

U-Zr 합금의 200 ~ 350 °C 온도범위에서의 공기중 산화속도

Oxidation Kinetics of U-Zr alloy in Air at 200 ~ 350 °C

주준식, 유길성, 신영준, 오승철

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

사용후핵연료 금속전환체의 장기 저장 안전성 확보를 위해 주성분인 금속 우라늄과 핵분열생성물중 하나인 지르코늄을 첨가한 2상합금을 제작하여 산화속도를 측정하였다. 시험은 200 °C ~ 350 °C 온도구간에서 간헐적 무게측정방법을 이용하여 수행하였으며, 200 °C ~ 250 °C에서는 시료의 모양은 거의 변화가 없었으나 약간의 표면산화가 진행되었음을 알 수 있었고, 300 °C ~ 350 °C에서는 시료 표면으로부터 산화막이 떨어지고 약간의 산화분말이 형성되었다. 우라늄-지르코늄 2상합금의 산화율은 순수 금속 우라늄의 산화율 보다 산화억제력이 증가됨을 확인하였으며, 시험결과는 사용후핵연료 금속전환체의 저장 안정성 평가를 위한 기초자료로 활용할 수 있을 것이다.

Abstract

For the Storage safety study of the metallic spent fuel, the kinetic rates of U-Zr alloy were measured. The intermittent measuring method was used for this experiment at 200 °C ~ 350 °C. The specimens appeared no deformation except surface black oxide formation at 200 °C ~ 250 °C, but showed some powdering phenomena at 300 °C ~ 350 °C during the test period. The results showed that the U-Zr alloy was more resistive to oxidation than pure uranium metal.

1. 서 론

한국원자력연구소에서는 사용후핵연료를 안전하고 경제적으로 관리하기 위하여 “사용후핵연료 차세대관리 공정개발”이라는 연구과제를 수행[1]해 오고 있다. 사용후핵연료 차

세대관리 공정개발을 통해 사용후핵연료로부터 생산된 금속전환체는 핵물질 및 핵분열생성물과의 혼합체로 그 구성 성분의 대부분이 금속 우라늄이며, 이 외에도 플루토늄 및 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 산화 거동을 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 산소분 위기등 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 사용후핵연료의 장기저장에 관점을 맞춰 주성분인 금속 우라늄과 핵분열생성물중 하나인 지르코늄을 첨가한 2상합금을 제작하여 산화속도를 측정하였다.

2. 시편 제작 및 시험 방법

모의 금속전환체에 대한 산화율을 알아보기 위하여 우라늄에 핵분열생성물의 하나인 지르코늄을 일정비율로 섞어 2상합금을 제조하였다. 각 시편의 합금비는 우라늄에 대해 지르코늄을 무게비 0, 5, 10, 15 %로 하였다. 시편의 제작은 지르코늄의 높은 용융점 (1,852 °C)으로 인해 아크 용융로를 사용하였으며, 잉곳 제작시 잉곳의 균일한 용융을 위해 수냉중인 구리 hearth에 놓인 잉곳을 아래, 윗부분을 뒤집은 상태에서 세번 용융을 반복하였다. 용융시 분위기에 의한 산화를 방지하기 위하여 고순도의 아르곤을 사용하였다.

우라늄-지르코늄 2상합금에 대한 산화시험은 박스형 전기로에서 일정 시간간격으로 산화시험을 수행한 뒤 각 시편의 무게이득을 측정하는 간헐적 무게측정 방법을 사용하였다. 산화시편은 잉곳의 중간 부위를 원형 디스크 형태로 절단한 뒤, 이 디스크의 중간 부위를 다시 다이아몬드 정밀 절단기로 절단하여, 약 400 mg 무게의 시편으로 제작하였다. 가능한 한 부피에 대한 표면적의 비를 일정하게 하기 위하여 같은 모양과 같은 무게의 시편을 만들기 위해 노력하였다. 시험조건은 200, 250, 300 및 350 °C 까지 4단계의 온도에서 수행되었다.

3. 시험 결과 및 토의

3.1 우라늄-지르코늄 합금의 온도별 산화거동 분석

시험은 200 °C ~ 350 °C 온도구간에서 간헐적 무게측정방법을 이용하여 박스형 전기로에서 수행하였으며, 비교적 저온 시험온도인 200 °C ~ 250 °C에서는 시료의 모양은 거의 변화가 없었으나 시료표면이 약간 검게 변하는 것으로 보아 약간의 표면산화가 진행되었

음을 알 수 있었고, 300 °C 350 °C에서는 시료 표면으로부터 산화막이 떨어지고 약간의 산화분말이 형성되었다. 그림 1 4의 윗 그림은 우라늄-지르코늄 2상 합금에 대한 여러 온도에서의 산화무게 증가 거동을 보여주고 있다. 그림 1에서 보듯이 지르코늄 0 %인 순수 우라늄의 경우 350 °C 에서는 약 10시간의 산화 후 15 wt% 무게증가비에 도달하였고, 20시간의 산화 후 순수 우라늄으로부터 U_3O_8 으로 전체 변환하여 이론적인 포화무게 값에 도달하였다. 300 °C의 경우 350 °C의 약 4.4배인 44시간의 산화 후에 15 wt%의 무게증가비에 도달하였고, 250 °C의 경우 350 °C의 약 13배인 130 시간 후에 같은 15 wt%의 무게증가비에 도달 하였다. 200 °C의 경우 충분한 산화시험이 이루어 지지 않아 고온에서의 산화거동과 비교할 수 없으나, 산화경향을 따라 외삽하면 약 400시간 후에야 15 wt%의 무게증가비에 도달할 수 있을 것으로 생각된다. 이러한 산화 경향은 순수 우라늄의 경우 등 간격의 산화온도의 차이에 대한 시간에 대한 산화비의 감소가 거의 일정함을 의미한다. 즉, 이 그림에서 나타난 바와 같이 산화온도가 50 °C 씩 낮아짐에 따라 같은 무게증가비에 도달되는 시간은 각 전 단계 산화시간의 약 3배 씩 증가함을 알 수 있다. 또한 무게증가비가 7.5 wt% 까지는 선형적인 증가라고 가정할 때, 350 °C에서는 2.4 wt%/h, 300 °C에서는 0.47 wt%/h, 250 °C에서는 0.18 wt%/h, 그리고 200 °C에서는 0.05 wt%/h로 산화율이 나타났으며, 이 경우 각 단계별 비의 감소는 약 5.1, 2.6 및 3.6가 되는 것으로 나타났다.

그림 2는 우라늄에 지르코늄 5 wt%를 섞은 모의 금속전환체에 대한 산화시험 결과이다. 그림에서 보듯이 이 합금의 경우 350 °C의 온도에서 46시간 후에 약 18 wt%의 무게증가비를 나타내었다. 각 온도에 대한 선형적인 무게증가비에 대한 증가율을 구해보면 다음과 같다. 350 °C에서는 0.675 wt%/h, 300 °C에서는 0.163 wt%/h, 250 °C에서는 0.030 wt%/h, 그리고 200 °C에서는 0.004 wt%/h로 산화율이 나타났으며, 이 경우 각 단계별 비의 감소는 약 4.1, 5.4 및 7.5가 되는 것으로 나타났다.

그림 3은 우라늄에 지르코늄 10 wt%를 섞은 모의 금속전환체에 대한 산화시험 결과이다. 그림에서 보듯이 이 합금의 경우 350 °C의 온도에서 46시간 후에 약 13.64 wt%의 무게증가비를 나타내었다. 각 온도에 대한 선형적인 무게증가비에 대한 증가율을 구해보면 다음과 같다. 350 °C에서는 0.296 wt%/h, 300 °C에서는 0.080 wt%/h, 250 °C에서는 0.008 wt%/h, 그리고 200 °C에서는 0.001 wt%/h로 산화율이 나타났으며, 이 경우 각 단계별 비의 감소는 약 3.7, 10 및 8이 되는 것으로 나타났다.

그림 4는 우라늄에 지르코늄 15 wt%를 섞은 모의 금속전환체에 대한 산화시험 결과이다. 그림에서 보듯이 이 합금의 경우 350 °C의 온도에서 약 46시간 후에 약 7.551 wt%의 무게증가비를 나타내었다. 각 온도에 대한 선형적인 무게증가비에 대한 증가율을 구해보면 다음과 같다. 350 °C에서는 0.164 wt%/h, 300 °C에서는 0.048 wt%/h, 250 °C에서는 0.005 wt%/h, 그리고 200 °C에서는 0.00034 wt%/h로 산화율이 나타났으며, 이 경우 각 단계별 비의 감소는 약 3.4, 9.6 및 14.7이 되는 것으로 나타났다.

이러한 각 단계별 감소비는 시편 전체를 볼 때 지르코늄의 함량이 증가할 수록 이 비도 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 비의 전체 평균은 약 6.5로 나타났다.

각 온도에서의 지르코늄 함량에 따른 산화경향을 전체적으로 볼 때 비교적 높은 온도에서는 지르코늄의 첨가에 따른 산화억제 현상이 비교적 적게 나타났으나 온도가 내려옴

에 따라 이러한 산화억제량이 크게 증가함을 알 수 있었다.

각 시험결과에 대한 산화이득곡선에 대해 약 7.5 wt%까지는 선형인 것으로 가정하여 역온도에 대한 Arrhenius plot을 구하면 그림 1 4의 아래와 같이 나타나며, 이 plot으로부터 각각의 시편에 대한 산화율 및 활성화에너지를 다음과 같이 구하였다.

$$\text{U metal} : \text{산화율}(k) = 3.37 \times 10^5 \exp \left(- \frac{14,970}{R T} \right) \quad [\text{wt\%} / \text{h}]$$

$$\text{활성화에너지(A.E)} = 14.97 \text{ [kcal/mol]}$$

$$\text{U-5 wt\% Zr} : \text{산화율}(k) = 1.14 \times 10^7 \exp \left(- \frac{20,510}{R T} \right) \quad [\text{wt\%} / \text{h}]$$

$$\text{활성화에너지(A.E)} = 20.51 \text{ [kcal/mol]}$$

$$\text{U-10 wt\% Zr} : \text{산화율}(k) = 5.54 \times 10^7 \exp \left(- \frac{23,340}{R T} \right) \quad [\text{wt\%} / \text{h}]$$

$$\text{활성화에너지(A.E)} = 23.34 \text{ [kcal/mol]}$$

$$\text{U-15 wt\% Zr} : \text{산화율}(k) = 8.59 \times 10^7 \exp \left(- \frac{24,590}{R T} \right) \quad [\text{wt\%} / \text{h}]$$

$$\text{활성화에너지(A.E)} = 24.59 \text{ [kcal/mol]}$$

3.2 우라늄-지르코늄 합금의 지르코늄 함량별 산화거동 분석

그림 5는 350 °C에서 우라늄-지르코늄 합금의 지르코늄 함량별 산화거동을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 순수 우라늄의 경우 약 20 시간의 산화 후 포화 무게증가비까지 산화가 완료되었으며, 이 후 46 시간까지 거의 무게 변화를 보여주지 않았다. 그러나 5 wt% 지르코늄 합금의 경우 완만한 포물선 증가곡선을 따라 무게증가를 보여주며, 46시간의 산화 후 순수 우라늄과 거의 같은 무게증가비를 보여주었다. 이러한 사실은 약 5 wt%의 지르코늄 합금의 경우 같은 온도에서도 무게증가 특성이 순수 우라늄과는 다른 경로를 따라 증가하며, 비교적 완만히 증가를 하다가 약 40시간 이상의 산화시에는 포화 무게증가비에 도달하는 것을 알 수 있다. 반면에 10 및 15 wt% 지르코늄이 섞인 합금들의 경우는 46 시간의 산화시간 동안에는 거의 선형적인 무게증가 특성을 보여주는 것으로 나타났다. 각 지르코늄 함유량에 따른 선형증가 구간에서의 무게증가비의 감소비는 약 2.4, 2.3 및 1.8로 나타났다.

그림 6은 300 °C의 온도에서 각 지르코늄 함유량 별 산화특성 곡선을 나타내고 있다. 이 온도 및 산화시간 영역에서의 산화특성은 350 °C에서와는 달리 모든 시편들이 거의 선형적인 무게증가 곡선을 보여주는 것으로 나타났으며, 각 시편별 무게증가비의 감소비는 3.1, 2.0 및 1.7로 앞서 350 °C의 경우와 거의 비슷하게 나타났다.

그림 7은 250 °C에서의 각 시편의 산화특성 곡선을 보여주고 있다. 감소비는 6, 3.8 및 1.7을 나타내었으며, 이 수치는 앞서 300과 350 °C의 경우에 비해 순수 우라늄과 5 wt% 지르코늄 시편의 산화율의 감소비가 약 2배 이상 높은 것을 나타낸다. 이것은 지르코늄의 첨가에 의한 시편 전체의 산화억제력이 300 °C 이상의 온도에서 보다 250 °C에서는 더욱 커짐을 의미한다.

그림 8은 200 °C에서의 각 시편에 대한 산화증가를 보여준다. 이 온도에서의 감소비는 각각 12.5, 4.1 및 2.9로 앞서 250, 300 및 350 °C에서의 감소비 보다 훨씬 큰 감소비를 나타내었다.

3.3 우라늄-지르코늄 합금의 산화율 및 활성화에너지 비교

제조된 우라늄 및 우라늄-지르코늄 2상합금 시편들의 산화시험 결과로부터 산화율 및 활성화에너지를 구하였고, 다음 표 1에 타 연구자들과의 활성화에너지를 비교하여 보았다. 시험결과 구해진 산화식을 이용하여 200 °C 350 °C 까지의 온도 영역을 1 °C 간격으로 구한 산화율 증가경향을 그림 9에 나타내었으며, 몇몇 온도에서의 산화율을 구하여 비교해 보면, 200 °C에서 U, U-5 wt% Zr, U-10 wt% Zr, U-15 wt% Zr의 산화율은 각각 0.04075, 0.00380, 0.00091, 0.00037로서 산화율 감소비는 10.72, 4.17, 2.46으로 나타났으며, 250 °C에서의 산화율은 각각 0.18685, 0.03059, 0.00976, 0.00455로서 산화율 감소비는 6.11, 3.13, 2.14로 나타났다. 300 °C에서의 산화율은 각각 0.65675, 0.17119, 0.06928, 0.03583로서 산화율 감소비는 3.84, 2.47, 1.93으로 나타났으며, 350 °C에서 산화율은 각각 1.88662, 0.72670, 0.35901, 0.20279로서 산화율 감소비는 2.6, 2.02, 1.77로 나타났다.

또한 각 연구자들의 연구결과에서 나타난 활성화에너지와 본 연구결과와의 활성화에너지를 비교해 보면, Matsui등[6]은 100.3 ± 4.8 KJ/mol, Colmenares등[7]은 91.45 ± 4.55 KJ/mol, 본 연구에서는 약 97.65 KJ/mol로서 표에 나타난 대로 지르코늄의 함량별로 약간씩 다른 활성화에너지를 보였으나 이것은 각각의 실험분위기 및 시편의 제작 이력등 여러 가지 시험조건의 차이에 의한 것으로 판단된다.

이러한 연구결과로부터 각 시편의 우라늄-지르코늄 2상합금의 산화율은 순수우라늄의 산화율보다 지르코늄의 함량이 증가할수록, 온도가 낮아질수록 산화율이 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이러한 경향은 비교적 산화억제력이 좋은 지르코늄이 함유되어 기저금속에 대한 산소 포텐셜을 변화시킨 것으로 판단되나, 자세한 기구에 대한 해석을 위해서는 더 많은 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구결과를 통해 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 우라늄-지르코늄 2상 합금에 대한 200 °C 350 °C 온도 구간에서의 산화율 및 활성화 에너지는 다음과 같이 나타났다.

$$\text{U-5 wt\% Zr : 산화율}(k) = 1.14 \times 10^7 \exp \left(- \frac{20,510}{R T} \right) \text{ [wt\% / h]}$$

$$\text{활성화에너지(A.E) = 20.51 [kcal/mol]}$$

$$\text{U-10 wt\% Zr : 산화율}(k) = 5.54 \times 10^7 \exp \left(- \frac{23,340}{R T} \right) \text{ [wt\% / h]}$$

$$\text{활성화에너지(A.E) = 23.34 [kcal/mol]}$$

$$\text{U-15 wt\% Zr : 산화율}(k) = 8.59 \times 10^7 \exp \left(- \frac{24,590}{R T} \right) \text{ [wt\% / h]}$$

$$\text{활성화에너지(A.E) = 24.59 [kcal/mol]}$$

- 우라늄-지르코늄 2상 모의 금속전환체의 산화속도는 순수 금속우라늄의 산화속도에 비해 느려지는 경향이 있다.

- 우라늄-지르코늄 2상 합금의 지르코늄 함량에 따른 산화경향은 비교적 높은 온도에서는 산화억제 현상이 적게 나타났으나, 온도가 낮아짐에 따라 이러한 산화억제량이 크게 증가하였다.

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).

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
This work	200 350	U -Zr alloy	23.34

표 1. 각 연구자들과의 활성화에너지 비교

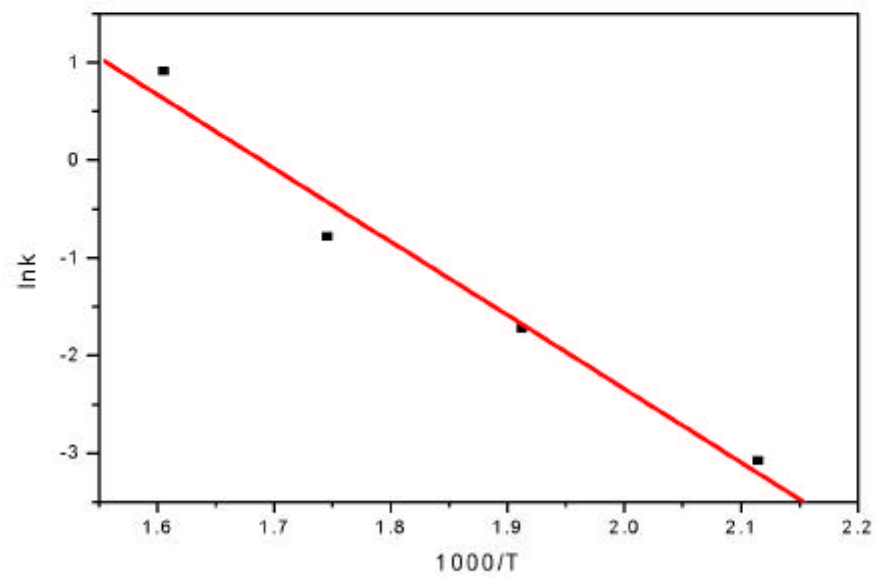
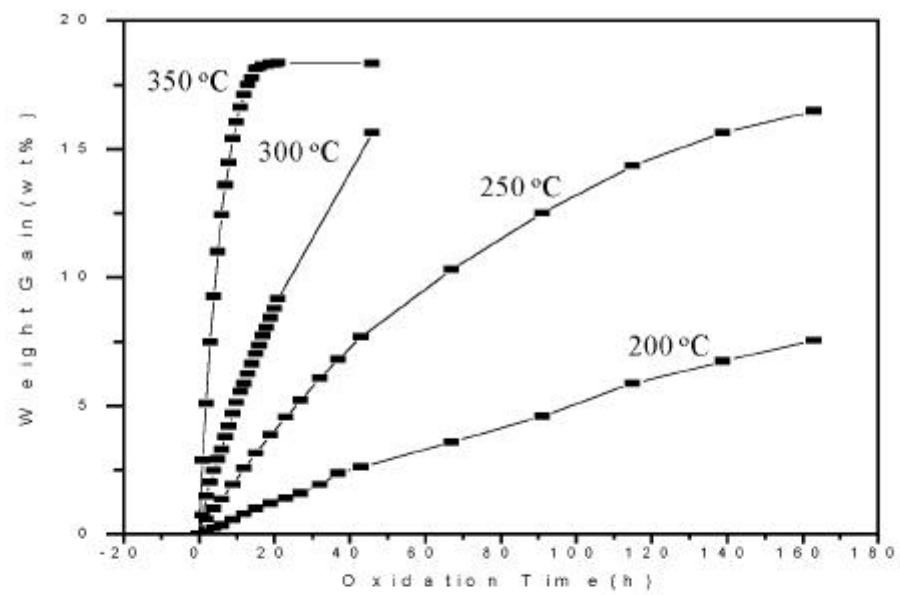


그림 1. U-0Zr 시편의 각 온도별 산화거동(상) 및 Arrhenius plot(하)

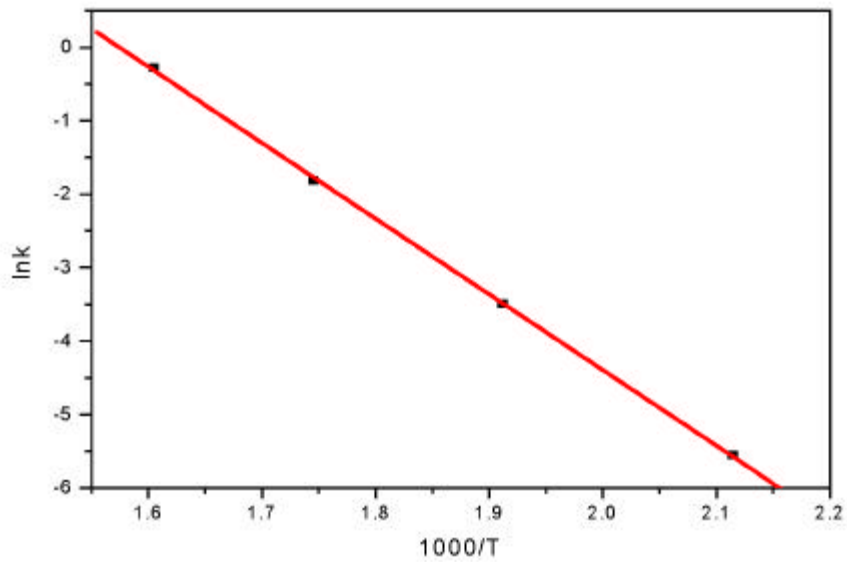
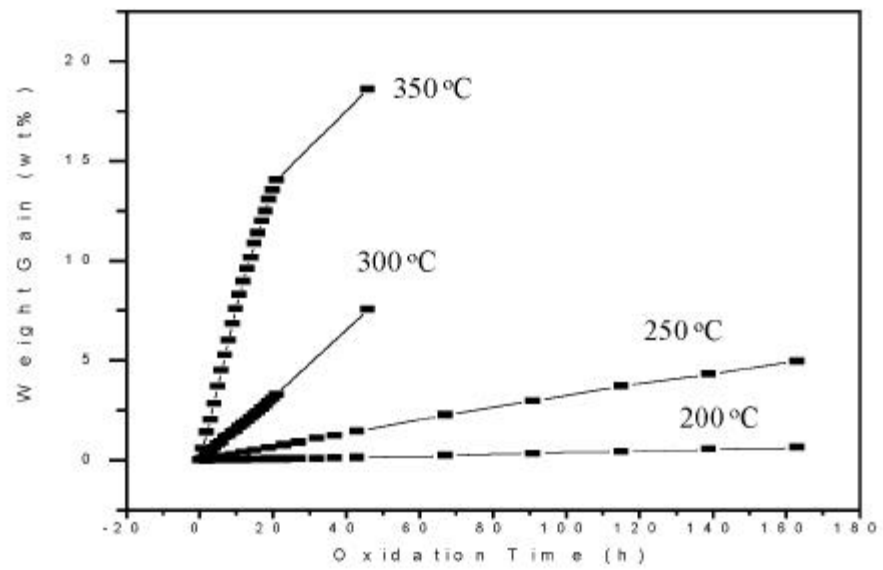


그림 2. U-5Zr 시편의 각 온도별 산화거동(상)
및 Arrhenius plot(하)

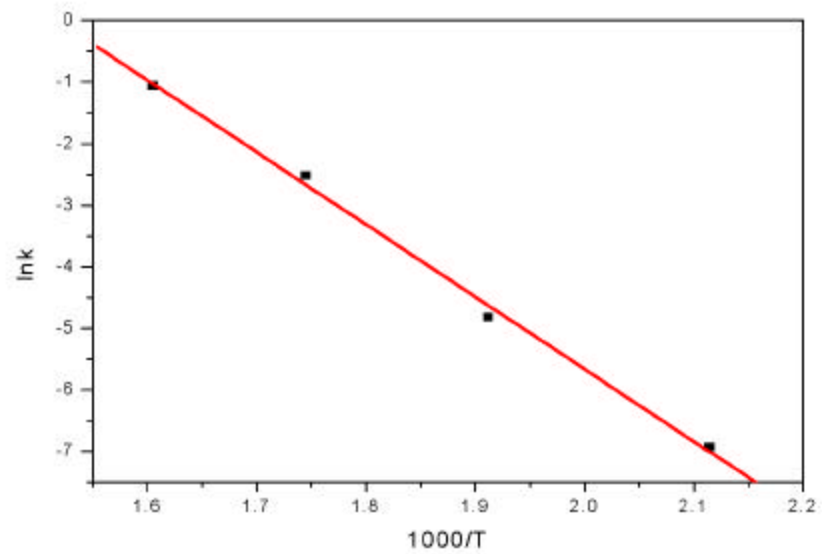
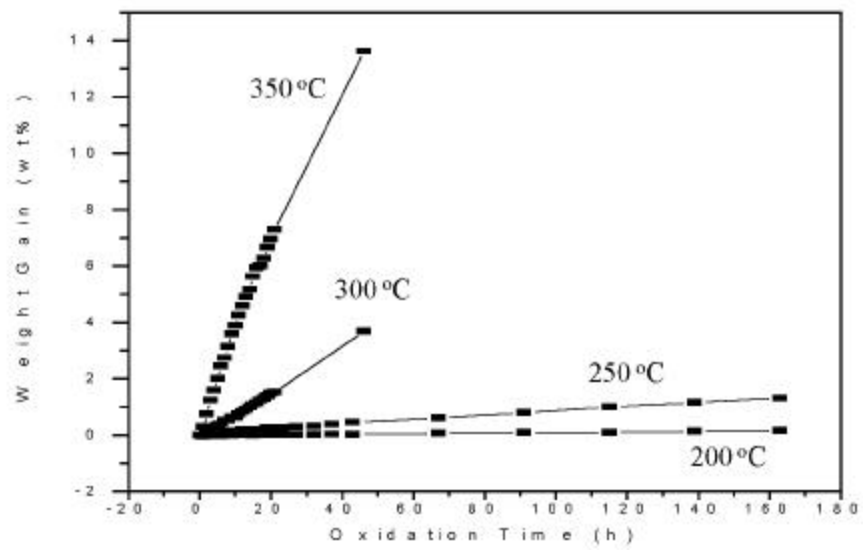


그림 3. U-10Zr 시편의 각 온도별 산화거동(상) 및 Arrhenius plot(하)

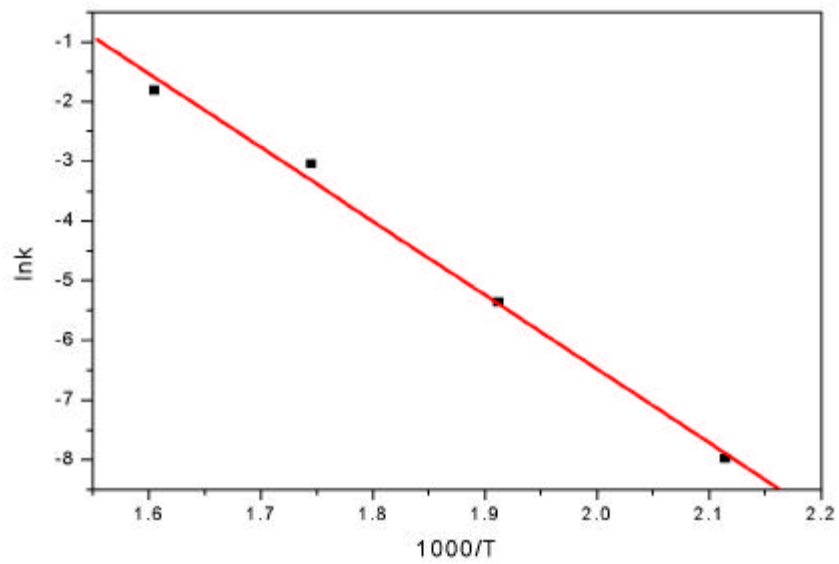
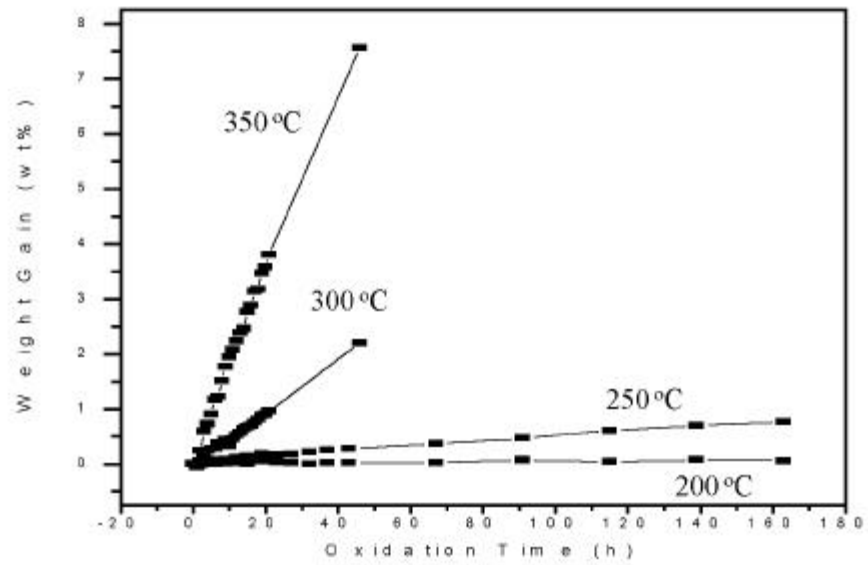


그림 4. U-15Zr 시편의 각 온도별 산화거동(상) 및 Arrhenius plot(하)

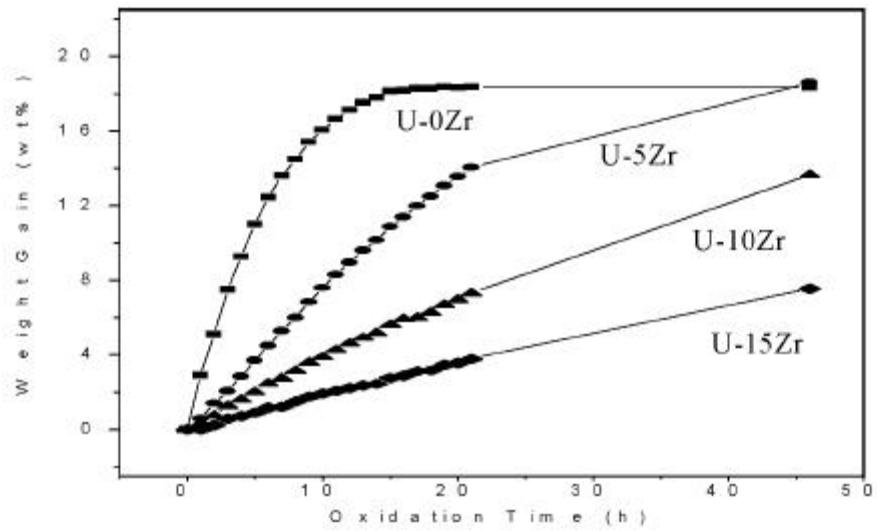


그림 5. U-Zr 시편들의 350 °C에서의 산화거동

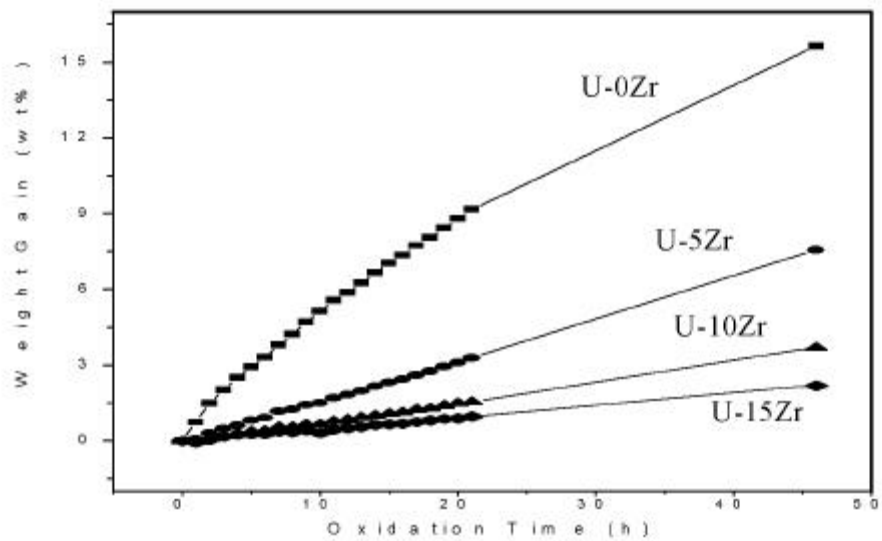


그림 6. U-Zr 시편들의 300 °C에서의 산화거동

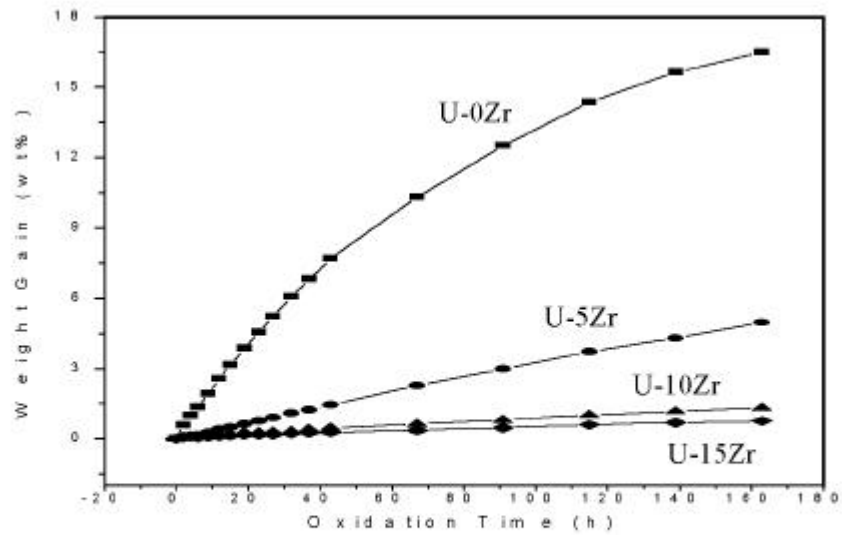


그림 7. U-Zr 시편들의 250 °C에서의 산화거동

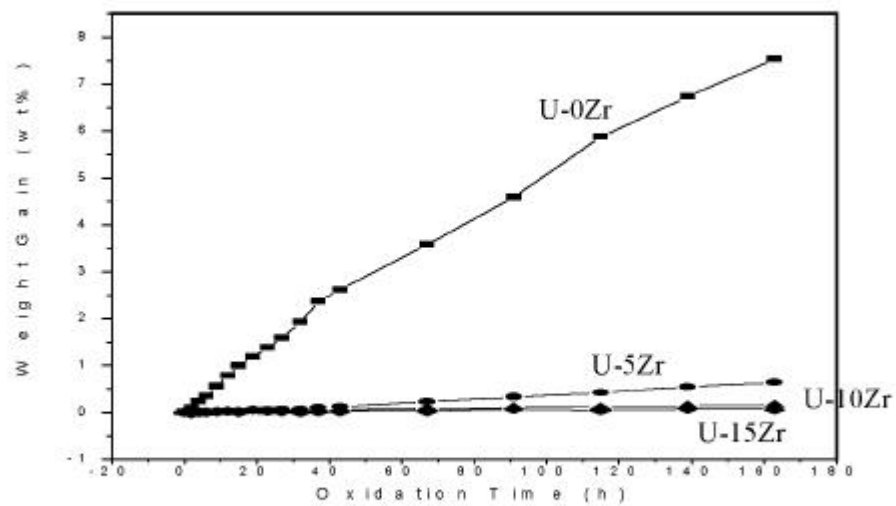


그림 8. U-Zr 시편들의 200 °C에서의 산화거동

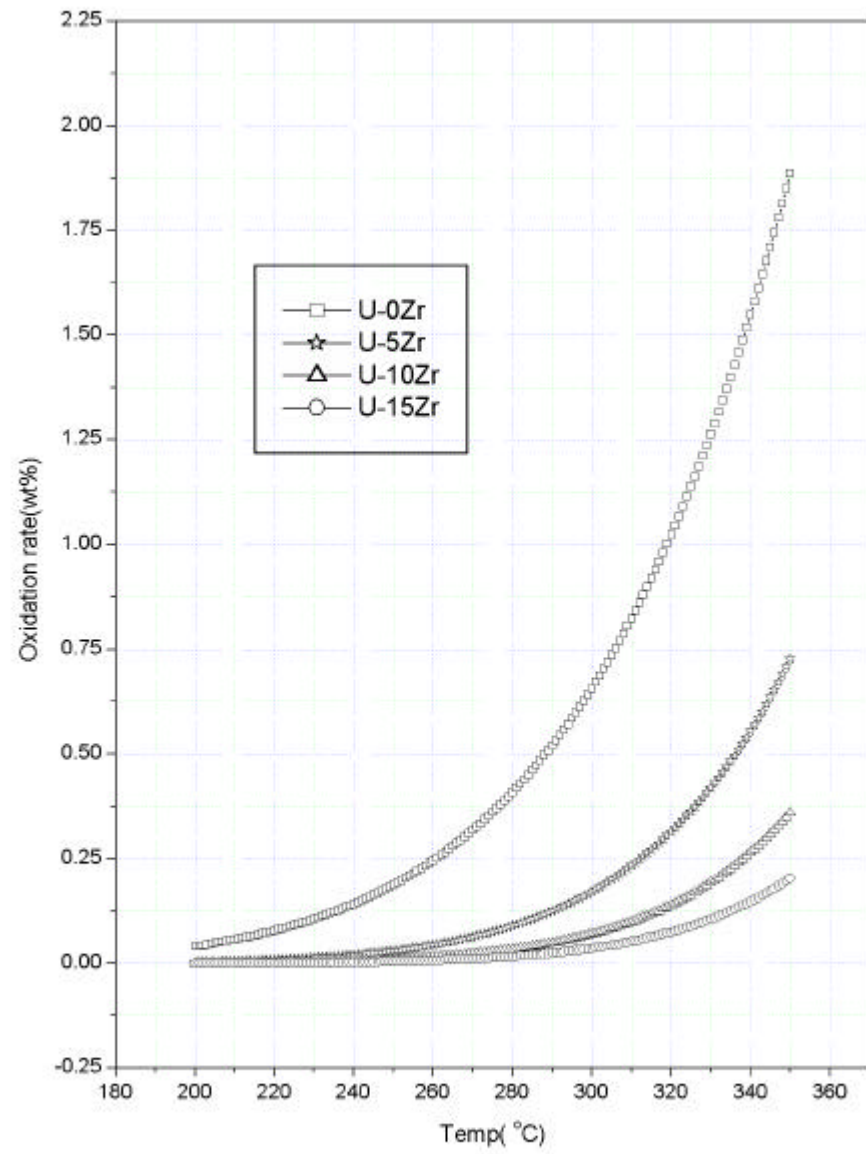


그림 9. U 및 U-Zr 합금의 산화율 비교