

'95 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

## Ball-mill 처리가 $UO_2$ 분말의 특성과 성형에 미치는 효과

김한수, 김시형, 나상호, 이영우, 손동성

한국원자력연구소

### 요 약

Ex-AUC 공정으로 제조된  $UO_2$  분말에 대하여 ball-milling 시간 (0~4 시간)에 따른 분말의 특성변화 그리고 성형성(성형압력 구간 : 200~400 MPa)을 조사하였다. ex-AUC  $UO_2$  분말에서는 그 입자크기가 비교적 커서 (평균 입자크기 :  $28\mu m$ ) ball-milling 의 효과가 크게 나타났다. Ball-mill 에 의한 분말입자의 미세화효과는  $1\mu m$  보다 큰 크기를 갖는 분말입자에서 주로 나타났다. 또한 ball-milling 에 의해 최대 감소될 수 있는 분말입자 크기는 약  $0.5\mu m$  로 나타났다. Ball-milling 시간에 따라 분말입자 크기는 감소하였으며, 동일한 성형조건하에서 ball-milling 처리된 분말의 성형밀도는 원료분말의 것에 비하여 증가하였다. 이것은 ball-milling 처리에 의해 마분쇄(微粉碎)된 분말입자에 기인되는 것으로 나타났다.

### 1. 서 론

현재 원자력발전용의 핵연료로 가장 많이 사용되고 있는 것은  $UO_2$  이며  $UO_2$  분말에서 펠릿까지의 제조공정은 일반적인 분말야금 제조공정과 동일하다[1]. 또한, 최근에 개량핵연료 개발의 일환으로, 중성자 조사(照射)에 의한 핵연료 성능을 보다 향상시키기 위하여 핵분열기체의 방출을 억제시킬 수 있는 미세구조의  $UO_2$  펠릿 가공방법의 개발이 꾸준히 연구되고 있다. 이와 같은 미세구조의 제어방법의 하나로  $UO_2$  펠릿제조에서 사용되는 원료분말의 특성을 적절히 조절하고, 이에 따른 분말의 성형거동을 적절히 제어하는 방법이 있다. 위와 같은 기술을 개발하기 위해서는 분말처리 방법에 따른 분말의 특성변화, 그리고 이들이 성형성에 미치는 영향에 대하여 상세히 연구되어야 한다.

일반적으로 분말의 특성, 특히 분말입자 크기 및 형태는 분말의 성형성이나 소결성에 크게 영향을 미치는 것으로 잘 알려져 있다[2]. 분말입자 크기를 기계적으로 미분쇄(微粉碎)시키는 방법에는 여러가지가 보고되고 있으나[3] 본 실험에서는 그 중  $UO_2$  펠릿의 가공공정 뿐만 아니라 다른 분말처리에도 가장 널리 이용되는 ball mill 을 사용하여 원료분말을 미분쇄(微粉碎)하고자 하였다. Ball mill 로 미분쇄(微粉碎)시킬 경우, 원료분말의 특성변화 양상과 이러한 특성변화가 성형에 미치는 영향에 대하여 조사하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시료 준비 및 실험조건

시료는 한국원자력연구소에서 AUC 공정으로 제조한 (ex-AUC)  $UO_2$  를 사용하여 이들을 ball-milling 시간에 따라 처리한 후 성형하였다. 원료(as-received) 분말과 ball-mill 처리된 분말의 주요 물리적 및 화학적 특성을 Table 1 에 수록하였다.

Sundrica[4] 식을 이용하여 산출한 80rpm 의 속도로 회전하는 내경 0.1m, 길이 0.12m 인 원통형의 stainless steel jar 를 사용하여 원료분말을 대기분위기 및 비냉각하에서 건식으로 ball-mill 시켰으며, ball-milling 시간은 0.5, 1, 2 그리고 4 시간으로 각각 변화시켰다. 4 시간 보다 긴 ball-milling 시간에는 분쇄된 분말이 jar 의 내벽에 고착되는 현상이 관찰되어 그 이상의 장시간 ball-mill 실험은 수행하지 않았다. 시료량 및 분쇄매개체(media) 인 직경 0.02 m 의  $Al_2O_3$  ball 의 장입량은 jar 내적량의 20 vol.% 및 50 vol.% 로 하였다. Ball-mill 처리된 분말의 성형성 및 소결성을 조사하기 위하여 원료분말과 ball-mill 처리된 분말을 복동식 유압프레스 (프랑스 Billaud 사 제품, 다이내부 직경 : 15.23mm)에 분말을 동일하게  $20 \pm 0.1$  g 장입한 후, 성형압력 200, 300 그리고 400 MPa 로 각각 성형하였다.

### 2.2 측정 방법

시료분말의 입자크기 및 분포 측정은 laser type particle size analysis system(영국 Malvern 사 제품으로 Model : Mastersizer/E)으로 하였으며, 시료분말의 비표적 및 O/U 비 측정은 각각 BET 방법과 산화중량법으로 하였다. 시료분말의 bulk density 는 ASTM-B329 에 기술된 측정기기를 사용하여 측정하였으며, 성형밀도는 기하학적 방법(geometrical method)으로 측정하였다. 시료분말과 성형체의 기공크기 및 분포는 mercury porosimeter(미국 Micromeritics 사 제품으로 Model : PoreSizer 9320)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 토의

### 3.1 Ball-mill 처리가 $UO_2$ 분말의 특성에 미치는 영향

Ball-milling 시간이 분말의 물리적 특성(비표면적, bulk density, 입자크기 및 분포 그리고 기공크기 및 분포)과 화학적 특성(O/U 비 그리고 수분함량)에 미치는 영향을 조사하여 Table 1 에 수록하였다. Table 1 에 수록한 바와 같이, ball-mill 처리효과는 원료분말(ball-mill 시간이 0)의 화학적 특성에는 그다지 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이는 대기분위기, 비냉각하에서 건식 ball-milling 을 하였지만, ball-milling 시에 발생하는 열이 분말의 화학적 특성에는 그다지 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 반면에 ball-mill 처리효과는 원료분말의 물리적 특성, 특히, 분말입자의 평균 크기 및 bulk density 는 시간에 따라 뚜렷하게 나타남을 보여주었다.

Fig. 1은 ball-milling 시간에 따른 분말의 입자크기를 비교한 것으로, monomodal 분포를 이루는 원료분말이 ball-milling 에 의해 입자크기가 감소하면서 두개의 피크값 (입자크기 : 약 23  $\mu m$  와 0.8  $\mu m$ ) 을 갖는 bimodal 형태로 천이됨을 보여주며 ball-milling 에 의해 최대로 감소될 수 있

는 분말입자 크기는 약  $0.5\mu\text{m}$  으로 나타났다. 또한 ball-milling 시간이 증가하여도 두개의 피크값이 상대적으로 변하지만 더 이상의 분말 미세화는 이루어지지 않는 것으로 나타났다. 이것은 ball-milling 에 의한 분말의 미세화는 적어도  $1\mu\text{m}$  이상의 분말입자 크기를 갖는 분말에만 효과가 있는 것으로 사료된다. Fig. 2 에 ball-milling 시간을 함수로 하여 분말입자의 평균 크기와 bulk density 변화를 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이, ball-milling 시간이 2 시간까지는 입자크기 감소가 급격하게 일어나고, 그 이상의 시간에서는 거의 변하지 않는 경향을 보여주고 있다. 따라서 2 시간 이상의 ball-mill 처리는 분말의 미세화에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. Ball-milling 시간에 따른 분말의 bulk density 감소도 분말입자 크기 감소 경향과 유사한 경향을 보여주고 있다. 이는 ball-mill 시간 증가에 따라 불규칙하게 미세화된 분말의 증가로 인하여 유동성이 좋지 않게 될 뿐만 아니라 조밀화에도 영향을 미치는 것으로 사료된다. 즉, 분말입자의 크기 및 형태는 분말의 bulk density 와 밀접한 상관관계가 있는 것으로 판단된다.

### 3.2 Ball-mill 처리가 $\text{UO}_2$ 의 성형에 미치는 영향

Fig. 3 은 원료분말과 4 시간 ball-mill 처리된 분말을 사용하여 성형압력 300 MPa 로 성형한 성형체의 기공직경 크기에 따른 기공부피 분포를 도시한 것이다. 원료분말과 4 시간 ball-mill 처리된 분말로 성형한 성형체의 단위무게당 총 기공부피는 각각 73.7 과  $70.2\text{ mm}^3/\text{g}$  으로 원료분말보다는 4 시간 ball-mill 처리된 분말로 성형한 성형체의 기공부피가 작게 나타났다. 또한 원료분말로 성형한 성형체의 기공직경 크기분포는 두개의 피크값 (기공직경과 기공부피가 하나는 각각  $0.12\mu\text{m}$  와  $3.5\text{mm}^3/\text{g}$  이고, 다른 하나는 각각  $0.043\mu\text{m}$  와  $19.6\text{mm}^3/\text{g}$ ) 을 갖는 bimodal 형태의 분포를 이루고 있는 반면에, 4 시간 ball-mill 처리된 분말로 성형한 성형체의 경우에는 하나의 피크값 (기공직경 약  $0.06\mu\text{m}$  에서 기공부피  $20\text{ mm}^3/\text{g}$ ) 을 갖는 정상적인 분포를 나타내고 있다. 이것은 성형동안에 분말입자들이 재배열되면서 ball-mill 처리에 의해 미분쇄(微粉碎)된 분말입자가 기공속으로 밀려들어가 기공의 크기를 감소시키는 것으로 사료된다.

Fig. 4 에 성형압력 300 MPa 로 성형한 성형체의 반경방향 파단면을 도시하였다. 그림에서 (a) 와 (b) 는 각각 원료분말과 4 시간 ball-mill 처리된 분말로 성형한 성형체의 파단면으로, 원료분말로 성형한 성형체인 경우 큰 원료분말입자들이 원형을 그대로 보존하면서 분말입자사이에 비교적 큰 기공들이 존재함을 보여준다. 반면에, 4 시간 ball-mill 처리된 분말로 성형한 성형체의 경우, 덜 분쇄된 입자들 사이의 공간에 미분쇄(微粉碎)된 분말입자들이 채워져 작은 기공들만 존재함을 보여준다. Fig. 5 에 원료분말과 4 시간 ball-mill 처리된 분말의 성형압력에 따른 성형밀도의 관계를 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이, 원료분말로 성형한 성형체의 성형밀도 보다는 4 시간 ball-mill 처리한 것의 성형밀도가 조금 더 증가하였다. 이것은 ball-milling 에 의해 미분쇄(微粉碎)된 분말입자들이 성형동안에 재배열되면서 입자사이의 빈 공간을 채우기 때문인 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

- 1)  $UO_2$  분말의 ball-mill 처리효과는 분말의 물리적 특성인 비표면적, 입자크기 그리고 bulk density 에 뚜렷하게 영향을 미치는 것으로 나타났다.
- 2) ball-mill 처리된  $UO_2$  성형체의 기공크기 및 그 분포는 원료분말로 성형한  $UO_2$  성형체의 것에 비하여 기공크기는 작아지고 그 분포범위는 좁아졌다.
- 3) ball-mill 처리된 분말의 성형밀도는 원료분말의 경우에 비하여 크게 증가하였다.

#### 5. 참고 문헌

- 1) A.J. Flipot and A. Smolders, Powder Metallurgy, 12(24), 305 (1969)
- 2) Joel S. Hirschhorn, Introduction to Powder Metallurgy, 1st ed., pp.46, American Powder Metallurgy Institute, USA, (1969)
- 3) M.E. Fayed and L. Otten, Handbook of Powder Science and Technology, 1st ed., pp.563, Van Nostrand Reinhold Company, (1984)
- 4) J. Sundrica, The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology, 17(4), 291 (1981)

Table 1. Characteristics of ex-AUC  $UO_2$  powder sample

milling time(hr)	0	0.5	1	2	4
characteristics					
<u>Chemical</u>					
O/U	2.19	2.21	2.21	2.21	2.21
moisture contents(%)	0.36	0.40	0.36	0.40	0.42
<u>Physical</u>					
specific surface area( $m^2/g$ )	4.86	4.75	4.72	4.62	4.57
bulk density( $Mg/m^3$ )	2.32	2.04	1.70	1.54	1.48
average diameter( $\mu m$ )	27.52	18.47	15.31	12.76	10.40

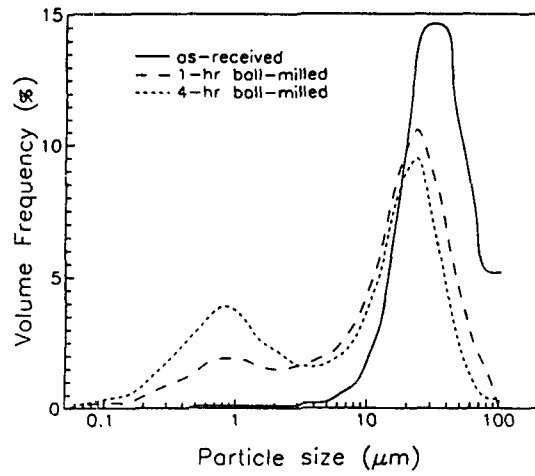


Fig. 1. Variation of particle size distribution in  $UO_2$  powder as a function of ball-milling time.

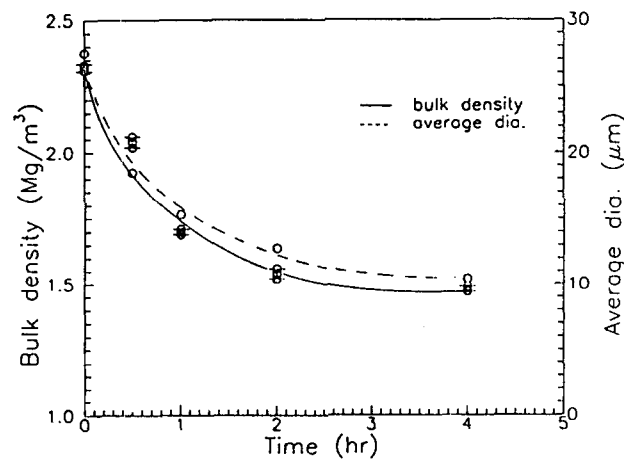


Fig. 2. Bulk density and average diameter of  $UO_2$  powder as a function of ball-milling time

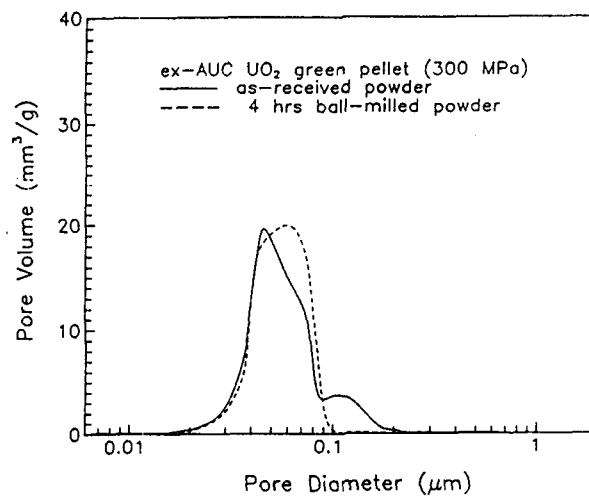


Fig. 3. Pore size distribution of  $UO_2$  green pellet with a compaction pressure of 300MPa.

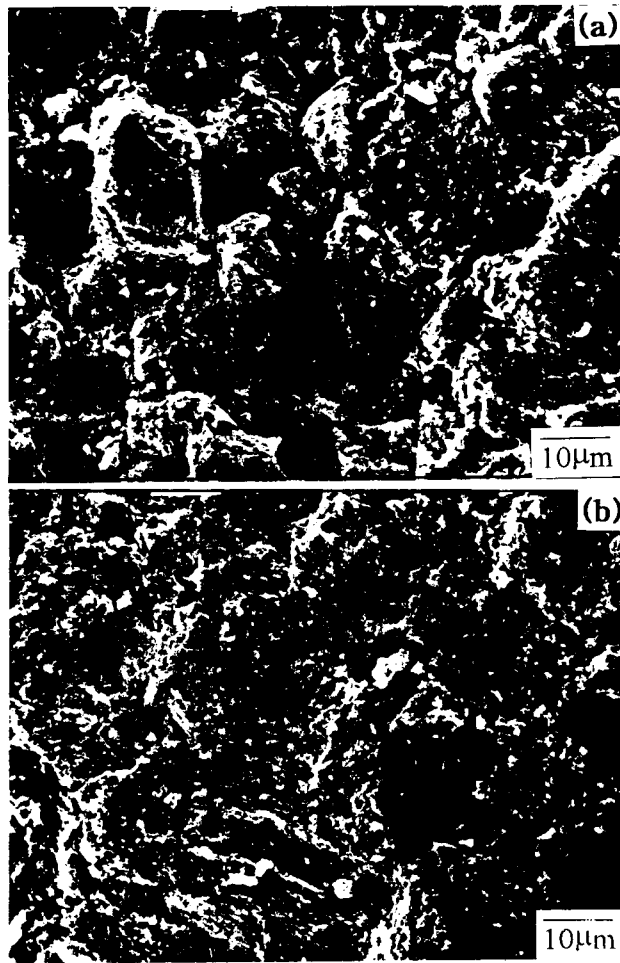


Fig. 4. Radial fractographs of the green pellets with a compaction pressure of 300MPa. (a) as-received and (b) 4-hr ball-milled

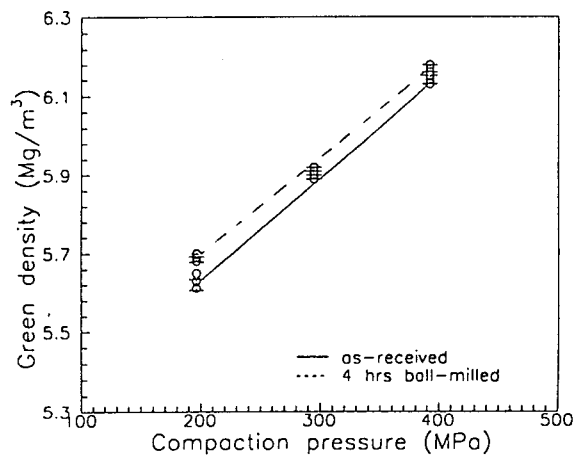


Fig. 5. Green density vs. compaction pressure relationship of  $UO_2$  green pellet with as-received and ball-milled powder.