2004 춘계학술발표회 논문집 한국원자력학회

EPMA를 이용한 고출력 U₃Si/Al 조사 핵연료의 분석

EPMA Analysis of the Irradiated U₃Si/Al Fuels

정양홍. 유병옥. 김희문. 송웅섭. 박대규, 박종만 한국원자력연구소 대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

하나로 원자로에서 조사된 최대 선출력이 121 kW/m이고, 63 at%의 평균 연소도를 갖는 U₃Si 원심 분무 고출력 핵연료를 EPMA를 이용하여 분석 하였다. 조사된 고출력 U₃Si-Al 핵연료를 EPMA로 화학 조성을 분석하기 위해 선행조건은 방사능 허용 한도가 1 Ci 이 하로 제한되는 EPMA기기에 부합 될 수 있게 시험 시편을 최소화 하기 위한 작업이다. 시 험 조건에 부합될 수 있는 시편의 제조를 위해 핵연료 천공 장치를 제작하였으며, 천공 장 치를 사용하여 Φ1.57×1.3 mm의 크기를 갖는 시료를 만들었다. 천공 된 시료를 파단 시편과 연마 시편으로 제조하여 파단면의 관찰 및 반응층 (Inter-reaction layer) 과 산화층에 대한 EPMA 분석을 수행하였다. 두께가 16 µm인 반응층에 대한 평균값은 UO₂ 를 표준 시편으로 calibration 한 경우의 조성은 U_{2.84} Si Al₁₄ 이였으며, 시험 시편으로 calibration 한 경우의 조성은 U_{3.24} Si Al_{14.1} 였다. 또한 반응층에서 핵분열 생성물의 조성을 분석하였으며, 반응층 에서의 금속 석출물(metallic precipitates)의 생성은 확인할 수 없었다.

ABSTRACT

Samples from the HANARO fuel with the average burn-up rate of 63 at% in the maximum liner power of 121 kW/m have been examined. An electron probe microanalysis (EPMA) has been used to study the Inter-reaction layer in the U₃Si-Al mini-plate fuels matrix. The fuel punching system developed by Irradiated Materials Examination Facility(IMEF) has used to make these samples for the EPMA. With this system a very small and thin specimen which is 1.57 mm in diameter and 1.3 mm in thickness respectively has been fabricated to protect the EPMA operator from high radioactive fuel and to minimize the equivalent dose rate less than 150 mSv/h.

EPMA was performed to observe layers of sectional, Inter-reaction and oxide with specimens of cutting and polished. Stoichiometry in the Inter-reaction layer with 16 μ m of thickness was U_{2.84} Si Al₁₄ with calibration of UO₂ and U_{3.24} Si Al_{14.1} with calibration of standard specimen. metallic precipitates in this layer were not observed using fission products examination.

1. 서 론

U₃Si-Al 핵연료는 노내에서 연소되면서 팽윤(swelling)을 일으키며, 팽윤 현상에서 가장 중요한 변수는 핵연료의 온도 및 연소도이다. 팽윤의 원인은 핵분열 생성물에 의한 체적 증가와 U₃Si 입자와 Al 기지와의 화학반응으로 인한 체적 증가에 기인한다. 즉, U₃Si-Al 핵연료심은 분산된 U₃Si 핵연료 입자가 Al 의 기지와 반응하여 U₃Si 입자와 Al 기지 경계 부분에 핵연료 입자보다 밀도가 낮은 반응층 (Inter-reaction laver) 을 형성하게 되며. 이로 인하여 핵연료의 부피 증가를 가져오게 된다^[1]. U₃Si-Al 핵연료는 450 ℃ 이상에서 체적이 급격히 증가하는 과도 팽윤 (breakaway swelling) 현상을 보이나 250℃ 이하의 온도에서는 U₃Si-Al 핵연료는 열적 안전성이 유지되어 팽윤 현상이 거의 발생하지 않는다 ^[2]. U₃Si 입자와 Al 기지 경계 부분에 형성되는 반응층 (Inter-reaction layer)의 정확한 화학 조성 분석은 U₃Si-Al 핵연료의 온도 및 연소도에 따른 화학반응으로 인한 체적 증가 및 핵연료의 건전성을 판단하는 척도가 된다. 본 시험은 하나로에서 63 at%의 평균 연소도를 갖는 최대 선출력이 121 KW/m 의 조사 이력을 가진 고출력 U₃Si-Al 핵연료에서 형성된 반응층 (Inter-reaction layer)과 산화층의 화학 조성을 EPMA 를 이용하여 분석하였다. 조사된 U₃Si-Al 핵연료의 분석은 조사재시험시설에서 운용중인 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer, SX-50R, CAMECA, Paris, France)를 이용하였다. 또한 EPMA 기기의 방사능 제한 선량인 1 Ci 이하로 시편을 제작하기 위한 과정과 고출력 U₃Si-Al 핵연료에서 형성된 반응층 (Inter-reaction layer)과 산화층의 화학 조성을 EPMA 로 분석하였다.

2. 시편 준비 및 장착

조사된 고출력 U₃Si-Al 핵연료에서 형성된 반응층 (Inter-reaction layer)을 EPMA 를 사용하여 화학 조성을 분석하기 위한 선행조건은 방사능 허용 한도가 1 Ci 이하로 제한되는 EPMA 기기에 부합 될 수 있게 시험 시편을 최소화 하기 위한 작업이다. 일반적으로 사용되는 EPMA 시료용 핵연료 시편의 제조는 핫셀(hot cell)에서 원격조정기로 집을 수 있을 만치의 크기로 절단하여 전도성 레진으로 마운팅 작업을 행하고, 마운팅 된 시편을 다시 절단하여 마운팅 하는 반복 작업을 통하여 시편의 크기를 최소화 하는 작업을 해 왔다. 이와 같은 시편의 제조 방법은 시험하고자 하는 부위를 정확하게 판단하기 어려울 뿐 만 아니라 레진으로 접착된 시편 조각이 시편 절단시에 떨어져 나가는 경우가 빈번하게 발생되어 미세 핵연료 시편의 제조에 상당한 어려움이 있었다.



제한된 크기의 시편을 제조하기 위해 미세 절단 및 마운팅 과정과, 전도성 레진을 주입하던 까다로운 종래의 시편 제조 과정과는 달리 시험자가 원하는 시편 부위를 단시간에 정확하게 체취 할 수 있는 핵연료 천공 장치를 개발하여 본 시험의 시편 제작에 이용하였다. 천공된 시료의 크기가 극히 작으므로 핫셀 (hot cell)에서 원격 조종기를 사용하여 체취된 시료를 집거나 운반하기가 어렵다. 또한 체취된 시료의 작업은 핫셀 (hot cell)에서 진행할 수 없기 때문에 시료를 담을 수 있는 적당한 용기에 넣어 핫셀 천정에 설치된 glove box 로 이송한다. 핫셀(hot cell) 지붕에 설치되어 있는 Glove box 로 이송된 Φ1.57×1.3 mm 크기의 시료를 이용하여 핵연료 파단 부위 관찰과 정량분석을 위해 시편 표면이 연마된 시편을 제조하기 위해 두 개로 절단하여 사용하였다. 그림 1 의 (a)(b)에 glove box 에서 시료를 절단하는 작업 과정을 보여주고 있다. 시료의 크기가 지극히 작기 때문에 시료의 절단은 (b)와 같이 핀셋으로 집어 니퍼에 장착한 뒤 2 개로 절단하였다. 이때 피폭되는 부위는 손목 부위에 집중되며 또한 작업자의 과 피폭에 대한 위험 부담이 있지만 시료의 파단면 관찰을 위해 절단면을 갖는 시편을 제조하기 위해선 반드시 수행되어야 할 작업이다.

시험자의 과피폭을 방지하기 위해 시편 절단용으로 다양한 기구들을 제작하여 수행하였으나 시료의 크기가 극히 작기 때문에 상기 방법 외엔 적절한 대안을 찾을 수가 없었다.

두 개로 절단한 시편 중 하나는 파단 부위 관찰용 시편으로 사용하고, 나머지 하나는 다시 hot cell 로 이송하여 전도성 레진으로 mounting 한 뒤 연마 및 에칭 작업을 한다. 파단면 관찰을 위한 시편인 경우, 기기의 시편 holder 에 silver paint (Leistsilver 2000 silver paint, TED PELLA, INC.)를 부어 silver paint 가 응고하기 전에 (d)와 같이 시료를 붙인다. 이는 시편 홀더에 충분히 묻힌 silver paint 가 표면 활성(capillary active)현상을 일으켜 시료 내부로 침투하여 들어가므로 시료 표면에 입사된 빔의 전도체 역할을 하는 것으로 믿어진다^[3]. 연마 시편의 제조는 silver paint 를 충분히 묻힌 시료를 진공기에 넣고 시료 내부로 silver paint 가 충분히 침투하게 하여 시료의 전도성을 보강시켰다. 일반적으로 핵연료 시편의 분석시 시편에 입사된 전자빔의 접지를 위해 전도성 재료의 증착 작업이 되어야 하나 본 시험에서는 전도성 레진으로 마운팅 된 시편에 silver paint 를 덧칠하는 방법으로 진행하였다. 이 방법은 고 방사능을 띤 시료를 핫셀에서 증착해야 하는 어려운 작업 과정을 피하고도 비 전도성 물질에서 발생하는 charging 현상 없이 시료를 분석할 수 있는 편리한 방법이다. 진공 장치를 거친 시료를 CH4 의 조성을 갖는 전도성 레진으로 Hot press mounting(150 ℃, 6 bar) 장치로 mounting 한 후 연마하였다. 미세 연마한 시편은 Immersion 법으로 에칭 하였다. 에칭 용액은 증류수, 질산, 불산, citric acid 를 각각 163 ml, 72 ml, 1 ml, 3.4 g 을 혼합한 것으로 상온에서 약 40-45 초 에칭 하였다. 준비된 시편은 (e),(f)와 같이 시편 이송 장치를 이용하여 납 차폐 벽이 설치되어 있는 EPMA 실로 옮겨 tung 기구를 이용하여 시편을 기기에 장착했다.

3. 시험 결과 및 토의



그림 2 의 (a)는 금속 현미경(TALATOM 3)를 이용하여 원심 분말 고출력 핵연료의 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 핵연료 심재의 U₃Si 입자는 균질하게 분포되어 있으며, gas bubble 들이 고르게 분포되어 있음을 확인했다. 또한 피복관의 spallation 여부를 관찰하기 위해 산화층 두께를 측정하였으며 그 결과 최대 17.46 μm, 최소 8.60 μm 였다. (b)는 고출력 핵연료 천공 장치를 사용하여 천공된 시료 Φ1.57×1.3 mm 를 두 개로 쪼갠 시편 중 파단 시편의 전체 그림이다. 그림에서 시편 holder 에 충분히 묻힌 silver paint 가 표면 활성(capillary active)현상을 일으켜 시료 내부로 침투하여 들어가 시료 표면에 입사된 빔의 전도체 역할을 감당하므로 전기 전도도가 지극히 낮은 핵연료의 이차 전자상에서 나타나는 charging 현상은 보이지 않았다. 또한 시편의 가장자리 일부분이 silver paint 에 의해 침식되는 현상을 확인할 수 있었으나, 극히 미미한 상태이기에 핵연료 시편의 파단 부위 관찰에서 만족한 결과를 얻을 수 있었다.

(c)는 (b)의 심재 부위를 확대한 그림이다. 그림에서 고출력 핵연료의 심재(U₃Si) 및 반응층(Inter-reaction layer) 부분을 관찰할 수 있었다. 또한 비교적 균질하게 분포되어 있는 gas bubble 을 확인할 수 있었다.

3.2 반응층(Inter-reaction layer) 의 화학 조성 분석



그림 3의 (a)(b)는 천공 장치를 사용하여 천공된 시료 Φ1.57×1.3 mm 를 두 개로 쪼갠 시편 중 연마 시편의 그림이다. 핵연료의 심재(U₃Si) 에서 관찰되는 기공의 분포와 크기, 반 응층의 조성 및 핵분열 생성물 등을 분석하기 위해 시료의 표면을 연마한 후 파단 시편과 같은 이송 과정을 거쳐 시편을 관찰하였다. 파단 시편에서 관찰된 기포와 반응층의 두께는 파단면의 조건에 따라 다양한 형상을 나타내지만, 연마한 시편에서 관찰된 반응 부위는 일 정치 못하고 가장자리나 특정 부위에 집중된 특성을 확인할 수 있었다. (b)는 심재(U₃Si) 의 조성을 분석하기 위한 선행 작업의 하나로 Al-Trace를 보여주고 있다. 60 µm 크기를 갖는 심재(U₃Si)의 전 영역에 비교적 균질한 분포를 나타내는 U의 조성을 확인할 수 있었던 것 은 시료 표면이 균일하게 연마되었고, 또한 전기 전도도가 시험 조건에 충족할 수 있는 여 건을 갖고 있음을 증명하는 결과로 간주된다^[3]. (b)에서 보는 바와 같이 16 μm의 크기를 갖는 고출력 핵연료의 반응층(Inter-reaction layer)에 대한 화학 조성의 분석은 시험 거리 45 μm 에 대해 각각 45 점씩 분석하였으며 그 결과를 (c)와 (d)에 나타내었다. (c)의 그림의 분석 방법은 U 원소는 PET x-tal Ma line 에서 UO₂ 표준 시편으로 calibration 하였으며, Al 은 TAP x-tal Ka line 에서 Al₂O₃ 표준 시편으로, Si 는 TAP x-tal Ka line 에서 Si₂O₃ 의 표준 시편을 이용하여 calibration 하여 분석한 결과이다. 반면 (d)는 시험 시편을 calibration 물질로 선택하여 (c)와 같은 방법으로 calibration 하여 분석한 결과를 나타내었다. 이는 금속 U 인 심재(U₃Si)의 구조와 표준 시편으로 이용한 산화 우라늄인 UO₂ 와의 calibration 자료를 비교하여 그 결과를 검증하기 위한 시험이며, 그 결과는 다음과 같이 비교적 큰 차이를 나타내었다.

UO₂ 를 표준 시편으로 선택한 (c)와 시험 시편을 선택한 (d)에서 시험 지점 1 의 위치는 심재(U₃Si)의 위치이며 각각의 조성은 U_{2.78} Si, U_{3.02} Si 로 나타남을 확인할 수 있었다. 이 결과는 UO₂ 를 표준 시편으로 선택한 (c)가 시험 시편을 표준 물질로 선택한 (d)의 결과에 미치지 못하는 결과를 보이고 있으며, 이는 금속 U 이 갖는 구조가 UO₂와 다르기 때문으로 사료된다. 이 결과를 토대로 차후 금속 U 의 화학 조성을 분석 할 경우 금속 U 을 표준 시편으로 선택하면 좋은 결과를 생산할 수 있을 것이다.

시험 시편의 심재에 대한 조성 분석 결과를 토대로 반응층(Inter-reaction layer) 에 대한 시험결과는 비교해 보면 (c)에서 반응층의 중간 시험 지점인 #20에서의 화학 조성은 U_{2.9} Si Al_{14.3} 을 보인다. 이와 같이 (d)에서 반응층의 중간 지점인 #17에서의 화학 조성은 U_{3.4} Si Al_{14.23} 을 보인다. 두께가 16 µm 인 반응층(Inter-reaction layer)에 대한 평균값을 도출하면 (c)의 화학 조성은 U_{2.84} Si Al₁₄ 이며, (d)는 U_{3.24} Si Al_{14.1} 을 나타내었다.

3.3 산화층 (Oxide layer) 분석

U₃Si-Al 고출력 핵연료는 Al-1060 을 피복재의 재료로 사용하였다. 피복재로 사용된 Al 의 부식은 산화층의 낮은 열 전도성으로 인해 핵연료심의 온도 및 열팽창을 증가시키는 것과 과도한 부식으로 인해 피복재에 구멍이 생겨 핵연료의 건전성을 해칠 수 있다. Al 피복재의 산화층이 어느 한도치에 도달하면 Al 산화층이 떨어져 나가는 소위 spallation 현상이 일어나며, spallation 현상이 일어난 부위에서는 그 후 국부적으로 심한 부식 및 변형이 일어나는 것으로 알려져 있다^[8]. 이러한 이유로 Al 산화층의 조성을 정확히 분석하는 것은 핵연료심의 열팽창 및 열 전도도 등을 검증 할 수 있는 자료로 이용되기에 중요시 된다.



그림 4 의 (a)는 시험 시편의 산화층에 대한 Al-tracing 이다. 산화층 시험을 위한 시편 제조는 고 방사능을 띤 심재(U₃Si) 부분을 diamond cutter 로 잘라낸 후 마운팅 및 연마 작업을 거쳤다. 산화층의 두께 분포는 위치에 따라 12~24 µm 임을 확인했다. (a)는 산화층의 두께가 24 µm 인 부위를 관찰한 사진으로 그림에서 보는 바와 같이 시편 표면이 균질하지 못하다. 그림 (b)는 Al₂O₃ 를 표준 시편으로 calibration 한 후 정량 분석한 결과이다. (a)에서 보는 바와 같이 시편 표면의 불균질로 인해 그림 (b)에서 보인 시험 결과가 일정한 결과를 나타내지 못하고 있다. 본 시험에서는 그림 (b)의 시험 지점 4 를 산화층의 대표 값으로 인정하며, 그 조성은 41.421 at% Al, 58.579 at% O 의 값을 갖는다. 이상과 같이 시험 시편의 산화층은 Al₂O₃ 조성임을 확인했다.

4. 결 론

하나로 원자로에서 조사된 최대 선출력이 121 kW/m이고, 63 at%의 평균 연소도를 갖는 U₃Si 원심 분무 고출력 핵연료의 반응층 (Inter-reaction layer) 과 산화층에 대한 EPMA 시험을 수행하였다. 조사된 고출력 U₃Si-Al 핵연료에서 형성된 반응층 (Inter-reaction layer)을 EPMA 를 사용하여 화학 조성을 분석하기 위해 선행조건은 방사능 허용 한도가 1 Ci 이하로 제한되는 EPMA기기에 부합 될 수 있게 시험 시편을 최소화 하기 위한 작업이다. 시험 조건에 부합될 수 있는 시편의 제조를 위해 고출력 핵연료 천공 장치를 제 작하였으며, 천공 장치를 사용하여 Φ1.57×1.3 mm의 크기를 갖는 시료를 만들었다. 천공 된 시료를 파단 시편과 연마 시편으로 제조하여 파단면의 관찰 및 반응층 (Inter-reaction

layer) 과 산화층에 대한 EPMA 분석을 수행하였다. 두께가 16 µm 인 반응층(Interreaction layer)에 대한 평균값은 UO₂ 를 표준 시편으로 calibration 한 경우의 조성은 U_{2.84} Si Al₁₄ 이였으며, 시험 시편으로 calibration 한 경우의 조성은 U_{3.24} Si Al_{14.1} 였다. 또 한 반응층에서 핵분열 생성물의 조성을 분석하였으며, 반응층에서의 금속 석출물(metallic precipitates)의 생성은 확인할 수 없었다.

References

- B.O. Yoo. Y.H. Jung, Y.S. Choo, K.P. Hong, "Post Irradiation Examination of Mini-Plate Nuclear Fuel", KAERI/TR-1896, KAERI, 2001.
- [2] B.O. Yoo, Y.S. Choo, K.P. Hong, "Post Irradiation Examination of HANARO Nuclear Mini-Element Fuel", KAERI/TR-1836, KAERI, 2001.
- [3] Y.H. Jung, B.O. Yoo. Y.S. Choo, K.P. Hong, "Irradiated U₃Si Fuel EPMA Quantitative", KAERI, 2000.
- [4] B.O. Yoo. Y.S. Choo, K. P. Hong, "Post Irradiation Examination of HANARO Nuclear Mini-Element Fuel", KAERI/TR-1836, KAERI, 2001.