

자연발화 가능한 우라늄 금속의 안정화 연구동향

지철구*·배상오*·김정도*

Abstract

순수한 우라늄 금속은 칩이나 분말로 존재할 경우 반응면적이 넓어 자연 발화할 정도의 산화력을 지니며 산화열이 높기 때문에 운반 및 처리시 화재의 위험성이 있다. 따라서 이들을 장기보관하거나 영구처분시 안정한 형태의 전환이 우선되어야 한다. 외국의 경우 감손우라늄 폐기물을 자연에서 가장 안전한 상태인 산화우라늄의 형태로 산화 처리 후 영구처분하고 있으며, 이를 위하여 우라늄 칩의 산화거동에 관한 연구가 수행되었다. 우라늄 칩을 안전하게 보관하려면 불활성 분위기를 형성해 주든가 또는 우라늄 칩의 표면에 부동태층을 형성시켜야 한다. 또는 우라늄 칩을 광유속에 넣어 공기나 물이 우라늄 칩에 접촉되지 않는 방법으로 보관하는 것이 바람직하다.

Keywords: 우라늄 금속, 자연발화, 안정화

1. 서론

감손 우라늄(depleted uranium, DU) 금속은 금속핵연료 개발에서 모의재료로 사용되고 있고, 밀도가 높은 물리적 특성을 갖고 있어 높은 운동 에너지를 필요로 하는 관통자 및 비행기 평형추에 사용되며, 특히 단위부피 당 방사선 차폐효과가 크기 때문에 차폐 재료로 사용되고 있다.

국내에서도 상기의 용도로 연구개발을 수행하는데 수 톤의 감손 우라늄 금속이 사용된 바 있다. 감손 우라늄 금속은 UF₄를 환원하여 제조된 derby를 절단하여 용융 합금하여 ingot를 만들어 기계 또는 소성가공 등의 공정 등을 수행하는데 이 과정에서 우라늄금속 부스러기(chip)가 발생한다.

* 한국원자력연구원

우라늄 금속은 산소와의 반응성이 커서 입자가 작아 비표면적이 크면 자연발화가 일어날 수 있는데 공기 중에서 발화된다고 알려져 있다. 물이나 수증기를 접촉하면 상호 반응하여 발화성이 강한 우라늄수소화합물이 형성되어 더욱 발화 위험성이 커지게 되는데 발생되어진 우라늄 금속 부스러기는 저장 중에도 자연 발화되는 사건 들이 다양하게 빈번히 발생되었다. 최근에는 2005년도에 국내의 연구로 핵연료 제조 시설에서 감손 우라늄 피 절단시 발생하는 우라늄 금속 부스러기에서 자연 발화되는 사례가 있었다.

따라서 자연발화 가능한 우라늄 금속의 장기보관 방법이나 영구처분시 안정한 형태의 전환에 대한 연구동향 조사가 필요하다.

2. 우라늄 금속의 안정화 연구 동향

금속우라늄의 산화거동에 영향을 미치는 인자는 주로 온도, 습도, 산소의 분압, 시편의 부피와 무게의 비, 중성자에 의한 조사정도, 시편의 연마방법, 불순물 등 이다. 이 중에서 온도의 영향이 가장 큰 것으로 발표되어 있으며 습도와 산소의 분압은 범위에 따라 작용하는 영향이 다르게 나타난다.

산화속도는 주로 시간과 산화에 따른 무게증가와와의 관계로 설명되며 온도 범위에 따라 선형, 2차, 3차 및 지수함수의 관계를 나타내며 때로는 이들 관계의 조합으로 나타나는 경우도 있다.

Loriers[1]는 열천칭(thermobalance)을 이용하여 공기중에서 우라늄의 산화거동에 관한 연구를 수행하였다. 150 °C 이하에서는 산화율의 경시변화가 포물선 형태를 나타내며, 우라늄 표면에는 UO₂의 산화막이 형성되었다. 150~250 °C에서는 산화율이 선형적으로 나타났으며, 시편은 쉽게 부스러지며 이것이 U₃O₈이라고 보고하고 있다.

Leibowitz[2,3]는 광학현미경을 이용하여 우라늄 표면의 산화막에 대한 연구와 125-250 °C에서의 산화속도에 관한 연구를 수행하였다.

그는 이 실험에서 산화속도가 증가하기 시작하는 시점과 표면에서 산화점들이 성장하기 시작하는 시점이 일치하며 대부분의 산화점은 표면의 흠집부에서 발생한다고 보고되었다.

거의 모든 경우 일정한 두께의 산화막이 형성되어 성장한다고 가정하지만 금속현미경 관찰 결과 그렇지 않았다고 보고되었다. 또한 시편을 기계적으로 연마했을 때와 전기적으로 연마했을 때를 비교하였으며 초기에는 전기적으로 연마한 시편의 산화속도가 늦지만 어느 정도 시간이 흐른 후에는 표면처리에 크게 영향을 받지 않는다고 보고하였다.

표면에서 산화가 먼저 일어나며 금속내부의 산화는 확산에 의해 산소가 침투되어 산화가 진행되며 산화 속도는 다음과 같다고 발표했다. 즉,

$$v_1 = 1.48 \times 10^4 P^{1/n} e^{-E/RT}$$

여기서, v_1 는 산화속도, E 는 활성화에너지, P 는 산소의 분압, n 은 상수, T 는 온도를 나타낸다.

Baker 등[4]은 300 °C에서 625 °C사이의 온도에서 우라늄의 산화거동에 대한 연구에서 우라늄이 산화되면서 발생하는 열에 의한 온도상승을 막기위해 방열판(heat sink)를 설치하여 실험을 수행하였으며 온도에 따라 다음과 같이 다른 산화속도를 나타낸다고 보고 되었다. 즉,

$$w^{4/5} = 1.0 \times 10^5 t \times e^{-16800/RT} \quad (300 \text{ }^\circ\text{C} < T < 450 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$w = 0.84t \quad (T = 450 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$w = 1.8 \times 10^4 t \times e^{-14300/RT} \quad (T > 450 \text{ }^\circ\text{C})$$

여기서 w 는 산화에 의한 무게증가, t 는 시간, R 은 기체상수, T 는 온도를 나타낸다. 또한 이들은 400 °C이하의 온도에서 산화후 시편의 표면이 얇은 층을 형성하여 판 형태로 떨어지며 625 °C이상의 고온에서 산화된 시편은 고온 가루로 떨어진다고 보고되었다.

Bennett 등[5,6,7]은 조사된 우라늄의 산화거동에 대해 연구하였으며[5], 특히 산화거동에 미치는 수증기의 영향에 대해서도 연구하였다[6]. 산화거동에 미치는 여러 인자들 중 온도가 가장 큰 영향을 미치며, 50 °C와 300 °C에서 산화를 시켰을 경우 산화속도가 약 10^6 이상 증가되었다고 보고되었다.

수증기의 영향은 100~200 °C의 온도범위에서는 약 7.5배까지 증가시켰으나 50 °C, 75 °C, 및 300 °C의 온도에서는 별 영향이 없었다고 보고되었다.

중성자 조사 (5,600 MW d/t 까지)는 주로 팽윤(swelling)의 크기(17~21 %)에 영향을 미치며 산화속도를 4~90배 까지 증가시켰으며 메카니즘은 산화과정중에 우라늄의 붕괴를 포함한다고 발표했다. 또한 그들은 대기압에서 348-765 K온도범위의 공기에서 우라늄의 산화거동에 대해서 연구하였다.

특히, 5,600-9,100 MW d/t의 중성자조사에 의한 팽윤(swelling)의 역할과 공기에 2.5×10^{-4} ppm 수증기의 첨가효과에 대해서 중점을 두었다.

우라늄의 팽윤현상이 진행됨에 따라 산화속도가 증가하였으며 이 효과는 주로 산화과정중에 우라늄 표면의 붕괴로 인해 반응 표면적의 증가로 인한 현상이며, 건조공기와 423 °C이상의 습공기에서 산화온도와는 무관하다고 보고되었다.

그러나 423 °C이하의 온도에서 수증기의 첨가는 반응속도를 증가시켰는데, 우라늄 수소화합물의 일시적인 생성에 의한 것으로 추정했다. 수증기의 영향은 조사된 우라늄의 팽윤의 진행과 함께 증가하였으며, 조사되지 않은 우라늄의 산화속도에 미치는 영향보다 더 크다고 보고하였다.

Al의 농도가 우라늄의 산화에 미치는 영향에 관한 연구[7]를 위해 1270-1550 ppm의 Al을 포함하는 우라늄에 대해서 건공기 및 습공기 분위기의 100 °C와 200 °C에서

산화실험을 수행하였으며 이 농도범위에서 Al 은 우라늄의 산화에 아무런 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으며 단지 수증기의 농도가 산화속도를 증가시키는 것으로 보고하고 있다.

Colmenares 등[8]은 수증기의 영향, 온도의 영향, 우라늄 중에 존재하는 불순물의 영향 등을 조사하기 위하여 수증기압이 0.13 kPa 까지의 범위, 산소의 압이 1 ppm에서 63.73 kPa까지의 범위 및 온도는 상대적으로 낮은 60-180 °C의 범위에서 산화 실험을 수행하였다. 이들은 다음과 같은 산화속도식을 제안하였다. 즉

$$\Delta W/A = kt^n + C$$

여기서 $\Delta W/A$ 는 단위면적당 무게증가, t 는 시간, k 는 반응속도 상수, n 과 c 는 상수를 나타낸다. 일정한 수증기압 하에서 산화속도는 선형율법칙을 따르며 식 (5)에서 $n = 1$, $C = 0$ 이며 일정한 온도에서 반응속도상수는 $k = aP^{1/n}$ 의 식으로 표현될 수 있으며 수증기압이 6.6 Pa에서 14.45 kPa의 범위에서 $n = 2.1$, $a = 0.555 \text{ mg/cm}^2$ 이라고 발표하고 있다.

산소분압이 1.01 Pa이하일 때는 분압의 감소에 따라 산화속도는 극적으로 감소하나 10.01 Pa이상의 분압에서는 산화속도에 크게 영향을 미치지 않는다고 발표하고 있다. 우라늄 산화시 활성화 에너지는 산화조건에 따라 다르나 약 70.97 ± 2.41 에서 $98.07 \pm 7.97 \text{ kJ/mol}$ 의 범위였다고 발표하고 있다.

Ritchie[9]는 우라늄-산소(그리고 건조공기), 우라늄-수증기 그리고 우라늄-산소-수증기 반응에 대한 반응속도식을 구하여, 다음과 같은 선형적인 반응속도식을 제시하였다.

우라늄-건조공기반응:

$$\Delta W/A = 6.9 \times 10^8 \exp(-18,300/RT) \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h} (40 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 300)$$

우라늄-수증기 반응(100 % RH):

$$\Delta W/A = 3.2 \times 10^8 \exp(-13,800/RT) \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h} (20 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 100)$$

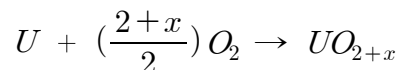
우라늄-산소-수증기 반응(100 % RH):

$$\Delta W/A = 4.6 \times 10^9 \exp(-17,800/RT) \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h} (25 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 100)$$

우라늄-산소-수증기 반응(2-90 % RH):

$$\Delta W/A = 4.8 \times 10^{13} \exp(-25,000/RT) \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h} (40 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 130)$$

또한 그는 산소와 우라늄의 반응식을 다음과 같이 제시했다. 즉



위와 같은 반응으로 200 °C까지의 낮은 온도에서는 $X=0.2-0.4$ 의 범위의 (hyperstoichiometric) 이산화우라늄이 형성되며 275 °C 이상의 온도에서는 U_3O_8 이 형성된다고 발표했다. 수증기와 반응은 다음과 같으며 역시 $X=0.0-0.1$ 의 범위인 과당량 이산화우라늄이 형성된다고 밝혔다.



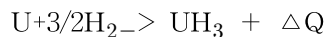
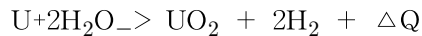
일반적으로 그 동안 발생한 우라늄 칩의 크기가 클 경우 우라늄 금속은 상온에서 불이 붙지 않는다[12].

그러나 우라늄 칩은 그들의 큰 비표면적 때문에 발화되기가 쉽다. 대략 10 um의 크기의 우라늄 금속 분말은 100 °C 미만에서 점화될 수 있다[13].

우라늄 금속면의 산화에서 우라늄 산화를 형성하고, 그 다음 피막을 통하여 산소의 침투가 계속 진행하여 산화율은 온도에 따라 지속적으로 증가하며 산소의 투과도에 의해 실제로 제어된다.

산화층이 두꺼워지든지, 또는 온도가 비교적 높아 질 때, 산화층은 건전하지 않고 취약 부분으로 부터 박리되며 반응 비율은 박리 되는 정도에 따라 변동한다.

일반적으로 온도가 625 °C를 넘어서, 온도가 증가함에 따라 산화 조각층이 박리 되면서 산화속도가 증가 된다[14]. 우라늄 금속이 보통의 공기에서 100 %상대 습도에 저장될 때, 부식도가 건조한 공기의 90 %이하 상대 습도의 공기에서의 부식속도가 십여배 증가한다고 보고되고 있다[15]. 우라늄 수소화합물이 형성되는 반응식은 다음과 같다[16].



비표면적이 큰 우라늄 금속을 흔히 증유 또는 윤활유에 침적하여 장기 보관하거나 영구 처분 또는 회수하기 위해서 기름 성분 제거 작업을 하여나 하나 어려움이 있어 우라늄 금속부스러기를 물에 넣어 보관하기도 하는데 미국 Oak Ridge Y-12 연구소 [17]와 한국원자력(연)에서 이러한 방법을 적용하고 있다.

3. 결론

순수한 우라늄 금속은 칩이나 분말로 존재할 경우 반응면적이 넓어 자연발화(pyrophoric) 할 정도의 산화력을 지니며 산화열이 높기 때문에 운반 및 처리시 화재의 위험성이 있다. 따라서 이들을 장기보관하거나 영구처분시 안정한 형태의 전환이 우선되어야 한다.

외국의 경우 우라늄 금속을 자연에서 가장 안전한 상태인 산화우라늄의 형태로 산화 처리 후 영구처분하고 있으며, 이를 위하여 우라늄 칩의 산화거동에 관한 연구를 수행하였다.

우라늄 칩을 안전하게 장기 보관하려면 불활성 분위기를 형성해 주든가 또는 우라늄 칩의 표면에 부동태층을 형성시켜야 할 것으로 생각된다. 또는 우라늄 칩을 광유속에 넣어 공기나 물이 우라늄 칩에 접촉되지 않는 방법으로 보관해야 한다.

4. 참고 문헌

- [1] J.Loriers, "Oxidation of metallic uranium", AEC research and development report HW-61493, pp. 91-92, 1959
- [2] L.Leibowitz, J.G.Schnizlein, L.W.Mishler and R.C.Vogel, "A Microscopic study of oxide silms on uranium" Journal of Electrochemical Soc. Vol. 108, No.12 ,pp. 1153-1155, 1961
- [3] L.Leibowitz, J.G.Schnizlein, J.D.Bingle, and R.C.Vogel, "The kinetics of oxidation of uranium between 125 °C and 250 °C" Journal of Electrochemical Soc. Vol. 108, No.12, pp. 1155-1160, 1961
- [4] L. Baker, J. R. and J. D. Bingle, "The kinetics of oxidation of uranium between 300 °C and 625 °C" Journal of Nuclear Material Vol. 20 , p. 11, 1966
- [5] M. J. Bemmett, 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" Journal of Nuclear Materials, Vol. 50 pp. 2-10, 1974
- [6] M. J. Bemmett, B. L. Myatt, D. R. V. Silvester and J. E. Antill, "The oxidation behaviour of uranium in air at 50-300 °C", Journal of Nuclear Materials, Vol. 57, p221, 1975
- [7] M.J. Bemmett and B. L. Myatt, "The effect of the aluminium upon its oxidation behaviour in carbon dioxide and air", Journal of Nuclear Materials, Vol. 66, p. 37-43, 1977 [8] C. Colmenares, R. Howell, and T. McCreary, "Oxidation of uranium studied by gravimetric and positron-Annihilation techniques", Lawrence Livermore Laboratory Report Number UCRL-85549, Conf-810332-2, 1981
- [9] A. G. Ritchie, "A review of the rates of reaction of uranium with oxygen and water vapour at temperatures up to 300 °C" Journal of Nuclear Materials , Vol. 102, pp. 170-182, 1981
- [10] S. Aroson, R. B. Roof, and J.Belle, "Kinetic study of the oxidation of uranium dioxide", Journal of Chemical society, Phy. Vol .27, pp137-139, 1957
- [11] K. A. Peakall and J.E. Antill, "Oxidation of uranium dioxide in air at 350-1000 °C", Journal of Nuclear Materials, Vol. 2 , p. 914, 1960
- [12] Charles W. Solbrig et al. "Pyrophoricity of Uranium in Long-term Storage

- Environments”, Argonne National Laboratory, p. 6 ,1994
- [13] In-Hyung Moon, “Powder Metallurgy”, p.49, 1981
- [14] Kim,-Tae-Kook, “A Study on the Oxidation Behavior of Uranium”, KAERI/TR-987, Korea Atomic Energy Research Institute, pp.3-7, 1998
- [15] “Assessment of enrichment Uranium Storage Safety Issues at the Oak Ridge Y-12 Plant” Y/014/R4, Oak Ridge Y-12 Plant, 1996
- [16] “Primer on Spontaneous Heating and Pyrophoricity”, DOE Handbook, “DOE-HDBK-1081-94”, 1994, Dec.
- [17] K. T. Scott and K. T. Harrison, “Some studies of the uranium dioxide”, Journal of Nuclear Materials, Vol. 8, No. 3, pp.307-319, 1963
- [18] KAERI, “Statement of Work, Treatment and disposal of uranium and thorium chips at various department of energy sites”, Nov.8, 2001