

## UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체에서 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가가 소결 및 재소결밀도에 미치는 영향

백 종 혁  
한국원자력연구소

### Effect of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on the Sintered Density and Resintered Density in UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pellets

Jong-Hyuk Baek  
Korea Atomic Energy Research Institute

**초 록** ex-AUC UO<sub>2</sub> 분말과 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 기계적으로 혼합하여 소결한 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 밀도 변화와 재소결 후 밀도변화를 기공크기 및 분포의 변화로 서술하였다. 수소분위기에서 1750°C, 4시간 동안 소결하였을 때, 순수 UO<sub>2</sub>의 소결밀도는 97.2% T.D.였으나 6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가까지는 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 소결밀도는 U<sup>4+</sup>와 Gd<sup>3+</sup>의 상호확산 때문에 약 90% T.D.로 급격히 감소하였다. 그러나 6wt% 이상의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되면 우라늄이온 산화와 산소침입으로 인하여 소결밀도는 오히려 증가하였다. 1700°C에서 재소결시킬 때 순수 UO<sub>2</sub> 소결체에서는 재소결 시간에 따라 밀도증가가 발생하였다. UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체 경우에는 재소결시 밀도가 감소하였으나 재소결 시간이 증가함에 따라 다시 밀도는 증가하였고, 6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체에서 밀도가 가장 많이 감소하였다.

**Abstract** After mixing with ex-AUC UO<sub>2</sub> and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder, the mixed powder was directly pressed without binder and sintered at 1750°C, for 4h in a hydrogen atmosphere. After sintering, the density was measured for by the water immersion method. The sintered density of pure UO<sub>2</sub> pellets was 97.2% T.D.. A reduced sinterability was observed for UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets containing up to 6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, because the U<sup>4+</sup> and Gd<sup>3+</sup> ions interdiffused into Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and UO<sub>2</sub> lattice, respectively. Above 6wt% addition, owing to uranium ion oxidation and oxygen interstitial, the sintered density increased with the Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. After resintering at 1700°C, the density of pure UO<sub>2</sub> pellets increased while that of UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets decreased. Among UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets, the density decrease was the largest for UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets. The decrease in density of UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets was reduced with increasing the resintering times.

## 1. 서 론

가압경수로에서는 가연성 독물질을 사용하여 원자로 운전초기에 감속계수(moderator coefficient)를 음(negative)으로 유지함으로써 노내 출력분포를 균일하게 하고 있다.<sup>1,2)</sup> 가연성 독물질은 중성자 흡수 단면적이 커야하며, 중성자 흡수후에 생성된 핵종은 중성자 흡수 단면적이 작아야 한다. 이런 핵적 관점에서 gadolinium은 매우 적합한 가연성 독물질이다. 현재 핵연료 연소도를 증배시키기 위하여 첨가되는 산화물 형태의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 UO<sub>2</sub> 분말과 기계적으로 혼합되어 사용되고 있으며, 그 함량을 6-9wt%까지 증가시키고 있는 추세이다.<sup>3)</sup>

현재까지 수행한 대부분의 연구에서<sup>4,5,6)</sup> UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 수소 분위기에서 소결할 경우 소결밀도가 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라 선형적으로 감소한다고 하였다. 그러나 Ho와 Radford<sup>7)</sup>는 wet 수소 분위기 1750°C에서 6시간 소결했을 때 4-8wt%의 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 소결체가 최대의 소결밀도를 갖는다고 발표하였다. Manzel과 Dorr<sup>3)</sup>는 dilatometer 분석을 통해 수소 분위기에서 순수 UO<sub>2</sub>와 UO<sub>2</sub>-4wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 소결거동을 연구하였다. 그들은 UO<sub>2</sub>-4wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체는 1200°C 이상에서 고용체상(solid solution phase)을 형성하여 수축(shrinkage)을 지연시키므로 1750°C에서 4시간 동안 소결하였을 때 최종 소결밀도는 순수 UO<sub>2</sub>보다

작아진다고 발표하였다. 이와 같이  $UO_2$ 에  $Gd_2O_3$ 를 첨가함에 따라 소결밀도의 감소를 예측할 수 있으나 AUC(Ammonium Uranyl Carbonate)공정으로 제조된 국산  $UO_2$  분말을 사용한  $UO_2-Gd_2O_3$  소결체의 밀도변화에 대한 자료는 거의는 실정이다.

본 연구에는 국산 ex-AUC  $UO_2$  분말에  $Gd_2O_3$ 를 첨가함에 따른 소결밀도와 기공도 변화를 서술하고, 소결체의 열적안정성을 평가하기 위하여 재소결 시켰을 때 시간과  $Gd_2O_3$  양이 밀도변화와 기공도 변화에 어떠한 영향을 미치는지 규명하고자 하였다.

## 2. 실험

사용된  $UO_2$  분말은 한국원자력연구소에서 AUC공정으로 제조한 것이다.  $UO_2$  분말의 성질을 표 1에 나타냈다.  $UO_2$  분말의 O/U비가 2.23, 수분함량이 2500ppm인 것은 장기간 보관하면서 산화되고 공기 중의 수분을 흡수했기 때문이라 추정된다. 또한 사용된  $Gd_2O_3$  분말은 Aldrich Chemical Co. Ltd에서 시약용으로 제조한 것으로 순도는 99.9%이며, 평균 입자크기는  $8.45\mu m$  정도였다.

Table 1. Properties of ex-AUC  $UO_2$  powder

성 질	값
겉보기 밀도 [ $g/cm^3$ ]	2.32
O/U 비	2.23
수분함량 [ppm]	2500
평균 입자크기 [ $\mu m$ ]	19.5
BET 비표면적 [ $m^2/g$ ]	4.5

균질한  $UO_2-Gd_2O_3$  혼합분말을 제조하기 위하여 먼저  $Gd_2O_3$  분말 36 g과  $UO_2$  분말 90 g을 24시간 동안 마스터 혼합(master blending)한 후,  $UO_2$  분말 양을 변화시키며 혼합하여 최종  $Gd_2O_3$  함량이 3, 6, 9, 12wt%인 혼합분말을 제조하였다.

성형 다이(die) 벽에 zinc stearate를 도포한 상태에서 혼합분말을  $4,000kg/cm^2$ 의 압력으로 압분하여 직경과 길이가 각각 약 10mm, 8.5mm인 원주형 압분체를 제조하였다. 이 때 기학적 방법으로 측정된 압분밀도는 54.6-57.0% T.D.<sup>\*)</sup> 범위에 있었다.

압분체를 수소 분위기 소결로에 넣고 1750°C까지 승온 속도 500°C/hr로 일정하게 승온하여 4시간 동안 유지한 후, 700°C/hr로 냉각시켜서 소결체를 제조하였다. 소결 후 모든 소결체는 침수법(water immersion method)<sup>5)</sup>을 이용하여 밀도와 개기공도를 측정하였으며, 길이 방향으로 절단하여 연마한 후 Image Analyzer를 이용하여 기공의 크기분포를 측정하였다. 열적안정성을 평가하기 위해 소결체를 소결조건과 같은 분위기와 승온속도로 1700°C까지 가열한 다음 5, 12, 24시간 동안 유지한 후 700°C/hr로 냉각시켰다. 재소결 후 밀도 및 기공도 변화를 소결 후 측정된 방법과 동일하게 측정하였다.

\*)% T.D.는  $UO_2$  이론밀도( $10.96 g/cm^3$ )와  $Gd_2O_3$  이론밀도( $7.41 g/cm^3$ )를 첨가된  $Gd_2O_3$  함량에 따라 내삽(interpolation)하여 계산하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 소결밀도

그림 1은 수소분위기 1750°C에서 4시간 소결하였을 때  $Gd_2O_3$  함량에 따른 소결 밀도의 변화를 보여주고 있다. 순수  $UO_2$  소결체의 소결밀도는 약 97.2% T.D. 이었으나,  $UO_2-Gd_2O_3$  경우는  $Gd_2O_3$ 가 6wt%까지 첨가됨에 따라 소결밀도는 약 90% T.D.로 급격히 감소하였다. 그러나 6wt% 이상의  $Gd_2O_3$ 가 첨가되면 오히려 소결밀도는 본 연구가 수행된 범위 내에서는 다시 증가하는 경향을 보였다. 이와같은

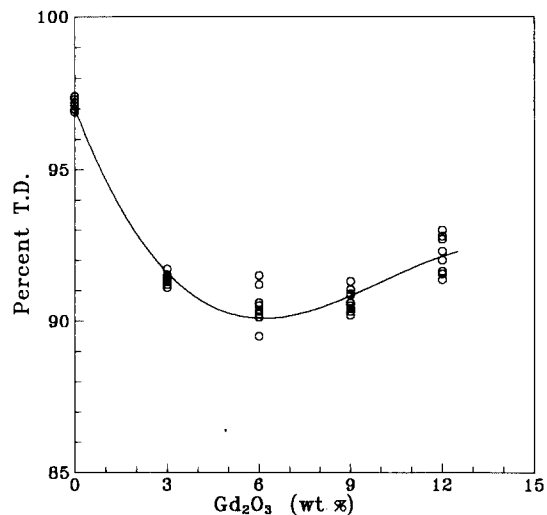


Fig. 1. Effect of  $Gd_2O_3$  additions on the sintered density

소결밀도 변화는 ex-AUC  $UO_2$  분말과  $Gd_2O_3$  분말을 기계적으로 혼합하여 1650°C, 수소분위기에서 소결한 Riella 등<sup>10)</sup>이 얻은 결과의 경향과 비교적 잘 일치하고 있으며, Assmann과 Peehs<sup>11)</sup>의 결과와는 잘 일치하였다.

$UO_2$ 에  $Gd_2O_3$ 가 첨가된 소결체와 순수  $UO_2$  소결체의 개기공도는 서로 다른 집단군을 형성하고 있음을 그림 2에 보여주고 있다.  $UO_2$  소결체의 개기공도는 1.5% 미만인 반면에  $UO_2-Gd_2O_3$  소결체는 4-7%이었다.

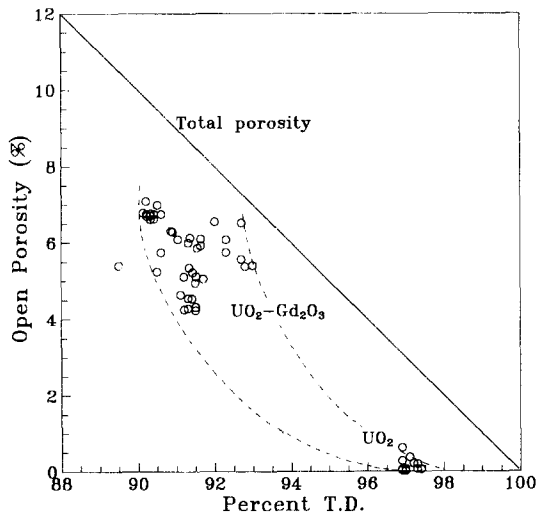


Fig. 2. Dependence of open porosity upon theoretical density for  $UO_2$  and  $UO_2-Gd_2O_3$  pellets

그림 3은  $Gd_2O_3$  첨가량에 따른 소결 후 기공도의 변화를 나타내고 있다. 그림 1에서 살펴본 바와 같이 소결밀도가 최소가 되는 6wt%의  $Gd_2O_3$ 를 첨가한 소결체에서 개기공도는 최대가 되었으며, 그 이상의 범위에서는 완만하게 감소하였다. 이로 말미암아 폐기공도는 6wt%의  $Gd_2O_3$ 를 첨가한 소결체에서 최대였으며, 이 이상의 범위에서는 감소하는 경향을 보이고 있다.

그림 4는  $UO_2-Gd_2O_3$  소결체의 기공도를 보여주는 조직사진이다. 6wt%  $Gd_2O_3$ 가 첨가된  $UO_2-Gd_2O_3$  소결체의 기공이 다른 함량의  $Gd_2O_3$ 가 첨가된  $UO_2-Gd_2O_3$  소결체와 비교하여 많고 크다는 것을 알 수 있다. 이 조직사진 결과는 그림 1과 3에 대하여 전술한 소결밀도 및 기공도 변화와 일치하고 있다. 즉 소결밀도가 최소가 되는  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  소결체

에서 기공의 크기 및 양은 최대였으며, 6wt% 이상 첨가되면 기공 크기 및 양은 감소하였다.

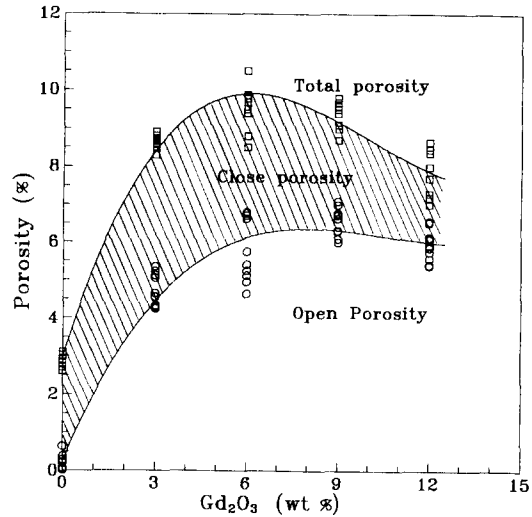


Fig. 3. Porosity variation with  $Gd_2O_3$  contents

그림 5는 Image Analyzer를 이용하여 분석한 순수  $UO_2$  소결체와  $UO_2-Gd_2O_3$  소결체의 기공분포를 나타내고 있다.  $UO_2$ 에  $Gd_2O_3$ 가 첨가되면 큰 기공이 많아져서 분포는 오른쪽으로 이동하였다. 특히 소결밀도가 최소인  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  소결체가 가장 많이 오른쪽으로 이동하였다.

$UO_2$ 에  $Gd_2O_3$ 가 첨가되면 순수  $UO_2$ 와 서로 다른 소결거동을 갖는다. 왜냐하면  $UO_2-Gd_2O_3$ 는 소결 중에 수축과 동시에 고용상(solid solution phase)을 만들고 U:Gd:O의 복잡한 상(phase) 때문에 확산계수가 변하기 때문이다. 이와 같은 현상을 규명하기 위한 연구는 많은 사람들의 관심의 대상이었다. Manzel과 Dorr는 ex-AUC  $UO_2$ 에 4wt%  $Gd_2O_3$ 를 첨가하여 소결하면  $Gd^{3+}$  이온은  $UO_2$  격자내로,  $U^{4+}$  이온은  $Gd_2O_3$  격자내로 상호확산(interdiffusion)되어 소결속도를 감소시킨다고 하였다. 그림 1에서 살펴본 바와 같이 6wt%까지  $Gd_2O_3$ 가 첨가되었을 때  $UO_2-Gd_2O_3$ 의 소결밀도 감소는 Manzel과 Dorr가 주장한 상호확산 현상에 의한 것이라고 추측된다. 그러나 6wt% 이상의  $Gd_2O_3$ 를 첨가하였을 때 소결밀도가 증가하는 것은  $UO_2-Gd_2O_3$  소결체에서 치밀화(densification)현상이 일어나고 있음을 미

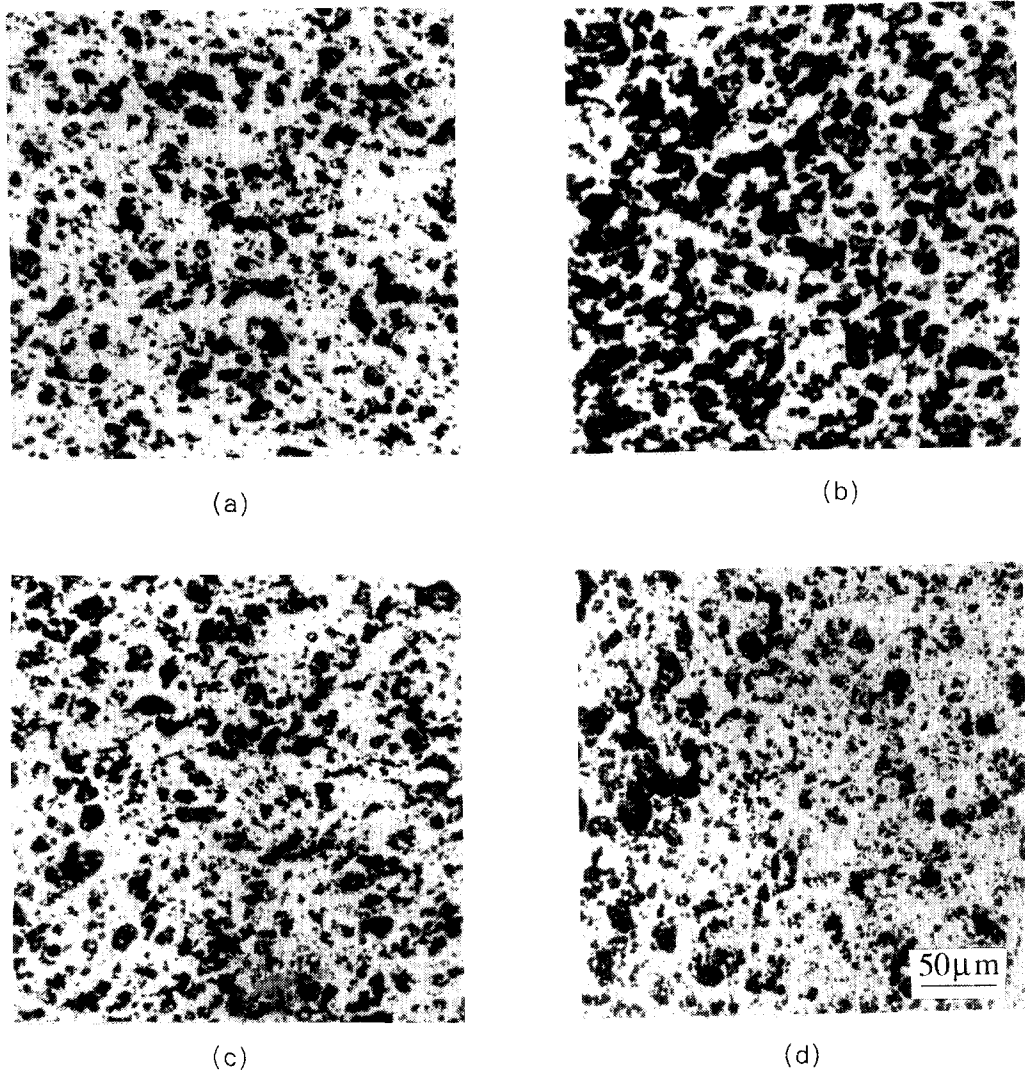


Fig. 4 Pore morphology of  $UO_2-Gd_2O_3$  pellets  
 (a)  $UO_2-3wt\% Gd_2O_3$ , (b)  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$ , (c)  $UO_2-9wt\% Gd_2O_3$ , (d)  $UO_2-12wt\% Gd_2O_3$ .

루어 짐작할 수 있다.  $Gd_2O_3$ 가 6wt% 이상 첨가된  $UO_2-Gd_2O_3$  소결체에서는 전기적 중성을 유지하기 위하여 산소침입(oxygen interstitial)이 형성되거나  $U^{4+}$ 가  $U^{5+}$ 로 산화되는 반응이 일어난다. 따라서 산소침입이 형성되면 산소전위(oxygen potential)가 높아지게 되어 우라늄이온의 확산속도가 증가될 것이고,  $U^{4+}$ 가  $U^{5+}$ 로 산화되면 이온반경이 약 12% 정도 감소하여 확산속도가 증가하게 되어 결과적으로 소결성을 향상시키게 된다. 이러한  $Gd_2O_3$ 가 6wt% 이상 첨가된 경우의 치밀화 현상은 Ho와 Radford<sup>1)</sup>가 수소분위기에서 소결했을

때  $UO_2-Gd_2O_3$  계에서 제시한 모델과 부합된다.

### 3.2 재소결 밀도

그림 6은 1750°C에서 4시간 동안 소결한 후 1700°C에서 5, 12, 24시간 동안 재소결하였을 때 첨가된  $Gd_2O_3$  함량에 따른 재소결 밀도변화를 나타내고 있다. 순수  $UO_2$  소결체는 재소결 시간에 따라 밀도가 증가하였다. 즉, 5시간 재소결 시 재소결 밀도증가는 0.0050 g/cm<sup>3</sup>, 12시간은 0.035 g/cm<sup>3</sup>, 24시간은 0.07 g/cm<sup>3</sup>의 밀도증가가 발생하였다. 즉,

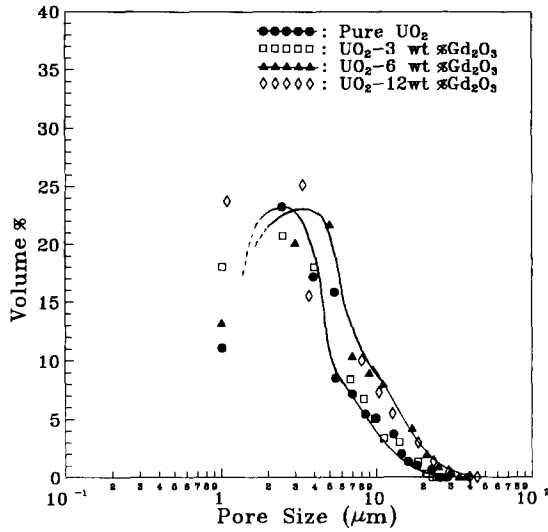


Fig. 5. Pore size distribution with Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

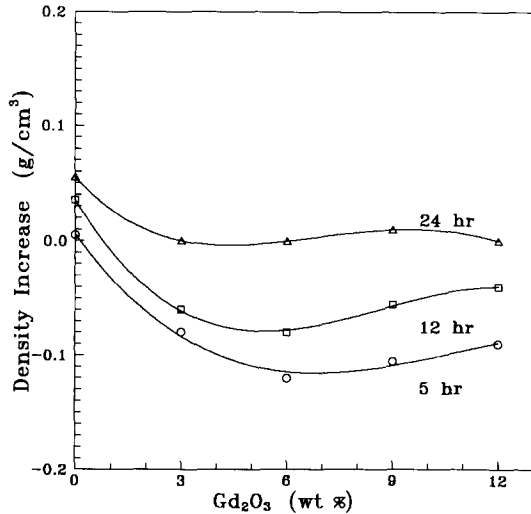


Fig. 6. Density increase variation with Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents after resintering

재소결 시간이 길어짐에 따라 순수 UO<sub>2</sub> 소결체는 치밀화(densification)현상에 의하여 밀도증가가 일어났다.

반면 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체를 5시간 재소결시켰을 때 밀도감소가 가장 컸으며 24시간 재소결 시에는 밀도변화가 거의 없었다. UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 밀도가 5시간 및 12시간 재소결시 모두 가장 많이 감소하였다. 이는 재소결 전 UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 소결 밀도가 가장 작은 것이 원인이라고 생각된다.

그림 7은 재소결 후 첨가된 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에

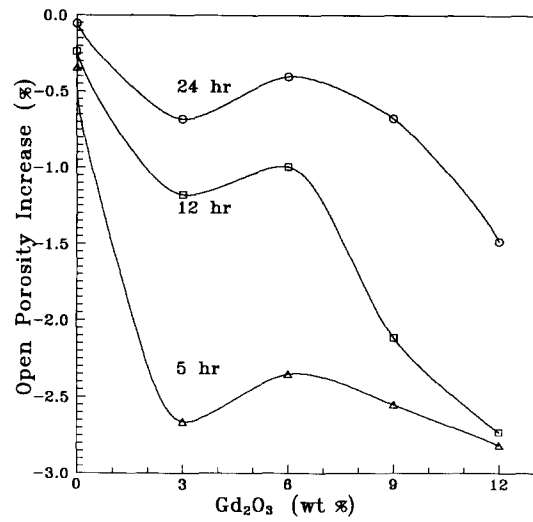


Fig. 7. Open porosity increase with Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents after resintering

따른 개기공도 변화를 재소결 시간에 대하여 보여주고 있다. 순수 UO<sub>2</sub> 소결체의 개기공도 감소는 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 경우 보다 매우 적었다. 순수 UO<sub>2</sub> 소결체의 경우, 5시간 재소결 시 0.345%, 12시간 재소결 시 0.24%, 24시간 재소결 시에는 0.055% 개기공도 감소가 발생하였다. UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 소결체에서 개기공도는 5시간 재소결했을 때 감소량이 최대였으며, 재소결 시간이 증가하여 24시간일 때 감소량은 최소가 되었다. 또한 각 재소결 시간에 따른 개기공도 감소는 UO<sub>2</sub>-6wt% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체가 가장 적었으며 그 이상 첨가되면 증가하였다.

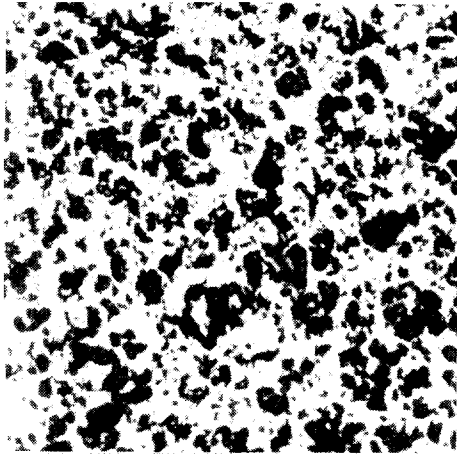
결과적으로 재소결 시간이 길어짐에 따라 순수 UO<sub>2</sub> 소결체에서는 치밀화(densification) 현상이 발생하였으나, UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체에서는 팽윤(swelling)현상이 발생하였다고 미루어 짐작할 수 있다. 실제로 소결체 밀도변화에 가장 직접적으로 영향을 미치는 인자는 기공도와 기공크기 분포이므로 재소결 후 UO<sub>2</sub>와 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 밀도변화 양상이 서로 다른 이유는 재소결 전 기공도와 기공크기 분포와 연관지어 설명이 가능하다. 재소결 전 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체의 전체 기공도는 순수 UO<sub>2</sub> 소결체(약 3%) 보다 3배 큰 9%였고 20μm 이상의 비교적 큰 기공 역시 순수 UO<sub>2</sub> 소결체 보다 많았다. 반면에 1μm 이하 미세기공의

분율은 순수  $\text{UO}_2$  소결체에서 보다 많이 분포하였다. 따라서 재소결을 수행하면 미세기공이 많은 순수  $\text{UO}_2$  소결체에서는 미세기공의 수축과 소멸로 인하여 치밀화<sup>11)</sup>가 주도된다. 한편  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  소결체에는 재소결 전 존재하는  $20\mu\text{m}$  이상의 큰 기공은 재소결 중 구형화 및 조대화되며 서로 연결되어 밀도감소를 유도하였다.

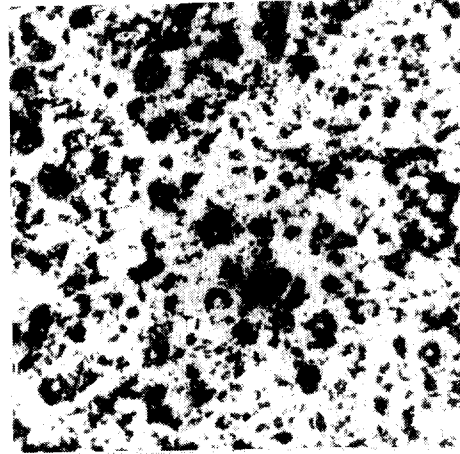
그림 8은 재소결 시간에 따른  $\text{UO}_2\text{-6wt}\%$   $\text{Gd}_2\text{O}_3$  소결체의 기공도를 보여주는 조직사진이다. 재소결 시간이 증가함에 따라 기공은 커지고 서로 연결되고 있음을 알 수 있다. 이

를 정량적으로 입증하기 위하여 Image Analyzer를 이용한 분석을 시도하였으나 기공들이 서로 너무 많이 연결되어 분석이 불가능하였다.

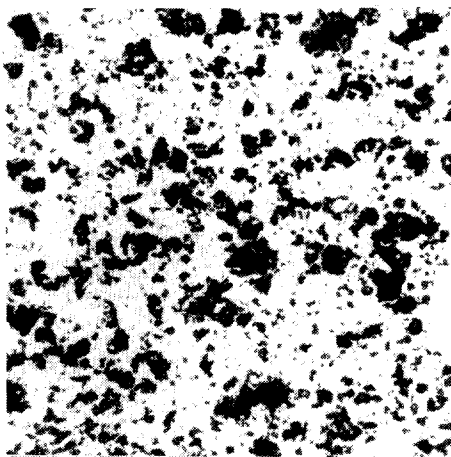
$\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  소결체의 재소결 특성은 재소결 전에 생성된 비교적 큰 폐기공은 재소결 시간이 길어짐에 따라 조대화 및 구형화가 일어났고 개기공도는 증가하였다는 것이다. 5시간 이하 재소결하였을 때 폐기공도는 거의 변화가 없었으므로 밀도감소의 원인은 소결시 생성되었던 개기공도 감소가 지배적인 반면에 5시간 이상 재소결하였을 때는 폐기공의 구



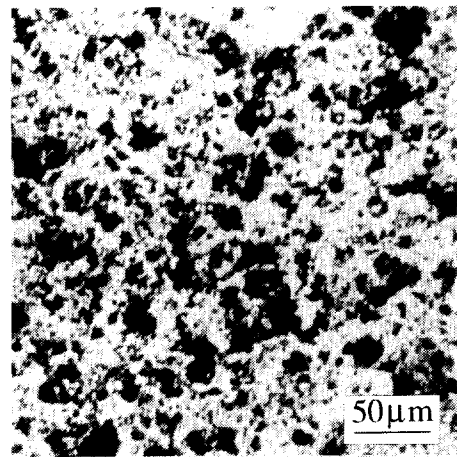
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 8. Pore morphology of  $\text{UO}_2\text{-6wt}\%$   $\text{Gd}_2\text{O}_3$  pellets after resintering (a) 0 hour (b) 5 hours (c) 12 hours (d) 24 hours

형화 및 조대화에 따른 연결이 지배적이라고 미루어 짐작할 수 있다. 따라서 재소결 후 밀도변화를 지배하는 기구는 5시간을 기점으로 서로 다르다고 판단된다.

#### 4. 결 론

ex-AUC  $UO_2$ 에  $Gd_2O_3$  첨가가 소결 및 재소결 밀도에 미치는 영향을 고찰한 결과는 다음과 같다.

1) 순수  $UO_2$ 의 소결밀도는 97.2% T.D.이었으나 첨가량이 6wt%일 때 까지는  $UO_2-Gd_2O_3$ 의 소결밀도가  $U^{4+}$ 와  $Gd^{3+}$ 의 상호확산 때문에 약 90% T.D.로 급격히 감소하였다. 그러나  $Gd_2O_3$ 가 6wt% 이상 첨가되면 우라늄이온 산화( $U^{4+} \rightarrow U^{5+}$ )와 산소침입으로 인하여 소결 밀도는 오히려 증가하였다.

2) 소결밀도가 최소인 6wt% 첨가된  $UO_2-Gd_2O_3$  소결체의 기공도가 최대였다.

3) 재소결 시간이 증가함에 따라 순수  $UO_2$  소결체는 치밀화현상으로 재소결 후 밀도가 증가하였다.

4)  $UO_2-Gd_2O_3$  소결체를 재소결시킬 경우 재소결 후 밀도가 감소하였다. 밀도감소는 재소결시간에 반비례하였으며  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  소결체의 밀도가 가장 많이 감소하였다.

#### 참고문헌

1. F.B. Skogen and F.J. Kempf, Trans. Am. Nucl. Soc., 57, 36 (1988).
2. L. Goldstein and A.A. Strasser, Trans. Am. Nucl. Soc., 9, 402 (1966).
3. K.T. Kim and S.H. Kim, KAERI Report KAERI/OR-166/93, Taejon, Korea, (1993).
4. H.H. Davis and R.A. Potter, Mater. Sci. Res., 11, 515 (1974).
5. R. Manzel and W.O. Dorr, Am. Ceram. Soc. Bull., 59, 601 (1980).
6. K. Une and M. Oguma, J. Nucl. Mater., 131, 88, (1985).
7. S.M. Ho and K.C. Radford, Nucl. Tech., 73, 350 (1986).
8. ASTM Standard B328-92, (1992).
9. H.G. Riella, M. Durzzo, M. Hirata and R. A. Nogueira, J. Nucl. Mater., 178, 204 (1991).
10. H. Assmann, M. Peehs and H. Roepenack, J. Nucl. Mater., 153, 115 (1988).
11. H. Assmann, W. Dorr and M. Peehs, J. Am. Ceram. Soc., 67(9), 631 (1984).