J. Korean Powder Metall. Inst., Vol. 27, No. 2, 119-125, 2020
DOI: 10.4150/KPMI.2020.27.2.119
ISSN 1225-7591(Print) / ISSN 2287-8173(Online)

핵분열 기체 포획 기능을 갖는 사고저항성 UO_2 펠렛에서 형성되는 입계상의 미세구조 관찰

전상채[a,*] · 김동주[b] · 김동석[b] · 김건식[b] · 김종헌[b]
[a]창원대학교 신소재공학부
[b]한국원자력연구원 ATF 기술개발부

Microstructure Observation of the Grain Boundary Phases in ATF UO_2 Pellet with Fission Gas Capture-ability

Sang-Chae Jeon[a,*], Dong-Joo Kim[b], Dong Seok Kim[b], Keon Sik Kim[b] and Jong Hun Kim[b]
[a]School of Materials Science and Engineering, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon, 51140, Republic of Korea
[b]ATF Technology Development Division, Korea Atomic Energy Research Institute, 989-111, Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon, 34057, Republic of Korea
(Received March 24, 2020; Revised April 3, 2020; Accepted April 3, 2020)

Abstract One of the promising candidates for accident-tolerant fuel (ATF), a ceramic microcell fuel, which can be distinguished by an unusual cell-like microstructure (UO_2 grain cell surrounded by a doped oxide cell wall), is being developed. This study deals with the microstructural observation of the constituent phases and the wetting behaviors of the cell wall materials in three kinds of ceramic microcell UO_2 pellets: Si-Ti-O (STO), Si-Cr-O (SCO), and Al-Si-Ti-O (ASTO). The chemical and physical states of the cell wall materials are estimated by HSC Chemistry and confirmed by experiment to be mixtures of Si-O and Ti-O for the STO; Si-O and Cr-O for SCO; and Si-O, Ti-O, and Al-Si-O for the ASTO. From their morphology at triple junctions, UO_2 grains appear to be wet by the Si-O or Al-Si-O rather than other oxides, providing a benefit on the capture-ability of the ceramic microcell cell wall. The wetting behavior can be explained by the relationships between the interface energy and the contact angle.

Keywords: Accident-Tolerant Fuel, UO_2, Cesium trapping, Wettability, Interface energy

1. Introduction

원자력 연구는 2011년 동일본 대지진에 의해 촉발된 후쿠시마 원전사고를 겪으면서 패러다임이 전환되어 안전성(safety)에 무게를 더하게 되었다. 이러한 배경으로 핵연료 연구에서 대두된 개념이 사고저항성 핵연료(Accident-Tolerant Fuel, ATF)로, 다양한 연구를 수행하고 있다[1-7]. 사고저항성은 원자로가 정상적으로 가동할 때 사고 발생 인자들을 제어하여 사고의 발생률을 낮추거나 사고상황에서 사고의 전개를 지연시켜 대응시간(coping time)을 확보하는 것을 포괄하는 개념이다[5, 7]. 사고저항성 핵연료 개발은 재료공학적인 접근으로 핵연료의 안전성과 관련된 요인들을 파악하고 이롭게 제어하여 핵연료의 안전성을 향상시키는 것을 궁극적인 목표로 한다.

핵연료는 핵분열을 일으키는 주체로서 명명한 대로 열에너지를 생산하기 위해 연료로 사용하는 소재를 말한다. 대표적인 원자로(nuclear reactor)형태 중 하나인 가압경수로(Pressurized Water Reactor, PWR)의 노심(Nuclear reactor

- 전상채: 교수, 김동주·김건식: 책임연구원, 김동석: 선임연구원, 김종헌: 책임연구기술원
*Corresponding Author: Sang-Chae Jeon, **TEL:** +82-55-213-3718, **FAX:** +82-55-262-6486, **E-mail:** scjeon@changwon.ac.kr

core)에는 금속재(지르코늄 합금)인 피복관 봉(rod) 내에 산화물 핵연료(UO_2) 소결체 펠렛을 장전한 핵연료를 사용한다. 가압경수로 핵연료의 사고저항성 향상을 위해 표면처리를 통해 지르코늄 합금 피복관의 산화저항성을 향상시키거나[8, 9], UO_2에 이종원소를 첨가하여 소결체 펠렛의 열전도도를 향상시키는 등[5, 10], 관련 연구가 활발히 진행되고 있다.

현재 한국원자력연구원(Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI)에서는 사고저항성 UO_2 핵연료 개발을 모토로 하여 이른바 미소셀(microcell) UO_2 펠렛을 개발중이다[5, 10, 11]. UO_2 펠렛은 분말의 준비, 가압성형, 소결 열처리, 열처리 후속공정으로 이뤄지는 세라믹 공정에 기반한 상용 제조공정을 통해 제조하므로 UO_2 소결체 펠렛 연구개발에 있어 상용 공정과의 연계성을 고려하게 된다. 미소셀 소결체는 셀(cell)과 셀 벽(cell wall)으로 이뤄진 특징적인 미세구조를 가지며, 셀 벽의 소재에 따라 금속 미소셀과 세라믹 미소셀 소결체로 나눈다. 셀 벽의 소재에 따라 부여하는 기능이 달라지는데, 전자는 UO_2에 Mo 금속을 첨가, 소결을 통해 연속적인 Mo 셀 벽을 형성함으로써 빠른 열전달 통로를 제공하여 열전도도를 향상시키는 개념이고 후자는 SiO_2 기반 산화물을 셀 벽으로 UO_2 입계에 배치하여 안전에 위협이 되는 세슘(Cs), 아이오딘(I)등을 포획함으로써 핵연료 봉 내벽까지 그들이 확산하지 못하도록 하는 개념이다[5, 10, 11]. 후자는 일반적으로 알려진 핵분열생성 가스누출(Fission Gas Release, FGR) 개선 소결체[12-14]와 유사한 개념이며, KAERI에서는 FGR 개선을 위해 세라믹 미소셀 UO_2 소결체 개념을 도입하여 셀 벽물질이 연속적인 입계상을 형성해 UO_2 입자를 둘러싸는 미소셀의 구조를 갖게 함으로써 세슘과 셀 물질 간 접촉의 기회를 최대화 하는 전략을 세웠다[5, 7]. 즉, 미소셀 미세구조 FGR 기능을 극대화 하기 위해서는 셀 물질의 조성 설계에 있어서 화학적 특성인 세슘과의 반응성뿐만 아니라, 물리적 특성인 젖음성(wettability)도 고려하여 자발적으로 UO_2 입자 표면을 적시도록 해야 유리하다. 선행 연구[7]에서는 KAERI에서 개발 중인 3 가지 세라믹 셀 물질 조성(Si-Ti-O(STO), Si-Cr-O(SCO), Al-Si-Ti-O(ASTO))에 대한 평형 소결상을 예측하고 평형 소결상이 포집 대상인 Cs 기체상과의 화학반응이 자발적인지 등을 평가하였다. FGR 개선 소결체 연구에서는 화학적 접근으로 자발적으로 핵분열생성물 포집 반응을 일으키고 반응 결과로 생성되는 화합물이 보다 넓은 온도범위에서 안정한 화합물을 형성시킬 수 있는 첨가제 조성을 개발하는 연구가 주를 이뤄 왔다[7]. 반면, 입계상의 조성과 상(phase)을 면밀히 분석하고 이 상들의 UO_2 입자 표면에 대한 젖음성 등을 고찰한 물리적 관점의 연구는 미미한 실정이다. 하지만, 이는 보다 넓은 영역의 입계를 적실 수 있는 셀 벽 물질을 설계하기 위해 선행되어야 하는 중요한 주제로 특히 FGR 개선을 위한 미소셀 소결체에서 중요하다고 본다.

본 연구에서는 현재 개발중인 3 가지 세라믹 셀 물질 조성의 미소셀 UO_2 소결체(STO, SCO, ASTO) 내에서 첨가제가 이루는 셀 벽 물질의 평형조성을 예측하고 실험을 통해 구성 상을 관찰하였다. 또한, 구성 상들이 이루는 삼중점(triple junction)에서의 계면 형상으로부터 각 상들 간 계면에너지 관계를 고찰하였으며 이를 통해 실험에서 관찰되는 젖음성 차이를 설명하였다. 나아가서, 이러한 물리적 특성들이 세라믹 미소셀 UO_2 소결체 본연의 핵분열생성기체 포집 성능에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. Experimental

본 연구에서는 열역학 database를 이용해 평형상을 계산하는 HSC Chemistry[15]를 이용하여 현재 개발중인 총 3종의 세라믹 미소셀 UO_2 소결체(STO, SCO, ASTO)의 평형조성을 예측하였다. 3종의 첨가제 조성은 각각 STO의 경우, $48SiO_2$-$52TiO_2$, SCO는 $25SiO_2$-$75Cr_2O_3$, ASTO는 $27Al_2O_3$-$22SiO_2$-$51TiO_2$(mol%)로, 선행 연구와 같은 방법으로 HSC의 평형조성(equilibrium compositions) 기능을 이용하였다[7]. 다만, 본 예측에서는 database에 있는 모든 상을 계산에 포함시켜 평형 상의 종류를 좀 더 세분화 시켰다. 이를 통해 얻어진 온도별 평형조성 결과에서 소결온도(약 1700ºC)에 해당하는 상을 소결상으로 간주하였다. 비교관찰을 위해 실제 실험을 통해 세라믹 미소셀 UO_2 소결체 시편을 준비하고 셀 벽의 구성상을 관찰하였다. 세라믹 미소셀 소결체의 산업적 응용을 고려하여, 현재의 가압경수로 핵연료용 UO_2 펠렛의 상용 제조공정과 동일하게 칭량, 혼합, 성형 및 소결을 통해 3종의 세라믹 미소셀 소결체 시편을 준비했다. 원료분말로서 상용 산화물 분말인 SiO_2, TiO_2, Cr_2O_3, 및 Al_2O_3를 준비하였고, 4종의 분말 모두 순도는 99.9%, 제조사는 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)였다. 그리고 3종의 첨가제 조성비에 맞게 원료분말을 칭량한 후 tubular mixer를 이용하여 30분간 1차 혼합하였다. 혼합된 3종의 첨가제 분말들은 각각 UO_2 분말과 섞은 후 1차 혼합과 같은 방법으로 한번 더 혼합하여 균질도를 향상시켰다. 3종 모두에서 첨가제의 양은 UO_2 대비 약 0.2 wt.% 수준이었다. 두 차례 혼합을 통해 균질화된 분말은 일축 가압기를 이용하여 약 3-5 ton/cm^{2}의 압력을 가해 펠렛으로 성형한 후 알루미나 도가니에 넣고 수평식 관형 소결로에서 1700ºC, 2시간 동안 $98H_2$-$2CO_2$(mol%) 분위기로 소결하였다. 온도와 분위기 설정 시 현재

상용 핵연료 제조공정을 모사하였다. 완전한 분위기 형성을 위해 승온 전 20분간 분위기가스를 흘려 purging하였다.

소결 열처리 한 3종의 세라믹 미소셀 펠렛은 agate 유발에서 곱게 갈아 XRD(X-Ray Diffraction, Rigaku, Mini-Flex, Japan)로 회절패턴을 얻고, 이를 MDI Jade 6에서 peak match하여 구성 상의 종류를 분석하였다. 그러나 UO_2 소결체 시편에서는 UO_2 대비 첨가제의 양이 적어 XRD 패턴에서 충분한 강도를 확보하지 못해, 3종의 첨가제를 별도로 혼합, 성형, 소결한 후 이를 XRD로 분석하였다. 첨가제는 소결 온도에서 액상을 형성하므로 UO_2 기지상이 없는 경우 휘발 손실될 수 있어 Pt plate와 cover를 사용하여 휘발을 억제함으로써 소결 이후에도 분석에 필요한 시편 양을 확보했다. SCO 조성의 경우에는 확보된 시편 양이 적어 XRD 분석 시 고무찰흙을 사용하였다. 20-80°의 2θ 범위에서 0.01°의 간격으로 회절패턴을 얻었으며 scan 속도는 6°/min였다.

미세구조를 관찰하기 위해 diamond saw로 펠렛 중앙을 절단하고 내부 단면을 노출시켜 6, 3, 1 μm 크기의 diamond suspension 으로 곱게 연마하였으며 별도의 화학적 etching을 하지 않고 SEM(Scanning Electron Microscope, Tescan, VEGA 3 LaB-6, UK)으로 관찰할 수 있었다. 구성원소의 공간분포를 보기 위해 SEM에 부착된 EDS를 이용하여 mapping 및 line scan을 수행하였다.

3. Results and Discussion

그림 1은 온도에 따른 3종의 세라믹 미소셀 UO_2 소결체(STO, SCO, ASTO)의 평형조성을 계산한 HSC Chemistry 결과를 보여준다. 각 세라믹 미소셀 소결체의 출발분말 조성을 입력하고 분위기 가스로 $98H_2$-$2CO_2$ (mol%)를 설정하였고 이는 상용 UO_2 핵연료 소결체의 공정을 모사하는 조건이다. 약 1700°C인 소결 온도는 실제 UO_2 소결체 제조시 평형상을 갖기에 충분하고 냉각 속도가 느린 점(5°C/min)을 가정하면 음영 내에 있는 상들이 소결 중에 형성되었다가 서냉에 의해 점차 저온 상으로 변화할 것으로 본다. 선행 연구에서, UO_2 기지상 입계에서 첨가제에 의해 형성되는 세라믹 셀 벽(cell wall)을 이루는 상들과 핵분열생성 기체인 세슘(Cs)간의 반응성을 평가하기 위해 첨가제별로 형성되는 셀 벽 물질들의 물리적, 화학적 상태를 정의하였다[7]. 주요 상들만 고려한 선행 결과에 더해 본 예측에서는 HSC Chemistry의 database에 있는 모든 상을 계산에 포함시켜서 평형 상의 종류를 좀 더 세분화하였다. 즉, SiO_2 기반의 다양한 동질이상을 서로 구분하고 미량의 다성분계 화합물도 함께 표기하였다. 그림 1(a)은 STO시편의 주요 소결상이 UO_2, TiO_2,

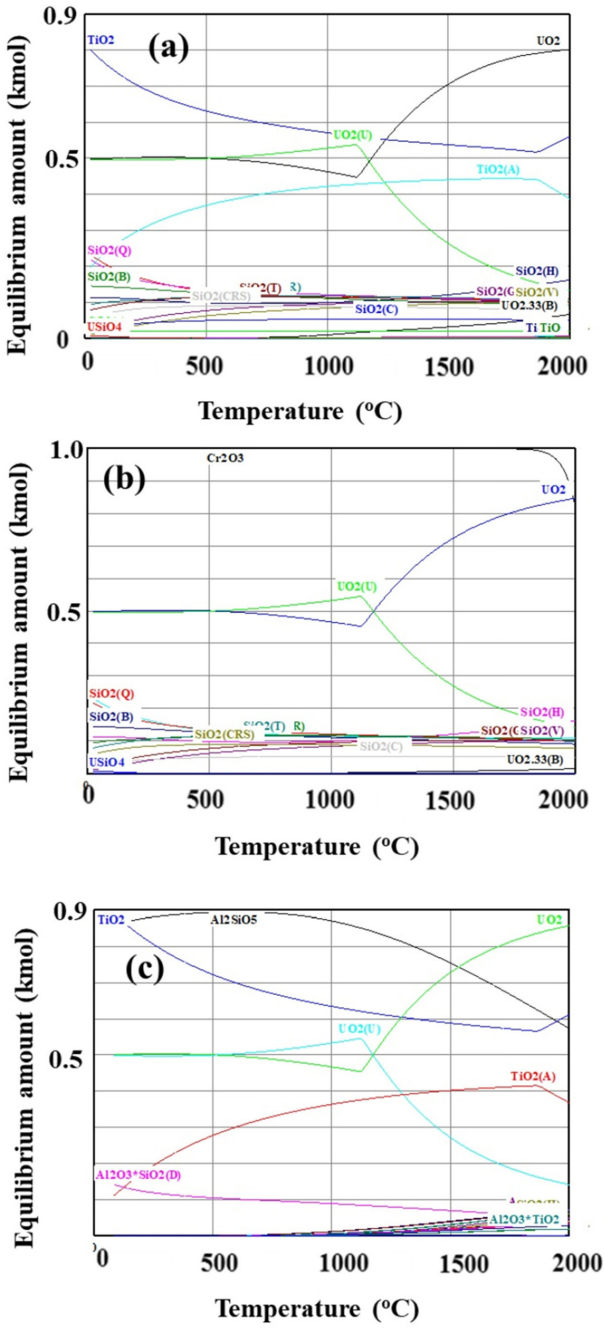

Fig. 1. Calculated equilibrium compositions of ceramic microcell UO_2: (a) STO, (b) SCO, and (c) ASTO samples, respectively.

SiO_2임을 나타낸다. 이는 SiO_2와 TiO_2간 공융(T_e: 1437°C)에 의해 액상을 형성하더라도 Si-Ti-O나 U-Si-O, U-Ti-O 등의 화합물을 형성하지 않음을 보인다. 즉, 첨가된 도펀트 물질은 UO_2 기지상 입자들로부터 독립적인 입계상을 이룬다. 그림 1(b)에 나타낸 SCO 시편에서도 유사한 경향을 볼 수 있다. SiO_2와 Cr_2O_3 역시 공융에 의해 액상을 형성하나 Si-Cr-O 혹은 UO_2와 특정한 화합물을 형성하지는 않고 SiO_2와 Cr_2O_3이 혼합된 상태임을 보인다. 한편, 그림

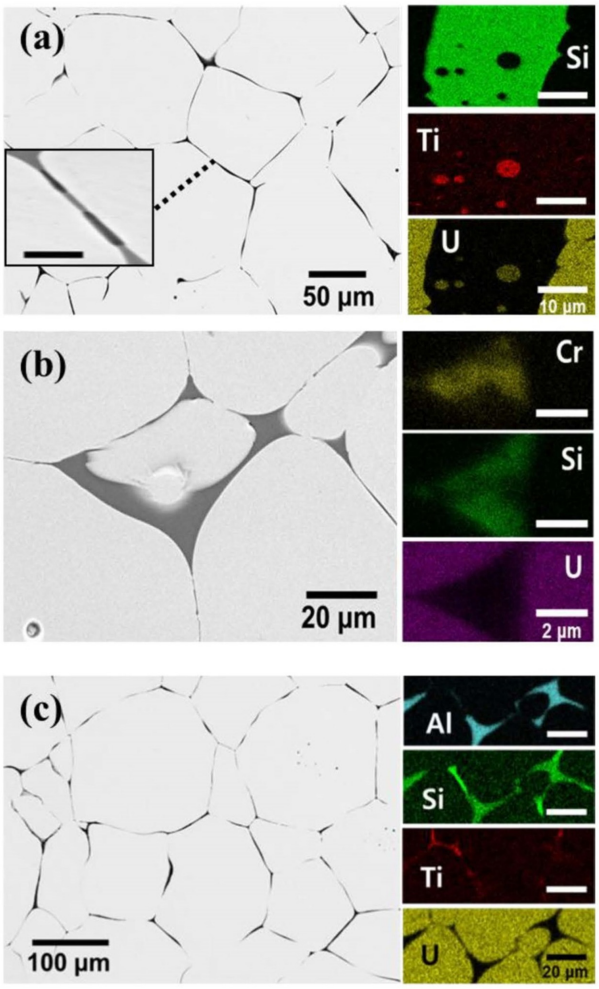

Fig. 2. SEM micrographs and EDS results of ceramic microcell UO_2: (a) STO, (b) SCO, and (c) ASTO samples, respectively. The scale bar in (a) indicates 10 μm.

1(c)에 나타낸 ASTO의 경우에도 첨가제 물질과 UO_2간 화합물을 형성하지 않을 것으로 예측된다. 다만, 두 가지 Al-Si-O 화합물(Al_2SiO_5, Al_2O_3*SiO_2(D))이 TiO_2와 주요 상으로 혼재하며 소량의 몇몇 SiO_2 기반 동질이상과 Al-Ti-O 상이 함께 평형을 이룰 수 있음을 보인다. 그림 1의 결과는 각각의 평형 상태도와 유사한 결과를 나타내긴 하지만 환원성인 소결 분위기를 반영한 것이며 소량 형성되는 minor한 상에 대한 정보를 함께 제공한다.

그림 2는 상기 3종의 세라믹 셀 UO_2 소결체의 SEM 미세구조 사진 및 구성원소들의 EDS mapping 결과를 함께 보인다. 3종 모두에서 앞서 그림 1에서 예측한 것과 같은 양상으로, UO_2 기지상의 입계에 첨가제 원소들이 분포하는 것을 알 수 있다. 이는 Cs와 같은 가동 중인 핵연료 내에서 UO_2의 입자 내부에서 입계로 확산되는 핵분열생성기체상과 더 많은 반응 기회를 갖도록 핵분열생성물과 반응성이 있는 첨가제 상들을 가능한 모든 입계에 배치하고자 하는 세라믹 미소셀 UO_2 소결체 본연의 목적에 부합한다[5, 7, 10]. 그림 2에 보인 미세구조 사진과 EDS 결과는 첨가제 성분의 입계상들이 연속적으로 대부분의 입계에 배치되어 있음을 입증한다. O의 분포는 나타내지 않았으나 그림 2(a)를 통해 STO 시편의 입계영역이 Si-O와 Ti-O로 나눠져 있음을 볼 수 있고, 그 중 Si-O가 주로 입계와 접촉하고 있음을 볼 수 있다. 그림 2(b) 및 그림 2(c)에서도 Si-O 또는 Al-Si-O상이 입계와 주로 맞닿아 있음을 볼 수 있다. 이는 3종의 첨가제에 의해 소결 중 형성되는 액상이 UO_2 입자 표면에 대한 젖음성(degree of wetting, wettability)이 뛰어난 것에 기인한다. 입계는 고르게 젖게 되어 그림 2(a)에 삽입되어 있는 확대된 SEM 사진과 같이 약 1 μm 두께의 폭이 좁은 입계에도 첨가제 상이 분포해 있음을 보인다. Si 기반의 액상이 UO_2 기지상 입계에 배치된 관찰 결과들은 선행연구들에서도 소개되어 왔다[1, 5, 10, 13, 14].

입계에서 첨가제 원소들의 공간적인 분포를 측정한 결과(그림 2)에 더해, 상 분석을 위해 XRD로 3종의 세라믹 셀 UO_2 소결체를 분석하였다. 실제 핵연료로의 응용을 고려해 설계한 조성에서 UO_2 대비 첨가제의 양이 충분하지 않으므로 XRD 패턴에서 입계상이 명확히 드러나지 않아 첨가제 분말만 별도로 소결 열처리 한 후 XRD 관찰을 통해 입계상을 분석할 수 있었다. 그림 3은 STO, SCO, 및 ASTO 3종의 첨가제로만 이뤄진 압분체를 각각 1700ºC, 98H_2-2CO_2 분위기에서 소결한 후 소결체를 다시 미분화하여 얻은 XRD 패턴을 보여준다. 그림 3(a)의 결과에서 STO 조성의 경우 소결상이 SiO_2 와 Ti_4O_7, Ti_4O_5의 혼합상임을 알 수 있다. 그림 1(a)에서 다양한 동질이상의 SiO_2 상들과 TiO_2의 혼합상으로 예측했던 것과 비교하면 실험결과는 주로 cristobalite인 SiO_2와 TiO_2가 다소 환원된 상들로 구성됨을 알 수 있다. 그림 2와 같이 UO_2 기지상 내 입계에 TiO_2가 분포해 있는 경우에는 환원분위기 가스에 노출되었을 때 가스와의 접촉기회가 적고 주위 우라늄 산화물과의 경쟁적 환원이 이루어지므로, STO 조성의 첨가제만 소결하는 경우 실제 UO_2 펠렛을 소결할 때보다 TiO_2의 환원이 다소 촉진될 수 있다. 그러나 TiO_2가 세라믹 미소셀 소결체의 본연의 목적인 핵분열생성물의 포집기능에 화학적인 기여가 없고, TiO_2가 다소 환원되더라도 소결 온도에서 SiO_2와의 공융을 유도하여 그 액상이 입계를 적시는 역할을 한다면 TiO_2의 환원이 미소셀 소결체의 기능에 악영향을 주지 않을 것으로 판단한다. 또한, 실제 그림 2(a)에서 관찰한 대로, STO 조성의 UO_2 소결체 내에서 입계는 원활히 젖는 것으로 드러났다. SCO의 경우, 그림 3(b)에서 고무찰흙의 회절패턴을 제외하면 소결상이 quartz상의 SiO_2와 Cr_2O_3의 혼합상임을 그림 내에 삽입된

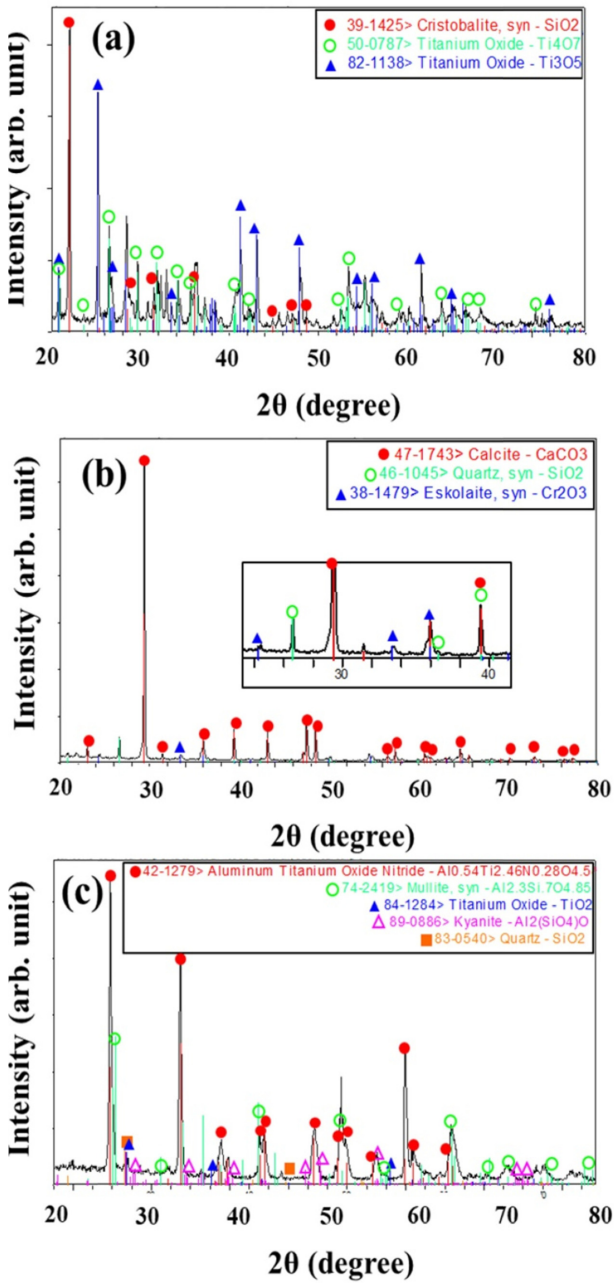

Fig. 3. XRD patterns of cell wall materials after sintering in (a) STO, (b) SCO, and (c) ASTO samples.

확대된 패턴으로부터 확인할 수 있다. SCO 조성의 경우 Fig. 1(b)에서 HSC를 이용하여 예측한 결과와 실험을 통해 관찰한 소결상이 일치한다. 한편, ASTO 시편의 회절패턴은 그림 3(c)에서 보이듯 quartz상의 SiO_2와 TiO_2, 두 가지 Al-Si-O상($Al_{2.3}Si_7O_{4.85}$ 및 $Al_2(SiO_4)O$)들의 혼합상으로 역시, Fig. 1(c)에서 예측한 것과 유사한 양상을 보였다. $Al_{0.54}Ti_{2.46}N_{0.28}O_{4.5}$상으로 매칭된 상은 열처리 시 N_2 가스를 사용하지 않은 점을 고려할 때 MDI Jade에서 매칭되지 않는 미지의 Al-Ti-O 화합물인 것으로 본다.

그림 4에는 3종의 세라믹 미소셀 UO_2 소결체에서 입계상의 공간적인 분포와 상들 간 계면의 형태를 관찰한 SEM 미세구조 사진을 나타내었다. 또한, 미세구조에서 유추한 상들 간 계면 에너지(interface energy, γ)와 접촉각(contact angle, θ)의 관계를 도식화 하였다. SEM 사진에서 우선 입계는 기공 없이 첨가제가 형성한 여러 상들로 채워져 있는 것을 볼 수 있다. 이는 3종의 소결체에서 액상량이 충분하고, 앞서 기술한대로 소결 중 공융반응에 의해 형성되는 액상들이 UO_2 기지상 입계를 잘 적시면서 이동하여 기공을 원활하게 채우기 때문이다. 또한, 액상을 구성하는 첨가제 원소들은 원소들은 UO_2 입자에 대한 용해한계(solubility limit)가 낮아 입계상이 유지된다. 보고에 따르면 UO_2에 대한 고용한도는 Al_2O_3가 약 100 ppm[16], TiO_2는 약 1000 ppm[16], Cr_2O_3는 850-940 ppm[17]으로 각각 알려져 있다. 고온 열처리 하는 동안 소결체 내에서 액상이 된 입계상들은 서냉을 겪으면서 공융온도 이하로 될 때 평형 산화물들로 상 분리가 되는 동시에 고상으로 굳게 된다. 이 때, 계면에너지를 최소화 하기 위해 낮은 에너지를 갖는 계면의 면적이 선호되어 여러 입계상 중 UO_2 입자와 낮은 계면에너지를 형성하는 상이 UO_2 입자를 둘러싸게 된다. 서냉 중 물질이동 속도가 여전히 빠른 고온 영역에서 비교적 빠른 시간 안에 이러한 평형 미세구조를 이룰 것이다. 따라서, 입계상들과 UO_2 기지상 입자가 이루는 삼중점(triple junction, 그림 4에 노란 점으로 표시)에서 각 상들의 공간 분포와 그들 간 계면의 형 상을 통해 에너지 관계를 유추할 수 있으며, 그림 4에 도식화하였다. 그림 4에서의 각 미소셀 미세구조 사진에서 가장 어두운 영역이 Si-O에 해당한다. 3종의 세라믹 셀 조성 모두에서 Si-O 상이 다른 상과 UO_2 간 계면을 파고드는 양상을 볼 수 있는데, 이는 Si-O상이 다른 상들에 비해 UO_2 표면과 더 안정한 계면을 형성하는 것으로 이해할 수 있다. 그림 4에서 각 미소셀 미세구조 사진에서 가장 어두운 영역이 Si-O에 해당한다. 그림 4(a)로부터 다음 관계식을 유추할 수 있으며 참여하는 상의 종류를 변경하면 그림 4(a)-(c)의 3종 세라믹 셀 모두에 대해 일반화할 수 있다. 즉, 3 종 모두에 있는 Si-O가 다른 산화물들에 비해 UO_2와 낮은 계면에너지를 형성하므로 그 면적을 최대화하려는 경향을 보인다.

$$\gamma_{UO/TiO} = \gamma_{SiO/TiO} \cdot \cos\theta + \gamma_{UO/SiO}$$

$$\therefore \ \gamma_{UO/TiO} > \gamma_{UO/SiO} \ (0 < \theta < 90^{o})$$

여기서 γ는 계면 에너지, θ는 접촉각을 각각 의미한다.

그림 5는 ASTO 조성의 세라믹 미소셀 UO_2 소결체의 입계상을 EDS로 mapping한 결과를 보인다. Al-Si-O, Si-O, 그리고 Ti-O 등 세 가지 산화물이 주요한 상으로 입계에 분포하고 있다. 앞서 그림 4에서 관찰 한 것처럼, EDS

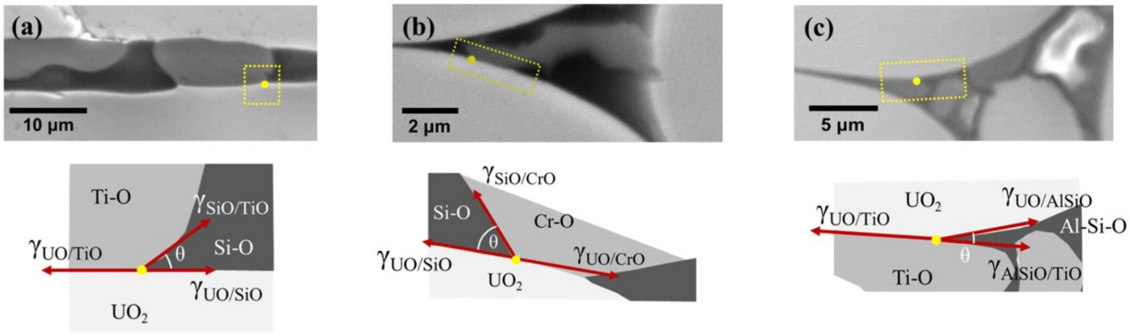

Fig. 4. SEM micrographs and schematic illustrations of interface energy and contact angle at triple junctions in (a) STO, (b) SCO, and (c) ASTO samples.

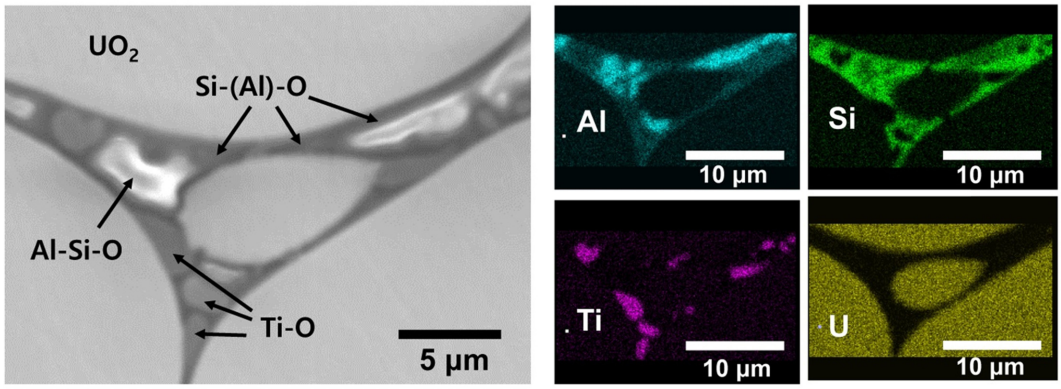

Fig. 5. A SEM micrograph and EDS mapping result at a cell wall region in ASTO sample.

결과에서도 SEM 사진에서 어두운 색으로 나타나는 Si-O 상이 입계 전반에 걸쳐 가장 좋은 연결성을 보이고 있으며 UO_2 기지상 입자가 주로 Si-O 또는 Al-Si-O상에 의해 둘러싸여 있음을 확인할 수 있다. 식 1과 같의 계면 에너지 관계에 의해 Si-O 또는 Al-Si-O상이 UO_2 입자 표면과 가장 안정한 계면을 형성하는 데 기인한다. 세라믹 미소셀 UO_2 소결체의 가장 주요한 기능이 입계상에 배치된 상들이 입자 내에서 입계 쪽으로 확산되어 나오는 핵분열 생성 기체를 화학 포집하는 것이고, 입계상 중 화학적인 역할을 하는 것은 Si 기반 상임을 고려할 때, 그림 4 및 5에서 관찰되는 결과는 포획 물질을 입계 전반에 배치하여 포집 반응의 기회를 최대화하는 세라믹 셀 본연의 목적에 부합하는 현상이다. 만약, Si-O상이 핵분열 생성 기체와 반응성이 없는 다른 상들에 둘러싸여 UO_2 입자와 맞닿지 않고 떨어져 분포한다면 포집 반응의 기회는 제한되어 표집 효율에 악영향을 줄 것이 자명하다. 이 결과는 향후 세라믹 미소셀 UO_2 소결체의 조성 개발에 있어서도 계면 에너지 관계를 주요한 지표로 삼아야 함을 의미한다. 구성 상들 간의 계면에너지와 젖음성 향상에 의한 효과 등을 정량적으로 예측, 평가하기 위해서는 향후 추가 연구가 필요하다.

4. Conclusions

본 연구는 3 종의 다른 첨가제가 입계상을 이루는 세라믹 미소셀 UO_2 소결체: Si-Ti-O(STO), Si-Cr-O(SCO), Al-Si-Ti-O(ASTO)에서 주요상과 미세구조를 분석하고 그 특성이 핵분열생성기체의 포집 기능에 미칠 영향을 고찰하였다. 입계상은 세라믹 미소셀 UO_2 소결체 내에서 핵분열 생성물 포집 기능을 수행하는 주체로, 입계상의 조성과 상 등 화학적 특성이 포집 반응의 자발성을 결정하게 되고 입계 내 상의 분포와 같은 물리적 특성이 반응 효율에 영향을 미친다. 따라서, 입계상의 화학적, 물리적 특성을 미리 예측하고 실험적으로 분석하여 그 결과를 첨가제의 조성설계 단계에서부터 반영하여 유리한 성능을 갖도록 해야 한다. 즉, 주요 상과 포집 기능에 대한 정확한 예측이 있어야 하고 기능을 향상할 수 있는 조성설계가 이뤄져야 하겠다. 이에 따라 본 연구에서는 HSC Chemistry를 이용하여 소결상을 미리 예측하고 실험을 통해 이를 검증하여 STO의 입계상은 Si-O와 Ti-O의 혼합상, SCO의 경우 Si-O와 Cr-O의 혼합상, ASTO의 경우 Al-Si-O와 Ti-O가 주요 상인 혼합상임을 밝혔다. 또한, 입계 내에서 해당 혼합

상들의 분포를 관찰하여 3종의 세라믹 셀 UO_2 소결체 모두 Si-O 또는 Al-Si-O상이 우선하여 UO_2 입자 표면을 적시는 현상을 관찰했다. 각 구성상 간의 계면에너지 관계로 이러한 경향을 이해할 수 있으며, 주된 포집 작용을 하는 Si-O 또는 Al-Si-O가 젖음성이 좋아 다른 입계상들에 우선하여 UO_2 입자 표면을 적신다면 포집 효율에 유리한 작용을 할 것으로 기대한다.

Acknowledgement

본 연구는 2020년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제로 이에 감사드립니다(No. 20171510101990).

References

[1] 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: Nucl. Technol., **186** (2014) 295.
[2] C. P. Deck, G. M. Jacobsen, J. Sheeder, O. Gutierrez, J. Zhang, J. Stone, H. E. Khalifa and C. A. Back: J. Nucl. Mater., **466** (2015) 667.
[3] X. Wu, T. Kozlowski and J. D. Hales: Ann. Nucl. Energy, **85** (2015) 763.
[4] J. H. Park, H. G. Kim, J. Y. Park, Y. I. Jung, D. J. Park and Y. H. Koo: Surf. Coat. Technol., **280** (2015) 256.
[5] D. J. Kim, Y. W. Rhee, J. H. Kim, K. S. Kim, J. S. Oh, J. H. Yang, Y. H. Koo and K. W. Song: J. Nucl. Mater., **462** (2015) 289.
[6] K. D. Johnson, A. M. Raftery, D. A. Lopes and J. Wallenius: J. Nucl. Mater., **477** (2016) 18.
[7] S. C. Jeon, K. S. Kim, D. J. Kim, D. S. Kim, J. H. Kim, J. Yoon and J. H. Yang: J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol., **17** (2019) 37.
[8] H. G. Kim, I. H. Kim, Y. I. Jung, D. J. Park, J. Y. Park and Y. H. Koo: J. Nucl. Mater., **465** (2015) 531.
[9] Y. I. Jung, H. G. Kim, I. H. Kim, S. H. Kim, J. H. Park, D. J. Park, J. H. Yang and Y. H. Koo: Mater. Des., **116** (2017) 325.
[10] D. J. Kim, K. S. Kim, D. S. Kim, J. S. Oh, J. H. Kim, J. H. Yang and Y. H. Koo: Nucl. Eng. Technol., **50** (2018) 253.
[11] S. C. Jeon, D. J. Kim, D. S. Kim, K. S. Kim, J. H. Kim, J. H. Yoon and J. H. Yang: Ceram. Int., **45** (2019) 15754.
[12] L. N. Grossman: Rev. Int. Hautes Temper. Refract., **16** (1979) 255.
[13] J. Matsunaga, K. Y. Takagawa, K. Kusagaya, K. Une, R. Yuda and M. Hirai: 2009 International LWR Fuel Performance Meeting (Top Fuel 2009), Paris, France (2009).
[14] J. Matsunaga, K. Une and K. Kusagaya: 2010 International LWR Fuel Performance Meeting (Top Fuel 2010), Orlando, USA (2010).
[15] A. Roine: Outokumpu HSC Chemistry 9 for Windows, Outokumpu Research Oy: Pori, Finland (2002).
[16] R. M. Leckie and E. P. Luther: Tech. Rep., LA-UR-13-22252 (2013) M3FT-13LA020206.
[17] C. Riglet-Martial, P. Martin, D. Testemale, C. Sabathier-Devals, G. Carlot, P. Matheron, X. Iltis, U. Pasquet, C. Valot, C. Delafoy and R. Largenton: J. Nucl. Mater., **447** (2014) 63.