2000 춘계학술발표대회 논문집
한국원자력학회

UO_2계 핵연료재료의 결정구조 분석

Crystal Structure Analysis of Nuclear Fuel Materials in UO_2-System

김 정석
호서대학교
충남 아산시 배방면 세출리 산 29-1

심해섭, 이창희, 김시형, 이영우
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

여러 O/U비의 시료들에 대해 O/U비 및 온도에 따른 결정구조 변화를 중성자회절 실험을 통해 조사하였고, 기존에 제기되었던 결정구조 모델을 이용하여 Rietveld정밀화법으로 결정구조를 분석하였다. O/U비가 2.14 (UO214-0025)인 시료는 Fm-3m공간군의 결정구조로 분석되었다. 여분의 산소는 두개의 격자간자리, 즉 원래 위치에서 <110>, <111>의 방향으로 변위된 위치에 존재하였고, (2:2:2) cluster 모델과 일치하였다. O/U비가 2.14인 경우까지는 초격자 피크가 없는 단일상이었고, O/U비가 2.2 (UCO-xxxx)인 시료는 700 - 1000℃ 사이에서 초격자가 없어지는 상전이 현상이 있었다. O/U비가 2.2 (UCO-xxxx)인 시료는 모두 β- U_4O_9 (I-43d) 구조로 신뢰도가 높은 구조분석 결과를 얻었다.

Abstract

Crystal structural change of uranium oxides of varying O/U ratio were studied with temperature. The crystal structure were analysed using Rietveld refinement method by applying the previously reported medels. UO21.4 has the Fm-3m space group structure with two interstital sites displaced along the <110> and <111> and was confirmed to the 2:2:2 cluster model. UO2.2 showed structural transition from the superlattice I-43d to a fundamental lattice of Fm-3m in the temperature range of 750 - 1000℃. The structure of UO2.2 in the temperature range RT - 750℃ were successfully refined with the β- U_4O_9(I-43d) model.

1. 서론

현재 사용되고 있는 원자력발전소의 핵연료는 대부분 우라늄을 그 에너지원으로 하며, 이 중의 대부분은 이산화우라늄을 소결하여 고밀화시킨 UO_2 소결체를 사용하고 있다. 따라서, 이 이산화우라늄의 재료적인 성질의 연구와, 이와 관련된 고온에서의 거동에 대한 연구는 이산화우라늄 및 이를 기초로 하는 핵연료 소결체의 가공기술을 개발하고 노내의 거동을 예측하는 데 매우 중요한 부분을 차지한다.

우라늄은 산소와 결합하여 UO_2, U_4O_9, U_3O_7, U_3O_8, UO_3 등의 산화물을 형성하며, 특히, 고온에서는 단상의 UO_{2+x} 영역이 매우 넓게 분포하고 있다[1,2]. 형석구조(CaF_2)를 갖는 UO_2는 대부분 hyperstoichiometric 조성으로 존재하는데, 과잉 산소에 의한 nonstoichiometry의 형성으로 이 화합물의 점결함 농도가 결정된다. 1960년대 중반에 Willis[3-5]는 중성자 회절법을 통해 UO_{2+x} 격자내에 존재하는 결함형태인 (2:2:2)를 처음으로 확인하였으며, nonstoichiometry가 커지면 (2:2:2) cluster에서의 산소 침입자간 거리가 너무 가까워져 에너지적으로 불안한 형태가 된다는 점을 지적하여 cuboctahedral이란 결함구조를 제시하기도 하였다. 그 후 Catlow[6] 등은 컴퓨터 모사방법을 통해 (4:3:2) defect cluster를, Hutchings[7] 등은 중성자 회절법을 통해 (3:1:2) defect cluster를 보고하였으며, 최근 들어 Matsui[8] 등은 산소포텐샬에 따라 (2:2) cluster, (2:1:2) cluster, (2:2:2) cluster 등이 존재한다고 하였다. 이와 같이 UO_{2+x} 에서는 과잉산소의 농도에 따라서 격자상수, 결함구조 등이 변할 뿐만 아니라, 우라늄과 산소의 확산계수, 열전도도, 크립 특성 등에 영향을 미치게 된다. 또한, UO_2의 고온에서의 성질 변화는 노내에서의 소결체-피복관 상호작용(Pellet-Cladding Interaction; PCI)에 영향을 미치며, 따라서 고온에서의 결정격자의 크기증가나 고온에서의 O/U비에 따른 격자상수의 변화 등은 노내에서의 UO_2 소결체 특성변화를 파악하는 데 중요한 역할을 한다.

본 연구에서는 실험적으로 제조된 여러 O/U비의 시료들에대해 O/U비 및 온도에 따른 중성자회절패턴의 변화를 조사하였고, 기존에 제기되었던 결정구조 모델을 이용하여 Rietveld정밀화법으로 결정구조를 분석하였다. 이 분석 결과를 이제까지 알려진 O/U 상태도와 비교하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제조

실험에 사용된 UO_2 분말은 두 종류로써, 첫번째는 영국의 BNFL(British Nuclear Fuel plc)에서 IDR 공정으로 제조된 것으로, 평균입자 크기는 약 2㎛, O/U 비는 2.14(IDR-UO_2 분말)이었다. 두번째는 카나다의 Eldorado Resources limited에서 ADU 공정으로 제조된 UO_2 분말로서, 평균입자크기는 0.9㎛, O/U비는 2.12 이었다. 두 분말에 포함된 불순물의 양을 표 1에 나타내었다. 이들 분말에 zinc stearate를 약 0.2wt 첨가하여 3 ton/cm^2으로 성형하였으며, 각각의 성형체를 1700℃에서 4시간 동안 H_2 분위기에서 소결하거나(ADU-$UO_{2.00}$ 소결체), 1300℃에서 4시간 동안 CO_2 분위기로 소결하였다(IDR-$UO_{2.20}$). H_2 및 CO_2 분위기에서 소결된 소결체의

O/U비는 각각 2.0, 2.2 이었으며, 소결밀도는 각각 10.60 g/cm^{3}와 10.83 g/cm^3 이었다. 분말 및 소결체의 O/U비는 Thermo-Gravimetric 분석법(TGA)을 이용하여 측정하였으며, 소결밀도는 수침법(immersion method)으로 측정하였다.

2.2 중성자 회절

위의 시편들은 분말의 경우, 외경 8mm, 내경 7.7mm, 길이 45mm의 vanadium tube에 2.21 g 장입하여 상온 및 고온(250, 500, 750 및 1000℃)에서 결정구조 분석은 Rietveld 정밀화법을 사용하였다. 한국원자력연구소 내 하나로센터의 ST2-channel의 HRPD (high resolution powder diffractometer)를 이용하였다. 중성자 회절은 Ge331 monochromator를 통과한 단색광(λ=1.8348Å), 0.05°/step scan, 시료는 V-can에 넣어 회전시킴으로써 우선 배향성을 제거하였다. 회절시간(scanning speed)은 최대 회절피크의 회절강도가 약 10,000cps가 되게 조절하였다. 중성자 회절 데이터는 Full-prof Rietveld 정밀화 프로그램을 사용하여 분석하였다. 소결체의 경우, 상온 중성자회절은 소결체를 stacking하여 회절 스펙트럼을 얻었고, 고온실험에서는 소결체를 작은 조각으로 분할한 후 이들을 분말의 경우와 같이 Vanadium tube에 장입하여 회절시험을 하였다. 본 논문에서는 시료명칭을 O/U비와 중성자 회절온도에따라 크게 3가지, UCO-xxxx, UO2-xxxx, UO214로 분류하여 사용하였다. 여기서 UCO는 IDR-$UO_{2.20}$, UO2는 ADU-$UO_{2.00}$, UO214는 O/U비가 2.14인 시료를 의미하고, xxxx는 중성자회절온도를 뜻한다.

3. 분석결과 및 고찰

3.1. 회절패턴 변화

그림 1은 상온에서 O/U비에 따른 중성자 회절패턴의 변화이다. 비가 2.0에서 2.14로 증가 할 때까지 초격자(superlattice) 회절 피크는 나타나지 안았다. 초격자 회절피크는 2.2인 시료(UCO-0025)에서만 관찰되었다. 그림 2는 O/U비가 2.0 (UO2-xxxx)인 시료의 온도에 따른 회절 패턴의 변화로서, 피크의 상대적 크기와 격자상수 증가에따른 피크의 위치 변화는 있으나 결정구조적변화는 없음을 알 수 있다. 그림 3은 O/U비가 2.2 (UCO-xxxx)인 시료의 온도에 따른 회절 패턴의 변화이다. 초격자 피크는 약 750℃까지 관찰되고있고, 이때 초격자피크의 크기는 고온일수록 일부 감소하는 것을 알 수 있다. 1000℃에서는 초격자피크가 없어지고, 기본 격자 피크(fundamental lattice) 만이 관찰된다. 1000℃까지 가열된 시료를 냉각하여 약 200℃에서 회절한 경우의 패턴이 UCO-cool이다. 고온에서 없어졌던 초결자 피크가 상온으로 냉각되면서 다시 나타나는 것을 볼 수 있다.

3.2 Rietveld 정밀화분석

그림 4는 O/U비가 2.0 (UO2-xxxx)인 시료의 온도에 따른 회절데이타를 Fm-3m공간군을 이용하여 정밀화를 통해 얻은 격자상수의 변화이다. 격자상수는 온도에따라 증가함을 보여준다. 이들 시료를 Fm-3m공간군을 이용하여 분석하였을 때 Rwp가 7-10%의 값을 나타내었다.

표2는 O/U비가 2.14 (UO214-0025)인 시료의 정밀화분석결과를 나타내었다. 여분의 산소는 기존 Bevan, Willis 등의 논문에서 발표된 대로 두개의 격자간자리, 즉 <110>과 <111>의 방향으로 변위된 위치(각각 MO'과 MO'')에 존재하고, 원래 UO_2구조에서의 산소위치는 일부 비어져있음을 볼수있었다. 이때 원래 산소 격자위치(MO), MO'위치, MO''위치에 존재하는 산소원자의 개수는 표 2에 나타낸바와 같고, 이값은 Matsui[8] 등이 제시한 바와같은 (2:2:2) cluster 모델의 결과와 유사하다.

표3은 O/U비가 2.2 (UCO-0500)인 시료의 750℃의 분석결과이다. 이때 사용한 공간군은 I-43d로서 Bevan, Willis 등이 제시한바있는 cuboctahedral 결함구조를 바탕으로 한 것이다. 표에 나타난바와같이 Rwp, Rb값이 각각 9.3, 6.11%로 Bevan등의 결과인 Rwp 16% 보다 신뢰도가 높은 결과이다. 이 분석에서 각 산소위치에대한 occupancy는 100%로 하여 분석하였고, 각 산소위치들에 대한 차지분율에대해서는 추가적인 분석이 필요하다. 초기 Belbeoch 의 결정구조 모델[9]로는 신뢰할 만한 결과를 얻지 못하였다.

표4는 O/U비가 2.2 (UCO-xxxx)인 시료들을 여러 온도에서 측정한 데이터로부터 결정구조를 분석한 결과를 나타내었다. 고온(1000℃)을 제외한 모든 시료들은 모두 초격자 모델인 β- U_4O_9 (I-43d) 로 분석이 가능하였고, 모두 신뢰할 만한 Rwp값을 나타내었다.

표5는 O/U비가 격자상수변화를 비교한 것이다. 동일온도에서 비교하였을 때 격자간 위치의 산소가 많은 (UCO-xxxx)인 시료들의 격자상수가 stoichiometry 조성인 UO2-xxxx보다 작음을 보여준다. 이결과는 기존의 문헌에서 논의되고, 예상되었던 결과와 일치되는 것이다.

표6은 O/U비가 2.2(UCO-xxxx)인 시료의 1000℃에서의 결정구조를 분석결과이다. 표 2와 비교하였을 때 격자간자리 산소와 원래 산소위치의 공공(vacancy)이 크게 증가함을 볼 수 있다.

3.3. 고찰

기존에 알려진 O-U 상태도에따르면 O/U비가 2.0이상인 즉 UO_2 와 U_4O_9 사이의 조성에서는 UO_2 와 U_4O_9 가 공존하는 것으로 알려져있다. 그러나 그림1의 결과에의하면 O/U비가 2.14인 경우까지는 초격자 피크가 없는 단일상임을 나타내었다. 이것은 기존에 알려진 상태도와 본 연구결과가 일치하지않음을 나타낸다. 기존의 논문에서는 이 영역에서의 초격자를 무시하고 분석하였다고 하였으나 본연구데이타에서는 초격자의 흔적을 찾을 수없었다. 또한 O/U비가 2.2 (UCO-xxxx)인 시료의 경우도 700 - 1000℃사이에서 초격자가 없어지는 현상이 나타났다. 이것도 기존의 상태도와는 상치되는 결과이다. 이같은 결과는 기존의 상태도가 불확실성이나 혹은 시료 준비과정의 차이에 기인하는 것으로 보이나 현재로는 기존 알려진 상태도에 대한 재해석이 필요한 것으로 판단된다. 또한 O/U비가 2.2 (UCO-xxxx)인 시료의 경우에 기존 발표에의하면 온도에따라 $\alpha, , \beta, \gamma$ 로의 상전이가있는 것으로 되어있으나 본 연구결과로는 이들 상변화에 따른 결정구조 변화가 매우 미세한 것으로 보이고, β 상의 구조로 모두 만족할 만한 결과를 얻었다. 이들 각각의 결정구조에대해서는 추가적인 분석과 연구가 필요하다.

결론

1. O/U비가 2.14 (UO214-0025)인 시료는 Fm-3m공간군을 갖고, 여분의 산소는 두개의 격자 간자리, 즉 <110>과 <111>의 방향으로 변위된 위치에 존재하고, 원래 UO_2구조에서의 산소위치 자리는 일 비어져 있다. 이 결함구조는 (2:2:2) cluster 모델과 일치한다.

2. O/U비가 2.14인 경우까지는 초격자 피크가 없는 단일상이었다. O/U비가 2.2 (UCO-xxxx)인 시료는 700 - 1000℃사이에서 초격자가 없어지는 상전이 현상이 있고 이 현상은 가역적으로 나타난다.

3. 본 연구결과는 기존의 상태도와는 일부 상치되며, 추후 시료 준비과정이나 혹은 상태도에 대한 재해석이 필요다.

4. O/U비가 2.2 (UCO-xxxx)인 시료는 모두 β- U_4O_9 (I-43d) 구조로 만족할 만한 결과를 얻었다. 이에대해서도 추가적인 분석과 연구가 필요하다.

참고문헌

[1] H. R. Hoekstra et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 32(1970)3237

[2] J. F. Babelot et al., J. Nucl. Mater., 137(1986)144

[3] B. T. M. Willis, Acta. Cryst., A34(1978)88

[4] A. D. Murray and B. T. M. Willis, J. Solid State Chem., 84(1990)52

[5] D. J. M. Bevan et al., J. Solid State Chem., 61(1986)1

[6] C. R. A. Catlow, in Nonstoichiometric oxides, Chap2,
Ed by O. T. Sorenson, Academic press(1981)

[7] M. T. Hutchings, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2(1987)1083

[8] T. Matsui and K. Naito, J. Nucl. Mater., 56(1975)327

[9] P.B. Belbeoch, C. P. Perio, Acta Crystallogr. 14(1961) 837

표 1. IDR-UO_2, ADU-UO_2 **분말에 포함된 불순물의 양**

Element	Content(μg/g)	
	IDR-UO_2	ADU-UO_2
F	7.0	< 5
C	30	90
Fe	15	25
B	< 0.03	< 0.1
Ca	< 10	< 5
Cl	< 3	
Mg	< 3	< 1
Zn	4	
Dy	< 0.001	< 0.15
Gd	< 0.001	< 0.1

표 2. UO2.14 **시료의 정밀화 결과**

atom	x	y	z	occup.	Biso
U	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.021(0)	0.537(0)
01	0.2500(0)	0.2500(0)	0.2500(0)	0.038(0)	0.719(0)
02	0.5000(0)	0.3897(0)	0.3897(0)	0.003(0)	0.731(0)
03	0.3102(0)	0.3102(0)	0.3102(0)	0.005(0)	0.734(0)
Fm-3m, a=b=c=5.4668					
Rp=8.02, Rwp=10.9, Rb=2.92					
MO = 1.823 MO′ = 0.144 MO″ = 0.192					

표 3. UCO-0500 시료의 정밀화 결과

atom	x	y	z	occup.	Biso
U1	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.333(0)	0.191(8)
U2	0.2500(0)	0.0000(0)	0.2500(0)	0.500(0)	0.191(8)
U3	0.1250(0)	0.1250(0)	0.2500(0)	1.000(0)	0.191(8)
U4	0.0067(13)	0.0000(0)	0.2500(0)	0.500(0)	0.191(8)
U5	-0.1208(9)	0.0045(9)	0.1244(11)	1.000(0)	0.191(8)
U6	-0.0053(11)	0.1177(13)	0.3724(10)	1.000(0)	0.191(8)
U7	-0.0082(10)	0.1250(10)	0.1307(8)	1.000(0)	0.191(8)
O1	-0.0337(16)	0.0890(15)	0.2536(17)	1.000(0)	1.129(10)
O2	-0.0150(15)	-0.0097(16)	0.3514(13)	1.000(0)	1.129(10)
O3	-0.1062(12)	0.0840(14)	0.3296(15)	1.000(0)	1.129(10)
O4	-0.0590(17)	0.0590(17)	0.0590(17)	0.333(0)	1.129(10)
O5	0.1812(16)	0.1812(16)	0.1812(16)	0.333(0)	1.129(10)
O6	0.0563(20)	0.1848(16)	0.1853(16)	1.000(0)	1.129(10)
O7	0.0712(16)	0.0637(18)	0.1926(19)	1.000(0)	1.129(10)
O8	-0.0577(17)	0.0643(19)	0.0576(17)	1.000(0)	1.129(10)
O9	-0.0614(16)	0.0600(17)	0.4470(16)	1.000(0)	1.129(10)
O10	-0.0660(15)	0.1999(15)	0.1885(0)	1.000(0)	1.129(10)
O11	-0.0663(0)	0.1886(0)	0.3230(16)	1.000(0)	1.129(10)
O12	0.0686(17)	0.0584(18)	0.3075(15)	1.000(0)	1.129(10)
O13	-0.0648(17)	0.1961(0)	0.4436(0)	1.000(0)	1.129(10)
O14	-0.1250(0)	0.0000(0)	0.2500(0)	0.250(0)	1.129(10)
$I\bar{4}3d$		**a=21.8761**	**b=21.8761**	**c=21.8761**	
		Rp=7.16	**Rwp=9.43**	**Rb=6.11**	**Re=6.04**

표 4. UO2.2 시료의 $I\bar{4}3d$ 공간군으로 정밀화 결과의 `R´값

온도 \ `R´	Rp	Rwp	Rb	RF	S^2
상온	9.51	12.8	7.15	7.34	4.86
250。C	8.47	11.9	7.70	6.38	5.82
500。C	7.16	9.43	6.11	6.04	3.63
750。C	5.63	7.20	8.57	10.7	2.18
1000。C	5.98	7.65	1.42	2.29	1.83

표 5. O/U 비에 따른 격자상수 변화

격자상수 a, Å \ O/U	2.0	2.14	2.2
상온。C	5.4724	5.4673	5.4479(*4=21.7919)
500。C	5.4959	-	5.4690(*4=21.8761)
1000。C	5.5263	-	5.5160

표6. UO2.2 시료의 1000°C에서의 결정구조 정밀화 결과

atom	x	y	z	occup.	Biso
U	0.0000	0.0000	0.0000	0.021	1.890(12)
01	0.2500	0.2500	0.2500	0.032(0)	2.543(0)
01	0.5000(0)	0.4043(47)	0.4043(47)	0.008(0)	2.543(0)
01	0.3388(58)	0.3388(58)	0.3388(58)	0.007(0)	2.543(0)
Fm-3m		a=5.5160	b=5.5160	c=5.5160	
		Rp=4.53	Rwp=5.91	Rb=1.42	

그림 1. O/U비에 따른 중성자회절 패턴 변화

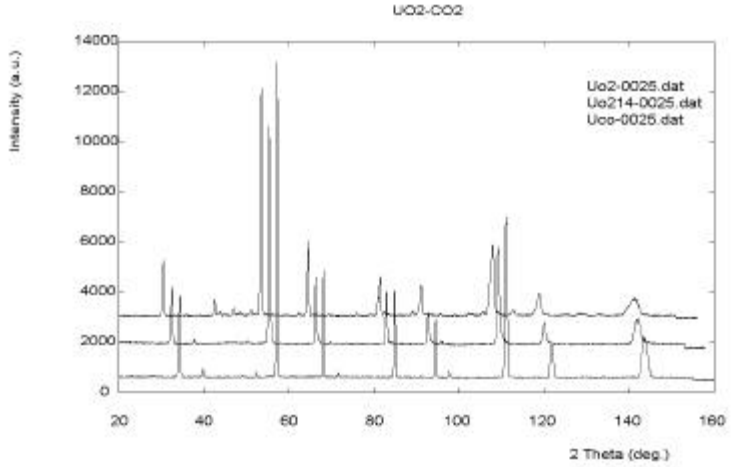

그림 2. UO2 시료의 온도에따른 회절 패턴의 변화

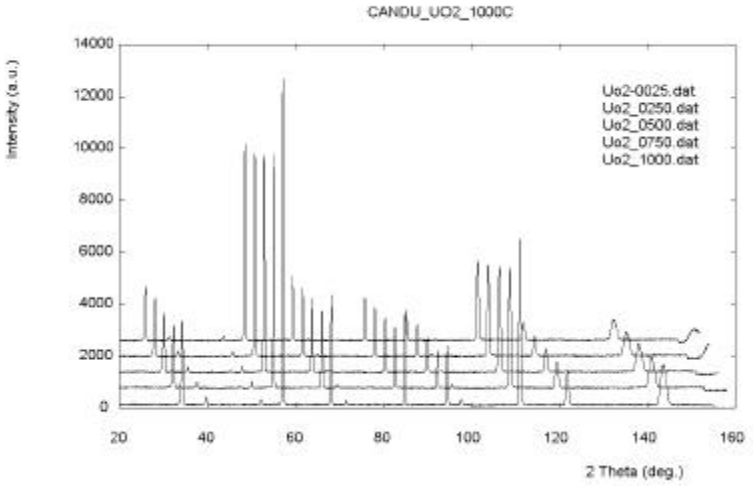

그림 3. UO2.2 **시료의 온도에따른 회절 패턴 변화**

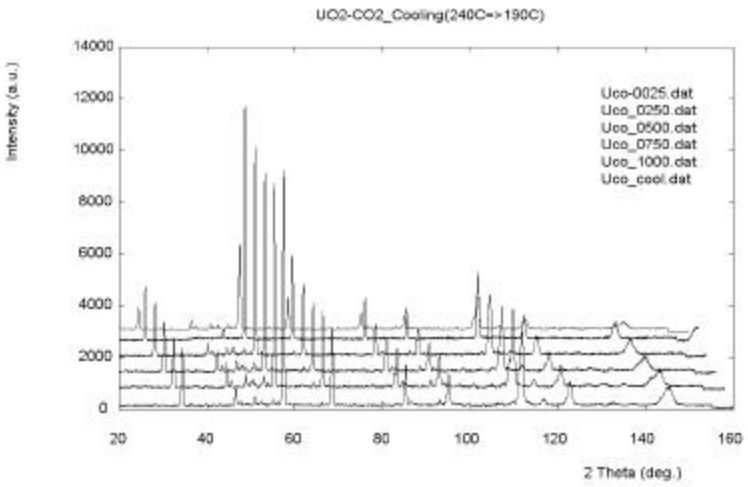

그림 4. UO2와 UO2.2 시료의 온도에따른 격자상수 변화