

## 결정립 크기 변화에 따른 $\text{UO}_2$ 소결체의 크리프 특성 Effect of Grain Size on Creep Property of $\text{UO}_2$ Pellets

강기원, 양재호, 김건식, 김종현, 송근우

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요약

결정립 크기가  $\text{UO}_2$  소결체의 크리프 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 결정립의 크기를  $7.5\mu\text{m}$ ,  $14\mu\text{m}$ ,  $23\mu\text{m}$ 로 변화시키면서  $\text{UO}_2$  소결체의 크리프 특성을 분석하였다.  $7.5\mu\text{m}$ 의 결정립 크기를 갖는 소결체의 경우 크리프 변형속도는 응력이 낮은 영역(<약 40MPa)에서는 응력이 증가함에 따라 직선적으로 증가하고 응력이 높은 영역(>약 40MPa)에서는 power-law로 증가하는 것을 알 수 있다. 35MPa에서의 크리프 활성화에너지는 약 109 kcal/degree-mol이었다. 결정립 크기에 따른 크리프 변형속도는 응력이 낮은 경우에는 결정립 크기의 약 2.5승에 반비례하고 응력이 높은 경우( $\sigma > 50\text{MPa}$ )에는 결정립 크기가 크리프 변형속도에 영향을 주지 않았다.

### Abstract

The effect of grain size on creep property has been studied using  $\text{UO}_2$  pellets with grain sizes of  $7.5\mu\text{m}$ ,  $14\mu\text{m}$  and  $23\mu\text{m}$ . The creep rate of the  $7.5\mu\text{m}$ -sized  $\text{UO}_2$  pellet was almost linearly proportional to the applied stress in a range below about 40 MPa, but it was proportional to the power of the applied stress in a range larger than about 40 MPa. The activation energy for creep calculated from the relation between creep rate and temperature was 109 kcal/K-mol for the  $7.5\mu\text{m}$ -sized  $\text{UO}_2$  pellet. It was found that the creep rate was inversely proportional to 2.5 power of the grain size in a low stress range, but the grain size had no effect on the creep rate in a high stress range.

### 1. 서론

핵연료는 가동중에 열발생 변화와 핵분열생성물의 축적 등에 의해서 내부응력을 받는데 핵연료의 연소도가 증가하면 내부응력이 증가하여 핵연료피복관에 원주방향의 응력을 가하게 된다. 이러한 연료-피복관의 상호작용(PCI : Pellet-Cladding Interaction)은 피복관에 상당한 변형을 일으키게 하여 핵연료봉의 수명을 제한할 수 있다. 따라서 핵연료 연소동안에 피복관의 변형을 최소화하기 위하여 핵연료의 열적 크리프에 대한 기본적인 자료를 갖는 것

은 중요하다. 핵연료와 같은 세라믹 재료는 순간적으로 발생하는 소성변형은 거의 없고 고온에서 대부분 크리프를 통하여 일어나는데[1]. 산화물 핵연료의 크리프 특성은 핵연료의 O/M비, 결정립크기, 밀도, 온도, 응력과 첨가제 등 여러 가지 변수에 의하여 영향을 받는다.

일반적으로 세라믹 재료의 크리프거동에서 steady-state creep rate( $\dot{\epsilon}$ )는 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다 [2].

$$\dot{\epsilon} = \frac{ADGb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n$$

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

여기서 A: dimensionless constant, D: appropriate diffusion coefficient,  
 G : shear modulus, b :Burgers vector, k: Boltzmann's constant,  
 T: absolute temperature, d: grain size,  $\sigma$ : applied stress,  
 p: exponent of the inverse grain size, n: stress exponent  
 D<sub>0</sub>: frequency factor, Q: activation energy, R; gas constant

UO<sub>2</sub> 소결체의 응력의존성 경우에 2개의 분리된 영역, 즉 천이응력(transition stress)을 기준으로 하여 기울기가 다른 크리프변형속도가 존재하는데, 저응력 구간에서는 크리프변형속도가 응력에 직선적으로 변화하고(n=1), 고응력 구간에서는 응력에 대하여 power-law(n=4~5)를 나타낸다고 알려져 있다 [3].

본 실험에서는 UO<sub>2</sub> 소결체의 크리프 특성에 대한 기본적인 자료를 수집할 목적으로 밀도를 일정하게 하고 온도와 응력 및 결정립크기를 변화시켜서 그에 따른 소결체의 creep 거동 특성을 분석하였다.

## 2. 실험방법

### (1) 시편 제조

시편의 준비는 ADU공정으로 제조한 UO<sub>2</sub>분말을 사용하였다. 소결밀도 차이에 의한 크리프 변형속도 차이를 억제하기 위하여 기공형성제를 사용하여 소결밀도를 95.5±1 %TD이내로 조절하였다. UO<sub>2</sub>분말에 기공형성제인 AZB를 0.5wt% 첨가한 후 turbula에서 1시간 20분 혼합한 다음 1 ton/cm<sup>2</sup>의 성형압으로 예비성형을 하였다. 예비성형을 한 분말에 zinc stearate를 0.2wt% 첨가하여 turbula에서 20분 혼합하였다. 이렇게 하여 혼합한 분말을 3ton/cm<sup>2</sup>의 성형압으로 성형하여 성형체를 제조하였으며, 1700℃, H<sub>2</sub>분위기에서 4시간 소결하여 결정립크기가 7.5μm의 시편을 제조하였다. 14μm의 결정립크기를 갖는 소결체를 얻기 위하여 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> seed를 4wt%첨가한 후 앞의 방법과 동일하게 성형 및 소결을 하였다[4]. 또한 결정립의 크기가 23μm인 소결체를 얻기위하여 7.5μm 크기를 갖는 시편을 1700℃, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=16%의 분위기에서 20시간 annealing하여 결정립크기를 성장시켰다. 소결밀도는 공기 중 무게,

물 속 무게, 개기공에 물이 채워진 상태에서 무게를 측정하였다. 결정립계를 관찰하기 위하여 1300℃, CO<sub>2</sub>분위기에서 1시간 30분 열에칭하였고, 결정립 크기는 직선교차법으로 측정하였다.

### (2) 크리프 실험 방법

앞의 시편 제조 방법에서 기술한 방법으로 제조한 소결체를 고온 압축 크리프 실험장비를 이용하여 H<sub>2</sub>와 Ar으로 혼합한 가스 분위기에서 온도(1300℃~1600℃), 응력(20~65MPa)을 변화시켜 정상상태(steady state) creep 변형속도를 구하였다. 정상상태 크리프변형속도  $\dot{\epsilon}$  는 다음식을 이용하여 계산하였다.

$$\dot{\epsilon} = \frac{\Delta L/t}{L}$$

L : 처음 시편길이,  $\Delta L$  : 시편길이변화, t : 시간

## 3. 실험결과 및 고찰

### (1) 7.5 $\mu$ m 결정립 크기를 갖는 소결체의 크리프 변형 속도

그림 1은 7.5 $\mu$ m의 결정립 크기를 갖는 소결체를 온도 1300 ~ 1600℃, 응력을 20 ~ 65MPa로 변화시키며 실험한 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와같이 응력에 따라 크리프 변형속도가 다른 2개의 영역이 존재함을 알 수 있고, 크리프 변형속도는 응력이 낮은 영역(<약 40MPa)에서는 응력이 증가함에 따라 직선적으로 증가하고 응력이 높은 영역(>약 40MPa)에서는 응력이 증가함에 따라 power-law로 증가하며 천이응력은 약 40MPa임을 알 수 있다. 또한 동일한 응력에서도 온도가 증가함에 따라 크리프 변형속도는 증가하는 것을 보여주고 있다. 이와같은 실험결과는 이전의 다른 UO<sub>2</sub> 소결체의 크리프 실험결과와 일치하는 경향을 보여주고 있다.

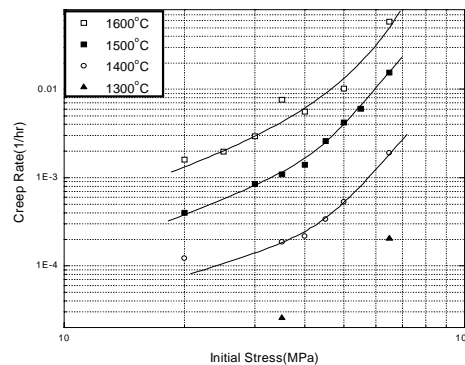


그림 1 온도 및 응력 변화에 따른 크리프 변형 속도

그림 2는 7.5 $\mu\text{m}$ 의 결정립 크기를 갖는 소결체의 크리프 실험 전의 온도 1500 $^{\circ}\text{C}$ , 응력 50MPa에서 약 8%의 변형을 일으킨  $\text{UO}_2$  소결체의 조직이다. 크리프 실험 전의 조직사진에서는 작은 기공들이 결정립내에 많이 존재하였으나 크리프 실험후에는 결정립내에는 기공들의 숫자는 줄어들고 grain boundary에 기공들이 모여서 존재하는 것을 볼 수 있다.

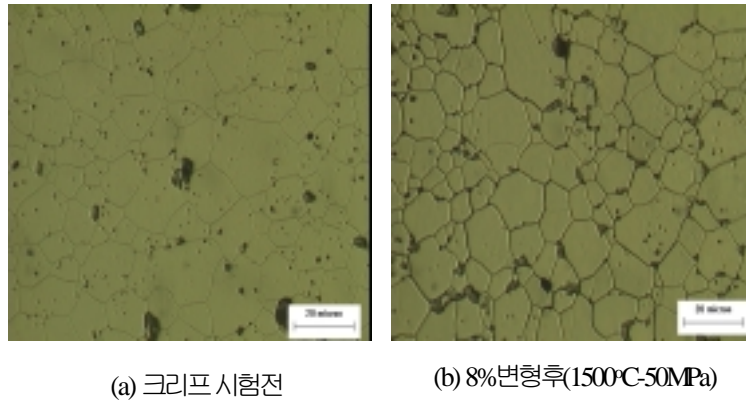


그림 2 크리프 시험 전, 8% 변형 후의 결정립 조직 사진

## (2) 크리프 활성화에너지

그림 3은 7.5 $\mu\text{m}$ 의 결정립 크기를 갖는 소결체의 응력 35MPa에서의 온도변화에 따른 크리프 변형속도를 나타냈으며, 크리프의 활성화에너지는 약 109 kcal/degree-mol로 나타났다. 본 실험에서 응력 20MPa ~65MPa에서의 활성화에너지는 약 83 ~115 kcal/degree-mol 인 것으로 나타났는데 이것은 우라늄이온의 self-diffusion 에 대한 활성화에너지가 70 ~108 kcal/degree-mol 이라는 보고[5]를 고려하면 어느 정도 일치하는 값이라 생각하며 우라늄이온의 확산에 의존하는 것으로 판단된다.

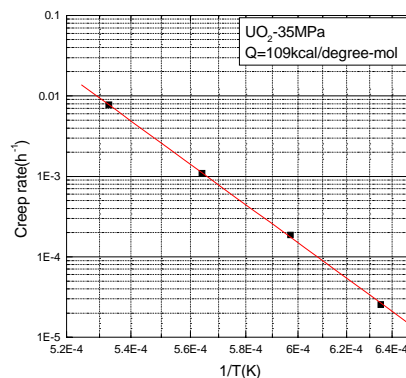


그림 3  $\text{UO}_2$ -35MPa에서의  
활성화에너지

(3) 결정립 크기 변화에 따른 크리프 변형 속도

그림 4는 1500°C에서 결정립 크기 변화에 따른 크리프 변형 속도를 나타낸 그래프이다. 응력이 낮은 경우에는 결정립 크기가 증가함에 따라(7.5 $\mu\text{m}$ →23 $\mu\text{m}$ ) 크리프 변형 속도는 현저히 느린 것을 알 수 있고 응력이 증가함에 따라 그 차이는 점점 더 감소함을 알 수 있다. 결정립 크기가 크리프 변형 속도에 미치는 영향은 일반적으로 응력이 작은 경우에 결정립 크기의 제곱 또는 세제곱에 반비례하고, 응력이 큰 경우에 결정립 크기에 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다[6]. 그림 5는 1500°C, 20MPa의 응력에서 결정립 크기 변화에 따른 크리프 변형 속도를 나타낸 그래프이다. 기울기 값이 2.5인 것으로 보아 20MPa에서의 크리프 변형 속도는 결정립 크기의 2.5승에 반비례하는 것으로 생각된다. 따라서 결정립 크기 변화에 따른 크리프 변형 속도는 응력이 낮은 경우에는 결정립 크기의 약 2.5승에 반비례하고 응력이 높은 경우에는(>50MPa) 결정립 크기가 크리프 변형 속도에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

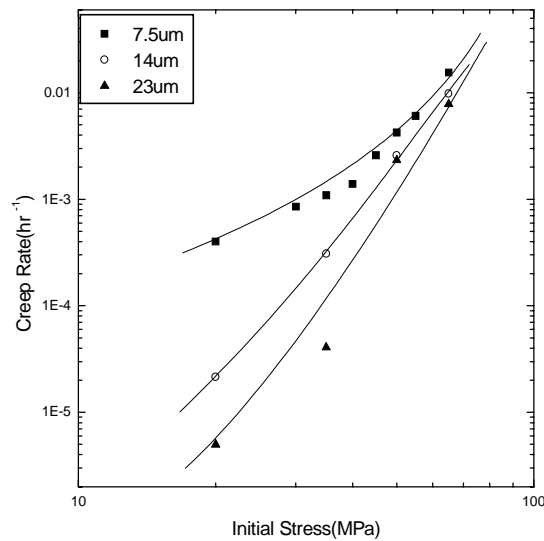


그림 4 1500°C에서 결정립 크기 변화에 따른 크리프 변형 속도

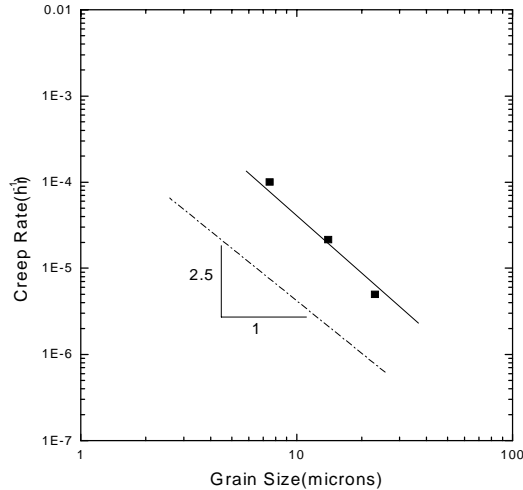


그림 5    응력 20MPa에서 결정립 크기 변화에 따른 크리프 변형속도의 의존성

#### 4. 결론

1. 7.5 $\mu\text{m}$ 의 결정립 크기를 갖는 소결체를 온도 1300 ~ 1600 $^{\circ}\text{C}$ , 응력을 20 ~ 65MPa로 변화시키며 실험한 결과 응력이 낮은 영역(<약 40MPa)에서는 응력이 증가함에 따라 직선적으로 증가하고 응력이 높은 영역(>약 40MPa)에서는 응력이 증가함에 따라 power-law로 증가하는 것을 알 수 있다.
2. 7.5 $\mu\text{m}$ 의 결정립 크기를 갖는 소결체의 경우 35MPa에서의 크리프의 활성화에너지는 약 109kcal/degree-mol로 나타났는데 이것은 우라늄이온의 self-diffusion에 대한 활성화에너지가 70 ~ 108 kcal/degree-mol 인 것을 고려하면 어느 정도 일치하는 값이라 생각한다.
3. 크리프 변형속도는 응력이 낮은 경우에는 결정립 크기의 약 2.5승에 반비례하고 응력이 높은 경우(  $\sigma > 50\text{MPa}$ )에는 결정립 크기가 크리프 변형 속도에 영향을 주지 않았다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었다.

#### 참고문헌

1. T. E Chung and T. J. Davies, Acta Metall 27(1979) 627-635
2. W. Roger Cannon and Terence G. Langdon, J. Mater. Sci. 23(1988) 1-20.
3. M. S. Seltzer, A. H. Clauer and B. A. Wilcox, J. Nucl. Mater. 34(1970) 351-353
4. 송근우 등, 경수로용 신형핵연료 개발 최종보고서. KAERI/RR-2023/99
5. Lidiard, A. B, J. Nucl. Mater. 19(1966) 106-108
6. W.M. Armstrong and W. R. Irvine, J. Nucl. Mater. 12(1964) 261