

산소 플라즈마에 의한 금속우라늄과 이산화우라늄 산화 연구

양용식 · 서울대 · 김용수
한양대학교 원자력공학과
(1999년 11월 30일 접수)

A Study on the Oxidation of Metallic Uranium and Uranium Dioxide in Oxygen Plasma

Yong-Sik Yang, Yong-Dae Seo and Yong-Soo Kim

Department of Nuclear Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

(Received November 30, 1999)

초 록

기존의 핵연료재료 습식처리 공정 대체를 위한 건식 처리 공정 기초 연구로서 산소 플라즈마 기체에 의한 금속우라늄과 이산화우라늄의 산화 연구를 수행하였다. 연구결과 산소 플라즈마를 사용할 경우 UO_2 는 $400^\circ C$ 에서 약 300% 정도, $500^\circ C$ 에서는 70% 정도의 산화율 증가가 일어났으며 금속우라늄의 경우에도 $350^\circ C$ 에서 50% 정도의 증가를 확인할 수 있었다. 이들 산화율은 플라즈마 출력이 증가함에 따라 비례적으로 증가하였는데 이는 출력 증가에 따른 플라즈마내 산소 원자의 발생과 일치하여 이러한 산화율 증가 현상은 플라즈마내 산소 원자가 주도하는 것으로 드러났다. 이들 실험 결과는, 기존의 실험 결과와 같이, 시간에 따라 산화량이 선형적으로 증가하는 것으로 나타나 산소 플라즈마 산화 반응은 표면 반응이 주요 반응이라는 것이 밝혀졌다.

ABSTRACT

A study on the enhanced oxidation of metallic uranium and uranium dioxide in oxygen gas plasma is carried out to develop a new dry processing technique of nuclear fuel materials for the future replacement of current wet processing. It is found that the oxidation rate increases by about 300% at $400^\circ C$ and 70% at $500^\circ C$, respectively, in case of UO_2 while it is enhanced by about 50% at $350^\circ C$ in case of metallic uranium. In addition, the rate increases with increasing plasma power. The results also show that the oxidation rate increases linearly with time, which means that surface reaction is the rate-controlling step. It turns out by OES (Optical Emission Spectroscopy) analysis that the increase in oxidation rate is ascribed to the direct participation of oxygen radicals produced in the plasma.

Key words : Oxidation, Accelerated oxidation, Oxygen plasma, Uranium dioxide, Metallic uranium

1. 서 론

최근 국제적으로 많이 연구되고 있는 핵연료재료 건식처리의 한 방식으로 플라즈마를 이용한 핵연료재료(이산화우라늄과 금속우라늄)의 가속 반응 연구가 주목받고 있다. 이러한 건식처리는 2차 폐기물의 방출이 대량으로 발생하는 기존의 핵연료재료 폐기물 습식처리의 한 대안이 될 수 있을 것이며 더 나아가 다양한 형태의 방사성 폐기물 처리에도 크게 응용될 수 있을 것이다. 또한 현재 국가적으로 추진되고 있는 DUPIC (Direct Use of PWR Fuel Into Candu: 경수형 원자로에서 사용한 사용후핵연료를 적절한 건식 공정을 통해 중수형 원자로의 핵연료로 사용하는 새로운 핵주기 개념) 공정에 직접 응용될 수 있을 것이다.

DUPIC 과정의 주요 공정 중에는 사용후 핵연료 펠릿을 산화와 환원을 반복하여 재생 UO_2 펠릿으로 만드는 건식처리에 의한 OREOX 방법(Oxidation and REduction of OXI-

de Fuel Process)이 연구되고 있으나 기존의 산화 - 환원 방법은 높은 온도와 많은 시간이 필요한 단점을 지니고 있다. 이 산화 - 환원 반복 공정에 플라즈마 기체 반응을 이용한다면 더 낮은 온도에서 짧은 시간에 더 높은 산화율과 환원율을 가질 수 있을 것이다.

그러므로 본 연구에서는 핵연료 재료의 제조 및 처리 등에 응용될 수 있는 플라즈마 공정 기술 개발을 위해 플라즈마 기체반응에 의한 핵연료재료의 산화가속화 정도를 평가하고 그 가속화 과정의 역학기구를 규명하기 위한 기초 연구를 수행하였다.

2. UO_2 와 금속 우라늄 산화의 일반적인 특성

2.1. UO_2 의 산화

UO_2 산화반응은 우라늄 자체가 다가(多價)이온이고 비화

학양론적(non-stoichiometric)화합물이기 때문에 화학작용이 복잡하며 반응과정 중 많은 안정상과 불안정상들이 생성된다.

일반적으로 UO_2 의 산화는 온도가 증가함에 따라 산화율이 증가하며 시간에 따라 전형적인 S자 형태의 곡선을 그리는 것으로 알려져 있다.^{1,2)} 이러한 S자형 동력학적 반응은 초기에는 반응이 천천히 혹은 매우 느리게 진행하다가 일정 시간이 지나면 반응율이 크게 증가해 선형적인 증가를 하고 후반에는 포화상태에 이르러 질량 증가가 거의 일어나지 않게 되는 산화 반응의 전형적인 모습이다.

한편 UO_2 산화는 초기에 시간이 지남에 따라 질량증가율이 서서히 증가하기 시작하다 상대적으로 낮은 온도($\sim 300^\circ C$) 부근에서는 다시 질량증가율이 감소되는 부분이 생기기도 한다. 실제 $600^\circ C$ 를 정점으로 다시 산화율이 감소한다는 연구 결과도 보고되고 있다.³⁾ 이러한 질량증가율 감소의 원인은 시편 표면의 산화 반응이 산화 반응에 따른 산소의 기지내 확산보다 빨라 표면이 UO_{2+x} 의 상태를 지나 U_4O_9 과 U_3O_7 이 혼합된 층을 이루게 되고 이 층이 산소의 침투를 막는 역할을 하게 되어 시간이 지남에 따라 산화율이 감소하기 때문이라고 알려져 있다.⁴⁾ 즉 초기에 형성된 U_3O_7 층에서는 산소가 확산하는데 걸리는 시간이 많이 소요되기 때문에 이 곳을 산소가 확산해 나가는 것이 전체 반응의 율속 단계(rate-controlling step)가 되는 것이다.

Pekall은 $350^\circ C$ 와 $1000^\circ C$ 사이에서 UO_2 의 산화를 연구한 결과 잠복기가 존재하며 이 구간에서는 온도가 증가함에 따라 산화율이 감소한다는 연구결과를 발표하였다.⁵⁾ 그는 잠복기가 시편의 표면조건에 의해 영향을 받는가를 알아보기 위한 실험을 수행하였지만 뚜렷한 영향을 확인할 수는 없었다. 또 다른 연구자의 연구에 의해 S자 곡선의 초기도 2단계로 나누어진다는 결과가 보고된 바 있다.⁶⁾

UO_2 의 산화율이 감소되는 단계를 지나면 급격히 산화율이 증가하면서 선형적인 증가를 보이는 구간이 나타나기 시작한다. 초기 단계에서 생성되었던 U_3O_7 층에 산화가 계속 진행하면 U_3O_8 이 꾸준히 생성되고 이에 따른 영향으로 균열이 생기는 단계를 반복하면서 산화율이 선형적인 증가를 계속하게 된다.⁷⁾

이 단계를 지나 어느 정도의 질량 증가가 이루어지면 UO_2 내에 산소가 포화상태를 이루게 되어 산화 반응에 따른 질량의 증가가 거의 일어나지 않는 최종 단계에 도착한다.

2.2. 금속 우라늄의 산화

금속 우라늄은 공기중 상온에서는 산화속도가 느리며 순수한 상태에서는 어느 금속과 같이 반짝이는 금속성 색을 띤다. 그리고 산화가 진행될수록 점점 짙은 노란색을 나타내다가 3-4일 후에는 표면에 검은 색의 산화막이 형성된다. 일반적으로 금속 우라늄은 부식 거동에 있어서 철과 많은 부분에 있어 유사하다. 그 대표적인 예로 낮은 온도의 건조한 공기 상태나 기타 분위기에서는 부식에 대한 저항성이 큰

편이어서 반응 진행속도가 매우 느리기 때문에 $200^\circ C$ 이하의 온도에서는 쉽게 측정할 수가 없는데 반해⁸⁾ 습기가 있을 경우에는 부식 속도가 매우 빨라진다.

금속 우라늄 산화반응의 동력학적 거동은 시간 경과에 따라 처음에는 산소의 확산에 의한 포물선형 거동을 하다가 일정 시간이 지나면 표면 반응에 의한 선형 형태를 이룬다.

Bennett등은 $200-300^\circ C$ 의 공기중에서 조사된(irradiated) 우라늄과 미조사(unirradiated) 우라늄에 관하여 산화동력학 실험을 수행하였다.⁹⁾ 그의 실험에서는 두 시편 모두 하나 또는 두 개의 반응속도 상수(rate constant)를 가지는 일차반응속도법칙을 따르는 것으로 나타났고 반응 생성물의 대부분은 고체형이나 비접착성 분말 또는 비늘형태이었다. 공기중 $50-300^\circ C$ 1기압 하에서 우라늄에 대해서 산화실험을 수행한 그의 다른 보고서에서도 실험 결과는 선형 내지 선형-포물선형 혼합형태였다.¹⁰⁾

일반적으로 $50^\circ C$ 에서의 반응속도와 $300^\circ C$ 에서의 반응속도는 약 10^6 정도의 차이를 보이고 있으며 조사와 미조사 실험 두 경우 모두 $50-75^\circ C$ 사이에서 생성된 반응물들은 습도에 상관없이 접착성을 띄게 된다. 그러나 $200^\circ C$ 이상에서는 산화층이 파쇄되기 시작하며 모든 비접착성 생성물들은 얇고 넓은 조각의 형태를 띤다. 이러한 시편의 분말화는 온도상승을 유도하게 되며 이 온도 상승으로 말미암아 산화율은 더욱 가속된다. Bennett는 이들 반응이 모두 음이온공공(anion vacancy) 확산에 의해 조절된다고 하였다.¹⁰⁾

Ritchie는 우라늄 산화에 대한 분석에서 $40-300^\circ C$ 의 온도 범위에서 반응속도는 $6.9 \times 10^8 \exp(-18300/RT) \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$ 라고 하였다.¹¹⁾ 그는 우라늄은 다음과 같은 반응식의 형태로 산소와 반응한다고 주장하였다.



실제 약 $200^\circ C$ 까지는 x 값이 0.2에서 0.4 정도 범위에서 초화학양론적(hyperstoichiometric) 형태로 산화가 진행되고 $275^\circ C$ 이상의 온도에서는 U_3O_8 도 형성된다.⁹⁾ 이러한 사실은 Bennett 등이 탄소를 이용한 평형측정 방법과 X-ray 분석을 통해 얻은 결과¹⁰⁾와 현 연구에서 수행한 산화자료들을 통해 뒷받침되고 있다.

Waber는 두 가지 온도영역에 관하여 실험 결과를 보고하였다.¹²⁾ $100^\circ C$ 미만의 낮은 온도에서는 초기에는 산화층이 다소 보호막의 역할을 한다. 그러나 산화층이 약 750 \AA 정도되면 ($\approx 10 \text{ \mu g/cm}^2$) 산화층 파쇄가 중요해진다. 이때의 파쇄형태는 깊은 틈 형태가 아니라 표면에 평행한 납작한 꺾질형태이다. 금속우라늄에서 산화된 UO_2 가 금속우라늄 산화율의 약 1.97배에 이르게 되면 파쇄현상이 일어날 수도 있다.

이러한 산화 진행형태의 경우 Bessen과 Santon은 초기에 포물선형 거동을 보이다가 후에 선형적인 증가를 보인다고

보고하였고¹³⁾ Kondo등은 부분적으로 보면 포물선형 거동을 따르지만 이러한 거동이 연속적으로 이어져서 전체적으로 선형의 모습을 나타낸다고 보고하였다.¹⁴⁾ Leibowitz 등¹⁵⁾과 Bennett 등⁹⁾은 초기부터 선형의 증가를 보이다가 어느 정도 시간이 지나고 난 뒤 좀더 빠른 선형의 증가가 나타난다는 의견을 내놓았다. 실제 연구자들의 이러한 차이는 각 연구자들의 우라늄 시편에 들어있는 불순물의 양이 서로 다르고 시편크기와 전처리과정이 다름에 기인한다고 보여진다.

3. 실험

기존 연구에 대한 고찰을 통해 얻어진 핵연료물질과 산소와의 반응에 대한 정성적/정량적 연구 결과들과 산소 플라즈마에 의한 산화를 증가를 비교 평가하기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다.

3.1. 실험 장치 및 시편 준비

실험 장치는 플라즈마를 이용한 RIE (Reactive Ion Etcher) 장치를 본 실험 목적에 맞게 개조하여 사용하였다 (Fig. 1).

그림에서 알 수 있듯이 반응 용기내 플라즈마 발생장치는 diode형으로 샤워헤드와 시편고정판을 전극으로 사용하고 있으며 이들 간격은 약 10 cm 가량 상하 조절이 가능하도록 아래쪽에 조절 장치가 부착되어 있다. 시편 고정판에는 세라믹 열선이 스텐레스 스틸로 주조되어 있고 시편 고정판 중앙은 3 mm의 구멍이 있어 열전대(thermocouple)가 시편 표면과 접촉이 가능해 시편 표면의 온도를 조절할 수 있도록 되어 있다. 압력은 로타리 펌프를 사용할 경우 0.1 Pa (10^{-3} Torr)까지, 확산 펌프를 사용할 경우 10^{-4} Pa(10^{-6} Torr)까지 진공을 유지할 수 있으며 온도는 최대 800°C, 플라즈마 출력은 최대 600 W까지 올릴 수 있게 설계되어 있다.

실험에 사용된 O₂ 기체와 Ar 기체는 모두 99.999%의

고순도 기체이며 유량은 모두 정밀 유량조절기에 의해 조절된다.

이 실험에 사용된 시편은 캐나다 CAMECO사에서 제공한 금속우라늄과 일반 경수로용 핵연료 펠렛을 얇은 디스크 형태로 절단하여 사용하였다. 두 가지 시편 모두 약 0.35 mm의 두께로 절단한 후 각각 600 단위와 300 단위의 연마지로 표면 처리를 하고 아세톤과 물을 사용하여 초음파 세척기에서 약 1분간 세척을 하여 표면 조건을 동일하게 하였다. 시편의 질량측정을 위해서는 10^{-5} g까지 측정이 가능한 Sartorius사의 전자미량저울(Model-BP2100)을 사용하였다.

금속우라늄과 UO₂가 산화될 경우 부피 팽창에 의한 분말화가 이루어지므로 분말의 비산으로 인한 질량손실을 막고 시편받이 자체 산화에 의한 질량증가를 막기 위해 순금으로 된 시편받이를 사용하였다.

3.2. 실험 방법

우선 질량을 측정된 시편을 반응 용기내에 넣은 후 실험 기체의 순도 유지를 위해 로타리 펌프를 사용하여 0.1 Pa (10^{-3} Torr)까지 진공을 확보한 후 확산 펌프를 사용하여 10^{-4} Pa (10^{-6} Torr)까지 추가적으로 진공을 뽑았다. 그리고 실험 온도를 설정한 후 온도가 설정온도에 도달하면 플라즈마의 발생이 용이하도록 산소와 아르곤을 4.5:1로 혼합한 가스를 주입하여 총압력을 133 Pa(1 Torr) 내외로 유지하게 한 뒤 시간과 온도, 플라즈마 출력을 변수로 실험을 수행하였다. 실험 종료 후에는 추가적인 산화를 막기 위해 질소를 주입하여 압력을 1기압으로 올린 후 곧바로 질량을 측정하였다. 순수 산소기체에 Ar 기체를 혼합한 이유는 이러한 혼합이 순수 산소 기체 반응에는 전혀 영향을 주지 않으면서도 산소 플라즈마 기체의 발생을 원활히 하기 때문이다.

측정된 반응 전후의 질량을 증가된 질량비(wt%)로 표시하였다.

4. 결과 및 논의

먼저 플라즈마 출력을 50 W로 고정하고 온도를 변수로 UO₂의 반응 실험을 수행하였다. 400°C의 실험 결과를 Fig. 2에 도시하였는데 이 그림에서 나타나듯이 산소 기체와의 반응은 500°C의 실험 결과와 비교할 때 아직 S자형 동력학 상 초기반응 영역에 속하는 매우 느린 표면 반응으로 진행되고 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 산소 플라즈마의 경우 S자의 초기 반응 단계를 일찍 벗어나 높은 산화 반응율을 가진 2단계 선형반응으로 진행되어 산소 기체 반응에서 보다 평균 산화율이 최대 약 3배정도 증가된다는 것을 알 수 있다. 이들 두 산화과정은 모두가 Belle의 실험 결과등 기존의 연구 결과와 잘 일치하고 있다.¹⁶⁾

Fig. 3은 500°C에서 산화된 UO₂의 시간과 산화에 따른

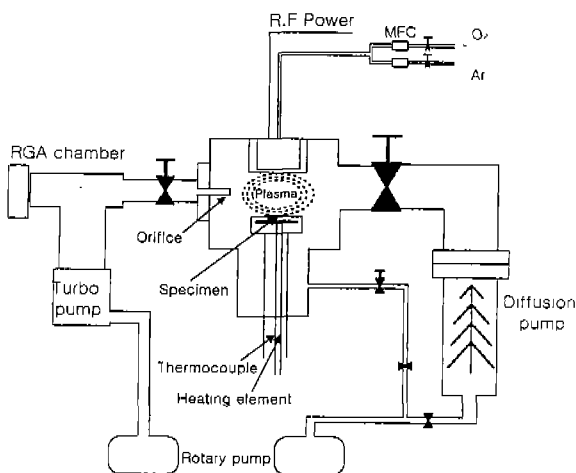


Fig. 1. Schematic of reactive ion etcher system.

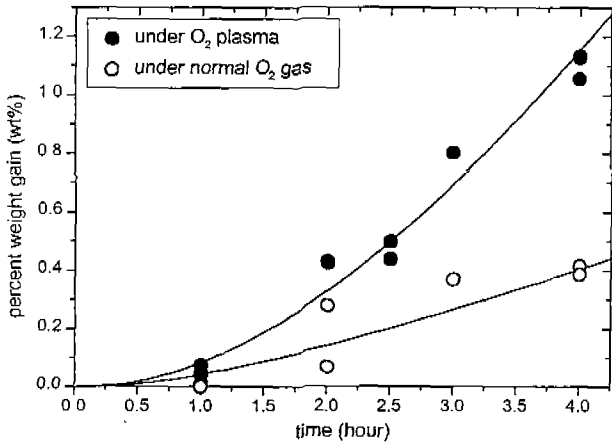


Fig. 2. Oxidation of UO₂ at 400°C (50 W, 1.33 × 10² Pa).

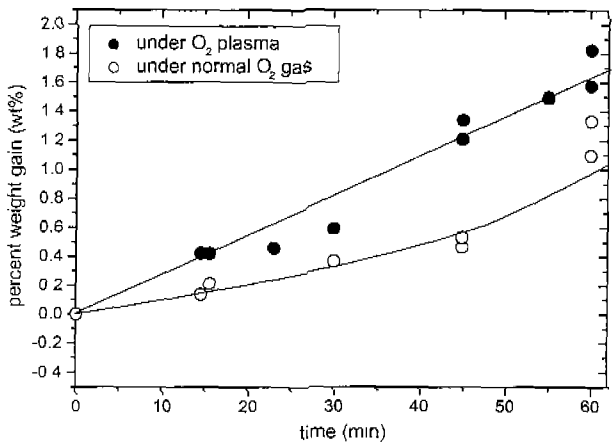


Fig. 3. Oxidation of UO₂ at 500°C (50 W, 1.33 × 10² Pa).

질량 증가의 실험결과이다. 이 그래프에서는 산소 기체와의 산화 반응의 경우 약 0.4 wt%까지는 S자 동력학 초기 영역의 반응으로 진행된다 이후 높은 산화율의 2단계로 진행된다나 산소 플라즈마 반응의 경우 초기 낮은 산화 영역 없이 곧바로 2단계 산화영역으로 진행된다는 것을 알 수 있다. 이 온도에서의 플라즈마에 의한 산화율 증가는 평균 약 70%인 것을 알 수 있다. 그런데 이러한 증가는 400°C에서의 실험결과보다는 다소 적은 결과이다. 이는 두 그림의 비교에서 알 수 있듯이 500°C에서는 산소 기체에 의한 산화도 빠른 산화율을 가진 2단계로 접어들어 산소 플라즈마에 의한 가속 산화와의 차이가 줄어들었기 때문으로 보인다. 또한 이 온도에서도 플라즈마 기체에 대한 산화율이 선형 증가를 보이고 있어 400°C의 실험결과와 같이 표면반응이 주요 반응이라는 것을 알 수 있다.

다음으로 UO₂ 산화 가속화에 대한 플라즈마 출력의 영향을 조사하였다(Fig. 4). 이 그림에서 보듯이 출력이 0 W, 30 W, 50 W, 60 W로 올라감에 따라 시편의 산화에 따른 질량증가가 비례적으로 증가함을 알 수 있다. 이러한 산화율 증가의 원인은, 산소기체 반응에서는 산소분자가 반응에

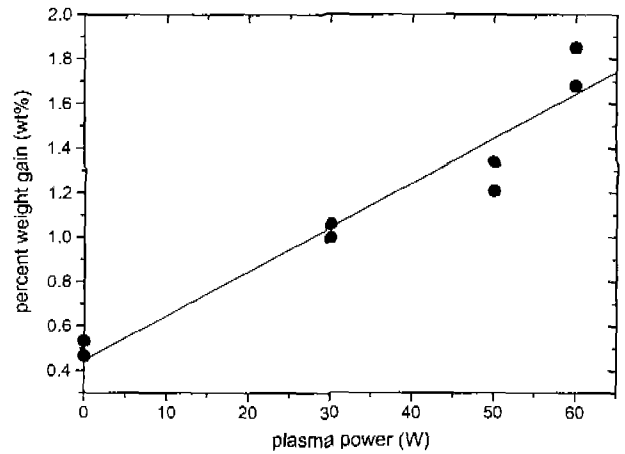


Fig. 4. Weight gain increase of UO₂ with increasing plasma power (500°C, 45 min, 1.33 × 10² pa).

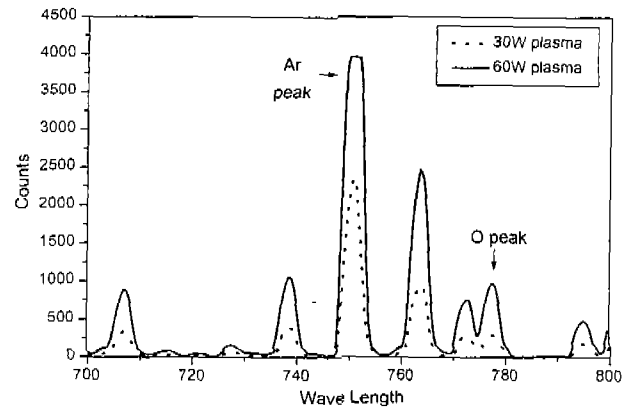
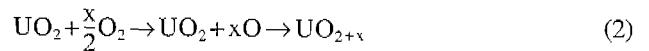


Fig. 5. Oxygen radical intensities in oxygen plasma gas.

참여하는 반면, 플라즈마 기체 반응에서는 플라즈마에서 발생한 이온과 전자의 충돌에 의해 생긴 산소 원자가 반응을 주도하기 때문이다. Fig. 5는 이러한 산소 원자의 역할을 조사하기 위해 실시한 OES (Optical Emission Spectroscopy) 실험 결과이다. 이 분광 실험은 플라즈마 발생시 생성되는 각종 원자들의 고유 파장을 분석하여 플라즈마 내 존재하는 각종 원자 및 분자들의 밀도를 측정하는 방법으로 이 실험 결과를 통해 플라즈마 출력의 증가에 따라 산소 원자의 농도가 함께 증가하는 것을 확인할 수 있다.

일반적으로 산소 기체에 의한 산화반응은 다음과 같은 과정에 의해 진행된다.



이때 이러한 반응이 지속되기 위해서는 반응 과정 중 산소 분자의 분해가 일어나고 이렇게 분해된 O와 UO₂ 사이에서 산화반응이 일어나게 된다. 그러나 플라즈마를 이용할 경우에는 플라즈마와 산소분자와의 충돌에 의해 발생한 다량의 산소 원자가 반응에 직접 참여하므로 아래와 같이 산

소 분자의 분해 단계가 없이 곧바로 반응이 진행되기 때문에 높은 반응성을 유지하게 되는 것이다.



그러므로 산소 플라즈마에 의한 산화반응은 온도가 높지 않아도 산소 원자의 직접적 표면 반응 참여를 통해 낮은 단계의 산화단계를 거치지 않고 곧 바로 높은 산화율을 가진 2 단계로 진입해 진행된다는 것을 알 수 있다.

마지막으로 금속우라늄을 350°C에서 산화시킨 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에서 보듯 두 반응 모두 UO₂에서와 같은 초기 느린 산화 과정없이 모두 빠른 선형 산화 거동을 보이다 어느 정도 포화되는 경향을 보이고 있다. 이 결과는 앞선 연구자들의 연구결과와도 일치하고 있다.^{9,10} 산화율은 산소 플라즈마 반응이 산소기체 반응보다 최대 50% 정도 가속화되는 것으로 나타났는데 금속우라늄은 UO₂에 비해 상대적으로 산소와의 친화력이 크고 따라서 빠른 산화율을 갖고 있기 때문에 플라즈마에 의한 가속 산화의 영향이 적을 것이라는 예측과 일치하였다.

Fig. 7에는 반응 전후의 UO₂ 실제 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

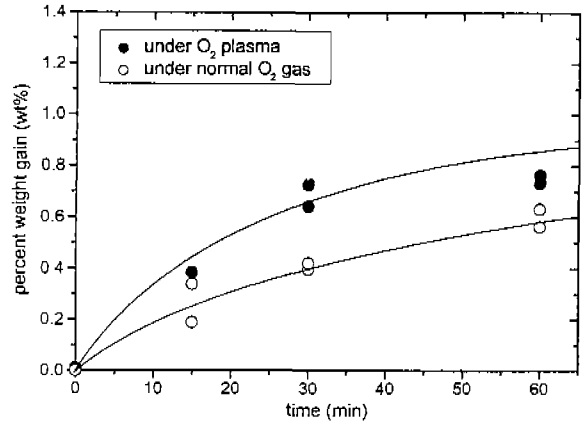


Fig. 6. Oxidation of metallic uranium (50 W, 1.33 × 10² Pa).

산화된 시편이다. 이들 반응 후 시편의 모습도 질량 증가 측정 결과를 그대로 뒷받침하고 있다. 산소 기체와의 반응 시에는 산화율이 낮아 질량 증가가 크지 않으므로 밀도변화에 따른 균열이 일부 생성되는 정도이지만 산소 플라즈마와의 반응에서는 시편 모든 부분이 많은 질량증가로 인해 새로운 상들이 형성되면서 이들 사이의 밀도차에 의해 완전히 분말화하는 현상을 보여 주고 있다.

금속 우라늄 산화 실험의 경우도 반응 후 시편의 모습을 관찰하였다(Fig. 8). 가운데 있는 시편은 반응전의 금속우라

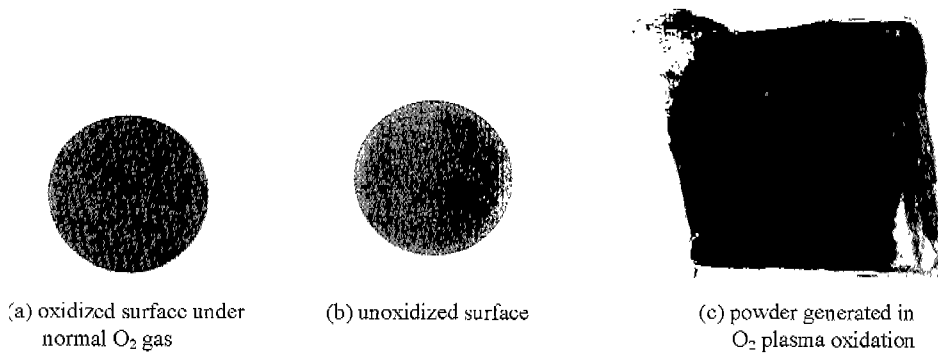


Fig. 7. Photographs of oxidized UO₂ at 500°C.

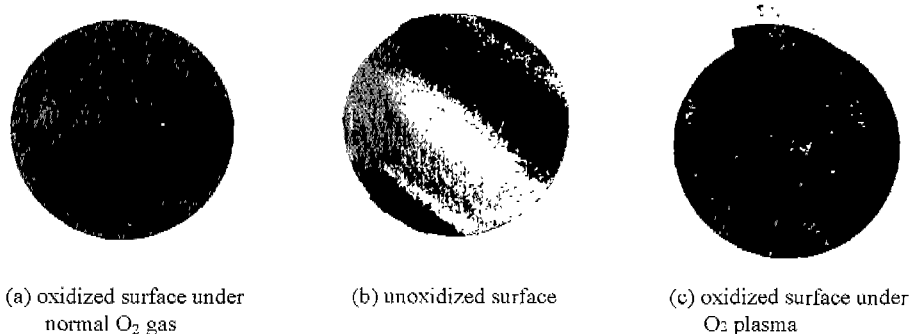


Fig. 8. Photographs of oxidized metallic uranium at 350°C.

습 시편으로 금속광택을 볼 수 있다. 원편의 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. 이러한 분말화 경향은 기존의 연구자들의 연구 결과와 일치하며 산소 플라즈마에 의한 산화의 경우 더욱 가속화된다는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 기체 반응을 통한 UO_2 와 금속우라늄의 산화율 증가 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 산화율 증가가 발생함을 확인하였다.

먼저 400°C 산소 플라즈마 반응 연구를 통해 UO_2 의 산화가 산소 기체와의 반응보다 세배 정도 가속화된다는 사실과 이 가속화 과정도 기존의 연구 결과와 같이 시간에 따라 선형적으로 증가한다는 것을 알 수 있었다. 또한 500°C에서도, 비록 400°C의 반응에서보다는 작지만, 약 70% 정도의 산화율 증가가 일어나는 것으로 밝혀졌다. 산화 가속화가 400°C 반응에서 보다 떨어지는 이유는 500°C에서는 산소 기체 산화 반응도 산화율이 높아 산소 플라즈마에 의한 산화 반응율과의 차이가 줄어들기 때문이다. 이 온도에서의 산소 플라즈마 산화 반응도 시간에 따라 선형적으로 증가하여 이러한 산화 가속화는 표면반응이 가속 산화 반응의 주요 메커니즘으로 나타났다. 이러한 산화 가속화는, 분광학적 연구를 통해 플라즈마 출력에 따라 플라즈마 이온과 전자와의 충돌에 의해 생성된 산소 원자가 비례하여 증가한다는 것이 밝혀져 플라즈마에 의해 새로이 생성되는 산소원자가 주도하고 있는 것으로 드러났다.

금속 우라늄의 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 에서와는 달리 초기 낮은 산화 영역 없이 곧 바로 높은 산화율을 가지며 선형적으로 증가하다가 서서히 포화되는 것으로 밝혀졌다.

결론적으로 핵연료재료의 가속 산화 처리에 있어 같은 압력 하에서는 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 반응

속도 상수 등이 도출되고 높은 플라즈마 출력을 이용한 좀 더 낮은 저온 플라즈마 기체 반응 연구가 이루어진다면 그 응용 가능성은 지대할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 1997년 과학기술부의 지원에 과학기술정책관리연구소 주관으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. 노성기, 민덕기, 유길성, 김건식 외, *KAERI/NEMAC/RR-157/95* (1995).
2. G. You, K. Kim, D. Min, S. Ro and E. Kim, *et. al.*, "Oxidation Behavior of UO_2 in Air," *J. Kor. Nucl. Soc.*, **27**, 67-73 (1995).
3. D. R. McCracken, "Oxidation of UO_2 at 400 to 1000°C in Air and Its Relevance to Fission Product Release," *AECL-8642* (1985).
4. T. Smith. *NAA-SR-4677* (1960).
5. K. A. Pekall and J. E. Antill, "Oxidation of Uranium Dioxide in Air at 350°C~1000°C," *J. Nucl. Mater.*, **2**, 194-195 (1960).
6. S. Aronson, R. B. Roof, Jr. and J. Belle, *J. Chem. Phys.*, **27**, 137-144 (1957).
7. H. R. Hoekstra, A. Santoro and S. Siegel, "The Low Temperature Oxidation of UO_2 and U_4O_9 ," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 166-178 (1961).
8. 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**, 81-97 (1994).
9. 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**, 2-10 (1974).
10. 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**, 221-236 (1975).
11. A. G. Ritchie, "A Review of the Rates of Reaction of Uranium with Oxygen and Water Vapour at Temperature up to 300°C," *J. Nucl. Mater.*, **102**, 170-182 (1981).
12. J. T. Waber, "A Review of the Corrosion Behavior of Uranium." LA-2035 (1958)
13. J. Besson and J. P. Santon, *Comp. Rend.* 256, 3702 (1963).
14. T. Kondo, F. H. Beck and M. G. Fontana, *Corrosion (NACE)* **30**, 330-339 (1974).
15. L. Leibowitz, J. G. Schnizlein, J. D. Bingle and R. C. Vogel, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 1155 (1961).
16. J. Belle and B. Lustman, "Properties of UO_2 ," WAPD-184 (1957).