

산소 플라즈마를 이용한 이산화우라늄 산화 가속화 반응의 광학적 진단 연구

Optical Emission Spectroscopy Diagnostics of Oxygen Plasma Reaction of the Accelerated Oxidation of Uranium Dioxide

전상환, 윤상필, 서강준, 김용수

한양대학교

서울특별시 성동구 행당동 17번지

요 약

본 연구에서는 핵연료 재료의 제조 및 처리 등에 응용될 수 있는 플라즈마 공정 개발을 위한 기초연구로서 플라즈마 기체반응을 통한 핵연료 재료(UO_2)의 산화 가속화 실험을 수행하였고 이 반응을 OES(Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여 진단하였다.

연구결과 UO_2 는 산소 기체와의 반응에서 보다 산소/아르곤 플라즈마 반응에서는 70-300%까지의 산화가속화가 진행되었다. 먼저 400°C 산소 플라즈마 반응 실험에서 UO_2 의 산화가 산소기체와의 반응보다 약 3배정도 가속화 된다는 사실을 확인하였고 산화물이 시간 경과에 따라 선형적으로 증가한다는 것이 밝혀졌다. 또한 실험을 통해 플라즈마 출력의 증가에 따라 산화율이 증가한다는 사실이 관찰되었다. 이와 같은 산화 반응을 분석하기 위하여 산소/아르곤 플라즈마를 이용하여 OES 진단을 수행하였다. 그 결과 플라즈마 이온과 전자와의 충돌에 의해 산소 원자의 수가 증가하였고 이는 UO_2 의 산화반응을 촉진시킨 것으로 판단된다. 이러한 반응을 확인하기 위하여 아르곤 이외에 질소와 헬륨 기체를 첨가시킨 플라즈마를 발생 시킨후 광학적 진단을 수행하였다. 연구 결과 핵연료 재료의 산화공정에 있어 기체 플라즈마에 의한 처리가 매우 효율적이라는 사실이 드러났으며 산소기체에 아르곤, 질소, 헬륨을 첨가할 때 산소 원자의 수가 증가한다는 사실을 알 수 있었다.

Abstract

In this study, UO_2 specimens are oxidated by O_2/Ar Plasma reaction. O_2/Ar , O_2/N_2 , and O_2/He plasmas are diagnosed by OES. Experimental results shows that oxidation of UO_2 is enhanced about 70-300% in oxygen plasma reaction than gas reaction.

First, oxidation of UO_2 in oxygen plasma at $400^\circ C$ is accelerated about three times compared to that in oxygen gas at the same temperature and it is found that the reaction rate increases linearly with reaction time, which is in good agreement with earlier works. Experimental finding that higher plasma power brings to higher oxidation rate suggests that to acceleration may be ascribed to the increased oxygen radical which is produced by plasma reaction. At $500^\circ C$ the reaction is also accelerated about 70%, However, it is not as high as than at $400^\circ C$. It seems that rate of UO_2 oxidation in oxygen gas at $500^\circ C$ is sufficiently high. It is confirmed by OES diagnostics that the number of Oxygen radical is increased by adding Ar, He, N_2 gas on the O_2 gas.

In this study, it is revealed that gas plasma treatment is very effective in the accelerated oxidation treatment of nuclear fuel materials.

1. 서론

핵연료 제조공정 및 핵연료 주기시설에서 사용되는 종래의 습식 공정 처리는 액체상 2차 폐기물이 발생하고 공정이 매우 복잡하여 이를 처리할 수 있는 대규모 시설이 요구되었다. 현재 이러한 단점을 보완하기 위하여 습식 공정에서 건식 공정으로 전환이 이루어지고 있으며 이러한 추세에 발맞추어 핵연료재료의 건식 공정 처리의 한 방식인 플라즈마를 이용한 핵연료 재료(UO_2)의 산화 가속화 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 기체상 건식 UO_2 산화반응을 연구하였고 보다 향상된 공정 조건을 도출하고자 플라즈마 조건에서 산화실험을 수행하였다. 산소/아르곤 플라즈마를 이용해 이산화우라늄을 반응시켰을 때 기체상 산화 공정에 비해 70-300%정도로 산화가 가속화되었다. 산소/아르곤 플라즈마를 이용한 UO_2 산화가속화 반응시에 플라즈마의 출력에 따른 산화율의 증가를 주도하는 원인이 산소 radical의 증가라는 것을 OES(Optical Emission Spectroscopy, SD2000, Ocean Optics, Inc.) 분석을 통해 확인하였다. 또한 산소기체에 아르곤과 질소, 헬륨을 각각 혼합하여 압력 1 Torr에서 각각 파워(30W, 50W, 60W, 80W)를 달리하여 플라즈마를 발생시켜서 산소 radical의 증가를 관찰하고 UO_2 산화 반응시 최적의 기체 조합을 도출하고자 하였다.

이 연구 결과는 사용 후 핵연료의 건식 처리 공정과 원자력 발전소에서 발생하는 spent resin을 처리하는 기술 개발에 있어 기초 자료로서 활용될 것으로 기대된다.

2. 실험

2-1. 시편준비

이 실험에 사용된 시편은 Canada CAMECO 사에서 제공한 경수로용 핵연료를 얇은 disk 형태로 절단하여 사용하였다. 사용된 시편 UO_2 의 지름은 약 0.81cm이고 밀도는 $10.5g/cm^3$ 이었다. 시편은 약 0.35mm의 두께로 절단한 후 각각 600grit와 300grit의 연마지를 사용하여 표면처리를 한 후 아세톤

과 물을 이용하여 초음파 세척기에서 약 1분간 세척을 하여 표면조건을 동일하게 유지하였다. 시편의 질량측정을 위해서는 10^{-5} g 까지 측정이 가능한 micro-balance(BP210D, Sartorius)를 사용하였다.

2-2. 실험장치

플라즈마 산화장치

실험장치는 플라즈마 에칭 장비를 본 실험 목적에 맞게 일부 개조하였다. 이 장치는 그림 1의 개략도에서 보듯이 샤워헤드 위쪽으로부터 혼합기체가 주입되고 이 샤워헤드와 시편 고정판(electrode)사이에서 r.f. power가 작용해 플라즈마 발생시키게 된다. 시편고정판 아래에는 시편온도조절을 위한 thermocouple이 장착되어 있으며 시편 가열용 heater는 최고 600°C까지 온도를 올릴 수 있도록 설계되었다.

진공 용기내의 두 electrode 사이의 간격은 10cm 가량 상하로 높이 조절이 가능하고 r.f. 출력은 최대 600W 까지 입력할 수 있다. 실험에 사용된 산소 기체와 아르곤, 질소, 헬륨 기체들은 모두 99.999%의 고순도 기체이며 유량은 모두 정밀 유량조절기(mass flow controller)에 의해 조절된다. UO_2 가 산화될 경우 부피팽창에 의한 분말화가 이루어지고 분말의 비산으로 인한 질량감소를 줄이기 위해 순금으로 된 pan을 사용하였다.

2-3. 실험절차

UO_2 산화 가속화 실험

UO_2 산화 실험을 위하여 준비된 시편의 질량을 하고 측정된 시편을 반응 chamber 내에 장입하였다. 그리고 rotary pump를 사용하여 10^{-3} Torr까지 진공을 확보한 후 실험 기체의 온도유지를 위해 diffusion pump를 사용하여 10^{-6} 까지 추가적으로 배기하였다. 반응에 앞서 실험온도를 setting 한 후에 온도가 충분히 도달하면 산소와 아르곤이 4.5:1로 혼합된 가스를 주입하여 총 압력을 1Torr 내외로 일정하게 유지하게 한 뒤 시간을 변수로 실험을 수행하였다. 실험종료 후에는 추가적인 산화를 방지하기 위해 질소를 주입하여 압력을 대기압까지 올린 후 곧바로 질량을 측정하였다. 본 실험에서는 두 electrode 간의 간격은 10cm로 고정되었다. 순수 산소기체에 아르곤 기체를 혼합한 이유는 이러한 혼합이 순수 산소기체에 반응에는 전혀 영향을 주지 않으면서도 산소 플라즈마 기체의 발생을 원활히 하기 때문이다. 최적의 기체 조성을 찾기 위하여 광학적 진단에서는 아르곤 이외에 질소와 헬륨 기체를 첨가하였다. 측정된 질량을 이용하여 증가된 질량비를 wt%로 표시하여 산화 가속화를 평가하였다.

OES를 이용한 플라즈마의 진단

UO_2 산화가속화 실험과 동일한 방법으로 chamber 내의 압력을 낮추고, 동일한 조건(압력 1 Torr, 유량: 55sccm, 온도: 상온)에서 플라즈마를 발생시켰다. 플라즈마 조건에 따라 스펙트럼이 달라지므로 위의 조건이 시간에 따라 일정하도록 유지하였다. 산소와 아르곤, 산소와 질소, 산소와 헬륨을 각각 4.5:1의 비율로 주입, 플라즈마 출력을 30W, 50W, 60W, 80W로 변화시키면서 발생하는 플라즈마를 OES로 진단하였다.

3. 실험 결과 및 논의

3-1. UO_2 의 산화 실험 결과

UO_2 를 $400^\circ C$ 에서 산화 실험한 결과를 그림 2에 도시하였다. 이 그림에서 보듯이 산소 플라즈마의 반응의 경우 산소기체 반응에서보다 산화가 가속화 되어 산화량이 약 3배정도 증가한다는 사실을 확인하였다. 실험결과 반응의 동역학이 선형적 거동을 하므로 실험시간이 증가할수록 산화율의 차이가 크게 발생할 것이라는 사실을 알 수 있다. 플라즈마 산화 반응에서 산화율이 증가한 것은 플라즈마에서 이온과 전자의 충돌에 의해 생성된 산소 radical에 의해 우라늄의 산화 반응이 가속화되는 것으로 사료된다.

그림 3은 $500^\circ C$ 에서 산화된 UO_2 의 시간과 weight gain의 그래프이다. 이 온도에서 플라즈마에 의한 산화가속화를 분명히 볼 수 있다(약 70%증가). 그러나 이러한 증가는 $400^\circ C$ 에서의 실험결과 보다는 다소 적은 결과이다. 이는 $500^\circ C$ 에서의 산소 기체에 의한 산화도 빠른 산화율을 가지기 때문에 산소 플라즈마에 의한 산화와의 차이가 줄어든 것을 판단된다. 또한 이 온도에서도 산화율이 선형증가를 보이고 있어 $400^\circ C$ 의 실험결과와 같은 반응기구를 따른다는 것을 알 수 있다.

그리고 UO_2 산화 가속화에 대한 플라즈마 출력의 영향을 조사하였는데 결과는 그림 4에 나타나 있다. 이 실험에서는 시편의 온도를 $500^\circ C$, 실험 시간은 45분으로 고정하였다. 만약 앞에서 언급한 대로 산화가속화 현상이 플라즈마 발생시 생성되는 산소 radical에 의한 영향이라면 플라즈마의 power가 올라갈수록 생성되는 산소 radical의 수가 많아지기 때문에 weight gain이 증가할 것이다. 이 그림에서 보면 power가 0W, 30W, 50W, 60W로 올라감에 따라 같은 온도, 같은 시간 산화시킨 시편의 weight gain이 증가하였다.

3-2. OES를 통한 플라즈마 진단

UO_2 산화가속화 실험에서 언급한 산소 radical의 증가에 의한 반응물의 증가를 확인하기 위하여 OES를 통해 플라즈마를 진단하였다. UO_2 산화 가속화 실험과 동일한 조건에서 플라즈마로부터 발생하는 파장을 측정해보았다. 그림 5는 산소원자가 방출하는 파장의 강도(Intensity)를 플라즈마 출력에 따라 나타낸 것이다. UO_2 산화가속화 실험 결과와 마찬가지로 플라즈마 파워의 증가에 따라 산소원자의 강도가 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 1 Torr에서 산소기체의 플라즈마 발생이 어렵지만 산소보다 플라즈마 발생이 원활한 아르곤 기체의 이온과 전자가 산소 분자와 충돌하면서 산소 플라즈마의 발생을 촉진시키고 산소 radical의 수를 증가시켰다. 그리고 이와 같은 점에서 착안하여 UO_2 의 산화 가속화 반응시 최적 기체 조성을 찾기 위하여 아르곤과 같은 불활성기체인 헬륨(Noble Gas)과 반응성이 낮고 안정한 기체인 질소(Noble-Like Gas)를 산소기체에 첨가하여 플라즈마를 발생시킨 후 산소 원자 수의 변화를 측정하였다.

먼저 산소와 질소의 경우 그림 6에서 나타나는 바와 같이 플라즈마 파워에 따라 산소 원자의 수도 또한 선형적으로 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 산소와 질소 혼합기체의 경우 산소와 아르곤 혼합기체에 비하여 산소의 강도가 5배 가량 증가한 사실을 관찰할 수 있다.

실험이 동일한 플라즈마 조건하에서 수행된 것이므로 질소 기체를 첨가한 경우, 산소원자의 강도가 아르곤을 첨가하였을 때 보다 높다는 사실은 산소 기체에 질소를 첨가시켰을 때 산소 radical의 수가 산소와 아르곤 혼합기체의 경우 보다 증가한 것을 나타낸다.

산소와 헬륨 혼합기체의 경우 그림 7에서 나타나듯이 이 경우에도 플라즈마 파워에 따라 산소의 강도가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 헬륨 기체를 첨가하였을 때의 산소의 강도 증가를 살펴보면 출력이 30W 일때는 그 산소 원자의 강도가 질소를 첨가하였을 때와 비슷하지만 출력이 80W 일때는 산소와 아르곤 혼합기체의 경우보다 약 9배 높은 것을 관찰할 수 있다. 질소와 헬륨이 산소보다 플라즈마 발생이 용이하다는 것을 착안하면 질소와 헬륨이 이온화하면서 생성된 이온과 전자가 산소분자와 반응하여 보다 많은 수의 산소 radical을 생성했다고 할 수 있다.

그러므로 산소 기체에 질소나 헬륨을 첨가하였을 때 산소 기체에 아르곤을 첨가하였을 때보다 많은 산소 radical이 생성된다는 사실로부터 우라늄 산화 가속화 공정에서 질소나 헬륨을 첨가한다면 보다 높은 산화 반응률을 얻을 수 있을 것이라 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마에 의한 UO_2 의 산화 가속화 정도를 평가하고 UO_2 의 산화 가속화가 산소 radical에 의한 것임을 확인하고자 플라즈마를 OES를 통해 진단하였다. UO_2 산화 가속화 실험에서 온도 $400^\circ C$ 의 UO_2 는 산소/아르곤 플라즈마에서 4시간 반응시 약 1.2wt%의 산화가 진행되었고 기체상 산화 반응에서는 약 0.4wt% 산화가 진행되었다. $500^\circ C$ 에서의 UO_2 는 산소/아르곤 플라즈마에서 1시간 반응시 1.8wt%의 산화 반응이 진행되었고 기체상 산화 반응에서는 약 1%의 산화가 진행되었다. 산화 가속화 실험 결과 기체상 산화 반응보다 플라즈마에 의한 산화반응이 70-300%까지 산화 가속화가 진행됨을 확인할 수 있었다. 그리고 플라즈마 출력의 증가에 따라 산화 반응률이 증가했다는 사실과 더불어 OES 진단에서도 플라즈마 출력에 따라 산소의 강도 증가를 확인할 수 있었다. 이는 UO_2 산화 반응이 산소 플라즈마의 산소 radical에 의하여 산화가 가속화된다는 사실을 나타내는 것이다.

그리고 산소 기체에 아르곤을 첨가하는 것이 플라즈마 발생이 용이하다는 점에 착안하여 반응성이 낮고 안정한 기체인 질소와 아르곤과 같은 불활성 기체인 헬륨 기체를 첨가하여 동일한 실험 조건에서 플라즈마를 발생시켜 OES 진단을 수행하였다. 그 결과 산소 기체에 질소 기체를 첨가하였을 때 산소 기체에 아르곤을 첨가하였을 때 보다 5배 가량 높은 산소의 강도를 확인할 수 있었고 산소 기체에 아르곤을 첨가하였을 때는 플라즈마 출력 80W에서 약 9배가량 높은 산소의 강도를 관찰할 수 있었다. 위와 같은 실험 결과로 보아 산소 기체에 질소나 헬륨을 첨가하였을 때 산소 radical의 수가 아르곤을 첨가하였을 때 보다 증가함을 알 수 있고 UO_2 의 산화 가속화 공정에서 산소 기체에 질소나 헬륨을 첨가할 때 보다 높은 반응률을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

앞으로의 추가 연구를 통해 위의 실험 결과를 확인해보고 산소 기체에 질소나 헬륨을 첨가한 UO_2 산화 가속화 실험을 수행하여 OES를 통해 예측된 결과를 검증해 보도록 하겠다. 그리고 이 연구 결과는 사용 후 핵연료의 건식 처리 공정과 원자력 발전소에서 발생하는 spent resin을 처리하는 기술 개발에 있어 기초 자료로서 활용될 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] J. Belle, "Uranium Dioxide : Properties and Nuclear Applications" , Naval Reactors, Division of Reactor Development, United States Atomic Energy Commission
- [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] 김 건식, "조사 및 미조사 UO_2 의 산화거동 연구" , 한국원자력연구소 사용후 핵연료 저장 기술개발팀, . 한국원자력연구소 부설 원자력환경관리센터.(1995. 6.)
- [4] T. Smith, Atomic International. USAEC Report NAA-SR-4677
- [5] K. A. Pekall and J. E. Antill, "Oxidation of Uranium Dioxide in Air at 350°C ~1000°C" , Journal of Nuclear Materials, No 2, p194 (1960),.
- [6] H. R. Hoekstra, A. Santoro and S. Siegel, "The Low Temperature Oxidation of UO_2 and U_4O_9 " , J. Inorg. Nucl. Chem., , Vol. 18, p 166.(1961)
- [7] 김건식, 유길성, 민덕기, 김은가, 노성기. "공기 중에서 UO_2 의 무게이득 거동과 U_3O_8 상 형성에 관한 연구" , '93 추계 한국원자력학회 발표 논문집, P277 (1993),
- [8] Alfred Grill, "Cold Plasma in Materials Fabrication From Fundamentals to Application" , IEEE Press (1994)
- [9] J. W Coburn and M. Chen "Optical emission spectroscopy of reactive Plasma: A method for correlating emission intensities to reactive particle density", J. Appl. Phys. 51(16)
- [10] R. Payling, D. G. Jones, A. Bengtson, "Glow Discharge Optical Emission Spectrometry" JOHN WILEY & SONS(1997)

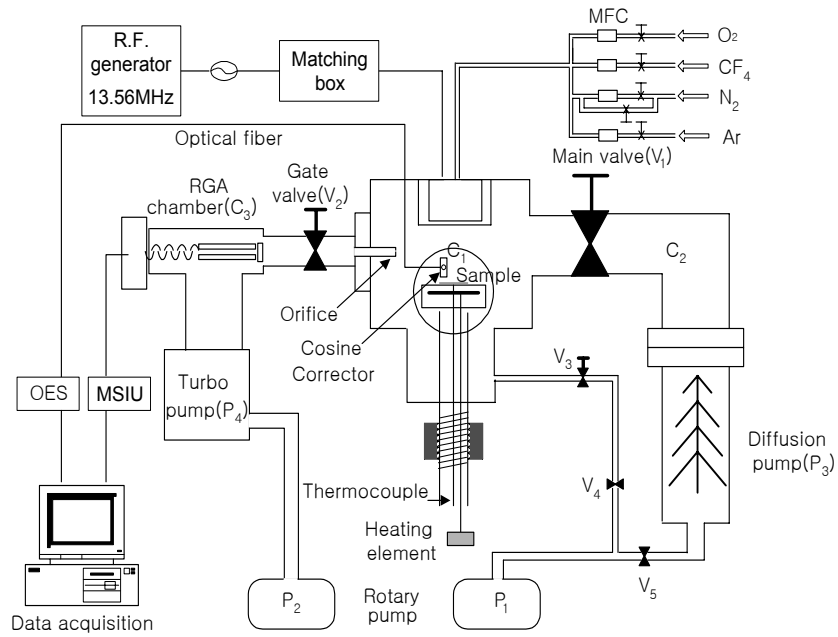


그림 1. 플라즈마 산화장치의 개략도

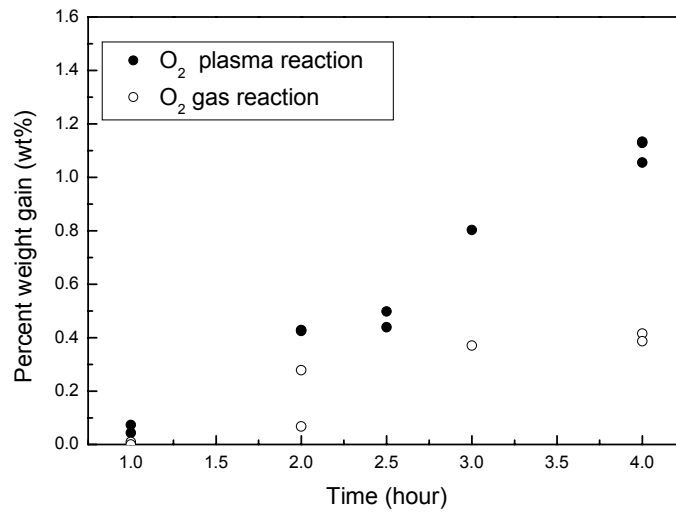


그림2. 400°C에서 UO₂의 산화

(UO₂ Specimen, 압력:1 Torr, 온도: 400°C, 출력: 50W)

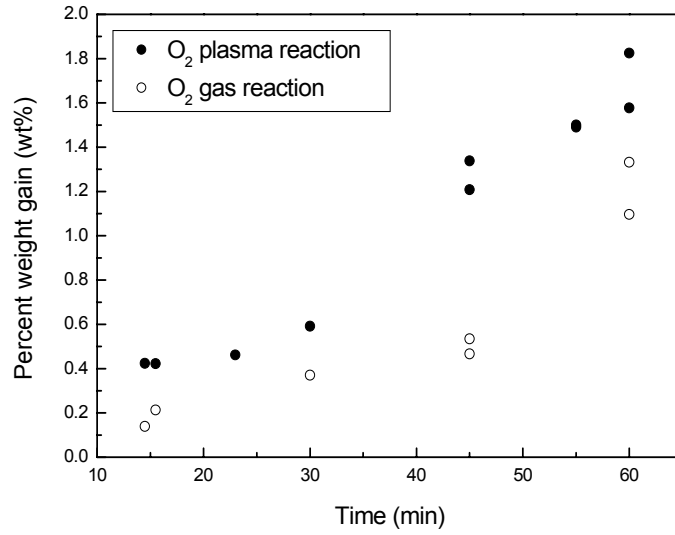


그림 3. 500°C에서 UO₂의 산화
(UO₂ Specimen, 압력:1 Torr, 온도: 500°C, 출력: 50W)

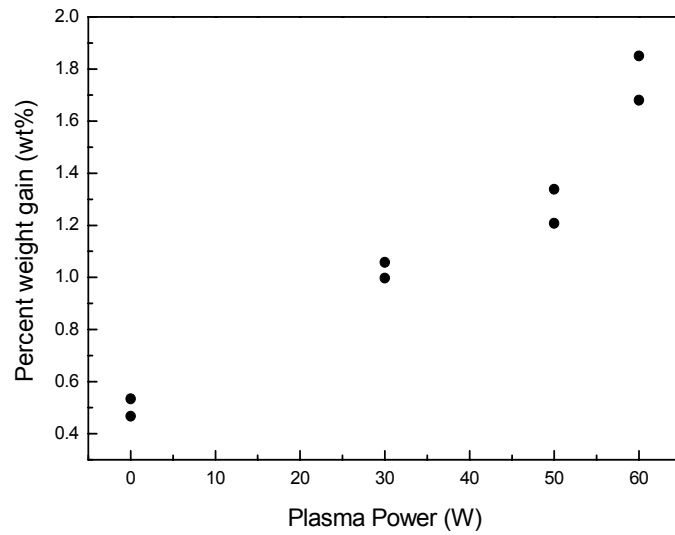


그림 4. 플라즈마 출력에 따른 weight gain의 변화
(UO₂ Specimen, 압력:1 Torr, 온도: 500°C, 반응시간: 45min)

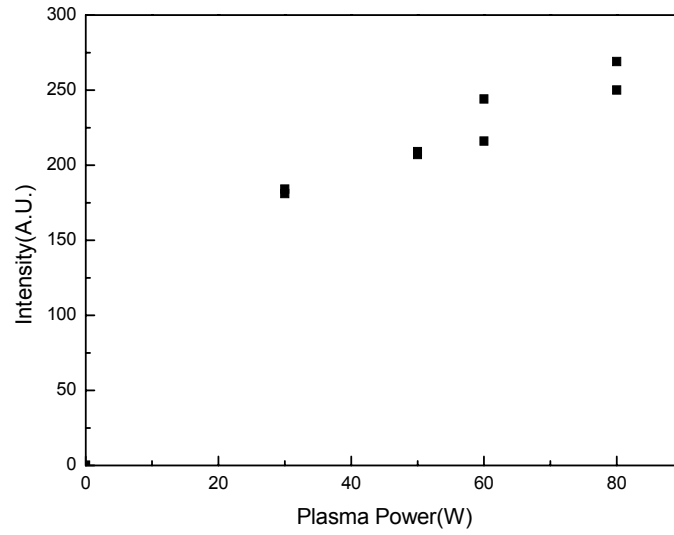


그림 5. O₂ / Ar Plasma에서 출력에 따른 산소의 Intensity 변화
(압력: 1 Torr, 온도: 상온)

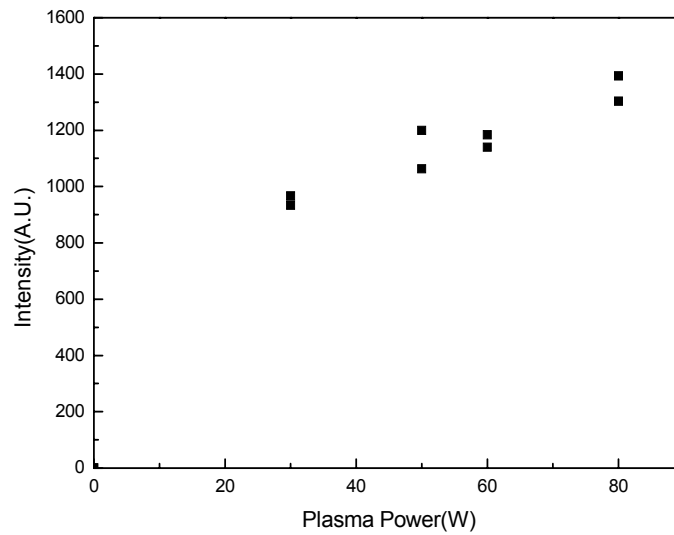


그림 6. O₂ / Ar Plasma에서 출력에 따른 산소의 Intensity 변화
(압력: 1 Torr, 온도: 상온)

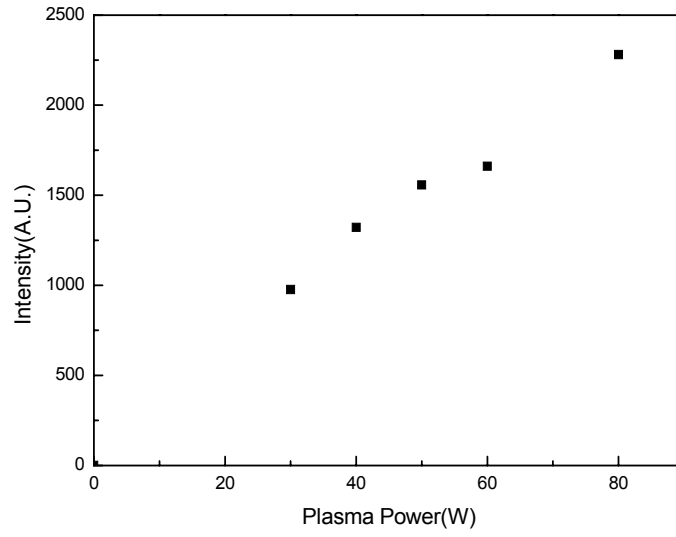


그림 7. O_2 / He Plasma에서 출력에 따른 산소의 Intensity 변화
(압력: 1 Torr, 온도: 상온)