

핵분열생성물 모사 첨가물이
모의조사 혼합핵연료 제조에 미치는 영향

Effect of Additive as Simulated Fission Product
on the fabrication of Irradiated-MOX simulated fuel

김동주, 이상철*, 이수철*, 나상호*, 이영우*, 김용수

한양대학교

서울특별시 성동구 행당동 17

*한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

여러 가지 조성의 모의조사 혼합핵연료를 제조함으로써, 모의 핵분열생성물이 혼합핵연료에 미치는 영향을 평가하였다. 대표적인 원소들을 4가지 chemical state로 분류하고, 다시 그 분류를 대표할 수 있는 원소를 선택하여 시료를 제조하였다. 그 결과, 첨가량의 증가에 따라 밀도, 결정립 크기 등이 감소하였는데, Nd_2O_3 (dissolved oxide), RuO_2 (metallic precipitate)가 첨가 된 경우가 각각 밀도와 결정립 크기에 있어서 가장 큰 감소를 보였다.

Abstract

Effect of additive as simulated fission product on the simulated MOX fuel was estimated through the preparation of MOX simfuel with various compositions. Major elements were classified into four chemical states, and sample was prepared with the representative elements in these states. The result showed that the density and grain size decreased with increasing amounts of additive. And the largest decrements on the density and grain size were observed, with Nd_2O_3 (dissolved oxide) and RuO_2 (metallic precipitate), respectively.

1. 서 론

원자로 운전 중 발생하는 핵분열생성물의 종류는 매우 다양하게 존재한다. 이러한 수많은 종류의 핵분열생성물이 핵연료 성능에 미치는 영향을 평가하기 위해서, 핵분열생성물을 분류하는 방법에 대해서는 이미 많은 연구자들의 연구 결과가 있었으며, 표 1과 같은 4가지 분류 [1-4]가 가장 일반적으로 받아들여지고 있다.

단순히 ORIGEN 계산 [5, 6] 결과에 따라 많은 양을 차지하는 순서로 첨가한 모의조사 핵연료에 비하여, chemical state 별 분류를 통하여 좀 더 심도 있고 세분화된 연구가 가능하다. 이러한 관점에 대한 예로써, P.G. Lucuta 등 [7]은 핵연료의 열전도도에 핵분열생성물이 미치는 영향을 dissolved oxide와 metallic precipitate의 chemical state 비교로서 평가한 바 있다.

핵분열생성물에 따른 영향은 열전도도 등의 핵연료 성능뿐 아니라, 모의조사 혼합핵연료의 제조 특성에 있어서도 크게 영향을 미친다. 즉, 동일한 분말 처리 및 소결 공정을 거쳐서 소결체를 제조 하였을 때, UO_2 핵연료와 simfuel은 제조 물성에 있어서 차이점을 갖게 되며, 이러한 차이점은 첨가된 원소의 특징을 정확히 분류하여 설명해야 할 것이다.

본 연구에서는 모의조사 혼합핵연료의 제조 특성에 대한 핵분열 생성물 원소의 영향을 평가하고자, 단순히 ORIGEN 계산 결과에만 따르지 않고, 각각의 chemical state를 대표할 수 있는 원소를 선택하여 시료를 제조하였다. 또한 함량에 있어서도 ORIGEN 계산 결과보다 더욱 많은 양까지도 첨가함으로써, 실제 노내에서의 핵분열생성물이 국부적으로 build-up 되었을 때에 대한 의미의 실험도 수행하였다.

2. 실험 방법

표 2에 나타낸 바와 같이, 핵분열생성물을 모사하기 위한 첨가물의 종류와 양에 따라 시료를 제조하였다. 여기서 UO_2 에 첨가되는 CeO_2 의 양은 5 wt%로 통일 하여, 첨가물에 의한 영향만을 서로 비교 하였다. IDR- UO_2 (Integrated Dry-Route) 분말을 사용하였으며, CeO_2 등 첨가물과 함께 1시간 동안 turbular 혼합을 하였다. 분말 분쇄는 Dynamic Milling 방법 (분당 회전수: 30, zirconia ball (직경: 8mm) 장입량: 30 vol.%, 시료: 100g)을 이용하여 4시간 동안 수행 하였다. 윤활제 (Zinc stearate)는 die wall lubrication과 admixing 방법을 이용하여 서로 비교하였다. 이러한 일반적인 제조 공정은 기존의 방식대로 11가지의 핵분열생성물을 모두 혼합하였을 때의 혼합핵연료 제조결과를 토대로 선정하였다. 분쇄된 분말을 300 MPa의 압력으로 성형하였으며, 1750 °C, H_2 분위기에서 4시간동안 Mo-Furnace에서 소결 하였다.

제조된 소결체를 low speed saw를 이용하여 axial 방향으로 cutting 하여 grinding-polishing 한 후, 기공의 분포 및 크기 등을 광학현미경 (Optical

Microscopy)과 image analyzer를 이용하여 관찰 하였다. 또한 etching 후 grain의 형상 및 크기 등을 관찰하였는데, etching 방법은 thermal etching을 하였다. Thermal etching 조건은 1300℃, CO₂ 분위기에서 2시간으로 하였으며, 재료의 조건 별로 어느 정도의 차이가 있었으나, 일반적인 (U, Ce)O₂ 소결체의 조건과 크게 다르지 않았다.

3. 실험 결과 및 토의

분말 처리 및 소결 조건은 동일하게 하여, (U, Ce)O₂+F.P. 소결체의 특성 변화를 핵분열생성물 원소의 종류와 함량에 따라 관찰 하였다. 동일하게 설정된 분말 처리 및 소결 조건은 그림 1에서 보는 바와 같은 MOX simfuel을 기준으로 하였다. 여기서의 simfuel은 ORIGEN 계산 결과에 맞추어, simulated burnup별로 전반적인 경향을 파악하기 위한 실험이었다. 이 결과를 토대로 DM 시간, 소결 조건 등의 제조 공정을 결정 하였으며, 여기에 여러 가지 핵분열생성물의 종류 및 함량을 변화 시킴으로써, 그에 따른 소결체 특성 변화를 관찰하였다.

3.1. 성형 및 소결 밀도

그림 2에서 보는 바와 같이 150, 300 MPa의 성형압으로 성형한 결과, Nd₂O₃를 첨가한 시료의 경우가 가장 낮은 성형밀도를 가졌으며, MoO₃의 경우가 가장 높게 나타났다. 첨가량 증가에 따라서는 전반적으로 감소하는 경향을 보였다.

소결 중 성형체의 수축은 그림 3에 도시한 바와 같이, 성형 밀도의 결과와 반대로 나타났다. 즉, 성형 밀도가 가장 낮은 Nd₂O₃가 가장 큰 수축률을 가졌다. 또한 axial 방향의 변화보다 radial 방향의 변화가 좀 더 크게 나타났다. 이러한 수축률의 변화는, 열팽창 자료 등이 확보/비교 된다면, 노내에서의 소결체 densification과 연관 지을 수 있을 것이라 사료된다.

그림 4에 나타낸 소결 밀도에 있어서는, 단순히 첨가제의 양이 많아짐에 따라 밀도의 감소를 보였다. 그러나 Nd₂O₃ 첨가의 경우는 특히 많은 밀도 감소를 보였다. 또한, metallic precipitate를 형성하는 시료보다는 oxide를 형성하는 시료 쪽이 약간 낮은 경향을 보였다. 모의조사 혼합핵연료 (모의연소도 40 MWd/kgHM)의 소결밀도와 비교한 결과 대부분 낮은 경향을 보였다. 그리고 Zn stearate 첨가 방법에 따른 비교는, admixing 방법을 통한 소결 밀도가 1% 이내의 범위에서 감소하는 효과를 보였으며, dissolved oxide 형태로 존재하는 Nd₂O₃ 첨가 시료가 가장 큰 영향을 받았다 [8-10].

여기서 소결 밀도에 관련한 데이터는 격자 상수 측정 및 이론밀도 계산을 통한 비교 결과가 있어야, 정확한 비교 해석이 가능하다. 그러나 CeO₂나 Nd₂O₃와 같이 고용체를 형성하는 원소를 제외한, ZrO₂, MoO₃, RuO₂ 등과 같이 석출 되거나 혹은 여러 가지 phase로 존재할 수 있는 경우엔 정확한 이론밀도 계산이 불가능하다. 하

지만, 여기서 한 가지 추측할 수 있는 것은 Mo-96, Zr-91, Ru-101 등과 Nd-144의 원자량 차이를 고려한다면, UO_2 에 어떤 원소가 고용 혹은 석출 되어 들어갔을 때, Nd의 경우가 UO_2 의 100% 이론 밀도인 10.96 g/cm^3 으로부터 작은 감소를 가질 것이며, Mo, Zr, Ru의 경우는 상대적으로 큰 감소를 가져 올 것이다. 이러한 추측에 의해, 그림 4에서 Nd를 첨가한 시료의 밀도가 낮게 나타난 것을 정확한 이론밀도로써 보정 할 수 있다면, 그림에서 보는 차이보다는 줄어들 것으로 예측 된다. 즉, 소결 밀도의 감소는 원소 및 chemical state에 따르기 보다는 첨가량에 의한 차이가 더욱 컸다고 말할 수 있다.

3.2. 기공 및 결정립의 분포와 크기

그림 5에서 보는 바와 같이, 기공분포는 소결 밀도 결과가 가장 낮게 나온 Nd_2O_3 첨가 시료가 가장 많은 기공을 가졌다. 이 결과를 통해, 앞서 언급한 이론 밀도 계산이 어려운 점을 보완할 수 있다고 사료된다. 즉, 이론 밀도 계산으로 직접적인 비교를 하지는 못하였으나, 기공분포 및 기공도를 통한 비교로써 Nd_2O_3 첨가 시료가 가장 낮은 밀도를 갖는 다는 것을 알 수 있다.

또한 특이한 점은 ZrO_2 첨가 시료의 경우, 첨가량 증가에 따라 내부에 다수의 crack이 발생하였으며, crack이 없는 부분은 상당히 조밀한 조직을 갖고 있어 밀도의 상승이 crack을 유발한 것으로 보여 진다. 첨가량에 따른 기공 분포는 일반적으로 증가하는 경향이지만, ZrO_2 첨가의 경우에는 오히려 기공분포가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 즉, ZrO_2 의 첨가가 밀도 상승에 기여를 하였다고 할 수 있다.

그림 6에서 보는 바와 같이, 결정립도 첨가물의 양이 증가함에 따라 현저히 감소하는 것으로 나타났다. 하지만, 이 결과는 원소 선정에 있어서, 결정립 성장을 일으키는 것으로 알려져 있는 원소들이 모두 우연히 제외되었기 때문인 것으로 생각 된다. 특히, metallic precipitate를 형성하는 ruthenium이 함유된 시료의 경우, 가장 큰 결정립 크기의 감소를 보였으며, 결정립의 분포도 가장 불균일하게 나타났다. 이는 Ru 금속이 (U, Ce) O_2 matrix 내에 석출 되면서, 결정립 성장의 진행을 방해하는 역할을 하였다고 사료 된다 [11-13].

그리고 모의조사 혼합핵연료 (모의연소도 40 MWd/kgHM)의 결정립 크기와 비교해서는 상당히 큰 결정립 크기를 가졌다. 즉, 모의조사 혼합핵연료의 결정립 크기가 작아지는 것은 어느 한 가지 원소의 역할보다는 다양한 원소가 첨가됨에 따라 감소 한 것이라는 결론을 갖게 한다.

4. 결 론

분말 처리 및 소결 조건은 동일하게 하여, (U, Ce) O_2 +F.P. 소결체의 특성 변화를 핵분열생성물 원소의 chemical state 별 종류와 함량에 따라 관찰 하였다.

1) 성형 및 소결 밀도는 첨가 원소에 따라 약간씩의 차이는 있으나, 첨가량의

증가에 따라 감소하는 경향을 보였으며, dissolved oxide를 형성하는 Nd의 경우가 가장 낮게 나타났다.

2) 밀도 결과와 일관 되게 Nd₂O₃ 첨가 시료의 경우가 가장 높은 기공도를 가졌으며, 특이하게 ZrO₂ 첨가 시료는 첨가량의 증가에 따라 기공도의 감소를 보였으며, 이로 인해 matrix 내에 많은 crack을 유발시켰다.

3) 첨가 원소로 선정 된 것들이 모두 결정립 성장을 일으키지 않는 원소였기 때문에, 첨가량의 증가에 따라 결정립 크기가 감소하는 경향을 보였으며, 특히 RuO₂ 첨가 시료의 경우 가장 큰 감소를 보였다. 이는 Ru가 metallic precipitate를 형성하여 결정립 성장을 방해한 것으로 사료된다.

Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

Reference

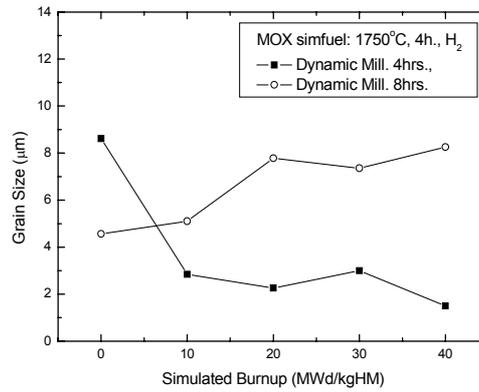
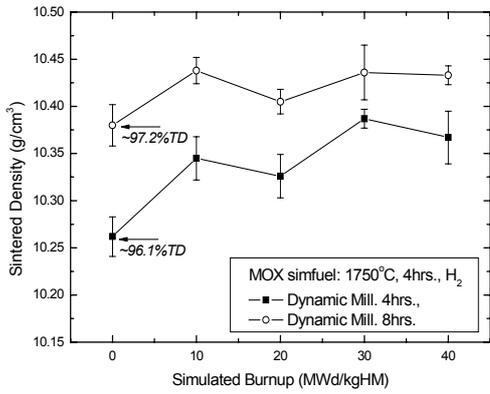
- [1] M.Amaya, M.Hirai, H.Sakurai, J. Nucl. Mater., 300 (2002) 57
- [2] J.Carbajo G.Yoder, S.Popov, J. Nucl. Mater., 299 (2001) 181
- [3] M.Amaya, K.Une, K.Minato, J. Nucl. Mater., 294 (2001) 1
- [4] H.Mazke, P.G.Lucuta, J. Nucl. Mater., 247 (1997) 121
- [5] O.W. Hermann, R.W. Westfall, ORNL/NUREG/CSD-2/V2/R6, 1998
- [6] S.M. Bowman, L.C. Leal, ORNL/NUREG/CSD-2/V1/R6, 2000
- [7] P.G. Lucuta, H.J. Matzke and I.J. Hastings, J. Nucl. Mater., 232 (1996) 166
- [8] H. Kleykamp, J. Nucl. Mater., 171 (1990) 181
- [9] F. Schleifer, A. Naoumidis, H. Nickel, J. Nucl. Mater., 101 (1981) 150
- [10] T. Ohmichi, S. Fukushima, A. Maeda, H. Watanabe, J. Nucl. Mater., 102 (1981) 40
- [11] I. Sato, H. Furuya, T. Arima, K. Idemitsu, J. Nucl. Mater., 273 (1999) 239
- [12] H. Kleykamp, J. Nucl. Mater., 167 (1989) 49
- [13] H. Kleykamp, Nucl. Technol., 80 (1988) 412

표 1. 핵분열 생성물의 chemical state에 따른 분류

Chemical State	Elements
Oxides dissolved in the matrix	Sr, Zr, Nb, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm
Metallic precipitates	Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te
Oxide precipitates	Ba, Zr, Nb, Mo, (Rb, Cs, Te)
Gases and other volatile elements	Kr, Xe, Br, I, (Rb, Cs, Te)

표 2. 첨가물의 chemical state 및 함량에 따른 시료 준비

specimen	dopant		chemical state
	wt%	mol%	
UO ₂ +5 wt% CeO ₂			reference
UO ₂ +5 wt% CeO ₂ +MoO ₃	0.1	0.18	metallic precipitates oxide precipitates
	1.0	1.81	
	5.0	8.75	
UO ₂ +5 wt% CeO ₂ +Nd ₂ O ₃	0.1	0.08	dissolved oxides
	1.0	0.78	
	5.0	3.94	
UO ₂ +5 wt% CeO ₂ +ZrO ₂	0.1	0.21	oxide precipitates dissolved oxides
	1.0	2.11	
	5.0	10.07	
UO ₂ +5 wt% CeO ₂ +RuO ₂	0.1	0.20	metallic precipitates
	1.0	1.95	



(a)

(b)

그림 1. 모의조사 혼합핵연료의 제조특성: (a) 소결밀도, (b) 결정립 크기

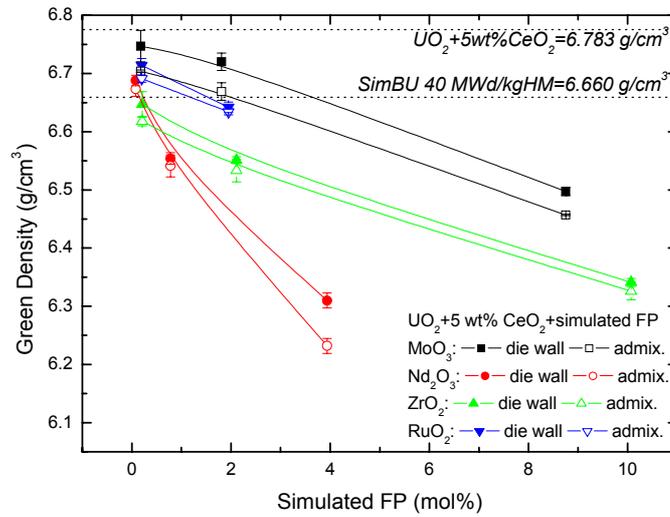


그림 2. UO₂+5wt% CeO₂+FP의 성형밀도 비교

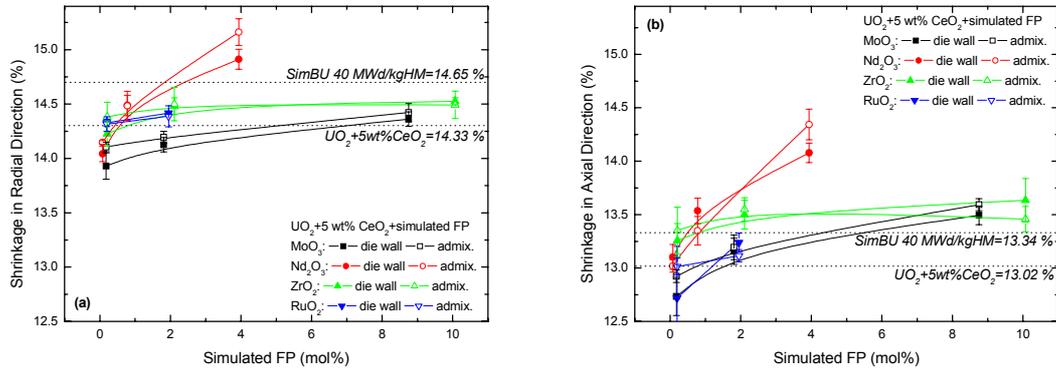


그림 3. $UO_2+5\text{ wt}\% \text{ CeO}_2+FP$ 의 수축률 비교: (a) 반경방향, (b) 길이방향

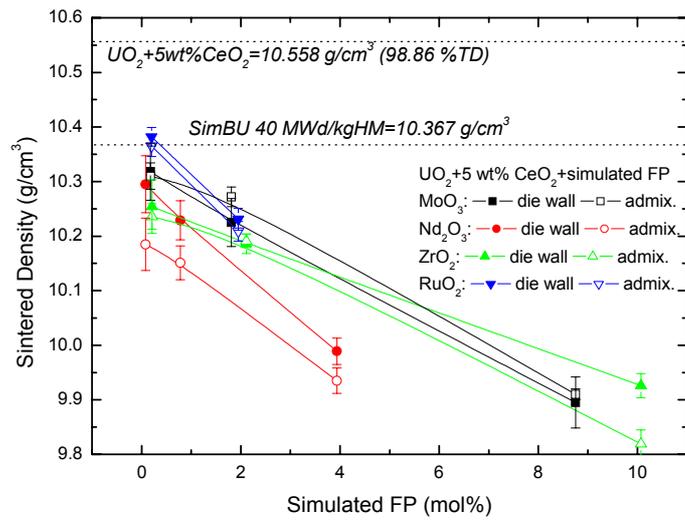


그림 4. $UO_2+5\text{ wt}\% \text{ CeO}_2+FP$ 의 소결밀도 비교

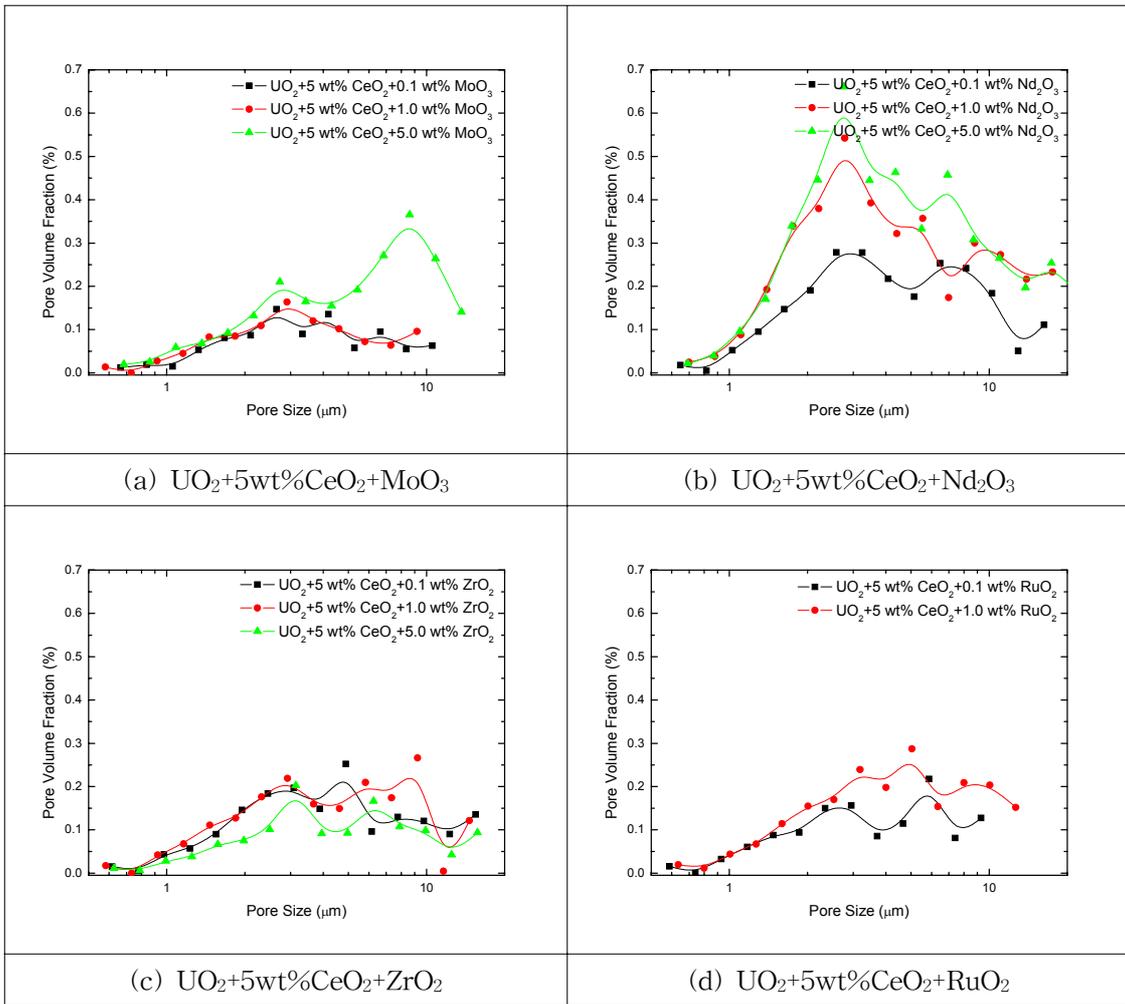


그림 5. $\text{UO}_2+5\text{wt}\%\text{CeO}_2+\text{FP}$ 기공 분포 및 chemical state별 비교

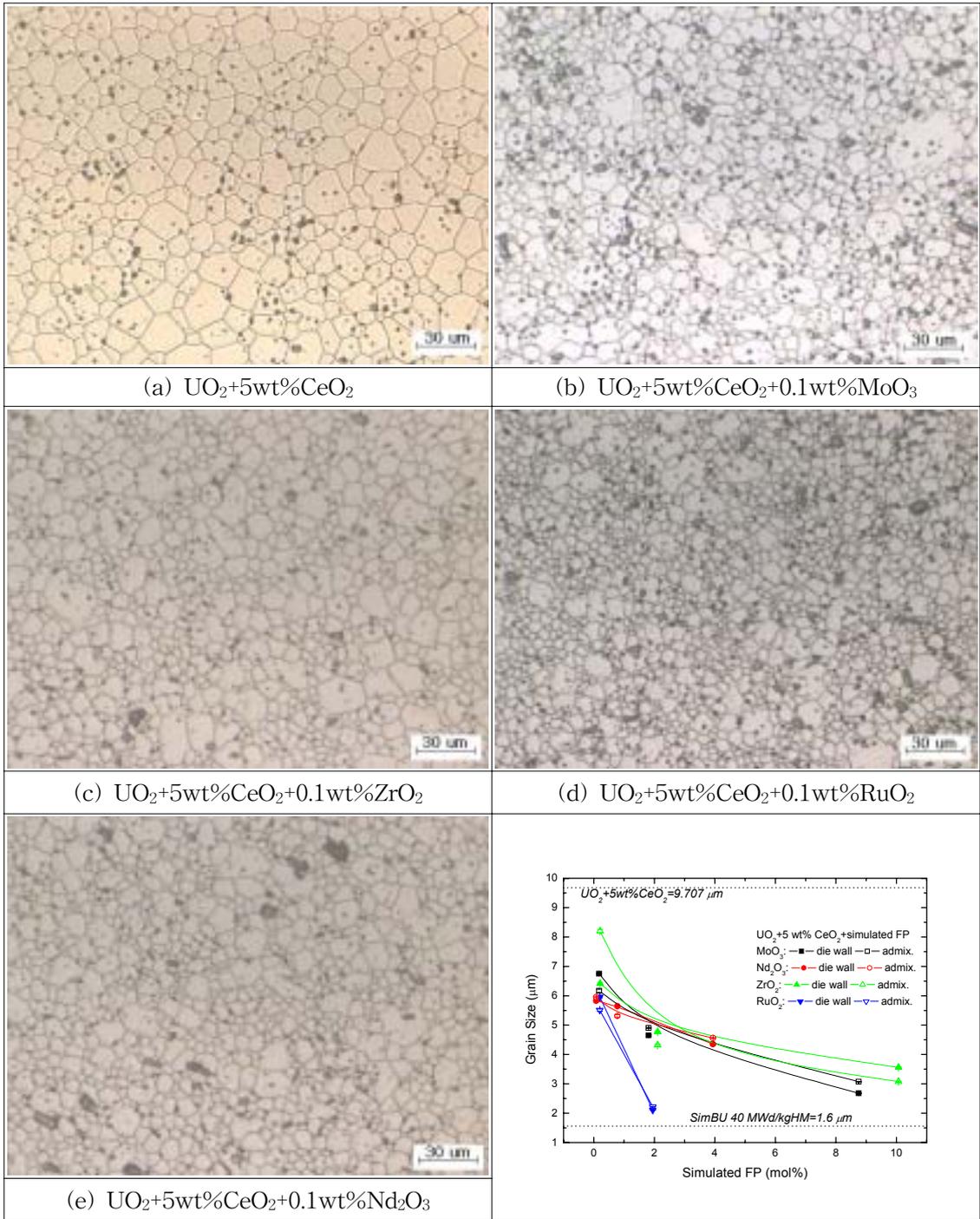


그림 6. $\text{UO}_2+5\text{wt}\% \text{CeO}_2+\text{FP}$ 의 결정립 크기 및 형상 비교 (배율: 500배)