

EPMA를 이용한 조사후연료의 핵분열 생성물 분석

EPMA Analysis of Fission products on Irradiated nuclear fuel

정양홍, 유병옥, 주용선, 홍권표, 김인문, 정인하

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

고 연소도 핵연료의 특성을 연구하기 위해 비 조사 모의 UO_2 핵연료를 이용한 진행되고 있다. CANDU나 경수로 원자로의 연소조건이 고 연소도, 장주기 운전으로 경제성을 높이기 위해서는 연료 이용도의 증가와 사용후 핵연료 부피의 감소가 필수적이다. 고연소도 핵연료 시험의 주요 목표는 핵분열 생성물인 금속 석출물의 생성 및 이동도의 증가와, 핵분열 생성시 발생하는 기체를 줄이는 데 있다.

본 연구에서는 핵분열 생성물 중 금속 석출물의 조성을 기존연구에 사용되어 왔던 $200 \times 200 \mu m$ 영역에서의 조성 분석방법이 아니라 $1 \sim 1.5 \mu m$ 크기의 금속 석출물에서 $1 \mu m$ 의 전자빔을 주사하여 획득한 결과 Mo 28, Ru 47, Pd 22의 조성분포를 확인했다. 또한 사용 후 핵연료의 금속석출물 분석을 모의핵연료의 분석방법을 동일하게 적용하여 Mo 45, Ru 46, Rh 4, Pd 2의 조성을 확인했다.

Abstract

To better understand the behaviour of high-burnup nuclear fuel, unirradiated pellets simulating UO_2 fuel have been performed.

Extending burn-up has been identified as a practical means of improving the economic of water-reactor operation, including CANDU, via improved fuel utilization and reduced spend-fuel volumes. In examining life-limiting factor at extended burn-up, increased fission product mobility and gas release rank as most important. In this study, among fission product, metallic precipitates confirmed Mo 28, Ru 47, Pd 22 that acquire of electron beam of $1 \mu m$ in metallic precipitates of $1 - 1.5 \mu m$ size that is not furtherance analysis method $200 \times 200 \mu m$ area had used in existing study. Also, applied metallic precipitates analysis method of simulated fuel equally, confirmed Mo 45, Ru 46, Rh 4, Pd 2.

1. 서 론

UO₂ 핵연료가 조사되면 30개 이상의 핵분열 생성물이 생성된다. 각 생성물의 조성은 다양한 조건에 의해 변화되지만 주로 핵분열 원소, 임계전력, 중성자 에너지, 조사기간과 냉각시간 등에 기인된다.

그러나 사용후 핵연료를 이용하여 열물성 등을 직접 측정하는 것은 사용후 핵연료로부터 발생하는 고 방사선량으로 인해 모의 핵연료를 제조하여 연구하여 왔다.

모의 핵연료 제조는 천연우라늄에 핵분열 생성물의 조성을 수치적으로 계산한 ORIGEN(Oak Ridge Isotope Generation and Depletion) CODE를 기준으로 핵분열 생성물을 인위적으로 주입한 핵연료로서 핵연료의 물성, 핵분열기체 방출 및 입자 성장등을 일반일반 핵연료와 비교함으로써 핵연료의 물성 확보와 노내 거동 및 핵연료의 성능을 분석하기 위한 기초자료로 연구되어 왔다. 그러나 모의 핵연료를 이용한 핵분열 생성물의 조성이 노내거동을 진행한 조사후 핵연료에서 생성된 핵분열 생성물의 조성 및 밀접한 관련이 있거나, ORIGEN CODE에 의해 계산된 조성 및 일치한다는 실질적인 조성을 검증할 수 있는 결과는 찾기 힘들다. 그 이유로는 조사 핵연료의 핵분열 생성물의 시험 조건이 까다롭거나 고 방사능의 시료를 취급할 수 있는 분석장비의 이용이 어렵기 때문이기도 하지만 더 큰 이유는 정상적인 노내 거동을 진행한 UO₂ 핵연료의 표면에서 핵분열 생성물을 확인하기가 어렵기 때문이다.^[1] 사용후 핵연료에 분포되어 있는 핵분열 생성물은 matrix 내에 용해되거나 금속 석출물, 산화물 석출물, 기화성 물질로 존재하지만 matrix내에 용해된 원소의 양이 극히 미미하고^[2], 기화성 물질 및 산화성 석출물의 조성을 분석할 수 있는 장치의 준비 또한 어렵다. 고 연소도 핵연료에서 핵분열 생성물인 기화성 물질인 Xe, Cs, 등이 연료와 피복관 사이에 존재하게 되면 연료의 피복관 간의 열전도도가 저하되는 등의 건전한 연료의 물성을 해치게 된다. 이러한 이유로 핵분열 생성물에 대한 연료의 열적 거동에 대한 시험은 고연소도 핵연료에서 중요한 요인으로 간주되고 있다. 또한 핵분열 생성물 중 금속 석출물은 연료의 전기 전도도와 열전도도에 큰 영향을 미치며, 금속석출물의 다량 생성은 고 연소도 핵연료의 물성을 증대시키는 주요 인자이기에 금속 석출물 농도와 정확한 조성을 분석하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

고연소도 핵연료에서 생성된 금속석출물에 대한 연구는 모의 핵연료를 이용한 시험에서 많은 연구가 진행되어 왔으며 그 크기는 1~1.5 μm , 조성은 Mo-Ru-Pd 의 Three-phase system 구조를 갖는다고 알려져 있다.

2. 실험방법

본 시험에 사용된 시료는 중성자 조사량이 50 GWd/t인 A 발전소의 사용 후 핵연료를 사용하였다. 시편 제작은 미세 절단기로 가능한 얇은 두께로 시편을 절단하여

(2~3 mm 이하) 고 방사능에 의한 작업자의 피폭을 억제토록 하였다. 조사후 핵연료의 시료제작 과정은 핫셀 (hot cell)에서 원격조종기(manipulator)를 사용하여 제한된 크기의 시편을 우선적으로 미세 절단 후 핫 마운팅 과정을 진행한다. 마운팅된 시료를 몇 차례 미세 절단과 전도성 레진을 주입하는 까다로운 과정을 거쳐 시편의 크기가 2.5 x 5 x 1.5 mm의 크기로 절단하여 CH₄의 조성을 갖는 전도성 레진으로 Hot press mounting(150 °C, 6 bar) 장치로 mounting 한 후 연마하였다. 최적의 크기로 제작된 시료는 시편 이송장치를 이용하여 납 차폐 벽이 설치되어 있는 EPMA 실로 옮겨 tung기구를 이용하여 시편을 기기에 장착했다.

사용후 핵연료의 핵분열 금속 석출물의 조성을 분석하기 위한 기존 시험방법은 고 방사능의 피폭을 줄이기 위한 방법으로 화학적 상태에서의 replicated 방법을 이용하여 금속 석출물을 추출하거나, matrix dissolution 방법과, 미세한 금속 석출물이 분산되는 것을 방지하기 위해 접착력이 뛰어난 Ba-carbonite 연마지에 접착되어 있는 상태에서 건조시켜 금속 석출물의 알갱이를 집적시킨 후 조성 분석 시험을 진행해 왔다. 이러한 방법은 미세한 알갱이의 표면 굴곡과 전자빔이 입사되었을 때 발생하는 X-선의 반사도가 분산을 발생시킬 수 있다. 또한 시료표면에 입사되는 전자빔의 크기를 30 μm ^[3]로 하여 1~1.5 μm 크기를 갖는 금속 석출물의 영역 시험을 진행해 왔다. 이러한 방법은 미세한 알갱이의 집적도에 따라 조성이 달라지거나, 시료의 분석능이 저하될 수밖에 없다.

본 시험의 실험방법은 전자빔의 크기가 1 μm 이며 방사능 차폐능이 1 Ci인 CAMECA - 50 SXR (made in FRANCE) EPMA를 사용하여 5,000배이 배율로 확인될 수 있는 1~1.5 μm 크기를 갖는 금속 석출물의 시료표면에 전자빔을 입사하여 반사된 X-선으로 정량분석 시험을 수행하였다.

3. 실험 결과 및 토의

EPMA 분석기기의 시험결과에 대한 정밀도를 유지하기 위하여 화학적 조성이 알려진 비 조사 모의 핵연료의 시험을 선행적으로 수행하였다. 그림 1은 시료의 과단면 분석을 위한 시료로서 0.5 μm 정도의 크기로 형성된 metal precipitate를 보여주고 있다. 그림 1의 1, 2번에 대한 금속 석출물의 정량 분석시험을 진행하였지만 표면 굴곡에 의한 입사빔의 회절과 석출물 자체 굴곡 때문에 정확한 정보를 얻을 수 없었다. 또한 입계에 존재하는 석출물들의 분포 역시 사진에서 보는 바와 같이 각기 다른 형태로 존재하기에 석출물 분포에 대한 정보를 얻을 수 없었다.

그림 2는 모의 핵연료 시료 표면을 연마한 사진으로서 석출물의 크기가 1~1.5 μm 의 크기로 분포되어 있으며, 그 정량시험 결과 Mo 28, Ru 47, Pd 22의 조성을 확인하였으며 그림 5에 분포곡선을 나타내었다.

또한 핵분열 생성물 중에서 Matrix에 존재하는 Nd, La의 분포를 알아보았다. 이들은 다른 원소들과 달리 석출물 형태로 형성되지 않고 기지 금속내에 골고루 분포되

는 특징을 갖고 있는 원소들로서 이 원소들의 균질도는 모의 핵연료 제조과정의 상태를 가름하게 하는 중요 변수이다. Nd는 전반적으로 균질하게 분포되어 있지만 특정부위에서 기준치보다 높은 농도를 나타내었다.

La는 complete diffusion dissolution in matrix 물질로서 균질도가 일정하게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 핵분열 생성물들이 대개 산화물 형태로 존재하며 그 분포 역시 핵분열 생성물의 조성과 관련되어 존재한다. 그러나 모의 핵연료 시편의 경우 기지내에 존재하는 핵분열 생성물은 위에서 언급한 바와 같이 Nd, La의 원소들이 주종을 이루고 나머지 원소들은 metallic precipitates형태나 oxide metallic precipitates 형태로 존재하기 때문에^[4] 그러한 석출물을 제외한 기지내의 산소 포텐셜은 비교적 균일한 분포를 나타냄을 확인했다.

그림 3은 사용후 핵연료에 존재하는 금속 석출물의 사진으로서 그 크기는 모의 핵연료에서 확인된 1~1.5 μm 와 같은 크기이다. 표 1은 사용 후 핵연료에서 확인한 금속 석출물을 정량 분석한 결과이며 그림 6에 분포곡선을 나타내었다. 크기가 1~1.5 μm 인 금속 석출물에 입사빔의 크기가 1 μm 인 전자빔이 석출물에 입사될 경우 중앙부위를 정확히 입사되고 있는지에 대한 확신이 없을 뿐만 아니라 시료의 기울기와 stage의 미세한 진동 등을 고려한다면 정상적인 방법으론 정확한 시험을 할 수가 없다. 그래서 본 시험에서는 stage의 움직임을 완전히 정지시키고 입사빔의 크기를 최소로 고정시킨 후 이차전자상 위에 시험 지점을 고정시키고 한 개의 석출물에 대하여 대각선 방향으로 5점씩 정량분석을 실시하였다. 이러한 방법은 산화막의 두께를 가로지르는 trace법에 의한 시험과 diffusion couple 정량시험 등에 사용될 수 있으며 정지된 시료의 미세한 흔들림을 제거하기 위해 주위환경이 가장 안정된 시간을 택하여 실시하였다. 현재까지 발표된 연구자료에서 모의 핵연료를 이용한 금속석출물의 조성과 사용후 핵연료에서 생성된 금속석출물의 조성이 일치하거나 정확한 조성을 분석한 자료를 찾기 힘든 것은 고 방사능의 시료를 분석할 수 있는 분석기기의 이용이 까다롭거나 사용 후 핵연료에서 금속산화물을 확인하기가 어렵기 때문이다^[5].

지금까지 도출한 시험자료로 그림 4의 Three-phase system을 이용하여 조성의 상태를 분석하면, 비조사 모의 핵연료는 Mo 28, Ru 47, Rh 3, Pd 22 (Mo 30.23 at%, Ru 48.25 at%, Pd+Rh 21.5 at%)이며 이는 $\alpha+\epsilon$ -phase (hcp)구조를 갖는다.

(Lattice Parameter $a=3.883 \text{ \AA}$, unit cell Volume= 59 \AA^3)

사용 후 핵연료는 Mo 45, Ru 46, Rh 5, Pd 2 (Mo 47.34 at%, Ru 46 at%, Pd+Rh 6.65at%)이며 이는 tetragonal inter metallic compound (ϵ -phase) 구조를 갖는다.

(Lattice Parameter $a=2.7451 \text{ \AA}$, $c=4.4026 \text{ \AA}$ unit cell Volume= 172 \AA^3)

이러한 결과는 fuel properties에 밀접한 영향을 미치기에 고 연소도 핵연료의 개발에 필수적으로 선행되어야 할 연구가 핵분열 생성물의 농도와 조성의 정확한 분석이다. 이는 화학분석법과 같이 bulk분석 기법으로는 metallic precipitates의 조성을 분석하기가 불가능하다.

4. 결 론

사용후 핵연료에 분포되어 있는 핵분열 생성물은 matrix 내에 용해되거나 금속 석출물, 산화물 석출물, 기화성 물질로 존재하지만 matrix내에 용해된 원소의 양이 극히 미미하고, 기화성 물질 및 산화성 석출물의 조성을 분석할 수 있는 장치의 준비 또한 어렵다. 고 연소도 핵연료에서 핵분열 생성물인 기화성 물질인 Xe, Cs, 등이 연료와 피복관 사이에 존재하게 되면 연료의 피복관 간의 열전도도가 저하되는 등의 건전한 연료의 물성을 해치게 된다. 이러한 이유로 핵분열 생성물에 대한 연료의 열적 거동에 대한 시험은 고연소도 핵연료에서 중요한 요인으로 간주되고 있다. 또한 핵분열 생성물 중 금속 석출물은 연료의 전기 전도도와 열전도도 등에 큰 영향을 미치며, 금속석출물의 다량 생성은 고 연소도 핵연료의 물성을 증대시키는 주요 인자이기에 금속 석출물 농도와 정확한 조성을 분석하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

연구 결과 비조사 모의 핵연료의 금속 석출물의 조성은 Mo 28, Ru 47, Rh 3, Pd 22 (Mo 30.23 at%, Ru 48.25 at%, Pd+Rh 21.5 at%)이며 이는 $\alpha+\epsilon$ -phase 구조를 갖고, (Lattice Parameter $a=3.883 \text{ \AA}$, unit cell Volume= 59 \AA^3)

사용 후 핵연료는 Mo 45, Ru 46, Rh 5, Pd 2 (Mo 47.34 at%, Ru 46 at%, Pd+Rh 6.65at%)이며 이는 tetragonal inter metallic compound (ϵ -phase) 구조를 나타냄을 확인했다. (Lattice Parameter $a=2.7451 \text{ \AA}$, $c=4.4026 \text{ \AA}$ unit cell Volume= 172 \AA^3)

이러한 결과는 Fuel properties에 밀접한 영향을 미치기에 고 연소도 핵연료의 개발에 필수적으로 선행되어야 할 연구가 핵분열 생성물의 농도와 조성의 정확한 분석이다. 이는 화학분석법과 같이 bulk분석 기법으로는 metallic precipitates의 조성을 분석하기가 불가능하다.

이상의 시험을 통하여 모의 핵연료와 사용 후 핵연료의 금속석출물의 정량분석 시험을 정상적으로 완료하였다. 이 시험의 결과에서 보듯이 다양한 조건으로 조사된 조사 핵연료의 시험이 원활히 EPMA를 통하여 시험될 수 있다는 결론을 얻었다

참고문헌

- [1] J. Belie. "Uranium Dioxide : Properties and Applications" , USAEC, 1967
- [2] IAEA, "Behavior of Spent Fuel and Storage Facility Component during Long term Storage" . IAEA-TECDOC-637, 1991.
- [3] P.G. Lucuta, "Preparation and Characterization of SIMFUEL", CNS, Toronto, 1989.
- [4] R. Manzel, "EPMA of fuel sample from PWR rod with an average burn-up around 100 MWd/kgHM", Journal of Nuclear Materials 301,2002.
- [5] 정양홍, "U₃Si 조사핵연료의 EPMA분석", KAERI-MR-353, 2000.

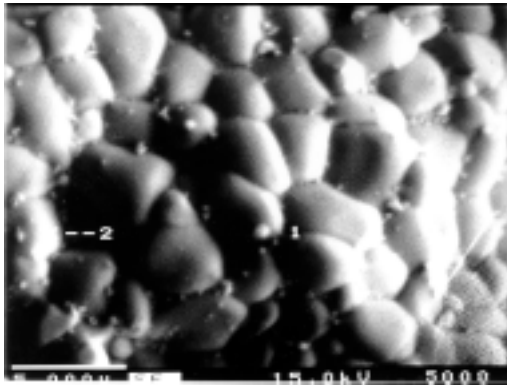


그림 1. 모의핵연료 파단부위(x5000).

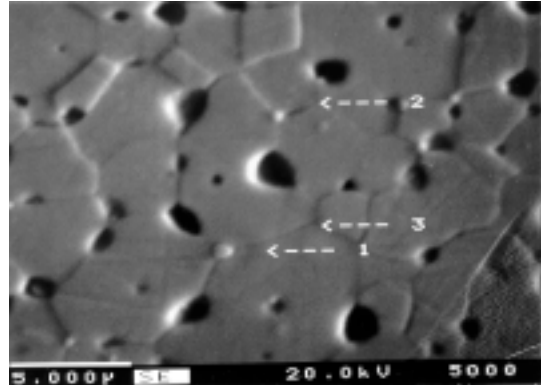


그림 2. 모의핵연료 분석(x5000).

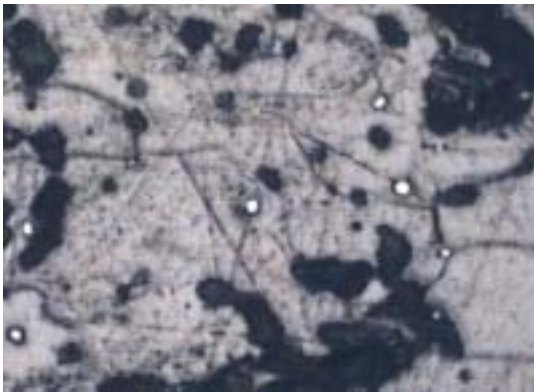


그림 3. 사용후 핵연료 분석 (x5000).

표 1. 사용후 핵연료 금속석출물 조성 (♯1.5)

Nd	0.177	0	0	0	0.223
Mo	6.216	39.298	44.999	33.831	0.16
Ru	4.843	38.304	45.589	31.094	0
Rh	0.398	3.522	4.239	31.094	0
Pd	0	1.328	1.675	0.781	0
U	80.813	15.133	0	17.415	90.82
Total	93.068	97.651	96.632	85.755	91.958

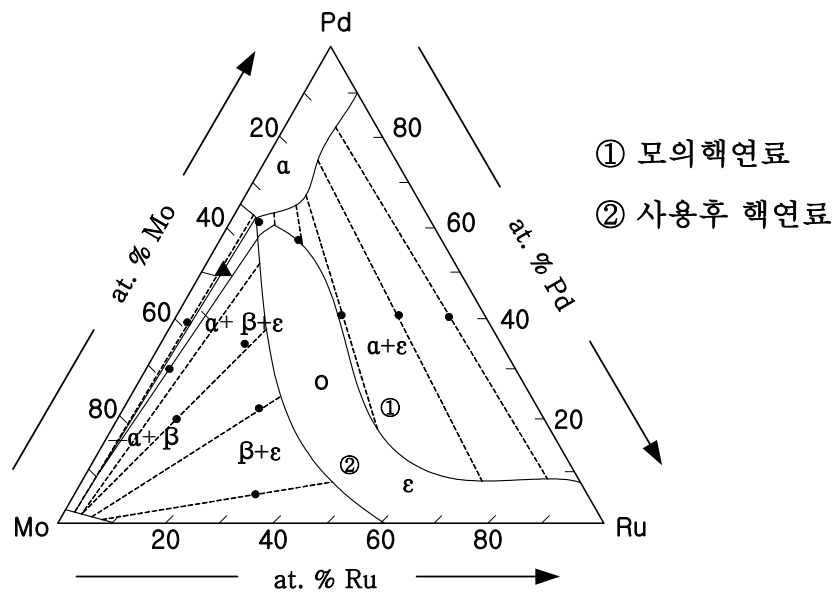


그림 4. Three-Phase System on Mo-Ru-(Pd+Rh).

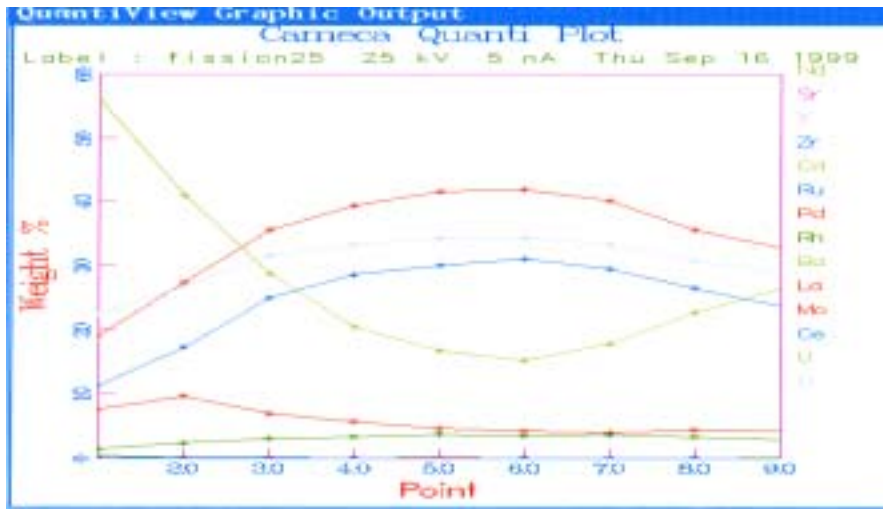


그림 5. 모의핵연료 금속석출물의 정량시험 결과 (dia 1.5 μ m).

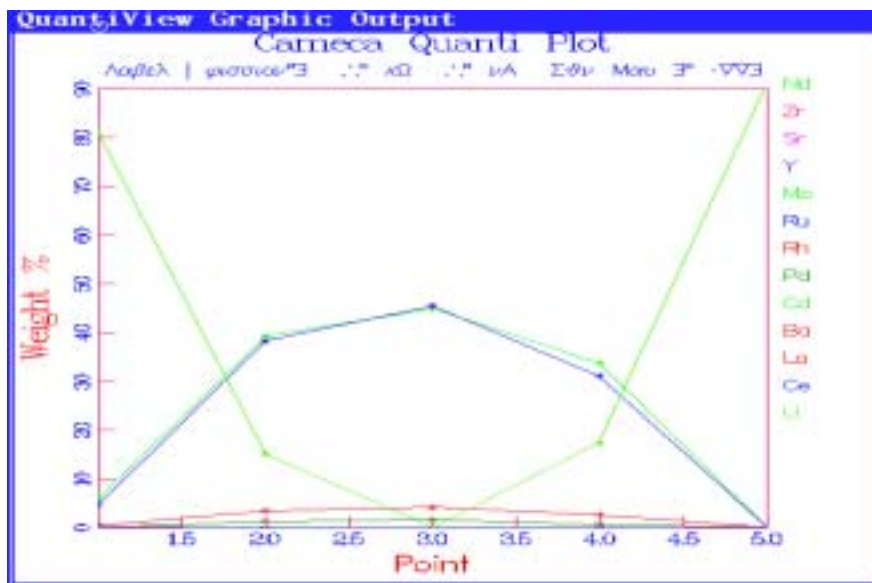


그림 6. 사용후 핵연료 금속석출물의 정량시험 결과 (dia 1.5 μ m).