

$(U_{1-y}Gd_y)O_{2-z/2\pm x}$ 의 온도와 산소 분압에 따른 전기 전도도 및 비화학양론의 변화

Electrical Conductivity Measurement and Thermogravimetric Study of $(U_{1-y}Gd_y)O_{2-z/2\pm x}$

양재호, 김건식, 송근우, 김종현

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

$(U_{1-y}Gd_y)O_{2-z/2\pm x}$ 에서의 온도와 산소분압의 변화에 따른 전기전도도와 비화학양론 x 의 변화를 DC 4-probe 방법과 thermogravimetry 방법을 이용하여 측정하였다. 측정은 1200°C와 1300°C의 두 온도와 $10^{-17} \leq P_{O_2}(\text{atm}) \leq 10^{-4}$ 의 산소분압 구간에서 이루어졌다. $(U_{1-y}Gd_y)O_{2-z/2\pm x}$ 에서 양이온에 대한 정산화당량 즉 O/M비를 UO_{2+x} 와 동일하게 2로 보면 산소비화학양론과 전기전도도가 서로 다른 거동을 보이는 것으로 해석된다. 그러나, 기준이 되는 정산화당량을 U 양이온이 모두 +4의 원자가를 가질 때 전기적인 중성을 만족하는 산소의 몰 비, 즉 $2.0-y/2$ 로 보면 산소비화학양론과 전기전도도가 산소분압의 증감에 따라 동일한 거동을 보이는 것으로 해석된다. 이러한 사실은 U^{4+} 와 다른 원자가를 가진 양이온이 치환된 경우에는, 기준이 되는 정산화당량을 치환되는 양이온의 원자가 변화에 따른 전기적 중성을 만족하는 산소의 당량으로 보아야 함을 의미한다.

Abstract

The electrical conductivity and nonstoichiometry of $(U_{1-y}Gd_y)O_{2-z/2\pm x}$ were measured as a function of oxygen partial pressure at the temperature of 1200°C and 1300°C by the DC 4-probe method and thermogravimetry, respectively. When we define the oxygen stoichiometry in $(U_{1-y}Gd_y)O_{2-z/2\pm x}$ as just like that in pure UO_{2+x} , oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity show different proportional behaviors to oxygen partial pressure with each other. However, when we define the oxygen stoichiometry as $2.0-y/2$, both properties are coincident. This fact reveals that the oxygen stoichiometry should be the equivalent oxygen atomic fraction which satisfies the electrical neutrality when every uranium cations are in the state of U^{4+} . Therefore, the defect model in the hypostoichiometric region should be revised according to same terminology.

1. 서론

U 양이온은 산화도에 따라 다양한 valence state를 가지며 이러한 특성으로 인해 산화물 핵연료로 사용되는 UO_2 는 oxygen-excess 혹은 oxygen-deficient nonstoichiometric oxide의 전형적인 예가 된다. UO_{2+x} 산화물에서 산소 비화학양론 x 가 증가하게 되면 결정내의 결함의 수가 증가하

게 되어 양이온이나 산소의 확산속도가 빨라지거나 열전도도가 감소하는 등의 다양한 물리적인 특성들이 변화하게 된다. 따라서 산소 비화학양론에 따른 결함의 형성 과정이나 결함의 집합체 형성 그리고 결함 집합체 배열의 규칙화등에 대한 이해는 산화물 핵연료의 물리적 특성을 규명하는데 매우 중요하다. 산화물의 산소비화학양론(이하 x)은 산화물과 평형을 이루는 산소분압의 변화에 따라 변화하게 된다. 일반적으로 산소분압과 산소비화학양론은 $x \propto P_{O_2}^{1/n}$ 의 비례관계를 가진다. 생성되는 결함의 종류나 결함의 이온화도에 따라서 비례식의 지수 n 값이 변화하므로 산소 분압에 따른 x 의 변화를 측정하게 되면 비례식의 n 값으로부터 산소분압의 변화에 따라 생성되는 결함의 종류를 예측할 수 있다. 순수한 UO_{2+x} 의 경우 산소 분압이 증가함에 따라 Willis[1]가 제안한 (2:2:2) 형태의 결함 집합체가 생성되고 이 결함 집합체가 -4가로 이온화되며 산소 분압이 더욱 증가하는 경우에는 -1가로 이온화되는 것이 밝혀졌다[2-6]. 결함 농도의 변화는 전기전도도에 민감한 영향을 주며 산소 분압에 따른 전기전도도(이하 σ)의 변화 양상도 x 의 변화와 같이 결정내의 결함의 종류에 대한 동일한 정보를 제공한다.

Gd가 치환된 UO_2 소결체는 가연성 중성자 흡수 핵연료로 사용되고 있다. 원자가가 다른 Gd의 치환은 UO_2 산화물의 열역학적인 특성에도 변화를 주게 되는데 치환량이 증가함에 따라서 O/M비가 2보다 작은 hypo-stoichiometry를 가지는 산소 분압 영역이 생성되며 2.0의 일정한 O/M비를 유지하는 산소 분압 범위가 줄어들게 된다[7-11]. 이종원자의 치환에 따른 결함구조에 대해서 많은 연구들이 진행되었다[7-12]. 이종원자, 특히 U^{4+} 의 양이온과 다른 원자격을 가진 이종원자가 치환된 MO_{2+x} 에서의 결함 구조는 주로 UO_{2+x} 에서의 결함구조와 연관하여 기술하며 이때 화학양론의 기준은 항상 O/M비를 2.0으로 한다. 그러나 치환되는 이종원소의 종류와 치환량에 관계없이 2.0의 동일한 화학양론의 기준을 적용하는 경우 3+의 Lanthanide 원소가 치환된 경우의 hypo-stoichiometry 영역이나[3,5], 5+가의 Nb가 치환된 경우의 hyper-stoichiometry 영역[4]에서 결함의 농도는 증가하지만 σ 는 감소하는 모순된 양상을 설명하기 어렵다.

본 실험에서는 3가의 Gd가 치환된 $(U,Gd)O_{2+x}$ 의 산소 분압에 따른 비화학양론 x 의 변화와 전기전도도의 변화에 대해 측정된 결과를 소개하고자 한다. 측정된 결과로부터 이종원소가 치환된 경우에도 x 의 상대적인 양을 나타내는 기준이 되는 산소화학양론을 2.0으로 하는 경우 산소 분압의 변화에 따른 x 과 σ 의 변화 양상이 일치하지 않지만, 기준 화학양론을 U 양이온이 모두 4+의 원자격을 가질 때 전기적 중성을 만족하는 당량의 산소로 이루어진 화학식에서의 산소 화학양론으로 하면 x 과 σ 가 동일한 변화거동을 보인다는 것을 확인하였다. 이는 3가의 양이온이 치환된 UO_2 의 hypo stoichiometry 영역에서 제안된 결함 모델에 수정이 요구된다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제조

각각 6wt%, 12wt%의 Gd_2O_3 가 함유된 ADU를 이용하여 소결체를 제조하였다. 이종원자의 치환 효과를 정확하게 반영하기 위해 에탄올을 매질로 wet milling한 혼합 분말을 이용하여 제조하

였다. 혼합분말을 성형하여 1700°C의 온도에서 H₂ 분위기로 4시간 동안 소결한 시편을 1650°C의 온도와 혼합 가스 분위기(CO₂/H₂=0.3)로 20시간 동안 열처리하여 고용도를 높였다. 이렇게 제조된 소결체를 원하는 형태로 가공하여 실험에 사용하였다.

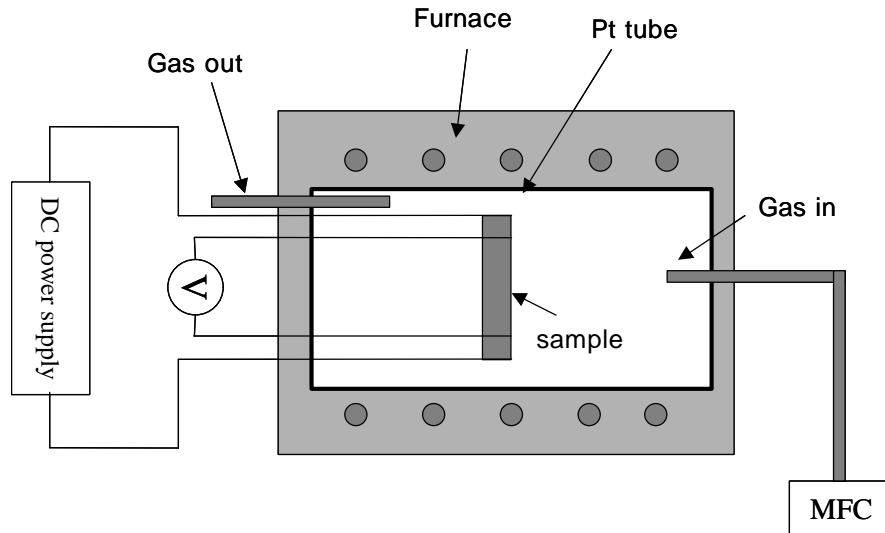
2.2. 전기전도도

전기전도도의 측정은 통상적인 4-probe 방법을 이용하였다. 지름(ϕ) 약 3mm 길이 약 20mm 크기의 원통 모양으로 제조된 소결체 시편 양단을 백금 paste로 coating 한 후 1600°C 수소분위기에서 1시간 동안 소성하여 백금 전극을 만들고 여기에 백금 선을 접촉시키고 양단에서 약 3mm 떨어진 곳에 원주 방향으로 두 개의 백금선을 묶어서 다른 2개의 전극을 형성하였다. 바깥 쪽 2개의 전극을 통해 Autolab사의 PGSTATE100 기기로 일정한 전류(I)를 흘리고 안쪽의 두 전극에서 전압 강하를 Keithley사의 2182 nonovoltmeter를 이용하여 측정하면 다음 식 1에 의해 시편의 전기전도도를 측정할 수 있다.

$$s = \frac{1}{r} = \frac{L \cdot I}{V \cdot A}$$

식 1

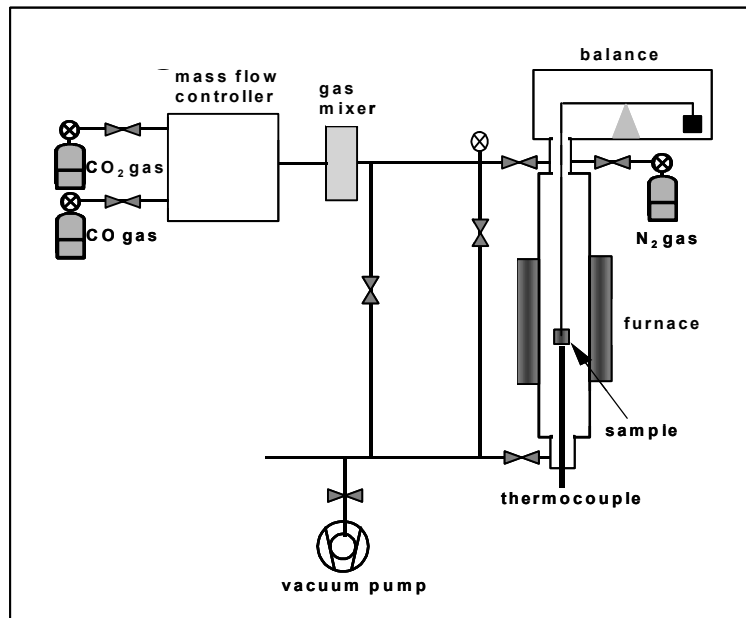
여기서 L은 전압강하를 측정하는 두 전극간의 거리이며 A는 전류방향에 수직한 면의 면적을 나타낸다. 제작된 시편의 온도는 외부의 전기적인 간섭을 막기 위해 Pt 관으로 시편 부위를 shielding한 전기로에 넣어 조절하였고 산소 분압은 CO₂/CO 혼합 가스 분위기로 조절하였다. 미세한 산소 분압 조건을 충족하기 위해 공급가스의 오차 범위가 0.2cc가 되도록 4-채널 MFC를 사용하였다. 특정 온도에서의 산소 분압은 CO/CO₂ 혼합 기체가 2CO+O₂=2CO₂의 평형식을 따른다는 가정 하에 HSC 소프트웨어의 SOLGASMIX 프로그램으로 계산하였다. 1200°C와 1300°C의 두 온도에서 측정하였다. 그림 1은 측정에 사용된 고온 전기전도도 측정장비의 개략도를 보인다.



1.

2.3. TGA법을 이용한 비화학양론의 측정

소결체를 1mm 두께의 디스크 형태로 절단한 후 진공분위기에서 1000°C로 150시간 동안 균질화 열처리하였다. 이 시편을 여러 조각으로 파쇄하여 약 1.5g을 Al₂O₃ 용기에 넣어 TGA 실험을 하였다. TGA 시험 장치의 개략도를 그림 2에 보인다. 시편 용기에 핵연료 시료를 장입한 후, 진공펌프로 전기로 내부를 진공 분위기로 만든다. 그 다음 N₂ 기체를 흘려주면서 15°C/min 속도로 측정 온도까지 상승시킨 후, 산소 포텐셜이 조절된 기체를 흘려준다. 이때 산소 포텐셜은 CO₂/CO 기체의 혼합비로 조절하였다. 시간에 따른 무게 변화를 micro-balance로 연속적으로 측정하며, 한 조건의 산소 포텐셜에서 2시간 동안 시료의 무게변화가 없는 최종무게를 측정하여 시편의 O/M 비로 정했다.



2. TGA

3. 실험 결과 및 토론

3.1. (U,Gd)O_{2+x}에서 산소분압 변화에 따른 비화학양론의 변화

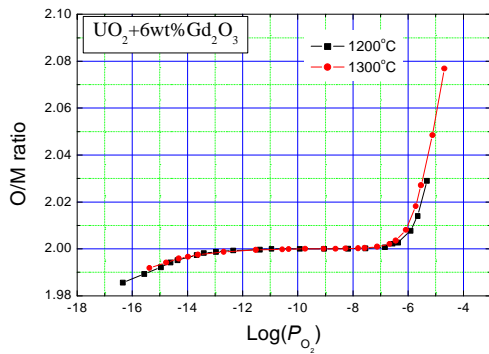
Multi-valence 특성을 가지는 U의 산화물은 특정 온도에서 산소 분압이 변화하면 평형 O/M비가 변화한다. UO₂에 Gd₂O₃가 치환된 경우에도 산소 분압에 따라 평형 화학양론이 변화한다. 이때 치환된 Gd 양이온은 3+의 원자가를 가지므로 순수한 UO_{2+x}와는 달리 낮은 산소 분압에서 hypo-stoichiometry를 가진다. 산소 분압에 따른 산소 화학양론의 변화 양상으로부터 평형 산소 분압에서의 결합의 형태를 유추할 수 있다.

그림 3과 4는 UO₂-6wt%Gd₂O₃((U_{0.913}Gd_{0.087})O_{2.0±x})와 12wt%Gd₂O₃((U_{0.831}Gd_{0.169})O_{2.0±x}) 두 종류의 시편에 대해 1200°C와 1300°C의 온도에서 측정된 산소 분압에 따른 O/M비의 변화를 나타낸다.

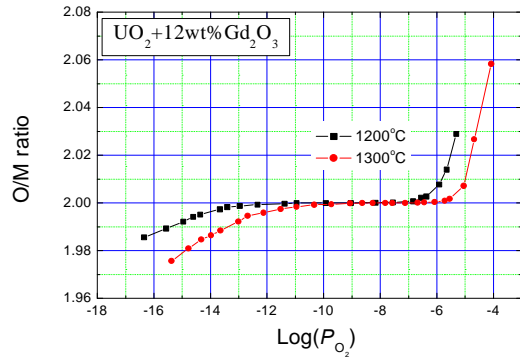
정확한 화학양론을 알고 있다면 화학양론에서 벗어나는 산소의 양 x 는 산소 분압과 다음과 같은 지수함수 관계를 가진다.

$$x \propto P_{O_2}^{1/n} \tag{식 2}$$

여기서 n 은 정수 값으로 해당 산소 분압에서 존재하는 결함구조에 따라 고유의 값을 가진다. 따라서 식2의 양변에 \log 를 취하면 $\log x$ 와 $\log P_{O_2}$ 는 선형적인 비례식을 가지며 기울기로부터 결함의 종류를 유추한다. 이때의 비화학양론 x 는 기준이 되는 화학양론에서 벗어나는 값을 의미하므로 기준이 되는 화학양론이 어떤 값인가를 정의하는 것이 중요하다. 순수한 UO_2 의 경우 산소화학양론은 $O/M=2.0$ 이다. 3가의 양이온의 산화물인 Gd_2O_3 가 치환된 UO_2 의 경우에도 대부분의 연구자들은 산소 화학양론을 $O/M=2.0$ 으로 정의하며 이를 바탕으로 산소분압의 변화에 따른 산소 비화학양론의 변화와 결함구조를 해석하고 있다.

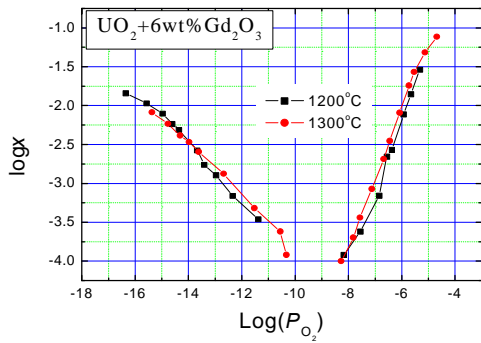


3. UO_2 -6wt%Gd₂O₃

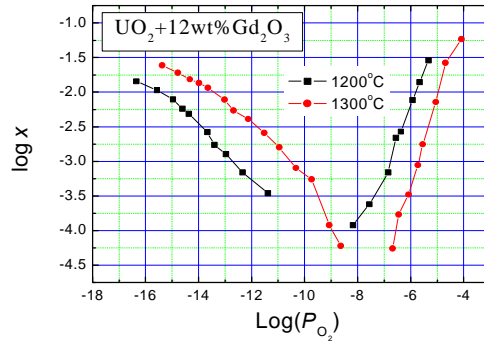


4. UO_2 -12wt%Gd₂O₃

그림 5와 그림 6은 Gd_2O_3 가 치환된 UO_2 에서도 결함이 없는 화학양론은, Gd_2O_3 의 치환량에 관계없이 $O/M=2.0$ 이라는 전제 하에 얻어진 2.0에서 벗어나는 산소 비화학양론 x 와 산소 분압과의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 $O/M=2.0$ 이 되는 산소 분압을 중심으로 산소 분압이 높아지거나 낮아질 때 결함의 양이 증가한다. Gd 조성과 측정 온도에 차이에 따라 직선의 기울기는 약간의 차이를 보이나, hypostoichiometric 영역에서는 기울기가 약 $-1/3$ 의 값을 가지며 hyperstoichiometric 영역에서는 $3/4 \sim 1$ 의 값을 가진다. 이러한 기울기는 기존의 여러 연구자들에 의해 보고된 값과 거의 일치하는 값을 보인다. 얻어진 기울기로부터, Gd가 치환된 UO_2 의 비화학양론 영역에서의 결함 구조에 대해 많은 연구자들이 나름대로의 해석을 발표하였다. Hyperstoichiometric 영역에서는 UO_2 에서 관찰되는 결함구조와 유사한 $(2O_i^{\bullet}2O_i^{\bullet}2V_o)$ 형태의 2:2:2 defect cluster나 $(2O_i^{\bullet}2O_i^{\bullet}V_o)$ 형태의 2:1:2 defect cluster들이 복합적으로 존재하는 것으로 해석하며, hypostoichiometric 영역에서는 단일 혹은 두 개가 한 쌍으로 이루어진 산소 공공과 3가의 양이온이 결합한 결함 집합체가 형성되는 것으로 해석하고 있다.



5. $\text{UO}_2\text{-6wt\%Gd}_2\text{O}_3$

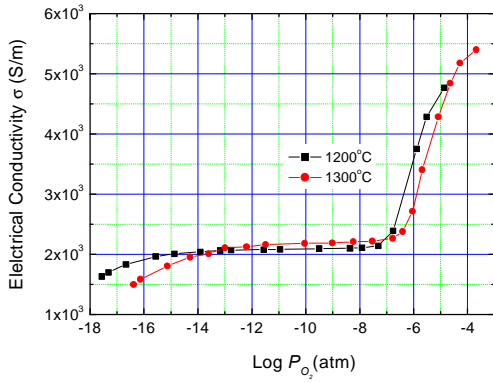


6. $\text{UO}_2\text{-12wt\%Gd}_2\text{O}_3$

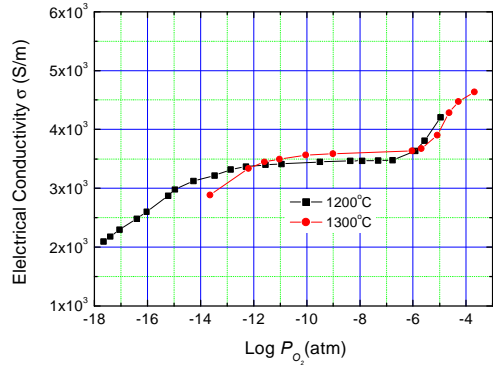
3.2. $(\text{U,Gd})\text{O}_{2\pm x}$ 에서 산소분압 변화에 따른 전기전도도의 변화

산소화학양론의 변화에 의해 생성된 과잉 혹은 부족 O ion들은 stoichiometric 구조 내에 다양한 종류의 결함 수를 증가시키게 되며 이에 따라 물질이 가진 전기전도도도 변화를 겪는다. 전기전도도의 변화는 전기 전도에 참여하는 결함농도에 비례하는 관계를 가지며 결함농도는 산소화학양론의 변화와 선형적인 관계를 가지기 때문에 산소 분압에 따른 전기전도도의 변화도 결함의 종류를 예측하는데 이용할 수 있다. UO_2 에 6wt% Gd_2O_3 와 12wt% Gd_2O_3 가 치환된 두 종류의 시편을 1200°C와 1300°C의 두 온도 조건에서 산소 분압에 따른 전기전도도를 측정하였다.

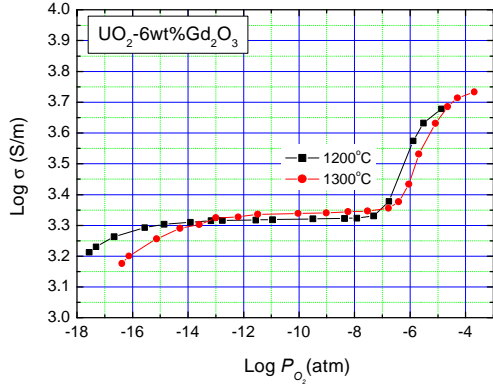
그림 7과 8은 $\text{UO}_2\text{-6wt\%Gd}_2\text{O}_3((\text{U}_{0.913}\text{Gd}_{0.087})\text{O}_{2.0\pm x})$ 와 $12\text{wt\%Gd}_2\text{O}_3((\text{U}_{0.831}\text{Gd}_{0.169})\text{O}_{2.0\pm x})$ 두 종류의 시편에 대해 1200°C와 1300°C의 온도에서 측정된 산소 분압에 따른 전기전도도의 변화를 나타낸다. 산소 분압이 높아짐에 따라 전기전도도가 점차 증가하다가 특정영역에서 일정한 값을 가지며 산소 분압이 더욱 높아지면 다시 증가하는 형태를 가진다. 산소 분압에 따른 전기전도도의 변화 곡선은 그림 3과 4에서 보인 산소 비화학양론의 변화와 매우 유사한 모양을 보인다. 그러나 전기전도도와 산소 분압간의 관계로부터 결함구조를 예측하기 위해서는 산소 비화학양론에서와 같이 전기전도도의 log값과 산소분압의 log값의 관계를 알아야한다. 이를 위해 산소 분압의 log값에 대한 전기전도도의 log값을 나타낸 것이 그림 9와 10이다. UO_2 의 경우에는 산소 비화학양론의 변화가 전기전도에 기여하는 defect의 농도와 선형적으로 비례하는 관계를 가지므로 산소 분압의 log값에 따른 logx와 $\log\sigma$ 의 값의 변화가 서로 일치한다. 그러나 Gd_2O_3 가 치환된 경우에는, 그림 5와 9나 그림 6과 그림 10을 비교하면 알 수 있듯이 전기전도도의 변화 양상과 산소 비화학양론의 변화 양상이 서로 일치하지 않는다. 또한 그림 5와 6에서 얻어진 그래프의 기울기를 해석하기 위해 제시된 결함구조 모델에 따르면 화학양론을 가지는 산소 분압을 전후해서 전자이든 홀이든 defect의 농도가 증가하게 된다. 결함농도의 증가는 전기전도도의 증가를 의미한다. 그러나 실제 측정된 결과는, 낮은 산소 분압 영역에서 결함의 증가에도 불구하고 전기 전도도가 점차 감소하는 상이한 결과를 보인다. 이러한 결과는 3가의 lanthanide계 양이온이 치환된 UO_2 에서의 hypostoichiometric 영역이나 5가의 Nb 양이온이 치환된 UO_2 에서 화학양론에서 조금 증가한 hyperstoichiometric 영역에서 보이는 전기전도도와 산소비화학양론의 상이한 거동과 유사하다.



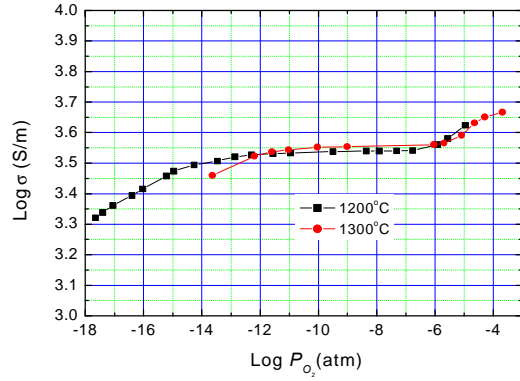
7. $\text{UO}_2\text{-6wt\%Gd}_2\text{O}_3$



8. $\text{UO}_2\text{-12wt\%Gd}_2\text{O}_3$



9. $\text{UO}_2\text{-6wt\%Gd}_2\text{O}_3$



10. $\text{UO}_2\text{-12wt\%Gd}_2\text{O}_3$

UO_2 에서 화학양론은 U이 모두 +4의 원자가로 이루어진 상태이다. 즉, 산소 비화학양론은 U^{5+} 로 산화된 양이온의 농도와 관계된다. 모든 우라늄 양이온이 +4가의 원자가를 가지는 경우 Gd가 치환된 UO_2 의 화학식은 Gd의 치환농도에 따라 다음과 같이 표현된다.

$$(\text{U}_{1-y}^{4+}\text{Gd}_y^{3+})\text{O}_{2-\frac{y}{2}} \quad \text{식 3}$$

산소 분압의 증가에 따라 산화가 진행되고 U^{5+} 와 산소 비화학양론의 값도 증가한다. 이에 대한 화학식은 다음과 같이 표현된다.

$$(\text{U}_{1-y-2x}^{4+}\text{U}_{2x}^{5+}\text{Gd}_y^{3+})\text{O}_{2-\frac{y}{2}+x} \quad \text{식 4}$$

위의 두 화학식으로부터, UO_2 에서 기준이 되는 화학양론을 U 양이온이 모두 +4가를 가질 때로 상정하여 2.0으로 결정한 것을 적용하면, Gd가 치환된 경우는 기준이 되는 화학양론이 Gd^{3+} 의 치환량 y에 따라 $2-y/2$ 의 값을 가진다는 것을 알 수 있다. 즉, $\text{UO}_2\text{-6wt\%Gd}_2\text{O}_3$ 의 비화학양론 x는

O/M=1.956과의 차이이며 $\text{UO}_2\text{-12wt\%Gd}_2\text{O}_3$ 의 비화학양론 x 는 O/M=1.915와의 차이이다. 그림 9와 그림 10은 기준의 화학양론을 2.0이 아닌 위에 제시한 값으로 하여 다시 고려한 산소 분압의 변화에 따른 비화학양론의 변화와 전기전도도의 변화를 함께 나타낸 것들이다. O/M를 2.0으로 할 때와는 달리 산소 분압에 따른 두 그래프의 변화 양상이 UO_2 의 경우처럼 거의 일치한다. 이러한 결과는 원자가가 다른 이종원자가 UO_2 에 치환된 경우에는 기준이 되는 화학양론을 UO_2 의 화학양론으로 정하면 안되고 존재하는 U 양이온이 모두 +4가로만 존재할 때의 평형 O/M비를 기준 화학양론으로 정해야 한다는 것을 의미한다. 이러한 관점에서 +3가의 Gd 양이온이 치환된 UO_2 의 hypostoichiometric 영역에서 산소 분압의 변화에 따라 형성되는 결함에 대해 고찰해보자. 기존의 연구자들은 hypostoichiometric 영역에서 생성되는 결함은 주로 산소 공공의 형성으로 해석하며 따라서 전기전도도 변화에 기여하는 것은 산소 공공의 이온화에 기인한 자유전자로 해석하고 있다. 그러나 화학양론의 정의가 바뀌게 되면 산소 분압의 증가에 따라 생성되는 결함은 산소 공공이 아니라 산소 공공자리에 위치하는 침입형 산소로 보아야 한다. 그러면 산소 분압의 증가에 따라 침입형 산소가 증가하게 되고 따라서 hole 농도가 증가하여 전기전도도도 산소분압의 증가에 따라 증가하게 된다.

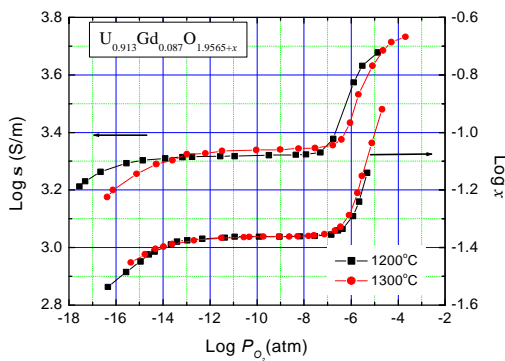


그림 11. $\text{UO}_2\text{-6wt\%Gd}_2\text{O}_3$ 에서 Stoichiometric O/M 비를 1.9656로 하여 비교한 산소분압에 따른 산소 비화학양론과 전기전도도의 변화

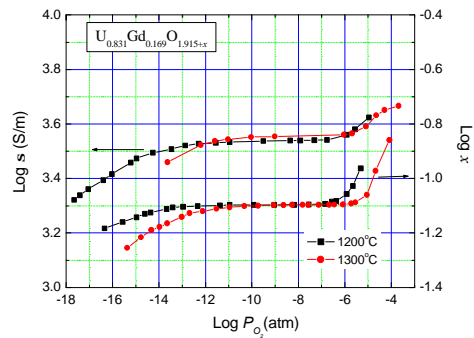


그림 12. $\text{UO}_2\text{-12wt\%Gd}_2\text{O}_3$ 에서 Stoichiometric O/M 비를 1.915로 하여 비교한 산소분압에 따른 산소 비화학양론과 전기전도도의 변화

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] Willis, B.T.M. (1978) Acta Crystallogr., A34, 88
- [2] Lee, H.M. (1973) J. Nucl. Mater., 48, 107
- [3] Dudney, N.J., Coble, R.L. & Tuller, H.L., (1981) J. Am. Ceram. Soc. 64, 627
- [4] Matui, T. & Naito, K., (1985) J. Nucl. Mater., 132, 212

- [5] Matui, T. & Naito, K., (1986) J. Nucl. Mater., 138, 19
- [6] Kang, S.H., Lee, J.H., Yoo, H.I., Kim, H.S. & Lee, Y.W. (2000) J. Nucl. Mater., 277, 339
- [7] Une, K. & Oguma, M., (1982) J. Nucl. Mater., 110, 215
- [8] Une, K. & Oguma, M., (1983) J. Nucl. Mater., 115, 84
- [9] Lindemer, T.B. & Brynestad, J., (1986) J. Am. Ceram. Soc. 69, 867
- [10] Lindemer, T.B. & Sutton, Jr., A.L., (1989) J. Am. Ceram. Soc. 71, 553
- [11] Park, K. & Olander, D.R., (1992) J. Nucl. Mater., 187, 89
- [12] Kim, H.S., Yoon, Y.K. & Lee, Y.W. (1995) J. Nucl. Mater., 226, 206