>2</sub>+65wt%UO<sub>2</sub>

그림 7 소결체의 결정립조직



(a) 65wt%ThO<sub>2</sub>-35wt%UO<sub>2</sub>

(b) 35wt%ThO<sub>2</sub>-65wt%UO<sub>2</sub>

그림 8 EPMA 사진

### (3) 열전도도

#### (가) 온도에 따른 열팽창 및 밀도 변화

그림9는 온도가 증가할 때 시편의 선형 열팽창률을 도시한 것이다. 그림의 선형 열팽창률 곡선을 3차원 함수로 fitting 하면 온도에 따른 열팽창을 온도의 함수식으로 나타낼 수 있다. 그림에서 점선은 실측치이며 실선은 3차 함수로 fitting한 결과를 보인다. 표 1에 측정 온도 범위에서 온도에 따른 열팽창 계수의 변화를 3차원 함수로 나타내었다. 그림 10은 표 1의 열팽창 계수로부터 온도 증가에 따른 밀도 변화를 계산하여 나타낸 그림이다. 점선은 Anthonymsamy 등[5]이 발표한 Th농도와 온도의 변화에 따른 열팽창계수 함수로부터 계산하여 얻어진 밀도 변화를 나타낸다. 측정된 밀도 변화가 발표된 밀도 변화보다 작은 값을 가지며 고온으로 갈수록 차이가 약간 증가한다. 이는 측정된 열팽창 계수가 고온으로 갈수록 보고된 값보다 커진다는 것을 의미한다. 그러나 두 열팽창 계수로부터 얻어진 밀도 변화의 차이는 최대 2% 정도이므로 측정 오차를 고려하면 측정값이 보고된 값과 거의 유사하다.

#### (나) 온도에 따른 비열 변화

Bakker 등에 따르면[6], ThO<sub>2</sub>의 비열이 UO<sub>2</sub>보다 낮다. 따라서 ThO<sub>2</sub>에 UO<sub>2</sub>함량이 높아지면 비열이 증가한다. 그림 11은 온도변화에 따른 비열변화를 600°C까지 data를 계산치와 함께 도시한 것이다. 측정된 비열이 보고[7,8]된 비열과 이를 바탕으로 계산한 비열보다 약간 높게 나타난다. 그러나 ThO<sub>2</sub>의 경우 저온에서 높은 비열을 가진다는 보고가 있기 때문에 600°C까지의 자료로는 비교 분석이 불충분하다.

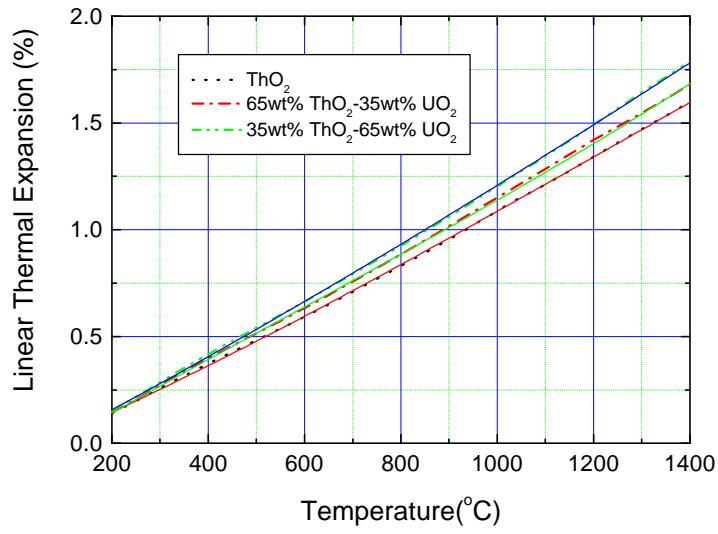


그림 9 온도 증가에 따른 시편의 선형 열팽창율

표 1. 온도에 따른 선형 열팽창 계수  
(괄호안의 숫자는 estimated standard deviation임)

조성	온도에 따른 선형 열팽창 계수 변화(%/K)
100%ThO <sub>2</sub>	$-0.053(3)+9.6(1)\times 10^{-4}T+2.4(2)\times 10^{-7}T^2-6.2(6)\times 10^{-11}T^3$
65wt%ThO <sub>2</sub> -35wt%UO <sub>2</sub>	$-0.072(2)+0.00112(1)T+4(2)\times 10^{-8}T^2+4.1(5)\times 10^{-11}T^3$
35wt%ThO <sub>2</sub> -65wt%UO <sub>2</sub>	$-0.082(5)+0.0012(2)T+1.4(3)\times 10^{-7}T^2-1.7(9)\times 10^{-11}T^3$

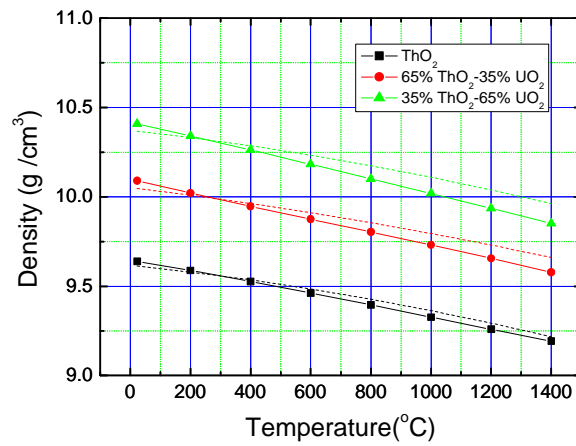


그림 10 온도증가에 따른 밀도변화



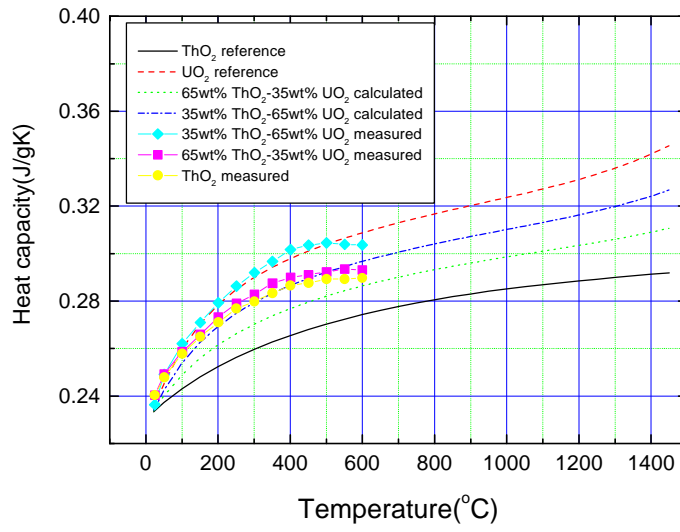


그림 11 온도변화에 따른 비열변화

(다) 온도에 따른 열확산도의 변화

그림 12는 온도변화에 따른 열확산도의 변화를 나타내는 그림이며, 95%TD로 환산한 열확산도 값을 보인다. ThO<sub>2</sub>에 이종원소인 UO<sub>2</sub>의 치환량이 많아질수록 열확산도가 감소한다.

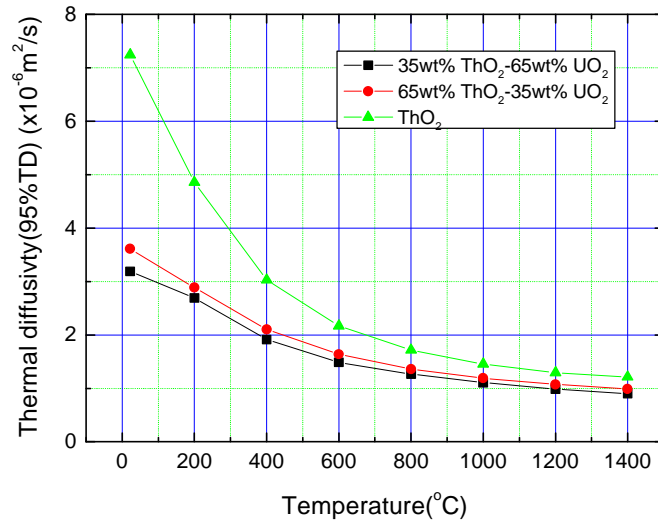


그림 12 온도에 따른 열확산도 변화

(라) 열전도도의 변화

그림 13은 조성과 온도에 따른 열전도도의 변화를 나타낸다. ThO<sub>2</sub> references average는 기존의 발표된 자료들의 평균값을 도시한 것이다. UO<sub>2</sub> KAERI standard-2001은 소결체 재료 신기술 개발과제에서 측정된 자료를 나타낸 것이다. 측정 결과 100%ThO<sub>2</sub>의 경우 기존의 평균값을 약간 상회하는 값을 가지며, 65, 35wt%ThO<sub>2</sub>의 경우에는 UO<sub>2</sub>의 열전도도와 유사한 값을 가진다. 측정된 열전도도값들은 기존의 값들보다 약간 상회하는 값을 가진다. 계산에 사용한 저온 비열 값은 실제로 고온 비열값보다 작으므로 실제 열전도도는 이보다 약간 더 클 것으로 생각된다.

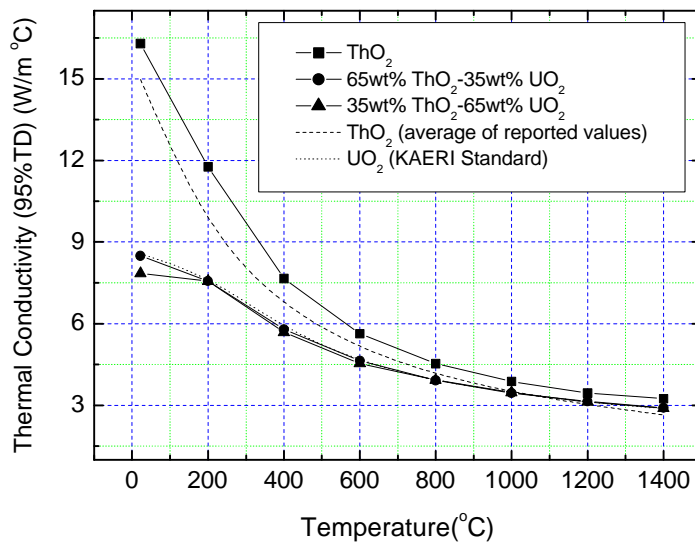


그림 13 조성과 온도에 따른 열전도도 변화

4. 결론

1. 습식분쇄방법으로 분쇄한 분말을 사용하여 제조한 (Th,U)O<sub>2</sub> 소결체의 경우 95%TD 이상의 소결밀도 및 균질한 조직을 갖는 소결체를 제조할 수 있었다.
2. 열전도도 측정 결과 100%ThO<sub>2</sub>의 경우 기존의 평균값을 약간 상회하는 값을 가지며, 65, 35wt%ThO<sub>2</sub>의 경우에는 UO<sub>2</sub>의 열전도도와 유사한 값을 가진다. 계산에 사용한 저온 비열 값이 측정 비열값보다 작으므로 실제 열전도도는 이보다 약간 더 클 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었다.

참고문헌

1. 이찬복 외, 원자력학회 2000 춘계학술발표회 논문집
2. J M. Pope & K. C. Radford, J. Nucl. Mater., 52(1974)241-254
3. C. Ganguly, H. L. Langen, E. Zimmer, and E. R. Merz, Nuclear Technology 73(1986) 84-95
4. 강기원 외, 원자력학회 2002 춘계학술발표회 논문집
5. S.Anthonysamy, G.Panneerselvam, Santanu Bera, S.V.Narasimhan, P.R.Vasudeva Rao, J. Nucl. Mater., 281(2000)15-21
6. K.Bakker, E.H.P. Cordfunke, R.J.M.Konings, R.P.C.Schram, J. Nucl. Mater., 250(1997) 1-12