'2000 춘계학술발표회 논문집
원자력학회

Dopant 첨가 UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 열충격거동

Thermal shock behavior of Additive-doped UO_2-5wt%CeO_2 Pellets

이상철, 이홍림, 정창용*, 이영우*, 손동성*
연세대학교 세라믹공학과
*한국 원자력 연구소

요 약

UO_2-5wt%CeO_2에 Dopant 0.1wt% Li_2O, SiO_2, Al_2O_3 및 0.2wt% Cr_2O_3 를 첨가하여 1700℃/6h에서 환원 소결한 소결체를 중성(Ar) 및 환원성 분위기($93N_2+7H_2$)로 200 1400℃의 범위에서 각 열충격 온도차(ΔT)로 열충격을 실시한 후, 특성 변화를 비교 관찰하였다. Dopant 첨가 소결체는 UO_2-5wt%CeO_2 소결체와 비교해서 소결밀도의 변화없이 결정립 성장을 나타냈으며, 열충격 온도차(ΔT)에 따른 경도값은 열충격 온도차(ΔT) 및 열충격 분위기에 따라 별다른 차이를 나타내지 않았다. 열충격 온도차(ΔT)에 따른 파괴인성값은 ΔT=200~800 범위에서 UO_2-5wt%CeO_2 소결체와 비슷한 경향을 나타냈고, 중성분위기에서 ΔT=1200부터 파괴인성값의 증가를 나타냈으며, 환원성 분위기에서는 ΔT=1000 에서부터 파괴인성값의 증가를 나타냈다.

Abstract

Thermal shock behavior was compared among the UO_2-5wt%CeO_2 pellets doped with various additives(0.1wt% Li_2O, SiO_2, Al_2O_3 and 0.2wt% Cr_2O_3) ,sintered in H_2 atmosphere at 1700℃for 6h, in terms of the microstructure characteristics, quenching atmosphere Ar and $93N_2+7H_2$ and temperature difference(ΔT=200 1400℃). Vickers hardness was not affected by ΔT and thermal shock atmosphere. Fracture toughness(K_{IC}) of the doped pellets was nearly same as that of none-doped pellet in the ΔT range 200 to 800℃. The increase of K_{IC} value started at $\Delta T \geq 1200$ in Ar and at $\Delta T \geq 1000$ in reducing atmosphere.

1. 서론

산화물 핵연료는 원자로 가동중에 다양한 응력을 받게되며, 특히 급격한 열적 환경 변화에 의하여 열팽창, 열탄성 및 열충격등으로 인한 열응력이 작용 하게된다. 이러한 열응력은 핵연료봉내의 산화물 핵연료와 금속 피복관 사이의 상호작용(PCI)과 응력 부식 균열(SCC)의 원인으로 작용하게 되는데[1 3], 이와 같은 열응력에 대한 산화물 핵연료의 저항성에 따라 핵연료봉의 성능이 좌우된다. 산화물 핵연료에서 열적 특성에 관련된 문제는 열충격에 의한 핵연료 소결체의 파괴인데, 특히, 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℃)로 아주 낮은 값[4]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 받게된다. 핵연료 소결체의 열충격 거동은 다양한 인자(기공율, 미세구조, 열전도도, 첨가물의 영향 등)에 의해 영향을 받게되며, UO_2 단일 핵연료 및 혼합 핵연료 소결체에서의 열충격 거동은 이러한 인자들에 의해 각기 다르게 나타날 것이다.

UO_2에 PuO_2를 첨가한 혼합 핵연료 소결체를 제조할 때, 소결밀도 저하, 결정립 성장의 둔화, 소결체에서 Pu의 불균질한 분포등이 문제가 된다[5]. 이러한 문제를 해결하기 위해 혼합핵연료 분말에 여러 가지 dopant를 첨가하여 소결체를 제조하는 연구가 진행되고 있으며, 이 경우 dopant 첨가에 따른 소결체의 열충격 거동과 이에 따른 파괴특성에 대한 연구도 병행되어야 할 것이다.

본 연구에서는 UO_2에 PuO_2와 고온 물리 화학적인 성질이 유사한 CeO_2를 첨가하고, 여기에 여러 가지 dopant를 첨가하여 모의 혼합 핵연료 소결체를 제조한 후, dopant 첨가에 따른 소결체의 밀도 및 미세구조 변화와 이에 따른 핵연료 소결체의 열충격 거동을 조사하였다. 다양한 조건에서 열충격을 실시한 후, 각 소결체의 경도, 파괴인성을 측정하고, 균열의 생성 및 전파 형태를 관찰함으로서 각 소결체의 열충격 거동과 이에 따른 파괴특성을 비교 분석하였다.

2. 실험방법

IDR공정으로 제조된 평균입자크기 2.24㎛, 비표면적 2.27m^2/g, O/U비 2.13인 UO_2 분말에 평균입경 6.66㎛인 CeO_2 분말을 5wt% 첨가하고 여기에 dopant (Li_2O, SiO_2, Al_2O_3 0.1wt% 및 Cr_2O_3 0.2wt%)를 첨가하여 Attrition mill로 2시간 동안 milling한 후에 각각 4g씩 취하여 3ton/cm^2로 성형, 1700℃에서 6시간 동안 N_2+7vol.%H_2 분위기로 소결하였다. 소결체의 밀도는 수침법(water immersion)으로 측정하였고, 결정립 크기는 Linear intercept법으로 측정하였다. 그리고 열충격 물성치를 측정하기 위해 각 소결체를 두께 2mm의 disk형태로 절단하였으며, Al_2O_3 cement를 사용하여 2mm 두께의 Al_2O_3 dummy pellet을 disk 양면에 접합시킴으로서 절단면의

열응력을 최소화하고자 하였다[6]. Al_2O_3 dummy pellet에 접합된 소결체 disk를 stainless wire로 고정하여 Thermal shock용 로에 장입하고, 가열온도는 200 1400℃ 까지 200℃ 간격으로 하였다. 각 설정온도에서 30분간 유지후 water bath에 떨어뜨려 급냉 시켰으며, Gas 분위기에 따른 열충격 거동의 결과를 비교하기 위해 중성인 Ar gas와 환원 소결 분위기인 N_2+7vol.%H_2 gas 조건에서 열충격을 실시하였다. 급냉된 시편을 mounting한 후, 열충격에 따라 disk표면에 생성된 균열의 형태를 관찰 하였고, Micro hardness tester를 이용하여 500g의 하중으로 15초 동안 유지하여 생긴 압흔의 길이를 측정하여 경도를 산출하였으며, 표면과 중심부의 경도값 차이를 보정하기 위하여 중심부에서 1mm 간격을 두고 십자 형태로 10회 측정하였다. 파괴인성(Fracture toughness)값은 Indentation Crack Length법을 적용하였으며, Micro hardness tester로 1kg의 하중에서 15초 동안 유지하여 생긴 압흔의 길이 (2a)와 균열길이(2c)를 5회 측정하여 다음 식[7]으로 계산하였다.

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

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

3. 결과 및 고찰

(1) Dopant 첨가에 따른 소결체의 특성

UO_2-5wt%CeO_2 분말에 dopant (Li_2O, SiO_2, Al_2O_3 0.1wt% 및 Cr_2O_3 0.2wt%)를 첨가한 소결체는 96.5~97.5%T.D의 소결밀도를 나타냈고, dopant 첨가에 따라 결정립의 성장 및 균일한 결정립 분포를 나타냈다. UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 평균 결정립 크기가 8.4㎛인데 비해, Li_2O 0.1% 첨가 소결체는 35.5㎛, Al_2O_3 첨가 소결체는 30.7㎛, SiO_2는 17.3㎛, Cr_2O_3 0.2%첨가 소결체는 25.6㎛의 평균 결정립 크기를 보여, UO_2-5wt%CeO_2 소결체는 dopant 첨가에 따라 소결 밀도의 변화없이 결정립의 성장이 일어남을 알 수 있었다.

(2) 열충격에 따른 기계적 물성의 변화

Fig.1은 UO_2-5wt%CeO_2 분말에 dopant (Li_2O, SiO_2, Al_2O_3 0.1wt% 및 Cr_2O_3 0.2wt%)를 첨가한 소결체와 UO_2 및 UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 열충격에 따른 경도값의 변화를 나타낸 것이다. (a)는 중성분위기(Ar)에서 각 소결체의 열충격 온도차(ΔT)에 따른 경도값의 변화인데, UO_2 소결체는 ΔT=1000 이상의 조건에서 경도값의 증가를 나타냈으나[8], UO_2-5wt%CeO_2 와 UO_2-5wt%CeO_2에 Al_2O_3 0.1%, SiO_2 0.1%를 첨가한 소결체는 ΔT 변화에 따른 경도값의 변화를 나타내지 않았으며, Li_2O 0.1% Cr_2O_3 0.2%를 첨가한 소결체는 ΔT=1200 이상의 조건에서 ΔT가 증가할수록 경도값이 증가하는 경향을 나타내었다. (b)는 환원성 분위기(N_2+7vol.%H_2)로 열충격

을 실시했을 때 각 소결체의 열충격 온도차(ΔT)에 따른 경도값의 변화를 나타내고 있는데, 중성 분위기에서의 열충격 결과와는 다르게 UO_2 와 UO_2- 5wt%CeO_2 및 UO_2-5wt%CeO_2에 Dopant를 첨가한 소결체는 ΔT 변화에 따른 경도값의 큰 변화를 나타내지 않았다. 따라서 환원성 분위기(N_2+7vol.%H_2)와 중성분위기(Ar)에서의 열충격 온도차(ΔT)에 따른 경도값은 ΔT=800 이하에서는 열충격 분위기의 영향을 받지 않지만, ΔT=1000이상에서는 열충격 분위기에 따라 다소 차이가 남을 알 수 있었다. 일반적으로 Ceramics의 경도값은 소결체의 밀도와 관계가 있는데[9], UO_2-5wt%CeO_2 및 UO_2-5wt%CeO_2에 Dopant를 첨가한 소결체는 모두 96.5 ~97%T.D 범위의 소결밀도를 나타내어, dopant 첨가에 의한 소결밀도의 변화가 없었고, 이에 따라 열충격 온도차(ΔT) 및 열충격 분위기에 의한 경도값의 변화는 관찰되지 않았으나, ΔT=1000 이상의 중성분위기(Ar) 열충격 조건에서는 약간의 경도값 변화를 관찰할 수 있었다.

Fig .2는 각 소결체의 열충격에 따른 파괴인성값의 변화를 나타낸 것이다. (a)는 중성분위기(Ar) 열충격에 의한 각 소결체의 열충격 온도차(ΔT)에 따른 파괴인성값의 변화인데, UO_2 소결체는 ΔT=600이상에서 ΔT 증가에 따라 파괴인성값의 증가를 나타냈으며[8], UO_2-5wt%CeO_2 및 UO_2-5wt% CeO_2에 Dopant를 첨가한 소결체는 ΔT=1000까지는 파괴인성값의 변화를 나타내지 않다가 ΔT=1200이상에서 다소 증가하는 경향을 나타냈다. (b)는 환원성 분위기(N_2+7vol.%H_2) 열충격에 의한 파괴인성값의 변화인데, 각 소결체는 ΔT=400까지 열충격에 따라 파괴인성값이 약간 감소하였고 ΔT=600~800에서 열충격을 실시하지 않았을 때와 비슷한 값을 나타냈으며, ΔT=1000 이상의 조건에서는 파괴인성값의 증가를 나타냈다. 파괴인성값(K_{IC})은 소결체에 작용하는 응력에 따른 균열 진전(Crack propagation)에 대한 저항력을 나타내는 물성값으로써, 응력의 크기, 소결체의 결정립 크기 및 분포, 소결체에 존재하는 Microcrack등의 영향을 받게된다[10]. 또한 UO_2 및 UO_2- 5wt%CeO_2 소결체는 낮은 열전도도로 인하여 열충격시 내부와 외부의 급격한 온도차로 인한 큰 열응력을 받게 되며, UO_2-5wt%CeO_2에 Dopant를 첨가한 소결체는 불순물에 의한 열전도도의 감소로 더욱 큰 열응력을 받게되어, UO_2-5wt%CeO_2 소결체에 비해 낮은 파괴인성값을 나타낼 것으로 예상할 수 있다. 그러나 Dopant를 첨가한 소결체의 열충격 실험 결과, 결정립 성장에 의한 균열 진전력의 감소로 UO_2-5wt%CeO_2 소결체와 비슷한 값을 나타냈으며, ΔT=1200이상의 조건에서는 급격한 열충격 온도차(ΔT)에 의해 결정입계에 생성된 Microcrack이 균열의 진전을 지연시켜 일어나는 Microcrack Toughness[11]로 인해 오히려 파괴인성값이 증가하는 경향을 나타냈고, 특히 환원성 분위기(N_2+7vol.%H_2) 열충격에서는 ΔT=1000에서부터 이러한 경향이 나타났다.

(3) 열충격에 따른 균열의 생성 및 전파

UO_2-5wt%CeO_2 분말에 dopant (Li_2O, SiO_2, Al_2O_3 0.1wt% 및 Cr_2O_3 0.2wt%)를 첨가한 소결체는 열충격 온도차(ΔT), ΔT=200 에서부터 각 소결체 모두 균열이 생성되어, ΔT=400 부터 균열이 생성되었던 UO_2 및 UO_2-5wt%CeO_2 소결체에 비해 균열 생성의 열충격 온도차가 낮았으며, 이 때의 균열은 원주의 표면에서 시작되어 중심쪽으로 전파되는 양상을 나타내었다. ΔT=600일 때는 균열이 원주의 표면에서 시작되어 중심을 통과하였으며, 원주 표면에 여러개의 균열이 생성되었다. ΔT=800 에서는 원주를 횡단하는 십자상의 균열이 관찰되었는데, 표면에서 시작된 균열이 원주를 따라 생성되어 중심쪽으로 진전됨을 알 수 있다. ΔT=1000 에서는 시편 전체에 균열이 생성되었고, ΔT=1200 이상의 조건에서는 급격한 열충격으로 인한 열응력의 영향으로 더욱 많은 균열이 생성되었다. Fig.3은 중성분위기(Ar), ΔT=600에서 열충격을 실시했을 때, 각 소결체의 미세조직 및 균열의 진전 형태를 나타낸 것이다. 상대적으로 큰 결정립을 나타냈던 Li_2O, Al_2O_3 0.1wt% 첨가 소결체는 균열이 결정입계를 따라 진전되었으며, 상대적으로 작은 결정립을 나타낸 UO_2-5wt%CeO_2 소결체 및 SiO_2, 0.1% 첨가 소결체는 균열이 결정립을 통과(Trans granule)하여 진전됨을 나타내고 있다. Fig.4는 환원성 분위기(N_2+7vol.%H_2), ΔT=600에서 열충격을 실시했을 때의 미세조직 및 균열의 형태인데, 중성분위기 열충격과 같은 경향을 나타냈다.

4. 결론

UO_2-5wt%CeO_2에 dopant (Li_2O, SiO_2, Al_2O_3 0.1wt% 및 Cr_2O_3 0.2wt%)를 첨가하여 1700℃/6h, N_2+7vol.%H_2 분위기에서 환원 소결한 소결체를 200 1400℃의 온도 범위에서 열충격 시험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) UO_2-5wt%CeO_2에 dopant (Li_2O, SiO_2, Al_2O_3 0.1wt% 및 Cr_2O_3 0.2wt%)를 첨가한 소결체는 Dopant 첨가에 따른 소결밀도의 변화없이 약 20㎛이상의 결정립 성장을 나타냈다.

(2) Dopant를 첨가한 소결체의 중성(Ar) 및 환원성분위기(N_2+7vol.%H_2) 열충격에 따른 경도값은 ΔT=800 까지는 열충격 분위기 및 열충격 온도차(ΔT)의 영향을 받지 않아 변화가 나타나지 않았으며, ΔT=1000 이상의 조건에서는 중성분위기(Ar)에서 약간의 경도값 상승을 나타냈다.

(3) Dopant를 첨가한 소결체의 중성(Ar) 및 환원성분위기(N_2+7vol.%H_2) 열충격에 따른 파괴인성값은 ΔT=800까지 파괴인성값의 큰 변화를 나타내지 않았고, ΔT=1200 이상에서는 Microcrack Toughness에 의한 파괴인성값의 증가를 나타냈으며, 환원분위기 열충격에서는 ΔT=1000에서부터 파괴인성값의 증가를 나타냈다.

(4) Dopant를 첨가한 소결체의 중성(Ar) 및 환원성분위기(N_2+7vol.%H_2) 열충격에 따른 균열의 생성 및 전파는 원주 표면부에서 균열이 생성되어 상대적으로 결정립이 큰 Li_2O 0.1%, Al_2O_3 0.1% 첨가 소결체는 균열이 결정입계를 따라 진전되었으며, UO_2-5wt%CeO_2 소결체 및 SiO_2, 0.1% 첨

가 소결체는 균열이 결정립을 통과(Trans granule)하여 진전되었다.

♣ Acknowledgment

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

Reference

[1] Y.Mishima et al., Trans. Am. Nucl. Soc., 20, (1975) 222.

[2] D.D.Lanning, Nucl. Technol., 56, (1982) 565.

[3] A.D.Appelhans et al., NUREG/CR-1425., (1980).

[4] MATPRO-VO9, TREE-NURGE-1005., (1976).

[5] S.H.Kim et al., Proceedings of the Korean Nuclear Society Spring Meeting vol. II(1998), pp186-191.

[6] M.Oguma, J. Nucl. Mater., 127, (1986) 67.

[7] B.R.Lawn and E.R.Fuller, J. Mater. Sci., 10, (1975) 2016-2024.

[8] S.C.Lee et al., Proceedings of the Korean Nuclear Society Spring Meeting(1999) pp 269.

[9] I.J.McColm, "Ceramic Hardness", plenum press (1990)

[10] R.W.Davidge, "Mechanical behavior of ceramics", cambridge university press (1979)

[11] F.F.Lange, Philos. Mag., 22, (1970) 983-992.

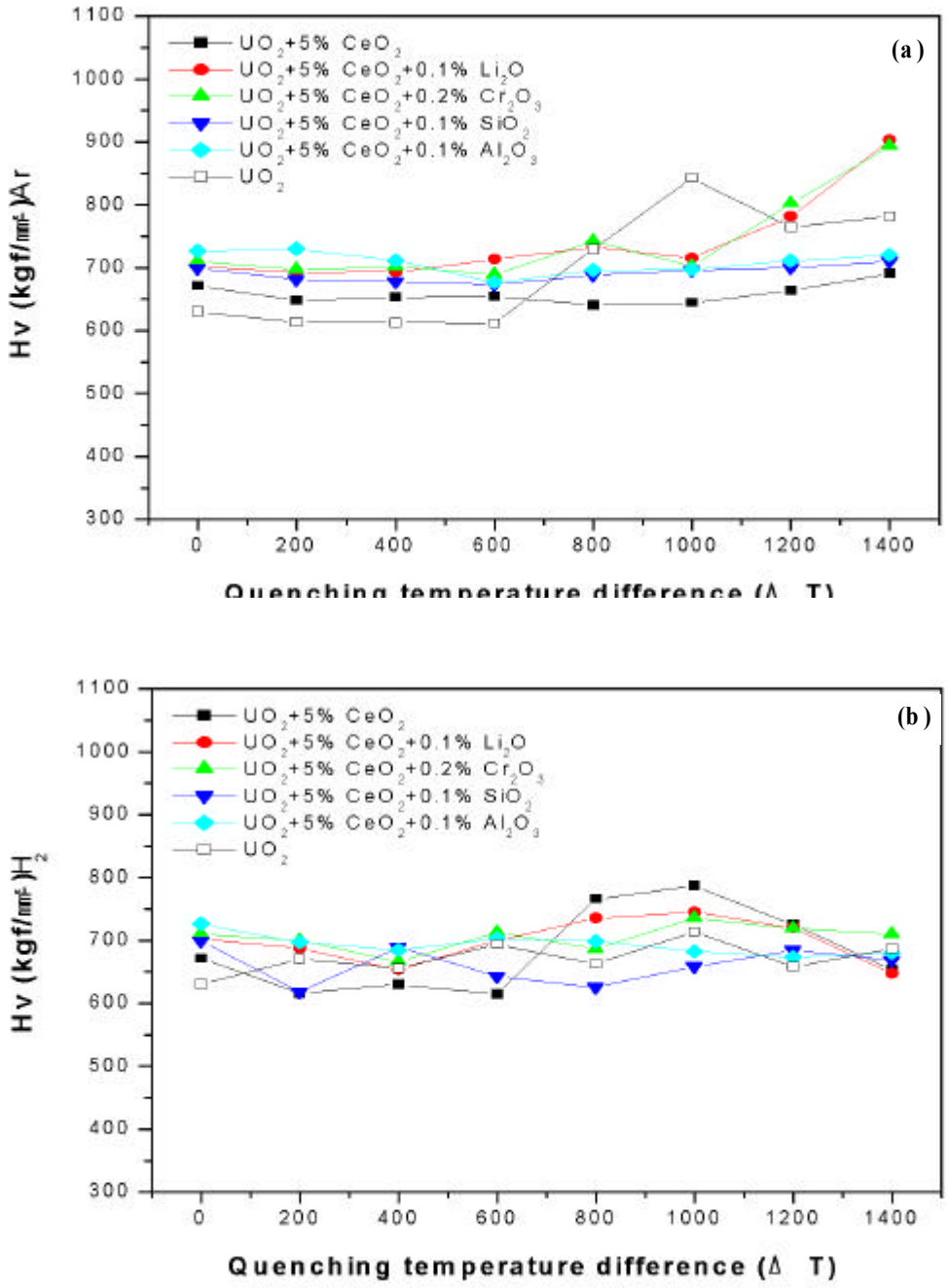

Fig.1. Change of Vickers hardness for additive-doped UO_2-5wt%CeO_2 pellets subjected to thermal shock at various ΔT.

(a) Ar atmosphere (b) (N_2+7vol.%H_2) atmosphere

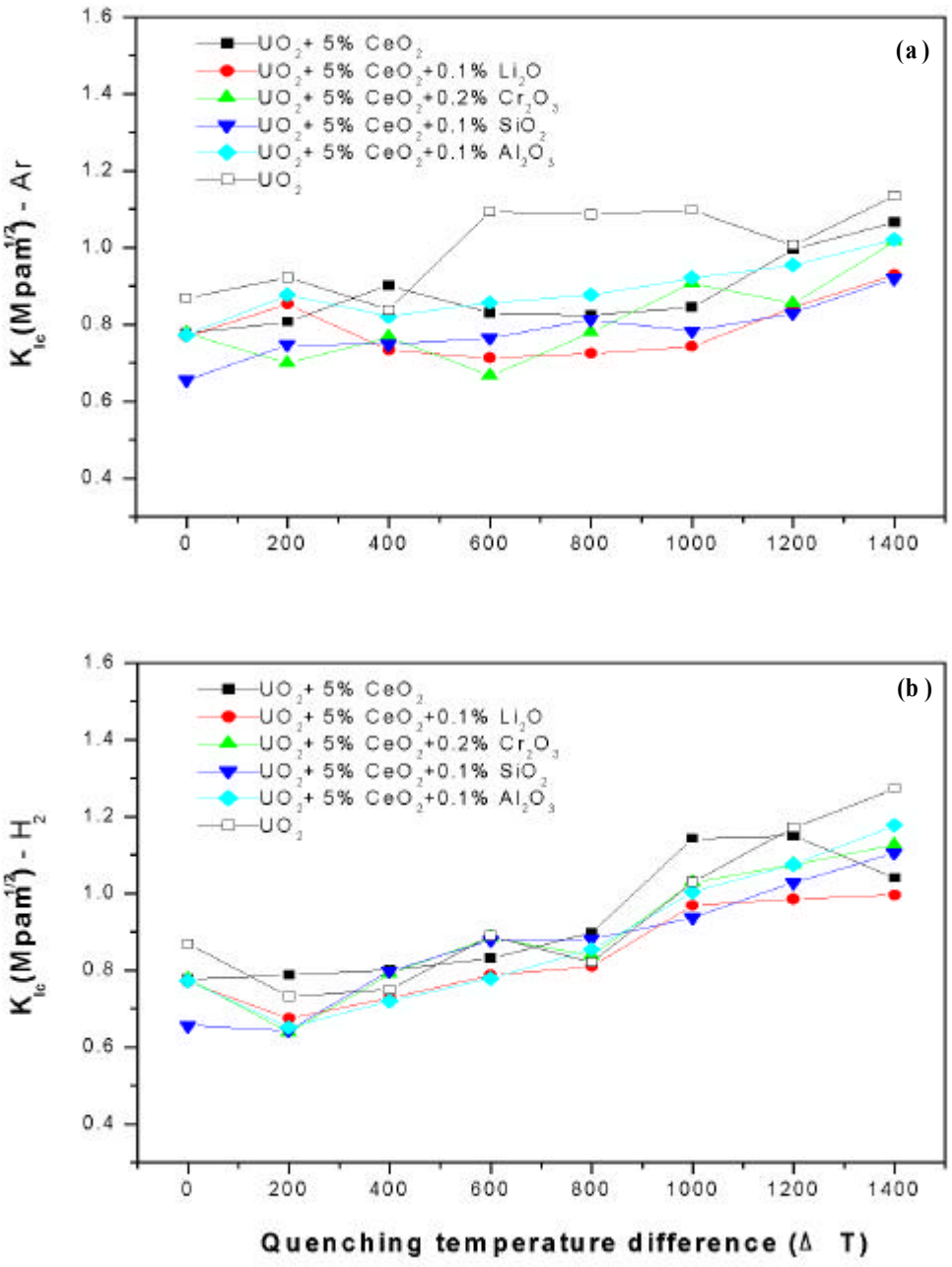

Fig.2. Change of Fracture toughness (K_{IC}) for additive-doped UO_2-5wt%CeO_2 pellets subjected to thermal shock at various ΔT.

(a) Ar atmosphere (b) (N_2+7vol.%H_2) atmosphere

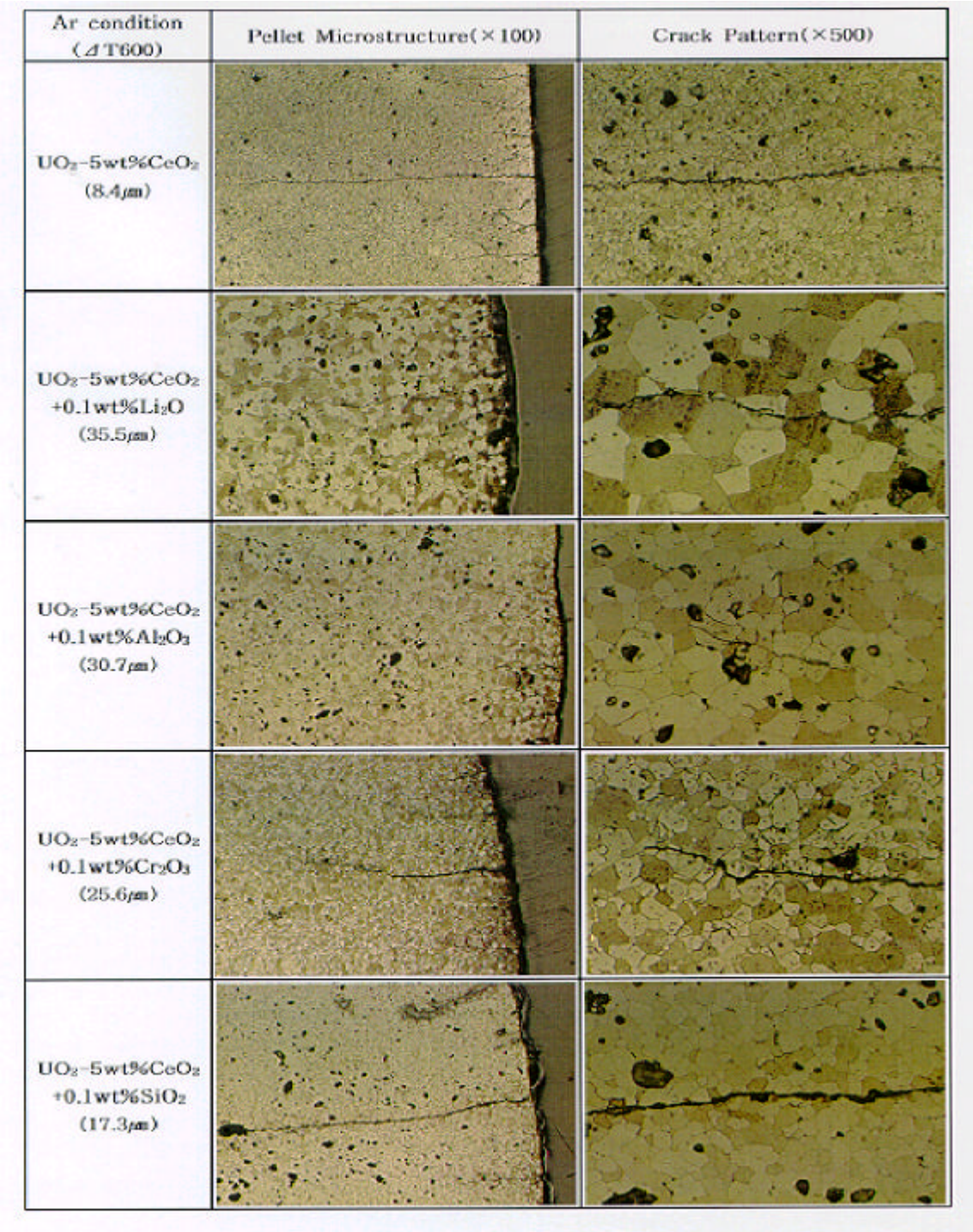

Fig.3. Influence of thermal shock temperature difference(ΔT) on crack patterns of additive-doped UO_2-5wt%CeO_2 at ΔT600 (Ar atmosphere)

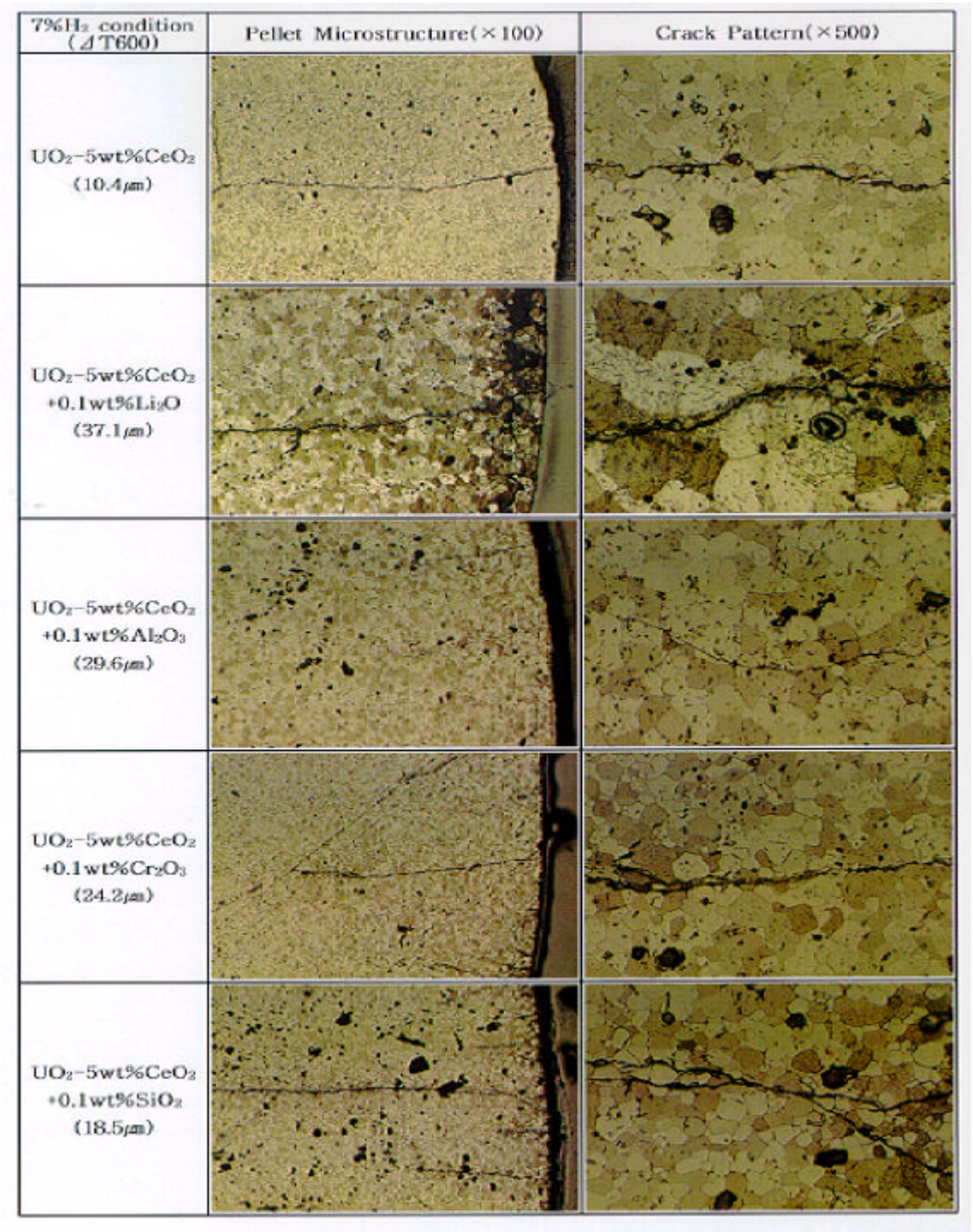

Fig.4. Influence of thermal shock temperature difference (ΔT) on crack patterns of additive-doped UO_2-5wt%CeO_2 at ΔT600 (N_2+7vol.%H_2 atmosphere)