

AUC(Ammonium Uranyl Carbonate)의 하소 및 환원 반응 —분말의 특성 및 상변화—

김응호 · 최청송* · 박진호 · 장인순

한국원자력연구소 화공재료부

*서강대학교 화학공학과

(1993년 3월 12일 접수)

A Study on Calcination and Reduction of AUC (Ammonium Uranyl Carbonate) —Characteristics and Phase Change of Powder—

Eung Ho Kim, Cheong Song Choi*, Jin Ho Park and In Soon Chang

Korea Atomic Energy Research Institute

*Dept. of Chemical Engineering, Sogang University

(Received March 12, 1993)

요 약

질소, 공기, 수소분위기에서 AUC(Ammonium Uranyl Carbonate, $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$)의 하소와 환원반응이 열중량 및 시차 열분석 장치를 이용하여 수행되었다. 다양한 분위기에서 AUC가 하소되고 환원되어 가는 동안 생성되는 중간체들의 상들은 X선 회절분석기로 확인되었고 분말특성들은 입자분석기와 비표면적 측정기 및 전자현미경으로 측정 관찰되었다. 연구결과로서 사용된 분위기에 관계없이 AUC는 무정형 UO_3 로 하소되고 다시 수소 및 질소 분위기에서 무정형 UO_3 는 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 를 거쳐 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 으로 환원되며 공기분위기의 경우 직접 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 으로 환원되었으며 다시 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 은 수소분위기에서 최종적으로 UO_2 로 환원되었다. AUC가 하소되고 UO_2 로 환원되는 과정에서 입자의 모양은 변하지 않으며 평균크기는 30% 정도 감소되었다. AUC가 하소되면서 비표면적은 급격히 증가하여 250°C에서 최대를 이룬 다음 소결 등으로 인해 다시 비표면적은 점진적으로 감소하며 UO_2 로 최종 환원되면 비표면적의 변화는 일어나지 않고 안정화되었다. 비표면적 변화에 따른 분말의 평균입경 및 기공크기의 변화가 본 논문에서 토의되었다.

ABSTRACT

A study on calcination and reduction of AUC(ammonium uranyl carbonate, $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$) has been carried out by using TG-DTA in N_2 , air and H_2 atmospheres, respectively. Phases of various intermediate obtained during thermal analysis of AUC in different atmospheres were confirmed by XRD. Powder characteristics of each intermediate were investigated by measuring particle size and specific surface area, and also observed by SEM. As a results, regardless of applied atmosphere AUC was calcined into amorphous UO_3 , which was converted to $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ via $\alpha\text{-UO}_3$ in both H_2 and N_2 atmospheres, but directly into $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ in air atmosphere. Further reduction of U_3O_8 was only detectable in hydrogen atmosphere. During calcination and reduction, average particle size was reduced to less than 30% of original value without morphology change. Specific surface area was dramatically increased with release of NH_3 , CO_2 and H_2O from AUC powder and reached maximum value around 250°C, and then gradually decreased with the increase of temperature due to sintering effect of uranium oxides such as UO_3 and U_3O_8 . It was also found that the change of average crystallite size and pore size were closely related to the changes of specific surface area of uranium oxides

1. 서 론

핵연료 UO_2 분말을 제조하는 공정으로 크게 습식과 건식공정이 개발되어 왔다¹⁻³. 습식공정으로 현재 상용화되어 널리 이용되고 있는 공정으로는 ADU(ammonium di-uranate) 공정¹⁾과 AUC(ammonium uranyl carbonate) 공정²⁾이 있고 건식공정은 영국이 개발한 IDR(integral dry route) 공정³⁾과 그 유사공정⁴⁾들이 있다. 건식공정의 경우 경수로(PWR, pressurized water reactor) 핵연료 제조에만 가능하고 습식공정중 ADU 공정은 현재 캐나다를 중심으로 중수로(PHWR, pressurized heavy reactor) 핵연료 제조에 적합하도록 공정이 계속 개선되고 있다. 이중에 AUC 공정은 상용규모로 중·경수로 핵연료 모두를 제조할 수 있다.

AUC 공정으로부터 핵연료 UO_2 분말을 제조하는 상용공정의 공정도는 Fig. 1과 같다. 제조 과정을 보면 UF_6 나 $UO_2(NO_3)_2$ 용액으로부터 NH_3 , CO_2 , H_2O 와 반응시켜 AUC 침전물을 제조하고 이를 여과, 세척, 건조를 거쳐 건조된 AUC 분말은 유동층반응기(fluidized bed reactor)에 주입되며 스팀과 수소분위기에서 하소와 환원반응을 거쳐 UO_2 분말이 제조된다⁵⁾. 이렇게 제조된 UO_2 는 공기중에서 매우 불안정하여 U^{+6} 로 산화되려는 경향이 있기 때문에 UO_2 입자의 표면을 부분 산화시켜 UO_{2+x} 분말을 안정화(stabilization)시키는 공정을 거치고 나면 대기중에서도 안정한 hyperstoichiometric $UO_2(UO_{2+x}, x < 0.15)$ 분말을 얻게 되며 이를 다시 압분, 소결하여 UO_2 소결체를 얻게 된다⁶⁾.

이렇게 제조되는 AUC 분말은 입경크기가 매우 커서 핵연료 분말을 제조하는 다른 공정들에 비해 공정부산물(NH_4F , NH_4NO_3)들의 함량이 적기 때문에 이로 인해 불순물 함량이 매우 낮다⁷⁾. 또한 AUC 분말의 특성으로

둥근형의 UO_2 분말이 제조되기 때문에 분말의 유동성이 매우 양호하며 분말을 압분 소결할 시 내부 윤활제를 사용하지 않는 등 가공 전처리 공정(precompacting, milling, granulation)이 필요치 않다⁸⁾.

핵연료 UO_2 분말을 제조하는 다른 공정들에 비해 AUC 공정이 자니고 있는 여러가지 장점들로 인해 우리나라에서는 80년초에 핵연료 국산화를 위해 AUC 공정을 채택하였으며 연구개발에 성공한 이래 현재 국내 전 원자력발전소 총 9기(중수로용 : 월성(1), 경수로용 : 고리(4), 영광(2), 울진(2))에 국산 핵연료를 전량 공급중에 있다^{9,10)}.

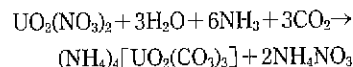
일반적으로 UO_2 소결체는 중성자 조사하에서 건전성 유지를 위해 기공율, 기공크기, 입경크기 등과 같은 물리적 특성과 H_2O , F, O/U비 등과 같은 화학적 특성이 엄격히 제어된다¹¹⁾ 그런데 이러한 물리 화학적 특성은 대부분 UO_2 분말로부터 유래되기 때문에 UO_2 분말의 물리 화학적 특성 역시 엄격히 규제되고 있다¹²⁾. 특히 UO_2 분말의 물리적 특성인 비표면적과 결정립 크기 등은 AUC 분말이 하소되고 환원되는 과정에서 영향을 받는 것으로 이미 잘 알려져 있다¹³⁾. 그럼에도 불구하고 AUC로부터 UO_2 로 반응되는 과정에서 물리적 특성 변화를 예측하는데 가장 기본적 자료인 하소 및 환원반응 경로에 관한 연구는 별로 보고된¹⁴⁾ 바가 없으며 특히 반응경로에 따른 분말특성 변화에 관한 연구는 보고된 바가 전혀 없는 실정이다.

본 연구에서는 TG-DTA를 이용하여 질소, 공기 및 수소분위기에서 AUC가 하소되고 UO_2 로 환원되는 반응 과정을 자세히 밝혀내고 반응과정에서 생성되는 중간생성물의 분말특성을 규명하여 최종 UO_2 분말로 제조되는 과정에 있어 분말특성의 변화과정을 규명하는 것이 본 연구의 목적이며 궁극적으로 이러한 연구를 통해 보다 더 품질이 향상된 핵연료 UO_2 분말을 제조하는 것이 본 연구의 최종목표이다.

2. 실험

2.1. AUC 시료 분말 제조

$UO_2(NO_3)_2$ 용액에 NH_3 와 CO_2 가스를 주입시켜 pH 8~9, 온도 60°C 를 유지시켰을 때 AUC 분말은 다음과 같은 화학 방정식에 의해 제조된다⁹⁾.



자세한 제조방법과 제조 장치는 이전에 발표되었고¹⁵⁾,

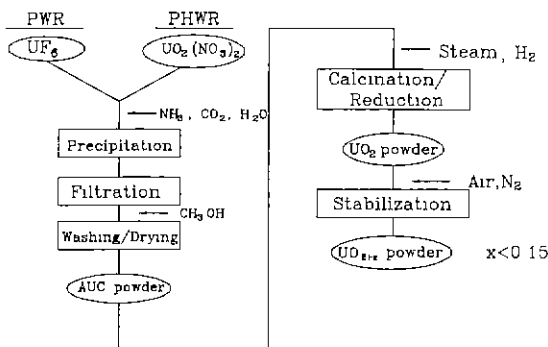


Fig. 1. Block diagram for UO_2 powder production from AUC process.

전체적인 공정개념은 Fig. 1과 같다. 본 실험에 사용된 AUC 분말 시료는 한국원자력연구소에 있는 100톤- UO_2 /년 규모 중수로 UO_2 분말 생산공장에서 제조되었다.

2.2. 열분석 및 분말 특성 실험

AUC로부터 UO_2 까지 하소되고 환원되는 반응경로와 그에 따른 분말특성을 규명하기 위해 열중량 분석기와 시차 열분석기가 사용되었다. 우선 AUC가 UO_2 로 하소되고 환원되는 반응경로를 규명하기 위해 분위기 가스로 수소, 공기, 질소분위기가 사용되었고, 특히 환원반응은 수소와 질소를 혼합하여 수소 100%와 수소 5%-질소 95% 분위기가 사용되었다. 매 실험마다 사용된 분위기에 관계없이 승온속도는 $10^\circ C/min$, 분위기 가스의 유량은 $50 cc/min$ 으로 일정하게 유지시켰으며 시료는 AUC로 약 50 mg이 사용되었다. 그리고 하소와 환원반응은 상온에서 $800^\circ C$ 까지의 온도범위에서 실험되었다. 각 분위기별로 시료를 승온시킬시 흡열 및 발열반응이 일어나는데 흡열 및 발열과정을 거칠 때마다 매 시료를 다시 상온까지 냉각시켜 반응과정중 생성되는 중간생성물들의 성분 및 분말특성이 함께 조사되었다.

2.3. 분석기기

본 실험의 주요장비인 열분석기는 TG-DTA 92(Setaram Co.)이며 반응과정중 생성되는 중간생성물들의 성분은 X-ray 회절분석기(Rigaku/Max-3c, $2\theta=10\sim60$, $CuK\alpha$)로 확인되었다. 분말특성의 연구를 위해 입도크기 및 분포측정은 입자크기 분석기(Granulometer 715)가

사용되었다. 비표면적 변화를 확인하기 위해 비표면적 측정기(Micromeritics Asap 2400)가 사용되었으며 끝으로 입자 모양과 미세구조를 관찰하기 위해 전자현미경(Jeol 714)이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. AUC 분말의 열적 특성

3.2.1. AUC 분말의 하소 및 환원반응

Fig. 2는 AUC가 질소, 공기 및 수소 100%와 수소 5%-질소 95% 분위기에서 열적특성을 보여주는 DTA 곡선들이다. 분위기에 관계없이 AUC는 $300^\circ C$ 이하에서 하나의 흡열 피크를 보여주고 있고 온도가 증가함에 따라 분위기에 따라 다양한 흡열 및 발열피크를 보여준다. 질소분위기의 경우 하나의 발열피크 다음에 흡열피크가 나타나고 공기분위기의 경우 역시 같은 현상이며 수소 분위기의 경우 수소 100% 때는 2개의 발열피크가 나타나지만 수소 5%-질소 95%의 경우 3개의 발열피크가 나타나고 있다. Fig. 3은 각 분위기에 따른 TG곡선들이다. 분위기에 관계없이 $300^\circ C$ 까지 무게감량이 크게 하나 나타나고 온도가 증가할수록 급격한 무게감량을 보이고 있지 않다가 질소분위기의 경우 흡열피크가 나타나는 $500^\circ C$ 부터 조그마한 무게감량이 나타난다. 수소 100% 분위기의 경우 두 발열반응에 해당하는 무게감량이 두번 나타나고 있고 수소 5%-질소 95%의 경우 첫번째 발열반응에서는 무게감량이 나타나지 않다가 두번째와 세번째 발열반응 단계에서는 무게감량이 나타나고 있음을 볼 수 있다.

각 분위기별 상변화를 거친 시료들에 대한 X-ray 분석 결과를 보면 Fig. 4~7과 같다. 우선 DTA 곡선상에서

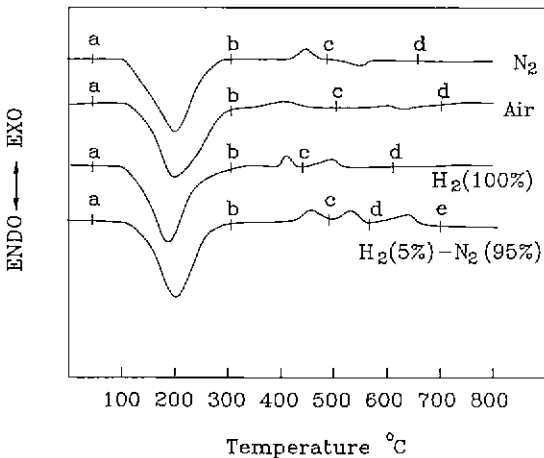


Fig. 2. DTA curves of AUC powder in different atmospheres.

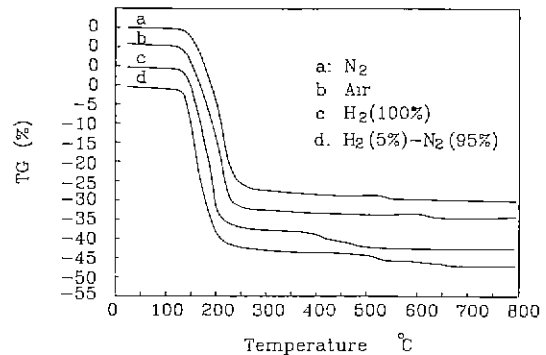


Fig. 3. TG curves of AUC powder in different atmospheres.

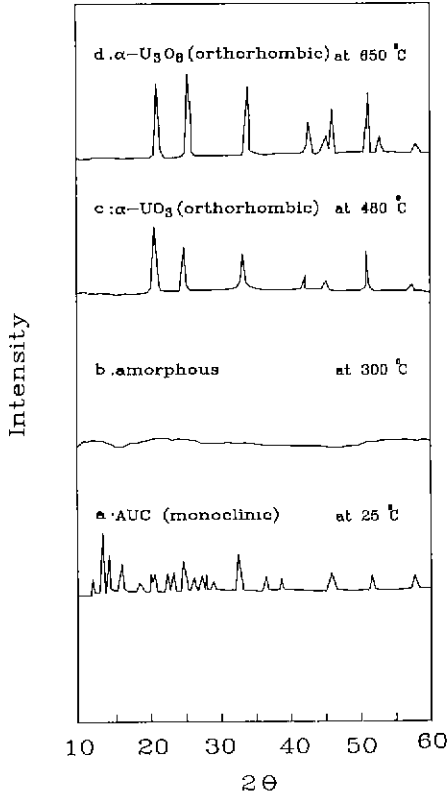


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of uranium compounds heat-treated in nitrogen atmosphere.

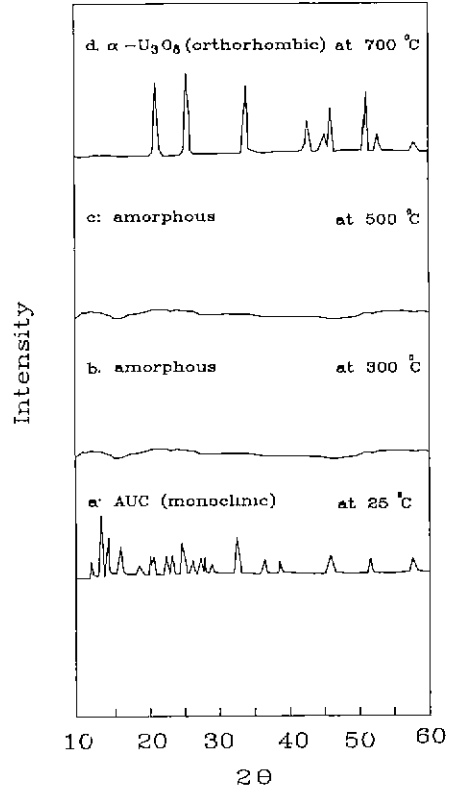
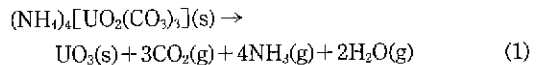


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of uranium compounds heat-treated in air atmosphere.

상변화가 발생하기 전과 발생하고 난 후 채취된 시료들에 대해 분위기별로 a, b, c, d, e로 기호를 표시하였고 이를 X-ray 결과 해석시 같은 기호를 사용하였다. 질소분위기의 경우 단사정계 AUC는 300°C에서 열분해를 거친 후 무정형으로 나타나고 온도가 증가하면 orthorhombic 구조의 α-UO₃가 나타나고 다시 온도가 증가하면 650°C에서 흡열반응을 거친 시료는 α-U₃O₈으로 확인되었다. 공기분위기의 경우 질소분위기와 마찬가지로 300°C까지는 열분해 후 무정형으로 나타나고 있으나 500°C에서 첫번째 발열반응을 거친 무정형 시료는 질소분위기 때와는 달리 계속 무정형으로 나타나다가 700°C에서 흡열반응을 거치고 나서는 orthorhombic 구조의 α-U₃O₈으로 전환됨을 확인할 수 있었다. 수소 100% 분위기의 경우 300°C까지 열처리한 시료는 역시 무정형으로 나타나고 첫번째 발열과정을 거친 시료는 α-U₃O₈ 두번째 발열과정을 거친 시료는 UO₂로 확인되었다. 수소 5%-질소 95% 분위기에서는 300°C까지 열처리된 시료는 역시 무정형으로 나타나고 첫번째 발열과정을 거친 시

료는 α-UO₃ 두번째 발열과정을 거친 시료는 α-U₃O₈ 세번째 발열과정을 거친 시료는 UO₂로 전환됨을 알 수 있었다.

AUC는 분위기에 관계없이 하소될 때 다음과 같은 회화양론 방정식을 갖는 것으로 알려져 있다¹⁶⁾.



AUC가 완전 열분해되어 이론적 UO₃로 분해될 때 이론무게 감량이 45.2 wt%가 된다. Fig. 3의 TG 곡선을 보면 300°C에서 분위기에서 관계없이 AUC가 분해될 때 44.0 wt% 정도 무게감량이 되는 것으로 보아 분위기에 관계없이 300°C까지 AUC를 열분해시켜 얻어진 시료는 UO₃로 확인할 수 있으며 이때 결정성은 X-ray 회절결과로부터 무정형임을 알 수 있다^{14,17)}. 그러므로 무정형 UO₃에서부터 각 분위기별로 다양한 상변화가 일어남을 DTA, TG, X-ray 결과로부터 알 수가 있다.

우선 질소와 공기분위기의 경우 발열과정을 거친 무

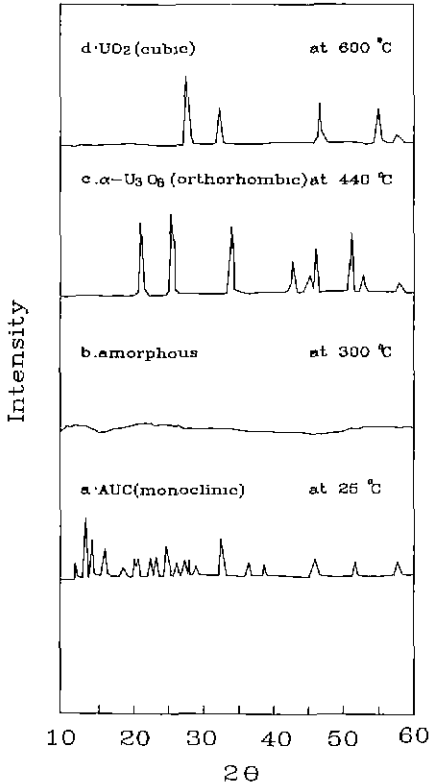


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of uranium compounds heat-treated in 100% of hydrogen atmosphere.

정형 UO_3 는 질소분위기의 경우 orthorhombic 구조의 $\alpha-UO_3$ 로 결정화되는데 반해 공기분위기의 경우 계속 무정형 상태로 남아있음을 X-ray 회절 결과로부터 알 수 있다. Hoekstra and Siegel¹⁶⁾은 무정형 UO_3 가 결정성 UO_3 가 되기 위해서는 hypostoichiometric UO_3 상태가 되어야 한다고 보고하였는데, 본 실험에서와 같이 대기압, 저온의 공기분위기에서는 UO_{3-x} 구조를 지니기가 어렵기 때문에 $\alpha-UO_3$ 로 결정화가 일어나지 않는 것으로 판단하며, 단지 질소분위기 때와 마찬가지로 350~450°C 구간에서 발열피크가 나타난 이유는 앞서도 언급되었듯이 AUC가 UO_3 로 완전 분해되는 이론 무게감량이 45.2 wt %이나 실제 400°C 까지 UO_3 기지(matrix)내에 약간의 잔류물질을^{14,17)} 가지고 있으며 이런 미량의 잔류물질들이 온도가 증가함에 따라 연속적으로 방출되기 때문에 이 온도 부근에서 방출되는 미량의 NH_3 가스가 산소와 반응하여 발열반응으로 나타난 것으로 추측할 수 있다.

이렇게 분위기 차이에서 오는 영향은 발열피크 이후 UO_3 가 흡열반응을 거쳐 $\alpha-U_3O_8$ 으로 자체 환원이 일어

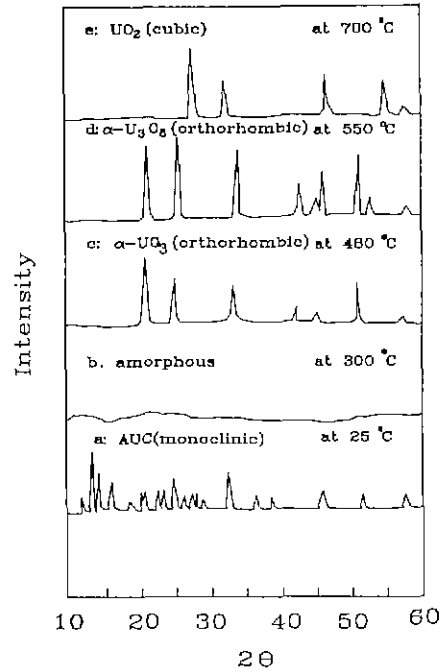


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of uranium compounds heat-treated in mixture gas of 5% hydrogen and 95% nitrogen.

나는 온도에서도 확인할 수 있다. 보편적으로 UO_3 가 자체 환원되어 U_3O_8 으로 진행되는 반응은 다음과 같이 알려져 있다¹⁹⁾.



질소분위기의 경우 500°C 에서 UO_3 는 U_3O_8 으로 자체 환원되는 반면 공기분위기에서는 600°C 가 되어야 비로소 자체 환원이 일어나고 있음을 TG-DTA로부터 알 수 있다. 이도 역시 공기분위기의 경우 U_3O_8 으로 반응이 촉진되기 어려움을 화학방정식으로부터 쉽게 예측할 수 있다.

수소분위기의 경우 수소 5%-질소 95% 분위기 때 AUC로부터 열분해된 무정형 UO_3 는 $\alpha-U_3O_8$ 을 거쳐 $\alpha-U_3O_8$, UO_2 로 반응되는데 반해 수소 100% 때는 $\alpha-UO_3$ 를 거쳐지 않고 있는 것으로 나타나고 있으나 이는 수소 농도에 의한 반응속도 문제로서 수소 100% 때에도 실제로는 $\alpha-UO_3$ 를 거치는 것으로 예상된다. 다시 수소분위기에서 U_3O_8 생성온도를 보면 수소 100%일 때가 400°C 인데 비해 수소 5%-질소 95% 때는 480°C 에서 U_3O_8 이 생성된다. 이는 수소농도가 낮을수록 질소분위기 때인 500°C 에 접근함을 알 수 있게 한다.

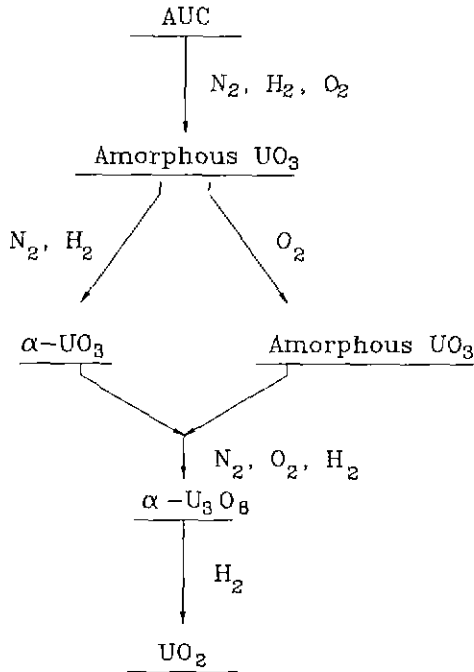


Fig. 8. Flow diagram on the phase change of uranium oxide in different atmospheres.

그러므로 반응식 2)를 보면 UO_3 가 온도가 증가함에 따라 U_3O_8 으로 분해되면서 산소를 방출하게 되는데 공기분위기의 경우 앞서 언급하였듯이 산소 방출을 억제 시킴으로써 UO_3 가 U_3O_8 으로 전이온도가 높아지지만 수소분위기의 경우 UO_3 기지에 수소가 흡착되어 UO_3 기지 밖으로 확산되어 나오는 산소이온과 반응하여 H_2O 를 형성하게 되고 H_2O 는 다시 UO_3 기지 표면으로부터 탈착됨으로써 산소이온이 UO_3 기지 표면으로 확산되는 속도가 증가되고 결국 UO_3 가 U_3O_8 으로 분해속도가 빨라져 낮은 온도에서도 U_3O_8 이 생성되게 되며, 수소농도가 높을수록 U_3O_8 생성온도는 더욱 더 낮아지게 된다. 이러한 현상은 U_3O_8 에서 UO_2 로 반응될 때도 같이 적용된다 (Fig. 2 참조). 그러므로 각 분위기에 따라 AUC가 최종 UO_2 로 환원되는 반응 경로는 Fig. 8과 같이 요약될 수 있다.

3.2. 분말 특성

3.2.1. 입자크기 및 모양

Fig. 9는 AUC, UO_3 , UO_2 분말의 입자크기 분포를 보여주고 있다. 각 분말의 평균크기와 입자분포 상태는 Table 1에 정리하였다. Fig. 9와 Table 1로부터 알 수 있듯이

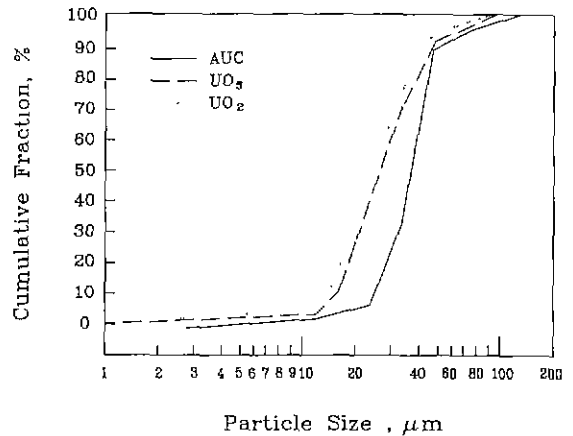


Fig. 9. Particle size distributions of AUC, UO_3 and UO_2 powder.

Table 1. Particle Size and Its Distribution of Uranium Compounds

	Mean size, μm	Coefficient of variation ^{d)}
AUC	36.8	0.39
UO_3	27.7	0.54
UO_2	25.7	0.54

^{d)} Coefficient of Variation = $(\text{Variance}/\text{mean size}^2)^{1/2}$

AUC가 UO_3 로 하소될 때 입자크기가 25% 정도로 급격하게 줄어들고 다시 UO_3 에서 U_3O_8 을 거쳐 UO_2 로 환원되는 과정에서 5% 정도가 줄기 때문에 입자크기의 변화가 크게 나타나지 않고 있다. 이는 AUC가 UO_3 로 하소될 때 NH_3 , CO_2 , H_2O 이 빠져나감으로 해서 45.2 wt% 무게감량이 일어나는데 반해 UO_3 에서 UO_2 로 환원될 때는 5.5 wt% 정도의 무게감량 밖에는 일어나지 않기 때문에 AUC에서 UO_3 로 하소될 때 입자크기의 변화가 심하게 나타나게 된다.

입자크기의 분포를 보면 AUC 분말보다 UO_3 나 UO_2 분말이 비교적 넓게 분포되어 있다. 이러한 현상은 AUC와 UO_2 분말의 입자 표면을 보면 보다 쉽게 이해할 수 있다. Fig. 10은 AUC와 UO_2 분말의 입자 모양을 보여주는 전자현미경 사진이다. 우선 입자모양에 변화가 없음을 알 수 있게 한다. 다시말해 하나의 AUC 입자가 하소와 환원과정을 거쳐 UO_2 로 전환됨을 알 수 있고 AUC 입자의 모양이 최종 UO_2 입자의 모양을 결정할 수 있음을 알게 한다. 그러나 UO_2 분말의 큰 입자들의 표면을 자세히 관찰하면 조그만 알갱이들이 빠져 나온

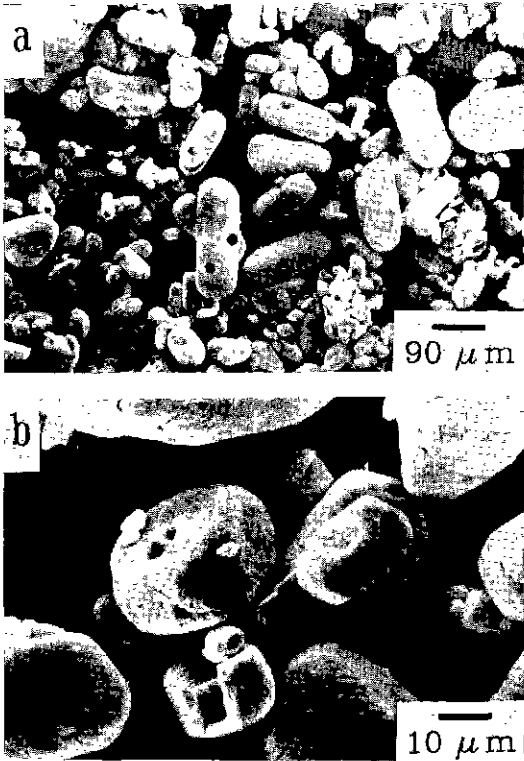


Fig. 10. SEM photographs of (a) AUC powder and (b) UO_2 powder.

흔적을 볼 수 있다. 이것은 AUC가 제조될 때 AUC의 큰 입자에 작은 AUC 입자가 포집되어 성장된 것으로 하소와 환원과정을 거치면서 빠져 나온 것으로 판단되며 이런 작은 입자들의 생성으로 인해 입자분포를 넓게 한 것으로 판단된다.

3.2.2. 물리적 특성

AUC가 UO_3 로 하소되고 최종 UO_2 까지 환원되는 동안 입자의 비표면적 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 그림을 보면 AUC는 UO_3 로 하소되면서 비표면적이 500배 정도 급속히 상승하게 되고 UO_2 로 환원되는 과정에서는 점진적으로 비표면적이 감소하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 12는 AUC, UO_3 및 UO_2 분말의 표면 특성을 보여주는 전자현미경 사진이다. 단사정계 결정구조를 가지는 AUC 입자는 단결정 입자로서 기공이 전혀없는 매끈한 표면을 지니고 있고, AUC가 하소된 UO_3 입자의 표면을 보면 조대한 기공과 알갱이 하나하나의 크기가 $0.01\sim 0.02\ \mu m$ 인 매우 미세한 입자들이 뭉쳐 있음을 볼 수 있으며 입자들 사이에 미세기공이 형성되어 있음을 알 수 있다. UO_3 가 완전 환원된 UO_2 입자의 표면을 보면

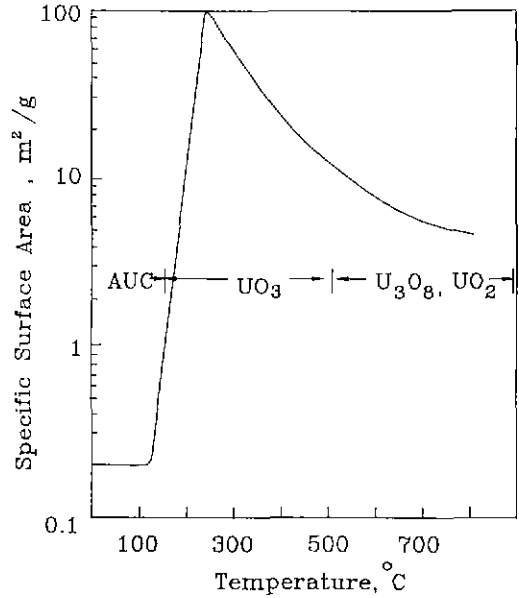


Fig. 11. The changes of specific surface area of uranium oxides with increasing temperature.

입자크기(crystallite size)는 약 $0.1\ \mu m$ 로 UO_3 입경크기의 5~10배 정도 성장되어 있음을 볼 수 있다.

우선 AUC에서 UO_3 로 하소될 때 급격한 비표면적 증가는 앞서 언급했듯이 AUC가 하소되면서 NH_3 , CO_2 , H_2O 등 열분해 생성물을 배출시키고 이로 인해 인접한 미반응 AUC와의 비중 차이로 microcrack이 형성되며 열분해가 완전히 이루어질 때까지 microcrack은 증가하게 됨으로서 비표면적이 급속히 증가하는 것으로 판단된다.

다시 UO_3 가 UO_2 로 환원될 때 비표면적이 점진적으로 감소하고 입경크기는 증가하고 있는데 일반적으로 비표면적 변화에 영향을 줄 수 있는 요인으로 소결효과와 상변화에 따른 molar volume 변화 효과를 들 수 있다. 각 물질들의 융점과 비중을 Table 2에 나타내었다. 우선 UO_3 , U_3O_8 , UO_2 로 진행되는 과정에 비중이 증가하고 있다. 상변화에 따른 무게변화를 무시할 경우 비중 증가로 인한 부피 감소로 입자크기는 21%, 면적은 38% 정도 감소하는 효과를 보여준다. 그러나 UO_3 에서 UO_2 까지 비표면적이 약 10~15배 정도로 감소하기 때문에 상변화에 의한 molar volume 변화 효과로만 설명될 수 없다.

일반적으로 물질의 융점절대온도의 반(Tammann 온도; $\alpha = T/T_m$, $\alpha = 0.5$, T_m = 융점절대온도) 정도에서

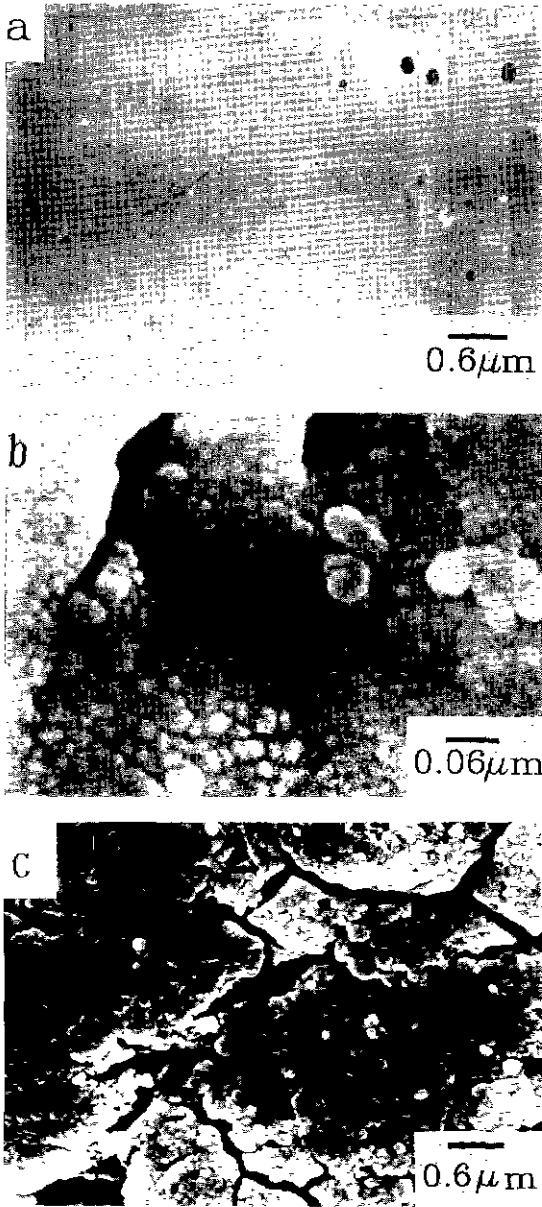


Fig. 12. SEM photographs on enlarged surface of (a) AUC particle, (b) UO₃ particle and (c) UO₂ particle.

Table 2. Density and Melting Point of Uranium Oxides^{20,21)}

	A-UO ₃	α-UO ₃	α-U ₃ O ₈	UO ₂
Density, g/cc	6.8	8.3	8.4	10.96
Melting point, °C	—	500 ^d	1300 ^d	2870

^dDecomposition temperature

소결이 시작되는 것으로 보고되고 있고^{22,23)}, 이 온도에서의 소결현상은 주로 표면확산(surface diffusion)에 의한 비표면적 변화인 것으로 확인되고 있다²³⁾. 그러므로 Table 2를 보면 UO₃의 경우 비활성 분위기, 500°C 근방에서 U₃O₈으로 분해가 일어나기 때문에 200~300°C에서부터 소결이 일어날 것으로 예측되고 U₃O₈의 경우 역시 500°C 부근에서 소결이 일어날 수 있을 것으로 추측된다. 최종 생성물인 UO₂의 경우만은 현재의 생성 온도 범위에서는 소결이 일어나지 않을 것으로 판단한다. 그러므로 Fig. 11을 보면 온도가 증가할수록 초기에 비표면적이 급격히 감소하는데 이는 UO₃의 소결 효과에 기인하는 것으로 해석할 수 있고 다시 수소에 의한 환원반응이 일어나면서 비표면적 감소 속도는 완만해지며 완전히 UO₂로 환원되면 비표면적의 변화는 없고 안정해지는 것으로 판단된다.

분말의 평균 기공크기 및 입경크기는 분말의 비표면적을 측정함으로써 다음과 같이 얻어질 수 있다²⁴⁾.

$$\bar{D}_{\text{pore}} = 4 V/S$$

$$\bar{D} = \frac{6}{\rho S}$$

여기서 \bar{D}_{pore} 는 평균 기공크기[μm]

\bar{D} 는 평균 입경크기[μm]

V는 최대 기공크기 0.1 μm 까지 침투되는 N₂ 부피 [cc/g]

ρ 는 입자의 진밀도(g/cc)

S는 BET 방법으로 얻어진 비표면적[m²/g]

UO₃와 UO₂ 분말의 평균 기공 및 입경크기는 Table

Table 3. Physical Properties of UO₃ and UO₂ Powders

	Intrusion volume into powder [cc/g]	Specific surface area [m ² /g]	mean size of crystallite [μm]	mean size of pore [μm]
UO ₃	0.085	80	0.011	4.6×10^{-3}
UO ₂	0.017	5.5	0.1	1.25×10^{-2}

3에 나타내었다. 우선 BET로부터 계산된 평균 입경크기는 SEM으로부터 관찰된 결과와 거의 일치하였으며, 평균 입경크기는 UO_2 가 UO_3 에 비해 6.6배 평균 기공크기는 3배 정도로 입경크기와 기공크기 모두 증가하는 것으로 나타났다.

미세 입경크기를 지니는 UO_3 가 온도가 올라감에 따라 소결이 진행되어 입경크기는 증가하게 되고 이로 인해 미세 입경간의 미세기공들은 보다 큰 기공으로 이동 및 합체됨으로써 UO_2 분말의 평균 입경 및 평균 기공크기가 증가한 것으로 판단된다.

일반적으로 분말특성(비표면적, 기공크기, 입경크기 등)이 소결특성에 영향을 준다는 것은 잘 알려져 있다. 특히 소결은 시간과 온도의 함수이기 때문에 분말의 비표면적 제어는 AUC에서 최종 UO_2 로 환원되어가는 과정에서 생성되는 중간생성물의 체제 시간과 온도 제어에 다양한 비표면적을 지니는 UO_2 분말을 제조할 수 있으며 또한 소결성에 영향을 줄 수 있는 입경크기나 기공크기 등도 상변화에 따라 변화될 수 있음을 예측할 수 있다.

4. 결 론

핵연료 중간생성물인 AUC 분말을 TG-DTA에서 하소 및 환원반응시킨 결과 다음 같은 결론을 얻었다.

1) 분위기에 관계없이 AUC는 무정형 UO_3 로 하소되고 무정형 UO_3 는 수소나 질소분위기에서 $\alpha-UO_3$ 를 거쳐 $\alpha-U_3O_8$ 으로 환원되며 공기분위기의 경우 직접 $\alpha-U_3O_8$ 으로 환원된다. 다시 $\alpha-U_3O_8$ 은 수소분위기에서 최종적으로 UO_2 로 환원된다.

2) AUC가 UO_2 로 하소 및 환원되는 과정에서 입자의 모양은 변하지 않고 원래의 등근모양이 보존되지만 하소 및 환원과정에서 NH_3 , CO_2 , H_2O 가 빠져나가 평균크기는 30% 정도 감소된다.

3) AUC가 하소되면서 비표면적은 급격히 증가하여 250°C 부근에서 비표면적은 최대를 이룬다. 다시 온도가 증가되면 무정형 UO_3 , $\alpha-UO_3$, $\alpha-U_3O_8$ 을 거치면서 이들의 소결로 인해 비표면적은 급속히 감소하게 되며 UO_2 로 최종 환원되면서 비표면적의 변화는 일어나지 않고 안정화된다. 특히 비표면적 변화에 따라 평균입경 및 기공크기도 함께 변화한다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처 특정연구개발 사업 연구 결과의

일부임을 밝히며, 핵화공 연구실의 김영환, 김연구씨의 도움에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J.L. Woolfrey, "The Preparation and Calcination of Ammonium Uranates," AAEC/UM-476, Australian Atomic Energy Commission (1968).
2. S.G. Brandberg, "The Conversion of Uranium Hexa Fluoride to Uranium Dioxide," *Nuclear Technology*, **18**, 177-184 (1973)
3. H. Assman and H. Bairiot, "Process and Product Control of Oxide Powder and Pellets for Reactor Fuel Application," pp. 149-180 in IAEA Tech. Report ser. No. 221 (1983).
4. K.C. Radford, W.L. Lyon and J.E. Hart, "Fluid-Bed Conversion of UF_6 to UO_2 ," *Am. Ceramic Soc. Bull.*, **58**(2), 219-232 (1979).
5. M. Becker, "Manufacture of Uranium Dioxide Powder," U.S. Patent, No. 3,963,828 (1976).
6. V. Mathieu, " UO_2 Fuel Fabrication by Means of the AUC Powder Process," *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **28**, 327-328 (1978).
7. E. Brandau and W. Dorr, "Characteristics of UO_2 Powder and Pellets for LWR Fuel," *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **31**, 149-150 (1979).
8. H. Assman and W. Dorr, "Microstructure and Density of UO_2 Pellets for Light Water Reactors as Related to Powder Properties," pp. 707-718 in *Ceramic Powders ED* by P. Vincenzi, Elsevier Scientific Publishing Co. (1983).
9. 장인순, "월성형 핵연료 국산화 기술개발 - UO_2 분말제조연구," 과학기술처 (1982).
10. 장인순, "핵연료 개발," KAERI/RR-1005/90, 과학기술처 (1990).
11. ASTM, "Standard Specification for Sintered Uranium Dioxide Pellets," C776-83 (1983).
12. ASTM, "Standard Specification for Nuclear-Grade Sinterable Uranium Dioxide Powder," C753-81 (1981).
13. C.S. Choi, J.H. Park, E.H. Kim, H.S. Shin and I.S. Chang, "The Influence of AUC Powder Characteristics on UO_2 Pellets," *J. Nuclear Materials*, **153**, 148-155 (1988).
14. L. Haelldahl and M. Nygren, "Thermal Analysis Studies of the Reactions Occurring During the Decomposition of Ammonium Uranyl Carbonate in Different Atmospheres," *J. Nuclear Materials*, **138**, 99-106 (1986).
15. H.S. Shin, S.I. Chung and I.S. Chang, "A Kinetic Study on the Mass Transfer with Chemical Reaction in the AUC Precipitation Process," *Korean J. of Chem. Eng.*, **9**(3), 111-116 (1992).

16. P.A. Hass, "A Comparison of Processes for the Conversion of Uranyl Nitrate into Ceramic-GRADE UO_2 ," *Nuclear Technology*, **81**, 393-406 (1988).
17. 김응호, 최청승, 박장진, 박진호, 장인순, "AUC(Ammunium Uranyl Carbonate) 열분해 반응," *화학공학*, **33**(1), 28-35 (1993).
18. H.R. Hoekstra and S. Siegel, "The Uranium-Oxygen System: U_3O_8 to UO_3 ," *Proceeding of the 2nd U.N. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva*, **28**, 231-234 (1958).
19. E.H.P. Cordfunke, "The Chemistry of Uranium," Elsevier Pub. Co. (1969).
20. H.R. Hoekstra and S. Siegel, "The Uranium-Oxygen System: U_3O_8 - UO_3 ," *J. Inorg Nucl. Chem.*, **18**, 151 (1961).
21. H.R. Hoekstra, S. Siegel and F.X. Gallagher, "The Uranium-Oxygen System at High Pressure," **32**, 3237 (1970).
22. R.M. German, "Powder Metallurgy Science," Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey (1884).
23. R. Sh, Mikhail and A.M. Kamel, "The Pore Structure of Cadmium Oxide," *J. Phys. Chemistry*, **73**, 2213 (1969).
24. S. Lowell and J.E. Shields, "Powder Surface Area and Porosity," Chapman and Hall (1984).