

**Xe 이온 주입된 UO<sub>2</sub> 소결체의 표면분석**  
**Surface Analysis of Xe Ion Implantated UO<sub>2</sub>**

박 순 달 · 하 영 경 · 김 종 구 · 지 광 용 · 김 원 호  
한국원자력연구소 원자력화학연구팀  
대전광역시 유성구 덕진동150

**요 약**

핵재료물질의 방사선 조사에 의한 조직 손상을 관찰하기 위해 UO<sub>2</sub> 소결체 및 몇 가지 합금에 Xe 이온을 주입하여 EPMA, RBS 및 XPS 분석을 하였다. UO<sub>2</sub> 소결체의 종류에 관계없이 Xe 이온 주입에 의해 UO<sub>2</sub> 조직이 손상되었으며 손상정도는 가속전압과 이온주입량에 비례하였다. 가속전압 100 keV,  $5 \times 10^{17}$  Xe ions/Cm<sup>2</sup> 이상에서 UO<sub>2</sub>의 조직이 완전히 재결정화되어 아결정립이 생성되었다. RBS분석결과 이온 주입 깊이는 가속전압과 이온주입량에 따라 1500-1800 Å 범위였으며 이 깊이에 1.2-2.9 at%의 Xe이 함유되어 있었다. XPS 분석 결과 이온주입한 모든 시편에서 Xe 피크를 확인할 수 있었다.

**Abstract**

In this paper it was described on the results of Electron Probe Micro Analysis(EPMA), Rutherford Backscattering Spectroscopy(RBS) and X-ray Photo Spectroscopy(XPS) of sintered UO<sub>2</sub> specimen and some kind of Mo-alloys after Xe ion implantation to investigate the beam damage phenomena of nuclear materials. All kinds of Xe implanted specimen showed the beam damaged structure and its degree was increased as the accelerating voltage and Xe ion concentration increased. Especially the UO<sub>2</sub> specimen which was implanted at 100 keV,  $5 \times 10^{17}$  Xe ions/Cm<sup>2</sup> was recrystallized to produce many sub grains in a grain . According to the result of RBS, it was found that the depth of implanted Xe of sintered UO<sub>2</sub> specimen was 1500-1800 Å and 1.2-2.9 at% of Xe was detected at that position. Also at all kind of Xe implanted specimen Xe peak was identified by XPS.

**1. 서 론**

핵연료인 UO<sub>2</sub>는 원자로가동시 우라늄핵분열로 막대한 양의 에너지를 얻게 되며 이때 UO<sub>2</sub>의 조직 손상이 축적되고 핵분열생성물이 생성된다. 손상의 종류로는 알파 입자 및 알파붕괴에 의한 손상, 알파 입자와 약 100 keV의 에너지를 생산하는 무거운 반조원자들이 일으키

는 손상 및 핵분열이다.  $UO_2$ , UN등과 같이 아주 다른 원자번호로 구성된 화합물들의 조사효과는 매우 복잡하며  $UO_2$ 와 같은 세라믹 물질은 열전도도, 전기전도도가 낮기 때문에 금속보다 국부적인 온도효과가 심각하다<sup>1-5</sup>.

$UO_2$  조직은 매우 안정하며 결함조직 회복율이 매우 높으며 따라서 무결정화가 되지 않는다고 한다. 그러나 평균연소도 40 MWd/kg M인 고연소  $UO_2$ 의 가장자리에서 결정립 크기가 0.2  $\mu m$  정도 이하로 다공성이며 Xe 핵분열생성기체의 분포농도가 감소되는 것으로 알려져 있다. rim이라고 불리는 이 위치에서 국부연소도가 평균연소도보다 2.5배 이상 높은 것으로 알려져 있으며 이 rim zone은 연소도에 따라 다르지만 약 200 $\mu m$  폭의 고연소 영역에 제한되며 꽃양배추 모양의 조직이 나타난다<sup>6</sup>.

이와 같이 rim에서의 높은 핵분열과 열 생산은  $UO_2$  소결체의 온도 구배를 평탄화 시키며 반면 rim 에서의 연소도 증가와 다공성은 연료의 열전도도를 감소시킨다. 이것은 연료중앙의 온도를 증가시키는 열장벽 효과를 가져온다. 따라서 핵분열기체의 방출이 증가되고 결정립 크기 감소와 함께 핵분열생성물과 Pu 농도가 증가된다. 이와 같은 영역에서 핵연료와 물과의 접촉이 있을 때 매우 높은 방사성 독성을 가진 물질이 침출 될 수 있기 때문에 사용후 핵연료 저장과 처분에 있어서 중요한 의미를 가진다. 따라서 rim에서의 특이한 조직변화는 과학적으로 흥미 있는 분야이며 기술적으로 매우 중요한 의미를 가진다. 그러나 아직 평균연소도가 아결정립 일어날 수 있는 임계값까지 증가하면 rim zone이 얼마나 증가될지는 아직 의문이다. 핵재료의 방사선 조사 특성규명을 위해 감마선, 전자 혹은 이온빔과 같은 외부빔으로 조사 손상을 모사하는 연구가 진행되고 있다. 최근 일본 및 독일에서는 100 MeV의 매우 높은 에너지에서  $UO_2$ 에 Xe과 I를 이온주입하는 연구를 하고 있다는 보고가 있다<sup>7-13</sup>.

본 연구에서는  $UO_2$  소결체의 조사 손상 현상을 모사하기 위해 전자가속기로  $UO_2$  소결체 및 합금에 대해 Xe을 주입하여 Electron Probe Micro Analyser(EPMA), X ray Photon Spectrometer(XPS) 및 Rutherford Backscattering Spectrometer(RBS) 측정을 하였으며  $UO_2$  및 합금의 종류와 가속전압 및 Xe 주입농도에 따른 이온빔에 의한 손상정도를 고찰하였다.

## 2. 실험

상용 가압경수로용 및 특수목적용 제조한  $UO_2$  소결체 9개를 0.25  $\mu m$ 까지 연마한 후 에탄올로 초음파 세척, 건조하였다. 연마에 의한 조직손상을 복원하기 위해 4%H/Ar분위기 1450°C에서 30분간 소둔하였다. 소둔한  $UO_2$  소결체를 1000, 5000, 10000배의 배율로 이차전자상의 사진을 촬영한 후 Xe 이온 주입하였다. 또한 몇 가지 종류의 Zr 및 Mo 합금을 연마하여 Xe 이온을 주입하였다. Xe 이온 주입 조건은 표 1과 같이 하였다. 이온주입한  $UO_2$  소결체 및 합금의 조직손상, Xe 농도 및 Xe 주입깊이를 EPMA, RBS 및 XPS로 분석하였다. RBS/channeling 측정조건은 Beam Energy: 2.243, 2.246 MeV, 4 He<sup>++</sup>, Dose: 10 Micro-coulombs, Detector angle: 165°로 하였다. RBS 스펙트럼은 RUMP코드로 해석하였으며 Range profile는 TRIM코드로 계산하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 조직손상

Xe 이온 주입전  $UO_2$  소결체의 조직은 전형적인  $UO_2$  조직을 보였으며 특수목적용 제조한  $UO_2$  소결체는 첨가물질의 조성에 따라 상용 가압경수로용  $UO_2$  조직과는 다른 조직특성을

보였다.

Xe 주입한 모든 UO<sub>2</sub> 시편에서 EPMA로 Xe 피크를 확인할 수 없었으며 가속전압 100 keV에서  $5 \times 10^{18}$  Xe ions/Cm<sup>2</sup>의 조건으로 2회 이온주입한 UO<sub>2</sub> 소결체에서도 EPMA의 WDX, EDX로 Xe이 검출 되지 않았다. UO<sub>2</sub> 소결체의 이온주입에 의한 Xe의 주입 깊이는 수십 nm 이하이며 EPMA 분석시 가속전압 20 keV에서 UO<sub>2</sub>의 밀도를 고려하면 전자빔에 의한 시료 용적이 1 μm<sup>3</sup> 이하이다. 따라서 이온주입에 의한 Xe 주입 깊이를 계산하면 이 깊이에서 Xe의 농도는 극미량으로 존재하며 따라서 EPMA로는 Xe 피크를 검출할 수 없을 것이다. 그러나 몇 가지 금속합금에 Ar 이온을 주입한 시편은 EDX로 Ar 피크가 분명히 검출되었다. 즉 원자번호 54번인 Xe은 원자번호 18인 Ar에 비해 매우 무거운 기체원소이기 때문에 Xe의 이온주입 깊이가 Ar에 비해 낮다는 것을 알 수 있다<sup>14</sup>.

이온주입변수는 이온 에너지, 조사량(dose), 이온전류밀도, 온도 등이다. Xe의 경우 Xe의 높은 이온질량과 원자번호 때문에 높은 가속전압으로 입사시켜도 상당량이 표면에너지 전이가 이루어지는 것으로 알려져 있다. Xe은 원자번호 54, 질량 132로 이온 충격을 받은 경우 Xe 이온이 침입형 원자형태로 존재할 수 없으며 이온 주입율이 상대적으로 낮다<sup>14</sup>.

가속전압 100 kV,  $5 \times 10^{18}$  Xe ions/Cm<sup>2</sup>의 조건으로 2회 이온주입한 UO<sub>2</sub> 소결체는 전형적인 UO<sub>2</sub>의 조직이 재결정화되어 1 μm 이하의 아결정립이 생성되었다. 그러나 나머지  $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$  Xe ions/Cm<sup>2</sup>의 시편에서는 UO<sub>2</sub> 시편에서 부분적으로 이온빔에 의한 손상이 나타났으며 손상정도는 이온주입농도와 가속전압에 비례하였다. 이와 같은 현상은 특수 목적으로 제조한 UO<sub>2</sub> 소결체에서도 마찬가지였다. 그러나 이와 같은 조직의 변화는 UO<sub>2</sub>가 무결정화 되는 것이 아니라 하나의 결정립이 쪼개어지는 polygonization 현상이라고 알려져 있다<sup>4-6</sup>.

Table. 1. Xe ion implantation condition

Sample	조사에너지 (KeV)	전류밀도( $\mu$ A/Cm <sup>2</sup> )	P/S전류(A)	이온조사량 (Xe ions/Cm <sup>2</sup> )	조사시간	초기진공도 (x 10 <sup>-5</sup> Torr)	작업진공도 (x 10 <sup>-5</sup> Torr)
PWR 1	50	9.24 x 0.4	7.7	$5 \times 10^{15}$	3'7"	0.5	5.6
PWR 4	100	9.26	4.4	$5 \times 10^{15}$	1'15"	1	6
PWR 5	100	2 x 9.26	8.0	$5 \times 10^{16}$	6'15"	0.44	7.5
PWR 8	100	2 x 9.26	8.2	$5 \times 10^{16}$	6'15"	0.4	7.3
PWR 7	50	0.4 x 9.26	7.4	$5 \times 10^{16}$	31'15"	0.27	5.8
PWR 2	50	2 x 9.26	8.2	$5 \times 10^{16}$	6'15"	0.44	7.5
UO <sub>2</sub> A	100	11	5.0	$5 \times 10^{17}$	113'36"	0.44	7.6
UO <sub>2</sub> B	100	9	5.7	$5 \times 10^{17}$	139'00"	0.42	7.8

Hj. Matzke등의 연구에 의하면 polygonization에 필요한 임계 주입량은 5-7at %의 연소도에 해당하는 불순물농도가 된다. 이와 같은 불순물농도에서 U과 불순물 이온들간의 크기 차이가 조직의 misalignment를 일으키는 slip 메카니즘을 유발할 수 있는 polygonization의 결정적인 요인인 것으로 밝혀져 있다. 그러나 고농도의 불순물(Xe 혹은 I)의 존재가 필요하지만 손상축적만이 상변화를 일으키는 충분한 조건이 되지 못한다<sup>1,3,4-6</sup>.

이외에 polygonization을 일으키는 메카니즘은 핵분열기포들의 고압에 의해 유발된 균열과 micro fracture 현상이다. 이 과정은 Xe의 일부 손실로 이어지며 부가적으로 일어나는 미세

균열에 의해 아마 더욱 증가될 것이며 polygonization에 의해 생성된 기포는 이온주입된  $\text{UO}_2$ 의 TEM 분석에서 확인되었다. 실온에서  $\text{UO}_2$  소결체내에 Xe을 보유하기 위해서는  $10^4$  bar 수준의 압력이 요구된다. 실제 사용후핵연료에서 핵분열생성기체들은 조사  $\text{UO}_2$  소결체의 저온 영역인 바깥쪽에 존재한다. 모사 이온주입과 실제  $\text{UO}_2$  조사실험과 차이점은 rim area의 온도가 낮고 높은 핵분열이 일어나며 대부분의 핵분열은 Pu에 의한 것이다<sup>1,3,4-6,12-13</sup>.

### 3.2 표면분석결과

Xe 이온주입한 시편들의 XPS 분석결과 모든 시편에서 Xe 피크가 검출되었다. EPMA의 WDX와 EDX로는 Xe 이온주입한 모든 시편에서 Xe 피크를 확인 할 수 없었지만 RBS로는 표-2에서 보는 바와 같이 50, 100 kV에서  $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{18}$  Xe ions/ $\text{Cm}^2$ 로 이온주입한  $\text{UO}_2$  소결체에서 Xe이 검출되었다. 이온의 주입깊이는 시편에 따라 1500~1800 Å범위에 있었으며 많은 실험자료의 한계가 있지만 가속전압 50~100keV와 이온주입농도  $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{18}$  ions/ $\text{Cm}^2$  범위에서 이온주입 농도와 가속전압에 따른 이온주입 깊이의 상관성은 명확하지 않은 것으로 생각된다. 이 정도의 깊이에서 RBS 분석결과에 의하면 Xe이 1.2~2.9 at% 함유된 것으로 나타났다.

가속전압 100 keV,  $5 \times 10^{17}$  Xe ions/ $\text{Cm}^2$ 로 주입한 Fe-Mo 합금의 RBS 분석결과 Xe의 주입 깊이는 500 Å였으며 따라서 세라믹과 금속 합금간 조직의 치밀성이 다름을 알 수 있다. EDX 분석결과 이 합금은 Fe-Mo 조성비는 Fe 94.5 at%, Mo 5.5 at%였다.

Table. 2. RBS analysis result of Xe ion implanted  $\text{UO}_2$  specimen

Sample	depth(Å)	O(at%)	U(at%)	Xe(at%)
PWR 50kV, $5 \times 10^{16}$ Xe ions/ $\text{Cm}^2$	1200	64.99	32.45	2.56
PWR 100kV, $5 \times 10^{16}$ Xe ions/ $\text{Cm}^2$	1500	64.79	32.35	2.86
PWR 100kV, $5 \times 10^{17}$ Xe ions/ $\text{Cm}^2$	1800	65.93	32.92	1.15
$\text{UO}_2$ A 100 kV, $5 \times 10^{17}$ Xe ions/ $\text{Cm}^2$	1500	65.46	32.68	1.86
$\text{UO}_2$ B 100 kV, $5 \times 10^{17}$ Xe ions/ $\text{Cm}^2$	1500	65.39	32.65	1.96
PWR 100kV, $5 \times 10^{18}$ Xe ions/ $\text{Cm}^2$	1600	65.41	32.66	1.93

일반 스펙트럼에서는 기관이 무거운 원소인 U위에 Xe 피크가 중첩되고 그 양도 적기 때문에 Xe 피크가 뚜렷하게 나타나지 않았다. 그러나 스펙트럼을 확대하면 Xe 피크를 확인 할 수 있었다. 5개 시료 모두에서 Xe이 나타났으며 주어진 실험조건에 따라 예상되는 경향과 비슷한 농도를 나타내는 것으로 보였다.

실제 이온주입된 이온의 양은 이온주입과정에서의 손실 때문에 설정한 이온주입량 보다 적으며 매질 보다 질량이 작은 불순물의 측정은 RBS로 분석하기 어려운 한계가 있다.

#### 4. 결 론

UO<sub>2</sub> 소결체의 종류에 관계없이 Xe 이온 주입에 의해 UO<sub>2</sub> 조직의 손상이 나타났다. 손상 정도는 가속전압과 이온주입량에 비례하였다. 가속전압 100 kV에서  $5 \times 10^{17}$  Xe ions/Cm<sup>2</sup> 이상에서 UO<sub>2</sub>의 조직이 재결정화되어 아결정립이 생성되었다. RBS분석결과 이온 주입 깊이는 가속전압과 이온주입량에 따라 1500~1800 Å 범위였으며 Xe이 1.2~2.9 at% 함유되어 있었다. XPS로 이온주입한 Xe 피크를 확인할 수 있었으나 EDX로는 확인할 수 없었다. 그러나 몇 가지 합금 시편에 Ar 이온주입한 시편에서는 EDX로 Ar 피크가 확인되었다. 따라서 상대적으로 무거운 원소인 Xe의 이온주입 효과가 다를 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

#### 참고문헌

1. Hj. Matzke., Radiation Effects, **64**, 3-33, (1982).
2. W. J. Weber, J. of Nuc. Mat, **98**, 206-215, (1981).
3. Hj. Matzke, Nuclear instruments and Methods in Physics Research, **B65**, 30-39, (1992).
4. Hj. matzke, A. Tros and G. Linker, Nuclear instruments and Methods in Physics Research, **B91**, 294-300, (1994).
5. Hj. Matzke and M. Kinoshita, J. of Nuc. Mat, **247**, 108-115, (1997).
6. Hj. Matzke, J. of Nuc. Mat. **189**, 141-148, (1992).
7. Hj. MATzke and A. Tuross. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **B46**, 117-121, (1990).
8. A. Tuross and Hj. Matzke, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. **B65**, 315-318, (1992).
9. Hj. Matzke and A. Tuross, J. of Nuc. Mat., **188**, 285-292, (1992).
10. W. J. Weber, L. K. Mansur, F. W. Clinard, and D. M. PArkin. J. of Nuc. Mat, **184**, 1-21 (1991).
11. I. L. F. Ray, Hj. MATzke, H. A. Thiele and M. Kinoshita, J. of. Nuc. Mat., **245**, 115-123, (1997).
12. R. A. Verrall, Hj. Matzke, I. J. Hastings, I. L. F. Ray and D. H. Rose, "Fission gas mobility in UO<sub>2</sub> Simulating a burnup of 30 Mwd/kgU," Second international conference on CANDU fuel Pembroke, Canada, INIS-mf-13767, 172-186, October 1-5, 1989.
13. K. une, M. Amayr, M. Imanura and Y. Korei, J. of. Nuc. Mat., **226**, 323-326, (1995).
14. 산업용 이온 주입기술개발, KAERI/RR-1445/94.