2003년 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

마이크로파 가열을 이용한 UO_2+5wt%CeO_2 소결체의 분말화 특성

Pulverization Characteristics of UO_2+5wt%CeO_2 Pellets by using Microwave Heating

정창용, 이수철, 김시형, 김연구, 김한수, 나상호, 이영우
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

요 약

마이크로파 가열을 이용하여 UO_2+5wt%CeO_2 혼합소결체의 분말화 실험을 위하여 300~800 ℃ 범위에서 공기 중 등온 산화(oxidation)실험을 수행하였고, 이를 기존 전기가열을 이용한 산화 실험 결과와 비교 분석하였다. 마이크로파 가열에서 분말화는 400~500 ℃에서 급속하게 산화가 진행되었고, MO_2 소결체에 가해지는 공기유량이 증가함에 따라 분말화는 촉진되는 것으로 나타났다. 마이크로파 가열에서 산화에 따른 분말의 평균입자크기는 산화온도가 증가함에 따라 증가하였다.

Abstract

The Isothermal oxidation experiments of UO_2+5wt%CeO_2 pellets were carried out in the temperature range between 300℃ and 800℃ in air atmosphere in order to study the pulverization behavior in microwave heating, and the results were analyzed and compared with those of the samples pulverized by using the conventional electrical heating. MO_2 pellets in the microwave was quickly oxidized in the temperature range between 400℃ and 500℃, and the oxidation was found to be accelerated with increasing the flow rate of air. The average particle size of MO_2 powder pulverized in the microwave was increased with increasing oxidation temperature.

1. 서론

산화물핵연료 소결체는 일반적으로 분말처리, 압분 및 소결단계의 통상적인 요업재료공정을 거쳐 가공되며 이러한 제조공정 중에서 발생되는 불량소결체(scrap)는 핵물질로서 회수하여 재사용한다. MO_2[(U, Ce)O_2] 혼합핵연료 소결체는 주요 성분이 UO_2 이기 때문에 분말화 특성이 UO_2와 유사한 경향을 갖으며 이러한, 소결체의 scrap 회수방법은 회수 가능한 불량소결체를 통상 이를 산화(oxidation)방법으로 분말화하여 직접 소결체 제조공정에서 원료분말과 혼합하여 사용하거나, 혹은 산화된 분말을 다시 MO_2로 환원, 안정화하여 사용할 수 있다[1]. 이러한, scrap 회부방법 중 산화에 의한 분말화를 마이크로파 가열을 통하여 수행할 경우 다음과 같은 마이크로파 특성들을 이용할 수 있기 때문에 전통적인 전기로 가열에서 보다 경제적으로 분말을 제조할 수 있을 것으로 사료된다. 일반적으로 세라믹재료로 사용되고 있는 물질들의 대부분은 전기적으로 유전적 성질을 가지고 있는데, 이러한 유전체에 마이크로파를 가하면 쌍극자 회전이나 진동으로 인해 재료 내부에 마찰열이 발생한다. 이 같은 발열현상을 이용한 마이크로파 가열방법은 기존의 전기를 이용한 가열방법과 다르게 시료 자체가 직접 발열하여 가열되기 때문에 가열반응 시간이 빠르고, 시료의 형태와 관계없이 시료전체를 균일하게 가열하며 특히, 이러한 특성들은 시료 고유의 물질특성에 크게 좌우된다. 핵연료물질인 UO_2 산화물은 마이크로파의 조사에 대해 매우 강하게 발열을 하고, 짧은 시간 안에 높은 온도까지 발열을 할 수 있는 큰 손실값(loss factor)을 가지고 있다[2]. 마이크로파를 이용하여 높은 온도까지 가열을 하기 위해서는 간접가열방법(전기가열)과 달리 가열물질에 대한 마이크로파의 반응성을 고려하여 산화용기(crucible), 단열재(insulator) 및 간접가열재(susceptor) 등의 사용에 따른 최적의 가열물(applicator) 구성을 요구한다[3].

본 연구에서는 PuO_2의 대체물질로서 CeO_2 분말을 UO_2 분말에 첨가하여 통상적인 소결공정으로 제조된 MO_2(UO_2+5wt%CeO_2) 혼합산화물 소결체를 마이크로파 가열을 이용하여 산화에 의한 분말화 거동을 산화온도, 시간 및 flow rate에 따라서 실험하였고, 이를 기존의 전기가열(발열체를 이용한 간접가열)을 이용하여 비교수행 하여 그 결과를 분석하였다.

2. 실험방법

2-1. 실험장치

마이크로파 가열을 이용한 산화실험에 사용된 마이크로파 발생장치에는 최대출력 6KW와 2.45GHz의 주파수를 방출하는 마그네트론(National Electronics YJ1600 model)이 장착되었다. 마이크로파 가열장치에서 시료가 장착되는 공동(cavity) 내의 가열물(applicator) 구조를 그림. 1에 나타내었다. 마이크로파 가열물에 장착되는 재료는 마이크로파와 발열반응이 적고 유전손실이 적은 다공성의 알루미나판재를 사용하여 마이크로파 소결 시 가열 공간 내의 온도를 일정하게 유지할 수 있도록 단열을 하였고, 가열 공간 내의 보조가열을 위해 SiC를 사용하였으며, 마이크로파 가열 중 반사파(refracted wave)를 줄이기 위해서 gas 배관을 마이크로파 반사가 적은 알루미나관(tube)을 사용하였다. 또한, 비교실험에 사용된 전기가열을 이용한 실험장치는 muffle furnace와 TGA를 사용하였다.

2-2. 시료준비

시험에 사용된 시료조성은 UO_2 분말에 CeO_2 분말을 5wt% 첨가한 혼합분말로 UO_2 분말은 영국의 BNFL(British Nuclear Fuel Ltd.)에서 IDR(Integrated Dry Route)공정으로 제조된 것으로서 평균입자크기 및 비표면적은 각각 2.24㎛ 와 2.27㎡/g 이었으며 분말의 O/U비는 2.13 이었다. CeO_2(Aldrich) 분말은 평균 입자크기가 6.66㎛ 이고, 순도는 99.9% 이었다. 분말화 실험에 사용된 소결체 시료는 혼합분말인 MO_2(UO_2+5wt%CeO_2) 분말을 Turbula에서 2시간 혼합한 후, attrition mill에서 2시간 동안 분쇄하여 분말처리한 다음, 각 분말 4g 씩을 윤활제인 zinc stearate가 도포된 다이에 장입한 후 3 ton/㎠의 압력으로 성형하고, 이들을 1700℃에서 4시간 동안 H_2/N_2 분위기에서 소결하여 소결체 시료를 제조하였다. 시험에 사용된 시료는 어떠한 가공처리도 하지 않았으며, ethanol으로 세척하여 사용하였다. 소결체의 밀도는 수침법(water immersion)으로 측정하였으며 밀도 값은 10.48g/㎤(±0.03)였다. 또한, 결정립 크기는 linear intercept 법으로 측정하였고 크기 값은 8㎛ 이었다.

2-3. 분말화 및 특성 분석

마이크로파 가열을 이용한 분말화 방법은 소결체 제조방법에 따라서 준비된 MO_2 소결체 시료를 마이크로파로의 동공(cavity) 내의 가열물(applicator)내의 시료용기에 장착하여 시료용기 내를 불활성 분위기로 만들기 위해 Ar을 200cc/min으로 마이크로파로를 가동하기 전부터 설정 온도치에 도달 할 때까지 온도상승을 10℃/min으로 가열하면서 흘리고, 설정온도에 도달함과 동시에 Ar 공급을 중단하고 공기(air)를 흘려 등온산화 실험을 수행하였다. 마이크로파 분말화 실험에 적용된 변수는 산화시간(2~4 hours), 공기(air)유량(100~500 cc/min) 및 산화온도(300~800 ℃) 등이다. 위와 같은 마이크로파 가열에 따른 분말화 특성을 비교하기 위해서 전기가열을 이용하여 분말화 시험을 수행하였다. 산화된 분말은 Malvern사 [U.K.]의 MasterSizer/E로 입자크기를 측정하여 분말화 정도를 분석하였고, BET를 이용하여 비표면적을 측정하였다.

3. 실험결과

마이크로파 가열을 이용하여 MO_2(UO_2+5wt%CeO_2) 소결체를 온도에 따라 등온 산화(oxidation)실험 결과로서 온도 및 공기유량에 따른 무게 변화를 **그림 2**에 나타내었다. 마이크로파 가열에서 산화속도는 400~500 ℃에서 급속하게 산화가 진행되었으며, 공기유량에 따른 산화정도는 MO_2 소결체에 가해지는 공기유량이 많아짐에 따라서 분말화는 촉진되는 것으로 나타났다. 또한, 시료에 가해지는 공기유량이 많아짐에 따른 산화속도는 500℃에서 400℃부근으로 낮아지는 경향을 나타내었다. 전기가열을 이용한 UO_2와 관련된 이전의 여러 연구결과[4-6]에 따르면 소결체의 산화는 온도에 따라 크게 영향을 받는 것으로 발표하였다. 특히, Peakall과 Antill 등[4]은 350~1000 ℃ 온도범위에 대한 산화거동을 연구에서 약 500℃에서 최대 산화속도를 나타내었다고 발표하였다. MO_2 소결체 산화에서 공기유량을 분당 200cc로 실험한 결과로서 산화 유지시

간 및 온도에 따른 무게 변화를 **그림 3**에 나타내었다. 산화온도가 300℃인 경우 산화 유지시간이 증가함에 따라서 산화 정도는 크지 않았으나, 400~500 ℃의 온도구간에서 크게 나타났고, 또한 온도가 높아짐에 따라서 기울기는 작게 나타났다. 이 같은 그림을 볼 때 산화반응은 300℃의 온도에서 가장 적고, 400℃와 500℃ 부근에서 가장 활발하게 진행되는 것을 불수 있다. MO_2 소결체를 마이크로파 가열과 전기가열을 이용하여 산화온도에 따라서 분말화된 분말(M_3O_8)의 평균입자크기(average particle size) 변화를 **그림 4**에 나타내었다. 산화온도가 증가함에 따라서 평균입자크기는 증가하였으며 300℃에서의 평균입자크기는 약 10㎛ 이었고, 마이크로파로 가열된 분말의 평균입자크기 보다 전기가열 된 분말의 평균입자크기가 작게 나타났다. 분말화 조건에 따라서 MO_2 소결체를 마이크로파 가열과 전기가열로 산화된 분말에 대한 비표면적(specific surface area) 측정결과를 **그림 5**에 나타내었다. 마이크로파 가열에서 시료에 공기유량을 200~500 cc/min로 불어준 경우 산화분말의 비표면적의 차이는 온도에 따라서 일정한 경향을 나타내었으나, 공기유량을 100cc/min 로 불어준 500℃에서 산화된 분말의 비표면적은 약 3.2㎡/g 으로 크게 증가하는 경향을 나타내었다. 전기가열로 산화된 분말의 비표면적은 400℃에서 1.4㎡/g 이었으나 500℃에서 1.0㎡/g 으로 온도가 높아짐에 따라 비표면적이 감소하였다. 이러한 경향은 Iwasaki 등[7]이 발표한 UO_2 소결체 산화 실험결과의 경향과 일치하는 것이다.

마이크로파 및 전기가열을 이용하여 400℃ 산화온도에서 MO_2 소결체를 산화시킨 분말들의 입자사진을 **그림 6**에 나타내었다. 마이크로파 가열에 의해 분쇄된 입자들은 기존 전기가열을 이용하여 분말화된 입자와 비교해 볼 때, 파쇄 정도는 보다 미세하게 분쇄되었고 다소 불규칙한 형태이다. MO_2 소결체를 마이크로파 가열을 이용하여 400℃에서 2시간 산화 후, 800℃까지 분당 50℃로 상승 후 2시간동안 유지하여 분말화된 입자사진을 **그림 7**에 나타내었다. 산화된 분말입자들은 분말화 되면서 파쇄된 각진 부분들이 마이크로파에의 의한 작용으로 인해 미세한 타원 형태의 알갱이로 존재하였다. 이러한 산화분말의 형태는 김봉구 등[8]이 발표한 실험결과에서 OREOX(Oxidation and Reduction of Oxide fuel) 공정으로 분말화된 시료의 형상과 유사한 것으로 보이며, 저온에서 산화된 분말을 고온에서 가열하는 경우에 발생하는 분말 형태인 것으로 사료된다.

4. 결론

마이크로파 가열을 이용하여 MO_2 혼합산화물 소결체를 공기 중 산화에 따른 분말화 거동을 산화온도, 시간 및 flow rate에 따라서 실험하였고, 이를 기존의 전기가열(간접가열)을 이용한 비교실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 마이크로파 가열에서 분말화는 400~500 ℃에서 급속하게 산화가 진행되었으며, 공기유량에 따른 산화정도는 MO_2 소결체에 가해지는 공기유량이 증가함에 따라 분말화는 촉진되는 것으로 나타났다.
2. 두 가지 방법 모두 산화온도가 증가함에 따라서 평균입자크기는 증가하였고, 마이크로파로 가열된 분말의 평균입자크기는 전기가열 된 분말의 평균입자크기 보다 적게 나타났다.

3. 마이크로파 가열에 의해 분쇄된 입자들의 형태는 기존 전기가열 된 경우에서 보다 다소 불규칙 하였다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

[1] C. Y. Joung, et al., Procceedings of the Korean Nuclear Society Spring meeting (1999)

[2] C. E. Holcombe, Am. Ceram. Soc. Bull., 62(1983)1388

[3] Committee on microwave " Microwave processing of materials" (1994)49-58

[4] K. A. Peakall and J.E. Antill, J. Nucl. Mater., 2[2](1960)194-195

[5] K. K. Bae, et at., J. Nucl. Mater., 209(1994)274-279

[6] R. C. Hoyt, et at., ESG-DOE-13276, Jul. 1979

[7] M. Iwasaki, et al., J. Nucl. Sci. & Tech., 5[12](1968)652-653

[8] B. G. Kim et al., J. Kor. Ceram. Soc., 32[2](1995)471-481

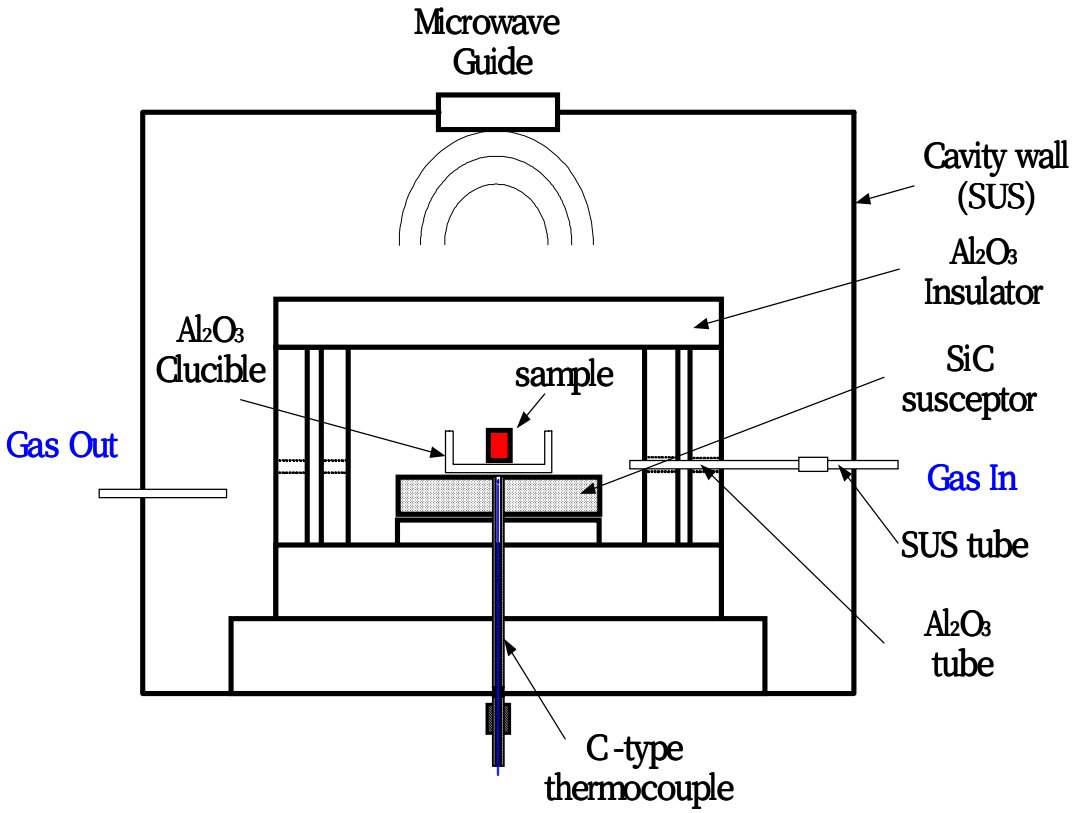


Fig. 1 Schematic diagram of multi-mode cavity used in pulverizing test.

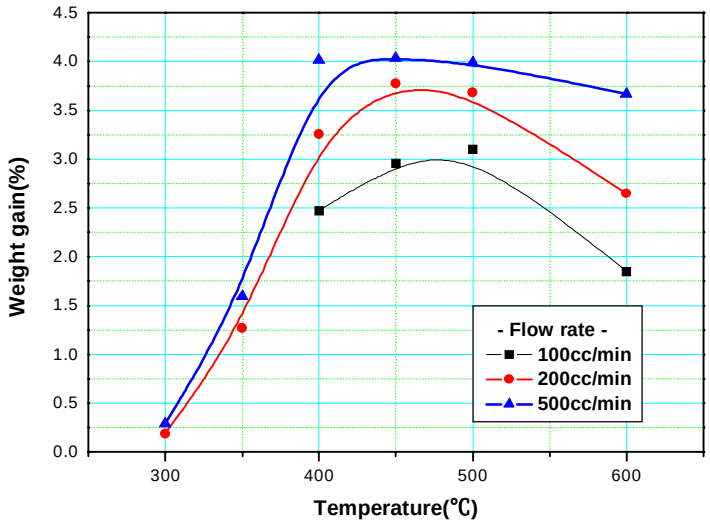


Fig. 2 Variation of weight gain(%) of MO_2 oxidized as a function of temperature with different flow rates for 2hours.

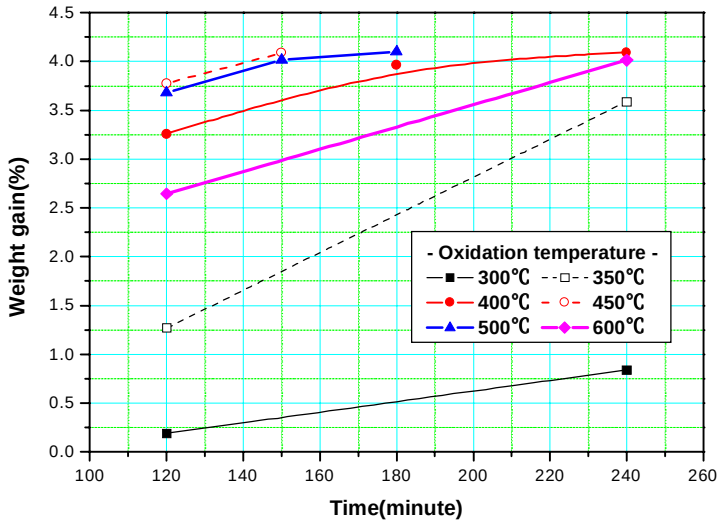


Fig. 3 Variation of weight gain(%) of MO_2 oxidized with oxidation time and temperature in air(200cc/min).

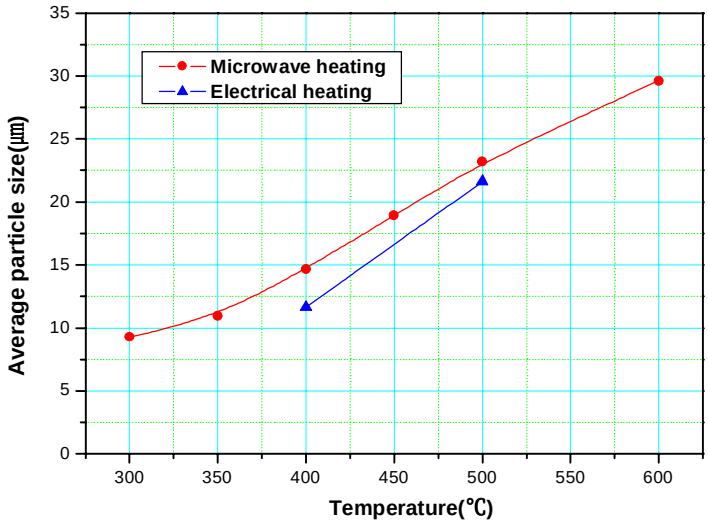


Fig. 4 Comparison of average particle size of MO_2 oxidized for 2hours in air(200cc/min) for different heating methods.

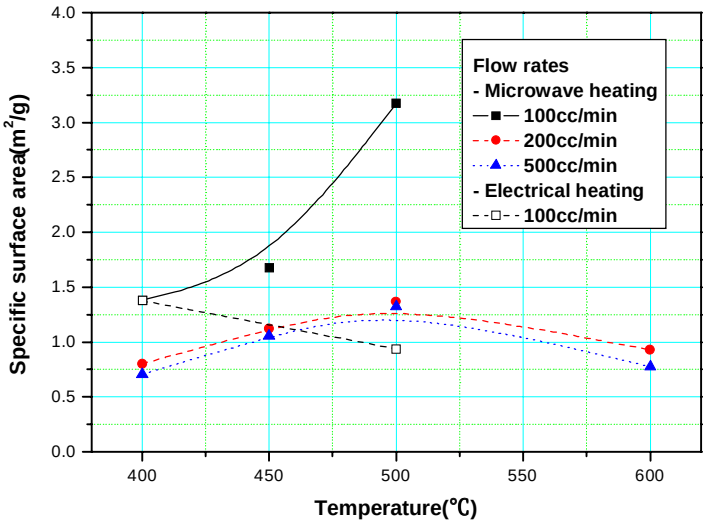
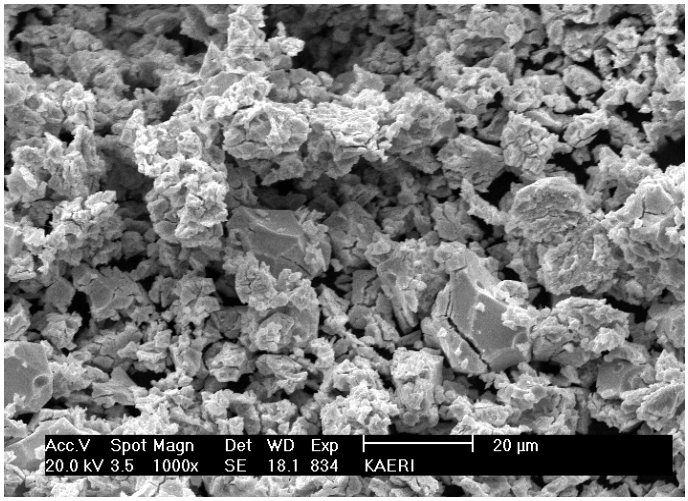
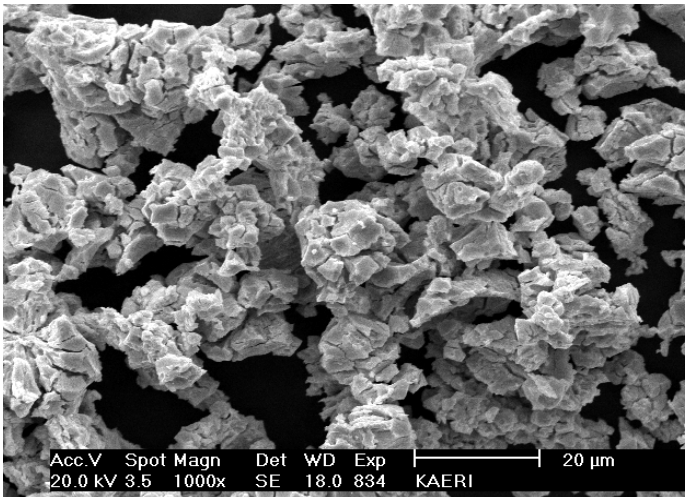


Fig. 5 Comparison of specific surface area of MO_2 oxidized for 2hours for different heating methods.



(a) Microwave heating



(b) Electrical heating(T,G)

Fig. 6 SEM photographs of MO_2 powder pulverized at 400℃ with two heating methods.

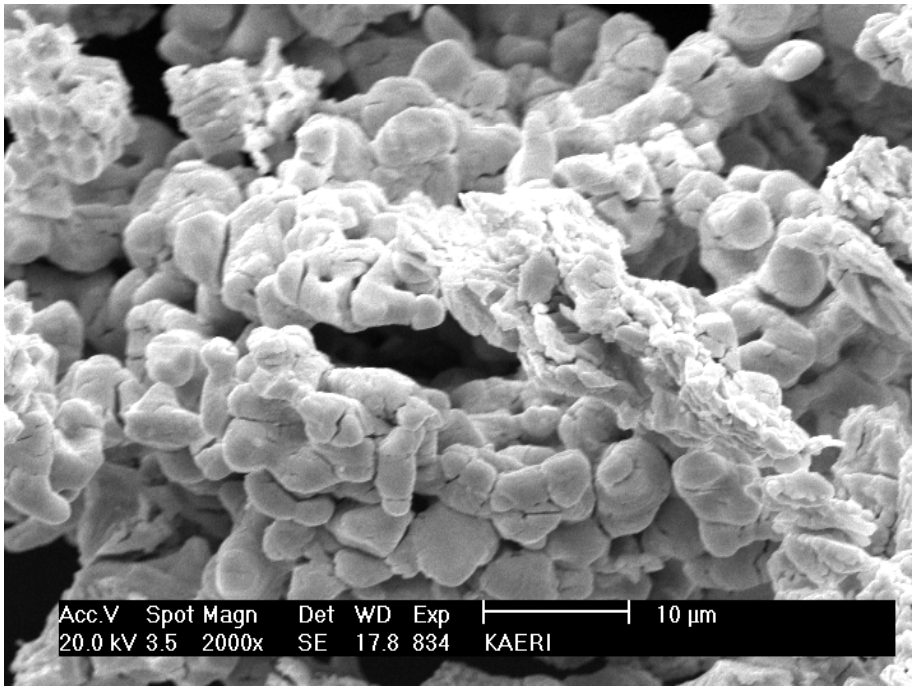


Fig. 7 SEM photographs of MO_2 powder oxidized at 400℃ and heat-treated at 800℃ by using microwave heating