

방사성 Cs⁺을 담지한 유리 고화체의 전자빔 조사에 의한 영향

서민석^{1*}, 허종¹, 박환서², 최정훈²

¹포항공과대학교, 경상북도 포항시 남구 청암로 77

²한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*ms0seo@postech.ac.kr

1. 서론

파이로 프로세싱(pyroprocessing)은 경수로 원자력 발전소의 사용후 핵연료로부터 플루토늄을 추출하지 않고 방사성 폐기물을 분리해낼 수 있는 재활용 공정이다[1]. 이 공정 중 배기가스 처리에서 비산재 필터를 이용하여 분열생성물이자 준휘발성 핵종인 Cs⁺을 포집한다. 이러한 방사성 Cs⁺ 폐필터의 부피감용과 화학적, 열적 안정성을 위해서 유리 고화체에 담지하여 처분한다. 방사성 Cs⁺중에서 주된 방사선은 반감기가 30년이고 베타붕괴를 일으키는 ¹³⁷Cs에서 방출된 베타선(~0.5MeV 전자)이며 처분 기간동안 유리 고화체에 물리적, 구조적 영향을 준다. 본 연구에서는 Cs⁺이 담지된 유리 고화체를 제조하고 고에너지 전자빔을 조사하여 그 특성 변화와 구조 변화를 규명하였다.

2. 본론

2.1 실험

2.1.1 유리샘플 제조

방사성 Cs⁺ 폐필터 조성(wt.%)인 60SiO₂-25Al₂O₃-15Cs₂O가 중량의 2/3을 차지하며 나머지는 용융점을 낮추기 위한 유리 원료인 B₂O₃, CaO, Na₂O로 구성된다. 최종적인 유리 조성(wt.%)은 40SiO₂-16.67Al₂O₃-10Cs₂O-10B₂O₃-7.5CaO-15.83Na₂O이다. 방사성 Cs⁺을 비방사성 Cs₂CO₃로 대체하여 실험하였고 약 20 g의 혼합된 원료 분말을 알루미늄 도가니에 넣고 1200°C에서 45 분 용융한다. 그 후 용융 유리를 급랭시켜 500°C에서 2 시간 어닐링하였다.

2.1.2 전자빔 조사

전자빔의 균일한 피폭을 위해 샘플의 두께를 0.45 mm로 만들었다. 한국원자력연구원의 2 MeV급 선형전자가속기를 이용하여 상온에서 1.4 MeV, 1.8 mA의 전자빔을 조사시간을 달리하여 유리 샘플에

조사하였다. 이로부터 조사된 샘플의 흡수선량은 1.5×10⁷Gy, 1.5×10⁸Gy이다.

2.1.3 기본 특성

밀도는 Archimedes 방법으로 3번 측정 후 평균 내어 결과를 얻었다. 유리전이온도(T_g)는 분말 샘플을 DTA를 통하여 분석하였다. 비커스경도를 측정하기 위해 경도 테스터기를 사용하였고 10번 측정 후 평균 내어 결과를 얻었다.

2.1.4 자기공명분석

전자빔 조사 전후 샘플에 대해서 X-밴드(ν=9.113 GHz) EPR 분광 분석이 수행되었다. EPR 분석 시에 유리 내 상자성 결함은 고유한 g값을 가지고 식(1)의 관계식을 따르며 공명 흡수가 일어난다. 관찰된 EPR 결과는 EasySpin 5.0.22를 통하여 피팅 후 분석되었다.

$$h\nu = m_s g \mu_B B_0 \quad (1)$$

전자빔 조사 전후 유리의 구조변화를 관찰하기 위해 MAS NMR 장비가 사용되었다. ²⁹Si Larmor 주파수는 119.182 MHz이며 tetramethylsilan(TMS)을 지표 물질로 사용되었다. ¹¹B MAS NMR의 경우, Larmor 주파수는 194.499 MHz이며 BF₃O(CH₂CH₃)₂를 사용하였다. ²⁷Al MAS NMR의 분석조건은 Larmor 주파수가 156.320 MHz이며 AlCl₃(aq)가 지표물질로 쓰였다.

2.2 실험결과 및 고찰



Fig. 1. Photographs of (a) pristine, (b) 1.5×10⁷Gy, (c) 1.5×10⁸Gy glasses.

Fig. 1 (a)는 전자빔이 조사되지 않은 제조된 유리로서 무색투명하다. 전자빔 조사 후에는 (b)와 (c)에서처럼 남색을 띠고 흡수선량이 증가할수록 색이 짙어졌다. 제조된 유리 샘플과 전자빔이 조사된 유리 샘플의 밀도, Tg, 비커스 경도의 변화를 흡수선량에 따른 측정 결과를 Table 1에 제시하였다. 흡수선량이 증가함에 따라 밀도는 약 1.6% 증가하는 경향을 보였고 이는 곧 부피가 감소했음을 의미하기도 한다. Tg와 비커스 경도는 소폭 변동하지만 그 크기는 무시할만한 수준으로 평가되었다.

Table 1. Measured values of density, Tg and vickers hardness for pristine, irradiated samples

흡수선량(Gy)	밀도(g/cm ³)	Tg(°C)	비커스 경도(GPa)
0Gy	2.646	518	6.33
1.5×10 ⁷ Gy	2.687	512	6.30
1.5×10 ⁸ Gy	2.690	516	6.27

Fig. 2는 EPR 결과를 보여주며, 전자빔을 받지 않은 유리 샘플에서는 어떤 홀전자 결함도 관찰되지 않았다. 그러나 전자빔이 조사되고 그 흡수선량이 증가할수록 325 mT(g~2) 영역에서 공명 흡수가 일어났으며 세기가 증가했다. 본 연구의 EPR 그래프로부터 전자빔에 피폭된 알루미늄 붕규산 유리에서 관찰되어지는 E'[2], NBOHC(Non-bridging oxygen hole center), BOHC(Boron oxygen hole center)가 존재함을 알 수 있었다.

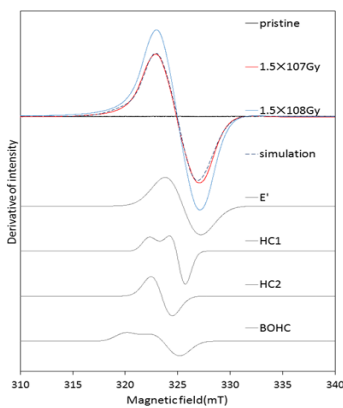


Fig. 2. EPR spectra.

Fig. 3는 전자빔 조사전후에 따른 샘플의 (a) ¹¹B, (b) ²⁹Si (c) ²⁷Al MAS NMR 그래프를 보여준다. Si는 유리의 망목구조를 이루는 정도에 따라 Q₂, Q₃, Q₄가 분석되었다. 예를 들어, Q₃는 Si의 총 4개 사면체 결합에서 3개가 망목구조를 이루는 것이다. Al의 경우 ~60 ppm 영역에서 사면체 구조임을 나타낸다. 전체

유리 망목의 약 85mol%를 차지하는 SiO₂와 Al₂O₃는 전자빔이 조사되어도 그 구조가 유지되었다. 반면, B의 경우, 13 ppm 영역은 BO₃ 구조를 나타내고 0 ppm 영역은 BO₄ 구조를 나타내는데 1.5×10⁸Gy까지 흡수선량이 증가하면 일부 BO₃가 BO₄로 구조가 변하였다. 이는 BO₃가 BO₄에 비해 두배나 많이 존재한 상태에서 전자빔이 조사됨에 따라 배위수가 증가하는 반응이 선호되는 것으로 판단되었다.

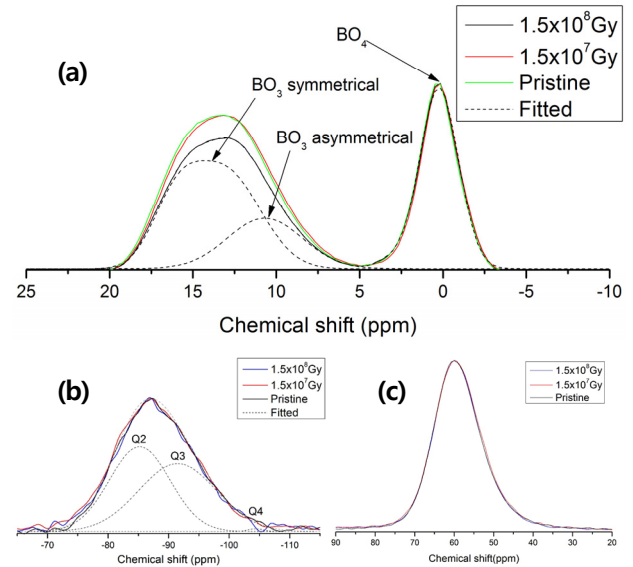


Fig. 3. (a) ¹¹B, (b) ²⁹Si, (c) ²⁷Al MAS NMR spectra.

3. 결론

파이로프로세싱에서 발생한 방사성 Cs⁺을 담지하기 위한 알루미늄 붕규산 유리 고화체가 개발되었다. 처분 시 방사성 Cs⁺에 의한 유리 고화체에 대한 전자빔 영향을 평가하기 위해 고에너지 전자빔이 조사되었다. 전자빔 조사로부터 기본 특성인 밀도, 유리전이온도, 비커스 경도는 크게 변하지 않았다. EPR로부터 전자빔 조사로 생성된 상자성 결함을 탐지하였고 MAS NMR로부터 인한 유리의 구조 변화가 관찰되었다.

4. 참고문헌

- [1] Lee, Hansoo, et al. "Current status of pyroprocessing development at KAERI." Science and Technology of Nuclear Installations 2013 (2013).
- [2] Griscom, David L. "Electron spin resonance in glasses." Journal of Non-Crystalline Solids 40.1 (1980): 211-272.