

2002년 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

마이크로파 및 전기로를 이용하여 소결된 UO_2 및 $UO_2+5wt\%CeO_2$
소결체의 특성 비교

Comparison of the properties of UO_2 and $UO_2+5wt\%CeO_2$ pellets
sintered by microwave furnace and electrical furnace

정창용, 김시형, 김한수, 나상호, 이영우, 손동성

한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150번지

요 약

주파수 2.45GHz 갖는 마이크로파를 사용하여 UO_2 와 $UO_2+5wt\%CeO_2$ 에 대해 마이크로파 소결실험을 수행하였고, 소결된 소결체의 특성을 기존의 전기로에서 소결된 소결체와 비교분석 하였다. UO_2 시료의 소결밀도는 성형압력이 증가함에 따라서 소결밀도가 약 1 %T.D. 증가하였고 또한, 승온속도가 증가함에 따라서 증가하는 것으로 나타났다. 그러나, $UO_2+5wt\%CeO_2$ 시료의 소결밀도는 마이크로파로와 전기로에서 소결된 시료 모두 성형압력에 따른 소결밀도 변화는 작았다. 동일한 소결조건에서 소결된 시료의 경우 전기로에서 소결된 시료보다 소결밀도가 낮았다. UO_2 와 $UO_2+5wt\%CeO_2$ 소결체의 결정립크기는 마이크로파를 사용하여 동일한 소결 조건에서 소결된 시료의 경우 전기로에서 소결된 시료에 비해서 크게 나타났다.

Abstract

Microwave sintering test were carried out for UO_2 and $UO_2+5wt\%CeO_2$ by using 2.45GHz microwave and the characteristics of pellets sintered with microwave were analysed and compared with those of the pellets sintered in conventional electrical furnace. The sintered density of UO_2 pellets sintered in microwave furnace and electrical furnace was found to increase about 1 %T.D. with increase in compaction pressure and was with increase of heating rate. However, the sintered density of $UO_2+5wt\%CeO_2$ was little influenced by compaction pressure sintered both in microwave furnace and in electrical furnace. In the case of microwave sintering, sintered density of pellets sintered in the identical sintering conditions was lower than that of the pellets sintered in electrical furnace. But grain size of the pellets sintered in the identical sintering conditions was larger than that of the pellets sintered in electrical furnace.

1. 서론

원자력발전소에서 사용되고 있는 세라믹핵연료는 주로 전기로(electrical furnace)를 이용하여 소결체를 제조하는데, 일반적으로 1700℃ 이상의 고온에서 4 시간 이상 유지하여 소결을 하게된다. 이 같은 소결체 제조방법은 전력소비가 크고 소결 과정 또한, 장시간 소요되기 때문에 경제적으로 효과적이지 못하다. 그러나, 마이크로파를 이용한 소결방법은 관련문헌에 따르면[1][2], 일반 Al₂O₃ 및 ZrO₂와 같은 세라믹재료를 소결할 경우 통상적인 전기로를 이용한 소결방법에 비해 짧은 소결시간과 낮은 소결온도에서도 95%T.D. 이상의 소결밀도와 우수한 기계적 특성을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.

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 소결방법은 기존의 전기로를 이용한 소결방법과 다르게 시료 자체가 직접 발열하여 소결되기 때문에 시료 고유의 물질특성, 일정한 온도를 유지시키기 위한 단열재(insulator) 및 간접가열재(susceptor)의 사용 등을 고려하여 최적의 가열물(applicator) 구성을 요구한다[3].

UO₂ 산화물은 마이크로파의 조사에 대해 매우 강하게 발열을 하고, 짧은 시간 안에 높은 온도까지 발열을 할 수 있는 큰 손실값(loss factor)을 가지고 있다[4]. 그러나, T. Subramanian 등[5]은 UO₂에 대한 마이크로파 소결실험에서 시료를 UO₂ 분말을 이용한 단열과, 프로그램을 이용한 가열에도 crack 등이 가끔 나타나는 것으로 보고하였다. 이러한 crack 발생을 줄이기 위해서는 마이크로파 조사에 의해 쉽게 온도조절이 가능한 유전손실이 높은 간접가열재를 사용하여 시료와 함께 발열할 수 있는 혼합가열방식이 UO₂ 산화물의 가열방식에 유리하고, 소결온도를 유지할 수 있도록 단열을 해야 한다.

본 실험에서는 위와 같은 조건들을 고려하여 핵연료물질인 UO₂ 및 UO₂+5wt%CeO₂ 시료를 1700℃ 환원성 분위기에서 승온속도와 소결 유지시간의 소결변수를 적용하여 마이크로파 소결을 하였다. 그리고, 제조된 시료는 소결밀도 및 결정립크기 등을 측정하여 전기로에서 소결된 시료의 경우와 비교분석 하였고, EPMA(Electron Probe Micro Analyzer) 분석을 통하여 소결조직 내에 석출된 상(phase)을 분석하였다.

2. 실험방법

2-1. 마이크로파 실험 장치의 구성

실험에 사용된 마이크로파 발생장치에는 최대출력 6KW와 2.45GHz의 주파수를 방출하는 마그네트론(National Electronics YJ1600 model)이 장착되었다. 마이크로파 소결실험에 사용된 기본 장비의 구성은 cavity 내의 단열재, 간접가열재(SiC), 분위기 조절장치(gas flow meter and vacuum pump) 및 온도측정장치 등이며, 위와 같은 장치를 설정한 후에 소결실험을 수행하였다. 마이크로파 소결에 사용된 가열물(applicator)이 설치된 공동(cavity) 내부의 구성을 Fig. 1에 나타내었다. 마이크로파를 이용하여 시료를 소결할 경우 가열공간

내의 온도를 일정하게 유지하기 위해서 마이크로파와 발열반응이 적고, 유전손실이 적은 알루미늄(Al_2O_3) plate를 사용하였다[6]. 온도측정은 시료근접부분에 알루미늄 보호관으로 차폐한 C-type 열전대를 설치하여 온도를 측정하였다.

2. 분말준비

실험에서 사용된 UO_2 분말은 평균입자크기가 $2.24\mu m$, 비표면적은 $2.27m^2/g$ 이며, 분말의 O/U 비는 2.13으로서 IDR(Integrated Dry Route) 공정에 의해 제조된 것이다. 이 분말은 유동도가 매우 나쁘고 겉보기밀도(pure density)와 탭밀도(tap density)가 매우 낮다. CeO_2 분말은 Aldrich 회사 제품으로 평균 입자크기가 $6.66\mu m$ 이고, 순도는 99.9%이다. 시험에 사용된 분말 중 UO_2 시료는 분말처리(mixing or milling)를 하지 않은 원료분말 상태로 사용하였고, (U, Ce) O_2 혼합분말은 UO_2 에 5wt% CeO_2 분말을 첨가하여 Turbula에서 2 시간동안 혼합한 후 연속형 Attrition Mill에서 밀링하여 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, 성형밀도는 UO_2 성형체인 경우 약 $5.3\sim 6.1 g/cm^3$ 이었고, $UO_2+5wt\%CeO_2$ 성형체인 경우 $6.0\sim 6.5 g/cm^3$ 이었다. 마이크로파를 이용한 소결실험은 보조가열재(SiC) 상부에 구성되어진 crucible에 성형체를 장착한 후, $1700^\circ C$ 의 7% $H_2+93\%N_2$ 환원성 분위기에서 소결하였다. 소결 중 승온속도는 분당 $5\sim 20^\circ C$ 로 가열하였고, 1~4 시간동안 소결온도를 유지하였다. 마이크로파를 이용하여 제조된 소결체의 특성을 비교하기 위해 기존의 전기로를 사용하여 동일한 소결조건으로 시료를 제조하였다. 소결체의 밀도는 침적법(water immersion method)에 의해 측정하였고, 시료의 기공조직과 결정립을 관찰하였으며, 평균결정립크기는 linear intercept 방법으로 측정하였다. 또한, EPMA(Electron Probe Micro Analyzer) 분석을 통하여 소결조직 내에 석출된 상(phase)을 분석하였다.

3. 실험결과

마이크로파 소결실험에서 시료의 정확한 온도측정은 중요하고, 난해하다. 마이크로파가 시료 내에 침투되면 유전체 손실에 의해 흡수되고 시료의 표피 면으로부터 중심부로 갈 때 까지 점점 강도가 약해지는데, 이러한 침투감도에 따라서 시료 부위별 발열량이 다르기 때문에 정확한 온도측정은 어렵다. 또한, 마이크로파 소결실험에서 금속 보호관으로 차폐된 열전대는 보호관 끝에 가해지는 마이크로파에 의해 전자계 간섭의 원인이 되고, 과도한 국부가열을 초래할 수 있다. 특히, 시료에 가해지는 마이크로파의 전계 성분이 열전대와 평행인 곳에 놓이면 전계를 심하게 왜곡시키고, 단열재 및 시료에서 발생하는 thermal runaway의 원인이 되기도 한다[7][8]. 본 실험에서는 위와 같은 현상을 줄이기 위해 알루미늄으로 차폐된

열전대를 사용하였고, 전계의 심한 왜곡현상을 줄이기 위해서 열전대를 전계와 수직으로 배치하여 실험을 수행하였다.

UO₂ 성형체를 1700°C 환원성 분위기에서 마이크로파로와 기존의 전기로를 사용하여 소결할 경우, 승온속도 및 소결유지시간 등에 따른 소결밀도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 마이크로파로와 전기로에서 소결된 모든 시료는 성형압력이 2~4 ton/cm²으로 증가함에 따라서 소결밀도는 약 1%T.D. 씩 증가하였다. 소결 유지시간에 따른 소결밀도 변화는 마이크로파 소결의 경우 유지시간이 증가함에 따라서 일정하게 증가하였고 특히, 성형압력이 낮은 경우에서 소결밀도 차가 크게 나타났다. 또한, 승온속도에 따른 소결밀도 변화는 성형압력이 2, 3 ton/cm²인 경우에는 승온속도가 증가함에 따라 증가하였으나, 승온속도가 10°C/min인 경우 5°C/min에 비하여 높았다. 5°C/min의 승온속도로 1700°C 환원성 분위기에서 1시간 동안 소결된 시료의 소결밀도는 마이크로파로에서 소결된 시료가 전기로에서 소결된 시료보다 약 2%T.D. 정도 낮았다.

UO₂+5wt%CeO₂ 성형체를 1700°C 환원성 분위기에서 마이크로파로와 전기로를 사용하여 소결한 경우 소결변수에 따른 소결밀도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 마이크로파로와 전기로에서 소결된 모든 시료는 성형압력 증가에 따른 소결밀도 변화에 큰 영향을 주지 않았다. 마이크로파 소결에서 1700°C까지 10°C/min의 승온속도로 가열할 경우 소결 유지시간의 증가에 따른 소결밀도는 일정하게 증가하였으나, 소결 유지시간을 2 시간동안 유지한 경우 성형압력이 4 ton/cm²인 경우 감소하는 것으로 나타났다. 승온속도에 따른 소결밀도는 승온속도가 빠를 수록 증가하였으나, 20°C/min에서는 10°C/min에 비하여 감소하였다. UO₂ 시료에서의 경우와 마찬가지로 동일한 소결조건에서 소결밀도 변화는 마이크로파를 조사하여 소결된 시료가 전기로에서 소결된 시료에 비해 약 1%T.D. 정도 낮게 나타났다.

마이크로파로와 전기로를 사용하여 1700°C 환원성 분위기에서 소결 유지시간에 따라 소결된 UO₂ 소결체의 미세조직을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(b)는 마이크로파로를 사용하여 1 시간동안 소결된 시료의 미세조직으로 동일한 소결조건에서 전기로를 사용하여 소결된 Fig. 4(a)에 비해 결정립크기가 약 2배 이상 큰 것으로 나타났다. 이와 같은 것은 마이크로파를 조사한 소결이 동일한 소결조건에서 전기로에서 소결된 시료 보다 낮은 온도에서도 소결이 가능하다는 것을 가정해 볼 수 있는 것이다. 그러나, 기공의 형태와 분포는 마이크로파를 이용하여 소결된 조직이 전기로에서 소결된 시료의 조직에 비해서 불규칙하였다. 소결 유지시간에 따른 결정립크기는 유지시간이 증가함에 따라서 Fig. 4(b), (c), (d)와 같이 증가하였고 기공크기도 또한, 증가하였다.

UO₂+5wt%CeO₂ 성형체를 소결조건에 따라서 얻은 소결체 조직을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 전기로를 사용하여 7%H₂+93%N₂ 분위기 1700°C에서 소결된 시료의 미세조직으로 기공을 주위로 큰 결정립이 성장해 있는 형상이고, 기공이 작은 부분에서는 결정립이 아주 미세한 형상을 띠고 있다. Fig. 5(b), (c)의 소결조직은 마이크로파를 조사하여 소결된 시료의 조직으로 소결유지시간이 증가함에 따라서 결정립크기는 증가하는 것으로 나타났으나, 전체적인 소결조직은 전기로에서 소결된 시료의 조직에 비해서 불규칙적인 기공이 많이 존

재하고, crack과 기공사이를 잇는 유선 형태의 조직이 관찰되었다. 또한, 큰 기공들은 불규칙적으로 존재하며 각진 형상의 기공 조직을 나타냈다. 이와 같이 crack이 발생하는 현상은 관련문헌에 의하면 일반 Al_2O_3 및 ZrO_2 와 같은 재료들에서도 나타나는 현상으로서 단열재, 보조가열재 및 소결 중 승온속도를 적절히 조절할 경우 제거할 수 있는 것으로 알려져 있다 [9].

마이크로파를 UO_2 와 $UO_2+5wt\%CeO_2$ 성형체에 조사하여 $1700^\circ C$ 환원성 분위기에서 시료장착용 crucible을 텅스텐(W) plate를 사용하여 소결된 시료의 중심에서 외곽 쪽 소결조직을 Fig. 6에 나타내었다. UO_2 시료인 Fig. 6(a)의 경우 기본 상과 다른 상인 흰색의 물결무늬와 원형의 형태가 나타났고, $UO_2+5wt\%CeO_2$ 시료인 Fig. 6(b)의 경우 UO_2 와 다르게, 실선과 같은 흰색의 각진 형상이 나타났다. 이와 같이 석출된 조직을 분석하기 위해 EPMA 분석을 하였다. Fig. 7에 EPMA 분석 결과를 나타내었다. 일반 상(phase)인 경우의 EPMA 분석한 Fig. 7(a)에서는 주 peak인 우라늄(U) peak와 산소(O) peak가 동시에 나타났다. 그러나, Fig. 7(b)의 석출 상(phase)에서는 우라늄 peak는 나타났으나, 산소 peak가 나타나지 않았다.

4. 결론

마이크로파를 조사하여 UO_2 와 $UO_2+5wt\%CeO_2$ 에 대한 소결실험을 수행하고, 제조된 소결체의 특성을 전기로에서 소결된 시료와 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. UO_2 시료를 마이크로파를 조사하여 소결한 경우 성형압력에 따른 소결밀도는 성형압력이 $2\sim 4\text{ ton/cm}^2$ 으로 증가함에 따라서 약 1%T.D. 씩 증가하고, 소결 유지시간에 따른 소결밀도는 유지시간이 증가함에 따라서 증가하였다. 또한, $UO_2+5wt\%CeO_2$ 시료의 소결밀도는 성형압력 증가에 따른 소결밀도 변화는 작았다. 위의 두 시료 모두 $5^\circ C/min$ 의 승온속도로 $1700^\circ C$ 환원성 분위기에서 1시간동안 소결된 경우 소결밀도는 전기로에서 소결된 시료보다 낮게 나타났다.
2. 마이크로파를 조사하여 소결된 $UO_2+5wt\%CeO_2$ 소결체의 미세구조의 경우 소결 유지시간이 증가함에 따라서 결정립크기는 증가하였으나, 불규칙적인 기공이 존재하였고, crack과 기공사이를 잇는 유선 형태의 crack 조직이 관찰되었다. UO_2 소결조직에서 결정립크기는 동일한 소결조건에서 마이크로파를 조사한 경우 전기로에서 소결된 시료보다 약 2배 이상 크게 나타났다. 또한, 기공의 분포형태는 마이크로파를 조사한 소결조직이 불규칙 적이었다.
3. 마이크로파를 이용하여 안정적인 소결실험을 수행하기 위해서는 가열물(applicator)에 가해지는 마이크로파가 시료에 고르게 분포하도록 가열물을 설계하는 것이 필수적이다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] Zhipeng Xie et al., Materials Letters 37(1998)215-220
- [2] Jiping Cheng., J. Mater. Pro. Tech 108(2000)26-29
- [3] Peelamedu D. Ramesh et al., Mater. Sci. and Eng., A266(1999)211-220
- [4] C.E Holcombe, Am. Ceram. Soc. Bull., 62(1983)1388
- [5] T. Subramanian et al., Materials Letters 46(2000)120-124
- [6] Jacob Lasri et al., J. AM. Ceram. Soc., 83[6](2000)1460-68
- [7] Committee on microwave " Microwave processing of materials" (1994)49-58
- [8] Evan Pert et al., J. AM. Ceram. Soc., 84[9]1981-86(2001)
- [9] Zhipeng Xie., J. Eur Ceram. Soc., 19(1999)381-387

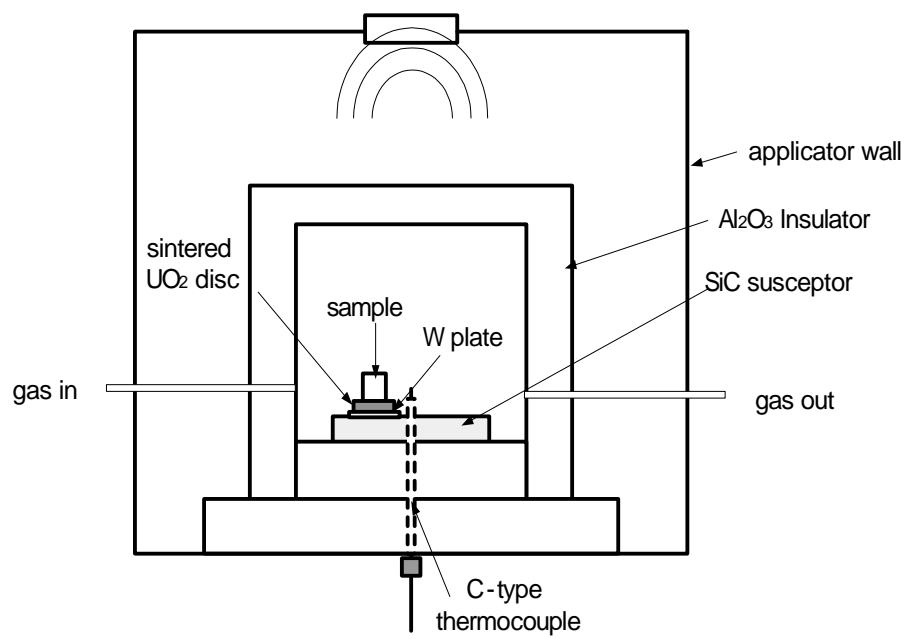


Fig 1. Illustration of the cavity configuration for microwave sintering

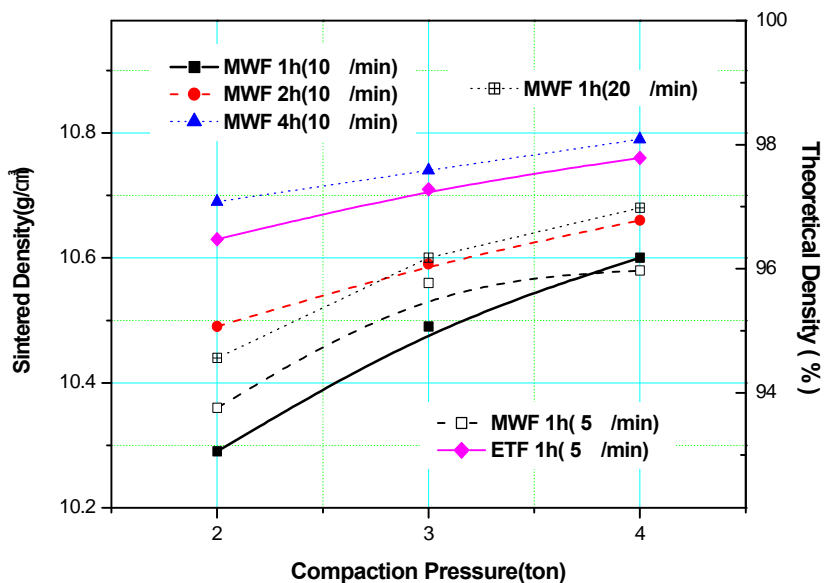


Fig 2. Sintered density of UO₂ pellets sintered in H₂/N₂ atmosphere for each heating rate and holding time.

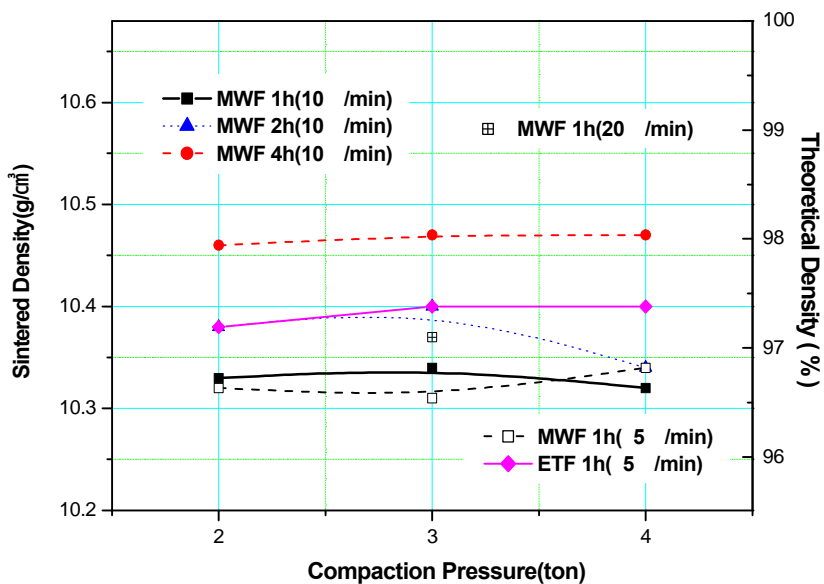


Fig 3. Sintered density of UO₂+5wt%CeO₂ pellets sintered in H₂/N₂ atmosphere for each heating rate and holding time.

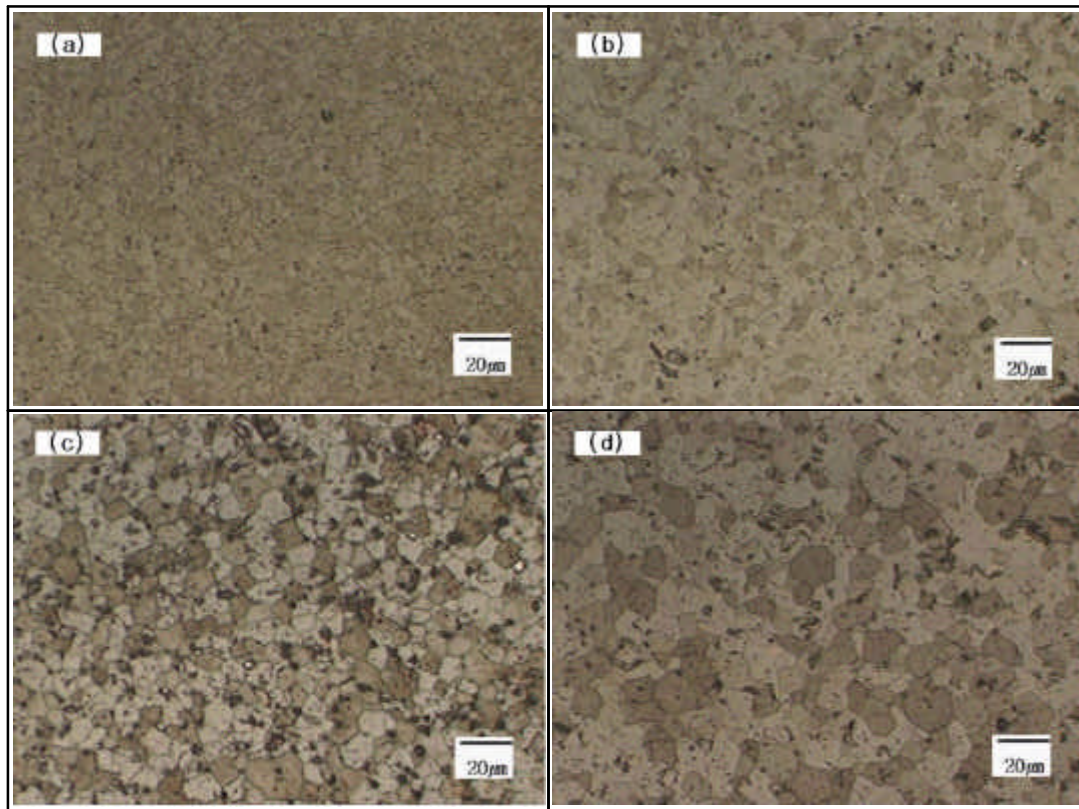


Fig 4. Comparison of the microstructures of UO₂ pellet sintered for each condition :

- (a) conventional sintering for 1h(3 μ m)
- (b) microwave sintering for 1h(6 μ m)
- (c) microwave sintering for 2h(8 μ m)
- (d) microwave sintering for 4h(11 μ m)

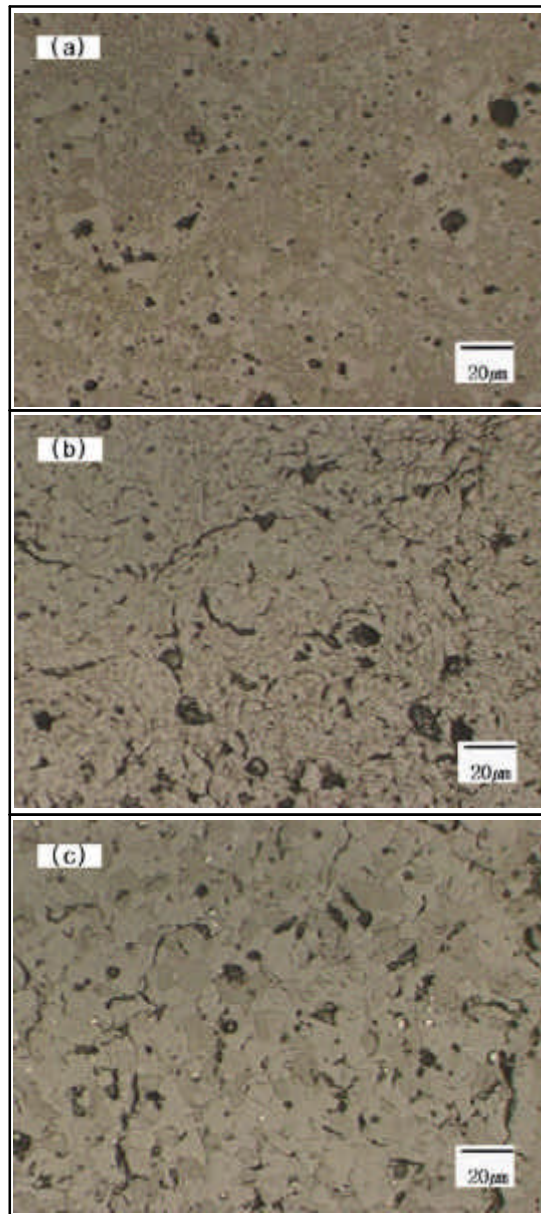


Fig 5. Comparison of the microstructures of $\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2$ pellet sintered for each condition :

- (a) conventional sintering for 1h(1700°C)
- (b) microwave sintering for 1h(1700°C)
- (c) microwave sintering for 4h(1700°C)

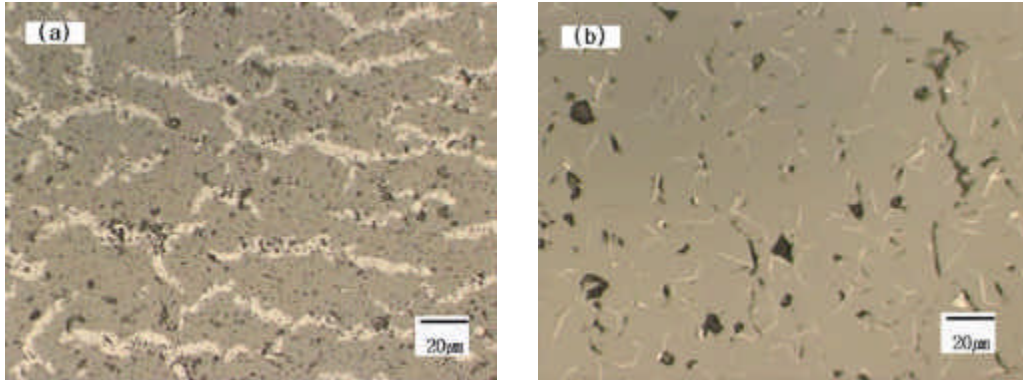


Fig 6. Outside pore microstructures of pellet sintered on W plate in H_2/N_2 atmosphere by using microwave furnace
 (a) $UO_2(4h)$ (b) $UO_2+5wt\%CeO_2(4h)$

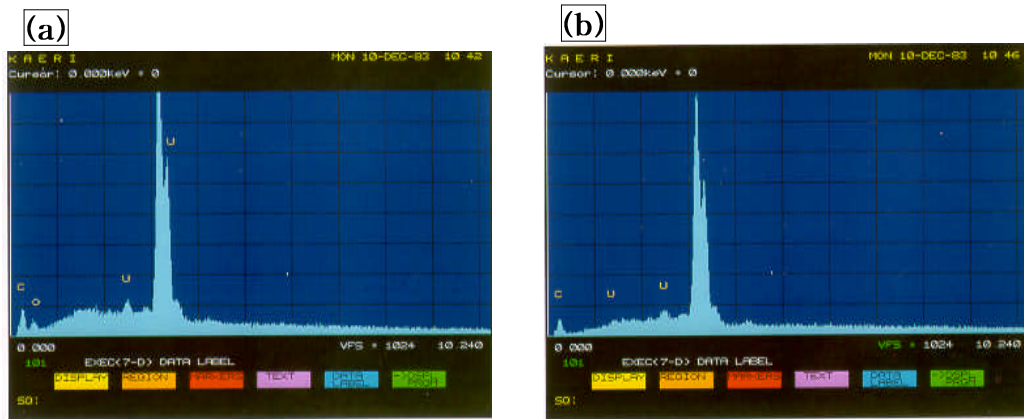


Fig 7. EPMA patterns of pellets sintered in H_2/N_2 atmosphere on W plate
 (a) Base phase (b) Precipitation phase