

2002년 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

마이크로파 가열을 이용한 산화 분위기에서 소결된 $\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ 소결체의 특성

Characteristics of $\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ Pellets Sintered in Oxidizing Atmosphere by using Microwave Heating

정창용, 이수철, 김시형, 김한수, 나상호, 이영우

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150번지

요 약

$\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ 소결체 제조실험은 마이크로파 가열을 통하여 산화성 분위기에서 수행하였고, 제조된 소결체의 특성을 기존의 전기로에서 제조된 소결체와 비교분석 하였다. 마이크로파 가열에 따른 출력변화량은 주로 보조가열재(SiC) 및 시료($\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2$)가 마이크로파와 반응함으로써 발생하는 특성들로, 이 특성들은 가열조건에 따라서 많이 변하였다. 마이크로파 소결에서 동일한 성형압력과 승온속도로 제조된 소결체의 소결밀도는 전기로에서 소결된 소결체보다 약 2%T.D 정도 낮게 나타났다. 그리고, 마이크로파를 가열하여 제조된 승온속도에 따른 소결체의 미세조직에서는 전기로에서 이용하여 제조된 소결조직에 비하여 기공과 결정립 크기분포는 크게 나타났고 불규칙적이었다.

Abstract

The microwave sintering tests of $\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ pellets were carried out in oxidizing atmosphere, and the characteristics of pellets sintered with microwave were analysed and compared with that of the pellets sintered in conventional electrical furnace. The amount of output power variation with microwave heating was much changed and output power characteristics generated depends mainly on the reaction of SiC and $\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ with microwave. In the case of microwave sintering, the sintered density of $\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ pellets sintered in the identical sintering conditions was lower about 2 %T.D than that of the pellets sintered in electrical furnace. The microstructure of pellets sintered with microwave heating has larger pore and grain size distribution than that of the pellets sintered in electrical furnace in the same heating rates.

1. 서론

유전(dielectric) 성질을 가지고 있는 세라믹재료에 마이크로파를 가하면 쌍극자(dipole) 회전이나 진동(vibration)으로 인해 재료 내부에 마찰열이 발생한다. 이러한 발열현상을 이용하는 마이크로파 소결방법은 기존 전기로를 이용한 소결방법과 다르게 시료 자체가 직접 발열하여 소결되기 때문에, 소결체 제조공정을 마이크로파를 이용할 경우 주된 재료와 첨가제로 사용되는 물질 고유의 특성에 따른 유전손실 차이에 의해 보다 특성이 우수한 소결조직 제조가 가능하다[1].

원자력발전소에서 핵연료로 사용되고 있는 우라늄산화물은 마이크로파의 조사에 대해 매우 강하게 발열을 하고, 짧은 시간 안에 높은 온도까지 발열을 할 수 있는 큰 손실값(loss factor)을 가지고 있는 것으로 알려졌다[2, 3]. 그러나, 마이크로파를 이용하여 소결할 경우 가열하는 시료의 개개의 부피가 작고, 장입되는 시료의 위치에 따라서, 마이크로파의 분포에 많은 왜곡현상을 만들기 때문에 이러한 왜곡현상을 없애기 위해서는 이상적인 시료의 배치와 소결온도까지 마이크로파와 반응하여 온도를 올릴 수 있는 보조가열재를 사용해야 한다. 그리고, 소결온도가 높아지게 되면 단열재로 사용되는 다공성의 알루미나(Al_2O_3) 및 지르코니아(ZrO_2) 판재와 보조가열재 및 시료와의 접점에서 마이크로파의 집중으로 인해서 thermal runaway가 발생할 수도 있다[4]. 이 같은 문제점을 해결할 수 있는 방법들 중 한 가지는 소결온도를 낮추는 것이다. 이러한, 소결온도를 낮출 수 있는 소결방법은 혼합핵연료 압분체를 산화성분위기에서 소결한 다음 소결체의 O/M 비를 2.00 부근으로 환원하는 산화소결공정을 적용하면 과잉산소에 의해 소결이 촉진되므로 상대적으로 높은 온도에서 소결하는 환원소결방법에 비해 낮은 온도에서 소결이 가능하다[5]. 그리고, 산소분압에 따라서 소결밀도와 결정립크기를 용이하게 제어할 수 있는 이점이 있다[6].

본 실험에서는 마이크로파 조사를 통한 산화성분위기에서의 소결실험을 수행하기 위해서 $UO_2+5wt\%CeO_2$ 혼합분말을 혼합/분쇄 방법으로 분말처리한 후 압분한 성형체를 소결온도 (1200-1500 °C), 승온속도(5-20 °C/min) 및 소결유지시간(1-4 hours) 의 변수를 적용하여 CO_2 분위기에서 산화소결하고, $7\%H_2+93\%N_2$ 분위기에서 환원하여 소결체를 제조하였다. 제조된 시료는 소결밀도 및 결정립크기 등을 측정하여 전기로에서 동일한 변수를 적용하여 소결된 시료의 경우와 비교분석 하였다.

2. 실험방법

2-1. 마이크로파 실험 장치의 구성

실험에 사용된 마이크로파 소결로의 구성은 제어장치(Controller, 마그네트론 및 마이크로파 도파관), Cavity 내의 단열재(porous Al_2O_3 board) 및 보조가열재(SiC plate), 분위기 조절장치(Flow Meter 및 Vacuum Pump) 및 온도측정용 열전대 등이며, 위와 같은 장치를 설정한 후에 소결 실험을 수행하였다. 마이크로파 발생장치는 최대출력 6KW의 마그네트론(National Electronics YJ1600 model)이 장착되었고, 이 장치는 2.45GHz의 주파수를 방출한다[7]. Fig. 1은 시료가 장착되는 multimode Cavity 내의 구조를 나타낸 것이다. 마이크로파 소결할 경우 가열공간 내의 온도를 일정하게 유지하기 위한 단열재는 마이크로파와 발열반응이 적고, 유전손실이 적은 다공성의 알루미나(Al_2O_3) 판재를 사용하였다. Fig. 2는 실험에 사용된 열전대 구조를 나타낸 것이다. 시료

의 온도측정에 사용된 열전대는 몰리브덴늄(Mo) 보호관과 이 보호관의 외피에 산화 및 환원성 분위기에서도 사용할 수 있도록 알루미나(Al_2O_3) 보호관으로 피복한 C-type 열전대를 사용하였다. 그리고, 시료의 정확한 온도를 측정하기 위해서, (U, Ce) O_2 시료에 열전대 접점을 삽입할 수 있는 구멍을 뚫어 소결된 시료를 온도측정용 보조시료로 사용하였다. 그리고, 알루미나 보호관을 통하여 마이크로파가 누출되는 것을 막기 위해서, 열전대가 삽입되는 cavity의 벽과 닫는 부분의 보호관을 절단하여 사이부분에 금속(brass)을 삽입하여 cavity 외부로 마이크로파가 누출되는 것을 해결하였다.

2-2. 분말준비

실험에서 사용된 UO_2 분말은 O/U 비가 2.13이고, 분말의 평균입자크기와 비표면적은 각각 $2.24\mu m$ 와 $2.27m^2/g$ 이며 이 분말은 IDR(Integrated Dry Route) 공정에 의해 제조된 것이다. 이 분말은 겉보기밀도(pure density)와 탭밀도(tap density)가 매우 낮으며 유동도가 나쁘다. PuO_2 의 대체 물질로 사용된 CeO_2 분말은 Aldrich 회사 제품으로 평균 입자크기가 $6.66\mu m$ 이고, 순도는 99.9%이다. 시험에 사용된 (U, Ce) O_2 혼합분말은 UO_2 에 5wt% CeO_2 분말을 첨가하여 Turbula에서 2 시간동안 혼합한 다음, 연속형 Attrition Mill에서 2분 밀링 후 10분간 배출을 10회 동안 반복하여 준비하였다.

2-3. 소결 및 특성분석

시료는 준비된 분말로부터 약 4g의 분말을 Zinc stearate가 도포된 금형에 장입한 후 유압프레스로써 2~4 ton의 압력으로 성형하였다. 성형체의 직경은 약 10mm, 길이 약 8mm이며, $UO_2+5wt\%CeO_2$ 성형체의 성형밀도는 $6.0\sim 6.5 g/cm^3$ 이었다. 마이크로파를 이용한 소결실험은 보조가열재(Susceptor) 상부에 구성되어진 crucible에 성형체를 장착한 후, 소결온도($1200\sim 1500\text{ }^\circ C$), 승온속도($5\sim 20\text{ }^\circ C/min$) 및 소결유지시간($1\sim 4\text{ hours}$)의 변수를 적용하여 CO_2 분위기에서 산화 소결하고, $7\%H_2+93\%N_2$ 환원성 분위기에서 환원하였다. 마이크로파를 이용하여 제조된 소결체의 특성을 비교하기 위해 기존의 전기로를 사용하여 동일한 조건으로 시료를 제조하였다. 소결체의 밀도는 침적법(water immersion method)에 의해 측정하였고, 시료의 기공조직과 결정립을 관찰하였으며, 평균결정립크기는 linear intercept 방법으로 측정하였다.

3. 실험결과

마이크로파 소결실험에서 소결조건에 따라서 마이크로파가 cavity 내의 가열물(applicator)에 가해질 때 소비된 출력(전력)변화량을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 가열속도에 따른 출력변화량을 나타낸 것으로서, 마이크로파를 조사하여 온도를 $1500^\circ C$ 까지 가열한 다음, 유지하는데 소비된 평균출력량은 약 1.5KW이었고, 설정온도까지 온도를 상승하는데 PID 값을 일정하게 유지할 경우 승온속도가 증가함에 따라서 overshoot 값과 출력량의 기울기가 크게 증가하였다. 특히, 승온속도를 $20^\circ C/min$ 으로 상승할 경우 overshoot 값은 안정화된 설정온도의 평균출력량보다 0.5KW 이상 증가하였다. 그리고, 온도를 하강할 경우 출력량은 동일한 온도 상승률에 비해서 출력량의

기울기가 급속하게 하강하는 것으로 나타났다. Fig. 3(b)는 소결온도(1200~1500 °C)에 따른 출력 변화량을 나타낸 것으로서, 소결온도가 증가함에 따라 필요한 전력량도 증가하는 것으로 나타났다. 그리고, 설정온도에 도달한 후 출력량은 약 1시간 후에 일정해 지는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 주로 보조가열재(SiC) 및 시료($\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2$)가 마이크로파와 반응함으로써 발생된 특성들로 어떠한 보조가열재와 시료를 상용하느냐에 따라서 출력특성은 많이 달라질 것이다.

산화성 분위기에서 $\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ 성형체를 성형압력, 승온속도, 소결온도 및 소결유지시간 등의 변수를 적용하여 마이크로파로와 전기로에서 제조된 소결체의 소결밀도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 성형압력과 승온속도(5~20 °C/min)에 따라서 마이크로파로와 전기로에서 소결된 시료의 소결밀도 변화를 나타낸 것으로서, 마이크로파 소결의 경우 성형압력(200~400 MPa) 증가에 따른 소결밀도는 일정하게 증가하는 것으로 나타났다. 그리고, 승온속도가 20°C/min인 경우 소결밀도가 가장 크게 나타났으나, 승온속도가 10°C/min인 경우 가장 작게 나타났다. 또한, 마이크로파로와 전기로에서 동일한 성형압력과 승온속도로 제조한 소결체의 소결밀도는 전기로에서 제조한 소결체보다 약 2%T.D 정도 낮게 나타났다. Fig. 4(b)는 마이크로파 소결로에서 1200~1500 °C의 소결온도에 따른 소결밀도 변화를 나타낸 것으로서, 소결온도가 1200°C의 경우 1300~1500 °C 사이의 경우에 비하여 소결밀도 차이가 크게 나타났고, 성형압력에 따른 영향도 크게 나타났다. 이와 같은 특성들을 추론해볼 때, 마이크로파 소결에서 $\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ 시료의 소결 반응성이 큰 구간은 주로 1200°C 부근에서 이루어지는 것으로 사료된다. Fig. 4(c)는 마이크로파 소결로에서 소결유지시간에 따른 소결밀도 변화를 나타낸 것으로서, 소결유지시간이 증가함에 따라서 증가하였고, 성형압력에 따른 소결밀도는 성형압력이 200MPa, 300MPa 및 400MPa로 증가함에 따라서 약 1%T.D 씩 증가하였다.

$\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ 성형체를 마이크로파로(microwave furnace)와 전기로(conventional furnace)를 이용하여 산화성분위기에서 승온속도에 따라서 제조된 소결체의 기공크기분포를 Fig. 5에 나타내었다. 기공크기분포는 마이크로파로에서 제조된 소결체의 경우 전기로에서 제조된 소결체보다 기공 크기(직경)에 대한 기공의 개수(Fig. 5(a))와 기공부피 분율(Fig. 5(b))이 크게 나타났으며, 약 1~5 μm 크기의 기공들이 주를 이루고 있다. 승온온도에 따른 기공크기분포는 마이크로파로 및 전기로 소결의 경우 모두 승온속도가 빠름에 따라서 기공크기분율이 크게 나타났다. 이와 같이 마이크로파 소결의 경우 기공크기분율이 크게 나타난 원인으로 UO_2 분말과 CeO_2 분말이 마이크로파 소결의 경우 마이크로파가 시료에 직접 작용하여 가열되기 때문에 유전손실(dielectric loss) 차이에 의해서, 열 적인 영향만을 주는 전기로 소결에 비해서 기공을 많이 형성한 것으로 사료된다.

마이크로파로와 전기로를 이용하여 산화성분위기에서 승온속도에 따라서 제조된 $\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ 소결체의 미세조직사진을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)는 마이크로파로를 이용하여 10°C/min의 승온속도로 1500°C에서 1시간동안 소결된 소결체의 미세조직을 나타낸 것으로서, 전기로를 이용하여 소결된 Fig. 6(b)에 비교하여 평균 결정립 크기는 거의 유사하게 나타났다. 그러나, 전기로에서 제조된 소결체의 결정립 크기의 분포는 균일한 반면에, 마이크로파로에서 제조된 소결체는 부분적으로 크고 작은 불규칙적인 결정립들이 존재하고 일정하지 않은 분포이다. Fig. 6(c)는 마이크로파로를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 제조된 소결체의 미세조직을 나타낸 것으로서, 전

기로를 이용하여 소결된 Fig. 6(d)에 비교하여 평균 결정립크기는 크게 나타났다. 마이크로파를 조사하여 제조된 소결체의 미세조직은 전기로에서 이용하여 제조된 소결조직에 비하여 승온속도에 따른 영향이 큰 것으로 나타났으며, 기공과 결정립 크기분포가 크게 나타났고 불규칙적으로 존재하였다.

4. 결론

마이크로파 가열을 이용하여 산화성 분위기에 따른 $UO_2+5wt\%CeO_2$ 혼합분말의 소결성을 분석하기 위해서 마이크로파 소결실험을 수행하고, 제조된 소결체의 특성을 전기로에서 소결된 시료와 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 마이크로파 가열에 따른 출력변화량은 주로 보조가열재(SiC) 및 시료($UO_2+5wt\%CeO_2$)가 마이크로파와 반응함으로써 발생된 것으로서, 이러한 출력변화량은 가열조건에 따라서 많이 변화하였다.
2. 마이크로파 소결의 경우에서 동일한 성형압력과 승온속도로 제조한 소결체의 소결밀도는 전기로에서 제조한 소결체보다 약 2%T.D 정도 낮게 나타났다.
3. 마이크로파 소결의 경우에서 기공크기분율이 크게 나타났는데 이러한, 원인으로 UO_2 분말과 CeO_2 분말이 마이크로파 소결의 경우 마이크로파가 시료에 직접 작용하여 가열되기 때문에 유전손실(dielectric loss) 차이에 의해서, 열적인 영향만을 주는 전기로 소결에 비해서 기공을 많이 형성한 것으로 사료된다.
4. 마이크로파를 가열하여 제조된 소결체의 미세조직은 전기로에서 이용하여 제조된 소결조직에 비하여 승온속도에 따른 영향이 큰 것으로 나타났으며, 기공과 결정립 크기분포는 크게 나타났고 다소 불규칙하였다.

참고문헌

1. Zhipeng Xie., J. Eur Ceram. Soc., 19(1999)381-387
2. Holcombe, C.E., US Patent 4880578(1989)
3. T. Subramanian et al., Materials Letters 46(2000)120-124
4. Peelamedu. D. Ramesh, et, al., Materials Scie. & Eng. A266(1999)211-220
5. H. Assmann, W. Doerr and M. peehs, J. Nucl., 140(1986)1-6
6. Y. Harada. J. Nucl., 245(1987)217-223
7. 정창용외, 한국원자력학회, 2002 춘계학술대회 2002

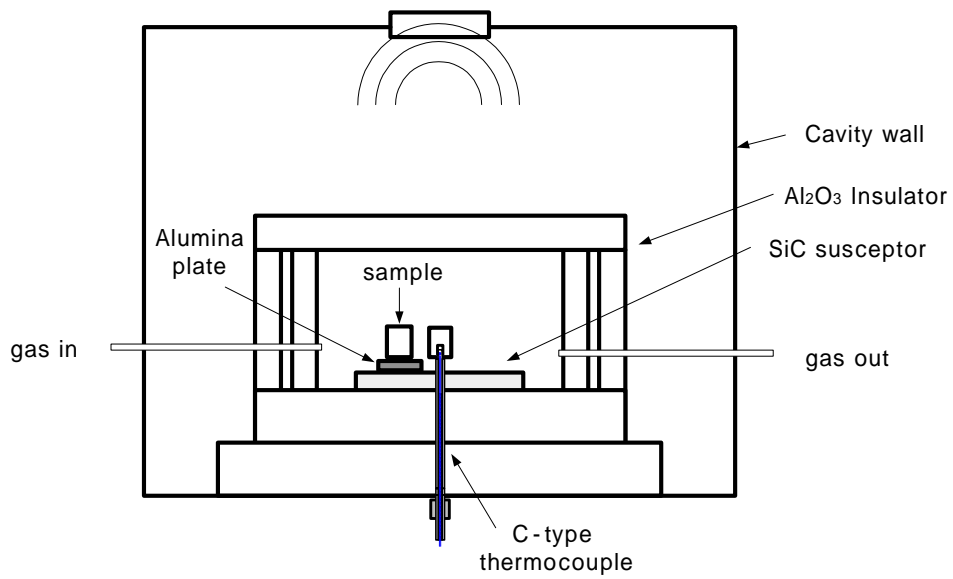


Fig 1. Configuration of multimode cavity used in microwave heating

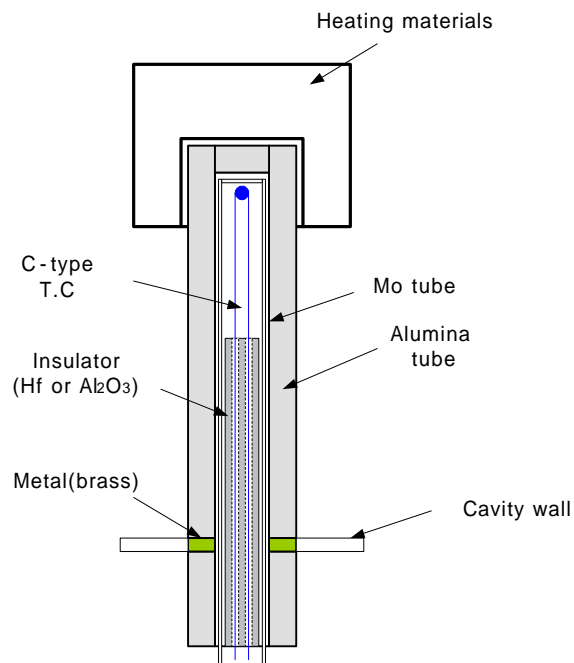


Fig 2. Configuration of thermocouple used in microwave furnace

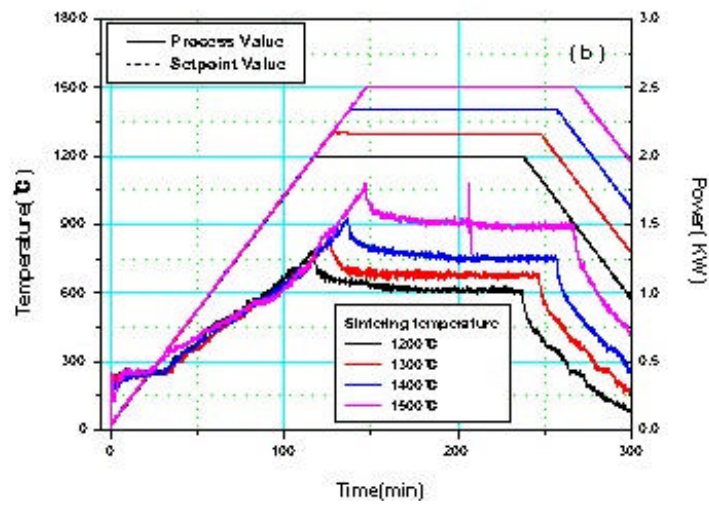
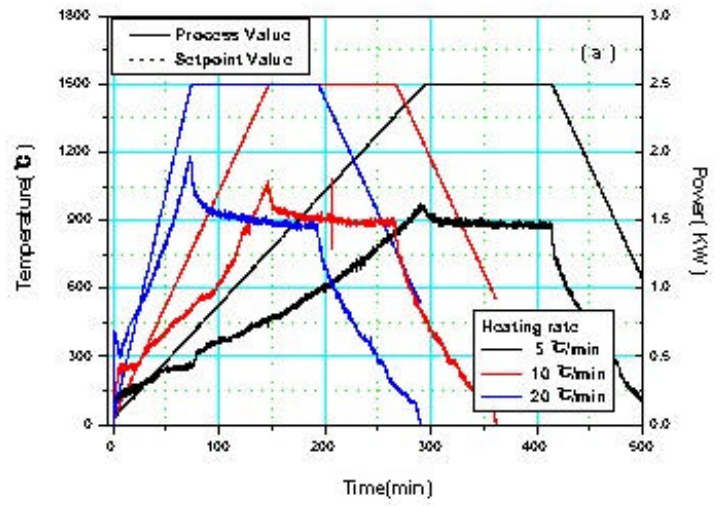


Fig. 3 Temperature and power profile vs. time during the sintering with different parameters : (a) heating rates and (b) sintering temperature

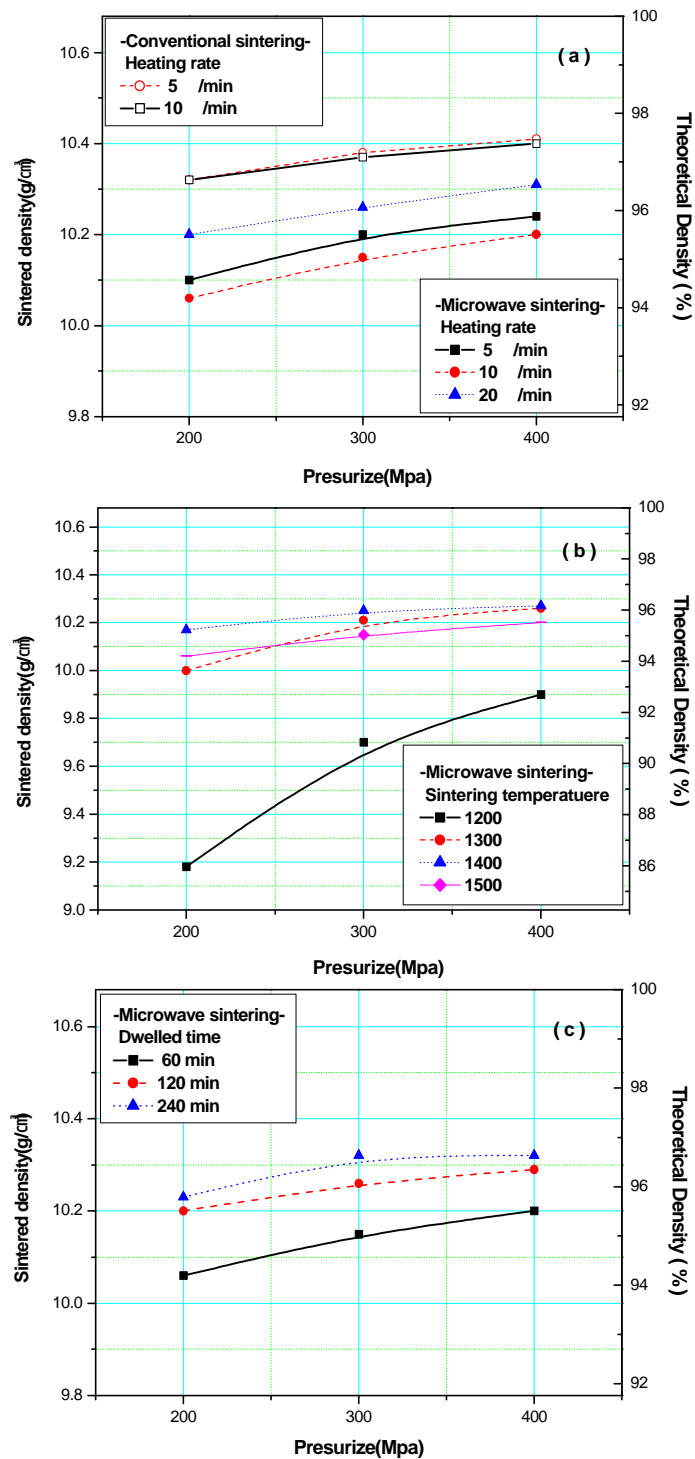


Fig. 4 Density variation of $\text{UO}_2 + 5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ pellets sintered with different sintering parameters : (a) dwell times, (b) sintering temperatures and (c) heating rates

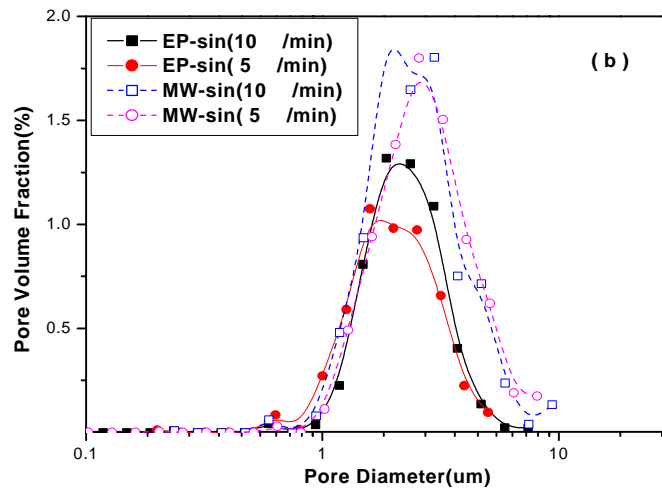
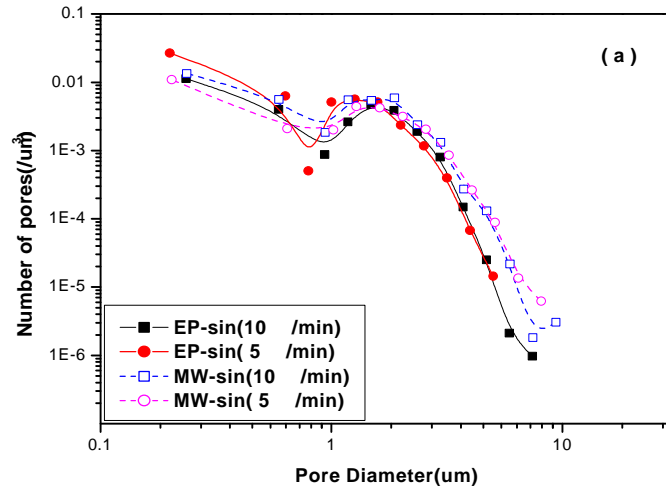


Fig 5. Pore distribution of $\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ pellets depending on furnace and heating rates.

(a) Number of pores per pore diameter

(b) Pore volume fraction per pore diameter

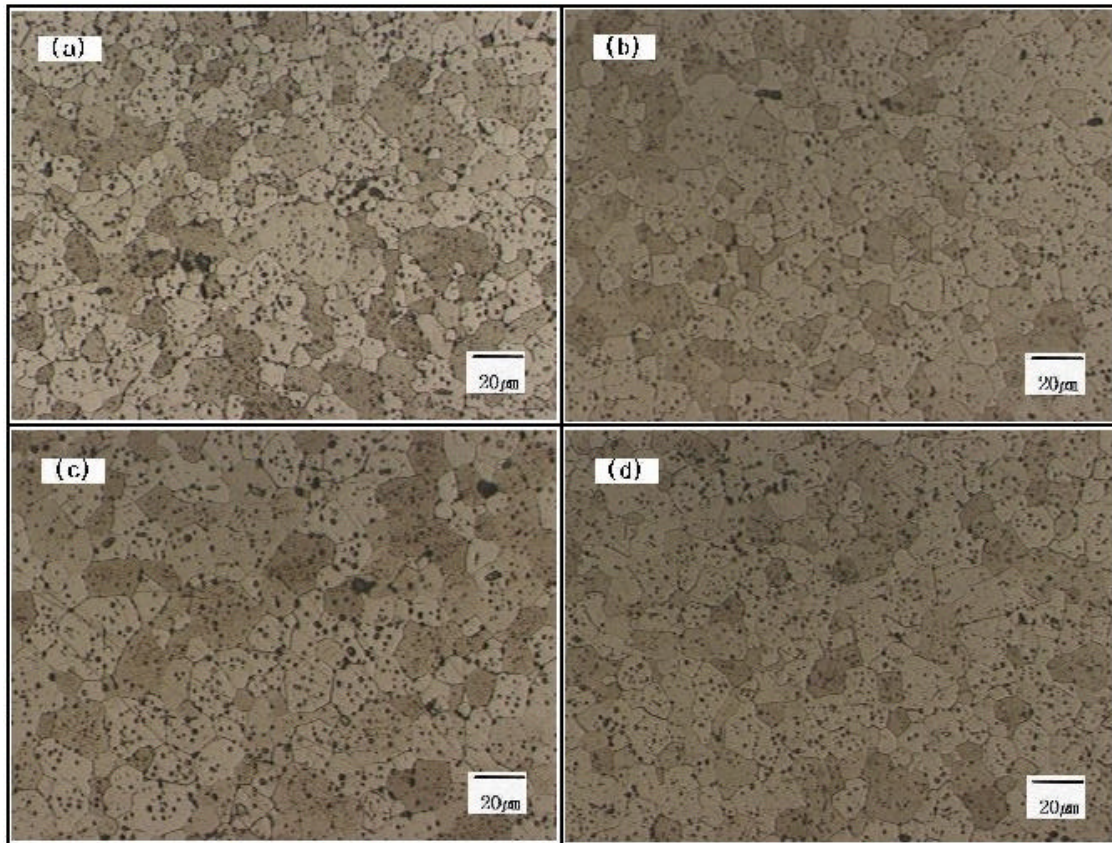


Fig 6. Comparison with the microstructure of $\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ pellets sintered for conditions :

- (a) microwave sintering and heating rate($10^\circ\text{C}/\text{min}$)-(G.S: $10.1\mu\text{m}$, S.D: $10.15\text{g}/\text{cm}^3$)
- (b) conventional sintering and heating rate($10^\circ\text{C}/\text{min}$)-(G.S: $9.8\mu\text{m}$, S.D: $10.20\text{g}/\text{cm}^3$)
- (c) microwave sintering and heating rate($5^\circ\text{C}/\text{min}$)-(G.S: $12.6\mu\text{m}$, S.D: $10.37\text{g}/\text{cm}^3$)
- (d) conventional sintering and heating rate($5^\circ\text{C}/\text{min}$)-(G.S: $11.6\mu\text{m}$, S.D: $10.38\text{g}/\text{cm}^3$)