

350-1200°C 공기 분위기에서 UO_2 소결체의 산화거동

김건식, 김동주, 이영우, 오장수, 양재호, 전태현

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111

keons@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료저장조의 냉각수상실 사고가 발생 할 때 핵연료가 대기에 노출되어 온도가 높아지게 되고 이로 인해 핵연료의 대량 파손이 발생하여 다량의 방사선 물질이 외부로 방출될 수 있다. 냉각수 상실 사고에 의하여 핵연료의 온도가 높아지면 피복관의 손상이 일어난 후에 UO_2 소결체 산화에 의해 핵연료의 파손이 급격히 진행되게 된다. 그러므로 저장조의 냉각수상실 사고시 핵연료 파손을 예측하기 위하여 다양한 온도 및 분위기에서의 UO_2 산화특성 자료를 확보할 필요가 있다.

2. 본론

2.1 실험 방법

산화에 의한 소결체 무게변화를 TGA (Thermogravimetric Analysis) 방법으로 측정하였다. 소결밀도 및 결정립 크기가 각각 96%(이론밀도) 및 $8.5\mu\text{m}$ 인 UO_2 소결체를 두께 약 1mm의 disk 형태로 절단하여 Al_2O_3 용기에 담아 전기로 내부를 진공분위기로 만들고, 알곤 기체를 흘려주면서 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 측정온도까지 상승시킨 후 알곤 기체를 공기로 바꾸어 흘려주면서 산화시간에 따른 시편의 무게변화를 연속적으로 측정하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림 1은 $350\text{--}550^\circ\text{C}$ 온도 영역에서 산화시간에 따른 UO_2 시편의 무게증가율(초기시편 무게의 백분 증가율)을 나타낸 것이다. 이 온도 영역에서 UO_2 의 산화거동은 S형(sigmoid) 곡선의 특징을 보여주고 있다. 즉 반응곡선은 산화속도가 초기에는 부드러운 포물선을 유지하다가 선형적으로 증가하는 영역이 존재하며 이 영역이 지나면 산화속도가 점진적으로 감소하는 영역이 존재한다. 초기 영역에서 반응속도가 부드러운 포물선을 보이는 이유는 UO_2 시편 표면에 산소의 흡착과 흡착된 산소의 확산 등으로 인해 UO_2 표면에 U_3O_7/U_4O_9 상의 얇은 막이 형성되며 일부는 U_3O_8

로 변환되기 때문이다. 이 과정이 지나면 U_3O_8 의 얇은 막은 부피팽창으로 인한 크랙이 형성되고 이 크랙을 통하여 산소 침투가 용이하게 되어 반응면적이 증가하게 되므로 반응속도는 선형적으로 증가하게 된다. 반응의 끝 부분에 반응속도가 점차 감소하는 것은 U_3O_8 로 반응이 많이 진행된 후에는 유효반응 면적이 줄어들기 때문이다. 이 영역에서는 온도가 증가함에 따라 UO_2 의 산화속도는 지수함수로 증가한다.

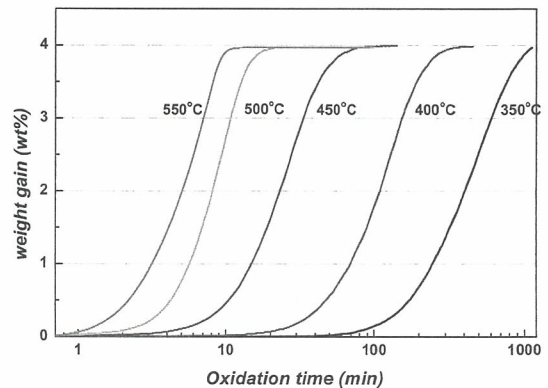
Fig. 1. Oxidation behavior of UO_2 in air ($350\text{--}550^\circ\text{C}$).

그림 2는 $650\text{--}800^\circ\text{C}$ 온도 영역에서 산화시간에 따른 무게증가율을 나타낸다. $350\text{--}550^\circ\text{C}$ 의 저온 영역에서의 산화거동과 달리 온도가 증가 할수록 산화속도가 도리어 느려지는 특성을 보인다.

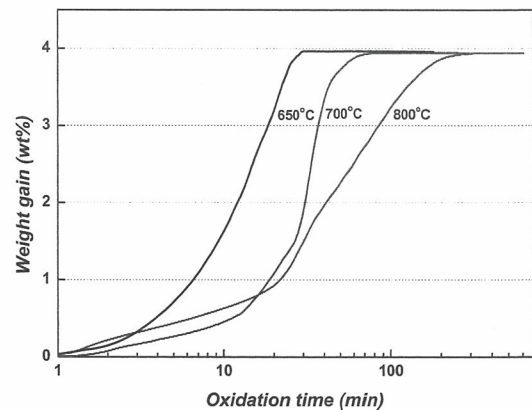
Fig. 2. Oxidation behavior of UO_2 in air ($650\text{--}800^\circ\text{C}$).

그림 3은 1000-1200°C 온도 영역에서 산화시간에 따른 무게증가율을 나타낸다. 이 온도 영역에서는 온도가 증가 할수록 산화속도가 다시 증가하는 경향을 보여준다. 그리고 저온영역과는 달리 약 2wt% 까지의 초기 산화가 급격히 일어난다.

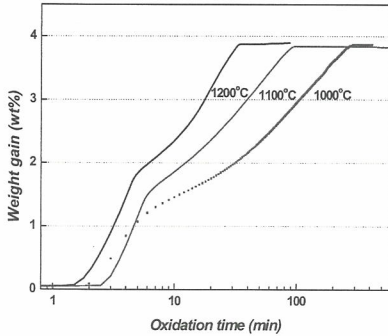


Fig. 3. Oxidation behavior of UO₂ in air (1000-1200°C).

350-1200°C의 넓은 온도 영역에서의 UO₂ 소결체는 온도영역에 따라 다른 산화특성을 보인다. 즉, 350-550°C의 저온 영역에서는 온도가 증가 할수록 산화 속도가 급격히 빨라지고, 650-1000°C의 중간 영역에서는 온도가 증가 할수록 도리어 산화 속도가 느려지고, 1000°C 이상의 고온 영역에서는 온도가 증가 할수록 다시 산화 속도가 빨라지는 특징을 보인다. 이와 같이 온도구간에 따라 UO₂ 소결체의 산화거동 차이가 유발되는 것은 UO₂가 U₃O₈로 변환될 때 36%의 부피증가에 따른 큰 응력이 발생되고 이로 인해 시편의 분말화 또는 파편화가 일어나게 된다[1]. 이때 발생하는 응력은 온도영역에 따라 완화될 수 있는 경우와 그렇지 못한 경우가 생기게 되는데, 이로 인해 산화된 U₃O₈ 시편의 분말화 또는 파편화되는 과정이 달라진다. 이것이 온도영역에 따른 UO₂ 산화 거동의 다양한 특성을 유발하는 것으로 추측된다.

그림 4는 350, 800, 1100°C에서 산화 시킨 분말의 형상을 보여준다. 350°C에서 산화시킨 것은 매우 미세한 분말로 산화되는 반면에 800°C의 중간 온도영역에서 산화시킨 분말은 조대한 특성을 보인다. 그리고 1100°C의 고온에서 산화시킨 시편은 분말화가 일어나지 않고 몇 조각의 파편화만 발생하게 된다.

저온에서는 UO₂에서 U₃O₈으로 상변화 때 발생하는 응력을 완화할 수 없으므로 결정립 단위의

분말화와 동시에 결정립 내부가 산화되는 파편화가 동시에 진행된다. 그러나 고온에서는 응력을 완화할 수 있으므로 분말화가 일어나지 않으면서 상변화가 진행되고 bulk한 시편 내로 산소의 확산에 의하여 산화가 진행된다. 즉, 저온에서의 산화와는 달리 분말화에 의한 반응 면적의 증가는 발생하지 않고 다만, 고온에서는 산소의 확산 속도가 매우 크기 때문에 bulk 한 시편으로 유지되더라도 UO₂ 산화 속도 매우 빨라지게 된다. 낮은 온도에서는 미세 분말화에 의한 반응면적의 증가에 의한 급격한 산화가 일어나는 반면 고온에서는 분말화는 일어나지 않고 다만 고온에서 산소의 고유 확산도가 빨라지게 되므로 산화가 급격히 진행되게 된다.

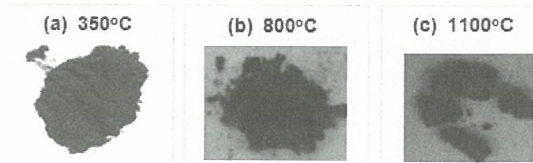


Fig. 4. Morphology of oxidized powder.

3. 결론

350-550°C의 저온 영역에서는 온도가 증가 할수록 산화 속도가 급격히 빨라지고, 650-1000°C의 중간 영역에서는 온도가 증가 할수록 도리어 산화 속도가 느려지며, 1000°C 이상의 고온 영역에서는 온도가 증가 할수록 다시 산화 속도가 빨라진다. 이러한 온도영역에 따른 산화거동 차이가 나타나는 것은 UO₂가 U₃O₈ 변환될 때 발생하는 응력이 온도영역에 따라 완화되는 정도가 달라지고 이것이 시편의 분말화 또는 파편화에 영향을 미치기 때문이다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부에서의 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

5. 참고 문헌

[1] P. Taylor, D.D. Wood, A.M. Duclos, D.G. Owen, J. Nucl. Mater. 168 (1989) 70.