

'99 추계학술발표회 논문집

원자력학회

Dopant 첨가에 따른 $UO_2-5wt\%CeO_2$ 소결체의 파괴특성 변화

Effect of Dopant Addition on The Fracture Properties

of $UO_2-5wt\%CeO_2$ Pellets

이상철, 정창용, 김시형, 나상호, 이영우, 손동성

한국 원자력 연구소

요 약

$UO_2-5wt\%CeO_2$ 에 Dopant(Li_2O , $LiAlO_2$, Cr_2O_3 , ZrO_2)를 각각 0.05~0.5wt% 첨가하여 1700°C/4h, $N_2+7vol.\%H_2$ 분위기에서 환원 소결한 소결체에 대하여 밀도 변화 및 미세구조 변화에 따른 파괴 특성 변화를 관찰하였다. Dopant 첨가 소결체의 경도값은 각 dopant의 첨가량과 dopant의 물질 특성에 따라 변화하며, 소결밀도 변화에는 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. Li_2O , $LiAlO_2$, Cr_2O_3 를 첨가한 소결체는 결정립 성장에 따른 파괴인성값의 증가를 나타내어 $UO_2-5wt\%CeO_2$ 소결체의 파괴특성을 향상시키는 결과를 나타냈으며, ZrO_2 첨가 소결체는 dopant의 물질 특성에 의해서 파괴인성값의 증가를 나타냈다.

Abstract

The effect of dopant addition on the fracture properties of $UO_2-5wt\%CeO_2$ pellets as functions of variation of sintered density and microstructure has been studied. $UO_2-5wt\%CeO_2$ pellets with the addition of dopants (Li_2O , $LiAlO_2$, Cr_2O_3 , ZrO_2), of which the range varies between 0.05 and 0.5wt%, were sintered in $N_2+7vol.\%H_2$ atmosphere at 1700°C for 4h. The Vickers hardness of additive-doped pellets were found affected not with the variation of sintered density but with each dopant amount and its character. The addition of Li_2O , $LiAlO_2$, Cr_2O_3 improved the fracture property of the $UO_2-5wt\%CeO_2$ pellets since the

fracture toughness(K_{Ic}) of the additive-doped pellets increased as their grain sizes increased. However, the K_{Ic} of ZrO_2 -doped pellet increase not by the increase of grain size but by its character against fracture.

1. 서론

산화물 핵연료는 원자로 가동 중에 급격한 열적 환경 변화로 인한 열응력 및 기계적인 응력을 받게되며, 이러한 응력은 PCI, SCC의 원인으로 작용하여 핵연료봉의 성능에 영향을 미치게 된다. 특히 산화물 핵연료내의 Crack등에 의한 파괴 특성은 노내에서 가동중인 핵연료의 열전도도, Fission gas release, PCMI등과 밀접한 관계를 가지기 때문에 산화물 핵연료의 파괴특성에 대한 연구는 매우 중요하다[1]. 일반적인 세라믹 재료의 파괴특성은 기본적으로 Crack 전파에 대한 저항성을 나타내는 파괴인성(K_{Ic})과 파괴표면에너지(G), 파괴강도(σ_{th})등을 이용하여 평가하게 되며, 현재 주로 사용되는 산화물계 세라믹 핵연료인 UO_2 소결체 및 혼합 핵연료 소결체에서 밀도, 기공의 크기 및 분포, 미세구조의 변화에 따른 소결체의 파괴특성 평가에도 이용될 수 있다. UO_2 에 PuO_2 를 첨가하여 혼합핵연료 소결체를 제조할 때, 소결밀도 저하, 결정립 성장의 둔화, 소결체에서 Pu의 불균질한 분포등이 문제가 된다[2]. 이러한 문제를 해결하기 위해 혼합핵연료 분말에 여러 가지 dopant를 첨가하여 소결체를 제조하는 연구가 진행되고 있으며, 이 경우 dopant 첨가에 따른 소결체의 파괴특성에 대한 연구도 병행되어야 할 것이다.

본 연구에서는 UO_2 에 PuO_2 와 고온 물리 화학적인 성질이 유사한 CeO_2 를 첨가하고, 여기에 여러 가지 dopant를 첨가하여 소결한 모의 혼합 핵연료 소결체에 대해 dopant 첨가에 따른 소결체의 밀도 및 미세구조 변화에 따른 각 소결체의 경도, 파괴인성, 파괴표면에너지를 측정하고, dopant의 물질 특성에 의한 물성 변화를 관찰함으로써 dopant 첨가에 따른 모의 혼합 핵연료 소결체의 파괴특성에 대해 비교 분석하였다.

2. 실험방법

IDR공정으로 제조된 평균입자크기 $2.24\mu m$, 비표면적 $2.27m^2/g$, O/U비 2.13인 UO_2 분말에 평균입경 $6.66\mu m$ 인 CeO_2 분말을 5wt% 첨가하고 여기에 dopant (Li_2O , $LiAlO_2$, Cr_2O_3 , ZrO_2)를 각각 0.05 ~ 0.5wt%씩 **Table. 1**과 같이 첨가하여 Attrition mill로 2시간 동안 milling한 후에 각각 4g씩 취하여 $3ton/cm^2$ 로 성형, $1700^\circ C$ 에서 4시간 동안 $N_2+7vol.\%H_2$ 분위기로 소결하였다. 소결체의 밀도는 수침법(water immersion)으로 측정하였고, 결정립 크기는 Linear intercept법으로 측정하였다. 그리고 균일한 경도, 파괴인성, 파괴표면에너지값을 측정하기 위해 각 소결체를 두께 2mm의 disk 형태로 절단하여 mounting한 후, Micro hardness tester(Mitutoyo社, MVK-G1)를 이

용하여 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. 파괴인성(Fracture toughness)값은 Indentation Crack Length법을 적용하였으며, 압흔의 길이 (2a)와 균열길이(2c)를 5회 측정하여 다음 식[3]으로 계산하였다.

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

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

파괴 표면 에너지 값은 다음 식[4]으로 계산하였다.

$$G \text{ (J/m}^2\text{)} = \frac{(1 - \nu^2) \times K_{Ic}^2}{2 \times E}$$

(ν : 포와송비, K_{Ic} : 파괴 인성값, E : 영률)

3. 결과 및 고찰

(1) Dopant 첨가에 따른 소결밀도 변화

Fig. 1은 UO_2 -5wt% CeO_2 에 dopant(Li_2O , $LiAlO_2$, Cr_2O_3 , ZrO_2)를 각각 0.05 ~ 0.5wt% 첨가하여 1700°C/4h으로 환원 소결한 소결체의 dopant 첨가량에 따른 소결밀도의 변화이다. Li_2O , ZrO_2 첨가 소결체는 소결밀도가 증가하는 경향을 나타내었고, 첨가량의 증가에 따른 소결밀도의 추가적인 증가는 없었다. Cr_2O_3 첨가 소결체는 첨가량의 증가에 따라 소결밀도의 증가를 나타내었고, $LiAlO_2$ 첨가 소결체는 첨가량이 증가할수록 소결밀도가 감소함을 알 수 있었다[5].

(2) Dopant 첨가에 따른 소결밀도 변화와 경도값과의 관계

일반적인 세라믹스 재료에서 소결체의 경도는 소결체의 치밀화에 영향을 받게 되어, 소결밀도가 증가하면 경도값도 증가하게 된다. **Fig. 2**는 UO_2 -5wt% CeO_2 에 dopant(Li_2O , $LiAlO_2$, Cr_2O_3 , ZrO_2)를 각각 0.05 ~ 0.5wt% 첨가하여 1700°C/4h으로 환원 소결한 소결체의 dopant 첨가량에 따른 소결밀도 변화와 Vickers 경도값과의 관계를 나타낸 것이다. 소결밀도가 96.5%T.D인 UO_2 -5wt% CeO_2 소결체의 경도값은 670kgf/mm² 이었는데, Li_2O 를 0.05, 0.1, 0.2wt% 첨가하여 소결한 소결체에서는 소결밀도가 증가함에도 불구하고 경도값은 665~702kgf/mm²으로 첨가하지 않았을 때와 별다른 차이가 없었다. ZrO_2 를 0.1, 0.2, 0.5wt% 첨가한 소결체는 소결밀도의 증가에 따라 경도값의 증가가 보이지만, 첨가량의 증가에 따른 소결밀도의 추가적인 증가가 없음에도 불구하고, ZrO_2 첨가량이 증가할수록 경도값이 증가함을 알 수 있었다. Cr_2O_3 첨가 소결체는 첨가량의 증가에 따라 소결밀도가 상대적으로 많이 증가하였지만, 경도값은 690~710kgf/mm²으로 조금밖에 증가하지 않은 반면에, $LiAlO_2$ 첨가 소결체는 소결밀도의 감소에도 불구하고 경도값은 오히려 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 이상의 결과에서 UO_2 -5wt% CeO_2 에 dopant(Li_2O ,

LiAlO₂, Cr₂O₃, ZrO₂)를 첨가한 소결체의 경도값은 각 dopant의 첨가량과 dopant의 물질 특성에 따라 변화하며, 소결밀도 변화에는 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

(3) Dopant 첨가에 따른 소결체의 미세구조 변화와 파괴특성의 관계

소결체의 파괴특성을 조사하는데 있어서 가장 기본적인 방법은 파괴인성(K_{IC})과 파괴표면에너지(G)를 측정하여 분석하는 방법이며, 이러한 파괴특성은 소결체의 미세구조에 큰 영향을 받게된다. 파괴인성(K_{IC})은 외부응력에 의해 발생한 crack이 전파되는데 대한 저항력의 척도이며, 결정립의 크기, 입계유리상, 첨가된 보강재의 영향등을 받는다. 특히 결정립의 크기가 클수록 crack deflection, crack bridging등의 강화기구가 잘 일어나게 된다[6]. Fig. 3은 UO₂-5wt%CeO₂에 dopant(Li₂O, LiAlO₂, Cr₂O₃, ZrO₂)를 각각 0.05 ~ 0.5wt% 첨가하여 1700℃/4h로 환원 소결한 소결체의 dopant 첨가량에 따른 결정립 크기의 변화이다. Li₂O 와 Cr₂O₃를 첨가한 소결체는 첨가량이 증가할수록 결정립의 크기가 크게 증가하였으며, LiAlO₂, ZrO₂ 등을 첨가한 소결체는 결정립의 크기가 약간 성장했으나, 첨가량의 증가에 따른 결정립 크기의 변화는 거의 일어나지 않았다 [5].

1700℃/4h, N₂+7vol.%H₂ 분위기에서 환원 소결한 UO₂-5wt%CeO₂ 소결체는 UO₂ 소결체에 비해 파괴인성 값이 낮은 경향을 보이는데[7] 이것은 UO₂에 CeO₂를 첨가하여 소결할 때 나타나는 결정립 미세화 및 Ce입자의 불균질한 분포등에 의한 것으로 생각된다[2]. 그러나 UO₂-5wt%CeO₂에 dopant를 첨가하여 소결한 소결체는 결정립 크기 변화와 소결성의 개선, dopant 물질 특성의 영향등에 의해서 UO₂-5wt%CeO₂ 소결체에 비해 파괴인성값의 증가 또는 다양한 파괴인성값의 변화를 예상할 수 있다. Fig. 4는 UO₂-5wt%CeO₂에 dopant(Li₂O, LiAlO₂, Cr₂O₃, ZrO₂)를 첨가하여 소결한 소결체의 dopant 첨가량에 따른 결정립 크기변화와 이에 따른 파괴인성값의 관계이다. 1700℃/4hr 조건에서 환원소결한 UO₂-5wt%CeO₂ 소결체의 평균 결정립 크기를 7μm로 생각할 때, 각 dopant 첨가 소결체 모두 결정립의 성장이 있었다. Li₂O를 첨가한 소결체는 0.05wt% 첨가시 15μm, 0.1wt% 첨가시 35μm, 0.2wt% 첨가시에는 49.5μm로 첨가량에 따라 급격한 결정립 성장을 나타내며, 이에 따른 파괴인성값의 변화는 0.2wt% 첨가시 증가함을 알 수 있었다. Cr₂O₃ 첨가 소결체는 첨가량의 증가에 따라 결정립 성장이 일어났으며, 이에 따른 파괴인성값의 증가도 나타났다. LiAlO₂ 첨가 소결체는 0.3wt% 첨가시 결정립의 성장과 파괴인성값의 증가가 있었으며, 첨가량의 증가에 따른 결정립의 추가 성장은 없었고, 첨가량이 증가하면 파괴인성값은 약간 감소하였다. ZrO₂ 첨가 소결체는 첨가량에 따라 결정립 성장은 별로 일어나지 않았지만, 재료 자체의 특성에 의해 첨가량이 증가함에 따라 상대적으로 큰 파괴인성값의 증가를 나타냈는데, 이는 ZrO₂의 응력 유기 상전이에 의한 인성 증진효과가 작용하였을 것으로 추정할 수 있다[8]. 따라서 Li₂O, LiAlO₂, Cr₂O₃를 첨가한 소결체는 결정립 성장에 따른 파괴인성값의 증가를

나타내며 $UO_2-5wt\%CeO_2$ 소결체의 파괴특성을 향상시키는 결과를 나타냈으며, ZrO_2 첨가 소결체는 dopant의 물질특성에 의해 첨가에 따라 파괴인성값의 증가를 나타냄을 알 수 있었다. **Fig. 5**는 $UO_2-5wt\%CeO_2$ 에 dopant (Li_2O , $LiAlO_3$, Cr_2O_3 , ZrO_2)를 첨가하여 소결한 소결체의 dopant 첨가량에 따른 결정립 크기변화와 이에 따른 파괴표면에너지값(G)의 변화이며, 파괴표면에너지값(G)의 변화는 파괴인성값의 변화와 유사한 거동을 나타냄을 알 수 있었다.

Fig.6은 dopant 첨가 소결체에 대한 파괴인성을 측정하기 위해 일정한 하중으로 Indentation을 실시했을 때 소결체에 생성된 알흔 및 crack의 전파형태를 나타낸 것으로써, **Fig.4**와 **Fig.5**의 결정립 크기 변화와 파괴인성, 파괴표면에너지값과의 관계를 잘 설명 할 수 있다. **Fig.6**의 **(a)**는 Li_2O 를 0.2wt% 첨가한 소결체로써, 첨가량의 증가에 따라 크게 성장된 결정립($45.5\mu m$)과 crack이 크게 성장한 결정입계(Grain Boundary)를 따라 편향(deflection)되어 crack의 전파를 약화시켜 인성을 증진시키는 crack deflection toughness 효과[6]를 보여주며, 일반적인 세라믹스 재료에서 나타나는 결정립 성장에 따른 파괴인성값의 증가를 설명할 수 있게 한다. **(b)**는 0.3wt% Cr_2O_3 첨가 소결체로써, 첨가량의 증가에 따라 결정립의 성장($35\mu m$)은 있었으나, Li_2O 0.2wt% 첨가 소결체와 같은 crack deflection은 보이지 않고, crack이 결정립을 통과(trans granular)하여 전파되며, 이에 따라 파괴인성값은 **Fig.4**와 같이 dopant를 첨가하지 $UO_2 - 5wt\% CeO_2$ 소결체에 비해서 약간 증가함 알 수 있다. **(c)**는 $LiAlO_2$ 0.3wt% 첨가 소결체로써, 결정립의 크기가 약 $12\mu m$ 로 Li_2O , Cr_2O_3 첨가 소결체에 비해 상대적으로 작았으며, (b)의 경우와 같이 결정립을 통과하여 crack이 전파됨을 알 수 있었다. **(d)**는 ZrO_2 0.5wt% 첨가 소결체로써 ZrO_2 첨가에 따라 약간의 결정립 성장은 있었으나, Li_2O , Cr_2O_3 첨가 소결체에 비해 상대적으로 작은 결정립을 보이고 있다. 그러나 결정립의 크기에 관계없이 알흔에 의한 crack의 길이가 (a),(b),(c)의 경우보다 상대적으로 작은 것을 알 수 있는데, 이것은 상대적으로 가장 높은 파괴인성값을 나타냄을 의미하는 것으로 **Fig.4**의 결과와 잘 일치한다. 따라서 ZrO_2 첨가 소결체는 앞서 언급한 것과 같이 결정립의 성장과는 별도로 dopant의 물질특성에 의해 첨가량이 증가할수록 파괴인성값이 증가함을 알 수 있었다.

4. 결론

$UO_2-5wt\%CeO_2$ 에 dopant(Li_2O , $LiAlO_3$, Cr_2O_3 , ZrO_2)를 각각 0.05 ~ 0.5wt% 첨가하여 1700°C/4h, $N_2+7vol.\%H_2$ 분위기에서 환원 소결한 소결체에 대하여 밀도 변화 및 미세구조 변화에 따른 파괴 특성 변화를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) $UO_2-5wt\%CeO_2$ 에 dopant(Li_2O , $LiAlO_3$, Cr_2O_3 , ZrO_2)를 첨가하여 소결한 소결체의 dopant 첨가량에 따른 소결 밀도변화와 Vickers 경도값과의 관계에서 경도값은 각 dopant의 첨가량과

dopant의 물질특성에 따라 변화하며, 소결밀도 변화에는 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

(2) $UO_2-5wt\%CeO_2$ 에 dopant(Li_2O , $LiAlO_2$, Cr_2O_3 , ZrO_2)를 첨가하여 소결한 소결체의 dopant 첨가량에 따른 결정립 성장과 파괴인성값의 관계에서 Li_2O , $LiAlO_2$, Cr_2O_3 를 첨가한 소결체는 결정립 성장에 따른 파괴인성값의 증가를 나타내며, $UO_2-5wt\%CeO_2$ 소결체의 파괴특성을 향상시키는 결과를 나타냈으며, Li_2O 0.2wt% 첨가 소결체에서는 큰 결정립 성장으로 인한 crack deflection을 관찰할 수 있었다. ZrO_2 첨가 소결체는 Dopant의 물질특성에 의하여 파괴인성값의 증가를 나타냈다.

(3) $UO_2-5wt\%CeO_2$ 에 dopant(Li_2O , $LiAlO_2$, Cr_2O_3 , ZrO_2)를 첨가하여 소결한 소결체의 dopant 첨가량에 따른 결정립 성장과 파괴표면에너지값(G)의 관계는 파괴인성값의 결과와 유사한 거동을 나타냈다.

♣ Acknowledgment

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

Reference

- [1] T.R.G.Kutty et al., European Appl. Res. Rept. - Nucl. Sci. Technol. vol.7 (1990), pp1473-1486.
- [2] S.H.Kim et al., Proceedings of the Korean Nuclear Society Spring Meeting vol. II (1998), pp186-191.
- [3] B.R.Lawn and E.R.Fuller, J. Mater. Sci., 10, (1975) 2016-2024.
- [4] P.S.Maiya, J. Nucl. Mater., 40 (1971) 57.
- [5] S.H.Kim et al., To be presented in Korean Nuclear Society Autumn Meeting(1999)
- [6] K. Matsuhiro & T.Takahashi, Ceram. Eng. Sci. Proc., 10(7~8), 807~816 (1989)
- [7] S.C.Lee et al., Proceedings of the Korean Nuclear Society Spring Meeting(1999) pp 269.
- [8] R. Stevens, "An Introduction of Zirconia" , Magnesium Elektron Publication No.113

Table . 1. Composition of the Dopant amount in $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ base .

Kind of dopant	Amount of addition (wt%)		
	0.05	0.1	0.2
Li_2O	0.05	0.1	0.2
LiAlO_2	0.3	0.4	0.5
Cr_2O_3	0.1	0.2	0.3
ZrO_2	0.1	0.2	0.5

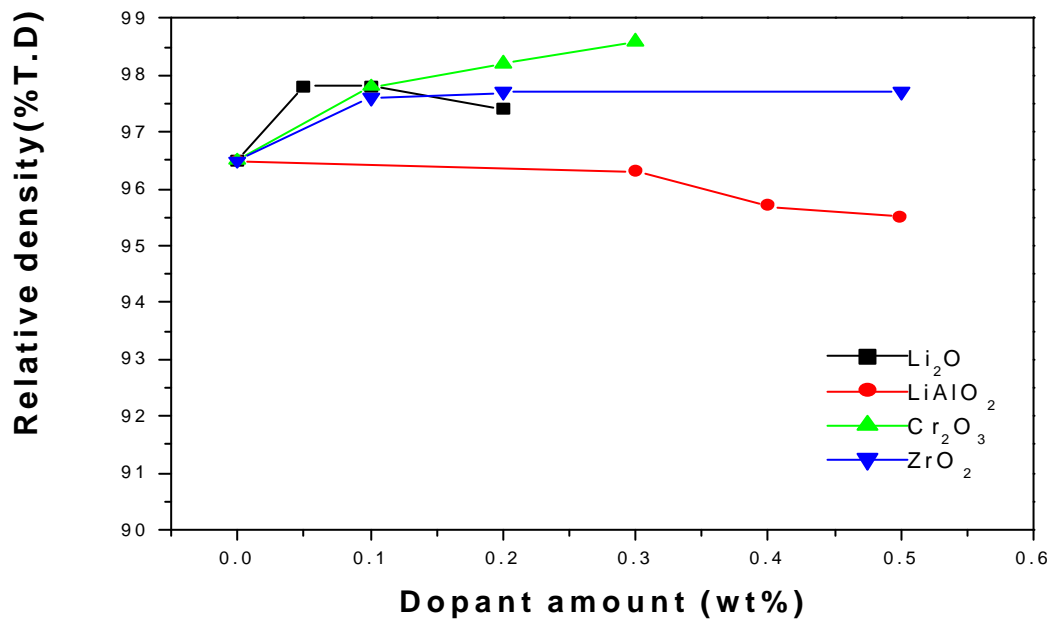


Fig. 1. Variation of sintered density for $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ pellets with the addition of dopant by dopant amount.

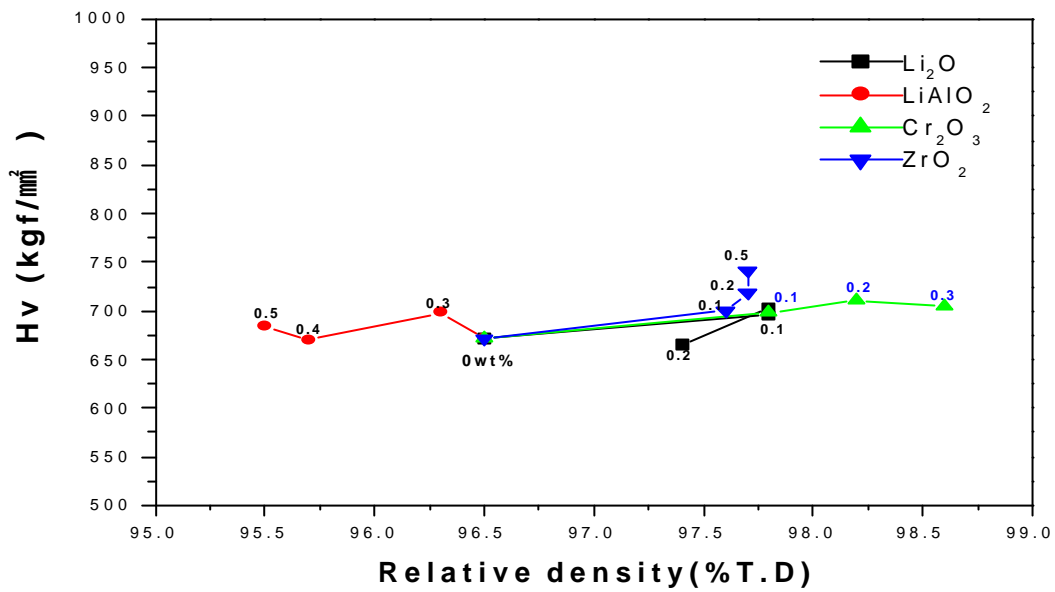


Fig. 2. Change of Vickers hardness for UO₂-5wt%CeO₂ pellets with the addition of dopant by the variation of sintered density at dopant amount(wt%).

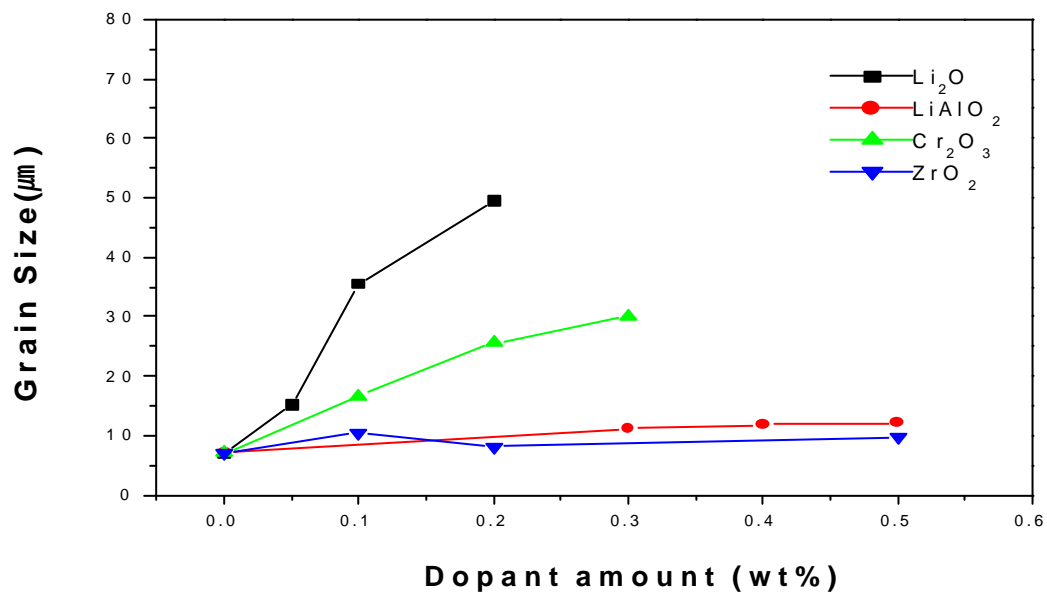


Fig. 3. Variation of Grain size for UO₂-5wt%CeO₂ pellets with the addition of dopant by dopant amount.

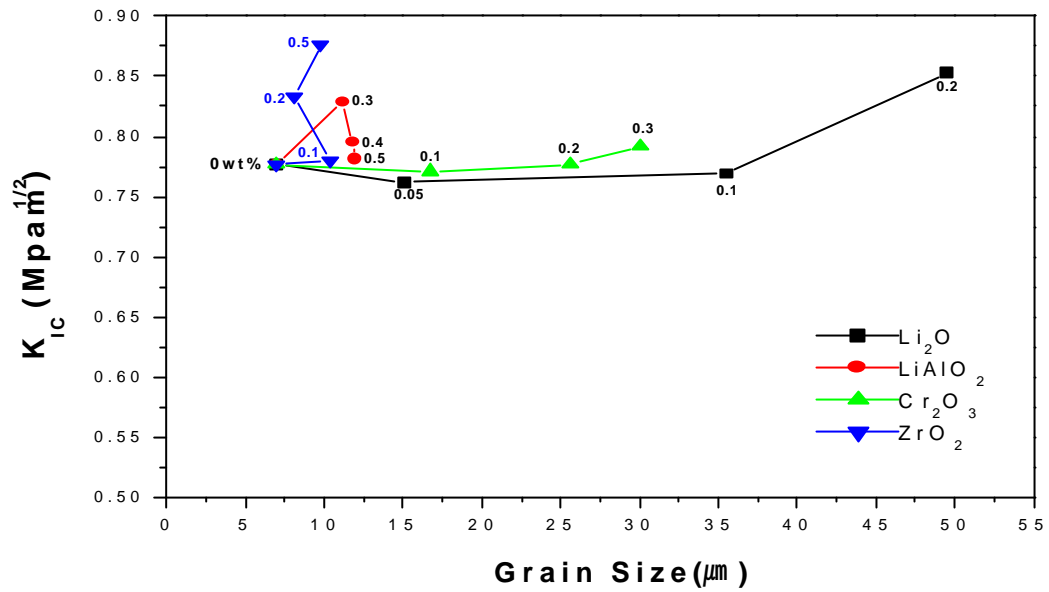


Fig. 4. Change of Fracture toughness for UO₂-5wt%CeO₂ pellets with the addition of dopant by the variation of Grain size at dopant amount(wt%).

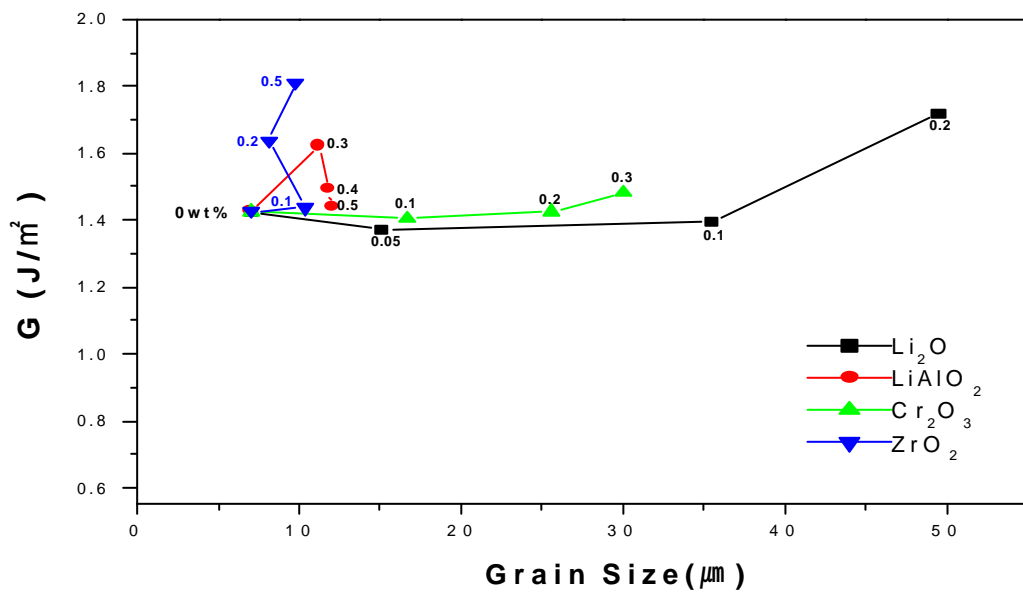


Fig. 5. Change of Fracture surface energy for UO₂-5wt%CeO₂ pellets with the addition of dopant by the variation of Grain size at dopant amount(wt%).

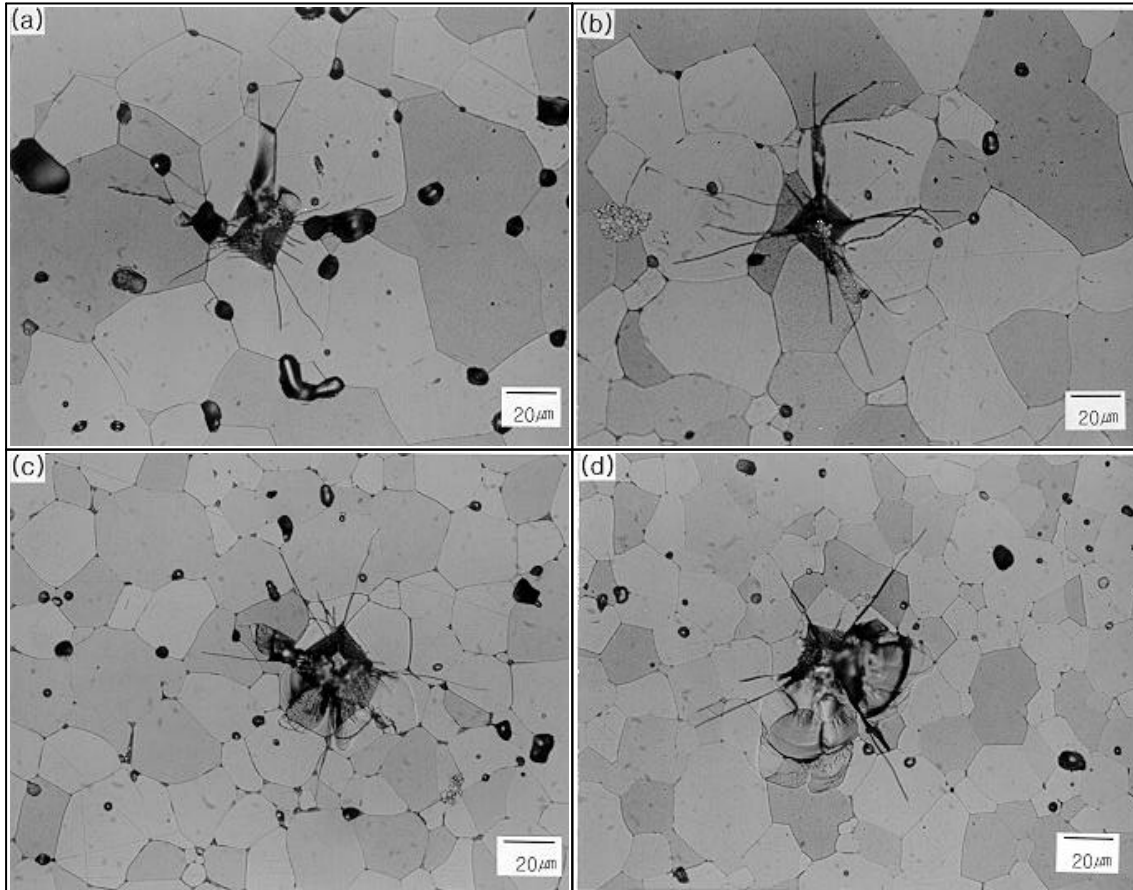


Fig. 6. Crack propagation patterns of additive-doped $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ pellets by indentation .

(a) 0.2wt% Li_2O -doped pellet, (b) 0.3wt% Cr_2O_3 -doped pellet, (c) 0.3wt% LiAlO_2 -doped pellet and (d) 0.5wt% ZrO_2 -doped pellet.