

2성분계 첨가제가 $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 소결체 밀도 및 미세조직에 미치는 영향
Effect of Two-component Dopant on Density and Microstructure of $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ Fuel

김건식, 송근우, 강기원, 김종현

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

$\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 소결체의 밀도 및 미세조직 미치는 2성분계 첨가제 효과를 연구하였다. AUC- UO_2 에 6wt% Gd_2O_3 을 단순 혼합한 분말에 첨가제(dopant)로 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+SiO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{+SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+TiO}_2$ 및 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{+TiO}_2$ 를 첨가했으며, 첨가량은 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3wt%이다. $\text{UO}_2\text{-6wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ 를 1730°C 수소분위기에서 4시간 소결하면 밀도와 결정립 크기는 91%TD와 $4\mu\text{m}$ 이고, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+}(\text{SiO}_2, \text{TiO}_2)$ 가 0.025wt% 첨가되면 약 94.5%TD와 $6\mu\text{m}$ 로 급격히 증가하였다. $\text{UO}_2\text{-6wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ 에 2성분계 첨가제 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+}(\text{SiO}_2, \text{TiO}_2)$ 을 첨가하면 수소분위기에서 소결동안 액상이 형성되어 소량을 첨가하여도 치밀화와 결정립 성장에 큰 효과가 있다. 또 $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 에 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+SiO}_2$ 를 첨가한 성형체는 1700°C 부근에서 치밀화가 급속히 일어나는데, 이 온도 영역에서 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+SiO}_2$ 가 치밀화를 촉진시키는 작용을 한다.

Abstract

The effect of two-component dopants on density and microstructure of sintered $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ fuel pellets has been investigated. The two-component dopants, such as $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+SiO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{+SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+TiO}_2$ and $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{+TiO}_2$, were added at the levels of 0.025, 0.05, 0.1, 0.2 and 0.3wt% to the powder mixture of UO_2 and Gd_2O_3 . The mixed powder was sintered at 1730°C for 4 hr in hydrogen. The sintered density and the grain size of the undoped $\text{UO}_2\text{-6wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ pellet were 91%TD and $4\mu\text{m}$, respectively. However, the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+}(\text{SiO}_2, \text{TiO}_2)$ doped pellet showed apparently improved properties of 94.5%TD and $6\mu\text{m}$, respectively. Liquid phases formed in the above pellets may play a major role in enhancement of density and grain size during sintering process. In addition it was found that the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+}(\text{SiO}_2, \text{TiO}_2)$ doped pellet rapidly densified at about 1700°C .

1. 서 론

가연성 흡수제는 최근에 사용이 현저하게 증가되고 있는데, 이것은 원자로 운전 및 핵연료 경제성을 제고하기 위해서 장주기 운전, 고연소 핵연료, 중성자 저누출 노심에 대한 기술개발을 추진하고 있기 때문이다. $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 핵연료는 BWR 원자로에 사용되었고 그 후 PWR에도 이용됨으로써 현재 가연성 흡수제로 가장 널리 사용되고 있다. 초기에는 $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 핵연료에서 Gd_2O_3 함량이 낮았는데, 장주기 노심 운전 때문에 Gd_2O_3 농도를 높이는 추세이다. UO_2 에 Gd_2O_3

가 첨가되면 소결 밀도와 결정립 크기가 감소하는 경향이 있다. 사용되는 UO_2 와 Gd_2O_3 분말의 성질에 따라서 이러한 경향의 차이가 있는데 AUC- UO_2 와 Gd_2O_3 을 단순 혼합해서 소결할 때 밀도 감소가 현저히 크며[1], 두 분말을 분쇄(milling)하면 밀도 감소가 크지 않으며 공침법(coprecipitation)으로 제조한 분말을 사용하면 밀도 감소가 거의 없다[2]. 그러나 분쇄 및 공침법은 직접 혼합법 보다 공정이 복잡하고 생산비용이 높으므로 UO_2 에 Gd_2O_3 을 직접 혼합하여 높은 밀도와 큰 결정립을 갖는 UO_2 - Gd_2O_3 핵연료를 개발하기 위한 연구가 수행되고 있다. UO_2 - Gd_2O_3 핵연료의 결정립 크기와 밀도를 높이기 위하여 소결분위기를 조절하거나[3], 첨가제를 이용한 연구가 시도되었다. UO_2 - Gd_2O_3 에는 Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 및 Nb_2O_5 등의 dopant가 효과적이다[4]. 최근에 Al_2O_3 + SiO_2 또는 Cr_2O_3 + SiO_2 등의 2성분계 첨가제가 UO_2 핵연료 성질에 미치는 영향이 발표되었는데[5], 그 결과 밀도는 약간 감소하는 반면 결정립 크기가 증가하고 결정립계에 유리상(glassy phase)이 형성되어 크립성질이 개선되는 된다[5]. 그러나 UO_2 - Gd_2O_3 핵연료 성질에 미치는 2성분계 첨가제에 대한 연구는 거의 없다. UO_2 핵연료에 미치는 첨가제의 영향은 UO_2 - Gd_2O_3 핵연료에 미치는 영향과 다르게 나타날 수 있으며, 소결중에 액상이 형성되는 2성분계 첨가제는 UO_2 핵연료 보다 밀도가 낮은 UO_2 - Gd_2O_3 핵연료 치밀화에 효과가 클 것으로 예측된다.

본 연구에서는 AUC- UO_2 에 Gd_2O_3 을 단순 혼합한 소결성이 불량한 분말에 첨가제로 2성분계 Al_2O_3 + SiO_2 , Cr_2O_3 + Al_2O_3 , Al_2O_3 + TiO_2 및 Cr_2O_3 + TiO_2 를 첨가하여 소결할 때 UO_2 - Gd_2O_3 소결체의 밀도 및 미세조직 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

전반적인 시험 절차는 그림 1에 나타내었다. AUC 공정으로 제조한 UO_2 분말이 사용되었고, Gd_2O_3 분말은 무게비로 6% 첨가하였으며, 균질한 혼합을 위하여 2단계 혼합을 실시하였다. 첨가제(dopant)는 2성분계인 Al_2O_3 + SiO_2 , Cr_2O_3 + SiO_2 , Al_2O_3 + TiO_2 , Cr_2O_3 + TiO_2 가 사용되었다. 첨가제는 2성분을 무게비로 1:1로 첨가하였으며, 그 양은 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3wt% 이다. UO_2 -6wt% Gd_2O_3 출발 분말에 첨가제를 각 조성에 맞추어 첨가된 분말을 Turbula 혼합기에서 2시간 혼합한 후, 성형 die 벽에 윤활유를 도포한 상태에서 분말을 $3\text{ton}/\text{cm}^2$ 압력으로 성형하여 원주형 성형체를 제조하였다. 성형체의 밀도는 $5.7 \pm 0.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 범위에 있었다. 소결은 1730°C 수소 분위기에서 4시간 동안 하였다. Al_2O_3 + SiO_2 첨가제의 온도에 따른 치밀화에 효과를 관찰하기 위하여 수소 분위기에서 1400°C , 1500°C , 1600°C 및 1730°C 가열 후 냉각하였다. 소결체의 밀도와 개기공은 대기중 무게, 물속 무게, 개기공에 물이 채워진 상태에서 무게를 측정하여 계산하였다. 소결체를 길이 방향으로 잘라서 연마한 후 미세조직을 관찰하였고, 결정립 입계를 노출하기 위해서 CO_2 분위기에서 1270°C 로 2시간 동안 열 에칭을 하였으며, 결정립 크기는 직선 교차법으로 측정하였다. UO_2 - Gd_2O_3 핵연료의 Gd 및 첨가제의 분포를 분석하기 위하여 EPMA 분석을 하였다.

3. 실험 결과 및 토의

그림 2는 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 및 $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 의 첨가량과 소결밀도 사이의 관계를 보여준다. 첨가제가 첨가되지 않은 $\text{UO}_2-6\text{wt}\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ 의 소결 밀도는 91%TD이며, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 를 0.025wt% 첨가한 경우 소결 밀도는 94.5%TD로 급격히 증가되고, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 의 첨가량이 0.3wt% 까지 많아져도 밀도 증가는 더 이상 나타나지 않는다. $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 를 0.025 wt% 첨가한 경우 밀도가 증가하여 92.4%TD 되고 첨가량이 0.1wt% 까지 밀도 증가량은 크지 않았다. 첨가제로 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 를 0.025 및 0.05wt% 첨가하면 밀도가 급격히 증가하여 94.5%TD 및 96%TD로 되고, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 첨가량이 0.2wt% 까지 많아지면 밀도 증가는 완만하게 증가하여 97.5%TD의 값을 갖는다. $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 를 0.025wt% 첨가한 경우 밀도 변화가 적었으나, $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 를 0.1wt% 첨가하면 밀도가 급격히 증가하여 95.4%TD로 되고, 0.2wt% 첨가되면 밀도는 97.5%TD로 증가한다. 이 결과로 보아 $\text{Al}_2\text{O}_3+(\text{SiO}_2, \text{TiO}_2)$ 을 0.025wt% 정도 소량을 첨가하여도 $\text{UO}_2-\text{Gd}_2\text{O}_3$ 핵연료 치밀화에 큰 효과를 보이며, $\text{Cr}_2\text{O}_3+(\text{SiO}_2, \text{TiO}_2)$ 는 0.05wt% 이하 첨가할 때는 치밀화 효과가 크지 않았다. $(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3)+\text{TiO}_2$ 는 첨가량이 증가함에 따라 현저한 치밀화 효과를 보이는 반면, $(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3)+\text{SiO}_2$ 는 첨가량이 증가하여도 치밀화 효과는 TiO_2 base 첨가제 보다 적었다.

그림 3(a), (b), (c), (d)은 $\text{UO}_2-\text{Gd}_2\text{O}_3$ 에 첨가제로 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 를 0, 0.025, 0.1 및 0.2 wt% 첨가한 소결체의 기공 조직을 나타낸다. 첨가제를 첨가하지 않은 소결체는 구형으로 발달되지 못한 많은 기공이 관찰되고, 0.025wt% 첨가된 소결체는 기공의 수가 첨가제가 없는 경우보다 현저히 감소하고 기공모양이 구형화 되며, 그 후 첨가량이 0.2wt%로 증가하여도 기공조직 변화는 적다. $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 를 첨가한 소결체의 기공 조직은 그림 4에 나타낸다. 첨가량이 많을수록 기공이 구형화되고, 적은 기공은 소멸하여 소결체 기지의 기공수는 감소하고 기공의 크기는 증가한다.

그림 5는 $\text{UO}_2-6\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ 에 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 를 첨가한 소결체의 결정립 크기를 나타낸다. 순수 $\text{UO}_2-6\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ 의 결정립 크기는 $4\mu\text{m}$ 이고, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 는 0.025wt% 첨가하면 결정립 크기가 급격히 증가하여 $6.4\mu\text{m}$ 이고, 첨가량이 0.3wt% 까지 많아져도 결정립 크기 변화는 적었다. $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 는 0.05wt% 첨가하면 결정립 크기 변화가 적었으나, 0.1wt% 첨가하면 결정립 크기가 급격히 증가하여 $8.5\mu\text{m}$ 가 되고, 그 이상의 조성에서는 결정립 크기 변화가 적다. $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 는 첨가량에 따라 결정립 크기가 선형적으로 증가하여 0.2wt% 에서 $11.5\mu\text{m}$ 크기를 가진다. 그림 6은 $\text{UO}_2-6\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ 에 2성분계 첨가제($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$)를 0.1wt% 첨가한 소결체의 결정립 조직을 나타낸다. $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 가 첨가된 소결체는 기지내에 결정립 크기가 $1\sim 2\mu\text{m}$ 인 미세한 결정립이 국부적으로 관찰된다. 이러한 조직은 $\text{UO}_2-\text{Gd}_2\text{O}_3$ 에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 첨가한 소결체에서도 관찰되었는데, Al과 Gd가 화합물 형성하기 때문인 것으로 생각된다. $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 가 첨가된 소결체는 결정립이 균질하여 미세한 결정립 조직은 관찰되지 않았으며, 입계에 2차상이 관찰되는데, EPMA 분석 결과 Ti가 기지보다 높은 조성을 가지고 있다.

그림 7은 dopant를 첨가하지 않은 성형체와 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 을 0.3wt% 첨가한 성형체를 1400°C, 1500°C, 1600°C, 1730°C에서 소결할 때 온도에 따른 소결밀도 변화를 나타내며, 그림 8은 1730°C 에서의 기공 조직을 나타낸다. $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 을 첨가한 성형체는 첨가제가 없는 성형체와 1600°C 까지 비슷한 밀도이고 1730°C에서는 현저히 높은(약 5%TD) 소결밀도를 나타내며, 4시간 유지후에도 비슷한 밀도 차이를 보인다. $\text{UO}_2-6\text{wt}\%\text{Gd}_2\text{O}_3$ 에 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 을 첨가한 성형체는 1700°C 부근에서 소결히 급속히 진행되고 첨가제는 이 온도에서 소결을 촉진시키는 작용을 한다. UO_2 에 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 을 첨가한 연구 결과는[5] 1400°C 부근에서 급속한 치밀화가 일어난다고 보고했다. 첨가제로 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 을 첨가할때 UO_2 성형체에 비해 $\text{UO}_2-\text{Gd}_2\text{O}_3$ 성형체는 높은 온도에서 치밀화 효과가 있는 것으로 나타났다.

4. 결 론

- (1) AUC- UO_2 에 6wt% Gd_2O_3 을 단순혼합한 소결성이 나쁜 분말에 2성분계 첨가제 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 또는 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 를 0.025wt% 정도 소량 첨가하여도 치밀화와 결정립 성장에 큰 효과가 있다.
- (2) $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 가 첨가된 소결체는 결정립 크기가 1~2 μm 인 미세한 결정립이 국부적으로 관찰되고. $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ 가 첨가된 소결체는 결정립 조직이 균질하고 입계에 Ti 농도가 높은 2차상이 관찰된다.
- (3) $\text{UO}_2-\text{Gd}_2\text{O}_3$ 에 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 를 첨가하면 1700°C 부근에서 치밀화가 급속히 진행된다. UO_2 소결체와 비교할 때, 첨가제 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 는 높은 온도에서 치밀화 효과가 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음

참고 문헌

- [1] K.W.Song et al., J. KNS, vol 30 (1998)
- [2] H.G Riella et al., J. Nucl. Mater. 178, 204 (1991)
- [3] K.Une, J. Nucl. Mater. 158, 210 (1988)
- [4] Siemens, DE pat. P3336387.0
- [5] T.Matsuda et ai., "Proceedings IAEA TCM", Tokyo, Oct. 28, '96.

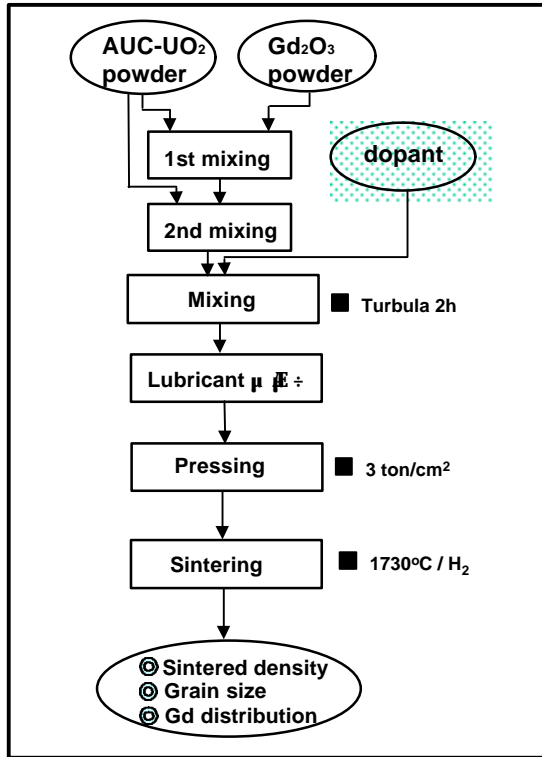
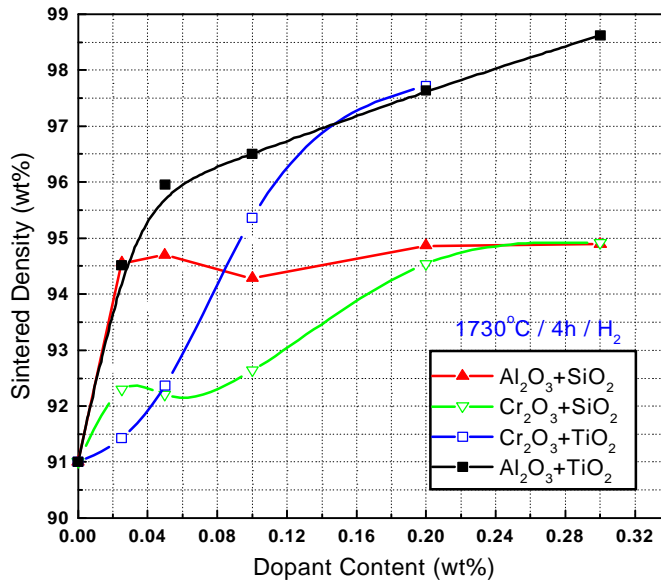
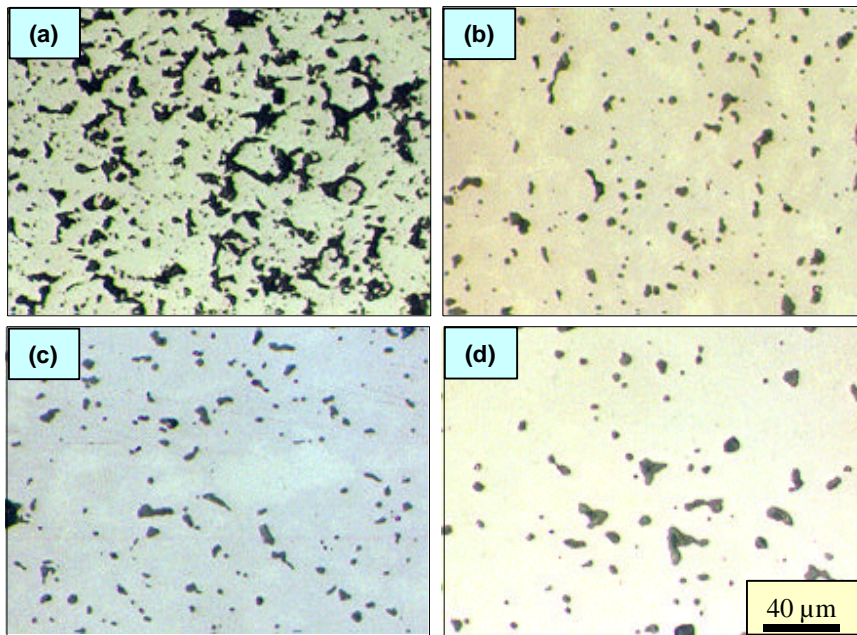


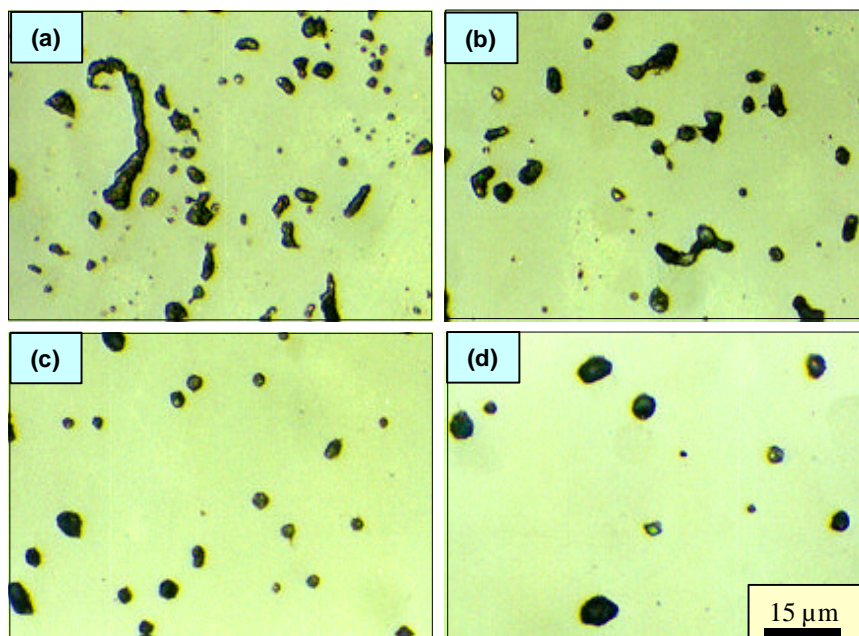
Fig. 1. Flow diagram of experimental procedure



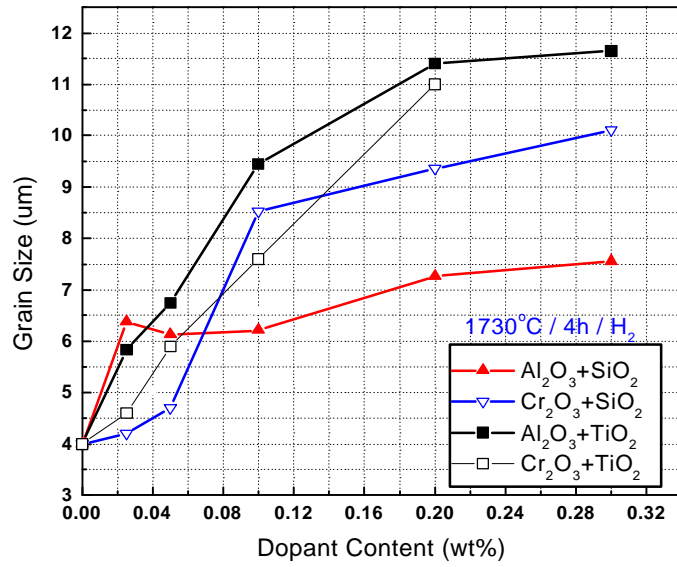
± × 2. 2¼ ° Ð ã : Á Á ¼ ½ μ û ¼ ò á Ð μ È -



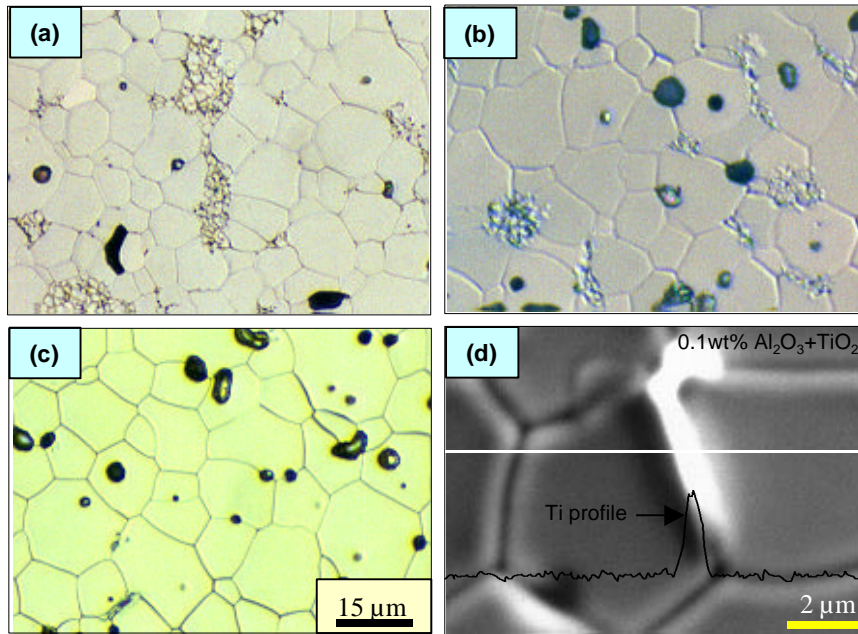
± × 3. UO_2 -6wt% $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ ̄ ° Ć Ñ 0 ̄ Ą Ć a ̄ Ą ÷
 (a) no additive (b) 0.025 (c) 0.1 (d) 0.2 wt%



± × 4. UO_2 -6wt% $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ ̄ ° Ć Ñ 0 ̄ Ą Ć a ̄ Ą ÷
 (a) 0.025 (b) 0.05 (c) 0.1 (d) 0.2 wt%



± × 5. 2¼ ° Ð ã ° Á Á % 2 µ ù ¥ Á ¢ Á © ¢ È -



± × 6. UO₂-6wt%Gd₂O₃ 2¼ ° Ð ã ° Á Á | 0.1wt% Á ° Ç Ñ ò ã Ì Ç Á ¢ Á Ñ ð
 (a) Al₂O₃+SiO₂ (b) Cr₂O₃+SiO₂ (c) Al₂O₃+TiO₂ (d) Ti 2Å * ð(Al₂O₃+TiO₂)

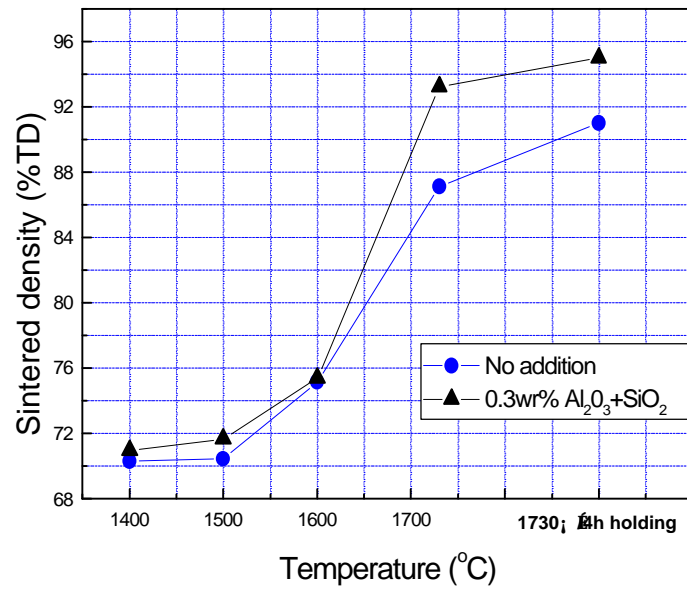


Fig. 7. Sintered density of 0.3wt% Al₂O₃+SiO₂ as a function of sintering temperature.

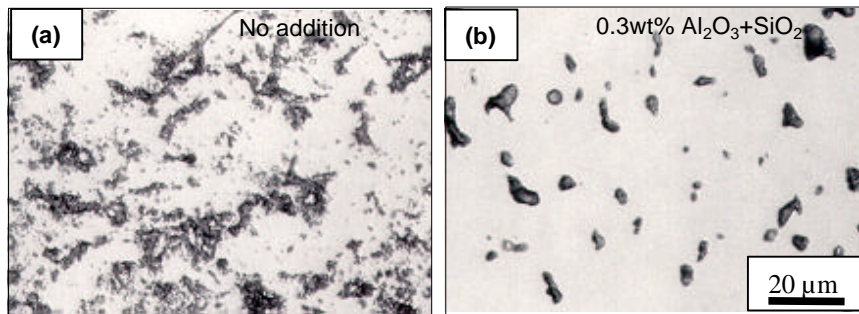


Fig. 8. Micrographs of sintered samples at 1730°C: (a) No addition, (b) 0.3wt% Al₂O₃+SiO₂.