

산소 플라즈마에 의한 U/VO₂ 산화 가속화 연구

양 용식, 서 용대, 김 용수
한양대학교

요 약

플라즈마를 이용한 핵연료재료 건식처리 공정 기초연구로서 플라즈마 기체에 의한 U와 VO₂의 산화가속화 연구를 수행하였다. VO₂에서는 플라즈마를 사용할 경우 400℃에서 약 300%정도, 500℃에서는 70%정도의 산화가속화가 일어났으며 금속우라늄의 경우에는 350℃에서 50%정도의 산화가속화를 확인할 수 있었고 power가 증가함에 따라 산화량이 증가하는 것을 알 수 있었다. 한편 전체적인 실험 결과가 시간에 따라 산화량이 선형적으로 증가하는 것으로 나타나 400~500℃에서는 표면 반응이 중요한 반응이라는 것을 확인하였다.

1. 서 론

최근 국제적으로 많이 연구되고 있는 핵연료재료 건식처리의 한 방식으로 플라즈마를 이용한 핵연료재료(U/VO₂)의 가속반응 연구가 주목받고 있다. 이러한 건식처리는 2차 폐기물의 방출이 대량으로 발생하는 사용후핵연료의 습식처리의 한 대안이 될 수 있을 것이며 더 나아가 다양한 형태의 방사성 폐기물의 처리에도 크게 응용될 수 있을 것이다.

또한 최근 국가적으로 추진되고 있는 DUPIC (Direct Use of Pwr fuel Into Candu) 과제의 공정에 직접 응용될 수 있을 것으로 판단된다. DUPIC과제의 주요 공정 중에는 사용후핵연료 펠렛을 산화와 환원을 반복하여 재생 VO₂ 펠렛으로 만드는 건식처리에 의한 방법(OREOX Process)이 연구되고 있으나 현재 연구되고 있는 산화-환원 방법은 높은 온도와 많은 시간이 필요한 단점을 지니고 있다. 이 산화-환원 반복 공정에 플라즈마 기체 반응을 이용한다면 더 낮은 온도에서 더 높은 산화율과 환원률을 가질 수 있을 것이다.

그러므로 본 연구에서는 핵연료 재료의 제조 및 처리 등에 응용될 수 있는 플라즈마 기술 개발을 위해 기초/기반 연구로서 플라즈마 기체반응에 의한 핵연료 재료(U/VO₂)의 산화가속화 정도를 평가하고 그 가속화 과정의 역학기구를 규명하기 위

한 기초 연구를 수행하였다.

2. UO_2 산화의 일반적인 특성

UO_2 의 산화반응은 우라늄 자체가 다가(多價) 이온이고 non-stoichiometric 화합물이기 때문에 화학작용이 복잡하며 반응과정중 많은 안정상과 불안정상들이 생성된다.

일반적인 범위에서 UO_2 의 산화는 온도가 증가함에 따라 산화율이 증가하며 시간에 따라 전형적인 S자 형태의 곡선을 그리는 것으로 알려져있다 [1]. 산화반응 초기에는 시간이 지남에 따라 느린 curve를 그리며 질량이 증가하지만 시간이 많이 흐르면 선형적인 증가를 하다가 대략 4wt% 정도에 이르면 포화상태에 이르러 질량 증가가 거의 일어나지 않게 되는 것이다. 그러나 600°C를 정점으로 다시 산화율이 감소한다는 연구 결과도 보고되고 있다 [2]. 하지만 다른 연구자들의 연구에 의하면 S자곡선의 초기도 2단계로 나누어진다는 결과도 보고된 바 있다.

2.1 초기의 산화

UO_2 가 산화되기 시작하면서 처음 구간에서는 시간이 지남에 따라 질량증가율이 서서히 증가하기 시작하다 상대적으로 낮은 온도 (~300°C) 부근에서는 다시 질량증가율이 감소되는 부분이 생기기도 한다. 이러한 질량증가율 감속부분의 원인은 시편의 내부보다는 시편의 표면이 빠른 속도로 UO_{2+x} 의 상태를 지나 U_4O_9 과 U_3O_7 이 혼합된 층을 이루게 되는데 이 층이 산소의 침투를 막는 역할을 하여 시간이 지남에 따라 산화율이 감소하게 된다고 알려져있다 [3]. 곧 초기에 형성된 U_3O_7 층에서는 산소가 확산하는데 걸리는 시간이 많이 소요되기 때문에 이 곳을 산소가 확산해 나가는 것이 전체 반응의 rate-controlling step이라고 하였다.

Pekall은 350°C와 1000°C사이에서 UO_2 의 산화를 연구하여 induction period가 존재하며 이 구간에서는 온도가 증가함에 따라 감소한다는 연구결과를 발표하였다 [4]. 그는 induction period가 시편의 surface condition에 의해 영향을 받는가를 알아보기 위한 실험을 수행하였지만 뚜렷한 영향을 확인할 수는 없었다.

2.2 선형증가 단계

UO_2 의 산화율이 감속되는 단계를 지나면 급격히 산화율이 증가하면서 선형적인 증가를 보이는 구간이 나타나기 시작한다. 초기 단계에서 생성되었던 U_3O_7 층에 산화가 계속되며 생성된 U_3O_8 의 영향으로 균열이 생성되면서 시편 내부로의 산화가 가속되기 시작한다. 이렇게 해서 내부가 산화되고 다시 균열이 생기는 단계를 반복하면서 산화율이 선형적인 증가를 계속하게 된다 [5]. 이 단계를 지나 어느 정도의 질량 증가가 이루어지면 UO_2 내에 산소가 포화상태를 이루게 된다.

3. 실험

3.1 실험 장치 및 시편 준비

실험 장치는 RIE 장치를 본 실험 목적에 맞게 일부 개조하여 사용하였다(그림 1). 실험 장치에 대한 상세한 내용은 참고문헌 [7]에 설명되어 있다.

실험에 사용된 O₂ 기체와 Ar 기체는 모두 99.999%의 고순도 기체이며 유량은 모두 정밀 유량조절기 (mass flow controller)에 의해 조절된다.

금속우라늄과 UO₂가 산화될 경우 부피팽창에 의한 분말화가 이루어지므로 분말의 비산으로 인한 질량손실을 막고 pan 자체 산화에 의한 질량증가를 막기 위해 순금으로 된 pan을 사용하였다.

이 실험에 사용된 시편은 Canada CAMECO사에서 제공한 금속우라늄봉과 핵연료 pellet을 얇은 disk형태로 절단하여 사용하였다. 두 가지의 시편 모두 약 0.35mm의 두께로 절단한 후 각각 600grit와 300grit의 sand paper로 표면 처리를 한 후 아세톤과 물을 사용하여 초음파 세척기에서 약 1분간 세척을 하여 표면 조건을 통일하게 유지하였다. 시편의 질량측정을 위해서는 10⁻⁵g까지 측정이 가능한 Sartorius사의 micro -balance를 사용하였다.

3.2 실험 방법

우선 질량을 측정된 시편을 반응 chamber내에 넣은 후 실험 기체의 순도유지를 위해 rotary pump를 사용하여 10⁻³ Torr까지 진공을 확보한 후 diffusion pump를 사용하여 10⁻⁶까지 추가적으로 진공을 뽑았다. 그리고 실험 온도를 setting한 후에 온도가 충분히 도달하면 산소와 아르곤이 4.5:1로 혼합된 가스를 주입하여 총압력을 1 Torr내외로 유지하게 한 뒤 시간과 온도, 플라즈마 power를 변수로 실험을 수행하였다. 실험 종료 후에는 추가적인 산화를 막기 위해 질소를 주입하여 압력을 1 기압으로 올린 후 곧바로 질량을 측정하였다. 본 실험에서는 두 electrode간의 간격은 10cm로 고정되었다. 순수 산소기체에 Ar 기체를 혼합한 이유는 이러한 혼합이 순수 산소 기체 반응에는 전혀 영향을 주지 않으면서도 산소 플라즈마 기체의 발생을 원활히 하기 때문이다.

측정된 두 질량을 이용하여 증가된 질량비를 wt%로 표시하였다.

4. 결과 및 논의

먼저 플라즈마 power를 50W로 고정하고 온도를 변수로 UO₂의 반응 실험을 수행하였다. 400℃의 실험 결과를 그림 2에 도시하였는데 이 그림에서 나타나듯이 산소 플라즈마 반응의 경우 산소 기체 반응에서보다 산화가 약 3배정도 가속화된다는

는 것을 알 수 있으며 또한 이들 두 산화과정 모두가 Belle의 400°C 실험 결과와 같이 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다 [6].

이는 플라즈마 기체 반응에서는 산소 분자가 아닌 플라즈마에서 발생한 이온과 전자의 충돌에 의해 생긴 산소 radical(원자)에 의한 산화 가속화일 것이라 생각된다. 실험결과 반응의 동역학이 선형적 거동을 하므로 실험 시간이 증가할수록 산화율의 차이가 크게 발생할 것이라는 사실을 알 수 있다.

그림 3은 500°C에서 산화된 UO_2 의 시간과 weight gain의 그래프이다. 역시 이 온도에서도 플라즈마에 의한 산화가속화를 분명히 볼 수 있다 (약 70%증가). 그러나 이러한 증가는 400°C에서의 실험결과보다는 다소 적은 결과이다. 이는 500°C에서는 산소 기체에 의한 산화도 빠르기 때문에 산소 플라즈마에 의한 가속 산화와의 차이가 줄어든 것으로 판단된다. 또한 이 온도에서도 산화율이 선형증가를 보이고 있어 400°C의 실험결과와 같이 표면반응이 주요 반응이라는 것을 알 수 있다.

다음으로 UO_2 산화 가속화에 대한 plasma power의 영향을 조사하였는데 이 실험에서는 시편의 온도는 500°C, 실험 시간은 45분으로 고정하였다(그림 4). 이 그림에서 보면 power가 0W, 30W, 50W, 60W로 올라감에 따라 같은 온도 같은 시간 산화시킨 시편의 weight gain이 증가함을 알 수 있다. 이것은, 비록 RGA (Residual Gas Analysis) 테크닉 등을 통해 추가로 입증해야 하겠지만, 산화가속화는 산소 radical에 의해 일어나고 따라서 플라즈마의 power가 증가함에 따라 산소 원자 radical의 발생량이 증가하여 산화가속화가 일어난다는 추론이 합당하다는 것을 보여주고 있다.

마지막으로 금속우라늄을 350°C에서 산화시킨 결과를 그림 5에 나타내었다. 이 그림에서 보듯 산소 플라즈마 반응이 산소기체 반응보다 최대 50% 정도 가속화되는 것으로 나타났는데 금속우라늄은 UO_2 에 비해 상대적으로 산소와의 친화력이 크고 따라서 빠른 산화율을 갖고 있기 때문에 플라즈마에 의한 가속산화의 영향이 적을 것이라는 예측과 일치하였다.

그림 6에는 반응 전후의 UO_2 실재 시편들의 사진을 실었다. 중앙의 시편은 산화반응 전의 시편이며 왼쪽 시편은 500°C에서 45분간 산소 기체에 의해 산화된 시편이고 오른쪽의 시편은 같은 조건에서 산소 플라즈마와의 반응에 의해 산화된 시편이다. 이들 반응후의 시편의 모습도 weight gain 측정결과를 그대로 뒷받침하고 있다. 즉 산소 기체와의 반응시에는 weight gain이 크지 않아 시편에 약간의 균열이 생성되는 정도이지만 산소 플라즈마와의 반응에서는 시편 모든 부분이 많은 weight gain으로 새로운 상이 형성되면서 이들 사이의 밀도차에 의해 완전히 분말화하는 현상을 보여주고 있다.

금속우라늄의 산화정도도 확인하기 위해 반응후 시편의 모습을 관찰하였다 (그림 7). 가운데 있는 시편은 반응전의 금속우라늄 시편으로 금속광택을 볼 수 있다. 왼쪽의 시편은 산소 기체에 의해 산화된 시편으로 표면에서 산화된 산화막의 일부가 분말화되기 시작하고 있는 것을 보여주며, 오른쪽의 시편은 산소 플라즈마에 의해 산화가 상당히 진행되어 산화막의 대부분이 분말화를 이루어 벗겨져 나가기 시작하는 것을 볼 수 있다. 이들 반응후 시편 모습에서도 UO_2 에서의 산소가속화 보

있음을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 기체 반응을 통한 UO_2 와 금속우라늄의 산화의 가속화 정도를 평가하고 그 가속화 과정의 역학기구 규명을 위한 기초 연구를 수행하였다.

연구 결과 UO_2 와 금속우라늄 모두 산소 플라즈마 반응기체에 의해 70%~300%까지의 산화가속화가 진행됨을 확인할 수 있었다.

먼저 400°C 산소 플라즈마 반응 연구를 통해 UO_2 의 산화가 산소 기체와의 반응보다 세배 정도 가속화 된다는 사실과 이 가속화 과정도 기존의 연구 결과와 같이 산화물이 시간 경과에 따라 선형적으로 증가하였다. 이러한 산화 가속화의 원인은 간접적이거나 플라즈마 power에 따라 산화율이 증가한다는 실험 결과를 통해 플라즈마 이온과 전자와의 충돌에 의해 생성된 산소 원자 radical이 가속화 반응을 주도하고 있기 때문으로 보인다. 또한 500°C의 반응에서도, 비록 400°C의 반응에서 보다는 작지만, 약 70%정도의 산화 가속화가 일어나는 것으로 밝혀졌다. 산화 가속화가 400°C 반응에서보다 다소 떨어지는 이유는 500°C에서는 산소 기체 산화 과정도 빠른 산화율을 갖고 있어 산소 플라즈마에 의한 산화 반응과의 차이가 줄어들기 때문인 것으로 보인다. 이 온도에서의 산소 플라즈마 산화 반응도 시간에 따라 선형적으로 증가하였다.

금속우라늄의 경우 산소와의 친화력이 매우 커 산소 플라즈마 산화에서의 가속화 정도가 다소 낮을 것이라는 예측대로 350°C 금속우라늄 산화의 경우 약 50%정도의 산화 가속화가 측정되었다. 시간에 따른 산화 거동은 UO_2 에서와 같이 선형적으로 증가하는 것으로 밝혀졌다.

결론적으로 핵연료재료의 가속 산화 처리에 있어 같은 압력하에서는 기체 플라즈마에 의한 처리가 매우 효과적이며 효율적이라는 사실이 드러났고 또한 기존의 처리온도를 좀 더 낮추어도 충분한 산화율의 확보가 가능해 기존의 고온, 장시간 처리방식을 벗어나 단시간에 처리가 가능하게 될 것으로 예측된다. 추후 추가적인 연구를 통해 정량적인 반응속도 상수등이 도출되고 높은 플라즈마 power를 이용한 좀 더 낮은 저온 플라즈마 기체 반응 연구가 이루어진다면 그 응용 가능성은 지대할 것으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] 노 성기, 민 덕기, 유 길성, 김 건식외, KAERI/NEMAC/RR-157/95, 1995.
- [2] D. R. McCracken, "Oxidation of UO_2 at 400 to 1000°C in air and its relevance to fission product release", AECL-8642, 1985.
- [3] T. Smith, NAA-SR-4677, 1960.
- [4] K. A. Pekall and J. E. Antill, "Oxidation of Uranium Dioxide in Air at 35

0°C ~ 1000°C", *J. Nucl. Mater.*, 2 (1960) 194.

[5] H. R. Hoekstra, A. Santoro and S. Siegel, "The Low Temperature Oxidation of UO_2 and U_4O_9 ", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18 (1961) 166.

[6] J. Belle and B. Lustman "Properties of UO_2 ", WAPD-184, 1957.

[7] J. Y. Min, Y. S. Kim, K. K. Bae, M. S. Yang, J. S. Lee, and H. S. Park, Proceeding of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting, 2 (1996) 506

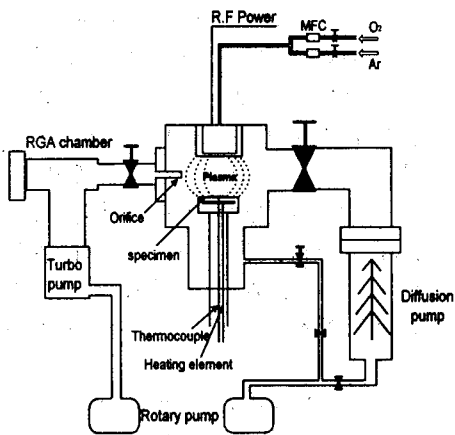


그림 1. RIE system의 개략도

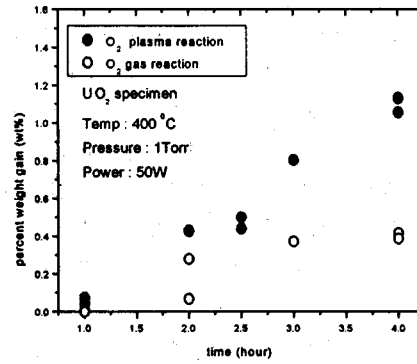


그림 2. 400°C UO₂의 산화

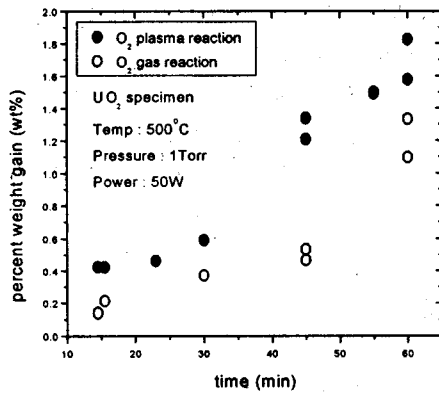


그림 3. 500°C UO₂의 산화

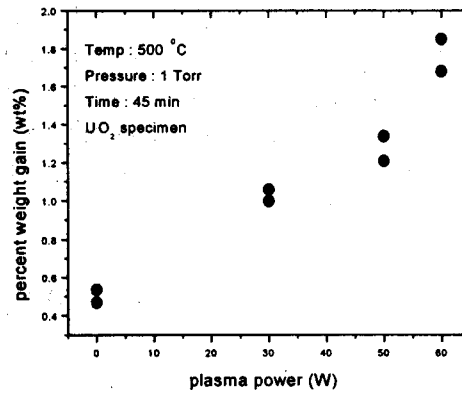


그림 4. 플라즈마 power에 따른 산화량의 변화

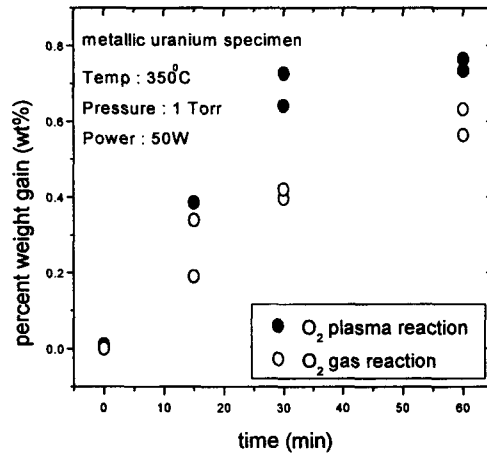


그림 5. 350°C 금속우라늄의 산화

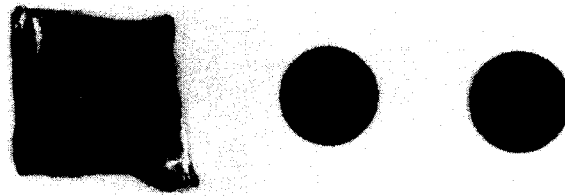


그림 6. 500°C에서 산화된 UO₂시편의 모습

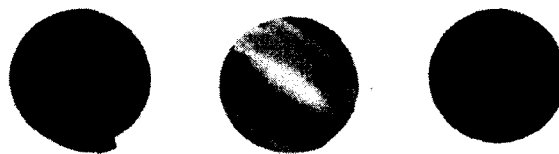


그림 7. 350°C에서 산화된 금속우라늄의 모습