

## 이성분계 금속합금(MoRu<sub>3</sub>, MoRh<sub>3</sub>)의 합성 및 구조분석

박용준 · 이종규 · 김종구 · 김정석 · 지광용

한국원자력연구소

(1997. 12. 15 접수)

### Synthesis and Structural Analysis of Binary Alloy (MoRu<sub>3</sub>, MoRh<sub>3</sub>)

Yong Joon Park, Jong-Gyu Lee, Jong Goo Kim, Jung Suk Kim and Kwang-yong Jee

Korea Atomic Energy Research Institute

(Received December 15, 1997)

**요 약 :** 조사후 핵연료의 용해실험 다음에 잔류된 불용성 잔유물을 구성하는 Mo, Ru, Rh 등의 원소로 이루어진 이성분계 합금인 MoRu<sub>3</sub>와 MoRh<sub>3</sub>을 아르곤 아아크로를 이용하여 1700°C 이상의 고온에서 합성하였다. 이들 합금의 정확한 구조와 결정격자상수는 ICDD(International Centre for Diffraction Data)에서 제작되는 분말회절수집철(JCPDS files) 등에 수록된 바가 없다. X선 회절분석결과 이들 두 합금은 육방밀집구조와 P6<sub>3</sub>/mmc의 공간군을 갖는 WRh<sub>3</sub>의 구조와 매우 유사한 것으로 나타났다. 이 화합물들의 격자상수, a와 c는 최소자승법을 이용하여 구하였다. 또한 XPS로 분석을 통하여 이들의 표면을 조사한 결과 금속 표면이 실온에서 공기와 접촉하였을 때 여러 구성성분 중에서 Mo(0)가 Mo(6+)로 산화되는 것을 확인하였는데, 아르곤이온으로 표면을 15분 정도 sputtering 하여 Mo(6+)층을 제거할 수 있었다. 합금의 구성성분 중, Mo, Ru, Rh 원소에서 내부 전자들의 결합에너지에는 커다란 변화가 없는 것으로 나타났다. 이들 화합물들의 자화율을 측정해 본 결과 2~300 K 범위에서 전형적인 Pauli-paramagnetic 행동을 보여주었다.

**Abstract :** Binary alloys, MoRu<sub>3</sub> and MoRh<sub>3</sub>, have been prepared using arc melting furnace. Mo and the noble metals Ru and Rh are the constituents of metallic insoluble residues, which were found in the early days of the post-irradiation studies on uranium oxide fuels. Detailed structural informations about these alloys have not been reported on JCPDS files of ICDD (International Centre for Diffraction Data). The results of X-ray diffraction study showed that the alloy was crystallized in hexagonal close-packing, well known as ε-phase. The X-ray diffraction patterns of these alloys matched well to that of WRh<sub>3</sub> with P6<sub>3</sub>/mmc of space group. The lattice parameters, a and c, were calculated using the least squares extrapolation. It was found from X-ray photoelectron spectroscopic measurements that Mo on the surface of the alloy was oxidized to Mo(6+), which could be removed by sputtering with Ar ions for approximately 15 minutes. The changes in binding energy of Mo, Ru, and Rh on the surface of the alloy were not observed. Magnetic susceptibility measurements resulted in the typical Pauli-paramagnetic behavior in the temperature range of 2 to 300 K.

**Key words :** Alloy, Insoluble residue, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, Magnetic susceptibility

#### 1. 서 론

조사 후 핵연료를 녹이는 과정에서 잔류된 불용성

잔유물은 Mo, Ru, Rh, Tc 그리고 Pd로 구성된 소위 'white inclusions'라고 부르는 합금으로 알려져 있다. 이들 불용성잔유물은 UO<sub>2</sub>에 녹지 않기 때문에 원전

연료의 안정성에 매우 나쁜 영향을 끼친다. 따라서 이들 원소로 구성되는 금속합금의 구조를 파악하는 것은 매우 중요하다. 불용성 잔유물은 대개 5~10  $\mu\text{m}$ 의 크기로 둥근 구조인 white inclusion의 형태로 현미경을 통해 발견되었다. Burnup이 약 11%로 증가되는 경우에는 불용성 잔유물의 크기는 약 30  $\mu\text{m}$ 까지 증가하는 것이 발표된 바도 있다.<sup>1</sup>

불용성잔유물은 Mo-Tc-Ru-Pd(36:20:34:10)의 사성분합금으로 밝혀진 바가 있으며<sup>2</sup> 그 구조는 소위  $\epsilon$ -상이라고 알려진 육방밀집구조(hexagonal close-packing)의 구조를 갖고 있다고 발표되었지만<sup>3,4</sup> 자세한 단결정 구조는 아직 밝혀지지 않았다. 따라서 이와 같은 사성분계 불용성잔유물의 구조를 명확하게 밝히기 위해서는 이들 원소로 구성된 이성분계 또는 삼성분계의 합금구조에 대한 연구의 필요성이 있다.

본 연구에서는  $\epsilon$ -상이라고 알려진 이성분계 합금인 MoRu<sub>3</sub>와 MoRh<sub>3</sub>을 아르곤 아아크로를 이용하여 1700°C 이상의 고온에서 합성하고 이들 합금의 구조와 결정격자상수를 구하고자 하였다. 이와 같은 이성분계의 금속합금의 구조와 결정격자상수는 현재 ICDD(International Centre for Diffraction Data)에서 제작되는 분말회절수집철(JCPDS files) 등에 수록되어 있지 않다. 또한 XPS 분석으로 이들의 표면을 조사하여 금속의 산화상태를 조사하였으며 이들 합금의 초전도성질의 존재여부를 SQUID분석으로 알아보았다.

## 2. 실험

금속합금은 한국 에이스진공사의 아르곤 아아크로를 이용하여 시료를 water-cooled 구리시료홀더(copper hearth)에 놓고 아르곤 분위기에서 3번 반복하여 녹여서 합성하였으며, 이때 사용된 금속시료는 Aldrich사의 Mo(99.95%), Ru(99.9%), Rh(99.99%)을 몰비로 섞은 다음 약 2톤의 압력으로 펠렛을 만들어 사용하였다.

합성된 금속시편의 미세구조를 보기 위하여 Jeol사의 JXA-8600 모델 전자탐침미세분석기(EPMA)를 사용하였으며 이때 금속의 원소분석은 파장분산형(WDX) 혹은 에너지분산형(EDX) 형광분석기를 이용하였다.

X선회절패턴은 Siemens사 D5000 모델의 회절기

를 이용하여 구하였으며 X선은 파장이 1.5406 Å인 CuK $\alpha$ 선을 사용하였다. 2 $\theta$  주사 속도는 2.4°min<sup>-1</sup>이고 35 mA와 40 kV의 출력으로 30°에서 90°까지의 회절패턴을 구했다. 회절봉우리의 위치를 정확히 확인하기 위해 백금선(platinum wire)을 내부표준물질로 삽입하여 측정하였다.

X선 광전자분석기는 VG사의 ESCA LAB 220i 모델을 사용하였으며 Al K $\alpha$ (E=1486.6 eV)와 Mg K $\alpha$ (E=1253.6 eV)의 X선으로 이용하였다. 표준물질로 사용된 Au의 XPS 스펙트럼의 4f<sub>7/2</sub> 봉우리의 half-bandwidth는 1.0 eV보다 작게 나타났다. Ar 이온을 이용한 합금표면의 sputtering 조건으로써 9 kV의 beam 에너지와 대략 250  $\mu\text{A}$ 의 beam 전류를 사용하였으며, probe tip의 각도는 45°이다

합금의 magnetic susceptibility는 Quantum Design사의 SQUID를 이용하여 1000 G의 자장으로 2에서 300 K까지의 온도범위에서 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

불용성 잔유물의 원소로 이루어진 이성분계의 합금인 Mo-Rh와 Mo-Ru합금은 아르곤 아아크 melting furnace를 이용하여 1700°C 이상의 고온에서 합성하였다. 전자탐침 미세분석기를 사용하여 분석한 결과 이들 이성분계 합금의 조성은 초기에 넣어준 값들과 5% 이하의 오차 내에서 일치함을 확인하였다. 생성된 이성분계의 합금은 은색의 금속성을 띠었다. 이들 합금을 이루고 있는 원소 중에 Mo는 원자반경이 2.01 Å, Im3m의 공간군을 갖는 body centered cubic 구조이고, Ru는 원자반경이 1.89 Å, P6<sub>3</sub>/mmc 공간군의 육방밀집구조이며, Rh는 원자반경이 1.83 Å이고 Fm3m 공간군을 갖는 face centered cubic 구조를 갖고 있다. 그러나 X선 회절분석결과, 두 이성분계의 합금은 육방밀집구조의 일종인 P6<sub>3</sub>/mmc 공간군을 갖는 WRh<sub>3</sub>의 구조와 매우 유사한 구조를 갖는 것을 확인하였다.

MoRu<sub>3</sub>와 MoRh<sub>3</sub> 합금의 결정구조에 대한 정확한 정보를 얻기 위해 이들 합금에 백금선을 삽입하여 X선 회절분석을 하였다. 백금의 X선 회절패턴은 Fig. 1에 보이듯이 MoRu<sub>3</sub>나 MoRh<sub>3</sub>의 이성분계 합금의 패턴과 겹치지 않으므로 내부표준물질로서 합금의 d-값을 교정하는데 이용할 수 있었다. 백금의 측정된

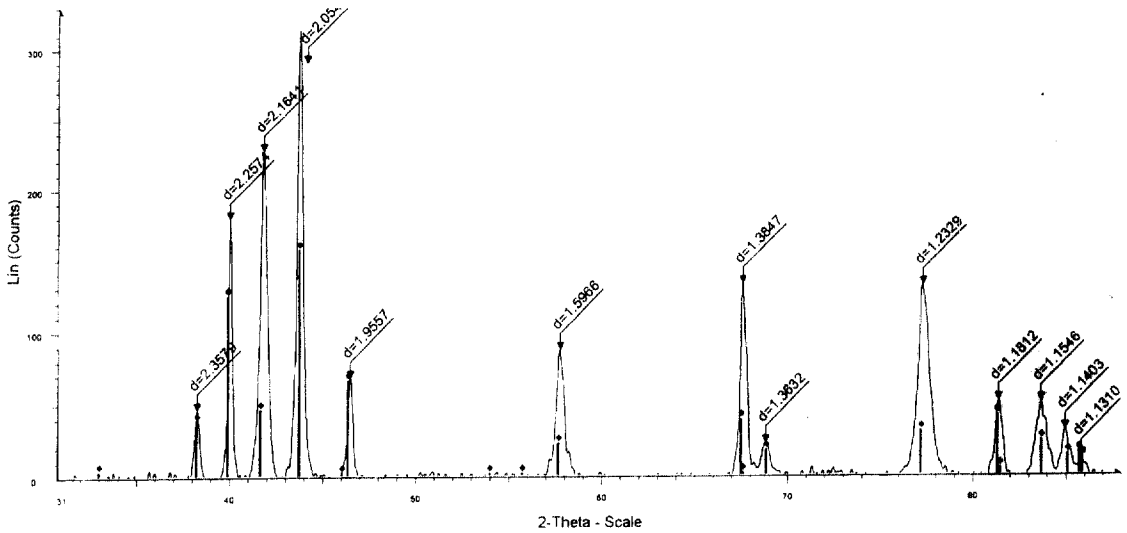


Fig. 1. Powder X-ray diffraction pattern for the MoRu<sub>3</sub> phase. Pt was inserted as an internal standard.  $\square$  MoRu<sub>3</sub>-Pt-File: MoRu<sub>3</sub>-Pt.Raw-Type: 2Th/Th locked-Start: 30.000°-End: 90.000°-Step: 0.020°-Step time: 8.0s-Temp.: Room-Time Started: 0s-2-Th-Operation: Background 0.380, 1.000|Fourier 8.154×1|Import.  $\blacksquare$  DIF-MoRu<sub>3</sub>-Pt-MoRu<sub>3</sub>-Pt.dif.  $\blacklozenge$  35~1363 (\*)-Ruodium Tungsten-WRh<sub>3</sub>,  $\blacksquare$  04~0802 (\*)-Platinum, syn-Pt.

d-값과 분말회절수집철에 발표된 d-값의 차이, 즉 기 기적인 오차는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 d-값에 대해 직선성을 보여주고 있으므로 이 직선식으로부터 각 d-값에 대하여 예상되는 오차를 계산하여 보정하여 주었다.

육방밀집구조인 MoRu<sub>3</sub>와 MoRh<sub>3</sub> 합금의 밀러 인덱스(Miller indices)에 대한 측정된 d-값과 이론적인 계산값을 Table 1에 나타내었고, 결정격자상수, a와 c는 최소자승법을 이용하여 구하고 그 결과를 Table 2에 비교하였다. Table 1은 두 합금의 측정된 d값을 이론적으로 계산된 값과 비교할 때, 각 hkl값에 대해 잘 일치하고 있음을 보여준다. 또한 두 합금의 d-값도 서로 매우 근사한 값을 보여주고 있지만 MoRu<sub>3</sub> 단위

결정의 부피가 MoRh<sub>3</sub> 단위결정보다 약간 크게 나타났다. 이것은 Rh에 비해 Ru의 원자반경이 크기 때문 이라 판단된다.

MoRu<sub>3</sub>와 MoRh<sub>3</sub> 합금의 보다 정확한 구조에 대한 정보를 얻기 위해서는 이들 합금의 단결정을 합성해 단결정 X선 회절분석을 함이 바람직하다. 이 들 합금

Table 1. Powder X-ray diffraction data of MoRu<sub>3</sub> and MoRh<sub>3</sub> phases with space group of P6<sub>3</sub>/mmc

hkl	MoRu <sub>3</sub>			MoRh <sub>3</sub>		
	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>cal</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>cal</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
2 0 0	2.3660	2.3666	0.15	2.3619	2.3615	0.12
0 0 2	2.1712	2.1712	0.72	2.1747	2.1745	1.00
2 0 1	2.0785	2.0780	1.00	2.0757	2.0753	0.62
2 0 2	1.6005	1.5999	0.25	1.5994	1.5996	0.13
2 2 0	1.3658	1.3664	0.07	1.3633	1.3634	0.09
2 0 3	1.2347	1.2348	0.42	1.2353	1.2354	0.18
2 2 2	1.1560	1.1564	0.16	1.1548	1.1551	0.07
4 0 1	1.1417	1.1417	0.10	1.1397	1.1395	0.04

Table 2. Comparison of crystal lattice parameters of MoRu<sub>3</sub> and MoRh<sub>3</sub> phases

	a	c	Volume	F.o.M.
MoRu <sub>3</sub>	5.4654 (10)	4.3424 (9)	112.33 (4)	79.70
MoRh <sub>3</sub>	5.4538 ( 6)	4.3489 (5)	112.02 (2)	91.58

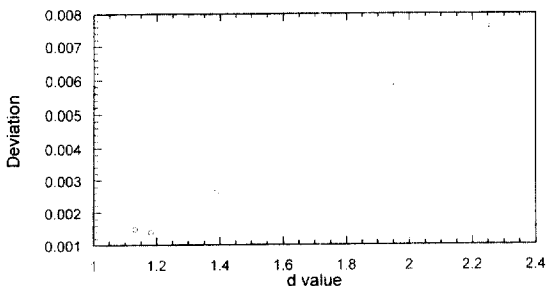


Fig. 2. Plot of Pt line deviation against d-value.



Fig. 3. Backscattered electron image of MoRh<sub>3</sub> alloy.

의 단결정을 합성하기 위하여 각 시료를 몰비로 섞은 다음 5%의 sodium tetraborate를 가하고 1050°C의 온도에서 2주일 동안 가열하였다. 시료의 산화를 막기 위해 시료를 석영관에 진공상태로 넣은 다음 다시 이중의 석영관으로 싸 다음 전기로에서 합성하였다. 실험 결과, 약간의 Mo 단결정이 발견되었으나 MoRu<sub>3</sub>와 MoRh<sub>3</sub> 합금의 단결정은 합성하지 못했지만 이들 합금의 결정도가 향상되어 Fig. 3에 나타난 주사전자 현미경 사진에 보여지는 바와 같이 육방밀집구조의 형태를 확인할 수 있었다.

MoRu<sub>3</sub> 합금의 X선 광전자(XPS) 스펙트럼은 Fig. 4에 나타내었다. 곡선 a는 아르곤 이온으로 금속표면을 sputtering하기 전의 스펙트럼이고, 곡선 b는 아르곤 sputtering으로 표면을 깨끗이 깎아낸 후의 스펙트럼이다. 곡선 b의 경우, MoRu<sub>3</sub>내 Mo의 3d<sub>3/2</sub>와 3d<sub>5/2</sub>

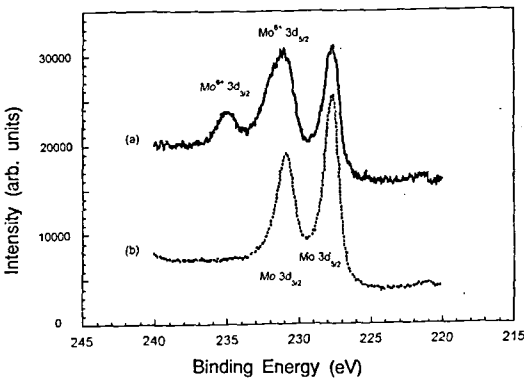


Fig. 4. XPS spectra of MoRu<sub>3</sub> alloy: (a) before Ar<sup>+</sup> ion sputtering (b) after Ar<sup>+</sup> ion sputtering.

봉우리가 각각 227.9, 231.1 eV에서 최대값이 나타났는데 이들 봉우리의 위치가 순수한 Mo 분말의 봉우리 위치와 정확히 잘 일치함을 확인하였다. 곡선 a는 합금내 Mo금속의 3d<sub>3/2</sub> 봉우리와 합금표면에서 산화된 Mo(6+)이온의 3d<sub>5/2</sub> 봉우리가 약 231.5 eV에서 중첩되어서 한 개의 큰 봉우리로 나타났기 때문에 네 개가 아닌 세 개의 봉우리로 보여졌다. 합금의 표면에서 Mo가 Mo(6+)이온으로 산화되었다는 것은 이 합금이 합성 후 실험실에서 대기 중에 3~4시간 방치되어 있었었기 때문에 합금 표면의 Mo가 MoO<sub>3</sub>로 산화된 것으로 예측할 수 있다. 그러나 아르곤이온으로 표면을 15분 정도 sputtering하였을 때, 235.2와 232.0 eV의 3d<sub>3/2</sub>와 3d<sub>5/2</sub> 봉우리가 사라짐을 확인하였다. MoRh<sub>3</sub> 합금의 X선 광전자 스펙트럼도 시편이 공기와 접촉하였을 때 표면이 산화되는 같은 현상을 보여주었다. 합금을 구성하는 Ru와 Rh 원소의 내부 전자들의 결합에너지(3d<sub>3/2</sub>)는 단일 금속의 결합에너지보다 최대 기기오차값인 0.3 eV 이상의 커다란 변화는 보여주지 않았다.

SQUID magnetometer를 이용하여 MoRh<sub>3</sub> 합금의 자화율 측정결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 합금의 자화율은 2~300 K 범위에서 전형적인 Pauli-paramagnetic 행동을 보여주었고, 아무런 초전도 전이의 증거를 보여주지 않았다. 그러나 똑같은 육방밀집구조를 갖는 이성분계의 MoRu나 Mo<sub>0.2</sub>Ru<sub>0.8</sub>는 각각 9.5~10.5 K와 1.66 K에서 초전도전이현상을 보여주는 것으로 알려져 있다.<sup>5</sup> 이 사실로 미루어 보아 MoRh<sub>3</sub>도 2 K보다 낮은 온도까지 자화율을 측정할 경

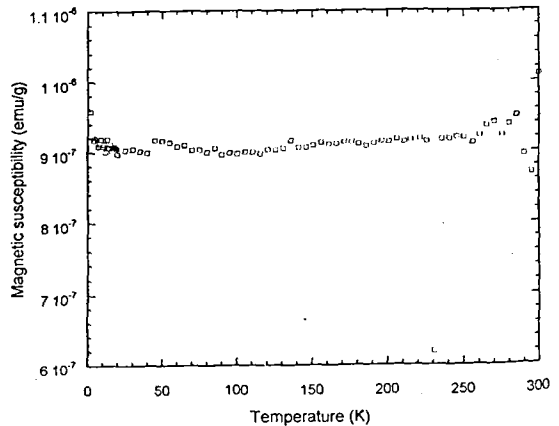


Fig. 5. Magnetic susceptibility of MoRu<sub>3</sub> alloy.

우, 2 K 미만에서 초전도현상의 가능성을 배제할 수 없다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 조사 후 핵연료의 용해실험 후에 잔류된 불용성잔유물을 구성하는 Mo, Ru, Rh 등의 원소로 이루어진 이성분계 합금인 MoRu<sub>3</sub>와 MoRh<sub>3</sub>을 아르곤 아아크로를 이용하여 1700°C 이상의 고온에서 합성하고 이들 합금의 구조와 결정격자상수를 구하였다. X선 회절분석결과 이들 두 합금은 육방밀집 구조와 P6<sub>3</sub>/mmc의 공간군을 갖는 WRh<sub>3</sub>의 구조와 매우 유사한 것으로 나타났다. MoRu<sub>3</sub> 합금의 최소자승법을 이용하여 구한 격자상수, a와 c는 5.4654(10)와 4.3424(9)이고 MoRh<sub>3</sub>는 5.4538(6)과 4.3489(2)로 나타났다. 또한 XPS로 분석을 통하여 이들의 표면을 조사한 결과 금속 표면이 실온에서 공기와 접촉하였을 때 여러 구성성분 중에서 Mo(0)가 Mo(6+)로 산화되는 것을 확인하였는데, 아르곤이온으로 표면을 15분 정도 sputtering하여 Mo<sub>3</sub>O층을 제거할 수 있었다. 합금의 구성성분 중, Mo, Ru, Rh 원소들의 내부

전자들의 결합에너지에는 커다란 변화가 없는 것으로 나타났다. 이들 화합물들의 자화율을 측정해 본 결과 2~300 K 범위에서 전형적인 Pauli-paramagnetic 행동을 보여주었다.

#### 감사의 글

본 연구에 사용된 이성분계 합금의 합성을 위해 여러 가지 조언을 해주신 전주대학교의 전용석 교수님과 SQUID 측정을 도와주신 한국표준연구소의 이규원 책임연구원님에게 깊은 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. H. Kleykamp, *Nucl. Technol.*, **80**, 412 (1988).
2. J. I. Bramman, R. M. Sharpe, D. Thom and G. Yates, *J. Nucl. Mater.*, **25**, 201 (1968).
3. H. Kleykamp, *J. Nucl. Mater.*, **131**, 221 (1985).
4. T. Muromura, T. Adachi, H. Takeishi, Z. Yoshida, T. Yamamoto and K. Ueno, *J. Nucl. Mater.*, **151**, 318 (1988).
5. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 70th ed., CRC Press, Inc., E96-E103 (1989-1990).