

네오뎴(Nd) 불순물을 함유한 이산화우라늄의 고온 산화 거동

이정원, 이재원, 박근일, 홍서기, 조선희
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

High Temperature Oxidation Behavior of Nd-doped UO_2

Jung-Won Lee, Jae-Won Lee, Geun-Il Park, Sun-Hee Cho
Korea Atomic Energy Research Institute
P.O.Box 105, Yuseong, Daejeon

1. 서론

원자력발전소 핵연료 원료물질인 이산화우라늄(UO_2)에 네오뎴(Nd)이 불순물로 함유되어 있다. UO_2 의 고온 산화에 의한 상변화 연구는 많이 수행되었으나, Nd가 함유된 UO_2 의 고온 산화시에 일어나는 상변화 거동연구는 거의 수행되지 않았다. 따라서 Nd가 함유된 UO_2 의 고온 산화 거동을 알아보기 위해 $(U_{1-x}Nd_x)O_2$ 소결체를 $500^\circ C$ 에서 산화처리에 의해서 $(U_{1-x}Nd_x)_3O_8$ 상의 분말을 제조하고 $900\sim 1600^\circ C$ 에서 고온 산화처리를 하여 상온으로 냉각하여 얻어진 분말의 상변화, 분말형상변화 및 화학적 조성변화를 분석하였다.

2. 실험

Nd 함량이 다른 입방정 구조의 $(U_{0.963}Nd_{0.037})O_2$ 와 $(U_{0.91}Nd_{0.09})O_2$ 소결체를 사용하여 $500^\circ C$ 에서 5시간 동안 산화처리를 하여 사방정 구조의 $(U_{0.963}Nd_{0.037})_3O_8$ 및 $(U_{0.91}Nd_{0.09})_3O_8$ 상의 분말을 제조하였다. 이들 분말의 고온 산화처리는 $900\sim 1600^\circ C$ 에서 4시간동안 하였으며, 냉각은 상온까지 서냉을 하였다. 산화처리의 모든 단계는 공기분위기로 하였다. 고온 산화처리 후에 상온으로 서냉에 의해 생성된 분말의 상변화는 X-선 회절법, 분말형상변화는 전자주사현미경(SEM), 화학적 조성변화는 전자프로브미량분석기(EPMA)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 $(U_{0.963}Nd_{0.037})O_2$ 소결체를 $500^\circ C$ 에서 산화하여 얻은 분말과 이를 고온 산화처리하여 생성된 분말의 X-선 회절도형을 나타낸 것이다. $(U_{0.963}Nd_{0.037})O_2$ 소결체를 $500^\circ C$ 의 저온에서 산화처리를 하여 생성된 분말에서는 사방정 구조의 $(U_{0.963}Nd_{0.037})_3O_8$ 상의 X-선 회절도형을 보이며, $500^\circ C$ 에서 생성된 분말을 $900^\circ C$ 에서 산화하였으나 $(U_{0.963}Nd_{0.037})_3O_8$ 상이 그대로 유지되었다. 그러나, $1000^\circ C$ 이상으로 고온 산화처리를 한 경우에 사방정 구조의 U_3O_8 상의 특성 회절면과 함께 형석구조의 Nd 농도가 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ ($z \approx 0.25$)상의 특성 회절면인 $2\theta \approx 28.4^\circ, 32.9^\circ, 47.3^\circ, 56.1^\circ, 59.4^\circ$ 이 함께 나타났다.

$1000^\circ C$ 이상으로 고온 산화처리에 의해 생성된 분말의 사방정 구조인 U_3O_8 상의 X-선 회절도형은 $500^\circ C$ 의 산화처리에 의해 생성된 분말의 사방정 구조인 $(U_{0.963}Nd_{0.037})_3O_8$ 상과 관련된 회절면에서의 반가폭(FWHM)이 감소하였다. 반가폭의 감소는 $500^\circ C$ 에서 산화처리에 의해서 생성된 사방정 구조인 $(U_{0.963}Nd_{0.037})_3O_8$ 상에는 심한 격자변형이 존재하지만, $1000^\circ C$ 이상으로 고온 산화처리를 하면 격자변형을 가진 사방정 구조의 $(U_{0.963}Nd_{0.037})_3O_8$ 상이 입방정 구조의 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상과 사방정 구조의 U_3O_8 상으로 변하게 되면서 격자변형의 완화에 의해서 나타난 것이다.

산화처리 온도의 증가에 따라서 생성되는 U_3O_8 상에 대한 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 회절면의 상대적인 강도가 커짐을 보였다(Fig. 1). 그래서 산화처리 온도에 따라서 생성된 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 양을 분석하기 위해서 아래와 같은 식을 적용하여 계산하였다.

$$f = \frac{I_{(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}}}{I_{(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}} + I_{U_3O_8}}$$

여기서,

$I_{(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}}$ = the integrated intensity of the $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ at $2\theta \approx 28.4^\circ$

$I_{U_3O_8}$ = the integrated intensity of the U_3O_8 at $2\theta \approx 21.4^\circ$

이 방법은 Nd 농축 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상과 U_3O_8 상의 흡수계수가 동일하다고 가정하여 계산을 한 것으로 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 고온 산화처리 온도의 증가에 따라서 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 양은 증가하고 상대적으로 U_3O_8 상의 양은 감소함을 알 수 있다.

$(U_{0.963}Nd_{0.037})_3O_8$ 분말(Fig. 3)을 1000°C 에서 산화처리해서 생성된 분말의 경우에는 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 X-선 특성 회절면의 반가폭이 넓고(Fig. 1), Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 양은 적었다(Fig. 2). 그러나, 1100°C 로 온도가 높아지면 X-선 특성 회절면의 반가폭이 좁아지고(Fig. 1), $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 양이 약간 증가하였다(Fig. 2). 1000°C 에서 산화처리해서 생성된 분말의 SEM 관찰에 의하면 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 입자는 거의 관찰되지 않았다(Fig. 4.(a)). 1100°C 에서 생성된 분말에서는 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 입자들이 생성되었음을 SEM에 의해 확인할 수 있었다(Fig. 4.(b)).

1100°C 이상으로 고온 산화처리를 하게 되면 열처리된 분말은 입자크기가 bimodal한 형태의 입자로 구성되어 있음을 보인다(Fig. 4.(b)-(d)). 큰 입자는 U_3O_8 상이며 작은 입자는 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상을 나타낸다. $1100^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 에서는 큰 입자의 표면에 작은 입자들이 석출되어 나온 형태가 뚜렷하게 보인다. $(U_{0.963}Nd_{0.037})_2O_2$ 소결체를 500°C 에서 산화처리 하여 생성된 분말은 "Pop Corn" 형상을 보이며(Fig. 3), 1000°C 에서는 이러한 미세입자들이 각각 하나의 둥근 입자로 변형되며(Fig. 4.(a)), $1100^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 까지는 온도가 증가됨에 따라서 표면에너지를 낮추기 위해서 U_3O_8 상의 입자 및 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 입자는 비교적 원형에 가까우며, 치밀한 표면을 가진다. U_3O_8 상의 입자 및 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 입자는 산화처리 온도가 증가함에 따라서 성장하였다. Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 입자크기는 1100°C 에서 1500°C 까지는 산화처리 온도가 증가함에 따라서 약 $0.5 \mu\text{m}$ 에서 $2 \mu\text{m}$ 까지 커짐을 알 수 있었다.

Nd 함량이 다른 $(U_{1-x}Nd_x)_3O_8$ ($x=0.037, 0.09$) 상의 분말을 고온 산화처리하여 얻은 분말의 산화처리 온도에 따른 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 화학적 조성을 EPMA로 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 고온 산화처리에 의해 생성된 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상에서의 Nd의 농도는 $(U_{1-x}Nd_x)_3O_8$ 상의 Nd의 농도에 의해 영향을 받지 않았으며, 산화처리 온도가 낮을수록 Nd의 함량은 증가하였다.

고온 산화처리에 온도상승에 따른 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상에서 Nd(y)함량의 감소는 다음과 같은 현상과 연관됨을 알 수 있다.

(1) XRD 분석결과에 의하면 온도증가에 따라서 U_3O_8 상에 대한 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 상대적인 양이 증가한다(Fig. 2).

(2) SEM 관찰에 의하면 온도증가에 따라서 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 입자가 커지며(Fig. 4), EPMA 분석 결과에 의하면 U_3O_8 상내의 Nd 함량은 일정한데 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 Nd 함량은 감소한다.

(1)과 (2)의 결과로부터, 열처리 온도가 올라가면 U_3O_8 상의 양은 감소하고, $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 양은 증가하며 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상내의 Nd 함량은 감소한다고 요약할 수 있다.

Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상이 열처리 온도의 증가에 따라 양이 증가하는 이유는 $UO_2-U_3O_8$ 상태도[1]로 부터 설명할 수 있다. 공기 중에서 온도가 올라감에 따라 U_3O_8 상은 약 1143°C 이상의 온도에서 UO_{2+x} ($0 < x < 0.25$)상과 U_3O_{8-w} ($0 < w < 0.2$)상으로 분리가 일어난다. 분리된 UO_{2+x} 상은 Nd 함량이

높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2.25-v}$ 상과 거의 유사한 결정 구조를 가진다. 따라서 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2.25-v}$ 상과 UO_{2+x} 상과는 쉽게 고용이 일어나게 되고 따라서 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2.25-v}$ 상의 양이 증가하게 된다. 그러면, 전체 상 중에 존재하는 Nd의 절대량은 항상 같아야 하므로, 증가된 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상내의 Nd 함량은 감소하게 된다.

고온 산화처리 온도에 따른 U_3O_8 상의 화학적 조성을 EPMA로 분석에 의하면 U_3O_8 상내에 Nd 함량은 산화처리 온도에는 거의 영향을 받지 않았으며, Nd 함량은 0.4% 이하였다.

1100°C 이상의 온도로 산화처리할 경우 Nd 함량이 높은 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상과 U_3O_8 상이 생성됨을 확인하였으며, 산화 거동은 산화처리 온도가 높아질수록 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상에서의 Nd 함량은 감소하였다. 이러한 현상은 산화처리 온도증가에 따라서 U_3O_8 상에 대한 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 X선 회절면의 적분강도비의 증가와 $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ 상의 입자가 커지는 것과 연관하여 해석할 수 있었다.

4. 참고문헌

- [1] Y.S. Kim, "A Thermodynamic Evaluation of the U-O System from UO_2 to U_3O_8 ," J. Nucl. Mater., 279, 173-180(2000).

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

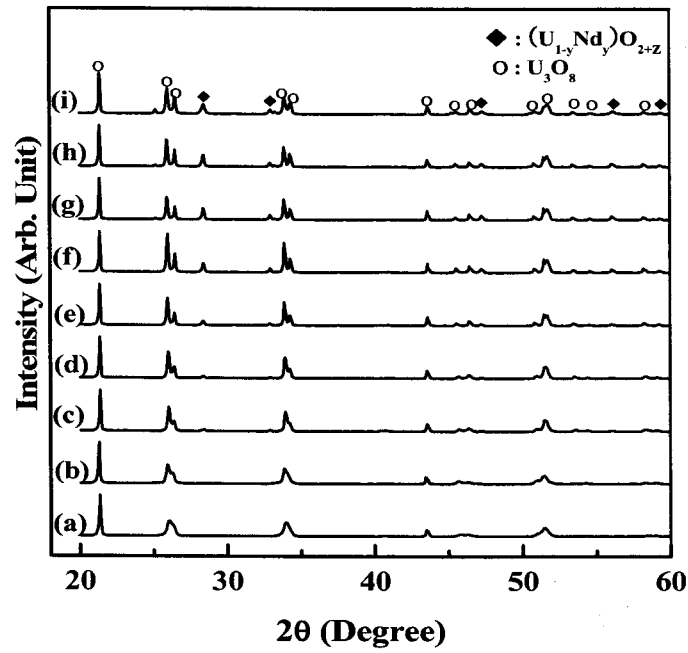


Fig. 1. XRD patterns of the powder produced by oxidation of $(U_{0.963}Nd_{0.037})O_2$ pellet and $(U_{0.963}Nd_{0.037})O_2$ powders with heating temperature; (a) 500 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C, (d) 1100 °C, (e) 1200 °C, (f) 1300 °C, (g) 1400 °C, (h) 1500 °C, (i) 1600 °C.

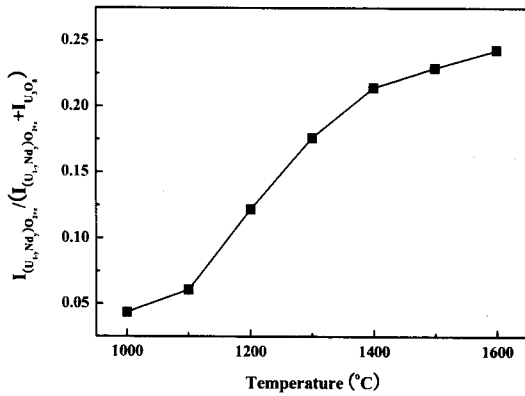


Fig. 2. Fraction of Nd-rich $(U_{1-y}Nd_y)O_{2+z}$ phase with heating temperature

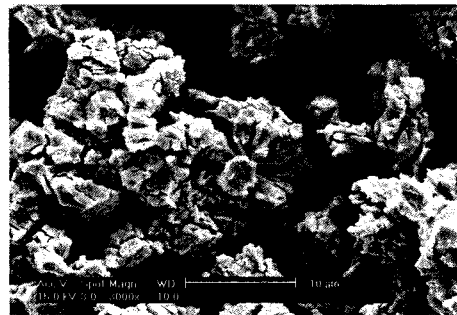


Fig. 3. SEM micrograph of the powder produced by oxidation of $(U_{0.963}Nd_{0.037})O_2$ pellet at heating temperature of 500 °C.

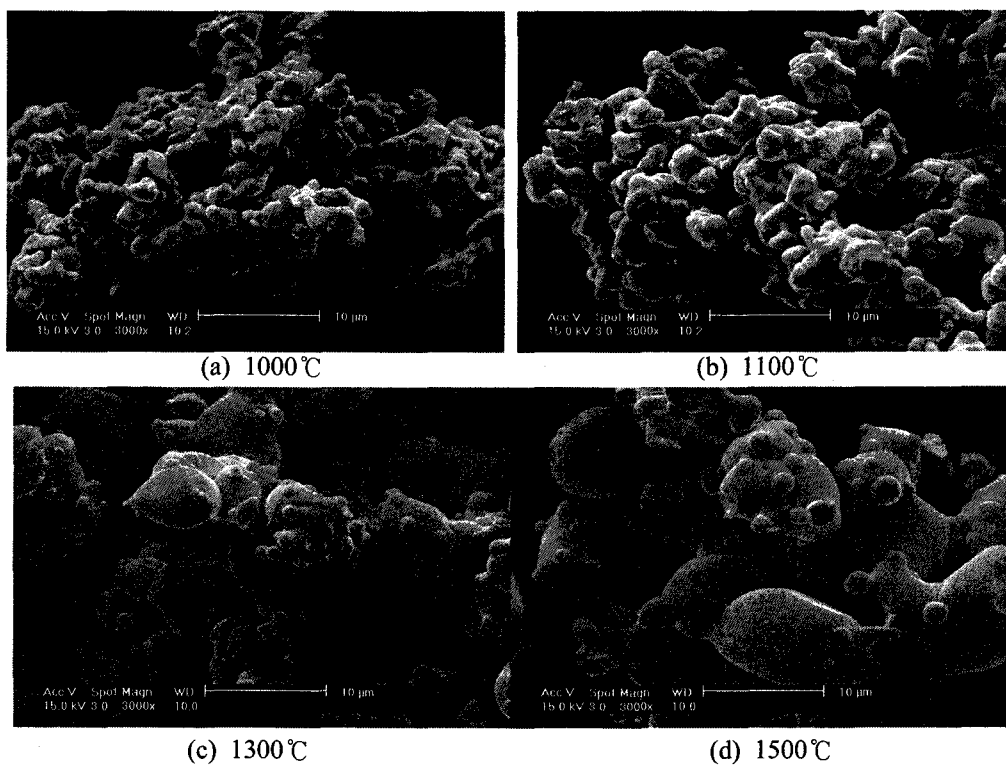


Fig. 4. SEM micrographs of the powder produced by oxidation of $(U_{0.963}Nd_{0.037})_3O_8$ powder with heating temperature.

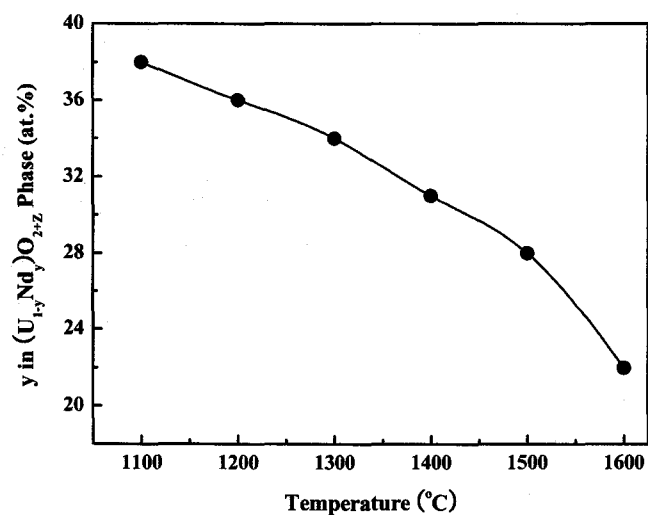


Fig. 5. Variations of Nd contents in Nd-rich $(U_{1-y}Nd)_yO_{2+z}$ phase with oxidation temperature