

조사 SIMFUEL 및 건식재가공핵연료의 질산 불용성물질의 미세특성

Micro Characterization of the Nitric Acid Insolubles
of the Irradiated SIMFUEL and Dry Process Refabrication Fuel

박 순 달 · 김 정 석 · 김 종 구 · 김 원 호

한국원자력연구소

대전시 유성구 덕진동 150

요약

전자탐침미세분석기를 이용하여 조사 SIMFUEL과 조사 건식재가공핵연료의 질산 용해 시 불용성물질의 모양, 크기 및 조성을 측정하였다. 조사 SIMFUEL의 질산 불용성물질은 약 1 μm 이하 크기의 원형모양의 금속 합금이었으며, Mo-Ru-Pd(45:45:10)이 가장 많이 검출되었다. 그러나 Tc, Te을 함유한 금속합금은 발견되지 않았다. 조사 건식재가공핵연료에서는 0.2~3 μm 크기의 여러 가지 모양의 질산 불용성물질이 발견되었다. 조사 건식재가공핵연료에서 발견된 질산 불용성 금속합금의 조성중 Mo-Ru-Pd(48:39:13)이 43%로 가장 많이 검출되었다. 또한 조사 건식재가공핵연료의 질산 불용성물질에서는 Mo-Ru-Tc-Pd 조성의 금속합금이 검출되었다. 그러나 Te을 함유한 금속합금 조성은 발견되지 않았다. 본 연구결과 모든 질산 불용성물질의 금속합금상은 Mo, Ru을 함유하고 있었다.

Abstract

The micro characteristics of the nitric acid insolubles, size, shape and elemental composition, which were obtained from the irradiated SIMFUL and dry process refabrication fuel was investigated with Electron Probe Micro Analyser(EPMA). It was found that the nitric acid insolubles which came from the irradiated SIMFULE was shinning spherical shape and its size was sub micron to 1 μm . The most abundant metallic phase was Mo-Ru-Pd(45:45:10). However, the metallic phase which contained Tc or Te was found rarely. The size of nitric acid insolubles which obtained from the irradiated dry process refabrication fuel was 0.2~3 μm and it had various shape. The most abundant metallic phase was Mo-Ru-Pd(48:39:13) and it amounted to 43% of total nitric acid insolubles. And about 4% of total nitric acid insolubles was Mo-Ru-Tc-Pd(40:33:10:17) phase. But the metallic phase which contained Te was not found from the nitric acid insolubles of the irradiated dry

process refabrication fuel. According to the analysis result, all metallic phase of the nitric acid insolubles contained Mo and Ru.

1. 서론

사용후핵연료에는 여러 가지 크기, 모양 및 조성의 핵분열생성물이 존재한다. 핵분열생성물의 생성량은 핵연료의 농축도, 연소도 및 원자로의 운전조건 등에 따라 상이하지만 일정연소도 범위에서는 연소도에 비례하여 증가하는 것으로 알려져 있다. 핵분열생성물은 핵연료 매질내에 용해, 석출되거나 휘발성핵분열생성물의 일부는 핵연료매질에서 방출되기도 한다. 핵연료내 핵분열생성물의 함량 증가는 핵연료의 핵적 성능을 변화시킬 수 있다.

핵분열생성물중 Mo-Ru-Rh-Pd-Tc을 주성분으로 하는 금속합금은 1 μm 이하의 미세한 원형모양으로 핵연료내에 석출되어 있다. 이들은 사용후핵연료의 질산 용해시 불용성으로 존재하며 고온 용해시 용해후 다시 재응결, 침전하는 특성을 갖는다. 질산 불용성물질은 이외에도 Ba, Mo을 주성분으로 하는 산화물과 출처가 불분명한 재료물질 등이 있다. 이러한 질산불용성물질의 생성량은 연소도에 비례하여 증가하며 핵연료 무게의 약 1% 이하로 존재한다. 이와 같은 질산불용성물질은 핵연료의 연소평가를 위한 용해와 재처리공정에 지장을 초래하며 일정 함량 이상에서는 핵연료의 성능에 영향을 줄 수 있다. 따라서 사용후핵연료에 존재하는 질산 불용성물질의 조성, 모양, 크기 및 자원재활용을 목표로 한 백금족 원소의 회수에 관한 연구가 진행되고 있다^{1,2,3,4}.

건식재가공에 의한 핵연료 소결체 제조에서는 사용후핵연료의 산화, 환원공정으로 만든 산화분말을 사용한다. 따라서 건식재가공 사용후핵연료 소결체에는 여러 가지 종류의 핵분열생성물이 함유되어 있다. 평균 연소도 27,300 MWD/MTU의 가압경수로형 사용후핵연료 산화분말의 질산 불용성물질에 대한 미세특성을 조사한 바 있다. 연구결과 사용후핵연료 산화분말의 질산 불용성물질의 주조성은 Ru, Mo, Rh, Pd의 산화물이었다. 불용성물질은 수십 μm 이상의 스폰지 모양이었으며, 미세한 불용성물질의 응결체로 존재하였다. 사용후핵연료 산화분말에서는 전형적인 질산 불용성합금인 미세한 금속합금상의 white inclusion은 발견되지 않았다⁵. 본 연구에서는 사용후핵연료 산화분말로 제조한 건식재가공핵연료와 UO_2 분말에 모의 핵분열생성물을 혼합하여 제조한 SIMFULE의 조사후 핵연료를 사용하여 질산 불용성물질의 크기, 조성, 형태 등에 대한 미세특성을 측정하였다.

2. 실험

실험에는 평균 연소도 27300 MWD/MTU의 사용후핵연료 산화분말로 제조한 건식재가공핵연료와 모의 핵분열생성물을 UO_2 분말에 혼합하여 제조한 SIMFUEL의 조사후 핵연료를 사용하였다. 이 조사 핵연료 약 0.3~0.5 g을 묽은 질산 20~30 mL로 상온, 가열하여 약 10시간 동안 용해시켰다. 용해후 실온에서 방치한 다음 용해액을 1.2 μm 의 유리여

과지로 여과하였다. 여과지에 남은 우라늄이나 기타 질산 용해성 핵분열생성물을 제거하기 위해 묽은 질산과 증류수로 1.2 μm 여과지를 충분히 여과시켰다. 충분히 세척한 후 여과지를 실온에서 건조시킨 다음 비닐봉지에 넣어 핫셀 외부로 인출하였다. 유리여과지의 표면선량을 측정된 후 후드에서 여과지를 5 mm x 5 mm 크기로 절단하였다. 절단한 여과지를 전자현미경과 Energy Dispersive x-ray Spectrometer(EDS) 분석을 위해 각각 금 및 탄소증착을 시켰다. 이것을 각각 전자현미경용 시료 받침대에 접착시킨 후 시료의 가장 자리를 silver paste로 도포한 다음 전자현미경 및 EDS 분석에 사용하였다. 개별 원소의 elemental mapping으로 불용성물질의 분포특성을 조사하였다. 본 연구에서는 일본전자(주)회사의 JXA-8600 Electron Probe Micro Analyser(EPMA)와 영국 Oxford사의 Inka Energy Dispersive x-ray Spectrometer(EDS)를 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 용해거동

핵연료의 질산 용해시 다량의 NO_x 기체가 발생되었다. 10 시간 용해 후 실온 방치시켰을 때 용해액은 불투명한 흑색이었으며 시간이 경과함에 따라 용해용기내의 상등액은 투명한 암갈색이 되었다. 따라서 조사 SIMFUEL과 조사 건식재가공핵연료의 질산 불용성물질이 용해후 재침전됨을 확인 할 수 있었다. 조사 SIMFUEL과 조사 건식재가공핵연료의 질산 용해액을 여과시킨 1.2 μm 유리여과지 표면에 흑색의 불용성물질이 검출되었다. 조사 SIMFUEL에 비해 조사 건식재가공핵연료의 질산 용해액을 여과한 여과지에 상대적으로 많은 양의 불용성물질이 존재하였다. 조사 SIMFUEL과 조사 건식재가공핵연료의 질산 용해후 용해액을 여과한 1.2 μm 유리여과지를 5 mm x 5 mm 크기로 절단한 유리여과지의 접촉 표면선량은 각각 10, 100 mR/hr 이었다. 조사 핵연료의 질산용해속도에 대한 정량적인 고찰은 할 수 없었으나 핵연료의 용해거동과 용해후 불용성잔류물의 양으로 보아 사용후핵연료 산화분말과 조사 SIMFUEL에 비해 조사 건식재가공핵연료의 질산 용해속도가 낮은 것으로 추정된다⁵. 따라서 사용후핵연료 산화분말의 재소결 및 중성자 조사에 의해 UO_2 소결체의 조직이 질산에 대해 보다 용해되기 어려운 조직으로 변한 것 같다.

3.2 조사 SIMFUEL의 질산 불용성물질

그림 1에 조사 SIMFUEL의 질산 용해 후 1.2 μm 유리여과지로 여과하였을 때 유리여과지상에서 발견된 질산 불용성물질의 전자현미경 사진을 나타내었다. 그림 1에서 보는 바와 같이 1 μm 이하 크기의 원형모양의 금속합금이 분포되어 있음을 알 수 있다. 이와 같은 미세입자들은 SIMFUEL 제조시 첨가한 핵분열생성물의 조성에 기인한다. 그림 2에 10000배의 전자현미경상에서 전체면적의 EDS 측정 스펙트럼을 나타내었다. SIMFUEL 제조시 첨가한 불용성합금 조성 원소인 Mo-Ru-Rh-Pd 이외에 Fe, Cr, Co 등이 발견되

었다. SIMFUEL 제조시 첨가한 핵분열생성물 조성 원소 이외의 물질은 출처가 불분명한 재료물질에 기인하는 것으로 추정된다.

표 1에 조사 SIMFUEL의 질산용해액을 여과시킨 1.2 μm 유리여과지상에 발견된 불용성 물질의 개별 입자에 대한 EDS 분석결과를 나타내었다. 표 1로부터 조사 SIMFUEL의 질산 불용성합금의 조성은 Mo-Ru-Pd(45 : 45 : 10)의 조성이 38%로 가장 많이 발견되었으며 Mo-Ru(50 : 50)이 26 % 발견되었다. 이외에 Mo-Ru-Rh-Pd(44 : 40 : 6 : 14), Mo-Ru-Pd(34 : 34 : 32), Mo-Ru-Pd(46 : 49 : 5)이 각각 약 13% 발견되었다. 불용성물질의 개별입자에 대한 EDS 분석결과 산소가 검출되지 않은 순수한 금속합금 조성임을 확인 할 수 있었다. 건식재가공핵연료를 만들기 위해 사용후핵연료를 산화시켜 만든 사용후핵연료 산화분말의 질산불용성 물질 미세특성을 분석한 바 있다. 연구결과 질산용해액을 여과시킨 유리여과지에서 발견된 산화물 조성중 Tc은 발견되지 않았으나, 금속합금상에서는 Mo-Ru-Tc-Rh-Pd(39 : 34 : 6 : 8 : 14) 조성이 발견되었다. 또한 사용후핵연료 산화분말의 질산용해액을 여과한 1.2 μm 유리여과지에서는 Te 조성이 발견되지 않았으나 용해용기의 기벽에서는 Mo-Ru-Tc-Rh-Te(15 : 66 : 6 : 9 : 3) 조성이 발견되었다⁵. Tc은 자연중에 존재하지 않은 핵분열생성물이므로 저연소도의 조사핵연료에서는 발견되지 않을 수 있을 것이다. 그리고 Te은 휘발성이 높아 핵연료의 원자로 조사과정에서 핵분열 기체와 같은 기체로 존재할 수 있는 것으로 알려져 있다^{2, 3}. 따라서 조사 SIMFUEL의 질산불용성물질에서 Tc과 Te 조성의 불용성합금이 발견되지 않을 수 있다.

3.3 조사 건식재가공핵연료의 질산 불용성물질

그림 3, 4에 조사 건식재가공핵연료의 질산용해액을 여과한 1.2 μm 유리여과지상에서 발견된 질산 불용성물질의 전자현미경 사진을 나타내었다. 질산불용성물질의 크기는 0.3~2 μm 범위에 있었으며 1 μm 이하의 원형모양인 white inclusion과 1 μm 이상의 다양한 모양의 금속합금이 발견되었다. 조사 SIMFUEL에 비해 질산 불용성물질의 크기와 모양이 다양하였다. SIMFUEL은 이론적인 연소도 계산에 의해 예측되는 핵분열생성물의 조성과 양을 UO_2 분말과 혼합하여 제조하였다. 이렇게 제조한 SIMFUEL을 연소도 3000~4000 MWT/MTU로 조사시킨 것이다. 따라서 이와 같은 연소도에서 질산 불용성의 핵분열생성물이 많이 생성되지 않았을 것이다. 건식재가공핵연료는 연소도 27300 MWD/MTU의 사용후핵연료를 산화분말로 만든 후 제조하였다. 이렇게 제조한 건식재가공핵연료를 조사 SIMFUEL과 같이 3000~4000 MWD/MTU로 조사시켰다. 따라서 건식재가공핵연료 제조의 원료인 사용후핵연료에는 여러 가지 크기, 모양 및 조성의 핵분열생성물이 존재할 것이다.

사용후핵연료의 질산불용성합금은 1 μm 이하 크기의 원형모양의 순수한 금속 합금인 것으로 알려져 있다^{1, 2, 3, 4}. 사용후핵연료산화분말의 질산 불용성물질에서는 크기가 수십 μm 이상의 판상모양의 불용성물질과 Fe, Cr, Ni 조성의 불용성물질이 발견된 것으로 보

고되어 있다⁵. 조사 건식재가공핵연료의 질산불용성물질의 크기분포는 0.3~2 μm 정도였으나 대부분 1 μm 이하의 white inclusion 모양이었다. 조사 건식재가공핵연료의 질산용해액에서 발견되는 불용성물질들은 건식재가공핵연료를 제조하기 위해 사용된 사용후핵연료분말에 기인한다. 사용후핵연료산화분말에 존재하는 수십 μm 정도 크기의 판상모양의 금속 산화물이 1 μm 이하의 금속합금상으로 전환되었다는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 조사 SIMFUEL에 비해서는 질산불용성물질의 크기와 모양이 다양하였다. 건식재가공핵연료소결체가 하나로에서 재조사되는 과정에서 어떤 다른 불용성 합금이 생성되었는지는 본 연구결과로만은 명확히 확인 할 수 없었다.

그림 5 에 5000배의 전자현미경 사진 전체면적에 대해 EDS 분석한 결과를 나타내었다. 그림 5에서 보는 바와 같이 조사 건식재가공핵연료의 질산불용성물질에서는 Mo-Ru-Rh-Pd 등의 불용성합금 이외에 Ba, Fe, Zn등이 발견되었다. Ba은 핵분열생성물으로써 사용후핵연료내에서 산화물로 존재하는 것으로 알려져 있다. Fe, Zn등은 재료물질에서 유래한 것으로 추정된다.

표 2에 조사 건식재가공핵연료의 질산 용해후 불용성 물질을 1.2 μm 여과지로 여과한 후 잔류물 입자의 EDS 분석결과를 나타내었다. 불용성합금중 Mo-Ru-Pd(48 : 39 : 13) 조성이 43%로 가장 많이 검출되었으며 Mo-Ru-Rh-Pd(44 : 38 : 4 : 14), Mo-Ru-Pd(44 : 38 : 4 : 14), Mo-Ru-Pd(45 : 45 : 10), Mo-Ru(50 : 50)이 각각 11%였다. Mo-Ru(42 : 58) 7%, Mo-Ru-Pd(36 : 44 : 2), Mo-Ru-Pd(43 : 35 : 22), Mo-Tc-Ru-Pd(40 : 10 : 33 : 17)이 각각 4% 발견되었다. 이와 같은 결과는 사용후핵연료 산화분말의 질산불용성물질 조성과 비슷한 조성임을 확인하였다⁵.

사용후핵연료 산화분말의 질산불용성물질에서는 Tc이 함유된 산화물이 발견되지 않았다. 그러나 사용후핵연료 산화분말에서도 일부 산화되지 않은 금속합금에서는 1 μm 이하 크기의 Mo-Ru-Tc-Rh-Pd(39 : 34 : 6 : 8 : 14) 합금이 발견되었다⁵. 건식재가공핵연료의 불용성물질에서도 Mo-Ru-Tc-Pd(40 : 33 : 10 : 17)이 전체 불용성물질중 약 4%로 발견되었다. Te은 핵연료의 산소분압, 국부온도 및 연소도 등에 따라 고형물이나 기체로 존재할 수 있다. 본 연구결과 조사 건식재가공핵연료의 질산 불용성물질에서는 Te을 함유한 불용성물질의 조성이 발견되지 않았다. 사용후핵연료 산화분말에서는 산화물 형태의 불용성물질에서 Mo-Ru-Te 및 Mo-Ru-Rh-Te 조성의 불용성물질이 발견되었으나 금속합금 조성에서 Te을 함유한 금속합금상이 발견되지 않았다⁵.

조사 건식재가공핵연료의 질산불용성물질에서 가장 많이 발견되는 금속조성은 Mo, Ru이었다. 또한 사용후핵연료 산화분말의 질산 불용성물질에 비해 조사 건식재가공핵연료의 질산불용성물질에서 Mo의 발견 확률이 높게 나타났다. Mo은 사용후핵연료의 국부산소분압에 따라 다른 화학적형태를 보인다. 산소분압이 높은 곳에서 Mo은 산화물의 형태로 존재한다.¹ 조사 건식재가공핵연료의 질산불용성 합금 원소중 Rh이 가장 낮은 농도로 검출되었다.

4. 결론

조사 SIMFUEL의 질산불용성물질은 1 μm 이하 크기의 원형모양의 금속합금조성이 발견되었다. 질산불용성 물질에서 Mo-Ru-Pd(45 : 45 : 10)이 가장 많이 검출되었다. 그러나 Tc, Te을 함유한 금속합금은 발견되지 않았다. 조사 건식재가공핵연료의 질산 불용성물질에서는 0.2~3 μm 크기의 여러 가지 모양의 불용성물질이 발견되었다. 질산 불용성합금 중 Mo-Ru-Pd(48 : 39 : 13)이 43%로 가장 많이 검출되었다. 조사 건식재가공핵연료의 불용성물질에서 Mo-Ru-Tc-Pd(40 : 33 : 10 : 17)이 전체 불용성물질중 약 4% 발견되었다. 본 연구결과 조사 건식재가공핵연료의 질산 불용성물질에서는 Te을 함유한 불용성물질의 조성이 발견되지 않았다. 질산 불용성물질의 모든 조성에서 Mo, Ru이 발견되었다.

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행 되었습니다.

참 고 문 헌

1. T. Adachi, M. Ohnuki, N. Yoshida, T. Sonobe, W. Kawamura, H. Takeishi, K. Gunji, T. Kimura, T. Suzuki, Y. Nakahara, T. Muromua, Y. Kobayashi, H. Okashita and T. Yamamoto, J. of Nuc. Mat., 60-71, 174(1990).
2. J. Lausch, R. Berg, L. Koch, m. Coquerelle, J. P. Glatz, C. T. Walker and K. Mayer, J. of Nuc. Mat., 73-80, 208(1994).
3. P. G. Lucuta, R. A. Verrall, Hj. Matzke and B. J. Palmer, J. of Nuc. Mat., 48-60, 178(1991).
4. J. Lausch, R. Berg, L. Koch, m. Coquerelle, J. P. Glatz, C. T. Walker and K. Mayer, J. of Nuc. Mat., 73-80, 208(1994).
5. 박 순 달, 김 정 석, 박 근 일, 김 종 구, 김 원 호 “PWR 사용후핵연료산화분말의 질산용해거동,” 한국원자력학회 춘계학술발표회, 경주교육문화회관, 5월29일-5월30일, 2003.

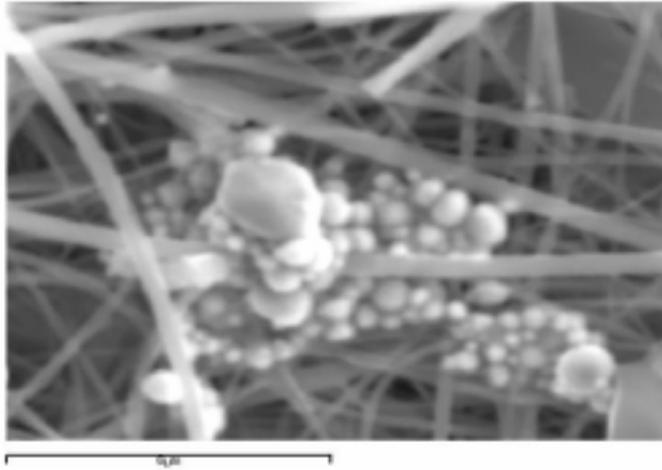


Fig. 1. Secondary Electron Image of the nitric acid insolubles which was obtained from the irradiated SIMFUEL.

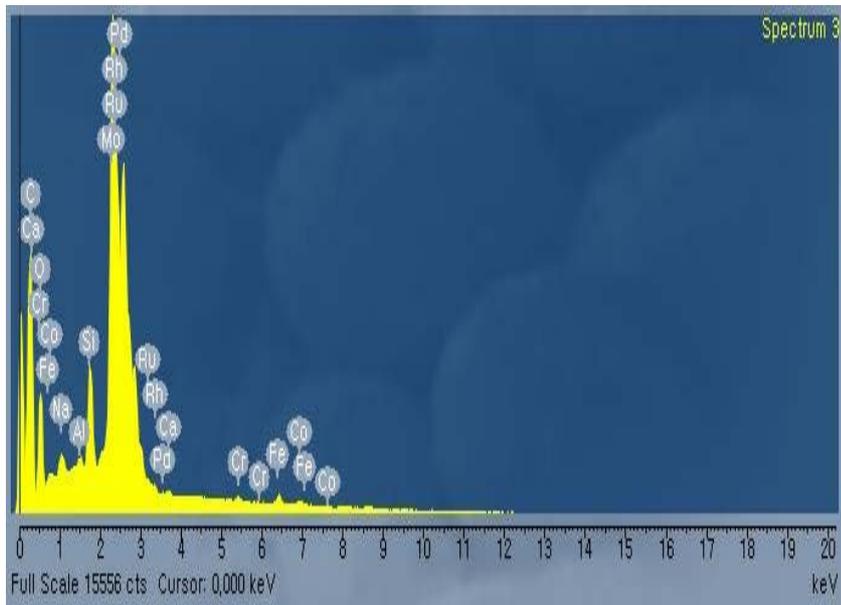


Fig. 2. Energy Dispersive x-ray Spectrum of the nitric acid insolubles which was obtained from the irradiated SIMFULE.

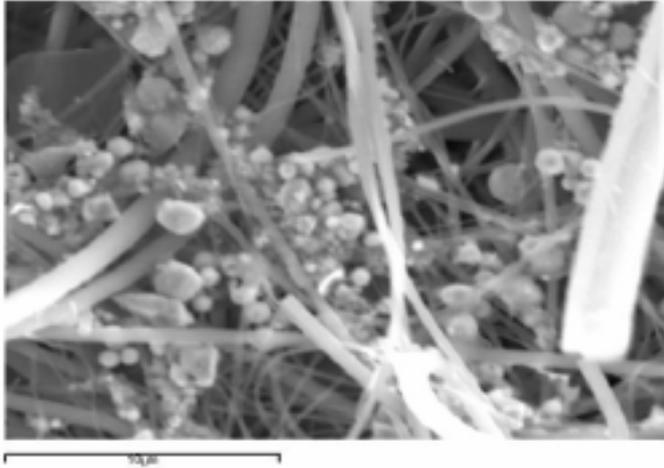


Fig. 3. Secondary electron image of nitric acid insolubles which came from the irradiated dry process refabrication nuclear fuel.

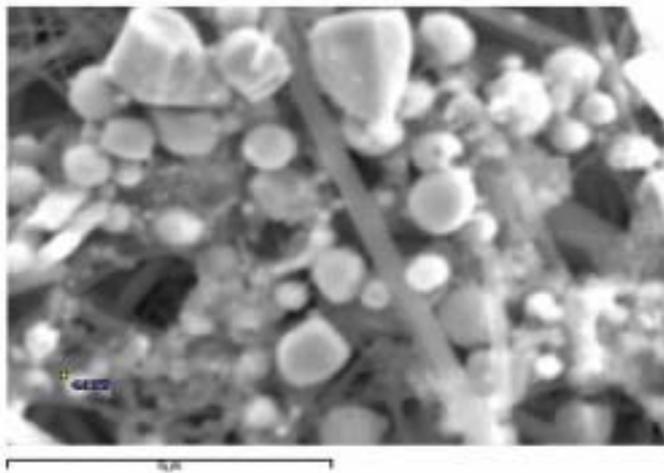


Fig. 4. Secondary electron image of nitric acid insolubles which came from the irradiated dry process refabrication nuclear fuel.

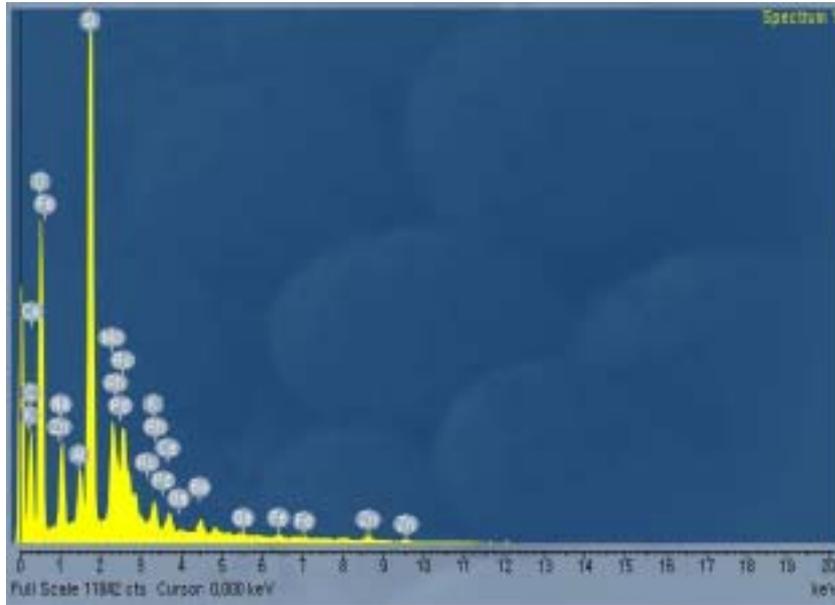


Fig. 5. EDS spectrum of nitric acid insolubles which came from the irradiated dry process refabrication nuclear fuel.

Table 1. Metallic composition of the nitric acid insolubles for the irradiated SIMFUEL

Element	Phase(at%)	Concentration(rel %)
Mo-Ru-Rh-Pd	44-40-6-14	13
Mo-Ru-Pd	34-34-33	13
Mo-Ru-Pd	45-45-10	38
Mo-Ru-Pd	46-49-5	13
Mo-Ru	50-50	26

Table 2. Metallic composition of the nitric acid insolubles for the irradiated dry process refabrication fuel

Element	Phase(at%)	Concentration(rel %)
Mo-Ru-Rh-Pd	44-38-4-14	11
Mo-Ru-Pd	48-39-13	43
Mo-Ru-Pd	36-44-20	4
Mo-Ru-Pd	45-45-10	11
Mo-Ru-Pd	23-36-41	4
Mo-Ru-Pd	43-35-22	4
Mo-Ru	55-45	4
Mo-Ru	50-50	11
Mo-Ru	42-58	7
Mo-Tc-Ru-Pd	40-10-33-17	4