`20000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

모의 DUPIC 소결체의 크리프거동
(Creep behavior of Simulated DUPIC fuel)

민진영, 강권호, 나상호, 송기찬, 박희성, 문제선, 배기광, 양명승

한국원자력 연구소

요약

가압경수로에서 35000 MWd/tU 까지 연소된 사용후핵연료를 모사한 모의 DUPIC 소결체의 압축 크리프변형 거동을 수소분위기 하에서 일정 응력(6.34MPa)으로 1973K, 1873K, 1773K로 온도를 변화시켜 조사하였다. 실험 결과 모의 DUPIC 소결체의 정상상태 크리프변형 속도는 MATPRO 코드에 의해 계산된 순수 UO_2 의 경우보다 크게 증가하는 것으로 나타났다. 금속 석출물이 결정립계에 주로 분포하여 입계이동을 용이하게 함으로서 크리프변형 속도를 증가시키는 것으로 생각된다. 또한 모의 DUPIC 핵연료의 크리프 활성화에너지는 659.0kJ/mol로 측정되었으며, 이는 MATPRO 코드에 의해 계산된 순수 UO_2의 경우(376.9kJ/mol)와 비교하여 높은 크리프 활성화에너지를 나타낸다. 이는 모의 DUPIC 핵연료의 matrix 내에 용해된 가용성 물질들이 solid solution hardening effect를 초래하여 높은 크리프 활성화에너지를 나타내는 것으로 사료된다.

Abstract

The compressive creep deformation behavior on simulated DUPIC fuel of spent PWR fuel of 35000 MWd/tU *was investigated at 1973K, 1873K, 1773K under hydrogen environment and a constant stress(6.34MPa). The creep deformation behaviors of simulated DUPIC fuel showed increasing tendency compared with those for pure* UO_2 *calculated by MATPRO code. It is the hight that metallic precipitates, which are mainly distributed on grain boundaries, cause the easy movement of grain boundaries. So, the creep deformation increases. Also, the creep activation energy of simulated DUPIC fuel was measured to be 659.0 kJ/mol, this is higher than the calculated result by MATPRO code(376.9 kJ/mol). It was considered that the solid solution hardening effect which is caused by soluble materials dissolved homogeneously in the matrix of simulated DUPIC fuel, results in high creep activation energy.*

I. 서론

원자로 가동중 산화물 핵연료에는 다양한 응력이 작용한다. 즉 핵분열 생성물에 의한 팽

창(swelling)으로부터 야기되는 내부응력, 열응력과 산화물 핵연료와 피복관간의 열팽창 차이에 의한 상호작용(Pellet-Cladding Interaction, PCI)에 대한 응력 등을 받게 된다. 이러한 응력의 존재는 연료봉을 취화시켜 균열을 생성시키거나 소성변형을 야기하게 되므로 이러한 작용응력에 대한 산화물 핵연료의 대응에 따라 전반적인 핵연료봉의 성능이 좌우된다. 또한 연소도에 따른 연료의 팽창은 피복관에 높은 원주응력을 초래하여 연료-피복관간의 상호작용은 피복관에 상당한 변형을 유도할 수 있으므로 연료봉의 수명을 제한시킬 수도 있다. 따라서 원자로 노심의 수명동안 피복관의 병형을 최소화하는 연료의 설계기준을 수립하기 위하여 산화물 핵연료의 크리프에 대한 정량적인 데이터를 획득하는 것이 중요하다 하겠다.

세라믹재료는 일반적으로 상온에서는 순간적인 소성변형(instantaneous plasticity)이 거의 없으므로 대부분의 소성변형은 고온에서 크리프를 통하여 일어난다. 이러한 이유로 산화물 핵연료의 크리프 연구는 주로 고온에서 수행되어왔다. 크리프와 같은 기계적 성질에 영향을 미치는 인자는 온도, 응력, 조성, 기공도, 결정립 크기 등이 있으며 그 외 핵연료에서는 조사효과 등이 있다. 산화물 핵연료는 본질적으로 상온에서는 취성을 갖고 있지만 고온에서는 상당한 소성을 보여주므로 다양한 기계적 거동이 관찰된다. 따라서 산화물핵연료의 고온크리프에 대한 특성과 거동은 핵연료개발 초기부터 많은 연구대상이었으며, 특히 원자력발전용으로 가장 많이 사용되고 있는 UO_2 및 이와 관련된 단일상의 소성 및 크리프 변형에 있어서의 이론과 모델, 그리고 앞서 언급한 인자들이 미치는 영향 등에 대하여는 방대한 실험이 수행되었으며 그 자료 또한 무척 방대하다.

일반적으로 다결정 산화물 핵연료의 크리프변형은 확산크리프(diffusion creep), 전위이동(dislocation motion) 그리고 입계활주(grain boundary sliding)에 기인되는 복잡한 과정으로 일어난다. 산화물 핵연료의 크리프 특성은 작용응력, 온도, 결정립 크기, 밀도, 미세구조, O/U비 그리고 첨가제 등의 변수에 영향을 받으며, 이러한 변수의 변화는 크리프의 율속기구에 관여하여 기계적 변형거동을 크게 변화시킨다[1-4]. 크리프곡선은 일반적으로 3단계로 구분하는데, 가해진 하중(응력)과 온도에 따라 크게 달라지며 응력과 온도가 높을수록 크리프 속도는 증가한다. 1차 크리프 동안 시편은 가해진 하중을 지탱하기 위해 변형경화되고 더 이상의 변형경화가 어려워짐에 따라 크리프 속도는 감소한다. 보다 고온($0.5T_m$ 이상)에서 2차 크리프 동안에 전위의 이동으로 회복이 변형경화에 역작용 하여 재료는 계속해서 정상상태의 속도로 늘어나게 된다. 일반적으로 산화물의 고온크리프는 열적으로 활성화된 과정이므로 다음과 같이 Arrhenius 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$\dot{\varepsilon} = A_1 \sigma^n \exp(-Q_c/RT) \tag{1}$$

여기서 $\dot{\varepsilon}$는 크리프변형 속도, A_1은 재료에 의존하는 상수, σ는 작용응력, n은 응력지수, Q_c는 크리프 활성화에너지이다. 산화물 핵연료의 크리프 거동에 대한 연구의 주목적의 하

나가 A_1, n, Q_c 등의 인자를 재료변수의 함수로 구하는 것이며, 또한 이렇게 찾은 인자가 적용되는 응력과 온도구간을 구하는 것이다. A_1과 n은 변형과정을 지배하는 기구에 강하게 의존되므로 변형기구변화에 따라 크게 영향을 받는다. 고온 크리프에서 크리프 활성화에너지는 변형기구의 변화에는 영향을 덜 받지만 좀 더 느리게 확산하는 입자의 자기확산 활성화에너지와 유사할 것이다.

본 연구에서는 DUPIC 핵연료의 성능검증을 위한 모의 DUPIC 핵연료의 크리프 실험결과와 산화물 핵연료에 대한 이전 연구자들의 크리프 실험 결과를 비교 분석하였다.

II. 실험

I. 시료준비

크리프 측정에 사용된 모의 DUPIC 핵연료는 ADU (Ammonium diuranate)공정으로 제조된 천연 이산화우라늄(UO_2) 분말을 사용하였다. 가압경수로에서 35000 MWd/tU 까지 연소된 사용후핵연료를 모사하기 위하여 ORIGEN-2 코드를 이용하여 핵분열 생성물을 계산하였으며, 휘발성 물질은 배제하고 함량이 높은 15개 원소를 선정하여UO_2 분말에 첨가하였다. 이중에서 시중에서 구하기 어려운 성분은 특성이 비슷한 원소로 대치하여 첨가하였으며, 첨가된 핵분열 생성물의 양은 table 1에 나타내었다. 핵분열 생성물이 첨가된 UO_2 분말을 1.2 ton/cm^2의 압력으로 성형하여 1800℃ 수소분위기에서 12시간 소결하여 모의 DUPIC 핵연료를 3회의 OREOX 공정을 거친 후 1.3 1.65 ton/cm^2의 압력으로 성형하였으며, 1800℃, H_2(100%) 분위기에서 약 10시간 소결하여 제조하였다. 시험에 사용된 모의 DUPIC 핵연료의 직경은 7.874mm이며, 밀도는 10.55g/cm^3 이였다.

Table 1. Contents of fission products added in UO_2

Elements	Oxides	Oxides 량 g/1000g U	Elements	Oxides	Oxides 량 g/1000g U
Zr	ZrO_2	0.422	Pr	Pr_2O_3	(0.131)
Mo	MoO_3	0.392	Nd	Nd_2O_3	0.476
Ru	RuO_2	0.269	Sm	Sm_2O_3	(0.101)
Pd	PdO	0.187	Sr	SrO	0.084
Ba	$BaCO_3$	0.218	Y	Y_2O_3	0.052
La	La_2O_3	0.143	Rh	Rh_2O_3	0.049
Ce	CeO_2	0.278	Te	TeO_2	0.058

괄호안의 oxide 양은 Nd로 대치한 양임

2. 실험방법

현재 원자력발전용으로 가장 많이 사용되고 있는 UO_2 및 이와 관련된 단일상의 고온 크리프특성에 대하여 다양한 시험조건 및 시험방법(압축 또는 bending)에 대하여 많은 연구가 수행되어왔다. 모의 DUPIC 소결체의 크리프변형 실험은 압축크리프시험기 (Unitherm TM 9607, Anter Corp.)를 이용하여 수소분위기 하에서 일정 응력 (6.34MPa)에서 1973K, 1873K, 1773K의 온도에서 정상상태 크리프변형 속도를 구하였다. 압축크리프시험 방법은 원자로 운전조건하에서 핵분열생성물에 의한 swelling과 열팽창 차이가 피복관과 핵연료의 억제력에 반하는 반경방향의 응력성분을 초래하므로 이와 가장 유사한 조건의 크리프시험 방법이다[5]. 각각의 시험에서 정상상태 크리프 변형속도, $\dot{\varepsilon}$는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

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

여기서 L은 초기 시료길이, △L은 t 시간 이후의 시료길이 변화, 그리고 t는 시험시간이다.

III. 결과 및 토의

그림 1은 모의 DUPIC 핵연료와 모의 DUPIC 핵연료의 크리프 실험에 사용된 시편의 결정립크기와 같고 똑같은 응력조건하에서 MATPRO 코드[6]에 의해 계산된 크리프 활성화에너지를 함께 도시한 것이다. 모의 DUPIC 소결체의 압축 크리프변형 실험 결과 수소분위기 하에서 6.34MPa의 일정 응력에서 1973K, 1873K, 1773K 온도에 따라 정상상태 크리프변형 속도는 각각 1.24556×10^{-5}, 9×10^{-7}, 1.31811×10^{-7}/sec로 MATPRO 코드에 의해 계산된 순수 UO_2 의 결과와 비교하여 높은 크리프변형 속도를 나타낸다.

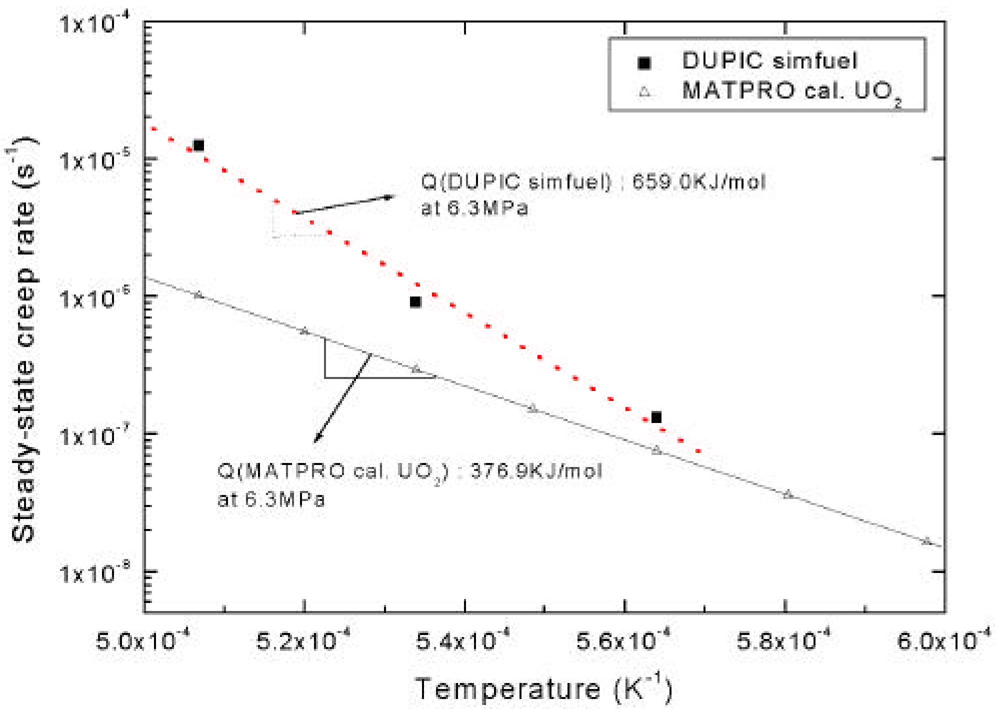


Figure 1. Temperature dependence of steady state creep rate of pure UO_2 and simulated DUPIC fuel

첨가 핵분열생성물은 table 1에 나타내었듯이 M_xO_y 형태의 산화물로 첨가되는데 이들 산화물은 다음과 같은 형태로 모의 DUPIC 핵연료에 존재한다.

- matrix 내에 용해된 원소 : Sr, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm;
- 금속 석출물 : Mo, Ru, Rh, Pd, Te;
- 산화물 석출물 : Ba, Zr, Nb, Mo, (Rb, Te);

그림 2는 모의 DUPIC 핵연료의 SEM 그림인데 산화물 석출물과 금속 석출물을 확인할 수 있다. 이전 크리프 연구결과에 의하면 가용성물질을 첨가한 경우 순수 UO_2보다 정상상태 크리프변형 속도는 감소하고 이는 첨가된 양이온에 의한 degree of ionic misfit 때문인 것으로 설명하고 있다[7]. 반면 불용성물질을 첨가한 경우에는 순수 UO_2보다 정상상태 크리프변형 속도는 증가하는데 이는 첨가된 불용성물질이 주로 결정립계에 존재하여 입계이동을 용이하게 함으로서 크리프변형 속도를 증가시킨다고 설명하고 있다[1,6]. 따라서 그림 3의 모의 DUPIC 핵연료의 EPMA 분석결과 금속 석출물이 결정립계에 주로 분포하고 있는 것으로 보아, 입계에 존재하는 금속 석출물이 입계이동을 용이하게 함으로서 크리프변형 속도를 증가시키게 되는 것으로 사료된다.

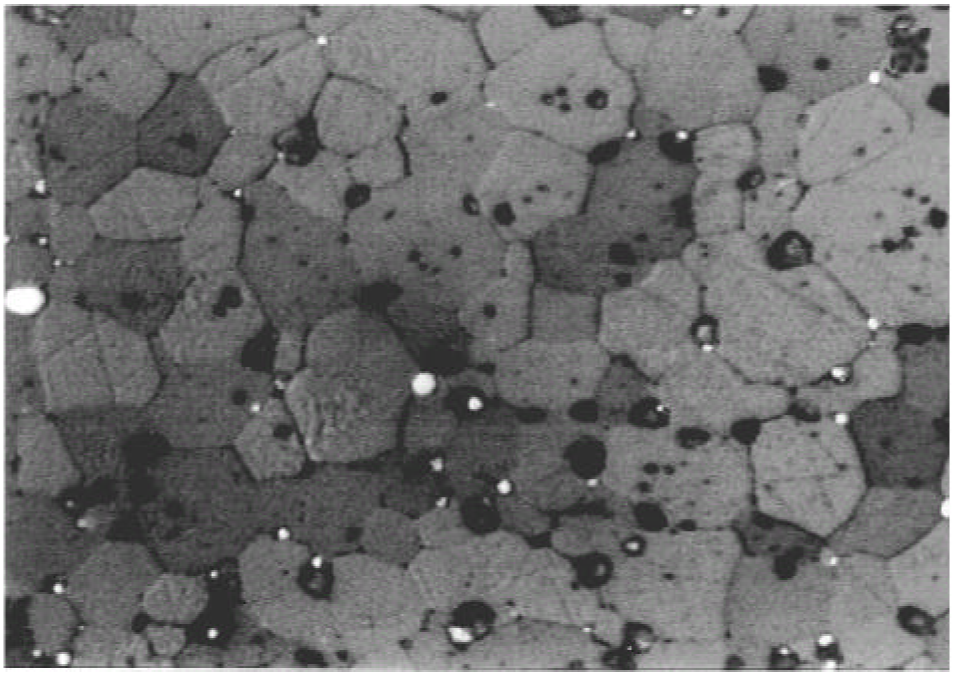
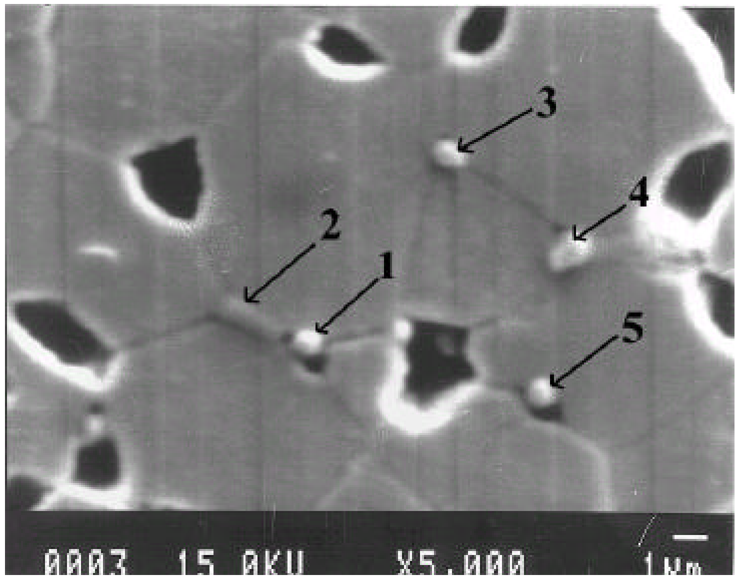


Figure 2. SEM image of a polished and etched surface of simulated DUPIC fuel showing metallic(brighet spot) and oxide(dark spot) precipitates

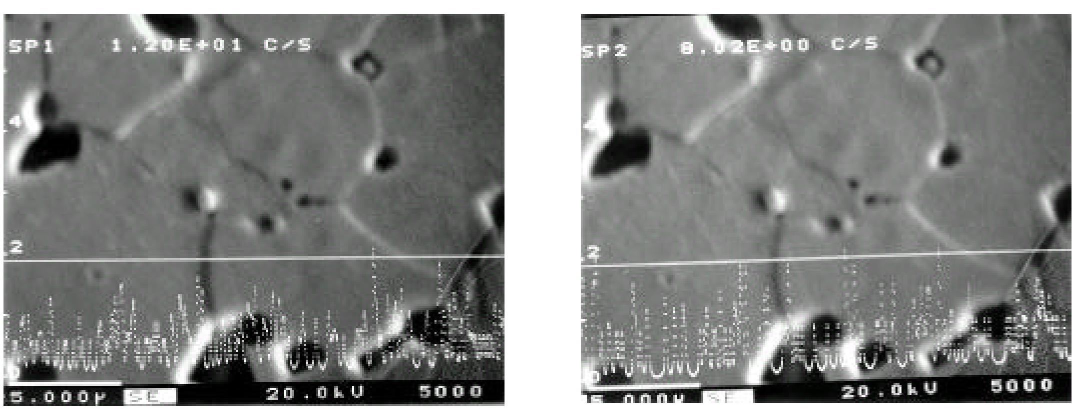
그림 1의 결과에서 모의 DUPIC 핵연료의 크리프 실험에 사용된 시편의 결정립 크기와 같고 똑같은 응력조건하에서 MATPRO 코드에 의해 계산된 순수 UO_2의 크리프 활성화에너지는 376.9kJ/mol로 계산되었으며 이는 다른 저자들의 순수 UO_2의 실험 결과[8]와 유사한 결과를 보였다. 한편 모의 DUPIC 핵연료의 크리프 활성화에너지는 659.0kJ/mol로 측정되었으며 MATPRO 코드에 의해 계산된 순수 UO_2의 결과와 비교하여 높은 크리프 활성화에너지를 나타낸다.

그림 4는 모의 DUPIC 핵연료의 matrix 내에 용해된 원소에 대한 EPMA 결과인데 matrix 내에 용해된 Nd나 Zr 등의 가용성 물질들은 균질하게 분포하고있는 것으로 나타났다. 또한 그림 3의 point 2인 matrix 내에는 가용성 물질인 Sr이 존재하고있다. 결정립 내에 균질하게 용해된 가용성 물질들은 solid solution hardening effect를 초래하여 순수 UO_2와 비교하여 크리프 활성화에너지를 높여 주는 역할을 하는 것으로 판단된다.



F.P	pt.	U	Zr	Mo	Ru	Pd	Sr	Rh	기타
metallic precipitates	1	38.26	1.24	34.14	19.42	1.24	2.38	2.18	Te : 1.13
	3	23.97	0.88	27.92	41.56	1.59	1.30	2.83	-
	4	12.70	1.88	42.08	32.57	2.10	2.94	1.71	Ba : 1.58 La : 1.15 Ce : 1.29
	5	26.88	-	31.98	30.13	2.28	1.74	2.05	Ba : 1.36 La : 1.15 Ce : 1.29 Te : 0.47
matrix	2	98.33	0.69				0.55		Ce : 0.43

Figure 3. EPMA analysis result of simulated DUPIC fuel



Nd Zr

Figure 4. EPMA analysis result of oxides dissolved in the matrix of simulated DUPIC fuel

IV. 결론

모의 DUPIC 소결체의 압축 크리프변형 실험 결과 수소분위기 하에서 6.34MPa의 일정 응력에서 1973K, 1873K, 1773K 온도에 따라 정상상태 크리프변형 속도는 각각 1.24556×10^{-5}, 9×10^{-7}, 1.31811×10^{-7}/sec로 나타났다. 이는 MATPRO 코드에 의해 계산된 순수 UO_2의 결과와 비교하여 높은 크리프변형 속도를 나타내는데, EPMA 분석결과 금속 석출물이 결정립계에 주로 분포하여 입계이동을 용이하게 함으로서 크리프변형 속도를 증가시키게 되는 것으로 보여진다.

모의 DUPIC 핵연료의 크리프 활성화에너지는 659.0kJ/mol로 측정되었으며 이는 MATPRO 코드에 의해 계산된 순수 UO_2의 결과(376.9kJ/mol)와 비교하여 높은 크리프 활성화에너지를 나타낸다. 이는 모의 DUPIC 핵연료의 matrix 내에 균질하게 용해된 가용성 물질들이 solid solution hardening effect를 초래하여 순수 UO_2와 비교하여 높은 크리프 활성화에너지를 나타내는 것으로 판단된다.

References

[1] M.S. Seltzer, A.H.Clauer and B.A. Wilcox, *J. Nucl. Mat.*, 34 (1970) 351

[2] P.E. Bohaboy, R.R. Asamato and A.E. Conti, *GEAP-10054* (l969)

[3] B. Burton and G.L. Reynolds, *Acta Met.*, 21 (1973) 1641

[4] R.A. Wolfe and S.F. Kaufman, *WAPD-TM-587* (1967)

[5] S.H. Na et al., '98 Proc. of Kor. Nucl. Soci. Spring meeting, (1998) 181

[6] D.T. Hagrman et al., SCDAP/RELAP5/MOD3.1 Code Manual Vol.IV: MATPRO, *NUREG/CR-6150*, (Nov. 1993)

[7] W.M. Armstrong and W.R. Irvine, *J. Nucl. Mat.*, 12 (1964) 261

[8] M.S. Seltzer, A.J. Markworm, A.H. C1auer, B.A. Wilcox and J.S. Perrin, *BMI-1912* (1971)