

NF₃ 플라즈마를 이용한 인코넬 모재 위 코발트 산화막의 식각반응 연구

김경민, 채산, 전상환, 김용수
 한양대학교, 서울특별시 성동구 왕십리로 222
yongskim@hanyang.ac.kr

1. 서론

원자력발전은 효율적인 에너지원임에도 불구하고 방사성 폐기물을 발생시킨다는 부담이 상존하고 있다. OECD/NEA는 기술보고서에서 향후 30-40년간 원자력시설의 제염해체과정에서 약 3천만 톤의 금속폐기물이 발생할 것으로 추정하고 있으며 국내에서도 지난 1998년 고리 1호기 증기발생기가 전면 교체된 바 있고, 울진 원자력발전소 증기발생기가 교체 예정되어 있는 등 대형금속 폐기물에 대한 제염 수요가 점차 발생하고 있는 실정이다. [1].

기존의 강산을 이용한 습식 제염방식은 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있다는 장점이 있지만 복잡한 공정과 2차폐기물 문제로 인해 처리의 어려움이 있다. 반면 플라즈마 제염은 오염해종을 반응성이 매우 뛰어난 플라즈마와 반응시켜 기화 제거하는 기술로서 습식방법에 비해 공정이 간단하고 2차 폐기물의 양을 획기적으로 줄일 수 있는 제염 방법으로 부각되고 있다.

그림1은 증기발생기에서 전열관으로 사용된 후 인출된 인코넬 합금 튜브의 감마선분광분석결과인데 다른 핵종에 비해 ⁵⁸Co와 ⁶⁰Co의 강도가 매우 높게 나타나는 것을 보여주고 있다. 더욱이 ⁶⁰Co는 대표적인 장수명, 고에너지 핵종으로 5.27년의 반감기를 지니며 1.17과 1.33 MeV의 높은 에너지의 감마선을 방출한다. 따라서 이 연구에서 수행한 고착된 금속 표면 코발트 핵종 제염은 매우 중요한 연구라고 할 수 있다[2,3,4].

2. 실험 및 결과

본 실험에서는 모재인 인코넬 위에 코발트 산화막이 강하게 고착되어 있는 경우를 모사하여 NF₃ 기체 플라즈마와 반응시켜 온도와 출력 변화에 따른 식각률의 변화에 관한 분석을 수행하였다. 모재인 인코넬의 가공은 인코넬 봉을 저속 다이아몬드 절단기를 이용하여 디스크 형태(지름 20mm 두께 2mm)로 절단한 뒤 연마하여 가공하

였다. 인코넬 모재위에 코발트 산화막을 생성하기 위해 마이크로피펫을 이용하여 200mg/ml 농도의 코발트 질산염 수용액 300μl를 모재 표면에 인가한 후 전기로를 이용하여 500°C에서 산화 시킨 뒤 상온으로 냉각시켜 모의 시편을 제조하였다. 저진공 플라즈마 장치를 이용한 실험에서는 NF₃ 기체를 이용하여 r.f. 플라즈마를 발생시키고 300-350°C의 온도에서 인코넬 모재위에 형성된 코발트 산화막 제거 실험을 수행 하였다. 산화막의 무게 감소를 측정하여 이를 두께로 환산하여 식각률을 나타내었는데, 초기 반응 시간에 대한 무게 감소를 선형근사(linear fitting)하여 식각률을 산출하였다.

NF₃ 기체의 유량은 15 sccm, 공정압력은 0.45 Torr로 고정 하였고, r.f 출력은 각각 150 W 와 220 W를 인가하여 실험을 수행하였다. 또한 DC bias전압의 영향에 따른 식각률을 알아보기 위하여 350°C, 220 W의 출력에서 -300 V의 DC bias 전압을 인가하여 식각률의 변화를 확인하였다.

실험결과 150 W 300°C 에서 0.43μm/min의 식각률을 보였으며, 330°C, 350°C 온도에서 각각 0.61 μm/min 0.79μm/min의 식각률을 보였다.

350°C, 220W에서 수행한 실험에서는 1.04μm/min의 식각률을 나타내었으며, 같은 조건에서 -300V의 DC bias인가 되었을 때 1.29μm/min의 식각률이 나타나는 것으로 나타났다. 결과적으로 DC bias전압의 인가 유무에 따라 약 1.24배의 식각률 향상이 나타나는 것으로 밝혀졌다. 이는 DC bias를 인가할 경우 이온보조식각(ion-assisted etching) 반응에 의하여 플라즈마 입자가 모재 표면을 활성화시키게 되므로 식각반응이 더 활발하게 발생하기 때문이다[4,5].

3. 결론

이번 연구결과 방사성 오염 핵종인 코발트산화막이 모재에 강하게 고착되었을 경우에도 반응성 플라즈마 제염공정을 이용하면 식각반응이 활발하게 발생 하였다[6]. 표면분석결과에 의하면(그림

2).[1] 반응 후에 표면 구성원소에서 F의 피크가 검출되었으며, 이는 플라즈마 반응이 불화 반응으로 인한 반응임을 알 수 있다. NF_3 플라즈마 반응 후 각 원소의 강도가 감소하여 표면으로부터 코발트산화막이 제거되었음을 알 수 있다[7]. 이는 방사성 오염 핵종이 산화막 형태로 모재에 강하게 고착된 경우에도 제염이 가능하며, 높은 반응률로 플라즈마 제염 반응의 우수함을 알 수 있었다.

4. 참고문헌

- [1] 한양대학교산업과학연구소, 2008년 산업과학논문집, Vol.57, No.13, 2008.
- [2] Yong-soo Kim, "Decontamination of Metal Surface by Reactive Cold Plasma: Removal of Cobalt", J.Nucl. Sci. Technol., 41 (2004) 1100-1105.
- [3] Grażyna Zakrzewska-Trznadel, "Removal of Radionuclides by Membrane Permeation Combined with Complexation," Esalination, 144 (2002) 207-212.
- [4] K. Rashmi, "Bioremediation of ^{60}Co from Simulated Spent Decontamination Solution," Science of the Total Environment, 328 (2004) 1-14.
- [5] Winters H. F., "Elementary Process at Solid Surfaces Immersed in Low Pressure Plasmas (Topics in Current Chemistry III), Springer, New York, (1980).
- [6] J. W. Coburn and Harold F. Winters, "Plasma Etching Discussion of Mechanisms", J. Vac. Sci. Technol., 16 (1979) 391-403.
- [7] 한국방사성폐기물학회, 2008년 춘계학술발표회 논문요약집, Vol.6, No.1 pp. 25-26, 2008

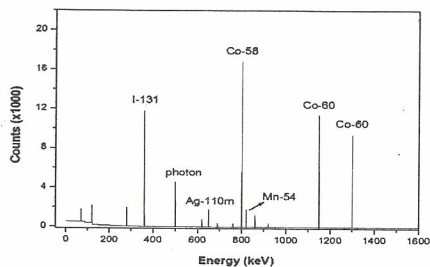


Fig. 1. γ -spectroscopy results of discharged nuclear steam generator Inconel alloy tube

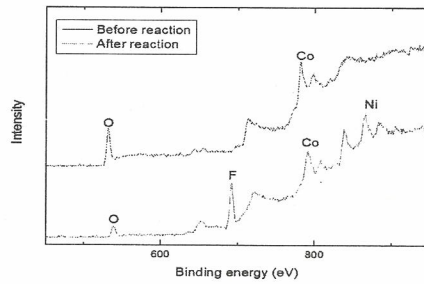


Fig. 2. XPS analysis of before and after reaction

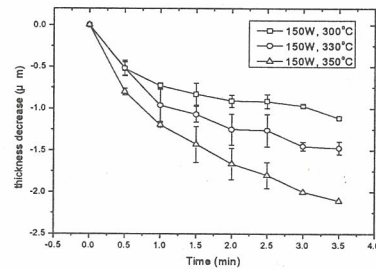


Fig. 3. Thickness decrease of cobalt oxide on the INCONEL600 (150 W, 300°C-350°C)

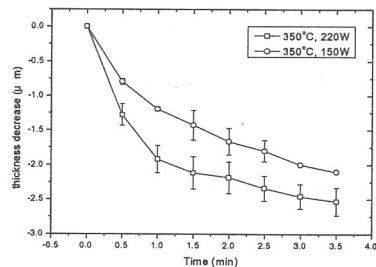


Fig. 4. Thickness decrease of cobalt oxide on the INCONEL600 (350°C, 150 W-220 W)

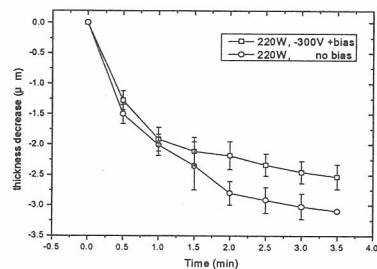


Fig. 5. Thickness decrease of cobalt oxide on the INCONEL600 with DC bias(-300V)