

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>를 첨가한 UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 핵연료 소결체의 소결거동  
Sintering Behaviors of (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>)-doped UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fuel Pellets

김진식, 장기원, 방제건, 김종현, 김영민  
한국원자력연구소

요 약

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>를 첨가한 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 핵연료 소결체의 소결거동을 연구하였다. UO<sub>2</sub>-6 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성형체의 치밀화 속도는 1250°C 까지 UO<sub>2</sub>와 비슷한 거동을 보이지만, 1250°C~1 온도 영역에서는 지연되는데, 이것은 (U,Gd)O<sub>2</sub> 고용체가 형성되기 때문이다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> 첨가한 UO<sub>2</sub>-6wt%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성형체는 1200°C 근처에서 최대 치밀화속도를 가지고, 고용체가 형성되는 1250°C~1400°C 온도 영역에서는 첨가제를 넣지 않은 경우와 달리 소결이 지연되었다. UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 치밀화와 미세조직은 산소 포텐셜과 첨가제의 농도에 따라 영향을 받았다. 첨가제를 넣지 않고 1730°C에서 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>=1~2% 분위기로 4시간 소결 UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 밀도는 91 %TD인 반면, 첨가제로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>를 첨가한 소결 같은 소결조건에서 94.5 %TD의 밀도를 갖는다.

Abstract

The sintering behavior of (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>)-doped UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fuel pellets have been studied. The densification rate of the UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compact was similar to that of UO<sub>2</sub> compact up to 1250°C but was delayed in the temperature range between 1250°C and 1400°C probably because of the formation of solid solution. The UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compact with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> addition had a maximum densification rate around 1200°C and its rate was delayed differently from the UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compact. The density and microstructure of the UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets were significantly influenced by the combination of atmosphere and additive concentration. The UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet sintered at 1730°C in hydrogen gases containing 1 to 2% water vapor had a density of only 91 %TD, while the UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> had a density of 94.5 %TD under the same sintering condition.

1. 서 론

UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 핵연료는 원자로심의 주기초 잉여 반응도를 억제하기 위한 가연성흡수제로 오랫동안 사용되고 있다[1-2]. 초기에는 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 낮았으나 노심운전 주기가 계속 늘어남에 따라 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도가 점점 높아져서 현재는 6~10wt%정도가 사용되고 있다. UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가하여 소결하면 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 따라 밀도와 결정립 크기가 감소한다. 이러한

향은 분말의 성질에 따라 달라지는데, AUC- $\text{UO}_2$ 와  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 을 단순 혼합해서 소결체를 제조하게 되면, 소결밀도가 매우 낮아져 기술시방서의 밀도(93.5%~96.5%)를 만족하지 못한다[3]. 분말을 분쇄하면  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  함량에 따른 밀도 감소가 적기 때문에  $\text{UO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$  핵연료를 제조하는 일반적인 방법은  $\text{UO}_2$ 분말과  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 분말을 같이 분쇄하는 방법이 사용된다. 그러나 분말 분쇄공정은 방사선을 쬐 미세한 분말이 비산하므로 작업 환경이 나빠지며, 또 공정이 추가되므로 생산비용이 높아진다. 그러므로  $\text{UO}_2$ 에  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 을 단순 혼합하여 기술시방서의 밀도와 결정립 크기를 충족하는  $\text{UO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$  핵연료 소결체를 제조하는 방법에 대한 연구가 필요하다.  $\text{UO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$  소결체의 고밀도와 큰 결정립 얻기 위하여 소결분위기를 조절하거나[4], 첨가제를 사용한 연구가 수행되었다.  $\text{UO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$  소결체의 밀도와 결정립 크기를 증가시키는 첨가제로는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  및  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 등이 보고되어 있으며[5], 최근에는 첨가제로서 2성분계 산화물을 첨가하는 연구가 수행되고 있다[6].

본 연구에서는 AUC- $\text{UO}_2$ 에  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 을 단순 혼합한 소결성이 불량한 분말에 첨가제로 2성분계 첨가제  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ + $\text{SiO}_2$ 를 첨가하여 산소 포텐셜을 변화시켜 소결할 때  $\text{UO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$  소결체 밀도 및 미세조직을 변화를 관찰하고, 또 첨가제로  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ + $\text{SiO}_2$ 를 첨가한  $\text{UO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$  성형과 첨가제를 넣지 않은  $\text{UO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$  성형체의 수축거동을 dilatometer를 이용하여 연구하였다

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 AUC 공정으로 제조된  $\text{UO}_2$  분말에  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  분말을 6wt% 첨가하여 단순혼하였다. 첨가제는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ + $\text{SiO}_2$ 가 사용되었고, 첨가량은 1차 실험에서는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 과  $\text{SiO}_2$ 를 무비 1:1로 0.025, 0.1, 0.2, 0.3wt% 첨가하였고, 2차 실험에서는 0.02wt%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 에  $\text{SiO}_2$  0.02, 0.03 및 0.04wt% 첨가하였는데, 이 양은  $\text{UO}_2$  소결체 불순물 한계 이하이다. 분말을  $\text{ton/cm}^2$  압력으로 성형했고, 성형체 밀도는  $5.7 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$  범위에 있었다. 소결은  $1730^\circ$ 에서 4시간 유지하였으며, 소결 분위기 산소 포텐셜은 수소내 수분량을 조절하였다. 사용한 소결 분위기는 건조수소와 수소내 수분량이 0.5, 1, 2 및 4 부피% 이다. 소결체의 밀도는 침적법으로 구했다. 소결체를 길이 방향으로 잘라서 연마한 후 미세조직을 관찰하였고, 결정립 입계를 노출하기 위해서  $\text{CO}_2$  분위기에서  $1280^\circ\text{C}$ 로 2시간 동안 열 에칭을 하였으며, 결정 크기는 직선 교차법으로 측정하였다. 소결체 단면에서 Gd 및 첨가제의 분포는 EPMA 이용하여 분석을 하였다.

성형체의 수축거동을 관찰하기 위하여 AUC- $\text{UO}_2$  성형체,  $\text{UO}_2$ 와 6wt%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 을 혼합한 성형체 및  $\text{UO}_2$ -6wt%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 에 첨가제로 0.02wt% $\text{Cr}_2\text{O}_3$ +0.04wt% $\text{SiO}_2$ 를 첨가한 성형 dilatometer (NETZSCH-DIL420C)를 이용하여 측정하였다. dilatometer의 측정 정밀 1.25nm이다. 수축율은 수소내 1% 수분 분위기에서 분당  $5^\circ\text{C}$ 로 가열하면서 측정하였다.

## 3. 결과 및 토의

그림 1(a), (b)는  $\text{UO}_2$ 와  $\text{UO}_2$ -6wt%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  성형체의 수축(shrinkage) 곡선과 수축률을 타낸다. 두 성형체는  $800^\circ\text{C}$  근처에서 수축하기 시작하며,  $1250^\circ\text{C}$  까지 수축은  $\text{UO}_2$ 와  $\text{UO}_2$ -6wt%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 이 유사 하지만 그 이상의 온도에서는  $\text{UO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 의 소결이 지연됨을 알 있다.  $\text{UO}_2$  성형체는  $1650^\circ\text{C}$ 에서 길이가 약 18% 수축되는 반면,  $\text{UO}_2$ -6wt%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  성형체는 같은 온도에서 약 12% 수축한다. 또 수축률 변화를 보면  $\text{UO}_2$ 의 경우  $1300^\circ\text{C}$  근처에서 최속도를 갖는 단일 모우드를 보이는 반면,  $\text{UO}_2$ -6wt%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 은  $1250^\circ\text{C}$  근처에서 최대 속도가 되고  $1400^\circ\text{C}$  근처에서 최소 속도를 가지며 그 후 다시 속도가 증가하는 이중 모우드를 나

타낸다. 1250~1400°C 구간에서 소결이 지연되는 이유는 이 온도 구간에서 (U,Gd)O<sub>2</sub>의 고용체가 형성된다고 알려졌다[7], 따라서 소결지연은 고용체 형성과 관련이 있다. 그림 2(a), (b)는 UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 첨가제로 0.02wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.04wt% SiO<sub>2</sub>를 첨가한 성형체와 첨가제를 넣지 않은 성형체의 수축 곡선과 수축률을 나타낸다. 첨가제를 첨가한 성형체는 800°C 이후 소결이 촉진되는데, 1650°C에서 길이 변화가 15%로 첨가제를 넣지 않은 성형체(11.5%) 보다 약 3.5% 큰 길이 수축을 한다. 수축률을 보면, 두 성형체 모두 1200°C 근처에서 최대속도를 가진다. 첨가제를 넣지 않은 성형체는 1400°C 부근까지 수축률이 급격히 감소한 후 다시 증가하는 반면, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>를 첨가한 성형체는 수축률이 서서히 감소하는 거동을 보인다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>를 첨가한 성형체는 고용체가 형성되는 온도 영역에서 소결이 크게 지연되지 않는다. 이러한 이유로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>를 첨가한 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체는 첨가제를 넣지 않은 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체 보다 높은 밀도를 가지게 된다.

그림 3은 UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 첨가제로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>를 첨가하여 단순 혼합한 성형체 1730°C 건조수소, 1% 및 3% 수분 분위기에서 4시간 소결했을 때 밀도를 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> 첨가에 따라서 나타낸다. 첨가제가 첨가되지 않은 UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 밀도는 91%TD이며, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>를 0.025wt% 첨가하고 건조수소 분위기 소결에서는 밀도가 92.5 %TD로 가하고, 수소내 수분량이 1%와 3% 조건에서는 밀도가 94.2 %TD로 증가한다.

그림 4(a), (b)는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>를 0.1wt% 첨가하고 건조수소와 1% 수분 분위기로 소결한 결체의 기공 조직을 보였다. 건조수소 분위기 소결체는 구형으로 발달되지 못한 기공이 많이 관찰되고, 1% 수분 분위기 소결체는 기공이 구형화되고 작은 기공은 소멸하여 기지내 기공의 개수는 감소하고 크기는 증가한다. 그림 5(a), (b), (c)는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>를 0.2wt% 가하고 건조수소, 1% 및 3% 수분 분위기에서 소결한 소결체의 결정립 조직을 보여준다. 첨가제로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>를 첨가한 소결체는 기지 내에 결정립 크기가 2 $\mu$ m 이하인 미세한 결정립 조직 (**cluster**)이 국부적으로 관찰된다. 그림 5(d)는 SEM으로 관찰한 cluster 영역의 결정립 조직을 보였다. 소결 분위기의 산소 포텐셜이 증가하면 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 정상 결정립 크기가 증가하는데 건조수소, 1% 및 3% 수분 소결에서는 결정립 크기가 각각 8 $\mu$ m, 1 $\mu$ m, 17 $\mu$ m로, 1% 수분 소결에서 결정립 크기가 현저히 증가하고, 3% 수분 소결은 1% 수분 소결과 비슷한 결정립 크기를 보인다. 또 cluster 영역의 결정립 크기는 산소 포텐셜이 증가하면 약간 증가한다. UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>를 첨가한 소결체의 밀도와 결정립 크기 산소 포텐셜이 증가할수록 증가하는 이유는 건조수소 분위기에서는 고용되지 못한 크롬이 산소 포텐셜이 증가하면 UO<sub>2</sub> 기지에 고용되어 소결을 촉진시키기 때문이다.

그림 6(a), (b)는 0.3wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>를 첨가한 소결체 cluster 영역의 Gd 분포를 EP를 사용하여 line profile과 area mapping한 결과를 보였다. cluster 영역은 기공이 적은 밀도 영역이며, 기지(matrix)에 비해 U농도가 높고 Gd와 첨가제의 농도가 낮은 영역이다. 이 결과로 보아 cluster가 형성되는 이유는, 소결이 진행되면서 U농도가 높은 용집체에서 먼저 치밀화가 일어나고, 다음에 U-Gd 영역에서 치밀화가 진행되는데 이 영역은 첨가제의 농도가 높기 때문에 결정립 성장이 우선적으로 일어나게 되어 우라늄이 용집된 영역은 미세한 결정립 구조를 갖는 cluster가 되는 것으로 추측된다.

UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>를 UO<sub>2</sub> 불순물 한계 이하로 (0.02wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.03, 0.04wt% SiO<sub>2</sub>) 첨가한 소결체의 밀도를 산소 포텐셜에 따라서 그림 7에 보였. 0.02wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가한 소결체는 건조수소 소결에서 첨가제를 넣지 않은 소결체 보다 약 1.5% 낮은 밀도를 보이며, 산소 포텐셜이 증가하면 밀도가 증가하여 1% 이상 수분 분위기

에서 밀도는 약 92 %TD로 일정하다. 0.02wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 0.01~0.04wt% SiO<sub>2</sub>를 첨가한 소결체는 건조수소 소결에서 첨가제를 넣지 않은 소결체 보다 밀도가 약 1~1.5% 높고, 산소 포텐셜이 증가하면 밀도가 증가하여 1~2% 수분 분위기에서 밀도는 약 94.5 %TD로 일정하며, 4% 수분 소결에서는 밀도가 약간 감소한다. 0.02wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 0.02wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.01, 0.02, 0.04wt% SiO<sub>2</sub>를 첨가하여 1% 수분 분위기에서 소결한 소결체의 기공 조직을 그림 6(a), (b), (c), (d)에 보였다. 0.02wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가한 소결체는 구형으로 발달하지 못한 많은 기공이 관찰되나, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>가 첨가되면 기공이 구형화 되고 기공의 개수가 감소한다. SiO<sub>2</sub> 첨가량이 0.02wt% 이상이면 SiO<sub>2</sub> 양이 증가하여도 기공조직 변화는 없다.

#### 4. 결 론

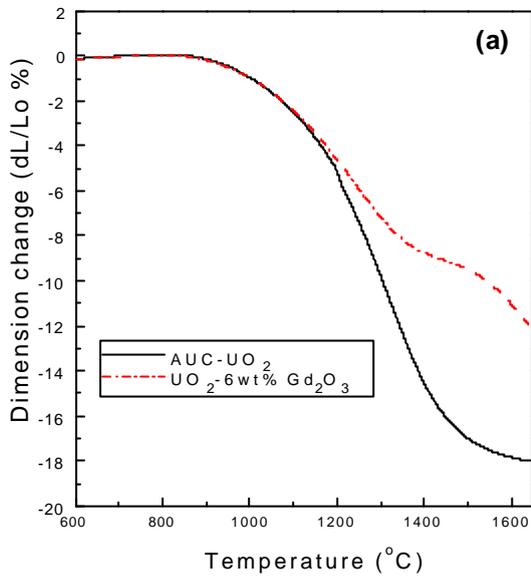
- (가) UO<sub>2</sub>와 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성형체의 치밀화 속도는 UO<sub>2</sub>의 경우 1300°C 근처에서 최대 속도를 갖는 단일 모우드를 보이고 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 1250°C 근처에서 최대 속도를 가지고 14 근처에서 최소 속도를 가지며 그 후 다시 속도가 증가하는 이중 모우드를 나타낸다.
- (나) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>를 첨가한 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성형체는 1200°C 근처에서 최대 치밀화 속도를 가지고 용체가 형성되는 1250~1400°C 온도 영역에서 첨가제를 넣지 않은 경우와 달리 소이 크게 지연되지 않는다
- (다) AUC-UO<sub>2</sub>에 6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 단순 혼합한 소결성이 나쁜 분말에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>를 소결체 순물 한계이하로 첨가하고 1~2% 수분 분위기로 소결하면 94.5%의 높은 밀도를 갖는다.
- (라) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>가 첨가된 소결체는 결정립 크기가 1~2 $\mu$ m인 미세한 결정립(cluster)이 국부적으로 관찰된다. Cluster 영역은 고밀도 영역이며, EPMA 분석결과 U농도가 높고 Gd 및 첨가제의 농도가 낮은 영역이다.

감사의 글

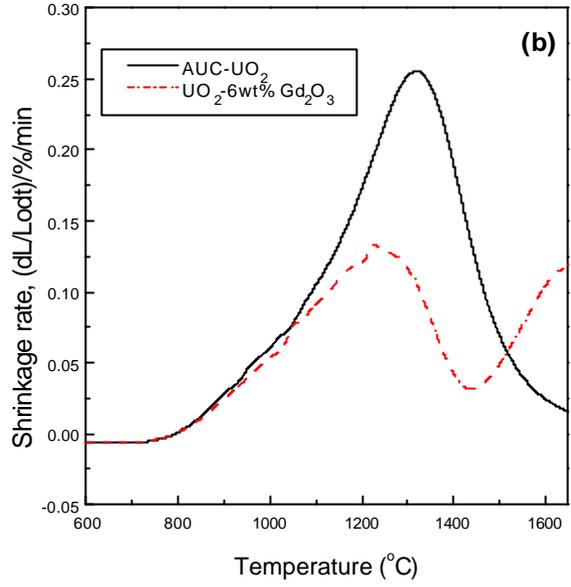
본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음

참고 문헌

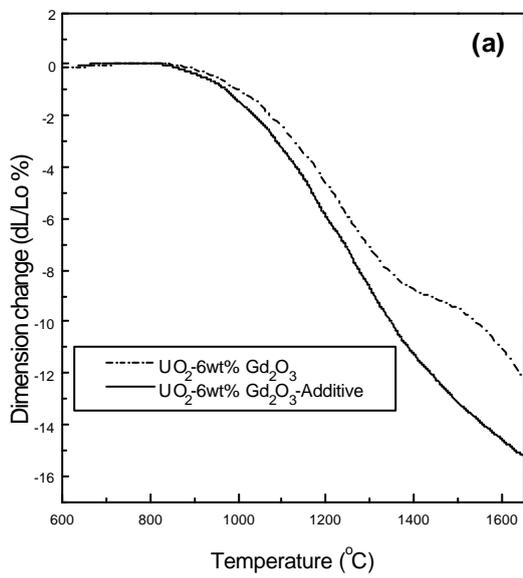
- [1] S.M. Ho et al., Nuclear Technology, 73, 350 (1986)
- [2] H.H. Davis et al., Mater. Sci. Res., 11, 515 (1974)
- [3] K.W.Song et al., J. KNS, vol 30 (1998)
- [4] K.Une, J. Nucl. Mater. 158, 210 (1988)
- [5] Siemens, DE pat. P3336387.0
- [6] T.Matsuda et ai., "Proceedings IAEA TCM", Tokyo, Oct. 28, '96.
- [7] Manzel and Dorr, J. Am. Ceram. Soc. Bull. 59, 601 (1980)



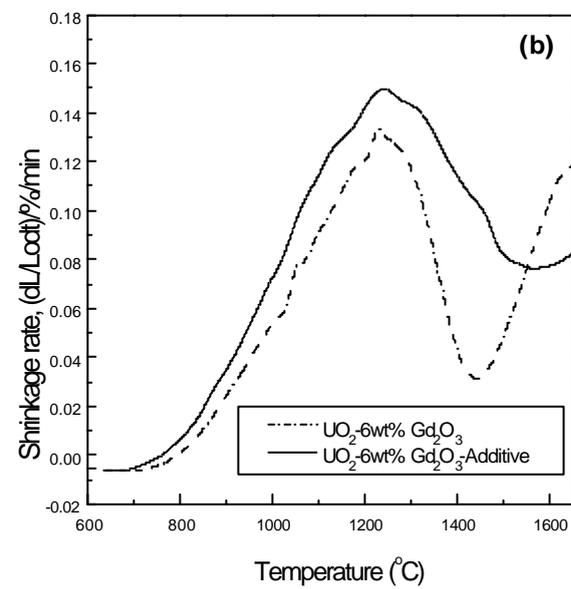
1. UO<sub>2</sub> UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



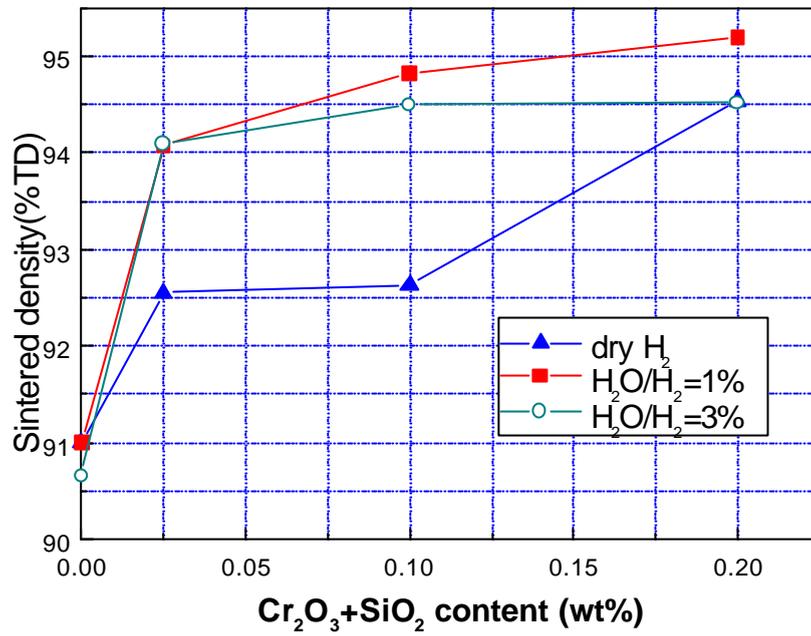
shrinkage curve(a) shrinkage rate(b)



2. UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.02wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.04wt% SiO<sub>2</sub> 가  
가

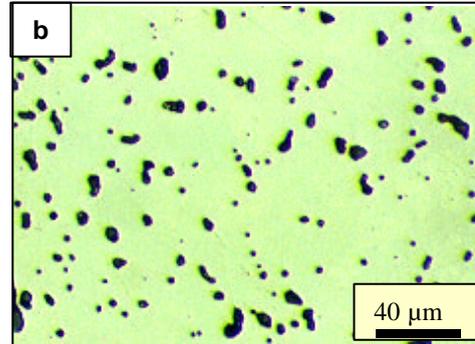
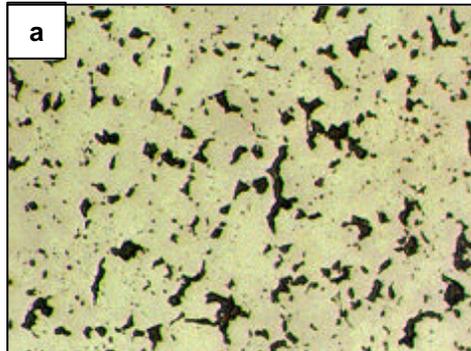


shrinkage curve(a) shrinkage rate(b)



3. H<sub>2</sub>, 1%, 3% steam

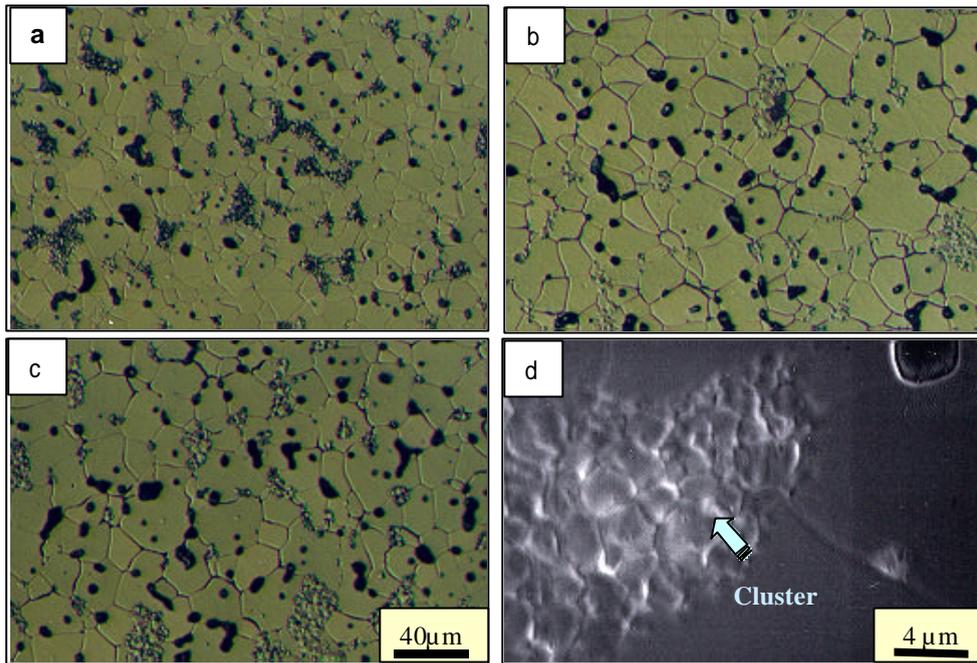
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> 가



4. 0.1wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> 가

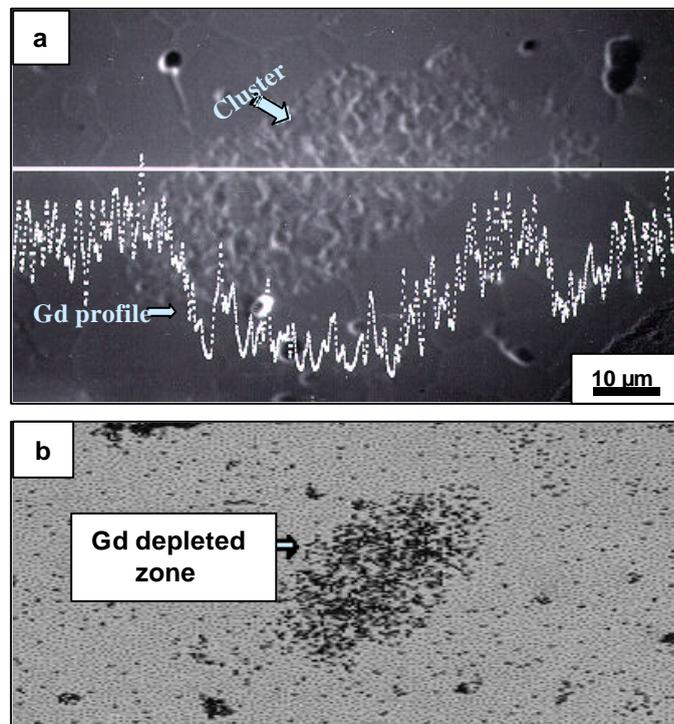
(a)

(b) H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>=1%

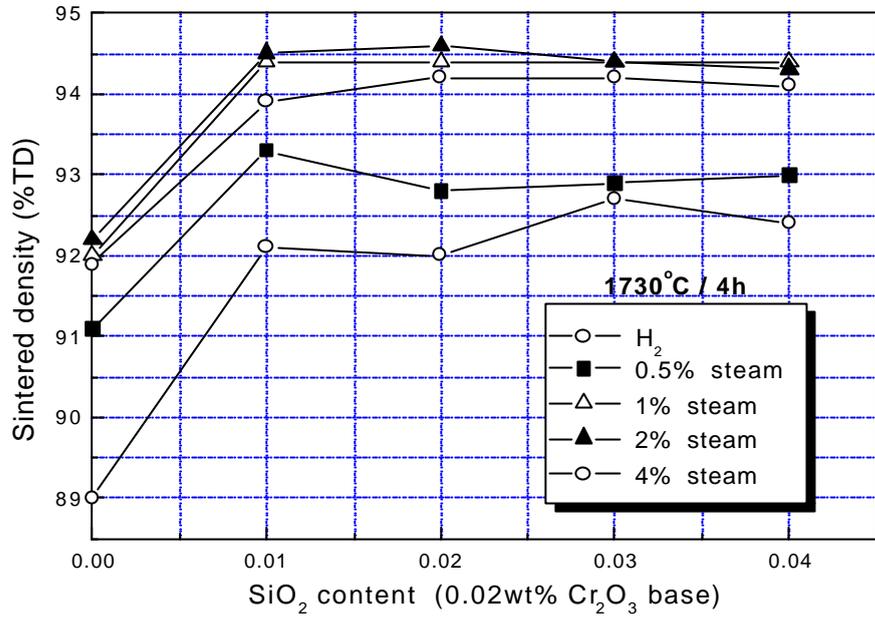


5. 0.2wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> 가

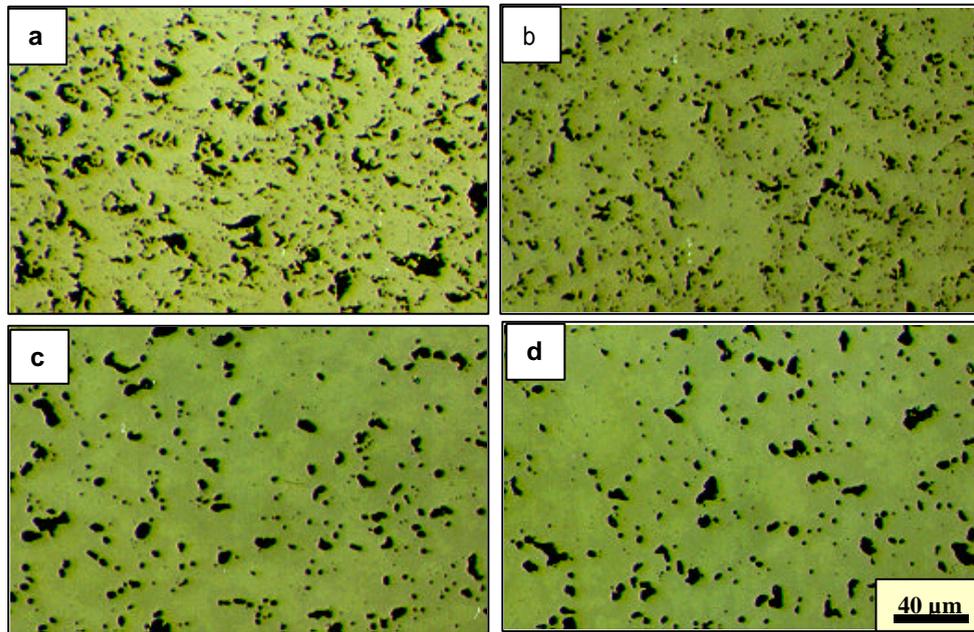
(a) (b) H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>=1% (c) H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>=3% (d) Cluster



6. 0.3wt%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> 가 Cluster  
Gd (EPMA ) (a) Line profile (b) Area mapping



7. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> 가 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가



8. UO<sub>2</sub>-6wt%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> 가  
 (a) 0.02wt%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) 0.02wt%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.01wt%SiO<sub>2</sub>  
 (c) 0.02wt%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.02wt%SiO<sub>2</sub> (d) 0.02wt%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.04wt%SiO<sub>2</sub>