2002 춘계학술발표회 논문집
원자력학회

UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 냉각거동에 의한 열전도도 측정 및 반복 열충격 거동

Thermal conductivity derived from cooling behavior and cyclic thermal shock behavior of UO_2-5wt%CeO_2 Pellets

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

요 약

UO_2-5wt%CeO_2에 porefomer인 AZB 분말을 첨가하여 1700℃/4hr 환원 소결한 소결체의 밀도(93,95 및 97%T.D)에 따른 냉각 거동 및 이를 이용한 열전도도 및 반복 열충격 거동 특성 변화를 관찰하였다. 소결체의 냉각 거동을 이용하여 측정한 열전도도 값은 일반적으로 이용되는 laser flash method에 의한 열전도도 값과 잘 일치하였다. UO_2-5wt%CeO_2 소결체는 기공율이 증가함에 따라 열전도도 값이 감소하였고, 반복열충격에 의해 균열의 생성 및 진전력의 크기가 증가하였으며, pore 형상 및 크기가 확대되는 경향을 보였다.

The thermal conductivity measured by cooling behavior and the cyclic thermal shock behavior of the UO_2-5wt%CeO_2 pellets were analysed in terms of density (93, 95 and 97%T.D) for UO_2-5wt%CeO_2 pellets with different porosity prepared by adding different amount of AZB poreformer to UO_2-5wt%CeO_2 and sintering at 1700℃ in reducing atmosphere for 4h. The thermal conductivity values derived from the cooling behavior of sintered pellets are well agreed with those obtained by laser flash method. The sintered pellets showed that the thermal conductivity decreased with decreasing density and the crack initiation and propagation and pore size increased by cyclic thermal shock.

1. 서론

원자로용 핵연료로 사용되는 UO_2 핵연료 소결체 및 UO_2에 PuO_2를 첨가한 혼합 핵연료

의 노내 성능은 원자로에서 조사될 때 열적/기계적 특성 변화로 인한 핵분열생성물의 거동과 관련을 갖기 때문에[1~2], 핵연료 소결체의 미세구조 변화와 이에 따른 열적/기계적 특성 변화에 대한 연구가 활발히 진행되어지고 있다. 산화물 핵연료에서 열적/기계적 특성에 관련된 문제중의 하나는 열충격에 의한 핵연료 소결체의 파괴인데, UO_2 산화물 핵연료는 원자로 출력 증가시 열전도도가 $K = (0.117\times2.65\times10^{-4}T) + 2.14\times10^{-3}\times(T+273)^3 (W/m℃)$로 아주 낮은 값[3]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 인자들(밀도, 기공율, 결정립의 크기 및 분포, 열전도도, 첨가물)에 의해 영향을 받게되며, 특히 UO_2에 PuO_2를 첨가한 혼합핵연료 소결체는 UO_2 핵연료 소결체에 비해, 낮은 소결 밀도, 결정립 성장의 둔화 및 소결체내 Pu의 불균질한 분포등의 문제[4]가 발생하므로, 소결체의 미세구조 변화에 따른 소결체의 열충격 거동과 이에 따른 열적, 기계적 특성에 대한 연구도 병행되어야 할 것이다. 소결체의 열전도도는 소결체의 밀도 및 미세구조의 영향을 받으며, 핵연료 소결체의 성능 및 열충격 거동을 결정하는 요소이며, 일반적인 열전도도는 laser flash method를 이용하여 열확산율 및 비열 값을 통해 열전도도 값을 산출하는 방법이 많이 쓰여지고 있으며, 이외에도 heat source 및 heat sink를 이용한 열전도도의 직접 측정법 등이 사용되고 있다.

본 연구에서는 UO_2에 PuO_2와 고온 물리 화학적인 성질이 유사한 CeO_2를 첨가하고, 여기에 AZB를 혼합하여 밀도를 달리하는 모의 혼합 핵연료 소결체에 대해 자체 개발한 열전도도 측정 장치를 이용하여 각 온도범위에서의 냉각거동에 의한 열전도도 값을 측정하고, 소결체에 대해 반복 열충격을 실시한 후, 소결체에 나타나는 균열의 생성 및 전파 형태와 기공 크기 분포의 변화 및 형상 변화를 관찰하여 소결체의 열충격 거동을 비교 분석하였다.

2. 실험방법

(1) 시편제조

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 AZB 분말을 0.3 ~1.0wt% 첨가하여 3 ton/cm^2로 성형한 후,1700℃에서 4시간동안 $93\%N_2+7\%H_2$ 분위기에서 환원 소결하여 93~98%T.D의 소결밀도를 갖는소결체를 제조하였다. AZB를 첨가하여 기공율을 변화시킨 UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 밀도는 수침법(water immersion)으로 측정하였고, 기공율(porosity%)은 소결밀도를 이용하여 측정하였다. UO_2-5wt%CeO_2 소결체는 1mm의 disk형태로 절단한 후, 절단면의 균열을 제거하기 위해 sand paper(#600)로 연마 한 후 그림1에 나타낸 sample holder에 장착하여 그림2의 반복 열충격 장치를 이용하여 열전도도 측정 및 반복

열충격을 실시하였다.

(2) 기공율에 따른 UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 열전도도 변화 관찰 및 이론적 배경

기공율을 달리하는 UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 열전도도 측정은 자체 제작한 열전도도 및 반복 열충격 장치(그림2)를 이용하여 IDR UO_2 소결체(O/U비 2.00)를 reference sample로 선정하여 J.H.Harding과 D.G Martin이 제시한 다음의 식[6]을 이용하여 100% T.D UO_2의 소결체의 열전도도 값(K)을 산출하였다.

$$K = (0.0375+2.165\times10^{-4}T)^{-1} + 4.715\times10^{9}T^{-2}\exp[-16361/T] \quad \text{--- (1)}$$

여기에서 K : thermal conductivity (W/mK), T : temperature(k)를 나타낸다.

(1)식을 통해 산출된 100% T.D의 UO_2 소결체의 열전도도 값을 이용하여 Maxwell-Eucken의 다음식[7]을 이용하여 본 실험에서 reference sample로 사용된 98.9% T.D UO_2 소결체의 각 온도에 따른 열전도도 값을 구하였다.

$$K = Ko\{(1-P)/(1+\beta P) \quad \text{--- (2)}$$

여기에서 Ko : 100%T.D UO_2 소결체의 열전도도 값, P : 소결체의 기공율, β : 상수(이론적으로 β=0.5)를 나타낸다.

98.9%T.D UO_2 소결체와 UO_2-5wt%CeO_2 시편을 함께 그림1에 나타낸 내부가 단열된 sample holder에 각각 좌우로 장입하고, 그림2의 반복 열충격 장치를 이용하여 1400℃까지 가열하여 30분간 유지 후, sample holder를 상승시켜 N_2 gas로 50℃ 까지 냉각시키면서, 반복 열충격 장치 좌우에 설치된 I.R sensor를 통해 reference sample인 98.9%T.D UO_2 소결체 및 UO_2-5wt%CeO_2 소결체 표면의 냉각곡선과, sample holder 중심부에 연결된 thermo-couple을 이용하여 98.9%T.D UO_2 소결체 및 UO_2-5wt%CeO_2 소결체 안쪽면의 냉각 곡선을 얻었다. 반복열충격 장치를 통해 측정된 reference sample 98.9%T.D UO_2 소결체의 표면 냉각곡선(Tr), UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 표면 냉각곡선(Ts), UO_2 및 UO_2-5wt% CeO_2 소결체 안쪽면의 냉각 곡선(To)과 J.H.Harding, D.G.Martain 및 Maxwell-Eucken의 식으로부터 산출된 reference sample 98.9%T.D UO_2 소결체의 열전도도 값을 이용하여 다음식[8]으로부터 reference sample 98.9%T.D UO_2 소결체의 각 온도에 따른 전열량(Heat flow) Qr을 구하였다.

$$-Q = -kA*dT/L = -KA*(To-Tr)/L \quad \text{--- (3)}$$

여기에서 -Q : 단위시간 동안 시편이 잃은 열량(J), K : 시편의 열전도도(W/mk), A : 시편의 열류방향 수직 단면적(m), To : 시편 안쪽면 온도(k), Tr : 시편 바깥 표면의 온도(k)를 나타낸다.

그림3에 나타난 reference sample 98.9%T.D UO_2 소결체의 표면 냉각곡선(Tr)과 UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 표면 냉각곡선(Ts) 그래프에서 초기온도1400℃(경과시간

시간 t_0)에서 각 설정온도(Tc)까지 도달되는 UO_2 소결체의 경과시간(tr) 및 UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 경과시간(ts) 차이를 이용하여 UO_2 및 UO_2-5wt%CeO_2 소결체가 열을 잃는데 소비한 일(W=J/s)의 양이 같아지는 지점을 계산한다. 초기온도 1400℃에서 각 설정온도까지 소비한 일(W=J/s)의 양이 같아지는 지점에서는 (3)식을 통해 산출된 reference sample 98.9%T.D UO_2 소결체의 전열량(Qr)과 UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 전열량(Qs)는 같으므로 다음식[8]을 이용하여 본 실험에서 측정하고자 하는 sample (UO_2-5wt%CeO_2 소결체)의 열전도도 값(Ks)을 구한다.

$$K = QL/A*\Delta T \ , \qquad Ks = Qr*Ls/As*(T_0-Ts)$$

여기에서 K : 열전도도(W/mk), Q : 단위시간의 전열량(J), L : 열류방향의 두께(m) , A : 열류방향 수직단면적(m^2), Ks : UO_2-5wt% CeO_2 소결체의 열전도도 값(W/mk), Ts : reference sample이 한일의 양과 같아지는 시간에서의 sample의 표면온도를 나타낸다.

냉각곡선을 이용하여 산출된 열전도도의 신뢰성 확보를 위하여 93, 95, 97%T.D의 mono-modal UO_2+5wt%CeO_2 소결체에 대해 기존의 열전도도 측정 방법인 Laser flash method를 이용하여 본 시편들의 열전도도를 측정하여 냉각 곡선을 이용하여 산출된 열전도도 값과 비교하였다.

(3) UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 반복 열충격 거동 실험

기공율을 달리하는 UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 반복 열충격 거동은 93, 95, 97% T.D의 소결밀도 갖는 UO_2-5wt%CeO_2 소결체를 1400℃ 까지 가열한 후 sample holder를 상승시켜 N_2 gas(5000cc/min)로 상온(50℃)까지 냉각시킨 후 sample holder를 하강시켜 다시 1400℃로 가열 후 냉각시키는 과정을 10회에서 30회까지 반복하여 UO_2-5wt%CeO_2 소결체에 나타나는 반복 열충격 전후의 기공 분포 변화 및 조직 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 기공율에 따른 UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 열전도도 변화

그림4,5,6은 반복 열충격 장치를 이용하여 측정된 93, 95, 97%T.D UO_2-5wt% CeO_2 소결체의 열전도도 값과 laser flash method를 사용해 측정된 동일 시편의 열전도도 값 및 동일한 기공율을 갖는 UO_2 소결체의 열전도도 값(Martin 식 이용)을 비교한 것이다. 일반적인 열전도도 측정에 활용되는 laser flash method에 의한 93, 95, 97% T.D UO_2-5wt% CeO_2 소결체의 열전도도 값과 본 실험에서 사용된 냉각곡선을 이용하여 측정한 열전도도 값은 오차 범위 내에서 잘 일치함을 알 수 있었으며, Martin등[9-11]이 제시한 93, 95, 97% T.D UO_2 소결체 보다 상대적으로 낮은 값을 나타냄을 알 수 있었다.

그림7은 반복 열충격 장치를 이용하여 93, 95, 97%T.D의 소결밀도를 갖는 UO_2-5wt% CeO_2 소결체를 1400℃ 까지 가열한 후 N_2 gas(5000cc/min)로 50℃까지 냉각시키면서 얻어진 냉각곡선을 이용하여 측정된 93, 95, 97%T.D UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 열전도도 값(K)을 나타낸 것이다. UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 밀도가 낮아질수록 기공율이 높아져 상대적으로 낮은 열전도도 값을 나타내었다.

(2) UO_2-5wt%CeO_2 소결체의 반복 열충격 거동

그림8은 93, 95, 97%T.D의 소결밀도 갖는 UO_2-5wt%CeO_2 소결체 및 98.7%T.D UO_2 소결체를 1400℃ 까지 가열한 후 N_2 gas(5000cc/min)로 상온(50℃)까지 냉각시킨 후 sample holder를 하강시켜 다시 1400℃로 가열 후 냉각시키는 과정을 10회에서 30회까지 반복하여 UO_2-5wt%CeO_2 및 UO_2 소결체에 나타나는 반복 열충격 전후의 균열 형상 및 균열진전 형태를 나타낸 것이다. 높은 밀도를 나타낸 UO_2소결체가 UO_2-5wt%CeO_2 소결체에 비해 균열의 생성 및 진전력의 크기가 작았으며, 93%T.D의 UO_2-5wt%CeO_2 소결체가 가장 큰 균열 형상 및 균열의 진전을 보였다.

그림9와10은 93, 95, 97%T.D의 소결밀도 갖는 UO_2-5wt%CeO_2 소결체 및 98.7% T.D UO_2 소결체를 1400℃ 까지 가열한 후 N_2 gas(5000cc/min)로 50℃까지 냉각 시킨 후 sample holder를 하강시켜 다시 1400℃로 가열 후 냉각시키는 과정을 10회에서 30회까지 반복하여 UO_2-5wt%CeO_2 및 UO_2 소결체에 나타나는 기공의 크기 분포의 변화 및 형상 변화를 나타낸 것임. UO_2-5wt%CeO_2 및 UO_2 소결체는 1400℃에서 N_2 gas에 의한 10번의 반복 열충격을 통해 pore의 형상 및 크기가 확대되었으며, 1400℃에서 30번 열충격을 실시했을 때 pore의 형상 및 크기가 더욱 확대되는 경향을 보였다.

4. 결론

UO_2-5wt%CeO_2에 porefomer인 AZB 분말을 각각 0.3, 0.5, 0.7, 1.0wt% 첨가하여 3 ton/㎠로 성형한 후, 1700℃에서 4시간동안 93%N_2+7%H_2 분위기에서 환원 소결하여, 기공율을 달리하는 소결체의 열전도도 변화 및 반복열충격 거동 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) UO_2-5wt%CeO_2에 AZB를 0.3, 0.5, 0.7, 1.0wt% 첨가함에 따라 소결체는 97.6 ~93.7%의 상대밀도와 2.4 ~6.3%의 기공율을 나타내었다.

(2) UO_2-5wt%CeO_2 소결체는 소결체의 밀도가 낮아질수록 기공율이 높아져 상대적으로 낮은 열전도도 값을 나타내었다.

(3) 본 실험에서 반복 열충격 장치를 이용하여 측정한 UO_2-5wt% CeO_2 소결체의 열전도도

값은 일반적인 열전도도 측정방법인 laser flash method를 사용해 측정된 동일 시편의 열전도도 값과 오차 범위 내에서 잘 일치함을 알 수 있었다.

(4) UO_2-5wt%CeO_2 소결체는 기공율이 증가할수록 반복열충격에 의한 균열의 생성 및 진전력의 크기가 증가하였으며, 소결체의 pore의 형상 및 크기가 확대되는 경향을 보였다.

♣ Acknowledgment

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

Reference

[1] M. Oguma, Nucl. Eng. Des. 76 (1983) 35.

[2] M. Oguma, J. Nucl. Sci. Technol. 19 (1982) 1005.

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

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

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

[6] J.H.Harding & D.G.Martin, J. Nucl, Mater. 166 (1989) 223-226

[7] Thermal Conductivity of Uranium Dioxide. Report of the panel on thermal conductivity of uranium dioxide held in Vienna, 1965. Technical report series no. 59 (IAEA, Vienna, 1966)

[8] Yildiz Bayazitoglu & M. Necati Ozisik, " Element of Heat transer", Mcgraw-hill (1988)

[9] J.K.Fink, J. Nucl, Mater. 279(2000) 1-18

[10] J.J.Carbajo & G.L.Yoder et all., J. Nucl, Mater. 299(2001) 181-198

[11] D.G.Martin, J. Nucl, Mater. 110(1982) 73-94

그림1. 반복열충격 실험용 sample holder

그림2. 반복열충격 및 열전도도 측정 장치

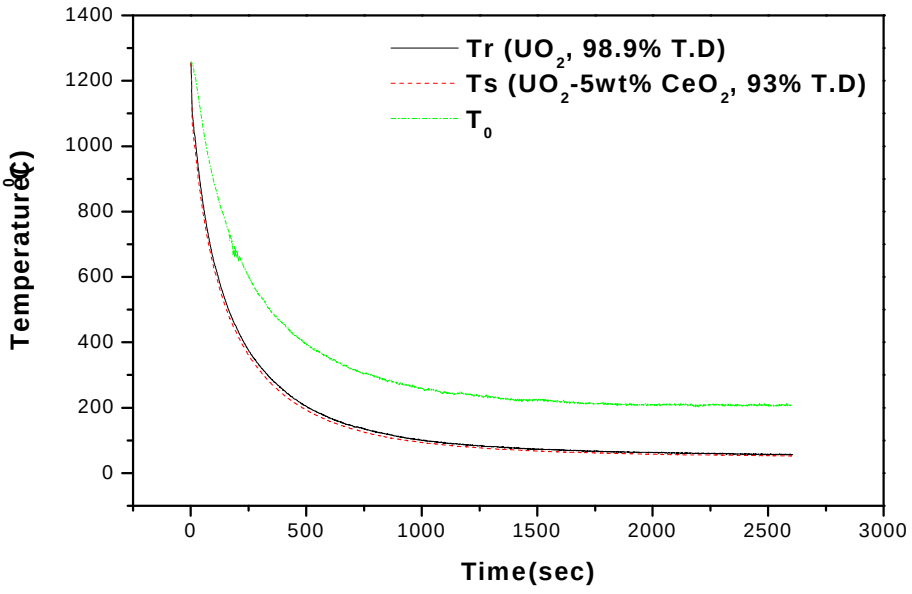


그림3. 열전도도 산출용 냉각곡선 curve

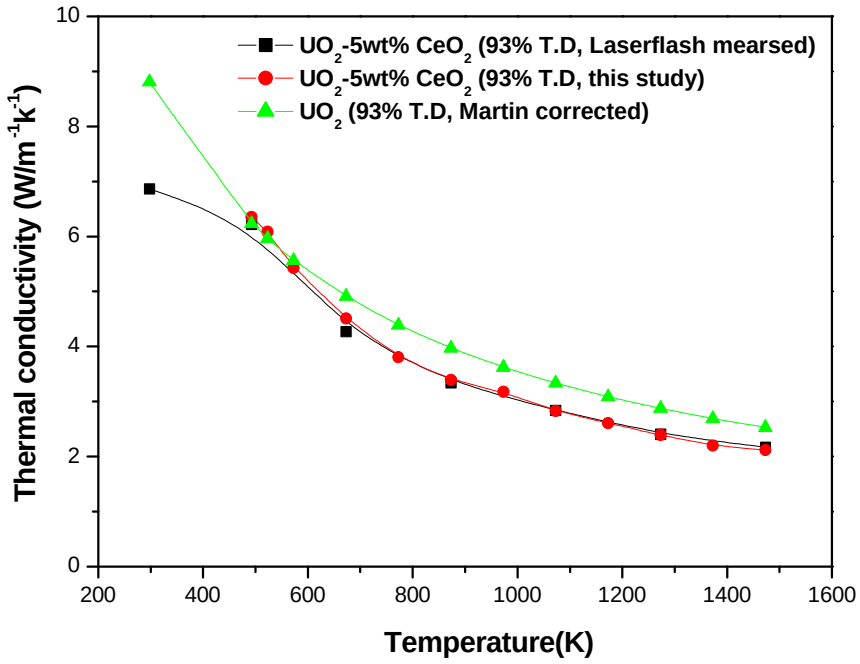


그림4. 반복열충격 장치를 통해 측정된 93% T.D UO_2-5wt% CeO_2 93% T.D 소결체의 열전도도 값 비교

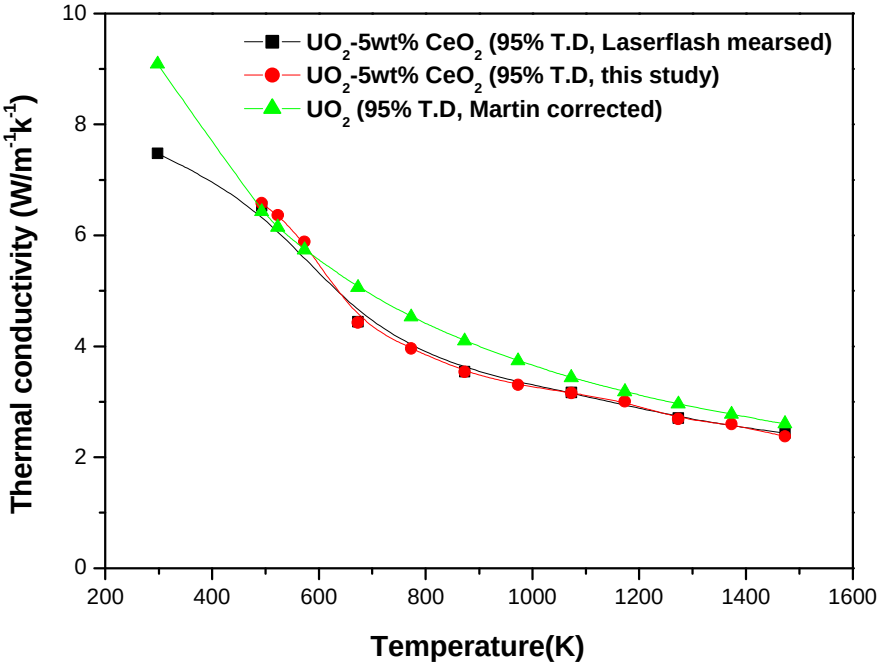


그림5. 반복열충격 장치를 통해 측정된 95% T.D UO_2-5wt% CeO_2 95% T.D 소결체의 열전도도 값 비교

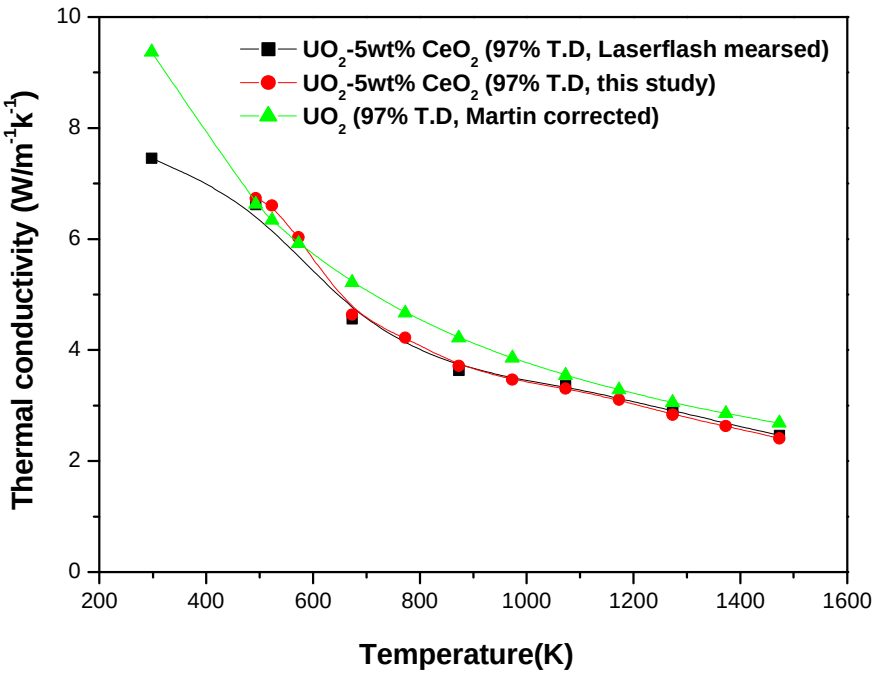


그림6. 반복열충격 장치를 통해 측정된 95% T.D UO_2-5wt% CeO_2 97% T.D 소결체의 열전도도 값 비교

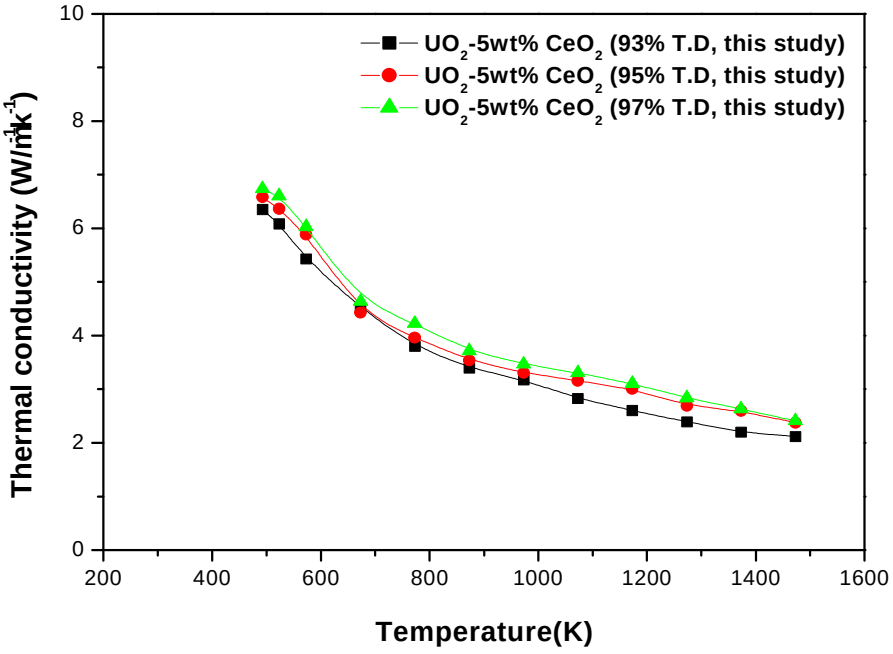


그림7. 반복열충격 장치를 통해 측정된 UO_2-5wt% CeO_2 소결체의 열전도도

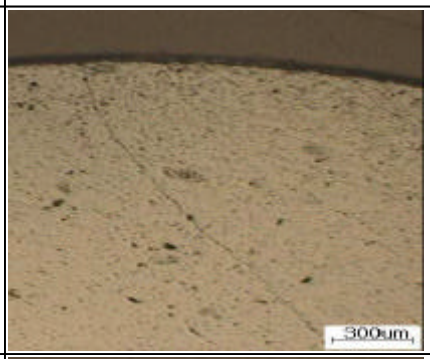
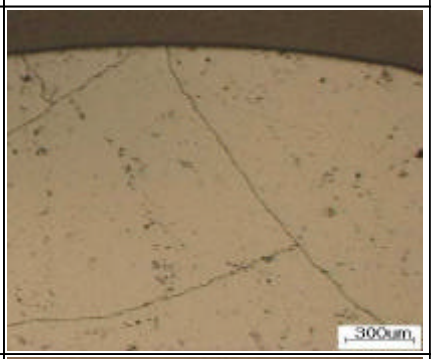
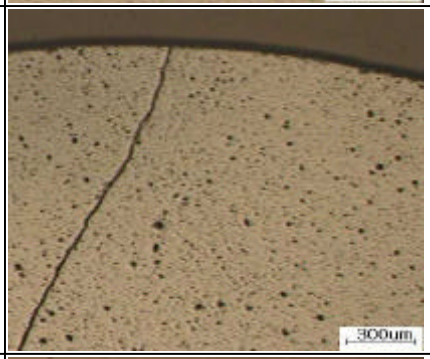
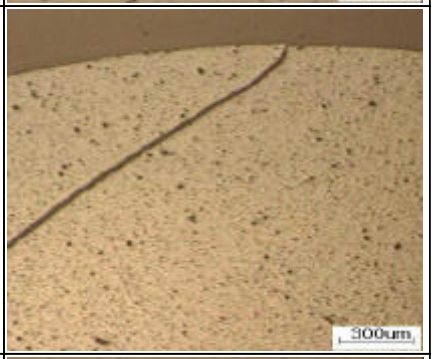
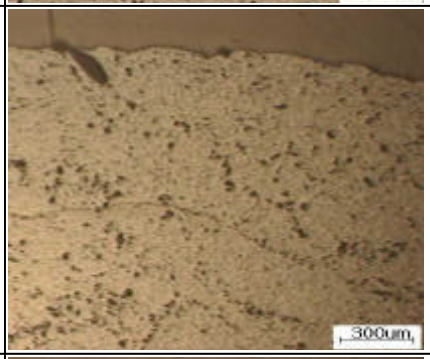
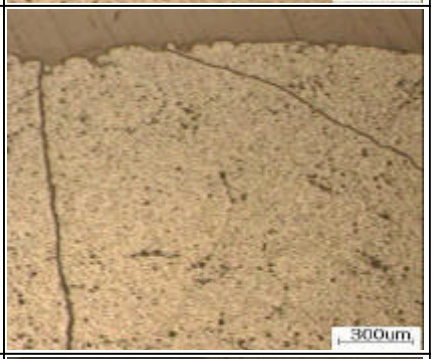
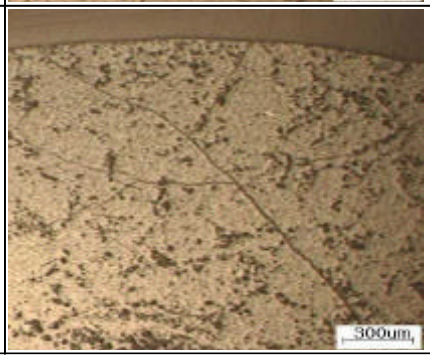
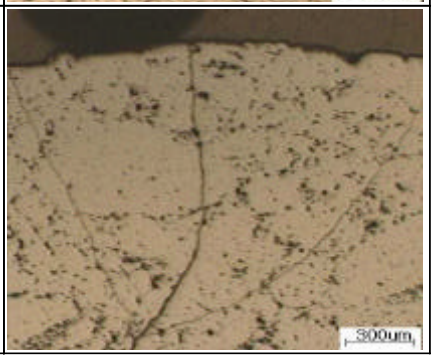
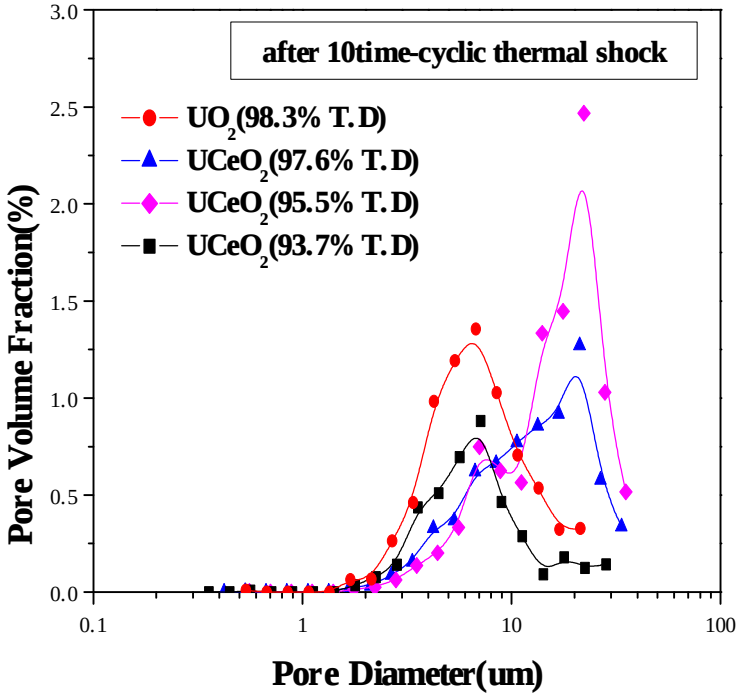
	10 time	30 time
UO_2 (98.3 %TD)		
UO_2-5wt% CeO_2 (97.6%TD)		
UO_2-5wt% CeO_2 (95.5%TD)		
UO_2-5wt% CeO_2 (93.7%TD)		

그림8. 반복열충격에 의한 균열형상 및 균열진전 형태 (1400℃, 10회 ~ 30회)



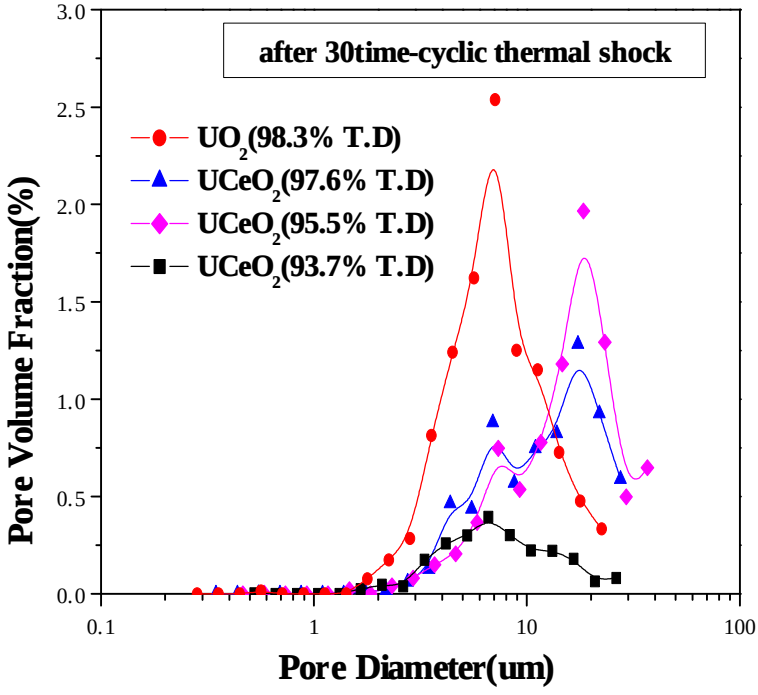


그림9. 반복열충격에 의한 기공 크기분포의변화 (1400℃ 10회, 30회)

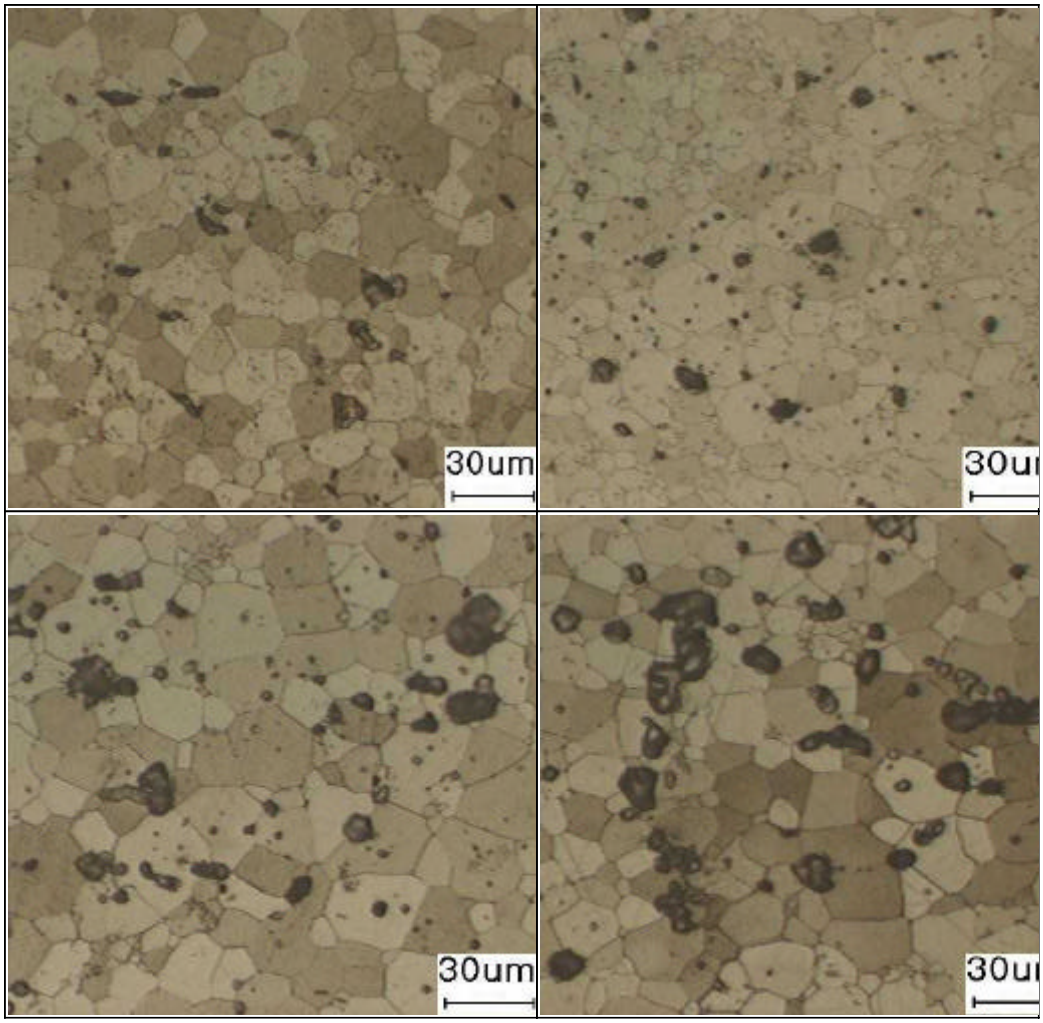


그림10. 반복열충격에 의한 기공의 크기 및 형상변화 (1400℃, 10회)
a) UO_2(98.3%TD), b) UO_2-5wt%CeO_2(97.6%TD)
c) UO_2-5wt%CeO_2(95.5%TD), d)UO_2-5wt%CeO_2(93.7%TD)