

수소 분위기에서 U₃O₈ 및 (U,Gd)₃O₈ 분말의 환원거동

김 건 식*, 양 재 호, 강 기 원, 이 영 우 송 근 우, 정 연 호
 한국원자력연구소 경수로연료개발부 keons@kaeri.re.kr

1. 서론

높은 산소분압 영역에서 Gd 산화물과 U 산화물 사이의 상 반응에 대한 연구는 여러 연구자에 의해 수행되었다[1-3]. 이들은 UO_{2+x}에서 x가 증가할수록 Gd 양이온 고용도가 감소하여 U₃O₈ 상에는 고용도가 전혀 없다고 보고하였다. U₃O₈상에 Gd 원소가 고용되지 못하는 것은 열역학적 평형상태에서 이루어 질 수 있다. 그러나, 통상적인 산화공정 조건(350~700°C, 공기분위기)에서는 불안정한 (U,Gd)₃O₈ 고용체가 형성된다. 이러한 불안정한 (U,Gd)₃O₈은 격자내에 큰 변형에너지가 형성된다[4,5]. (U,Gd)₃O₈에 형성되는 격자 변형에너지가 환원에 미치는 영향을 조사하기 위하여 U₃O₈ 와 (U,Gd)₃O₈ 분말의 환원 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

UO₂ 소결체는 ADU-UO₂ 분말을 사용하여 1700°C 수소분위기에서 4시간 소결하여 제조하였다. (U,Gd)₂O₇ 소결체는 ADU-UO₂ 분말에 6% 및 10% Gd₂O₃ 분말을 첨가하여 분쇄하였다. 분쇄분말을 성형하고 1730°C의 CO₂/H₂=0.03 분위기에서 4시간 소결하여 제조하였다. Gd 소결체의 최종조성은 각각 (U_{0.913}Gd_{0.087})O₂ 및 (U_{0.858}Gd_{0.142})O₂ 이다. 두 종류의 Gd 소결체에 대한 X-선 회절 분석결과 모두 완전한 고용계를 이룬다.

UO₂ 및 (U,Gd)₂O₇ 소결체를 475°C 공기 분위기에서 4시간 동안 산화하여 U₃O₈ 및 (U,Gd)₃O₈ 분말을 제조하였다. 이때 산화에 의한 무게 변화는 TGA 이용하여 측정하였고, 산화 후의 분말의 형상은 SEM으로 관찰하였다. 또, XRD를 통하여 분말에 존재하는 상을 분석하였다.

환원에 의한 무게변화는 TGA방법으로 측정하였다. U₃O₈ 및 (U,Gd)₃O₈ 분말 300mg을 Al₂O₃ 용기에 담아 전기로 내부를 진공분위기로 만들고, 알곤 기체를 흘려주면서 20°C/min 속도로 측정 온도까지 상승시킨 후 분당 100cc의 건조 수소를 흘려주면서 시료의 무게변화를 연속적으로 측정하였다

3. 결과 및 고찰

3. 1. 등온 조건에서의 U₃O₈의 환원거동

그림 2에는 U₃O₈가 UO₂로 50% (무게변화 기준) 변환되는 시간을 온도의 함수로 나타내었다. 본 실험 결과 얻어진 관계식은 375에서 500°C 범위에서 log t(hr) = -9.78+7113.5/T(K)이고, 이때 활성화 에너지는 135kJ/mol 이다.

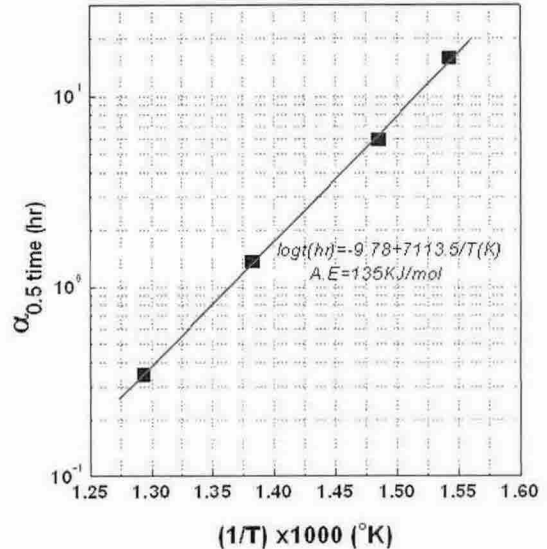


Fig 1. Conversion time (50%) versus 1000/T(K)

표 1에는 375°C에서 700°C 범위에서, U₃O₈에서 UO₂로 환원되는 분율(conversion fraction)을 나타내었다. U₃O₈가 UO₂로 환원될 때 온도에 따라 포화무게 값이 다르게 나타났다. 환원 온도가 낮을수록 포화 되는 무게변화는 U₃O₈에서 UO₂로 변환되는 이론적인 무게감소 (3.80%) 보다 낮게 나타나며, 온도가 증가 할수록 이론적 무게 감소 값에 근접하여 700°C에서는 이론적 무게변화 값과 일치하였다

Table 1. Conversion fraction (□) of U₃O₈

온도 (C)	375	400	450	500	600	700
□	0.86	0.92	0.947	0.97	0.99	1.0

3. 2. U₃O₈ 및 (U,Gd)₃O₈의 환원거동 비교

그림 2는 U₃O₈, (U_{0.913}Gd_{0.087})₃O₈, (U_{0.858}Gd_{0.142})₃O₈ 분말을 375°C 수소 분위기에서 시간에 따른 무게감소를 나타낸다. 초기(약 0.5%)까지는 3종류의 시료 모두 비슷한 무게감소 값을 갖는다. 초기환원은 표면 특성에 의해 지배되게 되는데, 3 분말은 초기 무게변화 차이를 유발할 만큼의 큰 특성차이가 없는 것으로 판단된다. 0.5% 무게감소 후, 약 2.5%까지 무게 감소는 선형적으로 일어난다. 분말의 전체 환원속도는 최대 선형 무게감소율에 의해 지배된다. 선형 무게감소율은 U₃O₈, (U_{0.913}Gd_{0.087})₃O₈, (U_{0.858}Gd_{0.142})₃O₈ 각각 0.097%/hr, 0.138%/hr 및 0.180%/hr 이다. (U,Gd)₃O₈는 U₃O₈보다 환원속도가 현저히 빠르고, (U,Gd)₃O₈ 중에서는 Gd고용량이 높을수록 환원속도가 빠르다.

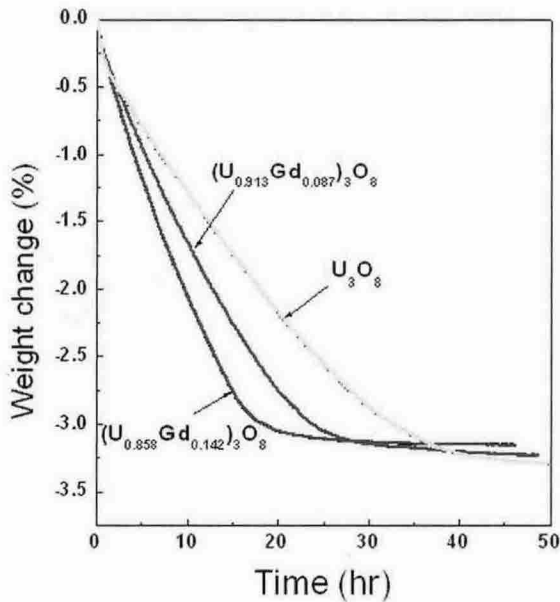


Fig. 2. Comparison of reduction behavior of U_3O_8 and $(U,Gd)_3O_8$ in H_2 atmosphere at 375° .

Gd가 첨가된 $(U,Gd)_3O_8$ 이 U_3O_8 보다 환원 속도가 빠른 이유는 $(U,Gd)_3O_8$ 의 사방정 구조에는 Gd 양이온이 고용될 수 없으므로 $(U,Gd)_3O_8$ 분말은 격자내에 변형에너지가 존재하고 변형에너지의 크기는 Gd 치환량이 증가할수록 크다[4.5]. 환원은 Gd 양이온이 고용될 수 있는 입방정 구조로 상변태 하므로, Gd 고용도가 높은 $(U,Gd)_3O_8$ 분말은 변형에너지를 완화시키면서 $(U,Gd)O_2$ 로 환원될 수 있다. 이러한 환원에 의한 변형에너지 완하는 Gd 치환량이 높은 $(U,Gd)_3O_8$ 분말의 환원속도를 빠르게 하는 것으로 판단된다.

4. 결론

$375\sim 500^\circ C$ 범위에서 U_3O_8 이 UO_2 으로 환원되는 활성화 에너지는 $135KJ/mol$ 이다. conversion fraction은 환원온도가 낮을수록 낮게 나타나고 온도가 증가하면 높아져서 $700^\circ C$ 에서 1 이 되었다. $(U,Gd)_3O_8$ 는 U_3O_8 보다 환원 속도가 빠르고, $(U,Gd)_3O_8$ 중에서는 Gd 고용량이 높을수록 환원 속도가 빠르다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] J G. Kim, Y.K. Ha, S.D. Park and W.H. Kim, J. Nucl. Mat., 297, (2001) 325.
- [2] G.S. You, K.S. Kim, D.K. Min and S.G. Ro, J. Nucl. Mat., 277, (2000) 327.
- [3] P. Taylor, WO 96/36971 (1996)
- [4] K.S. Kim, J.H. Yang and K.W. Song, J. Nucl.

Mat., 325, (2004) 129.

[5] J.H. Yang et al., J. Kor. Nucl. Soc. V.33(3), (2001) 307