

금속방사성폐기물 제염공정 개발을 위한 NF_3 플라즈마의 코발트 산화막 식각 반응

김정민, 채산, 김용수, 전상환*

한양대학교, 서울특별시 성동구 왕십리로 222

*㈜에이치엔에너테크, 서울특별시 성동구 왕십리로 222 한양종합기술연구원 513-2

yongskim@hanyang.ac.kr

1. 서론

원자력발전이 경제적이고 비교적 청정한 에너지 원입에도 불구하고 방사성폐기물을 발생시킨다는 부담은 상존하고 있다. 원전 운영 중에도 지속적으로 방사성폐기물이 발생하며 특히 수명이 다한 원전을 해체할 때에는 막대한 양의 방사성폐기물이 발생하게 되는데 OECD/NEA는 향후 30-40년 간 폐로 과정에서 약 3천만 톤의 금속폐기물이 발생할 것으로 추산하고 있다. 국내에서도 이미 폐증기발생기 교체 등으로 대형금속폐기물이 발생하고 있으며 향후 원전 유지 보수 및 해체 과정에서 지속적인 제염수요가 예상되므로 이를 대비하기 위한 국내기술개발이 중요한 시점이다[1].

이러한 방사성 금속폐기물 제염에는 여러 기술이 적용될 수 있으나 고전적인 습식 제염 방법은 과도한 2차폐기물 발생과 누출 시 환경오염 등과 같은 문제로 점차 그 사용이 제한되고 있어 다양한 건식 제염기술이 개발되고 있는 추세이다. 최근 각광 받는 플라즈마 제염기술은 2차 폐기물 발생량이 매우 적으며 공정이 빠르고 상대적으로 단순한 건식 공정이라는 장점으로 대형금속폐기물을 대비한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다[2]. 이 연구에서는 플라즈마를 이용한 실용제염 공정 개발을 위해 인코넬 모재 위에 형성된 코발트산화막을 NF_3 플라즈마를 이용하여 식각하는 실험을 수행하였다. 그림1은 증기발생기에서 전열관으로 사용된 후 인출된 인코넬 합금 튜브의 감마선 분광분석결과인데 다른 핵종에 비해 ^{58}Co 와 ^{60}Co 의 강도가 매우 높게 나타나는 것을 보여주고 있다. 더욱이 ^{60}Co 는 대표적인 장수명, 고에너지 핵종으로 5.27년의 반감기를 지니며 1.17과 1.33 MeV의 높은 에너지의 감마선을 방출한다. 따라서 이 연구에서 수행한 코발트 핵종 제염은 상용화 과정에 매우 중요한 연구라고 할 수 있다[3,4,5]. 이번 연구에서는 온도에 따른 코발트산화막의 식각률을 측정하였고 반응표면을 분석하여 반응기구 규명 연구를 수행하였다.

2. 실험

모재로 사용된 금속은 인코넬 봉을 저속 다이아몬드 절단기를 이용하여 디스크 형태로 절단한 뒤 연마하여 가공하였다. 인코넬 모재위에 코발트산화막을 생성하기 위해 마이크로피펫을 이용하여 200mg/ml 농도의 코발트 질산염 수용액을 인가한 후 전기로에서 열처리하여 실제 원전 증기발생기 금속표면에 생성되는 코발트 산화막 모사 시편을 제작 하였다.

플라즈마 식각 실험에서는 NF_3 기체를 이용하여 r.f. 플라즈마를 발생시키고 300 - 410°C의 온도에서 인코넬 모재위에 형성된 코발트 산화막 제거 실험을 수행 하였다. NF_3 기체의 공정압력은 0.45 Torr로 고정 하였고, r.f 출력은 150W 전극간격은 2.5cm로 일정하게 유지하였다. 플라즈마 반응에 따른 코발트 금속 시편의 무게 감소율 10⁻⁵까지 미량전자저울을 이용하여 측정 하였다.

3. 결과 및 토의

식각실험 결과는 산화막의 무게 감소를 측정하여 이를 두께로 환산하여 나타내었는데, 초기 반응에 대한 무게감소를 선형근사(linear fitting)하여 산출하였다. 그리고 반응전후 시편 표면은 AES(Auger electron spectroscopy)를 이용하여 분석 하였다. 분석결과 온도가 증가할수록 코발트산화막의 식각률이 증가 하는 것을 알 수 있었으며 반응후 시편표면에는 불소피크가 검출되었다. 온도에 따른 식각률은 다음 표 1, 그림2와 같다.

Table 1. Etching rate on the temperature effect.

온도(°C)	식각률($\mu\text{m}/\text{min}$)
300	0.425
330	0.612
350	0.792
380	1.085
410	2.651

표면분석결과(그림 3, 그림 4) 반응 후 초기 산화막이 완전히 제거된 모습이 관찰되며 표면 구성원소에서 반응 전에는 존재 하지 않았던 불소의 피크가 검출되어 플라즈마 식각 반응이 불화 반응으로 인한 반응이고 이 반응을 통해 코발트 산화막이 제거 되는 것을 알 수 있다.

4. 결론

이번 연구결과 방사성 오염 핵종인 코발트가 산화막 형태로 모재에 강하게 고착되었을 경우에도 반응성 플라즈마 제염공정을 이용하면 식각반응이 활발하게 발생한다는 사실이 밝혀졌다. 코발트 산화막에 대한 최대 식각률은 2.651 $\mu\text{m}/\text{min}$ 은 실용공정에 충분히 활용할 수 있는 결과가 도출되었다. 플라즈마 기체의 화학작용과 물리적 스퍼터링 효과를 이용하는 플라즈마 제염기술은 고착성 오염, 복잡한 형태에도 적용성이 뛰어난 제염기술로 판단된다.

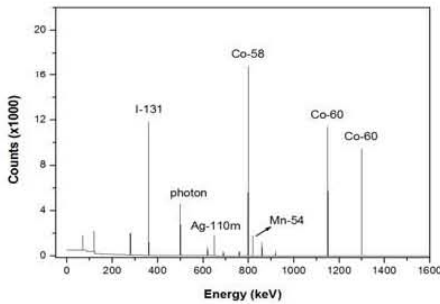


Fig 1. γ -spectroscopy results of discharged nuclear steam generator Inconel alloy tube.

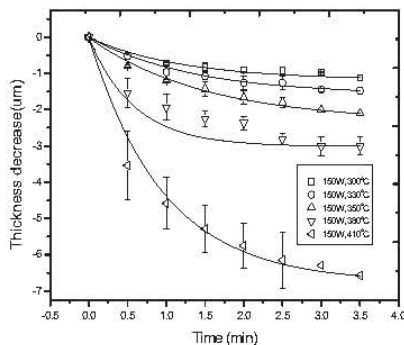


Fig 2. Thickness decrease of cobalt oxide on the INCONEL600 (300-410°C, 150 W).

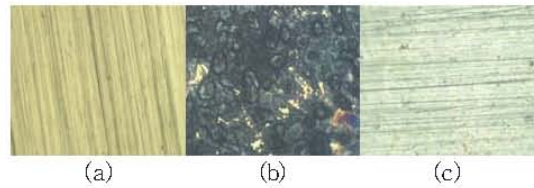


Fig 3. Co oxide / Inconel NF₃ Plasma before and after reaction (OM).

(a)Intact inconel (b)Before reaction (c)After reaction

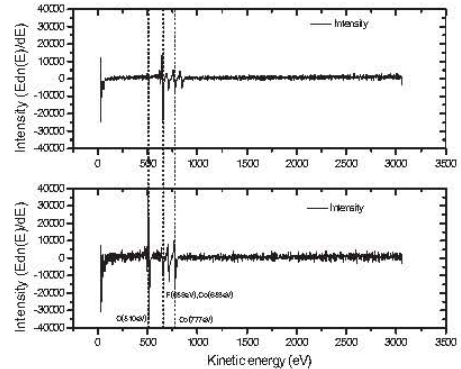


Fig 4. AES(Auger electron spectroscopy) analysis of before and after reaction.

5. 참고문헌

- [1] 한양대학교산업과학연구소, 2008년 산업과학논문집, Vol.57, No.13, 2008.
- [2] Sang-hwan Jeon, Yong-soo Kim, A Study on plasma etching reaction of cobalt for metallic surface decontamination, J of the Korean Radioactive Waste Society vol.6(1) P.17-23, Mar.2008.
- [3] Yong-soo Kim, "Decontamination of Metal Surface by Reactive Cold Plasma: Removal of Cobalt", J.Nucl. Sci. Technol., 41, 1100-1105, 2004.
- [4] Grażyna Zakrzewska-Trznadel, "Removal of Radionuclides by Membrane Permeation Combined with Complexation," Esalination, 144, 207-212, 2002.
- [5] K. Rashmi, "Bioremediation of ⁶⁰Co from Simulated Spent Decontamination Solution," Science of the Total Environment, 328 1-14, 2004.