

## 기공율에 따른 $UO_2-5wt\%CeO_2$ 소결체의 열적/기계적 특성

### Effect of Porosity on The Thermo-Mechanical Properties of $UO_2-5wt\%CeO_2$ Pellets

이상철, 이흥림, 정창용\*, 이영우\*

연세대학교 세라믹공학과

\*한국 원자력 연구소

#### 요 약

$UO_2-5wt\%CeO_2$ 에 기공형성제인 AZB 분말을 각각 0.3, 0.5, 0.7, 1.0wt% 첨가하여 1700°C/4hr 환원 소결한 소결체의 기공율에 따른 열충격 특성 및 열적/기계적 특성 변화를 비교 관찰하였다. AZB 0.3~1.0wt% 첨가에 따른  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체의 밀도는 이론밀도의 97.6 ~ 93.7% 이며, 기공율은 2.4 ~ 6.3% 이었다. 기공율 변화와 열충격 온도차( $\Delta T$ )에 따른 파괴 물성값[경도(Hv), 파괴인성( $K_{Ic}$ ), 파괴표면에너지(G)]의 변화가 관찰되지 않았으며, 소결체의 기공율 변화에 의한 파괴강도 값의 변화를 나타내지 않았다. 낮은 온도영역(80 ~ 150°C)에서 소결체는 AZB 첨가에 의한 기공율의 증가로 임계열충격 온도차( $\Delta T_c$ )값이 다소 향상되었다.

#### Abstract

The thermal shock behavior and the thermo-mechanical properties of the pellets were evaluated and compared in terms of the various porosity for  $UO_2-5wt\%CeO_2$  pellets with different porosity prepared by adding 0.3, 0.5, 0.7 and 1.0wt% of AZB poreformer to  $UO_2-5wt\%CeO_2$  and sintering at 1700°C in reducing atmosphere for 4h. The sintered pellets showed that in the range of 97.6 ~ 93.7% sintered density and 2.4 ~ 6.3% porosity, the fracture properties(Hv,  $K_{Ic}$ , G) were not changed by porosity and thermal shock temperature difference ( $\Delta T$ ). The fracture strength was not affected by the porosity change and the critical thermal shock temperature difference( $\Delta T_c$ ) of the pellets were increase for pellets with higher porosity by AZB addition in the low temperature range (80~150°C).

## 1. 서론

원자로용 핵연료로 사용되는  $UO_2$  핵연료 소결체 및  $UO_2$ 에  $PuO_2$ 를 첨가한 혼합 핵연료 소결체는 밀도, 기공율, 결정립 크기 등의 미세구조 변화에 따라 여러가지 다양한 특성을 나타내며, 이러한 특성은 핵연료의 성능에 큰 영향을 미친다. 핵연료 소결체의 미세구조는 핵연료가 원자로에서 조사될 때의 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  $K = (0.117 \times 2.65 \times 10^{-4}T) + 2.14 \times 10^{-3} \times (T+273)^3$  ( $W/m^\circ C$ )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,  $UO_2$  단일 핵연료 및 혼합 핵연료 소결체에서 이러한 인자들의 변화에 따른 열적/기계적 특성변화에 대한 연구가 필요하다. 특히  $UO_2$ 에  $PuO_2$ 를 첨가한 혼합핵연료 소결체는  $UO_2$  핵연료 소결체에 비해, 낮은 소결 밀도, 결정립 성장의 둔화 및 소결체내 Pu의 불균질한 분포등의 문제[4]가 발생하므로, 소결 공정 변화 및 소결 조제를 이용한 소결체의 제조에 대한 연구가 진행되고 있으며, 이 경우 소결체의 미세구조 변화에 따른 소결체의 열충격 거동과 이에 따른 열적, 기계적 특성에 대한 연구도 병행되어야 할 것이다. 본 연구에서는  $UO_2$ 에  $PuO_2$ 와 고온 물리 화학적인 성질이 유사한  $CeO_2$ 를 첨가하고, 여기에 AZB를 혼합하여 기공율을 달리하는 모의 혼합 핵연료 소결체를 제조한 후, 기공율 및 pore의 분포에 따른 소결체의 열적/기계적 특성 변화를 관찰하였다. 소결체에 대해 다양한 조건에서 열충격을 실시한 후, 소결체에 나타나는 균열의 생성 및 전파 형태, 파괴인성, 파괴표면 에너지값의 측정을 통해 열충격 거동 및 열적 특성을 분석하고, 기공율 변화에 따른 파괴강도, 임계 열충격 온도차를 측정하여 소결체의 기계적 특성을 분석함으로써, 기공율이 모의 혼합핵연료 소결체에 미치는 열적/기계적 특성에 대해 비교 분석하였다.

## 2. 실험방법

### (1) 시편제조

IDR공정으로 제조된 평균입자크기  $2.24\mu m$ , 비표면적  $2.27m^2/g$ , O/U비 2.13인  $UO_2$  분

말에 평균입경 6.66 $\mu$ m인 CeO<sub>2</sub> 분말을 5wt% 첨가하고 여기에 AZB 분말을 0.3, 0.5, 0.7, 1.0wt% 첨가하여 3 ton/cm<sup>2</sup>로 성형한 후, 1700 $^{\circ}$ C에서 4시간동안 93%N<sub>2</sub>+7%H<sub>2</sub> 분위기에서 환원 소결하여 소결체를 제조하였다. AZB를 첨가하여 기공율을 변화시킨 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체의 밀도는 수침법(water immersion)으로 측정하였고, 기공율(porosity%)은 소결밀도를 이용한 다음식[5]을 이용하였다.

$$P = (1 - \rho / \rho_0) \times 100$$

P : 기공율(porosity %)     $\rho$  : 소결밀도 (g/cm<sup>3</sup>)     $\rho_0$  : 소결체의 이론밀도(g/cm<sup>3</sup>)

## (2) 열충격 거동 및 열충격 후 물성 측정

기공율을 달리하는 UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체의 열충격 실험은 열충격시 절단면에 작용되는 열응력을 최소화하기 위해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cement를 사용하여 2mm 두께의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dummy pellet을 2mm로 절단된 소결체 disk 양면에 접합시킨 다음[6], Thermal shock로를 이용하여 200~1400 $^{\circ}$ C 까지 200 $^{\circ}$ C 차이의 7조건으로 가열하여 각 설정 온도에서 30분간 유지 한 후, water bath에 떨어뜨려 급냉시키는 방법으로 실시했으며, 가열과 급냉시의 산화방지를 위해 불활성 가스인 N<sub>2</sub> 분위기에서 실시하였다. 열충격 후 시편 형태의 보존과 안정적인 물성 측정을 위해 시편을 mounting한 후 열충격에 따라 생성된 균열의 거시적인 형태를 관찰하였고, 경도(Hv) 및 파괴인성(K<sub>IC</sub>) 측정은 Micro hardness tester를 이용하여 500g의 하중으로 15초 동안 유지하여 생긴 압흔의 길이를 측정하여 산출하고, 이를 토대로 파괴 표면 에너지 값을 산출하였다. 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.

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

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

파괴 표면 에너지 값은 다음 식[8]으로 계산하였다.

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

( $\nu$ : 포와송비, K<sub>IC</sub> : 파괴 인성값, E : 영률 )

### (3) 소결체의 파괴 강도( $\sigma_f$ ) 및 임계열충격 온도차( $\Delta T_c$ ) 측정

기공율이 다른  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체를 두께 1mm의 disk형태로 절단한 후, 절단면을 #600의 sandpaper로 연삭하여 절단면의 균열 및 흠을 제거한 후, biaxial flexure technique을 적용하여 자체 제작한 Cup&Corn형 jig를 이용하여 crosshead speed 100  $\mu\text{m}/\text{min}$ 으로 다음 식[9]을 이용하여 산출하였다.

$$\sigma_f = \frac{3P}{2\pi h^2} \times \left\{ (1-\nu)b^2 - \frac{a^2}{2b^2} \times \frac{b^2}{d^2} + (1+\nu)\ln \frac{b}{a} \right\}$$

$\sigma_f$ : Fracture strength, P : Load at fracture (N),  $\nu$  : Poisson's ratio

d : specimen radius (mm), h : specimen height (mm)

a : Upper ring tool radius (mm), b : Lower supporting fixture radius (mm)

기공율을 달리하는  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체를 파괴강도 측정용 시편과 동일하게 가공한 후 80 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하여 각 설정 온도에서 30분간 유지한 후 water bath에 떨어뜨려 급냉 시킨 시편에 대한 파괴강도를 측정하여, 파괴강도값의 급격한 저하를 보이는 열충격 온도차를 관찰[10]하여 열충격 저항 parameter 인 임계 열충격 온도차( $\Delta T_c$ )를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### (1) AZB 첨가에 따른 $UO_2-5wt\%CeO_2$ 소결체의 밀도변화

**Fig.1**은  $UO_2-5wt\%CeO_2$ 에 AZB를 0.3, 0.5, 0.7, 1.0wt% 첨가함에 따라 나타나는 소결체의 밀도변화를 나타낸 것이다. Poreformer인 AZB의 첨가량이 증가함에 따라  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체는 97.6 ~ 93.7%의 상대밀도와 2.4 ~ 6.3%의 기공율을 나타내었다.

### (2) 기공율에 따른 $UO_2-5wt\%CeO_2$ 소결체의 열충격 거동 특성 변화

**Fig.2**는 기공율을 달리하는  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체의 열충격 온도차( $\Delta T$ )에 따른 경도값의 변화를 나타낸 것으로,  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체는 기공율의 변화와 열충격 온도차에도 불구하고 경도값의 큰 변화가 관찰되지 않았다.  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체의 열충격 온도차( $\Delta T$ )에 따른 파괴인성값의 변화도 **Fig.3**에 나타낸 바와 같이 기공율의 변화와 열충격 온도차에도 불구하고 큰 변화가 관찰되지 않았다. 소결체의 열충격 온도차( $\Delta T$ )에 따른 파괴 표면 에너지값은 **Fig.4**에 나타낸 바와 파괴 인성값과 유사한 경향을 나타내었다. **Fig.5**는 AZB를 첨가한  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체의 열충격 온도차( $\Delta T=1000$ )에 따른 균열의 전파형태를 나타내었는데, AZB 함량이 0.3 ~ 0.5% 인 경우 균열의 전파가 원주바깥에서 중심부 방향으로 직선적으로 일어났지만, 0.7%이상 첨가되었을 때는 균열의 전파가 원주를 횡단

(Cross)형태로 나타남을 알 수 있었다. AZB를 첨가한  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체의 열충격 후 ( $\Delta T=1000$ ) 비커스 Indenter에 의한 압흔 및 균열형상은 Fig.6에 나타내었는데, AZB 함량이 증가할수록 Indentation에 의한 균열의 전파가 pore에 의해 trap됨을 알 수 있었다. 이상의 결과에서  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체는 AZB 함량증가에 따른 밀도감소 및 기공율의 증가에 따라 열충격에 의한 균열 생성 및 전파의 증가(Fig.5)와 이로 인한 파괴 물성들(경도, 파괴인성, 파괴표면에너지)의 감소가 예상되었지만, Fig.6에서 나타난바와 같이 AZB 함량이 증가할수록 열충격에 의한 균열이 다수의 pore에 의해 trap되어, 균열의 진전이 억제됨으로써, 기공율의 변화와 열충격 온도차( $\Delta T$ )의 증가에도 불구하고 열충격에 의한 파괴 물성들의 큰 변화가 관찰되지 않은 것으로 생각할 수 있다.

(3) 기공율에 따른  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체의 파괴강도( $\sigma_f$ ) 및 임계열충격온도차( $\Delta T_c$ ) 특성  
AZB를 첨가하여 기공율을 달리한  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체의 굽힘 강도 값을 Fig.7에 나타내었는데,  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체는  $UO_2$  소결체에 비해 다소 낮은 값을 나타내었고, AZB 첨가에 의한 기공율의 변화에도 불구하고, 파괴강도 값은 비슷한 경향을 나타내었다. Fig.8은 AZB 첨가에 따른  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체의 임계 열충격 온도차를 나타낸 것으로, AZB를 첨가한  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체는  $UO_2$  와 AZB를 첨가하지 않은  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체에 비해 다소 높은 임계 열충격 온도차를 나타내었다. 여기에서  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체는 AZB 첨가에 의한 밀도감소와 기공율의 증가에도 불구하고 파괴강도값의 저하가 나타나지 않았는데, 이것은 앞서 나타난 열충격시에 따른 파괴 물성들(경도, 파괴인성, 파괴표면에너지)과 마찬가지로 pore에 의한 균열 진전의 억제에 의한 결과로 생각할 수 있다. 또한 이러한 특성은 임계 열충격 온도차( $\Delta T_c$ )를 통해서도 관찰되는데, AZB를 첨가한  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체는 낮은 온도영역(80 ~150 $^{\circ}C$ )에서는  $UO_2-5wt\%CeO_2$  소결체보다 다소 높은 열충격 저항성을 나타냄을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

$UO_2-5wt\%CeO_2$ 에 poreformer인 AZB 분말을 각각 0.3, 0.5, 0.7, 1.0wt% 첨가하여 3 ton/cm<sup>2</sup>로 성형한 후, 1700 $^{\circ}C$ 에서 4시간동안 93%N<sub>2</sub>+7%H<sub>2</sub> 분위기에서 환원 소결하여, 기공율을 달리하는 소결체의 열충격 특성 및 소결체의 열적/기계적 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1)  $UO_2-5wt\%CeO_2$ 에 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 기공율의 변화와 열충격 온도차( $\Delta T$ )에 따라 파괴 물성값[경

도(Hv), 파괴인성( $K_{IC}$ ), 파괴표면에너지(G)]등의 변화가 관찰되지 않았다.

(3)  $UO_2$ -5wt%CeO<sub>2</sub> 소결체는 AZB 첨가에 의한 기공율의 변화에도 불구하고, 첨가하지 않은 소결체와 비슷한 파괴강도 값을 나타내었으며, 낮은 온도영역(80 ~150°C)에서는 AZB 첨가에 의한 기공율의 증가로 첨가하지 않은 소결체보다 임계 열충격 온도차( $\Delta T_c$ )값이 다소 향상되었다.

#### ♣ 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] M.Oguma, J. Nucl. Mater., 127, (1986) 67.
- [7] B.R.Lawn and E.R.Fuller, J. Mater. Sci., 10, (1975) 2016-2024.
- [8] P.S.Maiya, J. Nucl. Mater., 40 (1971) 57.
- [9] Giovan, M.N., sines, G.: ibid., 62, 510 (1979)
- [10] J.H.Schneibel et al., T. Am. Ceram. Soc., 81(7), 1888-1892 (1998)

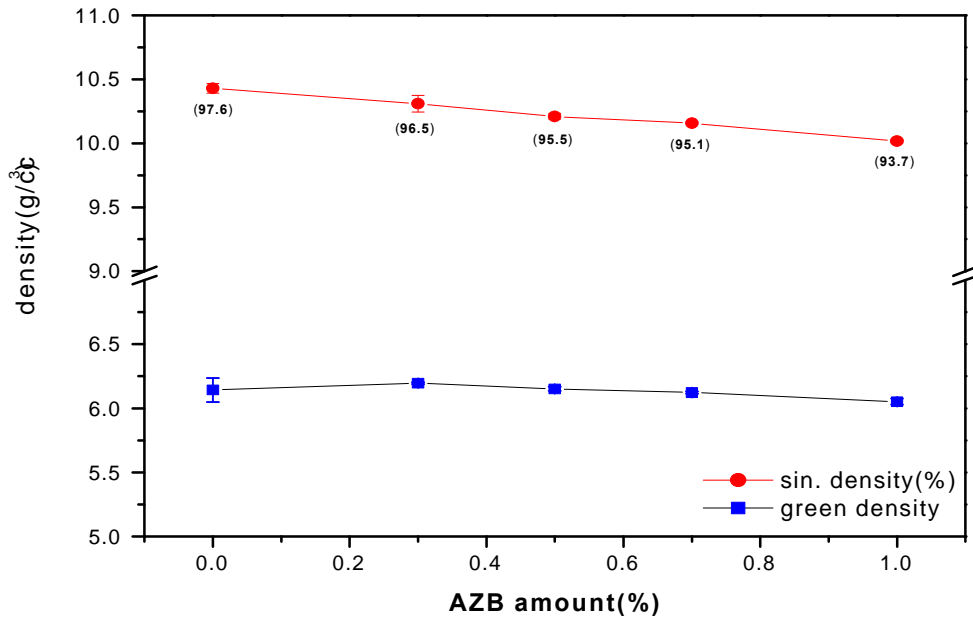


Fig.1. Variation of sintered density for  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  pellets with the addition of AZB.

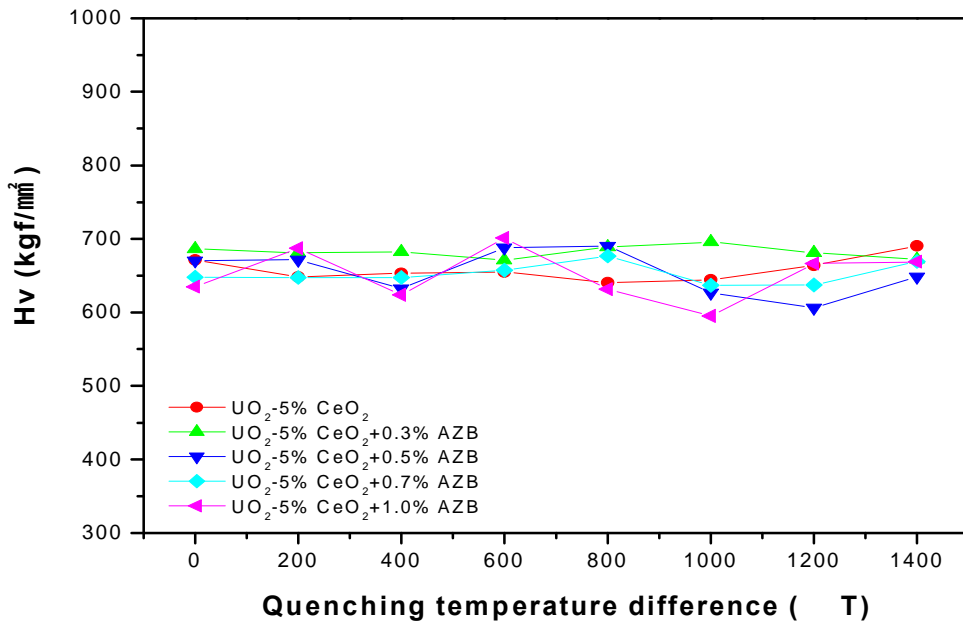


Fig.2. Change of Vickers hardness for AZB-doped  $\text{UO}_2$ -5wt% $\text{CeO}_2$  pellets subjected to thermal shock at various  $\Delta T$ .

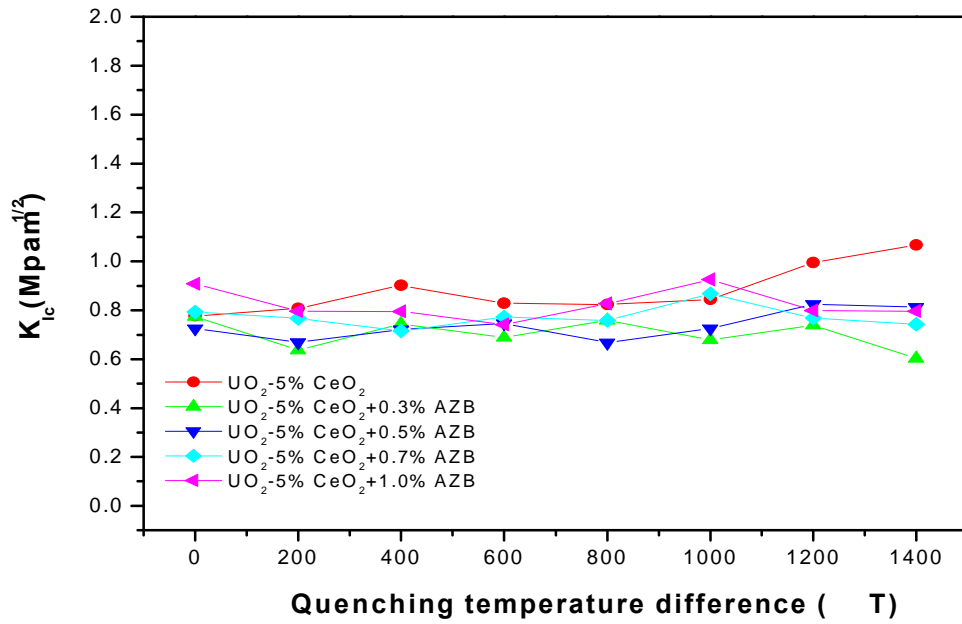


Fig.3. Change of Fracture toughness for AZB-doped UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> pellets subjected to thermal shock at various  $\Delta T$ .

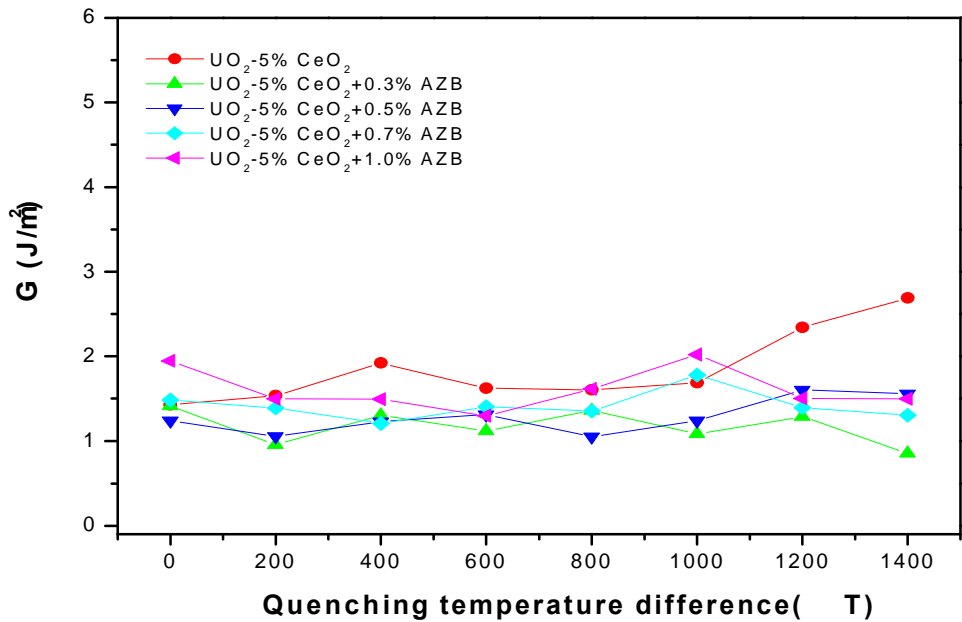


Fig.4. Change of Fracture surface Energy for AZB-doped UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> pellets subjected to thermal shock at various  $\Delta T$ .



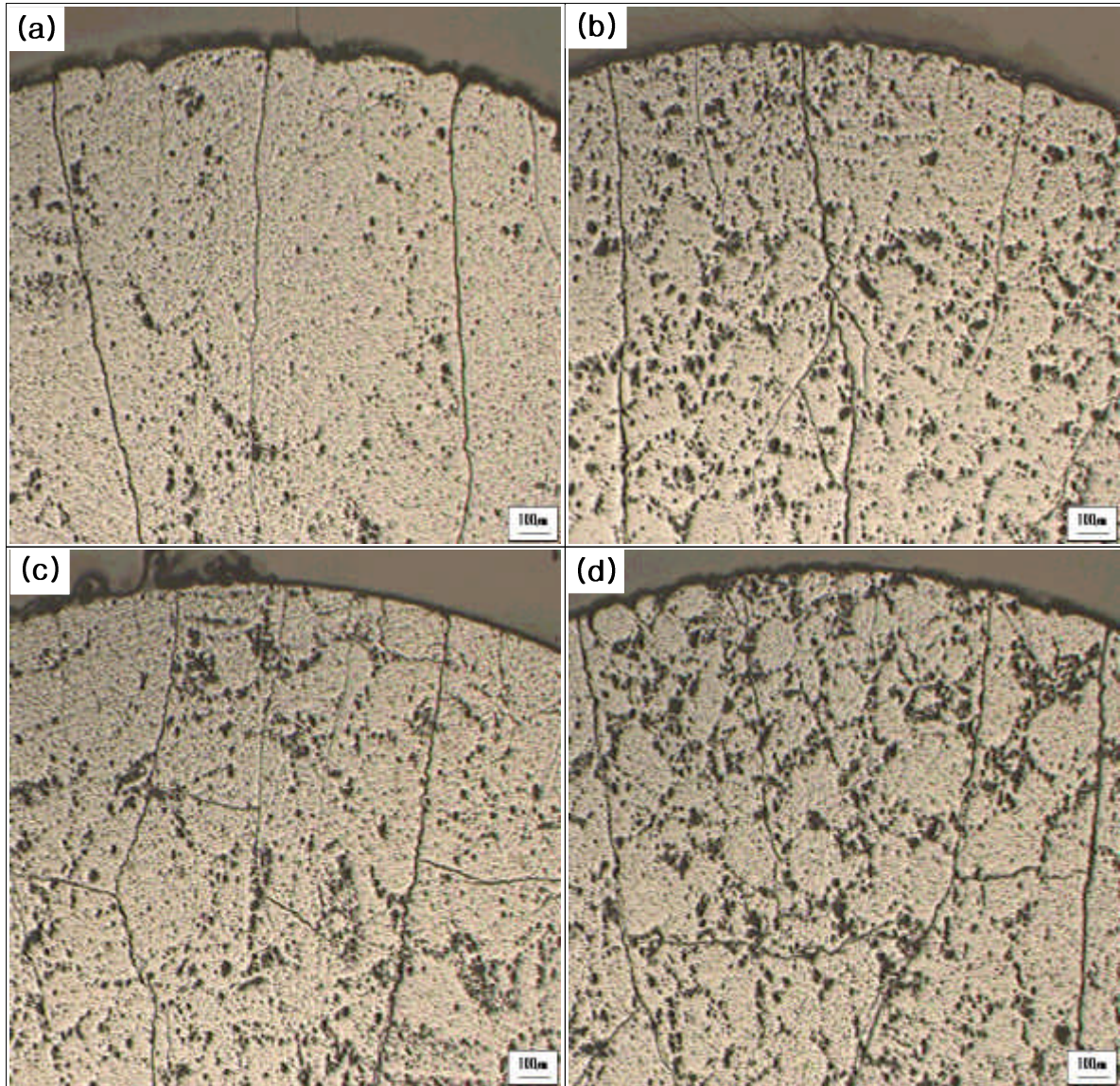


Fig.5. Influence of thermal shock temperature difference( $\Delta T$ ) on crack Patterns of AZB-doped  $UO_2-5wt\%CeO_2$  pellets at  $\Delta T$  1000

(a) AZB 0.3wt% +  $UO_2-5wt\%CeO_2$ , (b) AZB 0.5wt% +  $UO_2-5wt\%CeO_2$

(c) AZB 0.7wt%+  $UO_2-5wt\%CeO_2$ , (d) AZB 1.0wt% +  $UO_2-5wt\%CeO_2$

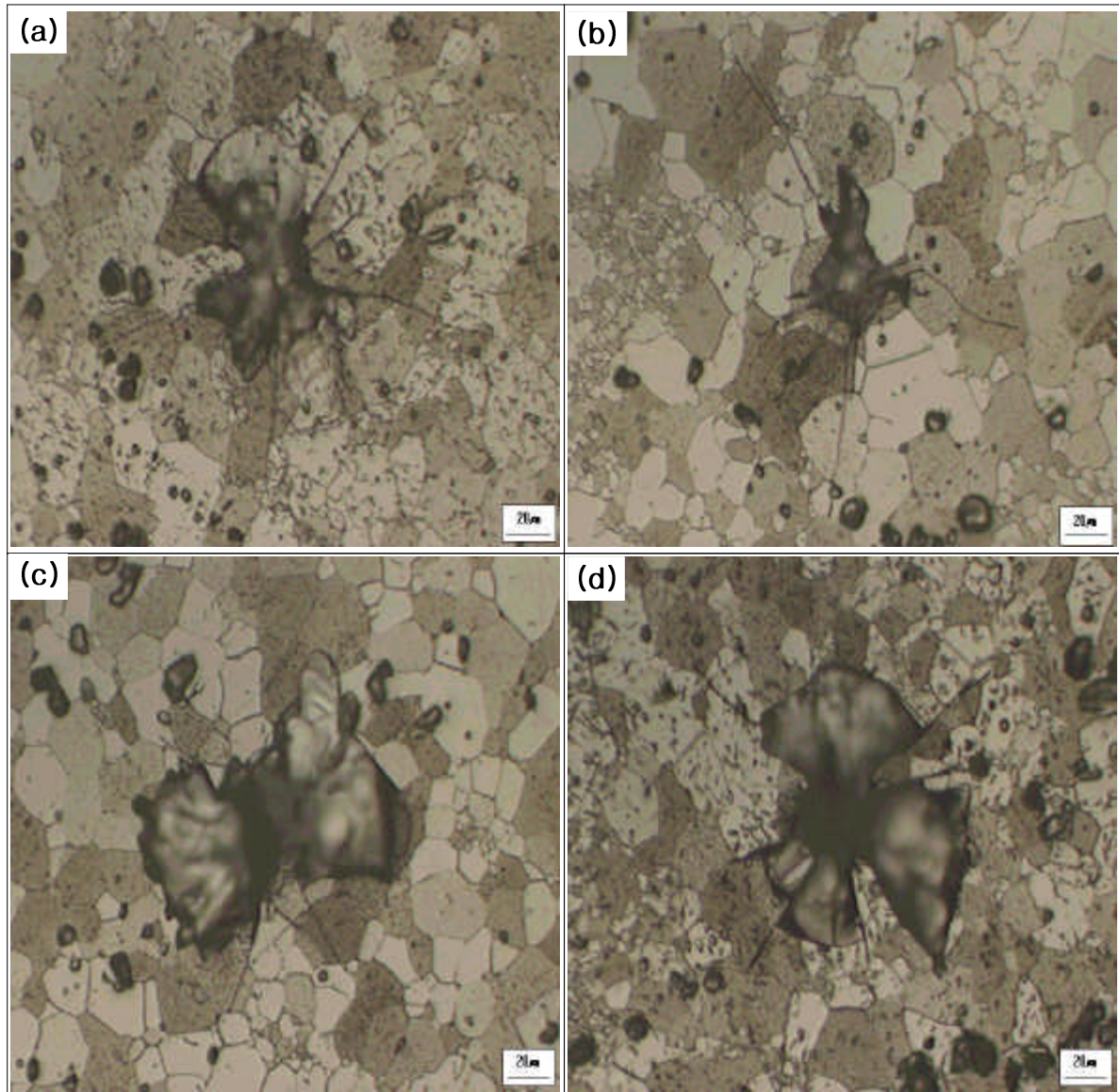


Fig. 6. Vickers indentation and crack propagation patterns of AZB-doped  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$  pellets subjected to thermal shock at  $\Delta T$  1000.  
(a) AZB 0.3wt% +  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ , (b) AZB 0.5wt% +  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$   
(c) AZB 0.7wt%+  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$ , (d) AZB 1.0wt% +  $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2$

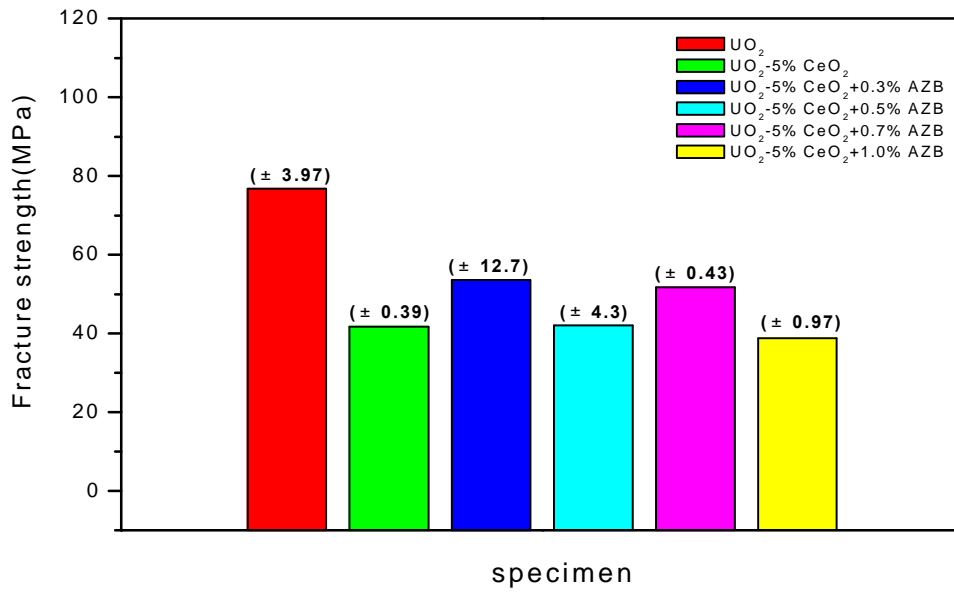


Fig.7. Fracture strength of AZB-doped UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> pellets.

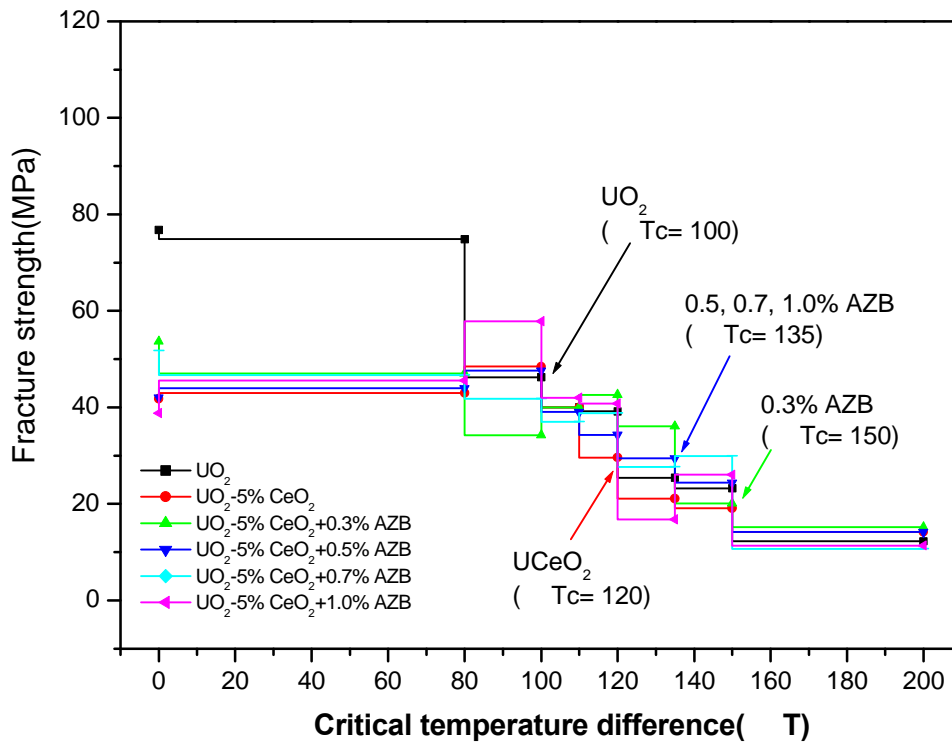


Fig.8. Critical thermal shock temperature difference ( $\Delta T_c$ ) of AZB-doped UO<sub>2</sub>-5wt%CeO<sub>2</sub> pellets.