

’99 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

사용후핵연료 금속전환체의 장기저장 안전성 평가를 위한
U 및 U-Nd 합금의 산화속도 및 단계별 양태 연구

Oxidation Kinetics and Sequences of U and U-Nd Alloy for
Evaluation of Long-term Storage Safety on Metallized Spent Fuel

주준식, 유길성, 신영준

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

사용후핵연료의 차세대관리 공정개발을 통해 생산된 실제 금속전환체에 대한 장기저장 안전성 확보를 위해 금속우라늄 및 모의 금속전환체, 즉 우라늄-0.1 니오디움 합금에 대한 산화속도 및 단계별 산화양태 시험을 수행하였다. 산화속도 시험은 150~340 °C 온도구간의 순수 산소분위기에서 수행하였으며, 각 시편에 대한 산화율과 활성화에너지를 구하였다. 또한 모의 금속전환체에 대한 단계별 산화양태를 확인하기 위하여 193 °C 온도에서 단계별 산화시간에 대한 XRD 및 거시관찰 시험을 수행하였다.

Abstract

For the long-term storage safety of the metallized spent fuels, which will be produced from an advanced spent fuel management process, developing in KAERI, metal uranium(U) and simulated metallized spent fuel(U-0.1Nd) are oxidized under pure oxygen environment at 150~340 °C. From the experimental results, the oxidation rates and activation energies for both of two metals are obtained and compared. And the XRD and Macroscopic examinations are also performed to observe the sequential oxidation phenomena of the simulated metallized spent fuel at 193 °C.

1. 서론

사용후핵연료의 차세대관리공정 개발을 통해 사용후핵연료로부터 전환된 금속전환체는 금속 핵물질 및 잔존 금속전환 핵분열생성물과의 혼합체이다. 이러한 금속전환체는 그 구성 성분의 거의 대부분이 금속 우라늄인 관계로 관리 안전성을 위한 여러 요소들 중에서도 특히 산화 안정성의 확보는 매우 중요하다. 금속 우라늄의 경우 상온의 공기중에 노출되면 그 표면이 며칠 사이에 산화되어 표면에 얇은 검은 색의 산화막을 형성한다. 또한 공기분위기와 같은 산화 분위기에서 금속 우라늄 분말의 온도가 상승하면, 산화율이 급속히 증가하여 약 400 °C 온도에서는 순간적인 연소가 일어나며, 이 때 다량의 산화열을 발생시키기도 한다. 이러한 산화열은 우라늄을 보관하는 어떤 금속용기도 용융시킬 정도의 높은 온도를 발생하며, 따라서 이러한 연소의 방지는 전환체의 관리 안전성을 위해서는 필히 확보되어야 한다. 이를 위해서는 먼저 금속전환체의 정확한 열적 산화거동을 알아야 하며, 여러 가지 분위기 및 온도에서의 산화속도가 규명되어야 한다. 그러나 지금까지 수행된 금속 우라늄에 대한 산화 연구들은[1-5] 주로 수분이 함유된 상태에서 수분과 우라늄과의 반응에 그 연구방향이 집중되었다.

사용후핵연료로부터 금속전환된 전환체에 대한 산화거동 실험은 이와 같은 금속우라늄의 산화거동과 병행하여 좀더 실제 금속전환체에 가까운 모의 금속 전환체에 대한 산화거동을 연구하므로써, 앞으로 수행될 실제 금속전환체에 대한 산화거동을 현 단계에서 예측할 수 있고, 또한 실제 금속전환체의 핵분열 원소 함유에 따른 산화특성을 정확히 분별할 수 있어, 실제 금속전환체의 산화억제 및 그 안전성 연구에 크게 기여할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구는 금속전환체의 산화 안정성 확보를 위해, 금속 우라늄 뿐만 아니라, 금속우라늄에 핵분열생성물 중 하나인 니오디움을 넣은 모의 금속전환체에 대한 산화속도 결정 및 단계별 산화양태 관찰에 그 목표를 두었다.

2. 시험 방법

산화시험은 로냉각 방식의 금속 우라늄과 로냉각 및 급냉방식의 우라늄-0.1 니오디움 합금 등, 세 종류의 잉곳으로부터 채취하였으며, 산화 및 산화시 무게이득에 대한 특성 시험은 그림 1에서 보는 바와 같이 TA Instrument 사의 TA-2050 TGA를 사용하여 수행하였다. TGA의 분위기 공급은 정밀 Gas Flow Meter로 구성된 별도의 Gas Flow System(그림 2)을 사용하였으며, 사용한 기체는 순도 99.999 %인 순수 산소기체를 사용하여 다른 불순물에 의한 실험변수를 최대한 줄였다. 시험 제작은 앞서 제작된 세 종류의 잉곳 중간 부위를 원형 디스크 형태로 절단한 뒤, 이 디스크의 중간 부위를 다시 다이아몬드 정밀 절단기로 절단하여 약 50~100 mg

무게를 가지도록 하였다. 가능한한 부피에 대한 표면적의 비를 일정하게 하기 위하여 같은 모양의 시편과 같은 무게의 시편을 제작하도록 노력하였다.

산화 무게이득에 의한 산화속도 결정 실험과는 별도로 우라늄-0.1 니오디움 합금에 대한 단계별 산화양태를 확인하기 위하여, 앞에서와 같은 급냉시편을 사용하여 일정 시간별로 산화시험을 수행한 뒤 각 시편을 분말화하여 XRD 시험을 수행하였다. 또한 비교적 큰 시료를 사용하여 단계별 산화시 산화에 의한 표면 산화 양태를 면밀히 관찰하였다.

3. 시험결과 및 토의

3.1 산화속도 및 활성화에너지

3.1.1 로냉각 시편

로냉각 금속 우라늄 시편들에 대한 산화거동 연구를 위하여 감손우라늄을 산소분위기 150~340 °C의 온도조건에서 산화실험을 수행하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 보듯이 시편의 온도가 올라 갈수록 산화율이 상승하는 것을 알 수 있고 포화무게 이득값도 이론적인 포화무게 이득치인 약 16~18 wt% 근방에서 산화가 끝나는 것을 알 수 있었다. 금속우라늄에 대한 산화 이득곡선에 대해 약 7 wt%까지는 선형인 것으로 가정하여 역온도에 대한 Arrhenius plot을 구하면 그림 4와 같이 나타나며, 이 plot으로부터 다음과 같은 산화율 및 활성화에너지를 구하였다.

$$\text{산화율}(k) = 2.16 \times 10^6 \exp(-14,200/RT) \text{ [wt\%/h]}$$

$$\text{활성화에너지}(A.E) = 14.20 \text{ [kcal/mol]}$$

그림 5는 우라늄-0.1 니오디움 시편들의 250, 280 및 300 °C 온도 영역에서의 산화시험 결과로서, 온도가 올라 갈수록 산화율이 급격히 상승하는 것을 볼 수 있다. 250 °C의 경우 약 55시간의 산화동안 거의 포화무게 이득점에 도달한 반면, 280 °C의 경우 약 30시간의 산화시간 후 포화무게 이득점에 도달한 것으로 나타났다. 300 °C의 경우 이 보다 훨씬 짧은 10시간 정도의 산화시간 후 포화되었다. 포화무게 이득값도 250 °C의 경우 약 17 wt% 정도였으나, 280 및 300 °C의 온도에서는 약 18 wt%인 것으로 나타났다.

3.1.2 급냉 시편의 산화속도

급냉 시편에 대한 우라늄-0.1 니오디움 시편의 산화시험도 로냉각 시편들과 마찬가지로 방법으로 수행되었다. 그림 6은 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 및 193 °C 그리고 사고시 더 높은 온도로의 환경변화 가능성에 대비해 210, 230 및 250 °C

온도와 같은 고온에서도 수행하였다. 그림에서 보듯이 우라늄-0.1 니오디움 합금은 183 및 193 °C에서는 거의 선형적인 무게증가 현상을 보여주고 있으나, 210, 230 및 250 °C에서는 포물선형의 무게증가 곡선을 나타내었다. 120 시간의 산화시 193 °C에서는 약 6 wt%의 무게증가가 일어났으나, 250 °C에서는 약 17.8 wt%의 무게증가가 일어나 같은 산화시간에 약 3배 정도의 무게증가가 더 일어난 것으로 나타났다. 250 °C의 경우 산화시작 후 약 70시간까지는 급격한 무게증가가 일어났으나, 이후 매우 완만한 산화증가를 보여주었다. 그림 7은 이러한 급변 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.

$$\text{산화율}(k) = 2.92 \times 10^7 \exp(-18,641/RT) \text{ [wt\%/h]}$$

$$\text{활성화에너지}(A.E) = 18,64 \text{ [kcal/mol]}$$

3.1.3 산화율 및 활성화에너지 비교

각 시편의 산화시험 결과로부터 구해진 산화율 및 활성화에너지는 다음 표 1과 같으며, 이 표에서 나타난 산화율 식을 이용하여 구해진 몇몇 온도에서의 산화율은 표 2와 같다. 이 표에서 보듯이 150 °C 온도의 경우 우라늄이 우라늄-0.1 니오디움 시편보다 약 1.45배 빠른 산화율을 나타내었으며, 200 °C 온도에서는 반대로 우라늄-0.1 니오디움이 금속우라늄 시편보다 약 1.2배 빠른 산화율을 나타내었다.

250 °C 온도에서도 역시 우라늄-0.1 니오디움이 금속우라늄 보다 1.88배 더 빠른 산화율을 나타내었다. 이러한 결과는 비교적 낮은 온도에서는 금속 우라늄이 더 빠른 산화율을 보이며 약 200 °C 이상의 비교적 높은 온도에서는 니오디움 첨가 시편이 더 빠른 산화율을 보임을 의미한다. 니오디움의 경우 산화경향이 우라늄 보다 더 빠르며, 이러한 니오디움의 미량 첨가가 금속전환체내의 산소포텐셜에 영향을 주어, 비교적 높은 온도에서 우라늄의 산화를 촉진 시킨다고 생각할 수 있다. 또한 니오디움의 첨가외에도 금속우라늄 시편과 우라늄-0.1 니오디움 시편은 제작이력의 차이에 의한 산화율의 차이로도 볼 수 있으며, 이에 대한 확인은 앞으로의 연구에서 수행되어야 할 것이다. 비교적 낮은 온도(150 °C)에서의 금속우라늄의 더 빠른 산화율은 위와는 상반되는 결과로 니오디움에 의한 다른 영향으로도 볼 수 있으며, 또한 이러한 온도영역에서의 제작이력 차이가 니오디움 첨가에 의한 영향보다도 더 크게 작용한 현상일 수도 있다. 명확한 해석을 위해서는 더 많은 연구가 수행되어야 할 것이다.

본 연구에서 나온 결과들과 이미 수행된 타 연구자들의 결과들[1~5]의 활성화에너지를 비교하면 다음 표 3과 같다. 표에서 보듯이 우라늄에 대한 활성화에너지

는 본 연구에서 나온 14.20 kcal/mol이 타 연구자들의 결과, 즉 16.00~22.50 kcal/mol 보다는 낮은 결과를 보여주었으며, 이러한 차이는 시편의 제작이력 및 순도의 차이등에 기인한 것으로 볼 수 있다. 또한 급냉 우라늄-0.1 니오디움 시편의 경우 18.60 kcal/mol로서 니오디움의 첨가로 인한 증가값이 다른 연구자들의 결과의 평균치에 가까운 활성화에너지를 보여주는 것으로 나타났다.

3.2 단계별 산화시험

3.2.1 급냉 시편의 단계별 산화 XRD 분석

금속전환체의 저장 안전성 분석은 산화 안정성과 궁극적으로 이에 따른 부피 변화에 의한 2차적인 사고 가능성 여부에 그 초점이 맞추어져야 한다. 이러한 산화에 의한 부피 변화는 전환체가 각 온도에서 산화가 진행될 때 어떠한 금속학적 상을 가지는지에 대한 정확한 기구학적 연구를 통해서만 가능하다. 따라서 사용후핵연료 금속저장체 열해석 연구수행결과 나온 전환체 저장시 캐니스터의 중심 최고 예상온도인 183 및 193 °C의 온도중 193 °C인 사각형 캐니스터에 대한 결과온도에서 단계별 산화기구를 알아보았다.

시험을 위해 7개의 시편을 193 °C의 온도에서 단계별로 산화시킨 후 각 단계별 취출시료를 XRD를 사용하여 분석하여 각 산화시간별 형성된 상을 측정하였다.

그림 8~11는 각 산화단계별로 나온 XRD 시험결과들을 보여준다. 비교적 저온의 산화로 인해 각 산화시간 단계 XRD 결과는 모든 시료가 일정량의 UO_2 상을 가지고 있는 것을 보여주었으며, 288 시간의 산화 후에도 UO_2 상 이외의 다른 상은 형성되지 않은 것으로 나타났다. 또한 더 이상의 산화기간 및 고온산화에 의해 나타나는 U_3O_8 , U_4O_9 및 U_5O_8 등의 상은 나타나지 않았다.

3.2.2 급냉 시편의 단계별 산화양태

급냉시편에 대한 193 °C 온도에서의 공기중 산화시 각 산화시간별 산화양상을 관찰하기 위해 비교적 큰 시편들을 사용하여 단계별 산화후 그 시편의 표면을 관찰하였다. 그림 12에서 보듯이 산화시편은 약 10 mm 반경의 두께 3 mm의 1/4 원형 디스크를 사용하였다. 산화전 시편의 상태는 공기중 실온 상태에서 자연 산화된 검은색의 표면을 가지고 있었다. 산화시간 간격은 48시간으로 하였으며, 각 산화 단계 후 가능한 한 시편의 움직임이 없게 전기로로부터 시편을 조심스럽게 운반하여 폴라로이드 카메라를 사용하여 사진 촬영을 하였으며, 산화양상도 관찰하였다. 급냉시편의 전체적인 산화양상은 산화가 표면으로부터 진행되면서, 판상형의 얇은 산화막이 표면으로부터 분리되어 떨어지며, 넓은 윗면 뿐만 아니라 시편의 측면도 동시에 같은 양상으로 산화가 진행됨을 알 수 있었다. 산화되어 부스러진 산화막의 양은 시간에 대해 거의 일정한 것으로 관찰되었으며, 이것은 앞서 이 온도에서의 TGA

시험에서 산화량이 시간에 대해 거의 선형으로 진행됨을 관찰한 것과 일치한다.

4. 결 론

금속 우라늄 및 모의 금속전환체의 산화거동시험을 수행하여 다음과 같은 몇가지 결론을 도출하였다.

· 금속 우라늄 시편에 대한 150~340 °C 온도범위 산화시험 결과 산화율 및 활성화에너지는 다음과 같이 나타났다.

$$\text{산화율}(k) = 2.16 \times 10^6 \exp(-14,200/RT) \text{ [wt\%/h]}$$

$$\text{활성화에너지}(A.E) = 14.20 \text{ [kcal/mol]}$$

· 우라늄-0.1 니오디움 급냉시편에 대한 183~250 °C 온도범위 산화시험결과 산화율 및 활성화에너지는 다음과 같이 나타났다.

$$\text{산화율}(k) = 2.92 \times 10^7 \exp(-18,641/RT) \text{ [wt\%/h]}$$

$$\text{활성화에너지}(A.E) = 18.64 \text{ [kcal/mol]}$$

· 급냉 우라늄-0.1 니오디움 합금이 193 °C에서 산화될 때 약 288시간의 산화후에도 UO₂ 상 이외의 다른 상은 형성되지 않은 것으로 나타났다. 또한 산화가 진행되는 동안 표면층의 지속적인 막분리 현상으로 산화가 진행됨을 관찰할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] J. Loria, "Oxidation of Metallic Uranium", HW-61493 (1959)
- [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).

표 1. 각 시편에 대한 산화율 및 활성화에너지

시 편	온도 구간	산화율 [wt%/h]	활성화에너지 [kcal/mol]
로냉각 금속우라늄	150 ~ 340 °C	$2.16 \times 10^7 \exp(-14,200/RT)$	14.20
급냉 우라늄-0.1니오디움	183 ~ 250 °C	$2.92 \times 10^7 \exp(-18,641/RT)$	18.64

표 2. 각 온도별 산화율

온도	산화율 [wt%/h]		산화율 비 (우라늄:우라늄-0.1 니오디움)
	우라늄	우라늄-0.1니오 디움	
150 °C	0.0099	0.0068	1:0.69
200 °C	0.0593	0.0711	1:1.20
250 °C	0.2513	0.4733	1:1.88

표 3. 연구자 별 활성화에너지

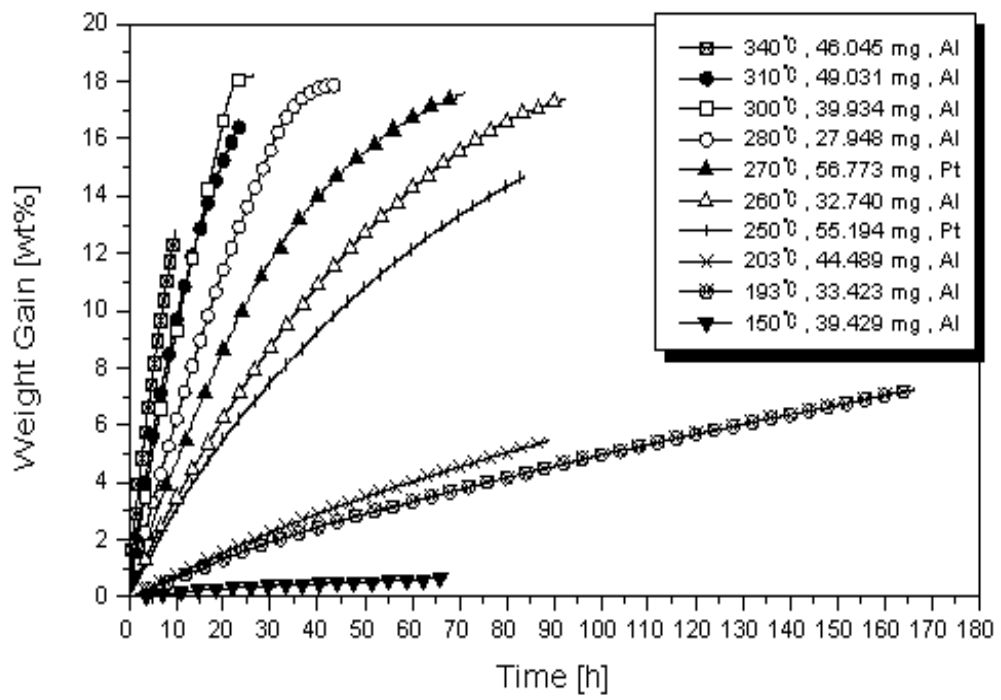
연구자	시편	온도(°C)	활성화에너지 [kcal/mol]
McGillivray	U	40~350	16.0
Bennett	U	50~100	18.5
"	U	100~300	20.2
Hitchie	U	40~300	18.3
Baker	U	98.5~200	22.5
This work	U	150~340	14.2
This Work	U-0.1Nd	183~250	18.6



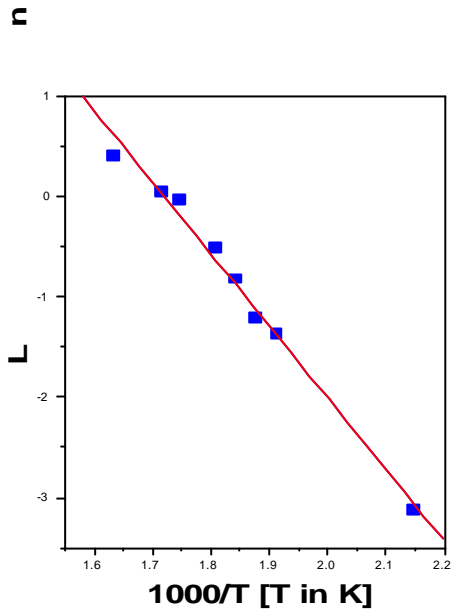
1. (TA TA-2050).



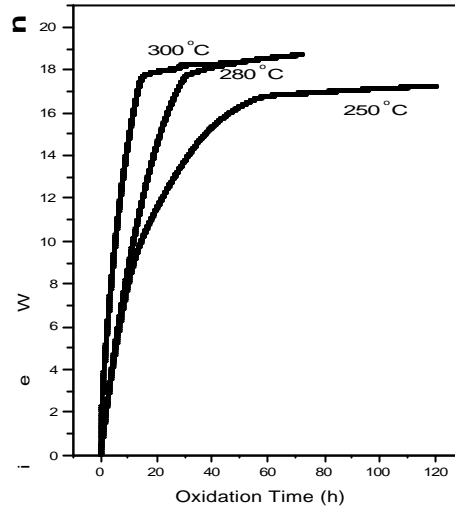
2. TGA



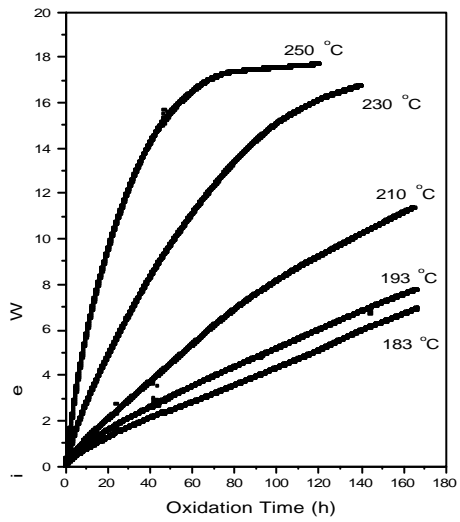
3. U



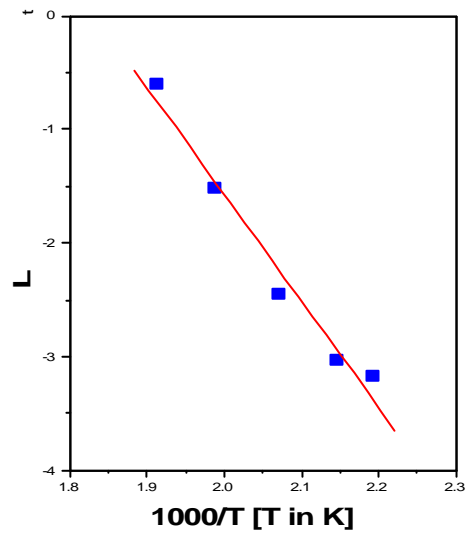
4. U ArrheniusPlot.



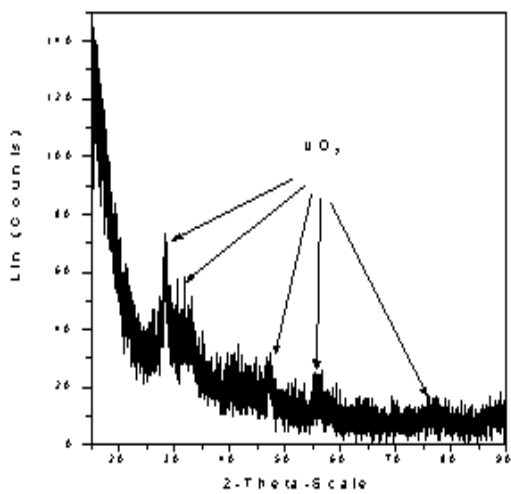
5. U-0.1Nd



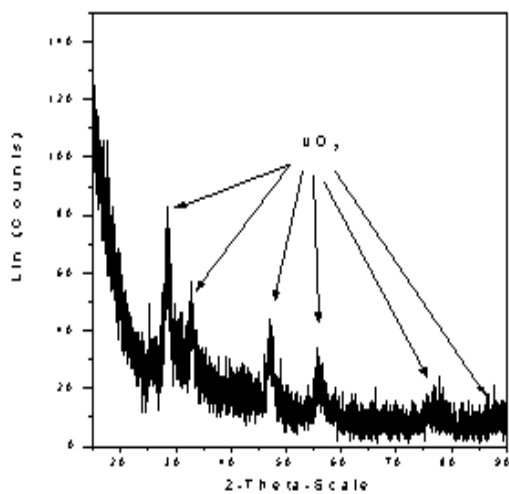
6. U-0.1Nd



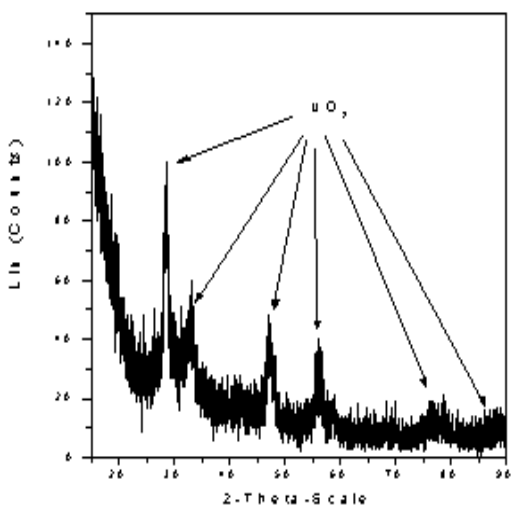
7. U-0.1Nd ArrheniusPlot.



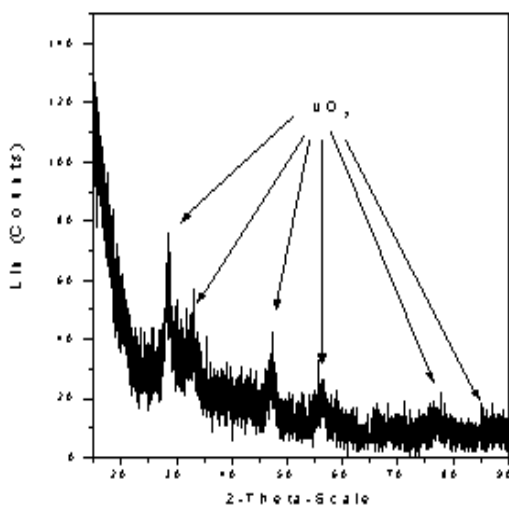
8. U-0.1Nd
0 (XRD : 193 °C).



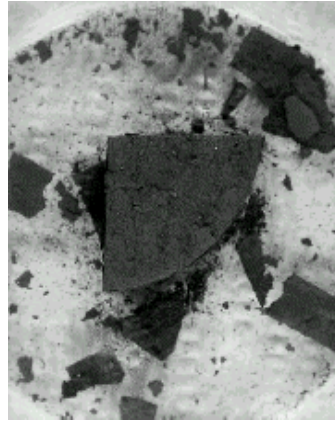
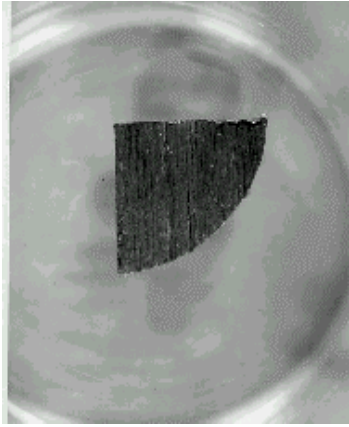
9. U-0.1Nd
96 (XRD : 193 °C).



10. U-0.1Nd
192 (XRD : 193 °C).

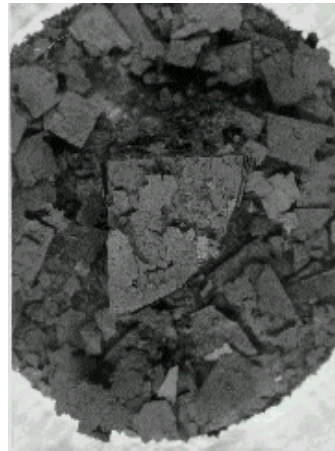
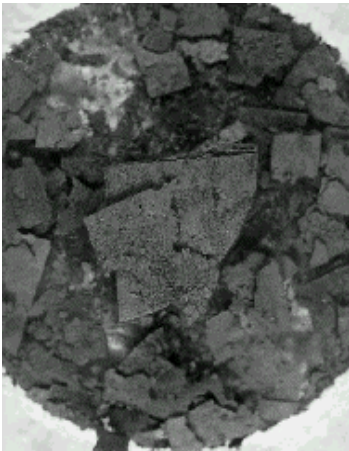


11. U-0.1Nd
288 (XRD : 193 °C).



48

96



144

192

336

12. U-0.1Nd

193 °C