

## UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체의 기공율 및 기공분포에 따른 기계적 특성 연구

A study on the Effect of porosity and pore size distributions on  
the mechanical properties of UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> Pellets

이상철, 이홍림, 정창용\*, 이수철\*, 김한수\*, 이영우\*

연세대학교 세라믹공학과, 한국 원자력 연구소\*

### 요 약

UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>에 기공형성제인 AZB 분말을 첨가하여 1700°C/4hr 환원 소결한 소결체의 기공율(밀도) 및 기공분포 변화에 따른 기계적 특성 변화를 경도, 파괴인성 및 강도변화를 통해 관찰하였다. 기계적 특성 변화는 기공율 및 기공분포에 따른 경도, 파괴인성 및 고온강도 값의 변화를 통해 관찰하였다. 단일 및 이중기공 분포를 갖는 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체는 기공율 증가에 따른 경도값의 변화는 없었으나, 단일조대 기공을 갖는 소결체는 단일 및 이중기공 분포 소결체에 비해 낮은 경도값을 나타냈다. 파괴인성값은 기공율이 증가할수록 약간 증가하는 경향을 보였으며, 단일조대기공을 갖는 소결체가 단일 및 이중기공 분포를 갖는 소결체 보다 높은 파괴인성값을 나타냈다. 기공율 및 기공분포에 따른 파괴강도 값은 단일 및 이중 기공분포 소결체가 단일조대 기공을 갖는 소결체 보다 상대적으로 높은 값을 보였고, 기공율 3%,5% (소결밀도 93,95% T.D) 및 이중기공 분포를 갖는 소결체는 고온(1000°C)에서 강도가 약간 상승하였다.

The mechanical properties of the UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> pellets were analysed in terms of porosity(density) and pore size distributions for UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> pellets by adding different amount of AZB poreformer to UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> and sintering at 1700°C in reducing atmosphere for 4hour by measurement of the vickers hardness (Hv), fracture toughness (K<sub>IC</sub>) and the fracture strength(σ<sub>n</sub>). The vickers hardness (Hv) values of the mono and bi-modal pore size distributions UO<sub>2</sub>-5wt% CeO<sub>2</sub> pellets show that the same levels with increase porosity, however, the mono-modal & large pore pellet has

the lower values more than the mono and bi-modal. The fracture toughness ( $K_{IC}$ ) values of the  $UO_2$ -5wt%  $CeO_2$  pellets slightly increase with increase porosity and the mono-modal & large pore pellet show that the higher than the mono and bi-modal pellets. The fracture strength values of the mono and bi-modal  $UO_2$ -5wt%  $CeO_2$  pellets were higher than the mono-modal & large pore pellet, and it's values slightly increase at the 1000°C in the 93 and 95% T.D (porosity 3 and 5%) bi-modal  $UO_2$ -5wt%  $CeO_2$  pellets.

## 1. 서론

원자로용 핵연료로 사용되는  $UO_2$  핵연료 소결체 및  $UO_2$ 에  $PuO_2$ 를 첨가한 혼합 핵연료 소결체는 밀도, 기공율, 결정립 크기 등의 미세구조 변화에 따라 여러가지 다양한 특성을 나타내며, 이러한 특성은 핵연료의 성능에 큰 영향을 미친다. 핵연료 소결체의 미세구조는 핵연료가 원자로에서 조사될 때의 열적/기계적 특성 변화로 인한 핵분열생성물의 거동과 관련을 갖기 때문에 [1~2], 핵연료 소결체의 미세구조 변화와 이에 따른 열적/기계적 특성 변화에 대한 연구가 활발히 진행되어지고 있다. 산화물 핵연료에서 열적/기계적 특성에 관련된 문제중의 하나는 열충격에 의한 핵연료 소결체의 파괴인데,  $UO_2$  산화물 핵연료는 원자로 출력 증가시 열전도도가  $K = (0.117 \times 2.65 \times 10^{-4}T) + 2.14 \times 10^{-3} \times (T+273)^3$  ( $W/m^{\circ}C$ )로 아주 낮은 값 [3]을 나타내기 때문에 소결체의 원주 중심부에는 핵분열에 의해 고온상태로 되고 피복관이 접해 있는 소결체의 원주 표면 부분은 냉각수에 의해 저온상태로 되어 큰 온도차가 발생하고, 이때 핵연료 소결체는 고온에서 저온으로의 급냉에 의한 열충격과 이에 따른 열응력을 받게 된다. 핵연료 소결체의 열충격 거동은 다양한 인자들( 밀도, 기공율, 결정립의 크기 및 분포, 열전도도, 첨가물 )에 의해 영향을 받게되며,  $UO_2$  단일 핵연료 및 혼합 핵연료 소결체에서 이러한 인자들의 변화에 따른 열적/기계적 특성변화에 대한 연구가 필요하다. 특히  $UO_2$ 에  $PuO_2$ 를 첨가한 혼합핵연료 소결체는  $UO_2$  핵연료 소결체에 비해, 낮은 소결 밀도, 결정립 성장의 둔화 및 소결체내  $Pu$ 의 불균질한 분포등의 문제 [4]가 발생하므로, 소결 공정 변화 및 소결 조제를 이용한 소결체의 제조에 대한 연구가 진행되고 있으며, 이 경우 소결체의 미세구조 변화에 따른 소결체의 열충격 거동과 이에 따른 열적, 기계적 특성에 대한 연구도 병행되어야 할 것이다.

본 연구에서는  $UO_2$ 에  $PuO_2$ 와 고온 물리 화학적인 성질이 유사한  $CeO_2$ 를 첨가하고, 여기에 기공형성제를 혼합하여 기공율 및 기공분포를 달리하는 모의 혼합 핵연료 소결체를 제조한 소결체에 대해 경도, 파괴인성, 상온 및 고온강도 측정을 통해 기공율 및 기공분포가 소결체의 기계적 성질에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

## 2. 실험방법

### (1) 시편제조

(가) 단일 기공분포(mono-modal pore size distribution)를 갖는  $UO_2-5wt\% CeO_2$  소결체 제조

①  $UO_2-5wt\%CeO_2$  분말에 3.0wt%AZB를 첨가하여 2시간동안 tubular mixing하고, continuous attrition milling(20분/5회)처리한 후, 3 ton/cm<sup>2</sup>로 성형하여 ,1700℃에서 4시간동안 H<sub>2</sub> 분위기에서 환원 소결하여 93.7%T.D의 소결밀도와 mono modal의 기공 분포를 갖는 소결체를 제조하였다. [그림1(a),(d)]

②  $UO_2-5wt\%CeO_2$  분말에 1.0wt%AZB를 첨가하여 2시간동안 tubular mixing하고, continuous attrition milling(20분/5회)처리한 후, 3 ton/cm<sup>2</sup>로 성형하여 ,1700℃에서 4시간동안 H<sub>2</sub> 분위기에서 환원 소결하여 95.5%T.D의 소결밀도와 mono modal의 기공 분포를 갖는 소결체를 제조하였다. [그림1(b),(d)]

③  $UO_2-5wt\%CeO_2$  분말을 2시간동안 tubular mixing하고, continuous attrition milling(20분/5회)처리한 후, 3 ton/cm<sup>2</sup>로 성형하여 ,1700℃에서 4시간 동안 H<sub>2</sub> 분위기에서 환원 소결하여 97.6%T.D의 소결밀도와 mono modal의 기공 분포를 갖는 소결체를 제조하였다. [그림 1(c),(d)]

(나) 이중 기공분포(bi-modal pore size distribution)를 갖는  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체 제조

①  $UO_2-5wt\%CeO_2$  분말에 1.5wt% AZB를 첨가하여 2시간동안 tubular mixing하고, continuous attrition milling(20분/5회)처리한 후, 이 분말에 38um의 입자사이즈를 갖는 AZB 1.5%를 첨가하여 다시 2시간동안 tubular mixing하고, 3 ton/cm<sup>2</sup>로 성형하여 ,1700℃에서 4시간동안 H<sub>2</sub> 분위기에서 환원 소결하여 93.3%T.D의 소결밀도와 bi-modal의 기공 분포를 갖는 소결체를 제조하였다. [그림2(a),(d)]

②  $UO_2-5wt\%CeO_2$  분말에 0.5wt% AZB를 첨가하여 2시간동안 tubular mixing하고, continuous attrition milling(20분/5회)처리한 후, 이 분말에 38um의 입자사이즈를 갖는 AZB 0.5%를 첨가하여 다시 2시간동안 tubular mixing하고, 3 ton/cm<sup>2</sup>로 성형하여 ,1700℃에서 4시간동안 H<sub>2</sub> 분위기에서 환원 소결하여 95.4%T.D의 소결밀도와 bi-modal의 기공 분포를 소결체를 제조하였다. [그림2(b),(d)]

③  $UO_2-5wt\%CeO_2$  분말을 2시간동안 tubular mixing하고, continuous attrition milling(20분/5회)처리한 후, 이 분말에 38um의 입자사이즈를 갖는 AZB 0.2%를 첨가하여 다시 2시간동안 tubular mixing하고, 3ton/cm<sup>2</sup>로 성형하여 ,1700℃에서 4시간 동안 H<sub>2</sub> 분위기에서 환원 소결하여 97.7%T.D의 소결밀도와 bi-modal의 기공 분포를 갖는 소결체를 제조하였다. [그림 2(c),(d)]

(다) 조대기공(Large pore)을 갖는  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체 제조

①  $UO_2-5wt\%CeO_2$  분말을 2시간동안 tubular mixing하고, continuous attrition milling(20

분/5회)처리한 후, 이 분말에 38um의 입자사이즈를 갖는 AZB 3.0%를 첨가하여 다시 2시간동안 tubular mixing하고, 3ton/cm<sup>2</sup>로 성형하여, 1700℃에서 8시간동안 H<sub>2</sub> 분위기에서 환원 소결하여 92.6%T.D의 소결밀도와 large pore(10um이상, mono-modal)의 기공 분포를 갖는 소결체를 제조하였다. [그림3(a),(c)]

② UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 분말을 2시간동안 tubular mixing하고, continuous attrition milling(20분/5회)처리한 후, 이 분말에 38um의 입자사이즈를 갖는 AZB 1.0%를 첨가하여 다시 2시간동안 tubular mixing하고, 3ton/cm<sup>2</sup>로 성형하여, 1700℃에서 8시간동안 H<sub>2</sub> 분위기에서 환원 소결하여 95.8%T.D의 소결밀도와 large pore(10um이상, mono-modal)의 기공 분포를 갖는 소결체를 제조하였다. [그림3(b),(c)]

AZB를 첨가하여 기공율을 변화시킨 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체의 밀도는 수침법(water immersion)으로 측정하였고, 기공율(porosity%)은 소결밀도를 이용하여 측정하였다. UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체는 1mm의 disk형태로 절단한 후, 절단면의 균열을 제거하기 위해 sand paper(#600)로 연마 한 후 자체 제작한[5] 반복 열충격 장치를 이용하여 열전도도 측정 및 반복 열충격을 실시하였다.

## (2) 기공율 및 기공분포에 따른 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체의 기계적 물성 측정비커스

기공율 및 기공분포를 달리하는 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체의 기계적 물성측정은 경도, 파괴인성 및 파괴강도값을 이용하여 측정하였으며, 균일한 경도(Vickers hardness, Hv)와 파괴인성(Fracture toughness, K<sub>IC</sub>)을 측정하기 위해 각 소결체를 두께 2mm의 disk 형태로 절단하여 mounting한 후, Micro hardness tester(Mitutoyo社, MVK-G1)를 이용하여 일정한 하중에 의해 생긴 압흔의 길이를 측정하여 경도를 산출하였으며, pellet의 원주 표면과 중심부의 경도값 차이를 보정하기 위하여 중심부에서 1mm 간격을 두고 십자 형태로 10회 측정하였다. 파괴인성값은 Indentation Crack Length법을 적용하였으며, 압흔의 길이 (2a)와 균열길이(2c)를 5회 측정하여 다음 식[5]으로 계산하였다.

$$K_{IC} \text{ (MPam}^{1/2}\text{)} = 0.16 \times Hv \times a^{1/2} \times (c/a)^{-2/3}$$

(Hv : 비커스 경도값, a : 압흔길이의 반, c : 균열길이의 반)

UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체의 파괴 강도( $\sigma_f$ )는 소결체를 두께 1mm의 disk형태로 절단한 후, 절단면을 #600의 sandpaper로 연삭하여 절단면의 균열 및 흠을 제거한 후, biaxial flexure technique을 적용하여 자체 제작한 Cup&Corn형 jig를 이용하여

crosshead speed 100 $\mu$ m/min으로 다음 식[6]을 이용하여 산출하였다.

$$\sigma_f = \frac{3P}{2\pi h^2} \times \left\{ (1-\nu)b^2 - \frac{a^2}{2b^2} \times \frac{b^2}{d^2} + (1+\nu)\ln \frac{b}{a} \right\}$$

$\sigma_f$ : Fracture strength, P : Load at fracture (N),  $\nu$  : Poisson's ratio

d : specimen radius (mm), h : specimen height (mm)

a : Upper ring tool radius (mm), b : Lower supporting fixture radius (mm)

### 3. 결과 및 고찰

(1) 기공율 및 기공분포에 따른 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체의 조직 및 기공분포

**그림1**은 단일 기공분포를 갖는 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체의 조직 및 기공분포를 나타낸 것이다. 기공율이 증가할수록 기공의 크기가 커지고, 기공의 부피분율이 증가함을 알 수 있다. **그림2**는 이중 기공 분포를 갖는 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체의 조직 및 기공분포를 나타낸 것이다. 기공형성제의 첨가량 및 혼합방법을 달리하여 소결한 소결체에서 기공의 크기를 달리하는 이중 기공의 형상 및 부피분율을 잘 나타내주고 있다. **그림3**은 단일조대 기공을 갖는 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체의 조직 및 기공분포를 나타낸 것이다. 7.4% 및 4.2%의 기공율을 갖는 소결체의 조대 기공의 형상 및 부피분율을 잘 나타내고 있다.

(2) 기공율 및 기공분포에 따른 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체의 경도 변화

**그림4**는 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체의 기공율 및 기공분포에 따른 경도 변화를 나타낸 것이다. 단일 및 이중기공을 갖는 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체는 기공율이 증가할수록 경도값이 약간 감소하는 경향을 나타냈으며, 단일조대 기공을 갖는 소결체는 상대적으로 낮은 경도값을 나타냈는데, 이는 조대 기공에 의해 표면 및 내부의 경도 저하에 의해 비커스 압흔에 의한 손상 및 압흔의 크기 증가에 따른 결과로 생각된다.

(3) 기공율 및 기공분포에 따른 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체의 파괴인성 변화

**그림5**는 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체의 기공율 및 기공분포에 따른 파괴인성 변화를 나타낸 것이다. 단일 및 이중기공 분포를 갖는 소결체는 기공율이 증가 할수록 파괴인성값이 약간 증가하였는데, 이는 압흔에 의해 생성된 균열이 기공의 크기 증가 및 부피분율의 증가로 인해 균열의 진전력이 감소하여 파괴에 대한 저항값의 증가에 따른 결과로 예상할 수 있다. 이러한 경향은 상대적으로 기공의 크기가 더욱 확대된 단일조대 기공을 갖는 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체가 단일 및 이중기공 분포를 갖는 소결체에 비해 기공율 증가에 관계없이 상대적으로 높은 값을 보이는 것을 통해서도 잘 이해될 수 있다.

(4) 기공율 및 기공분포에 따른  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체의 파괴강도 변화

그림6은 단일 및 이중 기공분포를 갖는  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체의 파괴강도 변화를 나타낸 것이다. 7, 5, 3%의 기공율(소결밀도 93, 95, 97% T.D)을 갖는 단일기공  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체는 기공율 및 기공분포에 따른 상온 및 고온강도 값의 변화가 관찰되지 않았다. 이중기공 분포를 갖는 소결체에서는 5, 3%의 기공율을 갖는 이중기공분포 소결체가 단일기공 분포 소결체보다 상대적으로 높은 상온 파괴강도 값을 나타냈으며, 기공율 7, 5%를 갖고, 이중기공 분포를 보인 소결체가 고온강도(1000℃)값이 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 그림7은 단일 조대 기공을 갖는  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체의 파괴강도 변화를 나타낸 것이다. 단일조대 기공 분포를 갖는 소결체는 단일 및 이중기공분포를 갖는 소결체에 비해 상대적으로 낮은 상온 파괴강도 값을 나타냈으며, 고온강도(1000℃)가 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

#### 4. 결론

$UO_2-5wt\%CeO_2$ 에 poreformer인 AZB 분말을 각각 0.3, 0.5, 0.7, 1.0wt% 첨가하여 3 ton/cm<sup>2</sup>로 성형한 후, 1700℃에서 4시간동안 93%N<sub>2</sub>+7%H<sub>2</sub> 분위기에서 환원 소결하여, 기공율 및 기공분포를 달리하는 소결체의 기계적 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 본 실험에서  $UO_2-5wt\%CeO_2$ 에 poreformer인 AZB 분말을 혼합하는 방법 및 첨가량을 달리하여 3 ~ 7%의 기공율과 단일 및 이중 기공분포를 갖는 소결체 및 단일조대기공을 갖는 소결체를 제조할 수 있었다.

(2) 기공율 및 기공분포를 달리하는  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체에서 단일 및 이중기공을 갖는  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체는 기공율이 증가할수록 경도값이 약간 감소하는 경향을 나타냈으며, 단일조대 기공을 갖는 소결체는 상대적으로 낮은 경도값을 나타냈다.

(3) 기공율 및 기공분포를 달리하는  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체에서 단일 및 이중기공 분포를 갖는 소결체는 기공율이 증가 할수록 파괴인성값이 약간 증가 하였고, 단일조대 기공을 갖는  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체는 단일 및 이중기공 분포를 갖는 소결체에 비해 기공율 증가에 관계없이 상대적으로 높은 값을 나타내었다.

(4) 기공율 및 기공분포를 달리하는  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체에서 7, 5, 3%의 기공율(소결밀도 93, 95, 97% T.D)을 갖는 단일기공  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체는 기공율 및 기공분포에 따른 상온 및 고온강도 값의 변화가 관찰되지 않았고, 이중기공 분포를 갖는 소결체에서는 5, 3%의 기공율을 갖는 이중기공분포 소결체가 단일기공 분포 소결체보다 상대적으로 높은 상온 파괴강도 값을 나타냈으며, 기공율 7, 5%를 갖고, 이중기공 분포를 보인 소결체가 고온강도 (1000℃)값이 다소 증가하는 경향을 나타내었으며, 단일조대 기공 분포를 갖는 소결체는 단일 및 이중기공분포를 갖는 소결체에 비해 상대적으로 낮은 상온 파괴강도 값을 나타냈다.

♣ Acknowledgment

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

**Reference**

- [1] M. Oguma, Nucl. Eng. Des. 76 (1983) 35.
- [2] M. Oguma, J. Nucl. Sci. Technol. 19 (1982) 1005.
- [3] MATPRO-V09, TREE-NURGE-1005., (1976)
- [4] S.H.Kim et al., Proceedings of the Korean Nuclear Society Spring Meeting vol.II (1998), pp186-191.
- [5] B.R.Lawn and E.R.Fuller, J. Mater. Sci., 10, (1975) 2016-2024.
- [6] Giovan, M.N., sines, G.: ibid., 62, 510 (1979)

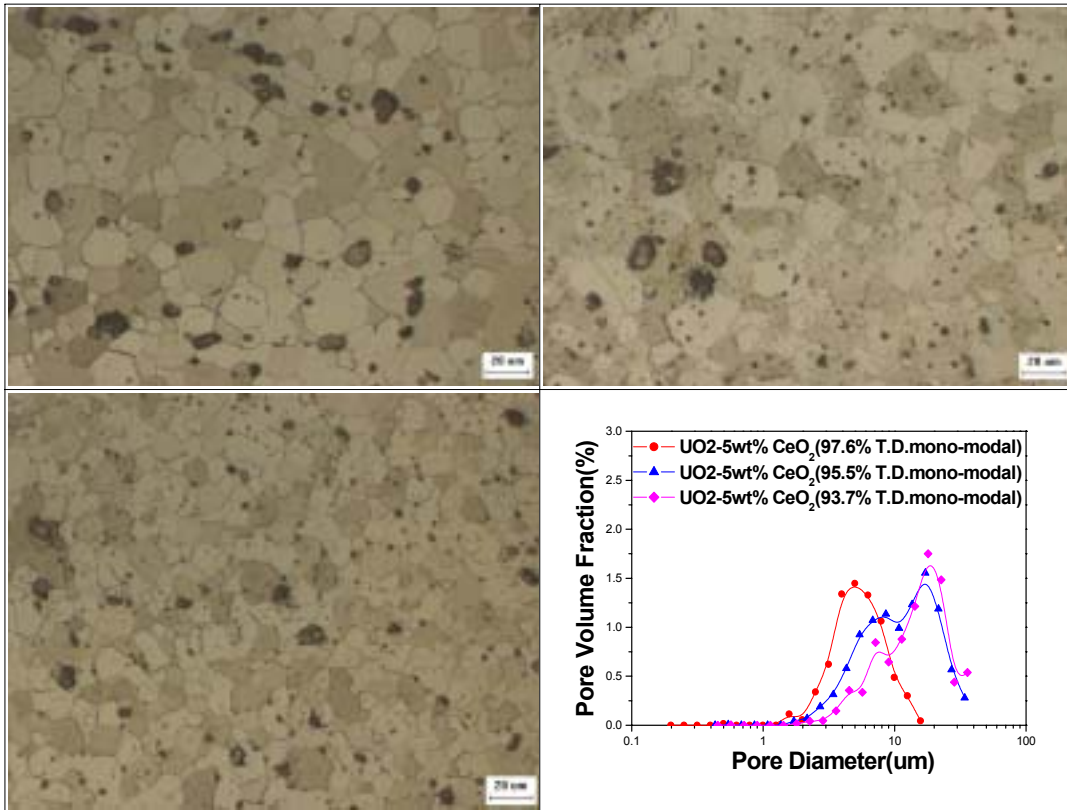


그림 1.  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  소결체(단일기공 분포)의 조직 및 기공 분포(500배, bar:20 $\mu\text{m}$ )  
 (a) 93.7%T.D, (b) 95.5%T.D, (c) 97.6%T.D, (d) pore size distributions

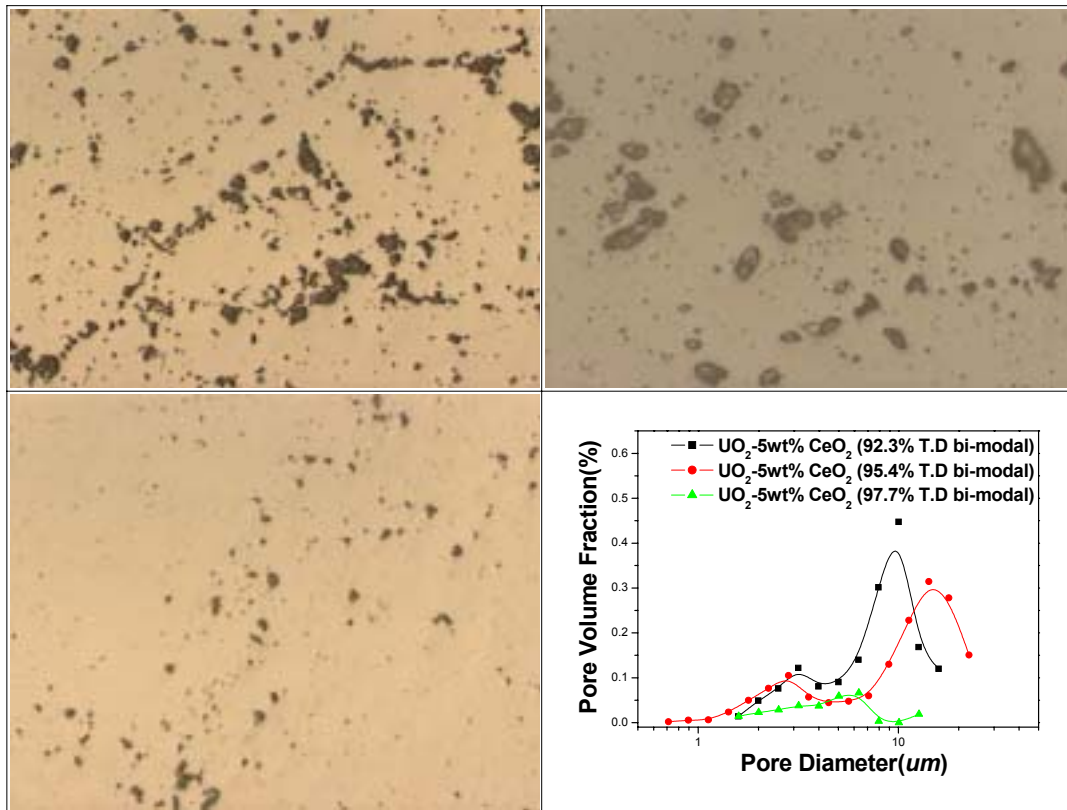


그림 2.  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  소결체(이중 기공분포)의 기공 분포(500배) (a) 92.3%T.D,  
 (b) 95.4%T.D, (c) 97.7%T.D, (d) pore size distributions



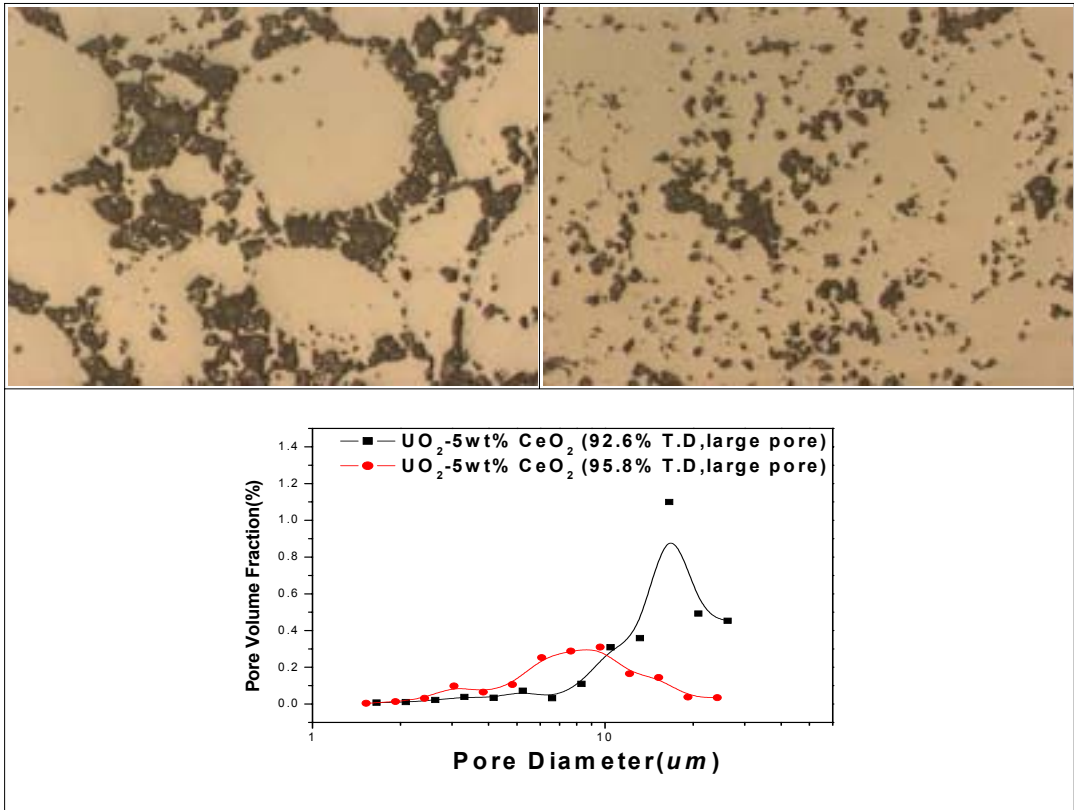


그림 3.  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$  소결체(단일거대기공 분포)의 기공 분포(500배)  
 (a) 92.6%T.D, (b) 95.8%T.D, (c) pore size distributions

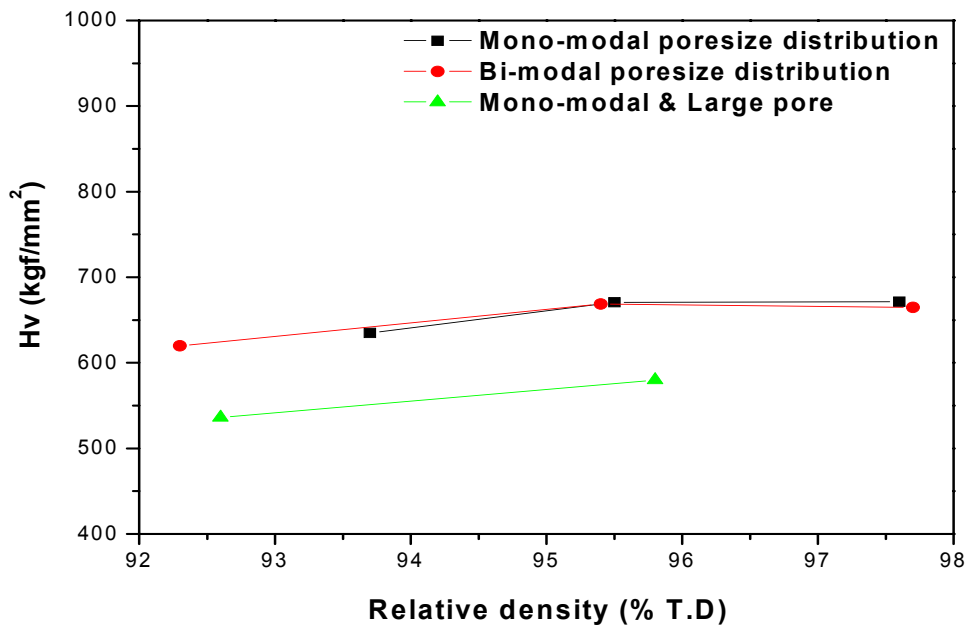


그림 4.  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$  소결체의 기공율(밀도) 및 기공분포에 따른 경도 변화

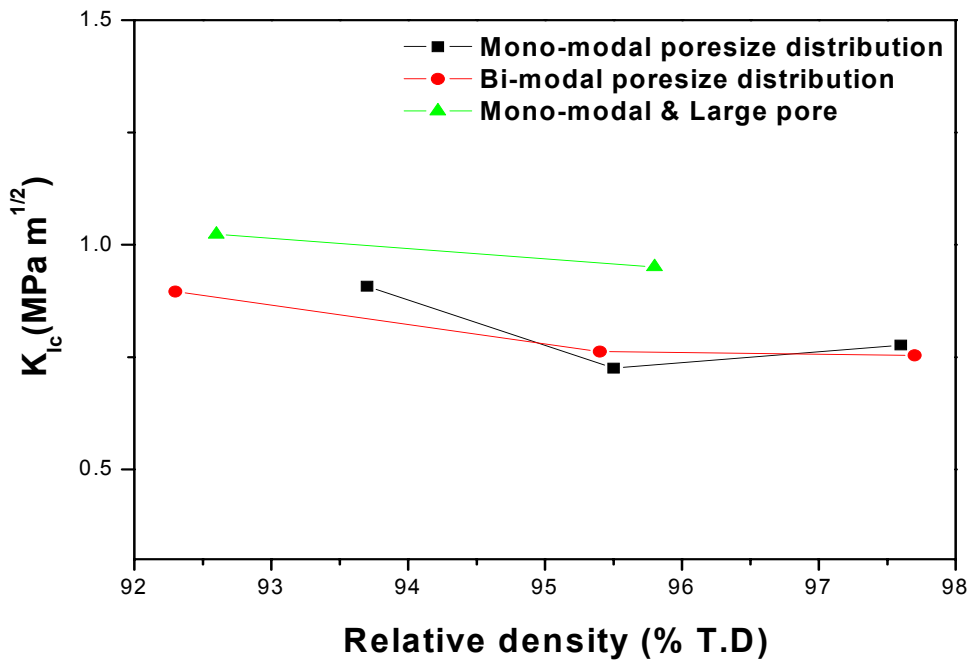


그림 5.  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  소결체의 기공율(밀도) 및 기공분포에 따른 파괴인성 변화

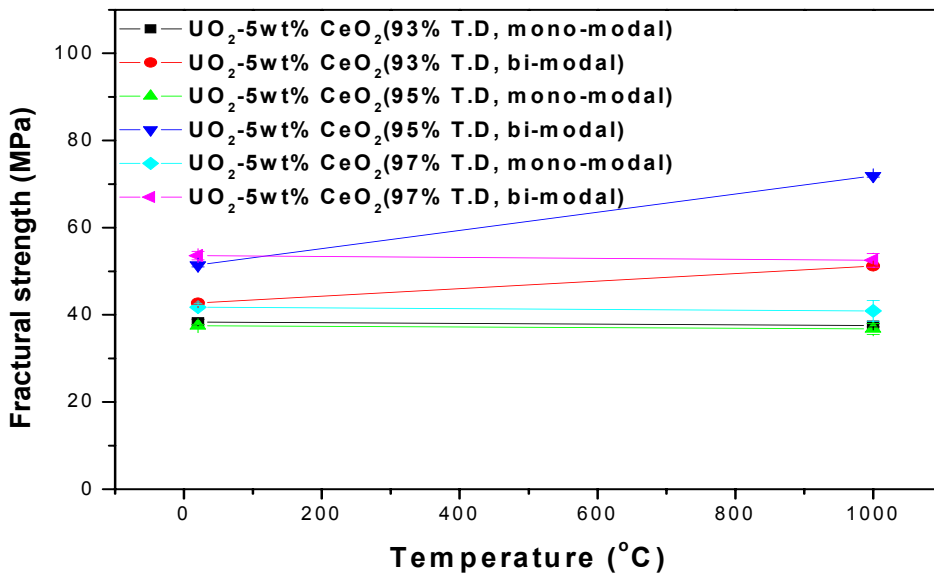


그림 6. 단일 및 이중 기공 분포를 갖는  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  소결체의 온도에 따른 파괴강도 변화

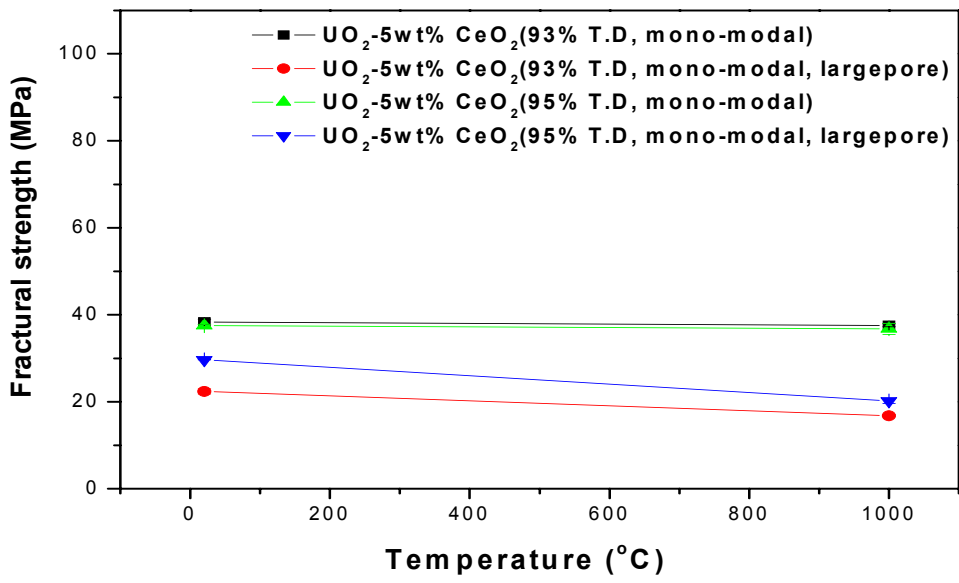


그림 7. 조대기공을 갖는  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$  소결체의 온도에 따른 파괴강도 변화