

UO₂계 핵연료 재료의 중성자 회절분석을 통한 상태도 고찰 (Neutron Diffraction Analysis and Uranium-Oxygen Phase Diagram)

호서대학교 김정석*
한국원자력연구소 최용남, 김시향, 이영우

산화우라늄은 고온에서 넓은 단상의 UO_{2+x} 영역을 가지고 있으며, 산소조성은 우라늄과 산소의 확산계수, 열전도도, 크립특성 등에 영향을 미친다. 일반적으로 UO₂ 화합물은 X선에 의한 결합구조 해석이 어려운데, 이것은 산소원자로부터 산란되는 X선의 강도가 우라늄이온에 의한 경우보다 훨씬 약하기 때문이다. UO₂계의 결정구조 연구는 1960년대 중반에 Willis에 의해 중성자 회절법을 통해 UO_{2+x} 격자내에 존재하는 결합형태(2:2:2)를 처음으로 확인하였다. 이후 nonstoichiometry가 커지면 (2:2:2) cluster와 cuboctahedral 등 여러 결합구조가 제시하기도 하였다. 이 중에서 Willis의 (2:2:2) defect cluster가 UO₂ 결합구조 설명에 가장 보편적으로 사용되고 있다. CeO₂가 doping된 산화물의 중성자회절에 의한 결정구조 연구는 이루어지고 않고 있다.

본 연구는 UO₂계 세라믹 핵연료재료의 결정구조 해석이 주된 내용으로서 UO_{2+x}의 O/U비, 온도에 따른 결정 및 결합구조, 상태도와 관련성을 연구하였다. 또한, (U,Ce)O₂에서 CeO₂ 함량과 온도에 따른 결정구조 변화를 규명하고자한다. Rietveld 정밀화를 이용하여 UO₂계에서 O/U 비가 2.0, 2.03, 2.14, 2.19, 2.20, 2.26 및 2.67(U₃O₈) 시료들에 대한 결합구조, 온도에 따른 상변화 등 결정구조 및 상변화분석을 수행하였다. 고온실험(상온-1000°C구간)은 UO₂, (U,Ce)O₂, UO_{2.14}, UO_{2.2}, UO_{2.26} 등 5개 시료를, 상온실험은 UO₂계 O/U=2.0, 2.03, 2.14, 2.19, 2.20에 대해 수행하였다.

U/O 비가 2.14, 2.19, 2.20인 시료는 모두 UO_{2+x}와 U₄O₉ 두 상이 혼합된 것으로 분석되었고, 온도가 증가함에 따라 UO_{2+x}의 양이 증가한다. 그러나 UO_{2.2}의 경우 고온(>500°C)에서는 중성자 분석치와 상태도로부터 예측되는 값은 매우 다르게 나타났다. 이는 고온 영역에서의 2상 영역의 상경계에 대한 기존의 상태도 자료가 부정확 것으로 판단되며 이에 대한 보완이 필요하다.

UO_{2.14}와 UO_{2.2}의 경우 1000°C에서는 U₄O₉ 초격자 회절선이 모두 사라지고 UO₂ 상과 일치하였으며, 이는 기존의 상태도와 일치하는 결과이다. UO_{2.14}의 경우 상온에서 주된 상은 UO_{2+x}로서 이것은 기존의 2:2:2 cluster 모델과 일치하였다. UO_{2.2}와 UO_{2.26}의 경우 주상은 U₄O₉으로 U₄O₉은 기존 문헌의 공간군 I-43d으로 정밀화되었다. 그러나 기존 문헌에서 보고된 $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ 상으로의 상전이, 특히 상온에서의 사방정상(rhombohedral phase)으로의 상전이는 관찰되지 않았다.

UO_{2-x}CeO₂는 x 증가에 따라 격자상수가 감소하였다. UO₂-7.5 at% CeO₂ 시료는 UO₂와는 달리 고온에서도 산소 이온의 anisotropic thermal displacement는 관찰되지 않았다. 이는 Ce 치환에 따른 격자상수의 감소로 산소이온의 변위가 제한되었기 때문이라고 판단된다.