

Thermodynamic Evaluations of Cesium Capturing Reaction in Ceramic Microcell UO_2 Pellet for Accident-tolerant Fuel

사고저항성 핵연료용 세라믹 미소셀 UO_2 소결체의 Cs 포집반응에 대한 열역학적 평가

Sang-Chae Jeon*, Keon Sik Kim, Dong-Joo Kim, Dong Seok Kim, Jong Hun Kim, Jihae Yoon, and Jae Ho Yang
Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero 989beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

전상채*, 김건식, 김동주, 김동석, 김종현, 윤지해, 양재호
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111

(Received December 5, 2018 / Revised January 16, 2019 / Approved January 22, 2019)

As candidates for accident-tolerant fuels, ceramic microcell fuels, which are distinguished by their peculiar microstructures, are being developed; these fuels have UO_2 grains surrounded by cell walls. They contribute to nuclear fuel safety by retention of fission products within the UO_2 pellet, reducing rod pressure and incidence of SCC failure. Cesium, a hazardous fission product in terms of amount and radioactivity, can be captured by chemical reactions with ceramic cell materials. The capture-ability of cesium therefore depends on the thermodynamics of the capturing reaction. Conversely, compositional design of cell materials should be based on thermodynamic predictions. This study proposes thermodynamic calculations to evaluate the cesium capture-ability of three ceramic microcell compositions: Si-Ti-O, Si-Cr-O and Si-Al-O. Prior to the calculations, the chemical and physical states of the cesium and the cell materials were defined. Then, the reactivity was evaluated by calculating the cesium potential (ΔG_{Cs}) and oxygen potential (ΔG_{O_2}) under simulated LWR circumstances of normal operation. Based on the results, cesium capture is expected to be spontaneous in all cell compositions, providing a basis for the compositional design of ceramic microcell fuels as well as a facile way for evaluating cesium capture.

Keywords: Accident-tolerant fuel, Ceramic microcell UO_2 , Cesium capturing, HSC Chemistry, Cesium potential, Oxygen potential

* Corresponding Author.

Sang-Chae Jeon, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: scjeon@kaeri.re.kr, Tel: +82-42-866-6097

ORCID

Sang-Chae Jeon <http://orcid.org/0000-0002-9283-2546>
Dong-Joo Kim <http://orcid.org/0000-0002-4657-9455>
Jong Hun Kim <http://orcid.org/0000-0002-9431-9906>
Jae Ho Yang <http://orcid.org/0000-0002-8371-6762>

Keon Sik Kim <http://orcid.org/0000-0002-2081-2589>
Dong Seok Kim <http://orcid.org/0000-0002-2668-5453>
Jihae Yoon <http://orcid.org/0000-0003-4319-6229>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

사고저항성 핵연료의 일환으로 UO_2 입자가 세라믹 셀 벽으로 둘러싸인 미세구조를 갖는 세라믹 미소셀 UO_2 소결체를 개발 중이다. 이는 핵분열생성물들을 UO_2 펠렛 내에 포집하여 펠렛 외부로의 방출을 저감함으로써 봉내압 상승을 완화하고 응력부식균열 발생률을 낮춘다. 생성량이나 방사능 측면에서 위험한 핵분열생성물 중 하나로 여겨지는 세슘은 세라믹 미소셀 소결체 내에서 셀 물질과 화학반응 하여 포집될 수 있다. 따라서, 세슘 포집능은 해당 화학반응의 열역학적, 속도론적 특성에 의해 결정된다. 역으로, 미소셀 소결체의 조성설계 시 해당 반응에 대한 열역학적 예측이 필수적이다. 본 연구는 세라믹 현재 개발 중인 여러 미소셀 조성(Si-Ti-O, Si-Cr-O, Si-Al-O)에 대해 세슘의 포집능을 평가하는 열역학적 계산을 다룬다. 계산에 앞서 먼저 HSC Chemistry를 이용해 세슘과 셀 물질의 물리/화학적 상태를 정의한 후, LWR 정상운전 모사환경에서 계산된 세슘포텐셜(ΔG_{Cs})과 산소포텐셜(ΔG_{O_2})에 근거하여 세슘포집 반응성을 평가하였다. 계산 결과에 근거하면, 세슘 포집 반응은 상기 모든 조성에서 자발적일 것으로 예상되며 이로써 조성설계의 근거를 제시함과 동시에 세슘의 포집능을 평가하는 효과적인 방법을 제공한다.

중심단어: 사고저항성 핵연료(ATF), 세라믹 미소셀 UO_2 , 세슘포집, HSC Chemistry, 세슘포텐셜, 산소포텐셜

1. 서론

경제적인 관점에서 발전 효율 향상이 주된 목표였던 원자력 연구는 후쿠시마 원전사고를 기점으로 경제성과 함께 안전성이 더욱 강조되는 패러다임의 변화를 갖게 된다. 핵연료 연구 역시 원자력의 안전성에 기여하고자 '사고저항성 핵연료(Accident-Tolerant Fuel, ATF) 개발'을 목표로 다양한 연구가 이뤄지고 있다[1-9]. 사고저항성은 원자력의 정상가동 시 사고를 일으킬 인자들을 제어하여 사고를 미연에 방지하거나 사고발생 시 전개를 지연하여 대응시간을 확보하는 개념을 포괄한다. 그 일환으로 한국원자력연구원에서는 핵분열 생성기체의 방출을 저감하는 FGR (Fission Gas Release) 개선 소결체를 개발 중이다[9]. 핵분열생성기체의 방출 저감은 UO_2 핵연료내에 이들을 포집하는 것을 의미한다. 운전시 핵연료 내에서 생성된 핵분열생성 기체를 포집하면 정상운전 동안 봉내압이 증가되는 부담을 덜고 이들이 피복관 표면에 도달해서 일으키는 응력부식균열 등의 발생률을 낮출 수 있다. 포집기능을 고온까지 충분히 유지할 수 있다면 사고시에도 환경으로 방출되는 위험을 줄일 수 있다. Cesium (세슘)은 여러 핵분열 생성기체 중 발생량(봉내압 증가 관련인자)이나 독성(피복관 부식 관련인자) 측면에서 큰 비중을 차지하는 핵분열생성 기체로 FGR 개선 소결체 개발시 대표적인 포집 대상으로 여겨져 왔다[9, 10]. 그 동안은 SiO_2 가 세슘과 자발반응을 일으킨다는 열역학적 계산[10]에 기반하여 이들을 첨가제로 사용, UO_2 핵연료

내에서 세슘을 포집하도록 하는 개념으로 포집재의 개발이 이뤄져 왔다[8, 11]. 상용 UO_2 핵연료 제조시 약 $1700^\circ C$ 에 이르는 고온 소결 공정이 포함되어 있어 소결 후 형성되는 상(phase)이 세슘과 반응성이 있어야 하므로 포집재의 선택에 제약이 따른다.

한편, 한국원자력연구원(KAERI)에서는 FGR 개선을 위한 소결체 개발에 연속적으로 이어진 셀 물질이 수십 μm 크기의 UO_2 입자를 둘러싸는, 세라믹 미소셀(microcell) 소결체의 개념을 도입하였다[8, 9]. 즉, 액상소결이 일어나는 조성설계를 통해 소결시 셀 물질이 액상 상태에서 입자 표면에 3차원적으로 고르게 분포하도록 하여 향후 세슘과 셀 물질 간 접촉의 기회를 최대화 하는 전략이다. 셀 물질로 첨가되는 산화물은 소결 중 입계에 액상을 형성하여 UO_2 의 입자성장을 촉진하는 효과도 있으며 셀 물질이 크립율(Creep rate)이 높은 경우 UO_2 핵연료가 원자로 운전 중 피복관에 가하는 응력을 저감시키는 효과도 기대할 수 있다. 미소셀 미세구조를 구현하기 위해서는 셀 물질의 조성 설계에 있어서 세슘과의 반응성뿐만 아니라, 젖음성(wettability)을 고려하여 자발적으로 UO_2 입자 표면을 적시도록 해야 한다. 즉, 세슘과 반응성이 검증된 Si-O 기반의 물질을 기반으로 하되, 액상형성이 용이하고 UO_2 입계를 잘 적시며 UO_2 기지상의 입자성장이 원활하도록 하는 셀 물질 설계가 요구된다. 이러한 관점에서 KAERI에서는 다양한 세라믹 셀 물질 조성을 개발 중이다: Si-Ti-O (STO), Si-Cr-O (SCO), Si-Al-O (SAO) 등.

세슘 포집은 화학반응에 의해 세슘이 포함된 화합물을 형성하는 데 기인하기 때문에 반응물의 종류가 달라지면 반응성에 영향을 주게 되므로 FGR 개선 소결체의 조성 개발 단계에서 반드시 포집능을 예측, 검증해야 한다. 본 연구에서는, HSC Chemistry 9 [13]를 이용하여 KAERI에서 개발 중인 조성 중 상기 3종의 세라믹 셀 물질과 세슘 간 반응성 열역학적 관점에서 예측, 평가하였다. 이를 위해서는 세슘과 세라믹 셀 물질의 물리적/화학적 상태에 대한 정의가 선행되어야 한다. 세슘은 아이오딘과 화학적으로 친화력이 강하지만 UO_2 기지상 내에서 아이오딘을 접촉할 기회가 없으면 CsI를 형성하지 않고 연료 표면까지 독립적으로 확산한다[14]. 다른 핵분열생성물과의 반응을 제외하더라도 CsI 외에 핵연료 내 ΔG_{O_2} 에 따라 CsO 등의 산화된 상태가 있을 수 있고 Cs_xUO_y 등의 여러 화합물을 이룰 수 있지만[14, 15], 이 때에도 금속상태의 세슘이 핵연료 내에 공존한다. 세라믹 미소셀처럼 핵연료 내 UO_2 기지상 입계에 배치되는 경우 순수 세슘과 접촉할 가능성이 높을 것이다. 같은 이유에서, 지난 FGR 개선 소결체 연구들 역시 포집 대상을 순수 세슘으로 가정한 것으로 본다[10, 11]. 즉, 계산의 단순화뿐만 아니라 실제 환경을 모사한다는 측면에서도 순수 세슘으로 한정하는 것이 타당성이 있다고 판단하였다. 한편, C.T. Walker 등은 세슘은 기체상뿐 아니라 액상으로 존재할 수 있다고 기술하였다[16]. 이들은 원자로 가동시 봉내압이 약 10 MPa에 이르며 이로 인해 세슘의 비등점이 높아져 약 1200°C에 이르기까지 세슘이 액상으로 존재할 수 있다고 보았다. 봉내압이 영향을 주는 영역은 UO_2 핵연료 표면 근처로 한정될 수 있지만 핵연료가 연소 중 반경방향으로의 급격한 온도구배에 의해 파편화 되면 표면적 비율이 커지면서 액상 형성 효과를 무시할 수 없을 것으로 본다. 따라서, 본 계산에서는 세슘이 액상인 경우도 함께 고려하였다. 이와 함께, 본 연구에서는 세라믹 셀 물질에 대한 정의도 선행되어야 한다. 제조 과정에 고온 약 1700°C에서 이뤄지는 소결공정이 있고 소결 중 어떤 상을 형성하는지에 따라 세슘의 포집능이 달라지므로 개발된 조성의 소결상을 정의하는 일은 매우 중요하다. 이러한 필요성에 따라, 본 연구에서는 열역학적 계산을 통해 포집 대상인 세슘과 포집제인 세라믹 셀 물질의 물리적/화학적 상태를 정의하여 이들간의 반응성에 대해 고찰하였다.

2. 방법

본 연구에서는 HSC Chemistry 9 [13]를 이용한 열역학적 계산을 통해 한국원자력연구원에서 개발 중인 3종의 세라믹 미소셀(STO, SCO, SAO) 소결체의 세슘 포집 성능을 평가하였다. 이를 위해, HSC의 평형조성 계산으로 포집반응에 참여하는 두 반응물, 즉 포집 대상인 세슘과 포집 주체인 세라믹 미소셀의 물리적/화학적 상태를 각각 정의하였다. 원자로 가동 중 세슘은 UO_2 핵연료 기지상 내에서 CsI 화합물을 형성하지 않고 각각 독립적으로 연료 표면까지 확산하므로[14], 세라믹 미소셀 내 셀 물질이 UO_2 기지상에서 순수 세슘과 접촉할 가능성이 크다. 이러한 가정 하에, 본 연구에서는 순수 세슘 이외의 다른 화학 형태에 대해서는 고려하지 않았다. 세슘의 물리적 상태는 원자로 운전시 핵연료 내 온도 범위(약 400-1200°C)와 세슘의 비등점(약 670°C)을 고려하면 대부분 기체상으로 볼 수 있지만 봉내압의 영향에 의해 비등점이 달라질 여지가 있고, 기체상에도 여러 형태가 있을 수 있으므로 이를 고려할 수 있는 평형조성 계산을 수행하였다. 한편, 세라믹 미소셀은 한국원자력연구원에서 개발한 Si 기반 조성 3종(STO, SCO, SAO) 세라믹 소결체의 평형조성 계산을 통해 구성 상을 정의하였다. 세라믹 미소셀 소결체는 공정 연계성을 위해 UO_2 와 함께 혼합-성형-소결 등의 기존 제조 공정을 그대로 적용하므로 상용 소결 분위기(98H₂-2CO₂, mol%)를 모사하고 소결 온도인 1700°C를 포함하는 넓은 온도범위를 입력하여 현실성 있는 결과를 도출하였다. 다만, 첨가제 개념으로 미량 첨가된 세라믹 셀의 평형조성 결과를 확대해서 볼 수 있도록 UO_2 와 미소셀을 구성하는 산화물의 비율을 단순하게 확대시켰다. 한 예로, STO의 경우 UO_2 와 이를 형성하기 위한 출발 물질인 SiO₂, TiO₂의 비율을 1:1:1(mol 비)로 입력하여 구성 산화물의 상 형성 거동을 확대하였다. 이와 같이 정의된 두 반응물에 대해 세슘의 물리적 상태에 따라 기체상인 경우 세슘 포텐셜($\Delta G_{Cs} = RT \ln P_{Cs}$)을, 액체상인 경우에는 산소 포텐셜($\Delta G_{O_2} = RT \ln P_{O_2}$)을 기준으로 반응의 자발성을 평가하였다. ΔG_{Cs} 은 HSC에서 계산된 해당 반응의 ΔG 값과 경수로 운전시 노 내 ΔG_{O_2} 값으로 알려진 $-450 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [17]을 대입하여 계산하였고 산소 포텐셜은 HSC에서 계산된 ΔG 값을 그대로 이용하여 노 내 ΔG_{O_2} 와 비교하여 반응성을 평가하였다.

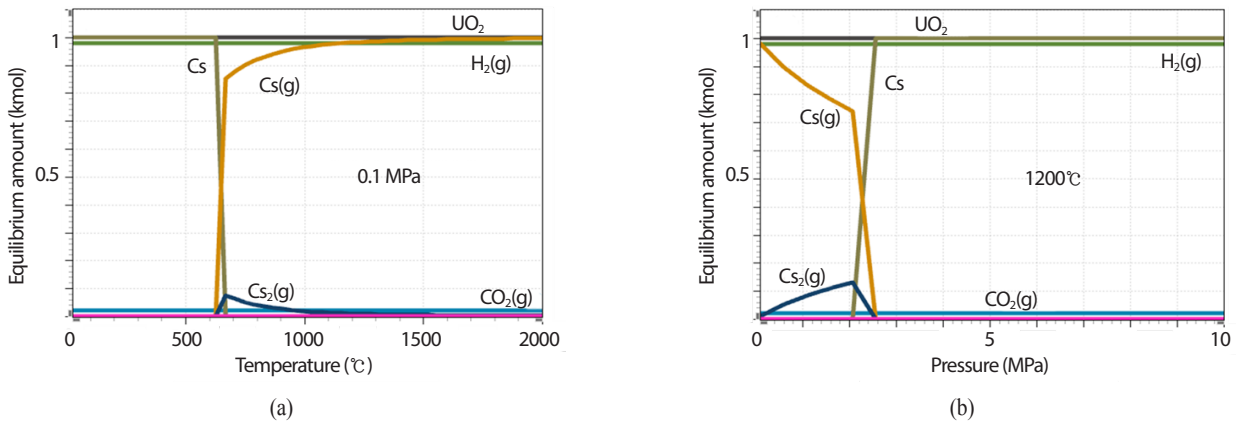


Fig. 1. Calculated equilibrium compositions of cesium in simulated LWR fuel environments: with respect to (a) temperature and (b) pressure.

3. 결과 및 고찰

반응성을 평가하기 위해서는 반응에 참여하는 물질들의 물리적/화학적 상태에 대한 정의가 선행되어야 하므로 세슘과 세라믹 셀 물질에 대한 상태 정의가 필요하다. 세슘의 경우, 원자로 가동 중 UO₂ 핵연료 내에서 CsO, CsUO₂ 등의 화합물을 형성하거나 금속 형태로 존재하며 금속 형태인 세슘은 대부분 기체 상태로 알려져 있다[14]. 기체로 간주하는 것은 원자로 운전시 핵연료 내 대부분의 영역에서 온도가 세슘의 비등점인 670°C 보다 높기 때문이다. 하지만, 봉내압을 고려할 때 비등점의 변화로 물리적 상태가 달라질 수 있고 세슘 기체에도 화학상태가 다른 상이 공존할 수 있으므로 이를 고려할 수 있도록 HSC의 평형조성 계산을 수행하였다.

Fig. 1은 UO₂와 Cs를 각각 1 kmol씩 입력물질로 하고 경수로 핵연료 내 분위기($\Delta G_{O_2} \cong -450 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 1000°C, 연소도 약 60 GWd/tM 기준[17-19])를 모사하도록 분위기 가스를 98H₂-2CO₂ (mol%)로 설정하여 계산한 평형조성 결과를 나타낸다. 98H₂-2CO₂ 분위기에서는 ΔG_{O_2} 값이 1000°C 기준으로 $-437.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 로 계산되어 경수로 내 ΔG_{O_2} 값에 근접한다. Fig. 1(a)는 압력을 1 기압(~0.1 MPa)으로 고정하고 온도에 따른, Fig. 1(b)는 온도를 1200°C로 고정하고 압력에 따른 결과를 보여준다. 정상운전시 핵연료 내 온도범위가 500-1200°C 이내일 것으로 가정하여 이보다 넓은 범위에서 결과를 얻었다. Fig. 1(a)에서는 예상대로 세슘은 비등점 이하에서 응축상(Cs)으로 존재하다가 비등점 이상이 되면 대부분이 기체상(Cs(g))으로 변한다. 비등점 부근에서 Cs₂(g) 형태의

기체상이 형성되나 그 양은 미미하며 온도가 증가할수록 그 양이 다시 감소하여 사라진다. 노 내 환경에서 UO₂와의 화합물(Cs_xU_yO_z)이나 산화된 형태의 세슘(Cs_xO_y)은 생성량이 매우 미미한 수준으로 y축이 선형 스케일인 Fig. 1에서는 나타나지 않는 수준이다. 따라서, 온도만 고려하면 세슘이 다른 핵분열 생성물과 반응하지 않는다면 대부분 Cs(g)형태의 기체상으로 존재한다. 그런데, C.T. Walker 등의 연구에서[16], 원자로 가동시 봉내압이 약 10 MPa에 이르며 이로 인해 세슘의 비등점이 높아져 약 1200°C에 이르기까지 세슘이 액상으로 존재할 수 있음을 보였다. 경수로 원자로에는 헬륨 가스로 봉 내 초기 압력을 가해주므로 이들이 온도 상승, 핵연료의 고밀화/swelling 현상 등의 영향을 받으면 가동 중 봉내압이 약 10 MPa에 이를 수 있다. C.T. Walker 등은 세슘과 제논의 방출거동을 비교한 실험에서, 1200°C 이상에서는 두 기체의 방출거동이 유사하지만 1200°C 이하에서는 그 양상이 달라짐을 관찰하고 세슘이 액상이 되기 때문으로 설명하였다. 기체인 제논에 비해 액상이 된 세슘은 UO₂ 입자표면에 film형태로 존재하여 외부로 방출되는 속도가 현저히 떨어진다고 보고하였다. 같은 관점에서, Fig. 1(b)에는 온도를 1200°C로 고정하고 압력에 따른 평형조성을 나타내었다. 해당 온도는 세슘의 비등점보다 훨씬 높지만 압력이 약 2 MPa 이상이 되면 압력이 증가할수록 기상 세슘(Cs(g))에 비해 응축상(Cs)의 양이 점차 증가한다. 가동중인 원자로 내 봉내압이 약 10 MPa에 이르고 핵연료 중심부 온도(최고온도)를 약 1200°C로 보면 세슘은 상당량 액상으로 존재할 수 있다. 세슘이 압력에 의해 액상이 되어 UO₂ 입자 표면에 존재한다면 세라믹 셀

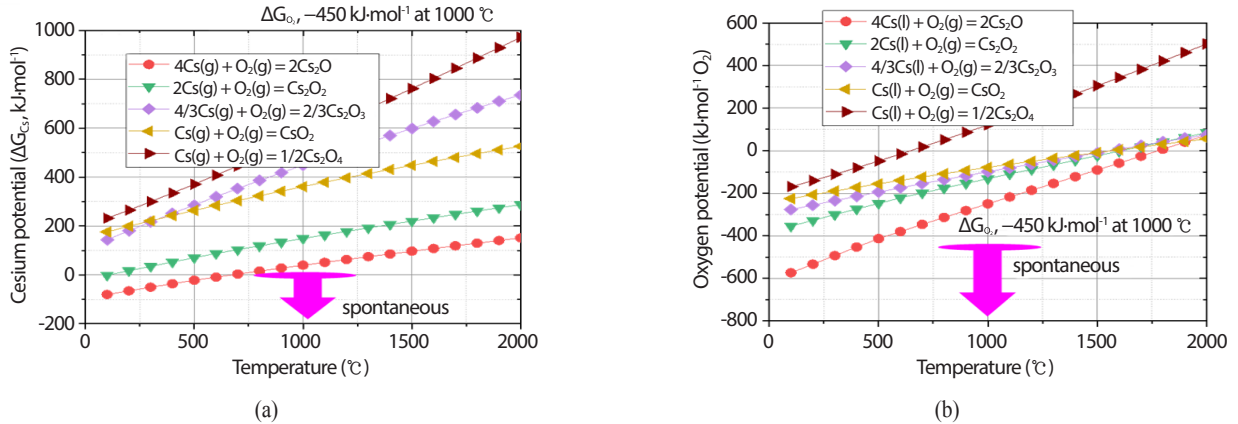


Fig. 2. Calculated (a) cesium potential and (b) oxygen potential regarding oxidation of cesium.

물질과의 반응성 평가에 있어서 기상인 세슘과 함께 액상인 경우를 함께 고려해야 할 것이다. 물론 외부압력이 영향을 미치는 영역은 UO₂ 핵연료 표면 근처로 한정되지만 연소 중 핵연료가 과편화 되어 봉내압에 노출되는 면적 비율이 커지면 액상의 형성을 무시할 수 없을 것으로 본다.

기상과 액상인 세슘의 화학적 상태를 정의하기 위해 각각의 산화경향성을 평가하였다. Fig. 2는 (a)기체상(Cs(g)) 및 (b)액체상(Cs(l))인 세슘의 산화 경향성을 온도에 따라 나타낸 그래프이다. HSC의 database에 있는 모든 산화 반응을 검토하였고 반응식은 Fig. 2의 그래프에 함께 표기하였다. 기체상인 세슘이 산소와 만나 산화를 하는 경우, 두 반응물은 기체상이지만 이때 생성된 세슘 산화물은 모두 응축상으로 가정하였다. 이는 해당 온도영역 내에서 일부 산화물 상이 기체상이 될 수 있음을 배제한 것으로 단순한 계산을 위해서이기도 하지만 세슘 산화물들의 비등점이 명확하지 않아 물리적 상태를 정확히 파악하기 어려운 경우가 있기 때문이다. 세슘과 산소, 두 반응물이 기체상인 경우에는 $\Delta G_{O_2} = -450 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1000°C 기준)으로 고정하고 계산된 ΔG_{Cs} 값이 양/음인지에 따라 반응의 자발성을 평가하였다. 한 예로서, 기체상 세슘이 산소와 반응하여 Cs₂O를 형성하는 아래 반응의,



평형상수 K는 아래와 같이 정의되고,

$$K = \exp(-\Delta G_{rxn}/RT) \quad (2)$$

평형상수 K는 기체상들의 분압에 의해서 아래와 같이 표현될 수 있으므로,

$$K = 1/(P_{Cs(g)}^4 \cdot P_{O_2(g)}) \quad (3)$$

위의 두 식을 연립하여 다음을 얻고,

$$\Delta G_{rxn} = RT(4\ln P_{Cs(g)} + \ln P_{O_2(g)}) \quad (4)$$

이로부터 다음과 같이 세슘포텐셜(ΔG_{Cs})을 계산할 수 있다.

$$\Delta G_{Cs(g)} = RT\ln P_{Cs(g)} = \Delta G_{rxn}/4 - RT\ln P_{O_2(g)}/4 \quad (5)$$

식 5에서 ΔG_{rxn} 에는 식 1의 반응에 대한 깁스 자유에너지 변화 값, $\Delta G_{O_2(g)}$ ($RT\ln P_{O_2}$, 이후 기체상 표기 생략)에는 $-450 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 을 대입하면 $\Delta G_{Cs(g)}$ (이후 기체상 표기 생략) 값을 구할 수 있고 이 값이 음인 경우 해당 반응이 자발성을 갖는다고 간주할 수 있다. ΔG_{O_2} 값이 1000°C 기준이며 해당 ΔG_{O_2} 값의 온도에 대한 의존성은 알 수 없으므로 기준온도 근처에서 비교하는 것이 보수적인 접근일 것이다.

한편, 응축상인 액상 세슘의 산화반응에 대해서는 반응에 관여하는 기체상은 오직 산소(O₂(g)) 한 가지 이므로 반응의 ΔG_{O_2} 값을 노 내의 $-450 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 과 비교하여 이보다 낮으면 반응이 자발적이라고 평가하였다. 물론, 이 때에도 기준온도인 1000°C 근처에서 비교가 이뤄져야 할 것이므로 Fig. 2(a) 및 (b)에 화살표와 같이 반응이 자발적인 영역을

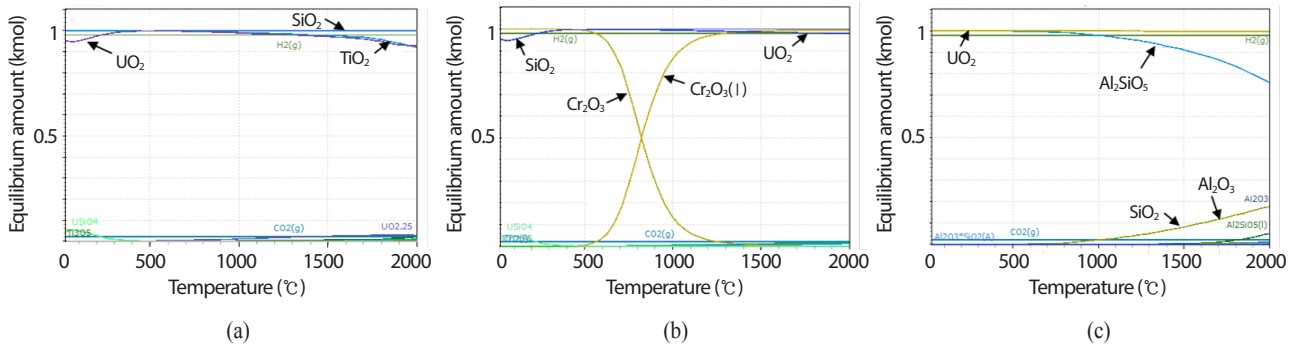


Fig. 3. Calculated equilibrium compositions of ceramic microcell in (a) STO, (b) SCO, and (c) SAO samples.

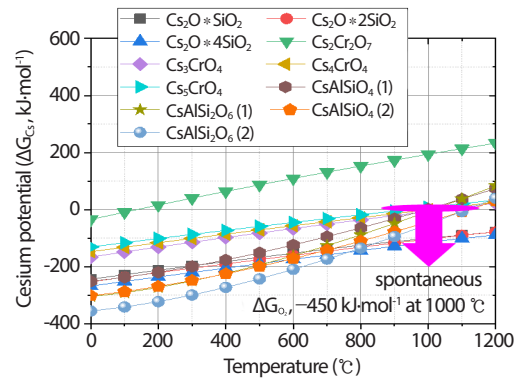


Fig. 4. Calculated cesium potential regarding trapping reactions of gaseous cesium in ceramic microcell.

Table 1. Calculated cesium potential regarding trapping reactions of gaseous cesium in ceramic microcell

Possible reactions	Cesium potential (ΔG_{Cs} , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
	500°C	1200°C
$\text{SiO}_2 + 2\text{Cs}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$	-167.62	-78.37
$2\text{SiO}_2 + 2\text{Cs}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Cs}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	-175.64	-78.57
$4\text{SiO}_2 + 2\text{Cs}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Cs}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$	-189.87	-88.83
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Cs}(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	86.83	233.02
$1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Cs}(\text{g}) + 5/4\text{O}_2(\text{g}) = \text{Cs}_3\text{CrO}_4$	-82.14	22.09
$1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{Cs}(\text{g}) + 5/4\text{O}_2(\text{g}) = \text{Cs}_4\text{CrO}_4$	-71.41	25.48
$1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{Cs}(\text{g}) + 5/4\text{O}_2(\text{g}) = \text{Cs}_5\text{CrO}_4$	-59.01	33.37
$2\text{Cs}(\text{g}) + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{SiO}_2 + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CsAlSiO}_4(1)$	-151.52	73.66
$2\text{Cs}(\text{g}) + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 3\text{SiO}_2 + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CsAlSi}_2\text{O}_6(1)$	-194.69	83.57
$2\text{Cs}(\text{g}) + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CsAlSiO}_4(2)$	-199.82	29.86
$2\text{Cs}(\text{g}) + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2 + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CsAlSi}_2\text{O}_6(2)$	-242.99	39.76

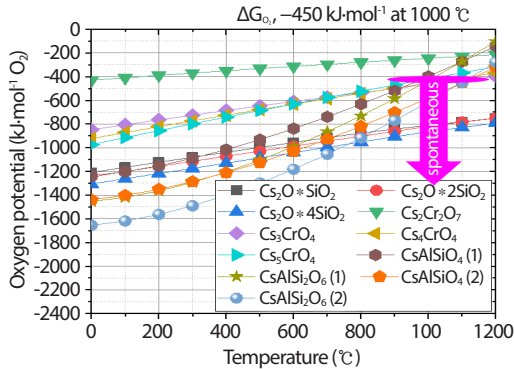


Fig. 5. Calculated oxygen potential regarding trapping reactions of liquid cesium in ceramic microcell.

표시하였다. 세슘이 기상이거나 액상인 경우 대부분의 산화 반응이 비 자발적인 것을 알 수 있다. 다만, Cs₂O 형성 반응이 500°C 이하의 저온 영역에서 자발적이다. 만약 노 내의 ΔG_{O₂}이 증가하거나, 앞서 기술한 노 내의 ΔG_{O₂}의 온도 의존성에서 특별한 거동을 보이게 되면 저온영역에서 Cs₂O는 형성될 가능성이 있다. 다만, 노 내의 ΔG_{O₂}이 비정상적으로 저온에서 급격히 감소하지는 않을 것으로 보고 노 내의 온도 범위를 약 500°C 이상으로 가정하면 Cs₂O 형성은 미미할 것이므로 본 연구에서는 산화상은 없을 것으로 보았다. 이들과의 반응성을 고찰하기 위해 같은 방법으로 세라믹 미소셀의 조성을 정의하였다.

Fig. 3은 한국원자력연구원에서 개발 중인 3종의 세라믹 미소셀 소결체의 평형 조성을 HSC로 계산한 결과를 보여준다: (a) STO; (b) SCO; (c) SAO. 기체상으로 98H₂-2CO₂ (mol%)를 입력하여 상용 소결 분위기를 모사하였고 반응물로 UO₂와 각 산화물(STO: SiO₂, TiO₂, SCO: SiO₂, Cr₂O₃, SAO: SiO₂, Al₂O₃)을 모두 1 kmol씩 입력하여 소결온도인 1700°C를 포함하는 넓은 온도 영역에서 결과를 얻었다. 우선 STO와 SCO의 경우 반응물로 입력한 산화물들 간 화학반응 없이 혼합물로 혼재하는 양상을 보인다. Fig. 3(a) 및 3(b)에서 구성 상들이 혼합된 결과를 보여주며 이들은 UO₂와도 반응성이 없음을 보인다. 이 계산결과에 기반하면, 실제 소결체 내에서는 UO₂ 기지상 입자들 사이(입계)에 셀 물질들이 포진되어 있을 것이고, 셀 구성 산화물들은 영역을 나누어 혼재하는 양상을 보일 것으로 예상된다. 반면, SAO의 경우 셀

물질들이 UO₂와는 반응성이 없으나 SiO₂와 Al₂O₃간 화합물을 형성하여 Al₂SiO₅가 주요 상으로 존재한다. 1200°C 이상의 고온에서는 반응에 참여하지 않는 일부 SiO₂와 Al₂O₃도 소량 혼재하지만 실제 소결 공정에서 냉각되는 동안 일부는 다시 Al₂SiO₅를 형성할 것으로 본다. 앞서 밝힌대로, Fig. 3은 세라믹 셀의 구성 성분을 확대해서 보고자 모든 구성 요소들의 초기 양을 1 kmol로 입력하였으므로 SAO와 같이 구성 상들 간 화합물이 형성되는 경우, SiO₂와 Al₂O₃간 비율을 달리 하면 Al₂SiO₅상 외에 다른 형태의 화합물이 형성될 가능성이 있으며 Cs과의 반응성 관점에서 출발물질간 최적 비는 추가적인 연구를 통해 결정 되어야 할 것이다.

정의된 두 반응물의 물리/화학적 상태 예측결과를 토대로 세슘 및 세라믹 셀 구성 상들 간 반응성을 살펴보기 위해 Fig. 2에서와 같이 HSC를 이용하여 세슘이 기상인 경우에는 ΔG_{Cs}을 계산, 액상인 경우에는 HSC에서 계산된 ΔG_{O₂}를 이용하여 반응의 자발성을 평가하였다. Fig. 4는 세슘이 기상일 때 계산된 ΔG_{Cs}값을 온도에 대한 그래프를 보여준다. STO와 SCO의 셀 물질은 각각 SiO₂+TiO₂, SiO₂+Cr₂O₃으로, SAO의 경우 Al₂SiO₅+SiO₂+Al₂O₃으로 이뤄진 혼합상태이므로 SiO₂, TiO₂, Cr₂O₃, Al₂SiO₅ 등 4가지 산화물과 기상의 세슘간 반응성을 함께 검토한 결과, 기상의 세슘과 반응 가능성이 있는 (반응의 자발성 여부가 아닌 HSC database에 관련 생성물이 있는) 셀 물질은 STO의 경우 SiO₂, SCO의 경우 SiO₂ 및 Cr₂O₃였고 SAO의 경우 Al₂SiO₅ 및 SiO₂로 총 3종이었다. Fig. 4에서 이들 3종과 기상의 세슘간 반응에 대해 계산된 ΔG_{Cs}값을 보면 대략 500-1200°C 인 UO₂ 핵연료 내에서 3종 모두 기상의 세슘과 자발반응을 일으킬 것으로 볼 수 있다. 온도 구간 별로는 1000°C를 기점으로 그 이하에서는 3종 셀 물질 모두가, 이상에서는 SiO₂가 자발적으로 세슘과 반응하므로 셀 내 세슘의 포집 반응이 가능할 것으로 보인다. 3종의 셀 물질 간 상대적인 비교에서는 STO와 SCO의 경우 SiO₂와 세슘간의 반응이 가장 선호되며 SAO의 경우 약 800°C 이하에서는 Al₂SiO₅가, 그 이상에서는 SiO₂가 세슘과의 반응을 선호한다. Cr₂O₃와 Al₂SiO₅의 경우 ΔG_{Cs} 관점에서는 반응 가능한 온도에 상한치가 있으나 미소셀 조성에 기본적으로 SiO₂도 혼재되어 있으므로 정상운전 범위 이상까지 세슘 포집 반응을 기대할 수 있을 것으로 본다. Table 1에 관련된 반응식과 각 반응에 대한 ΔG_{Cs}값을 요약하였다. Fig. 4와 같은 결과로서, 완전한 반응 식을 나타냈고 UO₂ 핵연료 내 최고, 최저 온도에서

Table 2. Calculated oxygen potential regarding trapping reactions of liquid cesium in ceramic microcell

Possible reactions	Oxygen potential (ΔG_{O_2} , kJ·mol ⁻¹)
	1000°C
$2SiO_2 + 4Cs(l) + O_2(g) = 2Cs_2O \cdot SiO_2$	-811.36
$4SiO_2 + 4Cs(l) + O_2(g) = 2Cs_2O \cdot 2SiO_2$	-821.28
$8SiO_2 + 4Cs(l) + O_2(g) = 2Cs_2O \cdot 4SiO_2$	-865.88
$1/2Cr_2O_3 + Cs(l) + O_2(g) = 1/2Cs_2Cr_2O_7$	-245.52
$2/5Cr_2O_3 + 12/5Cs(l) + O_2(g) = 4/5Cs_3CrO_4$	-465.52
$2/5Cr_2O_3 + 16/5Cs(l) + O_2(g) = 4/5Cs_4CrO_4$	-453.22
$2/5Cr_2O_3 + 4Cs(l) + O_2(g) = 4/5Cs_5CrO_4$	-418.56
$4Cs(l) + 2Al_2SiO_5 + 2SiO_2 + O_2(g) = 4CsAlSiO_4$ (1)	-579.71
$4Cs(l) + 2Al_2SiO_5 + 6SiO_2 + O_2(g) = 4CsAlSi_2O_6$ (1)	-613.82
$4Cs(l) + 2Al_2O_3 + 4SiO_2 + O_2(g) = 4CsAlSiO_4$ (2)	-441.56
$4Cs(l) + 2Al_2O_3 + 8SiO_2 + O_2(g) = 4CsAlSi_2O_6$ (2)	-475.67

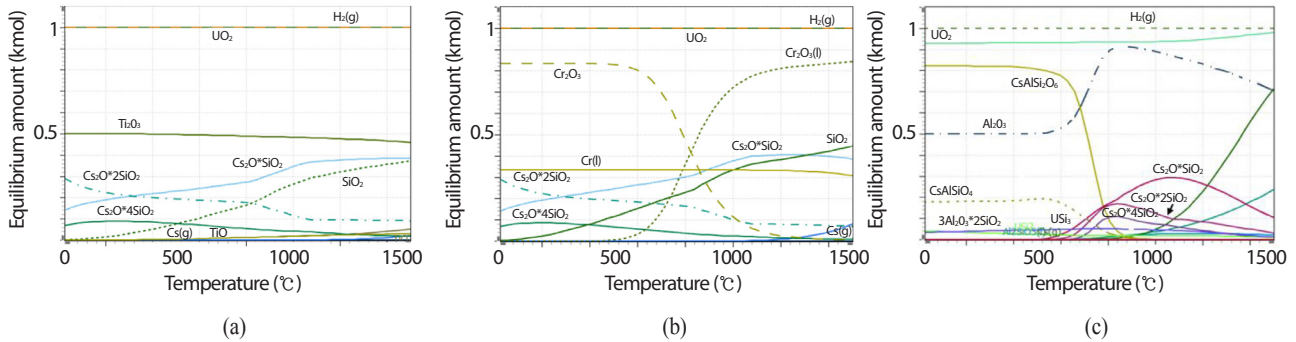


Fig. 6. Calculated equilibrium compositions of (a) STO, (b) SCO, and (c) SAO samples with cesium sources (g, l) in simulated fuel environments.

(반경방향 위치로는 각각 중심부, 표면부에 해당) 수치로 반응의 선호도를 비교할 수 있다. STO와 SCO의 경우, 셀 물질이 혼합상태로 혼합물들의 고유한 열역학적 성질을 유지하므로 HSC를 이용한 평가가 실제 실험결과와 유사할 것으로 기대한다. 하지만, ASO의 경우를 고려해 보면 Al₂Si₂O₇와 세슘간 반응은 다른 반응경로를 통해 동일 생성물을 형성하는 반응이 있을 수 있고(CsAlSiO₄ (1), CsAlSiO₄ (2)) 앞서 말한 대로, SiO₂와 Al₂O₃의 비에 따라 Al_xSi_yO 형태의 복잡한 화학량론비를 갖는 여러 화합물이 형성될 가능성도 있어 불확도가 존재하므로 실험 결과와 함께 고려해야 할 것이다.

Fig. 5는 세슘이 액상인 경우 셀 물질들과의 반응성을 살펴보고자 ΔG_{O_2} 값을 계산하여 온도에 따라 나타낸 그래프이다. 세슘을 액상으로 고려한 것 외에는 앞서 보인 Fig. 4 및 Table 1에서 고려한 반응들과 동일하다. 세슘을 액상으로 간주하면 반응에 관여하는 기체상이 오직 산소 기체이므로 HSC로부터 구해진 ΔG_{O_2} 를 이용하여 노 내의 -450 kJ·mol⁻¹과 비교해 보면(Fig. 5에 화살표로 표기) 반응의 자발성을 평가할 수 있다. 결과적으로 세슘이 액상인 경우도 마찬가지로, 3종의 미소셀 대부분이 자발적으로 액상 세슘과 반응할 것으로 판단된다. SCO 미소셀에서 Cr-O와 세슘간의 반응과

SAO에서 Al₂SiO₅이 세슘과 반응하는 경우를 제외하면 대부분 노 내 환경에 비해 상대적으로 낮은 ΔG_{O_2} 값을 보인다. Fig. 4의 경향과 마찬가지로 Cr₂O₃와 Al₂SiO₅의 경우 일부 비자발적인 반응으로 계산되나 SiO₂도 혼재되어 있으므로 세슘 포집 반응을 기대할 수 있다. Table 2에는 Fig. 5에 나타난 생성물의 형성 반응 식과 식에 대한 1000℃에서의 ΔG_{O_2} 값을 수치로 나타냈다. 대부분의 경우 $-450 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이하의 ΔG_{O_2} 값을 보이므로 자발적인 세슘 포집 반응성을 의미한다.

Fig. 6은 3종의 세라믹 미소셀 소결체 내에서 핵분열에 의해 생성된 세슘이 셀 물질과 반응하여 어떤 상을 형성할 것인지를 예측한 평형조성 결과를 나타낸다 (a) STO; (b) SCO; (c) SAO. 소결 상을 예측했던 Fig. 3 결과와 같은 방법으로, 노 내 분위기를 모사하고자 98H₂-2CO₂ (mol%)를 입력하고 반응물로 각 미소셀 조성의 소결체 조성(Fig. 3) 및 기상과 액상의 세슘을 모두 1 kmol씩 입력하였다. 즉, 총 2 kmol의 세슘이 반응물로 계산되어 세슘 관련 상들의 절대량은 확대된 값이다. ΔG_{Cs} 계산 및 ΔG_{O_2} 계산을 통해 얻은 결과는 세슘이 기상일 때와 액상일 때 가능한 특정 세슘 화합물 형성 반응에 대해 자발성을 살펴 본 것이라면 Fig. 6의 결과는 실제 세라믹 미소셀 소결체 환경을 모사하기 위해 기상 및 액상의 세슘과 UO₂를 함께 입력한 종합적인 결과라 볼 수 있다. Fig. 6에서 STO와 SCO의 경우 세슘은 전 온도 영역에서 SiO₂와 반응하여 Cs₂O*xSiO₂ (x = 1, 2, 4) 형태의 화합물을 형성한다. SAO의 경우 약 1000℃ 기준으로 그 미만에서는 CsAlSiO₄, CsAlSi₂O₆를, 그 이상에서는 Cs₂O*xSiO₂ 상을 형성하는 결과를 보인다. 일부 세슘 액상과 기상이 평형조성으로 남아있으나 이는 실제 상황에 비해 계산에서 반응물로 입력된 세슘의 양이 매우 많기 때문이다. Fig. 6의 결과에서 1500℃에 이르기까지 세슘관련 화합물이 주요한 평형 상으로 유지되는 것으로 보아, ΔG_{Cs} 계산 및 ΔG_{O_2} 계산을 통해 얻은 결과와 일치하며 결론적으로, 3종의 미소셀 소결체 내에서 자발적인 세슘의 포집반응을 기대할 수 있다고 본다. 기존 연구들에서 다른 방법으로 열역학적 해석한 결과와 부합하며[10, 11], 역으로 본 연구의 열역학적 접근 방법이 미소셀 소결체의 성능을 예측하는 데 유효함을 의미한다. 본 연구는 평형상태의 반응 자발성을 기술한 것으로 반응 속도론 관점에서 실제 핵연료 내 핵분열에 의해 생성된 세슘이 입계에 포진하고 있는 셀 물질들과 반응을 하는 지 여부는 문헌 조사와 연구를 통해 검증해야 할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 한국원자력연구원에서 개발 중인 3종의 세라믹 미소셀 소결체 조성 중 3종에 대하여 핵분열에 의해 생성되는 세슘을 자발적으로 포집할 것인지 여부를 열역학적인 관점에서 평가하였다. 세라믹 셀 물질의 세슘 포집은 셀 물질과 세슘 간 화학반응에 의해 이뤄지므로 두 반응물의 물리적/화학적 상태를 정의하였다: 세슘의 경우 다른 핵분열 생성물과 반응하지 않는 경우로 한정했고 원자로 운전 중 봉내압에 의한 액상의 존재를 반응물로 함께 고려하였고, 세라믹 셀 물질의 경우 소결 조건을 모사하여 구성 상을 예측하여 반응물로 반영하였다. 문헌을 통해 알려진 노 내 ΔG_{O_2} 값 ($\approx -450 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)을 이용하여 ΔG_{Cs} 및 ΔG_{O_2} 계산을 통해 세슘과 세라믹 셀 물질간 반응의 자발성을 평가한 결과, 3종의 세라믹 미소셀 소결체 모두 자발적으로 세슘을 포집을 할 것으로 본다. 포집 기능은 실험을 통해 속도론적으로도 검증되어야 하며 그에 앞서 평형상태에서 반응의 자발성을 논한 본 연구는 세라믹 미소셀 소결체의 세슘 포집성을 미리 살펴보는 하나의 방법으로써 세라믹 미소셀의 조성설계 시 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 2018년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20171510101990)

REFERENCES

- [1] I. Younker and M. Fratoni, "Neutronic Evaluation of Coating and Cladding Materials for Accident Tolerant Fuels", Prog. Nucl. Energy, 88, 10-18 (2016).
- [2] M.Q. Awan, L. Cao, and H. Wu, "Neutronic Design and Evaluation of a PWR Fuel Assembly with Accident Tolerant-fully Ceramic Micro-encapsulated (AT-FCM) Fuel", Nucl. Eng. Des., 319, 126-139 (2017).
- [3] K.D. Johnson, A.M. Raftery, D.A. Lopes, and J. Wallenius,

- “Fabrication and Microstructural Analysis of UN-U₃Si₂ Composites for Accident Tolerant Fuel Applications”, *J. Nucl. Mater.*, 477, 18-23 (2016).
- [4] C.P. Deck, G.M. Jacobsen, J. Sheeder, O. Gutierrez, J. Zhang, J. Stone, H.E. Khalifa, and C.A. Back, “Characterization of SiC-SiC Composites for Accident Tolerant Fuel Cladding”, *J. Nucl. Mater.*, 466, 667-681 (2015).
- [5] X. Wu, T. Kozłowski, and J.D. Hales, “Neutronics and Fuel Performance Evaluation of Accident Tolerant Fe-CrAl Cladding under Normal Operation Conditions”, *Ann. Nucl. Energy*, 85, 763-775 (2015).
- [6] J.H. Park, H.G. Kim, J.Y. Park, Y.I. Jung, D.J. Park, and Y.H. Koo, “High Temperature Steam-oxidation Behavior of Arc Ion Plated Cr Coatings for Accident Tolerant Fuel Claddings”, *Surf. Coat. Technol.*, 280, 256-259 (2015).
- [7] J.G. Stone, R. Schleicher, C.P. Deck, G.M. Jacobsen, H.E. Khalifa, and C.A. Back, “Stress Analysis and Probabilistic Assessment of Multi-layer SiC-based Accident Tolerant Nuclear Fuel Cladding”, *J. Nucl. Mater.*, 466, 682-697 (2015).
- [8] Y.H. Koo, J.H. Yang, J.Y. Park, K.S. Kim, H.G. Kim, D.J. Kim, Y.I. Jung, and K.W. Song, “KAERI's development of LWR accident-tolerant fuel”, *Nucl. Technol.*, 186(2), 295-304 (2014).
- [9] D.J. Kim, K.S. Kim, D.S. Kim, J.S. Oh, J.H. Kim, J.H. Yang, and Y.H. Koo, “Development Status of Microcell UO₂ Pellet for Accident-tolerant Fuel”, *Nucl. Eng. Technol.*, 50(2), 253-258 (2018).
- [10] L.N. Grossman, “Interactions in the System Cs(g, l)-SiO₂-Al₂O₃”, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 16(3), 255-261 (1979).
- [11] J. Matsunaga, Y. Takagawa, K. Kusagaya, K. Une, R. Yuda, and M. Hirai, “Fundamentals of GNF Al-Si-O Additive Fuel”, *Proc. of Top Fuel 2009*, September 6, 2009, Paris, France.
- [12] J. Matsunaga, K. Une, and K. Kusagaya, “Chemical Trap Effect of Aluminosilicate Additive Fuel”, *Proc. of Top Fuel 2010*, September 26, 2010, Orlando, USA.
- [13] A. Roine, *Outokumpu HSC Chemistry for Windows*, Outokumpu Research Oy: Pori, Finland (2002).
- [14] K. S. Lee, *Introduction to Nuclear Fuels*, 1st ed., 180, Hyoil Press, Seoul (2001).
- [15] T.B. Lindemer, T.M. Besmann, and C.E. Johnson, “Thermodynamic Review and Calculations - alkali Metal Oxide Systems with Nuclear Fuels, Fission Products and Structural Materials”, *J. Nucl. Mater.*, 100(1-3), 178-226 (1981).
- [16] C.T. Walker, C. Bagger, and M. Mogensen, “Observations on the Release of Cesium from UO₂ Fuel”, *J. Nucl. Mater.*, 240(1), 32-42 (1996).
- [17] J. Spino and P. Peerani, “Oxygen Stoichiometry Shift of Irradiated LWR-fuels at High Burn-ups: Review of Data and Alternative Interpretation of Recently Published Results”, *J. Nucl. Mater.*, 375(1), 8-25 (2008).
- [18] HJ. Matzke, “Oxygen Potential in the Rim Region of High Burn up UO₂ Fuel”, *J. Nucl. Mater.*, 208(1-2), 18-26 (1994).
- [19] HJ. Matzke, “Oxygen Potential Measurements in High Burn up LWR UO₂ Fuel”, *J. Nucl. Mater.*, 223(1), 1-5 (1995).