

# 폐 피복관 부피감응을 위한 Zr-Cr계 금속폐기물고화체 합금의 특성 연구

한승엽<sup>1\*</sup>, 장선아<sup>1</sup>, 김나영<sup>1</sup>, 한아름<sup>1</sup>, 이태교<sup>1</sup>, 조인학<sup>1</sup>, 박환서<sup>1</sup>, 김종우<sup>2</sup>, 신상용<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길111

<sup>2</sup>울산대학교, 울산광역시 남구 대학로 93

\*hsy@kaeri.re.kr

## 1. 서론

사용후핵연료의 재활용을 위해 핵연료 봉을 사용 후핵연료집합체로부터 인출하여 탈피복하는 과정에서 폐 피복관이 발생한다. 폐 피복관에는 잔류 사용후핵연료, 핵분열생성물, 방사화생성물 등이 포함되어 있고 국내 분류기준으로는 중준위 폐기물, 미국 기준으로는 GTCC 폐기물로 분류되고 있다[1].

국내 개발 중인 건식 재처리 공정인 파이로 공정에서는 핵연료 물질 대비 약 25wt.% 정도의 높은 비율의 폐 피복관이 발생하며, 사용후핵연료집합체 중 핵연료 물질을 제외한 공정폐기물 중에서는 약 62wt.% 정도의 높은 비율을 차지한다[2]. 특히, 폐 피복관 폐기물은 공정 폐기물 중에서 가장 높은 부피비를 갖고 있어 안정성 및 경제성을 고려한 부피감응 기술 개발이 필수적이다.

미국에서는 1990년대 초반부터 EBR-II 핵연료 봉의 폐 피복관 처분을 위한 SS-15Zr 용융 금속 폐기물고화체 기술개발을 진행하고 있다[3]. 폐 피복관을 용융하여 합금화한 뒤, 금속고화체 형태로 폐기 처분하게 되면 이론 밀도에 거의 근접한 부피감응 효과를 얻을 수 있다. 또한 금속폐기물고화체 합금 조성 조절을 통해 재처리공정시 주로 음극 잔류물(anode sludge)에 포함되는 귀금속 원소, 우라늄 및 금속계 산화물들을 내부에 고정화 할 수 있다. 이는 폐 피복관을 방사성물질 고정화용 합금 재료로 재활용한다는 개념으로서 경제성을 고려한 폐 피복관 처분 시 큰 장점을 갖는다. 미국과 달리 국내 파이로 공정에서 발생하는 폐 피복관은 Zirlo, Zircaloy-4 등의 Zr계 합금이며, 부피감응 측면에서 고화체 합금에 Zr을 많이 포함시키는 Zr-Metal계 합금 고화체 제조기술 개발 연구가 필수적이다.

본 연구에서는 우수한 고화체능과 기계적, 화학적 안정성을 갖는 금속폐기물고화체 합금 개발을 위해 조성을 달리한 Zr-Cr 이원계 합금 금속고화체를 유도용융을 통해 제조하였으며, 미세조직과 기계적 특성 및 부식 특성을 자세히 분석하여 고찰하였다.

## 2. 본론

### 2.1 실험방법

특수 제작된 Silica 도가니에 99.9% 순도를 갖는 시료를 장입하여 Fig. 1의 진공유도용해로에 장착한 뒤, Ar 분위기 하에서 약 1400~1800°C 유도용해를 실시했다. 충분히 용해된 용융물을 구리 몰드에 부어 급냉하였고, 시편 무게 100 g 기준으로 약 3φ x 3 cm 크기의 금속고화체를 제조하였다. 제조된 시편을 가공하여 미세조직 분석, 경도시험, 인장 시험, 부식시험을 진행하였다.

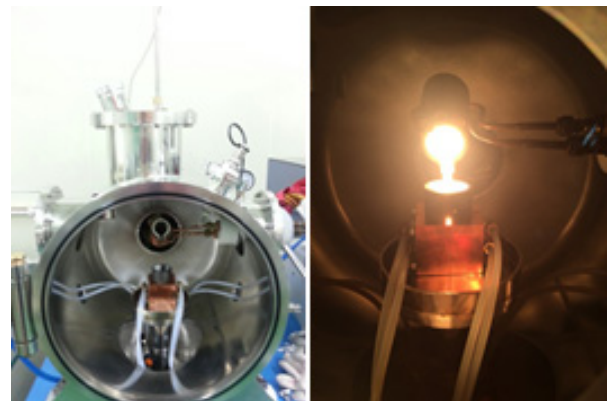


Fig. 1. (a) Vacuum induction melter and (b) pouring process.

### 2.2 실험결과 및 고찰

Zr-Cr 이원계 합금에 대해 조성을 달리하여 시편을 제조하였다. Zr-Cr 이원계 합금의 경우는 일부 시편에서 균열이 존재하였으나, Zr-17, -22, -27Cr 조성 시편에서 균일한 금속고화체가 제조되었으며, 우수한 기계적 특성을 나타냈다. 특히 Zr-17Cr 시편은 매우 높은 산화물 고정성능을 나타냈으며, 산화물들이 내부에 균일하게 분포하는 것을 확인하였다.(Fig. 2) Zr-22Cr 합금은 치밀한 공정조직을 갖고 있으며, Zr-17Cr 합금 및 Zr-27Cr 합금은 Zr 함량 변화에 따라 공정조성을 벗어나게 되어 응고 cell 조직을 나타냈다. XRD를 통한 상분을 측정 및 EPMA 조성 분포를 분석한 결과, α-Zr과 Laves phase 2상과 함께 Cr-rich

금속간화합물로 미세조직이 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. Cr 함량 증가에 따라 Laves phase 분율이 증가하는 것을 확인할 수 있으며, Zr-22Cr 합금은 Laves phase의 분율이 약 45% 정도로 높았다. 기계적 특성은 인장시험을 통한 강도 및 경도를 측정하였으며, 조성에 따라 강도는 약 90~140 MPa 정도를 나타냈고, 경도는 약 730~820 Hv로 나타났다. 다만 산화물 첨가 시에는 Zr-22Cr 부근 조성의 고화체에서도 균열이 발생하였으나, Zr-17Cr 합금 고화체에서는 균열이 관찰되지 않았다.

SS-Zr 및 Zr-Cr 합금계 고화체의 동전위분극시험을 통한 I-V 곡선 분석 결과, 부식전위는 전 시편에서 비슷하였으나 Zr-Cr 합금계 고화체의 부식 전류값이 상대적으로 낮았으며, 특히 pitting 부식 저항성이 SS-Zr 합금계 고화체에 비해 우수하였다. 분극시험을 실시한 시편 표면을 관찰한 결과 SS-Zr 합금계 시편에서는 갈색의 pitting 부식을 확인할 수 있었고, Zr-Cr 합금계 시편에서는 pitting이 일부 관찰되나 Zr-17Cr 시편의 경우 pitting이 관찰되지 않았고 이를 통해 우수한 내식성을 확인할 수 있었다.

따라서 미세조직, 고화체 안정성 및 내식성을 함께 고려하였을 때, Zr-17Cr 합금 고화체가 가장 우수함을 알 수 있었다. 미세조직 및 고화체 안정성이 우수한 원인은 상대적으로 낮은 Cr 분율로 인해 취성이 강한 금속간화합물의 분율이 비교적 낮아 고화체 인성이 증가한 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고 Laves phase를 포함하는 금속간화합물의 분율은 약 38% 정도로 Zr-22Cr 합금과 큰 차이가 없었고, 이는 Cr-rich한 금속간화합물을 상대적으로 많이 형성함으로써 고화체 내식성 또한 향상된 것으로 판단된다. 실험결과를 종합적으로 고려한 결과, 고화체 안정성 및 내식성 측면에서 Zr-17Cr 합금 고화체가 가장 우수하였고, 이와 더불어 폐피복관 재활용 효율성, NM 및 actinides 고정화 효율도 우수한 것으로 판단된다.

### 3. 결론

본 연구에서는 폐 피복관 부피감용 및 음극 잔류물 고화 처리를 위해 유도용융법을 통해 이원계 합금 금속고화체를 제조하였다. Zr-17Cr 합금을 사용하여 고화체를 제조하였을 때, 균일한 형태의 안정적인 금속고화체를 제조할 수 있었다. 특히 Zr-17Cr 합금의 경우는 우수한 내식성과 함께 산화물을 포함하고도 균열이 없는 안정적인 고화체가 형성되었으며, 내부 산화물들은 균일한 형태로 전체 시편에 고르게 분포되었다. Zr 합금으로 이루어진 피복관은 연소도에 따라 표면 산화물이 다량 존재하며, 파이로 공정에서 발생하는 음극 잔류물에도 상당한 양의 산화물이 포함된다. Zr계 합금을 사용하여 이러한 산화물들을 고정화하기 위한 연구는 전세계적으로 거의 이루어지지 않고 있으므로 본 연구를 통해 기초적인 방향을 제시하고 추후 지속적 연구 개발을 통해 한국의 건식 재처리 실정에 맞는 금속폐기물 고화체 개발에 기여할 것으로 기대된다.

### 4. 참고문헌

- [1] M. Nutt et al., "Information Basis for Developing Comprehensive Waste Management System - US-Japan Joint Nuclear Energy Action Plan Waste Management Working Group Phase I Report", FCR&D-USED-2010-000051, (2010).
- [2] 강권호, 이창화, 전민구, 이유리, 최용택, 박근일, "폐 피복관 처리기술", KAERI/TR-52885/2013 (2014).
- [3] D. P. Abraham, S. M. McDeavitt, J. Y. Park, "Microstructure and Phase Identification in Type 304 Stainless Steel-Zirconium Alloys", Metallurgical and Materials Transactions A, 27A, 2151-2159 (1996).

시편명	Zr-60Cr	Zr-40Cr	Zr-22Cr	Zr-22Cr-2CeO2	Zr-27Cr	Zr-27Cr-2CeO2	Zr-17Cr	Zr-17Cr-2CeO2
TOP								
SIDE								
균열	o	x	x	o	x	o	x	x

Fig. 2. Morphology of metallic waste form controlled by binary alloy element compositions.