2003 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

MOX simfuel과 $(U, Ce)O_2$ 소결체에서 O/M 비의 공기 중 변화 측정

O/M ratio measurements in MOX simfuel and $(U, Ce)O_2$ pellet in air environment

김동주*, 정창용, 이수철, 이영우, 김용수*
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150
* 한양대학교
서울특별시 성동구 행당동 17

요 약

순수 UO_2와 $(U_{0.95}Ce_{0.05})O_2$, 그리고 PWR MOX simfuel 소결체에서 O/M 비(oxygen-metal ratio)의 공기 중 변화를 TGA (thermo-gravimetric analysis)를 이용하여 측정하였다. 등온 구간에서 시료의 무게 변화가 안정 되었을 때의 O/M 비를 구하였으며, 773~1473 K의 온도 구간에서 수행하였다.

그 결과, 공기 중 분위기의 경우, MOX simfuel의 O/M 비가 가장 낮게 나타났다. 또한 온도가 상승함에 따라 평형 상태에서의 O/M 비는 낮아졌으며, 우라늄보다 낮은 원자가 (valence)를 갖는 첨가물의 양이 많을 수록 더욱 낮아졌다. 이 결과와 Blackburn's model을 이용하여 시료의 oxygen potential을 계산하여 비교하였다.

Abstract

The O/M ratio in air environment of UO_2, $(U_{0.95}Ce_{0.05})O_2$, and PWR MOX simfuel pellets was investigated using thermo-gravimetric analysis, focused on the temperature range between 773 and 1473 K. In isothermal and equilibrium region, the weight gain was measured. And the O/M ratio was calculated from the weight gain.

In case of same oxygen potential (air environment), the O/M ratio of the MOX simfuel was shown lowest. The O/M ratio at equilibrium state was

decreased with increasing the temperature, and with increasing the magnitude of additive having lower valence than that of uranium. The oxygen potential of these specimens was calculated using the measured O/M ratio and the Blackburn's model.

1. 서 론

MOX (mixed oxide) 및 UO_2 핵연료의 운전 중 혹은 사용 후 거동을 연구함에 있어서, uranium과 cerium의 연관성에 관한 연구 [1-4]는 여러 가지 필요성에 의해 많이 수행 되어왔다. 특히 두 원소가 산화물 형태로 결합한 (U, Ce)O_2에 관한 연구가 많이 진행되었다.

먼저 가장 기본적 필요성으로는 cerium이 핵분열 생성물 (fission product) 중 가장 많은 양을 차지하는 원소 중 하나라는 것이다. UO_2 핵연료 내에서 cerium oxide는 UO_2 matrix 내에 dissolved oxide의 형태 [5-9]로 존재하면서, 핵연료의 열전도도 등 여러 가지 성능 및 특성을 저하 시키는 역할 [10-13]을 하게 된다. 특히 고연소 운전 중에서 핵분열 생성물이 많아지면서 생기는 상변태 관계, 열역학적인 특성 변화 등을 이해하기 위해서는, uranium oxide 내에서의 cerium oxide의 영향에 대한 이해가 반드시 필요하다.

또 한가지의 필요성은, FBR (Fast Breeder Reactor)와 PWR용 MOX 핵연료에 UO_2와 함께 fissile material로 첨가 되는 plutonium에 대한 모의 실험용으로써 cerium이 사용 되기 때문이다. Cerium이 첨가되어 만들어진 (U, Ce)O_2는 (U, Pu)O_2와 화학적/열역학적 성질이 유사한 것으로 알려져 있으며, 대표적인 유사 특성으로는 UO_2의 fluorite structure 내에 dissolved 되어 solid solution을 형성하는 것과 주요 원자가 (valence)가 +3, +4을 갖는다는 것 등 여러 가지 면에서 유사한 특성을 갖고 있다.

원자가 (valence)는 운전 중 재료의 특성 변화에 미치는 여러 가지 영향 중 가장 큰 원인으로서 꼽을 수 있다. 특히 base material에 다른 원소가 첨가되는 경우 야기되는 변화에 대한 원인 중 많은 부분을 원자가의 차이를 통해 설명 할 수 있다. 첨가 원소의 원자가에 의한 차이는 oxygen potential, O/M 비 변화 등 핵연료의 성능 평가를 위해 언급하는 주요 특성에 많은 영향을 주게 된다.

본 연구에서는 이러한 영향을 평가하기 위하여, 순수 UO_2와 $(U_{0.95}Ce_{0.05})O_2$, 그리고 PWR MOX simfuel 소결체의 O/M 비를 TGA (thermo-gravimetric analysis)를 이용하여 측정하였다. 또한 측정 결과를 Blackburn's model [14, 15]을 통해 oxygen potential과 연결시켜 해석하였다.

2. 실험 방법

MOX simfuel의 조성은 UO_2+8.17 mol% PuO_2 핵연료가 40 MWd/kgHM 까지 연소 하였을 때를 기준으로, SCALE 4.3 내의 ORIGEN-S 코드[16, 17]를 사용하여 계산하였으며, 이 계산 결과에 의해 UO_2 분말에 총 11종의 첨가물 [표 1]을 산화물형태로 첨가하여 MOX simfuel 분말을 제조하였다.

(U, Ce)O_2의 경우는 기존 연구 결과들 [4]과 비교하기 위하여 5 wt% CeO_2를 첨가 하였는데, 이 결과는 MOX 핵연료의 연소 전 (zero burnup)의 특성에 가깝다고 할 수 있다. 또한 두 결과와의 비교 대상으로써 순수 UO_2 분말도 사용되었다.

3가지의 분말에 대한 소결체를 제조하기 위한 공정 중 입자크기와 첨가물의 분포를 고르게 하기 위한 작업으로 dry milling을 수행하였으며, 160 RPM의 속도로 5회 (각 12분) 반복하였다. 성형 (compaction)은 3 ton/cm^2으로, 소결은 1700 ℃에서 6시간 동안 환원성 분위기 (flowing H_2)에서 실험을 수행하였다.

소결체를 두께 1 mm의 disk 형태로 자른 후 polishing 과정을 거쳐 시편 표면을 고르게 처리하였다. 산소와의 반응에 있어 시편의 표면 조건 및 형태 (shape)는 아주 중요하고 민감한 역할을 할 수 있기 때문이다. TG (Thermo-Gravimetry, CAHN)를 이용하여 무게 변화를 in-situ 측정하였으며, 온도 상승 및 하강 구간에서의 산화를 막기 위하여 N_2 gas를 통과시키고, 실험 온도인 773~1473 K의 구간에서만 공기를 흘려주어 등온 (isothermal) 실험을 수행하였다.

등온 구간에서 시료의 무게 변화를 in-situ 측정한 결과에서 saturate 된 때의 weight gain 값을 취하여, 실험 전 시료와의 차이를 통해 O/M 비를 계산 하였다. 물론 실험 전 시료가 공기 중에서 약간의 hyper-near-stoichiometry 상태로 변화하여서 생기는 오차가 있었을 수 있지만, 본 연구에서 고려하고자 하는 hyper stoichiometry 상태의 결과에 영향을 미칠 정도의 수준은 아니라고 할 수 있다.

3. 실험 결과 및 토의

<u>온도 증가에 따른 O/M 비 변화</u>

순수 UO_2와 $(U_{0.95}Ce_{0.05})O_2$, 그리고 PWR MOX simfuel 소결체를 여러 가지 온도 구간에서 실험을 수행하였으며, 공기 (산소)와의 표면 반응이 균일하게 되도록 각각의 시편 표면 조건과 형태를 동일하게 유지할 수 있도록 노력하였다. 그 결과, 안정화가 되는 시간과 weight gain 양은 서로 달랐지만, 전체적인 경향은 일반적인 UO_2 산화 거동 [18]으로 알려져 있는 sigmoidal curve 형태 (nucleation-and-growth kinetics)를 따랐다 (그림 1-3). 이는 시편 모두의 base material인

uranium의 함량이 다른 첨가물들의 양에 비해 상대적으로 매우 크기 때문에, uranium의 거동 경향을 따르는 것으로 보인다. 하지만 본 연구에서는 산화 거동을 관찰 하고자 하는 목적이 아닌, 시료가 임의의 온도 구간에서 평형 상태에 이르렀을 때의 O/M 비를 측정 하고자 한 것이므로 평형 상태까지 도달하는 시간은 중요하지 않다. 즉, 시편의 무게 변화가 더 이상 일어나지 않는 시점까지 반응을 지속시킨 후, 이 때의 weight gain 값을 평균값으로 취하였다.

그림 4는 각 시료가 임의의 온도에서 평형 상태에 도달 했을 때의 weight gain을 이용하여, 상대적인 O/M 비 변화를 측정한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 평형 상태에 도달한 순수 UO_2의 O/M 비는 온도가 증가 하여도 큰 변화를 보이지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 다른 불순물, 즉 다른 원자가의 물질이 섞이지 않았기 때문이며, 그림 5의 uranium-oxygen phase diagram에서도 순수 $UO_{2.0}$의 경우 약 1500 K 부근까지 상변태가 일어나지 않고 single phase로 진행 되는 것을 확인 할 수 있다.

하지만 $(U_{0.95}Ce_{0.05})O_2$와 PWR MOX simfuel 소결체의 경우는 평형 상태에 도달했을 때의 O/M 비가 순수 UO_2의 결과에 비해 크게 감소하는 경향을 보였다. 특히 이러한 감소 경향은 온도가 증가함에 따라, 그리고 첨가물 (불순물)의 양이 많아짐에 따라 더욱 크게 감소하는 것을 알 수 있었다. 여기서 가장 주된 원인은 첨가된 원소와 uranium의 valence 차이를 생각 할 수 있다. 즉, UO_2에 산화물 형태의 원소를 첨가하였을 때, base material보다 valence가 높고 낮음에 따라 다음과 같은 형식의 수식을 생각 할 수 있다.

$$M_2O_5 \xrightarrow{UO2} 2M_U^{\bullet} + O_i'' \quad (1)$$

$$M_2O_3 \xrightarrow{UO2} 2M_U' + V_O^{\bullet\bullet} \quad (2)$$

식 (1)의 경우는 UO_2에 +5 (penta-valence)의 원소가 첨가 되었을 때에 대한 예로서, oxygen interstitial 형성을 통해 산소와의 반응을 촉진 시킨다. 즉, UO_2에 비해 O/M 비가 높게 나타나게 되며, 빠른 산화 거동을 나타나게 하는 역할을 한다. 이러한 역할을 하는 원소로는 Ta_2O_5, Mo_2O_5, MoO_3, RuO_3 등을 들 수 있다. 식 (2)의 경우는 +3 (tri-valence)의 원소가 첨가 되었을 때에 대한 예로서, oxygen vacancy 형성을 통해 오히려 산소와의 반응을 억제 시켜, O/M 비가 낮게 나타나게 하는 역할을 한다. Gd_2O_3, BaO, CeO_2, Ce_2O_3, La_2O_3, Mo_2O_3, SrO, Y_2O_3, ZrO_2 등 원소들이 여기에 해당되며, 특히 표 2에서 볼 수 있듯이 핵분열 생성물의 대부분은 여기에 속한다고 할 수 있다. 즉, $(U, Ce)O_2$는 UO_2보다, MOX simfuel이 $(U, Ce)O_2$보다 더욱 낮은 O/M 비를 갖게 되는 것도 이러한 원리로 설명할 수 있다.

식 (1), (2)를 통해 언급한 O/M 비의 차이는 oxygen potential에 대한 비교도 가능하게 하는데, 그림 6에 도시한 바와 같은 경향을 갖게 된다. 즉, MOX simfuel의 경우가 가장 높은 oxygen potential을 갖게 되어, 같은 조건의 oxygen potential ($\Delta\overline{G}_{O_2}$)에서 비교해 본다면 MOX simfuel이 가장 낮은 O/M 비를 갖게 된다. 결론적으로 이는 각 시료의 평균적인 valence를 비교해서 생각할 때 다음과 같이 표시 할 수 있으며,

$$V_{UO2} > V_{(U,Ce)O2} > V_{MOX\ simfuel} \tag{3}$$

이것은 그림 4에서 보였던 O/M 비의 차이, 그림 6, 7의 oxygen potential의 차이를 설명할 수 있다.

Blackburn's model을 이용한 oxygen potential 계산

측정을 통해 구한 O/M 비와 Blackburn's model [14, 15]을 이용 하여, UO_{2+x}와 $(U_{0.95}Ce_{0.05})O_{2+x}$의 oxygen potential을 계산하였다. 먼저, UO_{2+x}의 경우는 식 (4)를 사용하였다.

$$\Delta\overline{G}_{O_2}\left(UO_{2+x}\right) = RT\left(2\ln x - 2\ln(1-x) + 2\ln(2+x) - \frac{32900}{T} + 10.2\right) \tag{4}$$

식 (4)는 다음과 같은 식을 기초로 하여 유도 된 식이며,

$$2U^{6+} + 2O^{2-} = 2U^{4+} + O_2$$

$$\ln p_{O_2} = 2\ln\frac{n_{U^{6+}}}{n_{U^{4+}}} + 2\ln n_{O^{2-}} + \ln K$$

다음과 같은 몇 가지 가정으로부터 세운 수식을 기초로 하여 $(U_{0.95}Ce_{0.05})O_{2+x}$의 경우에 대한 식 (5)를 유도 하였다.

$$[U^{2+}] + [U^{4+}] + [U^{6+}] = 1 - y \qquad [Ce^{3+}] + [Ce^{4+}] = y$$

$$[O^{2-}] = 2 + x = [U^{2+}] + \frac{3}{2}[Ce^{3+}] + 2[U^{4+}] + 2[Ce^{4+}] + 3[U^{6+}]$$

$$\Delta\overline{G}_{O_2}\left(\left(U_{1-y}Ce_y\right)O_{2+x}\right)=RT\ln\left[\left(\left(-\frac{16400}{T}+5.0\right)\frac{x(2+x)}{(1-x-y)}\right)^2\right] \quad (5)$$

여기서 R은 기체 상수 (8.314 J/mol-K), x는 stoichiometry, T는 절대 온도 (K), y는 cerium 등 첨가물의 함량이다. 식 (5)를 세우기 위해 가정한 몇 가지 사실들이 그림 7의 oxygen potential 값이 실제보다 높게 평가 되게 한 것으로 사료된다. 하지만, 이 계산을 통해 oxygen potential의 정확한 절대값을 구하지는 못하였으나, 앞 절에서 언급한 oxygen potential의 경향 차이는 충분히 확인 되었다고 사료된다. 즉, 그림 7에서 볼 수 있듯이, 순수 UO_{2+x}보다 $(U_{0.95}Ce_{0.05})O_{2+x}$의 경우가 높은 oxygen potential을 갖는 것으로 나타났으며, 이는 O/M 비가 증가하면서 더욱 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과로부터 MOX simfuel이 $(U_{0.95}Ce_{0.05})O_{2+x}$이나 UO_{2+x}보다 더 높은 oxygen potential을 갖게 될 것이며, MOX simfuel 중에서도 simulated burnup이 높아질수록 더욱 높은 값을 나타낼 것이다.

4. 결 론

순수 UO_2와 $(U_{0.95}Ce_{0.05})O_2$, 그리고 PWR MOX simfuel 소결체를 여러 가지 온도 구간 (773~1473 K)에서 무게 증가를 측정하였다. 등온 구간에서 평형 상태에 이를 때까지 in-situ 측정하여, 이 때의 weight gain을 이용하여 O/M 비를 측정하였다.

1) 순수 UO_2, $(U_{0.95}Ce_{0.05})O_2$, 그리고 MOX simfuel의 순으로 낮아지는 O/M 비 측정 결과를 보였다. 이는 uranium에 비해 lower valence를 갖는 원소들이 MOX simfuel에 가장 많이 함유 되었기 때문이다.
2) O/M 비는 온도가 높아질수록 더욱 낮아졌으며, MOX simfuel의 경우가 가장 많은 감소폭을 보였다.
3) 평형 상태에서의 O/M 비 측정 결과 및 Blackburn's model 등을 통해 oxygen potential을 예측한 결과 MOX simfuel의 oxygen potential이 가장 높은 것으로 예상된다.

5. 참고문헌

[1] D.I.R. Norris, P. Kay, J. Nucl. Mater., 116 (1983) 184

[2] K. Nagarajan, R. Saha, R.B. Yadav, S. Rajagopalan, K.V.G. Kutty, M. Saibaba, P.R. Vasudeva, C.K. Mathews, J. Nucl. Mater., 130 (1985) 242

[3] K. Yamada, S. Yamanaka, T. Nakagawa, M. Uno, M. Katsura, J. Nucl. Mater., 247 (1997) 289

[4] K. Yamada, S. Yamanaka, M. Katsura, J. Nucl. Mater., 275-277 (1998) 725

[5] H. Kleykamp, J. Nucl. Mater., 84 (1979) 109

[6] H. Kleykamp, J. Nucl. Mater., 131 (1985) 221

[7] H. Kleykamp, J. Nucl. Mater., 171 (1990) 181

[8] H. Kleykamp, J. Nucl. Mater., 206 (1993) 82

[9] H. Kleykamp, Nucl. Technol., 80 (1988) 412

[10] S. Imoto, J. Nucl. Mater., 140(1986)19-27

[11] P.G. Lucuta, R.A. Verrall, Hj. Matzke and B.J. Palmer, J. Nucl. Mater., 178(1991)48-60

[12] J. Cobos, D. Papaioannou, J. Spino and M. Coquerelle, J. Alloys and Compounds, 271-273(1998)610-615

[13] I. Sato, H. Furuya, T. Arima, K. Idemitsu, J. Nucl. Mater., 273 (1999) 239-247

[14] P.E. Blackburn, J. Nucl. Mater., 46 (1973) 244

[15] D.R. Olander, *Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements*, TID-26711-P1, 1976

[16] O.W. Hermann, R.W. Westfall, ORNL/NUREG/CSD-2/V2/R6, 1998

[17] S.M. Bowman, L.C. Leal, ORNL/NUREG/CSD-2/V1/R6, 2000

[18] R.J. McEachern, P. Taylor, J. Nucl. Mater., 254 (1998) 87

표 1. MOX simfuel에 대한 ORIGEN-S 코드 계산 결과 및 첨가량 (wt.%)

Compound	Simulated burnup (MWd/kgHM)		
	0	20	40
UO_2	93.41	93.00	92.45
BaO		0.09	0.17
CeO_2	6.59	5.46	4.44
La_2O_3		0.08	0.16
MoO_3		0.25	0.52
SrO		0.04	0.07
Y_2O_3		0.02	0.03
ZrO_2		0.21	0.41
Rh_2O_3		0.05	0.10
PdO		0.13	0.30
RuO_2		0.34	0.65
Nd_2O_3		0.33	0.69

* UO_2+8.2 wt% PuO_2 (8.17 mol% PuO_2)

표 2. 첨가된 모의핵분열생성물 원소의 주요 원자가 (valence)

Elements	Valence	Elements	Valence
U	**+4**, +5, +6	Y	+3
Ba	+2	Zr	+4
Ce	+3, **+4**	Rh	+2, **+3**, +4
La	+3	Pd	**+2**, +4
Mo	+2, +3, +4, +5, **+6**	Ru	+2, **+3**, **+4**, +6, +8
Sr	+2	Nd	+3

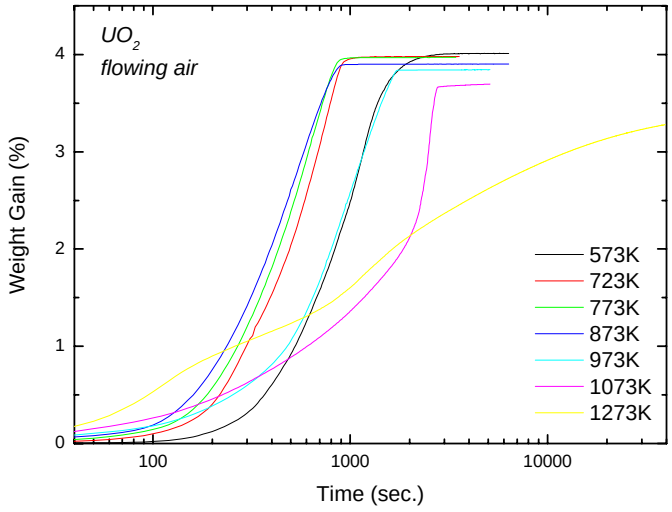

그림 1. 순수 UO_2의 공기 중 무게 증가 곡선

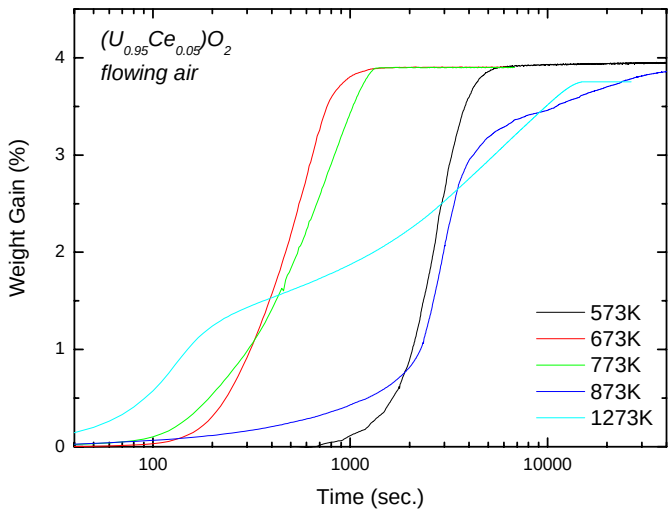

그림 2. $(U_{0.95}Ce_{0.05})O_2$의 공기 중 무게 증가 곡선

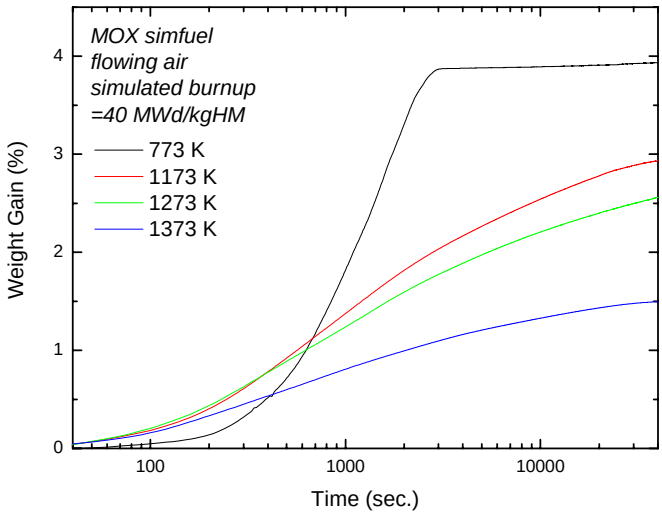

그림 3. MOX simfuel의 공기 중 무게 증가 곡선
(simulated burnup=40 MWd/kgHM)

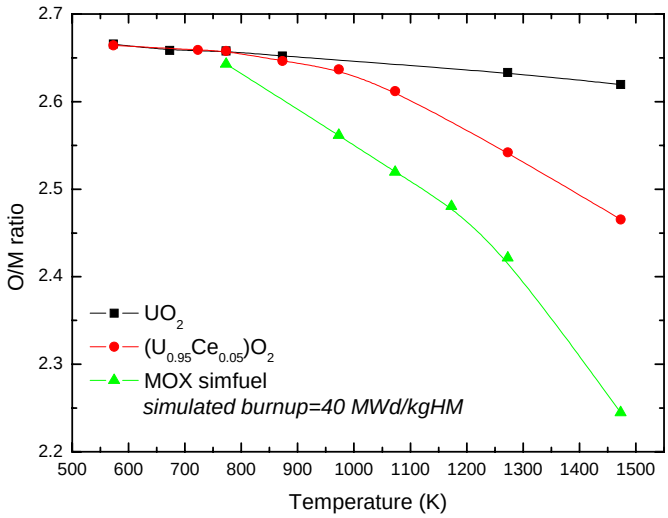

그림 4. 순수 UO_2, $(U_{0.95}Ce_{0.05})O_2$, MOX simfuel의 온도에 따른 평형 상태 O/M 비 변화비교

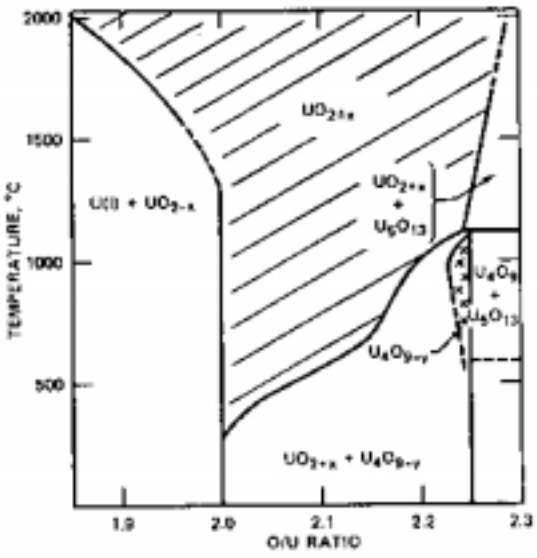

그림 5. uranium-oxygen system 상태도 [15]

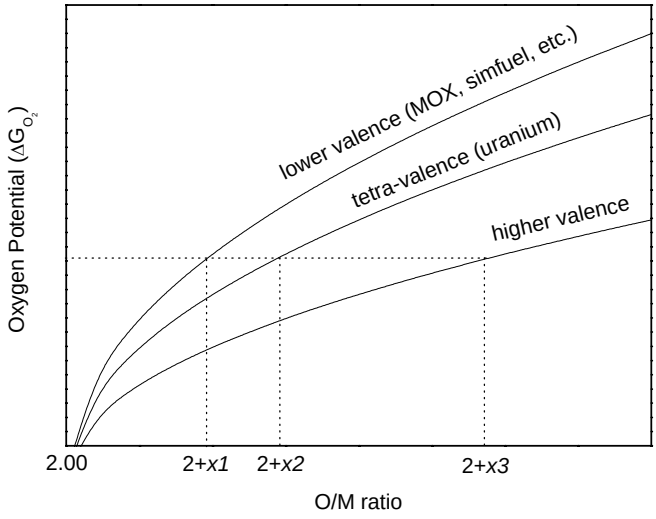

그림 6. 같은 oxygen potential 조건에서의 valence 차이에 따른 O/M 비 변화 (0<x1<x2<x3)

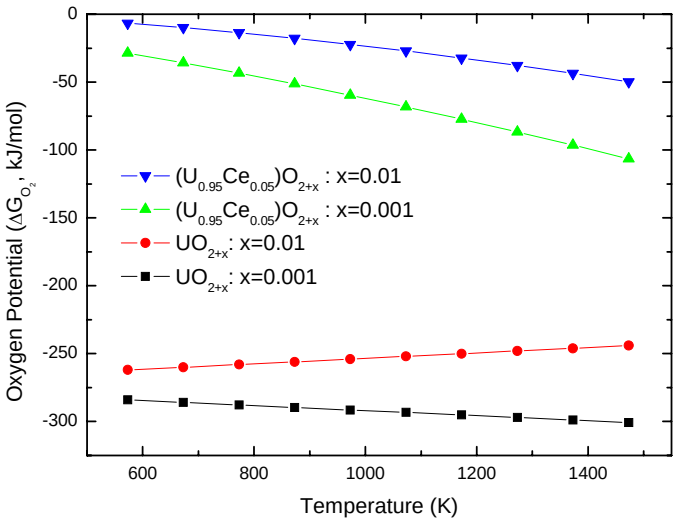

그림 7. Blackburn's model을 이용한
순수 UO_2와 $(U_{0.95}Ce_{0.05})O_2$의 oxygen potential 계산