

Gd-doped  $UO_2$  소결체의 고온 상 분리와 평형 O/M비 변화  
High temperature phase separation and equilibrium O/M ratio change of  
Gd-doped  $UO_2$  pellets

김 건식, 양 재호, 강 기원, 김 종현, 송 근우

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

$(U_{0.86},Gd_{0.14})O_2$  소결체의 고온 상분리와 평형 O/M비 변화를 TGA, XRD, SEM 및 EPMA를 이용하여 정량적으로 관찰하였다.  $475^\circ C$ 의 산화온도에서  $M_3O_8$ 상으로의 산화된 시편을  $1300^\circ C$ 의 고온에서 열처리하는 동안  $2.857(U_{0.86}Gd_{0.14})_3O_8 \rightarrow (U_{0.7}Gd_{0.3})_4O_9 + 1.52 U_3O_8 + 0.833O_2$  로 표현되는 상분리와 자발적인 환원이 일어나는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 U-Gd-O 삼원계에서의 온도에 따른 O/M비 변화를 정량적인 방법으로 구할 수 있는 기초를 제공한다.

Abstract

*The phase separation and changes of weight gain in 10wt%  $Gd_2O_3$ -doped  $UO_2$  during the oxidation below  $475^\circ C$  and heat treatment at  $1300^\circ C$  in air were quantitatively investigated using TGA, XRD, SEM, and EPMA. The room temperature  $(U_{0.86}Gd_{0.14})O_2$  cubic phase converted to highly distorted  $(U_{0.86}Gd_{0.14})_3O_8$ -type single phase by oxidation at  $475^\circ C$  in air. This oxidized phase was spontaneously separated into two phases and irreversibly reduced by annealing at  $1300^\circ C$  in air. From the weight difference between  $M_3O_8$  phase at  $475^\circ C$  and separates phases at room temperature, the equilibrium reaction can be represented as follows :  $2.857(U_{0.86}Gd_{0.14})_3O_8 \rightarrow (U_{0.7}Gd_{0.3})_4O_9 + 1.524 U_3O_8 + 0.833O_2$ . This result could be applicable to the analysis of O/M ratio change in U-Gd-O ternary system.*

## 1. 서론

자연성 흡수재는 최근에 사용이 증가하고 있는데 이는 원자로 운전 및 핵연료의 경제성을 제고하기 위하여 장주기 운전, 고연소도 핵연료, 중성자 저누출 노심에 대한 기술개발이 지속적으로 추진되고 있기 때문이다.  $UO_2$ - $Gd_2O_3$  소결체의 제조기술은  $UO_2$  소결체의 제조기술을 바탕으로 개발되어 서로 유사한 제조 공정을 가진다. 다만  $UO_2$  소결체보다 치밀화가 어렵고 미세조직이 불균일하기 때문에 제조에 더욱 높은 기술이 요구된다[1]. 제조공정에서 발생하는 불량 소결체는 매우 비싼 농축 우라늄을 함유하고 있기 때문에 생산공정에서는 불량품을 핵연료제조에 재활용함으로써 핵연료 제조 비용을 절감하고 있다. 불량 소결체를 재활용하기 위한 기술의 핵심은 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 발생하는 scrap을 산화시켜 소결성이 좋은 분말을 제조하는 것이며, 둘째는 모 분말과 산화시킨 분말을 처리하여 밀도 감소가 적고 우수한 미세조직을 갖는 소결체를 제조하는 것이다. 그러므로 소결체 scrap 재활용 기술개발을 하기 위해서는 소결체의 공기중 산화특성을 규명하여 소결체 제조에 활용하여야한다.  $UO_2$  소결체의 산화특성에 대한 연구는 지난 30년 동안 많이 수행되었고 산화기구도 많이 밝혀져 있다[2-6]. 그러나  $UO_2$ - $Gd_2O_3$  소결체에 대한 산화거동 연구는 제한적으로 수행되었으며, 산화기구에 대해서도 분명히 밝혀져 있지 않다. Thomas 등은  $UO_2$ - $Gd_2O_3$ 는  $UO_2$  보다  $M_4O_9$  형태의 상이 안정화되어 포화무게에 도달하여도  $M_3O_8$  형태의 상으로 변환되지 않는다고 보고했다[7]. You 등은 이러한  $M_4O_9$ -type 상의 안정화는 Gd 농도에 따라 달라진다고 보고했다[8]. 또  $UO_{2+x}$ 에서 x가 증가함에 따라 3+가의 lanthanide계 양이온의 고용도가 감소하여  $U_3O_8$ 에서는 이들의 고용도가 전혀 없다고 보고되고 있으나 lanthanide 원소가 고용된  $UO_2$  소결체를  $UO_2$ 의 산화온도보다 높은 고온이나 높은 산소 분압에서 산화시킬 경우  $U_3O_8$  구조를 가지는 산화물을 얻을 수 있다고 보고된다[9]. 그러나 이러한 산화물은 열역학적으로 불안한 물질이므로 더욱 고온으로 올라갈 경우 다른 상으로 변환된다[10]. 또 U-O 시스템에서 온도 증가에 따른 평형 O/M 비 변화는 밝혀져 있으나 [11] U-Gd-O 시스템에서 온도에 따른 평형 O/M 비 변화에 대한 연구는 아직 수행되지 않았다.

본 연구에서는  $UO_2$ -10wt%  $Gd_2O_3$  소결체의 산화거동과 고온 상분리 현상을 조사하고 그 값을 정량적으로 측정하였으며, 또 U-Gd-O 시스템에서 상 분리에 의한 평형 O/M 비 변화를 조사하였다.

## 2. 실험방법

ADU- $UO_2$  분말에 10wt%  $Gd_2O_3$  분말을 첨가하여 tumbling mixer에서 2시간 혼합한 후 분쇄(ball-milling)하였다. 분쇄 분말을 3 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하여 성형체를 만들고 이 성형체를 1720°C 수소분위기에서 4시간 동안 소결한 후 Gd 양이온의 균일한 고용을 위하여 1650°C 약산화 분위기( $CO_2/H_2=0.3$ )에서 20시간 동안 열처리하였다. 제조된 소결체는 1mm 두께의 disk 형태로 절단하여  $Al_2O_3$  용기에 넣고 475°C 공기에서 6시간 산화시킨 후, 1300°C 공기에서 4시간 동안 열처리하였다. 산화 및 열처리 동안 시편의 무게 변화는 TGA

를 이용하여 연속적으로 측정하였다. 산화에 따라 변화하는 소결체내의 U 양이온들의 상대적인 함량은 XPS를 이용하여 측정하였다. 이때의 결정구조 및 상 관계는 X-선 회절(MXP)과 rietveld 분석법을 이용하였다. 산화 및 열처리에 따른 분말의 모양은 SEM으로 관찰하였으며, 열처리한 분말내의 양이온 분포 및 조성은 EPMA를 사용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $UO_2$ -10wt% $Gd_2O_3$  소결체 (U10Gd로 표시)를 475°C에서 6시간동안 공기 중에서 산화시킨 분말과 이를 다시 1300°C에서 4시간동안 공기 중에서 열처리한 분말에 대한 상은 X-선 회절도형이다. 10wt%  $Gd_2O_3$ 가 치환된 시편은 475°C에서 산화된 경우  $U_3O_8$  구조의 X-선 회절 도형을 보이거나(그림 1(b)) 1300°C에서 열처리하면  $U_3O_8$  구조상(●)과  $U_4O_9$  구조상(■)의 두 상으로 분리되는 특징적인 현상을 보인다(그림 1(a)). 또한 475°C 산화 시편과 1300°C 열처리 시편에 나타난  $U_3O_8$  상과 관계된 회절면을 비교하면 열처리한 시편의 회절면의 반가폭이 급격히 줄어 있음을 알 수 있다.

이는 열처리한 시편 내에 존재하는  $U_3O_8$ 상의 변형이 존재하지 않는 안정한 상으로 변화했다는 것을 의미한다.

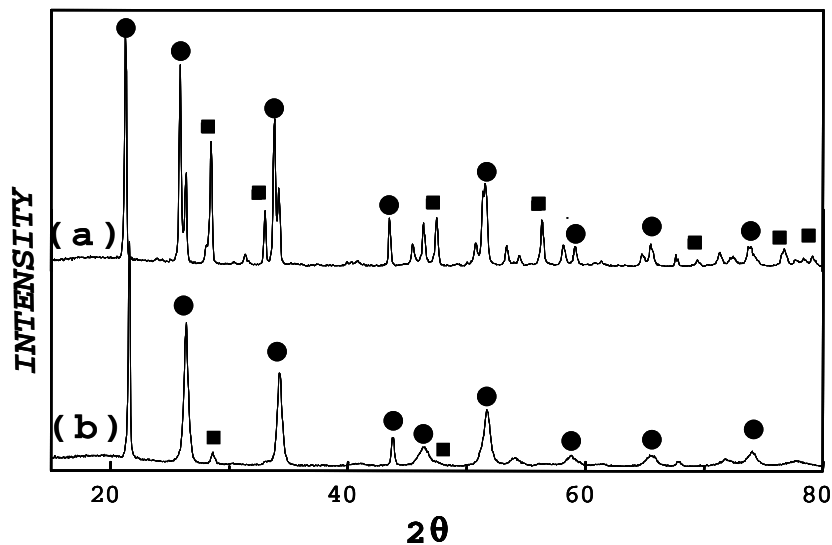


그림 1.  $UO_2$ -10w/o $Gd_2O_3$  시편을 공기 중에서 6시간 유지시킨 시편(b)과 이를 다시 1300°C에서 4시간 유지시킨 시편(a)의 X-선 회절 도형

그림 2(a)와 (b)는 순수  $UO_2$ 와 10wt% $Gd_2O_3$ 가 고용된  $UO_2$  소결체를 각각 475°C 공기 분위기에서 산화시킨 분말을 SEM으로 관찰한 모양을 보여준다. 두 그림 모두  $UO_2$  구조에서  $U_3O_8$  구조로 변하는 동안 발생하는 부피 팽창에 의해 표면에 많은 균열을 존재한다. 그러나 1300°C에서 열처리 한 분말들의 경우 표면에너지를 낮추기 위해 분말의 치밀화가 일어나 치밀한 분말 형태를 가진다. 한가지 특이한 사실은 순수한  $U_3O_8$  분말의 경우 규칙적인 입자 모양을 가지는 데 비해 10wt% $Gd_2O_3$ 가 치환된 시편의 경우 X-선 회절에서 관찰된 상

분리 현상으로 보이는, 큰 입자 표면에 작은 입자들이 석출되어 나온 것을 확인할 수 있다. 큰 입자와 작은 입자간의 양은 상대적으로 큰 입자가 많으므로 큰 입자가  $U_3O_8$ 와 관계된 상으로 보이며 작은 크기의 입자가 cubic 구조의 상과 관계된 것으로 보인다. 두 상 내에서의 Gd의 상대적인 농도를 확인해 보기 위해 그림 2(d)의 큰 입자와 작은 입자에서의 양이온 분포를 EPMA를 통해 성분 분석한 결과, 상대적으로 Gd를 많이 함유한 작은 입자 영역의 경우 양이온 중 Gd가 30 mol%를 차지한다. 반면에 큰 입자 영역에는 Gd 양이온이 존재하지 않았다.

EPMA로부터 얻어진 조성비를 바탕으로  $1300^\circ\text{C}$ 에서 열처리한  $U_{10}Gd$  분말의 X-선 회절 도형의 full pattern 해석을 통해 각 상의 결정학적인 정보와 상대적인 함량을 알아낼 수 있다. 그림 3은  $U_{10}Gd$   $1300^\circ\text{C}$  열처리 분말에 대한 Rietveld 해석 결과를 보여 준다. Gd는  $U_4O_9$  상에 고용된다는 가정 하에 계산된 값(○)과 실측값(-)이 잘 일치한다. 여기서  $U_4O_9$  구조와  $U_3O_8$  구조는 Bevan[12]과 Loopsta[13]의 결과를 인용하였다. 전체 분말 내에 존재하는  $U_{2.8}Gd_{1.2}O_9$  상과  $U_3O_8$ 상의 비율은 40:60이며 이때 두상의 격자 상수는 표 1에 나타내었다.  $475^\circ\text{C}$ 에서 산화된 분말의 X-선 회절 도형에서 알 수 있듯이 전체적으로  $U_3O_8$  구조로 산화된 분말은 구조 내에 심한 변형이 존재하는 불안정한 구조이다. 따라서 충분한 에너지를 얻을 수 있는 고온으로 올라가면 불안정한 변형을 완화시키기 위한 Gd 양이온들이  $U_3O_8$  구조의 산화물에서 빠져 나오게 되고 빠져 나온 Gd 양이온이 축적된 곳은 Gd의 고용도가 있는  $U_4O_9$ 의 격자 구조를 가지는 것으로 보인다

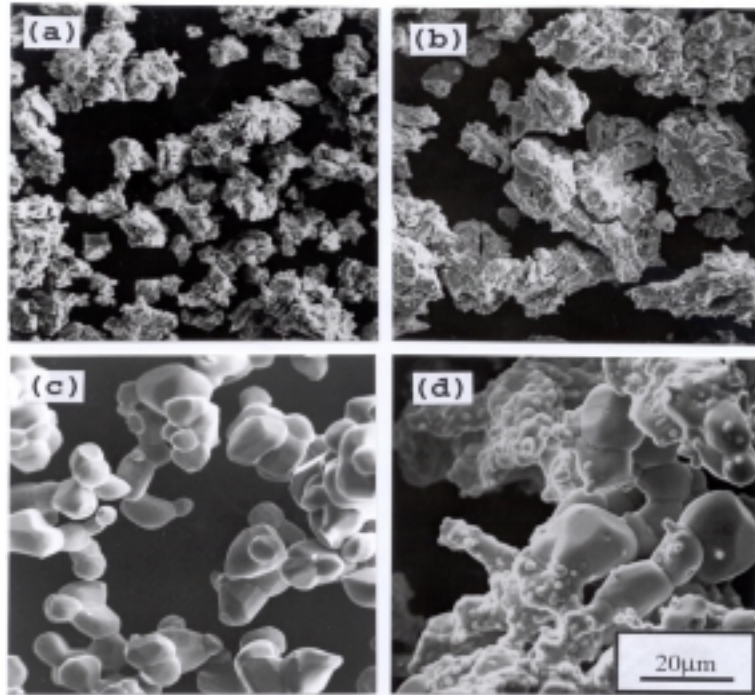
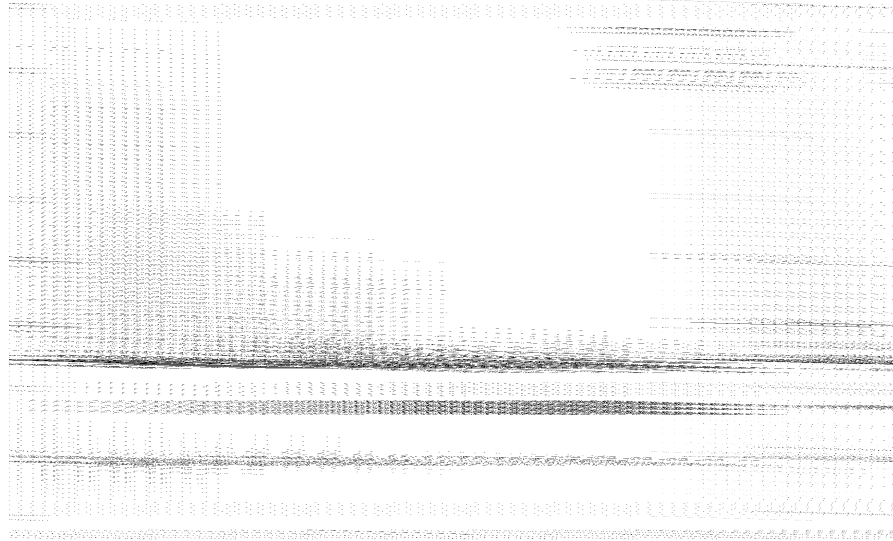


그림 2.  $UO_2$ 와  $UO_2-10w/oGd_2O_3$ 를  $475^\circ C$ 에서 산화시킨 시편과 이를 다시  $1300^\circ C$ 에서 열처리한 시편의 분말 모양  
 (a)  $UO_2$ ,  $475^\circ C$  산화분말      (b)  $U10Gd$ ,  $475^\circ C$  산화분말  
 (c)  $UO_2$ ,  $1300^\circ C$  열처리분말      (d)  $U10Gd$ ,  $1300^\circ C$  열처리분말

표 1.  $U10Gd$   $1300^\circ C$  열처리 분말에 대한 Rietveld 해석 결과

$U_{2.8}Gd_{1.2}O_9$	$U_3O_8$
Space group : Fm3m (Cubic)	Space group : Amm2 (orthorhombic)
lattice parameter $a=5.4018(4) \text{ \AA}$	lattice parameter $a=4.1420(5) \text{ \AA}$ , $b=11.9278(13) \text{ \AA}$ , $c=6.7210(9) \text{ \AA}$
$R_{Bragg}=0.061$	$R_{Bragg}=0.087$

Intensity (count)

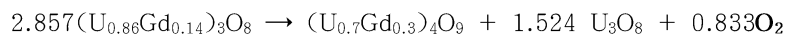


2θ

그림 3. U10Gd 1300°C 열처리 시편의 X-선 회절 도형에 대한 Rietveld 해석 결과

그림 4는 10wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 치환된 UO<sub>2</sub> 소결체를 475°C에서 산화시킨 후 1300°C에서 열처리한 후 상온으로 내리면서 관찰한 소결체의 무게 변화를 보여준다. 산화는 모두 공기 분위기에서 이루어 졌다. 475°C에서 3 시간 산화시킬 때 시편은 약 4%의 무게 증가를 보인다. 그러나 온도가 1300°C로 변하면 무게 증가는 2.69%로 감소하며 상온으로 온도를 내릴 경우 다시 무게 증가가 2.94%로 증가하지만 이 무게 증가 값은 4%의 무게 증가에는 크게 못 미친다. 이는 1300°C에서 일어난 무게 감소는 비가역적임을 알려준다. 모든 산화온도 구간에서 산소 분압은 일정하게 유지된다. 따라서 온도가 475°C에서 1300°C로 증가하면 평형 산소포텐셜이 감소하게 되어 평형 O/M비도 감소하게 된다. 따라서 1300°C에서 보이는 무게 증가의 감소는 산소 포텐셜의 감소에 의한 것(평형 O/M 비 변화)과 상 분리에 의한 것이 복합적으로 작용한다. 그러나 평형 O/M 비 변화에 의한 무게 증가는 가역적 이어야 하므로 TGA 결과에서 상 분리에 의한 무게 변화와 평형 O/M 비에 의한 무게 변화 값을 정량적으로 분리하여 구할 수 있다.

(U<sub>0.86</sub>Gd<sub>0.14</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>이 (U<sub>0.7</sub>Gd<sub>0.3</sub>)<sub>4</sub>O<sub>9</sub>와 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>로 상 분리가 일어나게 되는 반응식은 다음과 같다.



위 식에서 상 분리에 의한 무게 감소는 2.857 mole의 (U<sub>0.86</sub>Gd<sub>0.14</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>에 대하여 0.833 mole O<sub>2</sub> 감소에 의하여 발생한다. 이 것은 약 1.1% 무게가 감소하는 값이다. 그림 4 결과를 보면, (U<sub>0.86</sub>Gd<sub>0.14</sub>)O<sub>2</sub> 가 (U<sub>0.86</sub>Gd<sub>0.14</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>로 변환될 때 무게 증가는 4.02%(A지점) 이고 1300°C 열처리 후 상온에서의 무게 증가는 2.94%(C지점)이다. 이 두 지점의 무게 차이는 상 분리

에 의한 무게 변화 값이다. 그 값은  $4.02 - 2.94\% = 1.08\%$ 로 반응식으로 계산한 결과와 잘 일치한다.

상 분리 반응이 비가역적인 이유는,  $M_3O_8$  상으로 변환에 의하여 발생한 변형에너지에 의하여 고온에서 Gd가 축적되어  $M_4O_9$  형태의 상으로 분리가 되고, 이 상은 온도가 내려가도  $M_3O_8$  상으로 다시 산화되지 못하기 때문에 상온으로 냉각된 시편의 무게 증가는  $475^\circ\text{C}$ 에서 산화된 시편의 무게증가 값보다 작게 된다.

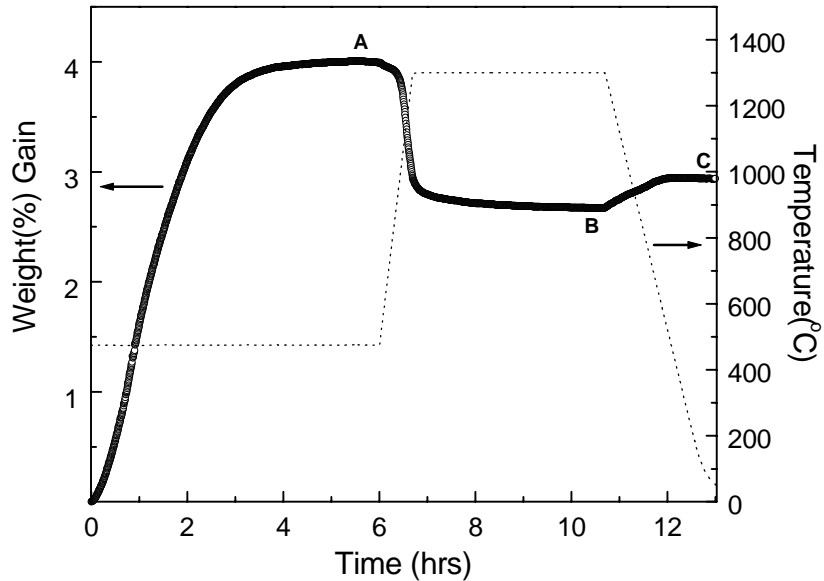


그림 4. 공기 분위기에서  $475^\circ\text{C}$ ,  $1300^\circ\text{C}$  그리고 상온의 연속적인 열처리 동안 변화하는  $\text{UO}_2\text{-10W/o Gd}_2\text{O}_3$  소결체의 무게 변화

평형 산소 분압의 변화에 따른 무게 감소는 가역적이며 온도가 내려가면 무게 증가가 다시 일어나게 된다. 그림 4의 B지점과 C지점의 무게 차이는 온도에 따른 평형 O/M 비 변화에 기인한 것이다.

그림 5는  $300 \sim 1300^\circ\text{C}$  영역에서 온도에 따른  $0.4(\text{U}_{0.7}\text{Gd}_{0.3})_4\text{O}_9 + 0.6(\text{U}_3\text{O}_8)$  시편의 O/M 비 감소를  $\text{U}_3\text{O}_8$ 와 비교하여 나타내었다.  $\text{U}_3\text{O}_8$ 의 경우  $900^\circ\text{C}$ 까지는 온도가 증가하여도 평형 O/M 비가 변화지 않으나,  $1000^\circ\text{C}$  이상에서는 온도가 증가할수록 평형 O/M 비가 선형적으로 감소한다.  $0.4(\text{U}_{0.7}\text{Gd}_{0.3})_4\text{O}_9 + 0.6(\text{U}_3\text{O}_8)$ 은  $500^\circ\text{C}$ 의 낮은 온도 영역에서부터 평형 O/M 비가 감소하기 시작하여  $1300^\circ\text{C}$ 까지 선형적으로 감소한다. 이 결과로 보아  $500 \sim 1000^\circ\text{C}$  낮은 온도 영역에서 평형 O/M 비가 감소하는 것은 고온에서 상 분리에 의하여 생성된  $M_4O_9$  상에 기인하는 것으로 판단된다.

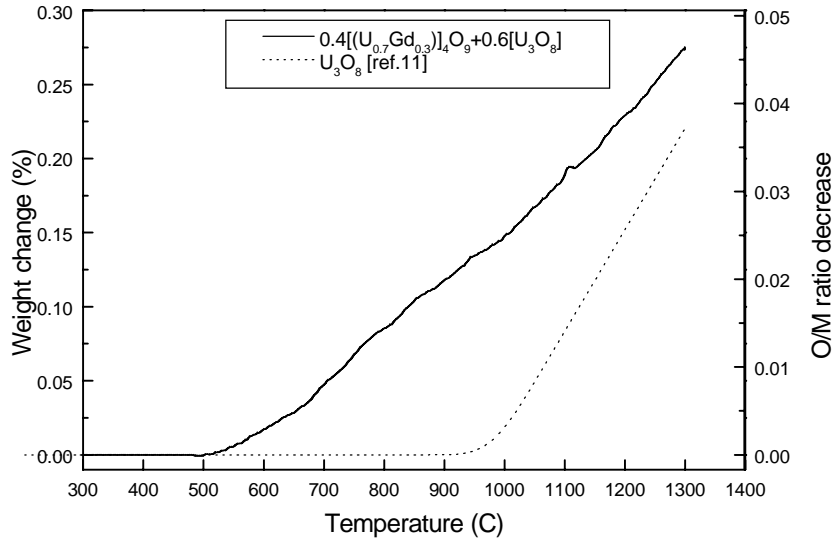


그림 5.  $(U_{0.86}Gd_{0.14})_3O_8$  가  $0.4(M_4O_9)+0.6(U_3O_8)$ 로 상 분리 일어난 후 온도 변화에 따른 O/M 비 변화

#### 4. 결론

- (1) 10wt%  $Gd_2O_3$  첨가된 소결체는  $475^\circ C$ 에서 산화시키면 내부에 격자 변형이 큰  $M_3O_8$  상으로 변환되고, 이것을  $1300^\circ C$  고온에서 열처리하면 격자변형을 완화하기 위해  $M_3O_8$ 상 내의 Gd들이 자발적으로 빠져 나와 축적되어 일부분은 Gd 고용도를 가지는  $M_4O_9$ 상으로 환원되며 Gd가 빠져나간 곳은 순수한  $U_3O_8$  상으로 분리된다.
- (2)  $(U_{0.86}Gd_{0.14})_3O_8$ 이  $(U_{0.7}Gd_{0.3})_4O_9$ 와  $U_3O_8$ 로 상 분리가 일어나는 반응식은  $2.857(U_{0.86}Gd_{0.14})_3O_8 \rightarrow (U_{0.7}Gd_{0.3})_4O_9 + 1.524 U_3O_8 + 0.833O_2$  이다  
이 식에서 상 분리에 의한 무게 감소는 2.857mol의  $(U_{0.86}Gd_{0.14})_3O_8$ 에 대하여 0.833mol  $O_2$  감소에 의하여 발생하는데, 이것은 1.1% 무게가 감소하는 값이다. TGA 분석 결과 상 분리에 의한 무게 감소는 1.08%로 반응식으로 계산한 결과와 잘 일치하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기 계획사업의 일환으로 수행되었음.

#### 참고문헌

- [1] 송근우 외, “소결체재료 신기술개발”, KAERI/RR-2023/99, 한국원자력연구소



- [2] M.J. Bannister et al., J. Nucl. Mater., 26 (1968) 174
- [3] K.S. Kim et al., J. Korean Nucl. Soc. 29 (1997) 93
- [4] R.J. McEachern et al., J. Nucl. Mater., 254 (1998) 87
- [5] S. Aronson, R.B. Roof and J. Belle, J. Chem. Phys., 27, (1957) 137
- [6] H.R. Hoekstra et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 18 (1961) 166.
- [7] L.E. Thomas et al., J. Nucl. Mater., 201 (1993) 310.
- [8] G.S. You et al., J. Nucl. Mater., 277 (2000) 325.
- [9] 김건식 외., 2001 춘계원자력학회 초록집, (2001)
- [10] J.H. Yang et al., J. Korean Nucl. Soc. 33 (2001) 173
- [11] Y.S. Kim. J. Nucl. Mater., 279 (2000) 173
- [12] B.O. Loopstra, J. Appl. Cryst., 3, (1970) 94-96
- [13] S. Bera, et al., J. Nucl. Matter, 255, (1998) 26-33