

최종보고서

하나로공동이용활성화 사업

중성자빔을 이용한 UO_{2+x} 계 핵연료의 결정구조해석
Crystal Structure Analysis of Nuclear Fuel Materials in
 UO_2 Systems Utilizing Neutron Beam

주관연구기관
호서대학교

과 학 기 술 부

제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀하

본 보고서를 “중성자빔을 이용한 UO_{2+x} 계 핵연료의 결정구조 해석” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2001. 04. 20.

주관연구기관명	: 호서대학교
주관연구책임자	: 김 정 석
협동연구기관명	: 한국원자력연구소
협동연구책임자	: 이 영 우
연 구 원	: 김 시 형
연 구 원	: 최 용 남

요 약 문

I. 제 목

중성자빔을 이용한 UO_{2+x} 계 핵연료의 결정구조해석

II. 연구개발의 목적 및 필요성

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. 또한, UO_2 및 UO_2-CeO_2 시료에 Li_2O , Ta_2O_5 같은 additive에 의한 소결성 향상의 원인이 확실히 밝혀져 있지는 않은 실정이다. 따라서 본 연구를 통해서 additive가 UO_2 혹은 $(U-Ce)O_2$ 고용체의 결정구조적 특성에 미치는 영향을 밝혀내어 소결성 증대의 원인을 규명하고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

연구개발목표	연구개발 내용 및 범위
$UO_{2+x}, (U,Ce)O_2$ 에서 중성자 회절분석을 통한 $UO_2-U_4O_9$ 상태도 분석	<ul style="list-style-type: none"> ▷ $UO_{2.13}, UO_{2.16}, UO_{2.23}$ 3개 조성 제조 실험 ▷ 3개시료의 고온실험 및 결정구조 정밀화 분석 ▷ dopant 선정 및 1개시료 제조 및 고온실험 정밀화분석 ▷ $UO_2-U_4O_9$ 상태도와 비교 분석

본 연구는 상기의 표에 요약된 바와 같이 (1) 지난해 연구과제에 연속적인 분석내용으로서 UO_{2+x} 에서 $x=0.18, 0.20$ 인 시료들의 결정구조 및 고온 상 변화 분석을 통해 상태도와 일치성을 분석하였다. 또한 UO_2 및 UO_2-CeO_2

시료에 Li_2O , Ta_2O_5 같은 additive첨가가 소결성을 향상시키는 원인을 결정 구조적인 측면에서 분석하였다. 실험적으로 제조된 $x=0.18, 0.20$ 인 시료들에 대해 O/U비 및 온도에 따른 중성자회절패턴의 변화를 조사하였고, 기존에 제기되었던 결정구조 모델을 이용하여 Rietveld 정밀화법으로 결정구조를 분석하였다. 이 분석 결과를 이제까지 알려진 O/U 상태도와 비교하였다.

IV. 연구개발결과

본 연구과제에서 당초 계획했던 목표대로 UO_{2+x} 계 및 소결조제가 첨가된 시료들에 대한 연구분석을 완료하였고, 소결조제의 양을 증가시킨 시료에 대해서는 4월말경 중성자회절 실험을 계획하고 있다.

현재까지 중성자 회절 및 Rietveld 정밀화를 이용하여

(1) $\text{UO}_{2-x}(x=0.18, 0.2, 0.27)$ 에서 온도에 따른 상변화 및 결정구조 분석을 완료하고 이를 U-O상태도와 비교하였다.

(2) 소결조제로서 Li_2O 와 Ta_2O_5 가 첨가된 다음의 4조성에 대한 고온 결정구조 및 결합구조를 분석하였다. 첨가제 종류 및 CeO_2 치환효과에 따른 결합구조, 열팽창계수, 치환원소가 결합구조에 미치는 영향에 대해 분석하였다.

- $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt}\%\text{CeO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ (NDUCL)
- $\text{UO}_2\text{-}0.05\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ (NDUL)
- $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt}\%\text{CeO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ (NDUCL)
- $\text{UO}_2\text{-}0.3\text{wt}\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ (NDUT)

V. 연구개발결과의 활용계획

핵연료 재료의 결정구조에 대한 정보를 축적함으로써 핵연료의 제조 및 핵연료의 보내거동을 이해하는데 도움이 되며, 실제 핵발전시 원자로내의 핵연료 거동을 예측, 조절할 수 있는 토대가 마련될 것이다. 이를 토대로 핵연료의 수명연장 및 핵적특성을 개선할 수 있음은 물론, 새로운 핵연료개발을 위한 기초 연구자료로 활용될 수 있을 것이다.

S U M M A R Y

I. Title

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

II. Objective of Research

Most nuclear reactors use sintered uranium oxides as the fuel material. The information on the material characteristics and the high temperature behavior contribute very important part of the processing technology and the behavior of the fuel in the reactor. And the mechanism of the sinterability enhancement by the additives in the UO_2 and $(U-Ce)O_2$ has not been known clearly. This study is focussed on revealing the mechanism in terms of the crystal structural aspect.

III. Contents and Scope of Research

Objectives	contents and scope
Neutron diffraction analysis and comparison the U-O phase diagram in UO_{2+x} and (U, Ce)	<ul style="list-style-type: none"> ▷ specimen compositions: $UO_{2.13}$, $UO_{2.16}$, $UO_{2.23}$ ▷ high temperature diffraction and structural refinement ▷ dopant addition and high temperature diffraction data and least square analysis ▷ comparison to the $UO_2-U_4O_9$

As summarized in the table this study can be categorized into two area. For the continuation of the last year study, the crystal structure and high temperature phase analysis of UO_{2+x} ($x=0.18, 0.20$) were analyzed and compared to the phase diagram of U-O system. And the mechanism

of the sinterability enhancement by the additives such as Li_2O , Ta_2O_5 in UO_2 and $\text{UO}_2\text{-CeO}_2$ were analysed in relation with crystal structure. Neutron diffraction patterns of the specimens of $x=0.18, 0.20$ were carried out with varying temperature. The crystal structural models were tested using Rietveld refinement method. The phase analysis results were compared to U-O phase diagram.

IV. Results

The structural analysis works on the UO_{2+x} and doped UO_{2+x} systems has been carried out. Further neutron diffraction data will be taken for the specimens of larger amount of the additives during the remaining period of this study. Using the neutron diffraction and Rietveld refinement method,

(1) the phase constitution and crystal structure of the UO_{2+x} ($x=0.18, 0.2, 0.27$) were analyzed and compared to the U-O phase diagram.

(2) high temperature crystal structure and defect structure of the next four types of compositions with the additives of Li_2O or Ta_2O_5 were analysed. The effect of the types of additives and CeO_2 substitution on the thermal expansion, defect structure, crystal structure were analysed.

- $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2\text{-0.1wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ (NDUCL)
- $\text{UO}_2\text{-0.05wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ (NDUL)
- $\text{UO}_2\text{-5wt}\%\text{CeO}_2\text{-0.1wt}\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ (NDUCL)
- $\text{UO}_2\text{-0.3wt}\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ (NDUT)

V. Plan of Application

Accommodating the information on the crystal structure of nuclear fuel provides the behavior of the fuel in the reactor and the manufacturing

process. Practically this basic data can be utilized as the basis of the projection and the control of the behavior of the nuclear fuel and for the improve the life time and improving the nuclear characteristics.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	1
Chapter 2. The state of Arts	2
Chapter 3. Scope and Results	
Section 1. Literature and Review	4
Section 2. Experimental	6
1. specimen preparation	6
2. neutron diffraction and analysis	7
Section 3. Results	
1. Neutron diffraction patterns	8
(1) Undoped-UO ₂ specimens	8
(2) Doped-UO ₂ specimens	8
2. Rietveld Refinement	9
(1) Undoped-UO ₂ specimens	9
(2) Doped-UO ₂ specimens	10
Section 4. conclusion	13
Chapter 4. Accomplishment of the Research Objective and Contribution to Society	15
Chapter 5. Plan of the Application	17
Chapter 6. References	18
Tables and Figures	20

목 차

제 1 장 서론	1
제 2 장 국내외 기술개발현황	2
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	
제 1절 문헌조사 및 연구방법	4
제 2절 실험	6
1. 시료제조	6
2. 중성자 회절실험 및 방법	7
제 3절 결과	
1. 중성자 회절 패턴	8
(1) Undoped-UO ₂ 시료	8
(2) Doped-UO ₂ 시료	8
2. Rietveld Refinement	9
(1) Undoped-UO ₂ 시료	9
(2) Doped-UO ₂ 시료	10
제 4절 결론	13
제 4 장 연구개발 목표달성도 및 대외기여도	15
제 5 장 활용계획	17
제 6 장 참고문헌	18
표 및 그림	20

제 1 장 서 론

원자력발전소에서 사용되는 UO_2 는 성형, 소결(1700/4시간, H_2 분위기) 등의 요업공정을 통해 제조되며, 밀도는 $95\pm 1\%$, 결정립크기는 $8\sim 10\mu m$ 인 소결체이다. 그 밖에 특수한 목적을 위하여 UO_2 에 Gd_2O_3 [1], PuO_2 [2] 또는 Er_2O_3 등의 산화물이 혼합된 소결체가 제조되고 있으며, 이러한 첨가물이 혼합되었을 때 주로 대두되는 문제점은 소결밀도의 저하, 결정립성장의 둔화, 그리고 소결체 내에서의 첨가물 분포가 일정하지 않다는 점이며, 이 현상은 첨가되는 산화물의 함량이 많을수록 더 두드러진다. 핵연료를 원자로에서 18개월 이상 조사하려면 large-grain을 가진 소결체가 제조되는 것이 바람직한 것으로 알려져 있어[3] 이를 위한 소결공정 개발의 필요성이 대두되고 있다. 소결체의 밀도제어 및 결정립 성장을 위해서 TiO_2 [4,5], Nb_2O_5 [6,7], Ta_2O_5 [8]와 같은 additive을 첨가하거나, 소결분위기[3]를 조절하는 방법이 있다.

핵연료재료의 구조연구에 있어서 현재 주로 사용되는 방법은 X선 회절방법, 전자회절 방법 등이 있으나, UO_2 화합물은 X선에 의한 결합구조 해석이 어려운데, 이것은 산소원자로부터 산란되는 X선의 강도가 우라늄이온에 의한 경우보다 훨씬 약하기 때문이다. 핵연료의 결정구조에 대한 정보가 축적되면 핵연료 제조 및 핵연료의 노내거동을 이해하는데 도움이 될 것이며, 실제 핵발전시 원자로내의 핵연료 거동을 예측, 조절할 수 있는 토대가 마련될 것이다. 이를 토대로 핵연료의 수명연장 및 핵적특성을 개선할 수 있음은 물론, 새로운 핵연료개발을 위한 기초 연구자료로 활용될 수 있을 것이다.

제 2 장 국내외 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 2이하에 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 중성자 회절법을 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.[9-17]

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.[18-20]

핵연료재료 연구분야에서는 현재, 재료의 장주기화 및 고연소도화, 핵적특

성 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 결정구조에 대한 정보이다. 따라서 본 연구를 통하여 핵연료의 결정구조 및 결합에 대한 특성이 체계적으로 연구되어 데이터화 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 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. UO_{2+x} 에서는 과잉산소의 농도에 따라서 격자상수, 결합구조 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/U 비에 따른 격자상수의 변화 등은 노내에서의 UO_2 소결체 특성변화를 파악하는 데 중요한 역할을 한다.[21-23]

우라늄과 산소는 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[9, 10]. 형석구조(CaF_2)를 갖는 UO_2 는 대부분 hyperstoichiometry로 존재하는데, 과잉산소에 의한 nonstoichiometry 형성으로 이 화합물의 점결함 농도가 결정된다. 1960년대 중반에 Willis[11-13]는 중성자 회절법을 통해 UO_{2+x} 격자내에 존재하는 결합형태인 (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. 그 후 Catlow[14] 등은 컴퓨터 모사방법을 통해 (4:3:2) defect cluster를, Hutchings[24] 등은 중성자 회절법을 통해 (3:1:2) defect cluster를 보고하였으며, 최근 들어 Matsui[16] 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, 결합구조 등이 변할 뿐만 아니라, 우라늄과 산소의 확산계수, 열전도도, 크립 특성 등에 영향을 미치게 되므로 결합구조에 대한 연구는 핵연료의 특성을 분석하는데 중요하게 될 것이다.

이 밖에 CeO_2 나 다른 금속화합물의 혼합에 의한 고용체 형성에 관한 중성자회절법에 의한 결정구조 특성연구는 전혀 이루어지고 있지 않은 상황이다. UO_2 및 UO_2-CeO_2 시료에 Li_2O [17], Ta_2O_5 [8, 27] 같은 additive를 첨가하여 소결하면 소결성이 현저히 증대되며 이로 인해 결정립크기가 첨가전보다 약 520배까지 증가하였다. 이러한 additive는 valence에 따라서 우라늄이온과 치환하거나 우라늄격자의 빈자리를 채움으로서 uranium 공공을 생성시키고 이로 인해 소결성이 증대된다고 알려져 있으나 아직까지 그 원인이 확실히 밝혀져 있지는 않은 실정이다. 따라서 본 연구를 통해서 additive가 UO_2 혹은 $(U-Ce)O_2$ 고용체내의 격자에 위치하는 정보를 밝혀내어 소결성 증대의 원인을 규명하고자 한다.

본 연구에서는 먼저, 지난해 연구과제의 지속적인 분석의 일환으로서 UO_{2+x} 에서 $x=0.18, 0.20$ 인 시료들의 결정구조 및 고온 상변화 분석을 통해 상태도와의 일치성을 분석하였다. 또한 UO_2 및 UO_2-CeO_2 시료에 Li_2O [26], Ta_2O_5 [8, 27] 같은 additive첨가가 소결성을 향상시키는 원인을 결정구조적인 측면에서 분석하고자한다. 실험적으로 제조된 $x=0.18, 0.20$ 인 시료들에 대해 O/U비 및 온도에 따른 중성자회절패턴의 변화를 조사하였고, 기존에 제기되었던 결정구조 모델을 이용하여 Rietveld 정밀화법으로 결정구조를 분석하였다. 이 분석 결과를 이제까지 알려진 O/U 상태도와 비교하였다.

그림 1은 UO_2 계의 상태도이다. 이상태도는 또한, UO_2-CeO_2 고용체에서 상온 및 고온에서의 결정구조 변화를 분석하고, 이를 UO_2 단일상 재료와 비교하여 그 차이점을 분석하였다.

2절 실험방법

1. 시료제조

시료는 크게 UO₂계 시료와 첨가제를 혼합한 시료를 제조하였다. UO₂계 시료의 경우 사용된 UO₂ 원료분말은 두 종류로써, 첫번째는 영국의 BNFL(British Nuclear Fuel plc)에서 IDR 공정으로 제조된 것으로, 평균입자크기는 약 2, O/U 비는 2.14(IDR-UO₂ 분말)이었다. 두번째는 캐나다의 Eldorado Resources limited에서 ADU 공정으로 제조된 UO₂ 분말로서, 평균 입자크기는 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/cm²으로 성형하였으며, 각각의 성형체를 1700에서 4시간 동안 H₂ 분위기에서 소결하거나(ADU-UO_{2.00} 소결체), 1300에서 4시간 동안 CO₂ 분위기로 소결하였다(IDR-UO_{2.20}). H₂ 및 CO₂ 분위기에서 소결된 소결체의 O/U비는 각각 2.0, 2.18, 2.20이었으며, 소결밀도는 모두 10.60 g/cm³와 10.83 g/cm³ 범위였다. 분말 및 소결체의 O/U비는 Thermo-Gravimetric 분석법(TGA)을 이용하여 측정하였으며, 소결밀도는 수침법(immersion method)으로 측정하였다.

소결조제가 혼합된 시료의 경우 사용한 원료 분말은 IDR 공정으로 제조된 UO₂ 분말로 평균입자크기 및 비표면적은 각각 2.24와 2.27 m²/g이었고, Aldrich 사에서 제조된 CeO₂ 분말의 평균입자크기 및 순도는 6.66, 99.9%, 소결촉진제(additive)로 첨가된 Li₂O 분말(Aldrich 제조)의 순도는 97% 이었다. UO₂ 분말 및 UO₂-5wt%CeO₂ 분말에 Li₂O를 각각 0.05wt%, 0.1wt% 첨가하여 Turbula 혼합기에서 30분간 혼합한 후 attrition mill에서 30분간 분쇄하였으며, Ta₂O₅는 UO₂ 및 UO₂-5wt%CeO₂ 분말에 각각 0.3wt%, 0.1wt% 첨가되어 Turbula 혼합기에서 30분간 혼합된 후 attrition mill에서 4560분간 분쇄되었다. 분쇄된 분말을 zinc stearate가 도포된 press에 장입한 후 3 ton/cm²로 성형하였고, 각 성형체를 1700에서 4시간 동안 N₂-8%H₂ 분위기로

소결하였다. 이같은 방법으로 제조한 소결체의 소결밀도는 다음과 같다.

- (1) $\text{UO}_2\text{-}0.05\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$: $10.78\text{g}/\text{cm}^3$ (98.4%T.D.)
- (2) $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt}\%\text{CeO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$: $10.40\text{g}/\text{cm}^3$ (97.4%T.D.)
- (3) $\text{UO}_2\text{-}0.3\text{wt}\%\text{Ta}_2\text{O}_5$: $10.80\text{g}/\text{cm}^3$ (98.5%T.D.)
- (4) $\text{UO}_2\text{-}5\text{wt}\%\text{CeO}_2\text{-}0.1\text{wt}\%\text{Ta}_2\text{O}_5$: $10.44\text{g}/\text{cm}^3$ (97.7%T.D.)

2. 중성자 회절실험 및 분석

위의 소결시편들을 상온 및 고온(250, 500, 750 및 1000)에서 중성자 회절 실험을 하였으며 결정구조 분석은 Rietveld 정밀화법을 사용하였다. 중성자 회절은 한국원자력연구소 내 하나로센터의 ST2-channel의 HRPD (high resolution powder diffractometer)를 이용하였다. 중성자 회절은 Ge331 monochromator를 통과한 단색광($\lambda=1.8348$), $0.05^\circ/\text{step}$ 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 회절실험을 하였다.

3절 분석결과

1. 중성자 회절 패턴

(1) Undoped- UO_2 계 시료

Fig. 2와 3은 UO_{2+x} 계 시료(2.18, 2.2)의 상온, 250, 500, 750 및 1000°C로 온도를 증가시켜서 중성자회절 결과를 보여준다. 그림에서 상온에서 750°C까지는 UO_2 격자(Fm-3m, $a \approx 5.4 \text{ \AA}$)로부터의 회절피크(fundamental lattice reflection)들 이외에 U_4O_9 상(I-43d, $a \approx 21.8 \text{ \AA}$)의 피크들이 나타나고 있고, 1000°C에서는 U_4O_9 상으로부터의 피크는 없어짐을 볼 수 있다. 1000°C에서 회절실험한 후 250°C로 냉각하면 다시 U_4O_9 상이 형성됨을 볼 수 있다. 이러한 회절패턴들의 변화 경향은 Fig. 1의 상태도와 일치하는 경향이다. U-O상태도로 부터 $UO_{2.2}$ 시료는 약 800°C까지 U_4O_9 상과 UO_{2+x} 상(Fm-3m, $a \approx 5.4 \text{ \AA}$)이 공존함을 예상할 수 있고, Figs. 2, 3의 결과에서도 이들 2상이 공존하며, 1000°C에서는 상태도와 같이 단일상 UO_{2+x} 로 고용됨을 알 수 있다. Fig. 4의 $UO_{2.27}$ 시료는 stoichiometric 조성인 U_4O_9 조성보다 O/U비가 0.02만큼 크다. 상온~500°C범위의 패턴에서 $2\theta = 35$ 보다 작은 각도에서 나타나는 2개의 피크는 Fig. 2와 비교할 때 U_3O_8 상으로부터 나타남을 알 수 있다. 이들 U_3O_8 의 피크들은 750°C부터 감소하여 1000°C에서는 완전히 사라진다. Fig. 1의 상태도에서 U_3O_8 상 영역(α, β, γ 로 표기)의 우측 상경계는 직선적으로 나타내져 있는데, 그러나 Fig. 4의 회절패턴 변화는 이 우측의 상경계가 직선적이지 아니며, 고온에서 고용영역이 다소 넓어지는 것을 뜻한다.

(2) Doped- UO_2 시료

Fig.5는 Ta_2O_5 를 소결조제로 사용한 $UO_2-0.3wt\%Ta_2O_5$ 와 $UO_2-5wt\%CeO_2-0.1wt\%Ta_2O_5$ 시료의 온도에 따른 회절패턴의 변화이다. 온

도에 따라 격자상수가 증가됨을 알 수 있다. 회절 패턴은 UO_2 의 회절패턴과 같으며, 두 시료간의 회절패턴상의 변화는 차이는 관찰되지 않는다. Fig. 6는 Li_2O 를 첨가제로 한 $\text{UO}_2\text{-0.05wt\%Li}_2\text{O}$ 와 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Li}_2\text{O}_5$ 시료의 온도에 따른 회절패턴의 변화이다. 두 회절 패턴도 UO_2 의 회절패턴과 같으며, 두 시료간의 회절패턴상의 변화는 차이는 관찰되지 않는다.

2. Rietveld 정밀화 분석

(1) Undoped- UO_2 계 시료

Table 2는 $\text{UO}_{2.18}$ 시료의 상온 데이터를 U_4O_9 단일상(I-43d)과 $\text{U}_4\text{O}_9 + \text{UO}_2$ 의 혼합상(I-43d + Fm-3m)으로 분석한 결과를 나타낸다. 단일상(I-43d)으로 분석한 경우는 혼합상의 경우보다 신뢰도 'R' 값이 현저하게 높음을 볼 수 있다. 따라서 $\text{UO}_{2.18}$ 은 두 상이 혼합되었음을 명확히 알 수 있었다. $\text{UO}_{2.18}$ 의 주상은 U_4O_9 으로서 U_4O_9 은 기존 문헌의 공간군 I-43d으로 정밀화되었다. 그러나 기존의 문헌에서 보고된 바와같은 $v - \beta - a$ 상으로의 상전이, 특히 상온에서 능면체(rhombohedral phase)로의 상전이^{7,12)}에 따른 회절 피크들의 분리현상은 중성자 회절 패턴상에서 관찰되지 않았다. 기존에 보고된 능면체로의 상전이 현상은 Table 2와 Fig. 2에서와 같은 상분리 현상과 관련이 있는 것으로 사료된다. 각 결정구조 모델들의 원자의 위치(atomic parameters)는 1999년 하나로 활용보고서의 $\text{UO}_{2.2}$ 시료의 결과와 유사하다.

Table 3은 Rietveld 정밀화에 의해 구한 $\text{UO}_{2+x}(x=0.18)$ 시료의 온도에 따른 격자 상수의 변화이다. Fig. 7과 8은 $\text{O/U} = 2.18$ 와 2.2인 시료의 고온 중성자회절 데이터를 Rietveld 정밀화분석을 통해 재료 내에 공존하는 상분율, 즉 U_4O_9 와 UO_{2+x} 의 구성 분율을 계산한 값을 나타내었다. 그림에서 점선은 상태도로부터 구성상분율 변화이다. 계산한 값이다. 온도가 증가할수록 U_4O_9 상이 감소하며, 1000에서는 UO_{2+x} 단일 상으로 변화함을 알 수 있다. 이 두 그림에서 중성자회절분석에 의해 얻어진 상분율 변화와 상태도로부터

터 계산한 결과의 값들은 대체로 그 변화 경향이 일치하나 부분적으로 차이를 나타내었다. Fig. 7($UO_{2.18}$)의 경우 상온과 $300^{\circ}C$ 에서의 회절데이터 분석결과와 상태도로부터 유추한 값이 일치하나 $500^{\circ}C$ 이상에서부터 차이가 나타난다. 온도 증가에 따라 U_4O_9 상의 분율이 상태도보다 낮은 온도에서부터 큰폭으로 감소하고, 또한 완전 단일상으로 변화하는 온도도 상태도보다 $100^{\circ}C$ 이상 낮게 나타났다. Fig. 8($UO_{2.2}$)의 경우 상온에서는 회절데이터 분석결과와 상태도로부터 유추한 값이 일치하나 $300^{\circ}C$ 이상에서부터 차이가 나타난다. 상태도의 경우 $600^{\circ}C$ 전후에서 U_4O_9 상이 급격히 감소하는 것으로 나타났고, 정밀화분석치의 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.

표4는 $1000^{\circ}C$ 에서 $UO_{2.18}$ 시료를 정밀화한 결과이다. $UO_{2.18}$ 는 $1000^{\circ}C$ 에 UO_{2+x} 단일상이 되고, 이 때 결정구조(결합구조)는 $UO_{2.14}(UO_{2+x})$ 와 유사할 것으로 판단된다. $UO_{2.18}$ 의 경우 MO(O_1)이 부분적으로 비워져 있고, 격자간 자리인 MO' (O_2 , $\langle 110 \rangle$ 방향변위 자리)와 MO''(O_3 , $\langle 111 \rangle$ 방향 변위 자리)에 산소 격자간 자리가 채워져 있다. $UO_{2.18}$ 의 결합구조는 $UO_{2.2}$ 와(1999년 연구보고서) 같고 MO자리가 더 많이 비워져있고, MO'와 MO'' 위치의 여분 산소의 양이 더 증가한 구조이다. 산소의 격자위치(MO), MO'위치, MO''위치에 존재하는 원자의 개수는 표 4와 같고, 이값은 Matsui⁸⁾ 등이 제시한 바와 같은 (2:2:2) cluster 모델의 결과와 유사하다.

(2) Doped- UO_2 계 시료

Table 5는 Ta_2O_5 를 소결조제로 한 $UO_2-0.3wt\%Ta_2O_5$ 시료의 정밀화분석 결과로서 여분의 산소를 포함한 모델(Model II)과 여분의 산소가 없는 UO_2 구조(Model I)로 분석한 것을 비교하였다. 여분의 산소를 넣은 Model II의 'R'값이 낮음을 볼 수 있다. 여분의 산소는 Table 4의 결합구조와 달리 $1/2 \times x$ 위치(MO')에만 존재하였다. MO'=0.38의 크기로 매우 높은 값을 보인다.

다. U 원자의 thermal parameter가 음(-)의 값을 나타내었고, 이는 본 결정 구조모델에 있어 개선의 여지가 있음을 보여준다. Ta 양이 매우 작아 결정 구조 분석에는 고려하지 않았다. Fig. 9는 온도에 따른 격자상수의 변화로 직선적으로 감소하며, 상온부근에서 감소 경향이 줄어들음을 볼 수 있다. Table 6는 온도에 따른 여분산소(MO')의 occupancy 값의 변화를 나타내었다. 고온으로 갈수록 MO'의 값이 줄어들음을 볼 수 있다. Fig. 10은 $UO_2-5wt\%CeO_2-0.1wt\%Ta_2O_5$ 시료의 온도에 따른 격자상수의 변화이다. CeO_2 가 첨가됨으로써 격자상수가 약 0.003\AA 감소하였으나, 열팽창계수 $\alpha = 1.14 \times 10^{-5}/^{\circ}C$ 는 NDUT 시료($\alpha = 1.03 \times 10^{-5}/^{\circ}C$)보다 큰 값을 보였다.

Table 7은 $UO_2-5wt\%CeO_2-0.1wt\%Ta_2O_5$ 를 여분의 산소를 포함시킨 모델(Model II)과 여분의 산소가 없는 UO_2 구조(Model I)로 분석한 것을 비교하였다. 여분의 산소를 넣은 Model I과 II의 'R'값 차이는 NDUT만큼 크지 않으나 포함시킨 것의 R값이 더 낮은 것을 볼 수 있다. 여분의 산소는 Table 4의 결합구조와 달리 $1/2 \times x$ 위치(MO')에만 존재하였다. MO'=0.14의 크기로 높은 값을 보인다. Table 8의 온도변화에 따른 MO'과 MO'' 산소량의 변화가 나타내었다. MO'의 값은 고온에서도 큰 변화가 없었고, MO''가 $1000^{\circ}C$ 에서 존재하는 것으로 나타났다.

Fig. 11 (a),(b)는 NDUT($UO_2-5wt\%CeO_2-0.1wt\%Ta_2O_5$) 시료의 결정구조를 보여준다. 상온에서는 MO' (<110> 방향 변위 자리) 산소를 검고 작은 원으로 나타냈다. $1000^{\circ}C$ 에서는 MO' (<110> 방향 변위 자리)와 MO'' (<111> 방향 변위 자리, 작고 흰 모양)이 같이 존재하는 구조를 나타냈다.

Table 9는 Li_2O 를 첨가제로 한 $UO_2-0.05wt\%Li_2O$ (NDUL)의 결정구조 정밀화 결과이다. 여분의 산소를 넣은 Model II의 'R'값이 낮음을 볼 수 있다. 여분의 산소는 Ta_2O_5 가 첨가된 NDUT와 NDUT시료에서와 같이 $1/2 \times x$ 위치(MO')에만 존재하였다. MO = 1.76로 자리가 일부 비워져 있고, MO' = 0.33의 크기로 매우 높은 값을 보인다. U 원자의 thermal parameter가 음(-)의 값을 나타내었고, 이는 본 결정구조모델에 개선의 여지가 있음을 보여준다. Li 양이 매우 작아 결정구조 분석에는 고려하지 않았다. Fig. 15는 온도

에 따른 격자상수의 변화로 직선적으로 감소하며, 상온부근에서 감소 경향이 줄어들음을 볼 수 있다. Fig. 13은 온도에 따른 여분산소(MO')의 occupancy 값의 변화를 나타내었다 고온으로 갈수록 MO가 줄고, MO'과 MO''의 값은 고온에서 일정한 수준을 유지함을 보여 준다. Fig. 15은 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Li}_2\text{O}_5$ 시료의 온도에 따른 격자상수의 변화이다. CeO_2 가 첨가됨으로써 격자상수가 약 0.003\AA 감소하였으나, 열팽창계수 $\alpha = 1.14 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 는 NDUL 시료($\alpha = 1.04 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$)보다 큰 값을 보였다. 이러한 경향은 NDUCT와 NDUT에도 동일하게 나타났다.

Table 10은 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Li}_2\text{O}$ (NDUCL)의 상온구조를 여분의 산소를 포함시키지 않은 UO_2 구조모델 결과이고, 여분의 산소는 존재하지 않은 것으로 분석되었다. Table 11은 $\text{UO}_2\text{-5wt\%CeO}_2\text{-0.1wt\%Li}_2\text{O}$ (NDUCL)의 1000°C 에서의 분석결과로 MO가 일부 비어져 있고, MO'과 MO''가 소량(각각 0.09) 있는 것으로 분석되었다. Fig. 14에 온도변화에 따른 MO, MO'과 MO''값의 변화를 나타내었다. MO'는 250°C 까지 존재하지 않고 500°C 부터 온도가 증가할수록 증가하였다. MO''는 1000°C 에서 관찰되었다.

Fig. 16 (a),(b)는 NDUL($\text{UO}_2\text{-0.05wt\%Li}_2\text{O}$) 시료의 상온과 750°C 에서의 결정구조를 보여준다. 상온에서는 MO' (<110> 방향 변위 자리) 산소를 검고 작은 원으로 나타냈다. 750°C 에서는 MO' (<110> 방향 변위 자리)와 MO'' (<111> 방향 변위 자리, 작고 흰 모양)이 같이 존재하는 구조를 나타냈다. MO''의 변위 거리가 NDUCT보다 큰 것을 알 수 있다.

4절 결론

1. stoichiometric U_4O_9 보다 O/U비가 0.02 많은 $UO_{2.27}$ 시료는 상온~500에서는 U_4O_9 상과 U_3O_8 상이 나타나나, 750°이상에서 U_3O_8 상이 감소하여 1000에서는 완전히 사라진다. 상태도에서 직선적으로 나타내진 U_4O_9 상 영역의 우측 상경계는 고온에서 직선적이 아님이 확인되었다.

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. 1000에서는 U_4O_9 초격자 회절선이 모두 사라지고 UO_{2+x} 상으로 변화하였다.

3. 중성자회절분석에 의해 얻어진 상분율 변화는 상태도와 대체로 그 변화 경향이 일치하나 부분적으로 차이를 나타내었다. $UO_{2.18}$ 조성에서는 500°C 이상부터 U_4O_9 상의 분율이 상태도에서 예상되는 값보다 급격히 감소하였고, 완전 단일상으로 변화하는 온도도 상태도보다 100°C이상 낮게 나타났다. $UO_{2.2}$ 는 상온을 제외한 전영역에 상태도와 약 20% 전후의 상분율 차이를 나타내었다. 1000°C에서 정밀화 분석에서는 U_4O_9 상이 잔류하지 않았으나 상태도 상에서는 약 13%의 U_4O_9 가 잔류하는 것으로 나타나 큰 차이를 보였다.

4. CeO_2 가 첨가됨으로써 격자상수가 약 0.003Å 감소하였다. 열팽창계수 $\alpha = 1.14 \times 10^{-5}/^{\circ}C$ 는 CeO_2 가 첨가되지 않은 시료 NDUL과 NDUT시료($\alpha = 1.04 \times 10^{-5}/^{\circ}C$)보다 큰 값을 나타냈다.

5. Ta_2O_5 첨가된 NDUT와 NDUCT에서는 MO'가 주로 관찰되었다. MO 자리는 완전히 채워져 있었다. NDUCT에서 MO'는 0.14로 일정하였고, NDUT에서는 고온으로 갈수록 MO'가 감소하여 1000°C에서는 관찰되지 않았다.

6. Li_2O 가 첨가된 $UO_2-0.05wt\%Li_2O(NDUL)$ 에서는 MO'와 MO''가 모두 관찰되고, MO자리도 일부 비워져 있었다. 반면 NDUCI에서는 저온에서는 MO'와 MO''가 관찰되지 않았고, 고온으로 갈수록 MO'와 MO''가 소량 존재하는 것으로 관찰되었다.

7. Ta_2O_5 나 Li_2O 가 첨가된 시료들은 UO_2 나 UO_2-CeO_2 계 재료보다 MO, MO', MO'' 자리의 결합이 유발되는 것으로 나타났다. 이런 결합의 발생이 재료의 소결성 향상과 연관이 있을 것으로 판단된다.

8. Ta_2O_5 나 Li_2O 가 첨가된 시료에 대한 결정구조 분석에 의해 얻어진 산소량 결과와 다른 방법으로 분석한 산소량값을 비교 분석해서 결정구조 분석 자료를 보완할 필요성이 있다.

제 4장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

연구개발목표	연구개발 내용 및 범위	과제 평가 기준
<p>UO_{2+x}, (U, Ce)O₂에서 중성자 회절분석을 통한 UO₂-U₄O₉ 상태도 분석</p>	<ul style="list-style-type: none"> - UO_{2.13}, UO_{2.16}, UO_{2.23} 3개 조성 제조 실험 - 3개시료의 고온실험 및 결정구조 정밀화 분석 - dopant 선정 및 1개시료 제조 및 고온실험 정밀화분석 - UO₂-U₄O₉ 상태도와 비교 분석 	<ul style="list-style-type: none"> - 3개의 UO_{2+x} 조성재료의 고온 결정구조 분석 - (U,Ce)O₂에서 dopant 첨가한 1개조성의 고온 결정 구조분석 - UO₂-U₄O₉ 상태도와 비교 분석결과

본 과제의 연구목표는 상기의 표와 같이 (1) UO_{2+x}재료의 고온 결정구조 분석과 이 정밀화분석결과를 상태도와 비교 분석하고, (2)소결조제가 첨가된 시료들에 대한 결정 및 결함구조를 분석함으로써 소결조제들의 역할을 결정 구조적 측면에서 분석하고자 하는 것이다.

본 연구과제에서 당초 계획했던 목표대로 모든 시료(UO_{2+x}계의 경우 조성을 일부 변경하였음)들에 대한 연구분석을 완료하였고, 일부 소결조제의 양을 증가시킨 시료에 대해서는 4월말경 중성자회절 실험을 계획하고 있다. 현재까지 중성자 회절 및 Rietveld 정밀화를 이용하여

(1) UO_{2+x}(x=0.18, 0.2, 0.27)에서 온도에 따른 상변화 및 결정구조 분석을 완료하고 이를 U-O상태도와 비교하였다.

(2) 소결조제로서 Li₂O와 Ta₂O₅가 첨가된 다음의 4조성에대한 고온 결정구조 및 결함구조를 분석하였다.

- UO₂-5wt%CeO₂-0.1wt%Li₂O(NDUCL)
- UO₂-0.05wt%Li₂O(NDUL)
- UO₂-5wt%CeO₂-0.1wt%Ta₂O₅ (NDUCL)
- UO₂-0.3wt%Ta₂O₅ (NDUT)

본 연구의 대외적 기여는 첫째, 핵연료로 사용되고 있는 UO_2 계 소결체의 고온결정구조 분석을 통해 핵연료 소결체의 가공 기술개발 및 로내에서의 거동 예측에 기여를 할 것이다. 둘째, UO_2 및 UO_2-CeO_2 시료에 Li_2O , Ta_2O_5 같은 소결조제에 의한 소결성 증대의 원인을 결정구조적 측면에서 분석함으로써 UO_2 계 핵연료 제조 공정 상에서 UO_2 소결체의 열적 및 구조적 거동의 이해에 기여할 것이다.

제 5장 연구개발 결과의 활용계획

핵연료 재료의 결정구조에 대한 정보를 축적함으로써 핵연료의 제조 및 핵연료의 노내거동을 이해하는데 도움이 되며, 실제 핵발전시 원자로내의 핵연료 거동을 예측, 조절할 수 있는 토대가 마련될 것이다. 이를 토대로 핵연료의 수명연장 및 핵적특성을 개선할 수 있음은 물론, 새로운 핵연료개발을 위한 기초 연구자료로 활용될 수 있을 것이다.

제6장 참고문헌

- [1] R.J. Beals et al., *J. of Am. Ceram. Soc.*, 48(1965)271
- [2] R.Guldner et al., *JNM* 178(1991)152
- [3] J. Williams et al., *JNM* 1(1959)28
- [4] HJ. Matzke, *JNM* 20(1966)328
- [5] J.B. Ainscough et al., *JNM* 52(1974)191
- [6] Y. Harada, *JNM* 238(1996)237
- [7] K.C. Radford et al., *JNM* 116(1983)305
- [8] H.S. Kim et al., *J. of Kor. Nucl. Soc.*, 28(1996)458
- [9] H.R. Hoekstra et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32(1970)3237
- [10] J.F. Babelot et al., *J. Nucl. Mater.*, 137(1986)144
- [11] B.T.M. Willis, *Acta. Cryst.*, A34(1978)88
- [12] A.D. Murray and B. T. M. Willis, *J. Solid State Chem.*, 84(1990)52
- [13] D.J.M. Bevan et al., *J. Solid State Chem.*, 61(1986)1
- [14] C.R.A. Catlow, in *Nonstoichiometric oxides*, Chap2,
Ed. by O. T. Sorenson, Academic press(1981)
- [15] M.T. Hutchings, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*(1987)1083
- ✓ [16] T.Matsui and K. Naito, *J. Nucl. Mater.*, 56(1975)327
- [17] P.B. Belbeoch, *C.P. Perio. Acta Crystallogr.* 14(1961) 837
- [18] H.R. Hoeksta, S. Siegel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 18(1961) 154
- [19] K. Naito, *J. Nucl. Mat.* 51(1974) 126
- [20] B.Belbeoch, J.C. Boivineau, P. Perio, *J. Phys. Chem. Solids*
28(1967) 1267
- [21] B.T.M. Willis, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 83(1987) 1073
- [22] T.G. Stratton, H.L. Tuller, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 83
(1987) 1143

- [23] D.I.R. Norris, P. Kay, J. Nucl. Mat. 116(1983) 184
- [24] M. T. Hutchings, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2(1987)1083
- [25] T. Matsui and K. Naito, J. Nucl. Mater., 56(1975)327
- [26] 김시형 외, 한국원자력학회, 98 춘계학술대회, (1998)186
- [27] 김시형 외, 한국원자력학회, 2000 춘계학술대회, 2000

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

Element	Content(x10 ⁻⁶ /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 2. Refinement results of UO_{2.18}

	single phase (I-43d)	two phases(I-43d + Fm3m)
'R'	R _p =9.25 R _{wp} =12.8 x ² =6.78 R _f =9.30 R _i =12.3	R _p =5.89 R _{wp} =7.49 x ² =2.18 R _f =10.6 R _b =9.29 (phase 1) R _f =2.60 R _b =4.12 (phase 2)
Lattice constant, A	21.8002(4)	21.7928(9) (I-43d) 5.4729(3) (Fm3m)

Table 3. Lattice parameter change of $\text{UO}_{2.18}$ with temperature.

Temp. °C		RT	250	500	750	1000
Lattice	Fm3m	5.4729(3)	5.4797(2)	5.4906(4)	5.4945(16)	5.5174(2)
Const. Å	I-43d	21.7928(10)	21.8071(7)	21.8726(11)	21.9285(15)	-

Table 4. Refinement result of $\text{UO}_{2.18}$ at 1000°C.

atom	x	y	z	occup.	Biso
U	0.0000	0.0000	0.0000	0.021	1.791(11)
01	0.2500	0.2500	0.2500	0.027	1.893(10)
02	0.5000	0.4043(47)	0.4043(47)	0.008(0)	2.65(99)
03	0.3386(52)	0.3386(52)	0.3386(52)	0.011(0)	2.82(99)
Fm-3m, a = b = c = 5.5174(3)Å					
$R_p=6.45$, $R_{wp}=8.72$, $R_b=2.31$, $R_f=2.10$					
UO _{Mo} O _{Mo} O _{Mo}					
MO = 1.29, MO' = 0.38, MO'' = 0.52					

Table 5. Refinement results of NDUT at room temperature.

	Model I					Model II				
	x	y	z	B	occup.	x	y	z	B	occup.
U	0	0	0	-0.97(5)	0.02(-)	0	0	0	-1.0	0.021(-)
O ₁	1/4	1/4	1/4	0.74(0)	0.042(0)	1/4	1/4	1/4	0.73	0.042(0)
O ₂	-	-	-	-	-	1/2	0.308(3)	0.308(3)	0.73(0)	0.008(0)
'R'	Rp=10.5 Rwp=14.0 $\chi^2=4.45$ Rb =11.4 Rf =8.91					R=9.85 Rwp =13.4 $\chi^2=4.07$ Rb =9.81 Rf =8.93				

Table 6. Variation of the occupancy of oxygen sites with temperature of NDUT.

Temp. °C	RT	250	500	750	1000
O ₁	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042
O ₂	0.008	0.007	0.004	0.001	0

O₂(xyz) : 1/2 0.308 0.308

Table 7. Refinement results of NDUCT at room temperature .

	Model I					Model II				
	x	y	z	B	occup.	x	y	z	B	occup.
U/Ce	0	0	0	0.23(4)	0.019/0.002	0	0	0	0.19(4)	0.019/0.002
O ₁	1/4	1/4	1/4	0.53(4)	0.042(-)	1/4	1/4	1/4	0.62(6)	0.042(-)
O ₂	-	-	-	-	-	1/2	0.3309(73)	0.3309(73)	0.54(0)	0.003(0)
O ₃	-	-	-	-	-	0.697(29)	0.697(29)	0.697(29)	1.44(0)	0(-)
'R'	Rp=8.20 Rwp=11.1 $\chi^2=2.20$ Rb=4.87 Rf=2.76					R=7.91 Rwp =10.9 $\chi^2=2.12$ Rb=3.80 Rf=2.78				

Table 8. Variation of the occupancy of oxygen sites with temperature of NDUCT.

Temp. °C	RT	250	500	750	1000
O ₁	0.042(-)	0.042(-)	0.042(-)	0.042(-)	0.041(0)
O ₂	0.003(0)	0.003(0)	0.003(0)	0.002(0)	0.003(0)
O ₃	0	0	0	0	0.002(0)

O₂(xyz) : 1/2 0.330 0.330

O₃(xyz) : 0.697 0.697 0.697

Table 9. Refinement results of NDUL at RT.

	Model I					Model II				
	x	y	z	B	occup.	x	y	z	B	occup.
U	0	0	0	-1.01(1)	0.021(0)	0	0	0	-0.96(6)	0.021(-)
O ₁	1/4	1/4	1/4	0.72(0)	0.042(0)	1/4	1/4	1/4	0.67(0)	0.037(0)
O ₂	-	-	-	-	-	0.3484	0.3484	0.3484	0.61101	0(0)
O ₃	-	-	-	-	-	1/2	0.8125(38)	0.8125(38)	0.66(0)	0.007(0)
'R'	Rp =10.3 Rwp =13.7 X ² =3.99 Rb =9.46 Rf =8.35					R=8.78 Rwp =13.1 X ² =3.67 Rb =5.77 Rf =8.22				

Table 10. Refinement results of NDUCL at RT.

	x	y	z	B	occup.
U/Ce	0	0	0	0.17(4)	0.019/0.002
O ₁	1/4	1/4	1/4	0.39(4)	0.042
O ₂	-	-	-	-	-
O ₃	-	-	-	-	-
'R'	Rp=8.45 Rwp=11.9 x ² =2.29 Rb=5.06 Rf=2.66				

Table 11 Refinement results of NDUCL at 1000°C.

	Model I					Model II				
	x	y	z	B	occup.	x	y	z	B	occup.
U/Ce	0	0	0	1.03(4)	0.019/0.002	0	0	0	1.01(6)	0.019 0.002
O ₁	1/4	1/4	1/4	2.08(5)	0.042(0)	1/4	1/4	1/4	2.06(6)	0.041(-)
O ₂	-	-	-	-	-	1/2	0.322(11)	0.322(11)	1.34(0)	0.002(0)
O ₃	-	-	-	-	-	0.309(12)	0.309(12)	0.309(12)	1.34(0)	0.002(0)
'R'	Rp=7.22 Rwp=9.75 X ² =1.63 Rb=1.85 Rf=1.14					Rp=7.14 Rwp=9.67 X ² =1.61 Rb=1.15 Rf=0.893				

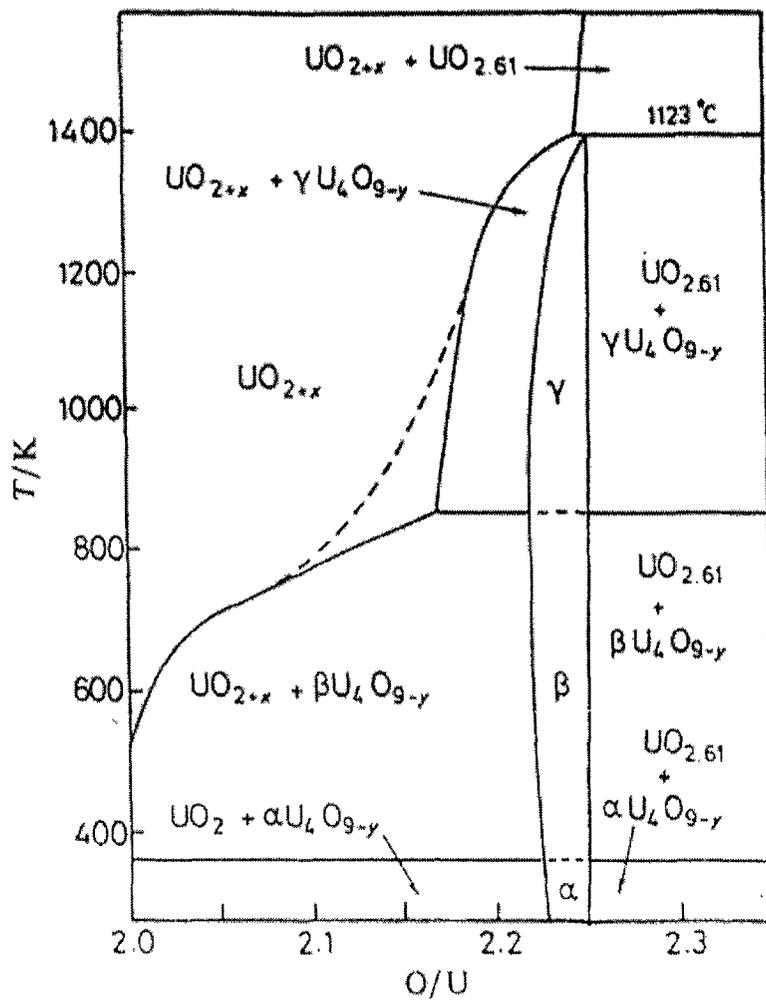


Fig 1. Portion of the uranium-oxygen phase diagram lying between O/U = 2.00 and 2.35.

UO_{2.18}

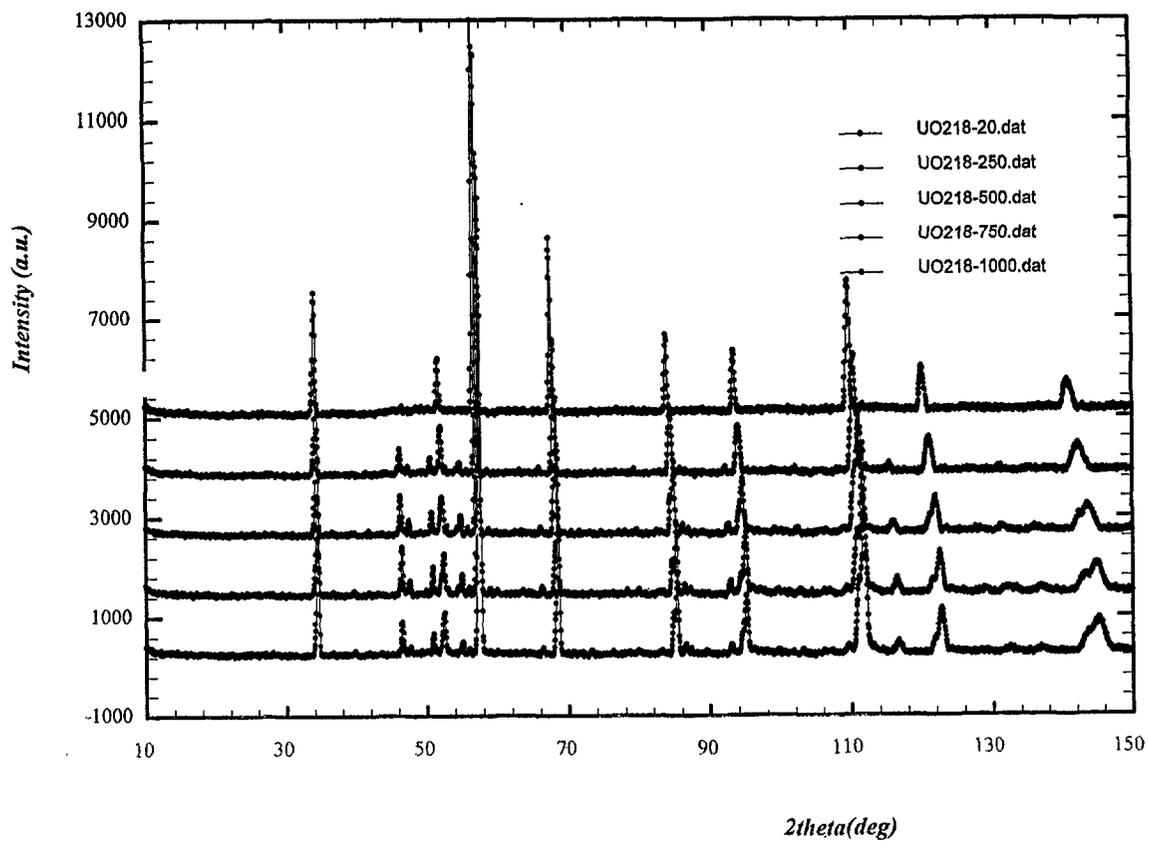


Fig. 2. Neutron diffraction patterns of UO_{2.18} with varying temperature.

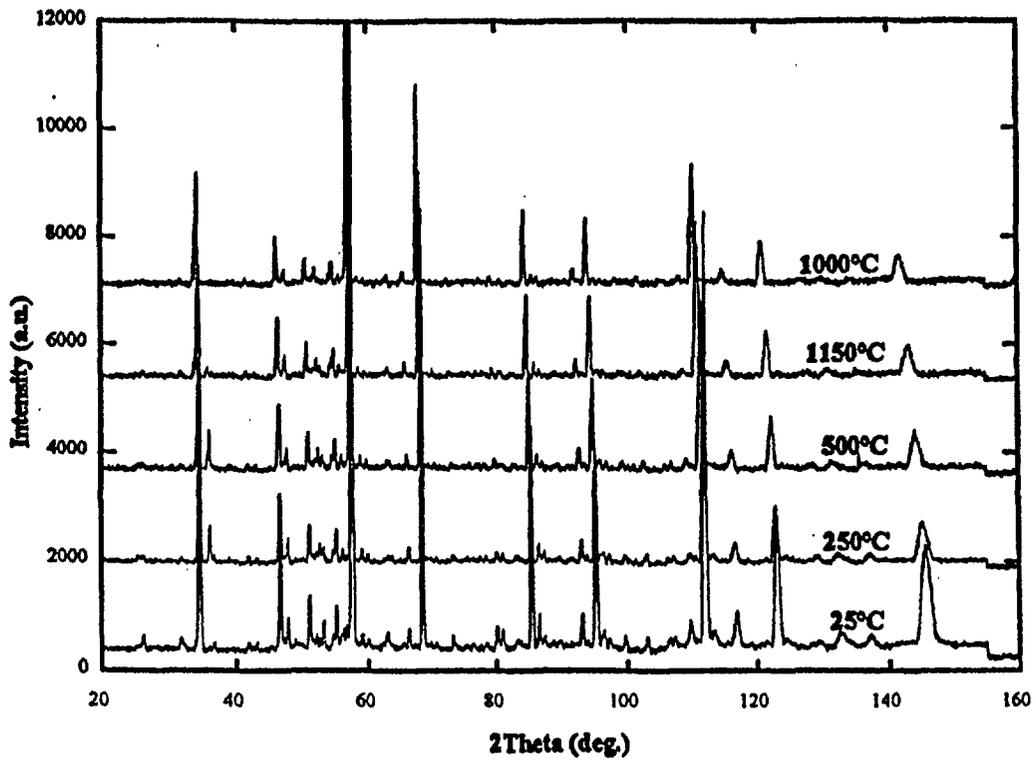


Fig. 3 Diffraction patterns of $\text{UO}_{2.26}$ with varying temperature.

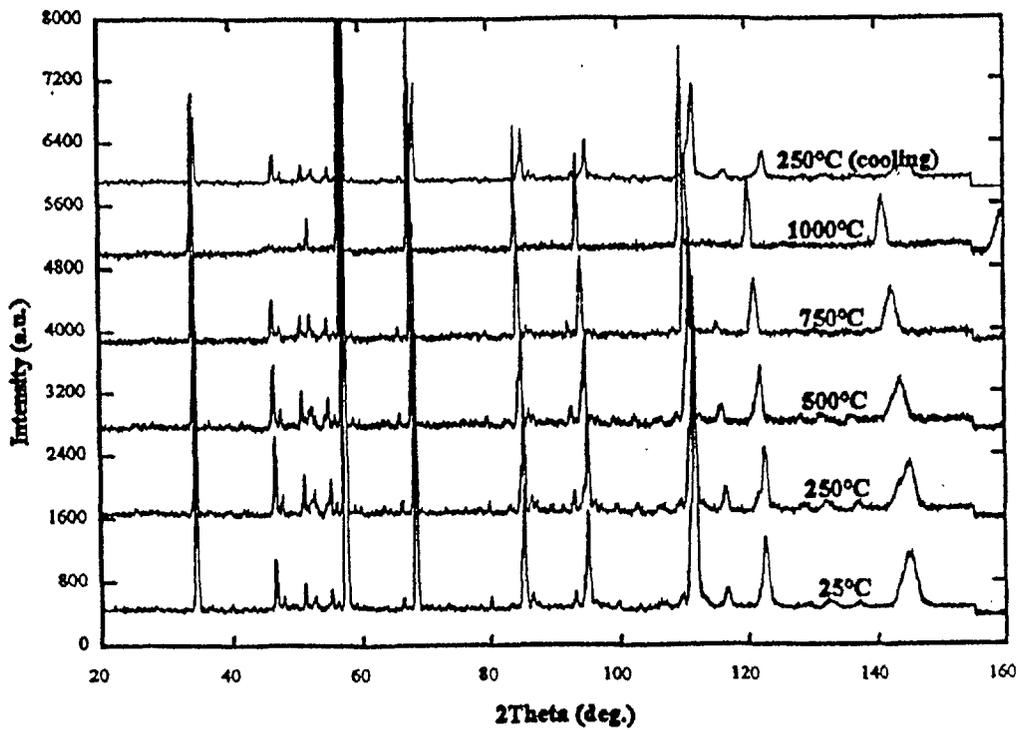


Fig. 4. Diffraction patterns of $\text{UO}_{2.2}$ with varying temperature.

UO₂-0.3wt%Ta₂O₅

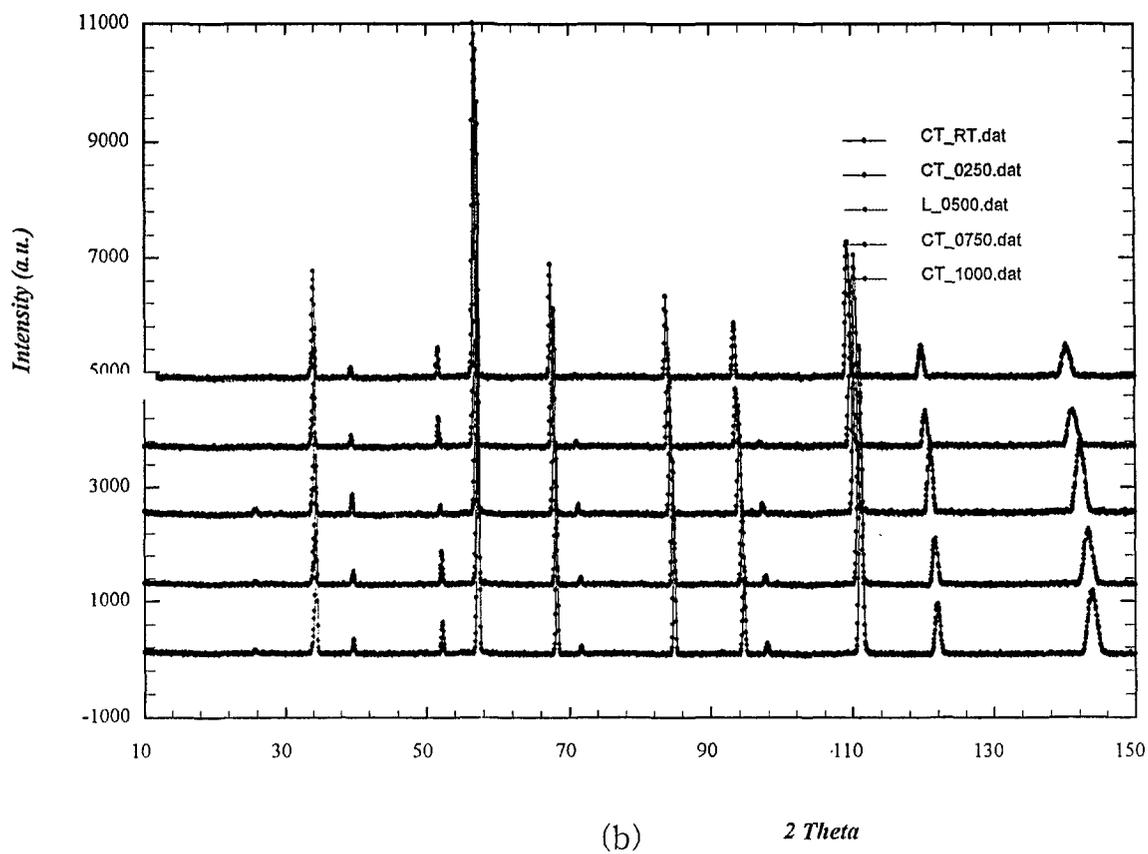
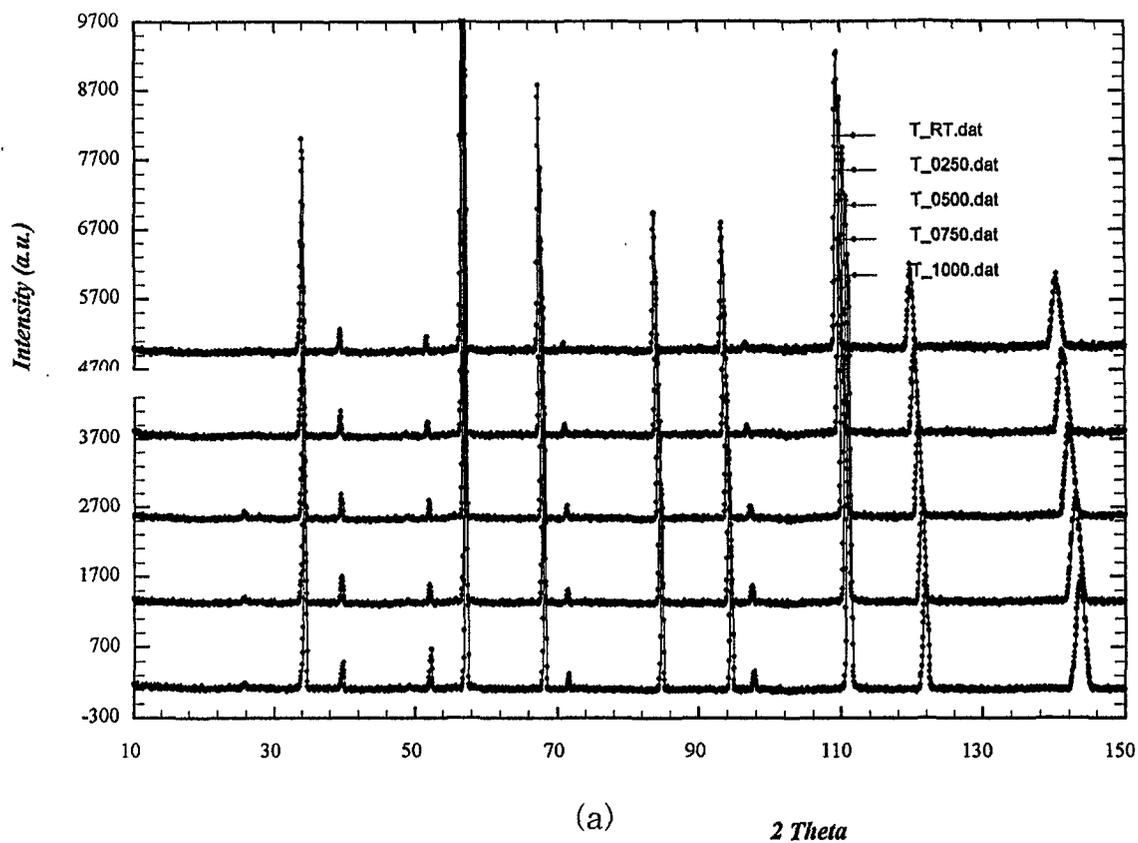


Fig. 5. Neutron diffraction patterns of NDUT(UO₂-0.3wt%Ta₂O₅) with varying temperature.

UO₂-0.05wt%Li₂O

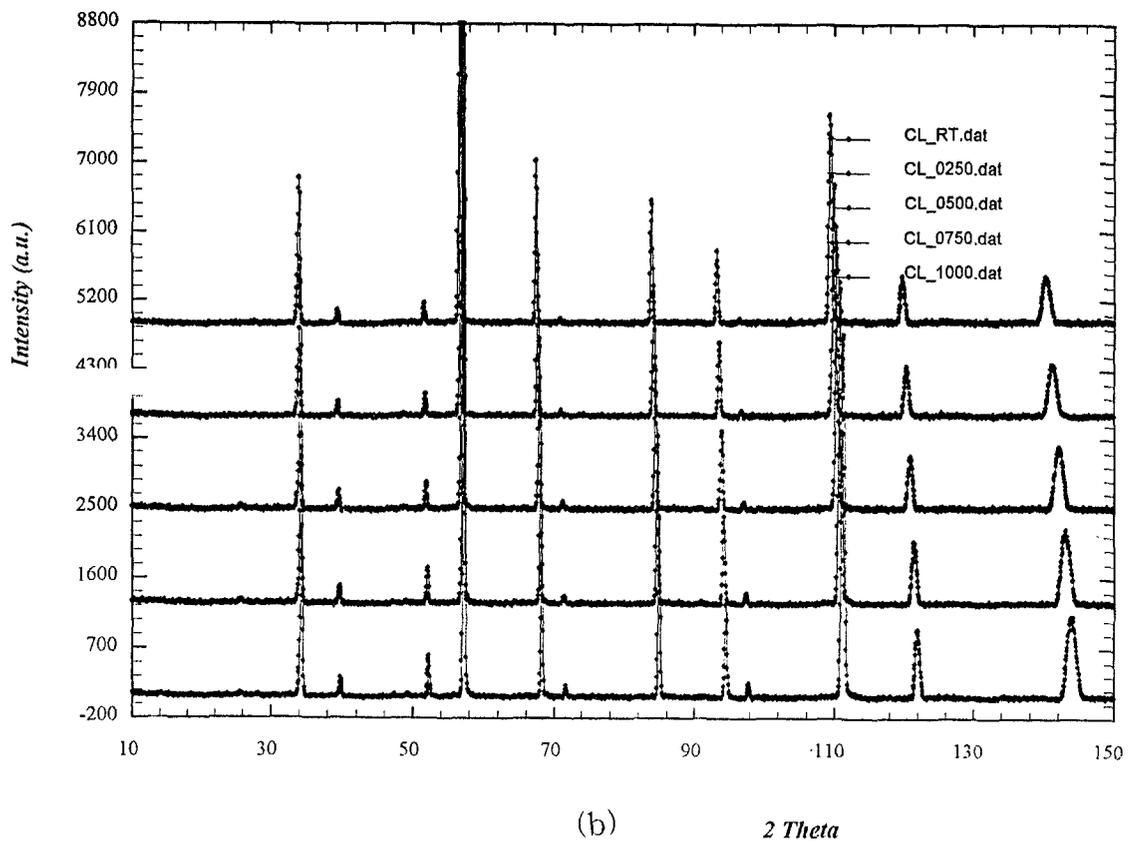
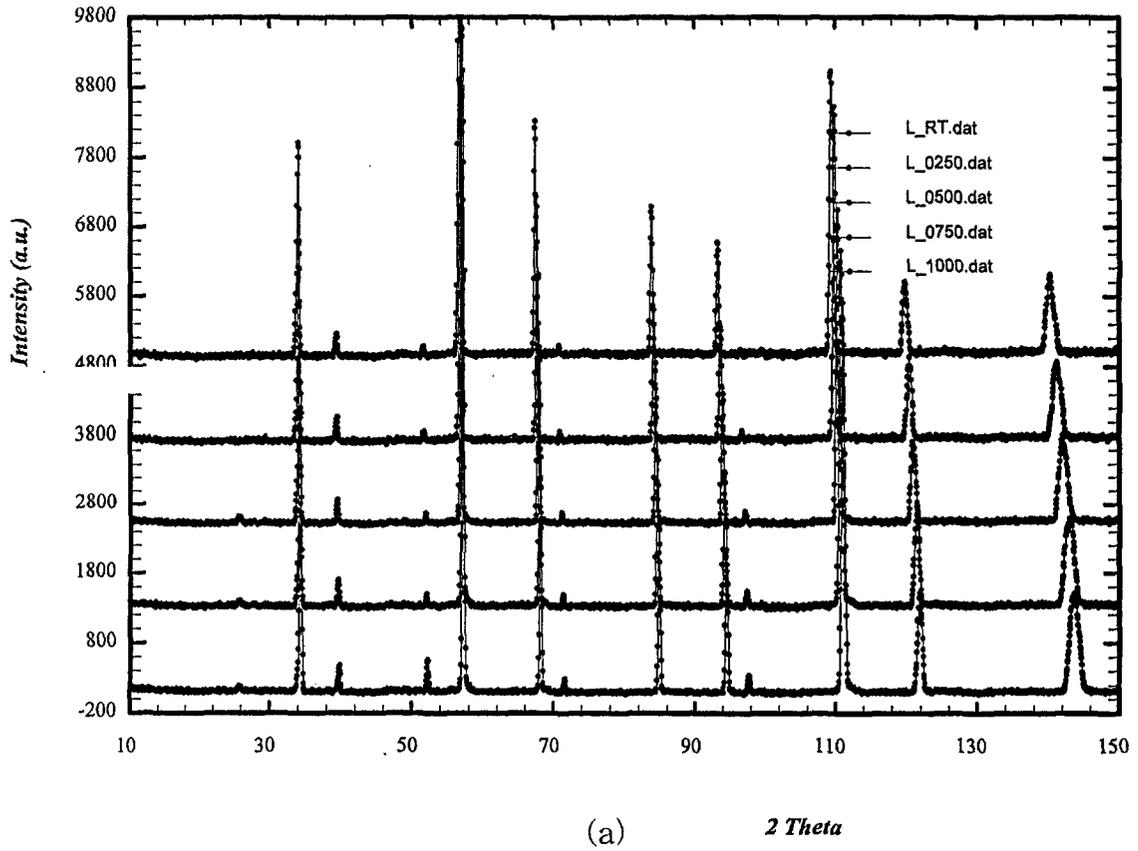


Fig. 6. Neutron diffraction patterns of NDUL(UO₂-0.05wt%Li₂O) with varying temperature.

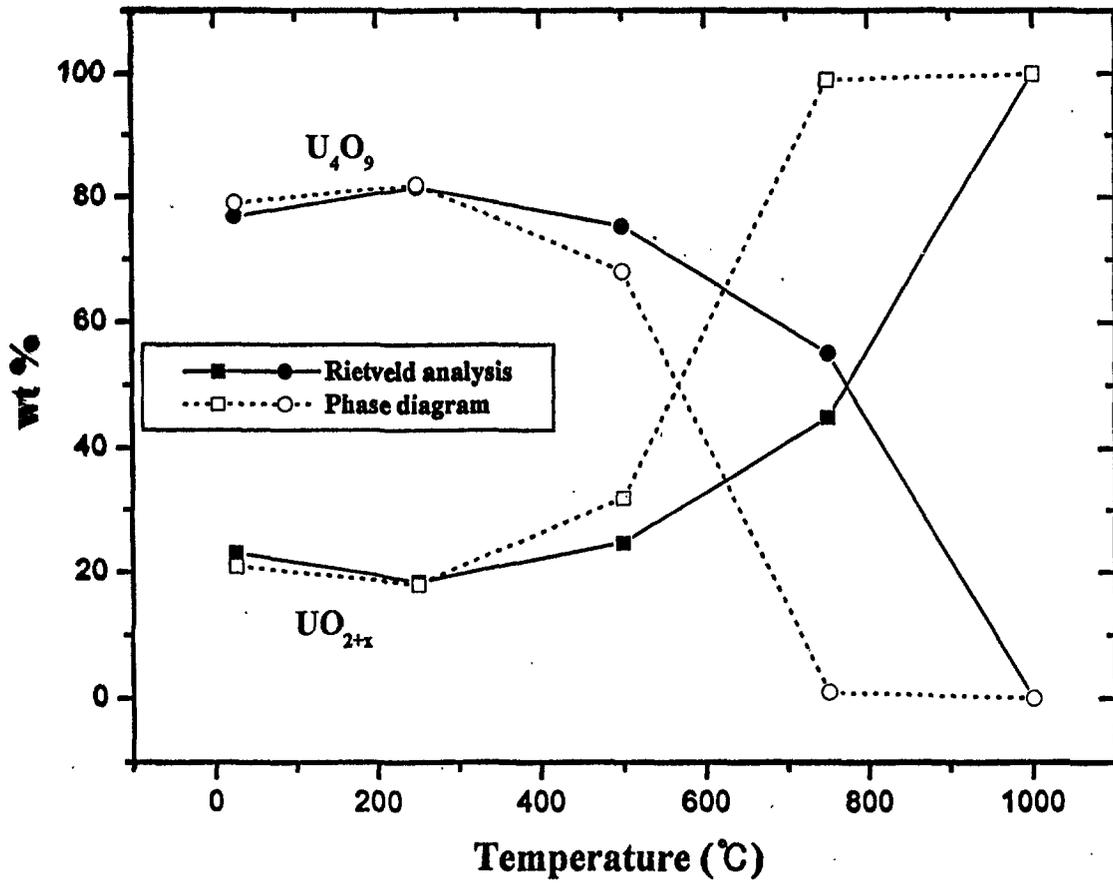


Fig. 7. Phase proportions of UO_{2+x} and U_4O_9 in the $UO_{2.18}$ specimens

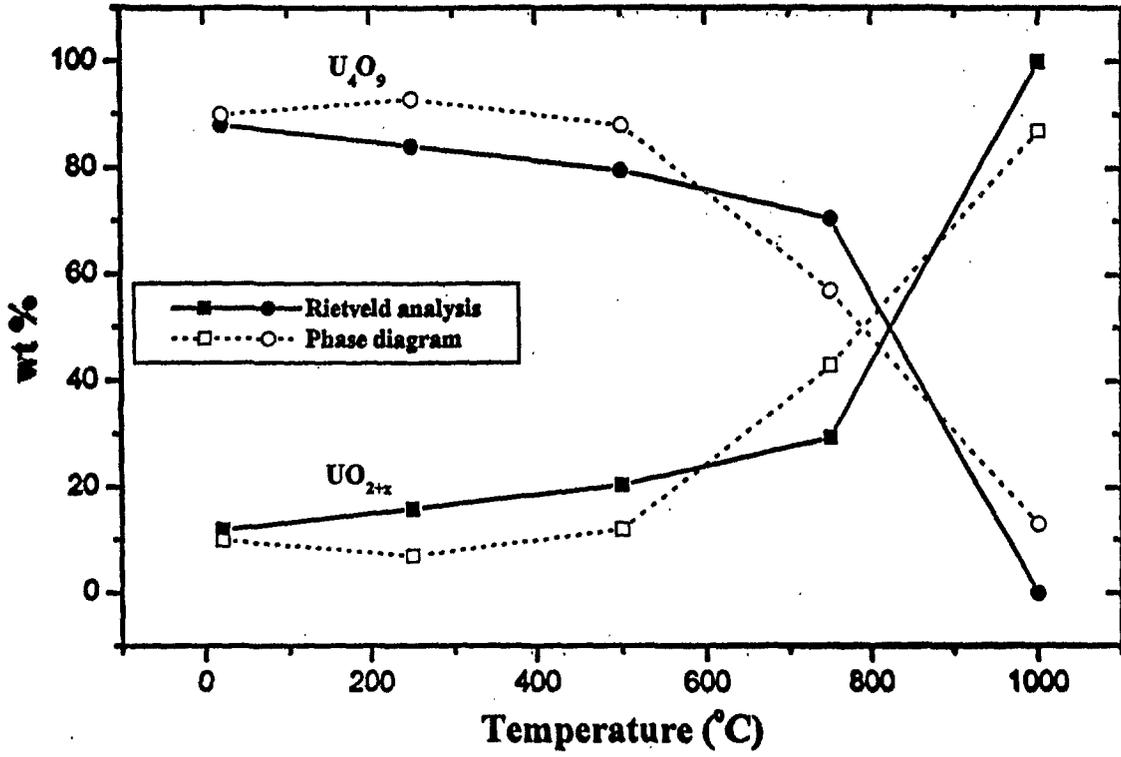


Fig. 8 . Phase proportions of UO_{2+x} and U_4O_9 in the $UO_{2.2}$ specimens

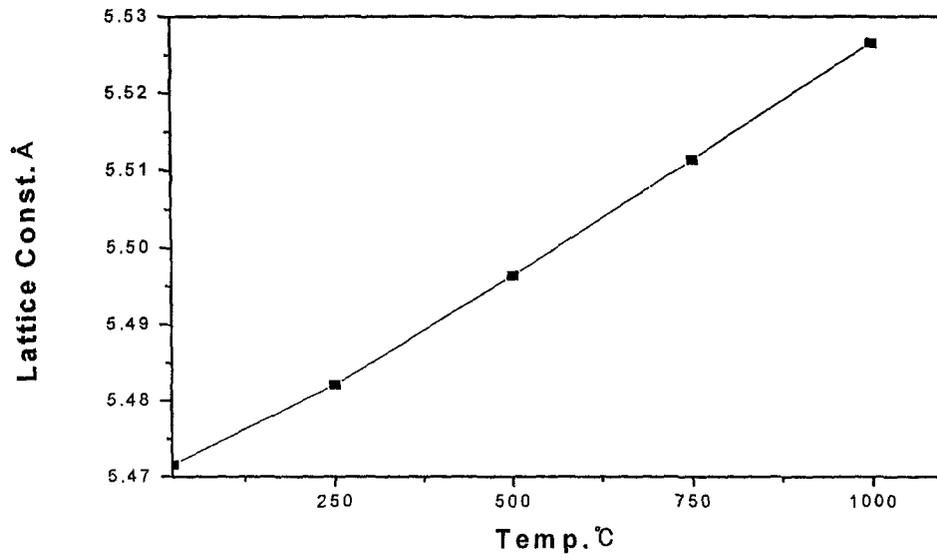


Fig. 9. Lattice parameter change with temperature(RT~1000°C) of NDUT(UO_2 -0.3wt% Ta_2O_5 / 98.5% theoretical density)

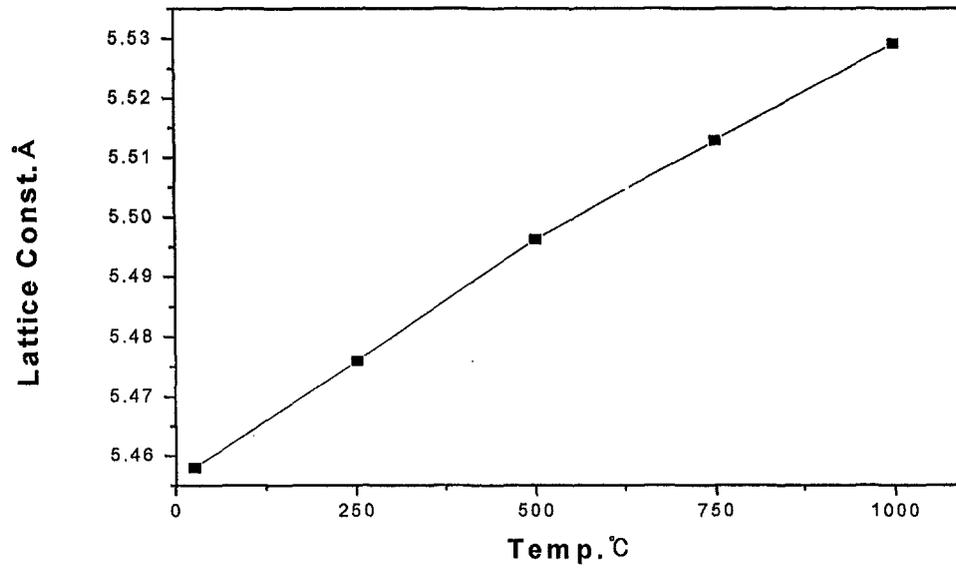
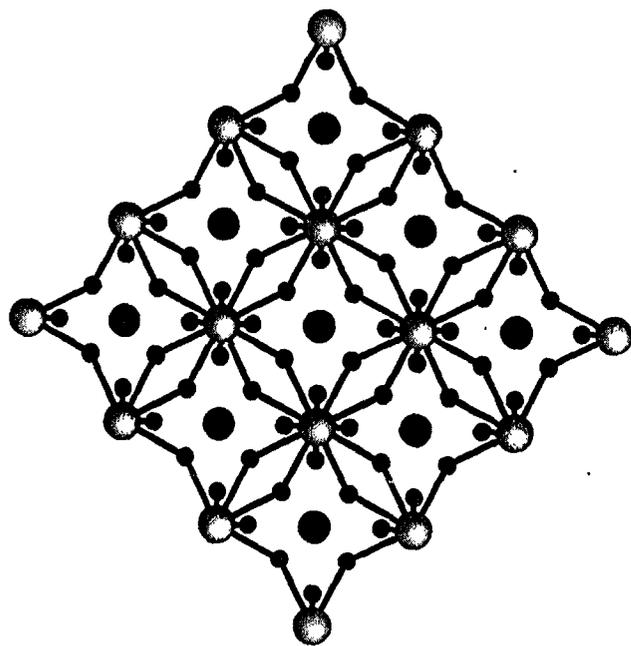
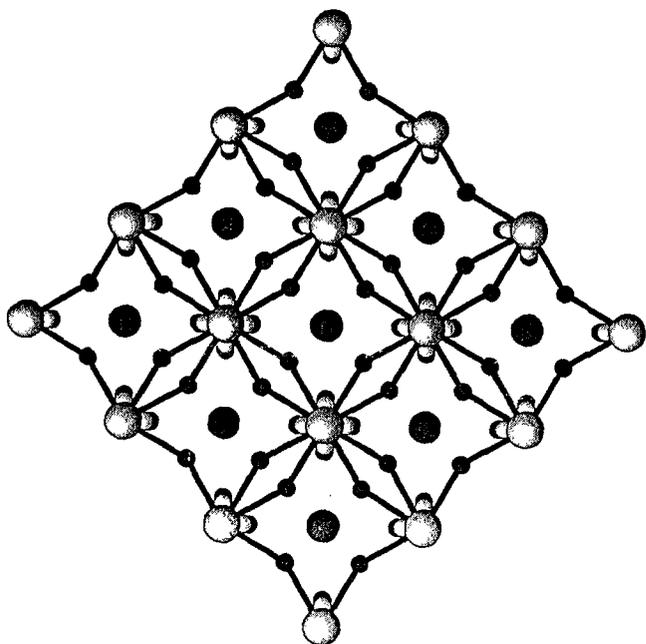


Fig. 10 Lattice parameter change of NDUCT(UO_2 -5wt% CeO_2 (0.076at% CeO_2) -0.1wt% Ta_2O_5 /97.7% theoretical density)



(a)



(b)

Fig. 11 Crystal structure of NDUCT(UO_2 -5wt% CeO_2 -0.1wt% Ta_2O_5) at (a) room temperature and (b) 750°C. (small filled circle : MO' $\langle 110 \rangle$ direction displacement, small white circle : MO'' $\langle 111 \rangle$ direction)

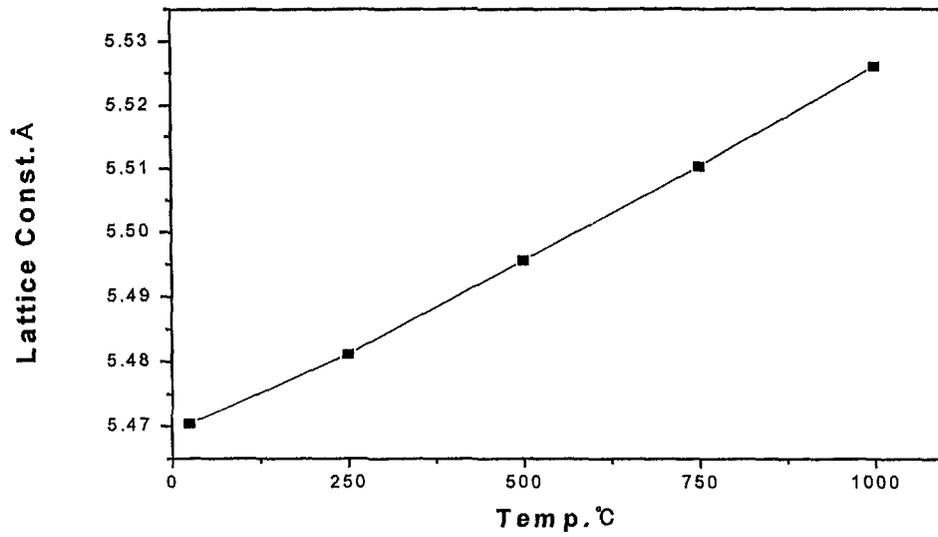


Fig. 12. Lattice parameter change of NDUL($\text{UO}_2\text{-}0.05\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$ / 98.4% theoretical density) with temperature.

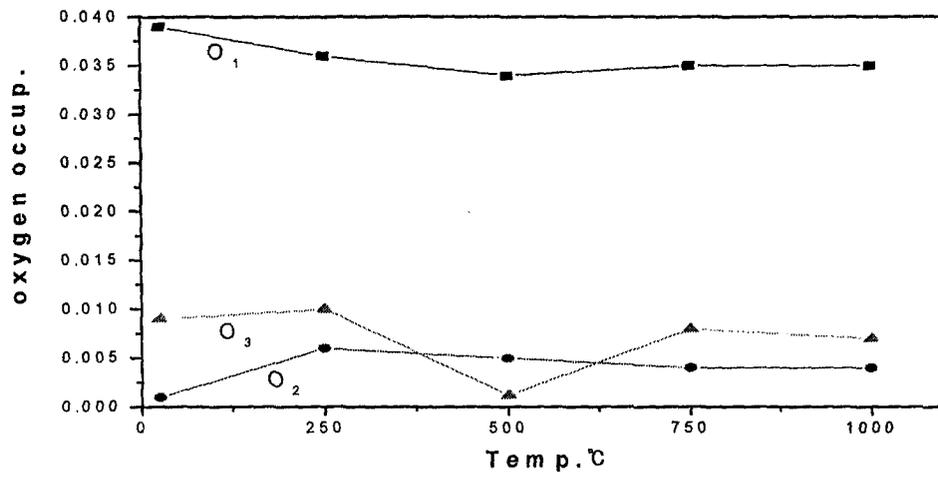


Fig. 13. Variation of the occupancy of oxygen sites with temperature of NDUL. [O₂(x y z) : 0.3148 0.3148 0.3148/
O₃(x y z) : 1/2 0.8106 0.8106]

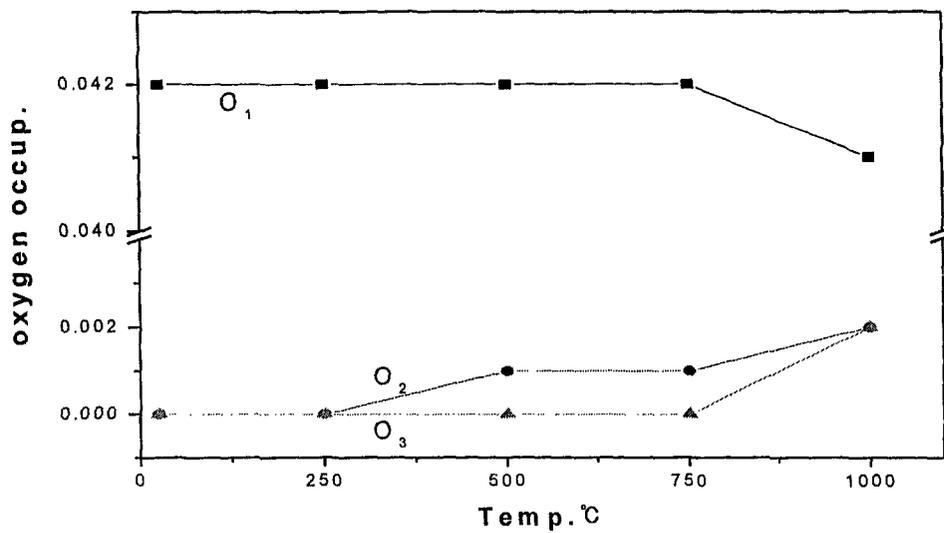


Fig. 14. Variation of the occupancy of oxygen sites of NDUCL with temperature

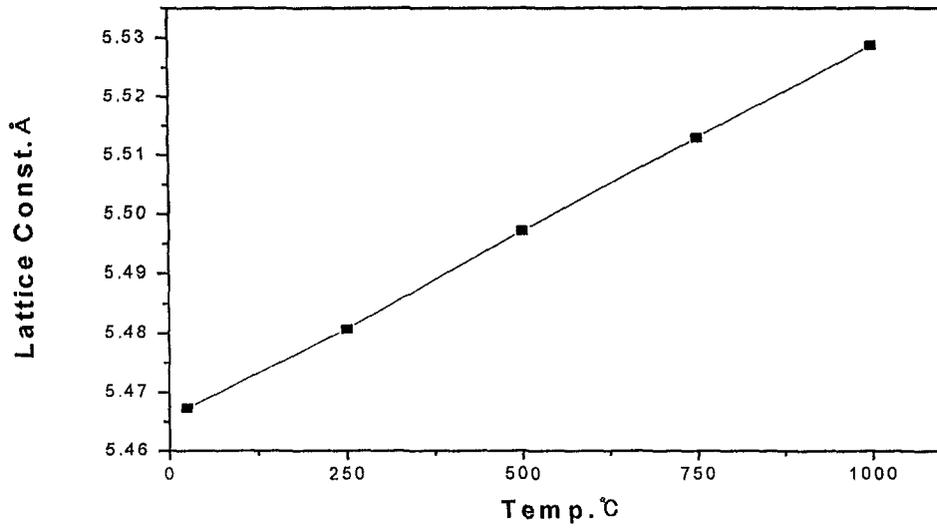
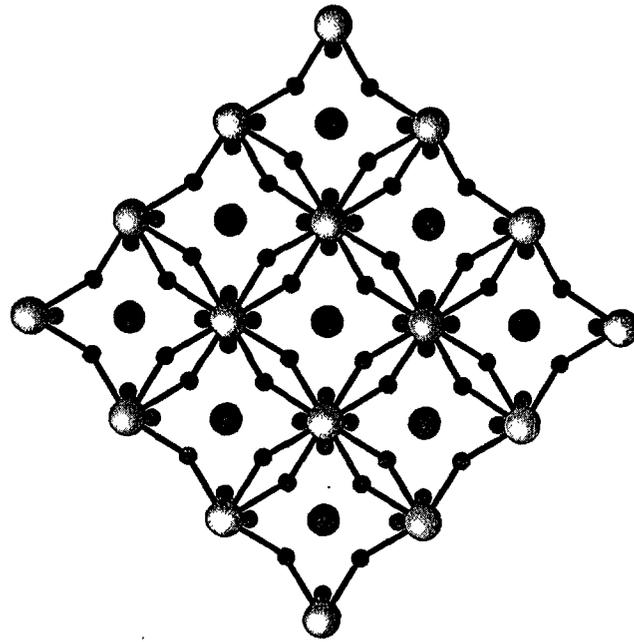
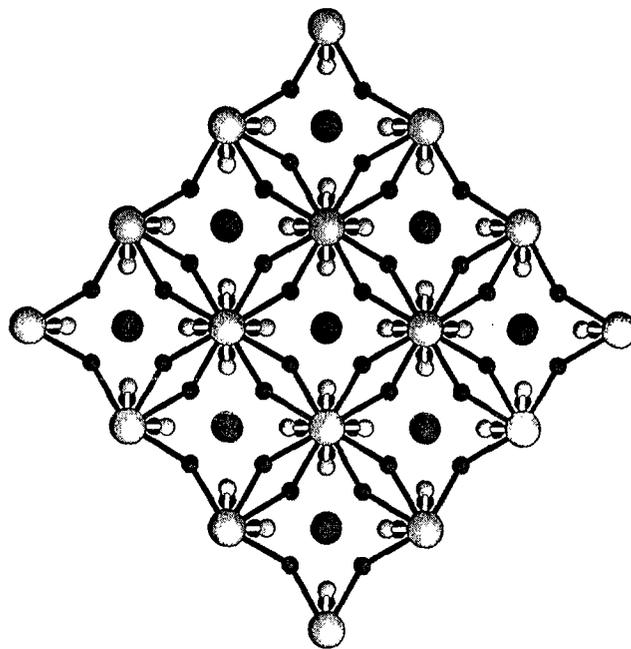


Fig. 15. Lattice parameter change of NDUCL[UO_2 5wt% CeO_2 (0.076at% CeO_2)-0.1wt% Li_2O / 97.4% theoretical density] with temperature.



(a)



(b)

Fig. 16 Crystal structure of NDUL(UO₂-0.05wt%Li₂O) at (a) room temperature and (b) 750°C. (small filled circle : MO' (<110> direction displacement, small white circle : MO'' <111> direction)