

SiO₂-Y₂O₃-Cr₂O₃첨가 UO₂ 소결체의 크리프 특성 Creep Property of UO₂ Pellet with SiO₂-Y₂O₃-Cr₂O₃ additive

강기원, 양재호, 김건식, 김종현, 이영우, 송근우

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

UO₂ 소결체의 크리프 특성을 향상시키기 위하여 UO₂분말에 SiO₂-Y₂O₃-Cr₂O₃를 첨가하여 소결체의 크리프 특성을 분석하였다. 크리프 변형 속도는 높은 응력(50, 65MPa)에서는 순수 UO₂보다 느렸으나 낮은 응력(20, 35MPa)에서는 순수 UO₂보다 빨랐다. 특히 0.05wt% 첨가한 경우 20, 35MPa의 낮은 응력에서 크리프변형속도는 순수 UO₂보다 각각 80%, 60% 증가하였다. 이러한 크리프변형속도의 증가는 첨가제 첨가에 의한 미세한 2차상들이 크리프 변형속도에 복합적으로 작용하여 크리프 변형속도에 영향을 준 것으로 생각한다.

Abstract

The effects of SiO₂-Y₂O₃-Cr₂O₃ on creep property of UO₂ pellet have been studied. The creep rate of UO₂ pellets containing additive was faster than that of pure UO₂ pellets at low stress, but it was slower at high stress. Especially, the UO₂ pellet with 0.05wt%SiO₂-Y₂O₃-Cr₂O₃ showed a creep rate higher by 80% and 60% at stress of 20 and 35MPa, respectively, than the pure UO₂ pellet. The enhanced creep rate might be attributed to the secondary phase which has formed by the additive.

1. 서론

핵연료는 가동중에 열발생 변화와 핵분열생성물의 축적 등에 의해서 팽창하는데 핵연료의 연소도가 증가하면 팽창이 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 이러한 PCI를 완화할 목적으로 연구 개발이 진행되는데 그 중 하나가 소결체의 크리프 특성을 향상시키는 것이다. 소결체의 크리프특성을 향상시키는 방법으로는 UO₂에 첨가물을 첨가하거나 미세조직을 조절하는 방법이 가능하며, 이 방법은 소결체의 미세조직을 조절하는 것이기 때문에 핵분열 기체방출

역제 소결체 개발과 병행해서 추진되는 경우가 많다. 입자성장과 함께 크리프 특성을 향상시키기 위하여 Lay 등[1,2]은 Al 화합물로서 비정질 aluminosilicate 나 magnesium aluminosilicate를 UO_2 에 0.1~1.0wt% 첨가하고 1540~1800°C에서 소결하면 20 μ m이상의 결정립 크기와 UO_2 결정립 주변에 첨가제가 유리상을 형성하여 크리프 특성이 향상되었다고 보고하였다.

본 실험에서는 UO_2 소결체의 크리프 특성을 향상시키기 위하여 SiO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 를 첨가하여 소결체의 크리프 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 첨가제 선정 및 시편제조

시편의 준비는 ADU공정으로 제조한 UO_2 분말을 사용하였다. 첨가제의 조성은 무게를 기준으로 42 SiO_2 -53 Y_2O_3 -5 Cr_2O_3 (wt%)으로 하였으며 첨가량은 각각 0.05, 0.1과 0.2wt%의 3종류로 첨가하였다. 첨가제는 모분말에 첨가하기 전에 합성을 하였는데 첨가제를 turbula에서 1시간 혼합한 다음 5파이 Zr-ball/4시간 plastic jar에서 알코올과 함께 wet milling을 수행한 후 건조시킨 다음 1300°C/4시간, air분위기에서 하소를 수행한 후 다시 하소 전에 수행한 분쇄조건과 같게 wet milling을 한 분말을 첨가제로 사용하였다.

UO_2 분말에 첨가제를 첨가하여 turbula에서 1시간 혼합 후 100mesh sieve로 3회 sieve mixing하였다. 이 혼합분말에 zinc stearate를 0.2wt% 첨가하여 turbula에서 20분 혼합하였다. 이렇게 하여 혼합한 분말을 약 3ton/cm²의 성형압으로 성형하여 성형체를 제조하였으며, 1700°C, $CO_2/H_2=5\%$ 분위기에서 4시간 소결하여 시편을 제조하였다. 소결밀도가 95±1%TD의 범위에 존재하여 기공형성제는 사용하지 않았다. 소결밀도는 공기 중 무게, 물 속 무게, 개기공에 물이 채워진 상태에서 무게를 측정하여 계산하였다. 결정립계를 관찰하기 위하여 1600°C, H_2 분위기에서 2시간 열에칭을 하였다. 실험의 흐름도를 그림 1에 나타내었다.

앞에 기술한 방법으로 제조한 소결체를 고온 압축 크리프 실험기를 이용하여 H_2 와 Ar으로 혼합한 가스 분위기의 일정한 온도(1500°C)에서, 응력을 20, 35, 50, 65MPa로 변화시키면서 실험을 수행하였다.

2.2 크리프 실험

앞에 기술한 방법으로 제조한 소결체를 고온 압축 크리프 실험기를 이용하여 H_2 와 Ar으로 혼합한 가스 분위기에서 온도1500°C, 응력을 20, 35, 50, 65MPa로 변화시켜, 1%변형하였을 때의 크리프 변형속도를 구하였다. 1% 크리프변형속도를 구한 이유는 PCI 발생 시 피복관의 변형은 1% 이내로 제한되므로 이 값에서 소결체가 받는 응력을 얼마나 빨리 해소하느냐 하는 것이 핵연료의 성능관점에서 중요하기 때문이다.

크리프변형속도 $\dot{\epsilon}$ 는 다음식을 이용하여 계산하였다.

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

L : 처음 시편길이, ΔL : 시편길이변화, t : 시간

3. 실험결과 및 고찰

(1) 크리프 실험 수행 전 결정립 조직

그림 2의 (a)-(c)에 $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 첨가제의 양에 따른 결정립조직사진을 나타내고 있다. 결정립크기는 0.05wt%(8.1 μm), 0.1wt%(7.8 μm), 0.2wt%(7.6 μm)로 첨가제의 양이 증가할수록 조금씩 감소하였지만 그 차이는 크지 않다. 그림 2 (d)는 1wt%첨가하였을 때의 기공조직 사진이며 grain boundary를 따라서 2차상이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 2차상은 첨가량이 적을 때는 grain boundary에서 관찰 할 수 없었으며, 이는 첨가제가 compound 형태로 결정립계에 석출하지 않고 UO_2 기지조직에 고용이 된 것이며 고용한계를 넘어서 첨가된 경우에만 grain boundary에 존재하는 것으로 생각된다. 소결밀도는 0.05wt%(95.9%TD), 0.1wt%(95.7%TD), 0.2wt% (95.5%TD)로 첨가제의 양이 증가할수록 조금씩 감소하는 경향을 보였다. 이와같이 첨가량의 첨가에 의한 소결밀도 및 결정립크기는 순수 UO_2 에 비하여 증가하였지만 그 차이가 크지 않다.

(2) 크리프특성

온도를 1500 $^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 하고 응력을 20MPa, 35MPa, 50MPa, 65MPa로 변화시키면서 순수 UO_2 와 첨가제를 함유한 UO_2 에 대한 크리프 변형속도와 응력과의 관계를 그림 3에 나타내었다. 첨가제를 첨가한 소결체의 크리프변형속도는 첨가량에 관계없이 응력이 낮은 20MPa, 35MPa인 경우에는 순수 UO_2 소결체의 크리프변형속도보다 빠른 것으로 나타났지만 응력이 높은 50, 65MPa 경우에는 변형속도가 느린 것으로 나타났다.

동일한 응력에서 크리프의 변형기구가 동일하다고 가정하면, 응력이 작은 경우(20, 35MPa)에는 크리프 변형기구는 확산크리프에 해당되고 첨가제의 첨가에 의하여 vacancy의 이동을 증진 효과 뿐만 아니라, 조직 사진에는 나타나지 않았지만 첨가제 첨가에 의한 미세한 2차상들이 크리프변형속도에 복합적으로 작용하여 순수 UO_2 에 비하여 변형속도가 증가된 것으로 생각된다.

응력이 큰 경우에는 순수 UO_2 는 Power-law 기구에 의한, dislocation의 moving에 의한, 변형속도의 증가가 일어나지만, 첨가제가 첨가된 경우에는 작은 응력에서 작용하는 변형기구가 그대로 작용하고 또한 첨가제 첨가에 의한 미세한 2차상들이 dislocation의 moving을 pinning하여 천이응력이 일어나는 구간을 지연시켜서 순수 UO_2 에 비하여 크리프변형속도가 작은 것으로 생각된다.

그림 4는 순수 UO_2 와 0.05wt% $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 첨가한 소결체의 크리프 변형속도를 응력에 따라 증가량을 알아보기 위해 나타낸 그림이다. 결정립크기는 0.05wt% $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 첨가한 UO_2 가 순수 UO_2 보다 약 10% 정도 증가하였는데 낮은 응력의 영역에서는 순수 UO_2 보다 크리프 변형속도가 80%(20MPa), 60%(35MPa)로 각각 증가됨을 알

수 있다.

그림 5는 순수 UO_2 와 0.05wt% SiO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 첨가한 소결체의 크리프 변형속도를 20MPa과 50MPa의 응력에서 변형-시간에 대한 그래프로서 직접 비교를 하여 보았다. 20MPa의 경우 변형 초기부터 순수 UO_2 에 비하여 변형량이 크게 나타났고, 50MPa의 경우에는 작게 나타났음을 알 수 있다.

(3) 크리프 실험 수행 후 결정립 조직

그림 6은 0.1wt% SiO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 첨가한 소결체를 20, 35, 50, 65MPa의 응력으로 크리프 실험 후의 결정립 조직사진을 나타내고 있다. 결정립 조직사진에서 보면 응력이 증가함에 따라 광학현미경 사진으로서는 특별한 변화를 알 수 없었다.

4. 결론

1. 0.05-0.2wt% SiO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 를 함유한 소결체의 크리프변형속도는 첨가량에 관계없이 응력이 높은 50, 65MPa 경우에는 순수 UO_2 소결체보다 변형속도가 느렸지만, 응력이 낮은 20MPa, 35MPa인 경우에는 순수 UO_2 소결체보다 빠른 것으로 나타났다.
2. 0.05wt% SiO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 첨가한 UO_2 소결체는 순수 UO_2 보다 첨가제 첨가에 의하여 결정립크기가 약 10%정도 증가되어도 크리프변형속도는 낮은 응력의 영역에서 순수 UO_2 보다 80%(20MPa), 60% (35MPa)로 각각 증가되었다. 이러한 크리프변형속도의 증가는 첨가제 첨가에 의한 미세한 2차상들이 크리프 변형속도에 복합적으로 작용하여 크리프 변형속도에 영향을 준 것으로 생각한다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었다.

참고문헌

1. K. W. Lay, H. S. Rosenbaum, J. H. Davies and M.O. Marlowe, "Nuclear Fuel", US Pat. 4869866(1989)
2. K. W. Lay, H. S. Rosenbaum and J. H. Davies, "Nuclear Fuel", US Pat. 4869867(1989)
3. Phase Diagrams for Ceramists, 미국요업학회, (1975)

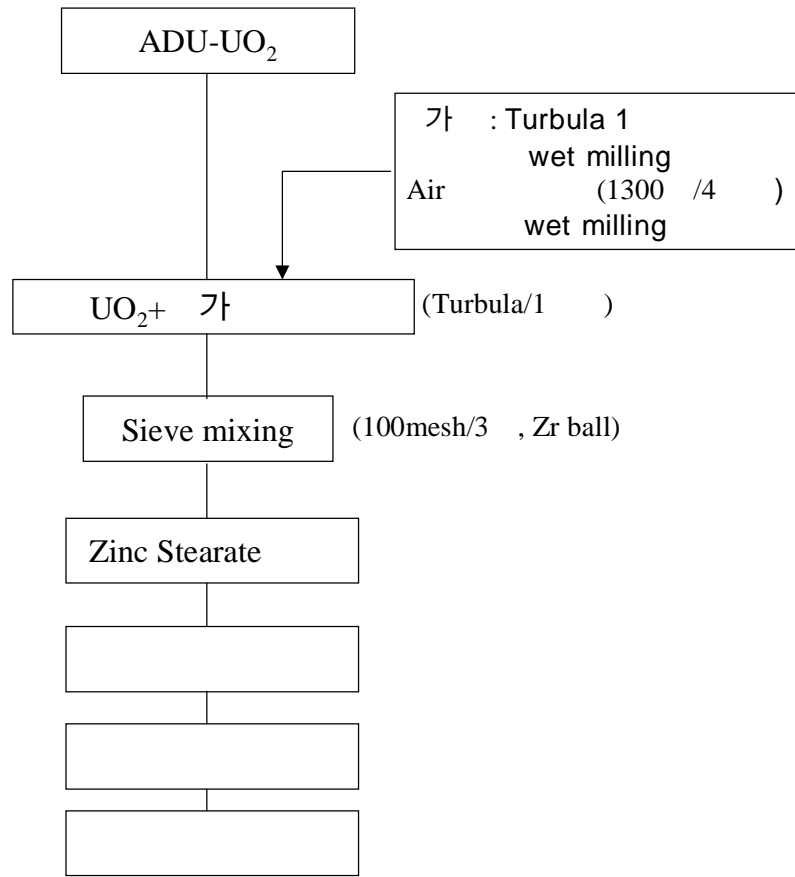


그림 1. SiO₂-Y₂O₃-Cr₂O₃ 첨가의 실험 흐름도

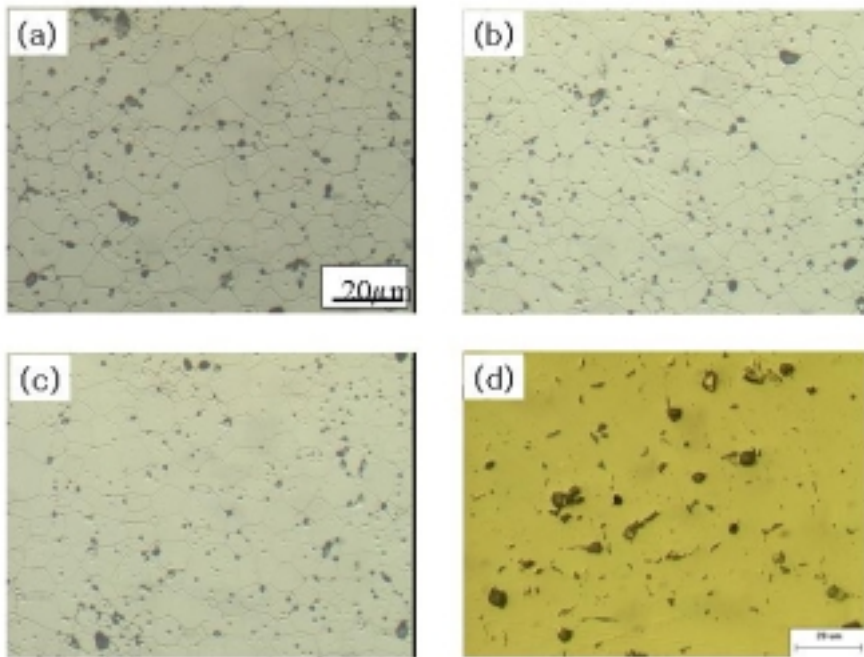


그림 2. $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 첨가제의 양에 따른 조직 사진
 (a) 0.05wt% (b) 0.1wt%
 (c) 0.2wt% (d) 1wt%(기공조직)

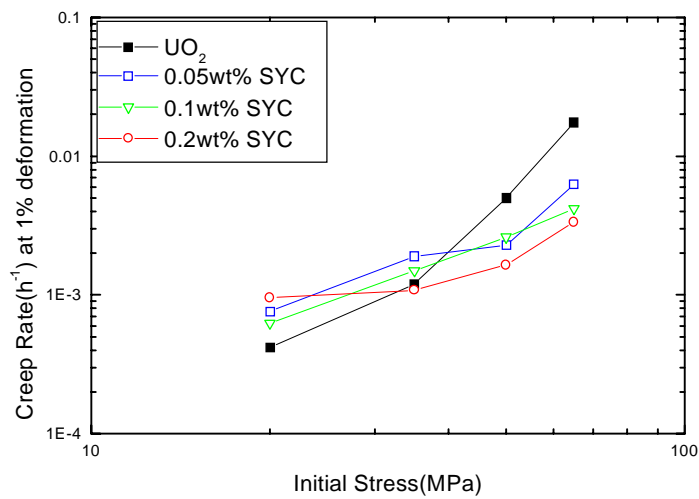


그림 3. 첨가제의 양과 응력에 따른 크리프 변형속도

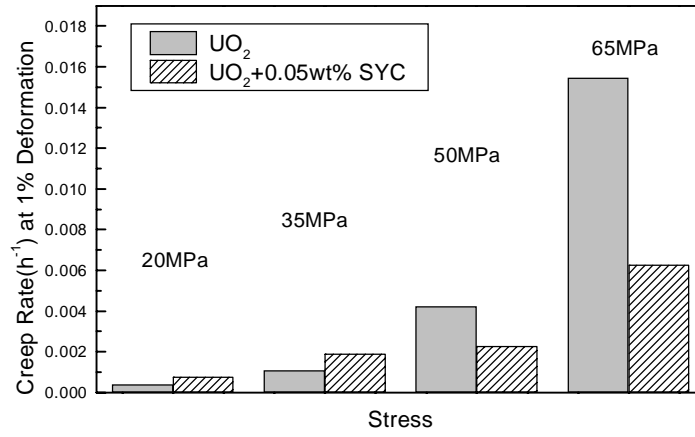


그림 4. 순수 UO_2 와 0.05wt% SiO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 첨가 UO_2 소결체의 크리프 변형속도 비교 그래프

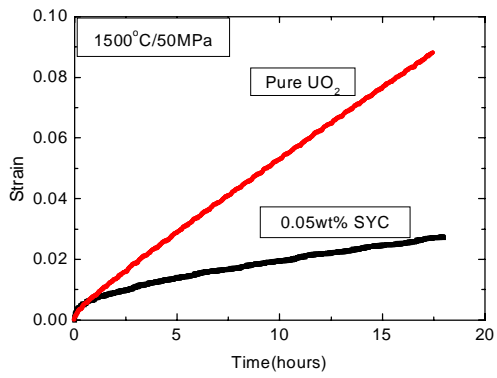
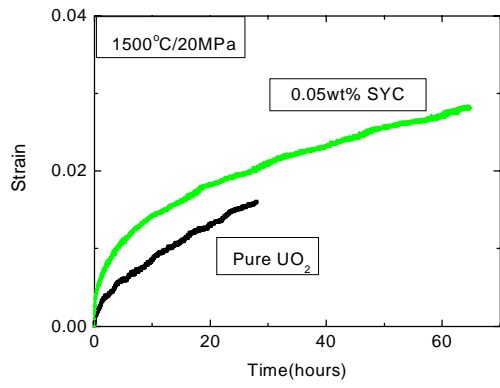


그림 5. 순수 UO₂와 0.05wt% SiO₂-Y₂O₃-Cr₂O₃ 첨가한 UO₂ 소결체에 대한 변형-시간 비교 그래프

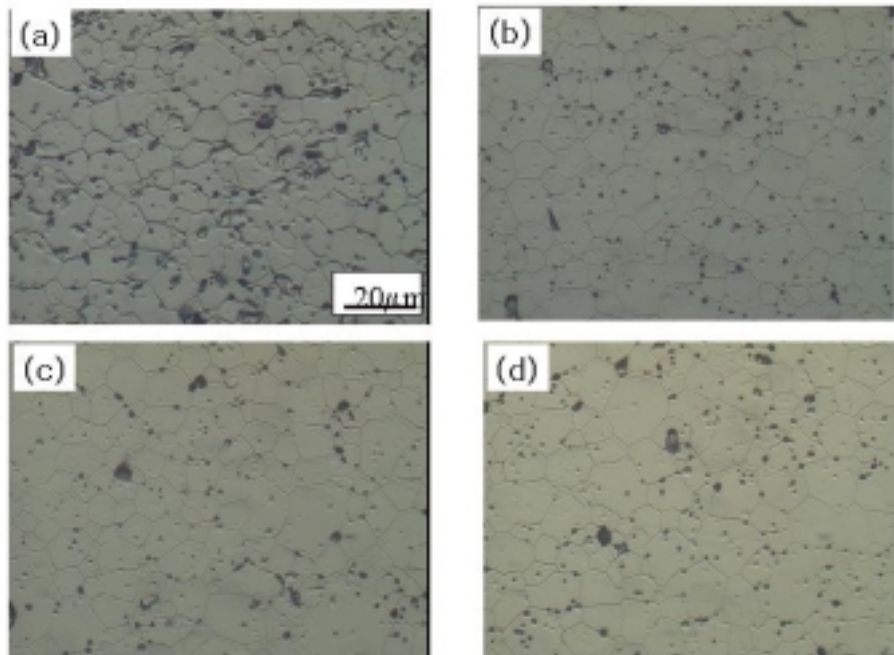


그림 6. 0.1wt%SiO₂-Y₂O₃-Cr₂O₃ 첨가 UO₂ 소결체의 크리프 실험 후 결정립조직
(a)20MPa, (b)35MPa, (c)50MPa, (d)65MPa