

환원성 및 산화성 분위기에서 $UO_2-Gd_2O_3$ 핵연료의 치밀화 및 고용체 형성

Densification and Formation of Solid Solution in $UO_2-Gd_2O_3$ Compacts
under Reducing and Oxidizing Atmospheres

송근우, 김건식, 강기원, 김영민, 양재호

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

혼합방법 및 분쇄방법으로 준비한 $UO_2-10wt\% Gd_2O_3$ 분말을 성형하고 dilatometer를 사용하여 수소기체 및 CO_2/CO 혼합기체 분위기에서 치밀화 거동을 분석하였다. 가열중 UO_2 성형체의 치밀화 속도는 하나의 peak을 보이지만 $UO_2-Gd_2O_3$ 는 두 개의 peak를 나타냈다. X-선 회절시험 결과 첫 번째 peak 온도까지는 UO_2 와 UO_2 입자의 소결이 일어나고 첫 번째 peak와 최소 peak 사이에서는 Gd_2O_3 가 UO_2 격자에 고용되면서 잠정적으로 높은 Gd 농도의 고용체가 형성되면서 치밀화가 억제되는 것으로 나타났다. 최소 peak 이후에는 치밀화와 고용체 형성이 다시 진행되는 것으로 나타났다. 산화성 분위기에서는 수소분위기보다 UO_2 와 UO_2 입자 사이의 소결이 훨씬 많이 진행된 후 고용체 형성이 시작된다. 고용체를 형성하면서 치밀화가 억제되는 기구를 UO_2 와 Gd_2O_3 사이의 고용도 차이로써 설명하였다.

Abstract

$UO_2-10wt\% Gd_2O_3$ powder compacts were prepared from mixed and milled powders, and their densification behaviors were investigated in hydrogen gas and a gas mixture of CO_2 and CO by dilatometry. During heating UO_2 compact showed one maximum peak in densification rate but $UO_2-Gd_2O_3$ compact showed two maximum peaks. According to X-ray diffraction data at various temperatures, the sintering between UO_2 and UO_2 particles took place mainly up to the first peak, and then over the temperature range between the first maximum peak and minimum peak Gd_2O_3 particles dissolved into the surrounding UO_2 to form a temporary $(U,Gd)O_2$ containing high Gd content. Thereafter, shrinkage and homogenization of Gd progressed again. In the gas mixture of CO_2 and CO the sintering between UO_2 and UO_2 particles progressed much more prior to the formation of solid solution than in hydrogen gas. A mechanism for the shrinkage suppression which was related with the formation of solid solution was discussed in terms of the difference in solubility between UO_2 and Gd_2O_3 .

1. 서론

$UO_2-Gd_2O_3$ 핵연료는 노심운전의 주기초 잉여 반응도를 억제하기 위해서 사용되고 있다. 이 핵연료의 제조방법은 UO_2 핵연료의 제조방법에 기반을 두고 개발되었기 때문에 [1], 제조방법에는 분말 혼합, 성형, 소결공정이 포함되어 있다. 그렇지만 $UO_2-Gd_2O_3$ 핵연료는 밀도가 낮고 결정립 크기가 작아지는 경향이 있기 때문에 UO_2 핵연료보다 제조조건이 까다롭다고 할 수 있다.

$UO_2-Gd_2O_3$ 핵연료의 성질을 개선할 목적으로 제조기술이 지속적으로 연구되고 있다. 분말성질이 핵연료의 밀도, 결정립 크기, Gd 균질도가 분말 성질에 미치는 영향이 연구되었으며 [2,3,4], 특히 Riella 등 [3] 은 공침된 $(U,Gd)O_2$ 분말이 다른 어느 혼합방법보다 더 나은 Gd 균질도를 나타낸다고 보고하였다. 또한 $UO_2-Gd_2O_3$ 핵연료의 성질에 미치는 소결분위기의 영향은 여러 연구자에 의해서 알려져 있다 [4,5,6,7]. 소결분위기의 산소 포텐셜이 높아지면 밀도가 감소하고 동시에 결정립 크기가 증가한다. 한편 Gd 균질도는 좋아지거나 [6] 나빠진다는 [7] 서로 상반된 보고가 있다. $UO_2-Gd_2O_3$ 핵연료의 소결거동은 분말 조건 및 소결분위기에 따라서 크게 영향을 받는다고 할 수 있지만, 이에 관한 연구가 깊게 진행되지 않고 있다.

성형체를 일정속도로 가열하면서 온도에 따른 수축(치밀화) 및 수축률(치밀화률)을 구하면 소결거동을 좀더 정량적으로 파악할 수 있다. 이러한 방법은 통상적으로 dilatometer를 사용해서 수행되며, $UO_2-Gd_2O_3$ 핵연료의 연구에서는 Manzel 등 [8] 과 Yuda 등 [6]이 이에 관련된 결과를 발표하였다. 이들의 연구결과에 따르면 $UO_2-Gd_2O_3$ 치밀화는 UO_2 의 그것과 비교할 때 대략 $1200^\circ C$ 근처에서 억제되기 시작하는데, 이것은 $(U,Gd)O_2$ 고용체 형성과 관련이 있다고 추정하고 있다. 아직까지 $UO_2-Gd_2O_3$ 핵연료의 소결중에 일어나는 치밀화와 고용체 형성에 대해서 잘 알려져 있지 않은 실정이다.

본 연구의 목적은 분말 조건 및 소결분위기가 $UO_2-Gd_2O_3$ 핵연료의 치밀화 및 고용체 형성에 미치는 영향을 dilatometer와 X-선 회절을 이용하여 연구하는데 있다.

2. 실험방법

UO_2 와 Gd_2O_3 를 혼합한 분말 그리고 두 분말을 함께 분쇄한 분말을 실험에 사용하였다. UO_2 분말은 AUC (Ammonium Uranyl Carbonate) 공정으로 제조한 분말이다 [9]. UO_2 와 Gd_2O_3 분말의 평균 입자크기를 레이저 광 산란법으로 측정하였으며, 그 크기는 각각 17 및 $4.1 \mu m$ 였다.

UO_2 와 Gd_2O_3 의 혼합은 tumbling 혼합기 (Turbula)를 사용하여 2 시간동안 실시하였고, 두 분말의 분쇄는 ball mill을 사용하여 2 시간동안 분쇄하였다. 분쇄 후 평균 입자크기는 $2 \mu m$ 이고, 준비한 분말의 Gd_2O_3 함량은 10 wt% 였다. 분말을 3 ton/cm^2 압력으로 압축하여 성형체를 준비한 후 push rod type의 dilatometer를 이용하여 온도에 따른 수축(치밀화)을

성형체의 길이방향으로 LVDT로써 측정하였다. 이때 승온속도는 5°C/min 이고 1650°C 까지 가열하고 4 시간 유지하였다. 소결기체로는 1) 수소(H₂)와 2) 이산화탄소(CO₂)와 일산화탄소(CO)의 혼합비가 0.15인 혼합기체를 사용하였다. 수소기체의 이슬점은 -30°C이며 따라서 수분을 5x10⁻² % 함유한다.

혼합분말로 준비한 성형체를 수소기체 분위기에서 700, 1200, 1450°C 까지 승온한 후 각각의 온도에서 냉각하여 소결 중간단계의 성형체를 준비하였고, 또한 성형체를 1680°C에서 4 시간 유지하여 최종 소결체를 준비하였다. 이러한 소결체를 X-선 회절분석하여 (U,Gd)₂O₇ 고용체의 형성정도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

CO₂와 CO의 혼합기체는 평형상태에서 산소분압을 가지며 이 산소분압으로부터 산소포텐셜(RT ln P(O₂))을 SOLGASMIX 프로그램[10]으로 계산하였다. 수소 및 혼합기체의 산소포텐셜을 온도에 따라서 그림 1에 나타낸다. 수소기체 분위기에서는 온도에 따라서 산소포텐셜이 약간 감소하는 경향이 있으며, CO₂/CO 혼합기체에서는 산소포텐셜이 온도에 따라서 증가한다. UO₂-10wt% Gd₂O₃ 핵연료가 고용체를 형성했을 때 산소/금속 (O/M)비와 산소포텐셜의 관계를 구한 Une와 Oguma의 연구결과[11]를 참고하면, 수소기체에서는 1300°C에서 O/M= ~1.98 이며 혼합기체에서는 O/M= ~1.995로 추정할 수 있다.

수소기체 분위기에서 온도 및 시간에 따른 성형체의 길이 수축량을 그림 2(a)에 나타내고, 수축 속도를 그림 2(b)에 보인다. AUC-UO₂ 성형체는 800°C 근처에서 치밀화가 시작되고, 온도가 상승할수록 치밀화 속도가 빨라져서 1300°C에서 최대속도를 갖고 그 이상의 온도에서는 치밀화 속도가 감소한다. 1650°C 까지 도달하기까지 거의 모든 치밀화가 발생하며 1650°C 이후 4 시간동안 일어나는 치밀화는 전체 중의 3% (0.5/16.5) 이다. 혼합분말을 사용한 UO₂-10 wt% Gd₂O₃의 경우와 UO₂의 경우를 비교하면, 치밀화의 시작온도는 800°C로서 서로 같으나 온도가 상승할수록 치밀화 속도는 조금씩 늦어진다. 치밀화 속도는 약 1200°C에서 제 1차 peak를 보이고 그 이상의 온도에서 치밀화 속도가 감소하여 1450°C 근처에서 최소치를 기록한 후 다시 치밀화 속도가 증가하여 1600°C에서 제 2차 peak를 나타낸다. 따라서 그림 2(a)에서 보면 소결 중간단계에서 치밀화가 억제되는 것으로 나타나며, 1650°C에서는 UO₂보다 상당히 작은 치밀화 양을 보인다. 이와 같이 치밀화가 억제되는 이유를 Manzel과 Doerr는 (U,Gd)₂O₇ 고용체의 형성이 시작하기 때문이라고 설명하였다[8]. 또한 제 1차 peak까지의 치밀화 속도는 UO₂ 입자와 UO₂ 입자 사이의 소결에서 비롯한다고 주장하였다. 그렇지만 고용체의 형성이 치밀화를 억제하는 좀더 자세한 설명은 알려져 있지 않다.

한편, 분쇄된 UO₂-10wt% Gd₂O₃ 분말의 성형체를 혼합된 UO₂-10wt% Gd₂O₃ 분말의 성형체와 비교하면, 치밀화 속도가 두 온도에서 최대치를 보이는 점에서는 같다고 할 수 있지만 상세한 거동은 차이가 있다. 전자의 경우에는 치밀화 속도가 1050°C 근처에서 제 1차 peak를 1500°C에서 제 2차 peak를 보인다. 그리고 제 1차 peak이 상당히 작게 나타나는 것

으로부터 UO_2 와 UO_2 사이의 소결이 아주 조금 진행된 상태에서 $(U,Gd)O_2$ 형성이 시작된다고 판단할 수 있다. 다시 말하면, 고용체의 형성은 혼합분말의 성형체보다 분쇄분말의 성형체에서 낮은 온도 및 적은 치밀화 양에서 시작되며, 치밀화 양은 약 $1550^\circ C$ 이하에서는 혼합분말이 그 이상에서는 분쇄분말이 큰 것으로 나타났다.

혼합 분말의 UO_2 -10wt% Gd_2O_3 성형체를 수소기체에서 700, 1200, $1450^\circ C$ 까지 승온한 후 각각 냉각하여 준비한 시편과 $1680^\circ C$ 에서 4 시간 동안 소결한 시편에 대해서 X-선 회절 시험한 결과를 그림 3에 나타낸다. 여기서 $1200^\circ C$ 는 치밀화 속도의 제 1차 peak의 온도이고 $1450^\circ C$ 는 치밀화 속도가 최소인 온도이다. 그림 3에서 보면, 700 및 $1200^\circ C$ 까지는 UO_2 와 Gd_2O_3 의 회절 peak이 동시에 관찰되었으나 $1450^\circ C$ 에서는 UO_2 와 다른 상 (A)의 peak이 관찰되며 $1680^\circ C/4$ 시간 후에는 $(U_{0.85},Gd_{0.15})O_2$ 와 UO_2 peak이 관찰된다. 다른 상 (A)는 격자상수가 $(U_{0.85},Gd_{0.15})O_2$ 보다 작은 것으로 미루어 볼 때, Gd 농도가 평균농도보다 높은 $(U,Gd)O_2$ 고용체 일 것으로 추정된다.

소결 중에는 치밀화와 고용체의 형성이 동시에 일어나는데, 그림 2와 그림 3의 결과를 서로 관련지으면 그것들의 관계를 다음과 같이 설명할 수 있다. $1200^\circ C$ 까지는 UO_2 와 UO_2 입자 사이에 치밀화가 발생하며, 만약 Gd_2O_3 가 응집체를 이루고 있다면 이와 병행해서 Gd_2O_3 와 Gd_2O_3 입자 사이에도 치밀화가 일어날 것으로 생각된다. 이 온도까지는 UO_2 와 Gd_2O_3 사이의 반응은 미미한 것으로 판단되고, UO_2 - Gd_2O_3 성형체가 UO_2 성형체보다 치밀화가 적게 일어나는 이유는 Gd_2O_3 입자가 UO_2 입자들 사이의 물질이동을 방해하기 때문으로 생각된다.

$1200^\circ C$ 와 $1450^\circ C$ 온도구간에서는 1) Gd 이온과 U 이온이 상호확산하여 잠정적으로 높은 농도의 $(U,Gd)O_2$ 를 형성하거나 또는 2) Gd 이온이 주위의 UO_2 격자 속으로 들어가서 잠정적으로 높은 농도를 갖는 $(U,Gd)O_2$ 를 형성하는 것처럼 보인다. 상기 2) 설명에 따르면, Gd_2O_3 입자가 있던 자리에 기공이 형성되고 또한 주위의 UO_2 부피는 Gd 이온이 침입에 의해서 팽창한다는 추정이 가능하다. 그렇지만, 상기 1) 설명은 기공 형성이나 부피팽창을 초래하지 않을 것으로 생각된다. 그림 2에서와 같이 이 온도구간에서 수축 속도(치밀화 속도)가 억제되는 것으로 나타났으므로 설명 2)가 더 타당한 것으로 판단된다. 다시 말하면, Gd_2O_3 와 UO_2 가 고용체를 형성하는 첫단계에서는, UO_2 격자로 확산하는 Gd 이온이 Gd_2O_3 격자로 확산하는 U 이온보다 상대적으로 매우 빠르기 때문에 Gd_2O_3 입자가 존재하던 위치 주위에 잠정적으로 높은 Gd 농도의 고용체가 형성되고 동시에 Gd_2O_3 입자의 원래 위치에서는 기공이 형성된다고 추정된다.

두 혼합물질의 소결 중에 두 물질 사이의 확산 속도의 차이 때문에 일어나는 기공 형성 및 이에 따른 치밀화의 억제는 Kirkendall swelling으로 알려져 있으며 [12], 이러한 현상은 두 물질사이의 확산계수가 차이가 크거나 두 물질 사이에 고용도 차이가 크면 일어날 수 있다. UO_2 - Gd_2O_3 상태도에 따르면 [13], Gd_2O_3 는 UO_2 에 적어도 50 mol%까지 고용되지만 UO_2 는 Gd_2O_3 에 거의 고용되지 않는 것으로 판단할 수 있다. 이러한 결과는 UO_2 입자와 Gd_2O_3 입자가 서로 반응하여 고용체를 형성할 때 Gd 이온은 UO_2 격자에 고용될수 있지만 U 이온

은 Gd_2O_3 격자에 거의 고용될 수 없음을 의미한다. 따라서 그림 2와 그림 3에 있는 결과로부터 추정된 고용체 형성의 첫 단계에 대한 추정은 상태도와 일치한다고 생각된다.

1450°C 이상에서는 잠정적으로 높은 Gd 농도의 고용체(A 상) 에서 Gd가 주위로 확산하면서 평균 Gd 농도를 갖는 $(U,Gd)O_2$ 고용체가 형성된다. 그렇지만 Gd의 확산은 소결 중에 완전히 이루어지지 않기 때문에 UO_2 가 국부적으로 존재하는 것으로 판단된다. 이 온도구간에서는 고용체 형성과 관련된 기공형성이나 부피팽창이 더 이상 없기 때문에 치밀화가 다시 증가하는 거동을 보인다.

혼합분말과 분쇄분말을 비교하여 설명하면, 동일한 양의 Gd_2O_3 가 첨가되더라도 혼합분말에는 비교적 큰 응집체 형태로 Gd_2O_3 가 존재하고 분쇄분말에는 상대적으로 아주 작은 크기의 Gd_2O_3 입자가 균일하게 분산되었다고 할 수 있다. 고용체를 형성하기 전까지는 분쇄분말에서 미세하게 분산된 Gd_2O_3 입자가 UO_2 와 UO_2 사이의 소결을 더 많이 방해하므로 치밀화가 늦어진다고 생각된다. 분쇄분말에서는 Gd_2O_3 입자가 작으므로 고용체 형성이 더 빨리 (더 낮은 온도) 일어나고 형성되는 기공도 더 작을 것으로 생각된다. 따라서 온도가 상승하면 기공의 수축이 혼합분말보다 더 빠르게 일어나므로 1550°C 이상에서는 치밀화 양이 더 많아지게 된다.

CO_2/CO 혼합기체 분위기에서 온도 및 시간에 따른 성형체의 길이 수축량을 그림 4(a)에 나타내고, 수축 속도를 그림 4(b)에 보인다. AUC- UO_2 성형체는 700°C 근처에서 치밀화가 시작되고, 온도가 상승할수록 치밀화 속도가 빨라져서 약 1130°C에서 최대속도를 갖고 그 이상의 온도에서는 치밀화 속도가 감소한다. 혼합분말을 사용한 UO_2 -10 wt% Gd_2O_3 의 경우에도 치밀화는 700°C에서 시작하고 그 이상의 온도에서 치밀화 속도가 증가하여 약 1130°C에서 제 1차 peak를 보이고 그 이상의 온도에서 치밀화 속도가 감소했다가 다시 1600°C에서 제 2차 peak를 나타낸다. 분쇄분말의 경우에는 따라서 그림 2(a)에서 보면 1100°C에서 제 1차 peak를 1530°C에서 제 2차 peak를 보인다. 수소기체 분위기와 비교할 때 CO_2/CO 기체 분위기의 특징은 UO_2 의 peak와 UO_2 - Gd_2O_3 의 제 1차 peak이 근접한 온도에서 나타나며 치밀화 속도도 유사하다는 점이다.

수소기체 분위기 및 CO_2/CO 혼합기체 분위기에서 일어나는 치밀화 양을 그림 5에 비교하여 나타낸다. 치밀화는 CO_2/CO 혼합기체의 경우가 수소기체보다 더 많이 일어난다. 소결이 억제되는 온도구간은 혼합분말의 경우가 분쇄분말보다 높은 온도에서 시작하는 경향이 있으며, 이것은 분쇄분말 성형체 내에 Gd_2O_3 입자가 매우 작게 분산되어 있어서 UO_2 에 더 쉽게 고용되기 때문으로 생각된다. 치밀화의 억제가 시작되기 전까지의 치밀화 양은 CO_2/CO 혼합기체 분위기가 수소기체 분위기보다 상당히 큰 것으로 나타났다. 예를 들어, 혼합분말의 경우 수소기체 분위기에서는 약 5% 수축 이상에서, CO_2/CO 혼합기체 분위기에서는 약 10% 수축 이상에서 치밀화의 억제가 시작한다. 이러한 결과는 산화성 분위기에서는 $(U,Gd)O_2$ 고용체 형성 전에 UO_2 와 UO_2 의 소결이 상당히 진행된다는 점을 시사하고 있다. 실제로 산화성 분위기에서는 UO_2 의 O/U 비가 2.0 이상으로 높아지고 따라서 우라늄 공의 농도가 높아져서 우라늄의 확산계수가 증가하기 때문에 UO_2 의 치밀화가 빨라진다.

4. 요약

1) AUC- UO_2 와 Gd_2O_3 의 혼합분말의 성형체를 수소기체 분위기에서 소결하는 동안, 1200 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 UO_2 와 UO_2 입자 사이에서 주로 소결 (치밀화)이 일어나며 1200 $^{\circ}\text{C}$ 와 1450 $^{\circ}\text{C}$ 사이에서는 Gd 이온이 주위의 UO_2 격자로 확산하여 잠정적으로 높은 Gd 농도의 $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ 고용체를 형성한다. 이 경우 Gd_2O_3 입자 위치에 기공이 형성되고 UO_2 의 부피는 팽창하므로 성형체의 치밀화가 억제되는 것으로 생각된다. 1450 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 이러한 현상이 종료되므로 다시 치밀화가 시작되고 동시에 Gd가 확산하여 평균 Gd 농도를 갖는 $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ 고용체를 형성한다.

2) 산화성 분위기에서는 수소분위기보다 UO_2 와 UO_2 입자 사이의 소결이 훨씬 많이 진행된 후 고용체 형성이 시작된다.

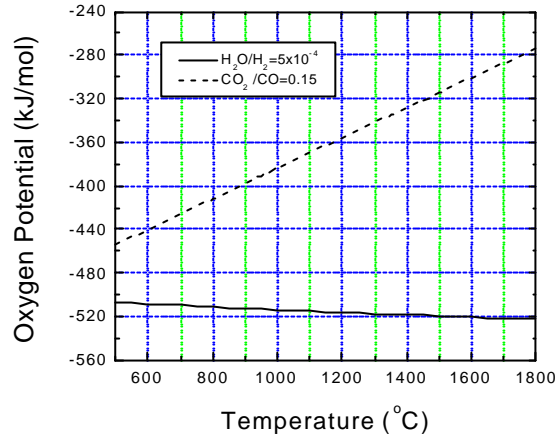
3) 수소분위기에서는 분쇄분말의 성형체가 혼합분말의 성형체보다 고용체 형성이 일찍 시작되며, 치밀화 양은 1550 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 분쇄분말은 작고 그 이상에서는 많아진다.

감사의 글

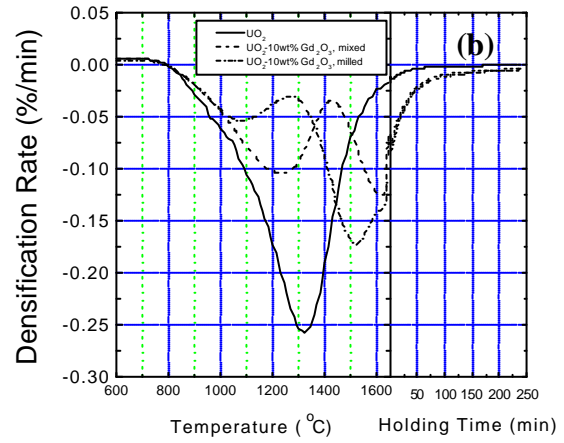
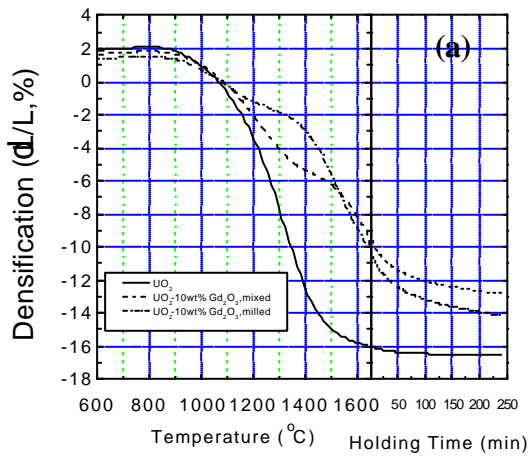
본 연구는 과학기술부에서 주관하는 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] H. Assmann and J.P. Robin, "Guidebook on quality control of mixed oxides and gadolinium bearing fuels for light water reactors," pp. 51-65, IAEA-TECDOC-584, IAEA, Vienna (1983).
- [2] H.H. Davis, and R.A. Potter, "UO₂-Gd₂O₃ sintering behavior," *Mater. Sci. Res.* **11**, 515 (1974).
- [3] H.G. Riella, M. Durazzo, M. Hirata and R.A. Nogueira, "UO₂-Gd₂O₃ solid solution from wet and dry processes," *J. Nucl. Mater.* **178**, 204 (1991).
- [4] S.M. Ho, and K.C. Radford, "Structural chemistry of solid solutions in the UO₂-Gd₂O₃ systems," *Nucl. Tech.* **73**, 350 (1986).
- [5] K.W. Song, K.S. Kim, Y.S. Yoo and Y.H. Jung, "Effect of UO₂ powder property and oxygen potential on sintering characteristics of UO₂-Gd₂O₃ fuel," *J. Korean Nucl. Soc.* **30**, 128 (1998).
- [6] R. Yuda, and K. Une, "Effect of sintering atmosphere on the densification of UO₂-Gd₂O₃ compacts," *J. Nucl. Mater.* **178**, 195 (1991).
- [7] T. Nishida and R. Yuda, "Effect of particle size and oxygen potential on UO₂-Gd₂O₃ pellet sintering," IAEA technical committee meeting on Advances in Pellet Technology for Improved Performance at High Burnup, Tokyo, Japan, October, 1996.
- [8] R. Manzel and W.O. Doerr, "Manufacturing and irradiation experience with UO₂-Gd₂O₃ fuel," *Am. Ceram. Soc. Bull.* **59**, 601 (1980)
- [9] E. Brandau and W. Doerr, "Characteristics of UO₂ powder and pellets for LWR fuel," *Trans. ANS.* **31**, 148 (1979).
- [10] HSC Chemistry for Windows, 1994, Outokumpu research.
- [11] K. Une and M. Oguma, "Oxygen potentials of (U,Gd)O_{2+x} solid solutions in the temperature range 1000-1500°C," *J. Nucl. Mater.* **115**, 84 (1983).
- [12] R.M. German, "Sintering Theory and Practice," pp. 198, John Wiley and Sons, 1996.
- [13] R.J. Reals, J.H. Handwerk and J. Wrona, "Behavior of urania-rare-earth oxides at high temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.* **54**, 578 (1969).



1.

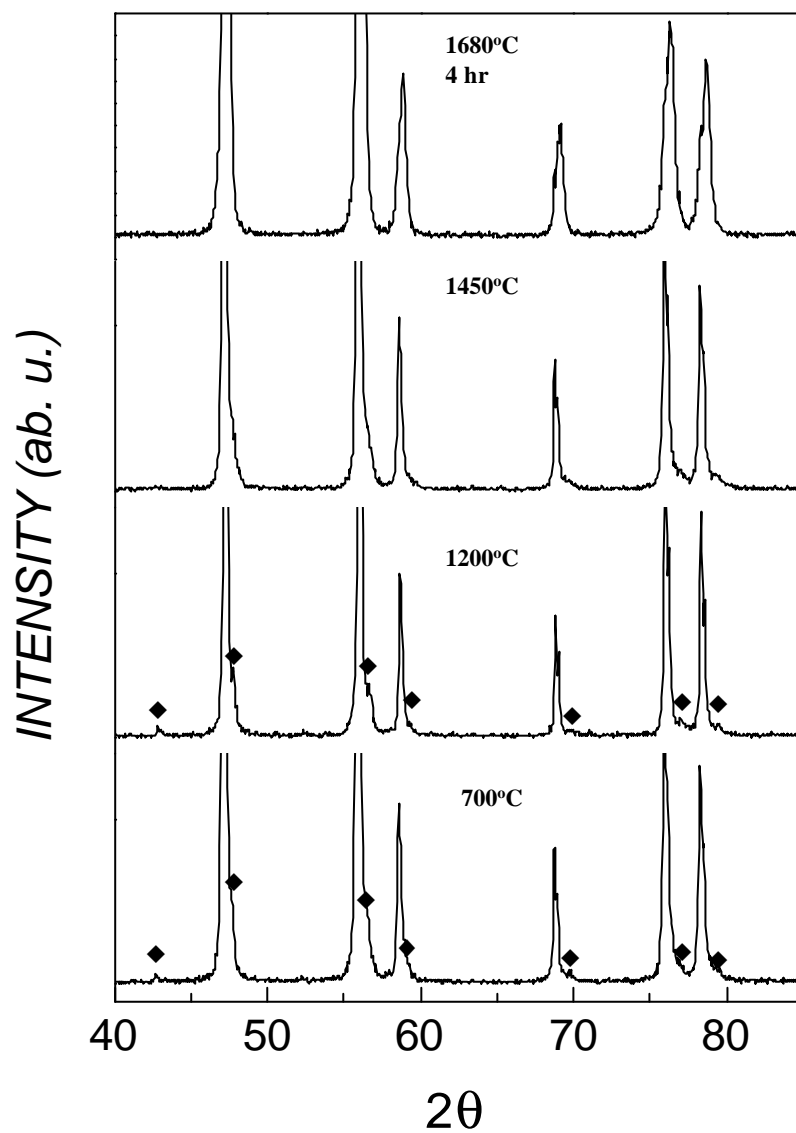


2.
(a)

, (b)

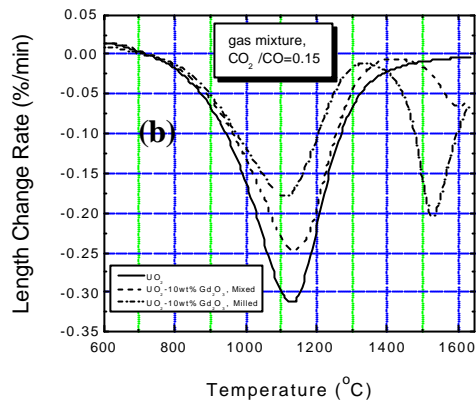
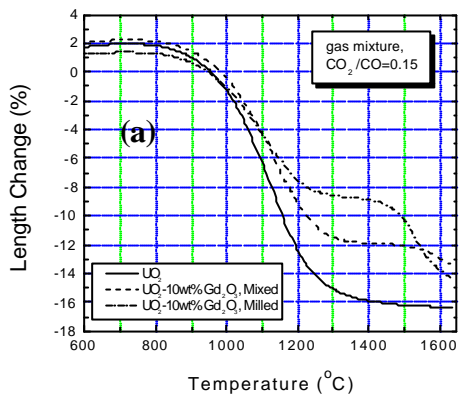
UO_2

$UO_2-10wt\%Gd_2O_3$

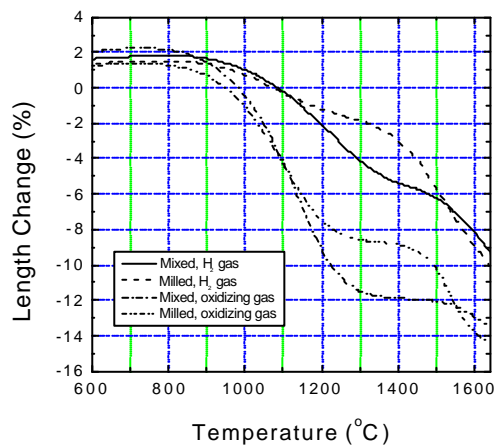


3. X- pattern

\blacklozenge Gd_2O_3



4. UO_2 $\text{UO}_2\text{-10wt\%Gd}_2\text{O}_3$
(a) , (b)



5. $\text{UO}_2\text{-10wt\%Gd}_2\text{O}_3$