

UO₂의 산화거동에 미치는 Th의 영향 연구

Effect of Th on the oxidation behavior of UO₂

하영경, 김종구, 김원호
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

Th 혼입된 이산화우라늄의 산화거동을 살펴보기 위하여 1700 °C 수소분위기에서 U_{1-y}Th_yO₂ 소결체를 만든 후 곱게 갈아 분말을 준비하였다. 이 분말을 취하여 온도변화에 따른 무게변화를 측정하고, XRD를 이용하여 선택된 온도에서의 구조변화를 알아보았다. 이 실험 결과로부터 산화반응이 Th 첨가에 따른 우라늄의 평균전하에 의해 조절됨을 확인하였다.

Abstract

The air-oxidation behavior of Th doped UO₂ was investigated as a function of temperature. In this experiment, U_{1-y}Th_yO₂ with various compositions were prepared by sintering at 1700 °C in H₂ atmosphere. The weight gains during oxidation were monitored by thermogravimetric analysis (TGA). Structural changes at selected temperature were studied by XRD measurement. From this experiments, it was concluded that the oxidation is controlled by the total charge of U atoms influenced by doped Th.

1. 서 론

원전연료인 이산화우라늄은 공기중에 노출되면 입방체인 UO₂ 구조로부터 사방정계인 U₃O₈ 구조로 상 전이를 일으킨다. 이러한 상전이는 부피증가를 초래하여 연료과손의 원인이 된다. 따라서 연료의 산화거동에 대한 많은 연구들이 이루어졌으며[1-3] McEachern 등은 산화속도에 영향을 끼치는 인자들에 대해 검토하였다[4].

사용후 핵연료 중의 핵분열생성물들이 이산화 우라늄의 공기 중 산화에 미치는 영향에 대해 알아보기 위하여 +3가인 Gd을 혼입한 이산화우라늄에 대해 실험한 결과 산화거동은 우라늄의 전체 하전량에 의해 결정됨을 알 수 있었다[5]. 본 연구에서는 고용성 핵분열생성물 중 +4가의 Th을 혼입한 이산화 우라늄에 대하여 동일한 실험을 수행하여 앞의 결과를 확인하였다.

2. 실험

U₃O₈ 분말과 ThO₂ 분말(시약급, >99.99 %)의 무게를 정확히 달아 원하는 조성의 우라늄과 Th의 혼합산화물 U_{1-y}Th_yO₂(y=0~27 %)를 만들었다. 재료의 균일성을 높이기 위하여 잘 섞은 후 20-30분간 갈아서 입자의 크기를 작게 하고 접촉표면적을 극대화하였다. 이 분말을 2 톤에서 15초간 압축하여 압분체를 만들고 몰리브덴 보트에 넣어 튜브형 전기로에서 수소분위기에서 1700℃로 12시간 소결한 후 1200℃에서 12시간 아닐링 하였다. 시편의 stoichiometry를 분석하기 위해 8 % CO₂/CO 분위기에서 800 °C로 24시간 열처리 한 시편과의 무게변화를 비교하였고 XRD 측정을 통해 고용체를 형성함을 확인하였다. 만들어진 소결체 시편을 곱게 갈아 분말을 준비하고 일정량을 취하여 1 °C/ min 가열속도로 온도를 올리면서 무게변화를 측정하였다(Setaram TGA-92). 또한 구조변화를 확인하기 위하여 Cu K α 라인, 빔전류 40 kV, 40 mA에서 X-선 회절패턴을 얻었다(D5000 Diffractometer, Siemens).

3. 결과 및 고찰

먼저 만들어진 시편의 X-선 패턴으로부터 격자상수값을 얻고 UO₂ 구조를 가지는 고용체임을 확인하였다. Th의 결정반경(119 pm)이 U(114 pm)보다 커서[6] 혼입량이 증가함에 따라 격자상수 값도 증가하였으며 그 기울기는 12.6으로 계산값 (11.55)과 크게 다르지 않았다. 또한 소결 전후에 각각의 시약들을 10 μ g까지 정확히 달고 산소의 결핍도(δ)를 계산한 결과 $\delta < -0.005$ 로 O/M 비가 2.0인 stoichiometric한 화합물이 생성됨을 확인하였다.

다음 Fig. 1은 여러 조성의 소결체 분말에 대하여 온도에 따른 O/M (M=U+Th) 비의 변화를 측정한 결과를 보여 준다. 일반적으로 이산화우라늄의 산화과정은 U_{1-y}Th_yO₂에서 (U_{1-y}Th_y)₄O₉으로, U_{1-y}Th_y)₄O₉에서 (U_{1-y}Th_y)₃O₈으로 이단계 반응을 보여주는데[5,7], Fig.

1에서 보면 Th 혼입된 이산화우라늄 역시 이단계 반응을 보인다. 그러나 $U_{1-y}Th_yO_2$ 에서 $(U_{1-y}Th_y)_4O_9$ 으로의 첫 번째 단계에의 반응속도가 Th 함량과 무관하게 일정한 현상을 보이는데 이 결과는 +3가의 Gd을 혼입한 경우[5] 반응속도의 느려지는 현상과는 다르다. 이는 첫 번째 단계에서 +5가나 +6가의 우라늄 보다 +4가의 우라늄이 첫 번째 산화과정을 지배하는 주요 인자이기 때문으로 보인다. 따라서 원자가가 낮은 다른 희토류 원소들이 우라늄 원자의 산화를 일으켜 +5가나 +6가의 우라늄과 같은 보다 높은 산화수의 우라늄을 만들어 +4가 우라늄의 함량을 줄이는 반면, Th의 경우 U과 같이 +4가의 산화수를 지니기 때문에 첫 번째 산화반응의 속도에 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

또한 Th 혼입은 $(U_{1-y}Th_y)_3O_8$ 생성을 억제하여 최종 O/M 비에 영향을 미친다. 이는 우라늄의 산화가 일어나는 동안 Th은 초기의 산화상태를 유지하므로 그 혼입량이 증가할수록 산소의 소모량은 줄어들기 때문이다. 산화반응의 두 번째 단계가 완료되는 지점 (550 °C)에서의 O/M 비로부터 $(U_{1-y}Th_y)_4O_9$ 및 $(U_{1-y}Th_y)_3O_8$ 의 조성을 다음식에 의해 계산하였다. 이때 두 성분의 조성의 합을 1로 보았다.

$$O/M = \frac{9}{4} [(U_{1-y}Th_y)_4O_9]_{\text{composition}} + \frac{8}{3} [(U_{1-y}Th_y)_3O_8]_{\text{composition}} \quad (1)$$

Th의 함량, 550 °C에서의 O/M 비, $(U_{1-y}Th_y)_4O_9$ 및 $(U_{1-y}Th_y)_3O_8$ 의 조성, Th 함량에 따른 $(U_{1-y}Th_y)_4O_9$ 및 $(U_{1-y}Th_y)_3O_8$ 의 형식전하를 Table 1에 나타내었고, 표의 마지막 열에 $(U_{1-y}Th_y)_4O_9$ 및 $(U_{1-y}Th_y)_3O_8$ 의 형식전하와 조성의 곱을 합하여 얻은 우라늄 원자의 평균형식전하를 나타내었다. 기 발표된 논문에서 언급한 바와 같이[5] 최종단계에서 우라늄 원자의 전하량은 Th과는 무관하게 일정한 값(5.3)을 가짐을 알 수 있다. 이로부터 사용후 핵연료의 산화속도는 우라늄 원자의 평균형식전하에 의해 결정됨을 재확인하였다.

온도에 따른 상변이를 X-선 회절패턴을 통해 확인하였으며 UO_2 , $(U_{1-y}Th_y)_4O_9$ 외에 준안정상태의 화합물인 $(U_{1-y}Th_y)_3O_7$ 의 생성을 확인할 수 있었으나 마지막 단계에서 $(U_{1-y}Th_y)_4O_9$ 및 $(U_{1-y}Th_y)_3O_8$ 의 혼합물 형태로 존재함을 확인하였다. Fig. 2는 두 번째 단계의 산화과정이 완료되는 지점인 420 °C에서의 Th 함량에 따른 X-선 회절스펙트럼을 얻은 결과이다. $(U_{1-y}Th_y)_3O_7$ 의 존재 시 볼 수 있는 200(002)의 peak 갈라짐은 볼 수 없으며, Th 첨가량이 증가함에 따라 사방정계인 $(U_{1-y}Th_y)_3O_8$ 의 패턴은 감소하는데 비해 입방의 $(U_{1-y}Th_y)_4O_9$ 의 세기가 증가함을 볼 수 있다.

4. 결 론

이산화우라늄에 +4가의 Th이 혼입된 소결체의 경우 산화반응시 $(U_{1-y}Th_y)_4O_9$ 으로의 첫 번째 반응단계에서 반응속도는 Th에 의해 영향을 받지 않는다. 그러나 두 번째 반응단계에서 $(U_{1-y}Th_y)_3O_8$ 상의 생성이 억제되는데 이는 우라늄 원자의 전하량과 관계가 있으며 우라늄 원자의 전체 전하가 U_3O_8 의 평균형식전하를에 해당되는 5.3에 도달하면 산화 과정은 더 이상 진행하지 않는다. 이 결과는 앞으로 핵분열생성물이 혼입된 사용후핵연료의 산화거동 해석에 사용될 수 있을 것으로 사려된다.

후기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발기금으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Sunder and N.H. Miller, *J. Nucl. Mater.*, **231** (1996) 121
2. P. Taylor, D.D. Wood and A.M. Duclo, *J. Nucl. Mater.*, **116** (1992) 189
3. R.E. Woodley, R.E. Einziger and H.C. Buchanan, *Nucl Technol.*, **85** (1989) 74
4. R.J. McEachern and P. Taylor, *J. Nucl. Mater.*, **254** (1998) 87
5. J-G. Kim, Y-K. Ha, S-D. Park, K-Y. Jee and W-H. Kim, *J. Nucl. Mater.*, 297 (2001) 327
6. R.D. Shannon, *Acta Crystallography*, **A32** (1976), 751
7. Y-K. Ha, J-G. Kim, Y-J. Park and W-H. Kim, *J. Nucl. Sci. Technol.*, accepted.

Table 1. O/M ratio, composition of $(U_{1-y}Th_y)_4O_9$ and $(U_{1-y}Th_y)_3O_8$, mean formal charge and average formal charge at 550 °C.

y	O/M	composition (%)		Mean formal charge		Average formal charge
		$(U_{1-y}Th_y)_4O_9$	$(U_{1-y}Th_y)_3O_8$	$(U_{1-y}Th_y)_4O_9$	$(U_{1-y}Th_y)_4O_9$	
0.018	2.61	14.3	85.7	4.52	5.37	5.25
0.054	2.60	17.1	82.9	4.59	5.47	5.32
0.070	2.59	19.8	80.2	4.61	5.51	5.33
0.105	2.56	27.4	72.6	4.68	5.61	5.35
0.135	2.52	35.7	64.3	4.73	5.70	5.35
0.199	2.43	57.1	42.9	4.87	5.91	5.32
0.268	2.38	69.0	31.0	5.05	6.19	5.40

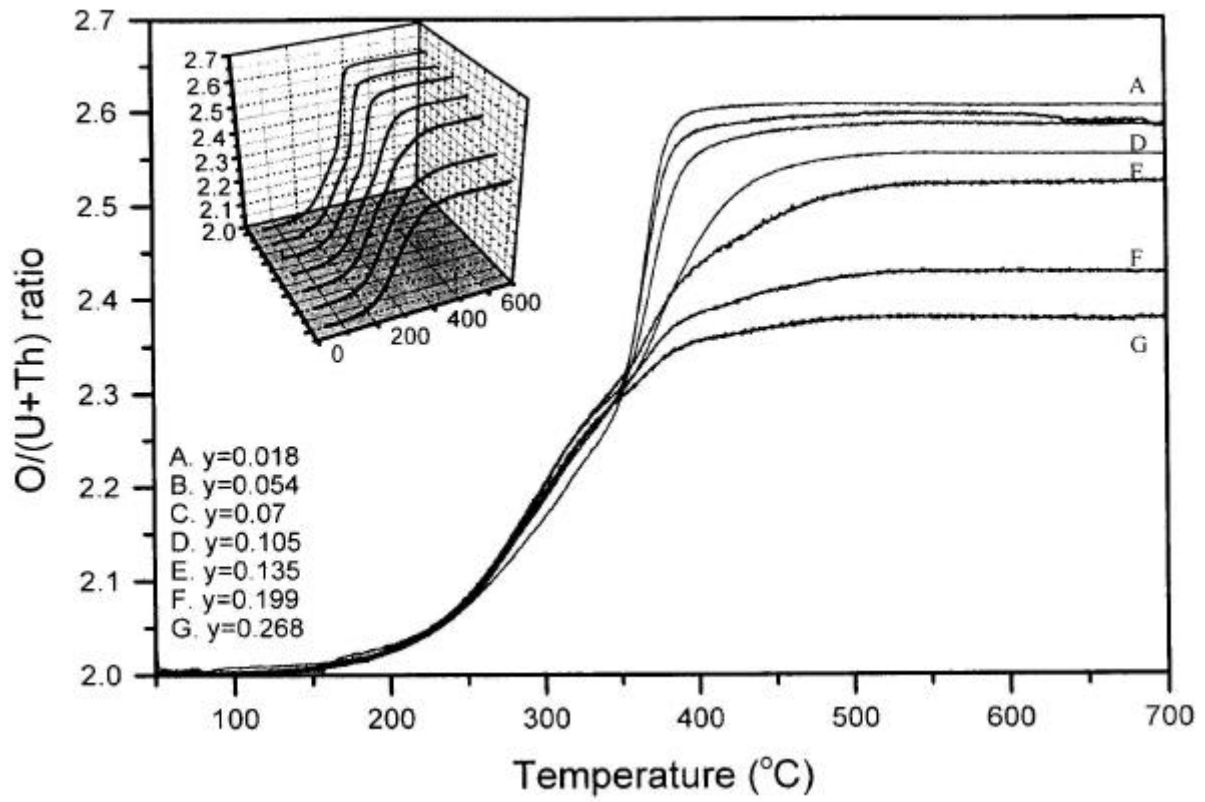


Fig. 1. O/M ratio as a function of temperature during oxidation.

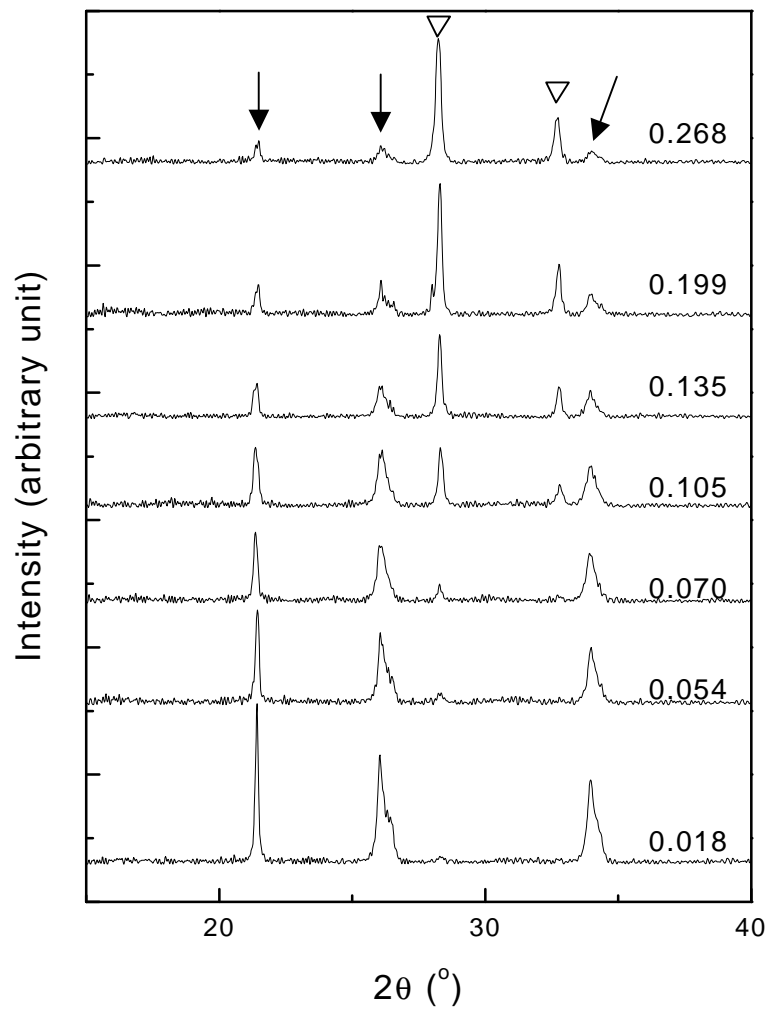


Fig. 2. X - ray diffraction pattern of Th doped UO_2 at $420\text{ }^\circ\text{C}$.
 ∇ : $(\text{U}_{1-y}\text{Th}_y)_4\text{O}_9$, \downarrow : $(\text{U}_{1-y}\text{Th}_y)_3\text{O}_8$