

Oxidation Behavior of Simulated Metallic U-Nb Alloys in Air

모의 금속전환체 U-Nb 합금의 공기중 산화거동

Eun-Pyo Lee, June-Sik Ju, Gil-Sung You, Il-Je Cho,
Dong-Hak Kook and Ho-Dong Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duck-Jin Dong, Yuseong-gu, Daejeon

neplee@kaeri.re.kr

이은표, 주준식, 유길성, 조일제, 국동학, 김호동

한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150번지

(Received October 11, 2004 / Approved December 2, 2004)

Abstract

In order to enhance an oxidation resistance of the pure uranium metal under air condition, a small quantity of niobium(Nb) which is known to mitigate metal oxidation is added into uranium metal as an alloying element. A simulated metallic uranium alloy, U-Nb has been fabricated and then oxidized in the range of 200 to 300 °C under the environment of the pure oxygen gas. The oxidized quantity in terms of the weight gain(wt%) has been measured with the help of a thermogravimetric analyzer. The results show that the oxidation resistance of the U-Nb alloy is considerably enhanced in comparison with that of the pure uranium metal. It is revealed that the oxidation resistance of the former with the niobium content of 1, 2, 3 and 4 wt% is : 1) 1.61, 7.78, 11.76 and 20.14 times at the temperature of 200 °C ; 2) 1.45, 5.98, 10.08 and 11.15 times at 250 °C ; and 3) 1.33, 4.82, 8.87 and 6.84 times at 300 °C higher than that of the latter, respectively. Besides, it is shown that the activation energy attributable to the oxidation is 17.13~21.92 kcal/mol.

Key Words : Oxidation Kinetics, Uranium, Uranium Alloy, Spent Nuclear Fuel, Oxidation Resistance

요약

사용후핵연료 금속전환체의 저장 안정성을 높이기 위해 금속전환체의 주성분인 금속우라늄과 산화안정화물질로 알려져 있는 Nb를 첨가하여 모의 금속전환체 합금을 제작하였다. 모의 금속전환체 합금을 200~300 °C 온도구간에서 순수 산소분위기로 산화시험을 수행하고 무게증가(wt%)를 열중량분석기(TGA)로 측정하였다. 산화 실험결과 U-Nb 모의 금속전환체는 순수 금속우라늄에 비하여 상당한 산화 저항성을 가졌다. U-Nb 합금의 경우 Nb의 함량 1, 2, 3, 4 wt%에 따라 각각 온도가 200 °C 일

경우에는 1.61, 7.78, 11.76, 20.14배, 250 ℃에서 1.45, 5.98, 10.08, 11.15배, 300 ℃에서 1.33, 4.82, 8.87, 6.84배 순수 금속우라늄에 비해 산화저항성이 향상되는 것으로 나타났다. 또한 U-1~4 wt%Nb 합금에 대한 활성화에너지는 17.13~21.92 kcal/mol 로 나타났다.

중심단어 : 산화속도, 우라늄, 우라늄합금, 사용후핵연료, 산화저항성

I. 서론

한국원자력연구소 사용후핵연료 차세대관리 종합 공정(Advanced spent fuel Conditioning Process : ACP)과제에서는 자원으로서의 가치가 있는 세라믹 형태의 가압경수로(PWR) 사용후핵연료를 건식개질하여 관리부피를 초기대비 1/4로 줄이고 고온 방열성 핵종인 세슘과 스트론튬을 선택적으로 제거하여 핵각부하를 1/4로 줄여 효율적으로 저장하기 위한 새로운 공정방법을 개발하고 있다[1].

이 공정을 통해 생산된 금속우라늄은 그 구성 성분의 95 % 이상이 상온에서도 산화가 진행될 정도로 불안정한 상태이므로 관리 안전성을 위한 여러 요소들 중에서도 특히 열적 산화 안정성의 확보는 매우 중요하다.

금속우라늄의 산화거동[2-6]에 영향을 미치는 인자는 주로 온도, 습도, 산소의 분압, 시편의 부피와 무게비, 중성자에 의한 조사정도, 시편의 연마방법, 불순물의 농도 등이며, 이 중에서 온도의 영향이 가장 큰 것으로 알려져 있다. 온도의 영향에 대해서는 Magnox 금속핵연료[7-8]의 저장온도에 관한 기준에서 보듯이 이 연료의 공기 중 건식저장 한계온도를 핵연료의 저장 온도로는 매우 낮은 150 ℃ 미만으로 규정된 데서도 잘 나타나 있다.

앞서 기술한 공정을 이용하여 생산된 사용후핵연료 금속전환체는 불활성 기체 분위기를 유지하는 캐스크(cask)내에서 중간 저장 할 예정이다. 그러나 예상치 못한 사고로 인해 저장 용기 내의 불활성 분위기가 일단 깨지게 되면, 우라늄 금속전환체는 공기와 반응하여 급격히 산화반응을 일으키게 된다. 이로 인하여 금속전환체는 부피팽창 및 변형을 하게 되며, 캐스크 외부로의 방사성물질 누출 등의 중대한 문제를 야기시킬 수 있다.

Erickson[10]은 120 ℃, ambient humidity 분위기에서 순수금속우라늄의 산화율은 2.15 mg/cm²/d 이며, 금속우라늄에 Nb, Mo, Ti, Ni 등의 원소를 첨가한 2원계 합금의 경우, 합금의 종류와 첨가량에 따라 약간 다르기는 하지만 0.25~0.5 mg/cm²/d 정도로 산화속도가 감소됨을 보고 하였다.

따라서 본 연구에서는 산화저항성이 우수한 안정화 후보물질인 Hf, Zr, Ti, Ni, Nb 등의 재료들[9-10]중에서 특히 산화 안정성이 우수한 것으로 알려진 Nb를 첨가한 금속우라늄합금을 제조하여 산화거동시험을 수행하고, 금속우라늄과 금속우라늄합금의 산화거동 및 산화속도[11-13]에 대하여 고찰함으로써 공기 분위기 하에서 금속전환체의 저장 안정성을 평가 하였다.

II. 실험 방법

U-Nb 합금 제조시 고온에서 순수금속우라늄이 산화되는 것을 방지하기 위해 용해로 진공도는 10⁻⁴ Torr 이하로 유지하였고 Ar 분위기에서 순수금속우라늄에 산화 안정화 물질인 Nb를 각각 1, 2, 3, 4 wt% 첨가한 합금을 제조하였다. 실험에 사용한 Nb는 granular 형태로 순도는 99.9 %이며, 금속우라늄은 감손우라늄(MDU-Metallic Depleted Uranium)을 사용하였다. 산화장치와 시편용기 용량 및 금속우라늄의 산화 시 일어나는 시료의 부피팽창을 고려하여 시편의 크기 및 무게를 결정하였으며, 다이아몬드 절단기를 사용하여 3 mm(W)×3 mm(L)×2 mm(H) 규격으로 습식 절단하였다.

무게를 시편 당 약 400 mg 전후로 하였고, 절단된 시편을 아세톤에 약 2분 동안 넣어 절단 작업 시 오염된 표면 불순물을 제거하였으며, 이 시편을 다시 증류수로 깨끗이 세척한 후 건조시켜 준비하였다.

시험은 분위기에 의한 변수를 최대한 줄이기 위하

여 99.999 % 산소분위기에서 TGA 2050을 사용하여 200, 250 및 300 °C에서 수행하였으며, 가스유량계 (gas flow meter)를 사용하여 분당 100 mL의 유량을 공급하여 실험하였다.

금속우라늄 산화에서는 일반적으로 단위 면적 당 산화량(mg/dm²)의 무게이득 단위를 쓰기가 어려운 데 이는 산화과정에서의 부피팽창과 분말화 현상 때문에 시편의 초기 형상을 유지하지 못하여 반응면적을 계산할 수 없기 때문이다. 따라서 반응면적을 기준으로 한 무게증가 대신 초기무게에 대한 상대적 무게증가 단위(weight percent, wt%)를 택하였다. 산화실험 후 시편의 분석 및 미세조직 관찰을 위해 SEM/EDAX, JEOL사의 EPMA 및 X선 회절분석기를 사용하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

200 ~ 300 °C에서 금속우라늄과 U-Nb 합금의 온도에 따른 무게변화는 Fig. 1과 같다. 200 °C, 250 °C 및 300 °C 구간 온도에 대하여 40시간 실험 후 금속우라늄의 무게증가를 나타내었는데 U-1 wt%Nb합금의 경우에는 금속우라늄과 유사한 산화속도 경향을 나타내었으며, Nb의 첨가량이 많아질수록 무게증가가 감소하는 것을 알 수 있다. U-2 wt%Nb 합금의 경우에는 250 °C에서 300 °C로 온도가 증가할 때 산화속도가 급격히 높아졌으나, U-3 wt%Nb와 U-4 wt%Nb 합금의 경우에는 300 °C에서도 산화속도에 큰 변화를 보이지 않았다.

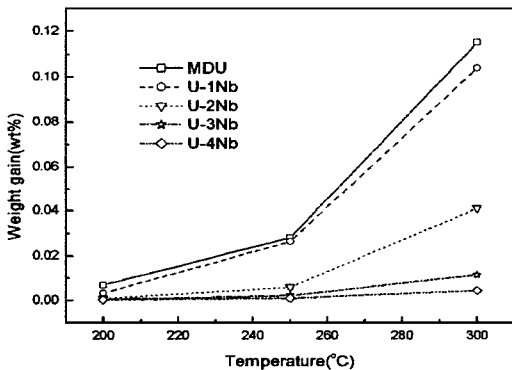


Fig. 1. Effect of temperature on the weight gain of the alloys oxidized in air for 40 hours.

Fig. 2는 200 °C에서 금속우라늄과 U-Nb 각 합금의 시간에 따른 무게변화를 나타내었다.

금속우라늄은 산화시간에 따라 포물선적 변화 경향을 나타내고 있으나, 2 wt% 이상의 Nb이 첨가된 합금의 경우에는 시간이 경과한 후에도 거의 산화가 일어나지 않는 것을 알 수 있다.

Fig. 1 및 2에서 보듯이 Nb의 함량(Fig. 1 및 2에서 U-1Nb는 U-1 wt%Nb를 나타낸다)이 증가될수록 산화저항성이 향상되는 것을 알 수 있으며, 본 연구의 실험결과를 바탕으로 한 금속우라늄의 산화속도식은 (1)과 같다.

$$k = 7.0 \times 10^3 e^{-\left(\frac{16,100}{RT}\right)} [\text{wt\%/h}] \dots \dots (1)$$

본 연구에서 구한 금속우라늄의 활성화에너지 값을 각 연구자들의 결과와 함께 Table 1에 나타내었다. 활성화에너지 값이 다른 연구자들의 값보다 다소 작은 것은 본 연구의 산화반응이 좀 더 빠르게 진행 되었음을 의미한다.

Table 1. Activation Energy of Uranium Metal

Researcher	Temp. (°C)	Activation Energy	
		kcal/mol	kJ/mol
McGillivray[2]	40 - 350	16.0	66.9
Bennett[5]	50 - 100	18.5	77.4
	100 - 300	20.2	84.5
Ritchie[6]	40 - 300	18.3	76.6
Baker[3,4]	98.5 - 200	22.5	94.1
This study	200 - 300	16.1	67.4

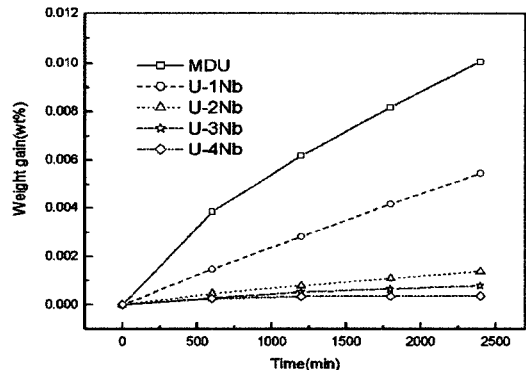


Fig. 2. Effect of time on the weight gain of the alloys oxidized in air at 200 °C.

이러한 차이가 생긴 원인으로는 시편의 크기와 전처리, 시편 내의 불순물 등에 의한 영향을 생각할 수 있으나, 다른 연구자들의 연구[3,4]에 따르면 불순물의 영향은 미미한 것으로 볼 수 있으므로 시편의 크기와 전처리 방법에 그 주 원인을 둘 수 있다. 다른 연구자와 달리 mechanical polishing 내지 electrical polishing 전처리를 하지 않았기 때문에 이와 같은 차이가 나타난 것으로 판단된다.

Table 2에 금속우라늄과 U-1~4 wt%Nb 합금의 산화율 및 산화속도를 나타내었다. U-Nb 합금의 활성화에너지는 17.13~21.92 kcal/mol 로 나타났다. 금속우라늄을 기준으로 할 때에 비해 U-Nb 합금의 경우 Nb의 함량이 증가할수록 산화율비는 감소하였으며, 2 wt% 이상의 Nb 첨가 시 산화저항성이 급격히 향상되는 것을 알 수 있다.

Fig. 3에 금속우라늄과 U-Nb 합금에 대하여 200, 250 및 300 °C 에서의 산화시험 결과로 얻어진 산화

Table 2. Oxidation Kinetics of U Metal and U-Nb Alloys

Specimen	Oxidation Kinetics	Oxidation Ratio		
		200 °C	250 °C	300 °C
MDU	$k = 7.0 \times 10^8 e^{\left(-\frac{16,100}{RT}\right)}$	1.00000	1.00000	1.00000
U-1 wt%Nb	$k = 1.3 \times 10^8 e^{\left(-\frac{17,130}{RT}\right)}$	0.62072	0.68840	0.75098
U-2 wt%Nb	$k = 1.4 \times 10^8 e^{\left(-\frac{18,680}{RT}\right)}$	0.12848	0.16704	0.20744
U-3 wt%Nb	$k = 3.0 \times 10^9 e^{\left(-\frac{17,820}{RT}\right)}$	0.08504	0.09913	0.11269
U-4 wt%Nb	$k = 1.7 \times 10^9 e^{\left(-\frac{21,920}{RT}\right)}$	0.04965	0.08965	0.14622

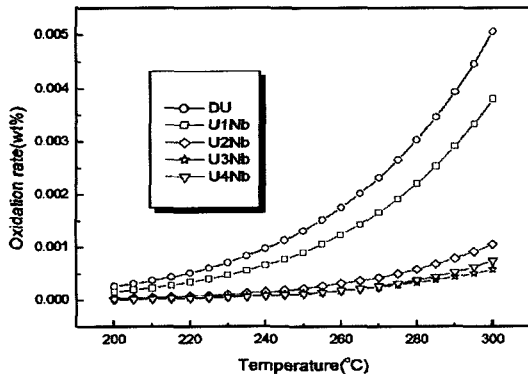


Fig. 3. Oxidation rate of metal uranium and U-Nb alloys at 200 ~ 300 °C as a function of temperature.

속도식에 의한 각 온도에 따른 무게변화 경향을 5 °C 간격으로 나타내었다. 이는 초기 산화거동에 대한 산화율을 외삽하여 구한 것을 산화속도식에 대입한 값으로 금속우라늄에 비해 U-1 wt%Nb 합금의 경우 200, 250 및 300 °C에서 각각 1.61, 1.45, 1.33배, U-2 wt%Nb 합금의 경우 7.78, 5.98, 4.82배로 나타났고, Nb를 3~4 wt% 첨가한 합금의 경우에는 1~2 wt% 첨가한 합금에 비해 각 온도별로 5~12배 이상 산화저항성이 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 U-3 wt%Nb 합금시료의 산화시험전 X선 회절패턴으로서 대부분 U 피크이며, 일부 UO₂ 피크가 약하게 나타났다. Fig. 5는 250 °C에서 40시간 산화실험 한 X선 회절 분석 결과로서 산화생성물은 UO₂, 및 U₃O₇으로 판명되었으며, U₄O₉ 및 U₃O₈ 산화물은 생성되지 않았다. 또한 U-Nb합금의 경우에는 U과 Nb과의 반응은 Nb 자체의 높은 산화저항성으로

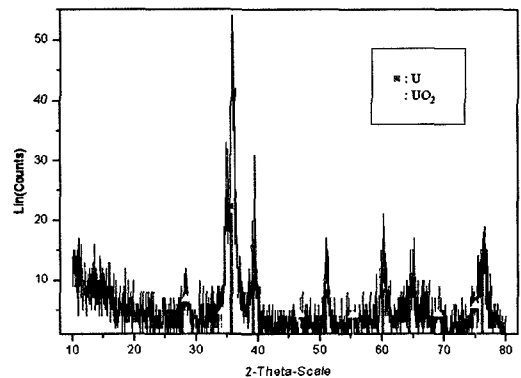


Fig. 4. XRD pattern of U-3 wt%Nb alloy before oxidation

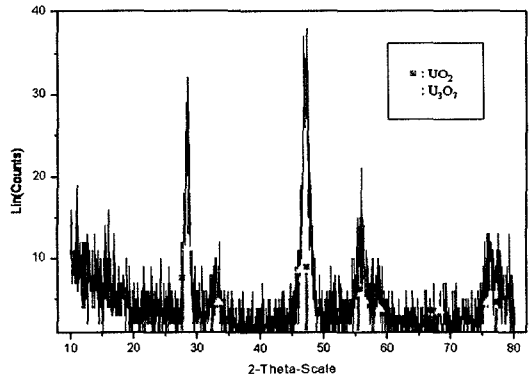


Fig. 5. XRD patterns of U-3 wt%Nb alloy after oxidation at 250 °C for 40 hr.

인해 일어나지 않아 UNbO, UNbO₂ 등의 화합물상은 나타나지 않았다. U-3 wt%Nb 합금시료의 산화 시, 일부 산소는 Nb와 반응하여 Nb₂O₅ 산화물을 형성할 것으로 예상된다. 그러나 X선 회절분석 결과 Nb 산화물 피크는 나타나지 않았으며, 이는 Nb 산화물의 피크가 우라늄 산화물의 피크와 겹쳐 나타났기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 6에는 U-3 wt%Nb 합금에 대하여 250 °C에서 40시간 실험한 후 시료 표면으로부터 깊이에 따라 생긴 산화막의 단면조직과 점 분석결과를 나타내었다. 금속 기지내에서 시편 표면까지의 U, Nb, O에 대한 점분석 결과, 산화층은 UO_{2+x} 및 Nb₂O₅ 산화물로 판명되었다.

본 연구결과 금속우라늄에 Nb 첨가량이 증가할수록 산화특성은 급격히 향상되는 것을 알 수 있었다. 또한 합금원소 첨가로 인한 금속우라늄 전환체의 고유 특성변화를 최소화시키면서 순수 금속우라늄 대비 산화저항성이 급격히 향상되는 희박합금(dilute alloy)의 비율은 2 wt% 으로 판명되었다.

VI. 결론

본 연구 결과를 종합하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. U-1~4 wt%Nb 합금의 활성화에너지는 17.13~21.92 kcal/mol 이다.
2. U-1~4 wt%Nb 합금의 산화저항성은 금속우라늄에 비해 함량별(1, 2, 3, 4 wt%Nb)로 200 °C에서

각각 1.61, 7.78, 11.76, 20.14배, 250 °C에서 1.45, 5.98, 10.08, 11.15배, 300 °C에서 1.33, 4.82, 8.87, 6.84배 증가한다.

3. 금속우라늄의 고유특성변화를 최소화 시키면서 산화저항성을 향상시킬 수 있는 Nb 희박합금의 함량은 2 wt%이다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부 원자력중장기연구개발사업의 일환으로 추진하였으며, 관계자 여러분에게 감사드립니다.

참고문헌

1. 노성기 외, "사용후핵연료 차세대관리 공정개발" KAERI/TR-994/98 (1998).
2. G.W. McGillivray, D.A. Geeson and R.C.Greenwood, J. Nucl. Mater, 208, 81 (1994).
3. M.McD. Baker, L.N. Less and S. Orman, Trans. Farad. Soc. 62, 2513 (1966).
4. M.McD. Baker, L.N. Less and S. Orman, Trans. Farad. Soc. 62, 2525 (1966).
5. M.J. Bennett, B.L. Myatt, D.R.V. Silvester and J.E. Antill, J. Nucl. Mater, 57, 221 (1975).
6. A.G. Ritchie, J. Nucl. Mater. 102, 170 (1981).
7. Schneider, K. J., S. J. Mitchell and A. B. Johnson, PNL-8072, Richland, Washington, 1992(b).
8. IAEA Technical Report Series No. 290, IAEA, Vienna, Austria, 1988.
9. H. A. Saller, H. A. Pray, R. F. Dickerson, W. E. Berry, and E. L. Foster, Jr., BMI-971 (December 27, 1954).
10. W. C. Erickson, G. E. Jaynes, D. J. Sandstrom, R. Seegmiller, and J. M. Taub, Los Alamos Scientific Laboratory report LA-5002 (1972).
11. C. Colmenares, R. Howell, and T. McCreary, CONF-810332-2.

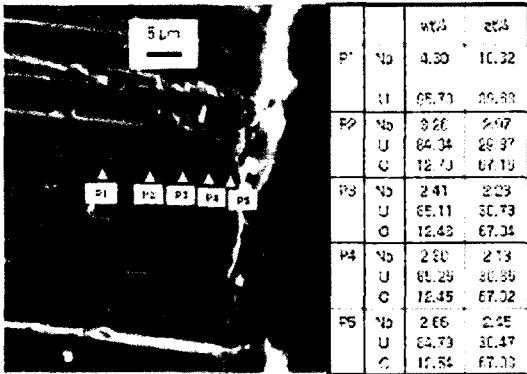


Fig. 6. SEM morphology of surface scale on U-3 wt%Nb alloys after oxidation at 250 °C for 40 hr.

12. J. E. Draley, S. Greenberg, and W. E. Ruther,
ANL-5530 (April, 1957).
13. R. L. Jackson, J. B. Condon and L. M. Steckel,
Y-2078, Union Carbide, Oak Ridge Y-12
Plant(1977).