

우라늄 산화물에 고용된 Gd 함량 측정
Measuring Gd content dissolved in uranium oxide

김 건식, 양 재호, 강 기원, 이 영우, 김 종현, 송 근우

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

우라늄 산화물에 고용되어 있는 Gd 함량을 열중량 분석을 이용하여 측정하는 방법을 개발하였다. $(U_{1-x}Gd_x)O_{2+z}$ 소결체를 $300\sim 950^\circ C$ 에서 산화시켜서 $(U_{1-x}Gd_x)_3O_8$ 분말의 무게 (W_1)를 측정하고, $(U_{1-x}Gd_x)_3O_8$ 분말을 $950^\circ C$ 보다 높은 온도에서 열처리하여 $(U_{1-x}Gd_x)_3O_8$ 상을 $(U_{1-y}Gd_y)O_{9/4}$ 상과 U_3O_8 상으로 분리시킨 후 무게(W_2)를 측정한다. $[(W_1-W_2)/W_1]$ 는 x 와 y 의 식으로 표현되며, 이때 y 는 x 에 무관하게 일정한 값을 갖는다. 실험적으로 구한 y 값을 이용하여 Gd의 함량 x 를 구한다.

Abstract

Method for determining of Gd content in uranium oxide was developed using a thermogravimetric analyzer. $(U_{1-x}Gd_x)O_{2+z}$ pellet was oxidized to $(U_{1-x}Gd_x)_3O_8$ at $300\sim 950^\circ C$. The weight of $(U_{1-x}Gd_x)_3O_8$ powder(W_1) was measured and then $(U_{1-x}Gd_x)_3O_8$ phase was separated to $(U_{1-y}Gd_y)O_{9/4}$ phase and U_3O_8 phase by the heat-treatment over $950^\circ C$. The weight of those separated powders, W_2 , was measured. Relative weight change, $(W_1-W_2)/W_1$, is presented by y and x , where y is independent of x . Gd content x was calculated for the experiment value of Gd content in $(U_{1-y}Gd_y)O_{9/4}$ phase and $(W_1-W_2)/W_1$

1. 서론

$(U,Gd)O_2$ 핵연료는 단일상이고 UO_2 격자구조에서 U 이온의 일부가 Gd 이온으로 대체된 구조이다. 우라늄산화물은 우라늄의 산화도에 따라서 UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 형태의 산화물이 존재한다[1-2]. UO_2 및 U_4O_9 은 cubic 격자구조를 가지고, U_3O_8 은 orthorhombic 격자구조를 갖는다. UO_2 소결체를 공기 중에서 $300^\circ C$ 이상의 온도로 산화시키면 U_3O_8 까지 산화된다. U_3O_8 은 UO_2 보다 격자부피가 약 30% 크기 때문에 산화 중에 매우 큰 응력이 발생하고 이것

에 의해서 UO_2 소결체가 깨지면서 U_3O_8 분말로 변하게 된다.

UO_2 소결체와 마찬가지로, $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ 소결체를 공기 중에서 $300\sim 950^\circ\text{C}$ 온도로 산화시키면 $(\text{U,Gd})_3\text{O}_8$ 분말로 변하게 된다. 그리고 $(\text{U,Gd})_3\text{O}_8$ 분말을 950°C 보다 높은 온도에서 열처리하면 Gd 이온과 U 이온이 이동하면서 U_3O_8 과 $(\text{U,Gd})\text{O}_{9/4}$ 으로 분리가 일어난다. 순수 U_3O_8 은 열처리를 하더라도 이러한 상분리가 전혀 없지만 $(\text{U,Gd})_3\text{O}_8$ 을 열처리할 때는 상분리가 일어난다[4]. 그 이유는 Gd 이온은 U_3O_8 격자구조 내에서는 불안정하므로 Gd 이온의 이동이 가능한 높은 온도에서는 Gd 이온이 U_3O_8 로부터 빠져 나와 안정한 $(\text{U,Gd})\text{O}_{9/4}$ 상을 새롭게 형성하기 때문이다.

$(\text{U,Gd})\text{O}_2$ 소결체에서 U:Gd 비율은 $(\text{U,Gd})_3\text{O}_8$ 상의 U:Gd 비율과 일치한다. 또한 $(\text{U,Gd})_3\text{O}_8$ 은 U_3O_8 과 $(\text{U,Gd})\text{O}_{9/4}$ 으로 분리되므로 $(\text{U,Gd})\text{O}_{9/4}$ 에서 U:Gd 비율은 $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ 소결체의 U:Gd 비율보다 상대적으로 높아지게 된다. 그런데 $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ 소결체의 U:Gd 비율이 변하더라도 $(\text{U,Gd})\text{O}_{9/4}$ 에서의 U:Gd 비율은 특정실험 조건에서는 일정한 것으로 나타났다. 예를 들어, 1300°C 공기 중 열처리 조건에서는 U:Gd 비율은 0.67:0.33 이었다.

이러한 관계로부터 $(\text{U}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{O}_8$ 분말이 고온 열처리 과정에서 $(\text{U}_{1-y}\text{Gd}_y)\text{O}_{9/4}$ 상과 U_3O_8 상으로 분리될 때 두 상간의 분률 및 무게 감소를 이용하여 Gd 고용량을 구할 수 있다. 즉, $(\text{U}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{O}_8$ 의 무게(W_1)에 대한 상 분리 후 $(\text{U}_{1-y}\text{Gd}_y)\text{O}_{9/4}$ 상과 U_3O_8 의 총무게(W_2)의 변화비, 즉 $(W_1 - W_2)/W_1$ 로부터 Gd 함량 x 를 구할 수 있다.

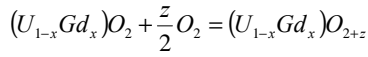
2. 실험방법

UO_2 에 Gd_2O_3 가 2, 4, 6, 10 중량 % (2.951, 5.846, 8.685, 14.205 mol% 로 환산됨) 함유된 $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ 핵연료 소결체를 제조하였다 (상기 소결체는 각각 A, B, C, D로 표기). 소결체 A, B, C, D 시료 초기무게(W_0) 635.4 mg, 607.1 mg, 684.0 mg 및 831.0 mg 을 475°C 공기 분위기에서 4시간 유지하여 산화시킨 후 시료 무게를(W_1) 측정하였다. 또, 산화시킨 시료를 공기 분위기에서 시간당 600°C 로 가열하여 1300°C 에서 4시간 유지 후 시간당 240°C 속도로 냉각하여 상온에서 시료의 무게를(W_2) 측정하였다. 산화시킨 각 분말에 대하여 XRD 분석을 하였으며, 상 분리된 $(\text{U}_{1-y}\text{Gd}_y)\text{O}_{9/4}$ 에 고용된 Gd의 농도(y)는 EPMA를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

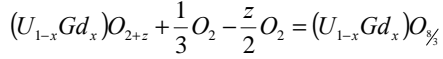
3-1. 우라늄 산화물에 고용된 Gd 함량 계산

$(\text{U,Gd})\text{O}_2$ 소결체에서 Gd 함량 및 $\text{O}/(\text{U}+\text{Gd})$ 비를 알지 못할 때 시료의 화학식은 다음과 같이 표현할 수 있다.



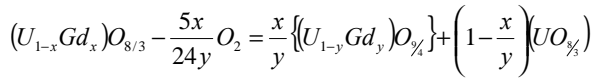
식 1

상기 $(U_{1-x}Gd_x)O_{2+z}$ 상이 $(U,Gd)_3O_8$ 형태의 상으로 산화할 때 일어나는 산화의 반응식(식 2)은 다음과 같다.



식 2

상기 $(U_{1-x}Gd_x)_3O_8$ 상을 고온까지 올려 열처리하면 $(U_{1-y}Gd_y)O_{9/4}$ 상과 U_3O_8 상으로 분리된다. 이 반응식은 다음 식 (식 3)으로 표현된다.



식 3

그림 1은 초기 $(U_{1-x}Gd_x)O_2$ 시편이 열처리 동안 겪게 되는 무게 변화를 도식적으로 나타낸 것이다. 점선은 온도 변화를 나타내며, 식 2에서 식 3까지 각 반응에 의한 무게 변화도 함께 표시하였다.

초기 시편의 무게를 W_0 , 반응식 2에 의해 산화된 시료의 무게를 W_1 , 반응식 3에 의해 산화 및 상 분리가 일어난 시료의 무게를 W_2 라 명하자. 이 때 $(W_1 - W_2)/W_1$ 은 식 3으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{W_1 - W_2}{W_1} = \frac{O_2}{(U_{1-x}Gd_x)O_{\frac{8}{3}}} \times \left(\frac{5x}{24y}\right)$$

식 4

식 4를 풀어쓰면

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

식 5

이 된다. 즉, 실험적으로 측정하여 얻은 무게 W_1 과 W_2 로부터 $(W_1 - W_2)/W_1$ 를 구하고, $(U_{1-y}Gd_y)O_{9/4}$ 상에 고용되는 Gd 양이온의 고용량 y 를 알고 있다면, 초기 시편의 Gd 농도 x 는 식 5로부터 구할 수 있다. $(U_{1-y}Gd_y)O_{9/4}$ 상에 고용되는 Gd 양이온의 고용량 y 는 1300°C에서 열처리한 시료에 대하여, 초기 Gd의 농도에 무관하게 0.33으로 일정한 값을 갖는 것을 실험적으로 확인하였다. 식 5는 초기시편 무게에 무관한 함수이므로 초기 시편의 정확한

O/(U+Gd) 원자비에 대한 정보를 필요로 하지 않는다.

3-2. 우라늄 산화물에 고용된 Gd 함량 계산값과 실험값 비교

소결체 A, B, C, D 시료 초기무게(W_0) 635.4 mg, 607.3 mg, 684.0 mg 및 830.5 mg 을 475°C 공기 분위기에서 4시간 유지하여 산화시킨 후 시료 무게를(W_1) 측정하였다. 산화시킨 A, B, C, D 시료의 무게는 각각 660.64 mg, 631.64 mg, 711.72 mg 및 864.64 mg 이다. 상 기 산화시킨 시료를 공기 분위기에서 1300°C에서 4시간 유지 후 냉각하여 상온에서 시료의 무게를(W_2) 측정하였다. 이때 시료의 무게는 A, B, C, D 각각 659.22 mg, 629.04 mg, 707.31 mg 및 855.32 mg 이었다. 표 1에는 A, B, C, D 시료의 W_0 , W_1 , W_2 와 이 값으로부터 계산한 무게 변화율 $[(W_1-W_2)/W_1]$ 을 나타낸다.

그림 2는 식 5에 의해 얻어진 계산치와 실제 실험을 통하여 얻어진 측정치(표1)를 비교한 그림이며, 그림 3은 그림 2을 핵연료 소결체에 치환된 Gd_2O_3 의 무게비로 환산하여 나타낸 그림이다. 계산치는 (U,Gd) $O_{9/4}$ 상에서의 Gd 고용량을 33 mole %로 하여 얻어진 결과이다. 이 값은 EPMA 분석에서 얻은 값을 이용하였다. 이 결과에서 보면, 실험치와 계산치가 정확하게 일치하는 것을 알 수 있다.

표 1 여러 Gd 고용조성을 가지는 시편들의 W_0 , W_1 , W_2 및 $[(W_1, W_2)/W_1]$

UO ₂ -Gd ₂ O ₃ 에서 Gd ₂ O ₃ 의 wt %	(U,Gd)O ₂ 에서 Gd의 mol %	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

4. 결 론

우라늄 산화물에 Gd가 고용된 (U_{1-x}Gd_x)O_{2+z} 소결체를 300~950°C에서 산화시켜서 (U_{1-x}Gd_x)₃O₈ 분말의 무게(W_1)를 측정하고, (U_{1-x}Gd_x)₃O₈ 분말을 950°C 보다 높은 온도에서 열처리하여 (U_{1-x}Gd_x)₃O₈ 상을 (U,Gd)O_{9/4} 상과 U₃O₈ 상으로 분리시킨 후 무게(W_2)를 측정하고, (U,Gd)O_{9/4} 상에서의 Gd 고용량 y 를 실험적으로 구하면 다음의 관계식,

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

을 이용하여 (U_{1-x}Gd_x)O_{2+z} 중 Gd 함량을 정확히 측정할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] R.J.McEachern et al, J. Nucl. Mater, 254 (1998) 87
- [2] M.J. Bannister et al. J. Nucl. Mater, 26 (1968) 174
- [4] J.H. Yang et al. J of the Korean Nuclear Society. 33 (2001) 307

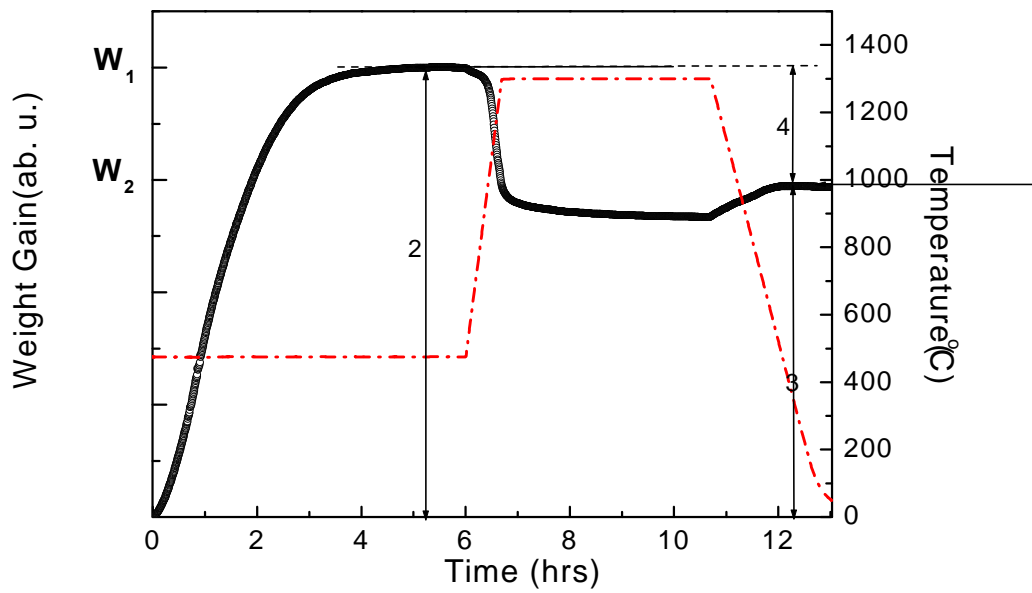


그림 1. 초기 시편이 산화 및 열처리 동안 겪게 되는 무게변화를 도식적으로 나타낸 그림

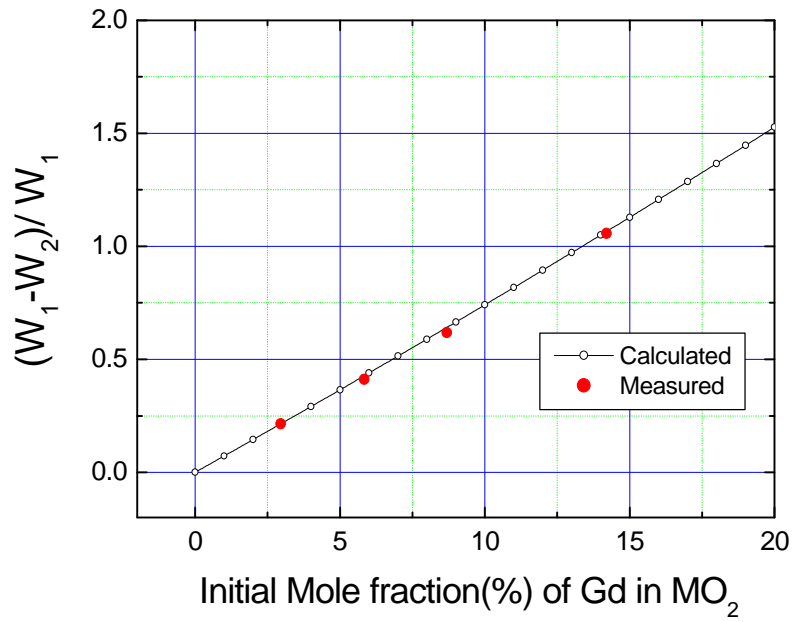


그림 2. $(W_1-W_2)/W_1$ 과 Gd mole % 관계를 계산값과 실험값을 비교한 그림

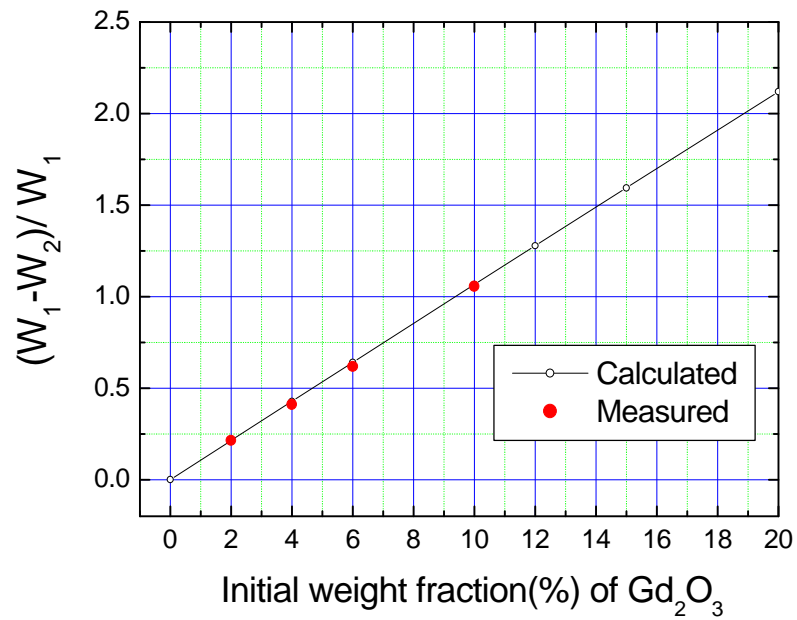


그림 3. $(W_1-W_2)/W_1$ 과 Gd₂O₃의 중량 % 관계를 계산값과 실험값을 비교한 그림