'2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

UO_2 격자 내에서의 U과 Gd의 상호 확산 계수

Cation Interdiffusion Coefficient of U and Gd Cation in UO_2 Latiice

양재호, 강기원, 김건식, 김종헌, 송근우, 정양홍, 김영민

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

UO_2 소결체와 Gd_2O_3 소결체로 이루어진 확산쌍과 UO_2 소결체와 10wt% Gd_2O_3가 치환된 UO_2 소결체로 이루어진 확산쌍에서의 U과 Gd 두 양이온간의 상호 확산을 관찰하였다. 서로 다른 온도에서 열처리된 확산쌍의 접합면 부근에서의 양이온 농도 변화를 EPMA를 통한 분석하였고 Wagner에 의해 제안된 양이온 확산 계수 분석법을 이용하여 상호확산 계수를 측정하였다. UO_2와 Gd_2O_3간의 접합으로 이루어진 확산쌍의 경우 Gd의 mol 비가 약 80% 정도로 일정하게 유지되는 영역이 관찰되었으며 이는 중간상 화합물이 존재하는 것을 보인다. 또한 Gd_2O_3 격자 내로는 U 양이온의 고용량이 거의 없는 것을 확인할 수 있었다. UO_2 격자 내에서의 양이온 상호 확산계수는 1600℃, 1650℃ 그리고 1700℃에서 각각 100시간 동안 열처리된 UO_2와 10wt% Gd_2O_3가 치환된 UO_2로 이루어진 확산쌍에서의 접합면 부근에서의 농도 구배를 통해 측정하였다. Gd_2O_3가 고용된 UO_2에서의 양이온 상호 확산 계수 D_I는 고용된 Gd_2O_3의 농도가 클수록 커진다. 이는 U이온과 Gd이온간의 크기 차이와 원자가 차이에 의한 결함이 Gd 고용 농도의 증가에 따라 증가하며 이러한 결함이 양이온 확산에 필요한 활성화에너지를 낮추기 때문이다.

Abstract

The cation inter-diffusion coefficients of U and Gd in UO_2 lattice are obtained using UO_2/10wt%Gd_2O_3 doped UO_2 diffusion couple annealed at 1600℃, 1650℃ and 1700℃ for 100hrs in CO_2/H_2=0.02 atmosphere. The changes of cation concentration profiles were investigated using EPMA. The inter-diffusion coefficient is composition dependant and increases with increasing Gd concentration. This result may be due to the lattice defect creation by Gd cation substitution in UO_2 lattice. From the concentration profile between UO_2/Gd_2O_3 diffusion couple, it was found that U cation did not dissolve in Gd_2O_3 lattice. Aditionally, an intermediate phase which has 80% Gd mole fraction was also found.

1. 서론

Gd_2O_3가 치환된 UO_2 핵연료는 원자로심의 주기 초 잉여 반응도를 억제하기 위한 경수로에서의 가연성 흡수제로 오랫동안 사용되고 있다[1,2,3]. 초기에는 첨가되는 Gd_2O_3의 양이 적었으나 노심 운전 주기가 계속 늘어남에 따라 첨가되는 Gd_2O_3의 농도가 점점 높아져서 현재는 약 6-10wt% 정도가 첨가된 핵연료가 사용되고 있다. UO_2에 Gd_2O_3가 첨가되는 경우 서로 다른 특성을 가지는 분말의 혼입으로 인해 순수한 UO_2 소결체 제조 공정과는 다른 최적화된 소결 공정이 요구된다. 최근의 연구들에 의하면 핵연료의 성능에 직접적으로 관련된 열전도도나 결정립 크기등이 소결체에서의 Gd와 U 양이온간의 균질도 여부와 큰 관련이 있는 것으로 알려지고 있다. 이러한 연구 결과를 바탕으로 소결체 내에서의 양이온간의 균질도를 향상시키기 위한 다양한 공정들이 개발되고 있다. 혼합한 분말의 milling, 산화성 분위기에서의 소결, 소결 조제의 첨가 혹은 화학적 방법으로 제조된 분말의 사용 등이 그 예이다. 이러한 공정의 변화는 궁극적으로 소결 전에 이종 분말간의 접촉면적을 늘려 고용에 필요한 확산 거리를 줄이거나 소결 중에 확산이 빨리 일어날 수 있게 도와주기 위한 것이다. 따라서 소결 온도 부근에서의 U과 Gd간의 상호 확산 계수의 측정은 최적화된 가연성 흡수 소결체 제조 공정을 확립하기 위한 중요한 기본 자료이다.

이러한 중요성에도 불구하고 U과 Gd 양이온간의 상호 확산계수에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. UO_2 소결체와 Gd_2O_3 소결체에서의 양이온 확산 계수에 대한 측정은 Nishida[4]등에 의해 처음으로 이루어 졌다. 그들은 UO_2와 Gd_2O_3 소결체로 이루어진 확산쌍을 이용하여 확산 계수를 측정하였다. 그러나 이들이 측정한 상호 확산 계수는 중간 조성에서 형성되는 새로운 상에 대한 고려 없이 고용에 필요한 대략적인 시간을 가늠하기 위한 effective 확산 계수이다. 따라서 중간 조성에서 다상이 존재하는 UO_2-Gd_2O_3 계에서의 양이온간의 상호확산 계수를 구하기 위해서는 존재하는 모든 상에 대한 결정학적인 정보와 인접 상간의 반응에 대한 평형 상수에 대한 정보 등을 가지고 있어야한다.

본 연구에서는 열처리된 UO_2-Gd_2O_3 확산쌍(D1로 명명)을 이용하여 접합면 부근에서의 양이온 농도 변화를 관찰하고, 서로 같은 구조를 가지는 10wt% Gd_2O_3가 고용된 UO_2 소결체와 순수한 UO_2 소결체로 이원계 확산쌍(D2으로 명명)을 제조하여 UO_2 격자 내에서의 U과 Gd 양이온간의 상호 확산계수를 측정하고자 한다.

2. 실험 방법

(1) 소결체 제조

D2 시편은 pellet 형태의 소결체를 이용하여 제조하였다. UO_2 소결체는 1720℃ 수소 분위기에서 4시간 동안 소결 하였고 98%TD이상의 밀도를 가진다. 10wt%Gd_2O_3가 고용된 UO_2 소결체의 경우 실험의 신뢰도를 위해 Gd 양이온의 균일한 고용이 필요하다. 이를 위해 정형화된 공정에서 준비된 분말을 성형 전 1100℃ 이산화탄소 분위기에서 열처리한 후 성형하여 1700℃ 수소분위기에서 4시간동안 소결한 후 1650℃ 약산화 분위기에서 20시간 동안 열처리하였다. 이렇게 제조된 소결체는 거의 완전한 고용계를 이루며 98%TD이상의 밀도를 가진다.

(2) 확산쌍의 제조

D2 시편은 만들어진 두 종류의 소결체의 평면을 경면 연마한 후 연마된 면을 접촉시켜 축 방향으로 약 10MPsi의 압력을 주어 제조하였다. 이때 온도는 1500℃를 유지하였으며 진공분위기에서 약 30분 동안 유지하였다. D1 시편의 경우 UO_2 성형체를 먼저 준비한 후 주

위에 Gd_2O_3 분말로 충진하여 재성형한 성형체를 1700℃ 수소 분위기에서 4시간 동안 소결하여 접합면을 형성시켰다.

(3) 확산 실험 및 분석

D1 시편에서의 확산 거동은 접합면에 수직으로 자른 소결체를 1650℃, CO_2/H_2=0.02 분위기에서 100시간 동안 열처리한 후 접합면 부근에서의 농도 변화를 EPMA를 이용하여 관찰하였다. UO2 격자 내에서의 U과 Gd 양이온과의 상호 확산계수를 측정하기 위해 D2 시편은 1600℃, 1650℃, 1700℃의 세 온도에서 각각 100시간 씩 열처리 한 후 D1시편과 같은 방법으로 농도 구배를 측정하였다. 이시편의 열처리 분위기도 D1 시편의 분위기와 같다.

농도차이가 존재하는 두 종류 이상의 양이온간에 일어나는 확산은 상호확산계수(D_I) 하나의 매개 변수로 나타낼 수 있다. 이때 양이온간의 상호확산계수는 확산 영역에서의 농도 구배에 따라 다른 값을 가지게 된다. 상호확산계수는 Wagner[5]가 제안한 식을 이용하여 계산하였다. 이 식은 EPMA로부터 측정한 확산 거리에 따른 농도 구배 도형만을 이용하여 상호확산 계수를 계산할 수 있는 식으로 Matano interface을 찾아낼 필요가 없는 장점을 가진다. 그러나 이식을 적용하기 위해서는 상호확산 도중 Kirkendall 효과에 의한 void의 형성이 없어야하며 확산은 하나의 통로로만 이루어진다 가정이 전제된다. Wagner에 의해 유도된 상호 확산 계수의 계산식은 다음과 같다.

$$D_I = \left[\frac{C^*\left(C^+ - C^-\right)V_m}{2t\left(\partial c/\partial x\right)}\right] \times \left[\left(1-Y^*\right)\int \frac{Y}{V_m}dx + Y^*\int \frac{(1-Y)}{V_m}dx\right] \qquad \text{식(1)}$$

여기서, C^*는 x 지점에서의 특정 양이온 mol 농도이며 C^+와 C^-는 특정 양이온의 최대와 최소 mol 농도를 나타낸다. V_m은 molar volume 이며 Y^*는 양이온 농도와 다음과 같은 관계를 가진다.

$$Y^* = \frac{\left(C^* - C^-\right)}{C^+ - C^-} \qquad \text{식(2)}$$

3. 실험결과 및 토론

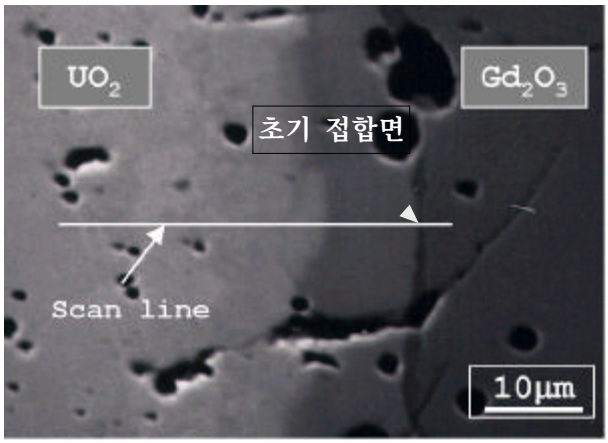

그림 1. BSE image of UO_2-Gd_2O_3 diffusion couple

그림 1은 UO_2-Gd_2O_3 접합 쌍을 1650℃, CO_2/H_2=0.02 분위기에서 100시간 동안 열처리한 시편의 접합면 부근 모양을 back-scattered electron (BSE)을 이용하여 나타낸 사진이다. BSE로 나타낸 사진에서는 밀도가 낮은 곳이 상대적으로 검게 표시된다. 점선 화살표로 표시한 검은 부분이 초기 접합면이며 접합면 오른편의 상대적으로 검은 영역이 Gd_2O_3영역이고 밝은 쪽이 UO_2 영역이다. 접합면 오른편의 Gd_2O_3 영역은 큰 변화가 없으나 UO_2 영역으로는 명암 차이가 존재한다. 특히 일정한 contrast를 가지는 띠 형태의 영역이 UO_2 쪽에 형

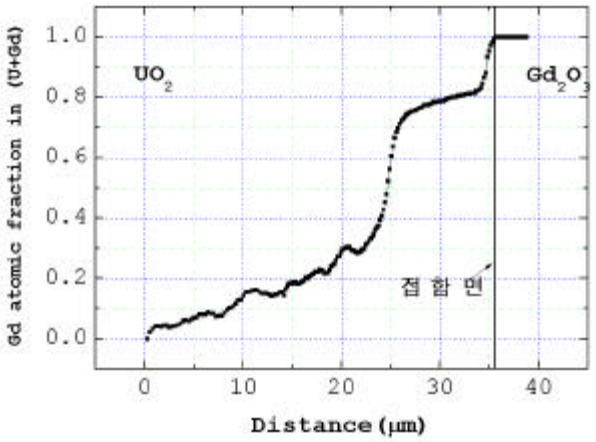

그림 2. UO_2-Gd_2O_3 확산쌍에서 접합면 부근에서의 Gd 농도 변화

성되는 것을 확인할 수 있다. 그림 2는 사진에서 흰색으로 표시된 선을 따라 측정한 거리에 따른 Gd 양이온의 상대적인 농도를 표시한 그림이다. Gd 농도 곡선을 보면 접합면을 경계로 Gd_2O_3 영역에서는 U 양이온의 농도가 거의 검출되지 않는다. 이는 Gd_2O_3 내에 U 양이온의 고용도가 거의 존재하지 않음을 의미한다. 또 다른 특징적인 사실은 Gd 양이온의 농도가 거의 일정하게 유지되는 영역이 존재한다는 것이다. 이 영역의 폭은 그림 1에서 띠 모양의 일정 명암을 가지는 영역의 폭과 정확히 일치한다. 이처럼 Gd 양이온의 농도가 일정하게 유지되는 영역이 존재한다는 것은 UO_2-Gd_2O_3 이원계의 중간 조성에서 UO_2나 Gd_2O_3와는 다른 구조의 다른 화합물이 존재한다는 것을 의미한다. Beals등은 이 중간상이 UGd_6O_{11}의 화학식을 가지는 것으로 보고하고 있다[6,7]. 본 실험의 경우 중간상으로 추정되는 영역에서의 Gd의 mol 비가 약 80%의 값을 가진다. 화합물 중간상이 존재하는 경우에는 화합물 상에서의 농도 구배가 존재하지 않으며 따라서 전 조성 범위에서의 양이온 상호 확산 계수를 측정하기 어렵다.

양이온의 상호 확산 계수 측정은 같은 구조를 가지는 UO_2 소결체와 10wt%Gd_2O_3가 고

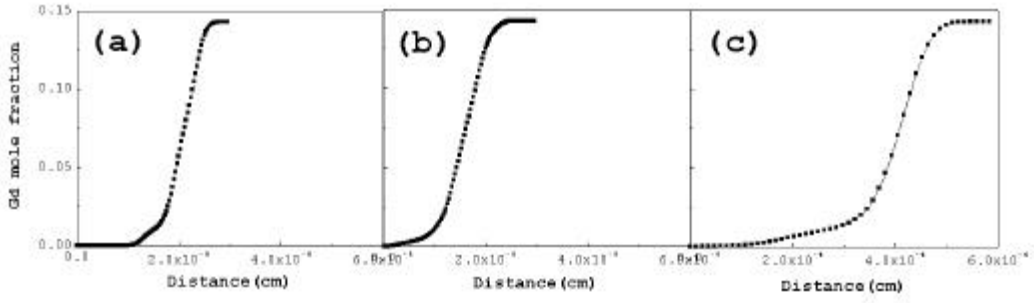

그림 3. D2 확산쌍에서의 열처리 온도에 따른 Gd 농도 분포의 변화

용된 UO_2 소결체의 확산쌍을 이용하여 측정하였다. 그림 3는 1600℃, 1650℃, 그리고 1700℃에서 각각 100시간 동안 열처리한 확산쌍의 접합면에서 거리에 따른 Gd 양이온의 농도 변화를 보인다. 그림 4는 그림 3의 농도 변화 곡선으로부터 계산되어진 Gd 농도에 따른 U-Gd 상호 확산 계수를 보인다. Gd 농도가 상대적으로 높은 농도영역에서 양이온간의 상호 확산 계수가 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 Gd가 치환된 양이 많을수록 내부에서 양이온들이 이동하기 쉽다는 것을 의미하며 이는 Gd과 U의 양이온 반경차이 혹은

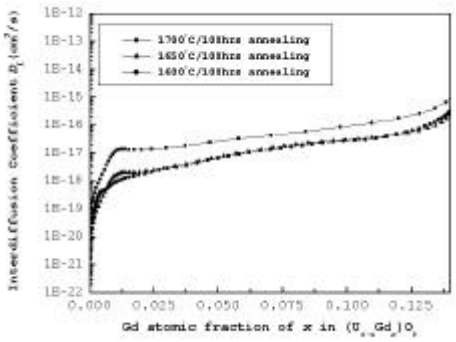

그림 4. D2 확산쌍으로부터 구해진 Gd 고용도에 따른 UO_2 격자 내에서의 상호 확산 계수의 변화

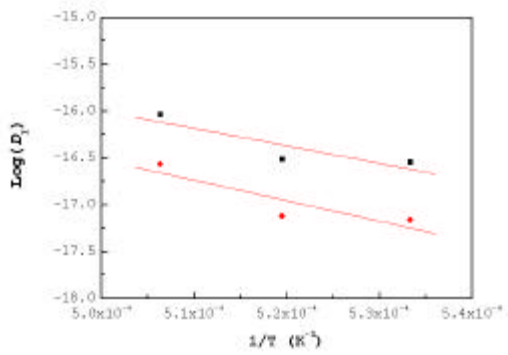

그림 5. 특정 조성에서 온도에 따른 상호 확산 계수의 변화

원자가 차이에 의해 기인한 defect들이 양이온 상호 확산에 도움을 주기 때문인 것으로 생각되어진다. 그림 5는 특정 조성에서 온도에 따른 양이온 상호 확산 계수의 변화를 보인다. 온도의 증가에 따라 상호 확산 계수가 증가하며 이는 열에너지의 도움으로 원자들의 이동도의 증가하며 열진동에 의한 격자상수의 증가에 의해 원자 이동에 필요한 에너지 장벽의 높이가 감소하기 때문이다. 특정 조성에서의 온도에 따른 상호 확산계수로부터 구해진 특정 조성에서의 온도에 대한 상호 확산 계수는 표 1에 나타내었다.

표 1. 특정 조성에서의 U, Gd 상호 확산 계수

조성	$(U_{0.9}Gd_{0.1})O_2$	$(U_{0.95}Gd_{0.05})O_2$
상호 확산 계수(D_I)	$2.27\times10^{-7}\exp(-1.56\times10^{5}/RT)$	$2.47\times10^{-6}\exp(-1.82\times10^{5}/RT)$

4. 결론

순수한 UO_2와 Gd_2O_3 사이에서의 확산에서는 Gd 몰비가 약 80% 정도되는 중간상이 형성되며 Gd_2O_3 격자에는 U이온이 거의 고용되지 않음을 확인할 수 있었다. 10wt%Gd_2O_3가 고용된 UO_2와 순수 UO_2로 구성된 확산쌍으로부터 UO_2 격자내에서의 U와 Gd 양이온간의 상호 확산계수를 측정하였다. UO_2 격자내에 고용된 Gd의 농도가 증가할수록 상호 확산계수는 증가하며 이는 Gd 치환에 따른 UO_2 격자내의 결함이 증가하기 때문인 것으로 보인다. 특정 조성에서의 온도에 따른 상호 확산 계수도 함께 구하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음

참고 문헌

1. **송근우, 유호식, '중성자 흡수재의 가공과 특성', 요업기술** 11 (1996) 335-366
2. S.M. Ho et al., J. Nuclear Technology, 73 (1986) 350
3. H.H. Davis et al., Mater. Sci. Res., 11 (1974) 515
4. T. Nishida and R. Yuda, 'Effect of particle size and oxygen potential on UO_2-Gd_2O_3 pellet sintering', Presented at the Tech. Committee Meeting on Advances in Pellet Technology for Improved Performace at High Burnup, Tokyo, Japan, Oct. (1996) Paper No. 2-2
5. C. Wagner, Acta Metall., 17 (1969) 99
6. R.J. Beals, J.H. Handwerk, and B.J. Wrona, J. Am. Ceram. Soc., 52 (1969) 50
7. D. Balestrieri, Y. Philipponneau, Y. Jorand, and G. Fantozzi, 'A study of the UO_2/Gd_2O_3 composite fuel', Presented at the Tech. Committee Meeting on Advances in Pellet Technology for Improved Performace at High Burnup, Tokyo, Japan, Oct. (1996) Paper No. 2-1