

최종보고서

GOVP 12102508

621.48335
73932

하나로 공동이용 활성화 사업

중성자빔을 이용한 UO_2 계 및 비산화물 세라믹 핵연료재료의 결정구조 해석

Crystal Structure Analysis of Nuclear Fuel Materials in UO_2 and Nonoxide Ceramic
Systems Utilizing Neutron Beam

연구기관
호서대학교

과학기술부

제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀 하

본 보고서를 “중성자빔을 이용한 UO_2 계 및 비산화물 세라믹 핵연료재료의 결정구조 해석” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2001. 1. 10.

연구기관명	: 호서대학교
연구책임자	: 김정석
연구조원	: 김진완
공동연구기관명	: 한국원자력연구소
공동연구책임자	: 이영우
연구원	: 김시형
연구원	: 나상호
연구원	: 김한수
연구원	: 심해섭

요 약 문

I. 제 목

중성자빔을 이용한 UO_2 계 및 비산화물 세라믹 핵연료 재료의 결정구조 해석

II. 연구개발의 목적 및 필요성

산화우라늄은 고온에서 넓은 단상의 UO_{2+x} 영역을 가지고 있으며, 산소조성은 우라늄과 산소의 확산계수, 열전도도, 크립특성 등에 영향을 미친다. 일반적으로 UO_2 화합물은 X선에 의한 결정구조 해석이 어려운데, 이것은 산소원자로부터 산란되는 X선의 강도가 우라늄이온에 의한 경우보다 훨씬 약하기 때문이다. UO_2 계의 결정구조 연구는 1960년대 중반에 Willis에 의해 중성자 회절법을 통해 UO_{2+x} 격자내에 존재하는 결함형태(2:2:2)를 확인한 것이 시초이다. 이후 nonstoichiometry가 커지면 (2:2:2) cluster와 cuboctahedral 등 여러 결정구조가 제시하기도 하였다. 이 중에서 Willis의 (2:2:2) defect cluster가 UO_2 결정구조 설명에 가장 보편적으로 사용되고 있다. CeO_2 가 doping된 산화물의 중성자회절에 의한 결정구조 연구는 이루어지고 않고 있다.

핵연료재료 연구분야에서는 핵연료의 성능향상을 위해 여러 가지 첨가물이 함유된 새로운 산화물연료 또는 탄화물 핵연료, 질화물 핵연료 등이 개발되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구는 이런 핵연료재료관련 기술개발에 유용하게 활용될 수 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구과제는 UO_2 계 세라믹 핵연료재료의 결정구조 해석이 주된 내용으로서 UO_{2+x} 의 O/U비, 온도에 따른 결정 및 결정구조, 상태도와의 관련성을 연구하였다. 또한, $(U,Ce)O_2$ 에서 CeO_2 함량과 온도에 따른 결정구조 변화를 규명하고자한다. Rietveld 정밀화를 이용하여 UO_2 계에서 O/U 비가 2.0, 2.03, 2.14, 2.19, 2.20, 2.26 및 2.67(U_3O_8) 시료들에 대한 결정구조, 온도에 따른 상변화 등 결정구조 및 상변화분석을 수행하였다. 고온실험(상온-1000°C구간)은 UO_2 , $(U,Ce)O_2$, $UO_{2.14}$, $UO_{2.2}$, $UO_{2.26}$ 등 5개 시료를, 상온실험은 UO_2 계 O/U=2.0, 2.03, 2.14, 2.19, 2.20에 대해 수행하였다.

IV. 연구개발결과

U/O 비가 2.14, 2.19, 2.20인 시료는 모두 UO_{2+x} 와 U_4O_9 두 상이 혼합된 것으로 분석되었고, 온도가 증가함에 따라 UO_{2+x} 의 양이 증가한다. 그러나 $UO_{2.2}$ 의 경우 고온 (>500℃)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℃에서는 U_4O_9 초격자 회절선이 모두 사라지고 UO_2 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 U_4O_9 으로 U_4O_9 은 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.

$UO_{2-x}CeO_2$ 는 x 증가에 따라 격자상수가 감소하였다. $UO_{2-7.5}$ at% CeO_2 시료는 UO_2 와는 달리 고온에서도 산소 이온의 anisotropic thermal displacement는 관찰되지 않았다. 이는 Ce 치환에 따른 격자상수의 감소로 산소이온의 변위가 제한되었기 때문이라고 판단된다.

V. 연구개발결과의 활용계획

UO_{2+x} 의 고온에서의 상변화 거동에 대한 분석자료는 핵연료 가공 기술개발 및 로 내에서의 산화물의 거동 예측에 활용될 것이다. 첫째, 본 연구를 통하여 UO_2 계와 UO_2-CeO_2 고용계의 고온에서의 산소이온의 변위 거동에 대한 차이점을 처음으로 확인되었는데, 차후 (U,Pu) O_2 등과 같은 핵 연료 개발 및 특성 예측에 기초자료로 활용할 수 있는 것이다. 둘째, 본 연구를 통해 UO_2 계(O/U≤2.27)의 고온에서의 기존 상태도의 문제점을 파악할 수 있었다. 이는 UO_2 계 핵연료 제조 공정 상에서 UO_2 소결체의 열적 및 구조적 거동의 이해에 기여할 것이다.

UO_2 계와 (U,Ce) O_2 계에 대한 O/U비 및 고온 결정구조 거동 자료는 향후에 새로운 핵연료재료 개발 시 dopants의 결정구조의 결함과 고온 결정구조 변화 거동의 기본자료가 된다. 핵연료의 장주기화, 고연소도화를 위한 첨가제와 질화물과 탄화물 등 비산화물계 핵연료에 대해 이 연구기법을 응용할 수 있다.

S U M M A R Y

I. Title

Crystal structure Analysis of Nuclear Fuel Materials in UO_2 and Nonoxide ceramic systems utilizing Neutron Beam

II. Objective of Research

Uranium oxide has wide a single phase region of UO_{2+x} at high Temperature and oxygen content are related to diffusion coeff., thermal conductivity, and creep behavior. Generally the defect structure should be analysed by using neutron diffraction due to large scattering power difference between O and U under X-ray beam. Crystal structure analysis work had beam pursued by Willis in mid-1960's using neutron diffraction and proposed (2:2:2) cluster defect model. Later, several cluster models, such as (2:1:2) cluster and cuboctahedron, were proposed. The (2:2:2) defet model by Willis has been most frequently referred by. The crystal structural work on the UO_2 doped with CeO_2 has not been reported utilizing neutron beam. The results in this study would be utilized as fundamental data base for developing new oxide nuclear materials with dopant, carbide fuel material, and nitride fuel materials

III. Content and Scope of Research Development

This study is mainly focused on the crystal structural analysis of UO_{2+x} with varying O/U ratio and (U, Ce) O_2 . Crystal structural defect model, phase change, and phase constitution with temperature and oxygen contents were critically analysed. The defect structure, phase change with temperature, quantative analysis of phases were carried out using Rietveld method for the samples of O/U ratio = 2.0, 2.03, 2.14, 2.19, 2.20, 2.26. Crystal structure and high temperature phases were analysed.

IV. Result

The sample of $2.14 \leq O/U \leq 2.20$ were composed of two phase, UO_{2+x} and U_4O_9 . The proportions of UO_{2+x} increased with increasing temperature. But at 1000°C the U_4O_9 disappeared completely. The calculated values of U_4O_9/UO_{2+x} became significantly different from that expected from the phase diagram.

Based on the phase analysis calculations the boundary line between the UO_{2+x} single phase and the two phase region ($UO_{2+x}+U_4O_9$) must be continuously declined than the reported one. $UO_{2.14}$ sample were best fitted by 2:2:2 clustered model, and the $UO_{2.2}$ and $UO_{2.26}$ sample were mostly composed of space group I-43d phase. But no rhombohedral phase transition was found near room temperature for these samples. The lattice parameters of $UO_{2-x}CeO_2$ decreased with x. The $UO_{2-7.5at\%}CeO_2$ showed no anisotropic thermal displacement even at 1000°C contrarily to UO_2 case. The reduction in lattice size is contributed to the difference between the two materials.

V. Expected Application field

The phase change behavior of UO_{2+x} at high temperature should be utilized in the area of fuel materials processing and prediction of the fuel oxide behavior inside nuclear reactor. The doping of CeO_2 to UO_2 led to the difference of thermal vibration behavior of oxygen in the structure. This results can provide a basic data for developing new fuel material (U, Pu) O_2 . The proper understanding of U-O phase diagram could contribute to understanding of thermal and structural behavior. The results from UO_2 and $(U, Ce)O_2$ can provide a basic understanding of the defect and structural change in new fuel materials, such as doped U-oxide, carbide, nitride fuel materials.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	1
Chapter 2. The State of Arts	2
Chapter 3. Scope and Results	
Section 1. Literature review	4
Section 2. Experimental	
1. specimen preparation	5
2. neutron diffraction and analysis	6
Section 3. Results	
1. Neutron diffraction patterns	7
2. Rietveld refinement	8
3. DSC(differential scanning calorimetry)	12
Section 4. Conclusion	12
Chapter 4. Accomplishment of Research Objective and Contribution to Society	14
Chapter 5. Expected Applications of the Results	16
Chapter 6. References	17

목 차

제1장 서론	1
제2장 국내외 기술개발현황	2
제3장 연구수행 내용 및 결과	
제1절 문헌조사 및 연구방법	4
제2절 실험 방법	
1. 시편제조	5
2. 중성자 회절 실험 및 분석	6
제3절 분석결과	
1. 중성자회절 패턴	7
2. Rietveld 정밀화 분석	8
3. 열시차(DSC)분석	12
제4절 결론	12
제4장 연구개발 목표 달성 및 대외 기여도	14
제5장 연구개발결과의 활용계획	16
제6장 참고문헌	17

제 1 장 서 론

본 연구의 연구개발 필요성을 기술적 측면에서의 기술하면 다음과 같다. 우라늄과 산소는 여러 가지 산화물을 형성하여 고온에서 넓은 단상의 UO_{2+x} 영역을 가지고 있으며, 산소조성에 따라 격자상수, 결합구조 등이 변하고 이것들은 우라늄과 산소의 확산계수, 열전도도, 크립특성 등에 영향을 미친다. 최근에는 UO_2 에 첨가물이 함유된 소결체가 조사되고 있으며, 첨가물의 종류나 함량에 따라 소결체의 특성이 크게 변하게 된다. UO_2 는 동일한 결정구조를 갖는 다른 금속산화물과 혼합, 고온반응하여 전율고용체를 형성하며, 특히 이 고용체의 결정구조의 특성변화는 고용체의 물성변화에 큰 영향을 미친다.^{1~4)}

산화물핵연료(UC , U_2C_3 , UC_2), 질화물핵연료(UN), 그리고 U-C-O계 핵연료 재료는 열전도도가 산화물핵연료보다 매우 우수하여 이용가능성이 높은 재료이므로 이러한 재료들의 개발을 위해서는 기초적인 여러물성들이 연구되어야 하고, 이를 뒷받침하기 위하여서는 결정구조에 대한 연구가 필수적이다.

경제·산업적 측면에서 볼 때 본과제 수행에서 확보되는 data는 핵연료의 성능평가 및 공정개발 등에 이용될 것이며, 아울러 핵연료제조 공정기술의 국산화에도 크게 이바지할 것이다. 지금까지는 UO_2 및 이와 관련된 상에 대하여 제한적으로 알려진 결합구조만을 가지고 간접적인 실험방법으로 UO_2 의 결합에 대한 정보를 예측하여 왔다. 중성자 빔을 이용한 중성자회절법에 의한 실험은 핵연료의 결정구조 해석에 대하여 직접적인 실험이 되므로 국내 뿐만 아니라 국외연구자들의 연구에도 많은 기여를 하게 될 것이다.

제 2 장 국내 · 외 기술개발 현황

국내의 경우 중성자빔을 이용한 UO_2 계 및 비산화물 세라믹 핵연료 재료의 결정구조해석에 관한 연구, 특히 중성자회절법에 의한 핵연료재료의 구조해석에 대한 연구는 전무한 상태이다. 외국의 경우는 1960년대 중반에 Willis에 의해 UO_2 및 관련상들의 상세한 결정구조와 격자내의 결함구조에 대한 연구가 수행됨. 이에 따라 중성자 회절법을 통해 UO_{2+x} 격자내에 존재하는 결함형태(2:2:2)를 처음으로 확인하였다. Willis는 이후 nonstoichiometry가 커지면 (2:2:2) cluster에서의 산소 침입자간 거리가 2Å이하에 불과할 정도로 너무 가까워져 에너지적으로 불안한 형태가 된다는 점을 지적하며, cuboctahedral이란 새로운 결함구조를 제시하기도 하였다. 그 후 Catlow 등은 컴퓨터 모사방법을 통해 (4:3:2) defect cluster를, Hutchings 등은 중성자회절법을 통해 (3:1:2) defect cluster를 보고하였으며, 최근 들어 Matsui 등은 산소포텐셜에 따라 각기 다른 (2:2) cluster, (2:1:2) cluster, (2:2:2) cluster 등이 존재한다고 발표하였다. 이 중에서는 Willis의 (2:2:2) defect cluster가 UO_2 결함구조 설명에 가장 보편적으로 사용되고 있다. 그러나, 첨가물로 doping된 CeO_2 나 다른 금속화합물의 혼합에 의한 고용체 형성에 관한 중성자 회절법에 의한 결정구조 특성연구는 전혀 이루어지고 있지 않은 상황이다.^{4~9)}

핵연료재료의 구조연구에 있어서 현재 주로 사용되는 방법은 X선 회절방법, 전자회절 방법등이 있으나, 이들은 취약점이 있다. 즉, 일반적으로 UO_2 화합물은 X선에 의한 결함구조 해석이 어려운데, 이것은 산소원자로부터 산란되는 X선의 강도가 우라늄이온에 의한 경우보다 훨씬 약하기 때문임. UO_2 에 첨가물이 들어갈 경우, 또는 $(U,Ce)O_2$ 에서 CeO_2 함량에 따른 결정구조의 변화에 대한 결정구조 연구는 Thermogravimetry 등의 결정구조에 대한 간접 실험 방법이 주로 실시되어 왔다.^{10~12)}

핵연료재료 연구분야에서는 현재, 재료의 장주기화 및 고연소도화, 핵적 특성 등의 향상을 위해 여러 가지 첨가물이 함유된 새로운 산화물 핵연료 또는 탄화물 핵연료, 질화물 핵연료 등이 개발되고 있는 실정이다. 이러한 과정에서 반드시 필요한 정보가 바로 재료특성의 기초물성인 핵연료의 결정 구조에 대한 정보이다. 따라서 본 연구를 통하여 핵연료의 결정구조 및 결합에 대한 특성이 체계적으로 연구되어 데이터베이스화 된다면 이 정보는 앞으로의 핵연료 재료관련 기술개발에 기초 자료로 유용하게 활용될 수 있을 것으로 예상된다.

제 3장 연구 개발 수행 내용 및 결과

1절 문헌조사 및 연구방법

현재 사용되고 있는 원자력발전소의 핵연료는 대부분 우라늄을 그 에너지 원으로 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 예측하는데 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.¹²⁻¹³⁾ 형석구조(CaF_2)를 갖는 UO_2 는 대부분 hyperstoichiometric 조성으로 존재하는데, 과잉 산소에 의한 nonstoichiometry의 형성으로 이 화합물의 점결함 농도가 결정된다. 1960년대 중반에 Willis는 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 등은 컴퓨터 모사방법을 통해 (4:3:2) defect cluster를, Hutchings 등은 중성자 회절법을 통해 (3:1:2) defect cluster를 보고하였으며, 최근 들어 Matsui 등은 산소포텐셜에 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_2 의 고온에서의 성질

변화는 노 내에서의 소결체-피복관 상호작용(Pellet-Cladding Interaction; PCI)에 영향을 미치며, 따라서 고온에서의 결정격자의 크기증가나 고온에서의 O/U비에 따른 격자상수의 변화 등은 노내에서의 UO₂ 소결체 특성변화를 파악하는 데 중요한 역할을 한다.^{13~15)}

본 연구에서는 실험적으로 제조된 여러 O/U비의 시료들에 대해 O/U비 및 온도에 따른 증성자회절패턴의 변화를 조사하였고, 기존에 제기되었던 결정구조 모델을 이용하여 Rietveld 정밀화법으로 결정구조를 분석하였다. 이 분석 결과를 이제까지 알려진 O/U 상태도와 비교하였다.

그림 1은 UO₂계의 상태도이다. 이상상태는 또한, UO₂-CeO₂ 고용체에서 상온 및 고온에서의 결정구조 변화를 분석하고, 이를 UO₂ 단일상 재료와 비교하여 그 차이점을 분석하였다.

2절 실험방법

1. 시편제조

실험에 사용된 UO₂ 분말은 두 종류로써, 첫번째는 영국의 BNFL(British Nuclear Fuel plc)에서 IDR 공정으로 제조된 것으로, 평균입자 크기는 약 2 μm, O/U 비는 2.14(IDR-UO₂ 분말)이었다. 두번째는 캐나다의 Eldorado Resources limited에서 ADU 공정으로 제조된 UO₂ 분말로서, 평균입자크기는 0.9 μm, O/U비는 2.12 이었다. 두 분말에 포함된 불순물의 양을 표 1에 나타내었다. 이들 분말에 zinc stearate를 약 0.2wt 첨가하여 3 ton/cm²으로 성형하였으며, 각각의 성형체를 1700℃에서 4시간 동안 H₂ 분위기에서 소결하거나(ADU-UO_{2.00} 소결체), 1300℃에서 4시간 동안 CO₂ 분위기로 소결하였다(IDR-UO_{2.20}). H₂ 및 CO₂ 분위기에서 소결된 소결체의 O/U비는 각각 2.0, 2.03, 2.14(BNFL), 2.19, 2.2, 2.26이었으며, 소결밀도는 모두 10.60 g/cm³

와 10.83 g/cm^3 범위였다. 분말 및 소결체의 O/U비는 Thermo-Gravimetric 분석법(TGA)을 이용하여 측정하였으며, 소결밀도는 수침법(immersion method)으로 측정하였다. $\text{UO}_2\text{-xCeO}_2$ 시료의 경우 $x=7.5, 15, 25 \text{ at } \%$ 의 3조성에 대해 비교 분석하였다. O/U= 2.2, 2.14(BNFL), 2.26 pellet에 대한 DSC 분석을 하였고, 이를 중성자 분석결과와 비교하였다.

2. 중성자 회절실험 및 분석

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°C)에서 결정구조 분석은 Rietveld 정밀화법을 사용하였다. 한국원자력연구소 내 하나로센터의 ST2-channel의 HRPD (high resolution powder diffractometer)를 이용하였다. 중성자 회절은 Ge331 monochromator를 통과한 단색광($\lambda=1.8348 \text{ \AA}$), $0.05^\circ/\text{step scan}$, 시료는 V-can에 넣어 회전시킴으로써 우선 배향성을 제거하였다. 회절시간(scanning speed)은 최대 회절 피크의 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.

3절 분석결과

가. 중성자 회절 패턴

(1) 상온 회절 패턴

그림2는 UO_2 계 시료에서 O/U비 변화(2.0, 2.03, 2.14, 2.19)에 따른 상온 회절 패턴의 변화이다. 여기서 2.14는 BNFL UO_2 원료분말을 뜻한다. UO_2 와 $UO_{2.19}$ 를 비교하면 $2\theta=40^\circ\sim 55^\circ$ 사이의 피크들은 초격자 회절선 들이며, 그림 1의 상태도와 JCPDS데이터와 비교할 때 이들 초격자피크는 U_4O_9 상으로부터 나옴을 확인하였다.

그림 3은 O/U비가 2.0(UO_2)에서 2.67(U_3O_8)로 증가할 때의 상온 중성자 회절 패턴의 변화이다. 그림 2와 유사하게 O/U비가 2.2이상에서부터 U_4O_9 상이 나타나고, O/U비가 더 큰 2.26시료에서는 U_4O_9 피크가 증가함을 볼 수 있다. O/U=2.67에서는 U_3O_8 상이 형성된다. O/U=2.67과 O/U=2.26을 비교할 때 2.26 시료에서 미소량의 U_3O_8 가 형성됨을 볼 수 있다.

(2) 고온 중성자 회절 패턴

그림 4는 UO_2 시료의 상온, 250, 500, 750, 1000℃에서의 회절패턴의 변화이다. 상온에서 고온까지 관찰되는 회절선의 개수와 모양은 동일하며, 회절 각 2θ 가 증가함을 볼 수 있다. 그림 5는 O/U=2.14의 BNFL분말의 상온, 250℃, 1000℃의 패턴으로서, 상온(25℃)의 경우 시료는 공기 중 개봉후 장기간 유지된 것과 개봉후 바로 실험한 것을 나타낸다. 상온에서 장시간 노출된 것의 경우 $2\theta=40^\circ$ 부근에서 불순물(제2상)회절피크가 관찰된다. 장기간 노출된 이 시료는 250℃로 가열하는 경우, 초격자(혹은 불순물)피크가 관찰된다. 1000℃로 가열하는 경우 다시 피크가 없어져 UO_2 시료와 동일하게 된다. 이것은 고온에서 이들 제2상이 고용된 것을 뜻한다. 상온 장기간 노출된 시료의 상온과 250℃에서의 불순물 피크들의 I와 d값을 분석한 결과 이들은 $\alpha-UO_3$, $\alpha'-UO_3(31-1417)$, 혹은 $31-1425$ 인 것으로 판단된다. 그림6은

UO_{2.2}시료를 상온, 250, 500, 750, 1000℃로 각각 가열후 회절패턴을 얻은 것이다.

상온~750℃까지 UO₂기본격자회절피크(fundamental lattice reflection)외에 U₄O₉피크들이 나타나고 있고, 1000℃에서는 이들 U₄O₉상은 없어짐을 볼 수 있다. 1000℃가열후 다시 250℃로 냉각하는 경우 다시 U₄O₉상이 형성됨을 알 수 있다. 그림 1의 상태도에서 UO_{2.2}시료는 약 800℃까지 U₄O₉상과 UO_{2+x}상이 공존함을 예상할 수 있고, 그림 6에서도 이들 2상이 공존하며, 상태도와 같이 800℃이상에서 단일상 UO_{2+x}으로 고용됨을 알 수 있다. 그림 7은 UO_{2.27}시료로서 U₄O₉조성보다 O/U비가 조금 크다. 25℃~500℃사이에서 2θ=35°이전의 2개의 작은 피크들은 U₃O₈(그림 3)상으로부터 나타남을 알 수 있다. 750°이상에서 U₃O₈의 피크들이 감소하여 1000℃에서는 사라짐을 알 수 있다. 이로부터 상태도(그림1)에서 U₄O₉상영역의 우편경계는 온도에 따라 고용영역이 다소 넓어지는 것으로 판단된다.

(3) UO_{2-x}CeO₂ 회절패턴

그림8은 UO_{2-x}CeO₂(x=0, 7.5, 15, 25 at%)계의 조성에 따른 상온 중성자 회절패턴이다. CeO₂고용량의 증가에 따라 회절패턴은 거의 동일하며, 2θ값이 소량감소(격자상수감소)함을 볼 수 있다.

그림 9는 UO_{2-7.5}CeO₂(at%) 시료의 고온 회절 패턴으로 온도 증가에 따라 회절 피크의 2θ 값이 소량 감소하는 것만을 볼 수 있다.

나. Rietveld 정밀화 분석

(1) 상온 회절 패턴

그림 10은 Rietveld 정밀화에 의해 구한 UO_{2+x}(x=0~0.67) 시료의 O/U 비에 따른 격자 상수의 변화이다.

그림 1 상태도에 나타난 바와 같이 O/U < 2.25 영역에는 UO_{2+x} 와 U₄O₉이

공존하는 2상 영역이다. $O/U=2.20\sim 2.26$ 영역에서 주된 상은 U_4O_9 으로 사려되며, 따라서 그림 10의 격자상수는 U_4O_9 을 주상(major phase)으로 계산하였고, UO_2 , $UO_{2.14}$ 등은 UO_{2+x} 를 주상으로 계산하였다. UO_{2+x} 상은 O/U 비 증가에 따라 격자상수가 감소하였다. 이 때 U_4O_9 은 공간군 $I-43d(a\approx 21.8\text{ \AA})$, UO_{2+x} 는 공간군 $Fm-3m(a\approx 5.4\text{ \AA})$ 으로 계산하였다.

표 2는 상온에서와 고온에서의 O/U 비(2.0, 2.03, 2.14, 2.188, 2.2, 2.26)에 따른 격자상수의 변화를 나타내었다. 표 3은 $UO_{2.14}$ 시료를 $Fm-3m$ 공간군으로 Rietveld 정밀화한 결과를 요약하였다.

여분의 산소는 기존 Bevan, Willis 등의 논문에서 발표된 대로 두개의 격자간자리, 즉 $\langle 110 \rangle$ 과 $\langle 111 \rangle$ 의 방향으로 변위된 위치(각각 MO' 과 MO'')에 존재하고, 원래 UO_2 구조에서의 산소위치는 일부 비어져있음을 볼수있었다. 이 때 원래 산소 격자위치(MO), MO' 위치, MO'' 위치에 존재하는 산소 원자의 개수는 표 3에 나타낸바와 같고, 이값은 Matsui⁸⁾ 등이 제시한 바와같은 (2:2:2) cluster 모델의 결과와 유사하다.

표 4는 $UO_{2.26}$ 상온 시료의 정밀화 분석 결과를 나타낸다. 이 때 공간군은 $I-43d$, $a\approx 21.754\text{ \AA}$ 으로 정밀화하였다.

그림 11은 $UO_{2.2}$ 시료의 상온 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 패턴을 $2\theta=80\sim 98^\circ$ 까지 확대한 것이다. 그림에서 $UO_{2.2}(\text{obs.})$ 로 표시된 것이 관찰된 패턴이다. 피크가 상온에서는 분리되어 있다. 이들 피크는 고온으로 갈수록(750, 1000°C) 하나로 합쳐짐을 알 수 있다. 그림 1의 상태도에서 $UO_{2.2}$ 는 U_4O_9 과 UO_{2+x} 의 2상 영역으로서 이 두 피크는 이들 두상으로부터 나온 것으로 추측된다. 또한 상태도에서 약 800°C 이상에서는 $UO_{2.2}$ 가 UO_{2+x} 단일 상 영역으로 변화하는 것을 알 수 있고, 그림 10의 온도 증가에 따른 분리되었던 피크의 단일화와 일치한다. 따라서 본 연구에서는 $UO_{2.2}$ 상온 시료의 데이터를 U_4O_9 과 UO_2 의 2상 혼합으로 정밀화 분석을 하였다.

그림 12는 $UO_{2.2}(\text{obs})$ 를 $UO_{2.25}$ 와 UO_2 의 혼합 상으로 정밀화 분석한 결과의 패턴이다.

표 5는 $UO_{2.2}$ 상은 데이터를 U_4O_9 단일 상(I-443d)과 $U_4O_9+UO_2$ 의 혼합상 (I-43d+Fm-3m)으로 분석한 결과를 나타낸다. 단일 상(I-43d)으로 분석한 경우는 혼합상의 경우보다 신뢰도 'R' 값이 현저하게 높음을 볼 수 있다. 따라서 $UO_{2.2}$ 는 두 상의 혼합임이 명확히 분석되었다.

[표에서 "R- factors" 와 χ^2 값들은 다음과 같이 정의된다:

$$\text{pattern R-factor } R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_{oi} - Y_{ci}|}{\sum_{i=1}^n |Y_{oi}|} \quad \text{weighted pattern R-factor } R_{wp} = \left(\frac{\sum_{i=1}^n w_i (|Y_{oi} - Y_{ci}|)^2}{\sum_{i=1}^n |Y_{oi}|^2} \right)^{1/2}$$

$$\text{Bragg R factor } R_b = \frac{\sum |I_k - I_{k'}|}{\sum I_k} \quad \text{expected R-factor } R_{exp} = \left(\frac{(N - P + C)}{\sum_{i=1}^n w_i |Y_{oi}|} \right)^{1/2}$$

$$\text{goodness of fit } \chi^2, \quad \chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

where, Y_{oi} and Y_{ci} are the observed and calculated intensities at the i th step respectively, w_i is the weight factor (Y_{oi}^{-1}), N is the total number of points, and P and C are the number of refined and constraint parameters. $I_k, I_{k'}$ are observed and calculated intensity of k_k -th reflection peak.]

표 6은 $UO_{2.2}$, $UO_{2.19}$ 시료 내의 U_4O_9 과 UO_2 의 혼합 비를 Rietveld 정밀화 분석한 결과이다. $UO_{2.2}$ 는 여러 온도에서 분석하였고 $UO_{2.19}$ 는 상온에서만 분석하였다. 상온에서 $UO_{2.2}$ 와 $UO_{2.19}$ 는 각각 UO_{2+x} 가 12 wt%, 17.6 wt%로서 O/U 비의 증가에 따라 U_4O_9 의 양이 증가하였다.

그림 13은 표 3의 $UO_{2.14}$ 의 결정구조 분석 결과를 가지고 단위정을 나타낸 것이다. UO_2 의 결정구조와 비교하여 나타내었다. $UO_{2.14}$ 의 경우 여분의 산소가 두 격자간 자리 즉 $\langle 110 \rangle$ 과 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 변위된 위치(회색원)로 존재하는 것을 각각 나타내었다.

(2) 고온 회절 분석

표 2와 표 6에 O/U=2, 2.19, 2.2, 2.26 들의 온도에 따른 격자 상수와 재료 내에 존재하는 상(즉, U_4O_9 , UO_{2+x})의 분율에 대한 Rietveld 정밀화 분석

결과를 나타내었다.

그림 14는 표 6의 $UO_{2.2}$ 시료의 온도에 따른 격자상수와 U_4O_9 과 UO_{2+x} 의 분율을 보여 주고 있다. 상온에서는 U_4O_9 상이 증가하며, 1000°C 에서는 UO_{2+x} 단일 상으로 변화한다. 그림 1의 상태도에 따르면 온도 증가에 따라 약 800K 에서 UO_{2+x} 의 양이 약 50% 이상으로 증가하여야 하나 그림 14의 결과에 의하면 UO_{2+x} 상은 상온에서 1023K 까지 약 12~29% 증가한다. 따라서 기존에 발표된 상태도의 ($UO_{2+x}+vU_4O_{9-x}$) 영역과 UO_{2+x} 의 경계선은 기존 발표된 상태도보다 연속적으로 변화하여야 하는 것으로 나타났다.

표 2에 UO_2 와 $UO_{2.26}$ 시료의 온도에 따른 격자상수의 변화를 나타내었다. UO_2 의 경우 격자상수 a 는 상온에서 약 5.472\AA 이었으며 1000°C 에서는 5.526\AA 으로 증가한다.

표 7은 1000°C 의 $UO_{2.2}$ 시료를 정밀화한 결과이다. $UO_{2.2}$ 를 1000°C 에서 분석한 것은 $UO_{2.2}$ 는 1000°C 에서 UO_{2+x} 단일 상이 되기 때문이고, 이 때 결정구조(결합구조)는 $UO_{2.14}$ (주상이 UO_{2+x})와 유사할 것으로 판단된다.

$UO_{2.14}$ 의 경우 표 7과 같이 O_1 이 부분적으로 비워져 있고, 격자간 자리인 O_2 ($\langle 110 \rangle$ 방향변위, MO' 자리)와 O_3 ($\langle 111 \rangle$ 방향 변위, MO'' 자리)에 산소 격자간 자리가 채워져 있다.

표 7에서 $UO_{2.2}$ 경우는 $UO_{2.14}$ 와 유사하나 MO' 와 MO'' 위치의 여분 산소의 양이 크게 증가함을 알 수 있다.

UO_2 의 고온 결정구조 분석 결과 O 는 250°C 이상에서 원래 위치인 ($\ddagger\ddagger\ddagger$)에서 열진동(thermal anisotropic vibration)을 일으켜 (xxx), $x=2.266$ 위치로 변위되어 존재한다. 이것을 그림 15의 (b)와 (c)에 나타내었다.

그림 16은 공간군 $I-43d$ 의 cluster model 구조이며, 그림 17은 U_4O_9 구조의 $UO_{2.26}$ 시료의 온도에 따른 격자상수 변화이다.

(3) $UO_{2-x}CeO_2$ 계

그림 18은 $UO_{2-x}CeO_2$ 에서 조성에 따른 격자상수의 변화이다. $x=0.76$,

15.0, 25.0 at% 로 x가 증가할 때 격자상수는 5.472 Å에서 5.460 Å으로 감소하였다.

그림 19는 UO_2 -7.6 at% 시료에서 온도 증가에 따른 격자상수의 변화이며, 온도 증가에 따라 격자상수가 직선적으로 증가함을 보여 준다. 특이한 점은 UO_2 - CeO_2 계의 경우 UO_2 와는 다르게 고온에서 0이 열진동으로 (†††) 위치에서 크게 벗어나지 않고(변위되지 않고) 제 위치에 존재한다. 이것은 UO_2 - CeO_2 의 경우 그림 18과 같이 CeO_2 치환에 따라 격자상수가 감소하여 0의 열진동에 의한 변위가 용이하지 못하였기 때문으로 판단된다.

다. DSC (differential scanning calorimetry) 분석

그림 20은 $UO_{2.14}$ (BNFL), $UO_{2.2}$, $UO_{2.26}$ 시료들의 DSC 분석으로 1200 °C까지 가열한 후 냉각과정시의 시간, 온도, calory 변화를 나타낸다. 냉각과정에서 3시료는 모두 상이한 열적 거동을 나타낸다. 이것은 이들 시료가 모두 냉각과정에서 서로 상이한 상태도 영역을 거쳐 냉각이 일어나기 때문으로 보인다. 그러나 모두 250 °C 부근부터는 흡열반응(endothermic reaction) 정도가 감소하는 동일한 경향을 보인다. 본 DSC 실험은 비교적 빠른 냉각속도(1200 °C에서 상온까지 약 2시간에 냉각)로 측정되어 데이터를 상태도와 세밀하게 분석하는 것이 어려울 것으로 판단된다. 추후 냉각, 승온 과정에서 더욱 정밀한 분석이 요구된다.

4절 결론

1. U/O 비가 2.14, 2.19, 2.20인 시료 모두 UO_{2+x} 와 U_4O_9 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 분석 값과 상태도로부터 예측되는 값은 매우 다르다. 이는 고온 영역에서의 2상 영역의 상경계에 대한 기존의

상태도 자료에 부정확성이 있었던 것으로 판단되며 이에 대한 보완이 필요하다.

2. $UO_{2.14}$, $UO_{2.2}$ 의 경우 $1000^{\circ}C$ 에서는 U_4O_9 초격자 회절선이 모두 사라지고 UO_2 상과 일치하였으며, 이는 기존의 상태도와 일치하는 결과이다.

3. $UO_{2.14}$ 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 U_4O_9 으로 U_4O_9 은 기존 문헌의 공간군 I-43d으로 정밀화 되었다. 그러나 기존 문헌에서 보고된 $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ 상으로의 상전이, 특히 상온에서의 사방정상(rhombohedral phase)으로의 상전이는 관찰되지 않았다.

4. $UO_{2-x}CeO_2$ 는 x 증가에 따라 격자상수가 감소하였다. $UO_{2-7.5} \text{ at\% } CeO_2$ 시료는 UO_2 와는 달리 고온에서도 산소 이온의 anisotropic thermal displacement는 관찰되지 않았다. 이는 Ce 치환에 따른 격자상수의 감소로 산소이온의 변위가 제한되었기 때문이라고 판단된다.

제 4장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

○ 본 과제의 연구목표는

- UO_{2+x} 의 결정구조 규명과
- $(U, Ce)O_2$ 에서 CeO_2 함량에 따른 결정구조 변화를 규명하는 것이다.

○ 본 연구과제에서 당초 계획했던 연구 목표에 대하여 모든 연구분석을 완료하였다. 현재까지 중성자 회절 및 Rietveld 정밀화를 이용하여

- UO_2 계에서 O/U 비가 2.0, 2/03, 2.14, 2.19, 2.20, 2.26 및 2.67(U_3O_8) 시료들에 대한 결합구조, 온도에 따른 상변화 등 결정구조 분석을 완료하였다.

- 또한 $UO_{2-x}CeO_2$ ($x=0, 7.6, 15, 25$ at%) 계에 대한 상온구조, $UO_{2-7.6at\%}CeO_2$ 시료의 고온 결정구조 분석을 완료하였다.

○ UO_2 소결체는 핵연료로 사용되고 있으며, 따라서 이산화 우라늄의 고온에서의 거동은 핵연료 소결체의 가공 기술개발 및 로내에서의 거동 예측에 중요한 역할과 기여를 할 것이다.

첫째, 본 연구를 통하여 UO_2 계와 UO_2-CeO_2 고용계의 고온에서의 산소이온의 변위 거동에 대한 차이점을 처음으로 확인한 것이다. 이것은 차후 $(U, Pu)O_2$ 등과 같은 핵 연료 개발 및 특성 예측에 기초자료로 활용할 수 있는 것이다.

둘째, 본 연구를 통해 UO_2 계($O/U \leq 2.2$) 핵연료의 고온 상전이 과정에 대한 명확한 분석과 재료의 상 구성을 확인하였고, 기존에 알려진 U-O 상태도에 있어서의 문제점을 확인하였다. 이 결과는 UO_2 계 핵연료 제조 공정 상에서 UO_2 소결체의 열적 및 구조적 거동의 이해에 기여할 것이다. 특히 UO_2 계 상

태도의 고찰에 대한 결과는 관련 학술지(J. of Nuclear Materials)에 투고할 예정이다.

제 5장 연구개발 결과의 활용계획

○ 본 연구는 UO_2 계와 $(U,Ce)O_2$ 계에 대한 O/U 비 및 고온에서의 구조적 거동에 대한 분석을 통해 이들에 대한 구조적 이해를 마련하였다. 향후에 이들 핵 연료계에 dopants를 첨가할 때의 결정구조의 결합과 고온에서의 결정구조 변화 거동에 대한 자료를 제공하며, 향후 이 분야의 연구를 계속 수행할 필요성이 있다.

○ 핵연료재료에 관한 연구는 UO_2 , $(U,Ce)O_2$ 자체의 원료뿐만 아니라 여기에 dopants를 첨가하는 연구에 많은 관심이 주어지고 있다. 이것은, 핵연료 fission product 및 새로운 핵연료재료 개발을 위한 다양한 dopant 첨가 연구 효과를 알기 위함이고, 이 때 핵연료의 결정구조적 거동에 대한 이해가 요구되기 때문이다.

○ 향후 연구과제로서는 dopant 및 질화물과 탄화물 등 비산화물계 핵연료에 대한 중성자 회절을 이용한 구조적 연구가 필요하다.

제 6장 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
- [10] H.R. Hoeksta, S. Siegel, J. Inorg. Nucl. Chem. 18(1961) 154
- [11] K. Naito, J. Nucl. Mat. 51(1974) 126
- [12] B.Belbeoch, J.C. Boivineau, P. Perio, J. Phys. Chem. Solids
28(1967) 1267
- [13] B.T.M. Willis, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 83(1987) 1073
- [14] T.G. Stratton, H.L. Tuller, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 83(
1987) 1143
- [15] D.I.R. Norris, P. Kay, J. Nucl. Mat. 116(1983) 184

Element	Content($\mu\text{g/g}$)	
	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

Table 1. IDR-UO₂, ADU-UO₂ 분말에 포함된 불순물의 양

O/U		$^{\circ}\text{C}$					
		2.0	2.03	2.14	2.188	2.2	2.26
RT	U ₄ O ₉	-	-	-	21.7660(4)	21.7779(4)	21.7541(2)
	UO _{2+x}	5.4716(2)	5.4699(1)	5.4656(1)	5.4656(2)	5.4678(2)	-
250	U ₄ O ₉	-				21.7926(3)	21.792
	UO _{2+x}	5.4819(2)				5.4749(2)	-
500	U ₄ O ₉	-				21.8589(4)	21.854
	UO _{2+x}	5.4959(2)				5.4854(2)	-
750	U ₄ O ₉	-				21.9361(9)	21.923
	UO _{2+x}	5.5109(2)				5.4977(2)	-
1000	U ₄ O ₉	-				-	22.010
	UO _{2+x}	5.5263(2)				5.5160(4)	-

Table 2. Lattice Constant Change with O/U Ratio

atom	x	y	z	occup.	Biso
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-3m, 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					

Table 3. Refinement Result of UO_{2.14}(RT)

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 3d		a=21.8761	b=21.8761	c=21.8761	
		R _p =7.16	R _{wp} =9.43	R _b =6.11	RF=6.04

Table 4. Positional and thermal parameters of UO_{2.2}

	I-43d	I-43d+ Fm3m
'R'	$R_p=8.95$ $R_{wp}=12.4$ $\chi^2=6.28$ $R_f=8.20$ $R_b=11.6$	$R_p=5.11$ $R_{wp}=6.60$ $\chi^2=1.79$ $R_f=7.95$ $R_b=6.75$ (phase 1) $R_f=1.61$ $R_b=2.39$ (phase 2)
Lattice Constant, Å	21.8012(5)	21.7927(3) 5.4749(2)

Table 5. Refinement Results of $UO_{2.2}$

			°C				
			RT	250	500	750	1000
2.2	wt%	U_4O_9	88.0	84.1	79.6	70.6	0
		UO_{2+x}	12.0	15.9	20.4	29.4	100
	Lattice const. Å	U_4O_9	21.7779(4)	21.7926(3)	21.8589(4)	21.9361(9)	-
		UO_{2+x}	5.4678(2)	5.4749(2)	5.4854(2)	5.4977(2)	5.5160
2.19	wt%	U_4O_9	82.4	RT	-	-	-
		UO_{2+x}	17.6	2.14/ $a=5.4656(1)$	-	-	-
	Lattice const. Å	U_4O_9	21.76660(4)	2.03/ $a=5.4699(1)$	-	-	-
		UO_{2+x}	5.4656(2)	$a=5.4699(1)$	-	-	-

Table 6. Phase proportion/lattice constant of $UO_{2.2}$, $UO_{2.188}$, UO_2

atom	x	y	z	occup.	Biso
U	0.0000	0.0000	0.0000	0.021	1.711(12)
01	0.2500	0.2500	0.2500	0.029	2.023(0)
02	0.5000	0.4043(47)	0.4043(47)	0.007(0)	2.023(0)
03	0.3386(52)	0.3386(52)	0.3386(52)	0.006(0)	2.023(0)
Fm-3m, a=b=c=5.5161(3)					
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					

Table 7. Refinement Result of UO_{2.2}(1000 °C)

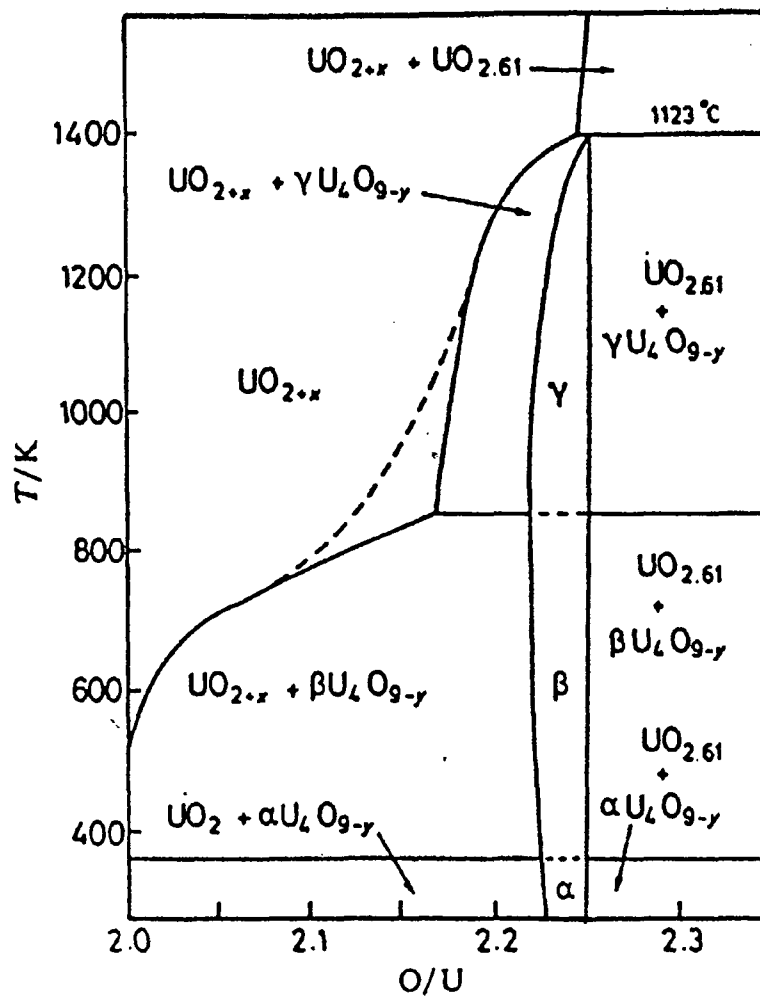


Fig 1. Portion of the uranium-oxygen phase diagram lying between O/U = 2.00 and 2.35.

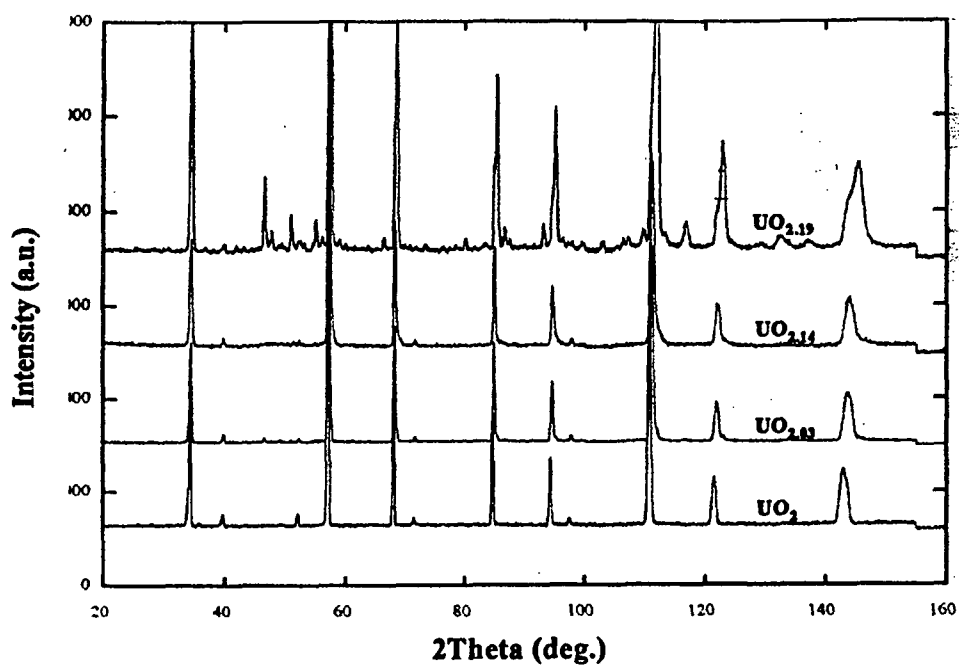


Fig 2. Diffraction patterns of UO_{2+x} ($x = 0, 0.03, 0.14, 0.19$) at room temperature

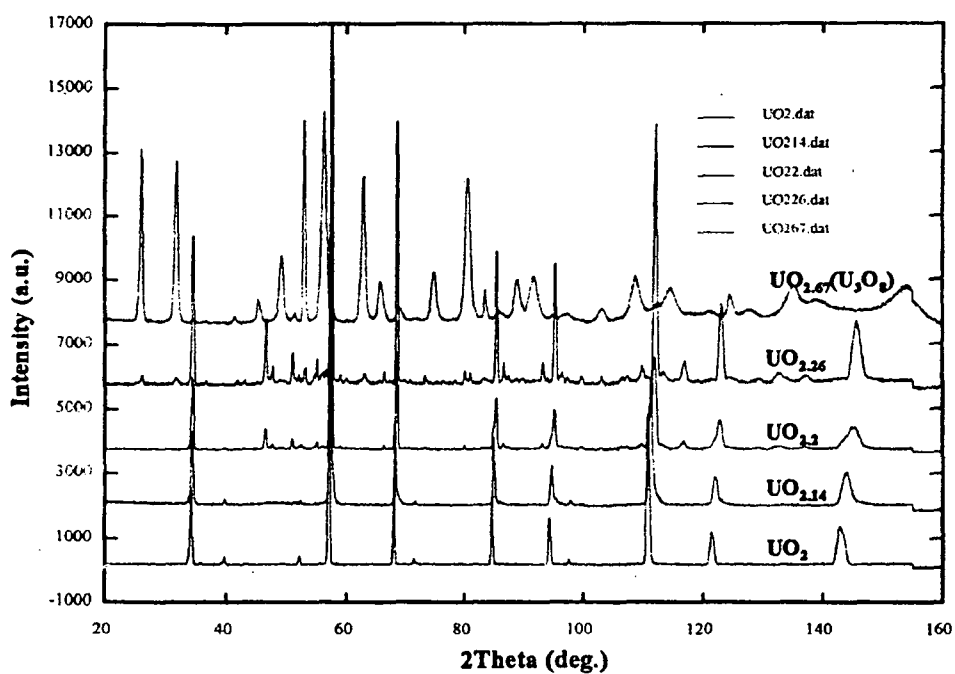


Fig 3. Diffraction patterns of UO_{2+x} ($x = 0, 0.14, 0.2, 0.26, 0.67$) at room temperature

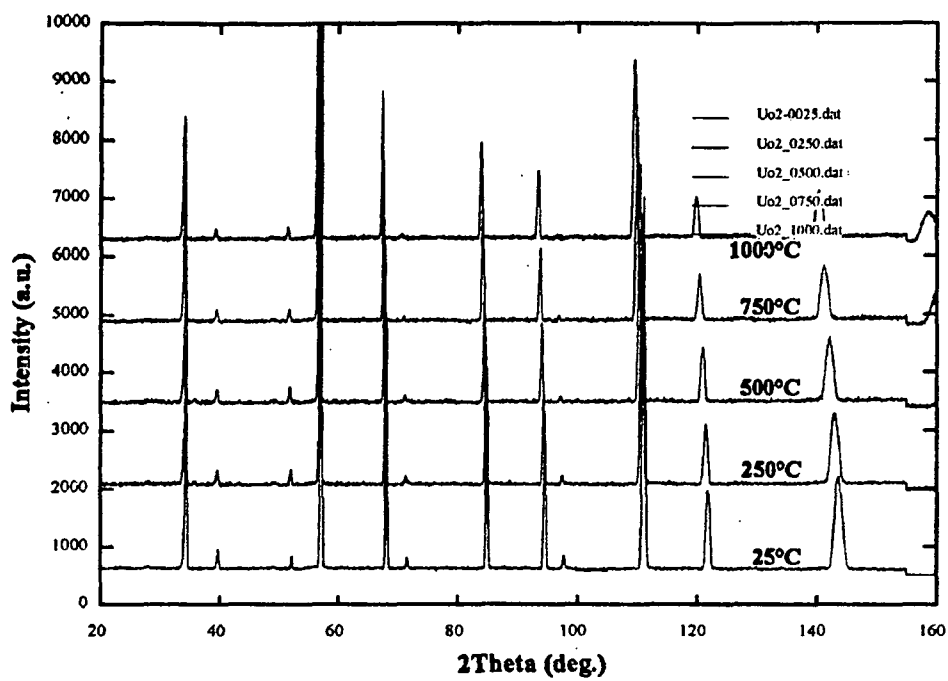


Fig 4. Diffraction patterns of UO_2 with varying temperature

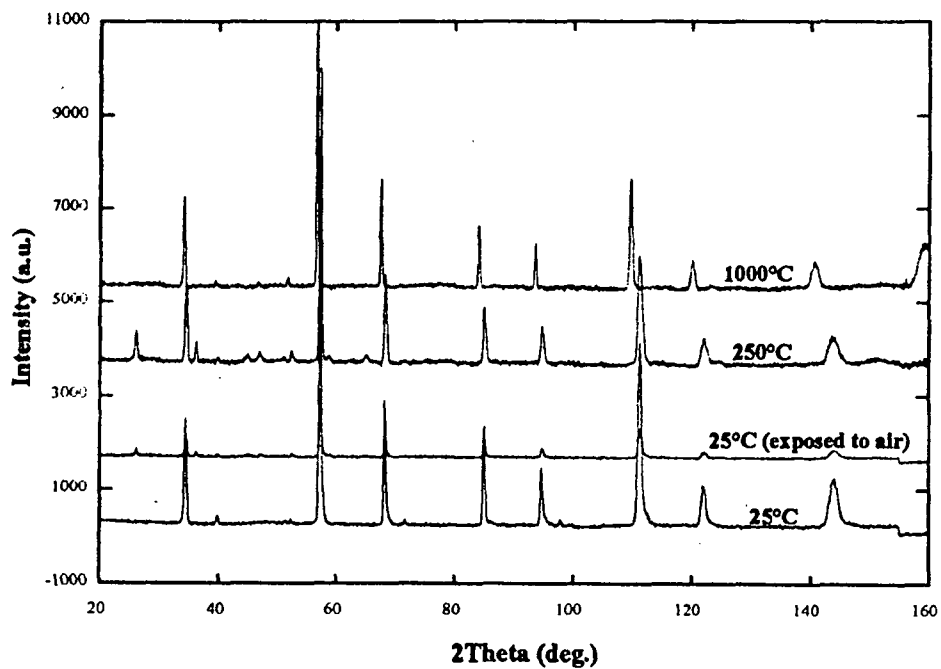


Fig 5. Diffraction patterns of BNFL $UO_{2.14}$ at 25°C, 250°C and 1000°C

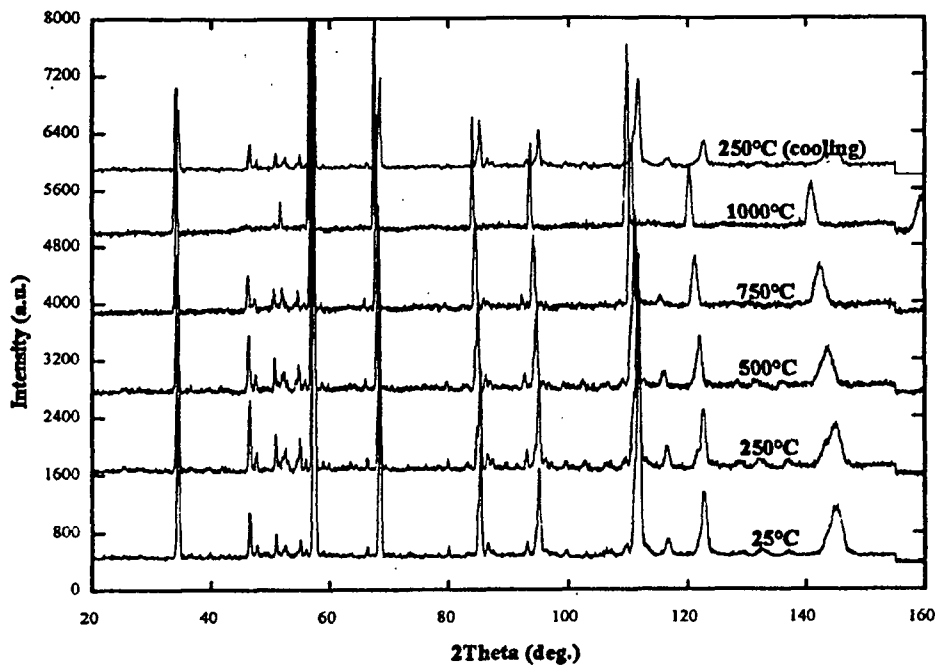


Fig 6. Variation diffraction patterns with temperature of $\text{UO}_{2.2}$

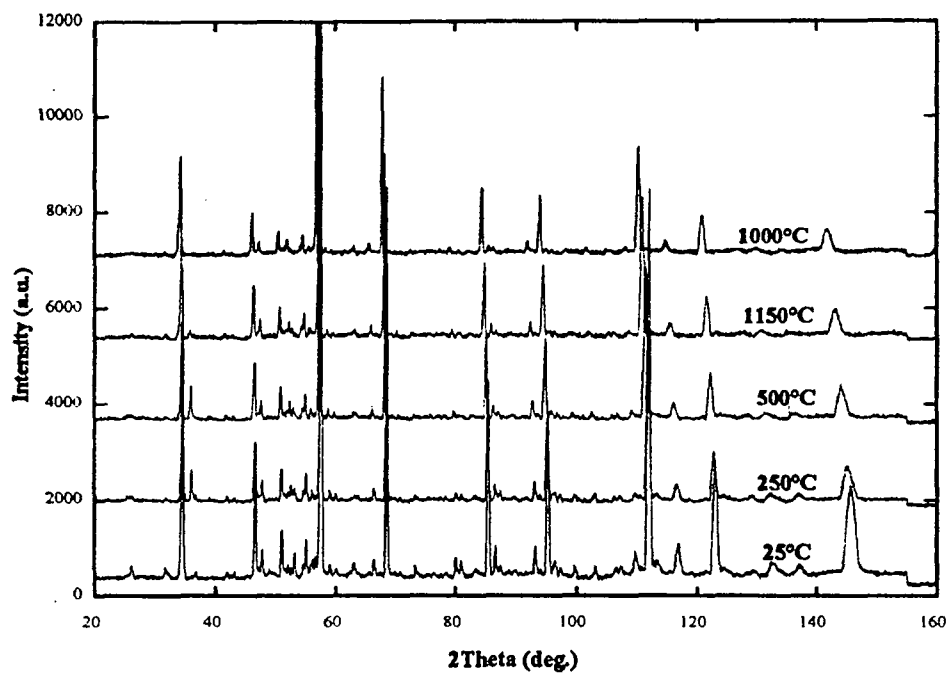


Fig 7. Diffraction patterns of $\text{UO}_{2.26}$ with varying temperature

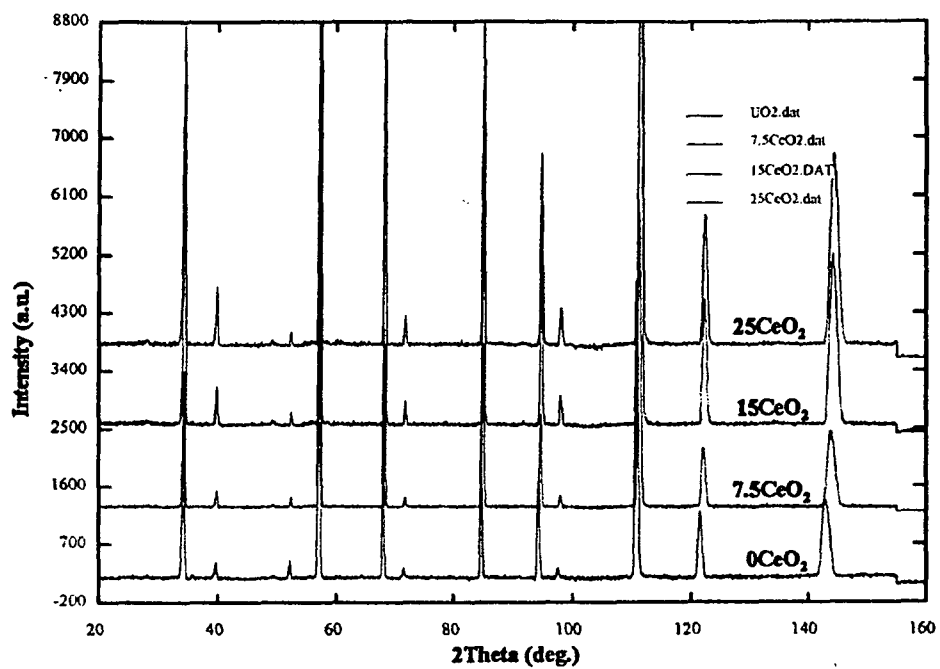


Fig 8. Diffraction patterns of $\text{UO}_2-x\text{CeO}_2$ ($x = 0, 7.6, 15, 25$ at%) at room temperature

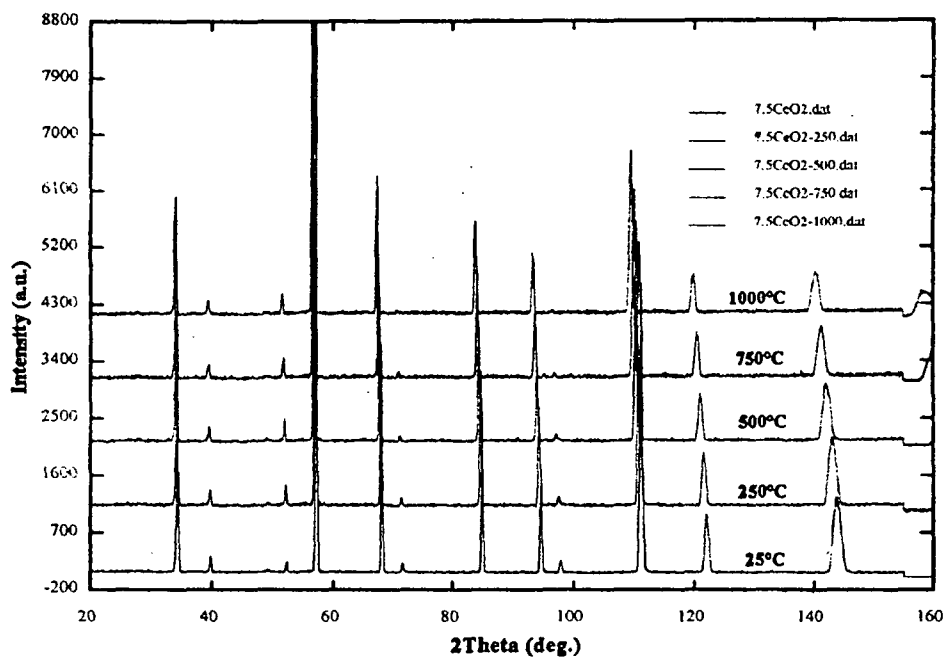


Fig 9. Diffraction patterns of $\text{UO}_2-7.6\text{at}\%\text{CeO}_2$ with varying temperature

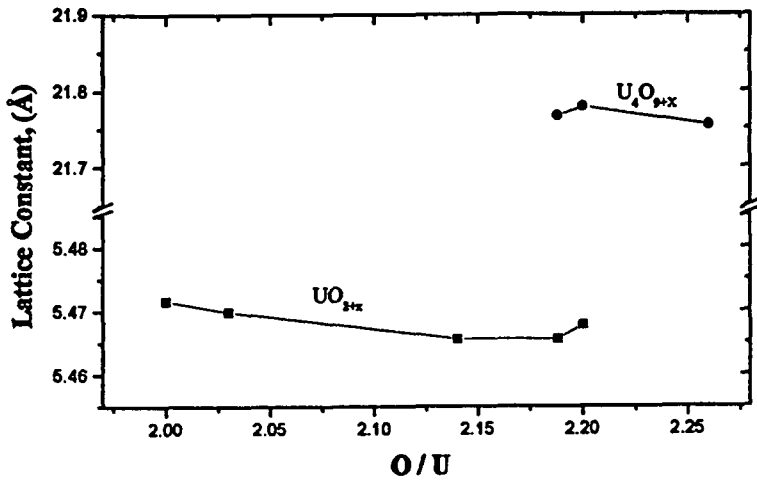


Fig 10. Lattice parameter change with O/U ratio at room temperature

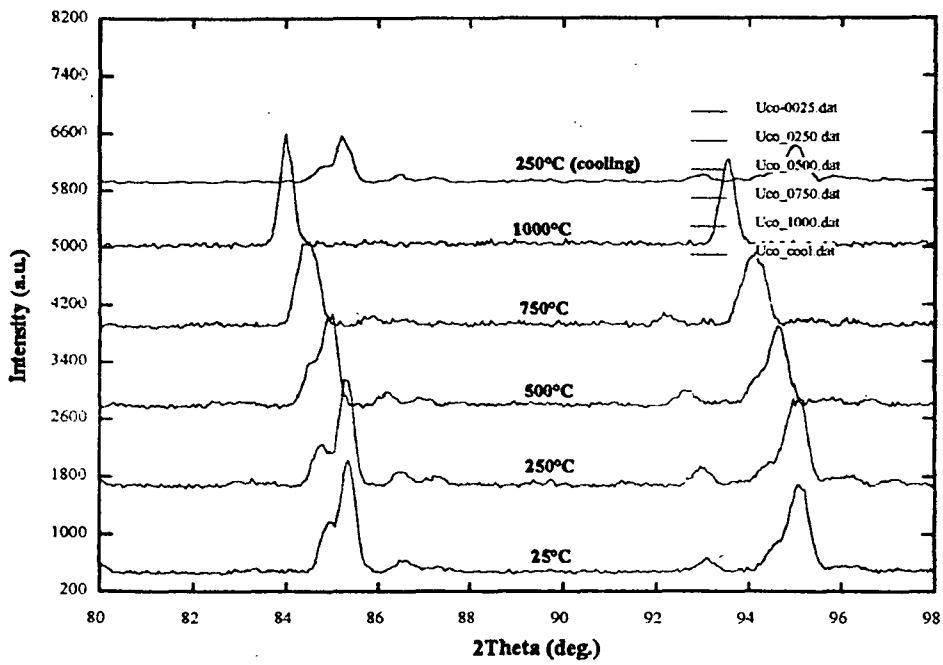


Fig 11. Diffraction patterns of $UO_{2.20}$ with varying temperature

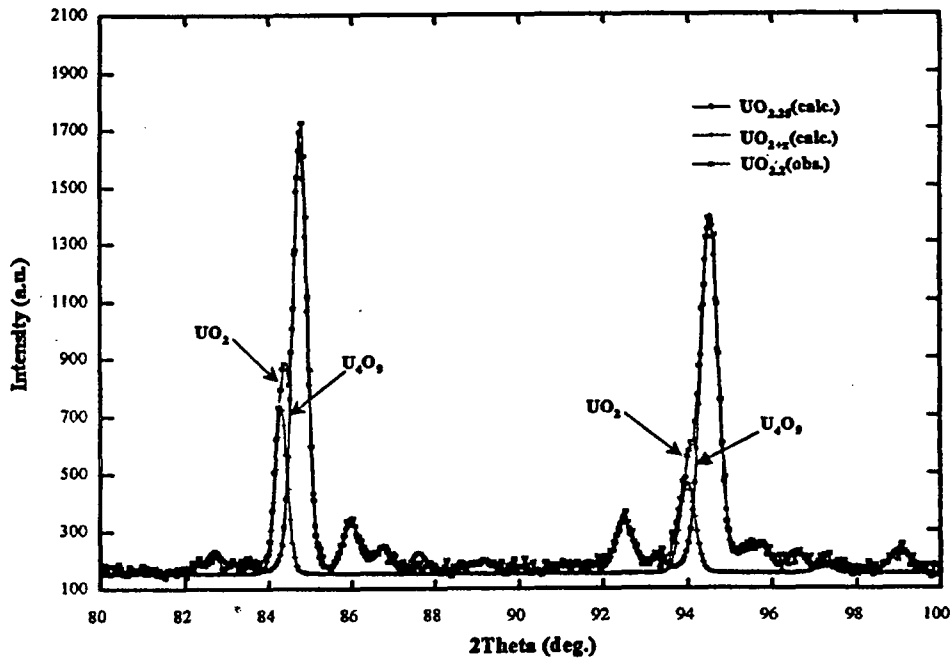


Fig 12. Observed pattern of $UO_{2.2}$ and calculated patterns of UO_2 and U_4O_9

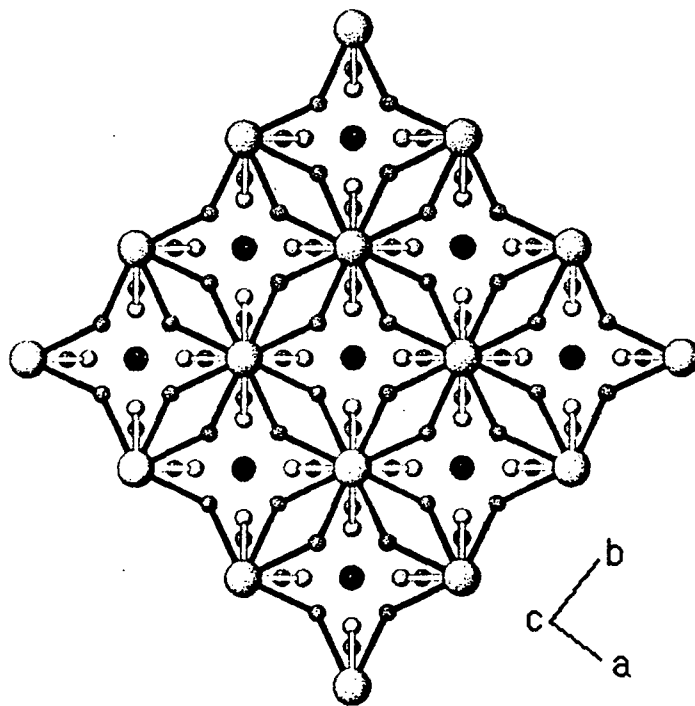
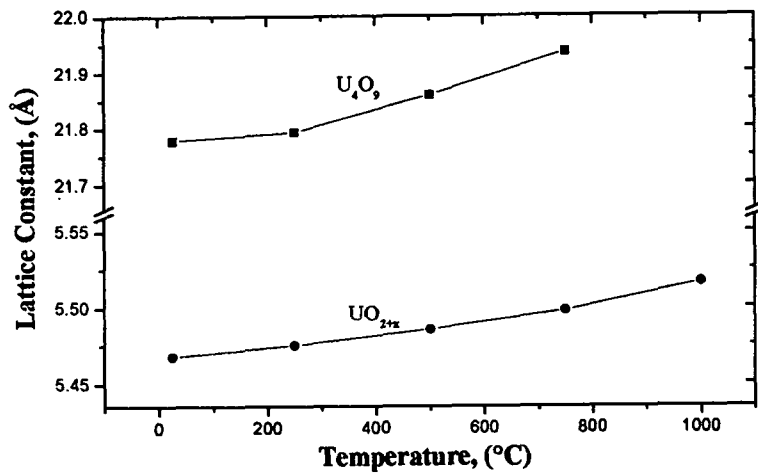
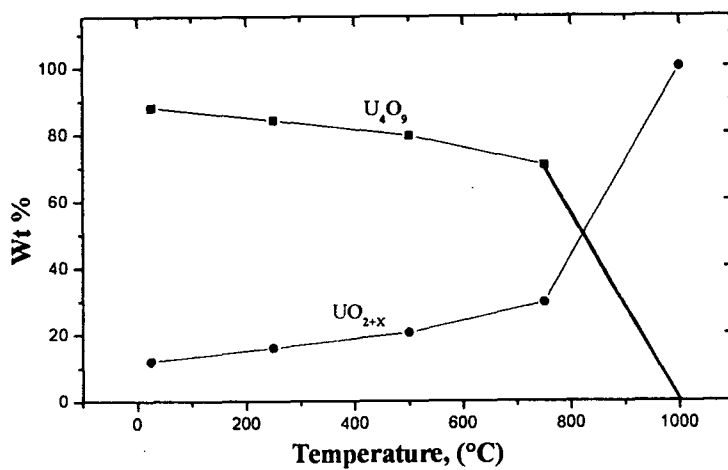


Fig 13. 2:2:2 cluster model used for $UO_{2.14}$ sample

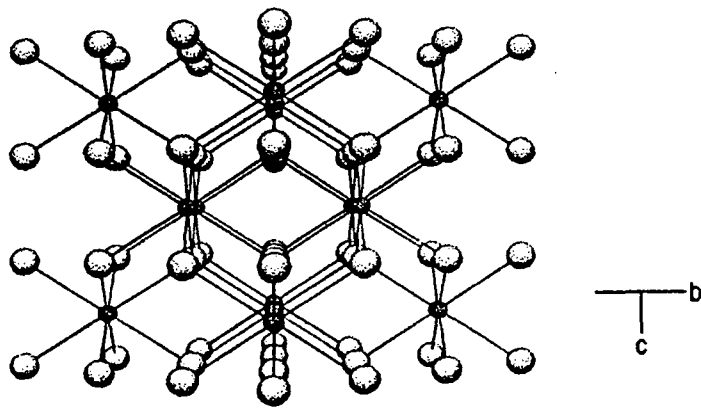


(a)

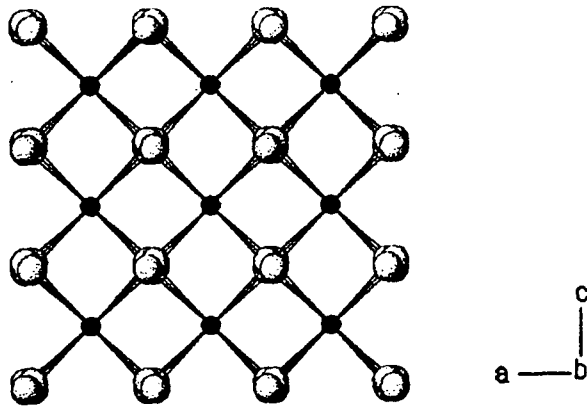


(b)

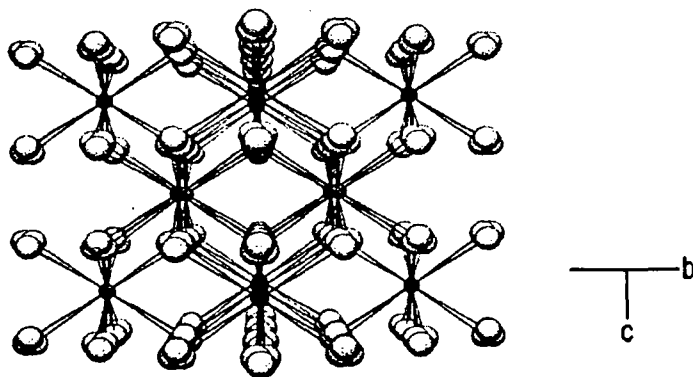
Fig 14. Variation of lattice parameters (a) and proportions of UO_{2+x}/U_4O_9 phase (b) in $UO_{2.2}$ sample with temperature



(a)



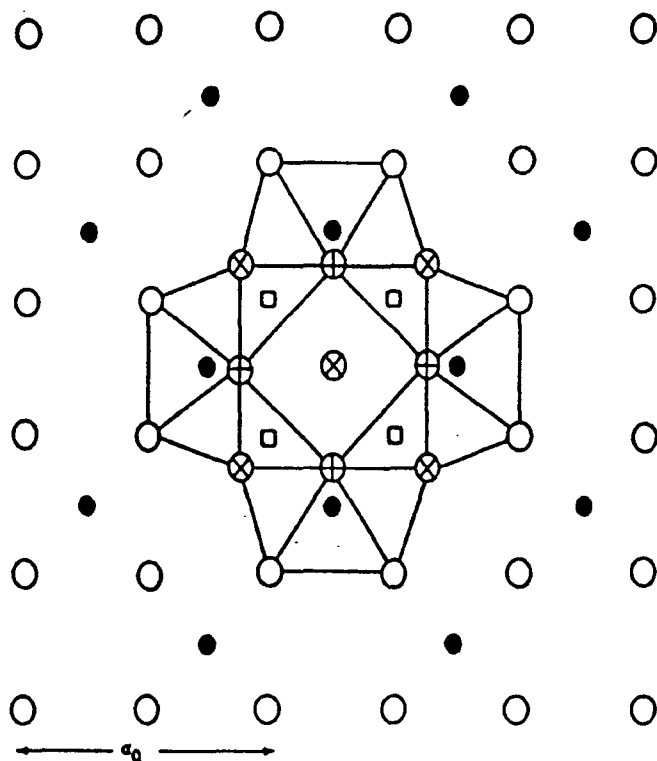
(b)



(c)

Fig 15. Crystal structure of UO_2 (a) at room temperature, (b) showing anisotropic motion of oxygen in UO_2 at 500°C looking down b-axis and (C)diagonal axis.

B. T. M. Willis



- U ions at $z = 0, a_0$
- O ions at $z = \pm \frac{1}{2} a_0$
- O vacancies at $z = \pm \frac{1}{4} a_0$
- ⊗ O interstitials at $z = 0$
- ⊕ O interstitials at $z = \pm \frac{a_0}{2\sqrt{2}}$

Fig 16. Relation of cuboctahedral cluster to the fluorite framework

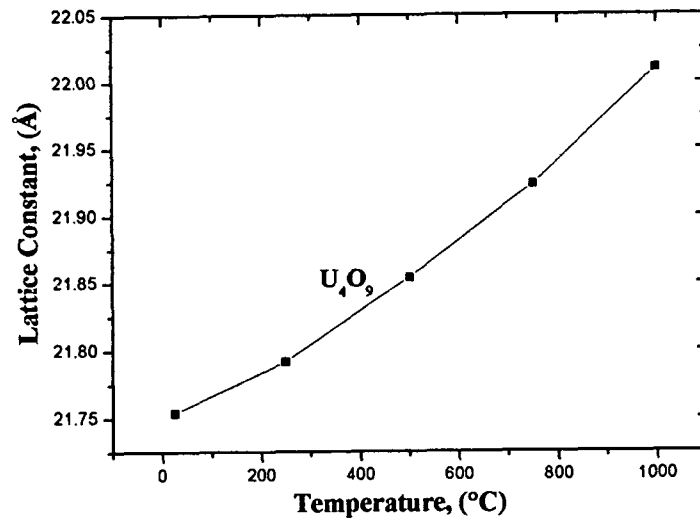


Fig 17. Lattice parameter change of $UO_{2.26}$ with temperature

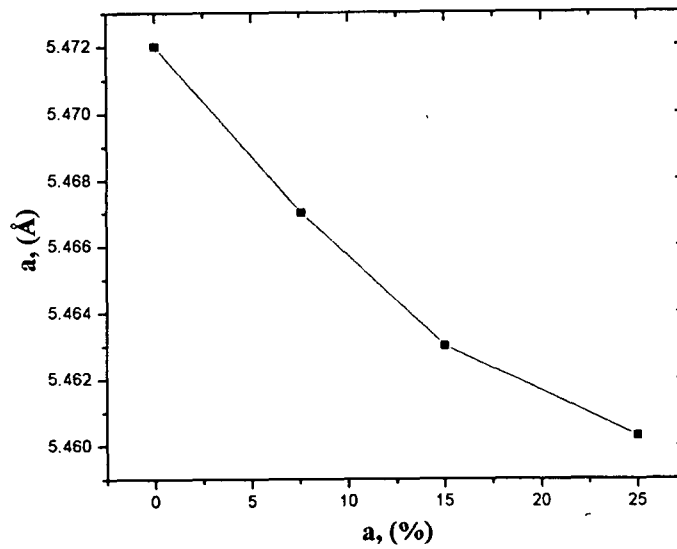


Fig 18. Lattice parameter change with x in $UO_{2-x}CeO_2$ (x , at%)

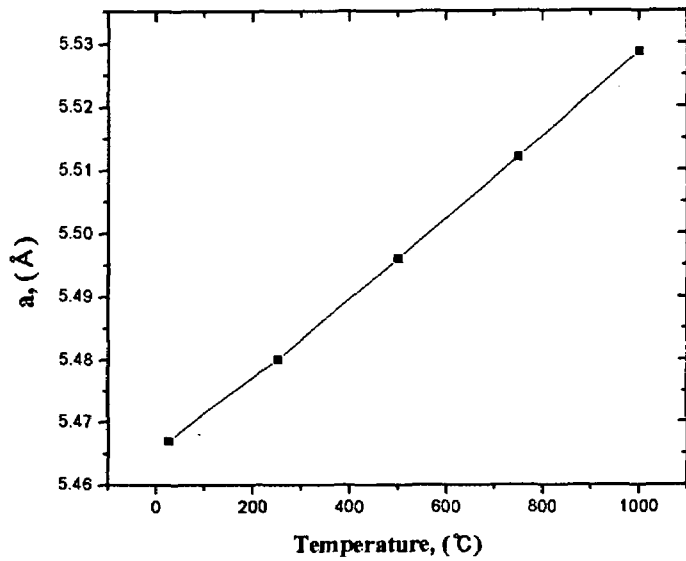
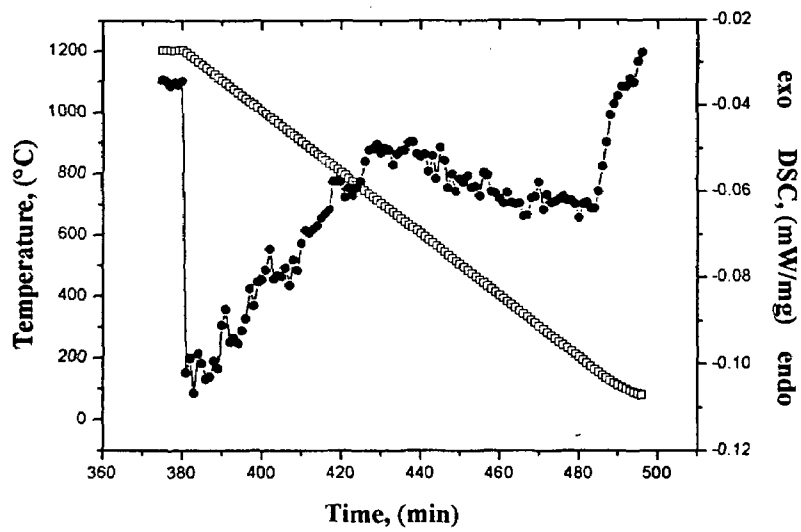
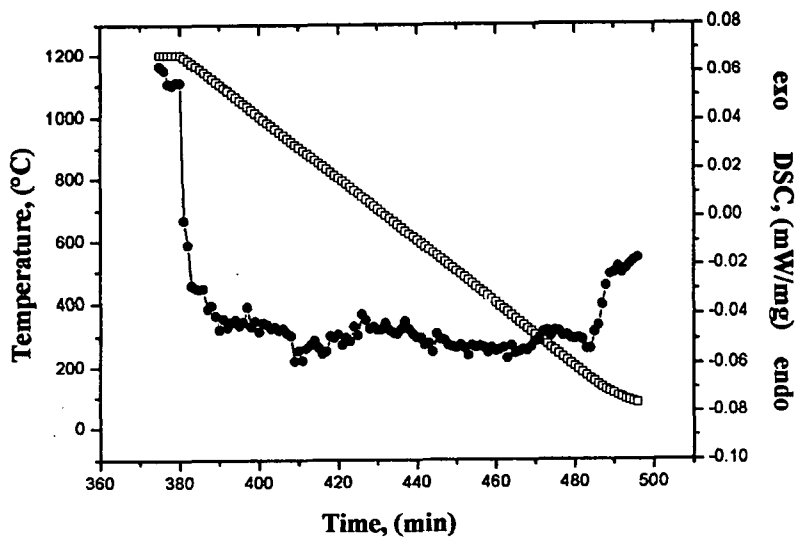


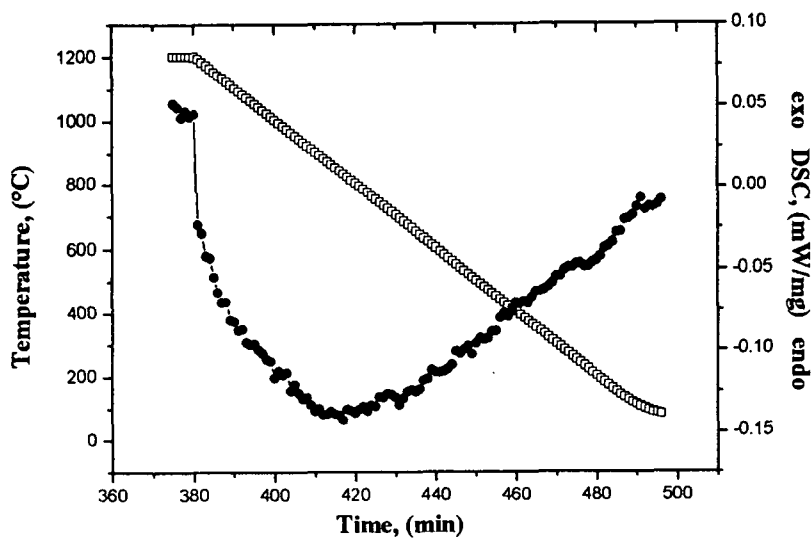
Fig 19. Lattice parameter change with temperature of $\text{UO}_2\text{-7.6at\% CeO}_2$



(a)



(b)



(c)

Fig 20. DSC curve of $\text{UO}_{2.14}$ (a), $\text{UO}_{2.20}$ (b), $\text{UO}_{2.26}$ (c) during cooling to RT from 1200°C