

Chemical Stability Evaluation of Ceramic Materials for Liquid Cadmium Cathode

액체카드뮴음극용 세라믹 소재의 화학적 안정성 평가

Kwang-Mo Ku¹, Hong-Youl Ryu¹, Seung-Hyun Kim¹, Dae-Young Kim¹, Il-Soon Hwang², Jun-Bo Sim³
and Jong-Hyeon Lee^{1*}

¹Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon

²Seoul National University, 1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul

³Korea Atomic Energy Research Institute, 989-111 Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon

구광모¹, 류홍열¹, 김승현¹, 김대영¹, 황일순², 심준보³, 이종현^{1*}

¹충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 99

²서울대학교, 서울특별시 관악구 관악로 1

³한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

(Received October 31, 2012 / Revised November 21, 2012 / Approved November 27, 2012)

LCC (Liquid cadmium cathode) is used for electrowinning in pyroprocessing to recover uranium and transuranic elements simultaneously. It is one of the core technologies in pyroprocessing with higher proliferation resistance than a wet reprocessing because LCC-cell does not separate TRU from uranium. The crucible which holds the LCC is technically important because it should be nonconducting material to prevent deposition of metallic elements on the crucible outer surface. The chemical stability is also crucial factor to choose crucible material due to the strong reactivities of TRU and possible incorporation of Li metal during the operation. In this study, the chemical stabilities of four kinds of representative ceramic materials such as Al₂O₃, MgO, Y₂O₃ and BeO were thermodynamically and experimentally evaluated at 500°C with simulated LCC. The contact angle of LCC on ceramic materials was measured as function of time to predict chemical reactivity. Al₂O₃ showed poorest chemical stability and the pores in BeO contributed to a decreases in contact angle. MgO and Y₂O₃ have superior chemical stability among the materials.

Key words: Pyroprocess, LCC (Liquid Cadmium Cathode), Thermodynamic stability, Chemical stability, Rare-earth elements

경제적이고 우수한 핵확산저항성을 갖는 파이로공정의 핵심 단위공정인 전해제련 공정에서 U와 TRU를 동시에 회수하기 위해 환원전극으로써 LCC가 사용된다. 한가지 원소만을 회수하는 금속음극과는 달리 LCC는 전기화학적으로 U와 TRU의 선택적 분리가 어려워 핵확산저항성을 높이는 기술의 핵심이라고 할 수 있다. LCC를 담아놓는 LCC 도가니는 U나 TRU로만 전착되어야하기 때문에 도가니는 전기적으로 절연되어야 한다. LCC와의 안정성과 회수된 TRU 및 용융염과의 화학적 안전성은 물론 공정 중 전착될 수 있는 금속 Li과의 반응성도 고려되어야하므로 LCC 도가니의 소재 특성은 매우 중요하다. 본 연구에서는 Al₂O₃, MgO, Y₂O₃, BeO 네 가지 대체 세라믹 소재의 화학적 안정성을 500°C에서 모의 LCC로 열역학적 및 실험적으로 평가하였다. 세라믹 기판 위의 LCC 접촉각은 화학적 반응성을 예측하기 위해 시간에 따라 측정하였다. Al₂O₃는 가장 낮

은 화학적 안정성 갖고 BeO는 재료 내에 존재하는 기공은 접촉각감소에 영향을 주었다. MgO, Y₂O₃는 우수한 화학적 안정성을 나타내었다.

중심단어: 파이로공정, 액체카드뮴음극, 열역학적 안정성, 화학적 안정성, 희토류 원소

*Corresponding Author . E-mail: jonglee@cnu.ac.kr, Tel: +82.42.821.7632

1. 서론

파이로 공정에서 액체카드뮴음극 (LCC)은 LCC용 도가니에 담겨 사용된다. 우리나라와 초우라늄이 액체카드뮴음극에만 전착되게 하기 위해 LCC용 도가니는 절연되어야 한다[1]. 따라서 LCC용 도가니는 세라믹 소재를 사용하고 있고 현재는 경제적인 Al₂O₃ (Alumina)도가니를 적용하고 있으나, LCC와의 화학적 반응성이 커 보다 안정적으로 사용할 수 있는 대체 재료가 필요한 실정이다[2]. INL(Idaho National Laboratory)의 경우 공학규모의 LCC 도가니 재료로서 BeO를 사용하였으나 이 역시 TRU 회수 시에 2~3회 사용 후 파손되어 장기적 사용은 불가능한 것으로 보고하였다[3]. Al₂O₃ 역시 사용 후 전도성이 생겨 반복사용이 가능한 LCC 도가니 소재로는 부적합하며, 1회용으로 사용할 경우 BeO도가니 보다는 경제적인 것으로 평가를 내린 바 있다. 그러나 BeO 및 Al₂O₃는 물론 이외의 세라믹 소재에 대하여 LCC 소재와의 반응성 및 파손 기구를 체계적으로 연구한 보고는 아직 없으며, 향후 전해제련공정의 안정성 및 경제성 제고를 위해서는 이들 세라믹 소재에 대한 기초적인 물성 및 반응성 확보가 반드시 필요하다. 따라서 본 연구에서는 세라믹 재료 중 절연체이며, 화학적으로 안정한 후보소재로서 MgO (Magnesia), Y₂O₃ (Yttria), BeO (Beryllia)를 선정하였다. 특히 BeO를 제외하고는 일반적이며, 공업적으로 입수가 용이한 소재를 대상으로 하였으며 열역학적 특성평가와 검증실험을 통해 실제 공정 적용가능성을 평가하였다. 현재 Al₂O₃ 도가니는 LCC 회수 시 파손되는데, 이는 도가니 표면과 LCC의 물리 화학적 결합 때문인 것으로 알려져 있다. 이때 세라믹 재료 표면에 묻거나 결합한 LCC는 방사성핵종을 포함하고 있어 고준위 폐기물로 처리된다. 따라서 공정폐기물 저감을 위해 반응성이 작은 도가니 소재를 이용하여 반복사용이 가능해 질 경우 폐기물 발생량을 크게 줄일 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 현재 도가니 소재로 사용되는 Al₂O₃와 대체 후보 소재인 MgO, Y₂O₃, BeO를 대상으로 열역학적 데이터베이스를 확보하고 검증실험으로 젖음성 실험을 도입하여 LCC공정온도에서 세라믹 소재와의 안정성을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료

실험에 사용된 Cd은 Kanto Chemical(Tokyo, Japan)사 제품으로 순도는 99.9% 이상이며, Li는 Samchun Chemical(대한민국)사 제품으로 순도는 99.9% 이상이었다. 희토류 원소는 (주)다보금속(대한민국)사 제품인 misch-metal (Ce:50%, La:29%, Nd:15%, Pr:15%)을 이용하였고, 액체 Cd내의 용해도 (Ce:0.7%, La:0.4%, Nd:1.9%, Pr:1.1%)를 고려하여 Table 1과 같은 최종 조성이 되도록 칭량하여 첨가하였다. 1wt%의 misch-metal 첨가로 LCC의 란탄족 원소 용해도를 넘지 않게 모의 LCC를 주조 하였다. LCC 시편은 산화를 방지하기 위하여 주조 및 가공을 글러브박스 (Ar분위기)에서 제작하였으며, 모든 접촉각 측정 시편은 0.7g으로 가공하여 사용하였다. 또한 전해제련공정 시 과전압 인가에 의한 Li급속 석출시를 가정하여 각각 0.1wt%, 0.5wt%의 Li을 LCC에 첨가하였다. 실험에 사용된 각 시편의 조성을 Table 1에 정리하였다. 세라믹 소재 기판은 Al₂O₃, MgO, Y₂O₃, BeO 등 총 4종이었으며 Al₂O₃는 (주)메스토 (대한민국)사 제품으로 소결밀도는 3.94 g/cm³ (99.4%TD)이며 MgO는 Ozark Technical Ceramics (Missouri, USA)사 제품으로 소결밀도는 3.45 g/cm³(94.5%TD)이다. Y₂O₃는 (주)세화테크놀로지 (대한민국)사 제품으로 소결밀도는 4.865 g/cm³ (97.1%TD)이며 BeO는 American Beryllia (New Jersey, USA)사 제품으로 소결밀도는 2.85 g/cm³ (94.7%TD)이다. 한편 세라믹 소

Table 1. LCC composition for contact angle measurement

Elements	LCC	LCC-0.1wt% Li	LCC-0.5wt% Li
Cd	99	98.9	98.5
Ce	0.5	0.5	0.5
La	0.3	0.3	0.3
Pr	0.15	0.15	0.15
Nd	0.05	0.05	0.05
Li	-	0.1	0.5

재와의 가속 반응특성 실험을 위해 동일 LCC 조성에 20wt%의 Li를 첨가하여 실험 전후 시편 형상변화 및 미세조직을 관찰하였다.

2.2 실험장치

접촉각 측정을 위한 반응기의 모식도를 Fig. 1 (a)에 나타내었다. Fig. 1 (b)와 같이 글러브 박스 내에 설치한 반응기의 옆 부분을 접촉각 측정을 위해 개방하였으며, 이를 통하여 Fig. 1 (c)와 같이 외부에서 접촉각 측정이 가능하도록 제작하였다. 측정은 Fig. 2(a)와 같이 접사렌즈를 이용하여 macro-photography를 얻은 후 Fig. 2 (b)처럼 2치화하였다. 이 이치화된 이미지를 이용하여 Fig. 2 (C)와 같이 EMI plus SE 프로그램을 이용하여 접촉각을 측정하였다. 또한 측정값

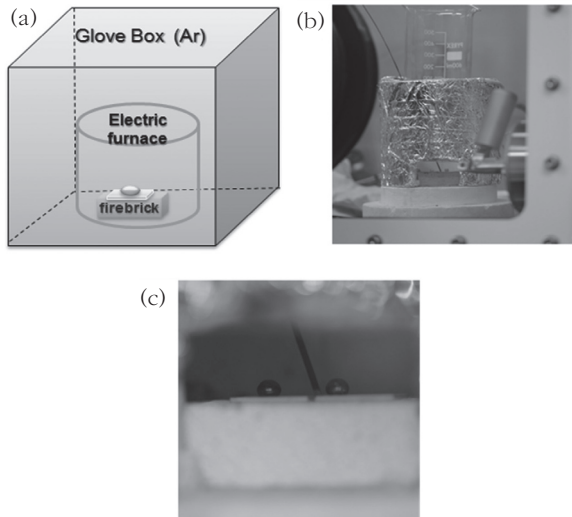


Fig. 1. Experimental apparatus for wettability test (a)Schematic diagram, (b)Experimental device in glove box, (c)LCC on ceramic substrate at 500°C.

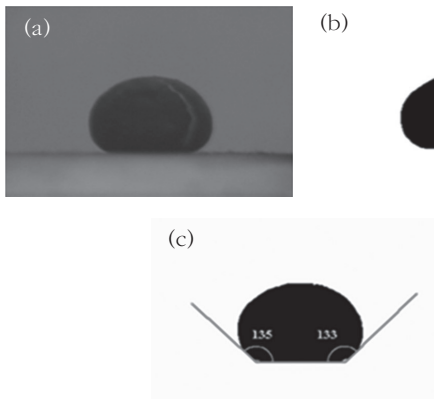


Fig. 2. Process of contact angle measurement : (a)Macrophotography, (b)Binarization image, (c)Contact angle measurement by EMI plus SE program.

은 좌우 각각 7번씩 총 14회 측정하여 최대값과 최소값을 제외한 10회 측정 평균값을 사용하였다.

2.3 열역학적 특성평가

Pyroprocessing 전해제련공정 중 세라믹소재와 접촉할 수 있는 원소들의 반응특성은 열역학계산 프로그램인 HSC Chemistry 7.11[4]을 이용하여 평가하였다. 이는 세라믹 소재선정에 사용되었으며 소재로는 현재 사용 중인 Al_2O_3 와 열역학적으로 보다 우수한 안정성을 보이는 MgO , Y_2O_3 , BeO 을 선정하였으며, LCC에 함유되어있는 Cerium (Ce), Neodymium (Nd), Lanthanum (La), Praseodymium (Pr)과 전해제련 공정 중 발생될 수 있는 Lithium을 고려하여 세라믹소재와의 반응특성을 평가하였다.

2.4 접촉각 측정

500°C에서 접촉각 측정 시편을 세라믹 소재에 올린 후 각각 10초, 10분, 30분, 1시간 간격으로 접촉각을 측정하여 반응성을 유추하였다.

접촉각은 액체가 고체 표면위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때 고체표면과 액체표면이 이루는 각을 말한다. 고체 기판과 액적이 이루는 접촉각은 식 (1)과 같이 표시할 수 있다. γ_{sv} 는 고체 표면 에너지 γ_{lv} 는 액체표면에너지 γ_{sl} 는 고체-액체 계면에너지이다[5]. 화학적 안정성이 우수하기 위해서는 계면에너지 γ_{sl} 가 작아지는 방향으로 가야한다.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

기판의 표면에너지가 클 경우 접촉각이 작아지는데 이는 Fig. 3와 같이 고체와 액체의 종류에 따라 각이 달라지기 때문에 접촉각의 변화로부터 LCC와 세라믹표면의 상대적 반

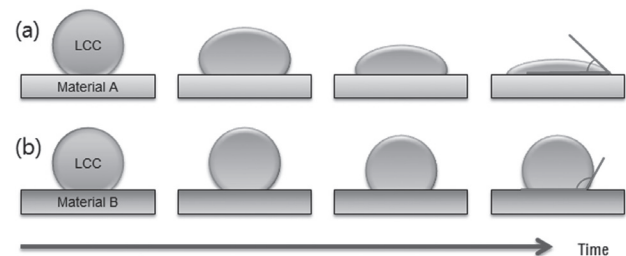


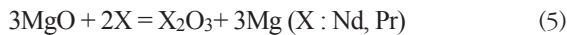
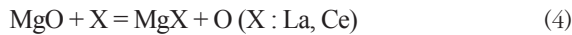
Fig. 3. Example of contact angle variation according to experimental time (a) high reactivity (b) negligible reactivity.

응성 정도를 유추 할 수 있다[6]. LCC용 도가니재료의 경우 반응성이 작아야 하므로 접촉각이 클수록 공정 후 LCC의 분리가 용이하여 도가니 소재의 반복 사용 가능성이 커지게 된다.

3. 결과 및 고찰

3.1 LCC에 포함된 란탄족 원소와 세라믹 소재의 열역학적 반응특성 평가

Fig. 4은 LCC에 포함된 란탄족 원소 Ce, La, Nd, Pr을 대상으로 열역학적 반응특성을 계산한 그래프이다. Al₂O₃와의 반응에서는 다량의 Al₂Ce, Al₂Pr, Al₂Nd, Al₂La 반응물이 형성됨을 알 수 있고, Al₂O₃가 Nd, Pr 및 La등에 의해 환원되고 금속 Ce를 비롯한 희토류 원소와 금속간 화합물을 형성하는 것으로 계산되었다. MgO와의 반응에서는 Nd과 Pr에 의해 MgO가 환원되며, La 및 Ce은 MgLa, MgCe 등의 금속간 화합물을 다음과 같이 반응식(2)~(5)와같이 형성한다.



반면 Y₂O₃의 경우는 Ce, Nd 및 Pr에 의해 극히 일부가 환원이 되는 것으로 계산되었으나 금속화가 진행되지 않아 금속간화합물은 형성하지 않았다. BeO의 경우도 Ce, Nd, Pr 및 La 등 란탄족 원소에 의해 극히 일부 환원되는 것으로 계산되었으나 Y₂O₃와 동일하게 금속간 화합물은 형성하지 않았다. 따라서 LCC에 포함되어 있는 란탄족 원소가 고려될 때, Y₂O₃, BeO가 Al₂O₃, MgO보다 화학적 안정성 측면에서 우수하다고 할 수 있다.

3.2 Li과 세라믹소재의 열역학적 반응특성 평가

Fig. 5는 전해제련 공정 중 발생할 수 있는 Li을 대상으로 열역학적 반응특성을 평가한 결과이다. 계산한 결

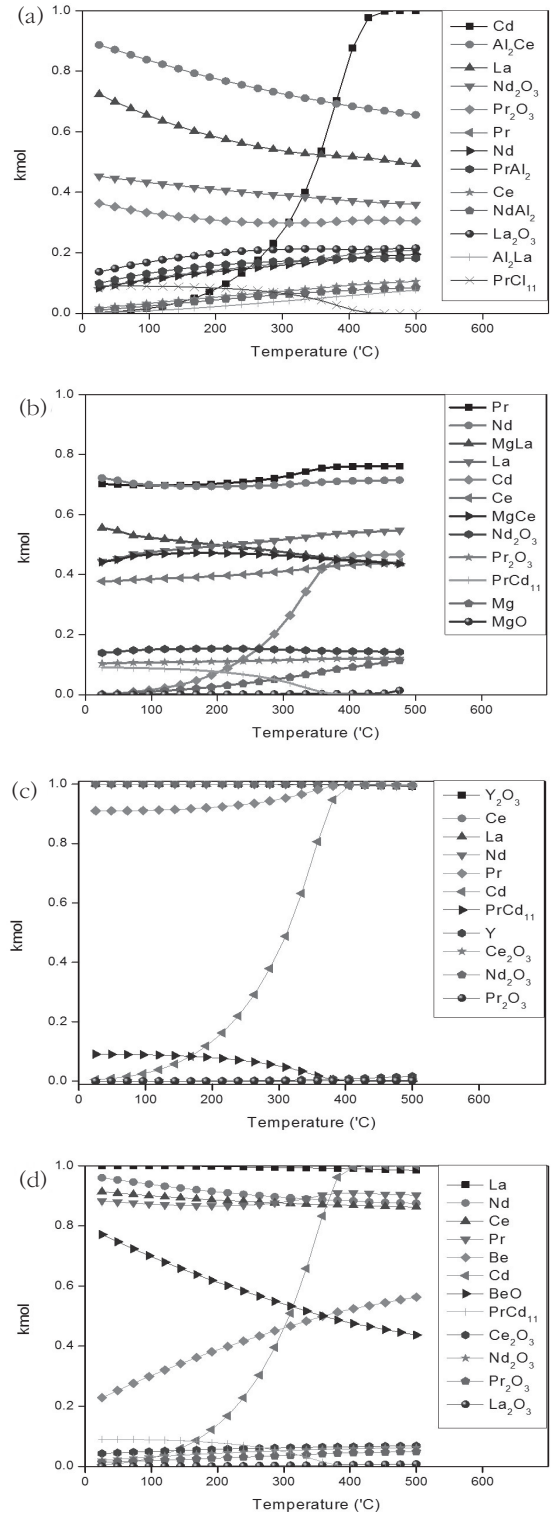


Fig. 4. Thermodynamic reactivity between Lanthanoids(Ce, La, Nd, Pr) and crucible materials (mol ratio of ceramic:Ce:La:Nd:Pr=1:1:1:1) : (a)Al₂O₃, (b)MgO, (c)Y₂O₃, (d)BeO.

과, Al₂O₃는 LiAlO₂, LiAl₅O₈, LiAl, Li₂O 등으로 반응되었다. 주된 반응생성물인 LiAlO₂의 경우 식 (2)와 같

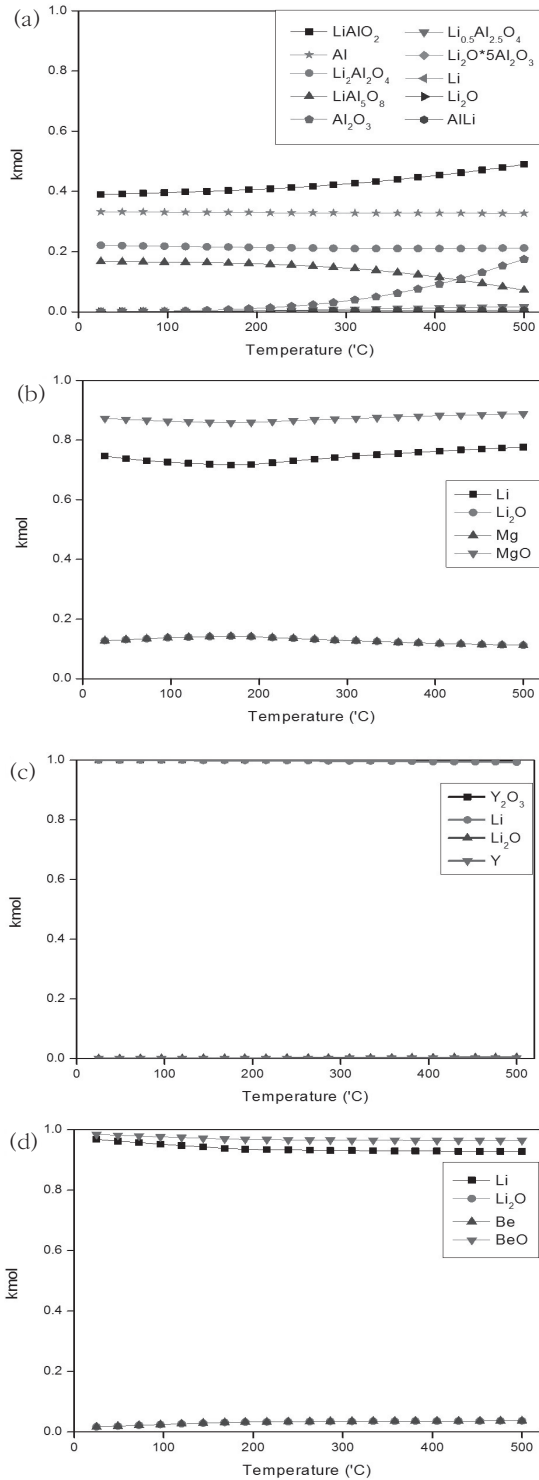


Fig. 5. Equilibrium concentration at reaction between Lanthanoids : (a) Al_2O_3 , (b) MgO , (c) Y_2O_3 , (d) BeO .

이 환원반응이 진행될 것으로 예측할 수 있으며,



MgO , Y_2O_3 및 BeO 의 경우 HSC Chemistry 프로그램으로 계산한 결과 식 (6)~(9)와 같이 깃스자유에너지가 모두 양의 값을 가지므로 Li과의 반응이 어려울 것으로 보이나 가능한 모든 원소를 고려한 열역학 평형상 계산결과로는 MgO 및 BeO 의 경우 각각 20% 및 10%가량 반응이 일어날 수 있는 것으로 계산되었다. 그러나 이는 프로그램 평형상 계산 결과로서 실제 깃스자유에너지 값은 Y_2O_3 가 44.8kcal/mol로 크게 안정적이었으며, BeO , MgO 는 각각 8.7, 5.2kcal/mol로 안정적이었다.

따라서 전해제련 공정 중, 금속 Li이 형성될 경우 주어진 공정시간 내에서 이러한 반응성이 얼마만큼 구조재에 영향을 미칠 지는 반응속도 실험을 통해서만이 정확히 평가될 수 있다. 따라서 열역학적 해석 결과를 바탕으로 시간에 따른 접촉각의 변화량을 통해 실제 소재별 안정성을 고찰하고자 시도하였다.

3.3 반응성을 유추하기 위한 접촉각 측정

Fig. 6는 접촉각을 측정하여 소재별 안정성을 간접적으로 비교한 그래프이다. Li을 포함하지 않은 LCC 접촉각 측정 시편의 경우 모든 소재에서 큰 변화는 없었지만, 시간이 지남에 따라 접촉각이 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 소결공정을 통해 제조되는 세라믹 소재의 특성 상 재료 내부의 기공을 완전히 제거할 수 없어 액상의 LCC 소재가 소재의 기공 내로 침투되면서 접착력이 증가되어 나타나는 현상으로 여겨진다. 한편 LCC-0.1wt% Li 시편의 경우 Li을 함유하지 않은 LCC 시편과 큰 차이는 없었으나, 0.5wt% Li을 함유한 LCC 시편의 경우 Al_2O_3 시편과의 접촉각이 10분 이후 크게 감소하였고, 1시간 이후에는 90도 까지 감소하였다. BeO 의 경우는 초기 접촉각이 133.4도로부터 30분까지 110.9도로 감소하였으나 1시간 이후부터는 거의 같은 값을 유지하는 것으로 측정되었다. 따라서 열역학적 안정성 및 반응속도가 접촉각 측정으로부터 간접 평가될 수 있음을 알 수 있었는데, 실제 열역학적으로 가장 안정성을 보인 Y_2O_3 및 MgO 의 경우 접촉각의 변화량도 극히 작음을 알 수 있다. 한편 상대적으로 안정한 열역학적

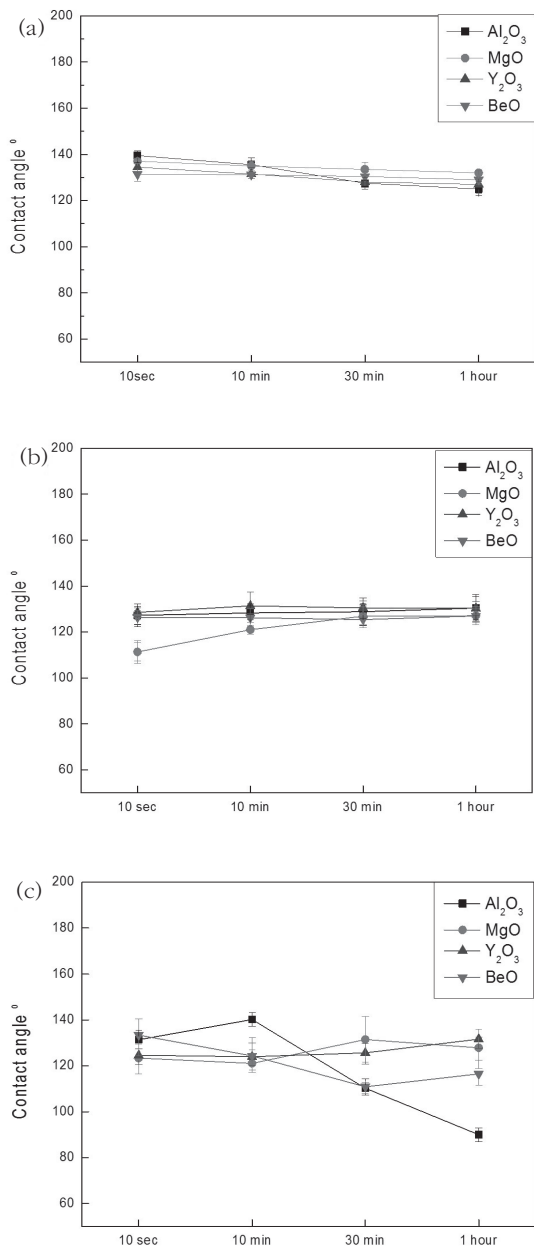


Fig. 6. Contact angle measurements of drop on ceramic materials (a)LCC, (b)LCC-0.1wt% Li, (c)LCC-0.5wt% Li.

특성을 보인 BeO의 경우 30분까지 접촉각이 작아지는 현상을 보였는데, 이는 실험 전후의 미세조직 평가를 통해 그 원인을 판단할 수 있었다.

3.4 시험 전후의 조직 분석

Fig. 7은 LCC-20wt% Li을 이용한 가속 반응실험 전후의 세라믹 시편의 형상을 나타낸 사진이다. 사진에서 확

인할 수 있는바와 같이 Al₂O₃의 경우는 실험 개시와 거의 동시에 급격한 반응에 의해 시편이 파쇄 되었으며, 시편 표면 또한 검게 변색되어 열역학 평가결과 및 접촉각 측정 결과와 일치함을 알 수 있었다. MgO 및 Y₂O₃의 경우는 표면부위에 미량의 LCC가 잔류할 뿐 큰 변화는 나타나지 않았는데 이 또한 열역학적으로 평가된 안정성 결과와 일치하였다. BeO의 경우는 Al₂O₃와 유사한 색상으로 표면이 검게 변색되었는데, 그 요인을 관찰하기 위하여 시편의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8 (a)의 경우는 LCC의 영향을 받지 않음에 영향부로서 BeO 고유의 소결 조직을 나타낸다. BeO의 소결밀도는 2.85 g/cm³ (94.7% TD)으로서 현미경사진으로부터도 많은 기공을 확인할 수 있는데, Fig. 8 (b)에 분석된 바와 같이 이러한 기공을 통하여 LCC가 침투한 것으로 판단된다. 따라서 열역학적으로 비교적 안정한 BeO의 접촉각이 초기에 감소한 이유는 소결체에 존재하는 기공을 통해 LCC가 침투함으로써 양 소재 사이의 결합력이 다소 증가했기 때문으로 분석될 수 있다. 또한 Fig. 9와 같이 침투되지는 않았지만 표면에서 Li의 형태를 관

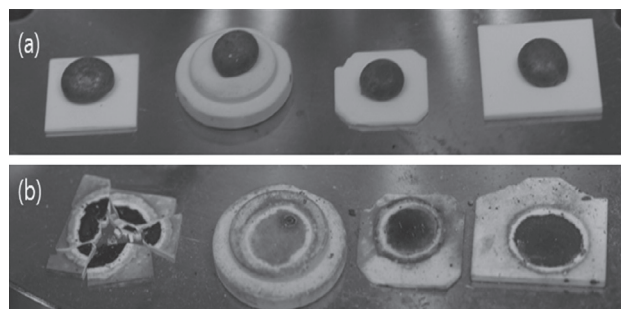


Fig. 7. Accelerated test for reaction with LCC-20wt% Li (a)before, (b)after.

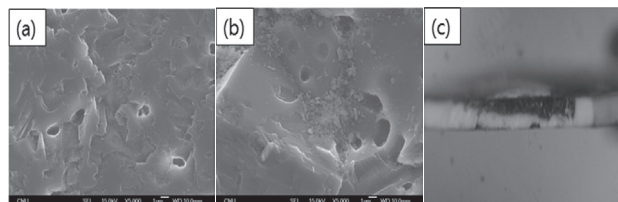


Fig. 8. Microstructure analysis of BeO (a)unaffected zone, (b)affected zone, (c)cross-section of substrate.

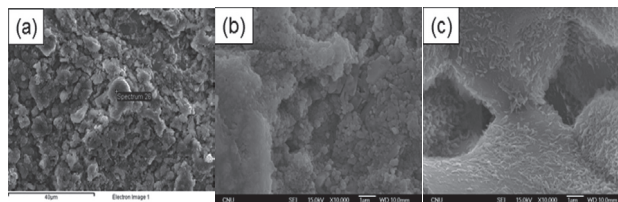


Fig. 9. Microstructure analysis of surface of substrates : (a)Al₂O₃, (b)MgO, (c)Y₂O₃.

찰할 수 있었다.

4. 결론

세라믹 소재와 LCC의 반응특성을 평가하기 위한 일련의 열역학적 해석 및 검증실험을 통해 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 가. LCC 내에 란탄족 원소 Ce, Nd, La, Pr이 고려될 때 Y_2O_3 , BeO가 안정적이다. Al_2O_3 와 MgO는 각각 Al_2Ce , Al_2Pr , Al_2Nd , Al_2La 과 MgLa, MgCe을 형성하였다.
- 나. Li이 고려될 때 Y_2O_3 가 가장 안정하며 BeO MgO 순으로 안정하였다. Al_2O_3 는 $LiAlO_2$, $LiAl_5O_8$, LiAl, Li_2O 등으로 반응하여 Li이 존재할 때 LCC와 도가니소재간의 화학적 반응이 급격하게 일어날 것으로 보인다.
- 다. 접촉각 측정 결과 Li이 첨가되지 않은 LCC 실험과 0.1%의 Li이 첨가된 LCC-0.1wt% Li 실험에서는 큰 접촉각의 변화는 없었다. 이로써 미량의 0.1% 미량의 Li이 반응에 큰 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있었으며, LCC-0.5wt% Li 실험에서는 열역학적 계산과 같이 Al_2O_3 의 접촉각이 크게 감소하였다. BeO는 열역학적 계산에서 안정적이었으나 실제 검증실험에서는 LCC가 기공 내로 침투함으로써 접촉각이 다소 감소하였다. 반면 MgO, Y_2O_3 의 접촉각은 변화가 적었다.
- 라. 접촉면의 열역학적 반응실험을 통해서 MgO와 Y_2O_3 가 도가니 소재로 사용되기에 적합하다고 예측하였으며, BeO의 경우 기공을 제거할 경우 안정적으로 사용할 수 있을 것으로 판단된다. 하지만 MgO와 BeO의 소결밀도는 94.5%와 94.7%로 비슷하고, 열역학적 안정성 또한 비슷하였다. 열역학적 평가에서는 반응속도가 고려되지 않기 때문에 MgO도 장시간공정에서는 BeO처럼 침투가 일어날 가능성이 크다. 따라서 MgO도 BeO와 마찬가지로 도가니 소재로 사용 시 기공제거를 위한 표면처리 공정이 필요 할 것으로 판단된다.

본 연구는 사용후핵연료 재활용을 위한 pyroprocessing의 전해체련 공정 도가니 소재에 대한 열역학적 특성 자료를 제공하고 검증실험을 수행함으로써 도가니 소재의 선정 및 대체재료 개발 시 기초적 자료로 활용 될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력개발사업의 일환으로 수행하였습니다.

REFERENCES

- [1] M. Iizuka, T. Koyama, N. Kondo, R. Fujita and H. Tanaka, "Actinides Recovery from Molten Salt/Liquid Metal System by Electrochemical Methods", *Journal of Nuclear Materials*, 247, pp. 183-190 (1997).
- [2] J. J. Laidler, J. E. Battles, W. E. Miller, J. P. Ackerman, E. L. Carls, "Development of Pyroprocessing Technology", *Progress in Nuclear Energy*, 31, pp. 113-140 (1997).
- [3] D. Vaden, S. X. Li, B. R. Westphal, K. B. Davies, T. A. Johnson and D. M. Pace, "Engineering-Scale Liquid Cadmium Cathode Experiments", *International Pyroprocessing Research Conference*, 1, INL/CON-06-11544 (2006).
- [4] HSC Chemistry 7.11, Outotec Research Oy, Pori, Finland (2011).
- [5] L. Hao, J. Lawrence, "Effects of CO_2 Laser Irradiation on the Wettability and Human Skin Fibroblast Cell Response of Magnesia Partially Stabilised Zirconia", *Materials Science Engineering*, 23, pp. 627-639 (2003).
- [6] T.T. Chau, W.J. Bruckard, P.T.L. Koh, A.V. Nguyen, "A Review of Factors that Affect Contact Angle and Implications for Flotation Practice", *Advances in Colloid and Interface Science* 150, pp. 106-115 (2009).