

UO₂ 소결체의 산화/환원에 의해 제조된 분말 특성

김봉구 · 송근우 · 이정원 · 배기광 · 양명승 · 박현수

한국원자력연구소

(1994년 12월 23일 접수)

Characteristics of Powder Prepared from Unirradiated UO₂ Pellets by Oxidation and Reduction Method

B. G. Kim, K. W. Song, J. W. Lee, K. K. Bae, M. S. Yang and H. S. Park

Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI)

(Received December 23, 1994)

요 약

공기중 400°C에서 UO₂ 소결체의 산화에 따른 분말화와 산화/환원 반복공정에 의해 제조된 분말의 특성을 연구하였다. 공기중 400°C에서 UO₂ 소결체의 산화는 중간상(U₃O₈ 또는 U₃O₇) 형성에 의한 부피축소로 결정립계 균열이 일어나며, 이 균열에 의해 분말이 분리된 후 U₃O₈ 분말로 산화된다. 산화된 분말을 수소 및 CO 분위기의 600°C에서 환원시켰을 때 산화/환원의 반복에 의해 분말 표면은 거칠어졌으며, 비표면적은 증가하였고, 평균 입자 크기는 감소하였다. 산화/환원 반복에 의한 분말 특성 변화로 인하여 환원된 분말의 소결밀도는 증가하였다.

ABSTRACT

Unirradiated UO₂ pellets were pulverized by oxidation in air at 400°C, and the oxidized powders were reduced in H₂ and CO atmospheres at 600°C. During the oxidation of UO₂ at 400°C, intergranular cracks which caused the spallation were mainly developed by the volume contraction due to the formation of intermediate phase (U₃O₈ or U₃O₇). As oxidation proceeded, U₃O₈ finally formed. As the oxidation/reduction cycles were repeated, the powder surface became coarser, specific surface area was increased and average particle size was decreased. The sintered densities of the powder were increased by the oxidation/reduction cycle due to the characteristic changes of the powder.

Key words: Uranium oxides, Oxidation, Reduction, Powder characteristics

1. 서 론

약 3.5 wt% U²³⁵의 농축우라늄을 핵연료로 사용하고 있는 경수로(PWR: Pressurized Water Reactor)의 핵연료가 노심에 장전된 후 3주기(약 3년) 동안 연소된 후 사용후핵연료로 배출된다. 방출된 사용후핵연료의 연소범위는 30~40 GWD/MTU이며, 이 사용후핵연료에는 핵분열생성물과 악티나이드족 물질이 존재한다. 여기서, 핵분열성 물질량을 추정하면 1.3~1.5 wt%에 해당하는 농축도를 나타낸다. 이러한 핵분열성 물질량은 현재 전 연우라늄을 핵연료로 사용하고 있는 중수로(CANDU: Canada Deuterium Uranium)에 재활용될 수 있음이 확인되었다¹⁾. 경수로의 사용후핵연료를 중수로에 재활용

하기 위한 기술방안을 여러 측면에서 검토하여, 경수로 사용후 UO₂ 소결체를 산화 및 환원 처리하여 재소결이 가능한 분말을 제조하고 이를 가공하여 중수로용 핵연료로 제조하는 기술인 "OREOX(Oxidation and Reduction of Oxide fuel)" 공정을 최적 재활용 기술방안으로 선정할 바 있다²⁾.

UO₂의 산화거동에 관한 연구는 UO₃가 핵연료로 이용되기 시작한 이후부터 많이 수행되었다³⁻⁶⁾ UO₂ 소결체의 산화는 온도에 따라 크게 영향을 받는다. Peakall과 Antill⁷⁾은 350~1000°C 온도범위에서 UO₂ 소결체의 산화거동을 연구하여 약 500°C에서 최대 산화속도를 나타내었다고 하였으며, Iwasaki 등⁸⁾은 UO₂ 소결체를 산화시켜서 얻을 수 있는 U₃O₈ 분말은 온도가 낮을수록

비표면적이 증가한다고 발표하였다. 그리고, Hoyt 등⁸⁾에 따르면 공기중 400°C 에서 산화했을 경우에 가장 미세한 U₃O₈ 분말을 얻을 수 있다고 하였다. UO₂가 산화되면 UO_{2+x}, U₄O₉, U₃O₈으로 변태한다. 특히, 입방격자를 갖는 UO₂가 orthorhombic U₃O₈으로 변태하면 격자부피가 약 30% 팽창하는데 여기에 수반되는 응력이 충분히 이완되지 않기 때문에 UO₂ 소결체는 U₃O₈ 분말로 변한다. 실제로 핵연료 생산공정에서는 UO₂ 소결체 scrap을 재활용하는 방법으로 이러한 방법을 이용하고 있다. 최근의 UO₂ 핵연료 산화에 대한 연구는 약 350°C 이하의 온도에서 사용후핵연료 저장시 사용후핵연료의 산화거동 및 이에 따른 핵분열생성물의 방출에 초점이 맞추어져 있다⁹⁻¹²⁾. 이와 같이 낮은 온도에서는 U₃O₈ 상으로 핵연료가 산화되기 전에 U₄O₉ 또는 U₃O₇과 같은 중간상이 형성된다. 중간상과 관련 산화기구는 많이 연구되어 산화 속도는 중간상 형성에 의존하는 것으로 밝혀졌으며¹³⁻¹⁵⁾, 우라늄 산화물의 환원에 관한 연구^{16,17)}도 보고되었다. DeHollander¹⁸⁾의 연구결과에 따르면, U₃O₈ 분말이 수소분위기에서 환원될 때 환원속도가 수소압력에 비례하며, 환원 중에 분말의 비표면적이 증가하고, 환원온도가 650°C 일 때 비표면적이 크게 증가한다고 하였다.

이상과 같은 연구결과들로 보아 UO₂ 소결체를 이용하여 산화/환원을 반복하면 소결이 가능한 분말을 만들 수 있다고 판단되었다. 따라서, 본 연구에서는 UO₂ 소결체가 산화될 때 fragmentation 거동과 산화/환원을 반복하였을 때 분말의 특성변화를 조사하고, 소결성이 있는 UO₂ 분말제조가 가능한 산화/환원 처리에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 UO₂ 소결체는 AUC(Ammonium Uranyl Carbonate)와 ADU(Ammonium Di-Uranate) 공정으로 만들어진 분말을 성형하여 1700°C 수소분위기에서 소결하여 제조된 것이며, 소결체의 밀도는 10.53~10.66 g/cm³이고, 평균 결정립 크기(gram size)는 8~10 μm이다.

UO₂ 소결체를 산화하고, 산화된 U₃O₈ 분말을 환원하기 위하여 고온로 내부에 높이 10 cm, 내부직경 7 cm, 두께 0.5 cm인 다공성의 crucible을 설치하고¹⁹⁾, 이 속에 UO₂ 소결체를 넣고 Ar 분위기에서 반응온도까지 온도를 올린 후 산화(공기) 또는 환원(H₂ 또는 CO) 기체를 100 cc/min로 공급하면서 반응시켰다.

산화온도에 따른 분말특성 변화를 조사하기 위하여

공기중의 350~500°C 에서 UO₂ 소결체를 산화하였으며, 산화/환원 반복실험에 있어서 산화온도는 400°C, 산화된 분말의 환원온도는 600°C로 하여 3회 산화/환원 반복 실험을 수행하였다. 또한, 1회 및 3회 산화/환원 반복에 의해 환원된 분말을 attritor mill을 사용하여 45분 milling 한 후, 분말과 ball(ZrO₂)를 분리하기 위하여 sieving(500 μm) 하였다. 그리고, 약 3 ton/cm²의 압력으로 성형한 후, 1700°C 수소분위기에서 약 4시간 소결하여 소결성을 조사하였다.

위와 같은 실험에 의해 제조된 산화 및 환원 분말의 형상은 SEM으로 관찰하였고, 비표면적은 BET 방법, 평균입자 크기는 Fisher sub-sieve sizer로 측정하였다. 그리고, 성형밀도는 성형체의 무게 및 치수를 측정하여 계산하였고, 소결밀도는 immersion 방법을 측정하였으며, 소결체의 미세구조도 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UO₂ 소결체의 산화

3.1.1. 산화온도와 산화시간이 소결체의 분말화에 미치는 영향

UO₂ 소결체를 공기중 350, 400, 450, 500°C 에서 각각 2시간 산화해서 얻은 U₃O₈ 분말들의 입자크기와 비표면적을 Table 1에 나타내었다. 온도가 높아질수록 산화 반응에 의해서 형성된 분말의 평균 입자크기는 커지고 비표면적은 감소하였다. 이러한 경향은 Iwasaki 등의 실험결과⁷⁾와 일치한다. 그리고, 600°C 이상의 고온에서는 산화를 및 분리가 늦어진다²⁰⁾고 보고된 바 있으며, 산화 온도가 900°C 이상 높아지면 소결체가 전혀 분말화되지 않고 U₃O₈ 층이 소결체 표면에만 형성된다고 알려져 있다¹⁹⁾. 이와 같은 현상은 고온산화시 소결체 표면에

Table 1. Characteristics of Powder Oxidized at Various Temperatures.

Temp. (°C)	Specific surface area (m ² /g)	Average particle size (μm)	Remark
350	0.76	3.43	AUC
400	0.59	3.69	AUC
	0.63	3.83	ADU
450	0.52	4.23	AUC
	0.53	3.9	ADU
500	0.39	4.61	AUC
	0.49	4.70	ADU

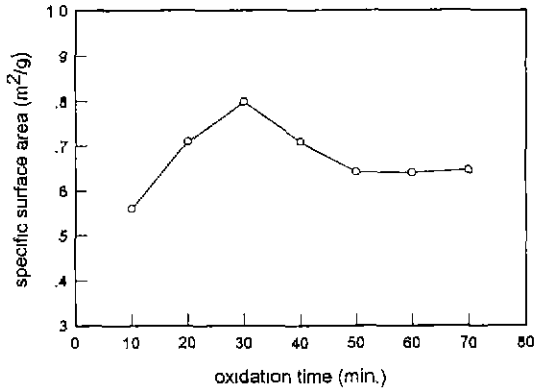


Fig. 1. Variations of specific surface area with oxidation time at 400°C.

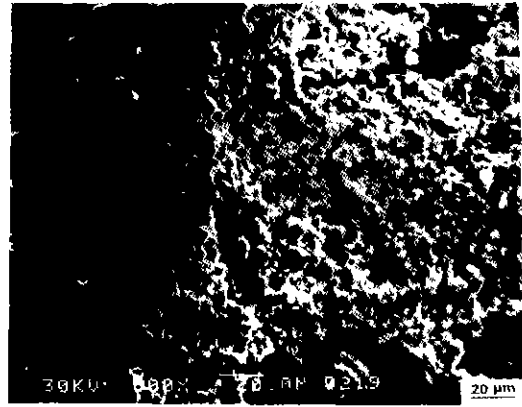


Fig. 3. Microstructure of the oxidized pellet surface, oxidized at 400°C for 10 min.

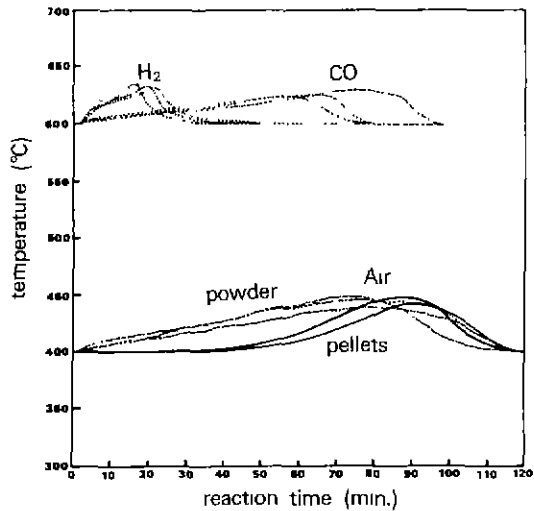


Fig. 2. Variations of temperatures on oxidation and reduction reaction.

형성된 U₃O₈ 층이 보호막 역할을 하기 때문이라 판단되며, 따라서 적당한 반응속도의 범위 안에서 산화온도를 낮출수록 더욱 미세한 U₃O₈ 분말을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

공기중 산화온도 400°C에서 산화시간에 따라서 얻은 분말의 비표면적 변화를 Fig. 1에 보였다. 비표면적은 초기에 산화시간에 따라 증가하여 30분 후 최대치를 보이고 다시 감소한다. UO₂가 U₃O₈으로 산화하는 반응은 발열반응이므로, 산화중 시편의 온도가 상승한다. 공기중 400°C에서 산화할 때, 산화시간에 따른 시료의 온도변화를 Fig. 2에 나타내었다. 소결체의 경우 30~40분 후에 시편온도가 상승해서 90분 후 약 450°C 까지 상승

한다. 산화시 반응열에 의한 온도가 상승하기 전까지의 시간은 분말화 생성기구⁵⁾에 있어서 중간상 형성에 의해 결정립계에서 균열이 일어나는데 필요한 incubation 시간이라 생각된다. 산화시 결정립계에서 중간상 형성에 의해 분리된 조각들은 소결체에서 분리되며, 이러한 조각들은 비표면적이 적은 분말로 된다. 온도가 높아지면 분말의 비표면적이 감소하므로(Table 1 참조), Fig. 1에서 시간에 따른 분말 비표면적의 변화는 산화중 반응열과 관련이 있을 것으로 추정된다.

3.1.2. UO₂ 소결체의 fragmentation 거동

Fig. 3은 공기중 400°C에서 10분 산화 후 분말화되어 분리되지 않고 결정립계 균열이 있는 상태의 UO₂ 소결체의 표면형상을 보여주고 있다. 소결체에서 산화에 의하여 분말화되어 떨어져 나가지 않은 부분을 잔류표면이라 할 때, 이와 같은 잔류표면 옆에 결정입자가 분리되어 나타난 표면형상과 결정입자를 관찰할 수 있다. 이러한 결정립계 균열은 산화시 UO₂가 U₄O₉ 또는 U₅O₇으로의 상변화에 따른 부피축소에 의해 발생하는 응력^{13,14)}에 기인된 것이다. 이러한 관찰로부터 산화초기에는 UO₂ 소결체 표면은 결정립계 균열을 일으키는 중간상으로 상변화가 일어난다고 결론 지을 수 있다. 산화가 더 진행된 표면에서는 UO₂ 입자들의 분리에 의해 불규칙한 형상과 미세균열이 일어난 것을 볼 수 있으며, 이러한 표면분리는 결정입자가 U₃O₈으로 완전히 산화되기 전에 결정입자 분리가 일어났다고 생각된다. 분리된 결정입자는 산화가 진행되는 동안 U₃O₈이 형성됨에 따른 부피 팽창으로 인하여 결정입자 내에 미세균열이 일어난다.

Fig. 4에서는 공기중 400°C에서 산화시 UO₂ 소결체 표면에서 분리되지 않은 부분과 산화시간에 따른 결정



Fig. 4. SEM micrographs of (a) the oxidized pellet surface for 10 min. at 400°C, (b) the oxidized powder for 10 min. at 400°C, and (c) the oxidized powder for 60 min. at 400°C.

입자의 형상을 보여주고 있다. 결정입자 내에 미세한 균열들이 형성되었음을 볼 수 있다. 그러나, UO_2 소결체에서 산화시 분리되지 않은 부분에서는 일부 UO_2 결정입자가 그대로 존재해 있고(Fig. 4(a)), 10분 산화 후 분리된 분말의 형상에서는 결정입자에 산화에 의한 균

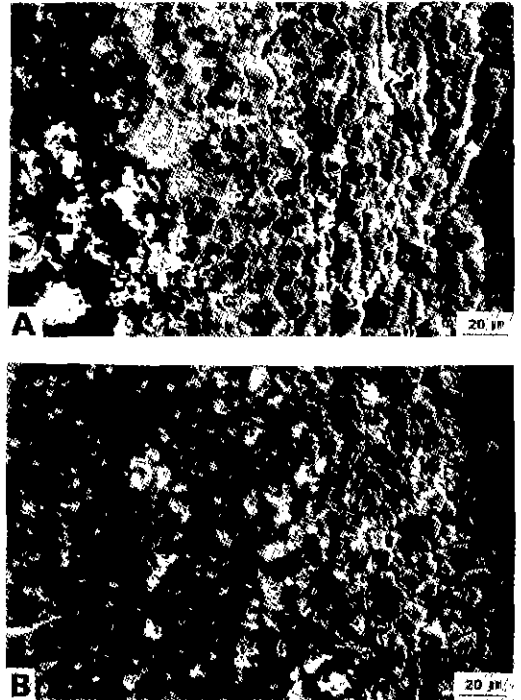


Fig. 5. Oxidized pellet cross sections oxidized in air at 400°C for (a) 10 min. and (b) 60 min.

열이 보다 많이 진행되었음을 알 수 있다. 그리고, 60분 산화되어 분리된 분말의 형상에서는 결정입자에 뚜렷한 내부균열이 있음을 나타내고 있다. 즉, 산화시 형성된 중간상에 의한 부피축소로 결정입계를 따라 crack이 발생되어 UO_2 결정립이 소결체로부터 분리된다. 이 분리된 결정립 내부로 주상결정립(columnar grains)이 발달한 것처럼 보인다. 이는 공기중 900°C에서 UO_2 소결체가 산화될 때 표면에 치밀한 U_3O_8 층이 형성되고, 이때 U_3O_8 층에서 주상결정립이 발달한다는 결과¹⁰⁾와 일치하고 있다. 주상결정립은 UO_2 가 U_3O_8 으로 상변태될 때 발생할 수 있는 strain을 효과적으로 수용할 수 있지만, 여기에는 우라늄의 확산이 필요하기 때문에 낮은 온도에서는 형성되기 어렵다고 인정되고 있다. 그러나 공기중 400°C 산화에서 분리된 결정입자 내부로 주상결정립이 형성된 사실에 비추어 볼 때, 주상 U_3O_8 결정립은 낮은 온도에서도 극부적으로 형성이 가능하다고 할 수 있다. 주상 결정립이 형성되면 상변태중 발생한 strain이 수용되므로 입자의 균열 또는 분말화가 그만큼 억제될 것이고, 이에 따라 분말의 비표면적이 감소하게 된다.

UO_2 소결체를 공기중 400°C에서 10분 및 60분 동안 산화한 후 분말화하지 않은 소결체의 단면을 Fig. 5에

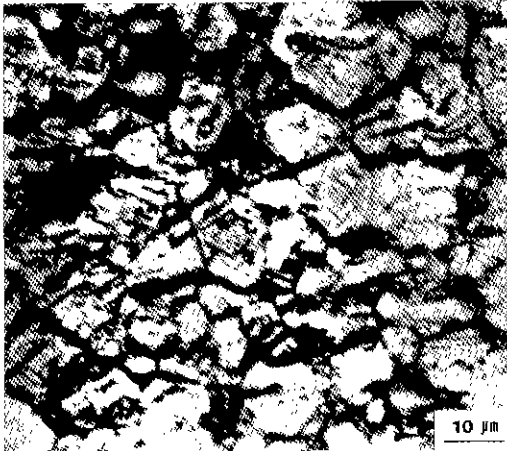


Fig. 6. Widmanstaetten structure in the intergranularly cracked grains oxidized at 400°C for 10 min.

보였다. 결정입계를 따라서 균열이 발생하는 현상을 분명히 관찰할 수 있으며, 결정입계 균열이 일어난 영역에서는 Fig. 6과 같이 U₄O₉ 상 특유의 Widmanstaetten 조직^{4,20)}을 볼 수 있으며, 산화초기에는 중간상인 U₄O₉이 형성됨을 확인할 수 있다. 따라서, UO₂가 U₄O₉으로 산화될 때 수반되는 2~3% 격자 수축으로 인한 응력 때문에 결정입계 균열이 형성되는 것으로 생각된다. 이후 U₃O₈이 형성되면 더욱 큰 응력이 발생하므로 균열이 더욱 발달하게 된다. 분말이 소결체로부터 분리하는 시점은 U₃O₈으로 완전히 산화하기 전으로 판단된다.

요약하면, UO₂ 소결체를 공기중 400°C에서 산화시키면, 산화초기에는 중간상 형성에 따른 부피축소의 결과로서 결정립계 균열이 발생하여 내부로 전파되어 분리가 일어난다. 산화가 진행됨에 따라 U₃O₈ 상은 결정립계 균열에서 형성되고, 상변화에 의한 부피팽창이 입자분리를 촉진시킨다. 그리고, 중간상은 내부로 전파되어 결정립계 균열을 계속 일으키며, 중간상이 U₃O₈ 상으로 변화하여 결정입자 분리를 촉진시킨다¹⁹⁾. 다른 연구자의 분리모형¹⁷⁾과의 주된 차이는 산화온도의 차이 때문이라 할 수 있다.

3.1.3. 산화/환원 반응의 반복이 분말 성질에 주는 영향

UO₂ 소결체를 산화시켜 분말화하고, 이를 다시 환원시켜 재소결이 가능한 분말을 제조하는 공정(OREOX 공정)에 있어서 산화온도가 400°C, 환원온도가 600°C 인 OREOX 공정에 의해 제조된 분말의 산화/환원 반복주기에 따른 비표면적 변화를 Fig. 7, 입자크기 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

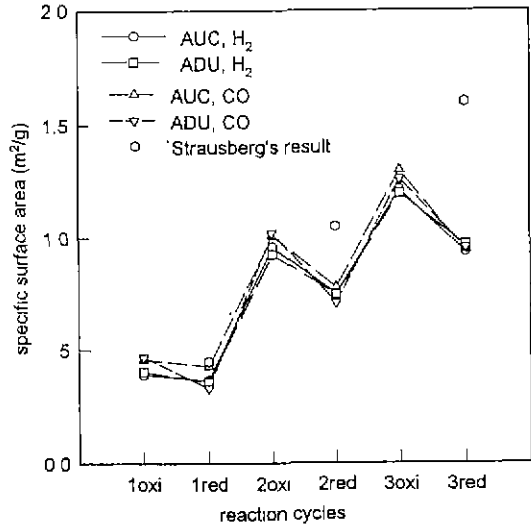


Fig. 7. Variations of specific surface areas depending on oxidation and reduction cycles.

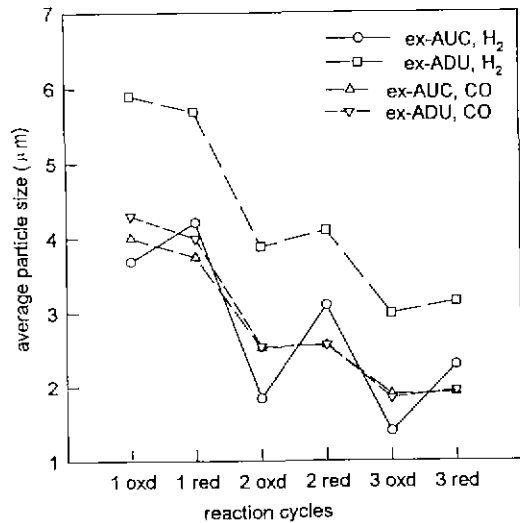


Fig. 8. Variations of average particle sizes depending on oxidation and reduction cycles.

UO₂ 소결체로부터 1차 산화된 분말의 비표면적은 약 0.52~0.62 m²/g, 평균입자 크기는 약 3.7~5.92 μm이었다. 그리고, 1차 환원 시에는 비표면적과 평균입자 크기는 감소하였다. 2차 산화 시에는 1차 환원된 분말보다 비표면적은 증가하였고, 평균입자 크기는 감소하였으며, 2차 환원 시에는 2차 산화된 분말보다 비표면적은 감소하였고, 평균입자 크기는 약간 증가하였다. 이러한 경향은 3차 산화/환원에서도 나타났다. 따라서, 3차 환원된

분말의 비표면적은 약 0.94~0.97 m²/g로 증가하였고, 평균입자 크기는 약 1.92~3.15 μm 감소하였다. 이러한 결과는 산화 시에 UO₂→U₄O₉(또는 U₃O₇)→U₃O₈로, 환원 시에 U₃O₈→UO₂로의 상변화에 의한 부피 팽창/수축에 따라 분말화가 촉진되며, 이러한 변화는 산화/환원이 반복될수록 분말입자 크기 및 비표면적에 영향을 미치게 된다. 즉, 산화/환원을 반복할수록 평균입자 크기는 작아지고, 비표면적은 증가함을 알 수 있다. U₃O₈이 UO₂로 환원되면 입자부피가 약 30% 수축하기 때문에, 분말크기 및 형태조각이 보존된다고 가정하면 비표면적이 약 16% 감소하게 된다. Fig. 7에서는 환원중 비표면적 감소가

이론적인 추정치보다 훨씬 크다. 따라서 환원 중에 분말입자들 사이에 물질 이동이 일어나서 비표면적이 감소되는 것으로 생각된다.

UO₂ 소결체 및 환원분말의 공기 중에서의 산화와 산화분말의 환원분위기(H₂, CO)에 따른 환원시 반응시간에 따른 온도변화는 Fig. 2에서 보였다. 앞에서 이미 설명한 바와 같이, UO₂ 소결체 산화에 있어서 산화반응 초기에 온도변화가 거의 나타나지 않은 것은 소결체 표면에서 중간상 형성에 의한 결정립계 균열이 일어나는데 필요한 incubation 시간 때문이며, 그 후에는 분말화가 촉진됨에 따른 반응열에 의해 온도가 상승한 것으로 판단된다.

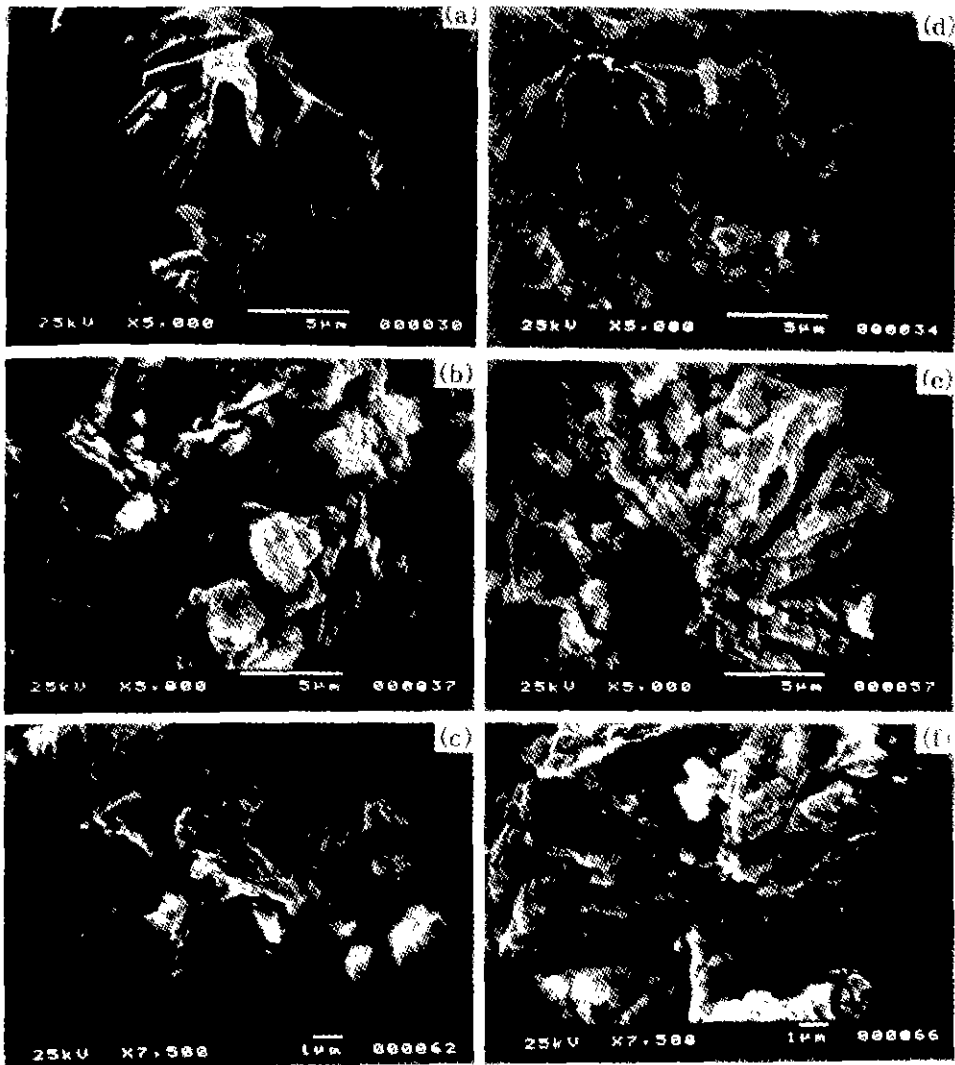


Fig. 9. SEM micrographs of (a) 1st oxidized, (b) 2nd oxidized and (c) 3rd oxidized powder in air at 400°C, and (d) 1st reduced, (e) 2nd reduced and (f) 3rd reduced powder in H₂ gas at 600°C.

그리고, U₃O₈이 UO₂로 환원되면서 H₂O와 CO₂를 형성하는 반응이 발열반응이므로 반응중 온도가 상승한다. 환원분말의 산화 시에는 UO₂ 소결체에 비해 중간상 형성이 용이하므로 반응초기에서부터 반응열 효과가 나타난 것으로 판단된다. 수소 분위기에서는 CO 분위기보다 훨씬 빨리 환원반응이 일어나고, 온도상승도 더 큰 것으로 나타났다. 환원기체의 종류는 Fig. 7에서 본 바와 같이 비표면적 변화에 거의 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Volpe와 Milailovich의 연구결과¹⁷⁾와 일치한다. 이들에 의하면, 환원은 표면 반응에 의해 지배되고, 활성화 에너지는 환원분위기에 관계 없으며, CO 분위기에서의 환원과정이 H₂ 분위기에서의 환원과정보다 복잡한 과정을 나타낸다고 하였다. 본 연구에서 환원분위기에 따른 차이는 Roberts 등²¹⁾의 실험결과와 일치하였다. 즉, CO에 의한 U₃O₈의 환원 중 2 CO ↔ CO₂ + C과 같은 반응이 일어나기 때문에 환원분위기에 따른 차이가 반응시 반응열에 의해 Fig. 2와 같은 온도변화로 나타난 것으로 판단된다. 환원분위기가 H₂인 경우에는 반응초기에 환원이 완료되나 반응시간을 동일하게 유지하였기 때문에 소결효과에 의한 입자결합으로

인하여 CO인 경우에 비하여 입자크기 변화가 Fig. 8에서와 같이 크게 나타난 것으로 판단된다.

한편, Strausberg²²⁾는 UO₂ 분말로부터 산화/환원 반복실험을 본 실험과 유사한 온도가 분위기 조건에서 실시하였는데 그 결과를 Fig. 7에 같이 나타내었다. Strausberg의 실험에서 분말의 비표면적은 본 실험 결과보다 크며, 3회 산화/환원했을 때 submicron의 분말을 얻을 수 있었다. 이와 같은 차이는 산화/환원 온도까지 가열 중에 본 실험에서는 Ar 분위기를 유지했지만, Strausberg는 공기 또는 수소분위기를 사용했다. 따라서, Strausberg의 실험에서는 온도 가열 중에 산화/환원 반응이 거의 완료되기 때문에 본 실험보다는 매우 낮은 온도에서 산화/환원 반응이 일어났을 것이다. 앞에서 설명한 바와 같이 온도가 낮아지면 산화반응에서 얻는 분말의 비표면적이 커지고 환원반응에서도 반응속도가 느려지기 때문에 반응열도 서서히 방출되어 온도상승이 작고 결과적으로 제소결 영향이 적을 것이다. 우라늄 산화물의 H₂에 의한 환원 연구결과²³⁾들에서는 환원반응이 발열반응이고, 반응속도는 수소분압에 영향을 받는다고 하였다.

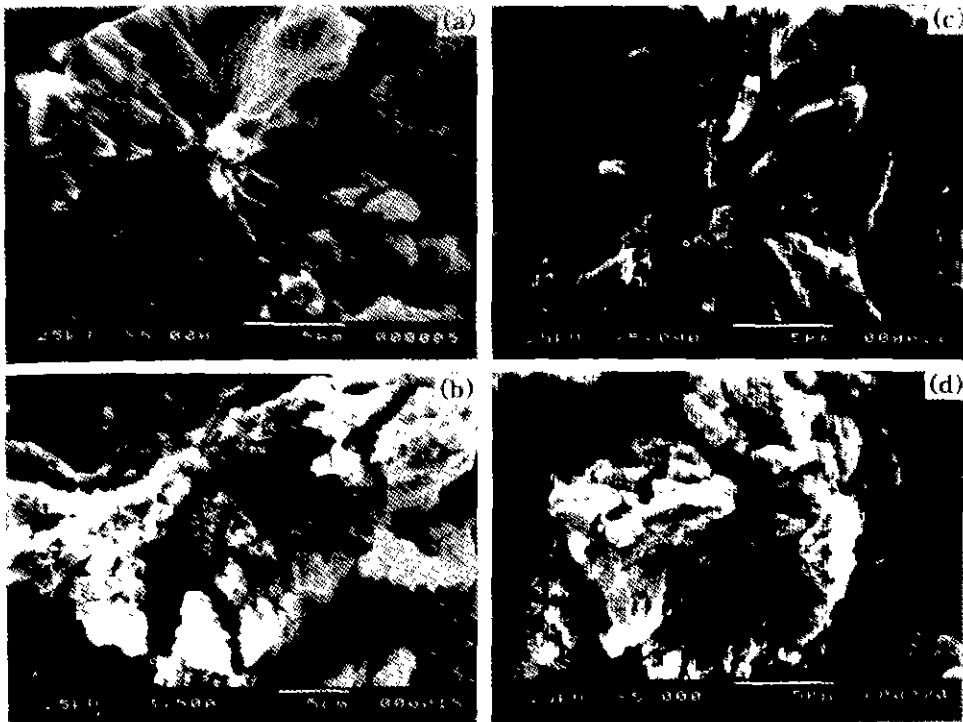


Fig. 10. SEM micrographs of (a) 1st oxidized, (b) 3rd oxidized powder in air at 400°C, and (c) 2st reduced and (d) 3rd reduced powder in CO gas at 600°C.

1차, 2차, 3차 산화 후 입자의 형상과 환원분위기에 따른 환원 후 입자의 형상을 Fig. 9와 10에 보였다. 1차 산화 후 결정입자 내에 형성된 주상결정립을 볼 수 있으며(Fig. 9(a)와 10(a)), 1차 환원 후 형태조직이 크게 변하지 않는다(Fig. 9(d)와 10(c)). 2차 산화 후 주상결정립에서 더욱 미세한 crystallite들이 형성되며 균열들이 많이 관찰되지만 3차 산화/환원 후에도 입자 내에 주상결정립이 전체적으로 유지되며(Fig. 9(f)와 10(d)), 외관상 미세한 crystallite 사이에 물질이동(소결)이 있었던 것처럼 보인다. 산화/환원 반응의 반복에 의해서 분말의 비표면적이 증가하는 것은 이러한 형태조직의 변화에서 비롯된다. 산화/환원이 반복되더라도 1차 산화 후 형성된 주상결정립이 완전히 깨지지 않고 표면에 균열이 형성되는 정도에 그친다. 따라서, 1차 산화에서 입자 내에 주상결정립이 크게 성장하지 않도록 하는 것이 분말화에 매우 중요하다고 생각된다.

이상과 같은 결과로 보아 UO_2 소결체의 산화/환원된 분말특성은 UO_2 소결체의 초기 산화에 의해서 결정된다고 판단되며, 산화/환원이 반복됨에 따라 분말의 특성 및 표면형상에 변화가 있었음을 알 수 있다.

3.2. OREOX 공정에 의해 제조된 분말의 소결성

OREOX 공정에 의해 제조된 분말의 성형 및 소결밀도를 Fig. 11에 나타내었다. 환원 분위기에 따라 약간의 차이는 있지만 산화/환원이 반복될수록 분말의 성형성은 떨어지나 소결성은 향상되는 것으로 나타났다. 즉, 산화/환원이 반복될수록 성형밀도는 약 6.8 g/cm^3 에서 5.9 g/cm^3 으로 감소하였으며, 소결밀도는 8.1 g/cm^3 에서 10.1 g/cm^3 으로 증가하였다. 이는 산화/환원이 반복될수록 평균입자 크기가 작아지고, 비표면적의 증가에 의한

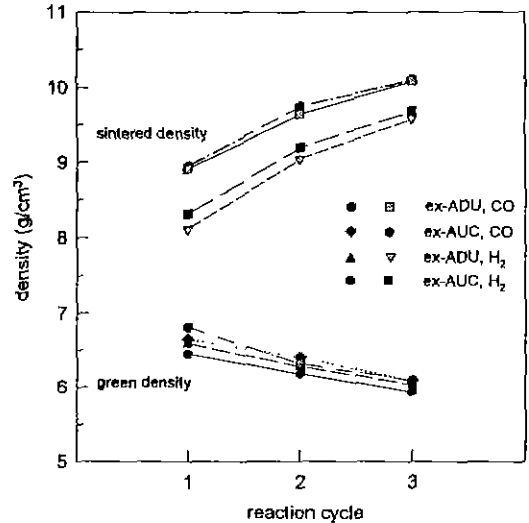


Fig. 11. Effects of oxidation and reduction cycles on the densities.

것이다. 산화/환원의 반복에 의해 입자가 불규칙하고 크기가 작을수록 분말의 유동도가 저하되어 성형성이 좋지 않은 반면에 분말의 비표면적은 상대적으로 커져서 소결성이 향상된 것으로 판단된다. 그러나, 낮은 소결밀도로 보아 소결이 완결되지 않았음을 알 수 있으며, 현재 사용중인 핵연료의 설계 소결밀도($10.45 \sim 10.75 \text{ g/cm}^3$)에는 미치지 못하였다.

3.3. Milling에 의한 분말특성 및 소결성

1차 및 3차 환원된 분말을 사용하여 attritor mill로 45분간 milling한 후 성형/소결하였다. Milling에 의한 입

Table 2. Powder Characteristics Reduced in H_2 and CO at $600^\circ C$, and Densities of the Pellets Fabricated from Reduced Powder.

			Specific surface area (m^2/g)	Average particle size (μm)	Green density (g/cm^3)	Sintered density (g/cm^3)
H_2 gas	1st red.	-	0.37	4.21	6.45	8.31
		milling	1.41	0.85	7.39	10.53
	3rd red.	-	0.94	2.30	5.90	9.69
		milling	1.63	0.78	6.82	10.62
CO gas	1st red.	-	0.43	3.75	6.65	8.95
		milling	1.34	0.80	7.24	10.50
	3rd red.	-	0.94	1.92	6.08	10.11
		milling	1.60	0.80	6.55	10.54

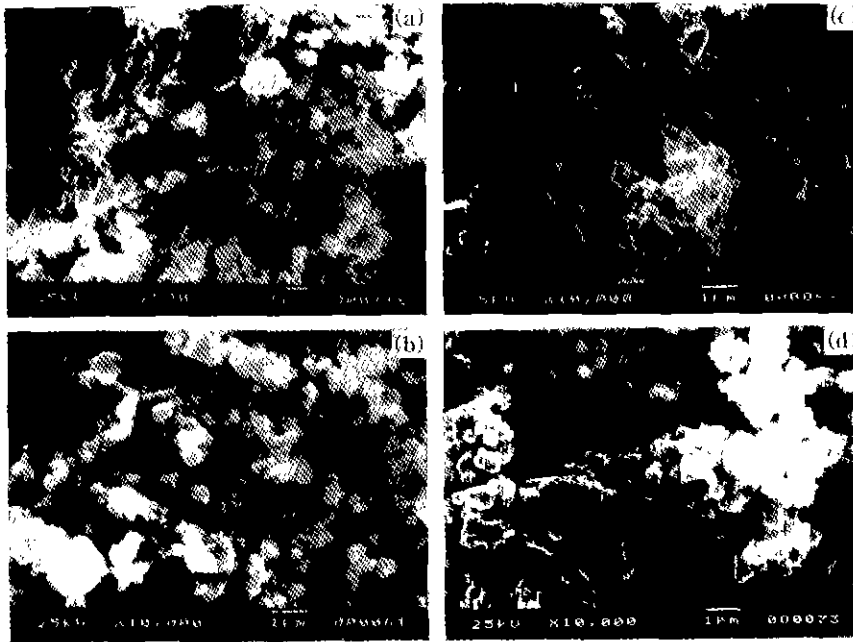


Fig. 12. SEM micrographs of (a) 1st reduced, (b) 3rd reduced powder in H₂ at 600°C, and (c) 1st reduced and (d) 3rd reduced powder in CO gas at 600°C after attritor milling for 45 min.

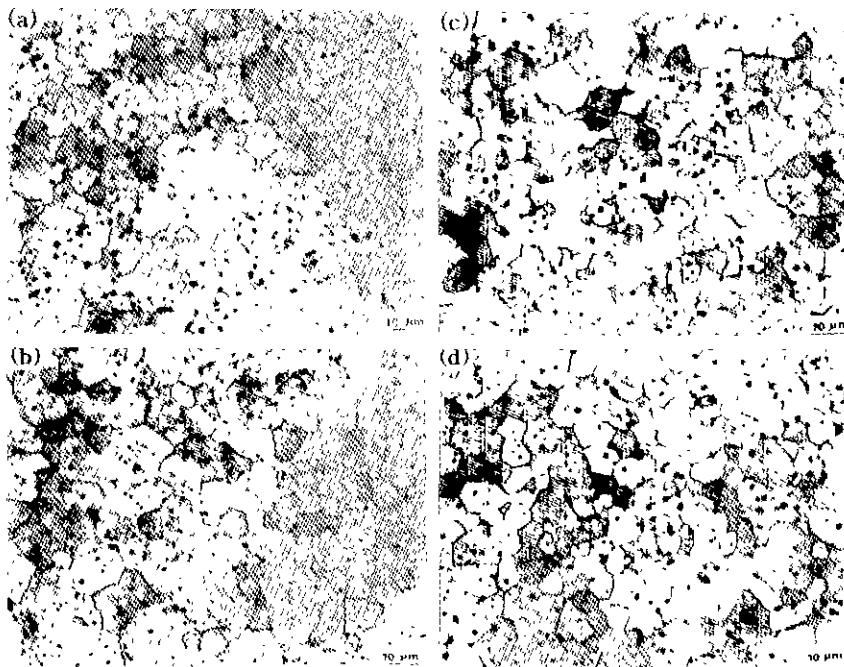


Fig. 13. Microstructure of the sintered pellets after attritor milling for 45 min. (a) 1st reduced powder in H₂ gas at 600°C, (b) 3rd reduced powder in H₂ gas at 600°C, (c) 1st reduced powder in CO gas at 600°C, (d) 3rd reduced powder in CO gas at 600°C.

자분쇄효과로 평균입자 크기는 환원분위기 및 산화/환원 회수에 관계없이 sub-micron 이하로 작아지고, 분말의 비표면적은 1.34~1.63 cm²/g로 증가되었다(Table 2).

1차 및 3차 산화/환원 후 milling한 분말의 형태조직을 Fig. 12에 보였다. Fig. 9 및 10과 비교할 때, milling에 의해서 주상결정립 조직이 완전히 깨지면서 입자 크기가 감소하였고 불규칙한 분말의 형상이 구형으로 변하여 Table 2에서와 같이 분말의 성형성과 소결성이 동시에 증가하였다. 성형성의 증가는 입자 형성이 구형으로 변한 사실과 관련이 있고, 소결성의 증가는 비표면적의 증가에서 비롯했다고 생각된다. 1차 및 3차 산화/환원 반복한 분말을 milling 하면, 소결밀도는 모두 10.5 g/cm³ 이상이었다.

Fig. 13은 milling한 분말로 제조된 소결체의 미세조직을 보여준다. 이 그림에서 보는 바와 같이 산화/환원 반복에 상관없이 결정립 크기는 8~10 μm로서 현재 사용 중인 핵연료의 결정립 크기와 비교하여 차이가 없었다.

4. 결 론

1. UO₂ 소결체를 공기 중 350~500°C 에서 산화하면, 산화온도가 낮을수록 산화분말의 크기는 감소하고 비표면적은 증가하였다. 400°C 에서 산화할 때 분말의 비표면적은 산화시간 30분까지는 증가한 후 감소하는데, 이것은 반응열에 의해서 산화 온도가 상승하기 때문이다.

2. 공기중 400°C 에서의 산화는 중간상 형성에 따른 부피축소로 결정립계에 균열이 형성되어 부분적인 분리가 발생하였다. 산화반응이 진행되는 동안 결정립계 균열은 소결체 내부로 진행되었으며, 이후 U₃O₈ 상 형성에 의한 부피팽창이 분리를 촉진시켰다.

3. 산화/환원의 반복에 의해서 평균입자 크기는 감소하고 입자 표면에 균열이 발생해서 비표면적이 증가하므로, 분말의 성형성은 감소하며 소결성은 향상되었다. 그렇지만, 1차 산화 후 입자에 형성된 주상 U₃O₈ 결정립은 3차 산화/환원 후에도 완전히 깨지지 않고 잔류하기 때문에 높은 소결성을 갖지 못하였다.

4. 1차, 3차 산화/환원 분말을 attritor milling 하면 주상결정립이 완전히 깨지면서 입자크기는 submicron 이하로 작아지고, 비표면적은 증가하여 분말의 성형성 및 소결성이 증가하였다. 이 분말들의 소결밀도는 모두 10.5 g/cm³ 이상이었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처 원자력 중장기과제의 1993년도 연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M.S. Yang, Y.W. Lee, K.K. Bae and S.H. Na, "Conceptual Study on the DUPIC Fuel Manufacturing Technology," pp. 740-744 in Proceeding of the International Conference and Technology Exposition on Future Nuclear System; Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options, Global '93, Vol. 2, September 12-17, 1993, Seattle, Washington, USA.
2. J.S. Lee, K.C. Song, M.S. Yang, K.S. Chun, B.W. Rhee, J.S. Hong, H.S. Park and H. Keil, "Research and Development Program of KAERI for DUPIC (Direct Use of Spent Fuel PWR Fuel in CANDU Reactors)," *ibid.* pp. 733-739 of Ref. 1.
3. S. Aronson, R.B. Roof and J. Belle, "Kinetic Study of the Oxidation of Uranium Dioxide," *J. Chem. Phys.*, 27, 137 (1957).
4. B.E. Schaner, "Metallographic Determination of the UO₂-U₄O₉ Phase Diagram," *J. Nucl. Mater.*, 2(2), 110-120 (1960).
5. K.A. Peakall and J.E. Antill, "Oxidation of Uranium Dioxide in Air at 350~1000°C," *J. Nucl. Mater.*, 2(2), 194-195 (1960).
6. K.T. Scott and K.T. Harrison, "Some Study of the Oxidation of Uranium Dioxide," *J. Nucl. Mater.*, 8(3), 307-319 (1963).
7. M. Iwasaki, T. Sakurai, N. Ishikawa and Y. Kobayashi, "Oxidation of UO₂ Pellet in Air; Effect of Heat-Treatment of Pellet on Particle Size Distribution of Powders Produced," *J. Nucl. Sci & Tech.*, 5(12), 652-653 (1968), "Oxidation Pulverization of UO₂ Pellet," JAERI-1174, 1968.
8. R.C. Hoyt, L.F. Grantham, R.G. Clark and P.W. Twichell, "AIROX Dry Reprocessing of Uranium Oxide Fuels," ESG-DOE-13276, Jul. 1979.
9. W.H. Hocking, A.F. Gerwing, K.M. Washwicch and C. R. Frost, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy on Used CANDU UO₂ Fuel, Exposed to Warm Moist-Air Conditions," pp. 322-336 in Proceedings of 2nd International Conference on CANDU Fuel, Ed. by I.J. Hastings, 1989 Oct. 1-5, Pembroke, Canada.
10. L.E. Thomas, O.D. Slagle and R.E. Einziger, "Nonuniform Oxidation of LWR Spent Fuel in Air," *J. Nucl. Mater.*, 184, 117-126 (1991).

11. L.E. Thomas, R.E. Einziger and R.E. Woodley, "Microstructural Examination of Oxidized Spent PWR Fuel by Transmission Electron Microscopy," *J. Nucl. Mater.*, **166**, 243-251 (1989).
12. L.E. Thomas, R.E. Einziger and H.C. Buchanan, "Effects of Fission Products on Air-Oxidation of LWR Spent Fuel," *J. Nucl. Mater.*, **201**, 310-319 (1993).
13. P.A. Tempest, P.M. Tucker and J.W. Tyler, "Oxidation of UO₂ Fuel Pellets in Air at 503 and 543K Studied Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy and X-Ray Diffraction," *J. Nucl. Mater.*, **151**, 251-268 (1988).
14. P. Tayler, E.A. Burgess and D.G. Owen, "An X-Ray Diffraction Study of the Formation of β -UO_{2.33} on UO₂ Pellet Surfaces in Air at 229 to 275°C," *J. Nucl. Mater.*, **88**, 153-160 (1980).
15. P. Tayler, D.D. Wood and A.M. Duclos, "The Early Stages of U₃O₈ Formation on Unirradiated CANDU UO₂ Fuel Oxidized in Air at 200~300°C," *J. Nucl. Mater.*, **189**, 116-123 (1992).
16. W.R. Dehollander, "A Kinetic Study of the Reduction of Uranium Dioxides with Hydrogen," HW-46685, Nov. 1958.
17. M. Volpe and S. Mihailovich, "Kinetics of the Reduction of Uranium Oxides by Carbon Monoxide and by Hydrogen," ANL-6475, Jul. 1962.
18. K.K. Bae, B.G. Kim, Y.W. Lee, M.S. Yang and H.S. Park, "Oxidation behavior of Unirradiated UO₂ Pellets," *J. Nucl. Mater.*, **209**, 274-279 (1994).
19. K.W. Song and M.S. Yang, "Formation of Columnar U₃O₈ Grains on the Oxidation of UO₂ Pellets in Air at 900°C," *J. Nucl. Mater.*, **209**, 270-273 (1994).
20. S. Whillock and J.H. Pearce, "A Method of Determining the Distribution of U₄O₉ in Oxidised UO₂," *J. Nucl. Mater.*, **175**, 121-128 (1990).
21. R.E. Roberts, A.J. Walter and V.J. Wheeler, "The Oxides of Uranium. Part IX," *J. Chem. Soc. (London)*, 2472-2481 (1958).
22. S. Strausberg, "Chemical Pulverization of Sintered Uranium Dioxide Bodies; Part II-Pulverization Scajeup, Fissia Studies, and Pellet Refabrication," NAA-SR-3911, May 1960.
23. U.S. Motz and M.G. Mendel, "X-Ray and Kinetic Study of the Hydrogen Reduction of γ -UO₃," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 55-65 (1960).
24. R.E. DeMarco and M.G. Mendel, "The Reduction of High Surface Area Uranium Trioxide," *J. Phys. Chem.*, **6**, 132-133 (1959).