

2001 춘학술발표회 논문집

한국원자력학회

## 스테인레스 스틸 표면에서의 우라늄 전착에 관한 연구

Studies on the Electrodeposition of Uranium on Stainless Steel Surface

김연구, 이규일, 황두성, 정원명, 박진호, 박경배

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요 약

본 연구에서는 의료용 방사성 동위원소인 fission  $^{99}\text{Mo}$  생산 시 사용되는 표적의 제조 특성을 조사하였다. 표적은 stainless steel 표면위에 uranium을 전착시키는 방법으로 제조된다. Stainless steel(304)의 표면처리, uranium 농도, electrical current를 변화시켜 uranium의 전착 조건과 TG-DTA, FT-IR, XRD를 사용하여 전착된 uranium의 특성을 조사하였다. Stainless steel의 표면처리는  $80^{\circ}\text{C}$ 의 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액에서 9분간 처리하는 것이 가장 효율적이었으며, 전착은  $4 \times 10^{-2}\text{M}$ 의 uranium 농도와 6mA의 electrical current (current density:  $0.0098\text{A}/\text{cm}^2$ )에서 가장 많은 전착량을 나타내었다. 전착된 uranium은 단순한  $\text{UO}_2$ 나  $\text{UO}_3$ 가 아닌 다양한  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  형태의 uranyl oxalate로 예측되었다.

### Abstract

In this work, the preparation property of target for producing  $^{99}\text{Mo}$  was investigated. The target was produced by electro-deposition of uranium on the surface of stainless steel(304). Electro-deposition conditions with the effects of stainless steel surface treatment, electrical current, and uranium concentration were investigated. And also, the property of electro-deposited uranium was analysed by TG-DTA, FT-IR, and XRD analysis. It was the most effective that stainless steel surface was etched during 9 minutes in 25 wt% sulfuric acid solution. Uranium was well electro-deposited under the condition of  $4 \times 10^{-2}\text{M}$  uranium concentration and 6.0mA electrical current(current density:  $0.0098\text{A}/\text{cm}^2$ ). The electro-deposited uranium was predicted to be uranyl oxalate complex of various  $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  forms.

### 1. 서 론

Fission  $^{99}\text{Mo}$ 는 의료용 방사성 동위원소로 세계 수요량의 약 80%를 차지하는  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 의 모핵종으로서  $^{99}\text{Mo}$ 가  $\beta$  붕괴하여  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 이 생성된다.  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 은  $^{201}\text{Ti}$ ,  $^{111}\text{In}$ ,  $^{129}\text{I}$ 와 같이 진단용으

로  $^{131}\text{I}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ 는 치료용 방사성 진단용으로 사용되고 있다[1].  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 은 66시간의 반감기를 갖고 있는  $^{99}\text{Mo}$ 가  $\beta$  decay 하여 생성되는 원소로 다른 방사성 동위원소에 비해 짧은 반감기(6hr)와 낮은 gamma energy(140KeV)를 갖는 핵적 특성으로 인해 의료 진단시 피폭선량이 매우 적고 인체조직과의 상호작용 특성에 의해 의학용 진단제로서 정확성이 높기 때문에 뼈, 심장, 뇌, 기타 장기의 암 등 난치성 질환의 진단에 가장 많이 활용되고 있는 의료용 동위원소이다.  $^{99}\text{Mo}$  제조방법으로는  $^{99}\text{Mo}$ 로부터 생성되는 중성자 포획(neutron capture) 방법과  $^{235}\text{U}$ 의 핵분열(fission) 방법이 있으며, 이렇게 생산된  $^{99}\text{Mo}$ 는  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ 를 거쳐 안정한 원소인 Ru으로 변한다. Fission법에 의한  $^{99}\text{Mo}$ 의 제조는 우선 target의 제조로부터 이루어 지는데, 지금까지 이용되고 있는 target의 종류는 우라늄의 화학적 형태에 따라서 UAlx합금,  $\text{UO}_2$ 분말의 vibro-compaction, pellet,  $\text{U}_3\text{SiAl}$  및 전착(electrodeposition) 기술에 의한  $\text{UO}_2$ 분말의 film형태 등으로 분류되고 있다. 표적의 형태는 공정상의 처리물량 및 고준위 폐액의 발생량 등 방사성폐기물량을 좌우하게 되는 매우 중요한 사항들이다[2]. Wilson과 Langer이 aluminium 표면에서 우라늄 전착기술을 개발한 이후 이를 방사화학에 응용하면서 알파와 베타 spectroscopy를 위한 thin film을 만드는데도 적용되었다.[3, 4]

따라서 본 연구에서는 전착기술을 이용하여 우라늄(Ur)을 stainless steel disc 위에 일정 두께를 가진 균질한 thin film으로 제조하기 위하여 electrical current와 solute concentration를 변화시켜 실험하였으며, 또한 전착된 thin film의 특성을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

전해용액 제조용으로 시약은 Uranyl Nitrate( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck사))를 사용하여 필요한 농도로 제조하였고, ammonium oxalate(Junsei사, E.P급) 및  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가하여 pH(7.0)를 조절하였다.

전해장치는 Fig. 1과 같이 구성하였다. Working electrode는 disc전극을 부착할 수 있는 teflon holder 형태로 제작하였으며 재료는 STS304로 직경 11 mm, 두께 1 mm로 하여 전해 전에 비누와 acetone을 사용하여 degreasing을 한 후 STS304 표면의 산화피막을 제거하고 표면의 활성화를 위하여 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 용액으로 60, 80, 90°C에서 산처리 하였다. Counter electrode의 재료는 직경 6mm, 길이 10cm의 고밀도graphite를 사용하였고 Reference electrode의 경우 전극의 사용 제한 온도 때문에 condenser 형태의 luggin capillary를 이용한 SCE electrode를 사용하였다. 전해셀은 전해액의 온도를 유지하기 위하여 silicon oil을 사용할 수 있는 double water jacket 셀로 설계하였고, 전류공급장치는 전해를 위하여 일정 전류를 공급하도록 Potentiostat\Galvanostat(Model: EG & G 643A)를 사용하였다.

Stainless steel disc 표면에 전착된 우라늄산화물의 특성을 조사하기 위하여 Setaram사의 thermal analyzer TG-DTA, Nicolet사의 FT-IR, Rigaku사의 X-ray Diffractometer( $\text{Cu-K}\alpha$ )를 사용하여 전착물을 분석하였다

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Stainless steel disc 표면의 산처리에 대한 영향

Fig. 2는 target 표면의 geometry에 따라서 우라늄 산화물의 전착에 미치는 영향을 조사하기 위하여 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액의 온도를 60, 80, 90°C로 변화시키고, target을 3, 6, 9, 15, 20,

30분 동안 침적시킨 후 각 target에 전착된 우라늄량을 나타낸 것이다. stainless steel 표면의 활성화에 따라 우라늄 전착량이 달라짐을 보여주고 있다. Stainless steel의 표면을 활성화시키는 방법으로는 산용액에 target을 침적시킨 후 전기화학적 또는 화학적인 방법을 통하여 산화 피막을 제거함으로써 표면을 활성화시키는 것으로 알려져 있다. 침적반응시간 9분을 정점으로 전착량이 감소됨을 나타내 target 표면의 geometry에 따라 우라늄의 전착량이 달라짐을 확인하였다. 이 target 표면의 산처리 결과[Fig. 3]는 아래의 실험을 위하여 산처리 조건으로 설정하였다.

### 3-2. Electrical current의 영향

우라늄 전착시 전해질의 온도는 80℃ 이상일 때 94%이상 전착되며[5], ammonium oxalate 농도가 0.2 M일 때에 가장 높은 전착율을 보이며 그 이상 농도에서는 감소된다고 알려져 있다[6]. 따라서 우라늄의 전착을 위한 electrical current의 영향을 조사하기 위하여 전해질의 온도를 90±1℃로 유지하였으며, 0.2 M ammonium oxalate (pH 7.0)에서 수행하였다. Fig. 4은 current 증가에 따른 우라늄의 전착량을 보여주는 것으로 6mA(current density:0.0098A/cm<sup>2</sup>)까지 점차적으로 증가하다 그 이상에서는 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이것은 target 재질에서 오는 한계전류 밀도(수소과전압)때문에 더 높은 current density를 적용한다고 해도 target에서 생성되는 수소gas 발생으로 thin film 전착면을 거칠게 하며, 오히려 우라늄의 전착효율을 저하시킨다. 이는 D. Luna-Zaragoza[7]의 실험 결과와도 일치하고 있다.

### 3-2. 우라늄 농도의 영향

Fig. 5는 농도 변화에 대한 전착된 우라늄의 양을 나타낸 것이다. 이 실험에서 우라늄의 전착된 양은 4 x 10<sup>-2</sup>M에서 최대치에 이르고 그 이상 농도에서는 급격하게 감소하는 것으로 나타났다. 위의 결과에 따라 우라늄 전착을 위한 적합한 초기 전류와 우라늄 농도를 6.0mA와 4 x 10<sup>-2</sup>M로 설정하여 전착된 uranium thin film을 얻었다.[Fig. 6]

### 3-3. 우라늄 thin film 분석

Proksch는 aluminium 표면 위에 전착된 우라늄 thin film층은 우라늄 산화물, 수산화물, 소량의 uranyl nitrate로 구성되어 있다고 보고하였고[12], annealing process 중에서 우라늄 thin film이 UO<sub>2</sub>, UO<sub>3</sub> 등으로 산화된다고 밝히고 있다.[11] 본 실험에서 0.2 M ammonium oxalate의 첨가에 의해 stainless steel 위에 전착된 우라늄 thin film 층은 광택 있고 강한 부착성을 나타내는 전착물을 얻었으나 그 화학적 구성은 더 복잡한 것으로 사료되었다. 우라늄 전해환원에서 U<sup>+4</sup>의 생성은 uranyl 이온의 환원에 의해 불안정한 5가 상태를 이루고 uranyl 이온과 U(IV)의 불균등반응에 의한 것으로 밝히고 있으며, oxalate 이온은 U(IV)-oxalate complex들을 형성해서 5가 우라늄의 불균등화 반응을 강화시킨다고 알려져 있다[8]. 전착된 시료에 대한 FT-IR의 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 전착물의 spectrum에서 OH: 3500-3000cm<sup>-1</sup>, OCO: 1350-1300cm<sup>-1</sup>, C=O: 900cm<sup>-1</sup>, COO: 800cm<sup>-1</sup>에서 흡수 peak가 나타나 oxalate의 스펙트럼임을 확인할 수 있다[9]. 따라서 이것은 stainless steel disc 위에 U(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>종의 uranyl oxalate로 형성되어 있음을 추정할 수 있다. Stainless steel disc 표면에서 우라늄 전착의 주요 mechanism은 cathode 주위에 있는 ammonium 이온이 음극 근처에 있는 고농도의 oxalate 이온과 분리하면서 쉽게 discharge 되고, cathode에 도달한 U<sup>+4</sup> 이온은 U(IV)-oxalate complex를 형성하여 전착 되는 것으로서 이러한 전착

mechanism은 actinide hydroxide의 deposition에서 보고하고 있다[8]. Fig. 8은 전착된 우라늄의 XRD pattern으로서, XRD는  $CuK\alpha$  선을 이용하여  $2.4^\circ /min$ 의 주사속도(scanning speed)로 측정하였다. 전착된 우라늄의 XRD pattern은 noise peaks으로 나타나 무정형으로 존재하고 있음을 알 수 있었다. Fig. 9는 stainless steel disc 위에 전착된 우라늄을 TG-DTA에 의해 분석한 결과로 분해되는 과정이 다단계로 나타나고 있다. 첫 단계에서 부착수분이 분해되고 두 번째 단계에서는 소량의 uranyl nitrate가 분해되며, 세 번째 단계에서는 oxalate가 분해되는 것으로, 네 번째 단계에서  $UO_3$ 와  $U_3O_8$ 으로 분해되는 것을 확인할 수 있었다.[10]

#### 4. 결 론

Fission  $^{99}Mo$ 를 제조하기 위하여 stainless steel disc 표면 위에 우라늄 thin film을 전착시키는 방법을 통하여 표적을 제조할 때 전착을 위한 stainless steel의 표면처리, uranium concentration, electrical current 및 전착된 uranium의 분석을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. stainless steel(304)의 표면처리는 25%- $H_2SO_4$  용액에서 온도와 침적반응 시간을  $80^\circ C$ 에서 9min.으로 했을 때에 단위 시간 내에서 가장 많은 전착량을 나타내었다.
2. electrical current의 영향에서는 current를 높일수록 계속적으로 전착량의 증가를 나타내지 않았으며 6mA(current density  $0.00986A/cm^2$ )를 최고 정점으로 하여 그 이상의 current에서는 감소되는 경향을 나타내었다.
3. uranium concentration의 영향에서는  $4 \times 10^{-2} M$  농도에서 가장 많은 전착량을 나타내었으며, 광택 있고 견고한 부착력을 형성하여 충격에도 쉽게 박리 되지 않았다.
4. stainless steel disc 위의 전착물을 분석결과 다양한  $U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$  형태의 uranyl oxalate로 전착 되는 것으로 확인되었다.

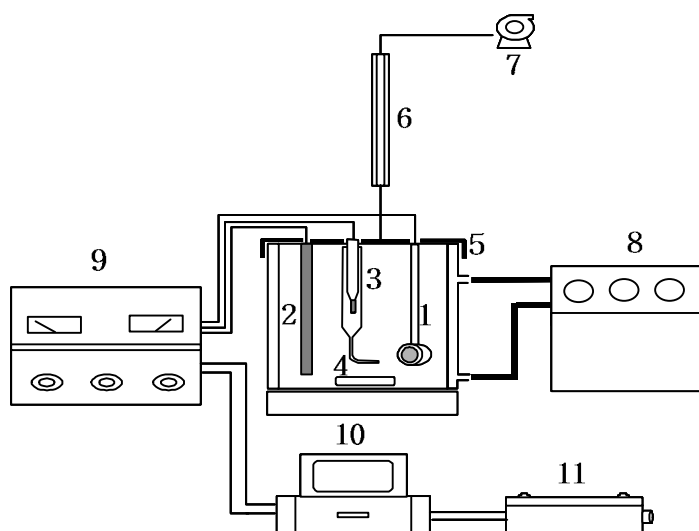
#### Acknowledgement

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

#### 5. 참 고 문 헌

- [1] M.A. Langton, "Radioisotope Production for Biomedical Applications-I, " Trans. Am. Nucl. Soc., 72, 134 (1995)
- [2] 김병구 외, "Fission Molybdenum 핵연료 개발 타당성 조사연구", KAERI/RR-1595/95(1996)
- [3] Parker, W., De Croes, M., Sevier, K., 1960. Nuclear Instrument and Methodes 7, 22.
- [4] Parker, W.C., Slatis, H., Goulding, F.S., Allen, R.A., 1974. Some experimental techniques. In: Alpha, Beta and Gamma-ray spectroscopy. Elsevier, New York, p.379
- [5] L. Sebessy, J. Bakan "Electrolytic Precipitation of Natural Uranium on Stainless Steel Cathode", Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol.47(1978) 83-91

- [6] Titov V. F. Soviet j. At. Energ. 8., 229(1961)
- [7] D. Luna-Zaragoza, J. Serrano G. "Preparation of Uranium Targets by Electroplating", Applied Radiation and Isotopes 51 (1999) 499-503
- [8] N. N Mirašhi, J. N. Mathur, Satya Praksh & M.V. Ramaniah. "Studies on the Electrodeposition of Uranium on Aluminium", Appl, Radiat. Isot. Vol. 37, No. 4, pp. 358-359,1986
- [9] H. Tel, M.Bulbul, M. Eral, Y. Altas. "Preparation and Characterization of Uranyl Oxalate Powders", Journal of Nuclear Materials, 275, (1999), 146-150
- [10] E. H. Kim et al., "Thermal Decomposition Characteristics of AUC Powder by Non-Isothermal Method", Hwahak konghak vol.37, February, 1999, pp.14-20
- [11] Proksch, E., Getoff, N., Bildstein, H., 1966. Der Chemismus des "Molecular Plating"-Verfahrens. Allgemeine und Praktische Chemie(june)376.
- [12] Hoekstra and Siegel, 1961; Gmelin Handbook, 1978a, 1978b



- |                             |                            |
|-----------------------------|----------------------------|
| 1.working electrode(STS304) | 7.Chemical hood            |
| 2.Counter electrode         | 8.Circulation pump         |
| 3.Reference(SCE)            | 9.Potentiostat/Galvanostat |
| 4.magnetic bar              | 10.Computer                |
| 5.Reactor(double jacket)    | 11.Printer                 |
| 6.Condenser                 |                            |

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

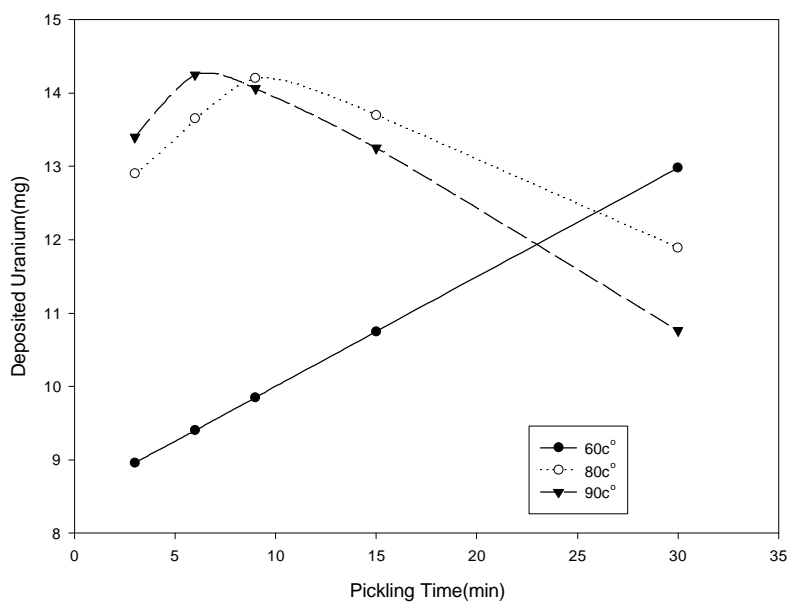


Fig. 2 Amount of electro-deposited uranium with temperature and pickling time in 25 wt%  $H_2SO_4$ .

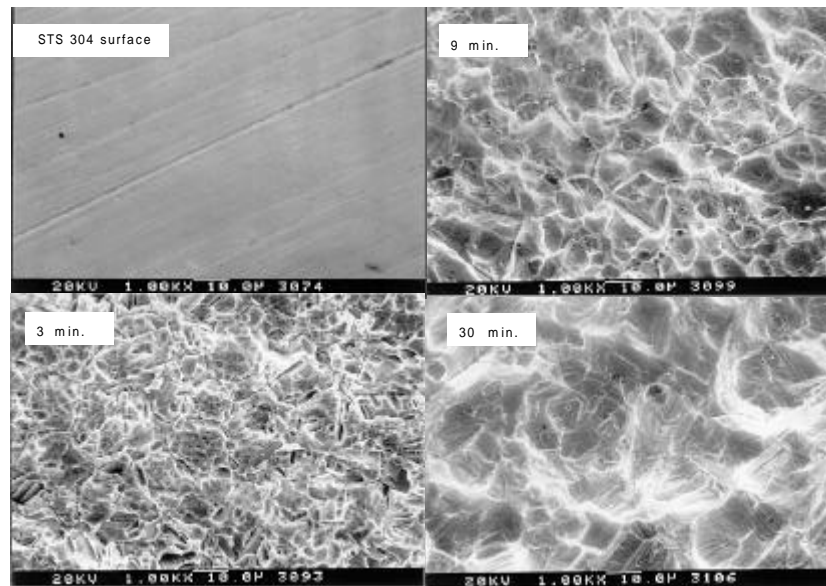


Fig. 3 SEM photographs of the surface geometry of pickled specimen in 25 wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 80°C.

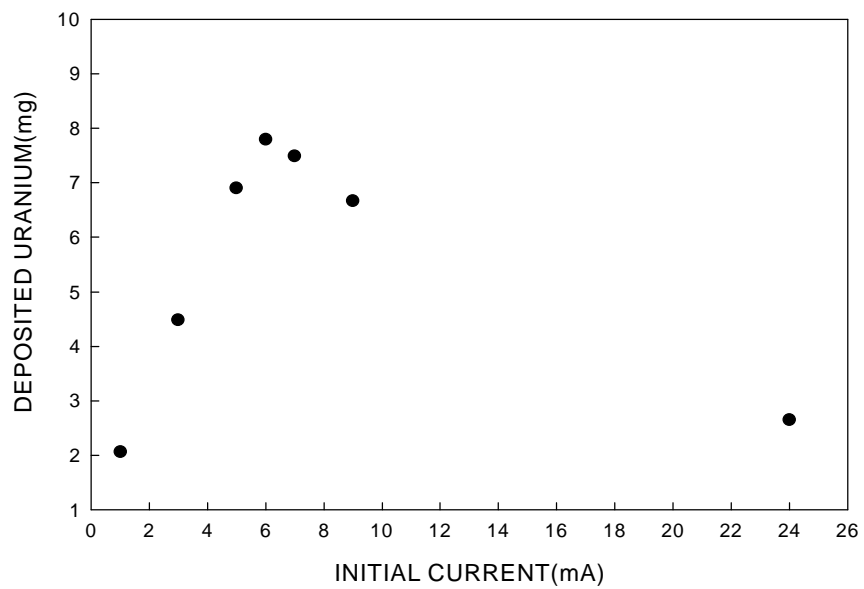


Fig. 4 Amount of electro-deposited uranium by the electrical current. Uranium concentration:  $4 \times 10^{-2}$  M, electro-deposition time: 3 hours.

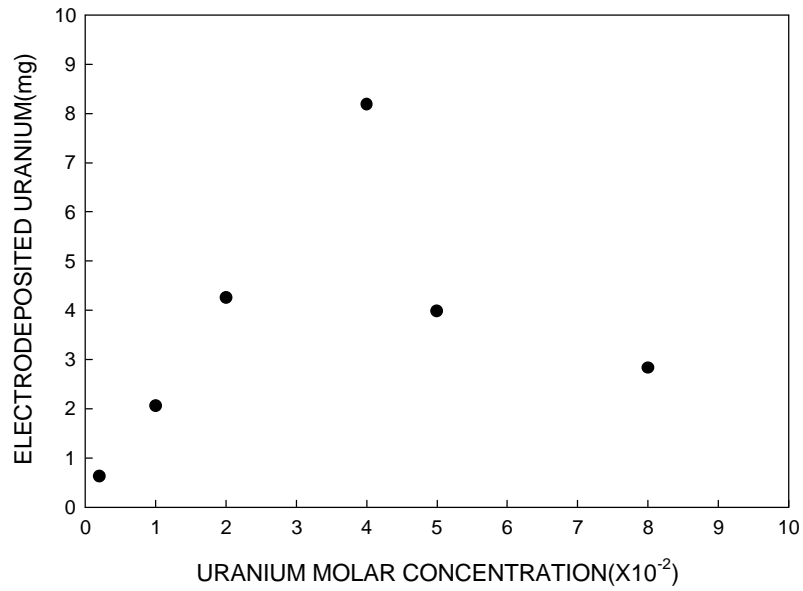


Fig. 5 Amount of electro-deposited uranium with the uranium concentration. Electrical current: 6.0 mA, electro-deposition time: 3 hours.

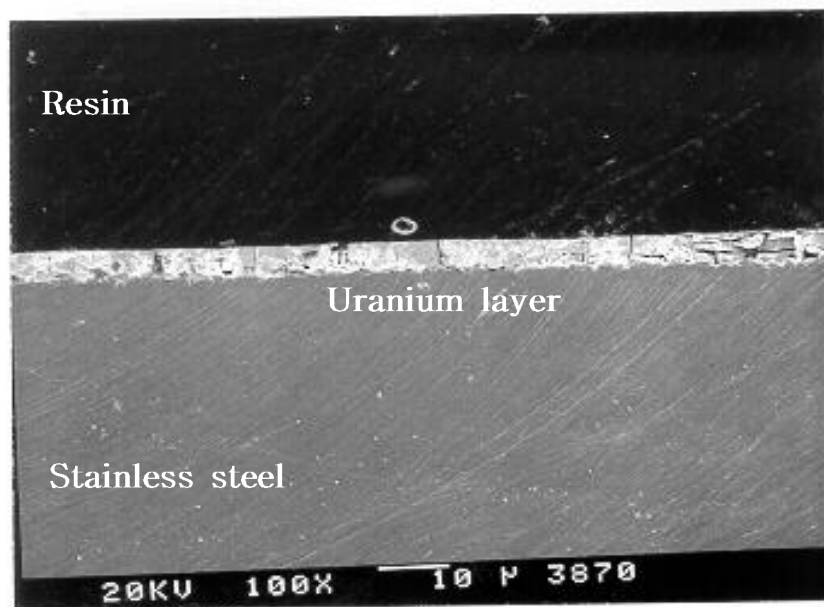


Fig. 6 SEM photographs of thin layer of electro-deposited uranium on the target



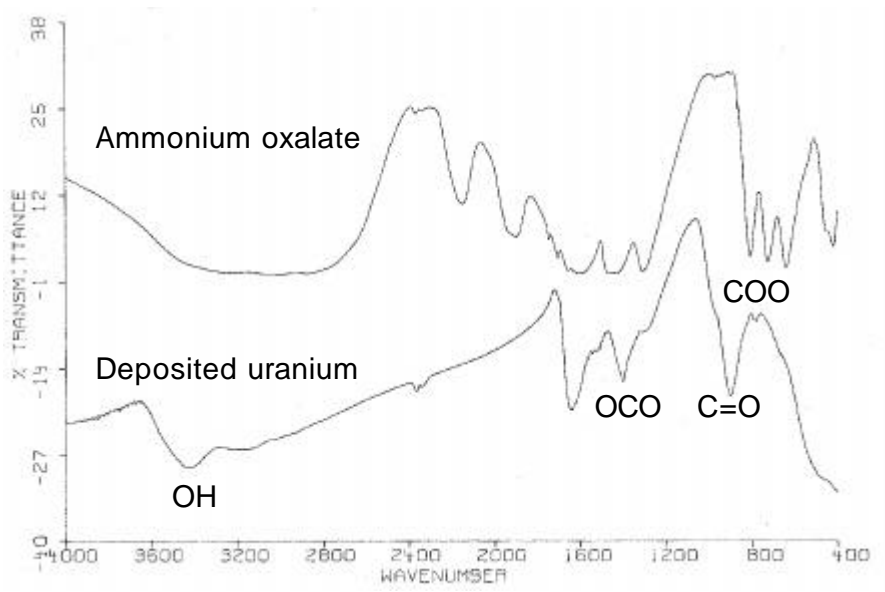


Fig. 7 FT-IR spectrum of electro-deposited uranium on stainless steel disc.

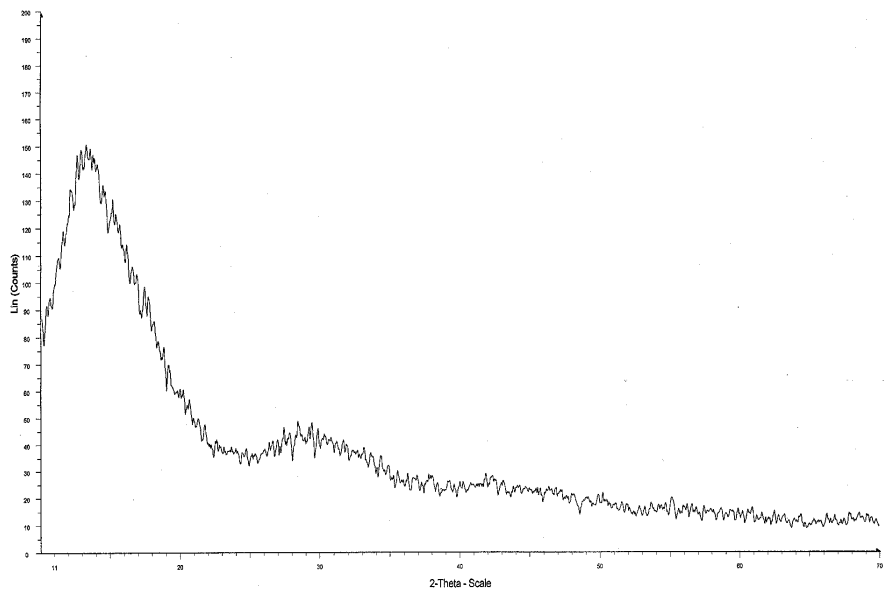


Fig. 8 XRD pattern of electro-deposited uranium.

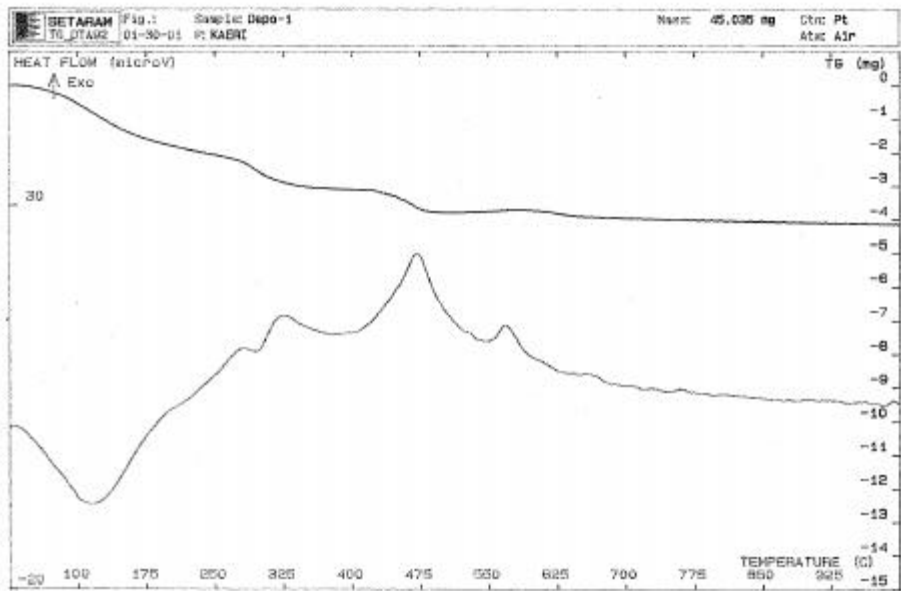


Fig. 9 TG-DTA peaks of electro-deposited uranium.