

Gd₂O₃ 함유 산화물 핵연료의 산화 거동 및 고온에서의 상분리

Oxidation of Gd₂O₃ containing ceramic fuel and phase separation in high temperature

양재호, 강기원, 김건식, 김종현, 김영민, 송근우

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

UO_{2-xwt%}Gd₂O₃ (x=6, 10) 핵연료의 저온 산화 거동과 고온에서의 상분리 거동에 대해 연구하였다. Gd가 첨가된 핵연료의 375°C 및 450°C에서의 산화 거동을 XPS, XRD, 그리고 TGA 등을 통해 조사하고 이때의 순수 UO₂에서의 산화거동과는 달리 비교적 높은 온도와 오랜 시간 동안 U₄O₉과 유사한 구조의 상이 안정하게 존재하는 이유를 원자기에 따라 변하는 U 양이온 반경과 Gd 양이온이 가진 고정되고 낮은 원자기를 고려하여 설명하였다. 또한 450°C에서 U₃O₈과 유사한 구조로 산화된 시료를 1300°C 공기 분위기에서 열처리할 경우 나타나는 cubic상과 orthorhombic상으로의 상분리는, 450°C에서 orthorhombic으로 산화된 상 내에 고용된 상대적으로 큰 이온 반경의 Gd 양이온에 기인한 내부 응력을 고온에서의 Gd 확산에 의해 완화시키기 위한 것으로 설명하였다.

Abstract

The oxidation behavior of UO_{2-xwt%}Gd₂O₃ (x=6, 10) ceramic fuels below 450°C and phase separation at 1300°C in air were investigated using TGA, XRD, SEM, EPMA and XPS. The resistance to oxidation in Gd³⁺ containing UO₂ could be explained by considering the volume change of U cation with valence state and the inert character to oxidization of Gd³⁺ cation. A metastably oxidized (U,Gd)₅O₈ phase was separated into U₃O₈ and (U,Gd)₄O₉ phase at 1300°C, and the related mechanism was stated in terms of the spinodal decomposition of cations and the formation of (U,Gd)₄O₉ phase in Gd-rich region to relax lattice strain which was caused by relatively large Gd³⁺ cation in (U,Gd)₅O₈.

1. 서론

보관 혹은 운전 중에 발생할 수 있는 결함에 의한 핵연료의 산화와 그로 인한 핵연료의 신뢰성 저하의 관점에서 뿐 아니라 사용 후 핵연료의 장기적이고 안정적인 저장 방법의 개발이 원자력 발전을 지속적으로 이용하기 위한 전제 조건이라는 점에서 사용 전 혹은 사용 후 산화물 핵연료의 산화 거동에 대한 연구가 오랫동안 이루어지고 있다[1-7]. 사용 후 핵연료의 경우 사용 전 핵연료와 비교하여 연소도에 따라 차이가 있지만, 연소도가 높을수록 초기의 산화속도가 빠르고, 산화거동이 핵 생성과 성장 기구에서 확산 제어 기구로 바뀌며, 부피의 증가가 거의 없는 cubic 구조의 상이 안정하게 유지되는 온도와 시간이 높고 길다는 특징을 가지고 있다. 특히 언급된 마지막 특징은 사용 후 핵연료의 건식 저장을 가능하게 하므로 연소도의 차이나 온도, 핵연료의 종류 등에 따른 사용 후 핵연료의 산화 거동에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나 사용 후 핵연료에서의 산화기구는 아직 어떠한 규명도 이루어지지 못하고 있다. MOX 핵연료나 가연성 흡수 핵연료처럼 산화 반응에 비활성인 3가나 4가의 원자를 가진 양이온이 치환된 경우 사용 후 핵연료에서의 산화 거동과 유사한 산화거동을 보이는 것이 밝혀진 후 조사시 발생하는 각종 핵분열 생성물들이 산화에 영향을 미치는 가능성에 대해서도 거론되고 있다[3,4,6,7].

본 연구에서는 치환원소로 3가의 Gd 양이온이 첨가된 핵연료에서의 온도에 따른 산화 거동을 U 양이온의 원자가 변화의 관점에서 고찰하고 불안정한 산화물이 고온에서의 열처리 시 겪는 상 분리 과정을 격자 구조의 관점에서 고찰해 보았다.

2. 실험 방법

산화 거동에 사용될 시편은 Gd 양이온의 균일한 고용이 필요하다. 이를 위해 정형화된 공정에서 준비된 분말을 성형 전 1100°C 이산화탄소 분위기에서 열처리한 후 성형하여 1700°C 수소분위기에서 4시간동안 소결한 후 1650°C 약산화 분위기에서 20시간 동안 열처리하였다. 이렇게 제조된 소결체는 거의 완전한 고용계를 이룬다. 제조된 소결체는 각각 375°C와 450°C에서 24시간과 6시간 동안 공기 분위기에서 산화시켰다. 산화시 무게 증가는 TA사의 TGA를 이용하여 측정하였다. 산화된 시편은 XPS를 이용하여 U 양이온의 원자가에 따른 상대적인 함량을 측정하였고, X-ray 회절(MXP)을 이용하여 구조 변화를 관찰하였다. 450°C에서 산화된 분말은 1300°C 공기 분위기에서 4시간 동안 열처리 한 후 분말의 모양과 성분을 EPMA(Camebax SXR)를 통해 관찰하였다. 열처리한 분말의 구조 변화와 상분리 양상은 X-선 회절 도형의 Rietveld 해석을 통해 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 10wt%Gd₂O₃가 고용된 UO₂-Gd₂O₃ 소결체 시편(편의상 이후로 U10Gd로 명함)을 특정 온도에 유지시키는 동안의 무게 변화를 측정한 TGA 도형이다. 하나는 350°C에서 40시간동안 유지시킨 후 450°C에서 4시간 동안 유지하였고 다른 하나는 375°C에서 24시간 동안 유지시키며 무게 변화를 측정하였다. 375°C이하의 온도에서는 산화가 점진적으로 진행됨에 따라 무게가 점차 증가하는 것을 확인할 수 있으나, 순수 UO₂ 산화에서의 최대 무게 증가비인 3.9% 값에 못 미치는 중간값으로 수렴되는 모습을 보인다. 그러나 450°C의 온도에서는 급격하게 무게가 증가하여 순수 UO₂ 산화에서의 무게 증가비와 유사한 값에 도달하는 것을 알 수 있다. Gd와 같이 산화에 비활성인 양이온이 고용되는 경우 (U,M)O₂의 산화는 U₄O₉와 유사한 구조의 상이 높은 온도까지 오랜 시간 동안 안정하게 존재하는 것으로 알려

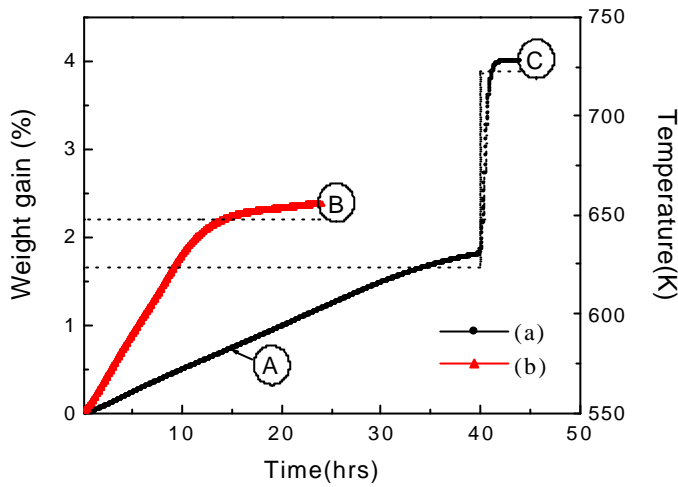


그림 1. UO_2 -10wt% Gd_2O_3 소결체의 공기 중에서의 산화에 따른 무게 증가

선회절 도형을 보여준다. 그림 1에서 350°C에서 15시간 동안 유지한 시편의 경우 약 0.73% 정도의 무게 증가가 일어나며 이는 O/M비가 약 0.11 증가한 것이다. 그림 2(a)의 X-선 회절 도형으로부터 격자구조는 cubic이며 격자상수는 5.4234(8)Å이다. 이 값은 Gd 첨가에 의한 격자 상수 감소를 고려할 때 UO_2 에서의 O/U 비 변화에 따른 격자 상수 감소 경향과 일치하는 값을 보인다. 사용 후 핵연료의 산화에서는 산소와 맞닿는 부분은 급격히 산화가 일어나 U_4O_9 상으로 바뀌며 표면이나 결정립계에서 생성된 U_4O_9 상이 결정립계를 통한 산소의 확산에 의해 점차적으로 결정립 내부까지 진행되는 거동을 보이기 때문에 산화가 진행되는

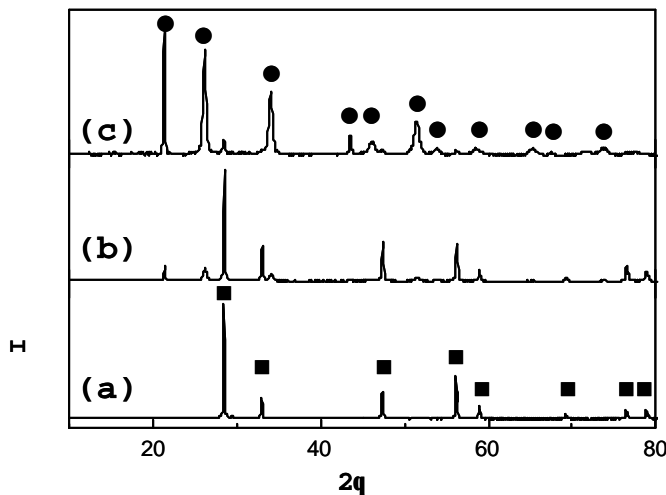


그림 2. 그림 1의 세 산화조건에서 얻어진 시편에 대한 X-선 회절 도형. (●로 표시된 회절면은 U_3O_8 구조에 기인한 것이며, ■는 U_4O_9 구조에 의한 것임)

중이다[4,6,7]. 본 실험 결과는 이러한 사실을 다시 한번 확인 시켜준다. 그러나 더 높은 온도인 450°C에서는 급격하게 U_3O_8 상과 관계된 상이 가지는 값으로 무게가 증가하는 것으로 보아 Gd가 첨가되는 경우 특정한 온도까지는 U_4O_9 상과 관계된 상이 안정하게 존재하지만 그 온도 이상이 되면 U_3O_8 상 형태로 산화가 일어남을 알 수 있다. 그림 2는 그림 1에서 각각 A, B, C로 표시한 3가지 산화조건에서 얻어진 시료의 X-

선회절 도형을 보여준다. 그림 1에서 350°C에서 15시간 동안 유지한 시편의 경우 약 0.73% 정도의 무게 증가가 일어나며 이는 O/M비가 약 0.11 증가한 것이다. 그림 2(a)의 X-선 회절 도형으로부터 격자구조는 cubic이며 격자상수는 5.4234(8)Å이다. 이 값은 Gd 첨가에 의한 격자 상수 감소를 고려할 때 UO_2 에서의 O/U 비 변화에 따른 격자 상수 감소 경향과 일치하는 값을 보인다. 사용 후 핵연료의 산화에서는 산소와 맞닿는 부분은 급격히 산화가 일어나 U_4O_9 상으로 바뀌며 표면이나 결정립계에서 생성된 U_4O_9 상이 결정립계를 통한 산소의 확산에 의해 점차적으로 결정립 내부까지 진행되는 거동을 보이기 때문에 산화가 진행되는 동안은 UO_2 상과 U_4O_9 상 혹은 U_3O_7 상이 공존하게 된다[2]. 그러나 350°C에서 산화된 U10Gd의 경우 산화가 진행됨에도 불구하고 사용 후 핵연료의 산화와는 달리 단일상을 이루고 있다 (그림2(a)). 즉, 시료 전체가 거의 동일한 속도로 산화가 일어나는 것처럼 보인다. 이는 결정립계나 결정립 내부에서의 산소의 확산 속도가 거의 같고 매우 빠르다는 것을 의미하는데 이에 대해서는 더 연구가 진행되어야겠다. 375°C에서 24시간 동안 유지시킨 시편의 무게 증가는 2.38% 였으며 O/M 비로 환산하면 약 0.36정도 증가된다.

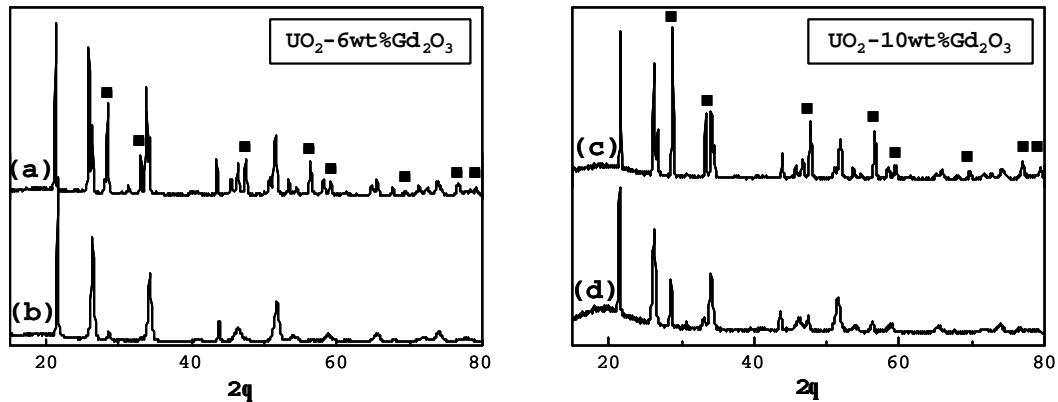


그림 3. 450°C에서 산화시킨 분말과 1300°C에서 열처리한 분말의 X-선 회절 도형

- (a) U6Gd 1300°C 열처리 (b) U10Gd 1300°C 열처리
 (c) U6Gd 450°C 산화 (d) U10Gd 450°C 산화

이는 M_4O_9 상의 O/M비인 2.25보다 높기 때문에 M_4O_9 와 M_5O_8 상이 혼합되어 존재하리라고 짐작할 수 있다. 그림 2(b)의 X-선 회절도형에서 보면 U_4O_9 상과 유사한 결정 구조에 기인한 회절면(■) 외에 U_5O_8 결정 구조에 기인한 회절면(●)도 함께 관찰된다. 따라서 TGA 결과로부터 예상한 것과 일치한다. 그림 2(c)는 450°C에서 산화시킨 시편의 X-선 회절 도형이다. 이 시편은 4%의 무게 증가를 가지며 O/M 비는 0.59 정도 증가한다. 미량의 M_4O_9 상이 존재하고 있으나 대부분 M_5O_8 상으로 산화되었다. 그러나 반가폭이 매우 넓어 M_5O_8 구조의 내부에 심한 변형이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이러한 격자 변형은 O/M비의 입장에서 보면 U_5O_8 구조 내에 산소 공공 존재하기 때문일 가능성도 있다.

그림3은 6wt%Gd₂O₃와 10wt%Gd₂O₃가 치환된 UO₂ 소결체(각각 U6Gd, U10Gd)를 450°C에서 6시간동안 공기 중에서 산화시킨 후 1300°C 4시간동안 공기 중에서 열처리한 분말에 대한 X-선 회절도형이다. 6wt%나 10wt% Gd₂O₃가 치환된 두 시편 모두 450°C에서 산화된 경우 U_5O_8 구조의 X-선 회절 도형을 보이거나(그림 3(b), (d)) 1300°C에서 열처리하면 U_5O_8 구

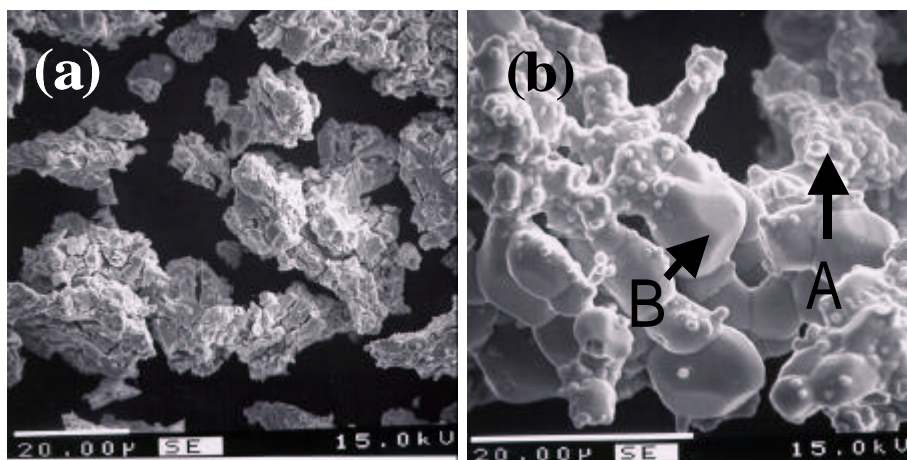


그림 4. U6Gd 시편을 450°C에서 산화 시킨 분말과(a)과 1300°C에서 열처리한 분말(b)의 SEM 사진

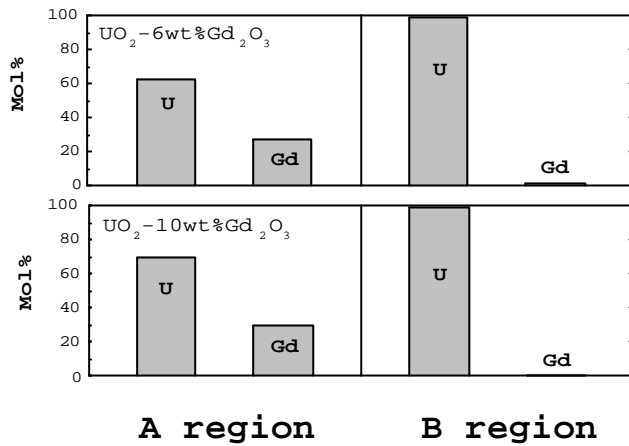
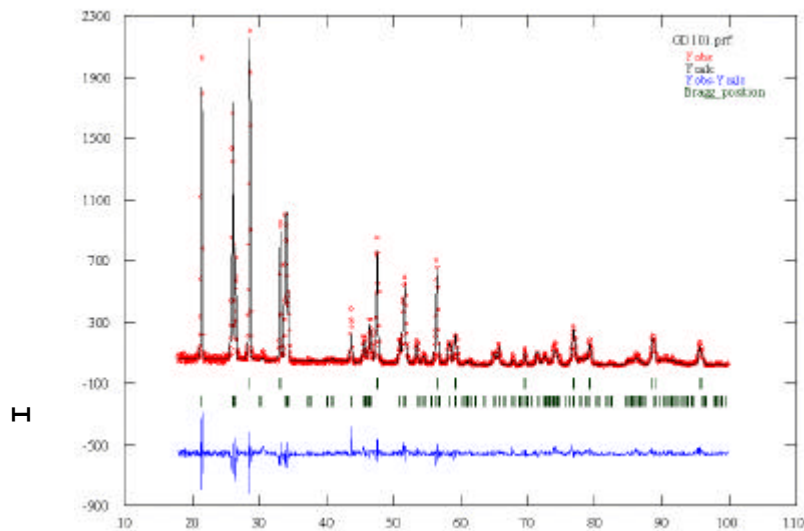


그림 5, 그림 4(b)의 A, B 영역에서 EPMA를 통해 얻어진 U이온과 Gd이온간의 상대적인 mol 비

우 높은 온도에서의 열처리에 의해 분말의 소결이 일어나 치밀한 분말 형태를 가진다. 또한 X-선 회절에서 관찰된 바와 같이 큰 입자 표면에 작은 입자들이 석출되어 나온 것을 확인할 수 있다. 두 상 내에서의 Gd의 상대적인 농도를 확인해 보기 위해 그림 4(b)의 A와 B영역에서 EPMA를 통해 성분 분석을 행한 결과는 그림 5에 나타내었다. 상대적으로 Gd를 많이 함유한 A 영역의 경우 양이온 중 Gd가 U10Gd에서는 약 30 mol%정도를 차지하며 U6Gd의 경우 27mol%를 차지한다. 반면에 Gd가 적은 B 영역의 경우 U6Gd와 U10Gd 모두 Gd 양이온이 거의 존재하지 않고 있다.

조상과 U₄O₉ 구조상(■)의 두 상으로 분리되는 특징적인 현상을 보인다(그림 3(a), (c)). 초기에 치환된 Gd₂O₃가 많은 U10Gd 시편이 450°C나 1300°C 산화 시편 모두 U₄O₉ 구조상이 상대적으로 많이 존재한다.

그림 4는 U6Gd 시편의 450°C 산화 분말과 1300°C 열처리한 분말에 대한 분말 입자 모양을 SEM으로 관찰한 것이다. 450°C 산화 분말의 경우 부피 팽창에 의해 표면에 많은 균열을 존재한다. 그러나 1300°C에서 열처리 한 분말의 경우



20

그림 6, U10Gd 1300°C 열처리 시편의 X-선 회절 도형에 대한 Rietveld 해석 결과

EPMA로부터 얻어진 조성비를 바탕으로 1300℃에서 열처리한 U10Gd 분말의 X-선회절 도형의 full pattern 해석을 통해 각 상의 결정학적인 정보와 상대적인 함량을 알아낼 수 있다. 그림 6은 U10Gd 1300℃ 열처리 분말에 대한 Rietveld 해석 결과를 보이며 Gd는 U_4O_9 상에 고용된다는 가 하에 계산된 값(○)과 실측값(-)이 잘 일치한다. 여기서 U_4O_9 구조와 U_3O_8 구조는 Bevan[8]과 Loopsta[9]의 결과를 인용하였다. 전체 분말 내에 존재하는 $U_{2.8}Gd_{1.2}O_9$ 상과 U_3O_8 상의 비율은 37:63이며 이때 두상의 격자 상수는 표 1에 나타내었다. 450℃에서 산화된 분말의 X-선 회절 도형에서 알 수 있듯이 전체적으로 U_3O_8 구조로 산화된 분말은 구조 내에 심한 변형이 존재하는 불안정한 구조이다. 따라서 충분한 에너지를 얻을 수 있는 고온으로 올라가면 불안정한 변형을 완화시키기 위한 Gd 양이온들의 Up-hill diffusion이 가능하게 되고 상대적으로 Gd 양이온이 많아진 곳은 Gd의 고용도가 있는 U_4O_9 의 격자 구조를 가지는 것으로 보인다.

원자가가 3가인 Gd 양이온이 함유된 UO_2 핵연료의 산화 거동 및 고온에서의 상분리 현상을 Gd가 가진 원자수에 주목하여 생각해 보자. Gd의 원자수는 3개로 고정되어 있으며 U의 경우 4가에서 6가 까지 가질 수 있다. 이 두 양이온이 서로 고용된 격자구조를 이룬다면 가질 수 있는 최대의 평균적인 원자수는 U와 Gd간의 mol비에 따라 결정된다. U이 모두 6가로 존재한다고 가정하면 $(U_{1-x}Gd_x)^{6+}$ 에서 $y=6 \times (1-x)+3x=6-3x$ 의 식에 따른다. 따라서 Gd 고용도가 증가함에 따라 가질 수 있는 최대의 O/M비는 감소하게 된다. 그림 7은 U가 가질 수 있는 최대 원자수를 6으로 보고 계산한 Gd_2O_3 무게비 증가에 따른 산화에 의한 가능한 최대 무게 증가비와 그때의 O/M 비를 나타낸 것이다. 그림에서 나타낸 바와 같이 Gd_2O_3 가

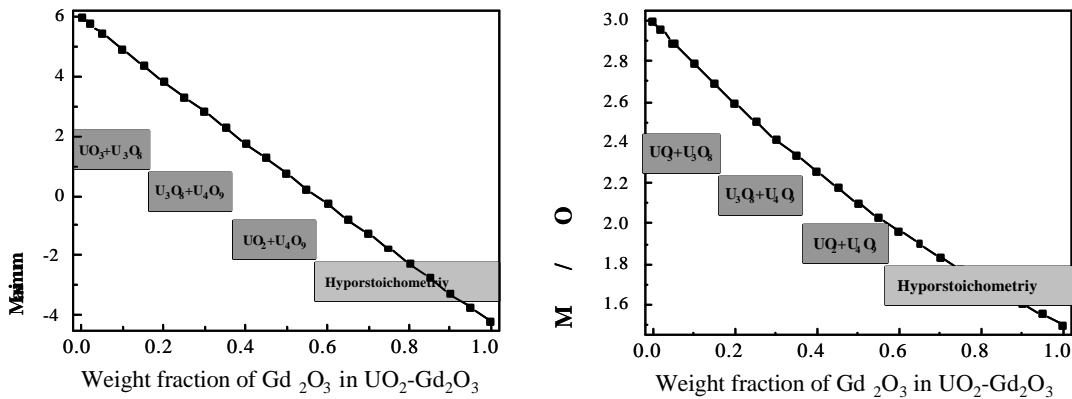


그림 7. U^{6+} 를 가정할 때 $UO_2-xwt\%Gd_2O_3$ 고용계에서 산화시 x 에 따른 최대 무게 증가비와 그때의 O/M 비

표 1. U10Gd 1300℃ 열처리 분말에 대한 Rietveld 해석 결과

$U_{2.8}Gd_{1.2}O_9$	U_3O_8
Space group : Fm3m (Cubic)	Space group : Amm2 (orthorhombic)
lattice parameter	lattice parameter
$a=5.4018(4) \text{ \AA}$	$a=4.1420(5) \text{ \AA}, b=11.9278(13) \text{ \AA}, c=6.7210(9) \text{ \AA}$
$R_{Bragg}=0.061$	$R_{Bragg}=0.087$

UO₂에 대략 17wt%이상 치환되기 시작하면 O/M비는 2.67이하로 감소하기 시작하며 따라서 산화물은 변형된 U₃O₈구조를 가지거나 이보다 낮은 산화도를 가진 U₃O₇이나 U₄O₉ 구조 상과의 혼합 상태로 존재할 것이다. 또한 Gd₂O₃가 35wt%이상 치환되면 O/M비가 2.25이하로 떨어져 상태도 상에서 U₃O₈ 구조의 상은 존재할 수 없다. 실제로 U은 전체가 모두 6가의 원자격을 가지는 것은 불안정한 것으로 알려져 있으며 대기 중에서의 산화에 의한 U⁴⁺와 U⁶⁺의 안정적인 비율이 U₃O₈과 같이 1:2라고 가정한다면 미량의 Gd₂O₃의 첨가도 U₃O₈상의 생성을 점점 방해하는 역할을 하게 될 것이다. 이러한 사실들은 여러 연구자들이 발표하였던 Gd 첨가에 따른 중간 수렴 무게 증가점의 감소나 U₄O₉ 구조상의 안정 등의 원인이 될 수 있다. You 등이 발표한 바에

따르면 Gd₂O₃ 첨가량에 따른 350℃에서의 산화시 무게 증가량은 U의 최대 원자격을 6으로 볼 때의 예상된 값보다 작은 값을 가진다. Gd³⁺ 양이온과 U⁴⁺ 이온은 같은 배위수를 가질 때 U 양이온이 약 0.04 Å정도 이온 반경이 작으며 부피비로는 Gd³⁺ 이온이 U⁴⁺ 이온보다 14% 정도 크다. 따라서 fluorite 구조에서는 서로 어느 정도의 고용 능력을 가지게 된다. 그러나 U이 6가로 바뀌면 같은 배위수에서 약 0.2 Å의 이온 반경차이를 보이며 부피비로는 Gd³⁺ 이온이 U⁶⁺ 이온보다 약 70% 정도 크게 된다. 이렇게 되면 U₃O₈ 구조내에서 Gd가 U자리를 치환하기가 매우 어려워진다. 따라서 저온에서는 U⁴⁺ 양이온이 U⁶⁺로 산화되어 구조를 바꾸기보다는 산화를 저지시켜 내부의 변형을 최소화하려는 경향이 강하고 이러한 이유로 Gd가 첨가되면 U₄O₉ 구조의 상이 U₃O₈ 구조상보다 안정적으로 존재하는 것으로 보인다. 그러나 본 실험에서처럼 450℃의 고온이 되면 에너지 장벽을 넘어서서 U⁶⁺로의 산화가 진행되는

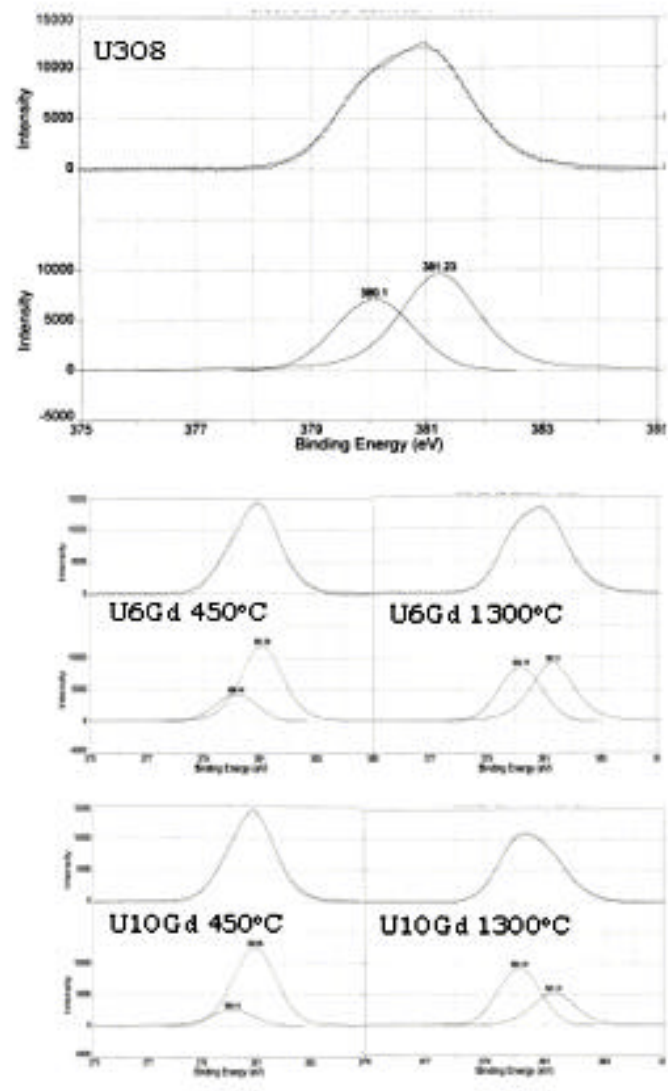


그림 8. U6Gd와 U10Gd의 450℃산화 분말과 1300℃ 열처리 분말에 대한 XPS 결과

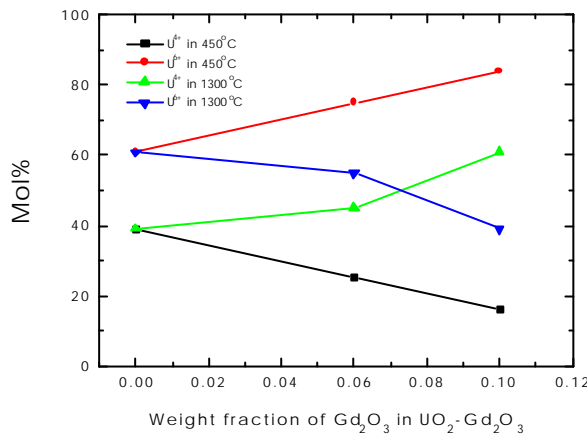


그림 9. U6Gd와 U10Gd의 450°C 산화 분말과 1300°C 열처리 분말에서의 U⁴⁺와 U⁶⁺ 이온의 상대적인 함량

이온과 6+의 원자가를 가진 이온이 1:2로 존재한다. 그러나 3+인 Gd가 고용된 경우 화학적 양론이 정확하게 M₃O₈인 구조로 산화되었다면 O/M비를 맞추기 위해 U⁶⁺의 비율이 상대적으로 증가하게 된다. 따라서 450°C에서 산화된 분말에서의 U⁶⁺/U⁴⁺ 비가 순수한 U₃O₈ 보다 크게 될 것이다. 또한 1300°C에의 열처리에 의해서 상분리가 일어난 분말의 경우 M₃O₈내에 존재하던 Gd³⁺의 양이온이 분리되어 U₃O₈ 상은 원래의 비로 돌아가며 M₄O₉상에서는 대부분이 U⁴⁺로 존재하게 되어 U 이온은 전체적으로 환원되어 총 U⁶⁺/U⁴⁺ 비는 450°C 산화 분말에 비해 감소하게 될 것이다.

그림 8은 각각 순수 UO₂, U6Gd와 U10Gd 시편을 450°C에서 산화시킨 분말과 그 후 1300°C에서 열처리한 분말의 XPS 도형이다. U는 4f_{7/2}전자의 결합에너지가 4+양이온의 경우 약 380eV를 가지며 6+ 양이온의 경우 약 381eV를 가진다[10]. 각각의 XPS 도형은 U는 U⁴⁺와 U⁶⁺가의 이온만으로 존재한다고 가정하고 강도 peak는 Gauss+Lor Amp 함수를 따른다고 가정하여 최소 자승법으로 도형을 fitting 한 후 면적 비로부터 U⁴⁺와 U⁶⁺의 상대적인 함량을 구하였다. 얻어진 결과는 그림9에 나타내었다. 450°C 산화 분말의 경우 Gd의 양이 많아질수록 U⁶⁺의 비율이 많아진다. 이는 Gd³⁺의 양이 많아지는 데에 따른 전체적인 원자가 감소를 U⁴⁺가 U⁶⁺로 산화되어 만회한 결과이다. 그러나 열처리 한 시편의 경우 Gd의 양이 많을수록 U⁴⁺의 양이 많아지는데 이는 Gd³⁺의 양이 많아질수록 M₄O₉상의 분률이 증가하기 때문이다. 순수 U₃O₈의 경우 산화 분말과 열처리 분말에서의 U⁴⁺와 U⁶⁺의 상대적인 비가 변화 없지만 Gd가 첨가된 경우 산화 분말의 U⁶⁺가 열처리시 U⁴⁺로 환원되며, 환원되는 U⁶⁺의 양은 Gd 치환량이 많을수록 증가한다. 이는 앞서 언급한 예상과 일치되는 결과를 보인다.

지금까지 Gd₂O₃가 치환된 산화물 핵연료에서의 산화 거동 및 고온 열처리 시 일어나는 상분리 과정에 대해 고찰하였다. 상대적으로 작은 원자가를 가지며 더욱이 산화에 비활성인 Gd³⁺이온이 치환되면 치환량이 증가함에 따라 전체 양이온의 평균 원자가를 낮추어 순수한 UO₂에서의 산화보다 가질 수 있는 최대 무게 증가비를 낮추게 되고 최대의 O/M비도 감소하게 된다. 이와 함께 U⁴⁺에서 U⁶⁺로 산화되는 경우 이온 반경의 많은 감소가 일어나며

다. 이렇게 산화된 상은 예상된 바와 같이, X-선 회절 도형상으로 보면 매우 변형된 구조를 가지고 있다. 심하게 변형된 M₃O₈ 상이 내부에 존재하는 격자 변형을 완화시키는 방법은 격자 변형을 일으키는 Gd를 고립화시켜 Gd-rich 영역을 만들고 이 영역에서의 구조는 Gd가 고용될 수 있는 구조로 바뀌는 것이다. 1300°C에서 열처리한 시편의 경우 위의 격자 변형 완화 과정이 자발적으로 일어나 Gd가 거의 고용되지 않은 U₃O₈상과 분리되어 나온 Gd가 모두 고용된 M₄O₉ fluorite상으로 완전히 분리된다.

U₃O₈내의 U는 4+의 원자가를 가진

Gd³⁺ 이온과의 부피차이도 커지게 된다. 이렇게 되면 U⁶⁺가 많이 존재하는 U₃O₈ 구조로 산화될 경우 격자 변형이 매우 커지므로 U⁶⁺로 산화되지 않고 U⁴⁺로 유지하려는 경향을 가지게 된다. 따라서 M₅O₈상까지 O/M비를 증가시킬 수 있는 Gd 함량에서도 M₄O₉ 상이 높은 온도까지 안정하게 된다. 그러나 어느 이상의 온도에서는 격자 변형에도 불구하고 M₅O₈으로 산화된 metastable한 상을 형성한다. 이 상을 고온에서 열처리하면 격자 변형을 완화시키기 위해 M₅O₈ 상 내의 Gd들이 자발적으로 빠져 나와 Gd의 고용도를 가지는 M₄O₉ 상과 U₃O₈상으로 분리된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었음

참고 문헌

1. T.K. Campbell, E.R. Gilbert, C.K. Thornhill and B.J. Wrona, Nuclear Technology, 84, (1989) 182-195
2. L.E. Thomas, O.D. Slagle and R.E. Einziger, J. Nuclear Mat., 184, (1991) 117-126
3. L.E. Thomas, R.E. Einziger and H.C. Buchanan, J. Nuclear Mat., 201, (1993) 310-319
4. J.W. Choi, R.J. McEachen, P. Taylor and D.D. Wood, J. Nuclear Mat., 230, (1996) 250-258
5. K.S. Kim, G.S. You, D.K. Min, S.G. Ro, and E.K. Kim, J. Kor. Nuclear Soc., 29, (1997) 93-98
6. G.S. You, K.S. Kim, D.K. Min and S.G. Ro, J. Nuclear Mat., *in press*
7. R.J. McEachen and P. Taylor, J. Nuclear Mat., 254, (1998) 87-121
8. D.J.M. Bevan, I.E. Grey and B.T.M. Willis, J. Solid State Chem., 61 (1986) 1-7
9. B.O. Loopstra, J. Appl. Cryst., 3, (1970) 94-96
10. S. Bera, S.K. Sali, S. Sampath, S.V. Narasimhan and V. Venyogopal, J. Nuclear Mat., 255, (1998) 26-33