

분말처리 방법에 따른 UO_2 분말 및 성형체에서의 기공도 변화

김시형, 김한수, 이정원, 이영우, 양명승, 박현수
한국원자력연구소

요 약

AUC- UO_2 , ADU- UO_2 분말이 ball mill과 attritor mill에서 분쇄될 때, 기공도변화를 측정함으로써 분말의 특성변화와 분쇄거동을 관찰하였다. 분쇄전 ADU- UO_2 분말은 0.3~7 μm 범위의 기공들이 고르게 분포하였으며, ball mill에서 분쇄되어도 그 분포는 거의 변화가 없었다. 분쇄전 AUC- UO_2 분말은 3~8 μm 와 0.05~0.2 μm 범위의 기공이 주로 생성되어 있는 bimodal 분포를 나타내었다. Ball mill에서 분쇄됨에 따라 3 μm 이상의 큰 기공과 0.2 μm 이하의 작은 기공이 소멸되고, 0.2~3 μm 의 기공들이 고르게 분포하는 경향을 나타내었다. 반면에 AUC- UO_2 가 attritor mill에서 분쇄될 경우에는 bimodal 분포는 그대로 유지하면서 3~8 μm 의 큰 기공은 줄어들고 0.05~0.2 μm 의 기공은 그 양이 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 ball mill에서는 주로 충격작용에 의해서, attritor mill에서는 전단작용에 의해서 분쇄가 진행됨으로 인한 분쇄기구의 차이인 것으로 사료된다.

1. 서 론

Porous한 분말의 기공도(porosity)는 분말의 비표면적과 밀접하게 연관되기 때문에 소결성에 영향을 미친다¹⁾. 따라서, 소결성을 제어하기 위해서는 분말의 기공크기와 분포를 조절하는 것이 매우 중요하다고 볼 수 있다. 분말의 기공도는 분쇄장치의 분쇄기구에 따라 달라질 수 있으므로, 기공도 분석을 통해 장치의 분쇄효율성 및 분쇄기구도 분석할 수 있다. 분쇄처리에 따른 분말의 기공크기와 분포의 변화, 그리고, 이러한 분말들이 성형 및 소결시에 각각의 기공크기와 분포가 변화되는 양상을 분석할 경우, 이러한 특성평가는 소결성을 제어하는데 중요한 요소가 될 것으로 보인다.

본 연구에서는 AUC- UO_2 및 ADU- UO_2 분말을 ball mill과 attritor mill에서 분쇄함으로써, 분쇄에 따른 두 가지의 다른 분말의 기공분포 변화를 관찰하여 두 장치의 분쇄기구 차이점을 분석하였고, 또한, 기공도가 서로 다른 분말들이 성형될 때, 성형체내에서의 기공크기와 분포가 변화되는 양상을 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 분말은 한국원자력연구소에서 AUC 공정으로 제조된 UO_2 와 Canada에서 ADU 공정으로 제조된 UO_2 이다. 각 분말의 특성을 Table 1에 나타내었다. 분말을 분쇄하기 위하여 ball mill과 attritor mill을 이용하였으며, ball mill은 실린더의 직경이 200 mm, 분쇄매체인 Al_2O_3 ball 직경이 20 mm 이었고, 두 종류의 분말을 각각 20 vol.%씩 장입하였다. Ball mill의 최적 회전속도는 Sundrica 식을 근거로 80 r.p.m. 으로 하였고, 4 시간까지 분쇄하였다. Attritor mill은 ZrO_2 실린더내에 직경 3 mm의 ZrO_2 ball을 장입하였으며, 20 vol.%의 AUC- UO_2 분말이 장입되었다. 회전속도는 150 r.p.m.으로 하였고, 분쇄시간은 2 시간까지 하였다. 시간에 따른 분쇄효과를 조사하기 위하여 분쇄시간별로 분말시료를 채취하였다. Zinc stearate 윤활제를 성형 die 벽에 도포한 후, single acting hydraulic press로써 4 ton/cm^2 압력으로 성형하였다.

분말의 형상을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 분말 및 성형체의 기공부피(pore volume), 기공크기분포(pore size distribution)를 Mercury Porosimetry(Poresizer 9320)로 측정하였다. 이 때, 기공크기는 Washburn 식을 이용하여 구하였다²⁾. Mercury porosimetry는 모세관 법칙(capillary law)을 이용하여 기공크기를 측정하며, 다음의 Washburn 식으로 표현된다.

$$D = -(1/P) 4\gamma \cos\phi$$

여기서 D는 기공의 지름, P는 가해진 압력, γ 는 수은의 표면장력으로서 순도에 따라서 변하지만 대개 485 dynes/cm이다. ϕ 는 수은과 고체간의 접촉각(contact angle)으로서 대개 130° 이다. 그러므로, 기공의 크기, D는 가해진 압력, P의 함수로서 측정된다.

3. 실험결과 및 고찰

분쇄전 AUC- UO_2 , ADU- UO_2 분말의 형상을 Fig. 1에 나타내었다. AUC- UO_2 분말은 미세한 crystallite가 서로 응집되어 표면에 미세기공과 균열이 많이 분포된 형상이었고, ADU- UO_2 분말은 입자크기가 약 $0.9 \mu\text{m}$ 로 매우 작음으로 인해 agglomerate를 형성하고 있었다. AUC- UO_2 와 ADU- UO_2 가 ball mill에서 분쇄되는 양상을 관찰하고자 분쇄전 분말과 4 시간 분쇄된 분말들의 기공부피를 기공지름에 대하여 나타내었다(Fig. 2). 분쇄전 AUC- UO_2 분말에서 증분기공부피(incremental pore volume)는 $3\sim 8 \mu\text{m}$ 와 $0.05\sim 0.2 \mu\text{m}$ 에서 각각 peak를 나타내는 bimodal 분포를 보인다. 반면에, 분쇄전 ADU- UO_2 분말에서는 $0.3\sim 7 \mu\text{m}$ 의 기공이 고르게 분포되어 있다. AUC- UO_2 가 4 시간동안 ball mill에서 분쇄된 후의 기공 크기 변화를 보면 $3 \mu\text{m}$ 이상의 큰 기공과 $0.2 \mu\text{m}$ 이하의 작은 기공이 소멸되어 bimodal 분포가 없어지고, $0.2\sim 3 \mu\text{m}$ 까지의 기공이 고르게 분포되는 양상을 나타내었다. 그러나, ADU- UO_2 는 4 시간동안 분쇄된 후에도 기공의 분포양상은 변화가 거의 없었다. 이러한 결과는 분말의 크기와 ball mill에서의 분쇄기구와 연관된다고 사료된다. Ball mill에서는 충격 및 전단작용에 의해서 분쇄가 진행되는데 특히 충격작용의 효과가 더 큰 것으로 알려져 있다. AUC- UO_2 분말이 ball mill에서 4 시간동안 분쇄될 때, 분말크기는 분쇄전 평균 $25 \mu\text{m}$ 에서 분쇄 후 약 $1 \mu\text{m}$ 로 작아졌는데, 이 크기는 분쇄전 ADU- UO_2 분말의 크기와 비슷하

다. 이 때 ball mill에서 분쇄된 AUC- UO_2 분말들이 ADU- UO_2 처럼 agglomerate를 형성하기 때문에 기공분포가 서로 유사해지는 것으로 사료된다. ADU- UO_2 분말에서는 분쇄전 분말자체가 매우 작기때문에 현재의 ball mill 조건에서는 더 이상의 분쇄가 일어나지 않아 분말의 기공도 변화가 없는 것으로 볼 수 있다.

AUC- UO_2 분말을 ball mill과 attritor mill에서 각각 분쇄하여 분쇄장치에 따른 기공분포 변화를 관찰하고자, 분쇄전 분말과 4 시간 ball mill에서 분쇄된 분말, 2 시간 attritor mill에서 분쇄된 분말의 기공분포 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Ball mill에서 4 시간 분쇄된 AUC- UO_2 분말은 앞에서 언급하였듯이 0.2~3 μm 의 기공이 주로 존재하였고, attritor mill에서 분쇄된 분말의 경우에는 bimodal 분포를 그대로 유지하면서 3~8 μm 의 조대한 기공의 체적은 감소하고 0.05~0.2 μm 의 미세기공의 체적은 증가하는 경향을 나타내었다. 이것으로 볼 때, 두 분쇄장치의 분쇄기구가 현저히 다르다는 것을 예측할 수 있다. 즉, ball mill에서는 주로 충격작용에 의해서 분쇄가 진행되는 반면에, attritor mill에서는 회전하는 ball 사이에서 전단작용에 의해 분말의 분쇄가 진행되기에 분말의 기공분포가 다르게 나타난 것으로 사료된다.

Attritor mill 내에서 AUC- UO_2 분말이 분쇄됨에 따른 분말의 누적기공부피(cumulative pore volume) 변화를 관찰하고자 분쇄전 분말과 2 시간 분쇄된 분말의 기공분포를 측정하였으며, 또한, 이러한 분말들로 성형체를 제조할 경우 성형체내의 기공분포변화를 알아보고자 각각 4 ton/cm^2 압력으로 성형하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(b)는 분말의 누적기공부피 결과로서, 분쇄전 분말에서 246 mm^3/g , 2 시간 분쇄된 분말에서 207 mm^3/g 의 값을 갖는다. 1 μm 이상의 크기로 측정된 기공은 분말 사이의 공간(void)이나 분말내에 존재하는 조대한 기공이 함께 측정된 것으로 추정된다. 1 μm 이상의 기공을 입자간기공(interparticle pore)만으로 구성되어 있다고 가정할 경우, 입자간기공부피가 분쇄전 분말과 분쇄된 분말에서 각각 144, 66 mm^3/g 로서 분쇄된 분말에서 더 낮게 나타났다. 이것은 분쇄 동안에 agglomerate가 형성됨으로서 충전율이 높아졌고 이로 인해, 분말사이의 빈 공간이 줄어든 점과, 분말입자내의 큰 균열을 따라서 분쇄가 우선적으로 진행되므로서 큰 기공이 줄어들었기 때문으로 사료된다. 0.2 μm 이하에서 측정된 기공은 분말내의 기공크기를 측정할 것으로 볼 수 있는데, 이러한 입자내기공부피(intraparticle pore volume)는 분쇄전 조건에서 80.7 mm^3/g , 2 시간 분쇄조건에서 110.3 mm^3/g 으로서 분쇄된 분말에서 더 크게 나타났다. 이것은 미세한 기공이 분쇄된 분말에서 많이 생성되었음을 의미한다. 다시 말하면, 분말내의 큰 균열을 따라서 우선적으로 분쇄가 진행되어 균열크기가 작아지고, 미세한 균열이 분말내에 새로이 생성되기도 하며 이미 존재하던 미세균열도 그 크기가 증가하였음을 나타낸다. 이러한 과정으로 인하여 분쇄된 분말에서는 0.2~1 μm 크기의 기공들도 조금 생성되었다.

총기공부피(total pore volume)에 대한 입자내기공부피의 비를 agglomeration coefficient라고 하는데³⁾, agglomerate가 많이 생성될수록 이 값이 1에 가깝다. 분쇄전 분말과 분쇄된 분말의 경우 각각 0.33, 0.53이며 이 값으로 볼 때에도 분쇄된 분말에서 agglomerate가 많이

생성되어 있음을 나타낸다. 이상의 결과로 볼 때, attritor mill에서는 0.2~1 μm 의 중간크기 균열보다는 0.05~0.2 μm 의 미세균열의 부피가 증가하는 방향으로 분쇄가 진행됨을 알 수 있었다.

두 종류의 분말을 4 ton/cm^2 압력으로 성형체를 제조한 후, 성형체의 기공부피변화를 관찰하였다. 분쇄전 분말의 성형체(virgin compact)와 2 시간 분쇄된 분말의 성형체(2h milled compact)의 누적기공부피가 각각 80, 75 mm^3/g 이었으며, 이 것으로 볼 때 2h milled compact가 더 치밀한 구조임을 예상할 수 있다(Fig. 4(d)). 기공지름에 대한 누적기공부피 변화를 보면 2h milled compact의 기울기가 상대적으로 큰데 이것은 기공분포 범위가 더 좁음을 나타내는 것으로서, virgin compact는 0.03~0.2 μm 크기의 기공들이 분포되어 있는 반면에 2h milled compact에서는 0.03~0.07 μm 범위의 기공들이 주로 분포되어 있다(그림 5(c)). 분쇄전 분말들은 비교적 충전율이 낮고 결합력이 강한 분말들로 구성되어 있으므로 성형시에 압력전달이 저하되어 성형체내에서 성형밀도의 차가 많을 것이며, 따라서 기공크기 범위가 넓은 것으로 볼 수 있다. 그러나, 2h milled compact에서는 충전율이 높고 분말들이 agglomerate되어 있으므로 압력전달이 용이하여 큰 기공들은 소멸되고 특정크기의 미세 기공들만이 분포하게 되었다.

4. 결론

AUC- UO_2 및 ADU- UO_2 분말이 ball mill과 attritor mill에서 분쇄처리 됨에 따른 분말과 성형체의 기공분포 변화를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 분쇄전 ADU- UO_2 분말의 기공크기는 0.3~7 μm 범위에서 연속적으로 존재하였으며, ball mill에서 분쇄되더라도 기공분포는 거의 변화가 없었다. 이것은 ADU- UO_2 가 ball mill에서는 거의 분쇄가 진행되지 않았던 점과 관계하는 것으로 사료된다.
- 2) 분쇄전 AUC- UO_2 분말은 3~8 μm 와 0.05~0.2 μm 에서 peak를 보이는 bimodal 분포를 나타내는데, ball mill에서 분쇄됨에 따라 3 μm 이상의 조대한 기공과 0.2 μm 이하의 미세한 기공이 소멸되어 0.2~3 μm 범위의 기공이 연속적으로 존재하는 양상을 나타내었다.
- 3) AUC- UO_2 분말이 attritor mill에서 분쇄될 경우에는 bimodal 형태를 그대로 유지하였고, 분쇄에 의해서 3~8 μm 기공의 부피는 감소하고 0.05~0.2 μm 기공의 부피는 증가하였다.
- 4) Attritor mill에서 AUC- UO_2 분말의 분쇄는 분말내의 조대한 균열을 따라서 우선적으로 분쇄가 진행될 뿐만 아니라, 이미 존재하던 미세 균열의 크기가 증가하고 또한 미세균열이 새로이 생성되므로서 0.02~0.2 μm 의 미세기공이 많이 형성되었다고 사료된다.

참고문헌

1. H. Kuno and M. Tsuchiya, Powder Tech., 52(1987)187
2. S. Lowell and J.E. Shields, Powder Surface Area and Porosity(Chapman and Hall Ltd., London) 97(1984)
3. E. Emeruwa et al., J. of Nucl. Mater., 184, 53(1991)

Table 1 Properties of virgin AUC-UO₂ and ADU-UO₂ powders

	AUC-UO ₂	ADU-UO ₂
specific surface area(m ² /g)	4.86	4.6
bulk density(g/cm ³)	3.2	1.20
average powder size(μm)	27.52	0.91

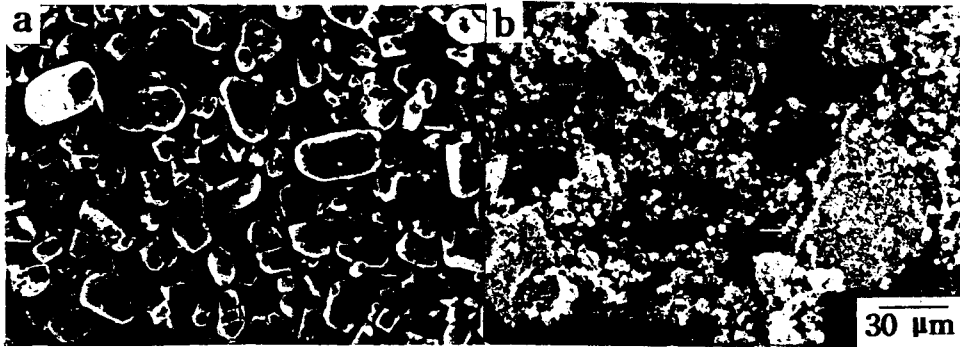


Fig. 1 SEM micrographs of UO₂ powders
a) virgin AUC-UO₂ powder
b) virgin ADU-UO₂ powder

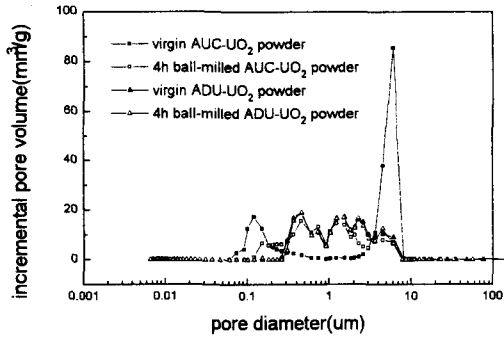


Fig. 2 Variation of incremental pore volume for virgin and ball-milled UO₂ powders

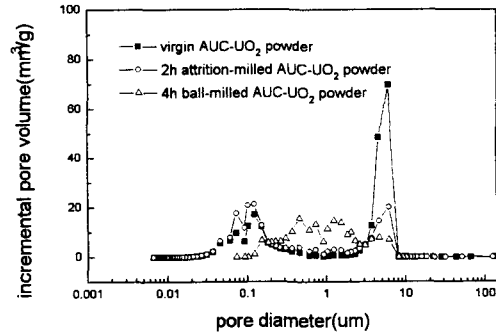


Fig. 3 Variation of incremental pore volume for virgin and attrition-milled UO₂ powders

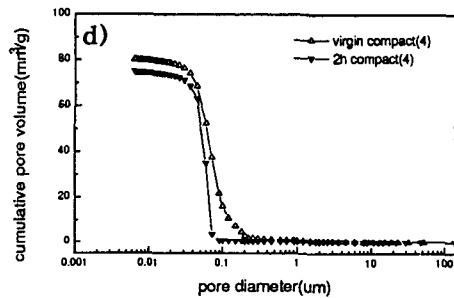
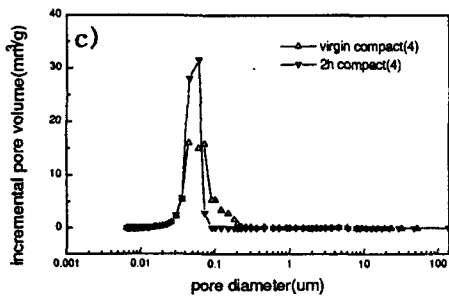
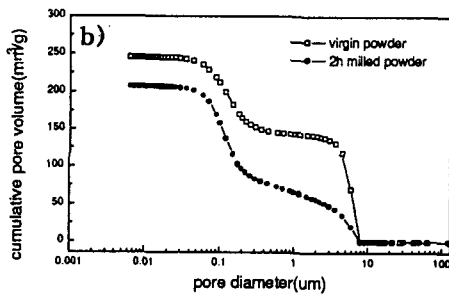
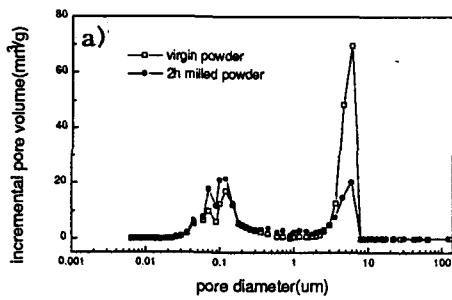


Fig. 4 Variation of pore volume for different attrition-milled powders and their compact samples

- a) incremental pore volume of virgin powder and 2h milled powder
- b) cumulative pore volume of virgin powder and 2h milled powder
- c) incremental pore volume of virgin compact and 2h milled compact(4 ton/cm²)
- d) cumulative pore volume of virgin compact and 2h milled compact(4 ton/cm²)