

고연소도 모의핵연료 격자에서의 핵분열 기체 확산계수 측정

Fission Gas Diffusion Coefficient in the Matrix of Simulated High Burn-up Simfuel

이 동수¹⁾, 박 광현¹⁾, 김 희문²⁾, 김 봉구²⁾, 주 용선²⁾
류 호진²⁾, 강 권호²⁾, 송 기찬²⁾, 송 근우²⁾, 김 건식²⁾, 강 영환²⁾

¹⁾경희대학교 원자력 공학과

²⁾한국원자력연구소

요 약

하나로에 미량 조사시킨 핵연료를 냉각후 고온 가열하여 핵분열기체 확산계수를 측정하였다. 고연소도 핵연료 격자를 갖고 있는 Simfuel을 시편으로 사용하여 고온의 격자에서 Xe-133의 확산계수를 구하였다. 조사된 연소도는 27,300MWD/MTU, 55,000 MWD/MTU의 연소도값을 갖는다. 고온가열 온도는 1400, 1467, 1534, 1600℃로, 일정한 온도를 유지하여 핵분열기체 방출량을 측정하고, 측정후 온도를 변화시켜(높여서) 연속적으로 다른 온도에서 핵분열기체 방출량을 측정하였다. 소결체 내부에 금속이 존재할 경우, 핵분열기체 확산계수가 더 낮게 나타났으며, 또한 가열 온도 변화 방법에 따라서 그 값이 달랐다.

Abstract

Diffusion coefficient measurements were performed using trace-irradiated Simfuel specimens. Diffusion coefficients of Xe-133 in the matrix of Simfuel were obtained by post-irradiation annealing tests. The simulated values of the burnup of the specimens were 27,300 MWD/MTU, 55,000 MWD/MTU. The annealing temperatures were 1400, 1467, 1534, and 1600℃. The released fraction of the fission gases were measured continuously with raising the annealing temperature. If there exists metallic inclusions in the fuel, the diffusion coefficients were measured to be lower values, and annealing process (heating or cooling down) could affect the measure values of diffusion coefficients.

1. 서 론

연소중에 발생하는 핵분열 기체는 연료봉의 내압 증가 및 열전도도 저하를 유발시키는 인자가 된다. 그리고 사고 시에는 유출되어 방사선 피폭 평가에도 중요한 요소가 된다.¹⁾ 연료봉의 안전성 및 건전성에 크게 영향을 미치는 핵분열 기체 방출거동은 모형개발을 비롯하여 많은 연구가 진행 되어 왔다.

핵분열 기체는 발생하여 열확산 혹은 조사에 의해 촉진된 확산으로 소결체 밖으로 방출되거나 핵분열시 높은 운동에너지로 인한 직접 방출 혹은 생성물과의 직·간접 충돌로 인해 소결체 밖으로 방출된다. 특히 확산에 의해 방출되는 경로는 결정립에서 확산되어 나오고 이것이 결정립계로 이동을 하게 된다. 연소도가 증가함에 따라 핵분열 기체는 기포를 형성하게 되고 기포는 점차 증가하여 서로 연결 통로를 만든후 소결체 밖으로 방출된다.²⁾

이렇게 방출되는 핵분열 기체의 거동을 예상하는 것은 아주 중요한 문제며 그렇기 때문에 기본이 되는 핵분열 기체 확산계수 값이 필요하다. 이미 핵연료의 핵분열 기체의 확산계수 값에 대한 연구는 1960년대부터 이뤄지고 있지만 실험하는 방법 및 시편조건 그리고 어떻게 조사되는가에 따라 다양한 결과가 나타나므로 더욱 정확한 측정 분석이 요구되고 있다.

현재 까지는 우라니아(UO_2)에 대한 실험이 많이 행해졌으나 고연소 상태에서의 핵연료내 핵분열 기체 확산계수 거동에 대한 실험은 거의 이뤄지지 않았으며 그자료도 미흡한 상태이다. 그러나 최근 27,300 MWD/t-U 의 핵연료를 모사한 시편(Simfuel)을 가지고 실험한 결과 우라니아내 확산계수의 거동보다 모의 핵연료의 확산계수의 거동이 약 1/3 배 정도 낮게 나타나는 것이 관찰된 바 있다.³⁾

본 연구에서는 최근에 사용된 27,300 MWD/t-U의 모의 핵연료를 이용하여 실험함으로써 그 정확성을 다시 한번 살펴보고 연소도가 다소 높은 55,000MWD/t-U의 모의 핵연료를 이용 하여 핵분열 기체 확산 거동에 미치는 연소도 효과를 알아보고자 했다. 기존의 온도를 1400, 1500, 1600℃ 로 했던 것과는 달리 1400, 1467, 1534, 1600℃로 하여 확산계수에서 활성화 에너지를 구하는데 정확도를 높이하고자 하였다. 그리고 산소 포텐셜을 -370 kJ/mol로 유지시켜 확산계수 실험을 진행하였다.

2. 실험

2.1 모의 핵연료

본 실험에 사용된 핵연료는 27,300MWD/t-U와 55,000MWD/t-U의 연소도를 갖는 사용후 핵연료를 기준으로 하여 만들어진 모의 핵연료(Simfuel)이다. 각각의 연소도를 기준으로 코드(Origen2-code)를 이용 고용원소와 석출원소의 양을 구한뒤 27,300MWD/t-U 모의 핵연료에는 고용원소, 석출원소를 모두 첨가하여 제작하였고, 55,000MWD/t-U의 경우에는 고용원소만 첨가하였다.⁴⁾(표-1, 2참조)

표-1 각 시편의 기호 및 물성치

기호	모의 연소도 (MWd/MtU)	상대밀도(%)	무게(mg)	구성원소
S-1	27300	97.5	258.3	U-base +고용+석출
S-2	55000	94.7	233	U-base +고용
S-3	55000	94.7	244	
S-4	55000	97.1	263	

표-2 S-1,S-2,S-3 300mg에 들어있는 함유원소 비교 (단위:mg)

함유원소	S-1	S-2, 3, 4	함유원소	S-1	S-2, 3, 4
Y	0.092153	0.188981	Rb	0.072321	0
Zr	0.749788	1.021617	Sr	0.140618	0
La	0.355454	0.731591	Mo	0.684450	0
Ce	1.673200	3.248192	Ru	0.609844	0
Nd	1.225331	2.520599	Rh	0.085663	0
U	257.289605	255.853694	Pd	0.287959	0
O	36.247441	36.146134	Te	0.098539	0
			Ba	0.387635	0

2.2 모의 핵연료의 조사

그림-1에서와 보는 바와 같이 핵연료는 지르칼로이 튜브에 넣어 조사중에 핵분열 물질이 누출 되지 않도록 레이저 용접이 된 상태로 알루미늄 캡슐에 담긴다. 그리고 이것을 IP-4 조사공에서 20분 동안 조사 시켰다. 이때 중성자량은 $3.01 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$, 연소도는 약 0.1MWD/t-U이며 이렇게 조사된 시편은 약 10일동안 냉각(cooling)시킨후 경희대로 이송하여 핵분열 기체 확산계수 측정실험을 수행 하였다.

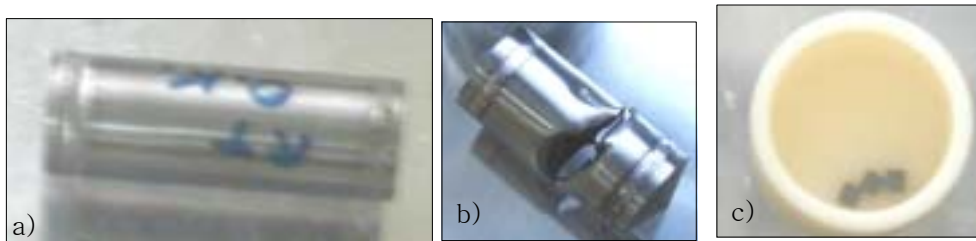


그림-1 a) 조사된 캡슐 , b) 핵연료를 꺼낸후 캡슐, c) 핵분열 측정장치 속의 조사된 핵연료 조각

2.3 핵분열 기체 방출 실험

본 실험에 사용된 장치는 가스조절 장치, 시편 가열로, 가열하면 방출하는 핵분열 기체를 포집하는 포집부, 그리고 그 양을 측정하는 측정부로 나눌 수 있다. (그림-2)

가스조절장치는 산소포텐셜을 조절할 수 있고, 가스 흐름량을 아울러 조절 할 수 있다, 가스는 4~6ml의 속도로 방출 핵분열 기체를 포집하게 하였다. 장시간 가열시에 공기 유입을 방지 하기 위해 모든 관을 스테인레스 관(SUS,1/4in)으로 밀봉 하였다, 특별히 스테인레스관과 파이렉스(유리)관과의 연결부는 진공용 실리콘 호스를 사용하여 밀봉하였다.

가열부는 시편을 1400, 1467, 1534, 1600℃로 가열 하며 시간별 온도구간을 설정하도록 하였고 특히 적정온도를 쥔 수 있는 위치에 온도센서를 설치 산소포텐셜의 변화도 관찰 할 수 있게 했다. 포집부에는 긴 시간(30~50시간)동안 생길 수 있는 진공 그리스(Vacuum grease)의 동결에 의한 누출을 방지하기 위해 저온용 가열띠(Heating band)를 설치 48℃ 정도로 적정하게 유지 시켰다

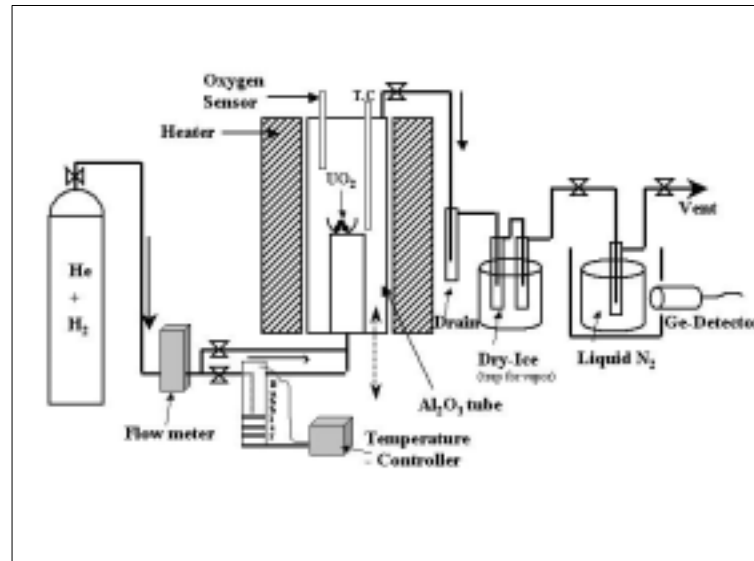


그림-2 실험장치의 개요

2.4 핵분열 기체 확산계수 도출방법

핵분열 기체는 제논(Xe)과 크립톤(Kr)으로 구성되며 본 연구에선 감마 선원인 Xe-133을 핵분열 기체 측정대상 핵종으로 사용하였다. 확산계수를 구하기 위해서는 핵연료내 존재하는 핵분열기체중 방출된량, f (방출 분율)를 구해야 한다.

방출 분율, f 는 다음과 같이 구하였다. 반도체(Ge) 계측기로 조사핵연료내 존재하는 I-132와 La-140의 절대량을 구한 후, 이득량을 기준으로 코드(Origen 2.0)를 이용 초기 연소도를 구한다. 포집부에 고화된 Xe-133을 Ge 계측기로 시간대별로 측정하여 방출 분율을 구한다. 포집부의 Xe-133 절대량은 Ba-133을 표준 선원을 사용하여 구하였다. 그리고 방출 분율의 제곱(f^2)과 시간과의 그래프를 보면, 각 온도별로 선형 증가 형태를 갖게 되는데 이 기울기로부터 핵분열기체 확산계수(D)를 구할 수 있다. (식-5참조)

여기에 D 와 $1/T(^{\circ}K)$ 의 그래프를 통해서 이용해서 활성화 에너지를 구할 수 있다.

f 는 소결체의 크기에 좌우된다. 그것은 소결된 결정으로 확산되는 것을 의미한다. 다음 과정은 결정립계를 통한 이동인데 이는 매우 빠르게 진행 된다. 이것을 간략화된 시스템으로 모양을 만들 수 있는데 구형태로 바꿀 수 있게 된다. 그러므로 조건을 조절할 수 있는 매개변수는 이구형의 반지름이 된다.

$$r \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 (cr)}{\partial r^2} \quad \text{식-1}$$

r은 가상의 구의 반지름, D는 확산계수, C는 확산의 이송힘(driving force)이 되는 농도가 된다. 위식은 r과 t에 대한 경계조건을 통해 풀 수 있는데 r=a 일때 c=0이 되고 t=0일때 c=C₀가 된다.

그러면 식은 t 시간 후의 농도로 만들어 진다.

$$C = \frac{-2 C_0 a}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 D t / a^2) \sin(n \pi r / a) \quad \text{식-2}$$

이 식을 통해 t 시간동안 결정 표면을 통해 나간 양을 누적하고 초기 구의 주어진 값을 통해

$$f = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 D t / a^2) \quad \text{식-3}$$

f : t 시간 동안에 구 밖으로 확산된 율을 나타낸다.

여기서 $\pi^2 D / a^2 t \gg 1$ 일때 식-3은

$$f = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D t}{a^2}} \quad (\text{when, } f < 0.3) \quad \text{식-4}$$

$$f^2 = \frac{36 D}{a^2 \pi} t \quad \text{식-5}$$

여기서 a를 구해야하는데, Booth⁵⁾이론을 인용하여 생각해보면 UO₂ 소결체를 등가 구형태의 결정으로 가정하여 부피와 표면적의 관계를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{V}{S} = \frac{a}{3} \quad \text{식-6}$$

이식을 바탕으로 a을 구할 수 있고, 구해진 방출량(f²)과 시간(t)의 그래프를 통해 기율기의 성분인 D의 양을 구할 수 있다. 6)

3. 결과

핵분열 기체의 이송을 위한 기체(He-10%H)를 이용하여 산소 포텐셜을 -370 kJ/mol 을 유지 시키며 약 $4 \sim 6 \text{ ml/min}$ 으로 흘렸다. 이때 O/M비는 2.0 ± 0.0005 가 된다.⁷⁾ 각 시간별 방출 분율(f^2)을 살펴보면 다음과 같이 나타난다.

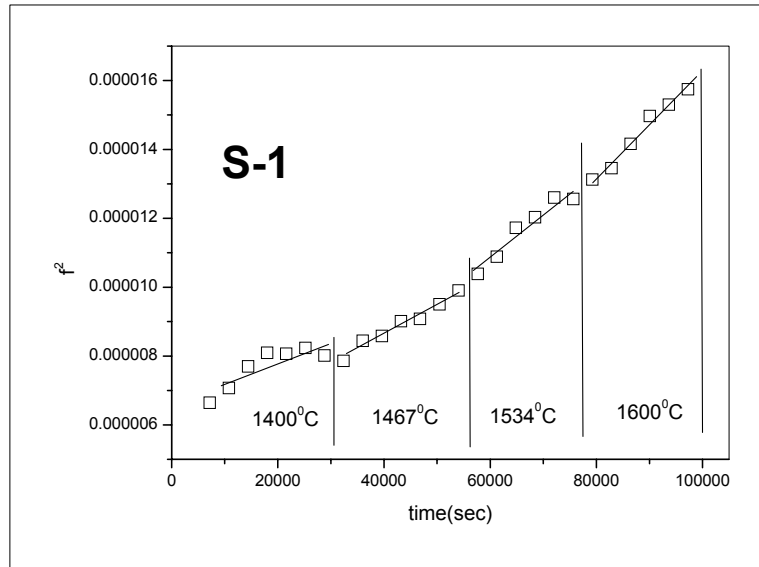


그림-3 시간에 따른 방출분율 (S-1)

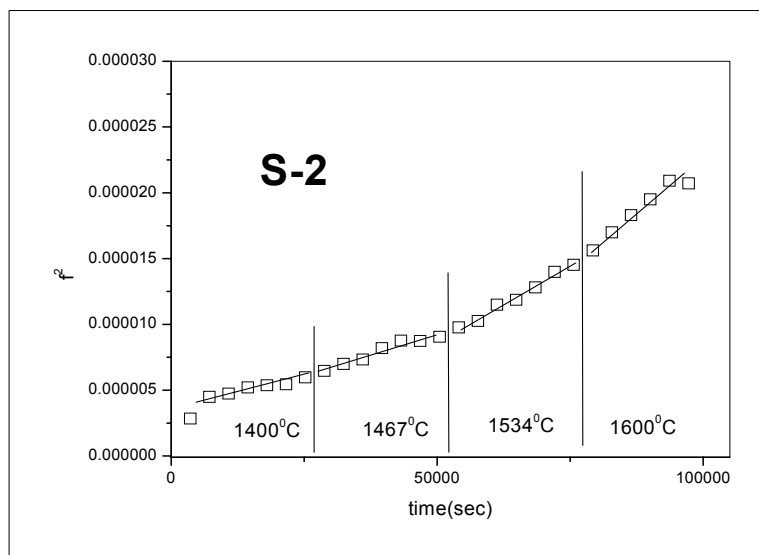


그림-4 시간에 따른 방출분율 (S-2)

그림-3,4에서 보는 바와 같이 시간에 따라 핵분열 기체가 방출하는 것을 알 수 있는데 온도구간이 4구간으로 나뉘어져 각 구간별로 기울기(Slope)의 변화를 측정하였다. 이를 바탕으로 해서 핵분열 기체 확산계수를 구하여 표-3에 나타내었다.

표-3 온도에 따른 확산계수 값

시편	산소포텐셜	확산계수(m^2/s)				활성화에너지 (kJ/mol)	상대밀도(%)
		1400℃	1467℃	1534℃	1600℃		
S-1	-370kJ/mol	4.3×10^{-18}	7.5×10^{-18}	1.1×10^{-17}	1.3×10^{-17}	149	97.5
S-2		6.7×10^{-18}	1.1×10^{-17}	2×10^{-17}	2.7×10^{-17}	186	94.7
S-3		9.8×10^{-19}	1.3×10^{-17}	2×10^{-17}	6.9×10^{-17}	518	94.7

시편 S-3은 고온 (1600℃)에서 저온(1400℃)으로 내리는 방식으로 핵분열 기체 확산계수를 측정한 결과이다. 이 경우 초기 방출량이 크며, 방출분율이 줄어드는 현상 등이 나타났다. 결과적으로 온도를 높은 온도에서 낮은 온도로 내리며 측정한 결과 값이 온도를 올리며 실험한 확산계수 값과 다르게 나타났다.

표-4 가열후 총 방출 분율 비교

시편	총 가열 시간(시간)	최종 방출률 (f) - %
S-1	28	0.4
S-2	28	0.4
S-3	45	0.6

표-4에서는 각각의 핵연료의 최종 방출률을 구했다. 전부 1% 미만이므로 식-4의 조건에 만족한다.

4. 고찰

제논(Xe-133) 기체의 이동기구에 대해서는 수많은 연구가 진행되어 왔고 다방면의 실험을 통해 많은 가설과 이론이 뒷받침이 되었다. 이런 이론들은 크게 두 주류를 이룬다. 첫째는 Une⁸⁾, Killeen과 Tunbull⁹⁾ 등에 의해 주장되어온 우라늄 공공을 통한 이동이

다. 이는 확산기체가 우라늄의 공공으로 이동한다고 보고 이 공공과의 관계를 통해서 확산계수를 구할 수 있었다. 하지만 Matzke¹⁰⁾에 의해서 발표된 이론을 보면 양이온과 음이온 두개로 이루어진 삼중-공공 결합체(Try-vacancy cluster)를 통해 이루어짐을 주장하였다. 두개의 서로 다른 이론이 공존하고 있음은 사실이지만 공통으로 필요한 것은 우라늄 공공이란 인자이다. 확산기체의 거동에 있어서 우라늄 공공의 농도가 크게 좌우됨은 여지 없는 사실로 여겨 지고 있다.

본 실험에서 나타난 결과를 순수 우라니아(UO_2)와 비교 하여 나타낸 결과를 그림-5에서 나타냈다. S-1의 경우 예전 Simfuel에 비해서는 다소 높은 확산계수 값이 나타났다. 그러나 우라니아 보다는 핵분열 기체 확산계수 값이 30~40% 까지 낮음을 볼수 있다. 이는 3가 이온의 첨가물에 의한 영향으로 판단된다.⁸⁾

S-2는 더 높은 연소도를 모사한 핵연료 임에도 불구하고 확산계수 값이 다소 높게 나타났다. 이 같은 현상은 우라니아와 비교하여 보면 1600℃를 제외한 거의 모든 구간에서 나타났다. 이는 S-2의 경우 높은 연소도를 모사한 핵연료지만 금속 석출물이 첨가되어 있지 않아 3가 원소에 의한 양이온 공공농도의 감소를 줄였기 때문으로 판단된다. 비록 상대밀도가 S-1과 차이(2.8%)나지만 [Melehan]¹¹⁾¹²⁾의 실험결과를 토대로 하여 92%~99% 밀도에서 상대밀도 차이로 인한 확산계수의 변화가 없는 것으로 가정하면, 핵분열 기체 확산 계수의 값을 크게 좌우 하는 인자가 금속원소의 공공임을 추측할 수 있다.

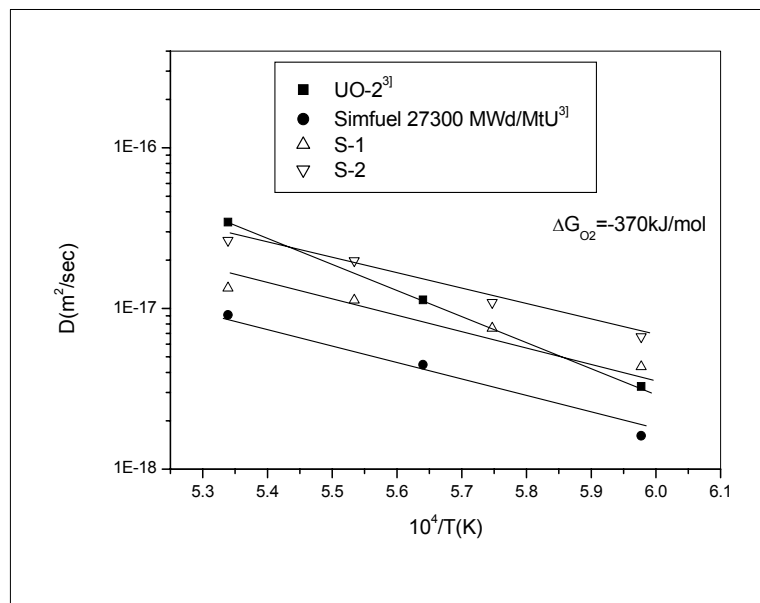


그림-5 핵분열 기체 확산계수 비교

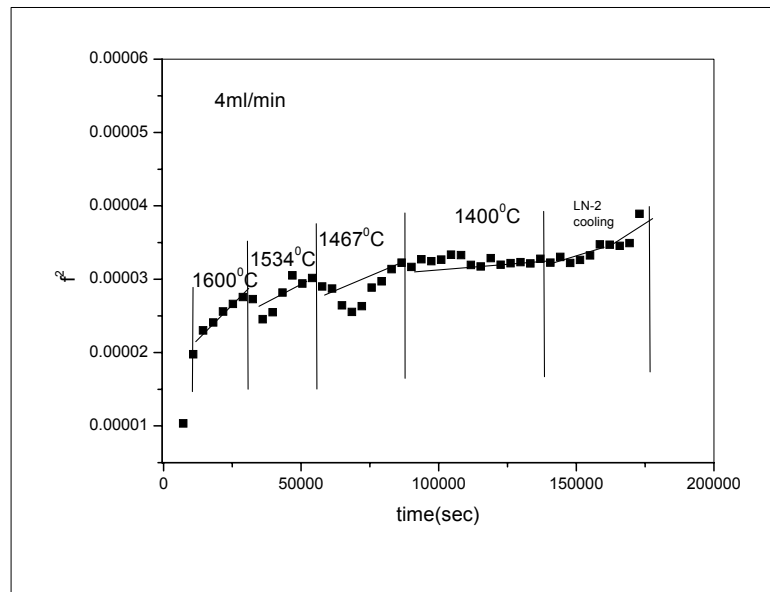


그림-6 S-3의 실험결과 - 시간에 따른 방출 분율(f^2)

그림-6에서와 같은 S-3에 대한 결과도 얻었다. 이 결과를 통해 P.I(Post Irradiation) 실험을 수행하는데 온도조건을 어떻게 만들어 주는 것이 더욱 효과적인 지를 알려 주는 결과를 얻어 냈다.(그림-7 참조)

4회에 걸쳐 온도 설정을 고온에서 저온으로 내려가며 측정하였다. 그 결과들 중 기존 방식과 비교가 가능한 실험을 골라 핵분열 기체 확산계수의 값을 살펴 보았다. 결과를 보면 초기 1600°C에서는 많은 양의 기체가 방출되나 온도가 내려가면 갈수록 그 방출량이 현저히 감소하여 1400°C에서는 12시간 이상 가열을 해도 전혀 방출되지 않던지, 아니면 그 방출량이 매우 적게 나타났다.(그림-6)

최종 방출률이 1%에도 미치지 못했으므로 과다 방출에 의한 영향으로 보기는 어렵다.(표-4 참조) 이는 아마도 초기 온도(1600°C)를 2시간에 걸쳐 올리는데 이 때 연료 표면에 미세한 균열이 발생하여 초기에 방출이 활발이 이뤄진 후 온도가 낮아짐에 따라 방출량이 감소한 것으로 판단된다. 당초 저온에서는 그 방출량이 적을 것으로 예상되어 이 같은 방법을 이용 실험을 수행 하였는데 오히려 예상 밖의 결과를 도출 해 냈다. 그림-7에 보는 바와 같이 오히려 온도를 내리며 측정한 것이 저온에서의 방출률이 더 낮은 것으로 나타났다.

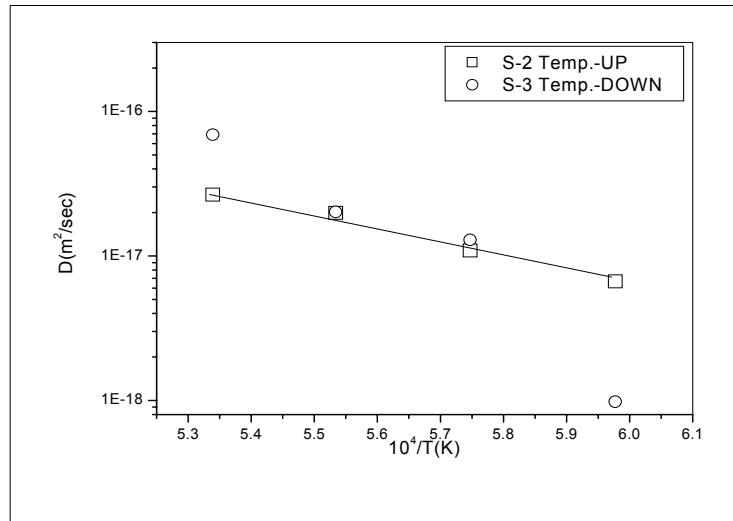


그림-7 S-2,3의 확산계수 비교 (온도변화 방법에 의한 차이)

결과를 바탕으로 표-3에서와 같은 활성화 에너지 값이 나왔는데 S-1 경우 149kJ/mol 이 나타 나고 S-2의 경우 168kJ/mol이 나타난다. 이 같은 값은 예전결과(227kJ/mol) 와 는 다소 차이가 있었다. 이는 기울기를 기반으로 하는 계산방식에서 기울기를 결정하는 점이 1개 더 증가 하여(기존에는 3구간) 발생된 영향으로 판단된다. 하지만 결과를 통해 서 보면 고용원소외에 금속원소의 함유가 활성화 에너지에도 영향을 미치고 있음을 짐작 할 수 있었다.

마지막으로, 본 연구는 확산계수를 구하는데 상대밀도가 미치는 영향을 문헌을 참조 하여 확산계수 변화 요소에서 제외시켜 결론을 도출해냈다. 하지만, 표-5에서 보는 바와 방출 분율(f^2)이 차수가 약 10^{-2} 정도 차이 나는 것을 발견 했다. 실험을 진행 하면서 이 결과에 대한 의문점이 발생했으며, 실제로 실험을 통해 상대 밀도가 확산계수에 미치는 영향을 명확히 평가해 볼 필요가 있다고 판단했다.

표-5 시간에 따른 방출 분율 비교 (S-3 ,S-4) ; 1534℃

S-3		S-4	
누적 시간(Sec)	f^2	누적 시간(Sec)	f^2
32460	2.72768E-05	32400	1.4688E-07
36060	2.4554E-05	36000	1.3802E-07
39660	2.5494E-05	39600	1.4172E-07
43260	2.8171E-05	43200	1.4951E-07
46860	3.0522E-05	46860	1.5832E-07
50460	2.9411E-05	50460	1.5877E-07

5. 결 론

고연소도 핵연료의 핵분열 기체의 확산 거동을 예측하기 위해 두종류(S-1,S-2)의 모의 핵연료를 사용 실험을 하였는데 이는 Booth의 이론식의 기울기를 통해 확산계수를 구했으며 이렇게 나온 계수를 이용 활성화 에너지와 초기 확산계수(D_0)를 구할 수 있었다. 다만 정확한 표면 측정이 어려워 계수값을 겉보기(Apparent) 확산계수 $D' (=D/a^2)$ 로 변환해 구했다.

<우라니아 소결체>

$$D'_{app} (s^{-1}) = 0.013 \exp\left(-\frac{307(kJ/mol)}{RT}\right) \quad \text{수식-7}$$

<S-1>

$$D'_{app} (s^{-1}) = 2.1 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{149(kJ/mol)}{RT}\right) \quad \text{수식-8}$$

<S-2>

$$D'_{app} (s^{-1}) = 4.2 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{168(kJ/mol)}{RT}\right) \quad \text{수식-9}$$

가 된다.

모의 핵연료에 함유된 첨가물이 이동결함 생성 및 기체원자의 이동에너지에 영향을 주어 활성화 에너지에 영향을 준 것으로 보여지며 이 첨가물 중 금속 석출물로 인해 금속 이온 공공의 감소를 일으켜 확산이 더더 진 것으로 판단된다.

참고문헌

- 1) 이기순, “핵연료 개론”, 도서출판 효일
- 2) 이찬복, “핵연료 노내 거동과 산화물 핵연료의 중요성”, 산화물 핵연료 재료 심포지움, (1996)5
- 3) 김희문, “모의 핵연료내의 Xe-133기체 확산계수 측정”, 한국 원자력 학회, (2003)
- 4) R.A. Verrall, "Gas release from oxide simfuel", IAEA-TC-659/3.7, (1989)187-192
- 5) A.H. Booth, "A Method of Calculating Fission Gas Diffusion from UO₂ Fuel and Its Application to the X-2-f Loop Test", CRDC-721, (1957)

- 6) G.T. Lawrence , " A Review of the Diffusion Coefficient of Fission-Product Rare Gases in Uranium Dioxide", J.Nu.Ma. 71(1978)195-218
- 7) T.B. Lindemer, T.M. Besmann, "Chemical Thermodynamic Representation of $\text{UO}_{2\pm x}$ ", J. Nu. Mater. 130(1985)473-488
- 8) Une, "Effect of Additives and the Oxygen potential on the Fission Gas Diffusion in UO_2 Fuel" ,J of. Nu. Ma. ,150(1987)93-99
- 9) J.C.Killeen, J.A.Turnbull, "An Experimental and Theoretical Treatment of The Release of ^{85}Kr from Hyperstoichiometric Uranium Dioxide", Berkeley,UK(1987)
- 10) H.J.Matzke, "Diffusion Processes In Nuclear Fuels" , Diffusion Processes In Nuclear Material, (1992)9.
- 11) J.B.Melehan,R.H.Barnes,J.E.Gates and F.A.Rough, US Report AERE-R 4714(1964)
- 12) G.T.Lawrence, "A Review fo the Diffusion coefficient of fission-product Rare Gases in Uranium Dioxide", J. Nucl. Mater , 71(1978)210