

Nb₂O₅ 및 산소 포텐셜이 Simulated U₃O₈ 분말 성형체의 치밀화에 미치는 영향
Effects of Nb₂O₅ and Oxygen Potential on Densification of Simulated U₃O₈ Powder

김 전식, 김 영민
한국원자력연구소

요 약

Nb₂O₅ 및 산소 포텐셜이 simulated U₃O₈ 분말 성형체의 치밀화에 미치는 영향을 연구하였다. Simulated U₃O₈에 첨가제를 넣지 않은 성형체와 0.5wt% Nb₂O₅를 첨가한 성형체 1700°C에서 -520~-390kJ/mole 범위의 산소 포텐셜로 소결하였다. 첨가제를 넣지 simulated 소결체는 산소 포텐셜에 무관하게 밀도가 7.5 g/cm³인 반면, 0.5wt% Nb₂O₅를 첨한 소결체는 산소 포텐셜이 증가할수록 밀도가 7.3에서 10.37g/cm³으로 급격히 증가한다. 것은 CO₂/H₂=0.02 분위기에서 소결하는 동안 Nb₂O₅가 NbO₂로 환원되고, Nb⁴⁺ 이온이 UO₂자에 침입형으로 고용되면서 우라늄 공공의 농도가 증가하기 때문이다. Simulated U₃O₈에 0.3wt% Nb₂O₅를 첨가한 성형체를 가열중 알곤(Ar) 분위기로 900°C에서 1시간 유지시킨 동일한 조건에서 소결하면 밀도가 10.53 g/cm³로 증가한다

Abstract

The effects of Nb₂O₅ and oxygen potential on the densification of simulated U₃O₈ compacts have been studied. The simulated U₃O₈ compacts with and without 0.5wt% additions were sintered at 1700°C in the oxygen potentials ranging from -520kJ -390kJ/mole. It was found that the simulated UO₂ pellet had a density of about 7.5 g/cm³ and was independent of oxygen potentials. However, with 0.5wt% Nb₂O₅ addition density was increased up to 10.37 g/cm³, dependent on the oxygen potential. The enhancing effect of Nb₂O₅ is supposed to be related with the increase in uranium vacancy, because NbO₂ is interstitially dissolved in UO₂. The simulated compact with Nb₂O₅ which had been annealed at 900°C for 1 hour in argon before sintering achieved a higher density of 10.53 g/cm³ and small grain size after sintering.

1. 서론

사용후 핵연료 소결체에 잔류한 핵분열성 물질을 회수하여 재활용하는 방법으로는 사용후 핵연료 소결체를 습식으로 재처리해서 U, Pu 및 핵분열생성물을 서로 분리하여 회수하

는 방법이 있지만, 이 방법은 액체 방사선 폐기물 발생량이 많은 단점이 있다. 다른 방법으로는 사용후핵연료 소결체를 건식으로 처리해서 U, Pu 및 핵분열생성물을 서로 분리하지 않으면서 새로운 핵연료 소결체의 제조에 재활용하는 방법이다. 이러한 개념에 근거해서, 경수로에서 방출된 사용후핵연료 소결체를 처리하여 소결성이 높은 UO_2 분말을 제조하고, 여기에 농축 UO_2 분말을 필요량만큼 혼합하여 새로운 UO_2 소결체에 재 사용하는 AIROX 주기가 있다[1]. 또 경수로에서 연소한 UO_2 소결체를 처리하고 다시 소결해서 새로운 핵연료 소결체를 제조하여 중수로에 재 사용하는 DUPIC 주기가 있다[2]. AIROX 및 DUPIC 주기에는 사용후핵연료 소결체로부터 소결성이 높은 UO_2 분말을 제조하는 공정이 포함된다. 사용후 UO_2 소결체를 1차 산화시켜 얻은 U_3O_8 분말은 비표면적이 매우 적고 입자가 크기 때문에 소결성이 매우 나쁘다. 따라서 소결성을 높이기 위하여 U_3O_8 분말을 UO_2 분말로 환원하고 다시 산화 환원을 3회 이상 반복하여 소결성이 좋은 UO_2 분말을 만드는 방법(OREOX)[3]과 사용후 UO_2 분말을 분쇄하는 방법이 있다. 그러나 이러한 방법은 분말처리 공정이 추가되어야 하는 단점이 있다. 본 연구는 사용후 UO_2 소결체를 OREOX 또는 분쇄 처리하지 않고, 1차 산화하여 얻은 소결성이 극히 나쁜 U_3O_8 분말에 첨가제로 Nb_2O_5 를 첨가하고 소결 분위기의 산소 포텐셜과 가열 cycle을 변화시켜 높은 밀도를 갖는 소결체를 제조하는 방법을 제공할 목적으로 수행되었다. 본 실험은 사용후핵연료 대신 모사된 핵연료(SIMFUEL)을 사용하여 수행하였다. 사용후핵연료를 사용하여 핵연료 제조 연구를 하기 위해서는 방사능 차폐를 위한 특수시설과 장비 및 기술이 필요하기 때문에 미조사 UO_2 에 핵분열 물질을 첨가하여 사용후핵연료를 모사한 U_3O_8 성형체를 제조하여 실험하였다.

2. 실험 방법

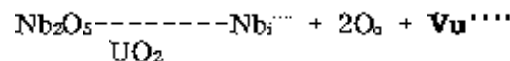
모사 핵연료 제조에 사용된 분말은 ADU 공정으로 만들어진 UO_2 분말에 연소도 35,0 MWD/MTU을 모사 하도록 핵분열 물질을 첨가하여 제조하였다. 제조 방법은 UO_2 분말 핵분열 물질을 함께 Attrition miller를 사용하여 습식으로 분쇄(co-milling)한 후 건조시켰다. 분쇄한 분말에 윤활제를 혼합한 후 2 ton/cm^2 압력으로 성형하여 성형체를 제조하였다. 성형체를 소결로 알루미늄 튜브에 장입한후 소결 분위기 기체(알곤:수소=1:1)를 흘려 주면서 1720°C 에서 4시간 소결하였다. 소결체의 소결 밀도는 10.15 g/cm^3 이며 결정립 크기는 약 μm 이다.

Simulated UO_2 소결체를 450°C 공기 중에서 4시간 산화시켜 U_3O_8 분말을 만들었다. 분의 입자 크기는 laser light scattering 방법으로 측정하였는데, 그 크기는 약 $8\mu\text{m}$ 이다. 모 U_3O_8 분말에 첨가제로 Nb_2O_5 를 조성에 맞추어 첨가한 후 Turbula에서 1시간 혼합하였다. 말에 0.2 wt% zinc stearate를 넣고 20분간 혼합한 후 6 ton/cm^2 로 성형하였으며, 성형밀도 $5.85 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ 이다. 성형체를 소결로에 장입후 알곤 기체로 purge 시키고, annealing의 기체를 흘려주면서 분당 5°C 씩 승온 시켜 annealing 온도에서 일정시간 유지시켰다. 그 후 소결 분위기 기체를 흘려주면서 분당 5°C 씩 승온시켜 1700°C 에서 4시간 소결하였다. 소밀도는 대기중 무게와 물속무게, 개기중에 물이 채워진 상태의 무게를 측정하여 계산하였다. 소결체를 길이 방향으로 잘라서 연마후 미세조직을 관찰하고 결정립계 노출을 위해 $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1:1$ 에칭 용액을 사용하여 화학적 에칭을 하였다.

3. 결과 및 고찰

Simulated U_3O_8 분말에 0.5wt% Nb_2O_5 를 첨가한 성형체와 첨가제를 넣지 않은 성형체의 소 포텐셜 변화에 따른 치밀화 거동을 관찰하기 위하여 건조 수소, $CO_2/H_2=0.01$, $CO_2/H_2=$ 및 $CO_2/H_2=0.03$ 소결 분위기로 $1700^\circ C$ 에서 4시간 소결한 소결체의 밀도를 그림 1에 나타낸다. 첨가제를 넣지 않은 소결체는 소결 분위기의 산소 포텐셜에 무관하게 밀도가 7.5 g/cm^3 로 낮은 반면, 0.5wt% Nb_2O_5 를 첨가한 소결체는 산소 포텐셜에 따라 치밀화 거동이 달라진다. 건조 수소분위기로 소결한 소결체는 큰 크랙이 발생하고 밀도는 7.3 g/cm^3 으로 첨가제를 넣지 않은 때와 비슷하다. $CO_2/H_2=0.01$ 분위기로 소결할때 밀도가 10.26 g/cm^3 으로 급격 증가하며, $CO_2/H_2=0.02$ 분위기로 소결할때는 밀도가 10.37 g/cm^3 으로 더욱 증가하며 $CO_2/H_2=0.03$ 분위기로 소결할때는 밀도가 다시 약간 감소한다. 그림 2(a), (b), (c), (d)는 U_3O_8 분말에 0.5wt% Nb_2O_5 를 첨가하고 $1700^\circ C$ 에서 4시간 소결한 소결체의 산소 포텐셜에 따른 기공조직을 나타낸다. 건조 수소 분위기에서 소결한 소결체는 치밀화가 적게 진행되어 대부분의 기공이 구형화 되지 못한 개기공이며(2-a), $CO_2/H_2=0.01$ 과 $CO_2/H_2=0.02$ 분위로 소결한 소결체는 모든 기공이 구형화 되었으며 기지내 기공의 개수도 현저히 감소하였다(2-b,c). $CO_2/H_2=0.03$ 분위기로 소결한 소결체는 큰 기공조직이 관찰되는데(2-d), 이러한 기공 형성으로 인하여 밀도가 감소한 것으로 추정된다.

건조 수소 분위기는 이슬점(dew point)이 $-30^\circ C$ 이며, 이것은 $1700^\circ C$ 에서 산소 포텐셜 -520 kJ/mol 이다. 건조 수소 분위기에서 소결하는 동안 Nb_2O_5 는 NbO 로 환원된다. 만약 N가 UO_2 에 치환형으로 고용되면 산소 공공이 형성되어 우라늄 공공의 농도를 감소시키며 Nb^{2+} 가 UO_2 격자에 침입형으로 고용되면 우라늄 공공이 형성되어 물질이동이 빨라지므로 치밀화를 촉진시킬 수 있다. 실험 결과 건조 수소에서는 치밀화 효과가 없는 것으로 보아 Nb^{2+} 는 UO_2 에 침입형으로 고용되지 않는 것으로 생각된다. $CO_2/H_2=0.02$ ($\Delta G_{O_2}=-390 \text{ kJ/m}$ $1700^\circ C$)에서 소결할때는 Nb_2O_5 가 NbO_2 로 환원되고, Nb^{4+} 는 UO_2 에 침입형 또는 치환형으로 용될 수 있다. Nb^{4+} 와 U^{4+} 가 치환형으로 고용되면 기지 내 결함이 형성되지 않으나, Nb^{4+} 가 UO_2 격자에 침입형으로 고용되면 아래 식에 의하여 우라늄 공공의 농도가 높아져 물질이동이 증가되어 치밀화가 촉진된다.



이러한 결과로 보아 $CO_2/H_2=0.02$ 분위기에서 Nb_2O_5 는 NbO_2 로 환원되고 Nb^{4+} 이온이 UO 자에 침입형으로 고용되는 것으로 추측된다.

U_3O_8 분말을 사용하여 소결 할 때 환원성 분위기에서 U_3O_8 분말은 $500^\circ C$ 부근에서 UO 환원이 시작된다. 이때 Orthorhombic이 Cubic으로 결정구조가 변하며, 부피가 약 30% 감소하게 되므로 용적이 발생하고, 따라서 성형체를 구성하는 개개의 분말에 균열이 형성된다. 즉 성형체 안에 기공이 새롭게 형성된다. 이러한 기공의 일부가 소결 온도에서도 소멸하지 않고 잔류함으로써 소결밀도를 떨어뜨린다. 그러므로 U_3O_8 가 UO_2 로 환원되는 온도와 속도를 조절하면 소결 밀도를 높일 수 있다. 이러한 목적으로 annealing 조건이 치밀화 미치는 영향을 실험하였다.

그림 3는 simulated U_3O_8 분말에 0.5wt% Nb_2O_5 를 첨가한 성형체의 가열 cycle을 변화 소결할 때 소결체의 밀도를 보여준다. 통상적 방법인 수소 기체로 $700^\circ C$ 1시간 유지시킨 후 $CO_2/H_2=0.02$ 분위기로 $1700^\circ C$ 에서 4시간 소결한 소결체의 밀도는 10.37 g/cm^3 이며, CO

인 산화성 분위기에서 800°C, 900°C, 1000°C로 1시간 유지시킨 후 소결한 소결체의 밀도는 10.30~10.35 g/cm³으로 소결밀도를 증가시키는 효과는 없다. 그러나 알곤 분위기에서 900°C로 1시간 유지시킨 후 소결한 소결체의 밀도는 10.53 g/cm³로 통상적 방법 보다 1.5% 높은 밀도를 갖는다. 그림 4은 simulated U₃O₈ 분말에 0.3wt% Nb₂O₅를 첨가한 성형체를 알곤 분위기로 1시간 유지 후 소결할 때, annealing 온도에 따른 밀도 변화와 결정립 크기 변화를 나타내었다. 900°C에서 유지 후 CO₂/H₂=0.02 분위기로 1700°C에서 4시간 소결한 소결체는 800°C와 1000°C에서 유지 후 같은 조건으로 소결한 소결체 보다 약 2% 높은 밀도를 갖는다. 그림 5은 알곤 분위기로 800°C, 900°C, 1000°C에서 1시간 유지 후 소결한 소결체의 기공조직을 보여준다. 900°C에서 유지 후 소결한 소결체는 800°C와 1000°C에서 유지 후 소결한 소결체에 비해 기공의 수가 현저히 감소한다. 열중량 분석(TGA)시험 결과 알곤 분위기로 900°C에서 1시간 유지한 U₃O₈ 성형체는 UO₂로 환원이 진행되지 않았다. 이 결과에서 U₃O₈ 성형체는 알곤 분위기로 유지하는 동안 UO₂로 환원이 억제되다가 소결 분위기가 환원성으로 바뀌면, U₃O₈가 UO₂로 환원이 급속히 진행되면서 발생하는 용액이 고온에서 균열을 형성하지 않고 회복되므로 균열형성을 감소시키며, 또 첨가제의 작용으로 치밀화를 촉진시켜 소결체의 밀도는 증가하는 것으로 추측된다. 그림 4에는 800°C, 900°C, 1000°C에서 알곤 분위기로 유지시킨 후 CO₂/H₂=0.02 분위기로 1700°C에서 4시간 소결한 소결체의 결정립 크기변화를 보여주고, 그림 5는 소결체의 결정립 구조를 나타내었다. 800°C로 유지시킨 후 소결한 소결체는 결정립 크기는 약 9.5 μm인 반면, 소결체의 치밀화 효과가 가장 큰 900°C로 유지시킨 후 소결한 소결체의 결정립 크기는 약 4.7 μm으로 작았다.

4. 결 론

첨가제를 넣지 않은 모사 U₃O₈ 성형체는 산소 포텐셜에 무관하게 밀도가 7.5 g/cm³인 면, 0.5wt% Nb₂O₅를 첨가한 U₃O₈ 성형체는 -520kJ/mole에서 -390kJ/mole로 산소 포텐 증가할수록 밀도가 7.3에서 10.37 g/cm³으로 급격히 증가한다. 이것은 CO₂/H₂=0.02 분위기 소결하는 동안 Nb₂O₅가 NbO₂로 환원되고, Nb⁴⁺이온이 UO₂ 격자에 침입형으로 고용되면서 라늄 공공의 농도가 증가하기 때문이다. Simulated U₃O₈에 0.3wt% Nb₂O₅를 첨가한 성형체를 가열중 알곤(Ar) 분위기로 900°C에서 1시간 유지시킨 후 동일한 조건에서 소결하면 밀도가 10.53 g/cm³로 증가한다. 사용후핵연료 UO₂를 1차 산화하여 얻은 소결성이 극히 나 U₃O₈ 분말에 첨가제로 Nb₂O₅를 0.3~0.5wt% 범위로 첨가하고 산소 포텐셜과 가열 cycle을 절하면, 분말을 분쇄하거나 OREOX 처리하지 않고도 높은 밀도를 갖는 핵연료 소결체를 제조할 수 있다.

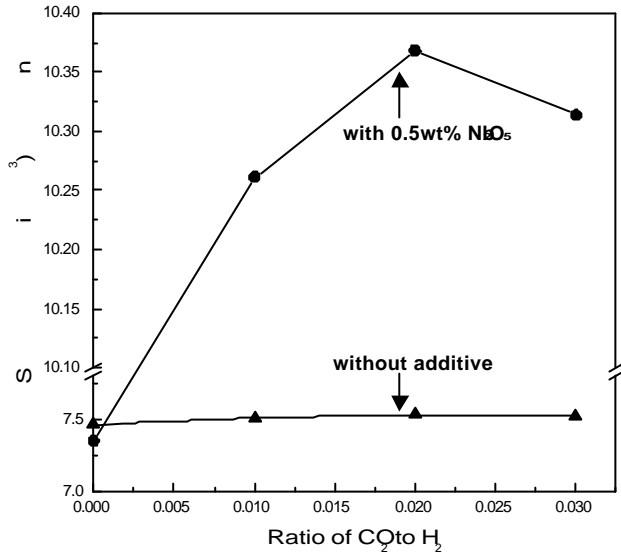
감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음

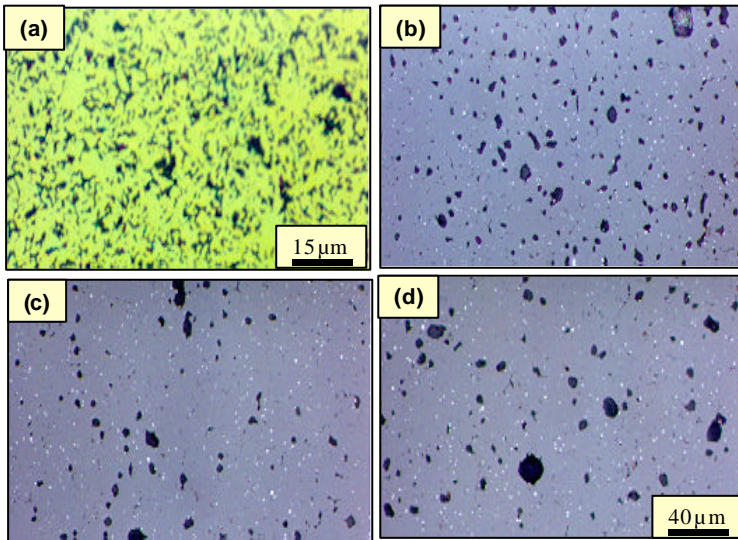
참고 문헌

- [1] G.E. Brand and E.W. Murbach, NAA-SR-11389 (1965)
- [2] 양명승 외, KAERI/RR-1471/94, 과학기술처, 1994)

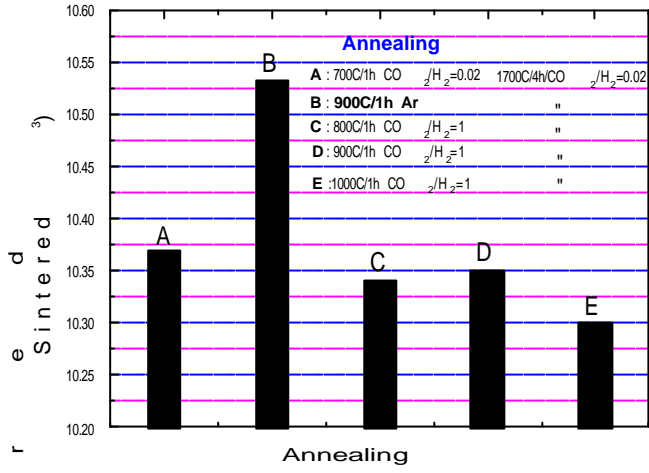
[3] M. Iwasaki and N. Ishikawa, J. Nucl. Mater. 36 (1970) 116.



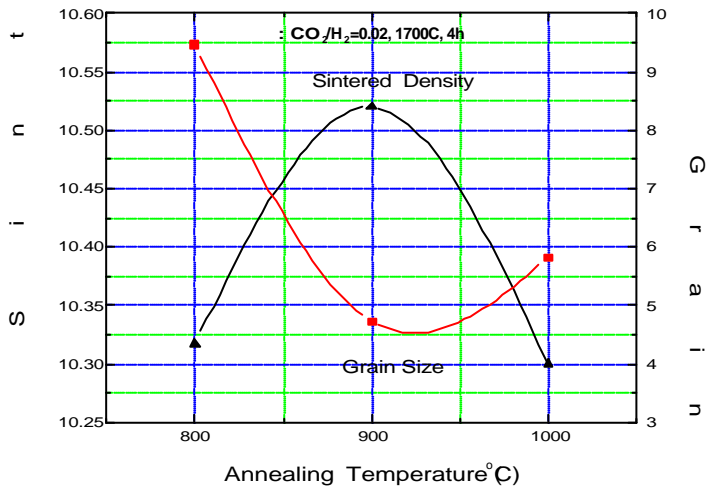
1. SIMFUEL UO₂ 0.5wt% Nb₂O₅ 가
가



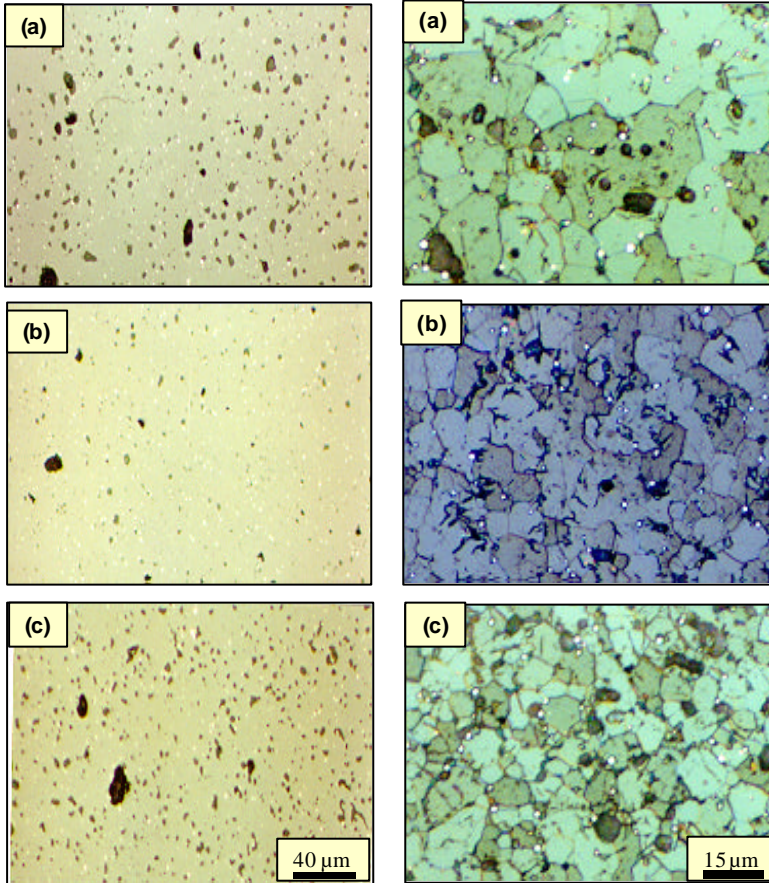
2. SIMFUEL UO₂ 0.5wt% Nb₂O₅ 가
(a) H₂ (b) CQ/H₂=0.01 (c) CQ/H₂=0.02 (d) CQ/H₂=0.03



3. SIMFUEL UO_2 0.5wt% Nb_2O_5 가 annealing



4. SIMFUEL UO_2 0.3wt% Nb_2O_5 가 annealing



5. SIMFUEL UO₂ 0.3wt% Nb₂O₅ 가
annealing
(a) 800C / 1 (b) 900C / 1 (c) 1000C / 1