'2001 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

비화학양론 UO_{2+x}와 $(U,Gd)_{2+x}$ 산화물 핵연료의 열전도도

Thermal Conductivity of Nonstoichiometric UO_{2+x} and $(U,Gd)_{2+x}$

양재호, 김건식, 강기원, 송근우, 김종헌

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

UO_{2+x} 소결체 및, 각 각 6wt% Gd_2O_3와 12wt% Gd_2O_3가 치환된 $(U,Gd)O_{2+x}$ 소결체에서 O/M비의 변화에 따른 열전도도의 온도 의존 관계를 분석하였다. 열전도도는 각 온도에서 laser flash 방법으로 측정된 열확산도와 시편의 밀도, 그리고 비열을 곱하여 얻었다. UO_{2+x} 시편에서 nonstoichiometry x가 증가함에 따라 열전도도는 전체 온도에서 감소한다. 이종원자인 Gd가 치환된 $(U,Gd)O_{2+x}$ 시편의 경우, 같은 O/M비를 가질 때 치환량의 증가에 따라 저온에서의 열전도도는 크게 감소한다. 그러나 고온으로 갈수록 열전도도의 감소폭은 크게 줄어들어 600℃ 이상의 온도 영역에서는 치환량에 따른 열전도도의 감소는 거의 없다. 그러나 같은 치환량에서 O/M비에 따른 열전도도의 변화를 보면 UO_{2+x}의 경우와 마찬가지로 높은 온도까지 열전도도의 감소가 일어난다. 이종원자인 Gd 치환량의 증가는 phonon-point defect간의 충돌을 증가시키는 반면에 O/M비의 증가는 대칭성이 국부적으로 다른 defect cluster의 양을 증가시켜 phonon 부정합에 의한 phonon-phonon 충돌을 증가시킨다. Phonon-defect간의 충돌은 온도에 무관하고 phonon-phonon 충돌은 온도 증가에 따라 증가하므로 이종원소와 O/M비가 동시에 변하는 시편의 경우 저온에서는 이종원소의 치환량이 고온에서는 O/M비의 증가량이 전체적인 열전도도의 감소를 지배한다.

Abstract

The thermal conductivity of hyperstoichiometric UO_{2+x} and $(U,Gd)O_{2+x}$ decreases with increasing O/M ratio in the temperature range between 20℃ to 1400℃. In the hyperstoichiometric $(U,Gd)O_{2+x}$, Gd substitution for U significantly lowered the thermal conductivity at low temperatures below 600℃. However, thermal

conductivities were found to be approximately the same in the temperature range of 600℃ to 1400℃ regardless of the contents of Gd cation. The substituted Gd cations act as a scattering site for thermal phonon propagation. The phonon-defect scattering probability only depends on the Gd content. On the other hand, the increase of x in $(U,Gd)O_{2+x}$ increases the (2:2:2) type defect clusters. These defect clusters change the local symmetry of $(U,Gd)O_{2+x}$ and thereby increase the phonon-phonon collision. The phonon-phonon collision probability increases with temperature. Therefore, Gd substitution dominates the thermal conductivity diminution in low temperature region and nonstoichiometry x does in high temperature region in hyperstoichiometric $(U,Gd)O_{2+x}$.

1. 서론

산화물 핵연료의 핵분열에 의해 발생하는 열의 전달로 발전을 하는 원자력 발전의 경우 안전하고 효율적인 원자로 설계를 위해 핵연료에 대한, 온도와 연소 시간에 따른 열전도도의 정량적인 정보가 필수적이다. 원전 기술의 발달에 따른 경제적인 요구와 환경적인 요구에 의해, 중성자 흡수제를 함유한 산화물 핵연료나 첨가제를 이용하여 다양한 목적으로 개량된 산화물 핵연료들이 개발되고 있다. 또한 원자로에 장입된 소결체들은 연소 중에 발생하는 핵분열 생성물들이나 연소도에 따른 소결체의 조직 변화로 인해 초기 UO_2 소결체와는 다른 물리적인 성질을 가지게 된다. 그러므로 다양한 첨가제가 함유된 UO_2 산화물 핵연료에서의 열전도도의 변화와 연소 시간에 따른 핵분열 생성물의 양에 따른 열전도도 특성의 변화를 모두 알고 있어야 안전하고 효율적인 운전을 할 수 있다. 이종원자의 치환이나 O/M비의 변화에 따른 열전도도의 변화에 대한 자료는 원자력 분야 선진 기술국의 연구자들에 의해 비교적 많은 축적이 이루어졌으며, 최근에는 오랜 기간 연소 시 발생하는 소결체 시편의 조직 변화에 따른 국부적인 열전도도의 변화에 대한 연구결과도 활발하게 발표되고 있다[1-5,9-16]. 그러나 소결체의 제조 공정이나 노내 조사환경 등 여러 물리적인 환경의 변화에 따라 소결체의 열전도도의 온도 의존도 다양한 변화를 보이고 아직까지 이러한 변화를 정량적으로 예측할 수 있는 이론이 정립되지 않고 있다. 본 연구에서는 실험실의 소결 공정으로 제조된 순수 UO_2와 중성자 흡수재인 Gd 가 고용된 UO_2 소결체에서의 O/M비에 따른 열전도도를 측정한 결과를 소개하고자 한다. 직접 측정된 다양한 조성의 온도에 따른 열전도도 값은 기존에 발표된 자료들과 함께 다양한 환경에서 산화물 핵연료의 열전도도의 정량적인 변화를 예측할 수 있는 기본 자료로 뿐만 아니라 핵연료 설계 시 유용한 자료로 이용될 수 있으리라 기대된다.

2. 실험방법

(1) 소결체 제조

열전도도 측정은 O/M비가 다른 4 종류의 UO_2와 각각 세 O/M 비를 가진 UO_2-6wt%Gd_2O_3, UO_2-12wt%Gd_2O_3 등 총 10 종류의 소결체에 대해 행하였다. 열전도도 측정을 위한 소결체는 ADU 공정으로 제조한 UO_2 분말과 이 분말에 6, 12wt% Gd_2O_3 분말을 첨가하여 제조하였다. Gd를 함유한 경우 혼합 분말을 tumbling mixer에서 2시간 혼합 후 ball-milling한 분말을 사용하였다. 성형체는 분말을 die에 장입하고 3ton/cm^2 압력으로 성형하여 제조하였다. 소결은 1700°C에서 수소기체 분위기로 4시간 하였다. 특히 Gd 함유 소결체는 Gd의 완전 고용을 위해 소결 후 1650°C에서 수소와 이산화탄소 혼합기체; $CO_2/H_2=0.3$ (ΔG = -275kJ/mol) 분위기로 20시간 동안 열처리하였다.

(2) O/M비 조절

시편의 O/M비 조절은 평형 산소 분압에서의 O/M비 측정 결과를 이용하여 1300℃, CO/CO_2 혼합가스 분위기에서 행하였다. 얻어진 시편은 열처리동안 변화한 무게 변화를 측정하여 다시 O/M비의 변화를 확인하였다. 열처리를 통해 얻어진 시편은 노 내에서 서서히 냉각되므로 평형 상태로 존재하며 이 때 소결체는 UO_{2+x}상과 U_4O_9상이 공존한 상태가 된다. 이 경우 정확한 O/M비의 변화 양상을 측정할 수 없다. 단일 UO_{2+x}상을 만들기 위해 열처리 시편을 두께 1mm, 지름 10mm의 원판 형태로 가공한 후 내부가 진공 상태인 석영 앰플 내에 넣어 1000℃에서 충분한 시간동안 열처리 한 후 수냉하여 고온의 UO_{2+x} 상이 상온에서 존재하도록 하였다. 수냉 전과 후의 상 분석은 X-선 회절을 이용하였고 이를 통해 단일 UO_{2+x}상 여부를 확인하였다

(3) 측정 및 분석

열전도도(κ)는 열확산도(α)와 다음의 관계식을 가진다.

$$k = a C_p r \qquad (1)$$

여기서 C_p는 열용량, ρ는 밀도를 나타낸다. 따라서 열전도도는 열확산도를 측정하고 열용량을 측정하면 알 수 있다. 열용량은 Lucuta[12]등이 실험한 결과를 이용하였다. 열확산도는 그림 1과 같은 구조를 가진 장치를 이용하여 laser-flash 방법을 통해 측정하였다. Laser가 입사되는 뒤쪽 면의 온도가 최대값으로 포화되는 시간 t의 1/2을 측정하여 열확산도를 측정하게 된다 (식2). 여기서 L은 시편의 두께이다.

$$a = \frac{w}{p^2}\frac{L^2}{t_{1/2}} \qquad (2)$$

식 1로 얻어진 열전도도는 같은 종류의 시편이라도 밀도에 따라 다른 값을 가지므로 소결체가 가진 밀도에 따른 값을 보상할 필요가 있다[6]. 밀도 변화에 따른 열전도도의 변화는 다음과

같으며

$$k = k_{TD}\left(1 - b\left(1 - \frac{r}{r_{TD}}\right)\right) \quad (3)$$

본 실험에서는 95%TD로 환산한 열전도도를 나타내었다. 식 3에서 β는 실험적인 상수값이며, 본 연구에서는 $\beta = 2.58 - 0.58 \times 10^{-3} T$의 수식(Notley와 McEwan[13])을 이용하여 각 온도에서의 값을 계산히여 사용하였다.

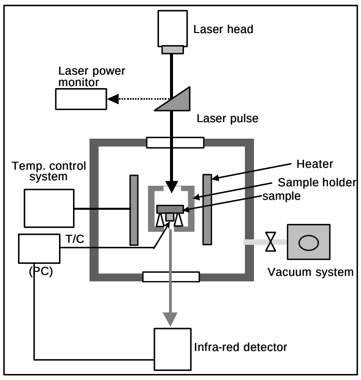
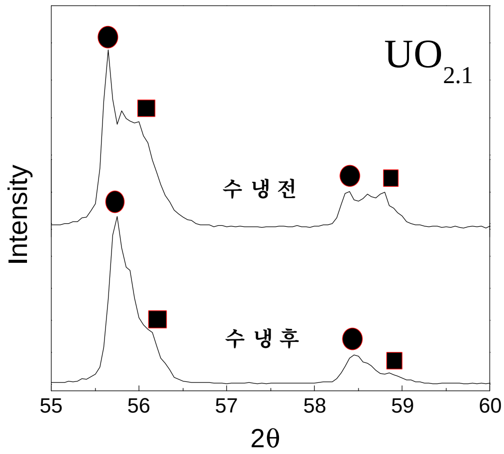


그림 1. 열확산도 측정장치 개략도

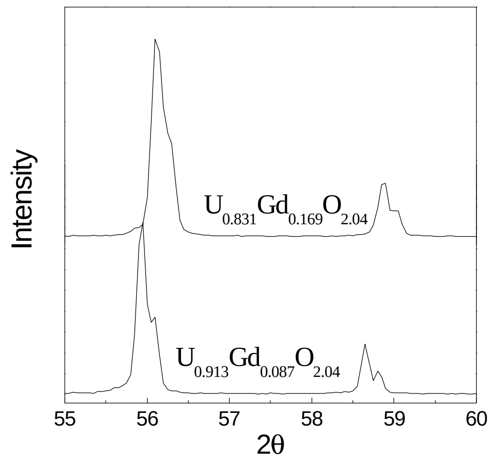
3. 실험결과 및 토론

(1) 단일 UO_{2+x} 상으로 이루어진 측정용 시편을 위한 열처리

열전도 측정에 사용된 시편의 종류는 표 1에 정리하였다. O/M비는 소결체의 열처리 전과 열처리 후의 무게 변화로부터 계산된 값이다. U-O 이원계 상태도에서 hyperstoichiometric UO_{2+x}은 상온에서 UO_{2+x}상과 U_4O_9상으로 존재한다. 따라서 상온에서 UO_{2+x}상을 유지하기 위해서는 고온에서 열처리한 후 상온으로의 급랭을 필요로 한다.



(a)



(b)

그림 2. 진공에서 열처리 후 수냉된 시편들의 X-선 회절 도형

(a) $UO_{2.1}$ **시편에서 수냉 전과 후의 X-선 회절 도형의 변화** (b) $(U,Gd)O_{2.04}$

표 1. 열전도도 측정 시편의 종류와 O/M비

조 성	UO_{2+x}	UO_2+6wt%Gd_2O_3	UO_2+12wt%Gd_2O_3
O/M비	2.0, 2.035, 2.07, 2.1	2.0, 2.015, 2.04	2.0, 2.01, 2.04

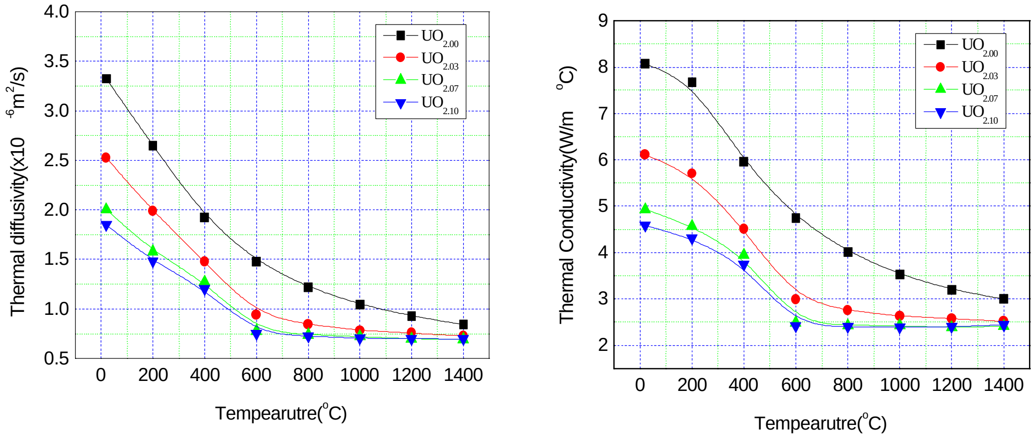
그림 2(a)는 2.1로 O/U비가 조절된 소결체를 진공의 quartz ample에 넣은 후 1000℃에서 10시간동안 열처리하여 수냉시키기 전과 후에서의 상온 X-ray 회절 도형을 보인다. 수냉 열처리 전의 시편에는 UO_{2+x} 상보다 격자상수가 작고 결정성이 매우 떨어지는 ■로 표시된 제 2 상이 상당량 존재함을 알 수 있다. 이 상은 상태도에서 예측된 데로 U_4O_9상과 관계된 것으로 보인다. 그러나 수냉 열처리 후의 소결체 시편은 존재하던 ■로 표시된 제 2 상이 수냉 전 시편보다 상당히 적어지며 이와 함께 ●로 표시된 UO_{2+x}상의 O/M비 증가로 격자상수가 감소하여 회절면의 각도도 고각 쪽으로 이동됨을 볼 수 있다. 따라서 수냉으로 얻어진 시편의 경우 O/M비 변화에 따른 열전도도 변화 양상을 신뢰성있게 나타내리라 생각된다. Gd가 첨가된 UO_{2+x}시편의 경우에는 O/M비가 커져도 제 2상의 존재를 거의 발견할 수 없다.

(2) 열전도도 측정 결과

1) UO_{2+x} 소결체

그림 3(a)와 3(b)는 각각 온도와 nonstoichiometry x의 변화에 따른 UO_{2+x}의 열확산도와 열전도도의 변화를 나타낸 것이다. 각 조성의 열전도도는 모두 95%TD에서의 값으로 표준화하여 나타내었다. 소결체의 밀도는 $UO_{2.0}$ 시편은 95.5%TD이며 나머지 시편들은 평균 96.5%TD의 밀도를 가진다. O/U 비가 증가할수록 열확산도와 열전도도는 감소한다. Nonstoichiometry의 증가에 따른 열전도의 감소는 잉여 산소의 증가에 따른 defect cluster의 증가가 thermal phonon의 진로를 방해하는 요인으로 작용하기 때문이라고 해석할 수 있다. 그러나 nonstoichiometry의 증가가 어떤 형태로 thermal phonon의 진로를 방해하며 어떤 물리적인 의미를 가진 수식적 표현으로 정량화 할 수 있는가에 대해선 아직 알려지지 않았다. 단지 Goldsmith[14]등과 Hobson[15]등은 O/M비의 증가와 온도의 증가에 따라 변화하는 열전도도 곡선을 $\hat{e} = (a + bT)^{-1}$ 의 식에 적용시켜 a와 b값이 O/M 비에 따라 어떻게 변화하는지에 대한 실험적인 값을 구하였다. 이들에 따르면 O/M비의 증가에 따라 a의 값이 증가하게 되며 따라서 낮은 온도에서는 O/M비의 변화에 따른 값의 차이가 커지며 높은 온도에서는 값의 차이가 줄어드는 결과를 얻었다. 우리가 얻은 O/M비의 변화에 따른 열전도도의 변화 곡선도 유사한 양상을 보인다.

UO_{2+x}에서의 x의 변화가 열전도도의 온도 의존에 미치는 영향에 대해서는 현재까지도 실험적으로 정해진 결과로 예측할 수밖에 없지만 물리적인 의미는 phonon propagation의 관점에서 다음과 같이 설명할 수 있다. O/U비가 증가함에 따라 UO_2 격자에는 (2:2:2) type defect cluster가 형성되게 되며 그 개수도 증가하게 된다. 생성된 defect cluster는 우선 U^{5+}나 산소 공공과 같은 점 결함을 발생시켜서 phonon-defect 충돌의 증가에 따른 열전도도 감소를 유발시킨다. 그러나 열전도도를 감소시키는 더욱 주된 요인은 defect cluster의 local symmetry 변화에 따른 phonon-phonon 충돌의 증가이다. (2:2:2) defect cluster가 생성된 영역의 local symmetry는 UO_2의 격자 구조와는 다른 형태를 가진다. 이 cluster를 독립된 하나의 격자로 본다면 UO_2 격자 진동 mode와 cluster 격자진동 mode는 완전히 다른 양상을 보이게 된다. 따라서 defect cluster 주위에서는 격자 부정합에 기인한 phonon-phonon 충돌 (U-process)이 일어날 확률이 증가하게 된다. O/U 비의 증가는 defect cluster 양의 증가를 의미하므로 phonon-phonon 충돌이 증가하게 되고 열전도도는 감소한다. UO_{2+x}에서의 x의 증가에 따른 열전도도의 감소에 대한 정량적인 표현은 phonon-phonon 충돌의 relaxation time $\tau^{-1}(\omega) \propto B\omega^2$에서 온도에 대한 1차 함수로 표현되는 B에 nonstoichiometry x의 함수 관계도 함께 표현한다면 O/U비에 따른 열전도도의 의존 관계를 물리적인 의미를 가지는 수식으로 표현할 수 있으리라 생각된다



(a) (b)

그림 3. UO_{2+x}에서 x 의 변화에 따른 열확산도 및 열전도도의 변화

(a) 열확산도 (b) 열전도도

O/M비가 증가한 시편의 온도에 따른 열전도도 곡선을 보면 약 600℃ 근처에서 열전도도 감소의 기울기가 급격하게 변화하는 것을 볼 수 있다. 열전도도 곡선의 기울기 변화는 $\hat{e} = (a+bT)^{-1}$ 의 식으로 설명되지 않는다. 다른 연구자들이 측정한 결과에서도 이러한 현상이 관찰되며 이유는 hyperstoichiometric UO_{2+x}상 내에 U_4O_9상이 존재하기 때문이다. 높은 O/M비를 가진 시편일수록 고온으로부터의 수냉에도 불구하고 소결체 내에 U_4O_9상이 어느 정도 존재하고 있다. UO_{2+x}상과 U_4O_9상으로 분리되었던 소결체 시편은 600°C 근처에서 UO_{2+x}의 단일상으로 상변태가 일어나게 되는데 이때 UO_{2+x}의 기저상의 O/M비가 증가함에 따라 소결체 시편의 열전도도가 급격히 감소하게 된다. 열전도도 측정시 저온에서 생성되는 U_4O_9상을 완전히 배제시킬 수 있는 방법은 현재로서는 보고되지 않고 있다. 따라서 600℃이하의 온도에서 측정된 열전도도 결과는 nonstoichiometry x와 열전도도의 상관 관계를 정확하게 나타내지 않으며, 오히려 600°C이상의 온도에서 측정된 열전도도 곡선을 $\hat{e} = (a+bT)^{-1}$ 의 식에 적용하여 외삽시킨 값으로부터 저온에서의 열전도도와 nonstoichiometry x의 관계를 유추하는 것이 적절하다.

2) $(U_{1-y}Gd_y)O_{2+x}$ 소결체

UO_{2+x} 소결체에서 O/U비에 따른 열전도도의 변화는 주로 국부적인 대칭성이 다른 defect cluster로

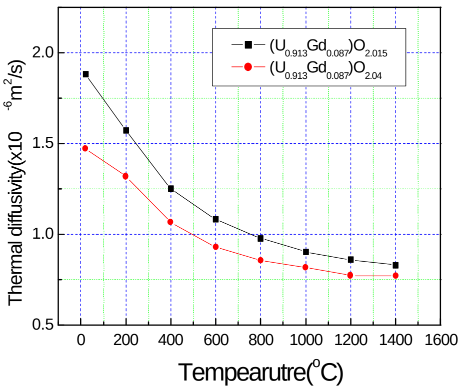
인한 phonon 부정합에 그 원인이 있다. 반면에 U양이온 자리에 Gd가 치환된 $(U_{1-y}Gd_y)O_{2+x}$ 소결체는 O/M비의 변화에 따른 defect cluster의 생성 외에도 격자 내에 서로 다른 질량과 크기를 가진 이종원자가 치환됨에 따른 phonon-defect간의 충돌에 의한 열전도도의 감소 효과가 더하게 된다. Klemens[7,8]가 제안한 이종 원자가 치환된 경우 열전도도의 변화 식에서 보면 phonon propagation의 relaxtation time의 역수는 치환량에 선형적으로 비례하며 온도와는 무관한 값을 가진다. Phonon-phonon 충돌과 phonon-defect 충돌이 함께 존재하는 경우 저온에서는 phonon-defect간의 충돌이 열전도도 감소를 지배하는 요인이 되지만 고온으로 갈수록 phonon-phonon간의 충돌 효과가 커지므로 이종원자 치환에 의한 열전도도 감소는 주로 저온의 영역에서 영향을 주게 된다.

그림 4는 Gd 양이온이 각각 8.7at%와 16.9at%가 치환된 $(U,Gd)O_{2+x}$에서 O/M비와 온도에 따른 열확산도와 열전도도 변화를 나타낸 그림이다. 열확산도와 열전도도는 95%TD로 표준화된 값이다. 열전도도의 표준화 식은 식 3에 나타냈으며 식 1과 식 3으로부터 열확산도의 95%TD 표준화는 다음 식과 같이 유도된다.

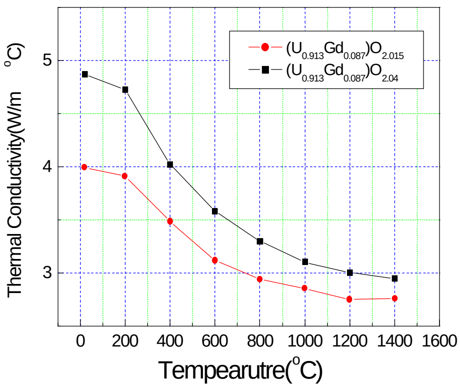
$$a_{95\%} = a\left[1-0.05b\left(\frac{r}{r_{TD}}\right)\right] \Big/ \left[\left(1-0.05\left(\frac{r}{r_{TD}}\right)\right)(0.95)\right] \qquad \text{식 4}$$

전체적인 열확산도와 열전도도의 값은 치환원소의 양이 많아질수록 낮아지며 같은 조성의 Gd가 치환된 시편은 O/M비가 높아질수록 열전도도가 감소하며 그 감소 폭은 높은 온도영역까지 지속된다. O/M비의 변화에 따른 열전도도 곡선은 UO_{2+x} 시편과 큰 차이가 없다. 그러나 높은 O/U비를 가진 UO_{2+x}시편의 경우 600℃ 부근에서 열전도도가 급격하게 감소하는 현상을 보이는데 반해 Gd가 치환된 시편은 상온 값을 제외하면 열전도도의 불연속적인 감소를 보이지 않는다. 이러한 이유는 같은 3+가 Gd 양이온이 치환된 시편은 같은 O/M비를 가져도 UO_{2+x}상 보다 환원상이 안정하기 때문이다.

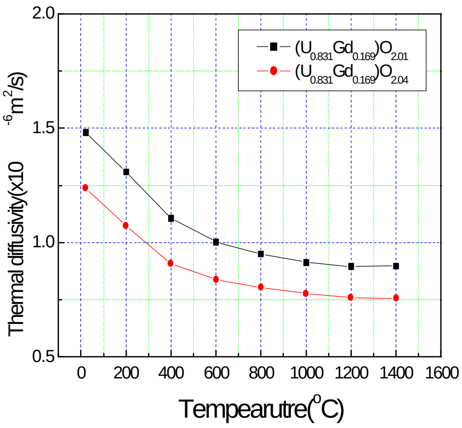
그림 5는 O/M비는 유사하고 치환 조성이 다른 시편들의 온도에 따른 열확산도와 열전도도의 변화를 함께 나타낸 그림이다. 이종원자의 치환량이 많아질수록 저온에서의 열확산도와 열전도도는 크게 감소하지만 고온으로 갈수록 차이가 줄어들어 1400℃ 부근에서는 치환량에 따른 열전도도의 감소가 거의 존재하지 않는다. 이러한 사실은 순수한 치환 원소 효과는 저온에서의 열전도도 감소에만 영향을 주며 국부적인 격자 구조의 변화에 의한 phonon 부정합이 고온에서의 열전도도 감소에 주된 영향을 주는 것을 다시 확인할 수 있다. 따라서 이종원자의 치환과 산화가 동시에 존재하는 시편에서의 열전도도의 정량적인 표현을 위해서는, Hirai[9-11] 등이 산화도의 증가를 단순히 U^{5+}와 산소 점 결함들의 증가로 가정했던 것과는 다른 산화도에 따른 phonon-phonon 충돌의 효과를 정량화해야지 만 정확한 예측이 가능할 것으로 본다.



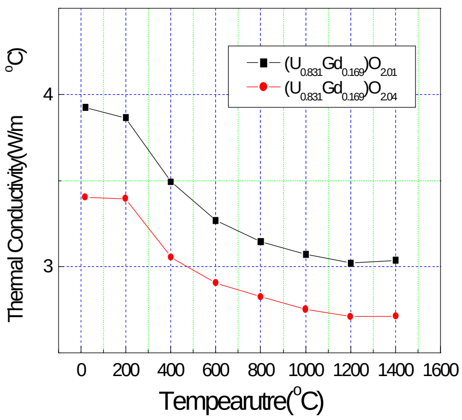
(a)



(b)



(c)

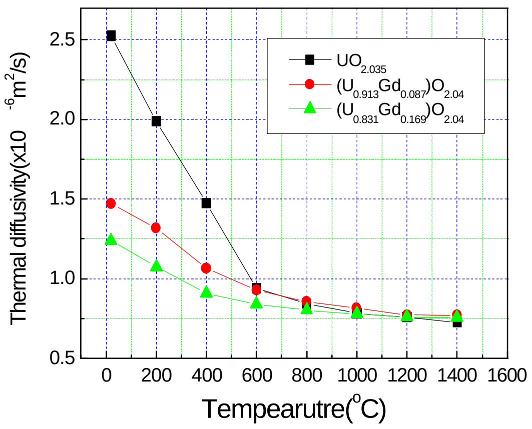


(d)

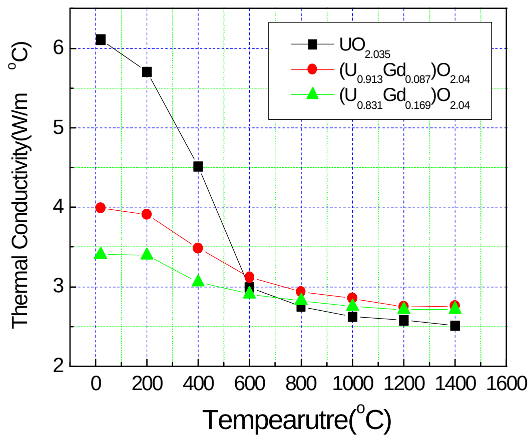
그림 4. $(U,Gd)O_{2+x}$**에서 Gd치환 농도와 O/M비의 변화에 따른 열확산도와 열전도도의 온도 의존곡선**

(a) $U_{0.917}Gd_{0.083}O_{2+x}$ **의 열확산도** (b) $U_{0.917}Gd_{0.083}O_{2+x}$ **의 열전도도**

(c) $U_{0.831}Gd_{0.169}O_{2+x}$ **의 열확산도** (d) $U_{0.831}Gd_{0.169}O_{2+x}$ **의 열전도도**



(a)



(b)

그림 5. 유사한 O/M비를 가진 시편에서의 이종 원소 치환량에 따른 열확산도 및 열전도도의 온도 의존 곡선

(a) **열확산도** (b) **열전도도**

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음

참고 문헌

[1] Ainscough, J.B.(1972), Springfields Nuclear Power Development Laboratories.

[2] Washington, A.B.G.(1973), UKAEA report TRG R-2236(D)

[3] Brandt, R., Haufler, G., & Neuer, G. (1976), Thermal conductivity and emittance of Solid UO_2. West Lafayette, IN:CINDAS Pudue Univ.

[4] Killeen, J.C. (1980) J. Nucl. Mater., 92, 136-140

[5] Martin, D.G. (1982) J. Nucl. Mater., 110, 73-94

[6] Loeb, A.L. (1954) J. Am. Ceram. Soc., 37, 96-99

[7] Klemens, P.G. (1955) Proc. Phys. Soc., A68, 1113-1128

[8] Klemens, P.G. (1960) Phys. Rev., 119, 507-509

[9] Hirai, M. & Ishimoto, S. (1991) J. Nucl. Sci. & Tech., 28, 995-1000

[10] Amaya, M. & Hirai, M. (1997) J. Nucl. Mater., 246, 158-164

[11] Amaya, M., Hirai, M., Kubo, T., & Korei, Y. (1996) J. Nucl. Mater., 231, 29-33

[12] Lucuta, P.G., Matzke, Hj. & Verrall, R.A. (1995) J. Nucl. Mater., 223, 51-60

[13] Notley, M.J.F. and McEwan, J.R., Nucl. Appl. Technol. 2(1966) 117

[14] Goldsmith, L.A. and Douglas, J.A.M,, J. Nucl. Mater. 47 (1973) 31

[15] Hobson, I.C., Taylor, R. and Ainscough, J.B., J. Phys. D: Appl. Phys., 7(1974) 1003

[16] Minato, K., et al., J. Nucl. Mater., 288 (2001) 257