'2001 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

UO_{2+x}의 온도와 산소 분압에 따른 전기 전도도 및 비화학양론의 변화

Electrical Conductivity Measurement and Thermogravimetric Study of UO_{2+x}

양재호, 김건식, 강기원, 송근우, 김종헌

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

UO_{2+x}에서의 온도와 산소분압의 변화에 따른 전기전도도와 비화학양론 x 변화를 DC 4-probe 방법과 thermogravimetry 방법을 이용하여 측정하였다. 측정은 1000℃~1300℃의 온도구간과 $10^{-14} \leq P_{O_2}(atm) \leq 10^{-6}$의 산소분압구간에서 이루어졌다. 전기전도도와 산소비화학양론 x는 $P_{O_2}^{1/n}$에 비례하는 관계식을 가지는데 낮은 산소 분압 영역에서는 n이 약 5의 값을 가지며 높은 산소 분압 영역에서는 약 2의 값을 가진다. 이러한 비례식은 Willis가 제안한 (2:2:2) 형태의 결함이 각 각 4가와 1가의 음이온으로 이온화된다는 기존의 결함구조 모델과 일치하는 결과를 보인다. 또한 온도가 오를수록 n값이 변화하는 산소 분압이 높아지며 n값도 증가하는 경향을 보인다. 이는 온도가 오를수록 같은 산소 비화학양론을 가지기 위한 산소 분압이 높아지기 때문이며 (2:2:2)결함 외의 다른 결함들이 참여하기 때문인 것으로 보인다.

Abstract

The electrical conductivity and nonstoichiometry of UO_{2+x} are measured in the temperature range between 1000℃ to 1300℃ and the oxygen partial pressure range of $10^{-14} \leq P_{O_2}(atm) \leq 10^{-6}$ by the DC 4-probe method and thermogravimetry, respectively. Both of the properties are proportional to $P_{O_2}^{1/n}$. The n is about 5 in the low oxygen partial pressure range and about 2 in the high oxygen partial pressure. These dependances are well explained by that four negatively charged (2:2:2) type Willis defect clusters and one negatively charged (2:2:2) defect clusters are predominate at low and high P_{O_2}, respectively.

1. 서론

U 양이온은 산화도에 따라 3+, 4+, 5+, 6+의 다양한 valence state를 가진다. 이러한 특성으로 인해 산화물 핵연료로 사용되는 UO_2는 oxygen-excess 혹은 oxygen-deficient nonstoichiometric oxide의 전형적인 예가 된다. $UO_{2\pm x}$ 산화물에서 비화학양론 x는 핵연료의 제조 공정부터 노내에서의 연소 특성에까지 매우 깊은 영향을 미친다. 제조 공정의 관점에서 보면, 비화학양론 x가 증가함에 따라 침입형 산소의 양이 많아지고 이로 인해 양이온 공공의 평형 농도가 증가하게 되어

소결 공정의 율속인 U 양이온의 확산 속도가 빨라지게 된다. 따라서 온도와 산소 분압에 따른 $UO_{2\pm x}$ 의 평형 nonstoichiometry를 안다면 산소 분압을 조절하여 소결체의 소결 온도를 낮추거나 소결시간을 단축할 수 있다. 핵연료 성능의 관점에서 보면, 비화학양론 x가 증가하면 소결체의 열전도도 특성이 저하되며 소결체 내부의 결함 증가로 인해 핵분열 생성물의 방출 속도가 증가하게 되므로 정확한 화학양론을 가지는 소결체의 제조가 필요하게 된다.
특정 온도에서 평형 산소 분압에 따른 비화학양론의 측정과 전기전도도의 측정은 비화학양론의 증가에 따른 결함구조를 간접적으로 유추하거나 제안된 결함 구조에 대한 신뢰성을 판단할 수 있는 자료가 되며 제안된 결함 구조와 함께 비화학양론 산화물 핵연료의 열역학적인 특성을 기술하는 자료로 사용된다. 이로부터 소결체의 제조 공정, 노내 연소시 환경 변화, 사고시 고온 고압에서의 상평형 등등 산화물 핵연료의 전반적인 열역학적 자료를 알아낼 수 있다.
본 연구에서는 $UO_{2\pm x}$의 산소 분압에 따른 비화학양론 x의 변화와 전기전도도의 변화에 대해 측정한 결과를 소개하고자 한다. 또한 측정한 결과를 다른 연구자들의 결과[1-6]와 비교하여 측정 기술의 신뢰도를 평가하고자 한다. $UO_{2\pm x}$에서의 산소 부격자 및 양이온 부격자에 대한 결함 구조에 대한 이해와 측정 기술의 확보는 다양한 이종원소가 치환된 경우에서의 결함구조를 연구하기 위한 기본 조건이 된다.

2. 실험방법

(1) 전기전도도

전기전도도의 측정은 통상적인 4-probe 방법을 이용하였다. 전기 전도도 측정용 시편은 통상의 방법으로 소결된 UO_2 소결체를 4mm×4mm×11mm크기의 막대 모양으로 가공하여 사용하였다. 백금 전극이 칠해진 시편 양단에 Autolab사의 PGSTATE100 기기로 일정한 전류(I)를 흐르게 한 후 중간의 두 전극간의 전압 강하(V)를 Keithley사의 8192 nonovoltmeter를 이용하여 측정하였다. 이렇게 측정된 전류량(I)과 전압강하(V)는 전기전도도와 다음과 같은 관계를 가진다.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L \cdot I}{V \cdot A}$$

여기서 L은 전압강하를 측정하는 두 전극간의 거리이며 A는 전류방향에 수직한 면의 면적을 나타낸다. 전기전도도는 비화학양론 x와 선형적인 비례식을 가지므로 산소분압에 따른 전기전도도의 변화는 비화학양론의 변화를 그대로 반영한다. 제작된 시편의 온도는 외부의 전기적인 간섭을 막기 위해 Pt 관으로 시편 부위를 shielding한 전기로에 넣어 조절하였고 산소 분압은 CO_2/CO 혼합가스 분위기로 조절하였다. 미세한 산소 분압 조건을 충족하기 위해 공급가스의 오차 범위가 0.2cc가 되도록 4-채널 MFC를 사용하였다. 특정 온도에서의 산소 분압은 CO/CO_2 혼합 기체가 $2CO+O_2=2CO_2$의 평형식을 따른다는 가정 하에 HSC 소프트웨어의 SOLGASMIX 프로그램으로 계산하였다. 그림 1은 측정에 사용된 고온 전기전도도 측정장비의 개략도를 보인다.

(2) TGA법을 이용한 비화학양론의 측정

UO_2 소결체는 1700°C 수소 분위기로 4시간 소결하여 제조하였다. 소결체를 1mm 두께의 디스크 형태로 절단한 후 진공분위기에서 1000°C로 150시간 동안 균질화 열처리하였다. 이 시편을 여러

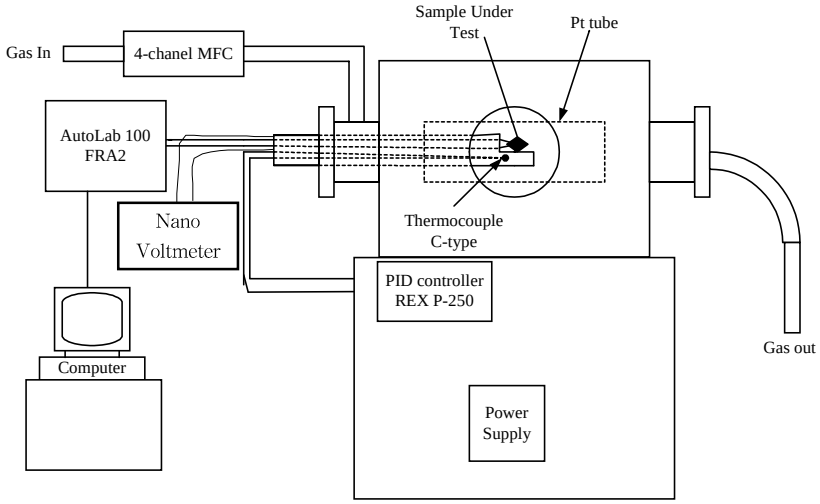

그림 1. 전기전도도 측정장치의 개략도

조각으로 파쇄하여 약 1.5g을 Al_2O_3 용기에 넣어 TGA 실험을 하였다. TGA 시험 장치의 개략도를 그림 2에 보인다. 시편 용기에 핵연료 시료를 장입한 후, 진공펌프로 전기로 내부를 진공 분위기로 만든다. 그 다음 N_2 기체를 흘려주면서 15°C/min 속도로 측정 온도까지 상승시킨 후, 산소포텐샬이 조절된 기체를 흘려준다. 이때 산소 포텐샬은 CO_2/CO 기체의 혼합비로 조절하였다. 시간에 따른 무게 변화를 micro-balance로 연속적으로 측정하며, 한 조건의 산소 포텐샬에서 2시간 동안 시료의 무게변화가 없는 최종무게를 측정하여 시편의 O/M 비로 정했다.

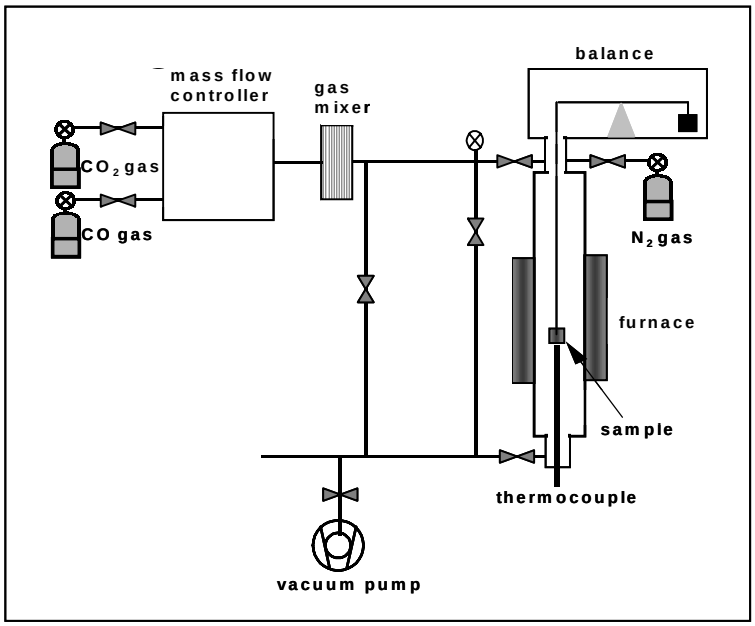

그림 2. TGA 실험 장치의 개략도

3. 실험결과 및 토론

UO_{2+x} 산화물의 산소 분압에 따른 전기전도도의 측정 조건을 표1.에 나타내었다.

표 1 UO_{2+x} 소결체의 전기전도도 측정 조건

시편	온도(°C)	산소 포텐샬 ▲G_{O2} (kJ/mole)
UO_2	1300	-166.6, -172.4, -183.1, -194.2, -201, -214.5, -228, -249, -293, -311, -347, -382, -410.5, -420.7, -431.4, -444.7, -463
	1200	-205.8 -218.4, -237.9, -250.7, -272.8, -297, -308.7, -322.4, -342.6, -354.2, -384.9
	1000	-194, -217.5, -228, -245.2, -256.3, -265.2, -291.7, -300, -324, -338

특정온도에서 산소 분압이 증가하면 평형 O/M비가 증가하고 첨가된 O ion들은 stoichiometric UO_2구조 내의 결함수를 증가시킨다. 이러한 침입형 산소의 결함들은 UO_{2+x}에서의 비화학양론 x를 증가시키며 또한 결함에 의한 전기 전도도도 증가한다. 산소 분압의 증가에 따른 O/M비와 전기전도도의 변화 곡선의 기울기로부터 UO_{2+x} 내에 존재하는 결함의 형태를 예측할 수 있다.

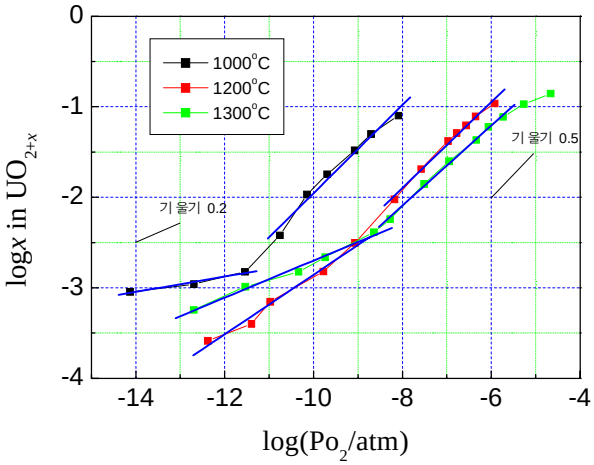

그림 3. 온도에 따른 산소분압과 비화학양론 x의 관계

Willis[7]는 UO_2 내에 산소 이온의 수가 증가하면 두 개의 침입된 산소원자와 UO_2내의 산소 격자점에 존재하던 두 개의 산소원자가 재배열하여 서로 다른 형태의 두 쌍의 침입형 산소와 두 개의 산소 공공으로 이루어진 (222) type의 defect cluster가 생성된다고 보고하였다. 생성된 (222) type

defect cluster는 격자 내에서 n가의 음이온으로 이온화되며 n가의 U 양이온을 생성한다. 이 반응의 평형식은 Kröger-Vink 기호를 이용하여 나타내면 다음 식과 같다.

$$2O_o^{\times} + O_2(g) + nU_U^{\times} = \left(2O_i^a\, 2O_i^b\, 2V_o\right)^{n'} + nU_U^{\bullet}$$

또한 defect의 생성은 항상 전기적 중성을 이루어야 하며 두 개의 222 cluster의 생성은 x가 1 증가하는 것을 의미한다. 이것을 다시 식으로 표현하면 아래 두 식과 같다.

$$n\left[\left(2O_i^a\, 2O_i^b\, 2V_o\right)^{n'}\right] = \left[U_U^{\bullet}\right]$$

$$2\left[\left(2O_i^a\, 2O_i^b\, 2V_o\right)^{n'}\right] = x$$

위의 세 식으로부터 평형 산소 분압과 x의 관계는 다음과 같이 나타난다.

$$x = P_{O_2}^{1/(n+1)}$$

위 식의 양변에 log를 취하면 선형함수로 나타나며 이때의 기울기로부터 평형산소 분압에서 생성된 (222) cluster의 이온화 값 n을 예측할 수 있다.

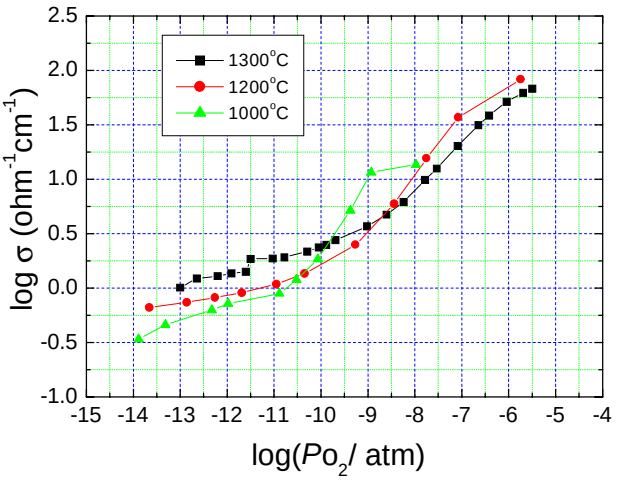

그림 4. 온도에 따른 산소분압과 전기전도도의 관계

그림 3과 4는 1000℃, 1200℃ 그리고 1300℃의 세 온도에서 측정된 산소 분압에 따른 x의 변화와 산소분압의 변화에 따른 전기전도도의 변화를 나타낸다. 온도의 증가에 따라 기울기가 변화되는 평형 산소 분압은 온도의 증가에 따라 증가한다. 그러나 낮은 산소 분압과 높은 산소 분압에서의 n값은 각각 0.2와 0.5정도의 유사한 값을 가진다. 이는 낮은 산소 분압에서 2:2:2 cluster가 음의 1가로 이온화되고 높은 산소 분압에서는 음의 4가로 이온화된다는 것을 뜻한다. 이 결과는 Une[1] 등과 Kang[6]등이 측정한 값과 일치한다. 그러나 온도가 높아질수록 n값은 감소하는 경향을 보이

는데 이는 온도가 높아질수록 2:2:2 결함외의 다른 결함들이 참여하기 때문인 것으로 보인다. 표 2는 온도와 산소 분압 영역에 따른 산소분압의 log값과 비화학양론의 log값, 그리고 산소분압의 log값과 전기전도도의 log값의 선형적 관계를 최소자승법을 이용하여 1차 함수로 표현할 때의 기울기값을 정리한 것이다.

표 2. UO_{2+x}에서의 온도와 산소 분압 영역에 따른 결함 구조 모델

온도 (°C)	산소분압	$\log x$ vs $\log P_{O_2}$	$\log \sigma$ vs $\log P_{O_2}$	결함모델
1000	Low	$\log x \propto 0.08(1)\log P_{O_2}$	$\log\sigma \propto 0.14(1)\log P_{O_2}$	$[2O_i^a \cdot 2V_o \cdot 2O_i^b]^{xxx}$
	High	$\log x \propto 0.49(3)\log P_{O_2}$	$\log\sigma \propto 0.62(4)\log P_{O_2}$	$[2O_i^a \cdot 2V_o \cdot 2O_i^b]^{'}$
1200	Low	$\log x \propto 0.33(3)\log P_{O_2}$	$\log\sigma \propto 0.09(1)\log P_{O_2}$	$[2O_i^a \cdot 2V_o \cdot 2O_i^b]^{xxx}$
	High	$\log x \propto 0.48(2)\log P_{O_2}$	$\log\sigma \propto 0.54(2)\log P_{O_2}$	$[2O_i^a \cdot 2V_o \cdot 2O_i^b]^{'}$
1300	Low	$\log x \propto 0.20(1)\log P_{O_2}$	$\log\sigma \propto 0.15(1)\log P_{O_2}$	$[2O_i^a \cdot 2V_o \cdot 2O_i^b]^{xxx}$
	High	$\log x \propto 0.44(1)\log P_{O_2}$	$\log\sigma \propto 0.40(1)\log P_{O_2}$	$[2O_i^a \cdot 2V_o \cdot 2O_i^b]^{'}$

4. 결론

UO_{2+x}에서의 온도와 산소분압에 따른 비화학양론 x와 전기전도도의 변화의 측정을 통해 UO_{2+x}에서의 침입형 산소에 의한 결함구조를 관찰하였다. 온도와 산소 분압에 따른 결함구조는 Willis가 제안한 (2:2:2) 결함이 산소분압에 따라 이온화도를 달리한다는 기존의 연구자들에 의해 제안된 결함구조와 일치하는 결과를 보인다.

참고 문헌

[1] Une, K. & Oguma, M., (1983) J. Nucl. Mater., 115, 84

[2] Matui, T. & Naito, K., (1985) J. Nucl. Mater., 132, 212

[3] Matui, T. & Naito, K., (1985) J. Nucl. Mater., 136, 59

[4] Dudney, N.J., Coble, R.L. & Tuller, H.L., (1981) J. Am. Ceram. Soc. 64, 627

[5] Lee, H.M. (1973) J. Nucl. Mater., 48, 107

[6] Kang, S.H., Lee, J.H., Yoo, H.I., Kim, H.S. & Lee, Y.W. (2000) J. Nucl. Mater., 277, 339

[7] Willis, B.T.M. (1978) Acta Crystallogr., A34, 88