

350~700°C에서 (U,Gd)O₂ 소결체의 공기중 산화 거동

Oxidation Behavior of (U,Gd)O₂ pellets in Air at 350~700°C

김 건식, 양 재호, 강 기원, 김 종헌, 송 근우

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

350~700°C에서 (U_{0.92}, Gd_{0.08})O₂ 및 (U_{0.83}, Gd_{0.17})O₂ 소결체의 공기중 산화거동을 TGA 와 XRD로 연구하였다. UO₂는 온도에 무관하게 포화무게가 약 4wt% 이고 최종상은 U₃O₈ 이다. 그러나 (U,Gd)O₂는 온도가 증가할수록 포화무게가 증가하여 500°C에서 가장 높고, 그 이상 온도에서는 다시 감소한다. 이러한 경향은 Gd 농도가 높을수록 크게 나타난다. 이것은 낮은 온도에서는 Gd가 U₃O₈ 격자에 고용될 때 생기는 격자 변형 에너지를 극복하기 어렵기 때문이며, 높은 온도에서는 같은 산소 분압에서 평형 O/M비가 낮아지기 때문이다.

Abstract

The oxidation of (U_{0.92}, Gd_{0.08})O₂ and (U_{0.83}, Gd_{0.17})O₂ was studied using a thermogravimetric analyzer and an XRD in the temperature range from 350 to 700°C in air. UO₂ was always oxidized to U₃O₈ regardless of oxidizing temperature and U₃O₈ has 4wt% weight gain compared to UO₂. Whereas, in (U,Gd)O₂, the oxidation behavior was different with UO₂. The final phase and saturated weight gain depends on oxidization temperature. The saturated weight gain increases with oxidizing temperature up to 500°C. However, it decreases with temperature above 500°C. In addition, the maximum weight gain obtained at 500°C decreased with increase of Gd contents. Therefore, the final phase at saturated weight gain was changed from M₃O₈ to the mixture of M₄O₉ and M₃O₈ according to its weight gain. It is seems that, in same oxygen partial pressure, the substitution of Gd cation decrease the equilibrium O/M ratio of (U,Gd) thereby enhance the stability of M₄O₉ type cubic phase.

1. 서론

(U,Gd)O₂ 핵연료의 제조 기술은 UO₂ 핵연료의 제조기술을 기초로 하여 개발되었기 때문에 제조 공정이 유사하다[1]. UO₂ 소결체 대량생산 공정에서는 불량 소결체를 재활용하기 위하여 이것을 U₃O₈ 분말로 만들어 UO₂ 분말에 6~15 wt% 혼합해서 사용한다. 이때 첨가되는 U₃O₈ 분말 성질이 소결체의 특성에 영향을 미치므로, 소결체의 산화거동에 대한 연구가 필요하다. 소결체 산화거동 연구 결과는 불량 소결체 재활용 뿐 아니라 사용후 핵연료 저장 등에 활용되기 때문에, UO₂ 산화거동 연구는 40년 동안 많이 수행되었고 산화 기구도 많이 밝혀져 있다[2~4]. 그러나 (U,Gd)O₂ 소결체 산화거동에 대한 연구는 제한적으

로 수행되었으며, 산화기구에 대해서도 분명히 밝혀져 있지 않다. Thomas 등은 (U,Gd)O₂는 UO₂ 보다 M₄O₉ 형태의 상이 안정화되어 포화무게에 도달하여도 M₃O₈ 형태의 상으로 변환되지 않는다고 보고했다[5]. 또 유 길성 등은 이러한 M₄O₉-type 상의 안정화는 Gd 농도에 따라 달라진다고 보고했다[6]. 최근 양 재호 등은 Gd-doping된 소결체의 최종상은 Gd의 농도는 물론이고 산화온도에 따라서도 다르게 나타난다고 보고하였다[7].

본 연구에서는 350~700°C에서 (U_{0.92},Gd_{0.08})O₂ 및 (U_{0.83},Gd_{0.17})O₂ 소결체를 공기 분위기에서 산화중 무게 이득을 TGA로 측정하여 (U,Gd)O₂ 소결체의 산화거동을 UO₂ 와 비교 분석하였다. 또 산화된 분말에 대하여 XRD 분석을 하여 Gd 농도와 산화 온도에 따른 최종상(phase)을 조사하였다.

2. 실험방법

산화 시험용 UO₂ 소결체는 ADU-UO₂ 분말을 3 ton/cm² 압력으로 성형하여 성형체를 만들고 이 성형체를 1700°C 수소 분위기로 4시간 소결하여 제조하였다. (U,Gd)O₂ 소결체는 ADU-UO₂ 분말에 6, 12wt% Gd₂O₃ 분말을 첨가하여 tumbling mixer에서 2시간 혼합 후 ball-milling하였다. 분쇄 분말을 UO₂와 같은 조건으로 성형체를 만들고 소결은 1730°C에서 CO₂/H₂=3% 분위기로 4시간 유지하고 분당 3°C 속도로 냉각하였다. 소결체의 밀도는 UO₂, (U_{0.92},Gd_{0.08})O₂, (U_{0.83},Gd_{0.17})O₂ 각각 97.5, 98.2, 98.1%TD 이며, 결정립 크기는 각각 7.5, 6.2, 6.0μm이다.

산화중 무게 변화 측정은 TGA 방법을 사용하였다. 소결체를 두께 1mm의 disk 형태로 절단하여 Al₂O₃ 용기에 넣어 전기로 내부를 진공 분위기로 만들고, 알곤 기체를 흘려주면서 20°C/min 속도로 측정 온도까지 상승시킨 후 공기를 흘려주었다. 시간에 따른 무게 변화는 micro-balance로 20초 간격으로 연속적으로 측정하였다. 산화 시험은 UO₂ 및 (U,Gd)O₂ 각 시편에 대하여 350°C~700°C 온도 범위에서 50°C 간격으로 수행하였다. 산화시킨 분말은 X-ray 회절 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 UO₂ 소결체의 산화거동

그림 1은 350~700°C에서 UO₂의 산화율을 나타낸 것이다. UO₂의 산화거동은 S자형 곡선을 보여주고 있다. 즉 반응곡선은 산화속도가 초기에는 부드러운 포물선을 유지하다가 선형적으로 증가하는 영역이 존재하며 이 영역이 산화속도가 점진적으로 감소하는 영역이 존재한다. 초기 영역에서 반응속도가 부드러운 포물선을 보이는 이유는 UO₂ 시편 표면에 산소의 흡착과 흡착된 산소의 확산 등으로 인해 UO₂ 표면에 U₃O₈의 얇은 막이 형성되며 일부는 U₃O₈로 변환되는 과정이며, U₃O₈의 얇은 막이 부피팽창으로 인한 크랙이 형성되고 이 크랙을 통해 산소의 침투가 용이하게 되고 반응 면적이 증가하여 반응 속도는 선형적으로 증가하게 된다. 반응의 끝 부분에 반응 속도가 점차 감소하는 것은 U₃O₈으로 반응이 많이 진행된 후 유효반응 면적이 줄어들기 때문이다.

350~500°C 온도 영역에서는 온도가 증가함에 따라 산화 속도가 지수함수로 증가한다.

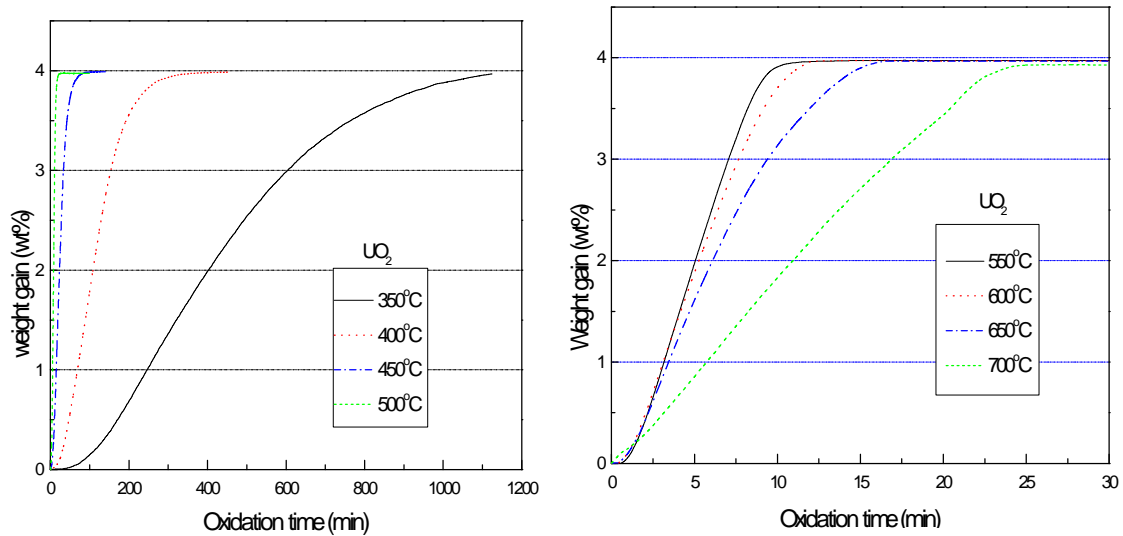


그림 1. UO_2 소결체의 산화거동

UO_2 가 U_3O_8 로 변환($UO_2 \rightarrow UO_{2.667}$)되는 이론적 무게 증가량은 약 4wt%가 되는데, 이 포화 무게에 도달하는 시간은 350°C, 400°C, 450°C, 500°C에서 각각 1200, 300, 75, 28분이다. 그러나 550~700°C에서는 온도가 증가할수록 산화 속도가 감소하여 포화 무게에 도달하는 시간은 550°C, 600°C, 650°C, 700°C에서 각각 10, 12, 16, 25분이다. 350~650°C 온도 영역에서는 포화무게는 약 3.97~3.98%로 비슷하고 700°C에서는 3.93%로 약간 감소한다. 산화시킨 분말의 XRD 분석결과 모든 온도에서 최종상은 U_3O_8 이었다.

3.2 $(U_{0.92}Gd_{0.08})O_2$ 소결체의 산화거동

그림 2는 350~700°C에서 $(U_{0.92}Gd_{0.08})O_2$ 소결체의 산화율을 나타낸 것이다. 산화거동은 UO_2 와 같이 S자형 곡선을 보여주고 있다. 350~650°C에서는 온도가 증가할수록 산화 속도가 증가하다가 700°C에서는 다시 감소한다.

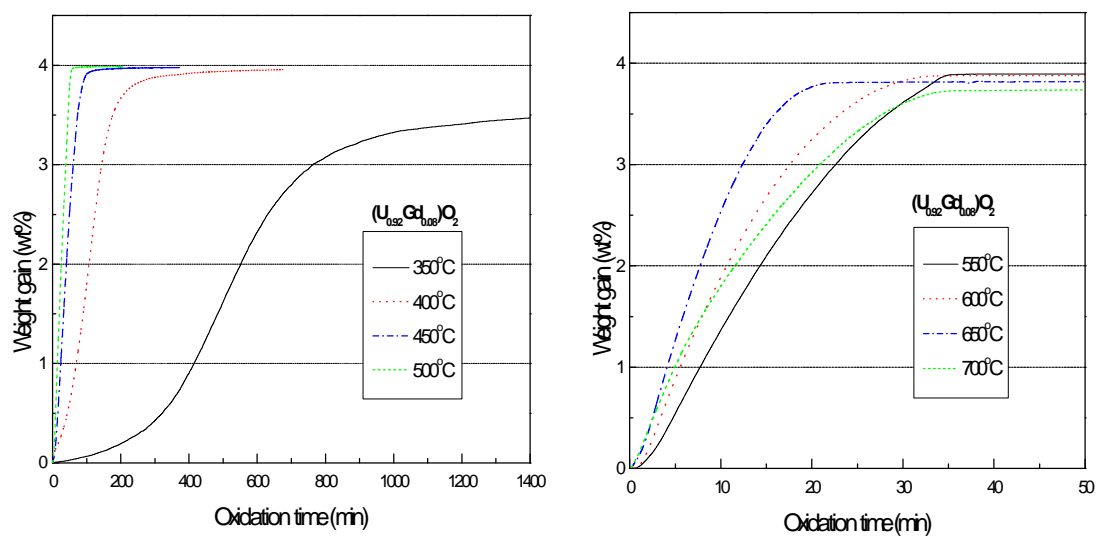


그림 2. $(U_{0.92}Gd_{0.08})O_2$ 소결체의 산화거동

$(U_{0.92}Gd_{0.08})O_2$ 와 UO_2 의 산화거동 차이는 UO_2 소결체는 모든 산화 온도에서 포화 무게가 약 4wt%로 일정한 값을 갖는 반면 $(U_{0.92}Gd_{0.08})O_2$ 소결체는 낮은 온도인 350°C에서는 포화 무게가 3.54wt%로 UO_2 보다 낮고, 400~500°C에서는 UO_2 와 비슷한 3.96~3.98wt%이며, 550°C 이상에서는 온도가 증가할수록 포화무게가 다시 감소하여 700°C에서 3.74wt% 이다.

그림 3(a), (b), (c)에는 $(U_{0.92}Gd_{0.08})O_2$ 소결체를 공기중에서 350°C/25시간, 500°C/3.3시간, 700°C/2시간 산화시킨 분말의 XRD 패턴을 나타내었다. 결과를 보면 350°C에서는 최종상이 M_4O_9 과 M_3O_8 형태의 혼합 상이고, 500°C와 700°C에서는 M_3O_8 형태의 단일 상이며, 700°C에서 M_3O_8 형태의 상 피크 강도는 500°C 경우보다 작다.

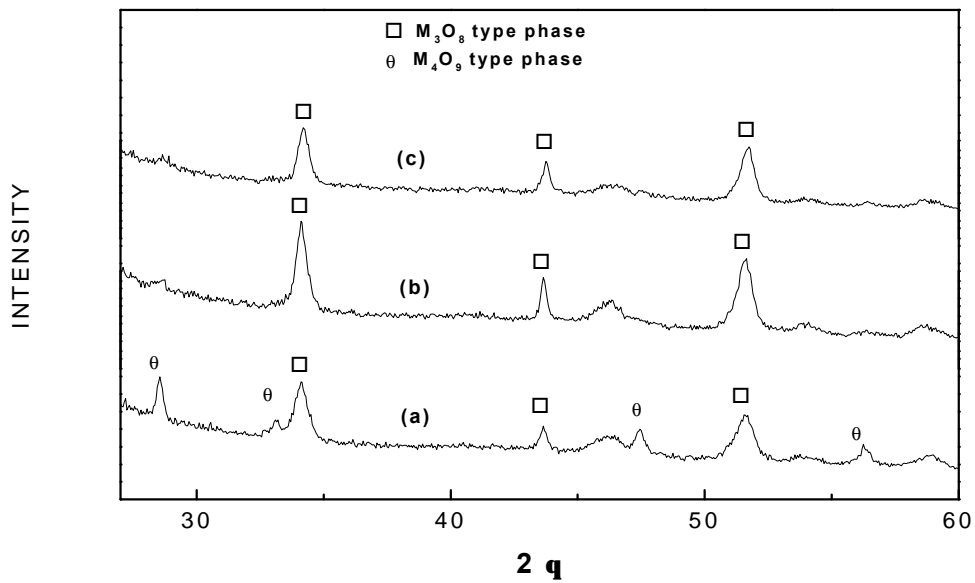


그림 3. $(U_{0.92}Gd_{0.08})O_2$ 소결체 산화 분말의 XRD 패턴.
(a) 350°C/25시간 (b) 500°C/3.3시간 (c) 700°C/2시간.

3.3 $(U_{0.83}Gd_{0.17})O_2$ 소결체의 산화거동

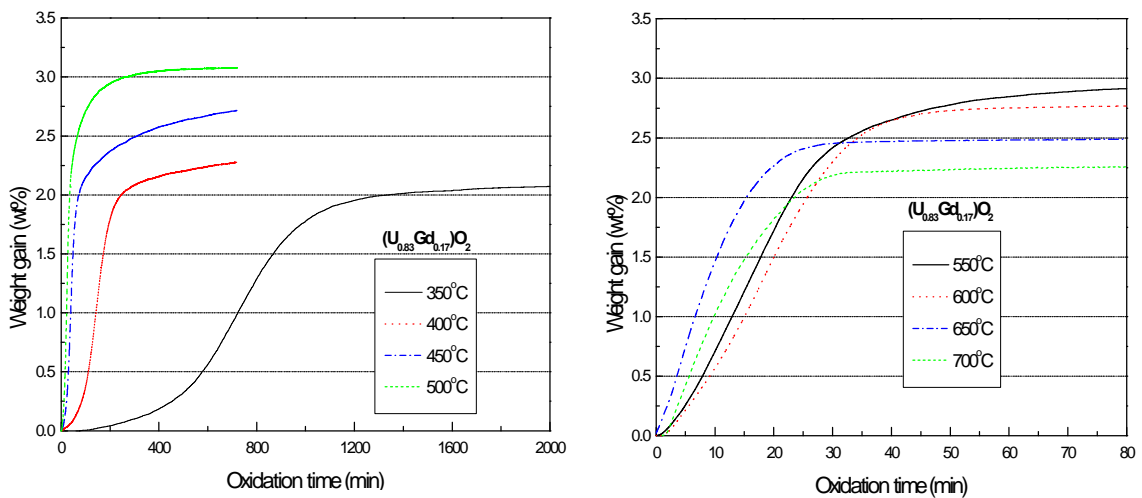


그림 4. $(U_{0.83}Gd_{0.17})O_2$ 소결체의 산화거동

그림 4은 350~700°C에서 $(U_{0.83}Gd_{0.17})O_2$ 소결체의 산화율을 나타낸 것이다. 포화무게는 350~500°C 영역에서는 온도가 증가할수록 포화 무게가 점진적으로 증가하고, 500~700°C 영역에서는 온도가 증가할수록 포화 무게가 다시 감소한다. 그 값은 350°C, 500°C, 700°C에서 각각 2.08, 3.08, 2.35wt%로 UO_2 또는 $(U_{0.92}Gd_{0.08})O_2$ 에 비하여 매우 낮다.

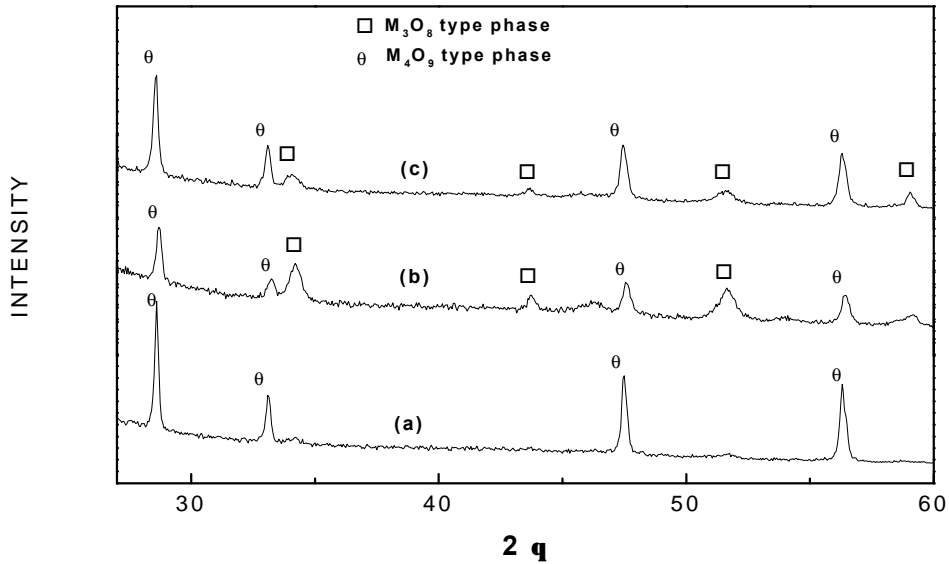


그림 5. $(U_{0.83}Gd_{0.17})O_2$ 소결체 산화 분말의 XRD 패턴
(a) 350°C/35시간 (b) 500°C/12시간 (c) 700°C/1.5시간.

그림 5(a), (b), (c)에는 $(U_{0.83}Gd_{0.17})O_2$ 소결체를 공기중에서 350°C/35시간, 500°C/12시간, 700°C/1.5시간 산화시킨 분말의 XRD 패턴을 나타내었다. 결과를 보면 350°C에서는 최종상이 M_4O_9 형태의 단일 상이고, 500°C와 700°C에서는 M_3O_8 와 M_4O_9 형태의 혼합 상이다. 500°C와 700°C에서의 XRD 패턴을 비교하면, 700°C에서 산화시킨 분말은 500°C에서 산화시킨 분말에 비하여 M_3O_8 형태의 상 분율이 감소하고 M_4O_9 형태의 상 분율이 증가한다.

표 1에는 UO_2 및 $(U, Gd)O_2$ 소결체의 산화 온도에 따른 포화무게와 최종상을 나타내었다.

표 1. UO_2 및 $(U, Gd)O_2$ 소결체의 산화 온도에 따른 포화무게와 최종상

시편 온도(°C)	UO_2		$(U_{0.92}Gd_{0.08})O_2$		$(U_{0.83}Gd_{0.17})O_2$	
	350	3.969	U_3O_8	3.541	$M_3O_8+M_4O_9$	2.080
500	3.975	U_3O_8	3.988	M_3O_8	3.076	$M_3O_8+M_4O_9$
700	3.929	U_3O_8	3.737	M_3O_8	2.353	$M_3O_8+M_4O_9$

UO_2 는 및 $(U, Gd)O_2$ 소결체의 포화 무게는 산화시킨 분말의 최종상과 관련이 있다. UO_2

는 모든 온도 영역에서 포화 무게가 3.93~3.99wt% 범위이므로 산화시킨 분말은 U_3O_8 로 된다. $(U_{0.92}Gd_{0.08})O_2$ 는 350°C 에서 포화 무게가 3.54wt% 이고 다른 온도에서는 3.73wt% 이상이므로, 350°C에서 산화시킨 분말은 M_3O_8 와 M_4O_9 형태의 혼합 상이며, 다른 온도에서 산화시킨 분말은 M_3O_8 형태의 상이다. 그리고 $(U_{0.83}Gd_{0.17})O_2$ 는 350°C 에서 포화 무게가 2.08wt% 이고 다른 온도에서는 2.35wt% 이상이므로, 350°C에서 산화시킨 분말은 M_4O_9 형태의 상이며, 다른 온도에서 산화시킨 분말은 M_3O_8 와 M_4O_9 형태의 혼합 상으로 존재한다.

$(U, Gd)O_2$ 는 UO_2 와 다르게 포화 무게와 산화시킨 분말의 최종상이 산화 온도에 따라 달라 지게되는데, 그 이유는 평형상태에서는 U_3O_8 격자내에 Gd 고용이 불가능하므로 Gd가 고용되어 있는 UO_2 의 경우 M_3O_8 로의 산화에 저항성을 가진다. 비교적 높은 온도에서는 고용된 Gd에 기인한 M_3O_8 격자변형 에너지의 증가를 극복하고 M_3O_8 형태로 산화가 가능하지만, 온도가 낮은 경우에는 격자변형 에너지를 극복하지 못하기 때문에 M_3O_8 의 격자로 산화되지 못하여 M_4O_9 형태의 상으로 존재하게 된다.

또 높은 온도 (500°C 이상)에서 $(U, Gd)O_2$ 는 산화 온도가 증가할수록 포화 무게가 감소하는 이유는, 온도가 증가할수록 같은 산소 분압에서 평형 O/M 비가 감소하기 때문이다.

4. 결론

UO_2 는 온도에 무관하게 포화무게가 약 4wt% 이고 최종상은 U_3O_8 이다. 그러나 $(U, Gd)O_2$ 는 온도가 증가할수록 포화무게가 증가하여 500°C에서 가장 높고, 그 이상 온도에서는 다시 감소한다. 이러한 경향은 Gd 농도가 높을수록 크게 나타난다. 이것은 낮은 온도에서는 Gd가 U_3O_8 격자에 고용될 때 생기는 격자 변형 에너지를 극복하기 어렵기 때문이며, 높은 온도에서는 같은 산소분압에서 평형 O/M비가 낮아지기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] R.B. McLees, Siemens powder corporation-report (EMF-1502P), (1992)
- [2] M.J. Bannister et al. J. Nucl. Mater., 26 (1968) 174
- [3] K.S. Kim et al. J. Korean Nucl. Soc. 29 (1997) 93
- [4] R.J. McEachern et al. J. Nucl. Mater., 254 (1998) 87
- [5] L.E. Thomas et al. J. Nucl. Mater., 201 (1993) 310
- [6] G.S. Yoo et al. J. Nucl. Mater., 277 (2000) 325
- [7] J.H. Yang et al. "10th Symposium on Thermodynamics of Nuclear Materials" Canada, (2000) 70