

'99 추계학술발표회 논문집  
한국원자력학회

## 사용후핵연료 모의 금속전환체의 혼화도 및 산화율

### Miscibility and Oxidation Rate of the Simulated Metallic Spent Fuel

유길성, 주준식, 신영준, 오승철

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

#### 요 약

사용후핵연료 금속전환체의 주성분인 금속 우라늄과 란타나이드 및 백금족 원소 간의 고용 안정성 및 혼화도를 알아보기 위하여 금속 우라늄에 니오디뮴(Nd)과 팔라듐(Pd)을 섞어 모의 금속전환체를 제작하고 이를 분석하였다. 또한 실제 금속전환체에 대한 장기저장 안전성 확보를 위해 모의 금속전환체에 대한 산화속도식 및 활성화에너지를 구하였다.

#### Abstract

The simulated metallic spent fuel was fabricated by using Uranium, Neodymium and Palladium in order to study the miscibility of Neodymium and Palladium with Uranium. For analysis of long-term safety on the metallized spent fuel, the simulated metallic spent fuel was oxidized under pure oxygen environment at 183~250 °C. From the results, the oxidation rate correlation and activation energy were obtained.

## 1. 서론

우리나라의 에너지 자원 부족 및 화석연료 사용에 따른 공해유발에 대한 현재로서의 유일한 문제해결 방안은 원자력의 이용을 활성화하는 것이다. 그러나 이러한 원자력 이용을 지속/발전시키기 위해서는 지금까지 해결치 못한 몇가지 문제점들에 대한 해결책도 제시되어야 한다. 이러한 문제점들 중 하나는 원자력발전시 필연적으로 생성되는 사용후핵연료에 대한 장기적인 관리문제이다. 따라서 원자력연구소에서는 이러한 사용후핵연료를 안전하고 경제적으로 관리하기 위하여 “사용후핵연료 차세대관리 공정개발”이라는 연구과제를 수행해오고 있다. 이 과제는 후행핵연료주기 정책 미결정국이 선택할 수 있는 사용후핵연료 관리기술의 하나로, 자원으로 가치 있는 PWR 사용후핵연료를 금속전환하여 그 관리부피를 줄이고, 또한 전환과정중 고 방열성 핵종을 선택적으로 제거하여 저장시 냉각부하를 줄여 사용후핵연료를 경제적이고 안전하게 관리하자는데 그 목적이 있다[1].

사용후핵연료로부터 전환된 금속전환체는 핵물질 및 핵분열생성물과의 혼합체이다. 구성 성분의 거의 대부분은 금속 우라늄이며, 이 외에도 플루토늄 및 핵분열생성물이 존재한다. 금속전환체의 핵적/구조적 안정성은 우라늄외의 물질이 우라늄과 혼합될 때 일어날 수 있는 분리나 균질성 등과 같은 금속학적 혼화도 여부에 따라 크게 좌우될 수 있다. 또한 금속전환체는 그 구성 성분의 거의 대부분이 금속 우라늄인 관계로 관리 안전성을 위한 여러 요소들 중에서도 특히 산화 안정성의 확보가 중요하다. 순수한 금속 우라늄의 경우 상온의 공기중에 노출되면 그 표면이 며칠 사이에 산화로 인하여 검은색으로 변한다. 또한 공기분위기와 같은 산화 분위기에서 금속 우라늄 분말의 온도가 상승하면, 산화율이 급속히 증가하여 약 400 °C 온도에서는 순간적인 연소가 일어나며, 이 때 다량의 산화열을 발생시킨다. 이 산화열로 인해 우라늄을 보관하는 어떤 금속용기도 용융시킬 정도로 높은 온도가 발생되며, 따라서 이런 연소의 방지는 전환체의 관리 안전성을 위해서는 필히 확보되어야 한다.

따라서 본 연구는 금속전환체 내의 핵분열생성물과 금속 우라늄과의 혼화도 및 이러한 핵분열생성물의 혼화로 인한 산화 안정성의 변화를 알아보기 위해, 금속우라늄에 핵분열생성물 원소인 니오디뮴과 팔라듐을 섞어 이들에 대한 혼화도와 산화율을 측정,분석하였다.

## 2 시험 방법

### 2.1 모의 금속전환체 내의 핵분열생성 원소 첨가량 결정

사용후핵연료로부터 전환된 금속전환체가 가지고 있는 핵분열생성물 금속 전환 원소들 중에서 금속 우라늄과의 화학적 특성을 고려하여 란타나이드 계열 원소들 중 하나인 니오디뮴과 백금족 원소중 하나인 팔라듐을 그 대표원소로 선정하였다. 우라늄에 첨가할 니오디뮴과 팔라듐의 양은 보수적인 안정성을 확보하기 위해, 가압경수형 사용후핵연료 내에 존재하는 란타나이드 및 백금족 계열 원소들의 총량에 금속전환율을 고려하여 니오디뮴 0.2 wt%, 팔라듐 0.35 wt%를 섞어 합금을 만들었다. 계열 원소들의 전체량을 알기 위하여 ORIGEN-21 코드[2]를 사용하였다. 계산을 위해 금속 전환전의 사용후핵연료의 초기농축도는 4.5 %, 연소도는 66 Gwd/tU

로 하였으며, 냉각시간은 5년으로 하였다.

## 2.2 모의 금속전환체 제조

모의 금속전환체 잉곳을 제조하기 위하여 진공유도가열로를 사용하였다. 가열로는 흑연을 사용한 간접가열 방식이며 수직형이다. 용탕은 MgO 재료를 사용하였으며, 내벽은  $ZrO_2-SiO_2$ 를 도포하였다. 냉각방식은 구리 모듈더에 용탕을 용해된 상태에서 출탕하여 급냉응고 시켰다.

## 2.3 혼화도 및 산화율 측정

모의 금속전환체의 혼화도는 블란서 CAMECA 사의 EPMA를 사용하여 각 원소별 분포 및 정량을 측정하였다. 산화율 측정은 TA Instrument 사의 TA-2050 TGA를 사용하여 수행하였다.

## 3. 모의 금속전환체의 혼화도

### 3.1 우라늄-니오디뮴-팔라듐의 상태도

현재까지 우라늄-니오디뮴-팔라듐 상태도에 관한 연구는 매우 제한적으로 수행된 바 있다[3]. 그림 1은 Nd-Pd-U의 상태도를 보여주고 있다. 아직까지 이 3상모두에 의한 화합물 형성 증거는 없으며, 존재하더라도 팔라듐 주성분에 우라늄과 니오디뮴이 소량 화합된 형태의 화합물일 것이다.

### 3.2 모의 금속전환체의 공기중 산화특성

제작된 잉곳을 공기중에 방치하였는데, 이것은 앞서 수행된 시험[4]에서 관찰한 바 있는 니오디뮴의 실온 공기중 산화에 기인한 분말화 특성을 관찰하기 위해서였다. 그림 2는 실온 공기중에서 방치전과 30일간 방치한 잉곳의 양상간의 차이를 보여준다. 그림에서 보듯이 30일 후에도 니오디뮴에 의한 분말화 현상은 발견되지 않았다.

### 3.3 모의 금속 전환체의 화학성분 분석

제작된 잉곳의 종간을 약 5 mm 두께의 디스크 형태로 절단한 후 이 절단 디스크의 중심을 다시 정밀 절단하여 화학분석을 의뢰하였다. 화학분석 결과 우라늄은 99.05 wt%, 팔라듐은 0.34 wt%, 니오디뮴은 0.007 wt%로 나타났으며, 따라서 팔라듐은 초기 장입량 0.35 wt%가 거의 전량 잔존한 것으로 나타났으나, 니오디뮴의 경우 초기 장입량 0.2 wt% 보다 훨씬 낮은 값을 보였다. 이는 앞서 니오디뮴-팔라듐-우라늄의 3상 상태도에서와 같이 적은 양의 니오디뮴과 팔라듐은 우라늄과 화합물을 형성하거나 혹은 고용될 가능성이 거의 없으며, 팔라듐의 첨가로 인한 니오디뮴과 우라늄과의 고용성 증대 효과는 없는 것으로 볼 수 있다. 출탕시 용탕의 상부에 남은 산화막에 대한 화학분석 결과 우라늄이 98.63 wt%, 니오디뮴이 0.40 wt%, 팔라듐이 0.29 wt%로 나타났으며, 이는 니오디뮴의 상당량이 용탕의 상부에 위치해 있었음을 의미한다.

### 3.4 모의 금속전환체의 미세조직 및 성분

급냉 3상 합금 시료에 대한 미세분석 및 조직 시험은 블란서 CAMECA사의 EPMA를 사용해서 수행하였다. 시험 결과는 그림 3과 4에 나타나 있다. 그림 3은 니오디움 성분의 표면 분포상태로 흰색 반점형태의 니오디움은 상당히 미세하고 비교적 균일한 분포를 나타내었다. 그림 4는 팔라듐의 표면 분포특성을 보여주고 있는데, 팔라듐의 경우 니오디움과는 달리 그 석출물의 양이 비교적 많으며, 분포상태도 전반적으로 면에 균일한 편이나, 미세조직의 입계를 따라 석출된 것을 관찰할 수 있다. 이 시료에 대한 광학현미경 관찰을 위해 시편을 준비하는 과정중 연마후 시편 표면의 빠른 산화로 입계의 현미경 관찰이 불가능하였으나, 그림 4에서와 같이 팔라듐의 입계 석출현상으로 입계의 간접적인 관찰이 가능하였다. 이 EPMA 시험을 통한 입계의 크기는 약 20~30  $\mu\text{m}$ 인 것으로 보인다.

## 4 모의 금속전환체의 산화거동

우라늄-니오디움-팔라듐 시편의 산화시험은 열중량분석기를 사용하여 순수 산소 분위기에서 수행하였다. 그림 5는 온도 183 °C부터 250 °C 까지 수행한 산화시험 결과를 보여주고 있다. 시험온도는 금속전환체 보관 캐니스터의 여러 가지 형태에 대한 열해석 결과, 전환체 중심에서의 최고 온도에 해당되는 183 °C, 193 °C 및 사고시 더 높은 온도로의 환경변화 가능성에 대비해 210, 230 및 250 °C 온도와 같은 고온에서도 수행하였다. 그림에서 보듯이 우라늄-니오디움-팔라듐 합금은 183 및 193 °C에서는 거의 선형적인 무게증가 현상을 보여주고 있으나, 210, 230 및 250 °C에서는 포물선형의 무게증가 곡선을 나타내었다. 160 시간의 산화시 183 °C에서는 약 4.45 wt%의 무게증가가 일어났으나, 250 °C에서는 약 18.88 wt%의 무게증가가 일어나 같은 산화시간에 약 4배 이상의 무게증가가 더 일어난 것으로 나타났다. 250 °C의 경우 산화시작 후 약 90시간까지는 급격한 무게증가가 일어났으나, 이후 매우 완만한 산화증가를 보여주었다. 그림 6은 이러한 급냉 시편의 산화이득에 대해 약 7 wt% 까지는 증가율이 선형(linear)인 것으로 가정하여, 각 시험의 역온도에 대한 그 온도에서의 산화율 자연대수치의 Arrhenius plot으로, 이 plot를 이용하여 같은 시험온도 범위에서의 산화율 및 활성화에너지를 구하였다. 구해진 산화율 및 활성화에너지는 다음과 같다.

$$\text{산화율}(k) = 10.02 \times 10^7 \exp(-19,960/RT) \text{ [wt\%/h]}$$

$$\text{활성화에너지}(A.E) = 19.98 \text{ [kcal/mol]}$$

이 산화율과 앞서 수행된 우라늄 및 우라늄-니오디움 2상 합금 산화시험[5]에서 구한 산화율을 이용하여 150 °C에서 250 °C 온도 영역에서 1 °C 의 간격으로 구한 산화율 증가경향은 그림 7과 같다. 참고로 그림에 영국 Wylfa 발전소에서 배출되는 Magnox 금속핵연료의 공기중 견식저장 한계온도인 150 °C와 이산화탄소 분위기에 서의 한계온도인 365 °C를 표시하였다. 그림에서 보듯이 150~200 °C 온도영역의 경우 우라늄, 우라늄-니오디움 및 우라늄-니오디움-팔라듐 시편들의 산화율 차이는 거의 나타나지 않았으나, 200 °C를 지나면서 부터 순수 우라늄의 경우 비교적 완만

한 상승을 보여주는 반면, 우라늄-니오디움 및 우라늄-니오디움-팔라듐의 경우 급격한 산화율 상승을 보여주고 있다. 그러나 우라늄-니오디움 및 우라늄-니오디움-팔라듐 간의 차이는 거의 나타나지 않았다. 이러한 결과는 비교적 낮은 온도에서는 순수 우라늄과 모의 금속전환체간의 산화율의 차이는 거의 없으나, 약 200 °C 이상의 온도에서는 모의 금속전환체 시편이 더 빨리 산화됨을 의미하며, 이러한 사실로 유추할 때 사용후핵연료로부터 금속 전환된 실제 전환체의 경우 순수 우라늄과는 상당히 다른 산화거동을 보일 것으로 예측할 수 있다. 니오디움의 경우 산화경향이 우라늄 보다 빠르며, 이러한 니오디움의 미량 첨가가 금속전환체 내의 산소포텐셜에 영향을 주어, 비교적 높은 온도에서 우라늄의 산화를 촉진 시킨다고 생각할 수 있다. 그러나 여기서 비교한 순수 우라늄의 경우 전기로에서 자연 냉각된 시편으로 급냉에 의한 우라늄-니오디움 및 우라늄-니오디움-팔라듐 시편과는 냉각속도의 차이에 의한 미세구조의 상이함에 따른 산화율의 차이로도 볼 수 있다. 3상 합금에 대한 시험결과와 앞서 수행한 2상 합금의 결과를 비교해 볼 때, 니오디움의 팔라듐의 추가에 의한 산화거동 차이는 거의 없는 것으로 보인다. 초기 200 °C 이상의 비교적 높은 온도에서의 이러한 산화율의 차이는 앞으로도 더 많은 산화기구 연구로 보완 및 설명되어야 할 것이다.

## 5. 결 론

우라늄 금속에 니오디움과 팔라듐 첨가를 통해 제작된 모의 금속전환체에 대한 여러 가지 특성시험 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 우라늄-니오디움-팔라듐 3상 합금의 경우 금속 우라늄에 금속 니오디움의 고용 및 2차상 형성은 거의 이루어지지 않으며, 약 0.007 %의 극히 낮은 니오디움을 함유하였다. 팔라듐의 경우 약 0.34 %의 함유도를 보였으나 입계로의 석출현상이 나타났다. 이러한 결과를 통해 볼 때, 우라늄 금속에 대한 니오디움의 혼화도는 아주 낮으며, 팔라듐의 경우 거의 많은 양을 석출물 형태로 함유할 수 있음을 알 수 있었다.

- 모의 금속전환체의 산화거동시험을 수행하여 다음과 같이 산화율 및 활성화에너지를 구할 수 있었다.

$$\begin{aligned} \text{산화율}(k) &= 10.02 \times 10^7 \exp(-19,980/RT) \text{ [wt\%/h]} \\ \text{활성화에너지}(A.E) &= 19,98 \text{ [kcal/mol]} \end{aligned}$$

- 모의 금속전환체의 산화율은 순수 우라늄과 비교할 때 약 200 °C 이상의 온도에서 급격한 산화율의 차이를 나타내었다.

## 감사의 글

이 연구는 과학기술부 주관으로 추진중인 원자력증강기사업의 일환으로 추진하였으며, 관계자 여러분에게 감사의 말씀을 드립니다.

## 참고문헌

- [1] 노성기 외, "사용후핵연료 차세대관리 공정개발", KAERI/TR-994/98 (1998).
- [2] RSIC Computer Code Collection, "ORIGEN 2.1 : isotope generation and depletion code matrix exponential method," CCC-371 (1991).
- [3] D. G. Parnell and N.H. Brett, J. of the Less-common Metals, 118 (1986).
- [4] 유길성 외, "사용후핵연료 차세대관리 공정개발을 위한 모의 금속전환체의 우라늄-니오디움 혼화도 연구", 원자력학회 춘계학술발표회, 포항공대, 1999.
- [5] 주준식 외, "사용후핵연료 금속전환체의 장기저장 안전성 평가를 위한 U 및 U-Nd 합금의 산화속도 및 단계별양태 연구", 원자력학회 춘계학술발표회, 포항공대, 1999.

Nd-Pd-U

$\text{?Nd}_2\text{Pd}_{15}\text{U}_3$

Pd

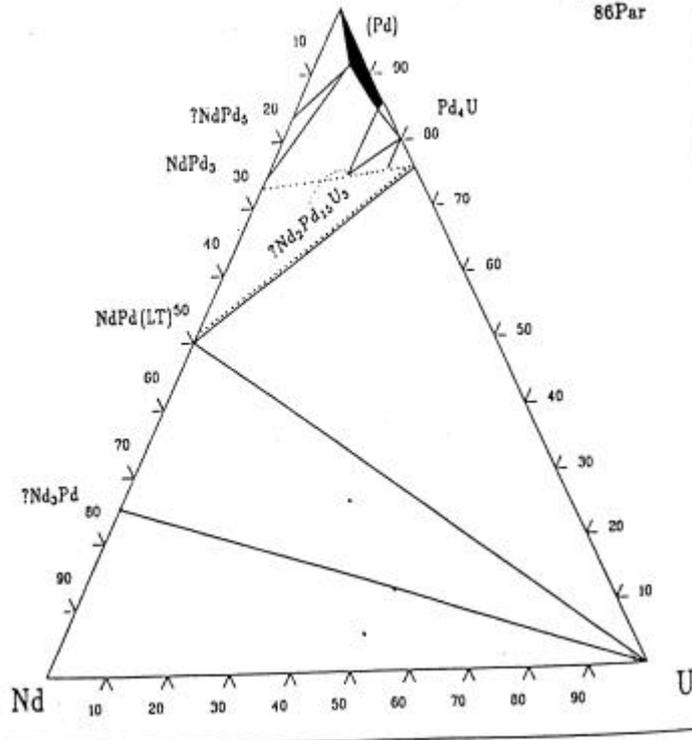
550°C (823 K)

-900°C (1173 K)

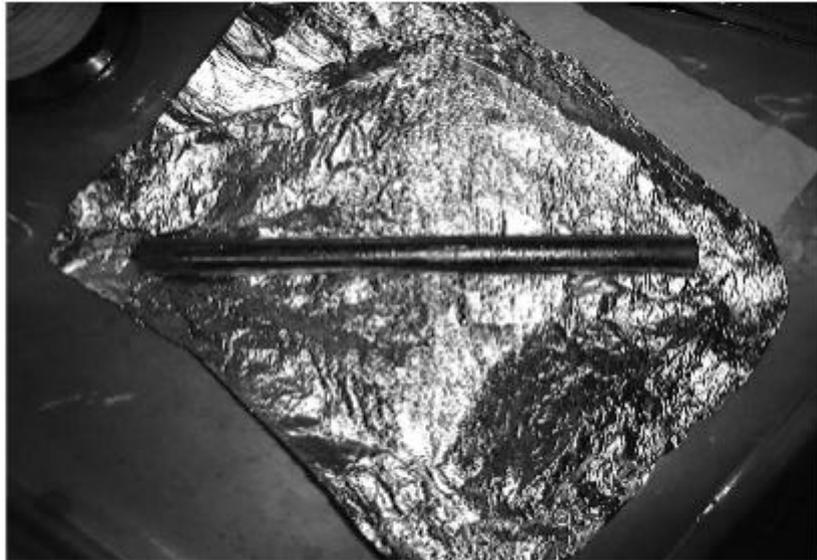
86Par

iwb Pd-U

0.7  
at.%

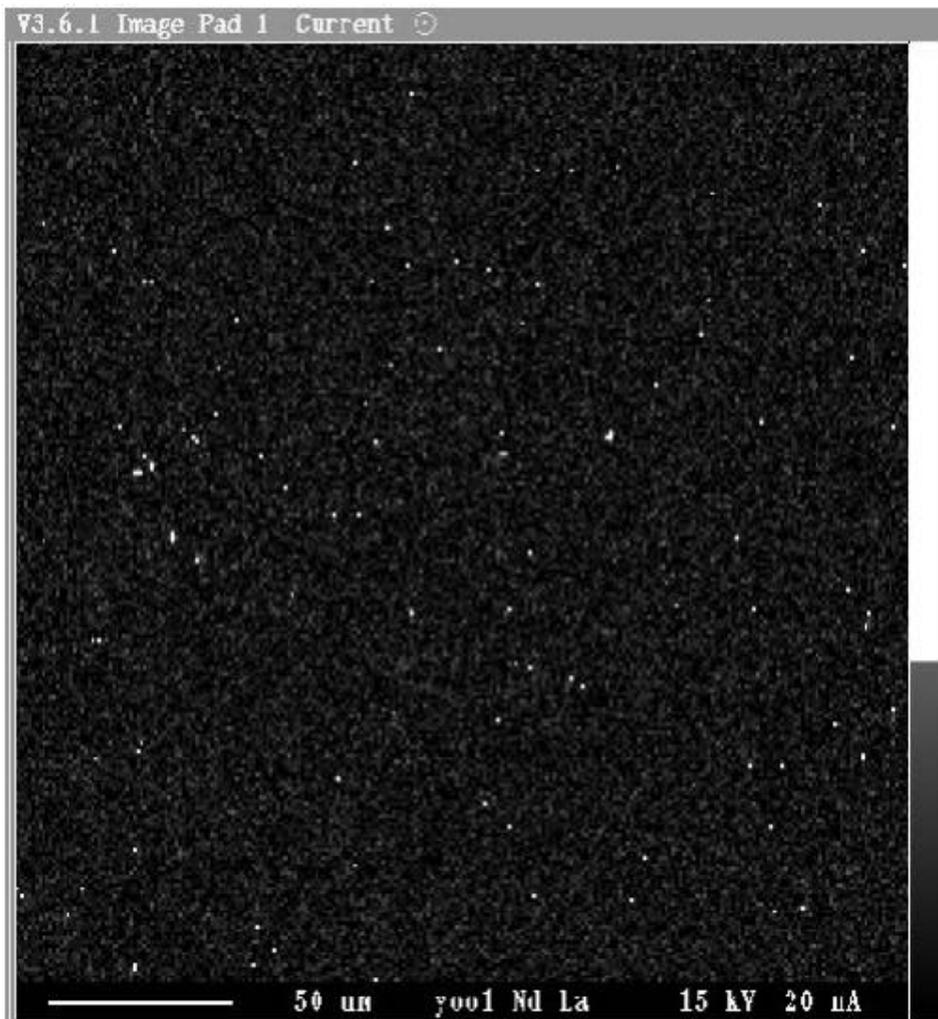


1. Nd-Pd-U Phase Diagram.



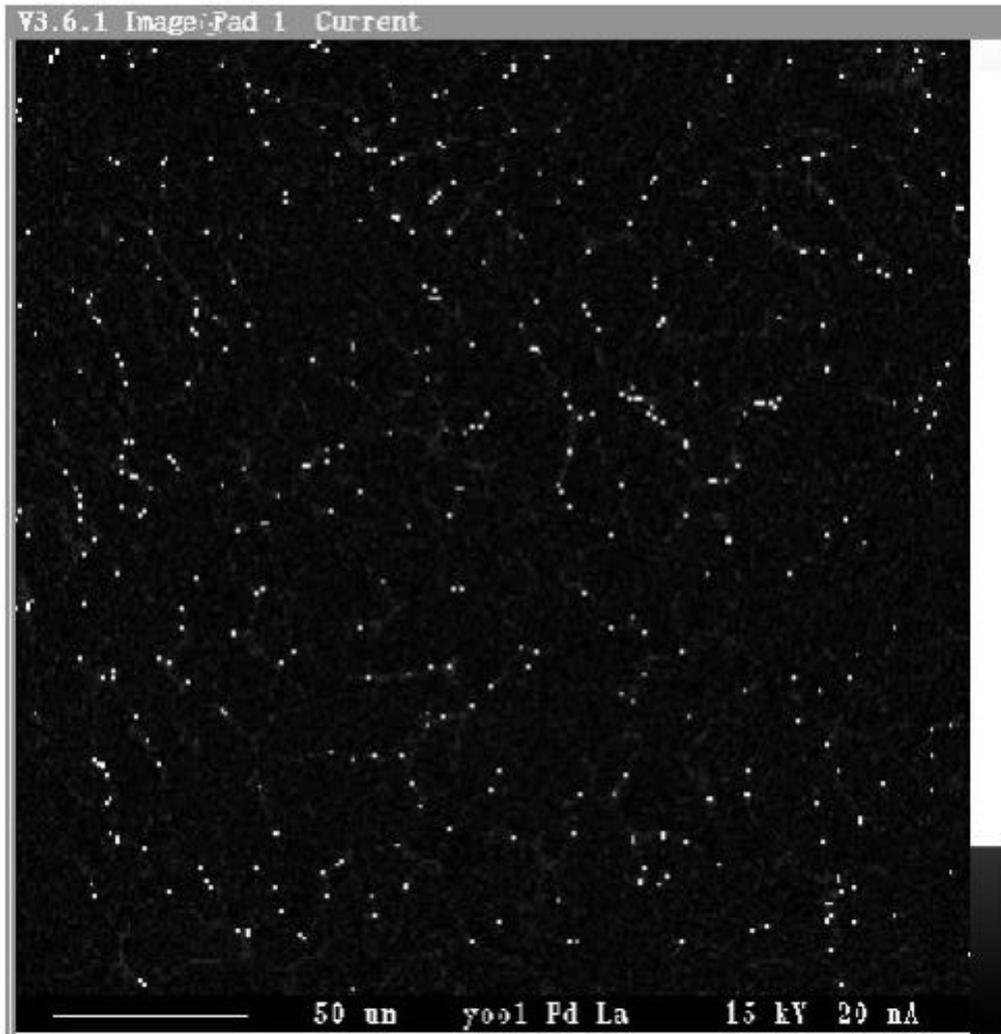
2. U-Nd-Pd

,



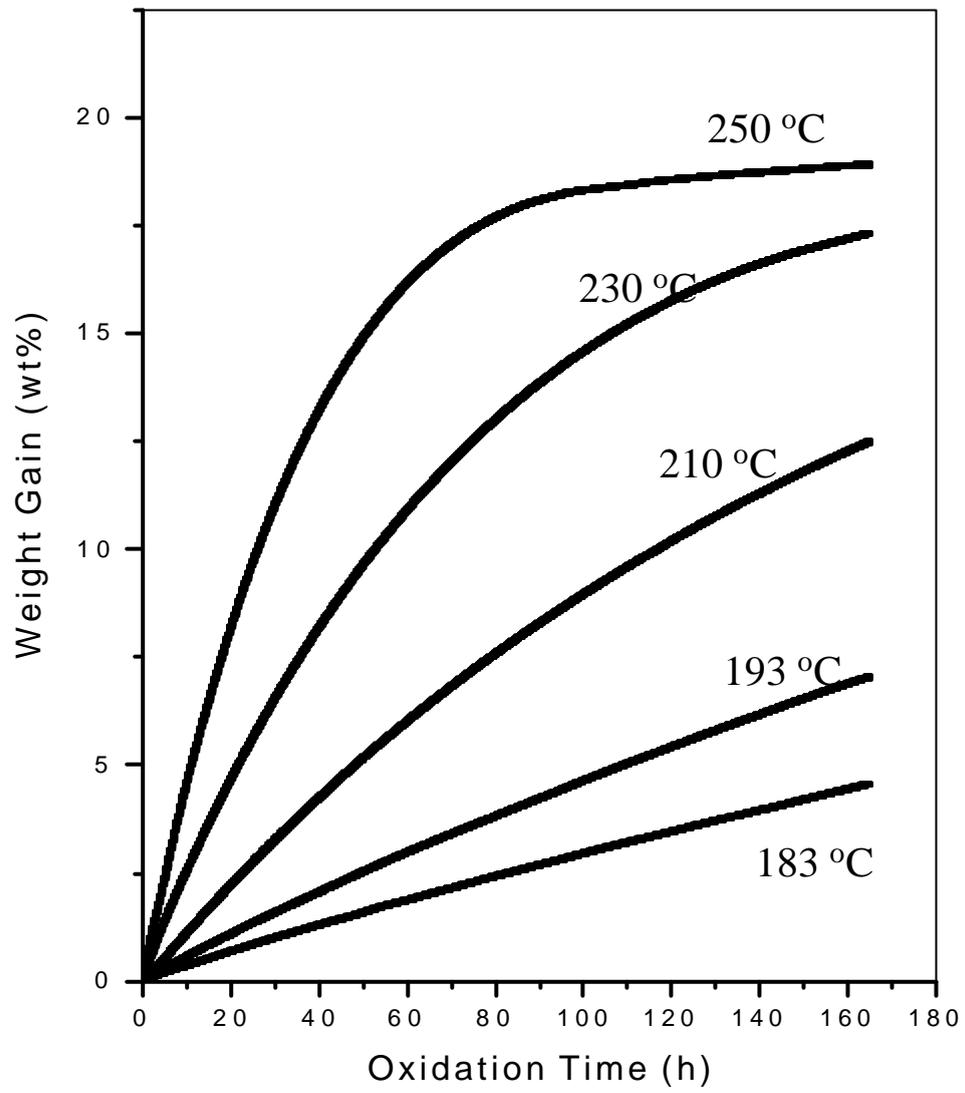
3. U-Nd-Pd

EPMA

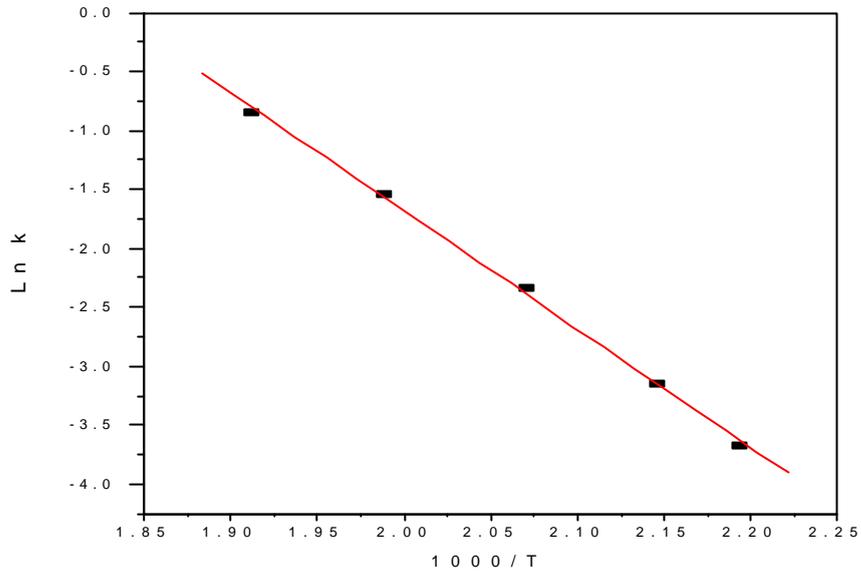


4. U-Nd-Pd

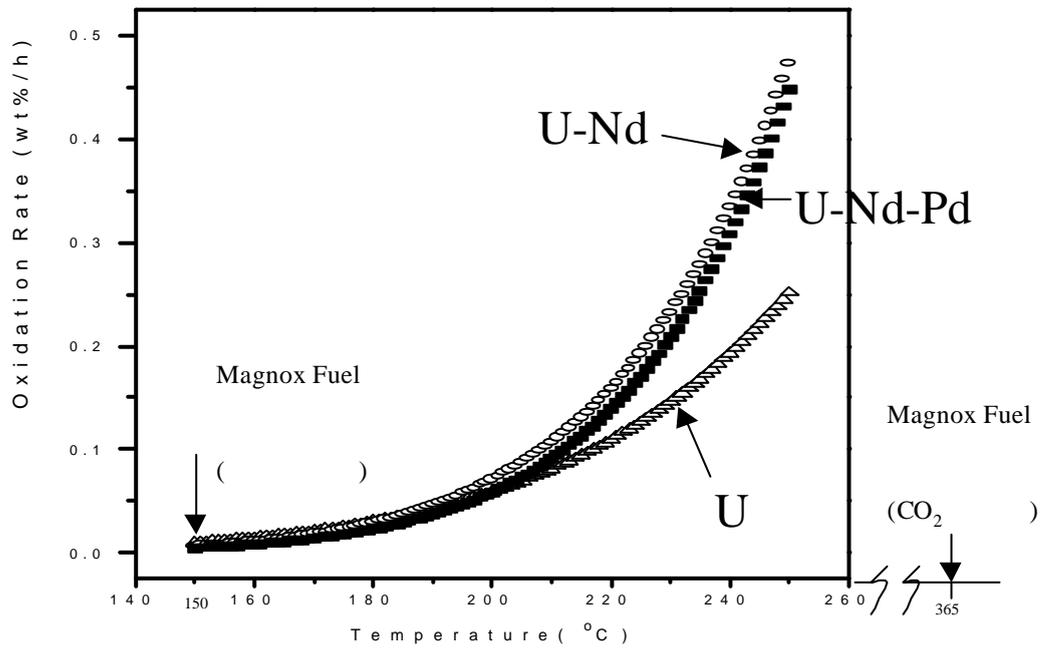
EPMA



5.



6. 7 wt%  
Arrhenius Plot



7.

가