

U-3wt%Nb 합금의 공기중 산화속도

Oxidation Kinetics of Simulated Metallic U-3wt%Nb Alloy in Air

조일제, 주준식, 유길성, 국동학, 방경식, 이은표, 김호동

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

사용후핵연료 금속전환체의 저장 안정성 향상방안을 위해 금속전환체의 주성분인 금속 우라늄과 산화 안정화물질인 Nb을 첨가한 모의금속전환체 합금을 제작하여 200 °C ~ 300 °C 온도구간에서 순수 산소분위기로 산화시험을 수행하였다. 시험결과 U-3wt%Nb 합금은 200 °C ~ 250 °C에서는 시료의 모양은 변화가 없었고 표면만 검게 산화가 진행되었음을 알 수 있었고, 300 °C에서는 시료 표면으로부터 산화막이 떨어지고 약간의 산화분말이 형성되었다. U-3wt%Nb 합금에 대한 산화율 및 활성화에너지를 구하였으며, 순수금속 우라늄보다 온도가 200 °C일 경우에는 11.72배, 250 °C에서는 11.84배, 300 °C에서는 10.54배 산화저항성이 향상되는 것으로 나타났다. 시험결과는 사용후핵연료 금속전환체의 저장 안정성 평가를 위한 기초자료로 활용할 수 있을 것이다.

Abstract

To enhance the storage safety of the metallic form of spent fuel, the oxidation experiment of U-3wt% Nb simulated metallic uranium alloy was carried in oxygen gas at 200 °C ~ 300 °C. The oxidized specimens appeared no deformation except surface black oxide deformation at 200 °C ~ 250 °C, but showed some powdering phenomena at 300 °C. The oxidation rates and activation energy of U-3wt%Nb alloy was obtained. The oxidation resistant of U-3wt%Nb alloy shows one order of magnitude less than that of pure uranium metal. The results of this study will be applied in the basic data of the safety evaluation of reduced metal uranium storage.

1. 서 론

국내 원자력발전소에서 발생하는 사용후핵연료는 재처리가 불가능하기 때문에 전량을 보관에 의존하고 있지만 고방사능인 관계로 취급이 어렵고 보관하는데 드는 제반 유지보수 비용이 높으며 보관장소의 용량부족등으로 인해 많은 어려움을 겪고 있다. 세계적으로 사용후핵연료를 보관하는 방식으로 크게 습식과 건식저장방식이 있으며, 최근 선진국을 중심으로 사용후핵연료의 처분과 재활용을 쉽게 할 수 있다는 장점 때문에 건식저장에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

이러한 건식저장방식 연구의 일환으로 한국원자력연구소 사용후핵연료기술개발부에서는 사용후핵연료를 안전하고 경제적으로 저장 관리하기 위하여 “사용후핵연료 차세대관리 공정개발”이라는 연구과제를 수행[1]해 오고 있다. 이 공정은 기존의 세라믹형 사용후핵연료를 금속전환하여 부피를 줄이고 고방열성핵종들을 선별적으로 분리하여 냉각부하를 줄일 수 있다. 이러한 사용후핵연료 차세대관리 공정개발을 통해 사용후핵연료로부터 생산된 금속전환체는 핵물질 및 핵분열생성물과의 혼합체로 그 구성 성분의 대부분이 금속 우라늄이며, 이 외에도 플루토늄 및 다양한 종류의 핵분열생성물이 존재한다. 이들 핵분열생성물들이 함유된 금속전환체는 고방사성물질이기 때문에 산화 안전성 시험을 직접 수행하기에는 많은 어려움이 있다.

그러므로 사용후핵연료로부터 금속전환된 전환체에 대한 산화거동 실험은 실제 금속전환체에 가까운 모의 금속전환체에 대한 산화 거동을 연구하므로써 앞으로 수행될 실제 금속전환체에 대한 산화거동을 현 단계에서 예측할 수 있고, 또한 실제 금속전환체의 핵분열 원소 함유에 따른 산화 특성을 정확히 분별할 수 있어 실제 금속전환체의 산화 억제 및 그 안전성 연구에 기여할 수 있을 것이다.

국내의 기술개발 현황은 한국원자력연구소에서 원자력연구개발 중장기계획의 연구로 수행되었던 사용후핵연료 차세대관리 공정개발과제의 연구내용 중 안전해석 시험분야의 일부분으로 우라늄 잉고트와 합금의 산화속도에 관한 분야의 연구가 있으며, 이 연구의 내용은 사용후핵연료를 금속전환하여 발생된 금속전환체에 대한 저장 안전성을 위해서 고려하여야 하는 몇가지 중요한 인자들 중에서, 특히 주위 분위기에 의한 산화 안정성이 확보되어야 하는 점을 연구한 사례로서, 이러한 금속전환체의 안전성 확보를 위한 산화 시험은 주로 금속전환체의 대부분을 차지하는 금속우라늄에 대한 산화거동 연구를 수행하였다. 또한 금속전환체의 저장 안정성 확보를 위해 금속전환체의 대부분을 차지하고 있는 금속우라늄에 Nb, Ti, Ni, Zr, Hf 등의 산화 저항성 재료들을 5wt% 첨가한 합금을 제조하여 산화 거동시험을 수행하여 각 합금에 대한 산화율 및 활성화에너지를 구하여 순수금속우라늄과 비교 평가하였으며, 이를 토대로 사용후핵연료 금속전환체의 산화 안정화 물질로 Nb를 선정하는 연구를 수행하였다.

국외 기술개발 현황으로는 세라믹형 핵연료를 금속전환한 형태의 모의 금속전환체와 같은 재료의 산화 안정성 시험은 아직까지 수행된 바 없으므로, 금속우라늄에 대한 산화 연구들[2~5]은 주로 수분이 함유된 상태에서 수분과 우라늄과의 반응에 그 연구방향이 집중되었다. 또한 핵분열생성물이 함유된 우라늄 합금에 관한 연구들[6~7]도 주로 고속 증식로용 핵연료에 활용하기 위한 연구들로 구성되어 있어 본 연구내용의 결과와 비교하여 활용하기에는 한계가 있다.

본 연구에서는 안정화물질로 선정된 Nb을 첨가한 U-Nb 이상합금을 제조하였고, 200°C~300°C 온도구간에서 산화거동시험을 수행하여, 이 시험결과를 토대로 사용후핵연료 금속전환체의 산화 안정화를 위한 최적 조건을 도출코자 하였다.

2. 시편 제작 및 시험방법

시편의 제작은 금속우라늄의 산화특성과 높은 용융점을 가진 첨가원소(Nb) 때문에 고진공 Arc Melting Furnace(그림 1)의 Chamber내에 시료를 넣은 후 10^{-4} Torr 이하까지 충분한 진공을 유지한 상태로 수행하였고, Chamber 내부는 시료 제작도중 고열에 의한 시료의 산화방지를 위하여 아르곤 개스 분위기에서 작업을 수행하였다. 잉곳 제작시 잉곳의 균일한 용융을 위해 수냉중인 구리 hearth(그림 2)에 놓인 잉곳을 아래, 윗부분을 뒤집은 상태에서 세차례 용융을 반복하였다. 제작된 잉곳(그림 3)은 납작한 원형으로 다이아몬드 절단기(그림 4)를 이용하여 먼저 모서리 부분을 절단해 낸 뒤 중간 부위를 직사각형 형태로 절단하였고, 다시 다이아몬드 정밀 절단기로 약 350~450 mg 정도의 크기로 절단하여 아세톤으로 세척한 후 건조하여 시편으로 준비하였다.

산화 및 산화시 무게이득에 대한 특성 시험은 TA Instrument 사의 TA-2050 TGA(그림 5)를 사용하여 수행하였다. TGA의 분위기 공급은 정밀 Gas Flow Meter로 구성된 별도의 Gas Flow System을 사용하였으며, 사용한 기체는 순도 99.999 %인 순수 산소기체를 사용하여 다른 불순물에 의한 실험변수를 최대한 줄였다.

3. 시험 결과 및 토의

3.1 산화거동 분석

제조된 시편에 대한 산화거동시험은 200, 250 및 300 °C 까지 3단계의 온도구간에서 수행하였다. 그림 6은 200 °C에서의 산화시험을 수행한 결과이다. 이 그림은 순수금속우라늄과 금속우라늄에 Nb를 3wt% 첨가한 합금의 산화무게 증가 거동을 보여주고 있는데, 20시간 시험 후 순수금속우라늄의 무게증가율은 6.21 μ g, U-2wt%Nb 합금의 경우에는 0.78 μ g으로 나타났다. 또한 U-3wt%Nb합금의 200°C에서의 산화시험을 수행한 결과는 20시간 시험 후 무게증가율이 0.53 μ g으로 나타났다.

그림에서 보는바와 같이 순수금속우라늄의 경우보다 U-Nb 합금의 경우에는 거의 무게증가가 일어나지 않으므로 매우 안정적인 산화거동을 보여주고 있다. 사용후핵연료 금속전환체의 저장 사고시 초기 단계의 산화거동에 대한 안정성 확보가 매우 중요하므로 시험시간을 48시간으로 짧게 잡아 충분한 무게증가가 일어나지는 않았으나 산화 안정화물질인 Nb을 첨가한 합금시료의 200 °C에서의 산화특성은 순수금속우라늄에 비해 매우 안정적임을 알 수 있다.

그림 7은 250 °C 에서의 모의금속전환체 합금의 산화거동을 나타내고 있는데, 20시간 시험 후 금속우라늄의 무게증가율은 24.17 μ g, U-2wt%Nb 합금의 경우에는 4.95 μ g 으로 나타났다. U-2wt%Nb 합금의 경우에는 200°C 에서의 산화경향보다 약간 상승하였으나 안정적인 결과를 나타내고 있다. 마찬가지로 U-3wt%Nb합금의 250 °C에서의 산화시험을 수행한 결과도 20시간 시험 후 무게증가율은 2.04 μ g으로 나타났으며, Nb의 함량이 높아질수록 산화 안정성이 증가하는 것으로 나타났다.

그림 8은 300 °C 에서의 산화거동으로 20시간 시험 후 금속우라늄의 무게증가율은 100.93 μ g, U-2wt%Nb 합금의 경우에는 34.39 μ g 으로 나타났다. U-2wt%Nb 합금의 경우에도 온도가 상승할수록 산화 저항성이 감소되는 것을 알 수 있다. 또한 U-3wt%Nb합금의 300 °C에서의 산화시험을 수행한 결과도 20시간 시험 후 무게증가율은 9.58 μ g으로 나타났다.

각 시험결과에 대한 산화이득곡선에 대해 초기 산화율은 모두 선형(linear)인 것으로 가정하여 역온도에 대한 지수함수의 산화실험식인 Arrhenius plot 형태를 구하면 그림 9 와 같이 나타나며, 이 plot으로부터 U-3wt%Nb 시편에 대한 산화율 및 활성화에너지를 다음과 같이 구하였다.

$$\text{U-3wt\%Nb} : k = 3.0 \times 10^3 \exp \left(-\frac{17,620}{RT} \right) \text{ [wt \% / h]}$$

Activation Energy = 17.62 [kcal/mol]

3.2 산화율 및 활성화에너지 비교

각 시편의 산화시험 결과를 순수금속우라늄과 비교하여 살펴보면, 200 °C의 경우 U-2wt%Nb 합금의 산화저항성은 순수금속우라늄보다 7.96 배로 나타났으며, 250 °C 온도에서는 4.88 배, 300 °C 온도에서는 2.93 배로 U-2wt%Nb 합금의 경우 온도가 상승할수록 산화저항성은 감소하는 것으로 나타났다. U-3wt%Nb 합금의 산화율은 순수금속우라늄보다 200 °C의 경우 11.72 배, 250 °C 온도에서는 11.84 배, 300 °C 온도에서는 10.54 배로 U-3wt%Nb 합금의 경우에는 온도가 상승하여도 산화저항성은 시험온도 전구간에 서 일정하게 나타났다. 그림 10에는 순수금속우라늄과 U-2wt%Nb 합금, U-3wt%Nb 합금에 대한 산화율을 구해진 산화속도식을 이용하여 200 °C ~ 300 °C 까지의 온도 영역에 대해 5 °C 간격으로 구한 산화율 증가경향을 나타내었다.

표 1에 각 온도별 산화율을 정리하여 나타내었고, 본 연구에서 나온 결과들과 이미 수행된 타 연구자들의 결과들[1~5]의 활성화에너지를 비교하여 표 2에 나타내었다. 표에서 보듯이 금속우라늄에 대한 활성화에너지는 본 연구에서 나온 순수금속우라늄의 활성화에너지 16.10 kcal/mol은 타연구자들의 결과보다 비교적 낮은 결과를 보여주었으나, U-3wt%Nb 합금의 활성화에너지 17.62 kcal/mol 은 타 연구자들의 평균치에 가까운 결과를 나타냈다.

본 연구에서 나타난 산화율 및 활성화에너지는 각각의 실험분위기 및 시편의 제작 이력 등 여러 가지 시험조건의 차이에 의한 것으로 판단되며 자세한 기구에 대한 해석을 위해서는 좀 더 다양한 종류의 U-Nb 합금에 대한 산화거동 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구결과를 통해 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 금속우라늄에 Nb을 3wt% 첨가한 합금의 200 °C ~ 300 °C 온도 구간에서의 산화율 및 활성화에너지를 구하였다.

- U-Nb 합금은 순수금속우라늄보다 무게증가 측면에서의 산화저항성이 높았으며, U-2wt%Nb 합금의 경우 200 °C 에서는 7.96배, 250 °C 에서는 4.88배, 300 °C 에서는 2.93배로 나타났으며, U-3wt%Nb 합금의 경우 200 °C 에서는 11.72배, 250 °C 에서는 11.84배, 300 °C 에서는 10.54배로 나타났다.

각 합금의 산화율 및 활성화에너지를 비교해 본 결과 U-3wt%Nb 합금의 활성화에너지는 순수금속우라늄에 비해 산화저항성이 양호하므로 연구목표에 맞는 최적 안정화 함량범위를 도출키 위해 온도별, 함량별로 U-Nb 합금에 대한 추가적인 산화거동시험을 수행할 예정이다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부 주관으로 추진중인 원자력증장기사업의 일환으로 추진하였으며, 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] 노성기 외, "사용후핵연료 차세대관리 공정개발", KAERI/TR-994/98 (1998).
- [2] M.J. Bennett, B.L. Myatt and J.E. Antill, "The oxidation behaviour of highly irradiated uranium in dry carbon dioxide at 375~500 °C and in dry air at 200~300 °C", J. Nucl. Mater. 50, 2 (1974).
- [3] M.J. Bennett, B.L. Myatt, D.R.V. Silvester and J.E. Antill, "The oxidation behaviour of uranium in air at 50~300 °C", J. Nucl. Mater. 57, 221 (1975).
- [4] A.G. Ritchie, "A review of the rates of reaction of uranium with oxygen and water vapour at temperatures up to 300 °C", J. Nucl. Mater. 102, 170 (1981).
- [5] G.W. McGillivray, D.A. Geeson and R.C. Greenwood, "Studies of the kinetics and mechanism of the oxidation of uranium by dry and moist air", J. Nucl. Mater. 208, 81 (1994).
- [6] Tsuneo Matsui, Takanobu Yamada, Yasushi Ikai and Keiji Naito, "Oxidation of U-20at% Zr alloy in air at 423K-1063K", J. Nucl. Mater. 199, 143 (1993).
- [7] G.A. Rama Rao, V. Venugopal, D.D. Sood, "Oxidation studies on U-Zr alloys", J. Nucl. Mater. 209, 161 (1994).



그림 1. Arc Melting Furnace.



그림 2. Copper Hearth.



그림 3. U-Nb Ingot.



그림 4. Diamond Cutter.



그림 5. TGA.

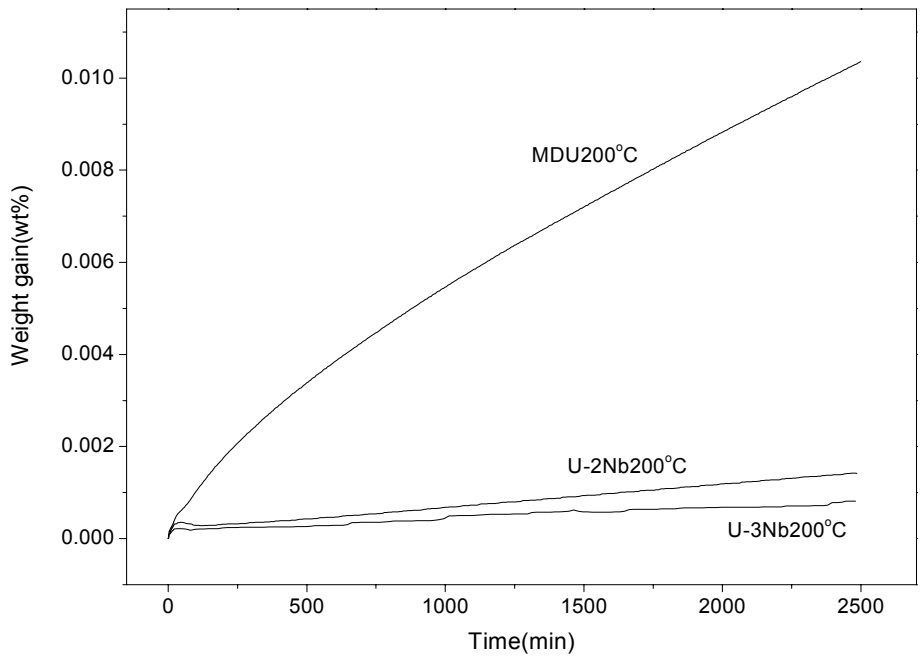


그림 6. U metal 과 U-Nb 합금의 200°C에서의 산화거동.

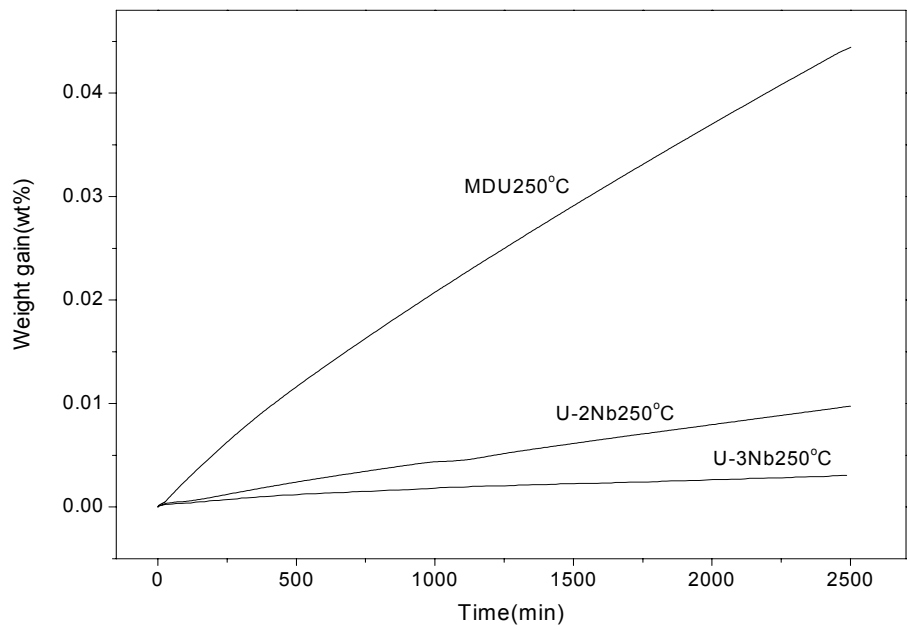


그림 7. U metal 과 U-Nb 합금의 250°C에서의 산화거동.

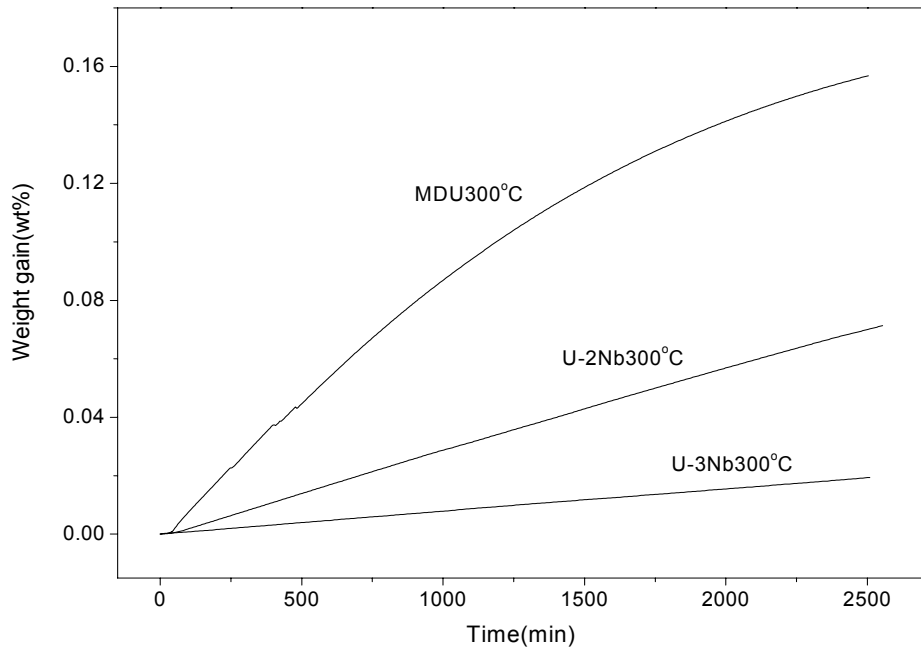


그림 8. U metal 과 U-Nb 합금의 300°C에서의 산화거동.

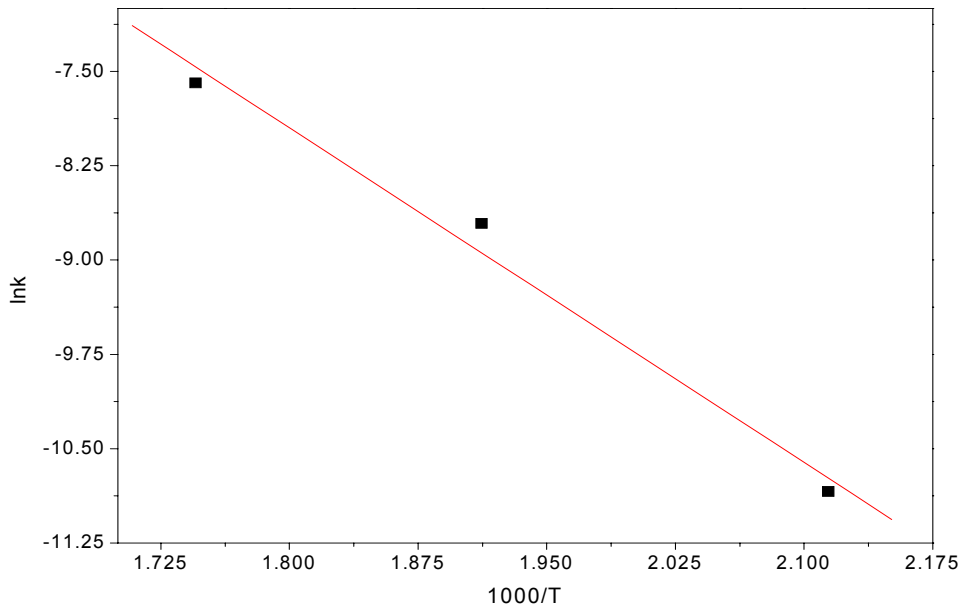


그림 9. U-Nb 합금의 Arrhenius Plot.

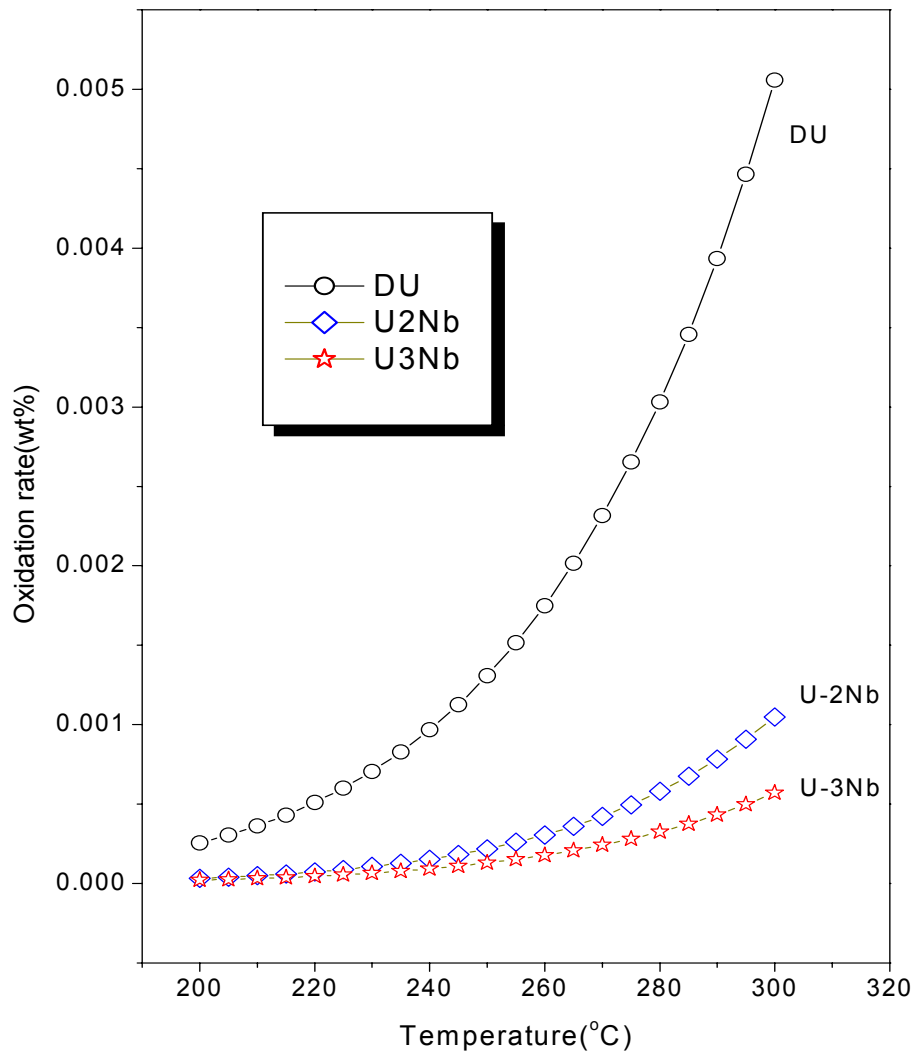


그림 10. U metal 및 U-Nb 합금의 산화율 비교.

표 1. U metal 과 U-Nb 합금의 20시간 산화 반응후 온도에 따른 무게 증가율

Alloy	Weight Gain (μg)		
	200 °C	250 °C	300 °C
U metal	6.21	24.17	100.93
U-2Nb Alloy	0.78	4.95	34.39
U-3Nb Alloy	0.53	2.04	9.58

표 2. 각 연구자들과의 활성화에너지 비교

Researcher	Temp.(°C)	Materials	Activation Energy(kcal/mol)
McGillivray	40~350	U metal	16.00
Bennett	50~100	U metal	18.50
Bennett	100~300	U metal	20.20
Ritchie	40~300	U metal	18.30
Baker	98.5~200	U metal	22.50
Colmenares	117~177	U metal	21.86
G.S.You	150~340	U metal	14.20
G.S.You	183~250	U-Nd alloy	18.60
G.S.You	183~250	U-Nd-Pd alloy	19.90
Matsui	150~230	U-Zr alloy	23.97
Rama Rao	350~527	U-Zr alloy	34.80
G.S.You	200~350	U-Zr alloy	23.34
J.S.Ju	200~300	U metal	16.10
J.S.Ju	200~300	U-Nb alloy	18.16
(This study)	200~300	U-3Nb alloy	17.62