

## U-2wt%Nb, Ti, Ni 합금의 공기중 산화거동

### Oxidation Behavior of U-2wt%Nb, Ti, and Ni Alloys in Air

주준식, 유길성, 조일제, 국동학, 서항석, 이은표, 방경식, 김호동  
한국원자력연구소

#### 요 약

사용후핵연료 금속전환체의 장기저장 안정성 확보를 위해 금속전환체의 주성분인 금속우라늄과 산화 안정화 후보물질인 Nb, Ti, Ni, Zr, Hf 등을 첨가한 모의금속전환체 합금을 제작하여 200 °C ~ 300 °C 온도구간에서 순수 산소분위기로 산화시험을 수행하였다. U-Nb, U-Zr, U-Ti 합금은 순수 금속우라늄보다 무게증가 측면에서의 산화저항성이 높았으나, U-Hf, U-Ni 합금의 경우에는 오히려 순수 금속우라늄보다 산화 저항성이 낮게 나타났다. 시편에 대한 미세성분 및 조직을 광학 현미경, SEM, EPMA 등을 통해 분석하였다. 각 합금의 산화율 및 활성화에너지를 구한 결과 U-Nb 합금의 활성화에너지가 높고 산화 저항성이 가장 양호한 것으로 나타나 산화 저항성 후보 물질로 선정하였다.

#### Abstract

For the long term storage safety study of the metallic spent fuel, U-Nb, U-Ti, U-Ni, U-Zr, and U-Hf simulated metallic uranium alloys, known as corrosion resistant alloys, were fabricated and oxidized in oxygen gas at 200 °C ~ 300 °C. Simulated metallic uranium alloys were more corrosion resistant than pure uranium metal, and corrosion resistance increases Nb, Ni, Ti in that order. The oxidation rates of uranium alloys determined and activation energy was calculated for each alloy. The matrix microstructure of the test specimens were analyzed using OM, SEM, and EPMA. It was concluded that Nb was the best acceptable alloying elements for reducing corrosion of uranium metal considered to suitable as candidate.

#### 1. 서 론

한국원자력연구소 사용후핵연료기술개발부에서는 사용후핵연료를 안전하고 경제적으로 저장 관리하기 위하여 “사용후핵연료 차세대관리 종합공정개발”이라는 연구과제를 수행<sup>1)</sup>해 오고 있다. 이 공정은 기존의 세라믹형 사용후핵연료를 금속전환하여 부피를 줄이고 고방열성핵종들을 선별적으로 분리하여 냉각부하를 줄일 수 있다. 이러한 사용후핵연료 차세대관리 공정개발을 통해 사용후핵연료로부터 생산된 금속전환체는 핵물질 및 핵분열생성물과의 혼합체로 그 구성 성분의 대부분이 금속 우라늄이며, 이 외에도 플루토늄 및 다양한 종류의 핵분열생성물이 존재한다. 이들 핵분열생성물들이 함유된 금속전환체는 고방사성물질이기 때문에 산화 안전성 시험을 직접 수행하기에는 많은 어려움이 있다. 금속전환체에 대한 산화거동 실험은 실제에 가까운 모의 금속전환체에 대한 산화 거동을 연구하므로써 앞으로 수행될 실제 금속전환체에 대한 산화거동을 현 단계에서

예측할 수 있고, 핵분열 원소 함유에 따른 산화 특성을 정확히 분별할 수 있어 산화 억제 및 그 안전성 연구에 기여할 수 있을 것이다.

국내의 기술개발 현황은 사용후핵연료 차세대관리 공정개발과제의 연구내용 중 안전해석 시험 분야의 일부분으로 우라늄 잉고트와 합금의 산화속도에 관한 분야의 연구가 있으며, 이 연구의 내용은 사용후핵연료를 금속전환하여 발생된 금속전환체에 대한 저장 안전성을 위해서 고려하여야 하는 몇가지 중요한 인자들 중에서, 특히 주위 분위기에 의한 산화 안정성이 확보되어야 하는 점을 연구한 사례로서, 이러한 금속전환체의 안전성 확보를 위한 산화 시험은 주로 금속전환체의 대부분을 차지하는 금속우라늄에 대한 산화거동 연구를 수행하였고, 국외 기술개발 현황으로는 세라믹형 핵연료를 금속전환한 형태의 모의 금속전환체와 같은 재료의 산화 안정성 시험은 아직까지 수행된 바 없으므로, 금속우라늄에 대한 산화 연구들<sup>2~5)</sup>은 주로 수분이 함유된 상태에서 수분과 우라늄과의 반응에 그 연구방향이 집중되었다. 또한 핵분열생성물이 함유된 우라늄 합금에 관한 연구들<sup>6~7)</sup>도 주로 고속증식로용 핵연료에 활용하기 위한 연구들로 구성되어 있어 본 연구내용의 결과와 비교하여 활용하기에는 한계가 있다.

본 연구에서는 사용후핵연료 금속전환체의 저장 안정성 확보를 위해 금속전환체의 대부분을 차지하고 있는 금속우라늄에 Nb, Ti, Ni, Zr, Hf 등의 산화 저항성 재료들을 첨가한 합금을 제조하여 산화 거동시험을 수행하여 각 합금에 대한 산화율 및 활성화에너지를 구하고, 이 시험결과를 토대로 사용후핵연료 금속전환체의 산화 안정화물질을 선정하는 기초자료로 활용코자 한다.

## 2. 시편 제작 및 시험방법

시편의 제작은 금속우라늄의 산화특성과 높은 용융점을 가진 첨가원소들 때문에 고진공 Arc Melting Furnace의 Chamber내에 시료를 넣은 후  $10^{-4}$  Torr 이하까지 충분한 진공을 유지하였고, Chamber 내부는 시료 제작도중 고열에 의한 시료의 산화방지를 위하여 아르곤 개스 분위기에서 작업을 수행하였다. 잉곳 제작시 잉곳의 균일한 용융을 위해 수냉중인 구리 hearth에 놓인 잉곳을 아래, 윗부분을 뒤집은 상태에서 세차례 용융을 반복하였다. 제작된 잉곳은 납작한 원형으로 다이아몬드 절단기를 이용하여 먼저 모서리 부분을 절단해 낸 뒤 중간 부위를 직사각형 형태로 절단하였고, 다시 다이아몬드 정밀 절단기로 약 350~450 mg 정도의 크기로 절단하여 아세톤으로 세척한 후 건조하여 시편으로 준비하였다.

산화 및 산화시 무게이득에 대한 특성 시험은 TA Instrument 사의 TA-2050 TGA를 사용하여 수행하였다. TGA의 분위기 공급은 정밀 Gas Flow Meter로 구성된 별도의 Gas Flow System을 사용하였으며, 사용한 기체는 순도 99.999 %인 순수 산소기체를 사용하여 다른 불순물에 의한 실험변수를 최대한 줄였다.

## 3. 시험 결과 및 토의

### 3.1 산화거동 분석

제조된 시편에 대한 산화거동시험은 200, 250 및 300 °C 까지 3단계의 온도구간에서 수행하였다. 그림 1은 200 °C에서 산화시험을 수행한 결과이다. 이 그림은 순수금속우라늄과 Nb, Ti, Ni, Zr, Hf 등의 재료를 2wt% 첨가한 합금의 산화무게 증가 거동을 보여주고 있는데, 20시간 시험 후 금속우라늄의 무게증가율은 6.21 $\mu$ g, U-Hf 합금의 경우에는 6.68 $\mu$ g, U-Zr 합금의 경우에는 2.72 $\mu$ g, U-Ni 합금의 경우에는 3.21 $\mu$ g, U-Ti 합금의 경우에는 2.87 $\mu$ g, U-Nb 합금의 경우에는 0.79 $\mu$ g 으로 나타났다. 그림에서 보는바와 같이 순수금속우라늄의 경우보다 Hf을 첨가한 합금의 경우를 제외하고는 모두 산화 저항성이 양호하게 나타났으며, Ni, Zr, Ti을 첨가한 합금의 경우 무게증가 경향이 유사하였고, 특히 U-Nb합금의 경우에는 거의 무게증가가 일어나지 않으므로 매우 안정적인 산화거동을 보여주고 있다. 저장 사고시 초기 단계의 산화거동에 대한 안정성 확보가 매우 중요하

므로 시험시간을 48시간으로 짧게 잡아 충분한 무게증가가 일어나지는 않았으나 산화 안정화물질을 첨가한 각 합금시료의 200 °C에서의 산화특성은 비교적 안정적임을 알 수 있다.

그림 2는 250 °C에서 모의금속전환체 합금의 산화거동을 나타내고 있는데, 20시간 시험 후 금속 우라늄의 무게증가율은 24.17μg, U-Hf 합금의 경우에는 27.39μg, U-Zr 합금의 경우에는 19.44μg, U-Ni 합금의 경우에는 29.45μg, U-Ti 합금의 경우에는 26.1μg, U-Nb 합금의 경우에는 4.95μg 으 로 나타났다. 온도가 상승하면서 순수금속우라늄보다 Ni, Ti을 첨가한 합금의 산화 저항성은 오히려 감소하였는데, 이러한 원인은 금속우라늄에 첨가한 재료의 양이 적은(2wt%이하) 희박합금 (dilute alloy)의 경우에는 시험온도가 상승되면서 모재인 금속우라늄의 재료특성을 보완하지 못하는 것으로 판단되며, U-Zr 합금의 경우에는 금속우라늄에 비해 온도상승에 크게 좌우되지 않고 산화경향을 유지하였으며, U-2wt%Nb합금의 경우에는 200 °C 에서의 산화경향보다 약간 상승하였으나 다른 합금에 비해 안정적인 결과를 나타내고 있다.

그림 3은 300 °C에서 산화거동으로 20시간 시험 후 금속우라늄의 무게증가율은 100.93μg, U-Hf 합금의 경우에는 103.81μg, U-Zr 합금의 경우에는 94.23μg, U-Ni 합금의 경우에는 129.81μg, U-Ti 합금의 경우에는 119.2μg, U-Nb 합금의 경우에는 34.39μg 으 로 나타났다. 300 °C에서는 250 °C 시험에서 보다 2wt%Ni 합금의 산화 경향이 가장 빠르게 나타났고 2wt%Hf합금의 경우에는 온도가 상승할수록 산화경향은 Ni, Ti합금보다 산화 저항성이 오히려 향상되었다. U-Hf 합금의 이러한 결과는 시편의 제작이력의 차이에 의한 산화경향의 차이로 볼 수 있으며, 이에 대한 확인은 앞으로의 연구에서 수행되어야 할 것으로 판단된다. 또한 2wt%Zr 합금의 경우에는 250 °C 보다 산화 경향이 증가되었고 U-2wt%Nb 합금의 경우에도 온도가 상승할수록 산화 저항성이 감소되는 것을 알 수 있다.

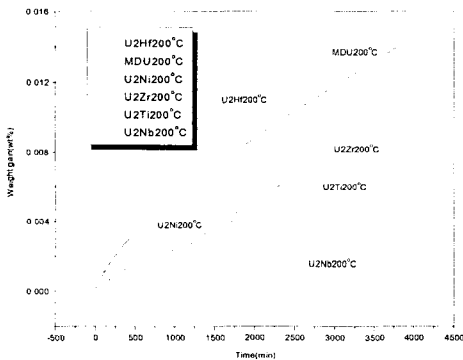


그림 1. U과 합금의 200°C에서의 산화거동

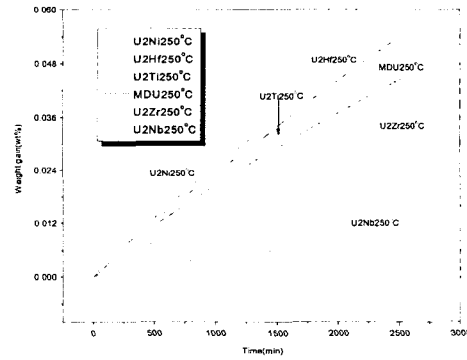


그림 2. U과 합금의 250°C에서의 산화거동

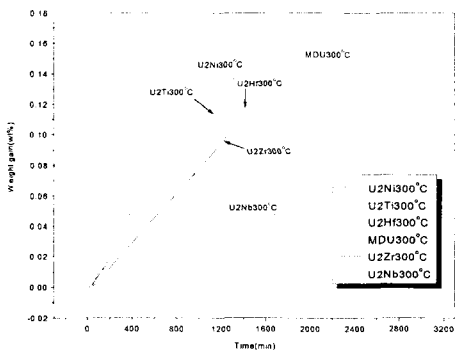


그림 3. U과 합금의 300°C에서의 산화거동

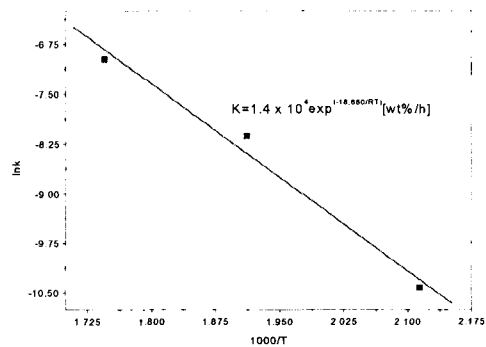


그림 4. U-Nb 합금의 Arrhenius plot

각 시험결과에 대한 산화이득곡선에 대해 초기 산화율은 모두 선형(linear)인 것으로 가정하여 역온도에 대한 지수함수의 산화실험식인 Arrhenius plot 형태를 구하였으며, 그림 4에 U-Nb합금에 대한 Arrhenius plot 나타내었고, 이 plot으로부터 각각의 시편에 대한 산화율 및 활성화에너지를 구하여 표 1과 2에 나타내었다.

$$\begin{aligned} \text{DU metal} & : \text{산화율}(k) = 7.0 \times 10^3 \exp(-16,100/RT) & [\text{wt\%/h}] \\ & \text{활성화에너지(A.E)} = 16.10 [\text{kcal/mol}] \\ \text{U-2wt\%Nb} & : \text{산화율}(k) = 1.4 \times 10^4 \exp(-18,680/RT) & [\text{wt\%/h}] \\ & \text{활성화에너지(A.E)} = 18.68 [\text{kcal/mol}] \end{aligned}$$

다음 그림 5에 구해진 산화속도식을 이용하여 200 °C ~ 300 °C 까지 온도 영역을 5 °C 간격으로 구한 산화율 증가경향을 나타내었다.

### 3.2 금속우라늄합금의 미세조직 시험

그림 6에 고순도 산소분위기에서 200 °C로 40시간 시험한 U-2wt%Nb합금의 단면조직과 산화막의 구조 및 U, Nb, 산소성분에 대한 선분석 결과를 나타내었다. 시편 표면에 U양이 줄고 산소의 양이 많아지며, Nb의량은 변화가 거의 없는 것으로 보아 Nb보다는 U과 산소의 반응이 이루어져 산화막을 형성하는 것으로 보인다. 본 연구에서는 산화막이 연속적으로 형성되지 않고 부분적으로 떨어져 나간 형태를 보여 주어 매우 불안정해 보이나, Nb성분은 비교적 matrix에 고르게 분포되어 순수 금속우라늄의 산화를 억제하는 것으로 판단된다.

그림 7에 U-2wt%Nb합금의 점분석 결과를 나타내었다. Nb은 matrix에 고르게 분포되어 있으나, 일부 Nb이 U에 충분히 고용되지 않고 방사형으로 분포되어 있는 부분도 볼 수 있다. U-2Nb 합금의 산화막은 U과 O의 화합물로 다른 합금의 산화막에 비해 치밀하고 안정적으로 형성되며, Nb이 첨가됨으로서 금속우라늄의 산화를 억제해 주는 것으로 나타났다.

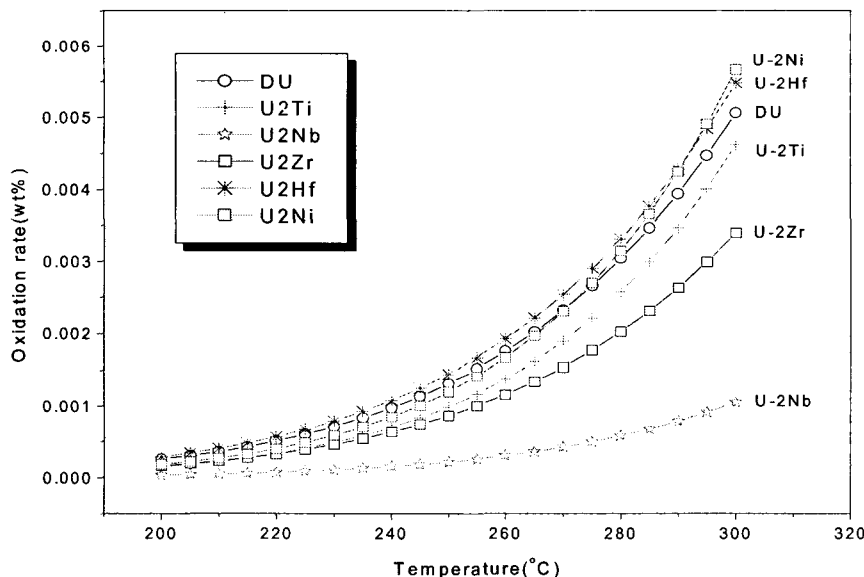


그림 5. U metal 과 U 합금의 산화율 비교

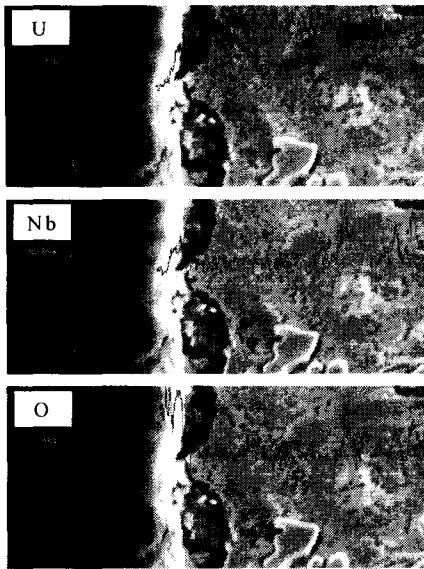


그림 6. U-Nb 합금의 선분석 결과



	U	Nb
Pt1	91.22	8.78
Pt2	98.36	1.64
Pt3	98.36	1.64
Pt4	90.72	9.28

그림 7. U-Nb 합금의 점분석 결과

표 1. U metal 과 U 합금의 20시간 산화 반응후 온도에 따른 무게 증가율

Alloy	Weight Gain (µg)		
	200 °C	250 °C	300 °C
U	6.21	24.17	100.93
U-2Hf	6.68	27.39	103.81
U-2Zr	2.72	19.44	94.23
U-2Ni	3.21	29.45	129.81
U-2Ti	2.87	26.10	119.20
U-2Nb	0.79	4.95	34.39

표 2. 각 연구자들과의 활성화에너지 비교

Researcher	Temp.(°C)	Materials	Activation Energy(kcal/mol)
McGillivray	40~350	U metal	16.0
Bennett	50~100	U metal	18.5
Bennett	100~300	U metal	20.2
Ritchie	40~300	U metal	18.3
Baker	98.5~200	U metal	22.5
Colmenares	117~177	U metal	21.86
G.S.You	150~340	U metal	14.2
G.S.You	183~250	U-Nd alloy	18.6
G.S.You	183~250	U-Nd-Pd alloy	19.9
Matsui	150~230	U-Zr alloy	23.97
Rama Rao	350~527	U-Zr alloy	34.80
G.S.You	200~350	U-Zr alloy	23.34
J.S.Ju	200~300	U metal	16.1
(This study)	200~300	U-Nb alloy	18.68

#### 4. 결 론

본 연구결과를 통해 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 금속우라늄에 Hf, Zr, Ni, Ti, Nb 2wt%를 첨가한 합금의 200 °C~300 °C 온도 구간에서의 산화율 및 활성화에너지를 구하였다.
- U-Nb, U-Zr, U-Ti 합금은 순수 금속우라늄보다 무게증가 측면에서의 산화이득율이 낮았으나, U-Hf, U-Ni 합금의 경우에는 오히려 순수 금속우라늄보다 산화이득율이 높게 나타났다.
- U-Nb 합금의 활성화에너지가 높았으며, 산화저항성이 가장 양호하므로 산화저항성 안정화 후보물질로 선정키로 하고 향후 U-Ni, U-Ti 합금등에 대한 추가적인 산화거동시험을 수행한 후 최종 안정화물질을 선정할 예정이다.

#### 감사의 글

이 연구는 과학기술부 주관으로 추진중인 원자력중장기사업의 일환으로 추진하였으며, 관계자 여러분께 감사 드립니다.

#### 참고문헌

- [1] 노성기 외, "사용후핵연료 차세대관리 공정개발", KAERI/TR-994/98 (1998).
- [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).
- [6] Tsuneo Matsui, Takanobu Yamada, Yasushi Ikai and Keiji Naito, "Oxidation of U-20at% Zr alloy in air at 423K-1063K", J. Nucl. Mater. 199, 143 (1993).
- [7] G.A. Rama Rao, V. Venugopal, D.D. Sood, "Oxidation studies on U-Zr alloys", J. Nucl. Mater. 209, 161 (1994).