

2002 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

## UO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 소결체의 크립거동

### Creep Behavior of UO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Sintered Pellet

나상호, 김시형, 이상철, 이영우, 손동성

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

#### 요 약

혼합산화물인 UO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 펠렛의 CeO<sub>2</sub> 함량(3.25 및 5wt%), 밀도(95~98%T.D.), 결정립크기(7~36 $\mu$ m) 그리고 dopant 첨가량(SiO<sub>2</sub> ; 0.005wt%, Li<sub>2</sub>O ; 0.1wt%) 에 따른 크립변형거동을 조사하였다. 응력지수, n 은 응력에 따라 두 개의값으로 나타났다. 하나는 저응력 구간에서 n=0.97~2.26 이며, 다른 하나는 고응력 구간에서 n=3.40~8.90 이었다. 전자인 경우 크립거동은 확산기구에 의해 율속되며, 후자인 경우에는 전위이동기구에 의해 율속되는 것으로 나타났다. UO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 소결체에 대한 크립활성화에너지는 CeO<sub>2</sub> 함량이 증가할수록 증가하는 것으로 관찰되었다.

#### Abstract

The effect of CeO<sub>2</sub> contents(3.25 and 5wt%), density(95~98%T.D.), grain size(7~36 $\mu$ m) and dopants addition (SiO<sub>2</sub> ;0.005wt%, Li<sub>2</sub>O ; 0.1wt%) on the creep behavior of UO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> sintered pellet has been investigated. Stress exponent, n, derived from the stress-creep rate relationship shows two values depending on the stress applied. One is n=0.97~2.26 in the lower stress region, and the other is 3.40~8.90 in the higher stress region in these experimental ranges. It can be noted that the former is controlled by diffusion process, and the latter is controlled by dislocation motion mechanism. The activation energy for creep increased as the CeO<sub>2</sub> contents increased.

#### 1. 서 론

원자로 가동중 원자로내의 산화물 핵연료는 다양한 열생성과 연료내에서의 핵분열생성물의 축적 등으로 내부응력이 생성된다. 이러한 응력의 존재는 연료봉을 취화시켜 균열을 생성시키거나 소성변형을 야기시킨다. 일반적으로 세라믹재료는 순간적인 소성이 거의 없으므로 대부분의 소성변형은 고온에서 크립을 통하여 일어난다. 이러한 이유로 많은 크립연구가 산화물 핵연료를 대상으로 수행되어 왔다. 산화물 핵연료중에서 이산화 우라늄은 단일연료 및 혼합연료(mixed oxide)로 현재 원자력 발전용으로 가장 많이 사용되고 있다.

일반적으로 다결정 산화물 핵연료의 크립변형은 일반적으로 확산, 전위이동 그리고 입계활주에 기인되는 복잡한 과정으로 일어난다.  $0.5 T_m$ ( $T_m$  ; 용융점)이상의 온도에서 작동되는 이러한 열적으로 활성화된 이러한 복잡한 과정들은 재료의 전체적인 변형에 동시에 기여한다.

산화물연료의 크립거동에서 대부분의 실험데이터는 다음과 같은 Arrhenius 식으로 나타낼 수 있다.

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp(-Q/RT)$$

여기서  $\dot{\epsilon}$  은 크립속도, A 는 미세구조에 결정되는 재료변수,  $\sigma$  는 응력, n 은 응력지수, Q 는 활성화에너지, R 은 기체상수 그리고 T 는 절대온도이다.

크립거동은 일반적으로 응력지수, n 값에 따라 크게 2개로 분류된다. 즉 n 값이 1~2 인 경우, 크립거동은 확산기구에 의해 율속되며, n 값이 4~5인 경우, 크립거동은 전위이동기구에 의해 율속된다. 일반적으로 산화물 핵연료의 크립특성은 O/M 비, 밀도, 결정립 크기, 시험온도, 작용응력 그리고 첨가제 등의 변수에 영향을 받으며, 이러한 변수의 변화는 크립의 율속기구에 관여하게 되어 기계적 변형거동을 크게 변화시킨다[1-7].

본 실험에서는, 경수로용 혼합산화물 [(U,Pu)O<sub>2</sub>] 대신에 이와 고온 열적 성질이 유사한 모의 혼합산화물인 (U,Ce)O<sub>2</sub> 를 사용하여, CeO<sub>2</sub> 함유량, 밀도, 결정립 크기, 그리고 dopant 가 크립특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 크립시험온도 및 작용응력을 변화시켜 (U,Ce)O<sub>2</sub> 의 크립거동을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 1) 시료준비

시료는 ex-DC 감손 UO<sub>2</sub> 분말에 CeO<sub>2</sub> 함량을 변화(3.25wt% 와 5wt%)시켰으며, dopant 로 SiO<sub>2</sub>(0.005wt%)와 Li<sub>2</sub>O(0.1wt%)을 첨가혼합한 후, batch-type attrition mill 방법을 사용하여 미분쇄, 균질화시켰다. 성형체는 uniaxial compacting press 를 사용하여 제조하였으며, 제조된 성형체는 수소분위기하에서 1973K 에서 4 시간 소결하였다.

## 2) 실험방법

상기 조건에서 제조된 소결체를 압축크립시험기(Unitherm TM 9607, Anter Corp.)를 이용하여 수소분위기하에서 온도(1773-1973K) 에서 응력(4-90MPa) 을 변화시켜 정상상태 크립변형속도를 구하였다. 압축크립시험은 원자로 가동조건하에서 핵분열생성물 팽창과 열팽창차이가 피복관과 연료의 역제력에 반하는 반경방향의 응력성분을 초래하므로 이와 가장 모사한 시험조건이다. 각각의 시험에서 정상상태 크립변형속도,  $\dot{\epsilon}$ , 는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

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

여기서  $L$  은 초기 시료길이,  $\Delta L$  은  $t$  시간 이후의 시료길이 변화, 그리고  $t$  는 시험시간이다.

## 3. 결과 및 토의

### 1) CeO<sub>2</sub> 함량에 따른 크립거동

그림 1에 밀도와 결정립크기가 대략 유사한 UO<sub>2</sub>(95.3%T.D., 8 $\mu$ m) 와 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> (95.2%T.D., 7 $\mu$ m) 소결체를 온도(1773K, 1973K)와 응력변화에 따른 정상상태 크립변형속도를 구하였다. 그림에서 보는 바와 같이 크립시험온도 1773K 에서는 UO<sub>2</sub> 및 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 모두 유사한 크립변형속도를 보이는 반면에 1973K 에서는 UO<sub>2</sub>-5wt% 시료의 크립변형속도가 UO<sub>2</sub> 의 것보다 크게 나타났다. 크립시험온도 1773K에서, 천이응력,  $\sigma_t$  는 UO<sub>2</sub> 와 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 시료에서 각각 33.0MPa 와 35.3MPa 로 나타났으며, 천이응력 이하의 응력구간에서 응력지수,  $n$  값 각각 1.53 과 1.25 로 계산되었으며, 천이응력 이상의 응력구간에서  $n$  값은 각각 3.67 과 3.41 로 나타났다. 반면에 크립시험온도 1973K 인 경우, UO<sub>2</sub> 와 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 의 저응력구간에서의  $n$  값은 각각 1.25 와 1.29 로 계산되었다. 결과적으로 CeO<sub>2</sub> 첨가량 유무에 관계없이  $\sigma_t$  미만의 응력구간에서의 크립거동은 확산기구에 의해, 그리고  $\sigma_t$  이상의 응력구간에서의 크립거동은 전위이동기구에 의해 율속되는 것으로 사료된다. 또한 1773K 보다는 1973K, 즉 시험온도가 높아질수록 크립거동은 뚜렷하게 확산기구에 의해 율속되는 것으로 사료된다.

그림 2에 밀도와 결정립크기가 대략 유사한 UO<sub>2</sub>-3.25wt%CeO<sub>2</sub>(98.2%T.D., 7 $\mu$ m) 와 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> (98.3%T.D., 8 $\mu$ m) 소결체를 온도(1773K, 1973K)와 응력변화에 따른 정상상태 크립변형속도를 구하였다. 그림에서 보는 바와 같이 크립시험온도에 관계없이 유사한 크립변형속도 경향을 보여주며, 또한 CeO<sub>2</sub> 첨가량이 증가하는 경우 정상상태 크립변형속도는 증가하는 경향을 보여준다. 크립시험온도 1773K에서, 천이응력,  $\sigma_t$  는 UO<sub>2</sub>-3.25wt%CeO<sub>2</sub> 와 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 시료에서 각각

76.6MPa 와 61.6MPa 로 나타났으며, 천이응력 이하의 응력구간에서 응력지수,  $n$  는 각각 2.42 와 1.47 로 계산되었으며, 천이응력 이상의 응력구간에서  $n$  값은 각각 5.93 과 6.18 로 나타났다. 반면에 크립시험온도 1973K 인 경우,  $UO_2-3.25wt\%CeO_2$  와  $UO_2-5wt\%CeO_2$  의 저응력구간에서의  $n$  값은 각각 0.97 과 0.98, 그리고 고응력구간에서의  $n$  값은  $UO_2-3.25wt\%CeO_2$  인 경우 5.61 로 계산되었다. 결과적으로  $CeO_2$  첨가량이 증가하는 경우 정상상태 크립변형속도는 증가하고 천이응력은 감소하는 경향을 보여준다. 또한  $\sigma_t$  미만의 응력구간에서의 크립거동은 확산기구에 의해, 그리고  $\sigma_t$  이상의 응력구간에서의 크립거동은 전위이동기구에 의해 가속되는 것으로 사료된다. 또한 1773K 보다는 1973K, 즉 시험온도가 높아질수록  $n$  값이 1에 접근하는 경향으로부터 크립거동은 뚜렷하게 확산기구에 의해 가속되는 것으로 사료된다

## 2) $CeO_2$ 함량에 따른 크립 활성화에너지

그림 3에  $CeO_2$  함량 그리고 응력지수,  $n$  값에 따른 크립활성화에너지를 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이  $CeO_2$  함량이 증가할수록 확산크립이 가속기구인 구간에서의 크립활성화에너지는 증가하는 경향을 보여준다. 또한  $UO_2$  경우에서와 같이 크립활성화에너지는 크립 가속기구가 확산크립보다는 전위크립에서 더 크게 나타났다.

## 3) 밀도변화에 따른 크립거동

그림 4 는 크립시험온도 1773K 에서 결정립크기가 유사한  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체의 소결밀도(95.2 와 98.3%T.D.)변화에 따른 정상상태 크립변형속도를 응력의 함수로 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 동일 응력조건하에서 밀도가 증가할 때 정상상태 크립변형속도는 감소하는 경향을 보여주는 반면에 천이응력,  $\sigma_t$  는 증가하는 경향을 보여준다( $\sigma_t(95.2\%T.D.) = 35.3MPa$ ,  $\sigma_t(98.3\%T.D.) = 61.6MPa$ ). 한편, 95.2%T.D. 와 98.3%T.D.에서  $n$  값은,  $\sigma_t$  미만의 응력구간에서는 각각 1.25 와 1.47,  $\sigma_t$  이상의 응력구간에서는 각각 3.41 과 6.18 로 계산되었다. 결과적으로 밀도가 낮을수록 저응력구간에서는 확산크립에 의한 거동이, 그리고 밀도가 높을수록 고응력구간에서는 전위크립에 의한 크립거동이 뚜렷하게 나타나는 경향을 보여준다.

## 4) 결정립 크기에 따른 크립거동

결정립 크기가 크립거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여  $UO_2-(3.25 \& 5)wt\%CeO_2$  에 결정립 성장촉진제인  $Li_2O$ 를 0.1wt% 첨가하여 크립거동을 조사하였다.

그림 5는 결정립 크기가 크립거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여  $UO_2-3.25wt\% CeO_2$

(98.2%T.D., 7 $\mu$ m) 와 UO<sub>2</sub>-3.25wt% CeO<sub>2</sub>-0.1wt%Li<sub>2</sub>O(95.8%T.D., 36 $\mu$ m)를 크립시험 온도 1973K 에서 응력변화에 따른 정상상태 크립변형속도를 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 고응력 구간에서 결정립 크기가 클수록 크립변형속도는 증가하는 경향을 보여준다.

그림 6은 결정립 크기가 크립거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여 UO<sub>2</sub>-5wt% CeO<sub>2</sub> (98.3%T.D., 8 $\mu$ m) 와 UO<sub>2</sub>-5wt% CeO<sub>2</sub>-0.1wt%Li<sub>2</sub>O(97.8%T.D., 30 $\mu$ m)를 크립시험 온도 1773K 에서 응력변화에 따른 정상상태 크립변형속도를 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 결정립 크기가 클수록  $\sigma_t$  는 감소하는 경향을 보여준다(8 $\mu$ m ;  $\sigma_t$ =61.6MPa, 30 $\mu$ m ;  $\sigma_t$ =45.6MPa). 또한 결정립 크기가 클수록  $\sigma_t$  미만의 응력구간에서는 크립변형속도는 감소하는 경향을 보여주는 반면에  $\sigma_t$  이상의 응력구간에서는 결정립 크기가 클수록 크립변형속도는 증가하는 경향을 보여준다. 이러한 경향은 위의 UO<sub>2</sub>-3.25wt% 의 경우에서도 나타났으며, Seltzer 등[8]의 결과에서도 보여준다. 그렇지만 결정립 크기가 증가하여도  $\sigma_t$  이하의 응력구간에서는 확산기구(8 $\mu$ m ; n=1.47, 30 $\mu$ m ; n=1.99)에 의한 크립거동이, 그리고  $\sigma_t$  이상의 응력구간에서는 전위이동기구(8 $\mu$ m ; n=6.18, 30 $\mu$ m ; n=8.90)에 의한 크립거동이 율속될 것으로 보여진다.

일반적으로 확산기구에 의한 크립거동은 결정립크기에 따라 Nabarro-Herring 크립( $\dot{\epsilon} \propto d^{-2}$ ) 이나 Coble 크립( $\dot{\epsilon} \propto d^{-3}$ )으로 분류된다. UO<sub>2</sub>-3.25wt%CeO<sub>2</sub> 의 저응력구간에서 결정립 크기에 따른 크립변형속도를 측정된 결과, 그 기울기가 -1.3 으로 나타났으며(그림 7 참조), 이는 본 실험의 결정립 크기구간에서의 확산거동은 주로 Nabarro-Herring 크립기구에 의해 율속되는 것으로 사료된다.

##### 5) SiO<sub>2</sub> 첨가에 따른 크립거동

SiO<sub>2</sub> 첨가에 따른 크립거동을 조사하기 위하여 UO<sub>2</sub>-3.25wt%CeO<sub>2</sub> 와 UO<sub>2</sub>-3.25wt% CeO<sub>2</sub>-0.1wt%Li<sub>2</sub>O 에 SiO<sub>2</sub>를 0.005wt% 첨가하였다(전자인 경우 ; 97.2%T.D., 9 $\mu$ m, 후자인 경우 ; 95.8%T.D., 23 $\mu$ m). 그림 8 에서 보는 바와 같이 UO<sub>2</sub>-3.25wt%CeO<sub>2</sub> 에 SiO<sub>2</sub>를 첨가한 경우 크립변형속도는 증가하지만,  $\sigma_t$  는 감소하는 경향을 보여준다(UO<sub>2</sub>-3.25wt%CeO<sub>2</sub> ; 76.6MPa, UO<sub>2</sub>-3.25wt%CeO<sub>2</sub>-0.1wt% Li<sub>2</sub>O ; 60.8MPa). 또한 Li<sub>2</sub>O를 첨가하여 결정립 크기를 크게 한 경우에도 SiO<sub>2</sub>를 첨가하게 되면 크립변형속도는 증가하는 경향을 보여준다. Armstrong 과 Irvine[9]은 순수 UO<sub>2</sub> 에 SiO<sub>2</sub> 를 첨가할 경우 SiO<sub>2</sub> 는 UO<sub>2</sub> 에 불용성으로 glassy phase 로 존재하며 이러한 phase 는 주로 입계에 위치하여 입계이동을 용이하게 하여 정상상태 크립변형속도가 증가한다고 보고하였다. 마찬가지로 UO<sub>2</sub>-3.25wt%CeO<sub>2</sub>- 0.005wt% SiO<sub>2</sub> 에서도 SiO<sub>2</sub> 는 glassy phase 로 입

계에 존재하여 입계이동 및 입계활주가  $\text{UO}_2\text{-3.25wt\%CeO}_2$  에 비해 더 용이하게 되어 정상상태 크립변형속도가 증가하는 것으로 사료된다. 그렇지만  $\sigma_t$  미만의 응력구간에서는 확산기구 ( $n=2.26\text{-}2.42$ )에 의한 크립거동이,  $\sigma_t$  이상의 응력구간에서는 전위이동( $n=5.56\text{-}5.93$ )에 의한 크립 거동이 유효할 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

ex-DC  $\text{UO}_2$  분말에  $\text{CeO}_2$  함량 및 dopant를 첨가하여 소결밀도 및 결정립 크기에 따른 크립변형속도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1)  $\text{CeO}_2$  함량, 밀도, 결정립 크기 변화에 따른 응력지수,  $n$  값을 계산한 결과 응력구간에 따라 대략 2 개의 값으로 나타났다. 즉 저응력 구간에서  $n=0.97\text{-}2.26$ , 그리고 고응력 구간에서  $n=3.40\text{-}8.90$  으로 나타났다.
- 2)  $\text{CeO}_2$  함량 및 소결밀도가 증가할수록 정상상태 크립변형속도는 감소하였다. 반면에  $\text{SiO}_2$ 를 첨가한 경우 정상상태 크립변형속도는 증가하는 경향으로 나타났다.
- 3)  $\text{CeO}_2$  함량이 증가할수록 크립활성화에너지는 증가하는 것으로 나타났다.
- 4)  $\text{UO}_2\text{-3.25wt\% CeO}_2$  의 저응력 구간에서 결정립 크기에 따른 크립변형속도를 측정한 결과 그 기울기가 약  $-1.3$  으로 나타났다.

#### Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

#### 참고 문헌

- [1] P.E. Bohaboy, R.R. Asamato and A.E. Conti, GEAP-10054(1969)
- [2] F.A. Mohamed and M.S. Soliman, Mater. Sci. Engng., 53(1982)185
- [3] M.S. Seltzer, A.H. Clauer and B.A. Wilcox, J. Nucl. Mater., 44(1972)331
- [4] B. Burton and G.L. Reynolds, Acta Metall., 21(1973)1073
- [5] T.E. Chung and T.J. Davies, Acta Metall., 27(1979)627
- [6] R.A. Wolfe and S.I. Kaufman, WAPD-TM-587(1967)
- [7] W.R. Cannon and T.G. Langdon, J. Nucl. Mater., 82(1979)22

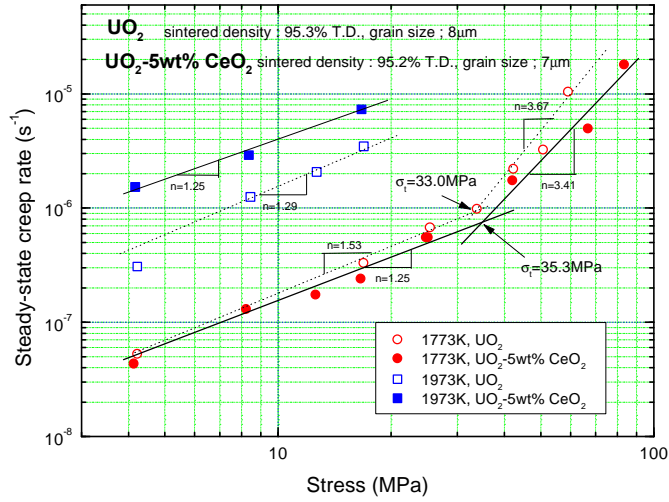


그림 1  $\text{UO}_2$  및  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$  의 응력에 따른 크립변형속도 (밀도 ;  $\sim 95\%$ T.D., 결정립크기 ;  $7\sim 8\mu\text{m}$ )

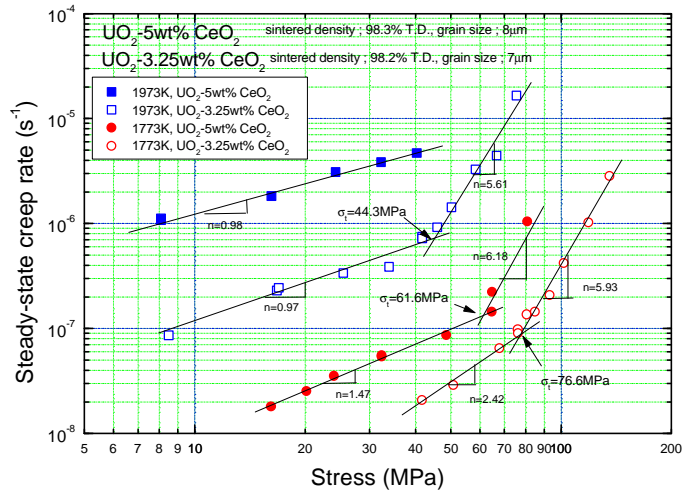


그림 2  $\text{UO}_2\text{-3.25wt\%CeO}_2$  및  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$  의 응력에 따른 크립변형속도 (밀도 ;  $\sim 98\%$ T.D., 결정립크기 ;  $7\sim 8\mu\text{m}$ )

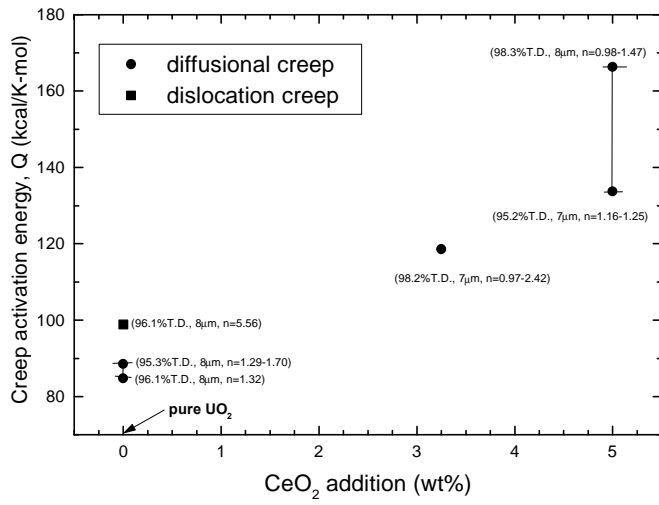


그림 3. CeO<sub>2</sub> 함량에 따른 크립 활성화에너지

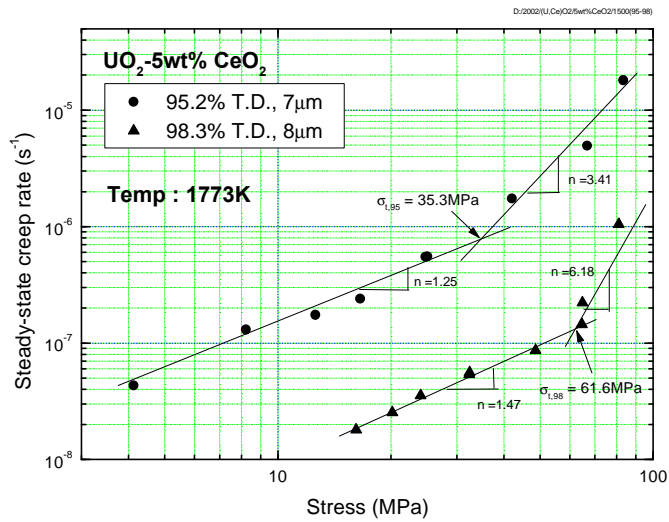


그림 4. UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub>에서 밀도변화에 따른 크립거동



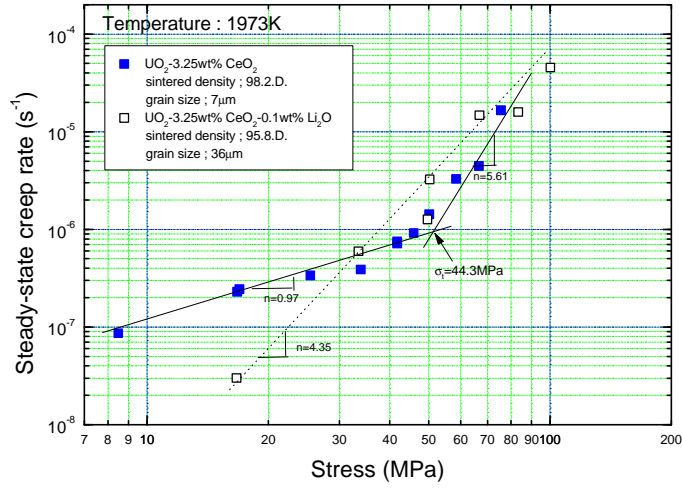


그림 5.  $UO_2-3.25wt\%CeO_2$ 에서 결정립 크기에 따른 크립거동

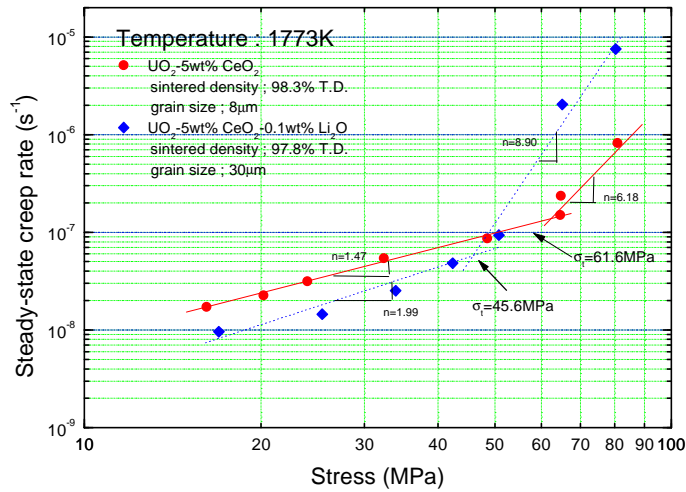


그림 6.  $UO_2-5wt\%CeO_2$ 에서  $Li_2O$  첨가에 따른 크립거동

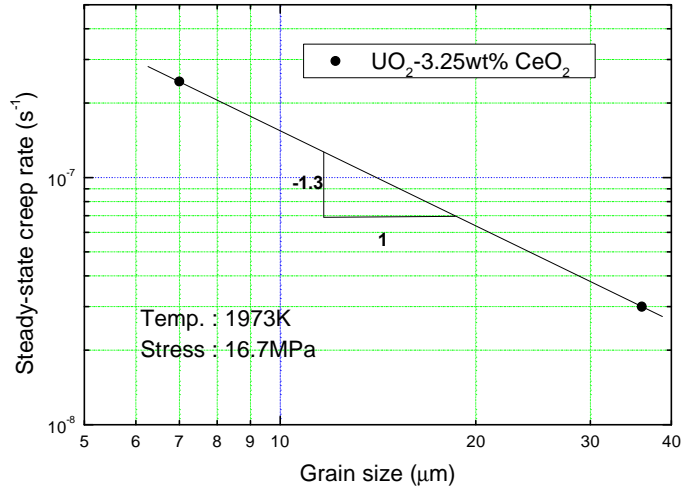


그림 7. 결정립크기에 따른 크립변형속도( $UO_2-3.25wt\%CeO_2$ )

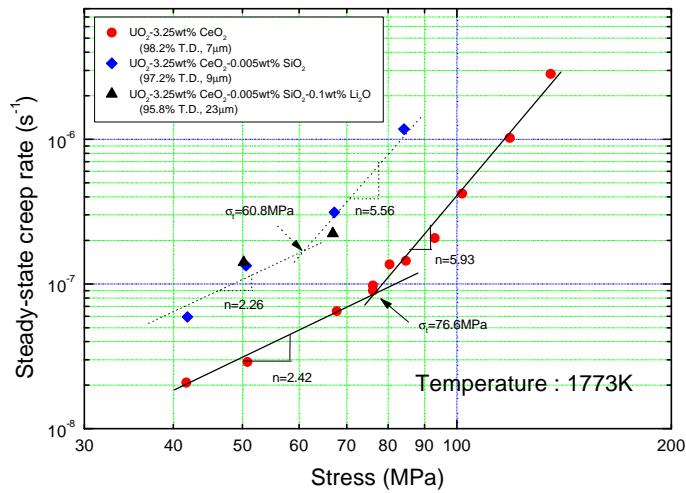


그림 8.  $SiO_2$  첨가에 따른  $UO_2-3.25wt\%$  의 크립거동