

## UO<sub>2</sub>-6wt%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체에서 Al 첨가가 소결성 및 미세조직에 미치는 영향

백종혁 · 유호식 · 윤경호 · 김형수 · 서금석

한국원자력연구소

Effects of Al Doping on Sinterability and Microstructure in UO<sub>2</sub>-6wt%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pellets

J.H.Baek, H.S. Yoo, K.H. Yoon, H.S. Kim, K.S. Seo

Korea Atomic Energy Research Institute

**초 록** UO<sub>2</sub>-6wt%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가연성 독물질 소결체에 미량첨가한 Al 화합물(Al(OH)<sub>3</sub>, ADS(aluminium distearate), Al(OH)<sub>3</sub>+ADS)이 소결성 및 미세조직에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 이를 위하여 Al이 첨가된 UO<sub>2</sub>-6wt%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 압분체를 1700°C, 수소 분위기에서 4시간동안 소결한 후 특성시험을 수행하였다. Al을 첨가한 UO<sub>2</sub>-6wt%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 소결밀도는 94% T.D.이상이었고, ADS를 이용한 Al 첨가가 개기공도 감소에 상대적으로 크게 기여하였다. 또한 Al을 첨가하면 10 $\mu$ m 이상의 큰 기공과 1 $\mu$ m 이하의 작은 기공은 많이 줄어들었고 첨가된 Al 화합물의 종류와는 무관하게 평균 기공크기는 2-3 $\mu$ m였다. 그리고 Al을 첨가하지 않은 소결체의 결정립은 이중 결정립 형태를 갖는 반면에 Al을 첨가하면 결정립은 균일하였다. 특히, ADS를 첨가한 소결체의 평균 결정립 크기는 4.6 $\mu$ m로 가장 크게 증가하였다.

**Abstract** The sinterability and the microstructure of Al doped UO<sub>2</sub>-6wt%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets, which were doped using Al(OH)<sub>3</sub>, ADS(aluminium distearate), Al(OH)<sub>3</sub>+ADS mixture and sintered at 1700°C for 4h in H<sub>2</sub> atmospheres, were examined. The sintered densities of Al doped UO<sub>2</sub>-6wt%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets were more than 94% T.D.. The open porosity in ADS doped pellets was dramatically decreased. And the amounts of pores less than 1 $\mu$ m and larger than 10 $\mu$ m were decreased regardless of the kinds of doped Al compounds. And the average pore size of Al doped UO<sub>2</sub>-6wt%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets was ranged between 2 and 3  $\mu$ m. While grain structure of non-doped UO<sub>2</sub>-6wt%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets was revealed to be duplex type (rocks in sands), that of Al doped pellets to be uniformly equiaxial type. Especially, the grain size in ADS doped pellets was averaged to 4.6 $\mu$ m.

### 1. 서 론

현재 가압경수로 핵연료를 장주기로 고연소시키기 위하여서는 가연성 독물질의 사용이 반드시 필요하다. 이는 노심내 출력분포를 평탄하게 조정하고 운전초기의 잉여반응도(excess reactivity)를 효과적으로 제어하여 감속재 온도계수(moderator temperature coefficient)를 제한치 이하로 유지하는 데 중요한 기능을 하기 때문이다<sup>1,2)</sup>. 가연성 독물질로 사용되는 원소로는 중성자 흡수단면적이 충분히 크고 중성자 흡수 후 변환된 핵종이 중성자

흡수단면적이 작아서 다른 핵종으로 쉽게 변환되지 않는 B, Gd, Sm, Er, Eu 등이 있다. 특히 가돌리늄(Gd)은 Gd<sup>155</sup>와 Gd<sup>157</sup>의 중성자 흡수단면적이 매우 크고(Gd<sup>155</sup>:  $\sigma_a$ =61300 barns, Gd<sup>157</sup>:  $\sigma_a$ =254000 barns) 변환 핵종의 중성자 흡수단면적은 아주 적다는(Gd<sup>158</sup>:  $\sigma_a$ =2.4 barns) 우수한 핵적 특성이 있으며 두 동위원소들의 자연존재율이 30% 이상이나 되기 때문에 매우 효과적인 가연성 독물질로 사용되고 있다. 현재 핵연료에 첨가되는 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량은 3-9wt% 범위이고, 고연소도 및 장주기를 실현하기 위하여 첨가량을 그 이상으로 증

가시키고 있는 추세이다<sup>3)</sup>,

$UO_2$ 에  $Gd_2O_3$ 가 첨가되면  $Gd^{3+}$  과  $U^{4+}$  이온의 격자내로의 상호확산(interdiffusion)에 의하여  $UO_2$ - $Gd_2O_3$ 의 소결거동은 순수  $UO_2$ 와 다르며, Gd원자는 형석형태(fluorite type) 결정구조의 우라늄 원자와 치환하여 고용체(solid solution)를 형성하게 된다<sup>4)</sup>. 치환한 Gd원자는 원래의 U원자 보다 이온반경이 크기 때문에 첨가되는  $Gd_2O_3$  함량에 따라  $UO_2$ - $Gd_2O_3$ 의 이론밀도는 첨가되는  $Gd_2O_3$  함량에 따라서 선형적으로 감소하게 된다<sup>5)</sup>. 그러나 몇몇 연구자들은 3-9wt% 범위의  $Gd_2O_3$ 를 ex-AUC(ammonium uranyl carbonate)  $UO_2$ 에 첨가하면  $UO_2$ - $Gd_2O_3$ 의 소결밀도는 매우 급격히 감소하는 밀도처짐(density sagging) 현상이 나타난다고 하였다<sup>6, 7)</sup>. 본 연구자의  $Gd_2O_3$  첨가량이  $UO_2$ - $Gd_2O_3$ 의 소결체의 소결밀도에 미치는 연구결과에서도 3-9wt% 범위의  $Gd_2O_3$ 를 ex-AUC  $UO_2$ 에 첨가하였을 때 밀도처짐 현상이 나타났으며 6wt%  $Gd_2O_3$ 를 첨가하였을 때 가장 큰 밀도처짐이 발생하였다<sup>8)</sup>. 이와 같은 밀도처짐 현상을 해결하기 위한 방법은 산화-환원 소결방법<sup>9)</sup>(1100°C에서 산화소결 후 1700°C에서 환원소결), 상호확산을 저지하기 위하여  $Gd_2O_3$ 입자 주위에 확산장벽을 형성하는 방법<sup>10)</sup>, 또는 Al을 함유한 화합물을 미량 첨가하는 방법<sup>9, 11, 12)</sup> 등이 있다.

따라서 본 연구에서는  $UO_2$ -6wt% $Gd_2O_3$ 에 Al을 함유한 화합물 중에  $Al(OH)_3$ , ADS(aluminium distearate), 및  $Al(OH)_3$ +ADS의 혼합물을 택하여 미량의 Al을 첨가하였을 때 소결성과 미세조직 변화에 미치는 영향을 비교분석하고자 하였다.

## 2. 실험

본 연구에 사용된  $UO_2$  분말은 한국원자력 연구소에서 AUC 공정으로 제조한 것이다. 시험에 사용된 ex-AUC  $UO_2$  분말의 O/U 비는 2.23, 수분함량은 2500ppm이었으며 그 외의 성질은 표 1에 나타낸 바와 같다. 사용된  $Gd_2O_3$  분말은 Aldrich Chemical Co. Ltd.에서 시약용으로 제조한 것으로 순도는 99.9%이며, 평균 입자크기는 8.45 $\mu$ m 정도였다.

$Al(OH)_3$  분말은 일본의 WAKO Pure Chemical Industries, Ltd.에서 제조된 시약급

분말로서 측정된 평균 입자크기는 5.33 $\mu$ m였다. 그리고 ADS(aluminium distearate,  $[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2OHAAl$ ) 분말은 미국의 Witco Ltd.에서 제조한 것이다. ADS 분말은 미세한 결정입자가 뭉쳐있는 불규칙한 형태이고 500°C 부근에서 열분해되어 기화하는 유기 화합물이기 때문에 소결초기에 조대한 기공을 형성하여 소결성을 저하시키므로<sup>13, 14)</sup> 젯밀링(jet-milling)을 수행한 후 사용하였다. 젯밀링된 ADS분말의 평균 입자크기는 3.86 $\mu$ m였다.

Al이 첨가된  $UO_2$ - $Gd_2O_3$ 의 균질한 혼합분말을 제조하기 위하여  $UO_2$  분말과  $Al(OH)_3$  분말, ADS 분말,  $Al(OH)_3$ +ADS 혼합분말을 2:8의 무게비로 24시간 동안 마스터 혼합(master blending)한 후, 적정량의  $UO_2$ 분말 및  $Gd_2O_3$  분말을 혼합하여 최종  $Gd_2O_3$  함량이 6wt%이고, Al 함량은 188ppm Al/U인 시험용 혼합분말을 제조하였다.

성형 다이(die)벽에 zinc stearate를 도포한 상태에서 Al 화합물을 첨가한  $UO_2$ -6wt% $Gd_2O_3$  혼합물을 4,000kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압분하여 직경과 길이가 각각 약 10mm, 8.5mm인 원주형 압분체를 제조하였다. 이 때 기하학적 방법으로 측정된 압분밀도는 55.13-55.66%T.D. 범위에 있었다.

압분체를 수소 분위기 소결로에 넣고 1700°C까지 승온속도 450°C/hr로 일정하게 승온하여 4시간 동안 유지한 후, 400°C/hr로 냉각시켜서 소결체를 제조하였다. 소결 후 모든 소결체는 침수법(water immersion method)<sup>15)</sup>을 이용하여 밀도와 기공도를 측정하였다. 몇몇 소결체는 길이 방향으로 절단하여 연마한 후 광학 현미경을 이용하여 기공모양을 관찰하였으며, Image Analyzer를 이용하여 기공의 크기분포를 측정하였다. 기공을 관찰한 시편을 1250°C,  $CO_2$  분위기에서 1시간 동안 열에

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

Properties	Values
Apparent density [ $g/cm^3$ ]	2.32
O/U ratio	2.23
Moisture content[ppm]	2500
Mean paraicle size[ $\mu$ m]	19.5
Specific surface area[m <sup>2</sup> /g]	4.5

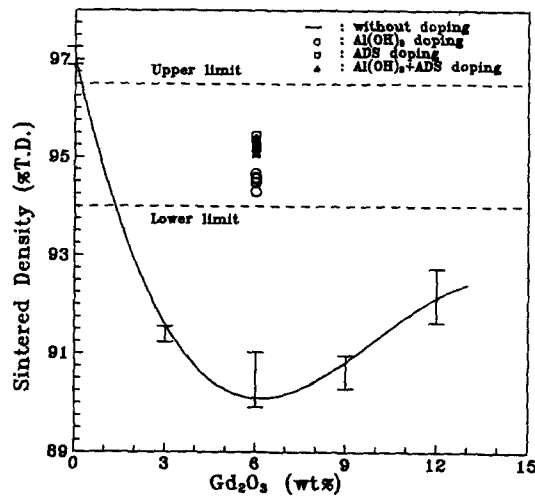


Fig. 1. Sintered density variation with Al doping in  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  pellets

칭 (thermal etching) 하여 linear intercept method으로 평균 결정립 크기를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1에서 실선은 본 연구자의  $Gd_2O_3$  첨가량이  $UO_2-Gd_2O_3$ 의 소결체의 소결밀도에 미치는 영향의 연구결과로서 수소분위기,  $1750^\circ C$ 에서 4시간 동안 소결하였을 때 첨가된  $Gd_2O_3$  함량에 따른 밀도변화를 나타낸 것이다<sup>9)</sup>. 그림에서 보는 바와 같이 첨가된  $Gd_2O_3$  함량이 6wt%일때  $UO_2-Gd_2O_3$ 의 소결밀도는 최소가 되었으며 6wt% 이상 첨가하면 소결밀도는 오히려 증가하였다. 6wt%  $Gd_2O_3$ 이 첨가된  $UO_2-Gd_2O_3$  소결체에 나타나는 밀도저침 현상은 상호확산과 치밀화 현상 때문이었다.

또한 그림 1에는 밀도저침 현상이 가장 큰  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$ 에  $Al(OH)_3$ , ADS,  $Al(OH)_3 + ADS$  혼합물을 이용하여 Al을 첨가한 후, 수소분위기,  $1700^\circ C$ 에서 4시간동안 소결하였을 때의 밀도분포도 함께 나타냈다. Al을 첨가한  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  소결체의 밀도는 Al을 첨가하지 않은 동일한  $Gd_2O_3$  함량의 소결체보다 상당히 증가하였다. ADS를 이용하여 Al을 첨가한 경우가  $Al(OH)_3$ 나  $Al(OH)_3 + ADS$  혼합하여 첨가한 경우 보다 밀도는 증가하였다. 즉 ADS를 이용하여 Al을 첨가한 것이 보다 효과적임을 보여주고 있다. 한편 그림에서

Table 2. Sintering characteristics of Al-doped  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  Pellets

Items	Sintered Density [% T.D.]	Closed porosity [%]	Open porosity [%]
without doping	90.4	4.0	5.61
$Al(OH)_3$ doping	94.5	3.1	2.35
ADS doping	95.3	4.4	0.28
$Al(OH)_3 + ADS$ doping	95.2	4.4	0.41

점선으로 표시된 범위는 현재 국내 원전연료에 적용되는  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  소결체의 설계시방<sup>17)</sup>에서 요구하는 소결밀도 범위를 보여주고 있다. Al을 첨가한  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  소결체의 밀도는 시방범위를 잘 만족하고 있음을 알 수 있다.

표 2는  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  소결체의 밀도와 기공도를 도표화한 것이다. Al을 첨가하지 않은 경우, 소결밀도는 90.4% T.D.이고 개기공도는 5.61%였다. 그러나 Al을 첨가하면  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  소결체의 밀도는 94% T.D. 이상 증가하였다. 특히 ADS를 첨가한  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  소결체의 밀도는 가장 많이 증가하여 95.3% T.D.였고,  $Al(OH)_3$ 와 ADS를 혼합하여 첨가한 경우는 95.2% T.D.였다. 그리고  $Al(OH)_3$ 를 첨가한 소결체는 94.5% T.D.로 다른 Al 첨가 경우와 비교하여 상대적으로 적게 밀도가 증가하였다. 한편 개기공도는 첨가하는 Al 화합물 종류에 따라 큰 차이가 발생하였다.  $Al(OH)_3$ 를 첨가한  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  소결체의 개기공도는 2.35%로 첨가하지 않은 경우의 절반으로 감소하였다. 그리고  $Al(OH)_3$ 와 ADS를 혼합하여 첨가한 소결체는 0.41%까지 감소하였다. 특히 ADS를 첨가한  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  소결체는 0.28%로 매우 큰 개기공도 감소를 나타내고 있다.

$UO_2-Gd_2O_3$ 에 Al을 미량 첨가함으로써 94-96% T.D.의 높은 소결밀도를 얻을 수 있는 이유는 규명하지 못하였으며 계속 연구를 수행할 예정이다. 그러나 표 2에 나타난 바와

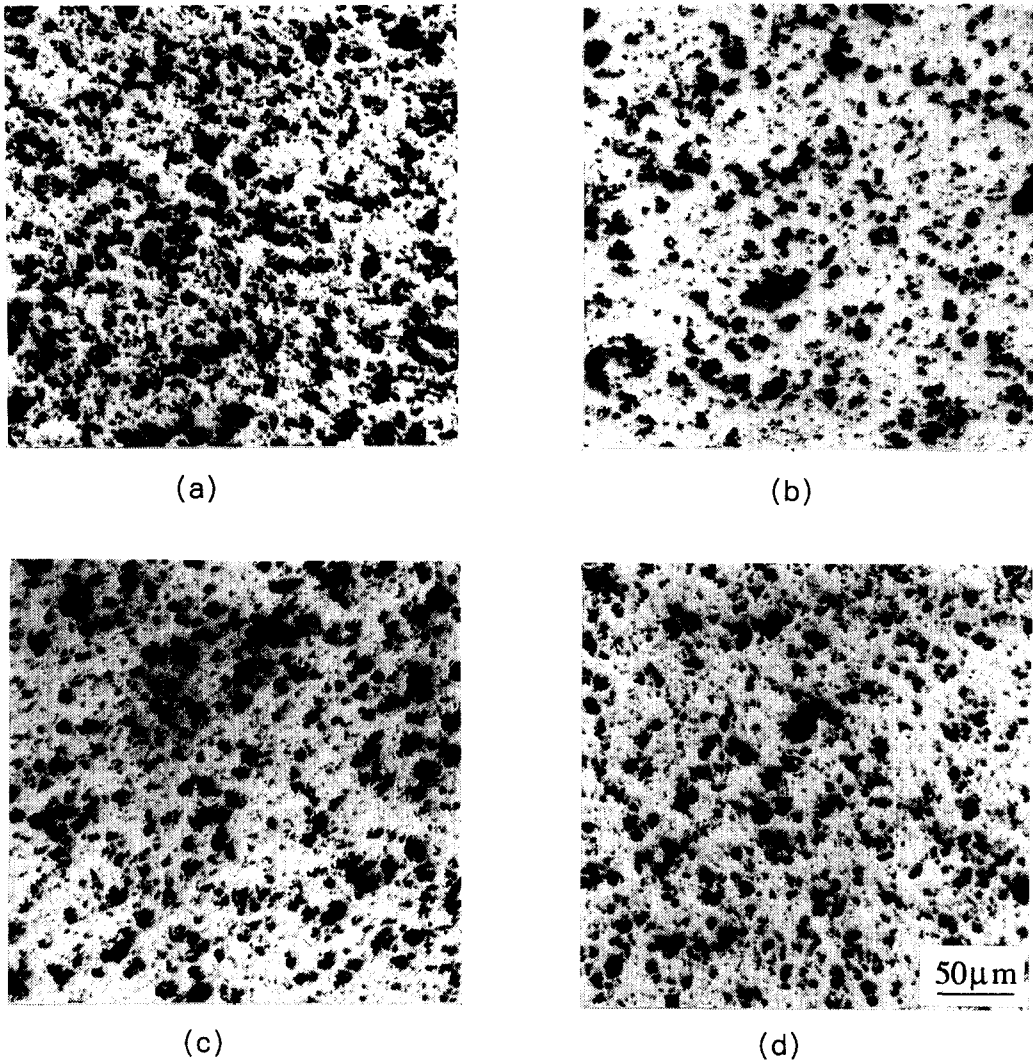


Fig. 2. Pore morphology of Al doped  $UO_2-6wt\%Gd_2O_3$  pellets  
 (a) without doping (b)  $Al(OH)_3$  doping  
 (c) ADS doping (d)  $Al(OH)_3 + ADS$  doping

같이  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  소결체의 폐기공도는 Al 첨가 여하에 상관없이 3.1-4.4% 범위에서 거의 일정하다는 것이다. 따라서 Al을 첨가하였을 때  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  소결체의 밀도 증가는 주로 개기공도 감소에 의한 것임을 확인할 수 있었다. 즉, Al 첨가에 따른 소결성 향상은 Al이 소결 초기단계에서 결정립 입계 확산 촉진으로 개기공도를 감소시켰기 때문이라고 추측한다.

그림 2는  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  소결체 단면의 기공도를 보여주는 조직사진이다. Al을 첨가하지 않은 소결체 기공도는 Al을 첨가한 소

결체보다 훨씬 많은 기공이 존재함을 알 수 있다. Image Analyzer를 이용하여 측정된  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  소결체의 기공크기 분포를 그림 3에 나타냈다. 1 $\mu m$  이하의 미세기공 양은 Al을 첨가하지 않은 소결체의 경우는 3.1%이었고 Al을 첨가한 소결체는 0.5-0.7%였다. 따라서 Al을 첨가하면 1 $\mu m$  이하의 미세기공이 많이 줄어들고 있음을 알 수 있다. 뿐만 아니라 Al을 첨가하지 않으면 20 $\mu m$  이상의 기공도 많았고 심지어 40 $\mu m$ 의 매우 큰 기공도 간헐적으로 존재하고 있음을 알 수 있다. Al을 첨가한  $UO_2-6wt\% Gd_2O_3$  소결체의 평균 기공

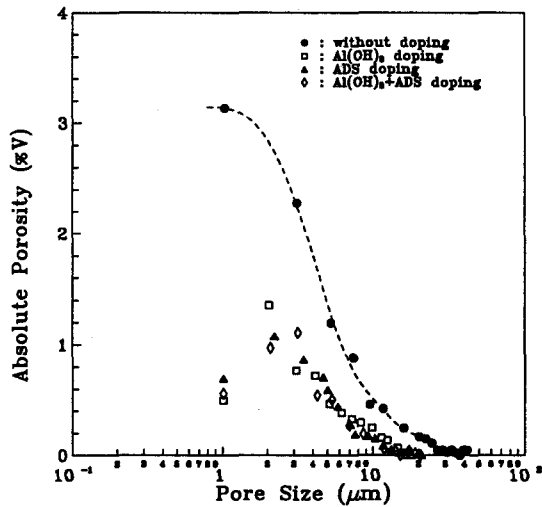


Fig. 3. Pore size distribution with Al doping in  $UO_2$ -6wt%  $Gd_2O_3$  pellets

크기는 2-3 $\mu m$ 로 첨가된 Al 화합물의 종류와는 무관하였다.

그림 4는 Al 첨가가  $UO_2$ -6wt%  $Gd_2O_3$ 의 입자 성장에 미치는 영향을 살펴보기 위해 열에 칭하여 얻은 미세조직이다. 그림 4(a)는 Al을 첨가하지 않은 소결체의 결정립 형태로 작은 결정립 사이에 큰 결정립이 국부적으로 형성된 이중결정립(duplex grain) 조직을 보이고 있다. 이중결정립 조직은  $UO_2$ -6wt%  $Gd_2O_3$  분말을 성형하는 동안에 일부 분말에 변형이 일어나서 압분체가 불균일해지기 때문에 발생하였다고 생각된다. 변형되지 않은 입자는 분말의 원래 성질인 응결체를 그대로 간직하였지만 변형된 입자에서는 crystallite 사이의 결합이 대부분이 끊어져서 응결체의 성질을 잃게 되었다. 따라서 미세 결정립은 변형된 입자에서 형성되었으며 조대 결정립은 압분체 내에서 변형되지 않은 입자에서 형성되었다고 생각한다.

평균 결정립 보다 1.8배 이상 큰 결정립은 불안정하여 다른 결정립을 잠식하며 비정상적으로 성장한다<sup>18, 19)</sup>. Al을 첨가하지 않은  $UO_2$ -6wt%  $Gd_2O_3$  소결체의 이중결정립 조직에서도 비정상적으로 결정립이 성장하였다. 즉, 미세 결정립의 입계는 일정한 곡률을 보이거나 조대 결정립의 입계는 다양한 곡률을 보이고 있다. 그러므로 이중결정립 조직에서 조대 결정

립은 압분체에서 변형되지 않은 입자가 비정상적인 결정립 성장으로 형성되었다고 생각한다.

그림 4 (b), (c), (d)에 나타난 Al을 첨가한  $UO_2$ -6wt%  $Gd_2O_3$  소결체의 결정립은 비교적 균일하고 평균결정립은 Al을 첨가하지 않은 소결체의 2.7 $\mu m$ 보다 조대하여 Al(OH)<sub>3</sub>을 첨가한 경우는 4.0 $\mu m$ , ADS를 첨가한 경우는 4.6 $\mu m$ , Al(OH)<sub>3</sub>와 ADS를 혼합하여 첨가한 경우는 4.1 $\mu m$ 의 평균결정립 크기를 보였다. 이와 같이 ADS를 첨가하였을 때 가장 크게 결정립이 성장한 원인은 성형할 때 유기화합물상태의 ADS가 성형시 윤활작용을 하여 압분체 내의 분말입자를 원래의 응결체 상태로 유지시켰기 때문이라고 생각한다. 따라서  $UO_2$ -6wt%  $Gd_2O_3$  소결체에 ADS를 이용한 Al첨가가 Al(OH)<sub>3</sub>이나 Al(OH)<sub>3</sub>+ADS를 이용한 경우 보다 결정립 성장에 훨씬 효과적으로 기여하였다.

#### 4. 결 론

1)  $UO_2$ -6wt%  $Gd_2O_3$ 에 Al을 첨가하면 개기공도를 감소시켰기 때문에 소결밀도는 크게 증가하였다.

2) Al을 첨가하면 10 $\mu m$ 이상 큰기공과 1 $\mu m$ 이하 작은 기공은 많이 줄어들었으며 첨가된 Al 화합물의 종류와는 무관하게 소결체의 평균 기공크기는 2-3 $\mu m$ 였다.

3) Al을 첨가하지 않은 소결체의 결정립은 이중 결정립 형태를 갖는 반면에 Al을 첨가하면 결정립은 균일하게 성장하였다.

4) 첨가한 Al화합물 중에서 유기화합물 형태의 ADS를 이용한 경우가 가장 효과적으로 소결성과 미세조직을 향상시켰다.

#### 참 고 문 헌

1. J.Y.Kim, Nuclear Design Report, KAERI/TR-443/94, Korea, (1994).
2. J.H.Park, Nuclear Design Report, KAERI/TR-457/94, Korea, (1994).
3. K.T. Kim and S.H. Kim, KAERI Report, KAERI/OR-166/93, Korea, (1993).
4. R. Manzel and W.O. Dörr, Am. Ceram. Soc. Bull., 59, 601 (1980).
5. G. Gradel, Siemens/KWU Report, B22/84/07, Elangen, (1984).

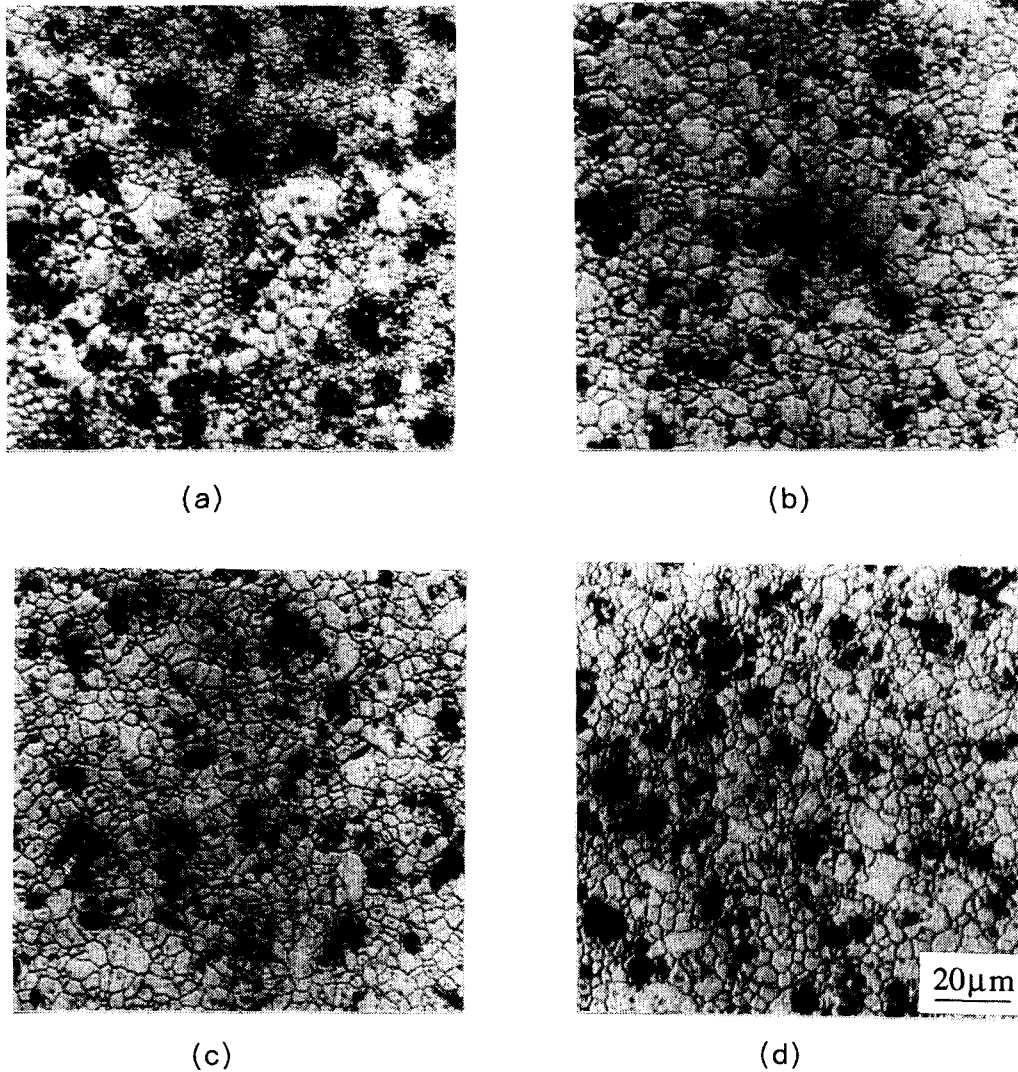


Fig. 4. Microstructures of Al doped  $\text{UO}_2$ -6wt% $\text{Gd}_2\text{O}_3$  pellets  
 (a) without doping (b)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  doping  
 (c) ADS doping (d)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  + ADS doping

6. H. Assmann, M. Peehs and H. Roepenack, J. Nucl. Mater., 153, 115(1988).
7. G. Gradel, Siemens/KWU Report, B22/86/e0355, German, (1986).
8. 백종혁, 한국재료학회지, 게재예정.
9. W. Dörr, G. Gradel and M. Peehs, Europ. P. 0026389, (1985).
10. W. Dörr et al., German P. 3144684, (1983).
11. G. Gradel, Siemens/KWU Report, B22/87/063, German, (1987).
12. G. Gradel, Siemens/KWU Report, B22/87/044, German, (1985).
13. 이영우 외, KAERI 보고서, KAERI/TR-268/92, Korea, (1992).
14. 장인순 외, KAERI 보고서, KAERI/RR-1005/90, Korea, (1990).
15. ASTM Standard, B328-92, (1992)
16. S.M. Ho and K.C. Radford, Nucl. Tech. 73, 350 (1986).
17. J.H. Baek, KAERI Design Spec., UC8-FR-DS100-02, Korea, (1994).
18. M. Hiltert, Acta Metall. 13, 227 (1965).
19. K.W. Song, D.S. Sohn and W.K. Choo, J. Nucl. Mater., 200, 41 (1993).