

사용후핵연료 모의금속전환체의 공기중 산화속도

Oxidation Kinetics of Simulated Metallic Spent Fuel in Air at 200~300 °C

주준식, 유길성, 조일제, 국동학, 이은표, 이주찬, 방경식, 김호동

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

사용후핵연료 금속전환체의 장기 저장 안정성을 평가하기 위해 산화 안정화 후보물질인 Zr, Ti, Ni, Nb, Hf 등을 금속 우라늄에 5wt% 첨가한 모의금속전환체 합금을 제작하여 200°C ~ 300°C 온도구간에서 산소 분위기로 산화시험을 수행하였다. 시험결과 산화안정화 물질을 첨가한 금속우라늄 합금들의 산화저항성이 순수 금속우라늄에 비해 우수하였으며, 첨가 원소에 따라 U-Hf < U-Zr < U-Ti < U-Ni < U-Nb 합금의 순으로 산화저항성이 증가하였다. 각 합금에 대한 산화속도식 및 활성화에너지를 구하였으며, 시편의 미세성분 및 조직을 광학현미경, SEM, EPMA 등을 통해 분석하였다. 본 연구결과 산화안정화 물질로서 Nb를 선정하고, 후보물질로서 Ni, Ti 등을 고려하였다.

Abstract

In order to evaluate the long term storage safety study of the metallic spent fuel, U-5Zr, U-5Ti, U-5Ni, U-5Nb, and U-5Hf simulated metallic uranium alloys, known as corrosion resistant alloys, were fabricated and oxidized in oxygen gas at 200 °C ~ 300 °C. All simulated metallic uranium alloys were more corrosion resistant than pure uranium metal, and corrosion resistance increases Nb, Ni, Ti, Zr, Hf in that order. The oxidation rates of uranium alloys determined and activation energy was calculated for each alloy. The matrix microstructure of the test specimens were analyzed using OM, SEM, and EPMA. It was concluded that Nb was the best acceptable alloying elements for reducing corrosion of uranium metal, and Ni, Ti were also considered to suitable as candidate.

1. 서 론

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 연구하므로서 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.

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. 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 고속증식로용 핵연료에 활용하기 위한 연구들로 구성되어 있어 본 연구내용의 결과와 비교하여 활용하기에는 한계가 있다.

본 연구에서는 사용후핵연료 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 수행하였다. 각 합금에 대한 산화율 및 활성화에너지를 구하였고, 이 시험결과를 토대로 사용후핵연료 금속전환체의 산화 저항성을 향상시킬 수 있는 안정화물질을 선정코자 한다.

2. 시편 제작 및 시험방법

시편의 제작은 금속우라늄의 산화특성과 높은 용융점을 가진 첨가원소들 때문에 고진공 Arc Melting Furnace의 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 hearth에 놓인 잉곳을 아래, 윗부분을 뒤집은 상태에서 세차례 용융을 반복하였다. 제작된 잉곳은 납작한 원형으로 다이아몬드 절단기를 이용하여 먼저 모서리 부분을 절단해 낸 뒤 중간 부위를 직사각형 형태로 절단하였고, 다시 다이아몬드 정밀 절단기로 약 300~450 mg 정도의 크기로 절단하여 아세톤으로 세척한 후 건조

하여 시편으로 준비하였다.

산화시 무게이득에 대한 특성 시험은 TA Instrument사의 TA-2050 TGA를 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

시험은 200, 250 및 300 °C 까지 3단계의 온도구간에서 수행하였다. 그림 1은 200 °C 에서의 순수금속우라늄과 Nb, Ti, Ni, Zr, Hf 등의 재료를 섞은 합금의 시간에 따른 산화 무게 증가 거동을 보여주고 있는데, 그림에서 보는바와 같이 순수금속우라늄의 경우보다 산화저항성 재료들을 첨가한 합금의 경우 모두 산화 저항성이 향상됨을 알 수 있었다. 특히 U-Nb 합금의 경우에는 무게 증가가 0.633μg 으로 거의 산화가 진행되지 않는 것으로 나타났다.

그림 2는 250 °C 에서의 산화거동을 나타내고 있는데, U-Ni 합금의 경우에는 온도가 200°C 에서 250°C 로 상승하면서 U-Ti 합금보다 산화 저항성이 감소하는 경향을 보였으며, U-Nb 합금의 경우에는 산화경향에 큰 변화가 없었다.

그림 3은 300 °C 에서의 산화거동으로 250 °C 시험에서 보다 U-Hf 합금의 초기 산화 경향이 U-Zr 합금보다 오히려 향상되었고, U-Ni 합금의 경우에도 온도가 상승할수록 U-Ti 합금보다 산화 저항성이 감소되는 경향을 나타내었다. 200 °C ~ 300 °C 구간에서는 U-Nb 합금의 경우 산화 저항성이 다른 합금에 비해 특히 우수하다는 것을 알 수 있다. 각 우라늄 합금들에 따른 20시간 산화 반응 후의 무게 증가율은 표 1에 나타내었다.

각 시험결과에 대한 산화이득곡선에 대해 초기 산화율은 모두 선형(linear)인 것으로 가정하여 역온도에 대한 지수함수의 산화실험식인 Arrhenius plot 형태를 구하면 그림 4~5 와 같이 나타나며, 이 plot으로부터 각각의 시편에 대한 산화율 및 활성화에너지를 다음과 같이 구하였다.

$$\text{DU metal} : k = 7.0 \times 10^3 \exp \left(-\frac{16,100}{RT} \right) \quad [\text{wt \%}/h]$$

Activation Energy = 16.10 [kcal/mol]

$$\text{U-5wt\%Hf} : k = 4.4 \times 10^3 \exp \left(-\frac{16,020}{RT} \right) \quad [\text{wt \%}/h]$$

Activation Energy = 16.02 [kcal/mol]

$$\text{U-5wt\%Ni} : k = 4.9 \times 10^4 \exp \left(-\frac{19,090}{RT} \right) \quad [\text{wt \%}/h]$$

Activation Energy = 19.09 [kcal/mol]

$$\text{U-5wt\%Zr} : k = 2.4 \times 10^4 \exp \left(-\frac{18,150}{RT} \right) \quad [\text{wt \%}/h]$$

Activation Energy = 18.15 [kcal/mol]

$$\text{U-5wt\%Ti} : k = 1.7 \times 10^4 \exp \left(-\frac{17,920}{RT} \right) \quad [\text{wt \%}/h]$$

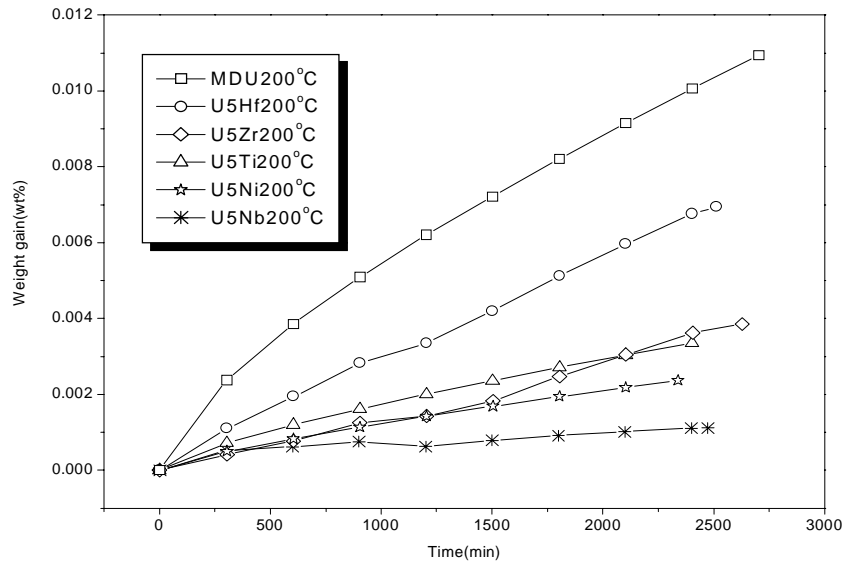


그림 1. U metal 과 Uranium 합금의 200°C에서의 산화거동

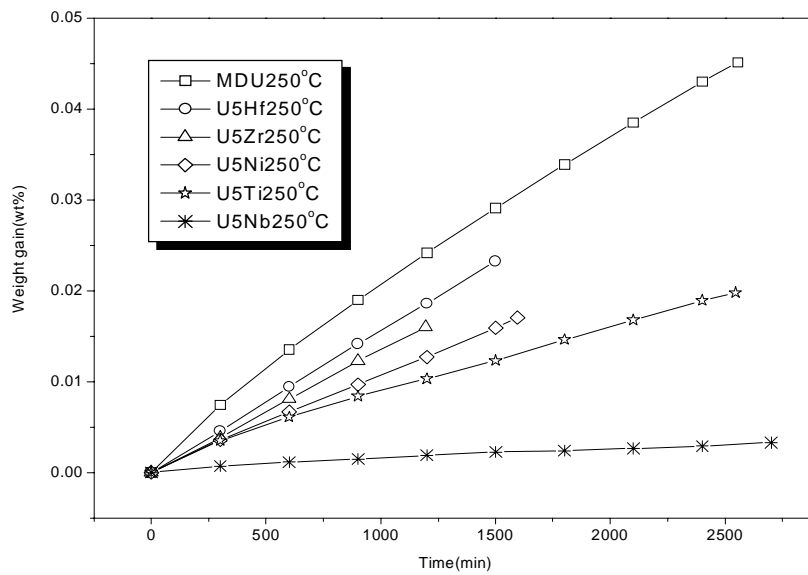


그림 2. U metal 과 Uranium 합금의 250°C에서의 산화거동

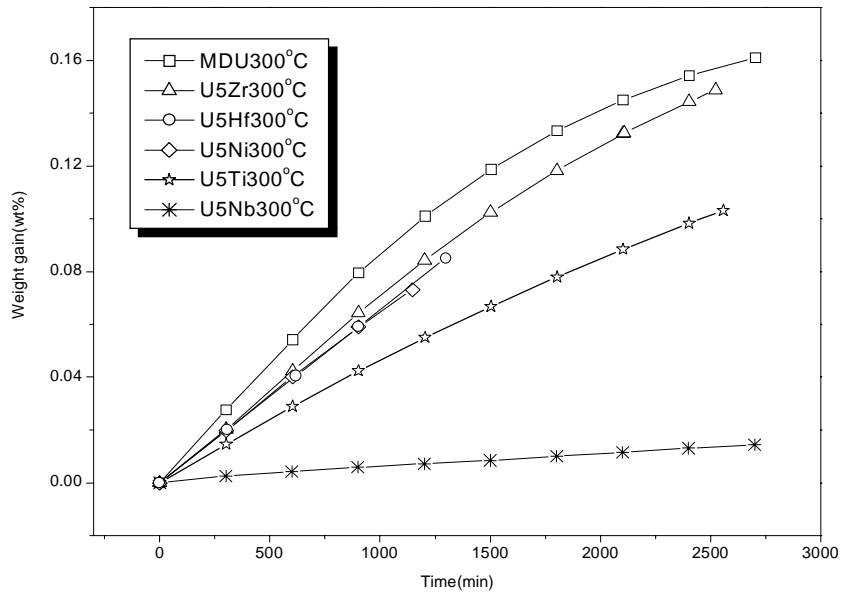


그림 3. U metal 과 Uranium 합금의 300°C에서의 산화거동

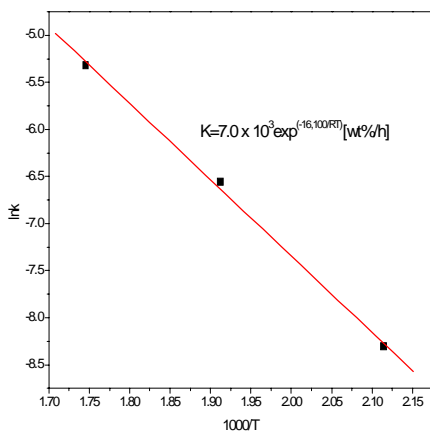


그림 4. U metal 의 Arrhenius plot

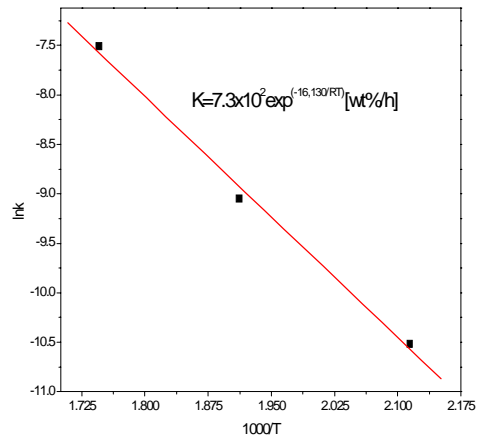


그림 5. U-Nb 합금의 Arrhenius plot

$$\begin{aligned} \text{Activation Energy} &= 17.92 \text{ [kcal/mol]} \\ \text{U-5wt\%Nb} \quad : \quad k &= 7.3 \times 10^2 \exp\left(-\frac{16,130}{RT}\right) \text{ [wt \% / h]} \\ \text{Activation Energy} &= 16.13 \text{ [kcal/mol]} \end{aligned}$$

3.2 산화율 및 활성화에너지 비교

각 시편의 산화시험 결과를 살펴보면, 200 °C의 경우 금속우라늄보다 Hf를 첨가한 합금의 산화율이 68%로 줄어들었고, 250 °C 온도에서는 68%, 300 °C 온도에서는 67%의 산화율을 나타내었다. U-Hf 합금의 이러한 결과는 시편의 제작이력의 차이에 의한 산화율의 차이로 볼 수 있으며, Hf 재료 자체의 내열성이 좋은 때문으로 판단된다. 또한 200 °C의 경우 Ni, Zr, Ti, Nb를 첨가한 합금의 경우 금속우라늄보다 각각 29%, 39%, 35%, 10%로 나타났으며, 250 °C 온도에서는 각각 39%, 48%, 42%, 10%로, 300 °C 온도에서는 각각 51%, 57%, 49%, 10%로 나타났다. 각 온도에 대한 산화율 결과를 볼 때 U-Hf 합금의 경우에는 온도에 따른 산화율 차이가 크지 않으며, U-Ni 합금의 경우에는 200 °C 부근의 온도구간에서 U-Nb 합금 다음으로 산화저항성이 양호하였다. 다음 그림 6에 구해진 산화속도식을 이용하여 200 °C~300 °C 까지의 온도 영역을 5 °C 간격으로 구한 산화율 증가경향을 나타내었다.

본 연구에서 나타난 산화율 및 활성화에너지는 각각의 실험분위기 및 시편의 제작이력 등 여러 가지 시험조건의 차이에 의하여 달라질 수 있을 것으로 판단되며 자세한 기구에 대한 해석을 위해서는 좀 더 다양한 종류의 모의금속전환체 합금에 대한 산화거동 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다. 본 연구에서 나온 결과들과 이미 수행된 타 연구자들의 결과들의 활성화에너지를 비교하면 다음 표 2와 같다. 표에서 보듯이 우라늄에 대한 활성화에너지는 본 연구에서 나온 16.10 kcal/mol은 타 연구자들의 결과, 즉 16.00~22.50 kcal/mol 결과보다는 비교적 낮은 쪽에 속하는 결과를 보여주었으며, 이러한 차이는 시험온도 및 분위기, 시편의 제작이력 및 순도에 기인한 것으로 볼 수 있다. U-Ni, U-Ti, U-Zr, U-Nb 합금의 경우에는 안정화 재료의 첨가에 따른 활성화에너지 값이 다른 연구자들의 평균치 보다 낮은 활성화에너지를 보여주는 것으로 나타났다.

3.3 금속우라늄합금의 조직

그림 7에 고순도 산소분위기에서 200 °C로 40시간 시험한 U-5wt%Ni합금의 단면조직과 산화막의 구조 및 U, Ni, 산소성분에 대한 선분석 결과를 나타내었다. 시편 표면에 U양이 줄고 산소의 양이 많아지며, Ni의 양은 변화가 거의 없는 것으로 보아 Ni보다는 U과 산소의 반응이 이루어져 산화막을 형성하는 것으로 보인다. 본 연구에서는 산화막이 연속적으로 형성되지 않고 부분적으로 떨어져 나간 형태를 보여 주어 매우 불안정해 보이나, Ni성분은 비교적 matrix에 고르게 분포되어 순수 금속우라늄의 산화를 억제하는 것으로 생각된다.

그림 8에 200°C로 40시간 시험한 U-5wt%Ti합금의 단면조직과 산화막의 구조 및 U, Ti, 산소성분에 대한 선분석 결과를 나타내었다. U-5Ti 합금의 산화막은 U-5Ni합금의 산화막에 비해 비교적 안정한 산화막을 형성한 것을 알 수 있으나, U과의 고용성은 낮아서 Ti이 U에 고용되지 않고 방사형으로 분포되어 있는 것을 볼 수 있다.

그림 9에 200°C로 40시간 시험한 U-5wt%Nb합금의 단면조직과 산화막의 구조 및 U, Nb, 산

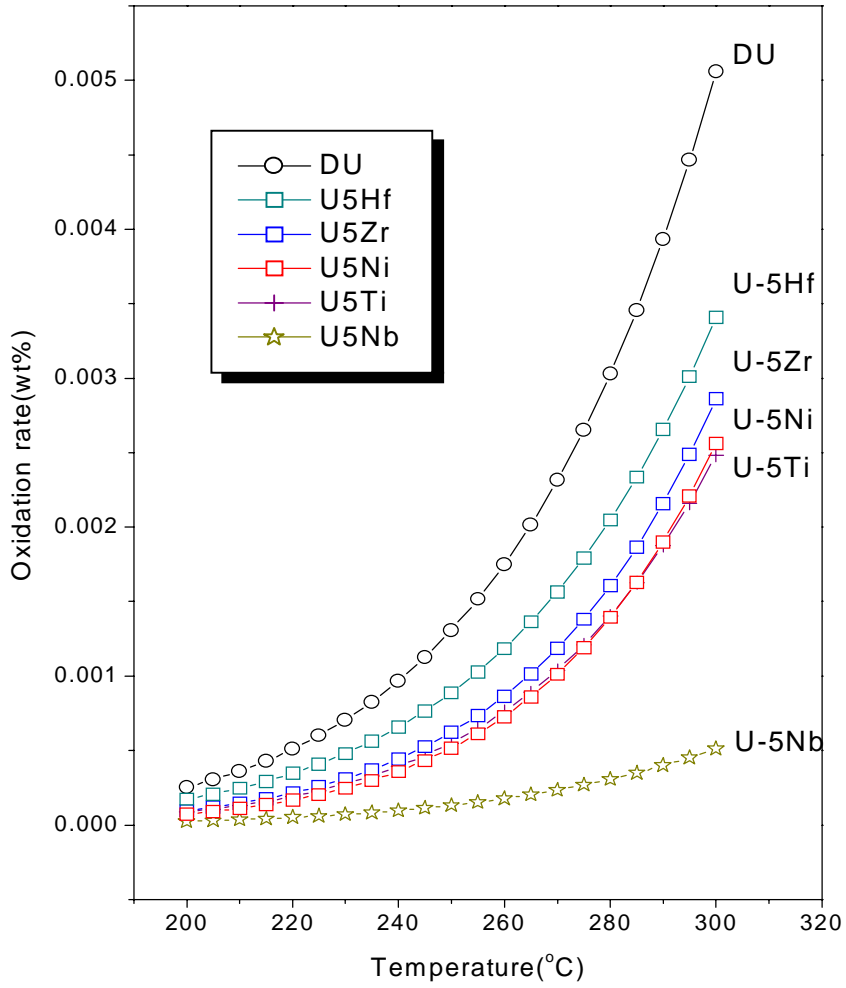


그림 6. U metal 및 U 합금의 산화율 비교

표 1. 금속우라늄과 금속우라늄 합금들의 20시간 산화 반응후 온도에 따른 무게 증가율

Alloy	Weight Gain (μg)		
	200 °C	250 °C	300 °C
U	6.21	24.17	100.93
U-5Hf	3.34	18.59	95.61
U-5Zr	1.43	16.07	84.26
U-5Ni	1.42	12.71	76.17
U-5Ti	2.00	10.33	54.94
U-5Nb	0.63	1.89	7.20

표 2. 각 연구자들과의 활성화에너지 비교

Researcher	Temp.(°C)	Materials	Activation Energy(kcal/mol)
McGillivray	40~350	U metal	16.0
Bennett	50~100	U metal	18.5
Bennett	100~300	U metal	20.2
Ritchie	40~300	U metal	18.3
Baker	98.5~200	U metal	22.5
Colmenares	117~177	U metal	21.86
G.S.You	150~340	U metal	14.2
G.S.You	183~250	U-Nd alloy	18.6
G.S.You	183~250	U-Nd-Pd alloy	19.9
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
(This study)	200~300	U metal	16.1
(This study)	200~300	U-Ni alloy	19.09
(This study)	200~300	U-Ti alloy	17.92
(This study)	200~300	U-Nb alloy	16.13

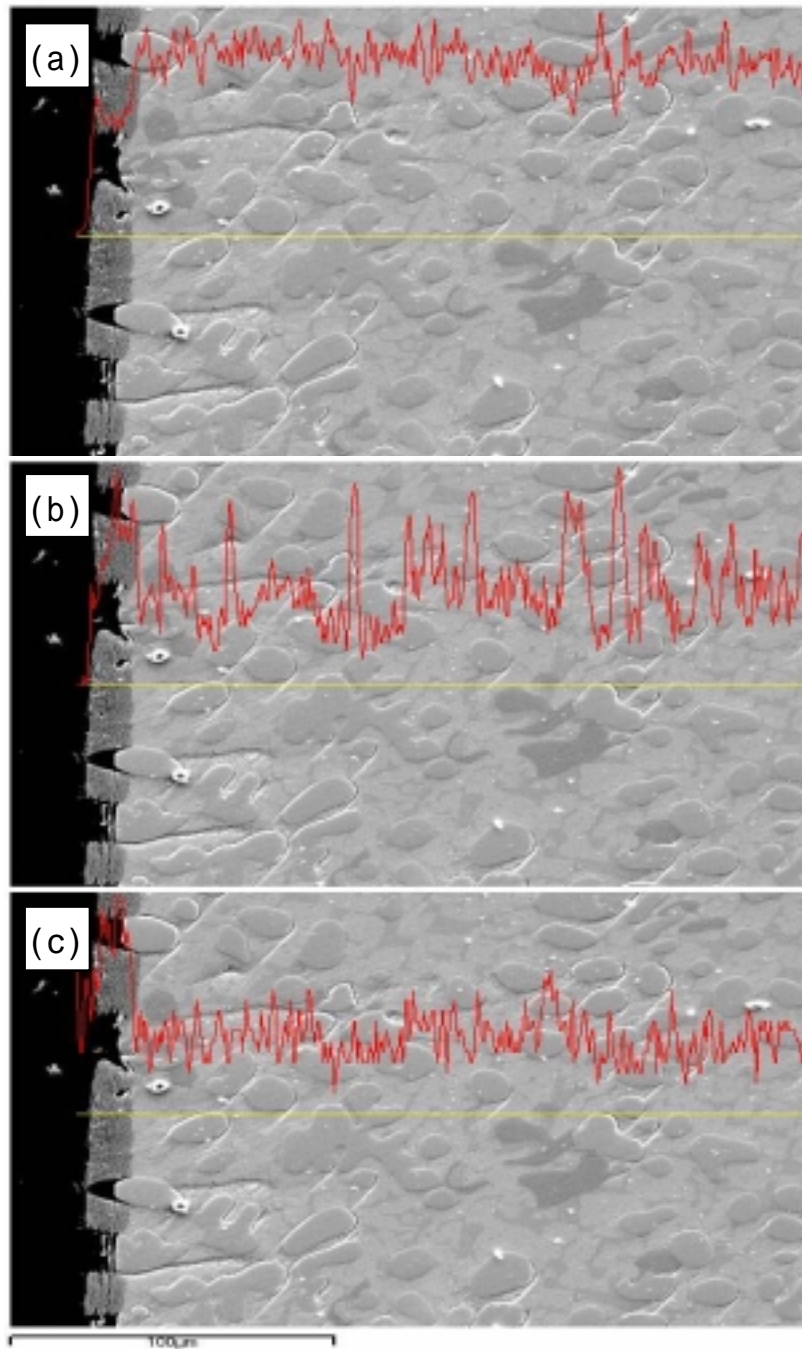


그림 7. U-5wt%Ni 합금의 선분석 결과, a)U, b)Ni, c)O.

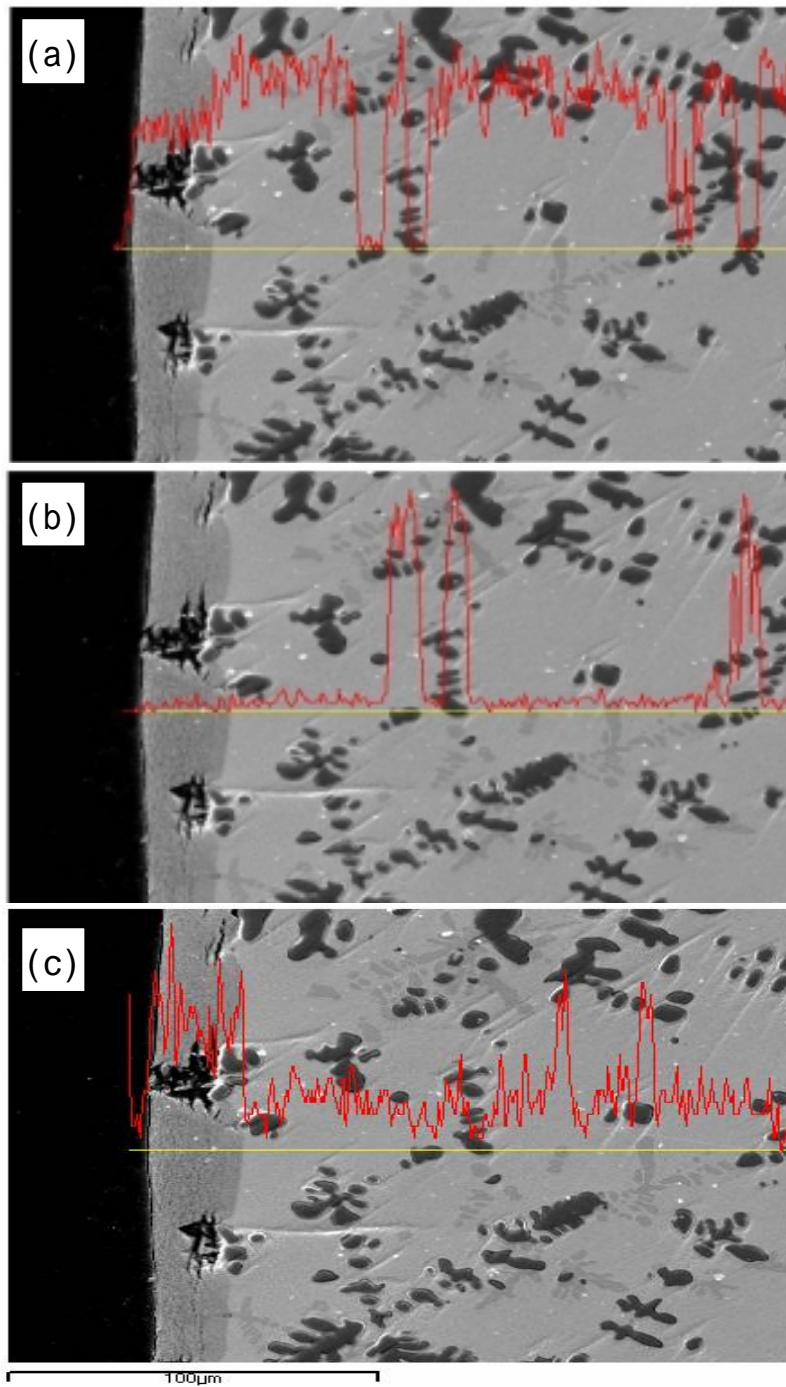


그림 8. U-5wt%Ti 합금의 선분석 결과, a)U, b)Ti, c)O.

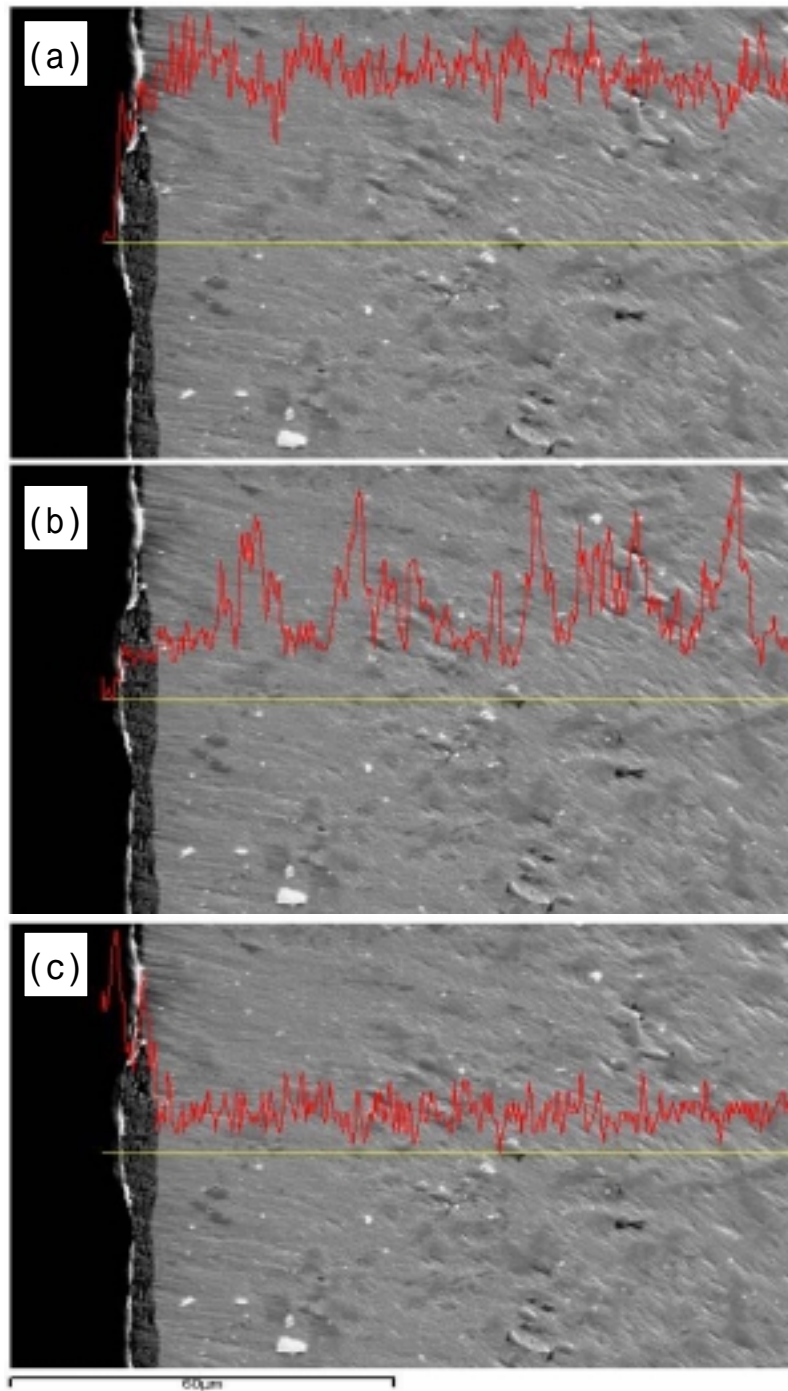


그림 9. U-5wt%Nb 합금의 선분석 결과, a)U, b)Nb, c)O.

소성분에 대한 선분석 결과를 나타내었다. U-5Nb 합금의 산화막은 U-5Ni, Ti합금의 산화막에 비해 치밀하고 안정적으로 형성되며, Nb이 첨가됨으로서 금속우라늄의 산화를 억제해 주는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구결과를 통해 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 금속우라늄에 Hf, Zr, Ni, Ti, Nb 5wt%를 첨가한 합금의 200 °C~300 °C 온도 구간에서의 산화율 및 활성화에너지를 구하였다.
- 시험결과 순수 금속우라늄보다 무게증가 측면에서의 산화저항성은 산화안정화 물질을 첨가한 금속우라늄합금들이 양호하였으며, U-Hf < U-Zr < U-Ti < U-Ni < U-Nb 합금의 순으로 산화저항성이 증가하였다.
- 사용후핵연료 금속전환체의 장기 저장 안정성을 위해 산화안정화 물질로서 U-Nb 합금을 선정하고, 후보물질로서 Ni, Ti 등을 고려하고 있다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부 주관으로 추진중인 원자력중장기연구개발사업의 일환으로 추진하였으며, 관계자 여러분에게 감사의 말씀을 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).