

사용 후핵연료 차세대 관리 공정개발을 위한
모의 금속전환체의 우라늄-니오디뮴
혼화도 연구

**The Miscibility Study of Nd with U in Simulated
Metallized Spent Fuel for the Development of
an Advanced Spent Fuel Management Process**

유길성, 주준식, 신영준, 장세정, 이운상

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

금속 우라늄과 사용후핵연료 핵분열생성물중 란타나이드 계열의 대표 원소인 니오디뮴(Nd)을 섞어 로냉각 및 급냉 잉곳을 제작, 분석하므로써 실제 금속전환체의 주성분인 금속 우라늄과 란타나이드 원소간의 고용 안정성 및 혼화도를 검토 하였다. 로냉각 잉곳의 경우, 잉곳의 외부면에 대부분의 니오디뮴이 확산 분포하는 현상이 발생하였으며, 이러한 니오디뮴의 공기중 노출에 의해 실은 산화된 산화 니오디뮴은 약 90일의 저장기간 동안에 모두 분말화하였다. 급냉잉곳의 경우 이러한 표면 분말화 현상은 나타나지 않았으나, 화학성분 분석결과 니오디뮴의 우라늄에 대한 혼합 성분비는 로냉각 잉곳의 경우와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

Abstract

Some ingots, called Simulated Metallized Spent Fuel, were fabricated by using metal uranium and neodymium. For the ingot cooling, furnace and rapid cooling methods were used. By using the ingots, the miscibility of neodymium with uranium was evaluated by the inspection of microstructural characteristics to give basic data for the development of an advanced spent fuel management process. Several experimental methods, such as chemical and metallographical examinations, were used as well as EDX and EPMA analyses. It was observed that the surface of the furnace-cooled ingots pulverized because of the diffusion of neodymium to the ingot surface during slow cooling process. But the rapidly cooled ingots did not indicate this kind of pulverization on the surface. However, both of the ingots showed a same quantity of neodymium in uranium matrix.

1. 서론

원자력발전소를 보유하고 있는 국가들은 사용후핵연료를 소내저장시설 또는 소외저장시설에서 보관 및 관리한다. 사용후핵연료의 저장방법으로는 습식 및 건식저장방법이 있으며, 통상 전자의 경우는 소내저장시설과 재처리시설을 연계한 소외저장시설에서 채택하는 관리방법이고, 후자의 경우는 일정기간 소내저장시설에서 보관관리 하던 사용후핵연료를 소내 저장시설의 저장용량 한계를 극복하기 위한 수단으로 임시 중간저장하는 경우에 주로 이용하는 관리방법이다. 그러나 연간 사용후핵연료 발생량이 그다지 많지는 않지만, 후행핵연료주기 정책을 조기에 결정하지 못하여 사용후핵연료의 누적량이 증가하게 되는 국가들에 있어서는 관리방안의 선정이 기술적/경제적 문제로 인하여 상당히 어렵게 된다.

현재 원자력연구소에서 추진중인 사용후핵연료 차세대관리 공정개발과제에서는 이러한 점에 착안하여 후행핵연료주기 정책 미결정국형 사용후핵연료 관리기술의 하나로, 자원으로써 가치가 있는 PWR 사용후핵연료를 건식개질하므로써 그 관리부피를 초기대비 1/4로 줄이고 관리 안전상에 문제를 일으키는 고 방열성 핵종인 세슘과 스트론튬을 선택적으로 제거하여 냉각부하를 1/2로 줄일 수 있는 연구를 수행하고 있다[1].

이러한 사용후핵연료의 차세대관리공정 개발을 통해 사용후핵연료로부터 전환된 금속전환체는 금속 핵물질 및 잔존 금속전환 핵분열생성물과의 혼합체이다. 금속전환체는 그 구성 성분의 거의 대부분이 금속 우라늄이며, 이 외에도 플루토늄 및 금속전환 핵분열생성물이 약간량 존재하게 된다. 금속전환체의 핵적 및 구조적 안정성은 이러한 금속 우라늄외의 물질이 금속우라늄과 혼합될 때 일어날 수 있는 분리나 균질성 등과 같은 금속학적 혼화도 여부에 따라 크게 좌우될 수 있다.

본 연구는 이러한 잔존 핵분열생성물과 금속 우라늄의 혼화도를 알아보기 위하여, 첨가원소로 란타나이드 계열의 니오디뮴을 선정하였으며, 이 니오디뮴과 금속우라늄을 섞어 모의 금속전환체를 제조하였다. 또한 제조된 모의 금속전환체의 혼화도를 조사하기 위하여 여러 가지 시험을 수행하였다.

2. 우라늄-니오디뮴의 상태도

현재까지 우라늄과 니오디뮴 상태도에 관한 연구는 제한적으로 수행된 바 있으며 Gschneidner[2]가 고찰하였다. 우라늄의 용융점은 $1,132^{\circ}\text{C}$ 이며, 밀도는 실온에서 18.9 g/cm^3 이다. 우라늄의 경우 모두 세 개의 결정구조를 가지고 있으며[3], 668°C 까지는 α -U이 base centred orthorhombic prototypic 구조를 가지고, 775°C 까지는 β -U이 tetragonal 구조를 나타낸다. 776°C 부터 용융점까지는 γ -U이 body centred cubic 구조를 가진다. 니오디뮴의 경우 용융점은 $1,010^{\circ}\text{C}$ 이며, 밀도는 실온에서 7.0 g/cm^3 이다. 모두 두 개의 결정구조를 가지며[4], 862°C 까지 나타나는 α -Nd은 hexagonal lanthanum-type 결정구조를 가지며, 이 온도부터 용융점까지 나타나는 β -Nd은 cubic tungsten-type 구조를 가진다. 그림 1은 U-Nd의 상태도[5]를 보여준다.

3. 모의 금속전환체내의 핵분열생성 니오디뮴의 첨가량 결정

모의 금속전환체를 제조하기 위하여 금속 우라늄에 어떤 원소를 섞어 합금체를 만들 것인지에 대한 검토를 수행하였다. 사용후핵연료로부터 전환된 금속전환체가 가지고 있는 핵분열생성물 금속 전환 원소 및 그 양은 다른 연구자들[1]에 의해 이미 수행되었고, 이러한 원소들 중에서 금속 우라늄과의 화학적 특성을 고려하여 란타나이드 계열 원소들 중 하나인 니오디뮴을 그 대표원소로 선정하였다. 우라늄에 첨가할 니오디뮴의 양은 보수적인 안정성을 확보하기 위해, 가압경수형 사용후핵연료내에 존재하는 란타나이드 계열 원소들이 모두 금속 전환된 것으로 가정한 전체 란타나이드 원소들의 총량을 니오디뮴이 대표하는 것으로 보았다. 따라서 란타나이드 계열 원소들의 전체량을 알기 위하여 ORIGEN-2.1 코드[6]를 사용하였다. 계산을 위해 금속 전환전의 사용후핵연료의 초기농축도는 4.5 %, 연소도는 66 GWd/tU로 하였으며, 냉각시간은 5년으로 하였다. 이러한 초기농축도 및 연소도는 현재 국내에서 제작 중인 국산 핵연료의 최대 인허가된 제작 목표치이며, 가장 보수적인 시료제작을 위해 최대 농축도 및 연소도를 선정하였다. 입력자료, 계산결과 및 2상 합금 제작시 니오디뮴의 총량은 다음 표 1에 표시하였다. 표에서 보듯이 란타나이드 계열 원소의 전체량은 우라늄 100 g당 약 1.7 g으로 나타났으며, 이 양을 모의 금속전환체의 핵분열생성 금속 전환물의 대표 첨가량으로 결정하였다.

4 모의 금속전환체 잉곳 제조

4.1 로냉각 잉곳 제조

모의 금속전환체를 제조하기 위하여 진공유도가열로를 사용하였다. 가열로는 아랫부분에 가열코일이 있고, 윗부분에 진공시스템이 위치하는 수직형으로 용탕은 MgO를 사용하였으며, 용탕의 내벽은 ZrO₂-SiO₂를 코팅하여 사용하였다. 용탕은 내부직경이 35 mm인 두 개의 실린더 형으로 제작하였으며, 이 용탕중 한개에는 감손 우라늄만 넣고 또 한 개에는 앞서 계산된 바와 같이 감손 우라늄과 금속 니오디뮴을 100 : 1.7의 무게비율로 넣었다. 용융 작업시 로내부의 진공도는 10⁻³ ~ 10⁻⁴ torr를 유지시켰다. 온도가 상승하는 동안 지속적인 관찰을 통해 순수 감손 우라늄 용탕내의 금속은 약 1,100 °C에서 녹은 것을 관찰할 수 있었으며, 별다른 불안정한 현상을 나타내지 않았다. 니오디뮴을 넣은 용탕의 경우 1,230 ~ 1,250 °C에서 약하게 끓는 일시적인 불안정 상태를 나타냈으나, 이러한 현상은 곧 없어졌으며, 모든 금속이 녹고 안정화된 것을 관찰한 후 1,287 °C에서 10분간 유지한 후 로의 출력을 내려 로냉각 방식으로 잉곳을 냉각시켰다.

4.2 급냉 잉곳 제조

앞서 로냉각 방식으로 제작된 잉곳과 같은 성분의 2상 합금을 급냉방법으로 역시 제조하였다. 가열로는 같은 것을 사용하였으며, 급냉을 위한 출탕을 위해 용탕의 아래에 구리로 만든 모듈더를 위치시켰다. 모듈더의 구멍 크기는 직경 20 mm, 높이는 300 mm로 하였으며, 용탕의 내부는 고온 우라늄과의 반응을 최대한 방지하기 위하여 이트리아 플라즈마 코팅을 사용하였다. 약 1,140 °C에서 우라늄이 용융되기 시작하는 것을 관찰할 수 있었고, 1,600 °C에서 10분간 유지한 후 급냉을 위해 출탕하였다. 용탕은 온도 상승 동안 특별한 불안정 상태를 나타내지 않았다.

5. 모의 금속전환체의 실온 공기중 방치특성

로냉각 순수 감손 우라늄의 잉곳 모양은 다음 그림 2에서 보는 바와 같다. 잉곳의 외부 모양은 대기중 산화에 의해 검은색의 산화막으로 검게 나타났다. 그림 3은 로냉각 우라늄-니오디뮴 합금의 잉곳모습으로 잉곳의 제조직후에는 순수 감손 우라늄의 잉곳과 외양이 비슷하게 보였으나, 2~3일 대기상태에서 보관된 후부터 잉곳의 외부에 회색의 분말이 나타나기 시작하여, 약 90일 정도의 공기중 방치시 그림과 같이 잉곳의 외부가 상당부분 분말화 한 것을 발견할 수 있었다. 이러한 분말화 현상의 원인을 알아보기 위하여 분말에 대한 전자현미경 시험 및 화학분석 시험을 수행하였다. 분말화 진행과정을 알기위해 주사전자현미경을 사용하여 분말에 대한 관찰결과, 그림 4에서 보는바와 같이 분말화는 초기에는 단층형태로 갈라지다가 그림 5와 같이 더 미세한 분말로 변화되는 것으로 나타났다. 분말의 성분분석을 위해 그림 6과 같이 EDX 시험 결과 분말의 주 성분이 니오디뮴인 것으로 나타났다. 이러한 시험을 통하여 본 로냉각 우라늄-니오디뮴의 분말화의 원인은 근본적으로는 우라늄 금속에 고용 또는 2차상의 형태로 존재할 수 있는 니오디뮴의 양이 상태도 [4]에서와 같이 적으며, 그나마 석출된 대부분의 니오디뮴이 로냉각과 같은 서냉시 잉곳의 외부로 확산하여 이곳의 니오디뮴과 외부 공기와의 접촉으로 산화되어 분말화한 것으로 볼 수 있다. 니오디뮴은 비교적 낮은 온도에서도 높은 산화특성을 가지고 있다.

급냉 잉곳의 경우 제작직후의 모양은 그림 7과 같이 나타났다. 잉곳의 외부 모양은 로냉각 방식의 잉곳과 별 다른 차이가 없었으며, 상당기간의 공기중 실온 방치 후에도 표면의 분말화 현상이 나타나지 않았다. 그러나 로냉각 잉곳과는 달리 용탕위에 형성된 피막의 경우 막의 중간 얇은 부위에서 분말화 현상이 나타났다. 약 90일 정도 공기중 실온 방치 후 잉곳과 용탕 피막의 모양을 그림 8에 나타내었다.

6. 모의 금속전환체의 성분 및 니오디뮴의 표면형상

6.1 모의 금속 전환체의 니오디뮴 성분 분석

로냉각 잉곳의 분말 및 잉곳 금속부위에 대한 화학성분 분석 결과, 분말의 경우 우라늄이 15.2 wt%, 니오디뮴이 54.9 wt%로 거의 대부분이 니오디뮴 산화물인 것으로 나타났다. 금속 잉곳의 비교적 외부면에서 채취한 시료를 분석한 결과 우라늄은 99.07 wt%, 니오디뮴은 0.93 wt%로 초기 장입량인 1.7 wt%에 비해 적게 함유된 것으로 나타났다. 그러나 금속 잉곳의 중심에 가까운 내부 시료에 대한 분석 결과, 니오디뮴의 양이 0.1 wt%로 외부면의 1.7 wt%에 비해 상당히 적은 양이 검출되었다. 이러한 분석 결과는 앞서 분말에 대한 EDX 정성분석 결과와 일치하며, 잉곳내에서도 이와같은 부위별 함량의 차이는 앞서 언급된 니오디뮴의 잉곳 외부면으로의 확산 가능성을 뒷받침하고 있다.

급냉 잉곳의 경우도 잉곳의 내외부 및 여러부위를 절단하여 화학분석한 결과 우라늄이 97.78 wt%, 니오디뮴이 0.1 wt%로 로냉각 잉곳의 내부 부위에 대한 분석결과와 거의 같은 결과를 얻었으며 이 경우 잉곳의 내외부의 함량차이는 없는 것으로

나타났다. 또한 잉곳 제조시 용탕후 남은 용탕피막에 대한 하학성분 분석결과 우라늄은 90.81 wt%, 니오디뮴은 1.72 wt%로 이 피막에는 초기 니오디뮴의 장입량과 거의 같은 니오디뮴의 양이 포함된 것을 알 수 있었다. 이러한 사실은 니오디뮴과 우라늄의 밀도차이가 큰 영향으로 상당량의 니오디뮴이 용융된 상태에서 용탕의 윗 부위에 분포하였으며, 용탕시 빠져나가지 못한 니오디뮴이 용탕 피막내에 상당량 존재한 것으로 생각할 수 있다.

6.2 잉곳의 미세조직 및 미세성분 분포

6.2.1 로냉각 잉곳

로냉각 잉곳의 중간 부위로부터 미세조직 성분시편을 채취하여 EPMA 및 EDX를 사용하여 잉곳의 미세조직 및 미세성분 분포특성을 알아 보았다. 그림 9는 잉곳에 대한 EPMA 시험결과로 그림에서 보듯이 니오디뮴 상이 우라늄 금속에 고용되거나 2차상을 형성하지 않고 긴 막대기 모양의 석출물 형태로 나타났으며, 이러한 석출물의 분포도 불균일한 것으로 보인다. 또한 이 시편에 대한 EDX 시험 결과(그림 10)는 앞서 화학분석 결과와 마찬가지로 잉곳내의 니오디뮴 양이 거의 없는 것을 보여주고 있다.

6.2.2 급냉 잉곳

급냉 잉곳에 대한 EPMA 시험을 역시 수행하였다. 시편제작은 원형 잉곳에서 절단된 원형 디스크 형태의 1/4 부채꼴 모양으로 제작하였으며, 따라서 시험은 시편의 여러위치에서 수행할 수 있었다. 그림 11은 EPMA 시험결과를 보여주며, 그림에서 보듯이 급냉 잉곳의 경우도 로냉각 잉곳과 비슷한 니오디뮴 석출 형상을 보여주고 있다. 그림에서 흰색의 좁은 줄 무늬 모양이 니오디뮴 석출물이다. 이러한 급냉 시편의 EPMA 시험결과, 니오디뮴의 석출물은 로냉각 시편과는 달리 좀더 미세한 형상을 띠고 있으며, 또한 비교적 균일한 분포를 보여주었다. 이것은 냉각 방법의 차이에 따른 것으로 볼 수 있으며, 서냉시 일어날 수 있는 석출물 및 미세조직의 조대화가 급냉 잉곳에서는 일어나지 않고 또한 니오디뮴의 분포도 용융시 비교적 균질한 상태였다가 냉각방식에 따라 영향을 받은 것으로 볼 수 있다.

7. 결 론

우라늄 금속에 니오디뮴 첨가를 통한 모의 금속전환체의 제조 및 이에 대한 여러 가지 특성시험 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 우라늄-니오디뮴 2상 합금의 경우 금속 우라늄에 금속 니오디뮴의 고용 및 2차상 형성은 거의 이루어지지 않으며, 로 및 급냉시편 모두 약 0.1 %의 니오디뮴 석출물을 함유하였다. 이러한 결과를 통해 우라늄 금속에 대한 니오디뮴의 혼화도는 아주 낮음을 알 수 있으며, 따라서 금속전환 공정개발시 니오디뮴의 제어도 중요한 인자들 중 하나임을 의미한다.

- 로냉각 잉곳에서 니오디뮴은 잉곳의 외부로 확산함을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 니오디뮴의 대부분은 약 90일의 실온 공기중 방치시 산화 니오디뮴으로 분말화하였다.

- 로냉각 시편에 비해 급냉시편의 경우 니오디뮴의 석출물 크기가 작고, 비교적 균질한 분포를 보여주었으며, 급냉의 경우 로냉각과는 달리 니오디뮴의 분말화 현상을 보여주지 않았다. 이러한 사실은 금속전환체 개발공정에서 잉곳의 냉각속도 제어도 역시 중요한 인자들의 하나임을 나타낸다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부 주관으로 추진중인 원자력증강기사업의 일환으로 추진하였으며, 관계자 여러분에게 감사의 말씀을 드립니다. 또한 잉곳의 제조를 도와주신 김창규 박사님, 김기환 박사님과 EPMA 분석을 도와주신 정양홍 씨와 니오디뮴 함량 계산을 도와주신 신희성 박사님께도 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

- [1] 노성기 외, "사용후핵연료 차세대관리 공정개발", KAERI/TR-994/98
- [2] K.A. Gschneidner, Rare Earth Alloys, Van Nostrand, New York, 1961.
- [3] W.B. Pearson, Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys, Pergamon, Oxford, 1967.
- [4] D.G. Parnell and N.H. Brett, J. of the Less-Common Metals, 118 (1986).
- [5] Massalski, T.B., Binary Alloy Phase Diagrams V.1, ASM, 1986.
- [6] RSIC Computer Code Collection, "ORIGEN 2.1 : isotope generation and depletion code matrix exponential method," CCC-371 (1991).

Table 1. The quantities of Lanthanide Fission Products

(grams/100 g of U)

Spent fuel Element	Burnup : 66 GWD/MTU, Initial con. : 4.5 wt%, Cooling : 5yr
Ce	0.466
Pr	0.214
Nd	0.793
Pm	0.004
Sm	0.154
Eu	0.032
Gd	0.046
Total	1.709

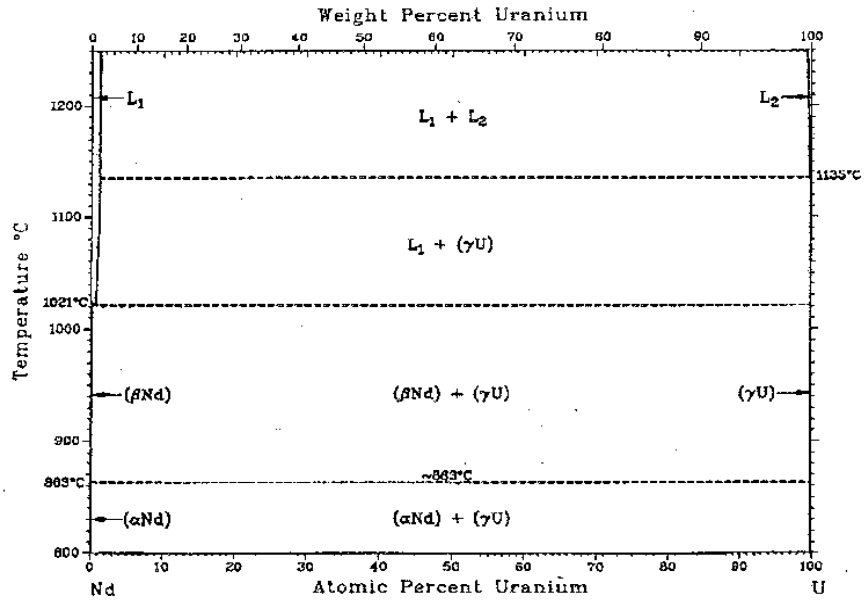


그림 1. U-Nd의 상태도



그림 2 로냉각 잉곳의 외부양상



그림 3. 로냉각 잉곳의 공기중 방치시 표면 분말화

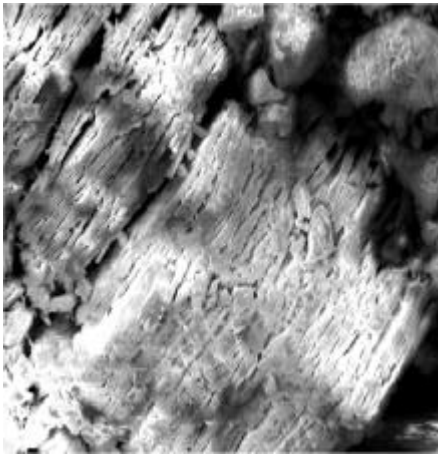


그림 4. 로냉각 잉곳 표면분말의 주사전자현미경 사진 (1,160배)

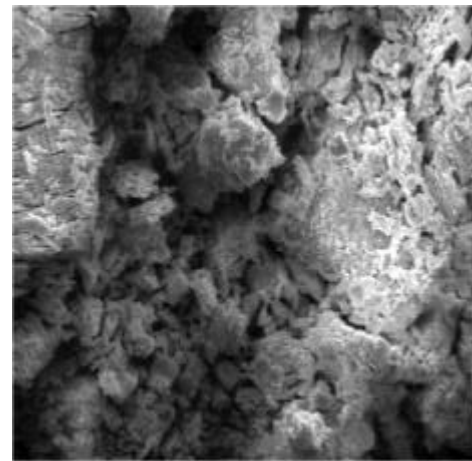


그림 5. 로냉각 잉곳 표면분말의 주사전자현미경 사진 (773배)

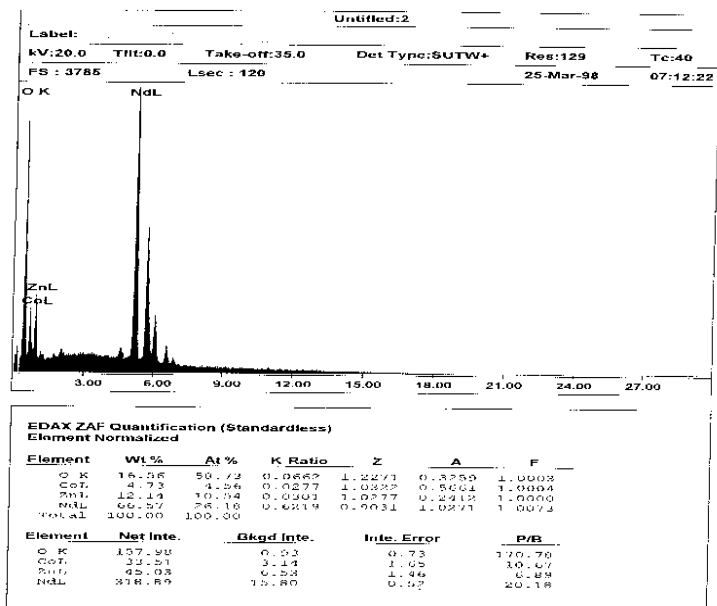
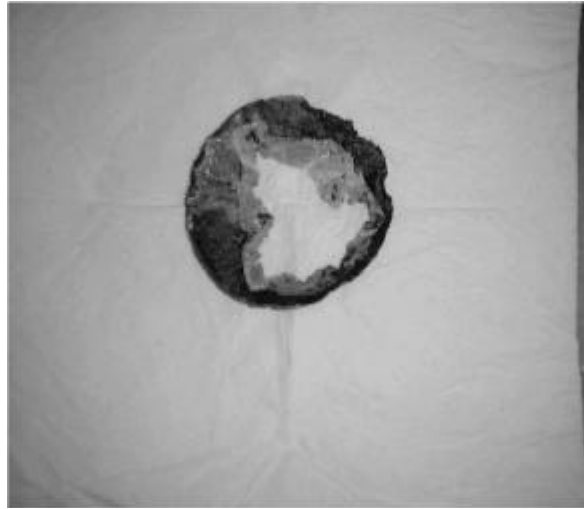


그림 6. 로냉각 잉곳 표면분말 시료에 대한 EDX 시험 결과



그림 7. 급냉 잉곳의 공기중 방치 전 모습



용탕 위에 형성된 피막



잉곳 모습

그림 8. 급병 잉곳의 공기중 방치 후 모습

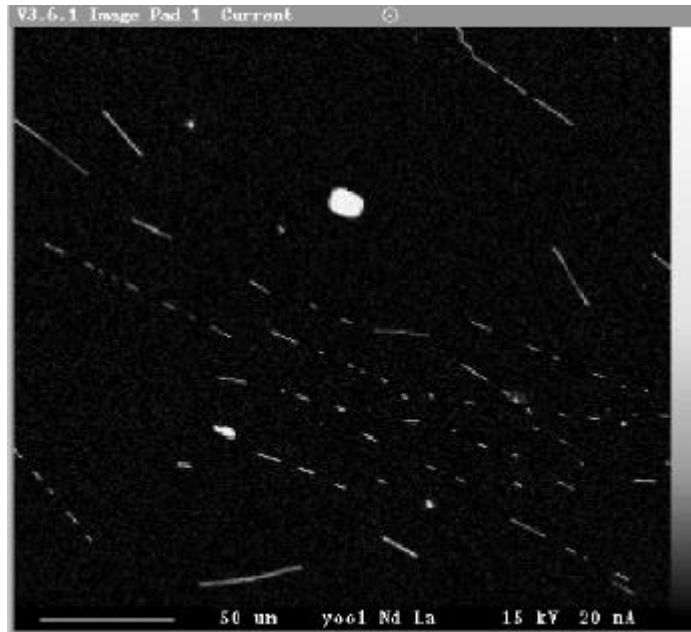


그림 9. 로냉각 잉곳의 EPMA 니오디움 상

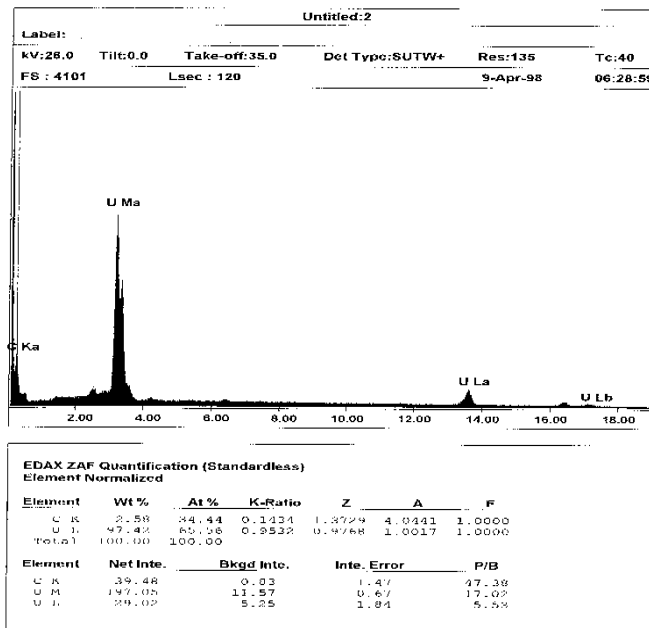


그림 10. 로냉각 잉곳의 EDX 시험결과

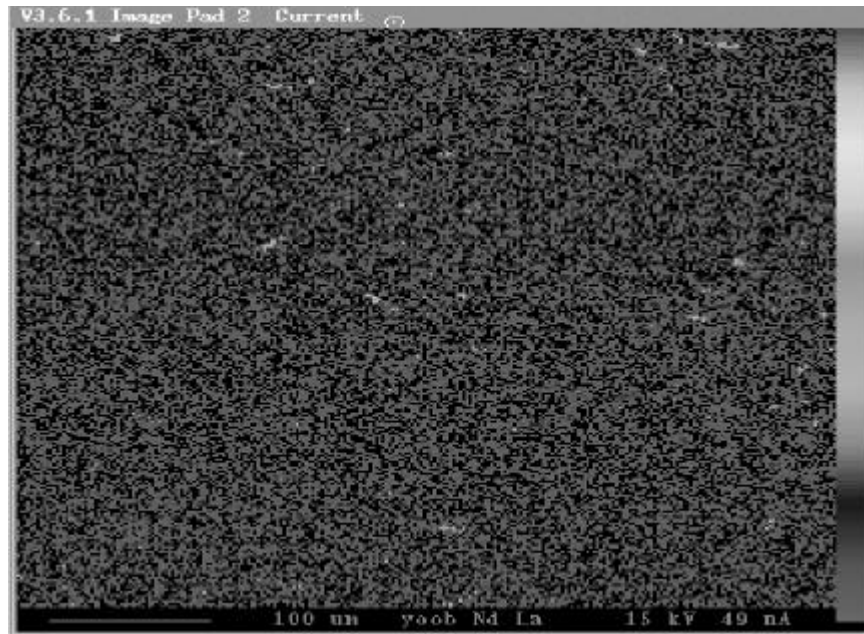


그림 11. 급냉 잉곳의 EPMA 니오디뮴 상