

사용후핵연료 금속전환체의 안정화 위해 요인 분석

An Analysis of Harmful Factors to Storage Stability of the Reduced Metallic Spent Fuel

주준식, 유길성, 조일제, 국동학, 이주찬, 이은표

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

사용후핵연료 금속전환체에 대한 위해요인 분석을 위해 금속우라늄의 물성 분석, 일반 금속의 산화특성 및 산화물의 구조 분석, 금속우라늄과의 2상합금 상태도에 의한 고용성 및 열전도성 분석, ORIGEN-S code 계산을 통해 금속 형태로 존재하는 주요 핵분열생성물의 특성을 분석하였으며, 금속전환체의 열적/구조적 안정화 후보물질 조사를 위해 금속우라늄 및 금속우라늄 합금에 대한 산화특성을 조사하여 내 산화성 안정화 후보물질을 선정하였다.

Abstract

To analyze harmful factors for the reduced uranium metal, which was mainly composed of uranium, several basic properties such as microstructure, immiscibility, thermal, fission product effects were surveyed. And the oxidation properties of metal uranium and uranium alloys were also studied to select alloying elements for producing a stable uranium metal.

1. 서 론

한국원자력연구소에서는 사용후핵연료를 좀 더 효율적으로 안전하게 저장 관리하기 위한 방법으로 사용후핵연료 차세대관리 공정개발분야에서 UO_2 세라믹형 사용후핵연료를 U_3O_8 으로 분말화 시킨 후 리튬용융염에 환원시켜 금속전환체로 생산하는 공정을 연구하고 있으며¹⁾, 이 공정에서 생산되는 금속전환체는 금속우라늄과 핵분열생성물과의 혼합체로서 특히 그 구성 성분의 거의 대부분이 금속우라늄으로 이루어져 있다. 이러한 금

속전환체의 저장 관리 안전성을 확보하기 위해서는 금속우라늄에 대한 정확한 물성과약이나 금속전환체의 저장시 안정성을 위해하는 요인등을 분석하여 대비하는 것이 매우 중요하다.

국내의 기술개발 현황으로는 한국원자력연구소에서 1997년도부터 2000년까지 원자력 연구개발 중장기계획의 1단계 연구로 수행²⁾되었던 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 수행하였고, 또한 순수 금속우라늄에 핵분열생성물의 하나인 란타나이드 계열의 니오디뮴을 섞어 모의 금속전환체를 제작하여 산화 연구를 수행하였으며, 금속우라늄에 니오디뮴과 팔라듐을 첨가한 3상의 모의 금속전환체를 제조하고 이와 관련된 산화 연구를 수행하였다.

국의 기술개발 현황으로는 세라믹형 핵연료를 금속전환한 형태의 모의 금속전환체와 같은 재료의 산화 안정성 시험은 아직까지 수행된 바 없으므로, 금속 우라늄 및 금속우라늄 합금에 대한 산화거동 관련 연구현황을 수집 분석하는 것으로 대신 하였으나, 이러한 연구는 주로 산화율 및 산화속도가 금속우라늄에 미치는 영향을 밝히기 위한 연구로서 정확한 기구 규명등을 통한 금속전환체의 안전성에 미치는 위해요인을 분석하기에는 한계가 있다.

본 연구에서는 금속전환체의 장기 저장 안정성 확보를 위해 금속우라늄의 물성분석, 금속산화 및 산화물에 대한 기구규명에 중점을 두었고, ORIGEN-S code 에 의한 핵분열 생성물 선정, 2상합금 상태도에 의한 고용성 및 열전도성 분석을 통해 금속전환체의 안정화 위해요인을 분석 하고 열적/구조적 안정화 후보물질 조사 연구를 위해 LANL, SANDIA 등 각 연구기관의 금속우라늄 및 금속우라늄합금에 대한 산화거동을 분석하여 산화 저항성이 좋은 안정화 후보물질로서 Hf, Ni, Nb, Ti, Zr 등을 선정하였다.

2. 연구개발내용 및 결과

2.1 연구 배경

사용후핵연료 차세대관리공정 개발과제에서 생산되는 금속전환체의 안전한 장기 저장 관리를 위해 사용후핵연료 특성계량화 기술개발과제에서는 현재 건식저장을 목표로 연구를 수행하고 있으며, 금속전환체의 건식저장 조건은 불활성 기체 분위기로써 안전성에 관한 검증은 위해서는 가장 먼저 저장 분위기의 파괴에 따라 금속전환체가 산소에 노출되어 부피팽창되는 산화사고가 일어났을 때의 산화거동 등에 관한 정확한 자료의 축적이 매우 중요하다. 따라서 금속전환체의 저장 사고시 안정화에 위해를 끼치는 요인을 분석하고 금속전환체의 안정화를 위해 첨가할 열적/구조적으로 안정한 후보물질을 조사하기 위하여 본 연구를 수행하였다.

2.2 금속우라늄의 온도에 따른 상변화 및 물리적/기계적 특성 분석

2.2.1 우라늄의 결정구조

금속전환체는 금속우라늄과 핵분열생성물과의 혼합체로서 구성성분의 대부분이 금속우라늄이므로 저장 안전성에 관한 특성을 파악하기 위해서는 모재인 금속우라늄의 물성을 분석하는 것이 매우 중요하다. A. N. Holden³⁾ 에 따르면 금속우라늄은 Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Si, C, N 등의 원소들을 약 50~100 ppm 정도의 불순물로 함유하고 있으며, 용융점은 가열시 1,129.8 °C, 냉각시에는 1,129.6 °C 에 이른다. 용융점 이하에서는 분당 1~2 °C 씩 가열과 냉각을 통한 온도조절을 통해 3가지 뚜렷한 다른 성질을 갖는 동소체로서 α, β, γ 우라늄을 형성하는데 그 특징을 다음 표에 상변화 온도에 따른 우라늄의 특징을 요약하여 나타내었다.

Phase	결정구조	Temp.(°C)	특징
Alpha	사방격자 (Orthorhombic)	665.6 이하	이방성, 열전도도 Fe 1/2
Beta	정방격자 (Tetragonal)	665.6-777.1	체적증가
Gamma	체심입방격자 (Body centered cubic)	777.1 이상	안정성

2.2.2 우라늄의 물리적/기계적 성질

우라늄은 악티늄족(Actinide series) 14개 원소들 중 하나로서 은백색의 표면은 산화되어 검은 다갈색 혹은 검정색으로 변하는 성질을 갖고 있으며, 불투명성(Opaque), 전성(Malleable) 과 전기전도도가 좋은 특징이 있다. 또한 우라늄의 열전도도를 알기 위해서는 열팽창 및 비열, 밀도(Density) 값을 알아야 하는데 우라늄의 밀도는 격자 상수로부터 계산할 수 있으며, 다음과 같은 식으로 나타내어 진다.

$$\rho = \frac{1}{a_o b_o c_o} \frac{Mn}{No}$$

여기서 $a_o b_o c_o$ = unit cell dimension in cm

M = atomic weight of uranium

n = number of atoms in a unit cell

No = Avogadro's constant

우라늄의 열팽창계수(Thermal expansion)는 결정학적 배열과 α, β 상일 때 격자상수(lattice parameter)에 의존하며 비등방성 성질을 가진다. 우라늄의 열전도도(Thermal conductivity)는 아주 중요한 물성중 하나로서 열전도도 값이 낮을수록 열적 스트레스는 증가하는 경향이 있으며, 우라늄의 열전도도는 Cu 혹은 다른 금속에 비해 상온에서 Fe 의 1/2, Cu 의 1/10 정도이다.

우라늄의 기계적 성질의 대표적인 인자로서는 탄성력과 인장력을 들 수 있는데 순수 금속우라늄은 연성(ductile) 금속으로 간주되며, 순도에 민감하고 결정립의 크기, 결정립의 방향등에 영향을 받는다. 탄성력 및 경도(hardness)의 특성은 온도에 의존하며 온도가 증가하면서 탄성율, 전단율 계수가 모두 감소하는 경향이 있으며, 특히 경도는 350°C ~400°C 부근에서 매우 빠른 변화를 일으키는 것으로 나타났다. 인장력은 항복강도 및 인장강도, 연성등에 의해 좌우되며 변화요인으로는 결정립의 크기, 결정립의 방향, 불순물의 농

도, 시험 절차, 시험 온도등에 의한 영향을 들 수 있다.

2.3 전산코드를 이용한 모의 핵분열생성물 선정 및 분석

금속전환체의 성분은 금속우라늄과 핵분열생성물과의 혼합체로 이루어져 있으므로 우선 금속전환체에 고용되어 있는 핵분열생성물의 종류를 알아 보고 이들 핵분열생성물질이 모재인 금속우라늄에 미치는 위해 요인을 분석하기 위하여 ORIGEN-s code 를 이용 냉각기간 5년, 연소도 10~50GWD/tU 일 경우의 모의 핵분열생성물을 선정하였으며, 다음 표에 연소도 30GWD/tU, 연료형태 14×14, 농축도 3.197%, 연소이력 3주기(347d, 404d, 264d) 일 때 모의 핵분열생성물을 나타내었다.

핵종	함유량	핵종	함유량
Xe	4.83E+03	Y	4.35E+02
<u>Nd</u>	3.71E+03	Te	4.18E+02
<u>Zr</u>	3.13E+03	Kr	3.35E+02
<u>Mo</u>	3.04E+03	Rb	3.20E+02
Cs	2.43E+03	I	2.00E+02
Ce	2.22E+03	Eu	1.17E+02
<u>Ru</u>	1.95E+03	Gd	8.23E+01
<u>Ba</u>	1.46E+03	Ag	7.60E+01
<u>Pd</u>	1.14E+03	Cd	7.12E+01
<u>La</u>	1.11E+03	Se	5.03E+01
Pr	1.03E+03	Pm	4.70E+01
Sr	7.75E+02	Sn	4.47E+01
Sm	7.56E+02	Br	1.86E+01
Tc	7.32E+02	Sb	9.26E+00
<u>Rh</u>	4.46E+02	Nb	1.77E-03

코드분석 결과 나타난 원소들중 핵분열생성물로 존재하는 함유량이 많은 30종의 원소들을 우선 선정하였고, 이들 원소중에서 Nd, Zr, Mo, Ce, Ru, Ba, Pd, La, Rh 등과 같이 밀출된 원소들은 금속전환체내에 금속으로 존재하면서 비교적 함량이 많은 원소들을 나타낸다. 이러한 원소들의 특징을 분석한 결과 Nd, Ba 등의 원소들은 오히려 금속우라늄의 산화를 촉진시키며, Pd 는 금속우라늄에 직접적인 영향을 크게 주지 못하는 것으로, 또한 Zr 은 핵분열생성물 원소들 중 산화 저항성이 좋은 것으로 나타났다. 이 밖에 W, Cr, Mo 등의 원소들도 산화 저항성은 좋은 편이나 고용온도가 높아서 금속전환체의 안정화를 위한 첨가물질로는 적절하지 않으며, Nb, Ni, Ti 등의 원소들이 적합할 것으로 판단 된다.

2.4 2상 합금의 상태를 통한 용해도 특성 분석

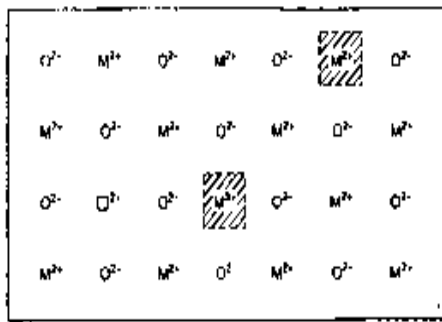
상태도는 액체상, 고체상등 각각의 상(phase)이 온도에 따라 변하는 모습을 나타낸 것으로 금속이나 합금의 성질을 이해하는데 매우 중요하다. 금속전환체의 상태도에 의한 용해도 특성분석을 위해 Mo, Mn, Fe, Cu, Nb, Au, Zr, Ti 등 약 70 여종의 원소 각각에 대한 용해온도 및 고용성, 열전도성등을 알아 보았으며, 지르코늄과 티타늄의 용해온도는 각각 1865℃, 1672℃ 이상의 고온으로 금속우라늄의 용해온도 보다 높으므로 이들 두 합금은 일반 유도가열로에서의 용해가 어려운 단점이 있고, 또한 금속전환체의 잉곳 제조시 우라늄합금에 대한 지르코늄의 고용량을 높여야 하는데 비해 티타늄의 고용량은 소량으

로서도 산화저항성이 높아지는 것으로 보고되고 있다.

2.5 금속의 산화 및 산화물 구조에 대한 특성 분석

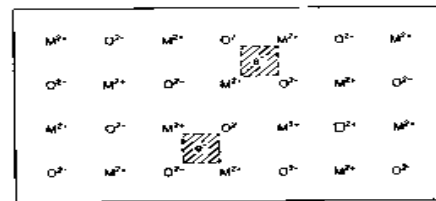
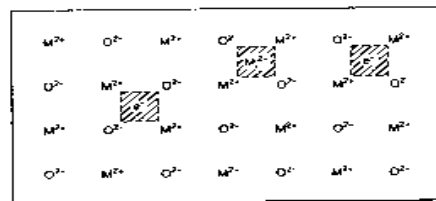
금속 표면에 생성되는 산화물은 산화거동을 결정하는 독특한 구조적인 특징을 가지며 금속산화물이 정확하게 화학양론적(stoichiometric)인 경우는 드물다. Danny A. Jones⁴⁾에 의하면 금속이 과잉으로 존재하거나 부족한 경우가 많으며 이는 산소가 부족하거나 과잉으로 존재하는 것을 의미하는 것으로서 금속결핍산화물(metal deficit oxide)과 금속과잉산화물(metal excess oxide)로 분류할 수 있다.

금속결핍산화물은 M^{+2} 의 양이온 공공(cation vacancy)을 포함하고 있으며, M^{+2} 의 양이온 공공이 존재하게 되면 상대전하 -2가 존재하는 것과 같음으로 격자내에서 양이온들은 양이온공공과의 교환에 의해 확산되어 진다. 각각의 양이온 공공은 전자홀(electron hole)과 쌍을 이룸으로서 전기적인 중성을 유지하고 이 전자홀은 M^{+3} 양이온에 해당되며 전자가 부족한 상황 즉 +1의 잉여전하 상황이 된다. 이들 전자홀은 정상적으로 하전된 주위 양이온과 전자를 서로 교환하며 이때 전류의 흐름이 발생되는데 +전하를 가진 전자홀에 의해 전류가 흐르기 때문에 금속결핍산화물은 P-형 반도체로 분류된다.



\square^{\square} M^{2+} cation
vacancy
 \square^{\diagup} Electron
hole

그림 1. 금속결핍산화물(P-형 반도체)



\square^{\square} - Anion vacancy

그림 2. 금속과잉산화물(N-형 반도체)

금속과잉산화물은 침입형양이온(interstitial cation)에 의해서 또는 산소음이온공공(oxygen anion vacancy)에 의해서 금속을 과잉으로 보유하고 있는 형태로서 산화물 격자내의 침입형 위치에 들어갈 수 있을 정도로 충분히 작은 크기를 가진 침입형 양이온은 확산을 통해 한 침입형 위치에서 다른 침입형 위치로 이동하며, 양이온이 너무 크거나 전하가 너무 높아서 침입형 위치에 들어갈 수 없는 경우에는 음이온공공에 의해서 금속과잉산화물이 만들어 진다. 전하 중성을 유지하기 위해서 -전하를 띤 전자가 과잉으로 존재해야 하며 이들 전자의 이동으로 인해 전기전도도를 가지는데 이 경우 그림 2와 같이 N-형 반도체로 분류 한다.

산화물 결함들인 침입형 양이온, 양이온 공공, 음이온 공공의 농도는 확산속도 및 산화반응속도에 영향을 미치며 이들 요소들이 산화물 건전성의 주요 위해 요인이 되는 것으로 판단된다.

침입형양이온을 가진 N-형 금속과잉산화물은 다음 그림 3에 나타내었는데 주요 산화물 결합인 침입형양이온 M_i^{2+} 이 산화물-금속 경계면에서 양극반응 (1)에 의해서 만들어진 후 인접 침입형 위치로 도약해 가고 이어서 산화물-기체 경계면으로 이동하며 반응 (1)에서는 또한 전자들도 만들어 지게 되는데 이 전자들이 산화물을 통해서 산화물-기체 경계면으로 이동해 가서 반응 (2)에 참여하여 O^{2-} 를 생성하며 O^{2-} 은 $O^{2-} + M_i^{2+} \rightarrow M_{ox} + O_{ox}$ 식에 의해서 표면산화물을 생성 한다. 여기서 M_{ox} 와 O_{ox} 는 산화물 격자내에 들어 있는 금속 및 산소를 나타낸다.

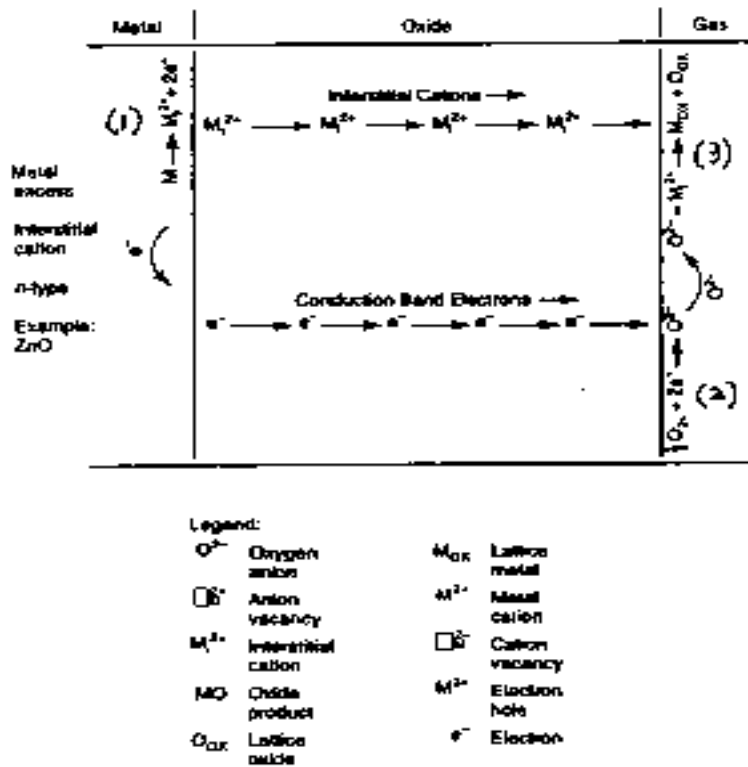


그림 3. 침입형양이온을 가진 N-형

2.6 금속우라늄의 산화거동 분석

금속우라늄의 산화거동에 영향을 미치는 인자는 주로 온도, 습도, 산소의 분압, 시편의 부피와 무게의 비, 중성자에 의한 조사정도, 시편의 연마방법, 불순물 등이 있으며 이중 온도의 영향이 가장 큰 것으로 알려져 있고 습도와 산소의 분압은 범위에 따라 작용하는 영향이 다르게 나타난다. 일반적으로 산화속도는 시간과 산화에 따른 무게증가의 관계로 설명되며 온도 범위에 따라 선형, 2차, 3차 및 지수함수의 관계를 나타내고 때로는 이들 관계의 조합으로 나타나는 경우도 있다.

금속우라늄은 다가(多價)이기 때문에 우라늄의 화학작용은 매우 복잡하고 다양하여 분석하기에 어려움이 있다. 금속 우라늄은 공기중 실내온도에서는 산화속도가 느리고 건조한 공기나 기타 다른 분위기에서는 부식에 대한 저항성이 큰 편이지만 습기가 있을 경우에는 부식 속도가 매우 빠르게 진행되는 데 이는 철의 부식거동과 유사하다. 우라늄의 산화반응은 세습과도 거의 비슷한 경향을 보이는데 시간 대 무게증가 그래프는 처음에는

포물선형에서 나중에 선형형태를 이룬다. 세슘처럼 우라늄도 자연성을 가지고 있고 마지막 단계인 U_3O_8 형성시 생성되는 열량 또한 CeO_2 와 비슷한 281,000 cal/gram atom을 갖는다.

우라늄의 산화물은 산화진행 도중 임의의 두께에 도달하면 자체내에 crack이 생겨 산화물이 떨어져 나가고 현재까지의 여러 실험 결과에 의하여 oxygen과 water vapor는 산화막에 도달하기 위해서 이와같은 crack이나 틈을 통해 이동된다는 것을 알 수 있다.

산소와 우라늄이 반응하는 표면에 아주 얇은 막이 존재하고 이 막을 통해 많은 양의 이동이 일어나는 것으로 생각되는데 이와 같은 막의 존재는 Condon과 Cristy가 수행한 ion microprobe 실험을 통해 증명되었다. 이 두 사람은 산소가 반응면에 도달하기 위해서는 반드시 이 얇은 막을 확산하여 통과해야한다는 것을 보여주었으며 이 얇은 막과 반응하는 gas나 vapor의 압력과 산화물의 stoichiometry, defect structure는 gas의 압력이 전체 반응 경로에 강한 영향(oxide-gas 반응)을 줄 것인지 약한 영향(metal-oxide 반응)을 줄 것인지를 결정짓게 된다. 이러한 막은 아래 그림 4에서의 MO층에 해당되는데 그림에서 알 수 있듯이 얇은 막을 중심으로 선택적 반응이 일어날 수 있다.

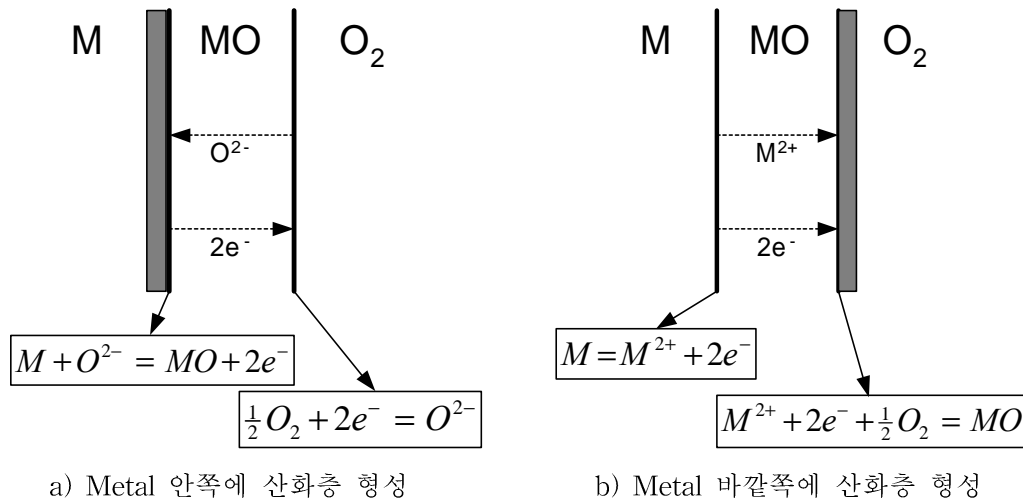


그림 4. 산화진행 개념도

일반적으로 산화거동은 활성화에너지로 표현이 되는데 이는 산화막과 산소의 반응에서 oxygen이나 hydroxyl을 생성하는 데 필요한 에너지와 이온들을 interstitial이나 vacancy를 통해 산화막 격자구조안에서 이동시키는데 필요한 에너지를 더한 값으로 구성이 된다. 대부분의 경우 다양한 온도에서의 산화거동은 Arrhenius plot 형태로 나타내기도 하는데 활성화 에너지를 구하고 다른 연구 결과와의 일치성을 보이기 위하여 많이 사용된다. Gas-Solid 반응을 간략히 두 단계로 나누어 생각하면 첫 번째는 gas가 금속표면에 흡착되는 단계이고, 두 번째는 흡착된 gas가 표면과 반응하는 단계로 구분할 수 있는데 이 두 과정을 모두 포함하는 값으로 plot을 나타낸다.

2.7 금속우라늄합금의 산화거동 분석

우라늄금속은 물과 공기 분위기하에서 산화가 급격하게 일어나기 때문에 여러 가지 환경하에서 사용하는데 어려움이 따르게 된다. 이를 개선하기 위하여 미량의 합금 원소를

첨가함으로써 우라늄금속의 산화특성을 향상시키기 위한 연구들이 수행되어져 왔다.

본 연구에서는 산화 저항성이 좋다고 알려진 우라늄합금에 대한 기존의 연구 결과들을 기초로 하여 합금원소별로 산화거동을 분석하였으며, 첨가된 합금원소가 우라늄금속의 산화를 억제시키는 기구에 대하여 설명하였다.

2.7.1 산화 저항성이 우수한 우라늄 합금들

W. C. Erickson, etc.⁵⁾ 는 우라늄금속에 Nb, Mo, Ti, Cr 원소를 첨가한 2원계 합금의 산화거동에 대하여 연구하였다. 수증기 분위기 하에서 260, 120 °C 환경하에서 산화 실험을 수행하였으며, 실험 결과는 다음 표와 같다. 우라늄 합금의 산화율은 첨가된 합금원소의 종류와 첨가량 그리고 재료의 균질화에 따라 영향을 받는 것을 알 수 있다. 120 °C 에서의 순수 우라늄 금속의 산화율이 2.15 mg/cm²/day 인데 반하여 실험한 대부분의 합금들이 0.5 mg/cm²/day 이하인 것을 볼 수 있다. Ti, Nb, Mo, Cr, Ni 등이 포함된 우라늄 합금은 순수 우라늄 금속보다는 산화 저항성이 우수하며, 약 10 배 정도 산화율이 감소하였다. Ti 과 Nb 첨가시 산화 저항성이 좋아지며, 특히 Nb을 5.1 % 첨가시에는 산화율이 급격히 감소한 것을 볼 수 있다.

Oxidation of Uranium Alloys at 260 °C			
Alloy	Oxidation Rate (mg/cm ² /day)		
	As-Cast	Homogenized	As-Rolled
U-5.1Nb	-	-	0.217
U-4.0Nb	-	-	0.651
Oxidation of Uranium Alloys at 120 °C			
U	2.15	0.62	-
U-1.5Mo	0.60	-	-
U-2.2Cr	1.16	-	-
U-2.0Ni	0.39	-	-
U-0.7Ti	0.31	-	-
U-0.8Ti	0.40	-	-
U-1.6Ti	0.25	0.17	0.37
U-2.2Nb	0.51	-	-
U-3.4Nb	0.34	-	-
U-4.0Nb	0.25	0.07	nil
U-5.1Nb	0.01-0.11	-	nil

2.7.2 금속우라늄 산화 기구

우라늄금속의 산화기구에는 아직까지 정확하게 밝혀지지 않은 3가지 과정으로 이루어져 있다. 금속 표면에서의 반응 기체 또는 수증기의 흡착 반응, 기체 또는 수증기의 금속으로의 해리 반응, 그리고 산화막을 통한 산화 이온들의 금속 기지내로의 확산 반응 등이다.

금속 우라늄의 산화 반응 기구를 이해하기 위하여, 다결정의 금속 우라늄 표면이 산소 분위기에 존재한다고 가정하여 보자. 산소 분자들은 자신이 가지고 있는 운동 에너지에

의하여 금속 표면을 때리게 되고, 이 중 일부는 금속 표면에 흡착(물리적으로 접촉)되거나 화학적으로 금속 표면에 구속되게 된다. 흡착된 산소 분자들은 산소 원자로 해리되며, 해리된 산소 원자는 2개의 전자를 받아들여 표면에 있는 우라늄 원자와 결합하여 UO_2 핵을 형성하게 된다. 표면으로 UO_2 핵이 점점 퍼지면서 성장하여 표면 전체를 산화막으로 형성하게 된다. 상온, 1.33 Pa의 산소 분위기에서 흡착된 산소원자에 의한 단일층을 형성하는데 걸리는 시간은 약 40 초이다.

다결정의 금속 우라늄은 매우 불규칙하고 임의의 방향성을 가진 미세한 결정들로 구성되어 있어서 산화 시 다결정의 산화막층을 형성할 뿐만 아니라 다량의 임의 방향을 가진 결정을 형성하게 된다. 이로 인하여 생성된 결정들 사이의 입계는 금속 기지내로의 산소 확산 반응에 가장 쉬운 경로가 된다. 층(Steps)과 불규칙성 등의 우라늄 금속 표면 결함들은 표면 흡착반응에 매우 중요한 영향을 미친다. 그러나 우라늄 결정과의 흡착 반응이나 금속 우라늄 표면구조에 따른 흡착반응에 대한 연구가 미흡한 실정이다.

일단 산화막이 생성되고 나면, 흡착과 해리 그리고 확산 반응이 동시에 일어나게 된다. 그러나 이 시점이 되면 산화막 자체가 금속 산화에 중요한 역할을 하게 된다. 생성된 산화막은 금속 표면과 흡착하는 산소 이온들의 직접적인 접촉을 막는 장벽 역할을 하게 된다. 매우 얇은 산화막이 존재할 경우(<3 nm), 양자 역학의 터널링(tunneling)현상이 산화막 성장에 기인하며, 산화막이 점점 더 두꺼워질수록 전자와 이온의 이동이 반응을 지배하게 된다.

화학량론에 가까운 산화막은 전자나 공극의 호핑(hopping)반응에 의하여 전도가 일어나는 반도체이다. 왜냐하면 우라늄 산화막의 경우 전자적인 전도(전자와 공극)가 지배적이어서, 산화 반응을 결정하는 인자는 산화막을 통한 이온들의 이동이기 때문이다. 특히, 우라늄 산화의 경우 우라늄 이온의 확산계수보다 산소 이온의 확산 계수가 약 10 배정도 큰 값을 나타내므로 음이온 확산이 지배적인 반응이 된다.

우라늄 산화막의 결함 구조는 음이온 Frenkel 결함이다(산소 interstitials 과 vacancies). Hyperstoichiometric 산화막(UO_{2+x})의 경우 p-type 반도체이며, 산소 interstitial 이동 반응에 의하여 산화가 일어나게 된다(그림 5).

산화막의 건전성을 해치는 주요한 기구중의 하나는 산화반응으로 인한 산화물의 부피 팽창에 기인한 stress이며, 산화막에 생성되는 내부 stress는 약 10^{-2} 에서 10^{-4} MP 나 된다고 알려져 있다.

PBR (Pilling and Bedworth Ratio)는 금속이 산화물로 됨에 따라 부피 팽창이나 수축의 정도를 나타낸 수치이다.

$$PBR = \frac{M_o \rho_m}{n M_m \rho_o} = \quad (1)$$

PBR 은 수식 1과 같이 정의되며, 여기서 o와 m은 각각 산화막과 금속, M은 원자 질량, ρ 는 밀도 그리고 n은 산화식에서(e.g., M_nO_2)에서 금속 원자의 숫자이다. 보통 PBR 값이 1과 2.3 사이에 존재할 경우 산화막이 보호적인 역할을 한다고 알려져 있다. 그러나 예외적인 경우도 많이 존재하기 때문에 산화막이 산화에 보호막 역할 여부를 판단할 때 한가지의 판단 기준으로만 삼아야 할 것이다.

몇 가지 원소들에 대한 PBR은 다음 표와 같다.

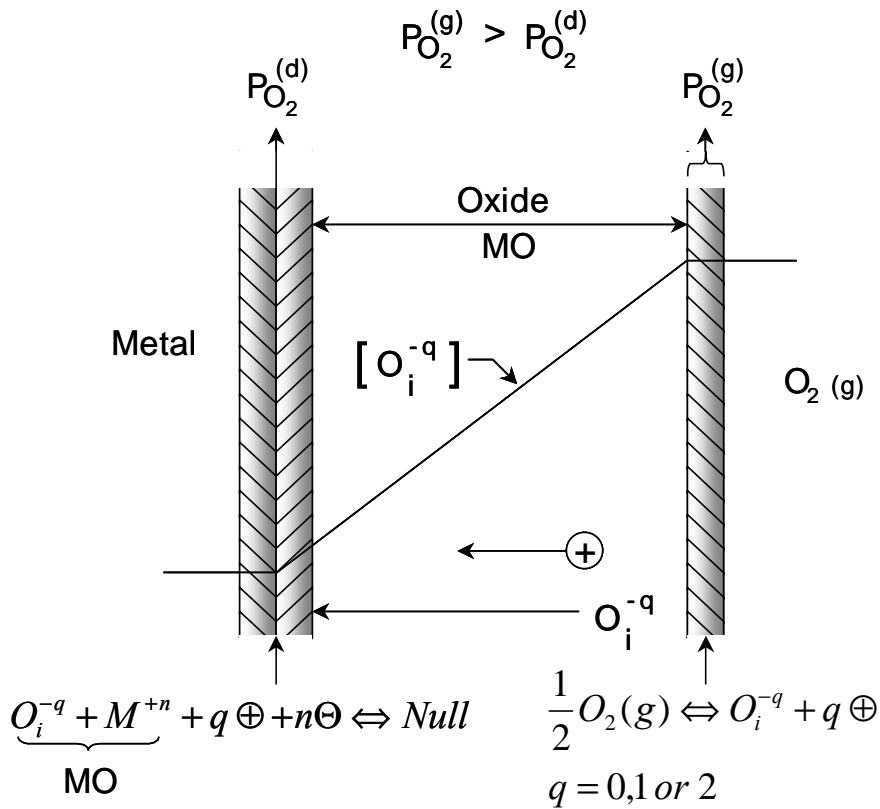


그림 5. Diagram of the oxidation of uranium by an oxygen interstitial transport process

Pilling - Bedworth ratios for various metal oxides

Protective Oxides	Nonprotective Oxides
Be - 1.59	Li - 0.57
Cu - 1.68	Ag - 1.59
Al - 1.34	Ti - 1.95
Si - 2.27	Mo - 3.40
Cr - 1.99	Hf - 2.61
Fe - 1.77	W - 3.40
Co - 1.99	Ta - 2.33
Ni - 1.52	U - 3.05
Zr - 1.50	

산화막 자체의 결함에 의하여 산화가 가속화 되는 또다른 기구는 산화 반응의 부산물로 생성되는 수소에 의한 기구이다. 수소에 의한 산화 가속화 반응은 Argonne 과 Westinghouse Atomic Power Division에서 처음 제안되었다. 반응 생성물로 생성되는 수소가 우라늄 금속 내에 침투하게 되며, 이 수소는 수소 가스형태나 수소화물 형태로 금속 기지내에 축적되게 된다. 그리하여 국부적인 stress을 형성하여 미세 균열을 생성하게 된

다. 이렇게 생성된 미세 균열뿐만 아니라 산화물과 금속 경계면에 생성된 수소화물로 인하여 경계면의 결합이 약해지는 것 등에 의하여 산화가 가속화 된다.

2.7.3 반응물로 생성된 수소의 영향

산화 반응의 부산물인 수소와 금속우라늄과의 반응은 안정화를 저해하는 기구중의 하나이다. 따라서 산화 안정화 물질은 합금원소로 첨가시 수소의 영향이 최소화 될 수 있는 조건을 가져야 한다.

Draley⁶⁾ 는 금속우라늄에 소량의 Zr의 첨가시 수소에 의한 영향을 억제할 수 있다고 발표하였는데, 예상되는 억제 기구는 다음과 같다. 첫 째, Zr의 첨가에 의해 우라늄 산화막의 격자 구조가 더욱 안정적인 산화막 구조를 가지게 되어 수소의 이동이 방해받는 기구이다. 이 기구를 뒷받침 해주는 증거로서 Zr을 첨가한 합금의 산화막의 격자 상수가 순수 우라늄 산화막의 격자 상수보다 작다. 제안된 두 번째 기구는 금속 표면에 존재하는 Zr이 금속 표면으로 침투하는 수소의 getter 역할을 한다는 기구이다. 그리하여 표면내로 침투하는 수소는 Zr에 getting되고 Zr의 수소에 대한 용해도 한계에 도달하기 전까지는 금속내에 수소화물이나 수소가스에 의한 영향이 생성되지 않는다는 기구이다.

2.7.4 보호적인 산화막 두께의 변화

금속우라늄 산화시 산화막이 산소 이온의 확산에 보호적인 역할을 한다면 직선 법칙을 따르는 가속 산화는 일어나지 않을 것이다. 따라서 합금원소 첨가에 의해 보호적인 산화막의 두께를 증가시킨다면 금속 우라늄의 산화 안정화를 이룰 수 있을 것이다.

3. 결 론

사용후핵연료 금속전환체의 위해요인 분석을 위하여 금속전환체 성분의 95 % 이상을 차지하고 있는 금속우라늄의 물성분석 결과 온도변화에 따른 상변화에 의하여 3가지의 동소체(α, β, γ 우라늄)를 갖는 특징이 있으며, 특히 α 우라늄의 경우 단위 격자의 각 축간의 격자상수가 크게 달라 불안정한 비등방성을 띄게 되는데 이러한 비등방성으로 인해 금속전환체로서의 안정성을 확보하기가 매우 어렵다. 따라서 이러한 비등방성을 개선하는 방안으로는 적당한 합금원소를 첨가하여 대칭성이 좋은 γ 상을 상온에서 안정화 시키는 방법과 결정립을 미세화 시키는 방법등이 제시되었다.

금속전환체의 위해요인 분석의 일환으로 금속의 산화 특징 및 산화물 구조를 살펴보았다. 금속산화는 금속이 고온에서 산소와 반응하여 산화물을 만드는 현상으로 산화가 일어나려면 금속표면에 산소가 흡착되어 산화물 핵을 형성해야 하는데 핵이 생성되는 속도와 형태는 금속표면의 결정방위, 결합, 불순물등에 영향을 받으며, 금속우라늄의 산화물 피막은 금속결핍형(p형) 형태를 가지며 보호성이 매우 취약하므로 고온에서 안정성을 유지 하기 위해서는 보호성 산화피막을 조성하는 재료의 첨가가 필수적임을 알 수 있다.

금속우라늄 합금 산화거동 및 기구 분석 결과 Zr, Nb, Ti, Si 등이 포함된 합금이 산화 저항성이 향상됨을 알 수 있었으며, 특히 LANL 과 SNL 등의 금속우라늄 합금의 산화시험 모델 분석 결과 핵분열생성물들 중에서 Zr, Mo, Nb, Ti 등의 재료들이 산화 저항성이 양호한 것으로 나타났으며 이들 원소들을 안정화 후보물질로 선정하였다.

감사의 글

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

참고문헌

- [1] 노성기 외, “사용후핵연료 차세대관리 공정개발”, KAERI/TR-994/98 (1998).
- [2] 신영준 외, “사용후핵연료 차세대관리 공정개발”, KAERI/RR-2128/2000 (2000).
- [3] A. N. Holden, “Physical Metallurgy of Uranium,” (1958).
- [4] Denny A. Jones, “Principles and Prevention of Corrosion,” (1996).
- [5] W. C. Erickson, G. E. Jaynes, D. J. Sandstrom, R. Seegmiller, and J. M. Taub, “Evaluation of Uranium Alloys,” Los Alamos Scientific Laboratory report LA-5002 (1972).
- [6] J. E. Draley, S. Greenberg, and W. E. Ruther, “The High Temperature Aqueous Corrosion of Uranium Alloys Containing Minor Amounts of Niobium and Zirconium,” ANL-5530 April, (1957).