

DSC를 이용한 UO_2 핵연료의 산화유도시간 측정

강권호, 나상호, 박창제, 김영희, 양명승, 송기찬
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
nghkang@Kaeri.re.kr

1. 서론

핵연료의 산화는 재료의 구조변화와 물성의 변화를 초래한다. 초기산화로 UO_2 가 U_3O_7 의 형태로 변할 경우 핵연료의 부피가 줄어들고, 산화가 더 진행되어 U_3O_8 의 형태로 변하면, 부피가 늘어나 응력을 견디지 못하고 깨어져 분말형태로 변하게 된다. 이는 핵연료의 노내 거동 시 핵연료-피복관 상호작용(Pellet-Cladding Mechanical Interaction, PCMI)을 일으켜 노내 건전성과 결합연료봉의 주원인이 되며, 사용후핵연료의 장기저장 및 처분 등의 안전한 관리에도 영향을 미치게 된다. 또한 산화로 인해 열전도도의 감소, 열팽창의 증가, 용해도 증가 등 물성 변화가 수반되며, 이 역시 핵연료의 노내 건전성이나 사용후핵연료의 안전한 관리에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 핵연료의 노내 건전성 평가나 사용후핵연료의 건식저장시 열화에 따른 장기 건전성 유지 여부를 평가하기 위해서는 핵연료의 산화거동 분석이 필수적이라 할 수 있다. 본 연구에서는 핵연료의 초기 산화 거동을 평가하는 산화유도시간(Oxidative Induction Time, OIT)을 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 이용하여 측정하였으며 산화에 필요한 활성화에너지를 구하였다.

2. 실험 및 결과

산화유도시간을 측정하기 위해서 폴리에틸렌의 열적 안전성 평가를 위한 KS 규격 “플라스틱-시차주사열량계-제6부 : 산화유도시간측정”을 따랐다. 시간에 따라 산화에 의한 시료의 열유속의 변화를 측정하는 것으로 산화가 발생하지 않을 경우는 열유속 변화가 없을 것이며, 산화에 의한 반응열이 발생할 경우는 열유속의 변화가 생길 것이다. 열유속의 변화가 일어나는 시점을 측정하여 산화유도시간으로 정하는 방법이다. 재료는 약 40 mg의 UO_2 핵연료 소결체를 이용하였으며, 300~600 °C의 온도범위에서 실험을 수행하였다. 실험온도까지 온도상승 중에 산화되는 것을 방지하기 위해 Ar 가스를 공급하였으며, 실험 온도의 등은 조건에서 산화제로 공기를 분당 20 l 공급하였다. 그림 1의 A는 450 °C에서 산화유도시간 실험 결과를 나타낸 것으로 공기가 공급되고 난 이후 시간에 따른 열 발생 부분을 확대한 것이며, B는 1차 열발생 시점의 시간을 구한 것이다.

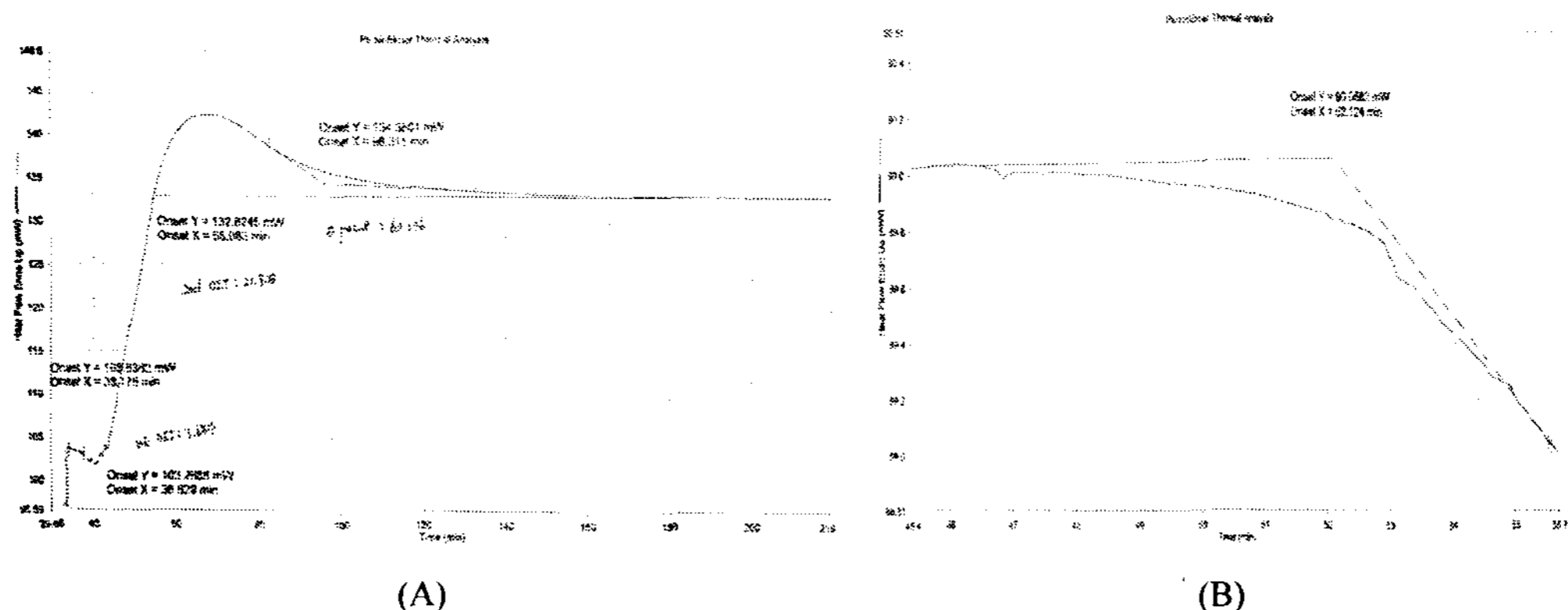


Fig 1. The experimental results of oxidative induction time of UO_2 .

그림에서는 1차 산화에 의해 시간에 따른 열유속 곡선의 변화가 생겼으며, 그 후 다시 2차 산화에 의한 열유속 곡선의 변화가 발생하였다. 이는 UO_2 가 U_3O_7 또는 U_4O_9 의 형태로 1차 산화가 진행된 후 U_3O_8 의 형태로 2차 진행되는 것으로 생각된다.

그림 2의 A는 1차 산화유도시간(1st OIT)과 2차 산화유도시간(2nd OIT) 및 산화가 끝나는 시간 (END point)을 온도별로 나타낸 것과 B는 산화유도시간을 모델링하기 위해 온도의 역수에 따라 산화유도시간을 나타낸 것이다.

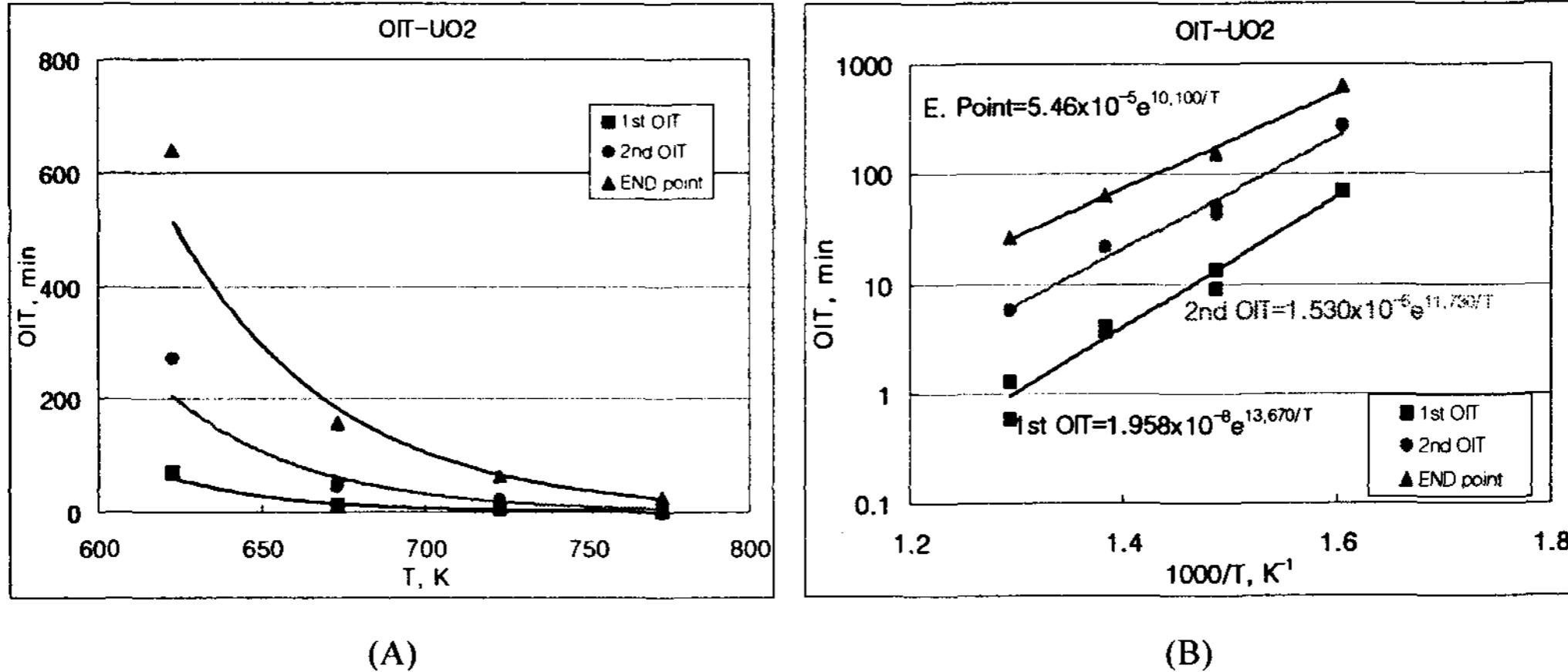


Fig 2. Oxidative induction time of UO₂ with temperature and reverse temperature.

산화유도시간은 1차 및 2차 산화유도시간과 산화가 끝나는 시간은 온도가 증가할수록 지수 함수적으로 감소하는 것으로 나타났다. 온도의 역수에 따른 OIT를 지수 함수로 fitting하여 다음과 같은 모델을 도출하였다.

$$\begin{aligned}
 \text{1st OIT} &= 1.958 \times 10^{-8} e^{-113.65/RT} \text{ for } U_3O_7 \text{ or } U_4O_9 \\
 \text{2nd OIT} &= 1.530 \times 10^{-6} e^{-97.523/RT} \text{ for } U_3O_8 \\
 \text{3rd COT} &= 5.460 \times 10^{-5} e^{-85.971/RT} \text{ for complete oxidation}
 \end{aligned}$$

여기서 1st OIT는 U₃O₇ 또는 U₄O₉의 형태로 1차 산화에 필요한 시간, 2nd OIT는 U₃O₈의 형태로 2차 산화에 필요한 시간 그리고 3rd COT는 완전산화에 필요한 시간을 나타낸다.

표 1은 본 연구에서 구한 1, 2차 OIT와 TGA를 통해서 구한 OIT 및 U₃O₈ 분말의 기준인 0.6 wt% 무게증가가 일어나는데 걸리는 시간을 나타낸 것이다.

Table 1. The oxidative induction time of UO₂ measured by using DSC and the activation energy

Temp. K	1st OIT (DSC), min	Activation Energy, kJ/mol	2nd OIT (DSC), min	Activation Energy, kJ/mol	OIT (TGA), min	Activation Energy, kJ/mol	OIT (0.6 wt%), min	Activation Energy, kJ/mol	Activation Energy, published
300		113.65		97.523	834	86.050	941	85.218	90.8~120 for U ₃ O ₇ /U ₄ O ₉ , 48~109 for U ₃ O ₈
350	70		271		117		128		
400	13		47		58.5		68		
450	3.8		22		22.7		17.2		
500	0.9		5.8		18.7		20.5		
600					14.5		17.7		

3. 결론

DSC를 이용한 산화유도시간 측정은 국내에서 처음 시도되었으며, 좀 더 정확한 산화유도시간 및 활성화에너지를 구하였다. 이는 핵연료 성능평가 또는 사용후핵연료 관리에 유익한 자료로 활용 될 수 있을 것으로 생각된다.