

모의 사용후핵연료에 대한 EPMA 시험

EPMA Examination on Simulated Spent Nuclear Fuel

정양홍, 유길성, 유병옥, 송웅섭, 백승제, 홍권표

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

조사핵연료와 관련된 연구 및 사업과제들에 있어서 실제 조사핵연료의 상태를 파악할 수 있는 미세구조 및 성분에 관한 특성자료는 매우 중요하다. 특히 조사핵연료 내의 핵분열생성물질의 종류, 함유량, 분포 및 금속조직학적 특성 등은 조사핵연료를 특징짓는 중요 요소들이다. 따라서 핵연료 물질에 핵분열생성물질을 추가하여 제작한 모의 조사핵연료에 대한 EPMA 시험을 통해 실제 조사핵연료 내의 핵분열생성물의 상태를 정확히 추정코자 하였다.

Abstract

It is very important to know the micro-structure and composition of the spent nuclear fuel. Especially the information about fission products inside fuel, such as element, quantity, distribution and microstructure etc., is needed to determine the property of spent fuel in the reactor. In this study, therefore, the micro-structural and micro-compositional properties on simulated spent nuclear fuel were examined by EPMA.

1. 개 요

UO₂ 핵연료가 원자로에서 조사되면 여러 가지 미세구조 변화 및 약 30개 이상의 핵분열 생성물이 생성된다. 이러한 변화는 원자로의 가동조건에 따라 달라지며, 특히 핵분열 원소의 종류, 중성자 에너지, 조사시간과 냉각시간 등에 의해 영향을 받는다. 그러나 이러한 조사핵연료에 대한 여러 가지 변화 특성을 시험하기 위하여 조사 핵연료를 직접 이용하여 재료특성을 측정하는 것은 조사핵연료로부터 발생하는 높은 방사선량 때문에 방사선 차폐된 특수 시험시설이 필요하며, 따라서 경제적, 기술적 여러 가지 어려움이 따른다. 이러한 문제를 해결하고 핵연료의 조사거동에 관한 연구를 효율적으로 하기 위해서는 모의 조사핵연료를 이용한 시험이 많이 수행되어 오고 있다. 모의 조사핵연료는 이산화우라늄에 각각의 핵연료 및 연소조건

에 따라 ORIGIN 으로부터 산출된 각 핵분열 원소들의 양을 예측하여 인위적으로 주입/제작한 핵연료로 핵연료의 조사 후 거동의 연구를 위해 많이 사용되어진다. 지금까지 밝혀진 조사핵연료 내에 분포되어 있는 핵분열생성물은 다음과 같이 그룹화할 수 있는 것으로 알려져 있다^[1].

- matrix 내에 용해된 원소 : Sr, Zr, Nb, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm;
- 금속 석출물 : Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te;
- 산화 석출물 : Ba, Zr, Nb, Mo, (Rb, Cs, Te);
- 기화성 물질 : Kr, Xe, Br, I, (Rb, Cs, Te).

본 연구는 EPMA를 사용한 실제 조사핵연료의 미세구조 및 성분 시험에 앞서, 모의 조사핵연료를 사용하여 이에 대한 미세구조 및 여기에 포함된 핵분열 생성물의 측정 방법 등을 확립하여, 앞으로의 조사핵연료 시험에 필요한 기초자료로 활용코자하였다.

2. 시험 결과 및 토의

조사핵연료를 정확히 모사하기 위해서는 핵분열생성물의 첨가 외에도 ion implantation과 같은 전처리를 수행하여야 하나 본 연구에서는 핵분열생성물 원소만을 첨가한 모의 조사핵연료를 제작한 관계로 핵분열생성기체에 의한 여러 가지 미세구조 변화는 관찰할 수 없었다. 표면 연마만을 수행한 시료의 광학사진이 그림 1에 나타나 있다. 사진에서 밝은 빛의 점들은 첨가한 핵분열생성물들이 금속 석출물이나 산화 석출물의 형상으로 나타난 것으로 보인다. 조사 핵연료의 핵분열생성물은 연료의 열전도도, 열확산, 핵분열기체 방출 등과 같은 핵연료의 로내 특성을 변화시키며, 사용후핵연료의 용출거동 등에도 직접적인 영향을 미친다. 그림 2는 시료 표면을 화학 에칭한 사진으로 0.5 μm 정도의 크기로 형성된 금속 석출물들을 잘 보여주고 있다. 이러한 석출물들은 대개 그 조성이 Mo 28, Ru 47, Rh 3, Pd 22로 구성되며, 크기는 조사조건에 따라 1.5 μm 정도인 경우도 관찰된 바 있다^[2]. 그림 3과 4는 시료 파면에 존재하는 석출물들에 대한 조성을 시험하고자 표면을 연마하지 않은 부분의 사진이다. 이 부위에 대한 석출물을 자세히 관찰하기 위해 약 5000배로 확대한 금속 석출물들의 사진이 그림 5에 나타나 있다. 시료의 화학성분을 비교 검증하기 위하여 화학분석법에 의한 bulk분석을 실시하여 EPMA결과와 비교하여 그 자료를 표 1에 나타내었다. 표 1에서 얻은 자료는 TV-mode방법을 사용하였으며 이는 이미지의 배율을 x5000에 고정시킨 뒤 이미지 전체에 빔을 주사하여 발생하는 x-선을 분석하는 방법이며 표2와 3은 빔의 크기를 Fix mode로 최소한의 크기로 유지시켜 좁은 공간에 입사시키는 방법을 사용하였다. 표 2는 BaZrO₃ 구조를 갖는 oxide precipitate를 정량분석한 결과다. 그림 5에서 보면 석출물의 크기는 약 1 ~ 1.5 μm 인 것으로 나타났으며, 그 조성은 대개 Mo 28, Ru 47, Rh 3, Pd 22인 것으로 나타났다. 1.5 μm 인 석출물에 시험방법은 Fix mode로 빔의 크기를 최소로 고정시킨 후 시험구간을 0.15 μm 간격으로 10 point를 분석하였다. 이는 주로 T Adachi의 결과^[3]와 같이 ξ -phase(hcp)구조를 갖는 것으로 보인다. 그러나 석출물은 형상에 따라 Tetragonal intermetallic compound (δ -phase) 구조를 갖기도 하는 것으로 발표되었으며^[4], 이는 Mo와 Ru와의 조성과 관련되는 것으로 알려져 있다. Mo가 40 wt%

를 넘으면 tetragonal intermetallic compound (δ -phase) 구조를 갖게 되고, 이때의 Ru는 30 wt% 미만의 조성을 가진다. 또한 Pd가 많이 함유된 금속 석출물들인 경우에는 Cubic α -phase 구조를 가지며, 이들은 핵연료 특성에 밀접한 영향을 주는 것으로 보고되었다.

그림 10과 11은 핵분열 생성물 중에서 조성의 함량이 비교적 많은 원소인 Nd와 La의 분포를 나타내고 있다. 이들 원소들은 다른 원소들과 달리 석출물 형태로 형성되지 않고 기지 재료 내에 골고루 고용/분포되는 특징을 갖고 있는 원소들로서, 이 원소들의 균질도는 모의 핵연료 제조과정의 상태를 가름하게 하는 중요 변수이기도 하다. 그림 10에서 Nd는 전반적인 균형을 갖기도 하지만 특정부위에서 기준치보다 높은 상태를 보여주었고, 이를 정량 분석한 결과 Nd의 x-선 발생량이 다른 원소들에 비해 많은 것으로 나타났다. La 또한 그림 11에서 보는 바와 같이 기지 재료에 완전히 고용되는 물질로 일정한 균질도를 가짐을 알 수 있다.

그림 12는 산소에 대한 분포도로서 기지재료에 일정하게 분포되어 있음을 보여 준다. 핵분열 생성물들은 대개 산화물 형태로 존재하며, 그 분포 역시 핵분열생성물의 조성과 관련되어 존재한다. 그러나 모의 핵연료 시편의 경우 기지 내에 존재하는 핵분열생성물은 위에서 언급한 바와 같이 Nd, La의 원소들이 주종을 이루고 나머지 원소들은 금속 석출물 형태나 산화 석출물 형태로 존재하기 때문에 이러한 석출물을 제외한 기지내의 산소 분포는 그림에서 보여주는 바와 같이 비교적 균일한 분포를 나타내고 있다. 그림 15에는 BaZrO_3 구조를 갖는 것으로 보고되어 있는^[4] 산화 석출물로 그 지름이 대략 0.5 μm 인 것으로 나타났다. 모의 핵연료에서는 이러한 석출물이 주로 입계에 존재하는 것으로 알려져 있다.

4. 결 론

모의 조사핵연료에 대한 EPMA 시험결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 모의 조사 핵연료 내에 금속 석출물의 존재를 확인하였으며, 석출물의 크기가 1 ~ 1.5 μm 의 크기 정도인 것으로 나타났다. 조성은 Mo 28, Ru 47, Rh 3, Pd 22 인 것으로 나타났다.
- 핵분열생성물 중 Nd 및 La는 다른 원소들과 달리 석출물 형태로 형성되지 않고 기지재료 내에 골고루 분포되는 특징을 갖고 있는 것을 알 수 있었다.
- 석출물을 제외한 기지내의 산소 분포는 비교적 균일한 분포를 나타내었다.
- BaZrO_3 구조를 갖는 것으로 보이는 석출물들을 관찰할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Kleykamp H. J.Nucl.Mater.,131 (1985). p221-246.
- [2] Suresh K. Yagnik,et al. J. Nucl, mater.270 (1999). p65.
- [3] T.Adachi, et al., J. Nucl, mater. 151 (1988). p81-87
- [4] Proc. and Int. conf. on CANDU Fuel(1989) p132

1. 화학분석결과와 EPMA 분석결과 비교

핵분열 생성물	화학분석 결과	EPMA에 의한 분석
Nd	0.480	0.476
Sr	0.076	0.084
Y	0.050	0.052
Zr	0.397	0.367
Pd	0.028	0.187
Cd	0	0
Ru	0.239	0.269
Rh	0.073	0.049
Ba	0.203	0.218
La	0.155	0.143
Mo	0.449	0.392
Ce	0.233	0.278

표 2. BaZrO₃ 구조를 갖는 Oxide Precipitate 시험결과

k		wt. %		normalized		
element	i.x./i.std.	k.ratio	concen.	atom. c	compound	concen.
Y :	0.0002	0.0002	0.031	0.02	Y2O3	0.040
La :	0.0010	0.0006	0.070	0.03	La2O3	0.083
Ce :	0.0161	0.0104	1.188	0.51	CeO2	1.459
Sr :	0.0096	0.0059	0.820	0.57	SrO	0.970
Ba :	0.5133	0.3674	43.114	18.96	BaO	48.136
Mo :	0.0008	0.0008	0.108	0.07	MoO3	0.163
Pd :	0.0000	0.0000	0.000	0.00	PdO	
Pr :	0.0000	0.0000	0.000	0.00	Pr2O3	
U :	0.0852	0.0716	8.962	2.27	UO2	10.167
Zr :	0.2086	0.2086	26.234	17.37	ZrO2	35.436
Rh :	0.0004	0.0004	0.050	0.03	Rh2O3	0.062
0			15.937	60.17	by stoichiometry	
total :			96.515			96.515

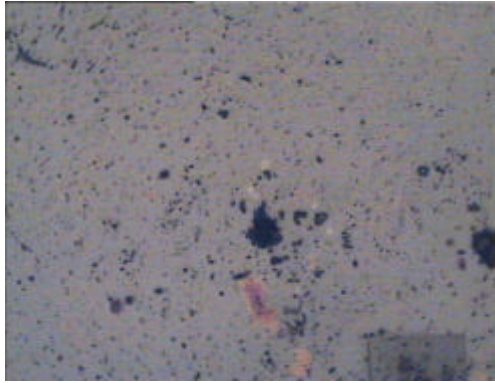


그림 1. 연료 표면의 광학사진 x400.

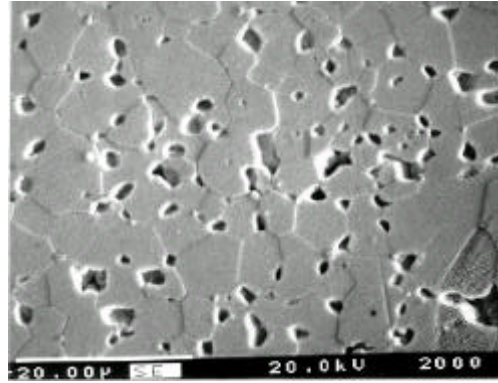


그림 2. 핵분열 생성물의 SE사진 x2000.

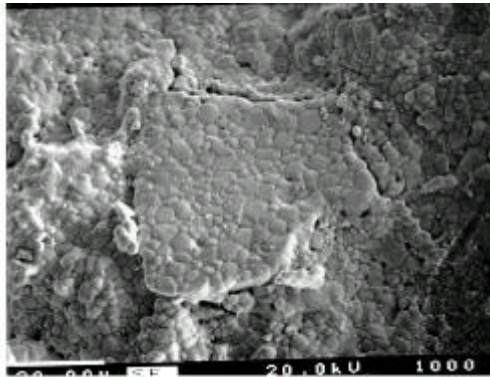


그림 3. 파단면 분석을 위한 시료
x1000

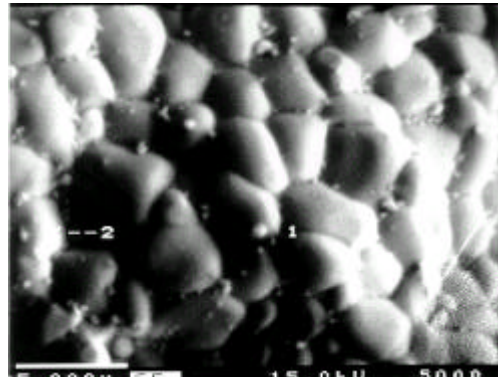


그림 4. 파단부위 석출물 시험사진
x5000

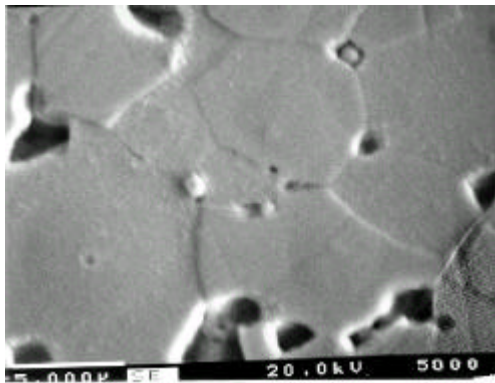


그림 5. metallic precipitates x5000

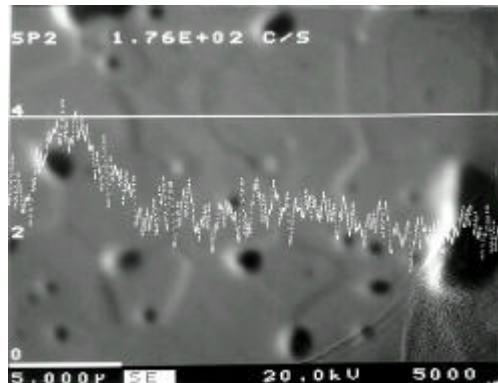


그림 6. Nd trace x5000.

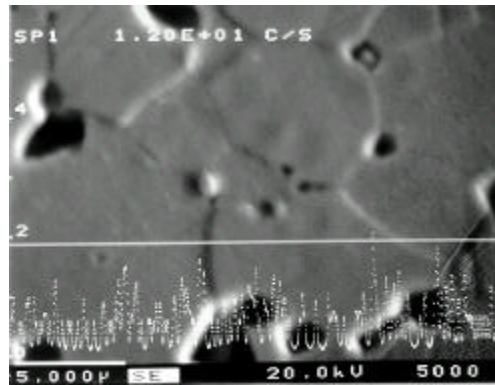


그림 7. La trace x5000

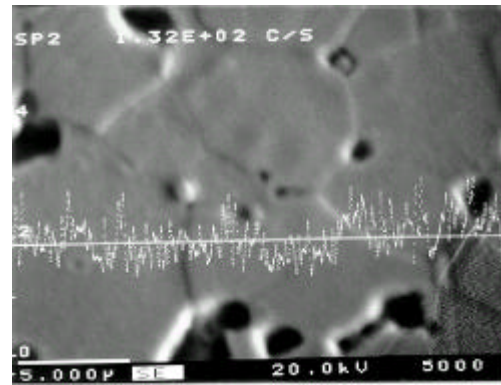


그림 8. O trace x5000.

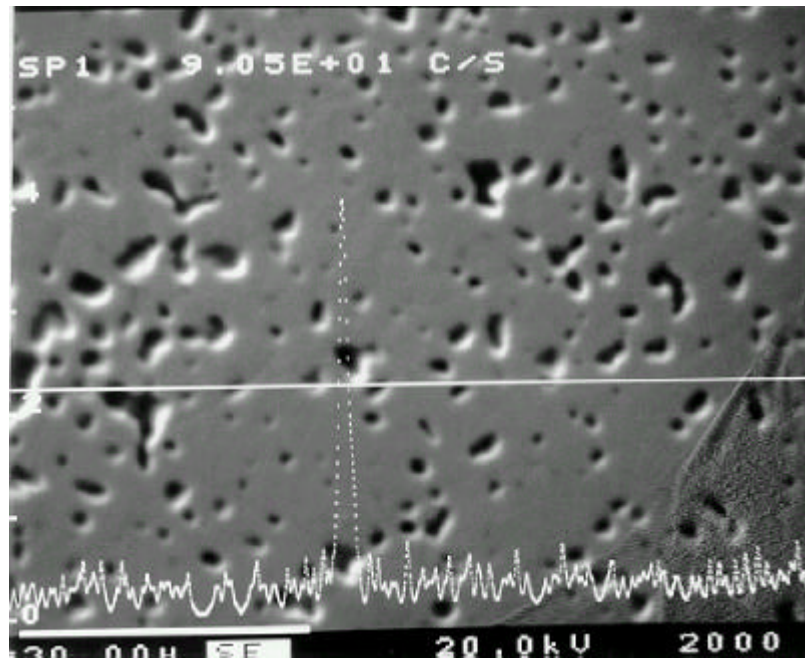


그림 9. Ba trace x5000.