

UO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 계의 산소 포텐셜에 따른 비정상 결정립 성장 거동  
Abnormal grain growth and liquid phase sintering of UO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> system

양재호, 강기원, 김건식, 송근우, 이영우, 김종현

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

**요 약**

4wt%의 tungsten과 혼합한 UO<sub>2</sub> 모 분말을 1000℃, CO<sub>2</sub> 분위기에서 하소하였다. 이 분말을 분쇄, 성형한 후 소결 온도와 소결 분위기 변화에 따른 하소 분말 소결체의 미세 조직 변화와 결정립 성장 거동 양상을 관찰하였다. 특정한 산소 포텐셜에 이르면 하소 분말 중 일부는 액상으로 바뀌는 것이 관찰되었다. 생성되는 액상의 양은 산소 포텐셜에 따라 달라지며 그에 따라 소결체의 미세 조직도 다양하게 변화하였다. 특히 상대적으로 높은 산소 포텐셜을 가진 소결 조건에서는 비정상 결정립 성장 거동이 관찰되었다.

**Abstract**

Powder mixture of UO<sub>2</sub>-4wt% W was calcined at 1000℃ for 10h in CO<sub>2</sub> atmosphere and then milled and compacted. The effect of oxygen potential on the grain structure and grain growth behavior during the sintering of the compact has been investigated. It was found that local parts of the compact began to melt as the oxygen potential increased. The oxygen potential influenced the amount of liquid phase and thereby the microstructure of pellets. Especially, the abnormal grain growth was found in the pellets sintered at higher oxygen potentials.

**1. 서론**

금속 tungsten은 높은 용융점을 가지고 있으나 산화가 쉽게 일어나며 tungsten의 산화상은 낮은 용융점을 가진다. Tungsten은 다양한 원자가를 가질 수 있어서 산화 조건에 따라 여러 조성의 tungsten 산화상이 얻어진다. 이 중 WO<sub>3</sub>는 대기 중에서 가장 안정한 산화상이며 용융 온도도 가장 낮다[1]. UO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>의 binary system의 상태도는 확립되어 있지 않다. 그러나 UO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> binary system은 조성 변화에 따라 다양한 종류의 중간상 화합물을 형성하는 것으로 알려져 있다[2]. 그림 1은 UO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub> binary system의 상태도[3]를 보인

다. 그림을 보면  $UO_3-WO_3$  system안에는 다양한 조성을 가지는 중간상 화합물들이 존재하는 것을 알 수 있다. 이들 화합물들의 용융 온도는  $1000^\circ\text{C}$ 에서  $1300^\circ\text{C}$ 정도로 낮다. 이처럼 낮은 용융 온도를 가지는  $UO_2-WO_3$  화합물을 이용하면 저온에서 액상 소결이 가능하다. 특히  $UO_2$ 에  $WO_3$ 의 고용 농도가 낮기 때문에 소량의 W를 이용하여도 적정량의 액상이 소결 동안 작동하리라 기대할 수 있다. 또한 산소 포텐셜을 조절하면 중간상 화합물의 산소 조성을 조절하여 액상 소결 온도를 조절할 수 있다는 장점도 기대된다.

본 실험에서는  $UO_2$ 에 4wt%의 W를 혼합한 분말을 열처리한 후 얻어진 분말을 여러 온도와 산소 분압 조건에서 소결할 때 얻어지는 소결체의 미세 조직 변화에 대한 관찰 결과를 소개하고자 한다.

## 2. 실험 방법

ADU- $UO_2$  모 분말에 4wt%의 tungsten을 혼합한 후  $1000^\circ\text{C}$ ,  $CO_2$  분위기에서 10시간 동안 열처리하였다. 열처리 과정 중 W는  $WO_3$ 로 산화된 후  $UO_2$ 와 반응하여 고용계와 중간상 화합물을 형성한다. 열처리 분말은 습식 분쇄 후 건조한 후 zinc stearate를 0.2wt% 첨가하여 turbula에서 20분 혼합하였다. 혼합한 분말을  $3\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 성형압으로 성형하여 성형체를 제조하였다. 성형체는  $1150^\circ\text{C}$ 에서  $1250^\circ\text{C}$ 사이의 온도와  $10^{-11} < P_{O_2} < 10^{-9}$ 의 산소 분압 조건에서 소결하였다. 산소 분압은  $CO_2/CO$  혼합 gas의 혼합비를 변화시켜 조절하였으며 소결은 최대 온도에서 2시간 유지하였다. 얻어진 소결체의 단면을 경면 가공한 후 소결체의 미세 조직을 현미경으로 관찰하였다.

## 3. 실험 결과

그림 2-6은 소결 온도는 동일하고 산소 분압을 변화시켜 얻어진 소결체의 조직사진을 보인다. 열처리 조건에 따른 소결체 조직사진을 보면 산소 분압과 열처리 온도에 따라 조직이 특징적으로 변화하는 것을 알 수 있다.

그림 2는  $1150^\circ\text{C}$ 의 소결온도에서 소결 분위기의 변화에 따른 소결체 미세 조직 사진을 보인다. 산소 분압이 낮은 경우 부분적으로 밀도가 매우 높은 영역이 형성된다. 높은 밀도를 가지는 영역과 외부와는 특정한 모양의 도형으로 분리되어 있는 듯한 모습을 보이는 특징을 가지며 높은 밀도 영역 경계 부분에 기공들도 밀집되어 있는 것을 확인할 수 있다. 산소 분압이 높아지면 결정립 사이에 액상 영역이었던 것으로 보이는 조직들이 관찰되며 결정립 크기는 다소 증가한다. 액상으로 보이는 제 2상의 부피는 산소 분압이 높을수록 증가하는 양상을 보이며 결정립의 모양도 산소 분압의 증가에 따라 매끈한 면을 가진 다각형 형태로 변화한다.

그림 3은 소결온도를  $1175^\circ\text{C}$ 로 증가시켜 얻어진 소결체의 결정립 조직을 보인다. 산소 분압이 상대적으로 낮았던 시편은 결정립 크기는 다소 증가하였으나 그림 2(a)의 조직과 유사한 모습을 보인다. 그러나 산소 분압이 약간 증가하게 되면 소결체의 조직은 급격하게 변화한다. 그림 3(b)의 조직사진을 보면 특정 영역에서의 결정립 크기가 급격하게 증가하였음

을 확인할 수 있다. 비정상적으로 커진 결정립 내부에는 액상이 존재하는 길쭉한 기공과 액상이 존재하지 않는 원형의 기공이 공존한다. 비정상적으로 성장한 결정립의 크기는 수백  $\mu\text{m}$ 에 달하는 것도 있는 반면에 작은 결정립들은 수  $\mu\text{m}$ 이내의 결정립 크기를 가진다. 비정상적으로 성장한 결정립은 작은 결정립과 직선적으로 만나는 모양을 보이고 같은 비정상 결정립과는 매우 유연하게 굽어진 경계면을 가지는 특징을 보인다. 그러나 어떤 경계면이든 경계면 사이에 액상이 적셔있는 형태로 존재하고 있었다는 증거는 보이지 않는다.

그림 4는 소결온도를  $1200^\circ\text{C}$ 로 증가시켜 얻어진 소결체의 결정립 조직을 보인다. 낮은 산소 분압 조건에서 소결한 그림 4(a) 시편의 경우 그림 3(b)의 조직과 유사하나 비정상적으로 증가한 결정립의 크기가 더욱 크다. 상대적으로 높은 산소 분압에서 소결한 그림 4(b) 시편의 경우 보다 특징적인 미세 조직을 보인다. 액상의 양이 크게 증가하였으며 그림 4(a) 시편과 마찬가지로 비정상적으로 크게 성장한 결정립들을 관찰할 수 있다. 그러나 그림 4(a) 시편과는 달리 결정립들의 모양이 직선의 매끄러운 경계면들을 가지는 다각형 형태이며 결정립 사이에 액상들이 존재한다.

그림 5는  $1225^\circ\text{C}$ 의 온도에서 소결한 시편들의 미세조직을 보인다. 그림 5(a) 시편의 경우 불규칙하고 굽어진 경계면을 가지는 비정상 성장 결정립과 직선의 경계면을 가진 규칙적인 모양의 비정상 성장 결정립들이 혼재되어 있다. 상대적으로 산소 분압이 높은 그림 5(b) 시편의 경우 그림 4(b)와 유사한 결정립 조직을 보인다. 그림 6은  $1250^\circ\text{C}$ 의 온도에서 소결한 시편의 미세조직이다. 이 소결체는 그림 5(b)와 유사한 조직을 보인다.

그림 7은 소결 시편들이 해당하는 소결 온도와 산소 분압 조건을 도시한 것이다. 소결체 미세 조직의 특성에 따라 소결체를 크게 세 종류로 분류할 수 있다. 낮은 산소 포텐셜 조건에서 소결된 시편들은 정상적인 결정립 조직을 가지고 있다. 그러나 산소 포텐셜이 높아지면 특정 결정립이 비정상적으로 크게 성장하여 작은 결정립과 큰 결정립으로 구성된 미세조직을 가지게 된다. 산소 포텐셜이 더욱 증가되면 비정상적으로 성장한 결정립의 모양이 특징적으로 변화하게 된다. 즉 매우 굽어진 형태의 경계면을 가지던 비정상 성장 결정립들은 관찰되지 않고 매끈하고 직선인 경계면을 가지는 다각형 형태의 비정상 결정립들이 관찰된다. 서로 다른 소결체 미세 조직 특성을 보이는 산소 분압과 소결온도 영역을 그림 6에 함께 도시하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 비정상 결정립 성장이나 결정립들의 규칙화된 모양은 산소분압과 소결온도에 깊게 의존한다.

그림 8은 W-O의 상태도[4]를 보인다. 그림에서 보면 소결이 진행된 온도와 산소 분압에서 tungsten산화물의 조성이 다양하게 변화하는 것을 알 수 있다. Tungsten 산화물의 미세한 조성 변화는 소결 온도에서 생성되는 액상의 양과 액상의 조성을 변화시킬 수 있다. 따라서 소결체 미세조직이 소결 조건에 따라 민감하게 변하는 것은 산소 분압에 따라 액상의 조성과 양이 변하고 이에 따라 결정립 경계면의 특성이 복잡하게 변하기 때문인 것으로 보인다. 본 실험에서  $\text{UO}_2\text{-WO}_3$  alloy의 소결 조직이 산소 분압과 소결온도에 크게 영향을 받는 것을 관찰하였고 이에 대한 원인과 성장 거동에 대한 추가적인 연구를 앞으로 진행할 예정이다.

#### 4. 결론

UO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 합성 분말은 UO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>의 화합물이 낮은 용융온도를 가지고 있어 산소분압을 적절하게 조절할 경우 1200℃ 부근에서 액상 소결이 일어난다. 이때 소결체의 미세 조직은 산소 분압과 소결온도에 따라 다양하게 변화한다. 낮은 소결온도와 산소 분압 조건에서는 정상적인 결정립 성장이 일어난다. 산소 포텐셜이 높아지면 특정한 영역의 결정립이 매우 크게 성장한다. 산소포텐셜이 더욱 높아지면 매우 매끈하고 직선인 결정립 경계면을 가진 결정립들이 크게 성장한다. 소결체 조직이 산소 포텐셜에 따라 다양하게 변화하는 이유는 산소포텐셜의 변화가 액상의 조성과 양을 변화시키고 이에 따라서 특정 결정립 경계면의 특성이 민감하게 바뀌기 때문인 것으로 보인다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음

#### 참고 문헌

- [1] P.M. Woodward, A.W. Sleight and T. Vogt, J.Phys.Chem.Solids, 56 (1995) 1305
- [2] M. Sunderberg and B. Marinder, J. Solid State Chem., 212(1996) 167
- [3] J. Hauck, J. Inorg. Nucl. Chem.,36 (1974) 2291
- [4] B. Phillips et al., Report No. ML-TDR-640230, Tem-press research inc; State College, Pennsylvania, (1964) 1

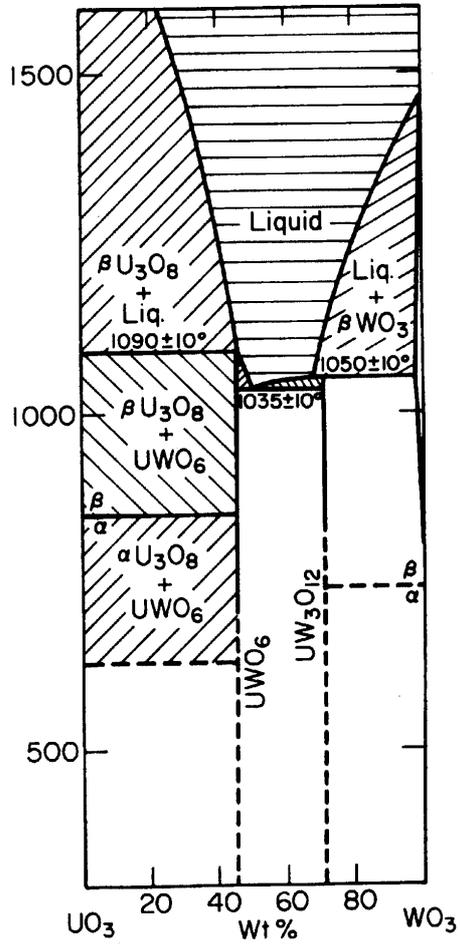
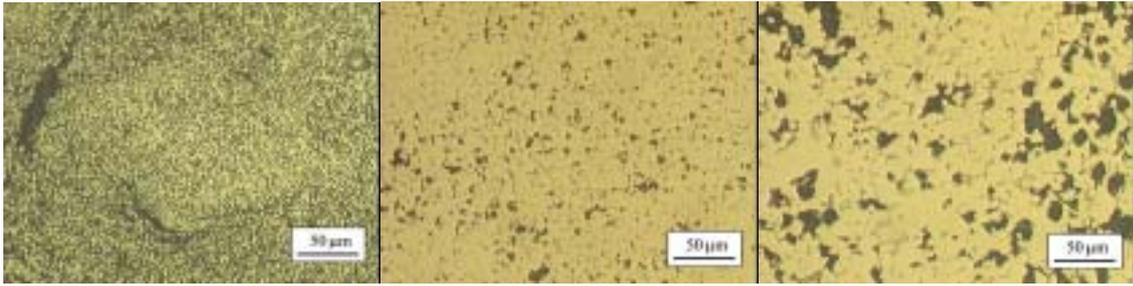


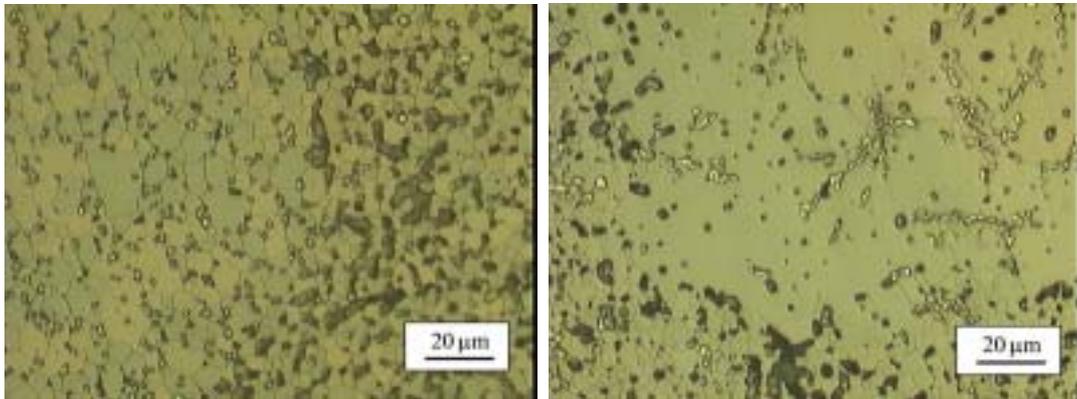
그림 1.  $\text{UO}_3$ - $\text{WO}_3$  상태도



(a) (b) (c)

그림 2. 1150°C에서 소결한 소결체의 소결 분위기에 따른 소결체 미세조직 변화

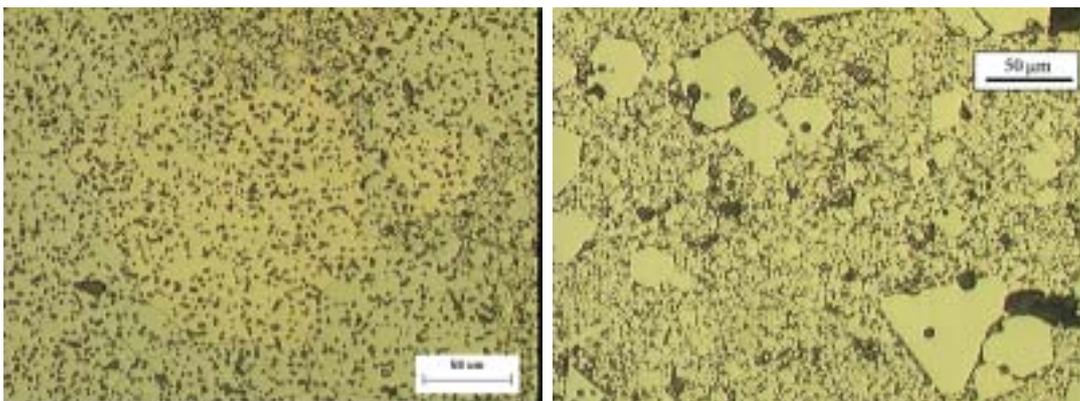
(a)  $\log P_{O_2} = -11.02$  (b)  $\log P_{O_2} = -10.58$  (c)  $\log P_{O_2} = -9.97$



(a) (b)

그림 3. 1175°C에서 소결한 소결체의 소결 분위기에 따른 소결체 미세조직 변화

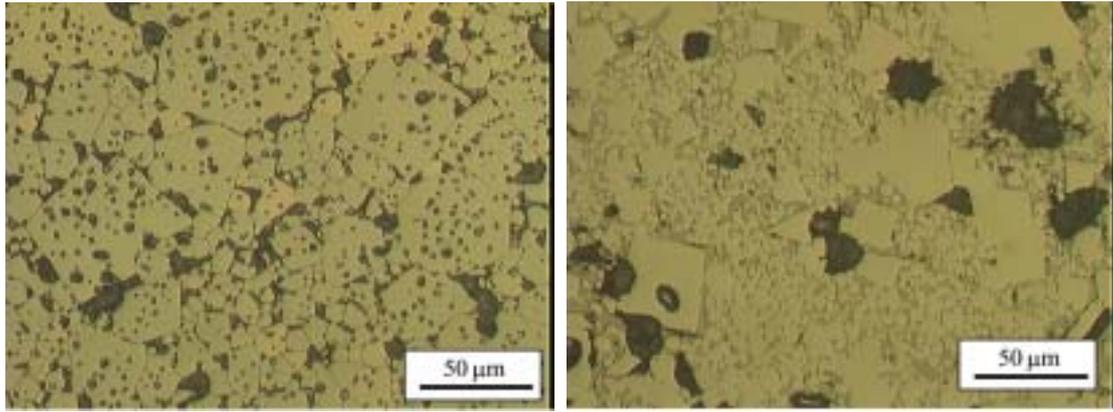
(a)  $\log P_{O_2} = -10.66$  (b)  $\log P_{O_2} = -10.22$



(a) (b)

그림 4. 1200°C에서 소결한 소결체의 소결 분위기에 따른 소결체 미세조직 변화

(a)  $\log P_{O_2} = -10.32$  (b)  $\log P_{O_2} = -9.87$



(a)

(b)

그림 5. 1225°C에서 소결한 소결체의 소결 분위기에 따른 소결체 미세조직 변화

(a)  $\log P_{O_2} = -9.98$  (b)  $\log P_{O_2} = -9.54$

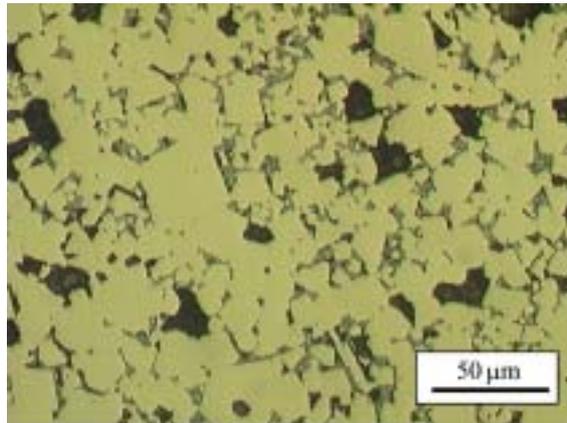


그림 6. 1250°C,  $\log P_{O_2} = -9.41$ 의 조건에서 소결한 소결체 미세조직

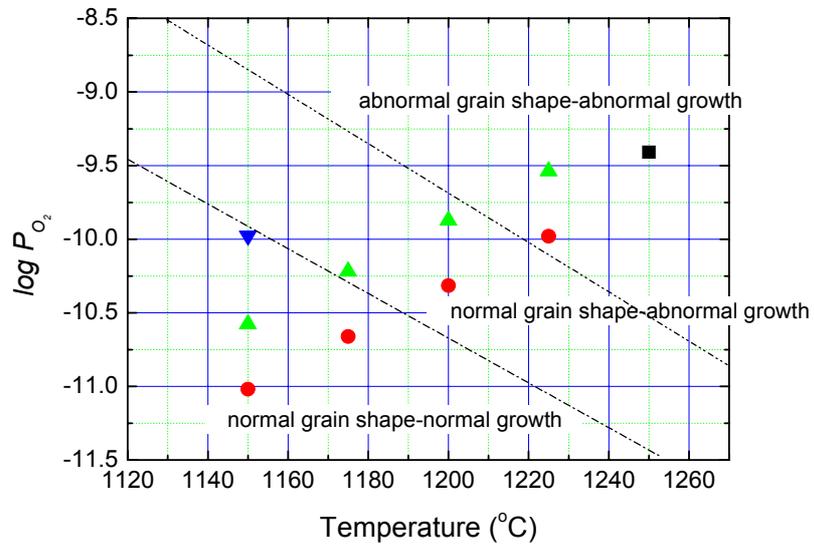


그림 7.  $UO_2$ - $WO_3$  합성 분말 소결체들의 소결 온도와 소결 산소 분압. 소결온도와 산소 분압 영역의 변화에 따라 소결체의 미세 조직이 다양하게 변화한다.

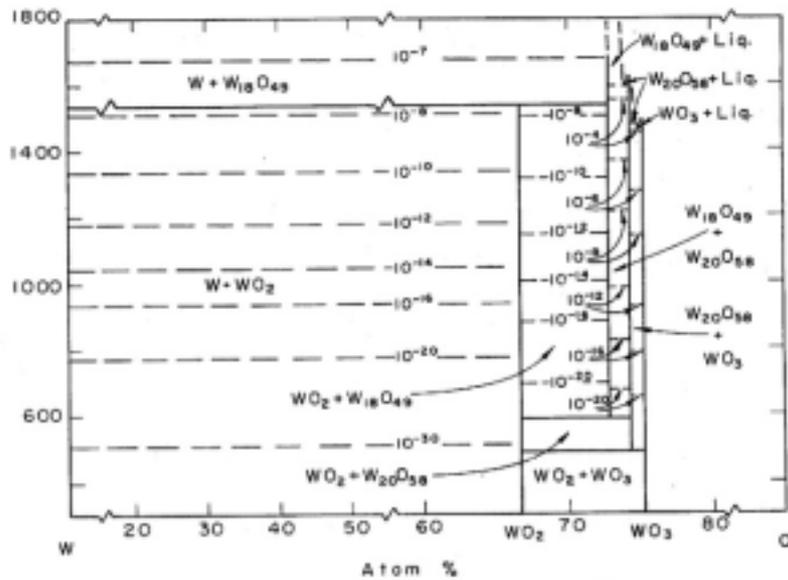


그림 8. W-O 상태도