

## 1773K 에서 dopant 첨가에 따른 (U,Ce)O<sub>2</sub> 의 크립거동

나상호, 김시형, 정창용, 김한수, 이영우

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요 약

모의 혼합산화물인 (U,Ce)O<sub>2</sub> 에 dopant 인 Li<sub>2</sub>O 와 SiO<sub>2</sub> 를 첨가한 소결체의 압축크립변형거동을 수소분위기, 온도 1773K 에서 응력(10-120MPa)을 변화시켜 조사하였다. Dopant 를 첨가할 경우 정상상태 크립변형속도는 첨가하지 않은 경우보다 크게 증가하는 것으로 나타났다. 증가한 원인으로서는 Li<sub>2</sub>O 를 첨가한 경우 우라늄 확산계수의 증가에 기인되며, SiO<sub>2</sub> 를 첨가한 경우에는 SiO<sub>2</sub> 가 glassy phase 로 입계에 위치하여 입계이동이 용이하게 되어 정상상태 크립변형속도가 증가한 것으로 사료된다. 또한 저응력구간에서 (U,Ce)O<sub>2</sub> 의 크립활성화에너지는 109.6 kcal/mol 로 UO<sub>2</sub> 의 크립활성화에너지(94.2kcal/mol)보다 더 크게 나타났다.

### 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.

다결정 산화물 핵연료의 크립변형은 일반적으로 stress-enhanced 확산, 전위이동 그리고 입계 활주에 기인되는 복잡한 과정으로 일어난다. 0.5 T<sub>m</sub>(T<sub>m</sub> ; 용융점)이상의 온도에서 작동되는 이러한 열적으로 활성화된 과정은 재료의 전체적인 변형에 동시에 기여한다. 일반적으로 산화물 핵연료의 크립특성은 O/M 비, 밀도, 결정립 크기, 시험온도, 작용응력 그리고 첨가제 등의 변수에 영

향을 받으며, 이러한 변수의 변화는 크립의 율속기구에 관여하게 되어 기계적 변형거동을 크게 변화시킨다[1-7]. 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.

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 일정온도(1773K)에서 dopant 종류 및 첨가량 그리고 응력변화에 따른 크립변형거동을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 1) 시료준비

시료는 ex-AUC 천연 UO<sub>2</sub> 분말에 CeO<sub>2</sub> ; 3.25wt%, Li<sub>2</sub>O ; 0.1wt% 및 SiO<sub>2</sub> ; 0.005 wt% 를 첨가하여 attrition milling 방법을 사용하여 혼합하였다. 성형체는 uniaxial compacting press 를 사용하여 300MPa 의 성형압력으로 제조하였으며, 소결은 이 성형체들을 수소분위기하에서 1973K (U,Ce)O<sub>2</sub>-0.1wt%Li<sub>2</sub>O 는 1853K)에서 4 시간 소결하였다. Table 1 에 제조된 소결체의 특성을 수록하였으며 (U,Ce)O<sub>2</sub> 의 결과와 비교하기 위해 순수 UO<sub>2</sub> 의 크립시험결과를 함께 수록하였다.

### 2) 실험방법

각각의 조건에서 만들어진 소결체를 압축크립시험기(Unitherm TM 9607, Anter Corp.)를 이용하여 수소분위기하에서 일정온도 177K 에서 응력((10-130MPa) 을 변화시켜 정상상태 크립변형속도를 구하였다. 압축크립시험은 원자로 가동조건하에서 핵분열생성물 팽창과 열팽창차이가 피복관과 연료의 억제력에 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

그림 1 은 모의혼합 핵연료인 (U,Ce)O<sub>2</sub> (CeO<sub>2</sub> ; 3.25wt%)에 dopant 종류 및 첨가량 별로 크립시험 온도 1773K 에서 응력변화에 따른 정상상태 크립변형속도를 도시한 것이다. 또한 비교를

위하여 순수  $UO_2$  의 크립시험결과를 함께 도시하였다. 크립시험결과로 그림 1에서 보는 바와 같이 다음과 같은 특징이 나타났다. 즉, 첫째로  $(U,Ce)O_2$  의 정상상태 크립속도는 순수  $UO_2$  의 정상상태 크립속도보다 동일 응력조건하에서 그 크기 order 가 약 1.5배 정도 크게 나타났다. 이것은 소결시  $CeO_2$  가  $Ce_2O_3$  로 환원되면서 hypostoichiometric 이 되어 크립속도를 감소시키는 것으로 사료된다. Marples 와 Hough[8]에 의하면  $UO_2-10wt\%PuO_2$  에서 O/M 비가 2.00 에서 1.995 로 감소할 때 정상상태 크립속도는 거의 10배 정도로 감소한다고 보고하였으며 크립활성화에너지는 증가한다고 보고하였다. 그림 2 는 순수  $UO_2$  와  $(U,Ce)O_2$  의 저응력구간에서 크립활성화에너지를 도시한 것이다. 순수  $UO_2$  의 크립활성화에너지는 약  $94.2kcal/mol$  로 측정되었으며 이는 다른 저자들의 결과[6]와 잘 일치한다. 반면에  $(U,Ce)O_2$  의 크립활성화에너지는  $109.6kcal/mol$  로 측정되었으며  $(U,Pu)O_2$  의 크립활성화에너지( $100-103kcal/mol$ )[9]와 거의 일치함을 보여준다. 따라서  $(U,Ce)O_2$  는  $Ce^{+4}$  가  $Ce^{+3}$  으로 되면서 우라늄 확산계수를 감소시켜 정상상태 크립속도를 감소시키고 크립활성화에너지를 증가시키는 것으로 판단된다. J.R.Matthews[10]는  $(U,Pu)O_2$  에서 온도 ( $1573-1973K$ )에 따라 O/M 비를 변화시켜 양이온 자기확산계수를 측정 한 결과 약간의 hypostoichiometric 영역( $O/M=1.98-1.995$ )에서 양이온 자기확산계수가 최소가 된다고 보고하였다. 둘째로,  $(U,Ce)O_2$  에  $SiO_2$  를 첨가하면 정상상태 크립속도는  $(U,Ce)O_2$  에 비해 증가하는 경향을 보여준다. 이것은  $SiO_2$  첨가에 따라 밀도가 감소하여( $(U,Ce)O_2$  ; 97.8%T.D,  $(U,Ce)O_2-0.005wt\%SiO_2$  ; 97.2%T.D.) 정상상태 크립변형속도가 감소하였지만 밀도차가 그다지 크지 않은 것으로 보아 이 보다는 다른 인자가 크립변형속도에 영향을 미친 것으로 사료된다(Table 1 참조). Armstrong 과 Irvine[11]은 순수  $UO_2$  에  $SiO_2$  를 첨가할 경우  $SiO_2$  는  $UO_2$  에 불용성으로 glassy phase 로 존재하며 이러한 phase 는 주로 입계에 위치하여 입계이동을 용이하게 하여 정상상태 크립변형속도가 증가한다고 보고하였다. 마찬가지로  $(U,Ce)O_2-0.005wt\%SiO_2$  에서도  $SiO_2$  는 glassy phase 로 입계에 존재하여 입계이동 및 입계활주가  $(U,Ce)O_2$  에 비해 더 용이하게 되어 정상상태 크립변형속도가 증가하는 것으로 사료된다.

셋째로,  $(U,Ce)O_2$  에  $Li_2O$  를 0.1wt% 첨가한 경우  $(U,Ce)O_2$  의 정상상태 크립변형속도보다 크게 증가하여 순수  $UO_2$  의 정상상태 크립변형속도에 거의 다다름을 보여준다.  $Li_2O$  를 첨가하게 되면 우라늄 확산계수가 증가되어 정상상태 크립변형속도가 증가하는 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

$UO_2-3.25wt\%CeO_2$  에 dopant 인  $Li_2O$  와  $SiO_2$  를 각각 0.1 과 0.02wt% 첨가하여 1773K, 수소 분위기하에서 응력변화에 따른 압축크립시험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) (U,Ce)O<sub>2</sub> 에 Li<sub>2</sub>O 와 SiO<sub>2</sub> 를 첨가한 경우 정상상태 크립변형속도는 순수 (U,Ce)O<sub>2</sub> 에 비해 크게 증가하였다.
- 2) Li<sub>2</sub>O 를 첨가한 경우 증가된 우라늄 확산에 의해, 그리고 SiO<sub>2</sub> 를 첨가한 경우 SiO<sub>2</sub> 가 glassy phase 로 입계에 위치하여 입계이동 및 입계활주를 용이하게 하여 정상상태 크립변형 속도가 증가한 것으로 사료된다.
- 3) (U,Ce)O<sub>2</sub> 의 저온력구간에서 크립활성화에너지는 109.6kcal/mol 로 측정되었으며 이는 (U,Pu)O<sub>2</sub> 의 크립활성화에너지와 거의 유사하였으며 순수 UO<sub>2</sub> 의 것(94.2kcal/mol)보다는 크게 나타났다.

### 참고 문헌

- [1] P.E. Bohaboy, R.R. Asamoto 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
- [8] J.A.C. Marples and A. Hough, AERE-R6421(1970)]
- [9] S.K. Evans, P.E. Bohaboy and R.A. Laskiewicz, GEAP-13732(1971)
- [10] J.R. Matthews, AERE-M2643(1974)
- [11] W.M. Armstrong and W.R. Irvine, J. Nucl. Mater., 12(3) (1964)261

Table 1. 조성에 따른 소결밀도 및 결정립 크기

조 성	소결 온도(K)/분위기/시간(hr)	소 결 밀 도		결정립 크기 ( $\mu$ m)
		(g/cc)	%T.D.	
UO <sub>2</sub> -3.25wt%CeO <sub>2</sub>	1973/H <sub>2</sub> /4	10.56	97.8	7
UO <sub>2</sub> -3.25wt%CeO <sub>2</sub> -0.1wt%Li <sub>2</sub> O	1853/H <sub>2</sub> /4	10.30	95.4	35
UO <sub>2</sub> -3.25wt%CeO <sub>2</sub> -0.02wt%SiO <sub>2</sub>	1973/H <sub>2</sub> /4	10.50	97.2	12.4
UO <sub>2</sub>	1973/H <sub>2</sub> /4	10.69	97.5	10

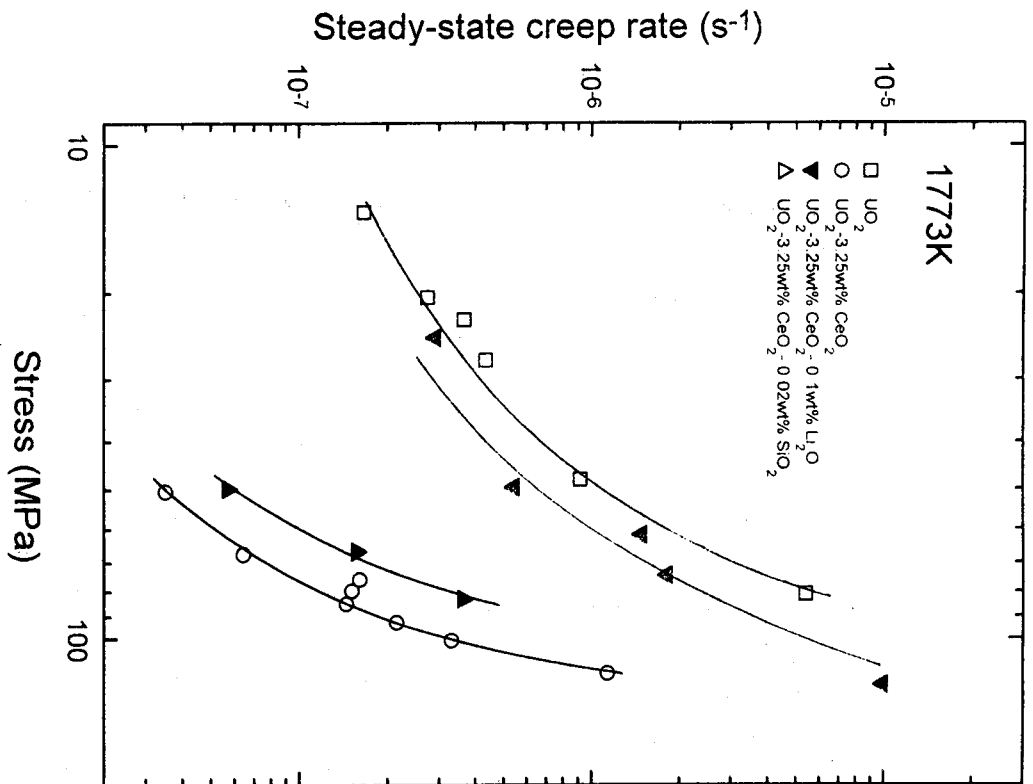


그림 1. Steady-state creep rate vs. stress

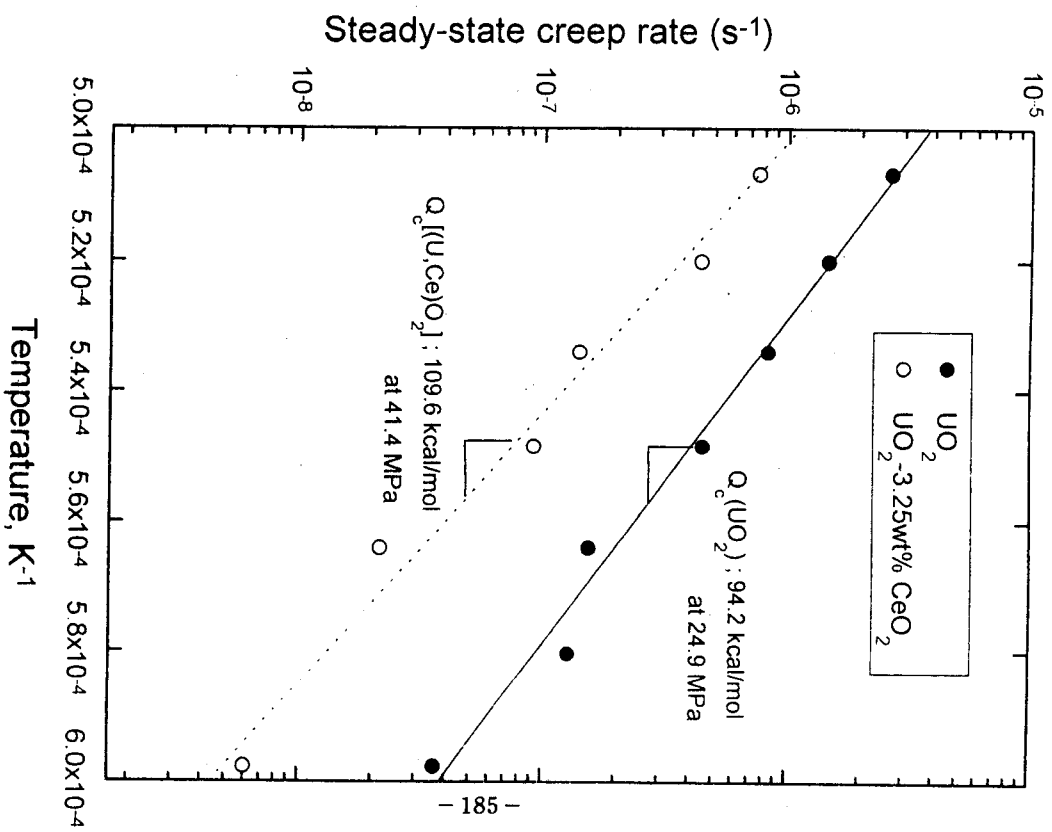


그림 2. Steady-state creep rate vs. temperature