

Gd-doped UO_2 의 상분리 및 UO_2 에 고용된 Gd 함량 측정

김건식***† · 양재호* · 송근우* · 김길무**

*한국원자력연구소 경수로연료개발부

**충남대학교 재료공학과

(2003년 7월 14일 접수; 2003년 8월 26일 승인)

Phase Separation of Gd-doped UO_2 and Measurement of Gd Content Dissolved in Uranium Oxide

Keon Sik Kim,***† Jae Ho Yang,* Kun Woo Song,* and Gil Moo Kim**

*Advanced LWR Fuel Development, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea

**Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received July 14, 2003; Accepted August 26, 2003)

초 록

무게 비로 6%의 Gd가 치환된 이산화 우라늄, $(U_{0.913}Gd_{0.087})O_2$ 를 475°C 공기 분위기에서 산화시키고 1300°C 공기 분위기에서 열처리시킬 때 변화하는 결정 구조, 형상 등을 XRD, SEM 및 EPMA등을 이용하여 관찰하였다. 입방계 구조의 $(U_{0.913}Gd_{0.087})O_2$ 는 475°C 공기 분위기에서 사방정계 구조의 $(U_{0.913}Gd_{0.087})_3O_8$ 로 산화되었다. 저온 산화에 의해 생성된 사방정계 상은 1300°C의 고온에서 열처리하는 동안 사방정계 상과 입방정계 상으로 다시 분리되었다. XRD와 EPMA 관찰 결과, 분리된 사방정계 상과 입방정계 상은 각각 U_3O_8 과 $(U_{0.67}Gd_{0.33})O_{2+x}$ 인 것을 확인하였다. 여러 조성의 Gd가 치환된 이산화 우라늄을 동일한 조건에서 열처리할 때 변화하는 무게를 TGA를 통해 관찰하였다. 열처리 동안 일어나는 일련의 산화와 상 분리 과정은 상 반응식으로 나타낼 수 있다. 각 열처리 단계에서의 무게 변화비를 측정하고 상 반응식을 이용하면 $(U,Gd)O_2$ 에 고용되어 있는 초기 Gd 함량을 정확히 계산할 수 있다.

ABSTRACT

The change of structure and morphology in $(U_{0.913}Gd_{0.087})O_2$ during oxidation at 475°C and heat treatment at 1300°C in air were investigated using XRD, SEM, and EPMA. The $(U_{0.913}Gd_{0.087})O_2$ cubic phase converted to $(U_{0.913}Gd_{0.087})_3O_8$ orthorhombic phase by oxidation at 475°C in air. The XRD and EPMA result of the 1300°C heat treated powder revealed that $(U_{0.913}Gd_{0.087})_3O_8$ orthorhombic phase was separated into U_3O_8 and $(U_{0.67}Gd_{0.33})O_{2+x}$ cubic phase. The weight variations of $(U,Gd)O_2$ with various Gd contents were measured using TGA at the same heat treated condition. The weight variation during the heat treatment of Gd dissolve $(U,Gd)O_2$ in air can be expressed in terms of phase reaction equations related with oxidation and phase separation. Based on these phase reaction, a initial content of Gd dissolved in $(U,Gd)O_2$ can be exactly calculated by measuring the weight change during the heat treatment.

Key words : Phase separation, $(U,Gd)O_2$, Fuel pellet, Oxidation

1. 서 론

원자로에서는 핵연료 재료로서 UO_2 를 사용하고 또한 중성자를 조절하는 목적으로 중성자의 흡수능이 뛰어난 재료를 UO_2 에 doping하여 동시에 사용하고 있다.¹⁻³⁾ 이러한 재료로는 란타나이드 계열의(이하 "Ln"로 표기) Gd, Er, Eu, Sm 등의 원소가 사용되고 최근에는 Gd가 가장 많이 사용되고 있다. 이러한 Ln 원소가 doping된 핵연료를 가

연성 흡수 핵연료라 한다. $(U,Gd)O_2$ 핵연료에 고용되어 있는 Gd 함량은 핵연료의 핵분열에 큰 영향을 미치므로 정확히 측정하여야 한다. 일반적으로 $(U,Gd)O_2$ 핵연료의 Gd 함량은 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometry) 또는 ICP(Inductive Coupled Plasma mass spectrometry)를 사용하여 측정한다. 그러나 이 방법들은 시편의 위치나 추출한 시편의 질량에 따라 측정 오차가 생길 수 있으며, 또 고가의 장비를 사용해야 하는 단점이 있다.

높은 산소분압 영역에서의 Ln 산화물과 우라늄 산화물 사이의 상 반응에 대한 연구는 여러 연구자에 의하여 수행되었다.^{4,6)} 이들은 UO_{2+x} 에서 x가 증가할수록 Ln 양이 온의 고용도가 감소하여 U_3O_8 상에는 고용도가 전혀 없

†Corresponding author : Keon Sik Kim
E-mail : keons@kaeri.re.kr
Tel : +82-42-868-2556 Fax : +82-42-861-7340

다고 보고하였다. U_3O_8 상에 Ln 원소가 고용되지 못하는 것은 열역학적인 평형 상태에서 이루어질 수 있다. 그러므로 특별한 공정 조건에서는 불안정한 $(\text{U,Ln})_3\text{O}_8$ 고용체를 얻을 수 있다. Taylor 등⁷⁾과 You 등⁸⁾은 $(\text{U,Ln})\text{O}_2$ 를 350°C 이상에서 산화하면 불안정한 $(\text{U,Ln})_3\text{O}_8$ 상이 형성된다고 보고하였다. $(\text{U,Ln})_3\text{O}_8$ 상은 불안정하기 때문에 고온에서 열처리하면 안정한 상으로 분리된다. Taylor 등은 이러한 상분리 현상을 이용하여 사용후 핵연료로부터 Ln 원소를 기계적으로 제거하는 방법을 제안하였다.⁷⁾

본 논문에서는 가돌리니아가 치환된 이산화우라늄, $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ 을 475°C 와 1300°C 공기 분위기에서 연속적으로 열처리 할 때 일어나는 산화 및 상분리 거동을 조사하였다. 또, 열처리 동안 시편 무게 변화를 측정하고 상 반응식을 이용하여 $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ 핵연료에 고용되어 있는 Gd 양을 계산하는 새로운 방법을 제시하였다.

2. 실험방법

2.1. $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ 소결체 제조

ADU 공정으로 제조한 UO_2 분말에 Gd_2O_3 분말을 2 wt%, 4 wt%, 6 wt% 및 10 wt% 첨가하여 turbula 혼합기를 이용하여 2시간 혼합한 후 ball-milling하였다. 분쇄 분말을 300 MPa의 압력으로 성형하여 성형체를 만들고 이 성형체를 1720°C 수소 분위기에서 4시간동안 소결한 후 Gd 양이온의 균일한 고용을 위하여 1650°C 에서 $\text{CO}_2/\text{H}_2=0.3$ 분위기로 20시간동안 열처리하였다. 소결체의 최종 조성은 각각 $(\text{U}_{0.970}\text{Gd}_{0.029})\text{O}_2$, $(\text{U}_{0.942}\text{Gd}_{0.058})\text{O}_2$, $(\text{U}_{0.913}\text{Gd}_{0.087})\text{O}_2$ 및 $(\text{U}_{0.858}\text{Gd}_{0.142})\text{O}_2$ 이다.

2.2. 산화 및 상분리 거동

$(\text{U}_{0.913}\text{Gd}_{0.087})\text{O}_2$ 시편을 475°C 공기에서 4시간 산화시킨 후, 1300°C 공기에서 4시간동안 열처리하였다. 산화 및 열처리 동안 시편의 무게 변화는 TGA (Shimatz)을 이용하여 연속적으로 측정하였다. 산화 및 열처리한 분말의 결정구조 변화는 X-선 회절분석을 하였으며, 분말의 형상은 SEM으로 관찰하고 열처리한 분말내의 양이온 분포 및 조성은 EPMA (Camebax SXR)을 이용하여 측정하였다.

2.3. TGA를 이용한 초기 Gd 치환량 측정

$(\text{U}_{0.970}\text{Gd}_{0.029})\text{O}_2$, $(\text{U}_{0.942}\text{Gd}_{0.058})\text{O}_2$, $(\text{U}_{0.913}\text{Gd}_{0.087})\text{O}_2$ 및 $(\text{U}_{0.858}\text{Gd}_{0.142})\text{O}_2$ 시편을(이하, 각각은 A, B, C, D로 명기함) 475°C 공기 분위기에서 4시간 유지하여 산화시킨 후 무게를 측정하였다. 또, 산화시킨 시편을 공기 분위기에서 시간당 600°C 로 가열하여 1300°C 에서 4시간 유지 후 시간당 240°C 로 냉각하여 상온에서 무게를 측정하였다.

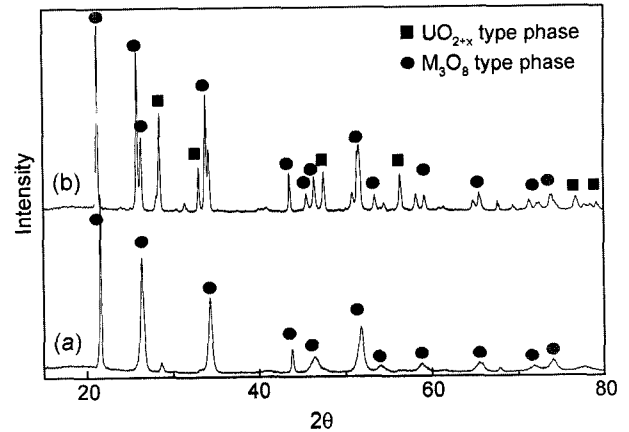


Fig. 1. The room temperature XRD profiles of (a) oxidized powder at 475°C for 4 h in air and (b) heat-treated powder of (a) at 1300°C in air for 4 h.

3. 결과 및 고찰

3.1. $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ 의 산화 및 상분리 거동

Fig. 1은 $(\text{U}_{0.913}\text{Gd}_{0.087})\text{O}_2$ 시편을 475°C 공기 분위기에서 4시간 산화시킨 분말과 이를 다시 1300°C 공기 분위기에서 4시간 열처리한 분말에 대한 X-선 회절도형이다. 475°C 에서 산화시킨 분말은 U_3O_8 상과 유사한(이하 M_3O_8 으로 표시) X-선 회절 도형을 보이나(Fig. 1(a)), 1300°C 로 열처리하면 U_3O_8 상과 UO_2 와 유사한(이하 MO_{2+x} 으로 표시) 두 상으로 분리되는 특징을 보인다(Fig. 1(b)). 또한 475°C 산화 시편과 1300°C 열처리 시편에 나타난 U_3O_8 상과 관계된 회절면을 비교하면 열처리한 시편의 회절면의 반가폭이 감소하였다. 이것은 475°C 공기 분위기에서 형성된 M_3O_8 상에는 심한 격자변형이 존재하지만, 1300°C 로 열처리하는 동안 격자변형을 가진 M_3O_8 상은 U_3O_8 상과 MO_{2+x} 로 분리되면서 격자변형이 완화되기 때문이다.

Fig. 2(a)와 2(b)는 UO_2 시편과 $(\text{U}_{0.913}\text{Gd}_{0.087})\text{O}_2$ 시편을 475°C 공기 분위기에서 산화시켜 U_3O_8 와 M_3O_8 로 변환시킨 분말의 SEM 형상을 각각 나타낸다. 두 시편 모두 UO_2 상에서 U_3O_8 상으로 변하는 동안 발생하는 부피 팽창에 의해 표면에 많은 균열을 존재한다.

Fig. 3(a)와 3(b)는 U_3O_8 분말과 M_3O_8 분말을 1300°C 공기 분위기에서 4시간 열처리한 분말의 형상을 각각 나타낸다. 열처리 한 분말들은 매끈한 표면을 갖는 치밀한 형상으로 변한다. 그러나 두 시편의 특징적인 차이는 U_3O_8 분말은 규칙적인 결정 모양(Fig. 3(a))을 가지는 반면 M_3O_8 분말은 큰 결정 표면에 작은 결정들이 석출되어 있는 불균일한 결정 모양을 갖는다(Fig. 3(b)). 불균일한 결정 모양을 갖는 두 결정 내에서의 Gd의 농도를 확인하기 위하여, Fig. 3(b)의 큰 결정(A 영역)과 작은 결정(B 영역)에서의 Gd 및 U 양이온 분포를 EPMA를 이용하여 분석을 하였다. Gd를 많이 함유한 작은 결정 영역에는 양이온 중

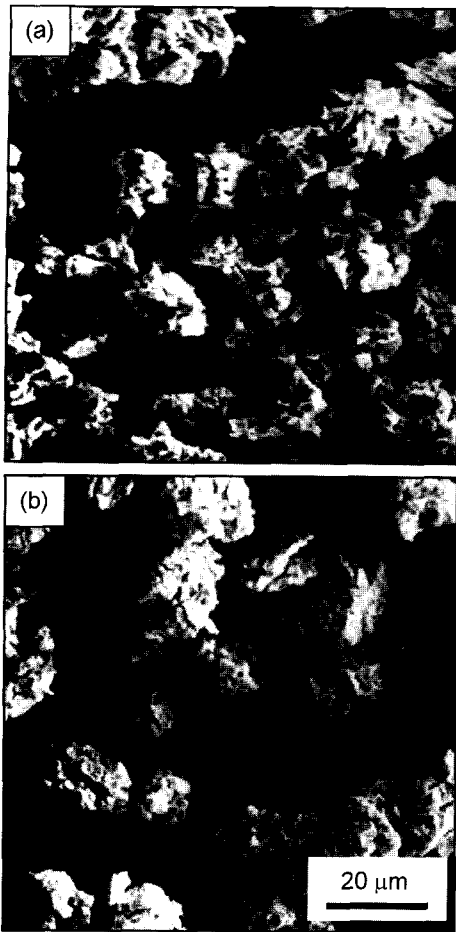


Fig. 2. SEM powder morphology of oxidized powder at 475°C in air for 4 h (a) U_3O_8 and (b) $(U_{0.913}Gd_{0.087})_3O_8$.

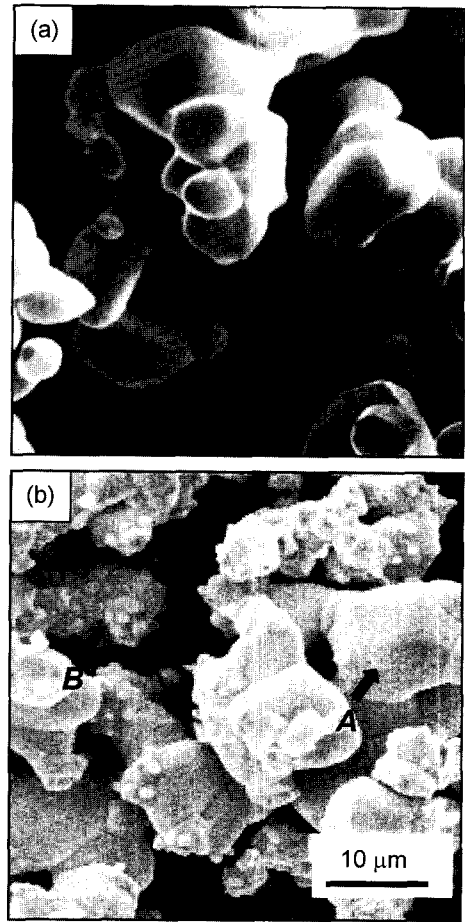


Fig. 3. SEM powder morphology of heat treated powder at 1300°C in air for 4 h (a) U_3O_8 and (b) $(U_{0.913}Gd_{0.087})_3O_8$.

Gd가 33 mol% 차지하는 반면 큰 결정 영역에는 Gd 양이 온이 존재하지 않았다.

Fig. 4는 $(U_{0.913}Gd_{0.087})O_2$ 를 475°C에서 산화시킨 후 1300°C에서 열처리한 후 상온으로 내리면서 측정된 시편의 무게 변화를 보여준다. 475°C에서 약 1시간 산화시킬 때 시편은 약 4%의 무게 증가를 보인다. 그러나 온도가 1300°C로 변하면 무게 증가는 2.83%로 감소하며 상온으로 온도를 내릴 경우 다시 무게 증가가 3.41%로 증가하지만 이 무게 증가 값은 4%의 무게 증가에는 크게 못 미친다. 이것은 1300°C에서 일어난 무게 감소는 비가역적임을 보여준다.

U-O계의 $p(O_2)$ -C-T 상태도에 따르면,⁹⁾ 일정한 산소분압 하에서 온도가 증가하면 평형 O/M 비가 감소한다. 그러므로 U_3O_8 상은 일정한 산소분압 조건에서 온도가 증가할수록 환원되지만 이 환원은 열역학적으로 가역적이다. 1300°C에서 보이는 무게 증가의 감소는 온도 증가에 의한 평형 O/M 비 감소와 상 분리에 의한 영향이 복합적으로 작용한다. 그러나 평형 O/M 비에 의한 무게 변화는 가역적이므로 TGA 결과에서 상 분리에 의한 무게 변화와 평형 O/

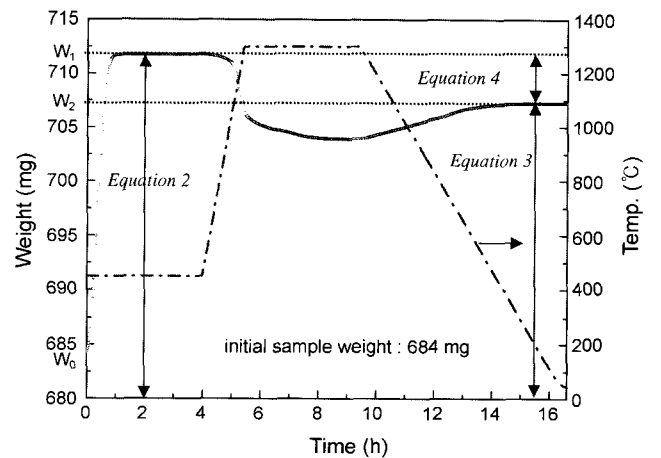


Fig. 4. Typical weight change of $(U_{0.913}Gd_{0.087})O_2$ during oxidation and subsequent heat treatment.

M 비에 의한 무게 변화 값을 정량적으로 분리할 수 있다.

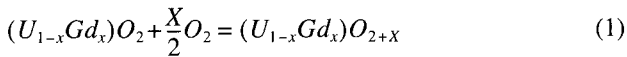
XRD, TGA와 EPMA 결과를 종합하면 다음과 같다. $(U_{0.913}Gd_{0.087})O_2$ 은 475°C 공기중 산화에 의해 $(U_{0.913}Gd_{0.087})_3O_8$ 로 바뀐다. 이때 시편의 무게는 산화에 의해 증가된다.

(U_{0.913}Gd_{0.087})₃O₈ 상은 Gd가 불안정한 상태로 고용된 상이다. 따라서 1300°C 공기 중 열처리하면 U₃O_{8-y} 상과 (U_{0.913}Gd_{0.087})O_{2+x} 상으로 분리된다. 이러한 반응은 자발적 환원 반응이므로 시편의 무게는 감소하게 된다. 상분리가 일어난 시편의 온도를 상온으로 내리게 되면 U₃O_{8-y}는 상온 U₃O₈으로 산화가 일어나고 (U_{0.913}Gd_{0.087})O_{2+x} 상도 상온에서의 평형 O/M비를 가진 상으로 산화가 일어난다. 따라서 시편의 무게는 약간 증가하게 된다. (U_{0.913}Gd_{0.087})O_{2+x} 상의 상온에서의 평형 O/M비는 2.25로 예상된다. 이는 (U_{0.913}Gd_{0.087})O_{2+x} 상이 공기 중에서 열처리되므로 입방정 상중 가장 높은 O/M비를 가질 것으로 예상되며, UO₂-U₃O₈ 상태도에서 입방정상을 유지하면서 가장 높은 O/M비를 가지는 상이 U₄O₉ 상이기 때문이다.

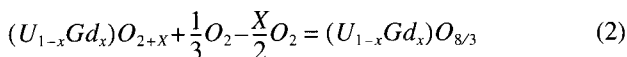
XRD, EPMA 그리고 TGA를 통해서 각 열처리 단계에서 일어나는 상 반응과 반응에 의해 생성된 상들의 조성을 알아내었다. 따라서 각 열처리 단계에서의 상 반응식을 세울 수 있다. 이러한 상 반응식으로부터 열처리 단계에서의 무게변화를 초기 치환된 Gd의 양에 대한 함수로 표현할 수 있게 된다. 이는 열처리 단계에서의 무게 변화를 측정하면 초기 치환된 Gd의 함량을 측정할 수 있음을 의미한다.

3.2. 상 반응식 및 무게 변화로부터 Gd 양 계산

(U,Gd)O₂에서 Gd 함량 및 O/(U+Gd) 원자비를 알지 못할 때 시료의 화학식은 다음과 같이 표현할 수 있다.



(U_{1-x}Gd_x)O_{2+x} 상이 (U_{1-x}Gd_x)₃O₈ 상으로 산화할 때 일어나는 반응식은 다음과 같다.



(U_{1-x}Gd_x)₃O₈ 상을 고온까지 올려 열처리하면 (U_{1-y}Gd_y)₄O₉ 상과 U₃O₈상으로 분리된다. 이 반응식은 다음 식으로 표현된다.

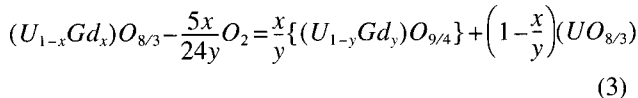


Fig. 4는 초기 (U_{1-x}Gd_x)O₂ 시편이 열처리 동안 겪게 되

는 무게 변화를 도식적으로 나타낸 것이다. 일점쇄선은 온도 변화를 나타내며, 식(2)에서 식(3)까지 각 반응에 의한 무게 변화도 함께 표시하였다.

초기 시편의 무게를 W₀, 반응식(2)에 의해 산화된 시료의 무게를 W₁, 반응식(3)에 의해 산화 및 상 분리가 일어난 시료의 무게를 W₂라 하면, (W₁-W₂)/W₁은 식(3)으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{W_1 - W_2}{W_3} = \frac{MW_{O_2} \times \left(\frac{5x}{24y}\right)}{MW(U_{1-x}Gd_x)O_{8/3}} = \frac{159.994x}{24y(280.65 - 80.78x)} \quad (4)$$

여기서, MW_{O₂}는 O₂의 분자량이며 MW(U_{1-x}Gd_x)O_{8/3}은 (U_{1-x}Gd_x)O_{8/3} 분자량이다. x는 (U,Gd)O₂에 고용되는 Gd 양이며 y는 분리된 (U,Gd)₄O₉ 상에 고용되는 Gd 양이다. (W₁-W₂)/W₁은 Fig. 4에 나타낸 TGA 실험으로 측정된 W₁과 W₂로부터 계산할 수 있다. 분리된 (U,Gd)₄O₉ 상에 고용되는 Gd 양 y의 평형 조성은 열처리 온도와 산소분압의 함수이고 초기 Gd 양에 무관하다. 분리된 (U,Gd)₄O₉ 상에 고용되는 Gd 양 y는 1300°C에서 열처리한 시편은 초기 Gd의 농도에 무관하게 0.33으로 일정하다. 그러므로 초기 (U,Gd)O₂ 핵연료의 Gd 농도 x는 식(4)로부터 구할 수 있다.

3.3. 계산과 측정 결과 비교

시편 A, B, C, D의 초기무게(W₀) 635.4 mg, 607.1 mg, 684.0 mg 및 831.0 mg을 475°C 공기 분위기에서 4시간 유지하여 산화시킨 후 시편 무게를(W₁) 측정하였다. 산화시킨 A, B, C, D 시편의 무게는 각각 660.64 mg, 631.64 mg, 711.72 mg 및 864.64 mg이다. 상기 산화시킨 시편을 공기 분위기에서 1300°C에서 4시간 유지 후 냉각하여 상온에서 시편의 무게를(W₂) 측정하였다. 이때 시편의 무게는 A, B, C, D 각각 659.22 mg, 629.04 mg, 707.31 mg 및 855.32 mg이었다. Table 1에는 A, B, C, D 시편의 W₀, W₁, W₂ 값으로부터 계산한 무게 변화율, (W₁-W₂)/W₁ (%)을 나타낸다.

Fig. 5는 측정된 (W₁-W₂)/W₁ (%) (Table 1)과 식(4)에서 계산한 (W₁-W₂)/W₁ (%)을 비교하여 나타낸다. 이 결과에서 보면, 계산값과 실험값이 정확하게 일치하는 것을 알 수 있다. 그러므로 공기 분위기에서 열처리 동안 무게 변화를 측정하고 식(4)를 이용하면 (U,Gd)O₂ 핵연료의 Gd

Table 1. The Measured Weight Variations for Gd Dissolved (U,Gd)O₂

UO ₂ -Gd ₂ O ₃ Gd ₂ O ₃ (%)	(U,Gd)O ₂ Gd mole (%)	W ₀ (mg)	W ₁ (mg)	W ₂ (mg)	(W ₁ -W ₂)/W ₁ (%)
2	2.951	635.4	660.64	659.22	0.2149
4	5.846	607.3	631.64	629.04	0.4116
6	8.685	684.0	711.72	707.31	0.6196
10	14.205	830.5	864.46	855.32	1.0573

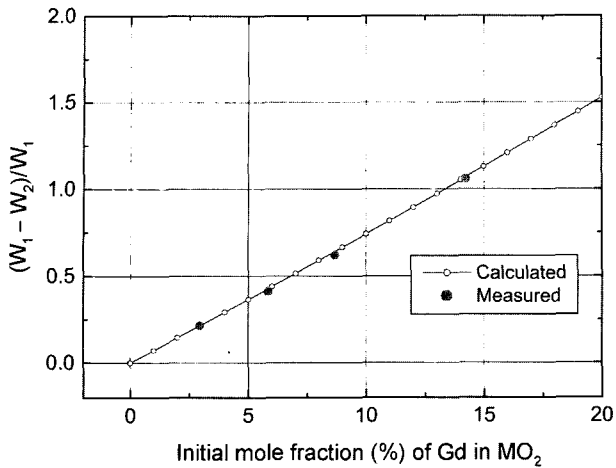


Fig. 5. The relation between weight ratio of $(W_1 - W_2)/W_1$ and a initial mole fraction of Gd in $(U,Gd)O_2$. The calculated and measured value well coincide with each other.

함량을 정확히 계산할 수 있다.

4. 결 론

Gd가 치환된 이산화 우라늄, $(U,Gd)O_2$ 을 $475^\circ C$ 공기 분위기에서 산화 시키면 불안정한 $(U,Gd)_3O_8$ 상이 형성되고, 이 상은 $1300^\circ C$ 공기 분위기에서 열처리하는 동안 U_3O_8 와 Gd-enriched $(U,Gd)O_{2+x}$ 상으로 자발적으로 분리된다. 분리한 $(U,Gd)O_{2+x}$ 상에 고용되는 Gd 양은 동일한 조건에서 열처리하는 경우 초기 Gd 양에 무관하게 항상 일정한 값을 갖는다. $(U,Gd)O_2$ 의 열처리 동안 일어나는 일련의 산화와 상분리 과정은 상 반응식으로 나타낼 수 있으며 이를 기초로 각 열처리 단계에서의 무게 변화비를 초기 Gd 함량의 함수로 나타낼 수 있다. 측정된 열처리 단계에서의 무게 변화비는 초기 치환된 Gd의 함량과 선형적으로 비례하며 계산 값과 잘 일치함을 확인하였다. 이 결과는 Gd를 포함하는 Ln 원소를 전기로와 천칭과 같

은 비교적 간단한 장비를 이용하여 측정할 수 있는 방법을 제공한다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었음.

REFERENCES

1. H. Bairiot, P. Deraamaix, and C. Vandenburg, "Belgian Contribution to Improved Fuel Utilization in : Improved Utilization of Water Reactor Fuel, with Special Emphasis on Extended Burn ups and Plutonium Recycling," Proceedings of the Special IAEA Meeting, Report Conference 8405285, 86 (1984).
2. H. Assmann and J. P. Robin, "In : Guidebook on Quality Control of Mixed Oxide and Gadolinium Bearing Fuels for LWR," IAEA-TECDOC-584, IAEA, Vienna, 51 (1983).
3. K. W. Song, K. S. Kim, J. H. Yang, K. W. Kang, and Y. H. Jung, "A Mechanism for the Sintered Density Decrease of UO_2 - Gd_2O_3 Pellets Under an Oxidizing Atmosphere," *J. Nuclear Mat.*, **288** 92-9 (2001).
4. D. C. Hill, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** 258-66 (1962).
5. U. Berndt, R. Tanamas, D. Maier, and C. Keller, "Zur Stabilität der Monoklinen Modifikation der Sesquioxide von Americium und Europium," *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **10** 315-21 (1976).
6. I. B. De Alleluia, M. Hoshi, W. G. Jocher, and C. Keller, "Phase Relationships for the Ternary UO_2 - UO_2 - $REO_{1.5}$ Systems," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43** 1831-34 (1981).
7. P. Taylor and R. J. Mceachern, "Process to Remove Rare Earths from Spent Nuclear Fuel," WO 96/36971 (1996).
8. G. S. You, K. S. Kim, D. K. Min, and S. G. Ro, "Oxidation Kinetics Changes of UO_2 by Additive addition and Irradiated," *J. Nuclear Mat.*, **277** 325-32 (2000).
9. Y. S. Kim, "A Thermodynamic Evaluation of the U-O System from UO_2 to U_3O_8 ," *J. Nuclear Mat.*, **279** 173-80 (2000).