

산화우라늄의 결정구조 분석

김정석[†] · 최용남* · 이창희* · 김시향** · 이영우**

호서대학교 신소재기계공학부 신소재공학전공

*한국원자력연구소 하나로센타 중성자물리실

**한국원자력연구소 핵연료가공팀

(2001년 4월 11일 접수; 2001년 7월 27일 승인)

Crystal Structure Analysis of Uranium Oxides

Jeong Seog Kim[†], Yong-Nam Choi*, Chang Hee Lee*, Si-Hyang Kim** and Young-Woo Lee**

Department of Materials Science and Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

*Department of Neutron Physics, Hanaro Center, KAERI, Tae-Jon 305-600, Korea

**Nuclear Fuel Processing Group, KAERI, Taejon 305-600, Korea

(Received April 11, 2001; Accepted July 27, 2001)

초 록

UO₂계 핵연료재료에서 O/U 비가 2.0, 2.03, 2.14, 2.19, 2.20 및 2.26인 시료들에 대한 중성자회절 데이터를 rietveld 정밀화를 이용하여 결합 및 결정구조, 온도에 따른(상온 ~1000°C) 상변화 등을 분석하였고, 이를 상태도와 비교하였다. O/U 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 증가하였다. UO_{2+x}는 공간군 Fm $\bar{3}$ m(a=5.4 Å)으로, U₄O₉은 I43d(a=21.8 Å)로 분석되었다. UO_{2.2}와 UO_{2.18}에서 중성자회절 데이터를 이용한 온도에 따른 상분석 결과와 상태도로부터 예측되는 변화 경향은 대체로 일치하였으나, 부분적으로 차이를 나타내었다. 문헌에서 보고된 U₄O₉상의 $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ 로의 상전이를 상분해와 연관하여 고찰하였다.

ABSTRACT

The crystal and defect structures of UO_x(x=2.0, 2.03, 2.14, 2.19, 2.20 and 2.26) were analysed by rietveld refinement and the results were compared to the U-O phase diagram. Neutron diffraction data were collected in the temperature range of RT ~1000°C. The specimens of x=2.14, 2.19, and 2.20 consisted of two phases: UO_{2+x}(Fm $\bar{3}$ m, a=5.4 Å) and U₄O₉(I43d, a=21.8 Å). The proportion of the UO_{2+x}(Fm $\bar{3}$ m) phase increased with increasing the temperature. The variation of the proportions of the two phases with temperature in the UO_{2.2} and UO_{2.18} samples showed some deviation from the expected values from the phase diagram especially at the high temperature range. The phase transitions $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ of U₄O₉ were discussed in relation with the phase separation.

Key words : Anion-excess uranium oxides, Neutron diffraction, UO_{2+x}, U₄O₉, Defect structure, Phase diagram

1. 서 론

현재 사용되고 있는 원자력발전소의 핵연료는 대부분 우라늄을 그 에너지원으로 하며, 이 중의 대부분은 이산화우라늄을 소결하여 고밀화시킨 UO₂ 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.^{1,2)}

우라늄은 산소와 결합하여 UO₂, U₄O₉, U₃O₇, U₃O₈, UO₃ 등의 산화물을 형성하며, 특히 고온에서는 단상의 UO_{2+x} 영역이 매우 넓게 분포하고 있다.^{3,9)} 형성구조(CaF₂)

를 갖는 UO₂는 대부분 hyperstoichiometric 조성으로 존재하는데, 과잉산소에 의한 nonstoichiometry의 형성으로 이 화합물의 점결함 농도가 결정된다. 1960년대 중반에 Willis²⁾는 중성자 회절법을 통해 UO_{2+x} 격자내에 존재하는 결합형 태인(2:2:2)를 처음으로 확인하였으며, nonstoichiometry가 커지면 (2:2:2) cluster에서의 산소 침입자간 거리가 너무 가까워져 에너지적으로 불안한 형태가 된다는 점을 지적하여 cuboctahedral이란 결합구조를 제시하기도 하였다. 이와 같이 UO_{2+x}에서는 과잉산소의 농도에 따라서 격자상수, 결합 구조 등이 변할 뿐만 아니라, 우라늄과 산소의 확산계수, 열전도도, 크립 특성 등에 영향을 미치게 된다. 또한, UO₂의 고온에서의 성질 변화는 노 내에서의 소결체-피복관 상호작용(Pellet-Cladding Interaction; PCI)에 영향을 미치며, 따라서 고온에서의 결정격자의 크기증가나 고온에서의 O/U비

[†]Corresponding author : kimjungs@office.hoseo.ac.kr

에 따른 격자상수의 변화 등은 노내에서의 UO_2 소결체 특성변화를 파악하는 데 중요한 역할을 한다.¹⁰⁻¹²⁾

본 연구에서는 실험적으로 제조된 여러 O/U비의 시료들에 대해 O/U비 및 온도에 따른 중성자회절패턴의 변화를 조사하였고, 기존에 제기되었던 결정구조 모델을 이용하여 rietveld 정밀화법으로 결정구조를 분석하였다. 이 분석 결과를 X선회절을 통한 격자상수변화와 열분석, 전자현미경분석 등을 통해 정립된 O/U 상태도와 비교하였다. 중성자 회절을 이용하여 상온에서의 O/U비에 따른 결정구조 분석을 수행한 연구보고는 다수 있으나, 고온에서 O/U비에 따른 중성자 회절분석을 수행한 연구는 보고되어 있지 않다.

2. 실험방법

실험에 사용된 UO_2 분말은 두 종류로서, 첫번째는 영국의 BNFL(British Nuclear Fuel Limited)에서 IDR(Integrated Dry Route) 공정으로 제조된 것으로, 평균입자 크기는 약 2 μm , O/U 비는 2.14(IDR- UO_2 분말)이었다. 두번째는 캐나다의 Eldorado Resources Limited에서 ADU(Ammonium Diuranate) 공정으로 제조된 분말로서, 평균입자 크기는 0.9 μm , O/U비는 2.12(ADU- UO_2 분말)이었다. 두 분말에 포함된 불순물의 양을 Table 1에 나타내었다. 이들 분말에 zinc stearate를 약 0.2 wt% 첨가하여 3 ton/cm²으로 성형하였으며, 각각의 성형체를 1700°C에서 4시간 동안 H_2 분위기에서 소결하거나(ADU- $UO_{2.00}$ 소결체), 1300°C에서 4시간 동안 CO_2 분위기로 소결하였다(IDR- $UO_{2.20}$). H_2 및 CO_2 분위기를 여러 조건으로 변화시켜서 소결한 소결체들의 O/U비는 각각 2.0, 2.03, 2.14, 2.19, 2.2, 2.26이었으며, 소결 밀도는 모두 10.60 g/cm³와 10.83 g/cm³ 범위였다. 분말 및 소결체의 O/U비는 열중량(thermo-gravimetric) 분석법을 이용하여 측정하였다.

위의 시편들은 분말의 경우, 외경 8 mm, 내경 7.7 mm, 길이 45 mm의 vanadium tube에 2.21 g 장입하여 상온 및

고온(250, 500, 750 및 1000°C)에서 중성자회절실험을 하였고, 결정구조 분석은 rietveld 정밀화법을 사용하였다. 한국 원자력연구소 내 하나로센터의 ST2-channel의 HRPD(High Resolution Powder Diffractometer)를 이용하였다. 중성자 회절은 Ge331 monochromator를 통과한 단색광($\lambda=1.8348 \text{ \AA}$)으로 0.05°/step scan 조건에서 시료는 V-can을 회전시킴으로써 우선 배향성을 제거하였다. 주사속도(scanning speed)는 최대 회절각의 회절강도가 약 10,000 cps가 되게 조절하였다. 중성자 회절 데이터는 fullprof 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 회절실험을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 중성자 회절 패턴

Fig. 1은 UO_2 계 시료에서 O/U비 변화(2.0, 2.14, 2.2, 2.26, 2.67)에 따른 상온에서의 중성자 회절패턴의 변화이다. 여기서 $UO_{2.14}$ 는 BNFL UO_2 계 원료분말을 뜻한다. $UO_{2.67}$ 는 U_3O_8 화합물을 의미한다. UO_2 와 $UO_{2.22}$ 를 비교하면 40~55°(2 θ) 사이에 나타나는 피크들은 초격자 회절선들이다. U-O 상태도와 JCPDS 데이터와 비교할 때 이들 초격자피크는 U_4O_9 상 ($I\bar{4}3d$, $a=21.8 \text{ \AA}$)으로 부터 나온 것임을 확인할 수 있다. O/U비가 2.0(UO_2)에서 2.26으로 증가함에 따라 U_4O_9 상의 회절선의 강도가 커지고, O/U=2.26에서는 U_3O_8 상($UO_{2.67}$)도 일부 형성되는 것을 볼 수 있다. O/U=2.67인 시료에서는 U_3O_8 만이 관찰된다. Fig. 1에서 ★로 표시된 회절피크가 U_3O_8 이고, ○으로 표시한 것이 U_4O_9 으로 부터의 초격자회절선이다.

UO_2 와 $UO_{2.2}$ 시료를 상온, 250, 500, 750 및 1000°C에서 중성자회절 실험한 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타

Table 1. Impurity Contents of IDR- UO_2 and ADU- UO_2 Raw Materials

Element	Content ($\mu g/g$)	
	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

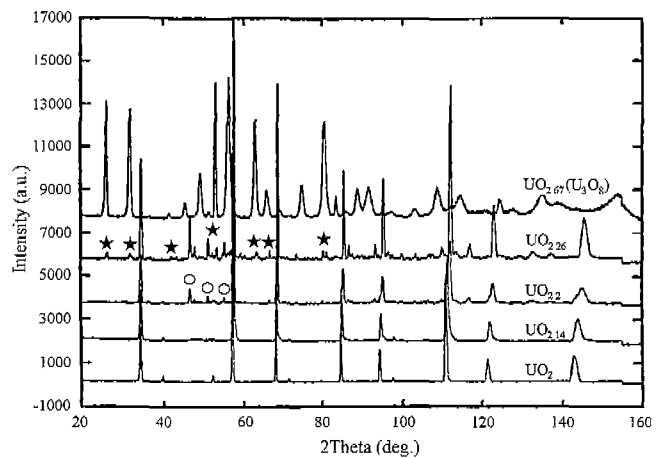


Fig. 1. Neutron diffraction patterns of UO_{2+x} ($x=0, 0.14, 0.2, 0.26, 0.67$) at room temperature (○ : U_4O_9 , ★ : U_3O_8).

내었다. Fig. 2는 UO_2 시료로서 온도 증가에 따라 관찰되는 회절선의 갯수와 모양은 동일하며, 회절각 20만이 변화하였다. Fig. 3은 $UO_{2.2}$ a 시료로서 상온에서 $750^\circ C$ 까지는 UO_2 격자($Fm\bar{3}m$, $a \approx 5.4 \text{ \AA}$)로 부터의 회절피크(fundamental lattice reflection)들 이외에 U_4O_9 상 ($I43d$, $a \approx 21.8 \text{ \AA}$)의 피크들이 나타나고 있고, $1000^\circ C$ 에서는 U_4O_9 상으로 부터의 피크는 없어짐을 볼 수 있다. $1000^\circ C$ 에서 회절실험한 후 $250^\circ C$ 로 냉각하면 다시 U_4O_9 상이 형성됨을 볼 수 있다. 이러한 회절패턴들의 변화 경향은 Fig. 4의 상태도와 일치하는 경향이다. U-O 상태로 부터 $UO_{2.2}$ 시료는 약 $800^\circ C$ 까지 U_4O_9 상과 UO_{2+x} 상($Fm\bar{3}m$, $a \approx 5.4 \text{ \AA}$)이 공존함을 예상할 수 있고, Fig. 3의 결과에서도 이들 2상이 공존하며, $1000^\circ C$ 에서는 상태도와 같이 단일상 UO_{2+x} 로 고용됨을 알 수 있다. Fig. 5의 $UO_{2.27}$ 시료는 stoichiometric 조성인 U_4O_9 조성보다 O/U비가 0.02 만큼 크다. 상온 $\sim 500^\circ C$ 범위의 패턴에서 $35^\circ(2\theta)$ 보다 작은 회절각에서 나타나는 2개의 피크는 Fig. 1과 비교해 볼 때 U_3O_8 상으로 부터 나타남을 알 수 있다. 이들 U_3O_8 의 피크들은 $750^\circ C$ 이상에서

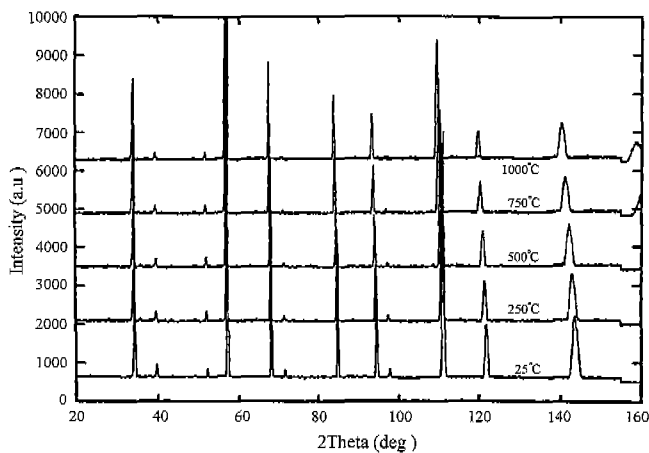


Fig. 2. Diffraction patterns of UO_2 with varying temperature.

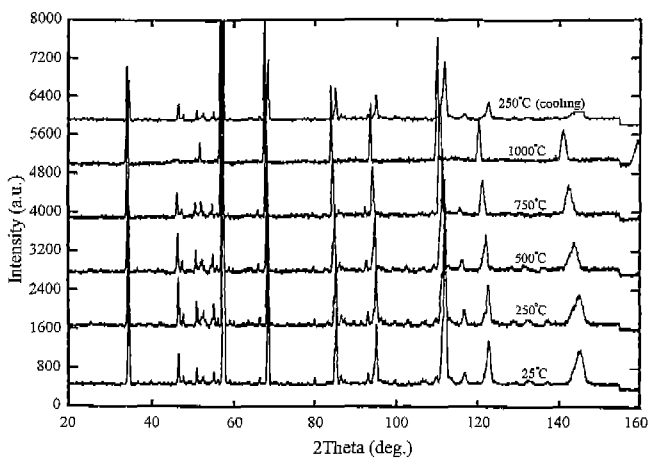


Fig. 3. Diffraction patterns of $UO_{2.2}$ with varying temperature.

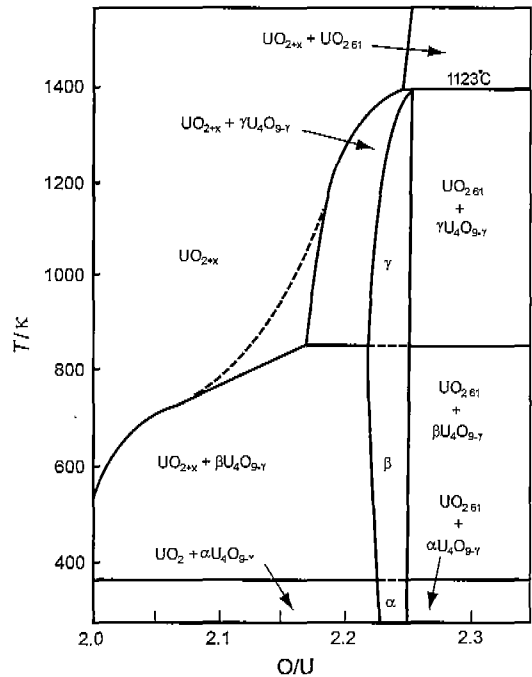


Fig. 4. Uranium-oxygen phase diagram encompassing U_4O_9 .

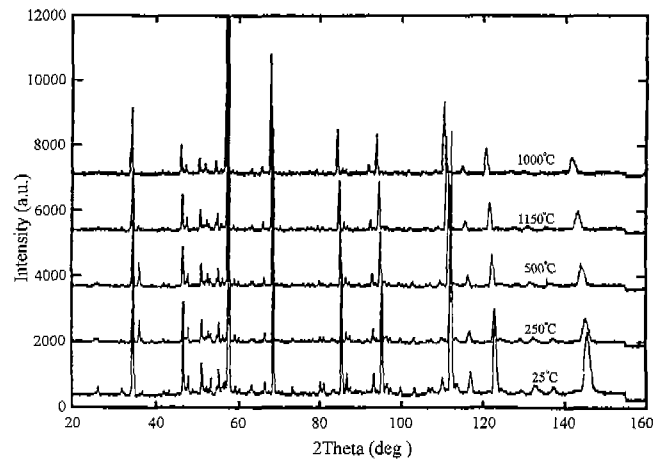


Fig. 5. Diffraction patterns of $UO_{2.26}$ with varying temperature.

감소하여 $1000^\circ C$ 에서는 완전히 사라진다. Fig. 4의 상태도에서 U_4O_9 상 영역(α , β , γ 로 표기)의 우측 상경계는 직선적으로 나타내져 있는데, 그러나 Fig. 5의 회절패턴의 변화결과는 이 우측의 상경계가 직선적이지 아니며, 실제적으로 상태도와는 달리 고온에서 고용영역이 넓어짐을 의미한다.

3.2. Rietveld 정밀화 분석

Fig. 6는 rietveld 정밀화에 의해 구한 UO_{2+x} ($x=0\sim 0.67$) 시료의 O/U 비에 따른 격자 상수의 변화이다. U-O 상태도에 나타난 바와 같이 $O/U < 2.25$ 영역은 UO_{2+x} 와 U_4O_9 이 공존한다. $O/U=2.20\sim 2.26$ 영역에서 주된 상은 U_4O_9 으로 생각되며, 따라서 이 영역에서의 격자상수는 U_4O_9 을 주상

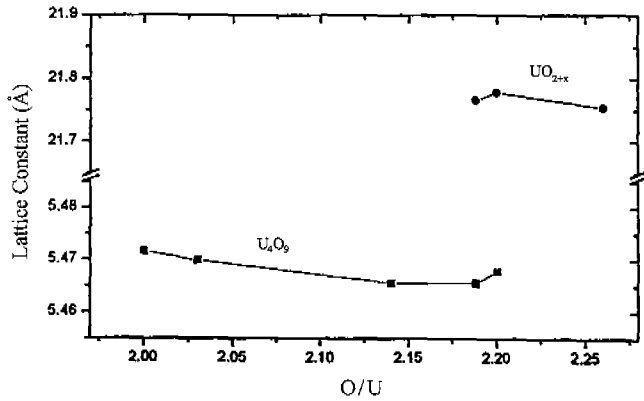


Fig. 6. Lattice parameter change with O/U ratio at room temperature.

Table 2. Rietveld Refinement Result of $UO_{2.14}$ at Room Temperature

Atom	x	y	z	Occup.	B
U	0.0000	0.0000	0.0000	0.021	0.537(0)
O1	0.2500	0.2500	0.2500	0.038	0.719(0)
O2	0.5000	0.3897(0)	0.3897(0)	0.003(0)	0.731(0)
O3	0.3102(0)	0.3102(0)	0.3102(0)	0.004(0)	0.734(0)
$Fm\bar{3}m$, $a=b=c=5.4668$ $R_p=8.02$, $R_{wp}=10.9$, $R_b=2.92$, $R_f=2.87$					
$UO_{MO}O_{MO}O_{MO}$ $MO=1.823$, $MO'=0.144$, $MO''=0.192$					

(major phase)으로 하여 계산하였고, UO_2 , $UO_{2.14}$ 등은 UO_{2+x} 를 주상으로 정밀화 계산하였다. UO_{2+x} 상은 O/U 비 증가에 따라 격자상수가 감소하였다. 이때 U_4O_9 는 공간군 $I43d$ ($a \approx 21.8 \text{ \AA}$), UO_{2+x} 는 공간군 $Fm\bar{3}m$ ($a \approx 5.4 \text{ \AA}$)으로 정밀화하였다.

Table 2에 $UO_{2.14}$ 시료를 $Fm\bar{3}m$ 공간군으로 rietveld 정밀화한 결과를 요약하였다. 잉여의 산소는 Bevan등⁴⁾과 Willis^{2,7)}의 논문에서 발표된 대로 두개의 격자간자리, 즉 $\langle 110 \rangle$ 과 $\langle 111 \rangle$ 의 방향으로 변위된 위치(각각 MO' 과 MO'')에 존재하고, UO_2 구조에서의 원래 산소위치는 일부 비어져 있음을 볼 수 있다. 이때 원래 산소 격자위치(MO), MO' 위치, MO'' 위치에 존재하는 산소 원자의 갯수는 Table 2와 같고, 이 값은 Murray와 Willis³⁾가 제시한 (2:2:2) cluster 모델의 결과와 유사하다. Table 3은 상온에서 $UO_{2.26}$ 시료의 정밀화 분석 결과를 나타낸다. 이 때 공간군은 $I43d$, 격자상수 $a \approx 21.754 \text{ \AA}$ 으로 정밀화하였다.

Fig. 7은 $UO_{2.2}$ 시료에 대한 상온 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 범위의 회절 패턴에서 $80\sim 98^\circ(2\theta)$ 만을 확대한 것이다. 2θ 가 85° 와 95° 부근에서 피크들이 상온에서는 두개로 분리되어 있으나, 고온으로 갈수록($750, 1000^\circ\text{C}$) 하나로 합쳐짐을 알 수 있다. U-O 상태로 부터 상온에서 $UO_{2.2}$ 시료는 U_4O_9 과 UO_{2+x}

Table 3. Positional and Thermal Parameters of $UO_{2.2}$

Atom	x	y	z	Occup.	B
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)
$I43d$		$a=21.8761 \text{ \AA}$ $R_p=7.16$	$b=21.8761 \text{ \AA}$ $R_{wp}=9.43$	$c=21.8761 \text{ \AA}$ $R_b=6.11$	$R_f=6.04$

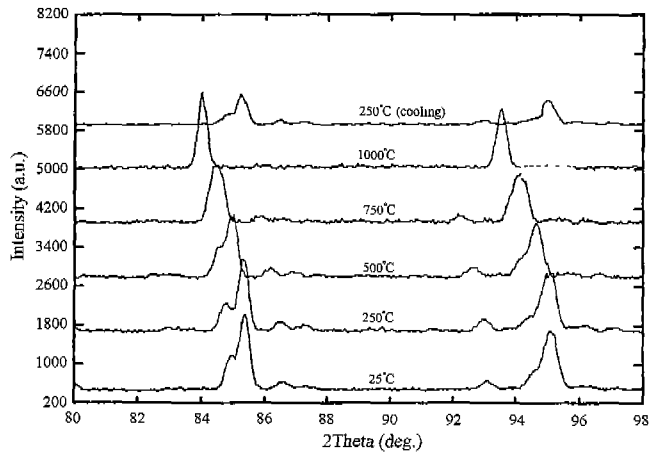


Fig. 7. Diffraction patterns of $UO_{2.2}$ with varying temperature.

의 2상 영역에 있고, 고온에서는 UO_{2+x} 단일상 영역이 된다. 따라서 이들 피크들의 온도에 따른 분리 및 합치는 이들 두상의 변화로부터 나온 것임을 추측할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 예상에 따라 $UO_{2.2}$ 시료의 데이터를 U_4O_9 과 UO_2 의 2상 혼합상으로 정밀화 구조분석을 하였다.

Fig. 8은 $UO_{2.2}(\text{obs})$ 를 $UO_{2.25}(U_4O_9, I43d)$ 와 UO_{2+x} 의 혼합상으로 정밀화 분석한 결과의 패턴이다. Table 4는 $UO_{2.2}$ 시료의 상온 데이터를 U_4O_9 단일상($I43d$)과 $U_4O_9 + UO_2$ 의 혼합상($I43d + Fm\bar{3}m$)으로 분석한 결과를 나타낸다. 단일상($I43d$)으로 분석한 경우는 혼합상의 경우보다 신뢰도 (R^{13}) 값이 현저하게 높음을 볼 수 있다. 따라서

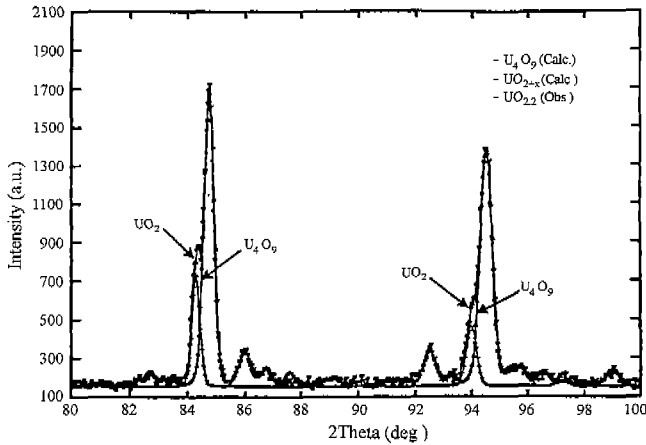


Fig. 8. Observed and calculated diffraction patterns of UO_{2.2} with two phase model (UO₂ and U₄O₉).

Table 4. Refinement Results of UO_{2.2}

	Single phase (I 43d)	Two phases (I 43d + F m 3m)
'R'	R _p =8.95 R _{wp} =12.4 x ² =6.28 R _f =8.20 R _b =11.6	R _p =5.11 R _{wp} =6.60 x ² =1.79 R _f =7.95 R _b =6.75 (phase 1) R _f =1.61 R _b =2.39 (phase 2)
Lattice constant, Å	21.8012(5) Å	21.7927(3) Å (I 43d) 5.4749(2) Å (F m 3m)

UO_{2.2}는 두 상이 혼합되었음을 명확히 알 수 있었다. UO_{2.2}와 UO_{2.26}의 경우 모두 주상은 U₄O₉으로서 U₄O₉은 기존 문헌의 공간군 I 43d로 정밀화 되었다. 그러나 기존의 문헌에서 보고된 바와 같은 γ→β→α 상으로의 상전이, 특히 상온에서 능면체(rhombohedral phase)로의 상전이^{4,7)}에 따른 회절 피크들의 분리현상은 중성자 회절 패턴상에서 관찰되지 않았다. 기존에 보고된 능면체로의 상전이 현상은 Figs. 7, 8에서 분석한 바와 같은 UO_{2+x}의 저온상분리 현상과 관련이 있는 것으로 사료된다.

Figs. 9, 10, 11에는 O/U=2.18와 2.2인 시료의 온도에 따른 격자 상수변화와 재료 내의 U₄O₉와 UO_{2+x}의 구성 비율을 Rietveld 정밀화 분석한 결과와 상태로 부터 계산한 값을 함께 나타내었다. Figs. 9와 10에서 온도가 증가함에 따라 U₄O₉ 상이 감소하며, 1000°C에서는 UO_{2+x} 단일 상으로 변화함을 알 수 있다. 중성자회절분석에 의해 얻어진 상분율 변화와 상태로 부터 계산한 값들은 대체로 그 변화 경향이 일치하나 부분적으로 차이를 나타낸다. Fig. 9(UO_{2.18})의 경우 상온과 300°C에서의 회절데이터 분석결과와 상태로 부터 유추한 값이 일치하나 500°C 이상에서 부터 차이가 나타난다. 온도 증가에 따라 U₄O₉상의 분율이 상태로 보다 낮은 온도에서 부터 큰폭으로 감소하고, 또한 완전 단일 상으로 변화하는 온도도 상태로 보다 100°C 이상 낮게

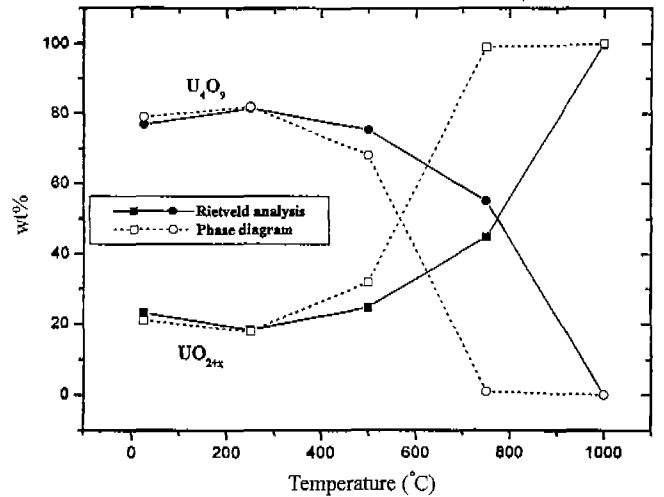


Fig. 9. Phase proportions of UO_{2+x} and U₄O₉ in the UO_{2.18} specimens.

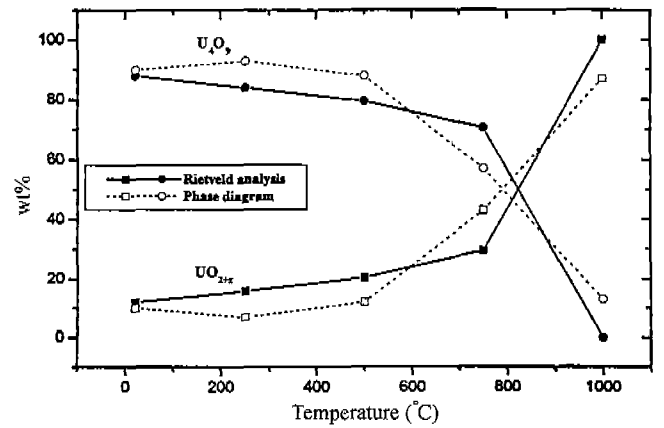


Fig. 10. Phase proportions of UO_{2+x} and U₄O₉ in the UO_{2.2} specimens.

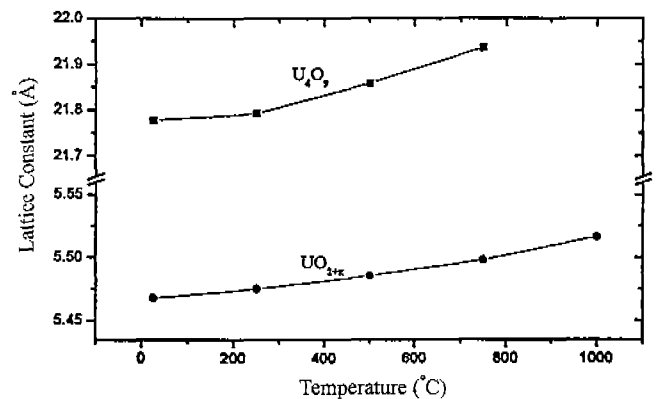


Fig. 11. Lattice parameter change of the UO_{2+x} and U₄O₉ phases in the UO_{2.2}.

나타났다. Fig. 10(UO_{2.2})의 경우 상온에서는 회절데이터 분석결과와 상태로 부터 예상한 값이 일치하나 300°C 이상에서부터 차이가 나타난다. 상태로의 경우 600°C 전후에서

Table 5. Refinement Result of $UO_{2.2}$ at $1000^\circ C$

Atom	x	y	z	Occup.	B
U	0.0000	0.0000	0.0000	0.021	1.711(12)
O1	0.2500	0.2500	0.2500	0.029	2.023(0)
O2	0.5000	0.4043(47)	0.4043(47)	0.007(0)	2.023(0)
O3	0.3386(52)	0.3386(52)	0.3386(52)	0.006(0)	2.023(0)
$Fm\bar{3}m$, $a=b=c=5.5161(3) \text{ \AA}$ $R_p=4.52$, $R_{wp}=5.90$, $R_b=1.42$, $R_f=2.29$					
$UO_{MO}O_{MO}O_{MO}$ $MO=1.52$, $MO'=0.37$, $MO''=0.32$					

U_4O_9 상이 급격히 감소하는 것으로 나타났고, 정밀화 분석치의 경우 완만히 변화하였다. 반면 $1000^\circ C$ 에서 정밀화 분석에서는 U_4O_9 상이 잔류하지 않았으나 상태도 상에서는 약 13%의 U_4O_9 가 잔류하는 것으로 나타났다.

Table 5는 $1000^\circ C$ 에서 $UO_{2.2}$ 시료를 정밀화한 결과이다. $UO_{2.2}$ 는 $1000^\circ C$ 에서 UO_{2+x} 단일상이 되고, 이 때 결정구조(결합구조)는 $UO_{2.14}(UO_{2+x})$ 와 유사할 것으로 판단된다. $UO_{2.14}$ 의 경우 Table 2와 같이 $MO(O_1)$ 이 부분적으로 비워져 있고, 격자간 자리인 $MO'(O_2, <110>$ 방향변위 자리)와 $MO''(O_3, <111>$ 방향 변위 자리)에 산소 격자간 자리가 채워져 있다. $UO_{2.2}$ 의 결합구조는 $UO_{2.14}$ 와 유사하나 MO' 와 MO'' 위치의 여분 산소의 양이 크게 증가함을 볼 수 있다.

4. 결 론

1. Stoichiometric 조성인 U_4O_9 보다 O/U비가 0.02 많은 $UO_{2.27}$ 시료는 상온 $\sim 500^\circ C$ 에서는 U_4O_9 상과 U_3O_8 상이 공존하나, U_3O_8 상은 $750^\circ C$ 이상에서 감소하고 $1000^\circ C$ 에서는 완전히 사라진다. 상태도에서 직선적으로 나타내진 U_4O_9 상 영역(α, β, γ 로 표기된 영역)의 우측 상경계는 실제적으로 고온에서 직선적이 아님을 실험적으로 밝혔다.

2. U/O 비가 2.14, 2.19 및 2.20인 시료에서는 UO_{2+x} 와 U_4O_9 의 두 상이 공존하고, 온도가 증가함에 따라 UO_{2+x} 의 양이 증가한다. $1000^\circ C$ 에서는 U_4O_9 초격자 회절선이 모두 사라지고 UO_{2+x} 상으로 변화하였다.

3. 중성자회절분석에 의해 얻어진 상분을 변화는 상태도와 대체로 그 변화 경향이 일치하나 부분적으로 차이를 나타내었다. $UO_{2.18}$ 조성에서는 $500^\circ C$ 이상부터 U_4O_9 상분이 이 상태도에서 예상되는 값보다 급격히 감소하였고, 완전 단일상으로 변화하는 온도도 상태도 보다 $100^\circ C$ 이상 낮게 나타났다. $UO_{2.2}$ 는 상온을 제외한 전영역에 상태도와 약 20% 전후의 상분을 차이를 나타내었다. $1000^\circ C$ 에서 정밀화 분석에서는 U_4O_9 상이 잔류하지 않았으나 상태도 상에서는 약 13%의 U_4O_9 가 잔류하는 것으로 나타나 큰 차이를 보였다.

4. $UO_{2.14}$ 의 경우 상온에서 주상은 UO_{2+x} 로서 기존의

$2:2:2$ cluster 모델과 일치하였다. O/U비가 증가함에 따라 여분의 산소는 $2:2:2$ cluster 모델 형태를 유지하며 격자간 자리 산소로 존재함을 확인하였다. $UO_{2.2}$ 와 $UO_{2.26}$ 의 경우 주상은 U_4O_9 으로 U_4O_9 은 기존 문헌의 공간군 $I43d$ 로 정밀화되었다. 그러나 기존 문헌에서 보고된 $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ 상으로의 상전이, 특히 상온에서의 능면체(rhombohedral phase)로의 상전이는 관찰되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 시행한 원자력연구기반 확충사업(하나로 공동이용분야)에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. R. Hoekstra and S. Siegel, "The Uranium-oxygen System: $U_3O_8-UO_3$," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 154-164 (1961).
2. B. T. M. Willis, "The Defect Structure of Hyper-stoichiometric Uranium Dioxide," *Acta. Cryst.*, **A34**, 88-90 (1978).
3. A. D. Murray and B. T. M. Willis, "A Neutron Diffraction Study of Anion Clusters in Nonstoichiometric Uranium Dioxide," *J. Solid State Chem.*, **84**, 52-57 (1990).
4. D. J. M. Bevan, I. E. Grey and B. T. M. Willis, "The Crystal Structure of $\beta-U_4O_9$," *J. Solid State Chem.*, **61**, 1-7 (1986).
5. N. Masaki and K. Doi, "Analysis of the Superstructure of U_4O_9 by Neutron Diffraction," *Acta Cryst.*, **B28**, 785-791 (1972).
6. P. B. Belbeoch and C. P. Perio, "Structure de U_4O_9 ," *Acta Crystallogr.*, **14**, 837-843 (1961).
7. B. T. M. Willis, "Crystallographic Studies of Anion-excess Uranium Oxides," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **83**, 1073-1081 (1987).
8. B. Belbeoch, J. C. Boivineau and P. Perio, "Changements de Structure de l'oxyde U_4O_9 ," *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 1267-1275 (1967).
9. T. G. Stratton and H. L. Tuller, "Thermodynamic and Transport Studies of Mixed Oxides," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **83**, 1143-1156 (1987).
10. I. R. Norris and P. Kay, "Oxygen Potential and Lattice Parameter Measurement in $(U, Ce)O_{2-x}$," *J. Nucl. Mat.*, **116**, 184-194 (1983).
11. H. Blank and C. Ronchi, "Electron Diffraction of U_4O_9 ," *Acta Crystallogr.*, **A24**, 657-666 (1968).
12. H. Yoo, S. Y. Lee, S. J. Lee, K. Kang and H. S. Kim, "Effects of Additives on the Characteristics and Micro-Structure of UO_2 Pellet," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **37**(7), 660-664 (2000).
13. J. S. Kim, H-J. Kang, H-S. Shim, C. H. Lee and C-I. Cheon, "Analysis of the Crystal Structure and the Relation with the Temperature Coefficient tau Epsilon in the $BaORE_2 O_3 4TiO_2$ (Re=La, Nd, Y)," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **36**(2), 136-144 (1999).