

9종 핵분열생성물 포함 모의금속전환체의 공기중 산화속도

Oxidation Kinetics of Simulated Metallic Spent Fuel Included 9 Fission Products in Air

주준식, 유길성, 이은표, 신영준

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

사용후핵연료 금속전환체의 장기 저장 안전성 확보를 위해 주성분인 금속 우라늄과 주요 9종의 핵분열생성물을 첨가한 다성분계 모의금속전환체를 제작하여 순수 산소분위기에서 산화속도를 측정하였다. 핵분열생성물의 첨가량은 15, 33 및 50 GWd/tU 연소도를 가정하였다. 산화시험은 183 °C ~ 250 °C 온도구간에서 수행하였으며, 시험결과 전 온도구간에서 33 MWd/tU 시료가 가장 빠른 산화거동을 보여주었다. 전체적으로 볼 때 다성분계 모의금속전환체의 산화율은 순수 금속우라늄의 산화율보다 비교적 낮은 온도에서는 높게 나타났으며, 높은 온도구간에서는 낮게 나타났다.

Abstract

The simulated metallic spent fuel was fabricated by using 9 fission product elements in order to study the oxidation kinetics in Oxygen. The quantities of fission products were calculated by Origen 2.1 code, simulated by 15, 33 and 50 GWd/tU burnups. The oxidation test was performed under 183 - 250 °C pure oxygen environment. The results show 33 GWd/tU specimen oxidizes fastest. The simulated fuels show the faster oxidation in the low temperature range, but the slower oxidation in the high temperature range compared with the pure uranium metal.

1. 서 론

원자력발전소에서 발생하는 사용후핵연료를 보관하는 방식으로 크게 습식과 건식저장 방식이 있으며, 최근 선진국을 중심으로 사용후핵연료의 처분과 재활용을 쉽게 할 수 있다는 장점 때문에 건식저장에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 한국원자력연구소에

서는 사용후핵연료를 안전하고 경제적으로 저장, 관리하기 위하여 “사용후핵연료 차세대 관리 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.

사용후핵연료 금속전환체의 안전한 저장관리를 위한 시험을 위해서는 공기 및 산소분위기 등 여러 가지 다양한 조건에서의 산화거동에 대한 규명이 필요하다. 하지만 지금까지 수행된 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 이러한 실제 금속전환체를 모사할 수 있는 다성분계 모의금속전환체를 제작하여 산화속도를 분석하였다.

2. 시편 제작 및 성분 분석

모의 금속전환체에 대한 시편제작을 위하여 ORIGEN-2.1 code를 사용하여 우라늄에 첨가할 핵분열생성물들의 함량비율을 도출하였고 시편제작시 투입량 및 실제 시편의 EPMA 분석을 통한 측정량을 표 1에 나타내었다.

시편의 제작을 위한 시료의 준비작업은 글로브박스내에서 충분한 진공을 유지한 상태로 수행하였고 작업중 시료의 산화방지를 위하여 아르곤 개스 분위기에서 작업을 수행하였다. 잉곳의 제작은 높은 용융점을 가진 원소들 때문에 고온 아크 용융로를 사용하였다. 잉곳 제작시 잉곳의 균일한 용융을 위해 수냉중인 구리 hearth에 놓인 잉곳을 아래, 윗부분을 뒤집은 상태에서 네차례 용융을 반복하였다. 또한 용융시 분위기에 의한 산화를 방지하기 위하여 고순도의 아르곤을 사용하였다.

제작된 잉곳은 납작한 원형으로 다이아몬드 절단기를 이용하여 먼저 모서리 부분을 절단해 낸 뒤 중간 부위를 직사각형 형태로 절단하였고, 다시 다이아몬드 정밀 절단기로 약 800~1,200 mg 정도의 크기로 절단하여 세척 후 건조하여 시편으로 제작하였다. 모의 금속전환체에 대한 산화시험은 박스형 전기로에서 일정 시간간격으로 산화시험을 수행한 뒤 각 시편의 무게이득을 측정하는 간헐적 무게측정 방법을 사용하였다.

가능한 한 부피에 대한 표면적의 비를 일정하게 하기 위하여 같은 모양과 같은 무게의 시편을 만들기 위해 노력하였다. 시험조건은 183, 193, 210, 230 및 250 °C 까지 5단계의 온도에서 수행하였다.

3. 시험 결과 및 토의

3.1 다성분계 모의금속전환체 합금의 온도별 산화거동 분석

시험은 183 °C ~ 250 °C 온도구간에서 간헐적 무게측정방법을 이용하여 박스형 전기로에서 수행하였으며, 그림 1~4 의 그림은 다성분계 모의금속전환체에 대한 여러온도에서의 산화무게 증가 거동을 보여주고 있다. 그림 1 에서 보듯이 연소도 0 GWd/tU 일 때 즉 핵분열생성물이 첨가되지 않은 순수금속우라늄 전환체의 경우 250 °C 에서 약 78 시간의 산화 후 15 wt% 무게증가비에 도달하였고, 230 °C 의 경우 250 °C 의 약 1.05 배인 82 시간, 210 °C 에서는 250 °C 의 약 1.9 배인 150 시간, 193 °C 에서는 250 °C 의 4.1 배인 320 시간, 183 °C 에서는 산화경향을 따라 외삽하여 보면 250 °C 의 약 7.8 배인 608 시간만에 15 wt% 무게증가비에 도달할 수 있을 것으로 예상된다.

또한 무게증가비가 7 wt% 까지는 선형적인 증가라고 가정할 때, 250 °C 에서는 0.299 wt%/h, 230 °C 에서는 0.253 wt%/h, 210 °C 에서는 0.164 wt%/h, 그리고 193 °C 에서는 0.077 wt%/h, 183 °C 에서는 0.032 wt%/h 로 산화율이 나타났으며, 이 경우 각 단계별 비의 감소는 약 1.18, 1.54, 2.13 및 2.4 이 되는 것으로 나타났다.

그림 2 는 연소도 15 GWd/tU 일 때 생성되는 핵분열생성물의 량이 첨가된 전환체의 산화시험 결과이다. 이 합금의 경우 전 온도 구간에서 안정된 산화경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 250 °C 의 온도에서 약 78 시간 후에 약 15 wt% 의 무게증가비를 나타내었으며, 약 150 시간 후에 이론적인 포화 무게증가비를 나타내기 시작하였다.

무게증가비가 7 wt% 까지는 선형적인 증가라고 가정할 때, 250 °C 에서는 0.284 wt%/h, 230 °C 에서는 0.201 wt%/h, 210 °C 에서는 0.174 wt%/h, 그리고 193 °C 에서는 0.108 wt%/h, 183 °C 에서는 0.072 wt%/h 로 산화율이 나타났으며, 이 경우 각 단계별 비의 감소는 약 1.41, 1.16, 1.61 및 1.5 이 되는 것으로 나타났다.

그림 3 은 연소도 33 GWd/tU 일 때 생성되는 핵분열생성물의 량이 첨가된 전환체의 산화시험 결과이다. 그림에서 보듯이 이 합금의 경우 230 °C 에서 가장 빠르게 산화가 진행되다가 36시간이 지나면서 250 °C 시료가 더욱 빠른 산화경향을 보여 주고 있다. 250 °C 의 온도에서 약 63 시간 후에 약 15 wt% 의 무게증가비를 나타내었으며, 약 150 시간 후부터 이론적인 포화 무게증가비를 나타내기 시작하였다.

무게증가비가 7 wt% 까지는 선형적인 증가라고 가정할 때, 250 °C 에서는 0.279 wt%/h, 230 °C 에서는 0.344 wt%/h, 210 °C 에서는 0.235 wt%/h, 그리고 193 °C 에서는 0.162 wt%/h, 183 °C 에서는 0.141 wt%/h 로 산화율이 나타났으며, 이 경우 각 단계별 비의 감소는 약 0.81, 1.46, 1.45 및 1.15 이 되는 것으로 나타났다.

그림 4 는 연소도 50 GWd/tU 일 때 생성되는 핵분열생성물의 량이 첨가된 전환체의 산화시험 결과이다. 이 합금의 경우에는 250 °C 에서 보다 230 °C 온도 구간에서 더욱 빠른 산화경향을 나타내고 있음을 알 수 있는데 이는 시료의 제작 과정 중 여러 가지 원소들이 고른 혼합이 되지 않아서 일 경우도 있으며, 특정한 원소가 다량으로 혼합됨으로 인하여 산화 억제효과를 내고 있는지 좀더 많은 실험을 통한 원인 규명이 필요할 것으로 보인다.

무게증가비가 7 wt% 까지는 선형적인 증가라고 가정할 때, 250 °C 에서는 0.212 wt%/h, 230 °C 에서는 0.226 wt%/h, 210 °C 에서는 0.107 wt%/h, 그리고 193 °C 에서는

0.088 wt%/h, 183 °C 에서는 0.048 wt%/h 로 산화율이 나타났으며, 이 경우 각 단계별 비의 감소는 약 0.94, 2.11, 1.22 및 1.83 이 되는 것으로 나타났다.

다성분계 모의금속전환체의 연소도별 핵분열생성물의 함량이 높아질수록 초기 산화경향은 함량이 33 GWd/tU 일 경우 가장 빠르며 온도가 224 °C 를 지나면서 순수금속우라늄의 산화속도가 매우 빨라짐을 알 수 있다.

각 시험결과에 대한 산화이득곡선에 대해 약 7 wt% 까지는 선형인 것으로 가정하여 역온도에 대한 Arrhenius plot을 구하면 그림 1~4 의 아래 부분과 같이 나타나며, 이 plot으로부터 각각의 시편에 대한 산화율 및 활성화에너지를 다음과 같이 구하였다.

U metal	:	산화율(k) = $9.03 \times 10^5 \exp^{(-15,220/RT)}$	[wt%/h]
		활성화에너지(A.E) = 15.22 [kcal/mol]	
U15GWd/tU	:	산화율(k) = $1.8 \times 10^3 \exp^{(-9,090/RT)}$	[wt%/h]
		활성화에너지(A.E) = 9.09 [kcal/mol]	
U33GWd/tU	:	산화율(k) = $9.17 \times 10^1 \exp^{(-5,813/RT)}$	[wt%/h]
		활성화에너지(A.E) = 5.81 [kcal/mol]	
U50GWd/tU	:	산화율(k) = $7.14 \times 10^3 \exp^{(-10,620/RT)}$	[wt%/h]
		활성화에너지(A.E) = 10.62 [kcal/mol]	

3.2 다성분계 모의금속전환체 합금의 함량별 산화거동 분석

그림 5 는 250 °C 에서 다성분계 모의금속전환체 합금의 함량별 산화거동을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 33 GWd/tU 시료가 산화 시작 단계에서는 다른 시료에 비해 느린 산화 경향을 보이고 있으나 27 시간이 지나면서 빠른 산화속도를 띄게 됨을 알 수 있다. 순수 우라늄과 15 GWd/tU 시료의 경우 포화 무게증가비까지 거의 비슷한 산화 경향을 보여 주고 있으며, 50 GWd/tU 시료의 경우에는 오히려 순수우라늄시료보다 산화거동이 더욱 느리게 나타났다. 0 GWd/tU, 15 GWd/tU, 33 GWd/tU, 50 GWd/tU 등 함유량 순서에 따른 선형증가 구간에서의 무게증가비의 감소비는 약 1.05, 1.01 및 1.32 로 나타났다.

그림 6 은 230 °C 의 온도에서 다성분계 모의금속전환체 합금의 함량별 산화거동을 보여주고 있다. 순수금속우라늄 시료의 경우 약 125시간이 지나면서 포화 무게증가비까지 도달하는 것을 알 수 있다. 33 GWd/tU, 0 GWd/tU, 50 GWd/tU, 15 GWd/tU 등 함유량 순서에 따른 선형증가 구간에서의 무게증가비의 감소비는 1.37, 1.11 및 1.12 로 나타났다.

그림 7 은 210 °C의 온도에서 다성분계 모의금속전환체 합금의 함량별 산화거동을 보여주고 있다. 순수 우라늄과 15 GWd/tU 시료의 경우 250 °C 의 경우와 같이 포화 무게증가비까지 거의 비슷한 산화 경향을 보여 주고 있으며, 33 GWd/tU 시료의 경우 23시간이 지나면서 급격히 산화속도가 빨라짐을 알 수 있다. 33 GWd/tU, 15 GWd/tU, 0 GWd/tU, 50 GWd/tU 등 함유량 순서에 따른 선형증가 구간에서의 무게증가비의 감소비는 1.34, 1.06 및 1.52 로 나타났다.

그림 8 은 193 °C에서의 각 시편에 대한 산화증가를 보여준다. 이 온도에서의 33 GWd/tU, 15 GWd/tU, 50 GWd/tU, 0 GWd/tU 등 함유량 순서에 따른 선형증가 구간에서의 무게증가비의 감소비는 각각 1.48, 1.24 및 1.14 로 나타났다.

그림 9 는 183 °C에서의 각 시편에 대한 산화증가를 보여준다. 이 온도에서의 33 GWd/tU, 15 GWd/tU, 50 GWd/tU, 0 GWd/tU 등 함유량 순서에 따른 선형증가 구간에서의 무게증가비의 감소비는 각각 1.96, 1.5 및 1.5 로 나타났다.

3.3 다성분계 모의금속전환체 합금의 산화율 및 활성화에너지

제조된 우라늄 및 다성분계 모의금속전환체 합금 시편들의 산화시험 결과로부터 산화율 및 활성화에너지를 구하였고, 다음 표 2 에 타 연구자들과의 활성화에너지를 비교하여 보았다. 시험결과 구해진 산화식을 이용하여 183 °C ~ 250 °C 까지의 온도 영역을 1 °C 간격으로 구한 산화율 증가경향을 그림 10 에 나타내었으며, 몇몇 온도에서의 산화율을 구하여 비교해 보면, 183 °C 에서 33 GWd/tU, 15 GWd/tU, 50 GWd/tU, 0 GWd/tU 의 산화율은 각각 0.14995, 0.07912, 0.05799, 0.04581 로서 산화율 감소비는 1.90, 1.36, 1.27 로 나타났으며, 193 °C 에서의 산화율은 각각 0.17209, 0.09813, 0.07458, 0.06569 로서 산화율 감소비는 1.75, 1.32, 1.14 로 나타났다. 210 °C에서 33 GWd/tU, 15 GWd/tU, 0 GWd/tU, 50 GWd/tU 의 산화율은 각각 0.21464, 0.13863, 0.11716, 0.11167 로서 산화율 감소비는 1.55, 1.18, 1.05 로 나타났으며, 230 °C 에서 33 GWd/tU, 0 GWd/tU, 15 GWd/tU, 50 GWd/tU 의 산화율은 각각 0.27309, 0.22009, 0.20203, 0.17338 로서 산화율 감소비는 1.24, 1.09, 1.17 로 나타났고, 250 °C에서 0 GWd/tU, 33 GWd/tU, 15 GWd/tU, 50 GWd/tU 의 산화율은 각각 0.39399, 0.34111, 0.28606, 0.26030 로서 산화율 감소비는 1.16, 1.19, 1.10 로 나타났다.

본 연구에서 나타난 산화율 및 활성화에너지는 연소도별 핵분열생성물의 함량별로 약간씩 다른 활성화에너지를 보였으나 이것은 각각의 실험분위기 및 시편의 제작 이력 등 여러 가지 시험조건에 의한 것으로 판단되며 자세한 기구에 대한 해석을 위해서는 다양한 종류의 핵분열생성물을 포함하는 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구결과를 통해 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 다성분계 모의금속전환체 합금에 대한 183 °C ~ 250 °C 온도 구간에서의 산화율 및 활성화에너지를 구하였다.
- 시험결과 33 GWd/tU 시료가 250 °C 를 제외한 전 온도구간에서 산화속도가 빠른 경향을 보여주었으며, 50 GWd/tU 시료의 산화 경향은 순수금속우라늄에 비해 183 °C ~ 200 °C 와 같은 낮은 온도 구간에서는 산화속도가 빠르고, 온도가 상승할수록 산화속도가 느려지는 경향을 보였다.
- 다성분계 모의 금속전환체의 전체적인 산화경향은 순수 금속우라늄에 비해 비교적 높은 온도에서는 산화억제 현상이 크게 나타났으나, 온도가 낮아짐에 따라 산화억제 효과가 감소하였다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부 주관으로 추진중인 원자력중장기사업의 일환으로 추진하였으며,

관계자 여러분에게 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

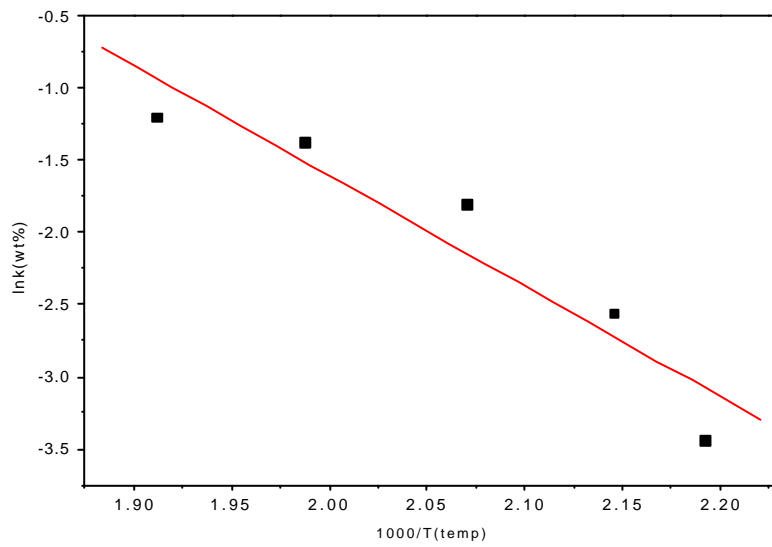
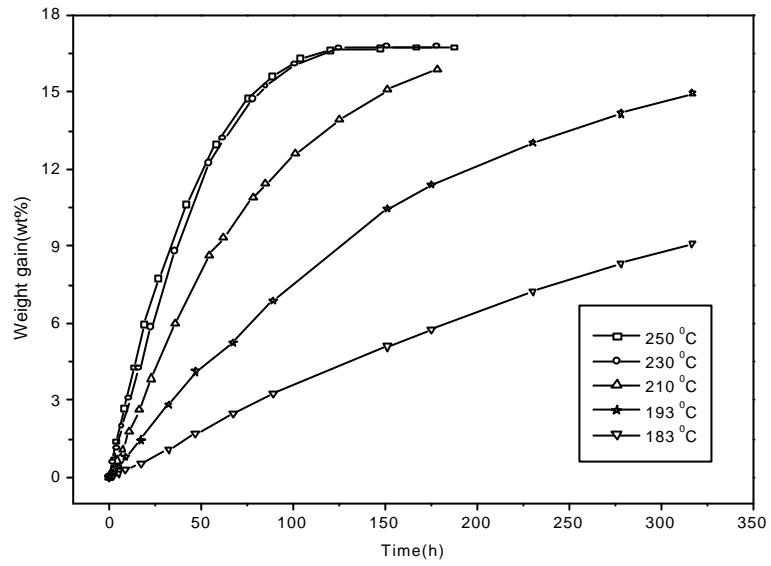
- [1] 노성기 외, “사용후핵연료 차세대관리 공정개발”, KAERI/TR-994/98 (1998).
- [2] M.J. Bennett, B.L. Myatt and J.E. Antill, “The oxidation behaviour of highly irradiated uranium in dry carbon dioxide at 375~500 °C and in dry air at 200~300 °C”, J. Nucl. Mater. 50, 2 (1974).
- [3] M.J. Bennett, B.L. Myatt, D.R.V. Silvester 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).

핵종	U15GWd/tU		U33GWd/tU		U50GWd/tU	
	투입량	고용비	투입량	고용비	투입량	고용비
Ce	0.3603	0.136	0.7928	0.609	1.2011	1.125
Nd	0.2478	0.096	0.5450	0.326	0.8258	0.646
Zr	0.1609	0.171	0.3540	0.669	0.5363	0.818
Mo	0.1464	0.154	0.3221	0.363	0.4879	0.483
Ru	0.1436	0.200	0.3160	0.403	0.4787	0.572
Pd	0.0622	0.000	0.1368	0.065	0.2073	0.131
Ba	0.0632	0.011	0.1390	0.018	0.2106	0.022
Sr	0.0477	0.002	0.1050	0.005	0.1591	0.008
La	0.0483	0.037	0.1063	0.061	0.1611	0.101

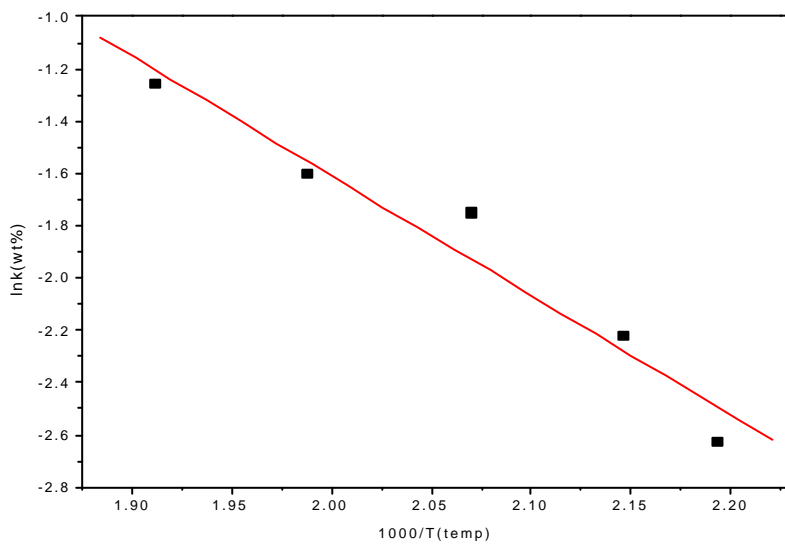
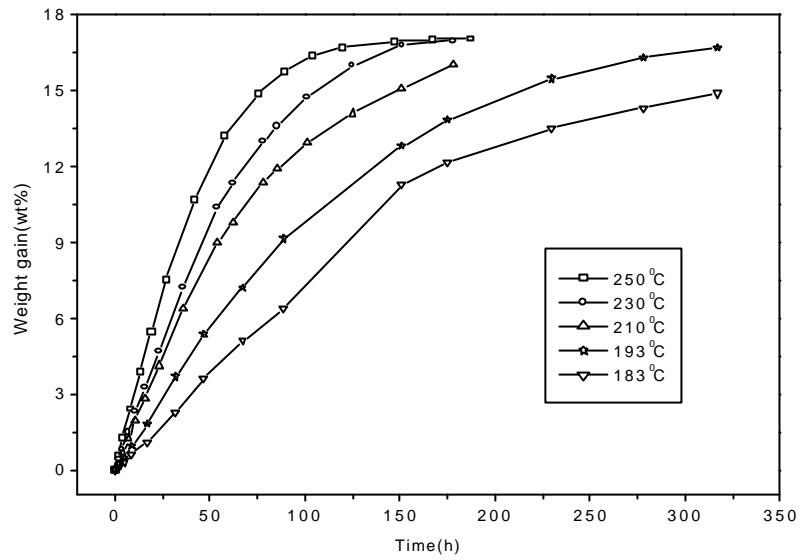
표 1. 연소도별 핵분열생성물 함량 및 고용비

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

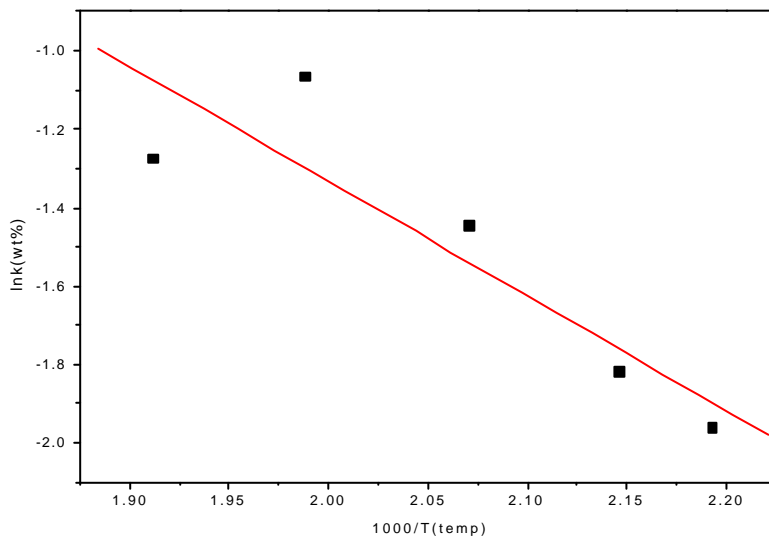
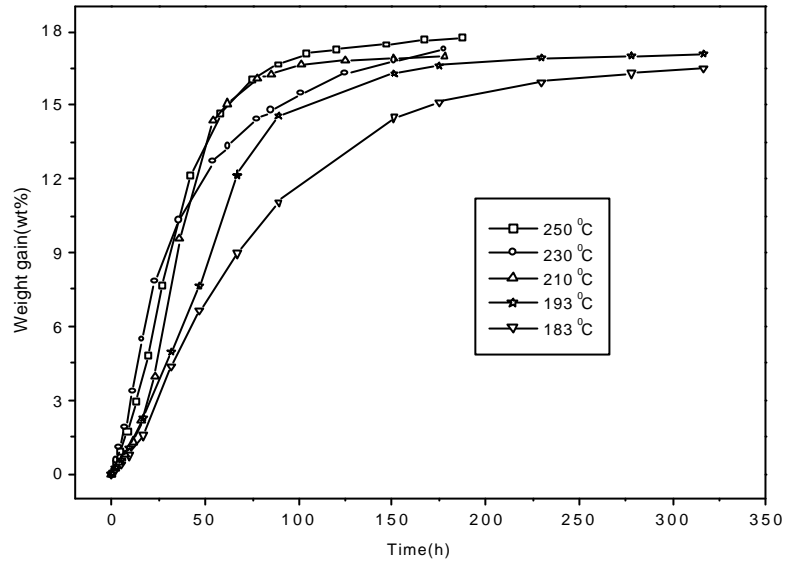
표 2. 각 연구자들의 활성화에너지



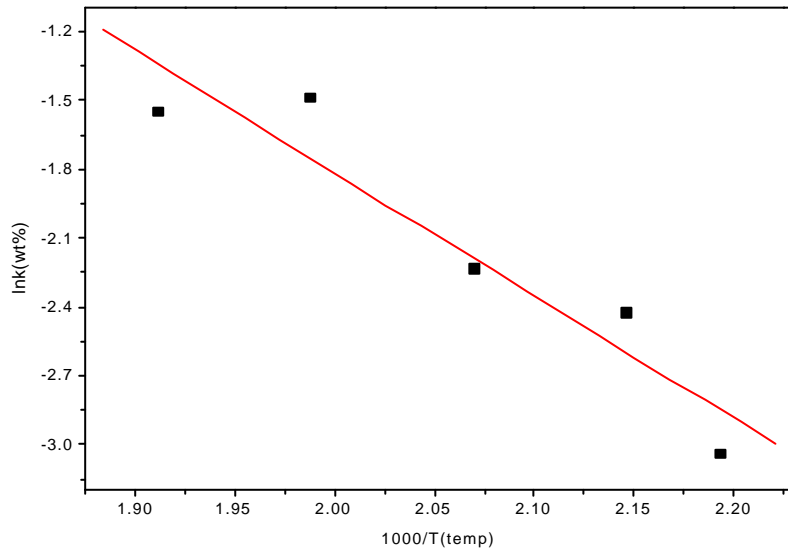
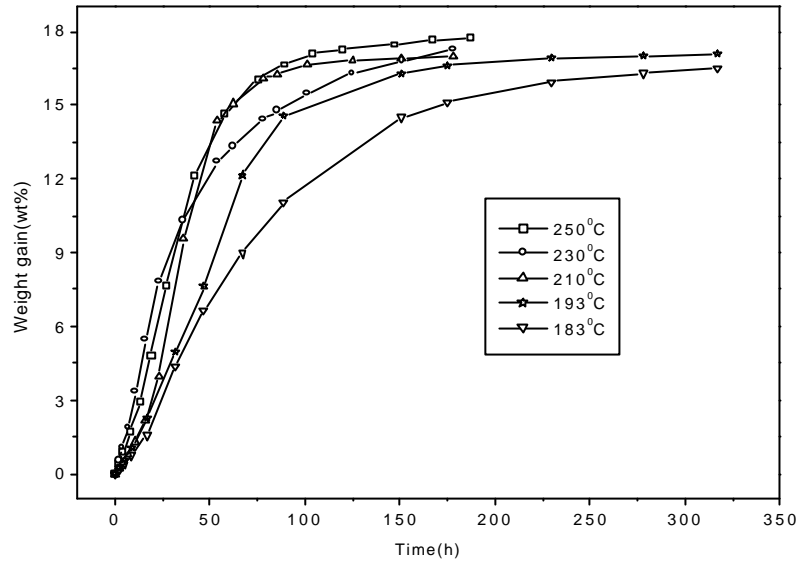
1. $U_0 G W_d / t U$ ()
 Arrhenius plot ()



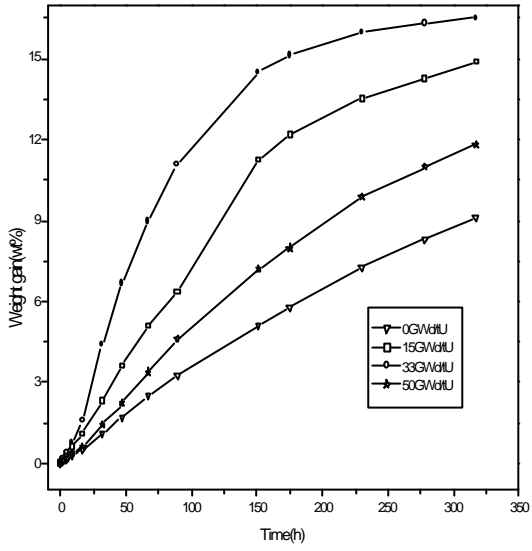
2. U15Gd/tU ()
Arrhenius plot()



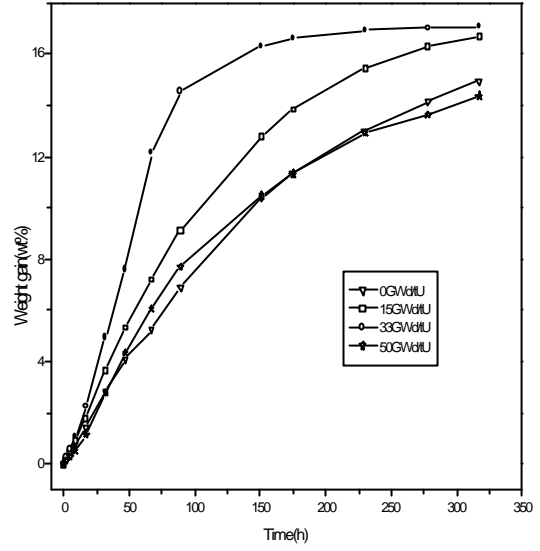
3. U33Gd/tU ()
 Arrhenius plot()



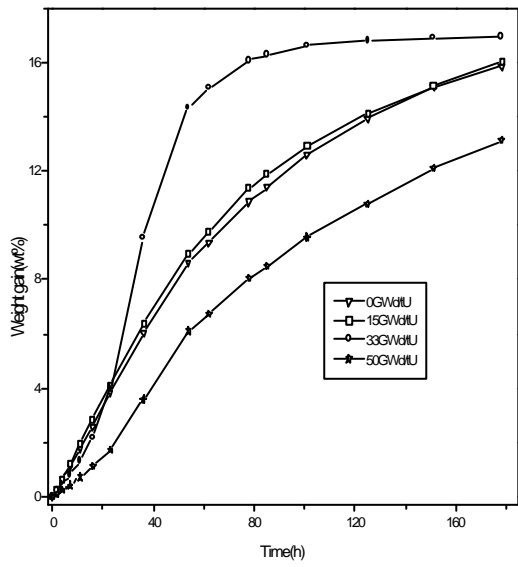
4. U50GWd/tU ()
 Arrhenius plot()



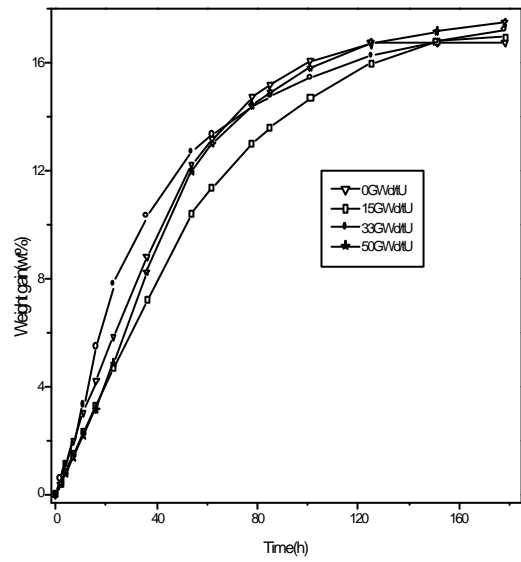
5.
183



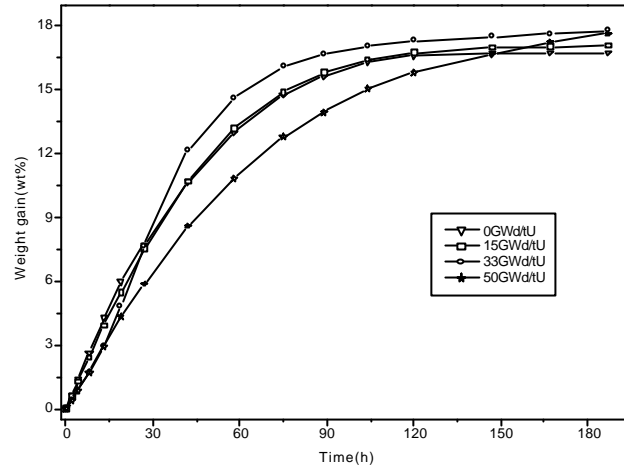
6.
193



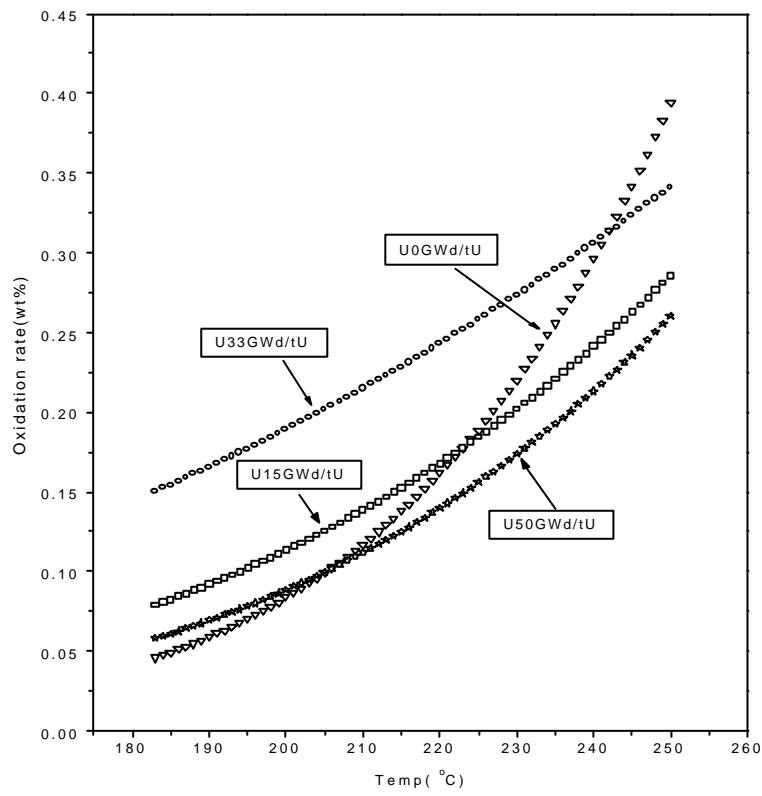
7.
210



8.
230



9.
250



10.