'98 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Non-Coated UO_2 소결체의 EPMA 분석

정양홍, 이기순, 박대규, 주용선, 안상복
한국원자력연구소
305-353 대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

사용후핵연료는 열전도도가 극히 불량하다. 그러므로 지금까지는 파단면을 관찰하거나 또는 성분분석을 위해 EPMA을 이용할 때는 시편 표면을 Au나 탄소 등으로 증착시키고 있다. 그러나 사용후핵연료에서는 강력한 방사선이 방출되므로 시편의 증착처리는 핫셀(hot cell)에서 원격조정기(manipulator)를 사용하여 수행하므로 많은 어려움이 있다. 특히 시편 표면의 Au나 탄소의 증착시에는 균일한 증착이 필요한데, 핫셀내에 설치한 기기는 유지 보수의 어려움으로 양호한 진공도 유지가 어려워 시편 표면의 균질한 증착은 문제점으로 되어 있다. 이에 본 연구에서는 이산화우라늄 소결체를 표면의 증착처리 없이도 파단면 관찰이나 성분 분석을 할 수 있는 방법을 연구하여 silber paint법을 개발하였다. 특히 탄소가 미량 함유된 시편을 탄소 증착처리를 하면 증착된 탄소와 시편에 함유된 탄소를 분리해야 하는 어려운 점이 있으므로 이러한 경우에는 silber paint 법이 아주 편리하다.

1. 서 론

지금까지 사용후핵연료의 조성을 분석하거나 또는 반사전자상(back scattering electron image, BSE)과 2차전자상(secondary electron image, SE) 등으로 파단면 등을 관찰하기 위해서는 핫셀내에 증착기(coater)를 설치하여 시료 표면을 전도물질인 탄소 등으로 표면을 증착시키고 있다. 그러나 핫셀내 작업은 원격조정기(manipulator)를 이용하여 작업을 수행하므로 연구자의 접근이 어려워 시험기기의 유비 보수에 어려움이 많다. 특히 시료 표면을 전도 물질로 증착시키기 위해 핫셀에 설치한 증착기는 진공 장치가 포함되어 있으며, 시료 제작시 마다 수mm 크기의 탄소봉을 교체해야 하는 등 작업의 어려움은 물론 진공장치의 성능 유지가 어려워 균질하게 탄소를 증착시키는데 어려움이 많다.

산화물핵연료는 전기전도도가 매우 낮아(3×10^{-1}~4×10^{-8} /ohm·cm)[1] 시료에 입사된 전자가 잘 이동하지 못하므로 생기는 charging 현상 때문에 이차전자상을 이용한 파단면 관찰이나 또는 정량분석이 불가능하다. 그러므로 지금까지는 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)를 사용

부위에서는 그림 2와 같이 어둡게 나타났다. 그림 4는 시료의 형상이 삼각뿔 형태로 시료의 높이가 1000㎛인 정점부위의 사진이다. 기울기가 큰 시료임에도 불구하고 양호항 2차전자상을 얻을 수 있었다. 그림 5와 6은 시료 높이가 800㎛과 750㎛인 시료의 파단면 사진이다. 그림 6은 본 시험에서 얻은 가장 좋은 결과로 탄소를 증착시킨 시료보다도 더 좋은 결과를 얻었다.

그림 7은 U-Metal Power 시료로 높이는 silver paint 표면으로부터 750㎛인데, 사진중앙에서 밝게 보이는 곳은 silver paint가 침투한 상으로서 Ag Kα를 Tracing한 결과 Ag Peak가 뚜렷하게 나타난 결과를 그림 8에 나타내었다. 그리고 그림 9는 시료의 크기가 200x200x470㎛인 시편으로 시편 전체가 Silver Paint로 덮혀 시편의 크기가 위와 같을 경우에는 시료에 대한 정보를 얻을수 없게 된다. 이와 같이 Silver Paint를 사용하여 2차전자상을 관찰하려 할 경우에는 시편의 크기는 최소한 300x300x600㎛이상 되어야 한다.

핵연료 시료를 silber paint법으로 처리한 경우와 탄소 증찹법으로 처리한 경우에서의 성분분석에 대한 비교 평가를 위해 핵연료 시편의 높이가 1~8mm인 시편에 대해 U-Mα와 O-Kα에 대한 X-Ray Count를 비교한 결과가 표 1~4에 있다. 우선 예비적으로 UO_2 표준시편의 U Mα X-Ray Count을 하였으며 이 자료를 토대로 하여 시료의 높이가 1mm인 시편부터 시편의 중앙부위와 가장자리로 나누어 그림 10과 같이 Image Tracing하였는데, 그 결과가 표 1에 있다. 표 1에서 보는 바와 같이 표준 시료와 비교하여 U Mα와 O Kα에 대한 X-Ray Count는 시료의 높이가 1, 2mm일 경우 5.08E+2 c/s로 그림 10과 같이 일정한 Tracing를 갖지만 시료의 높이가 4mm 이상은 탄소증착을 하지 않으면 정량분석을 할 수 없다. 이는 시편 홀더에 충분히 묻힌 Silver-Paint가 표면 활성(capillary active)현상을[2] 일으켜 시료내부로 침투하여 들어가므로 시료표면에 입사된 빔의 전도대 역할을 하는 것으로 사료된다. UO_2 핵연료는 열전도도가 나쁘므로 원자로에서 연소중에 온도 구배가 크게 일어나 균열 등이 심하게 발생하므로[3] silver-paint법을 이용하여 탄소를 증착시키는 경우보다 더 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이다.

표 2는 U/O비가 1.9795인 UO_2 표준 시편를 10 Point 정량분석 결과이며, 표 3은 silber point법으로 처리한 UO_2 시편을 20 point에서 정량분석 결과이다. 표 3에서 보는 바와 같이 silber paint법으로 처리한 UO_2 시료의 경우의 wt% 오차는 3.621로 표준 UO_2 시료의 wt% 오차 0.553에 비해 상당히 큰데, 이것은 시편의 표면 상태가 표준시편과는 달리 소결시에 생성되는 pore등과 같은 결함과 관련이 있는 것으로 보인다. 그림 11는 표 3의 값을 plot한 그림인데, 그림에서 큰 오차를 갖는 10 Point를 제거한 후 그 결과를 표 4에 나타내었다. 표 4를 보면 silber paint법으로 처리한 UO_2의 U/O비가 1.9055로 UO_2 표준시편의 조성과 비교하여 비교적 만족한 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

사용후핵연료는 열전도도가 극히 불량하므로 파단면을 관찰하거나 또는 성분분석을 위해 EPMA을 이용할 때는 시편 표면을 Au나 탄소 등으로 증착시키고 있다. 그러나 사용후핵연료에서는 강력한 방사선이 방출되므로 시편의 증착처리는 핫셀(hot cell)에서 원격조정기(manipulator)

하여 사용후핵연료의 성분을 분석하거나 파단면을 관찰하는 경우에는 핫셀에서 시료 표면을 증착시켰다. 예를 들면 파단면을 2차전자상으로 관찰하는 경우에는 Au로 시료 표면을 증착시키고, 정성 및 정량분석시에는 시료 표면을 탄소로 증착하고 있는데, 앞에서도 기술한 바와 같이 탄소증착기의 핫셀내 조작 및 유지보수에 어려움으로 시료 표면에 증착되는 탄소의 량이 불균질하여 정량분석시 좋은 결과를 얻는데 어려움을 갖고 있다.

본 시험은 통상적으로 이용되는 탄소증착기를 사용하지 않고 silver paint를 사용하여 사용후핵연료을 분석할 수 있는 새로운 방법에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구 결과는 핵연료 시편뿐만 아니라 핵연료와 전기전도도가 비슷한 세라믹 시료의 탄소 등과 같은 경원소 함량이 적은 시료분석에도 유용하게 적용될 수 있다.

2. 실험 방법

본 시험에는 미조사 산화물핵연료를 사용하였다. 시료는 3종류로 첫 번째 시료는 밀도가 10.42 g/cm^3인 소결체를 1mm부터 8mm 크기로 절단한 후 600grid까지 기계적 연마를 한 후 초음파 세척기에서 아세톤과 증류수로 세척하여 표면조건을 동일하게 하였다. 두 번째 시편은 처음과 같이 제작한 시료를 분쇄하여 조각난 시료를 크기별로 분류하여 시편 홀더(holder)에 silver paint를 사용하여 접착시켰다. 세 번째 시편은 금속 우라늄 분말을 TGA에서 산화시킨 시료의 크기가 5~10mm인 조각을 시편 홀더에 silver paint를 사용하여 접착시켰다. 시료의 접착방법은 silver paint를 충분히 묻힌(약 600㎛) 시편 홀더에 핀셋으로 시료 조각을 집어 크기 별로 접착시켜 siver paint가 완전히 마른 뒤 시험을 하였다. 시편이 장전된 시편홀더의 사진이 그림 1에 있다.

파단면 관찰은 인가전압 15 kV, 인가전류 1 nA인 조건으로 2차전자상으로 관찰하였고, 핵연료의 성분분석은 시편 종류별로 U Mα와 O Kα에 대한 X-Ray Count를 비교하였다. 그리고 UO_2 표준시편에서 획득한 정량분석 결과와 silver paint를 사용하여 제작된 시편의 정량분석 결과도 비교 분석하였다.

3. 실험 결과 및 토의

고배율로 파단면을 관찰하는 경우에는 시료 표면의 요철이 크게 영향을 주고 있다. 그러므로 시편의 요철 정도가 파단면 관찰에 주는 영향을 보기 위해 시료의 높이가 silver paint 표면에서부터 1600, 1350, 1000, 800, 750㎛인 시료조각에 대하여 2차전자상의 획득 가능성을 확인한 결과가 그림 2~그림 7에 있다. 그림 2는 시료 높이가 1600㎛인 시편의 5000배 배율의 2차전자상 사진이다. 전자상이 전반적으로 어둡지만 시료 표면의 상태에 대한 정보는 얻을 수 있었다. 시료 표면이 2차전자상의 획득에 미치는 영향은 시료표면을 균일하게 연마한 시료는 높이가 수 mm까지도 적정한 2차전자상을 얻을 수 있지만,시료표면이 그림 2와 같이 파면부위의 상을 관찰하고자 할 경우에는 입사된 Electron의 산란현상으로 시료높이가 1600㎛인 시편에서 그림 2와 같이 전반적으로 어둡게 나타난다. 그림 3은 시료 높이가 1350㎛인 시편의 파단면을 50배 배율로 촬영한 사진이다. 그림에서 밝은 부위의 2차전자상은 5000배까지 좋은 사진을 얻을 수 있었으나, 어두운

를 사용하여 수행하므로 많은 어려움이 있다. 이에 본 연구에서는 증착법을 대신할 수 있는 새로운 시편처리법인 silber paint법을 개발하여 Au나 탄소의 증착없이도 산화물핵연료의 파단면 관찰이나 성분 분석에 양호한 결과를 얻었다. Silber paint법의 시편처리 조건은 다음과 같다.

1. 시료의 크기는 최소한 300x300x600㎛ 이상 되어야 한다.
2. 산화물 핵연료 시편의 2차전자상은 인가전류를 1nA로 할 때 시료의 높이가 6mm까지는 양호한 2차전자상을 얻을 수 있다.
3. 핵연료 시편의 높이가 1~3mm까지는 적절한 분석결과를 얻을 수 있지만 높이가 4mm이상에서는 탄소증착을 하지 않으면 정량분석이 어렵다.
4.. 탄소가 미량 함유된 시편을 탄소 증착처리를 하면 증착된 탄소와 시편에 함유된 탄소를 분리해야 하는 어려운 점이 있으므로 이러한 경우에는 silber paint법이 특히 편리하다.

참고 문헌

[1] J. Belle. "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] 이기순, "조사공학", 문경출판사, 1997

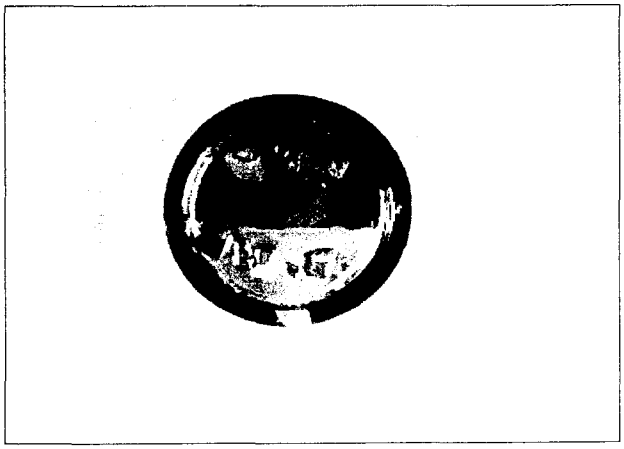

Fig 1. UO_2 소결체의 파면시편 Holder

Fig 2. height 1600㎛

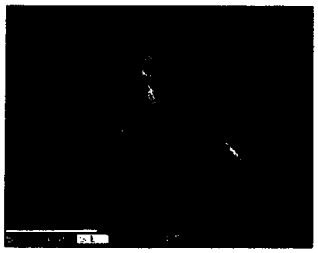

Fig 3. height 1350㎛

Fig 4. height 1000㎛

Fig 5. height 800㎛

Fig 6. height 750㎛

Fig 7. height 750 ㎛

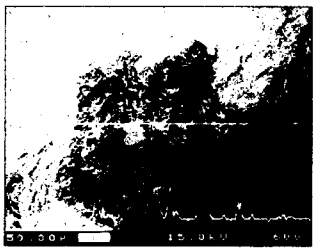

Fig 8. Ag peak

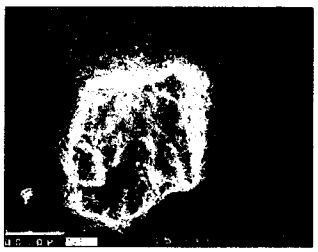

Fig 9. height 470㎛

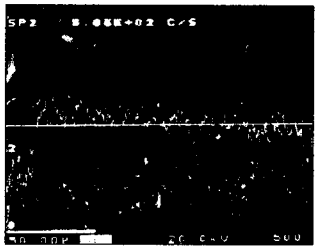

Fig 10. 1mm의 profile

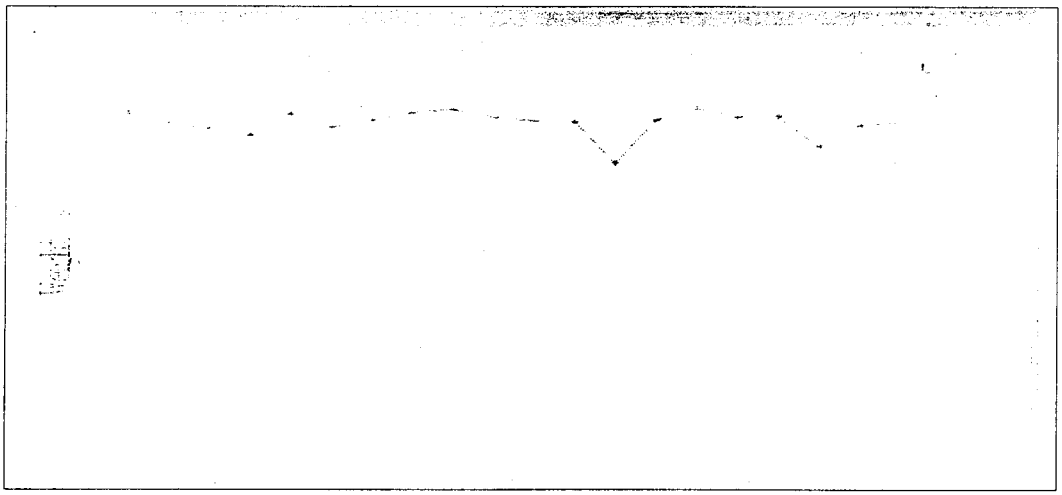

Fig 11. Non-coated 미조사 시료의 20point 정량시험 결과

표 1. Non-Coated UO_2 Pellet의 X-ray Count

시료높이(mm)	U Mα (c/s)		O Kα (c/s)	
	바깥부위	중앙부위	바깥부위	중앙부위
표준시료	5.23E+02		6.13E+01	
C-Coating시료	5.12E+02		6.09E+01	
1	5.08E+02		6.07E+01	
2	5.08E+02		6.07E+01	
3	4.97E+02		5.85E+01	
4	3.52E+02	.	5.01E+01	.
5	1.01E+02	.	2.05E+01	.
6	2.01E+01	.	.	.

표 2. UO_2 표준시편의 10 Point 정량분석 결과

	K-ratio		Sigma/K		Weight %		Atomic %	
	aver	std-dev	aver	dev	aver	dev	aver	dev
U	1.0054	0.0085	0.40	0.00	88.532	0.553	33.602	0.372
O	0.5259	0.0112	0.70	0.00	11.882	0.254	66.398	0.372
aver					100.414		100	

표 3. Non-Coated 미조사UO_2 시편의 20 Point 정량분석 결과

	K-ratio		Sigma/K		Weight %		Atomic %	
	aver	std-dev	aver	dev	aver	dev	aver	dev
U	0.9753	0.0550	0.40	0.00	86.463	3.621	37.380	7.896
O	0.4133	0.1148	0.72	0.04	10.243	2.724	62.620	7.879
aver					96.680		100	

표 4. Non-Coated 미조사UO_2 시편의 10 Point 정량분석 결과

	K-ratio		Sigma/K		Weight %		Atomic %	
	aver	std-dev	aver	dev	aver	dev	aver	dev
U	0.9935	0.0225	0.40	0.00	87.706	1.423	34.417	2.769
O	0.4575	0.0495	0.70	0.00	11.310	1.152	65.583	2.754
aver					99.016		100	