

원자력 기반 연구
Basic Research for Nuclear Energy

스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성 연구

- 최종보고서 -

A Study on the Characteristics of Thermodynamic Chemical
Behaviors of Spinel Compounds

KAERI

한국원자력연구소

제 출 문

한국원자력연구소 소장 귀하

본 보고서를 2002년도 “스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2002년 12월

과 제 명 :

스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성 연구

과제책임자 : 성 기 응

참 여 자 : 김 광 락

조 영 현

요 약 문

I. 제 목

스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성 연구 (최종보고서)

II. 연구의 목적 및 중요성

원자력발전소 1차계통 냉각재(一次系統 冷却材, primary system coolant)와 접촉하는 금속재질의 표면(金屬材質 表面, metallic material surface)에는 보호성 산화물 피막(保護性 酸化物 皮膜, protective oxide layer)들이 형성되어 있으며, 이들은 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 와 같은 페라이트(ferrite)들로서 스피넬(spinel) 구조를 지닌다. 스피넬 화합물들은 냉각재 내 수화학(水化學, water chemistry) 조건 하에서 용해(溶解, dissolution) 및 이동(移動, transfer), 노심 내 축적(爐心內 蓄積, in-core accumulation) 및 방사화(放射化, radioactivation), 재용출(再-溶出, redissolution) 및 재이동(再移動, re-transfer), 그리고 노심 외 축적(爐心外 蓄積, out-of-core accumulation) 등 일련의 과정을 통해 배관계통 표면(配管系統 表面, piping system surface)에 국부적 방사선장(局部的 放射線場, local radiation field)을 생성한다. 이러한 방사선장을 감소시키기 위해서는 스피넬 화합물의 고온수 내 수화학적 거동(高溫水 內 水化學的 舉動, high temperature water chemistry behavior)에 대한 해석이 중요한 역할을 차지한다. 스피넬 화합물의 고온수 중 안정도(安定度, stability)와 용해반응(溶解反應, dissolution reaction) 등 수화학적 거동을 이해하기 위해서는 화학 열역학적(化學 熱力學的, chemical thermodynamical) 해석과 관련 데이터들이 필수적으로 요구된다. 철(iron), 니켈(nickel), 코발트(cobalt) 및 아연(zinc) 등을 함유하는 페라이트, $M(II)_xFe(III)_{3-x}O_4$ 는 비-화학량론적 혼합 스피넬(非-化學量論的 混合 스피넬, non-stoichiometric mixed spinel) 구조를 지니며, 이러한 혼합 스피넬 화합물에 대한 화학 열역학적 해석방법이 아직 잘 확립되어 있지 않다. 따라서, 비-화학량론적 혼합 스피넬 화합물의 화학거동을 보다 자세하게 해석하기 위한 새로운 열역학적 방법이 요구되고 있다.

본 연구에서는, 원자력발전소의 1차측 수화학계통(一次側 水化學系統, primary-side water chemistry system) 내 방사선장 형성(放射線場 形成, radiation field formation) 거동을 해석하는 데에 요구되는 스피넬 화합물의 고온 열역학적(高溫 熱力學的, high temperature thermodynamic) 화학거동 특성을 고

찰하고, 부위선취 에너지(部位先取 에너지, site preference energy)를 도입하여 열역학적 화학조성 변화(熱力學的 化學組成 變化, thermodynamic chemical composition change) 해석모델을 도출하여, 방사선장 저감화 기구(放射線 低減化 機構, radiation field reduction mechanism)에 대한 해석 및 평가기술의 기반을 구축하였다.

III. 연구의 내용 및 범위

스피넬 구조 내 양이온 분포(陽이온 分布, cation distribution) 특성을 해석하고, 스피넬 격자 내 양이온 부위이동(部位移動, site transfer) 반응모델을 수립하였다. 부위선취 에너지(部位先取 에너지, site preference energy)를 도입한 계산 모델을 설정하고, 부위이동에 따른 비-화학양론(non-stoichiometry) 및 자유에너지 변화에 대한 계산식을 정립하여, 단일 및 혼합 스피넬(單一 및 混合, single and mixed)의 비-화학양론(非-化學量論, non-stoichiometry) 및 자유에너지 변화(自由에너지 變化, free energy change)를 계산·평가(計算·評價, calculation and evaluation)하였다. 아울러, 공침법(co-precipitation)에 의한 2성분계 혼합 스피넬 합성조건(二成分系 混合 스피넬 合成條件, binary mixed spinel synthesis conditions)을 도출하였다.

IV. 연구결과 및 활용에 대한 건의

- 비-화학양론적 역-스피넬(逆-스피넬, inverse spinel) 및 정상-스피넬(正常-스피넬, normal spinel) 모델, 그리고 이를 바탕으로 양이온 이동(陽이온 移動, cation transfer) 모델을 수립하였다.
- 단일(單一, single) 스피넬과 혼합 스피넬(混合 스피넬, mixed spinel)에 대한 온도(溫度, temperature) 및 초기반응 물분률(初期反應 物分率, initial reaction mole fraction) k 에 따른 화학조성(化學組成, chemical composition) 및 부위이동(部位移動, site transfer) 자유에너지 변화와 생성(生成, formation) 자유에너지 변화를 구하는 계산식을 유도하고 계산을 수행하였다.
- 단일 스피넬에 대한 계산결과에 의하면, 철(iron), 니켈(nickel), 코발트(cobalt)를 함유하는 페라이트(ferrite)는 역-스피넬 구조(逆-스피넬 構造, inverse spinel structure)를, 아연(zinc)이 함유된 페라이트는 정상-스피넬 구조(正常-스피넬 構造, normal spinel structure)를 지니는 것으로 나타났다.
- 2성분계 혼합(二成分系 混合, binary mixed) 스피넬인 Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 또는

Zn²⁺을 함유하는 페라이트(ferrite) 및 3성분계 혼합(三成分系 混合, ternary mixed) 스피넬들, 즉 $A^{2+}_x B^{2+}_y Fe^{3+}_{1-x-y} (A^{2+}_{k-x} B^{2+}_{1-k-y} Fe^{3+}_{1+x+y}) O_4$ 에 대한 계산 결과에 의하면, 모든 혼합 스피넬들의 화학조성 x 및 y 값들은 초기반응 물분률 k에 따라 다양하게 나타났다. 이들의 부위이동 자유에너지 변화 및 생성 자유에너지 변화는, 임의의 온도에서 초기반응 물분률 k가 0.5일 경우에, 그리고 k가 0.5일 경우에 온도가 높을수록 열역학적으로 혼합이 잘 진행될 수 있는 것으로 나타났다.

- Ni_{0.75}Fe_{2.25}O₄를 공침법(共沈法, co-precipitation)으로 제조하고 EDX, XPS, XRD 및 SEM으로 분석 확인한 후, 니켈페라이트의 최종 조성(最終組成, final composition)이 초기 주입비율(初期 注入比率)과 거의 동일하게 나타나는 합성조건으로서, 수용액 pH 조절제(水溶液 pH 調節劑, solution pH control agent)-공침물 세척제(共沈物 洗滌劑, co-precipitate washing agent)계는 potassium carbonate-2차증류수 계가 최적임을 제시하였다.

본 연구결과는 보일러를 사용하는 공정들(工程, process), 특히 원자력발전소(原子力發電所, nuclear power plant) 현장의 계통재질 부식생성물(系統材質 腐蝕生成物, corrosion product of system material)들의 열역학적 환경(熱力學的 環境, thermodynamical environment)에 따른 화학거동(化學舉動, chemical behavior)을 평가하는 작업에 기초자료로 활용될 수 있을 것이다. 특히 Fig. 31과 같이 아연주입(亞鉛注入, zinc injection) 및 귀금속 첨가(貴金屬 添加, noble metal addition) 등으로 원자력발전소의 계통재질 부식저감(腐蝕低減, corrosion reduction)을 위해 새로이 시도되는 새로운 수화학기술(水化學技術, water chemistry technology) 분야에서 재질표면 산화막의 열역학적 화학조성 및 안정도 등에 대한 해석수단(解析手段, analysis tool)으로 활용될 수 있을 것이다.

SUMMARY

I. Project Title

A Study on the Characteristics of Thermodynamic Chemical Behaviors of Spinel Compounds

II. Objective and Importance of the Project

In PWR primary water chemistry system, the major component of the protecting oxide film on the surface of metal-based material contacted with coolant is spinel-structured compounds such as $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Spinel compounds form local radiation fields on the surface of the pipings, after dissolution and transportation, accumulation, radio-activation, re-dissolution and transportation, accumulation. For reducing the radiation fields, it is important to estimate the water chemistry behaviors of the non-stoichiometric spinel compounds.

In this study, we investigate the high temperature thermodynamical chemistry behaviors of the spinel compounds concerning the radiation field formation.

III. Scope and Contents of Project

The characteristics of cation distribution in the spinel lattice was estimated by thermodynamic calculation. The non-stoichiometry and the change of free energy of single and mixed spinel compounds containing Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Zn^{2+} were calculated and evaluated. Nickel ferrite was synthesized by co-precipitation method and identified, and a chemical system for solution pH controlling and co-precipitate washing were selected.

IV. Results and Proposal for Applications

- The non-stoichiometric inverse and normal spinel models and their cation transfer models were constructed.
- The chemical composition and the free energy change of site transfer and formation for each single and mixed spinels dependent on initial mole fraction and on temperature were calculated.
- It appeared that the ferrites containing iron, nickel or cobalt had inverse

spinel structures, while that containing zinc had a normal spinel structure.

- Each calculated value of the chemical compositions, x and y, in a binary or ternary mixed spinel system, $A^{2+}_x B^{2+}_y Fe^{3+}_{1-x-y} (A^{2+}_{k-x} B^{2+}_{1-k-y} Fe^{3+}_{1+x+y}) O_4$ (the k is initial mole fraction), in which A or B is Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} or Zn^{2+} , was shown to be compound-dependent. The whole free energy changes of site transfer and formation appeared to be thermodynamically well mixed when k was 0.5 and when the temperature was higher.
- A nickel ferrite, $Ni_{0.75}Fe_{2.25}O_4$, was synthesized by co-precipitation method and identified with EDX, XPS, XRD and SEM. When the system of potassium carbonate and secondary distilled water were used as a solution pH control agent and a co-precipitate washing agent particularly, the final chemical composition was identical to the initial composition.

CONTENTS

SUMMARY

Chapter 1	Introduction	1
Chapter 2	Main discourse	5
Section 1	Models for chemistry and thermodynamic calculation of spinel compound	5
1.	General spinel chemistry	5
2.	Single inverse and normal spinels	8
3.	Inverse-inverse and inverse-normal mixed spinels	10
Section 2	Thermodynamical chemistry behavior of single spinel compounds	12
1.	Non-stoichiometry calculation model	12
2.	Calculation of non-stoichiometry of single spinels	13
Section 3	Thermodynamical chemistry behavior of mixed spinel compounds	18
1.	Non-stoichiometry calculation model of mixed spinels	18
2.	Chemical composition and free energy change of iron-contained mixed spinel	18
3.	Chemical composition and free energy change of nickel-contained mixed spinel	19
4.	Chemical composition and free energy change of cobalt-contained mixed spinel	22
5.	Chemical composition and free energy change of zinc-contained mixed spinel	26
6.	Comparison of chemical compositions and free energy changes of binary mixed spinels	28
7.	Comparison of chemical compositions and free energy changes of ternary mixed spinels	32
Section 4	Thermodynamic calculation programming of spinel compounds	42
Section 5	Synthesis of spinel compound	44
1.	Synthesis of nickel ferrite	44
2.	Identification of nickel ferrite	45
Chapter 3	Conclusion	56
References	59

목 차

요 약 문	
제 1 장 서 론	1
제 2 장 본 론	5
제 1 절 스피넬 화합물의 화학 및 열역학 계산 모델	5
1. 스피넬 화합물의 일반적 특성	5
2. 단일 역- 및 정상-스피넬 모델	8
3. 역-역 및 역-정상 혼합 스피넬 모델	10
제 2 절 단일 스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성	12
1. 스피넬의 비-화학양론 계산 모델	12
2. 단일 스피넬의 비-화학양론 계산	13
제 3 절 혼합 스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성	18
1. 혼합 스피넬의 비-화학양론 계산 모델	18
2. Fe-함유 혼합 스피넬의 화학조성 및 자유에너지 변화 계산	18
3. Fe 및 Ni-함유 혼합 스피넬의 화학조성 및 자유에너지 변화 계산	19
4. Fe 및 Co-함유 혼합 스피넬의 화학조성 및 자유에너지 변화 계산	22
5. Fe 및 Zn-함유 혼합 스피넬의 화학조성 및 자유에너지 변화 계산	26
6. 2성분계 혼합 스피넬의 화학조성 및 자유에너지 변화 비교	28
7. 3성분계 혼합 스피넬의 화학조성 및 자유에너지 변화 비교	32
제 4 절 스피넬 화합물의 열역학 계산 프로그래밍	42
제 5 절 스피넬 화합물의 합성 및 조건	44
1. 니켈페라이트 합성	44
2. 니켈페라이트 분석 및 확인	45
제 3 장 결 론	56
참 고 문 헌	59

표 목 차

Table 1	Research objectives and scope	4
Table 2	General chemistry characteristics of spinel compounds	7
Table 3	The values of chemical composition and Gibbs free energy change (kJ/mol) of several single spinels with temperature	14
Table 4	Experimental combination of pH controlling agent with co-precipitate washing agent	50
Table 5	EDX analysis of the powders calcinated at 1300°C for 6 hours	53

그 립 목 차

Fig. 1	Schematic diagram of the oxide layers formed on the surface of the base metal in the water chemistry system	2
Fig. 2	A schematic diagram of the lattice structure of spinel compound	6
Fig. 3	Cation distribution in the lattice of inverse spinel and normal spinel	9
Fig. 4	Cation distribution with temperature in some spinel compounds	15
Fig. 5	The Gibbs free energy change with temperature in some spinel compounds	16
Fig. 6	The values of chemical composition, $x+y$, $1-x-y$ and $1+x+y$, of $\text{Fe}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{1-x-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C	20
Fig. 7	The change of free energy of formation, $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$, of $\text{Fe}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{1-x-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at various temperatures	21
Fig. 8	The values of chemical composition, $x+y$, $1-x-y$ and $1+x+y$, of $\text{Fe}^{2+}_x\text{Ni}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{k-x}\text{Ni}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C	23
Fig. 9	The change of free energy of formation, $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$, of $\text{Fe}^{2+}_x\text{Ni}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{k-x}\text{Ni}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at various temperatures	24
Fig. 10	The values of chemical composition, $x+y$, $1-x-y$ and $1+x+y$, of $\text{Co}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Co}^{2+}_{k-x}\text{Fe}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C	25
Fig. 11	The change of free energy of formation, $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$, of $\text{Co}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Co}^{2+}_{k-x}\text{Fe}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at various temperatures	27
Fig. 12	The values of chemical composition, $x+y$, $1-x-y$ and $1+x+y$, of $\text{Fe}^{2+}_x\text{Zn}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{k-x}\text{Zn}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C	29
Fig. 13	The change of free energy of formation, $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$, of $\text{Fe}^{2+}_x\text{Zn}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{k-x}\text{Zn}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole	

	fraction k at various temperatures	30
Fig. 14	The change of free energy of site transfer, $\Delta G^{\circ}_{\text{site transfer}}$, of $\text{Fe}^{2+}_{x+y}\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{1-x-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$, $\text{Fe}^{2+}_x\text{Ni}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{k-x}\text{Ni}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$, $\text{Co}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Co}^{2+}_{k-x}\text{Fe}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ and $\text{Fe}^{2+}_x\text{Zn}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{k-x}\text{Zn}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C	31
Fig. 15	The change of free energy of formation, $\Delta G^{\circ}_{\text{formation}}$, of $\text{Fe}^{2+}_{x+y}\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{1-x-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$, $\text{Fe}^{2+}_x\text{Ni}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{k-x}\text{Ni}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$, $\text{Co}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Co}^{2+}_{k-x}\text{Fe}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ and $\text{Fe}^{2+}_x\text{Zn}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{k-x}\text{Zn}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C	33
Fig. 16	The change of free energy of formation, $\Delta G^{\circ}_{\text{formation}}$, of $\text{Fe}^{2+}_{x+y}\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{1-x-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$, $\text{Fe}^{2+}_x\text{Ni}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{k-x}\text{Ni}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$, $\text{Co}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Co}^{2+}_{k-x}\text{Fe}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ and $\text{Fe}^{2+}_x\text{Zn}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{k-x}\text{Zn}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with temperature at initial mole fraction k = 0.5	34
Fig. 17	The values of chemical composition, x and y, of $\text{A}^{2+}_x\text{B}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{A}^{2+}_{k-x}\text{B}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C	35
Fig. 18	The values of chemical composition, x and y, of $\text{A}^{2+}_x\text{B}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{A}^{2+}_{k-x}\text{B}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with temperature at initial mole fraction k = 0.5	36
Fig. 19	The change of free energy of site transfer, $\Delta G^{\circ}_{\text{site transfer}}$, of $\text{A}^{2+}_x\text{B}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{A}^{2+}_{k-x}\text{B}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C	37
Fig. 20	The change of free energy of site transfer, $\Delta G^{\circ}_{\text{site transfer}}$, of $\text{A}^{2+}_x\text{B}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{A}^{2+}_{k-x}\text{B}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with temperature at initial mole fraction k = 0.5	38
Fig. 21	The change of free energy of formation, $\Delta G^{\circ}_{\text{formation}}$, of $\text{A}^{2+}_x\text{B}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{A}^{2+}_{k-x}\text{B}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C	39
Fig. 22	The change of free energy of formation, $\Delta G^{\circ}_{\text{formation}}$, of $\text{A}^{2+}_x\text{B}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{A}^{2+}_{k-x}\text{B}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with temperature at initial mole fraction k = 0.5	41

Fig. 23	Algorithm for calculation of chemical composition and free energy dependent on temperature and initial mole fraction	43
Fig. 24	Schematic diagram of an experimental apparatus for ferrite synthesis	46
Fig. 25	Procedure for nickel ferrite synthesis by co-precipitation method ...	47
Fig. 26	The test specimen pressed under 3000 lbs for chemical analysis ...	48
Fig. 27	XRD of the synthesized nickel ferrite	51
Fig. 28	XPS of the synthesized nickel ferrite	52
Fig. 29	SEM of the synthesized nickel ferrite	54
Fig. 30	Basic parameters for improving material integrity, oxide stabilization and chemistry optimization in water chemistry systems of the nuclear power plants	57

제 1 장 서 론

가압경수로(加壓輕水爐, PWR, pressurized light water reactor)형 원자력발전소의 1차측 수화학계통(一次側 水化學系統, water chemistry system) 내에는 핵연료의 핵분열반응으로 생성되는 열에너지를 냉각시키는 계통수(system water)인 냉각재(冷却材, coolant)가 존재한다. 냉각재인 물은 노심(爐心, reactor core)에서 방출되는 중성자(中性子, neutron)를 포획하면서 방사분해(放射分解, radiolysis)되어 H^+ , OH^- , H^\cdot , OH^\cdot 등 같은 이온(ion)들과 래디칼(radical)들을 생성한다. 중성자를 흡수함으로써 원자로 부하추종(負荷追從, load following)을 도와주기 위해 설계된 H_3BO_3 (boric acid, 붕산)이 주입된다. 이 붕산은 H^+ 와 BO_3^{3-} 로 해리(解離, dissociation)되면서 계통수(系統水, system water)의 pH를 낮게 한다. 계통수의 pH를 요구범위로 유지하기 위해 LiOH(lithium hydroxide, 수산화리튬)를 냉각재에 주입한다. 또한, 계통재질의 부식(腐蝕, corrosion)을 야기하는 용존산소(溶存酸素, dissolved oxygen)를 제거하기 위해 H_2 기체를 냉각재에 주입한다. 즉, 1차측 수화학계통은 H_2O , H^+ , BO_3^{3-} , Li^+ , OH^- , H_2 등 다양한 화학종들을 함유한다. 한편, 냉각재는 2차측 증기발생기(蒸氣發生器, steam generator)로 열을 전달하여 2차측 물을 고온 및 고압의 증기상태로 바꾸어준다. 이 증기는 이동하여 터빈을 돌리고 전기에너지를 생산한다.

냉각재와 더불어 이에 함유된 각종의 화학종들은 냉각재와 접촉하는 수화학계통 구조재질(構造材質, constructing material)들의 표면과 반응하여 부식을 일으킨다. 수화학계통의 성능을 설계수명(設計壽命, design life) 기간동안 잘 유지하기 위해서는 재질부식으로 인한 계통손상(系統損傷, system damage)을 최소화하여야 한다. 1차측 계통수의 pH를 적정범위 내로 유지하거나 수소기체를 적정농도로 주입하는 것도 이런 이유에서이다.

그러나, 다양한 방법으로 수화학환경을 알맞게 조성하더라도 어느 정도 한계가 있으며 계통재질의 부식은 서서히 일어난다. 이로 인해 생성되는 부식생성물(腐蝕生成物, corrosion product)들은 원자로 냉각재계통(冷却材系統, reactor coolant system) 재질의 표면상에 침적(沈積, deposition)한다. 1차측 계통재질 중에서 계통수와 상대적으로 가장 많이 접촉하고 있는 재질은 증기발생기 전열관(傳熱管, heat transfer tubing)의 재질인 인코넬(inconel) 합금(合金, alloy) 종류이며, 이러한 재질의 표면에 형성되는 부식생성물 침적층(沈積層, deposited layer)은 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다. Fig. 1에서 보면, 재질표면의 바로 위층에는 금속원소와 산소가 결합된 표면산화물 피막(表面酸化物 皮膜, surface oxide layer)이 형성되

Bulk Coolant (H_2O , H^+ , BO_3^- , Li^+ , OH^- , H_2 , etc.)	Coolant
Transient Crud Layer ($\text{Ni}_x \text{Co}_y \text{Fe}_{3-xx-y} \text{O}_4$, etc)	Crud Layer
Permanent Crud Layer (Chromium-Rich Nickel Ferrite)	
Protective Film	Base Metal
Oxidized Metal Layer	
Virgin Metal	

Fig. 1 Schematic diagram of the oxide layers formed on the surface of the base metal in the water chemistry system

며, 그 위층에는 치밀하고 단단한 격자구조(格子構造, lattice structure)를 지닌 hematite 형태의 보호성 피막(保護性 皮膜, protective film)이 형성된다. 이 산화물 침적층 영역을 기저금속(基底金屬, base metal) 층으로 분류할 수 있다. 기저금속의 위층에는 영구 크러드 층(永久 크러드 層, permanent crud layer)과 크롬(chromium) 성분이 상대적으로 많이 함유된 니켈페라이트(chromium-rich nickel ferrite) 층으로 구분된다. 이 층들은 계통수 환경에서 비교적 안정하다고 알려져 있다.

반면에, 크러드 층 중에서 가장 외부에 위치하여 계통수와 직접 접촉하고 있는 층은 전이 크러드 층(轉移 크러드 層, transient crud layer)으로서 비-화학양론적 니켈페라이트(非-化學量論的 니켈페라이트, non-stoichiometric nickel ferrite)로 이루어져 있다. 이것이 바로 수화학 제어의 대상이 되는 산화물 층(氧化物 層, oxide layer)이다. 이 층에서는 산화물들이 스피넬(spinel) 구조를 지닌 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 와 같은 화합물들로 이루어져 있다. 이 스피넬 화합물들은, 냉각재 내에서의 용해(溶解, dissolution) 및 이동(移動, transfer), 노심 내 축적(爐心 內 蓄積, in-core accumulation) 및 중성자 포획에 의한 방사화(放射化, radio-activation), 재용출(再溶出, re-dissolution) 및 이동, 노외 축적(爐外 蓄積, out-of-core accumulation) 등, 일련의 과정을 통해 배관계통 표면(配管系統 表面, piping system surface)에 방사선장(放射線場, radiation field)을 형성한다. 이 방사선장을 감소시키기 위해서는 스피넬 화합물의 고온수(高溫水, high temperature water) 내 수화학적 거동(水化學的 舉動, water chemistry behavior)을 해석하는 방법이 요구된다. 스피넬 화합물들의 고온수 중에서의 안정도(安定度, stability)와 용해반응(溶解反應, dissolution reaction) 등 수화학적 거동을 이해하기 위해서는 화학열역학적(化學熱力學的, chemical thermodynamic) 해석과 관련 데이터가 필수적으로 필요하다[1, 2].

1차계통 표면에 형성된 부식생성물들은 $A_aA'_bFe_{3-a-b}O_4$ 와 같은 비-화학양론적 혼합산화물(混合氧化物, mixed oxide)들로 나타낼 수 있다. 그 화학특성은 $Fe(II)_xFe(III)_{3-x}O_4$, $Ni(II)_xFe(III)_{3-x}O_4$, $Co(II)_xFe(III)_{3-x}O_4$, $Zn(II)_xFe(III)_{3-x}O_4$ 등과 같은 스피넬 화합물들에 대한 화학정보에 의해 해석될 수 있다. 그러나, 이들의 열역학적 및 수화학적 조건에 따른 화학조성 변화(化學組成 變化, chemical composition change) 등에 대한 화학열역학적 해석방법(解析方法, analysis method)이 아직 잘 확립되어 있지 않으며 보다 정밀하게 해석하기 위한 새로운 방법이 요구되고 있다[3, 4].

본 연구에서는, 1차측 수화학계통(1次側 水化學系統, primary-side water chemistry system) 내 방사선장 형성(放射線場 形成, radiation field formation)

거동을 해석하는 데에 요구되는 스피넬 화합물의 고온 열역학적(高溫 熱力學的, high temperature thermodynamic) 화학거동 특성을 고찰하고, 부위선취 에너지(部位先取 에너지, site preference energy)를 도입하여 열역학적 화학조성 변화(熱力學的 化學組成 變化, thermodynamic chemical composition change) 해석모델을 도출하여, 방사선장 저감화(放射線 低減化, radiation field reduction) 기구(機構, mechanism)에 대한 해석기술 및 평가기술의 기반을 구축하였다.

본 연구의 목표와 범위 및 내용은 Table 1과 같다.

Table 1 Research objectives and scope

연구 목표	연구 범위	연구 내용
스피넬 양이온 분포 및 이동 해석	격자 내 양이온 이동 평형 모델 설정	팔면체-사면체 격자부위 간 이동모델 설정
스피넬 열역학 계산 모델 설정	평형 비-화학양론 관련 계산식 도출	단일 및 혼합 스피넬 화학양론 계산식 도출
		단일 및 혼합 스피넬 자유에너지 계산식 도출
혼합 스피넬의 비-화학양론 평가	2 및 3성분계 화학조성 계산 비교	2성분계 (AFe_2O_4 , A: Fe, Ni, Co, Zn) 계산
		3성분계 ($A_xA'_yFe_{3-x-y}O_4$) 계산
혼합 스피넬 해석 모델 구축	혼합 스피넬 열역학 계산모델 정립	Excel Visual Basic 계산 프로그래밍
혼합스피넬 제조 방법 정립	스피넬 제조조건 선정	pH 제어제 및 공침물 세척제 선정

제 2 장 본 론

스피넬 화합물(spinel compound)의 화학 및 열역학 계산(化學 및 熱力學 計算, chemistry and thermodynamic calculation) 모델 설정, 열역학적 화학거동(熱力學的 化學舉動, thermodynamic chemistry behavior) 특성에 대한 계산 및 비교, 그리고 스피넬 화합물의 합성·확인(合成·確認)에 대한 방법과 조건 및 결과를 정리하였다.

제 1 절 스피넬 화합물의 화학 및 열역학 계산 모델

스피넬 화합물의 일반적 구조특성(一般的 構造特性, structural characteristics)을 요약하고, 원전 1차측 계통재질의 부식으로 생성되는 부식생성물(腐蝕生成物, corrosion product)의 스피넬(spinel) 구조를 대상으로 화학종(化學種, chemical species)의 모델을 설정하였다. 그리고 이들의 화학조성 변화(化學組成 變化)에 대한 열역학적 화학특성(熱力學的 特性, thermodynamic chemistry characteristics)을 해석하는 계산모델을 정립하였다.

1. 스피넬 화합물의 일반적 특성

스피넬 화합물의 일반적인 결정격자 구조(結晶格子 構造, crystal lattice structure)는 Fig. 2와 같이 나타낼 수 있다. 스피넬 화합물의 격자 내 금속 양이온 분포(格子 內 金屬 陽이온 分布, cation distribution in the lattice), 화학식(化學式, chemical formula) 및 예들을 나타내는 일반적 특성은 Table 2와 같다. 이 표에서 $A^{II}[M^{III}_2]O_4$ 의 경우, []는 팔면체 부위(八面體 部位, octahedral site)를, 나머지는 사면체 부위(四面體 部位, tetrahedral site)를 가리키며, II 및 III 등의 숫자는 각 금속이온의 산화상태(酸化狀態, oxidation state)를 가리킨다.

스피넬 화합물은 크게 정상-스피넬(正常-스피넬, normal spinel)과 역-스피넬(逆-스피넬, inverse spinel) 및 무질서한 스피넬(無秩序-스피넬, disordered spinel)로 구분된다.

정상-스피넬(正常-스피넬, normal spinel)의 구조는 사면체 부위(四面體 部位, tetrahedral site) 공간의 1/8에 금속 양이온(金屬 陽이온, metal cation) A를, 그리고 팔면체 부위(八面體 部位, octahedral site) 공간의 1/2에 금속 양이온 B를 지니고 있다. 이는 B의 팔면체 부위에 대한 선취력(八面體 部位 先取力,

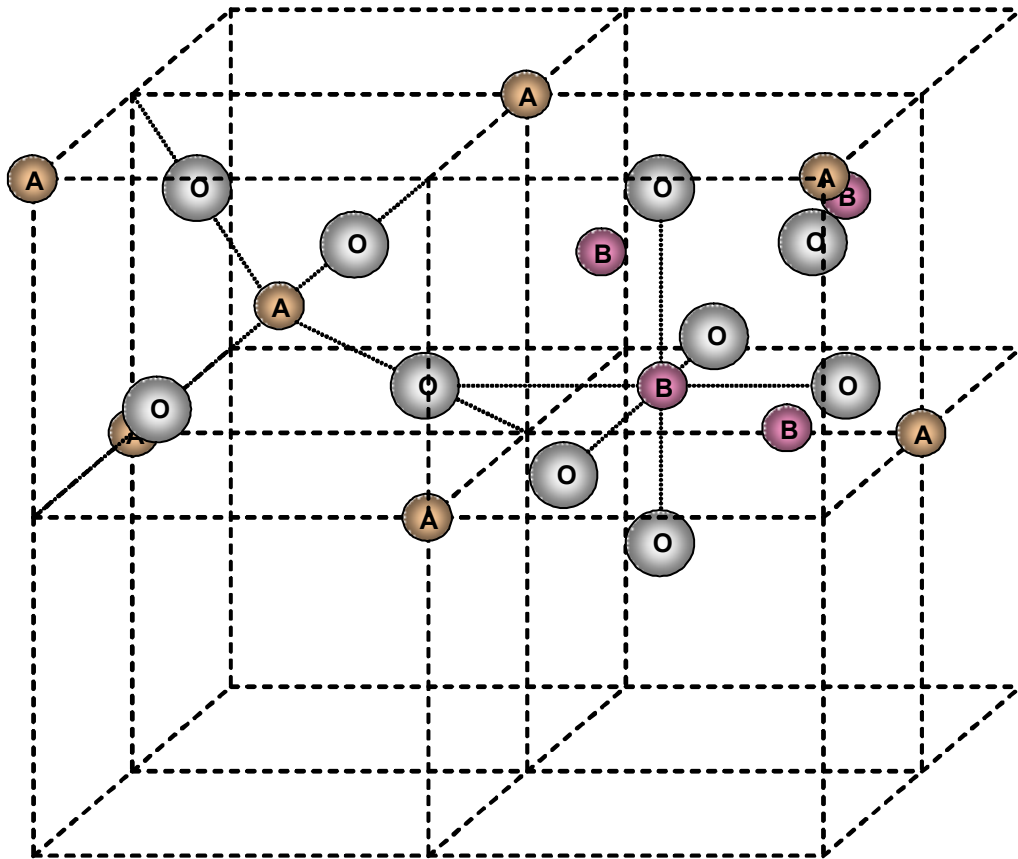


Fig. 2 A schematic diagram of the lattice structure of spinel compound

Table 2 General chemistry characteristics of spinel compounds

Structure	Metal cation distribution	Octahedral preference	General formula		Example
Normal spinel	1/8 in tetrahedral and 1/2 in octahedral	$A \ll B$	$A^{II}M^{III}_2O_4$	$M^{II}M^{III}_2O_4$	$FeCr_2O_4$
				(most)	$Co^{II}Co^{III}_2O_4$
				$M^{IV}M^{III}_2O_4$	$TiZn_2O_4$
					$SnCo_2O_4$
				$M^I_2M^{IV}O_4$	$Fe^{III}[Co^{II}Fe^{III}]_2O_4$
					$Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}]_2O_4$
$Fe[NiFe]_2O_4$					
Inverse spinel	1/2 B in tetrahedral and 1/2 B with A in octahedral	$A \gg B$	$B^{II}[A^{II}B^{III}]O_4$	$M^{IV}M^{II}_2O_4$	$Zn[ZnTi]O_4$
				$M^{II}M^{III}_2O_4$	$Fe^{II}[Co^{II}Fe^{III}]_2O_4$
					$Fe^{II}[Fe^{II}Fe^{III}]_2O_4$
					$Fe[NiFe]_2O_4$
Disordered spinel	randomly distributed	$A \approx B$	$B^{II}A^{II}_n[A^{II}_{1-n}B^{III}]O_4$		

octahedral site preference)이 금속이온 A보다 훨씬 크기 때문이다. 일반적인 화학식을 대부분 $A^{II}[B^{III}]_2O_4$ 로 나타낸다.

역-스피넬(逆-스피넬, inverse spinel)의 구조는 사면체 부위(tetrahedral site)에 금속이온 B의 1/2을, 그리고 팔면체 부위(octahedral site)에 B의 나머지 1/2과 금속이온 A를 지닌다. 이는 금속이온 B의 팔면체 부위에 대한 선취력(octahedral site preference)이 금속이온 A보다 훨씬 작기 때문이다. 일반적인 화학식을 $B^{II}[A^{II}B^{III}]O_4$ 로 나타낸다.

무질서-스피넬(無秩序-스피넬, disordered spinel)은, 규칙적으로 배열된 정상- 및 역-스피넬들의 화학적 구조에 비해, 금속 양이온이 무질서하게 분포되어 있고 비-화학양론적(非-化學量論的, non-stoichiometric)이며, $B^{II}A^{II}_n[A^{II}_{1-n}B^{III}]O_4$ 로 나타낸다.

PWR 1차계통 부식생성물(一次系統 腐蝕生成物, primary system corrosion product)의 주 화합물은 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 이다. 이는 니켈 또는 코발트를 함유한 부식생성물이 노심에서 중성자를 포획하여 ^{58}Co 또는 ^{60}Co 로 변환되어 $Ni^{II}_{x-y}Co_yFe_{3-x}O_4$ 를 생성하며, 이는 국부 방사선장(局部 放射線場, localized radiation field) 형성의 요인이 된다.

한편, 1990년대 이후 발표된 원자력발전소 1차계통 방사선피폭 저감(放射線被曝 低減, radiation exposure reduction)에 대한 연구결과들 중에는, 아연 화합물(亞鉛 化合物, zinc compound)을 1차측 냉각재(冷却材, coolant)에 주입하였더니 계통 방사선량(系統 放射線量, system radiation level)이 크게 감소하였다는 보고가 있다. 이는 스피넬 구조 내에서 일부 양이온이 아연 양이온(亞鉛 陽이온, zinc cation)으로 치환되면서 생성된 고체용액(亞鉛 陽이온-置換 古體溶液, zinc cation-substituted solid solution)의 물리화학적 성질에 변화가 일어난다는 것을 의미한다고 볼 수 있다.

따라서, 이들을 중심으로 스피넬 특성을 살펴보기 위하여, 단일 역- 및 정상-스피넬(單一 逆- 및 正常-스피넬, single inverse and normal spinel)에 대한 화학모델과 이들이 혼합된 혼합 스피넬(混合 스피넬, mixed spinel)에 대한 화학모델을 설정하였다.

2. 단일 역- 및 정상-스피넬 모델

화학양론적인 역-스피넬(inverse spinel)을 $D[AD]O_4$ 로, 정상-스피넬(normal spinel)을 $B[D_2]O_4$ 로 나타내면, 양이온의 분포를 Fig. 3과 같이 도시할 수 있다.

어떤 온도에서 이들이 평형에 도달하면 금속이온의 특성에 따라 각각 식 (1) 및 식 (2)과 같이 화학조성(化學組成, chemical composition)이 바뀐다 :

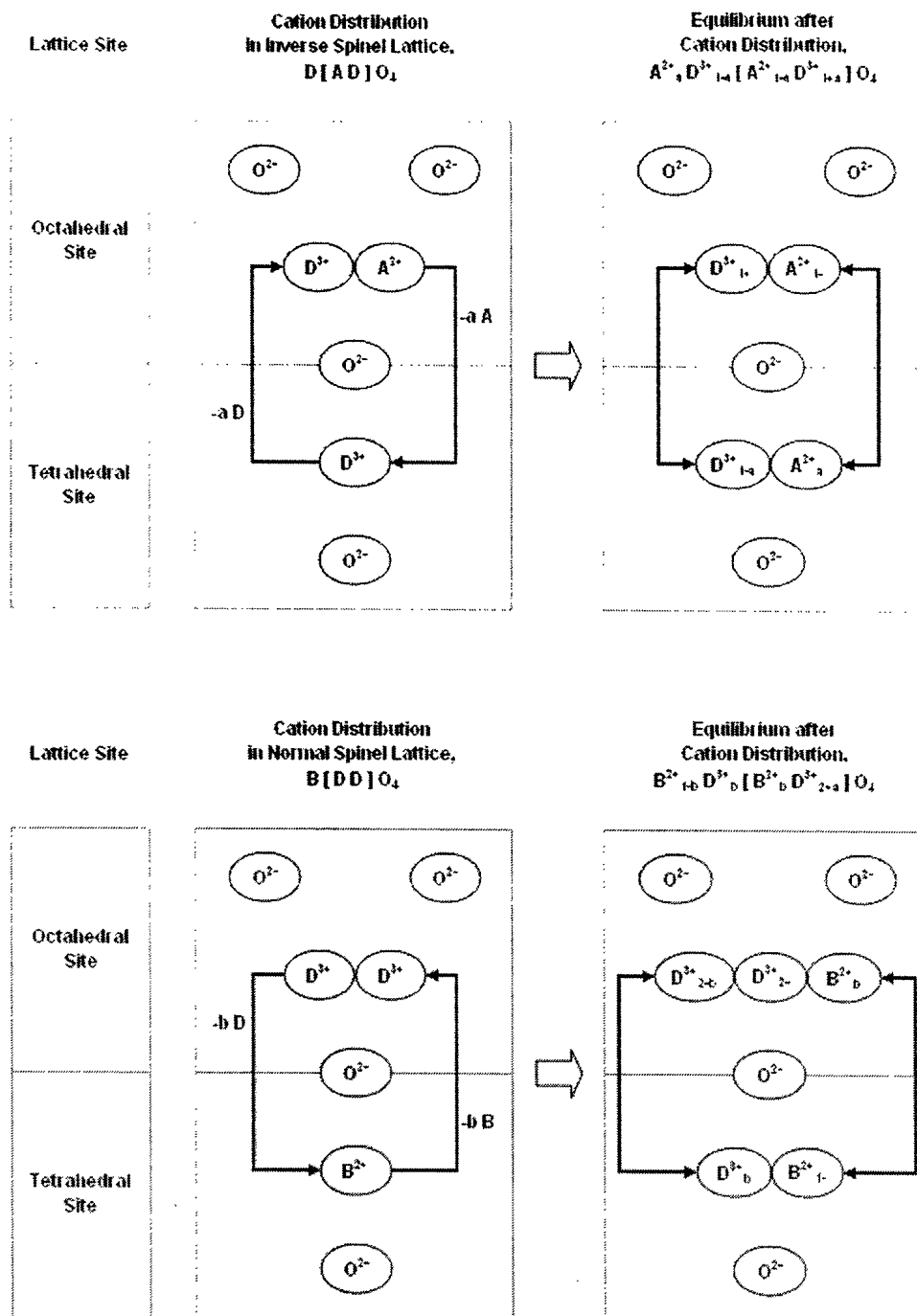
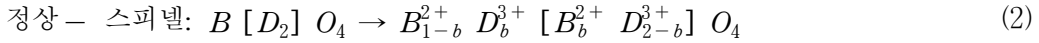
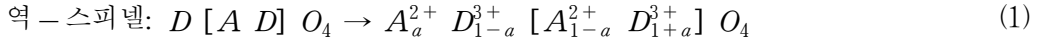


Fig. 3 Cation distribution in the lattice of inverse spinel and normal spinel



여기에서, A와 B 및 D는 사면체 부위(tetrahedral site) 내 이온이고, [A]와 [B] 및 [D]는 팔면체 부위(octahedral site) 내 이온이다.

역-스피넬에서, 3가(三價, tri-valent)의 금속이온 D^{3+} 은 사면체 부위(tetrahedral site)에서 팔면체 부위(octahedral site)로, 2가의 금속이온 A^{2+} 은 팔면체 부위(octahedral site)에서 사면체 부위(tetrahedral site)로 이동한다고 볼 수 있으며, 식 (3)으로 표현된다. 반면에, 정상-스피넬에서는 3가의 금속이온 D^{3+} 은 팔면체 부위(octahedral site)에서 사면체 부위(tetrahedral site)로, 2가의 금속이온 B^{2+} 은 사면체 부위(tetrahedral site)에서 팔면체 부위(octahedral site)로 이동한다고 볼 수 있으며, 식 (4)으로 나타난다 :



금속의 배열만이 엔트로피(entropy)에 기여한다고 가정하면, 금속이온의 이동에 대한 엔탈피(enthalpy)와 엔트로피(entropy)의 변화는 식 (5) 및 식 (6)으로 주어진다 :

$$\begin{aligned} \text{역-스피넬} &: \Delta H^0 = a(p_D - p_A) \\ \text{정상-스피넬} &: \Delta H^0 = a(p_D - p_B) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{역-스피넬} &: \Delta S^0 = -R[a \ln a + 2(1-a) \ln(1-a) + 2(1+a) \ln(1+a)] \\ \text{정상-스피넬} &: \Delta S^0 = -R[2b \ln b + (1-b) \ln(1-b) + (2-b) \ln(2-b) \\ &\quad - 2 \ln 2] \end{aligned} \quad (6)$$

Gibbs 자유에너지 변화(free energy change) ΔG^0 는 다음과 같다 :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 T \quad (7)$$

계산의 편의 상 q_{AD} 를 식 (8)과 같이 매개변수(媒介變數 parameter)로 설정하였다 :

$$\begin{aligned} q_{AD} &\equiv \exp\{-(p_D - p_A)/RT\} \\ q_{BD} &\equiv \exp\{-(p_D - p_B)/RT\} \end{aligned} \quad (8)$$

3. 역-역 및 역-정상 혼합 스피넬 모델

역-스피넬 구조(逆-스피넬 構造, inverse-spinel structure)를 지닌 두 화합물이 임의의 온도에서 혼합된 후에 비-화학양론적 혼합 스피넬(非-化學量論的 混合 스피넬, non-stoichiometric mixed spinel)을 형성한다면, 역-역 혼합(逆-逆 混合, inverse-inverse mixed) 스피넬의 화학적 모델을 식 (9)와 같이 설정해 볼 수

있다 :

$$\begin{aligned}
 & k [A_a^{2+} D_{1-a}^{3+} (A_{1-a}^{2+} D_{1+a}^{3+}) O_4] \\
 & + (1-k) [B_b^{2+} D_{1-b}^{3+} (B_{1-b}^{2+} D_{1+b}^{3+}) O_4] \\
 & = A_x^{2+} B_y^{2+} D_{1-x-y}^{3+} (A_{k-x}^{2+} B_{1-k-y}^{2+} D_{1+x+y}^{3+}) O_4
 \end{aligned} \tag{9}$$

역-스피넬과 정상-스피넬 화합물이 혼합하여 비-화학양론적 혼합 스피넬을 형성한다면, 역-정상 혼합(逆-正常 混合, inverse-normal mixed) 스피넬의 화학적 모델을 식 (10)과 같이 설정해 볼 수 있다 :

$$\begin{aligned}
 & k [A_a^{2+} D_{1-a}^{3+} (A_{1-a}^{2+} D_{1+a}^{3+}) O_4] \\
 & + (1-k) [B_b^{2+} D_{1-b}^{3+} (B_{1-b}^{2+} D_{1+b}^{3+}) O_4] \\
 & = A_x^{2+} B_y^{2+} D_{1-x-y}^{3+} (A_{k-x}^{2+} B_{1-k-y}^{2+} D_{1+x+y}^{3+}) O_4
 \end{aligned} \tag{10}$$

예를 들면, 각각 역-스피넬 구조를 지닌 $FeFe_2O_4$ 및 $CoFe_2O_4$ 두 화합물이 혼합한 역-역 혼합(逆-逆 混合, inverse-inverse mixed) 스피넬의 화학적 모델은 식 (11)과 같이 설정된다 :

$$\begin{aligned}
 & k [Fe_a^{2+} Fe_{1-a}^{3+} (Fe_{1-a}^{2+} Fe_{1+a}^{3+}) O_4] \\
 & + (1-k) [Co_b^{2+} Fe_{1-b}^{3+} (Co_{1-b}^{2+} Fe_{1+b}^{3+}) O_4] \\
 & = Fe_x^{2+} Co_y^{2+} Fe_{1-x-y}^{3+} (Fe_{k-x}^{2+} Co_{1-k-y}^{2+} Fe_{1+x+y}^{3+}) O_4
 \end{aligned} \tag{11}$$

이러한 스피넬의 화학조성 변화 식들을 바탕으로, 임의의 온도에서 한 스피넬의 화학조성(化學組成, chemical composition) 및 자유에너지 값들을 구할 수 있다.

제 2 절 단일 스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성

앞 절에서 설정한 스피넬 화학종 모델들에 대한 계산식을 수립하고, 열역학적 화학거동(熱力學的 化學舉動, thermodynamic chemical behavior) 특성을 도출하였다.

1. 스피넬의 비-화학양론 계산 모델

앞에서 설정된 a , b , x 및 y 는 스피넬 구조를 이루는 각 금속이온 성분(成分, component)의 화학조성(化學組成, chemical composition)을 나타내는 비-화학양론(非-化學量論, non-stoichiometry)을 의미한다. 단일(單一, single) 스피넬 중 역(逆, inverse)-스피넬과 정상(正常, normal)-스피넬 조성에 관련된 a 및 b 를 계산하기 위한 식들은 다음과 같이 유도되며, 이들은 2차 방정식(二次 方程式, quadratic equation)의 해(解, solution)로 구해진다 :

$$\text{정상-스피넬: } (1 - q_{BD}) b^2 + 3q_{BD}b - 2q_{BD} = 0 \quad (12)$$

$$\text{역-스피넬: } (1 - q_{AD}) a^{2+(1+2q_{AD})}a - q_{AD} = 0 \quad (13)$$

단일(單一, single) 스피넬 화합물의 자유에너지 변화(自由에너지 變化, free energy change) ΔG° 는 역(逆, inverse)-스피넬의 경우에 식 (14)와 같이 표현된다 :

$$\Delta G^\circ = a p_D - a p_A + R T [a \ln a + 2(1-a) \ln(1-a) + (1+a) \ln(1+a)] \quad (14)$$

정상(正常, normal)-스피넬의 경우에는 식 (15)와 같이 표현된다 :

$$\Delta G^\circ = b p_D - b p_B + R T [b \ln b + 2(1-b) \ln(1-b) + (1+b) \ln(1+b)] \quad (15)$$

이들이 혼합된 혼합 스피넬 조성(混合 스피넬 組成, mixed spinel composition)에 관련된 x 및 y 들을 계산하기 위한 식들은 다음과 같이 유도되며, 이들은 Newton-Raphson Iteration 법으로 구할 수 있다 :

$$\begin{aligned} x(1+x+y) / [(k-x)(1-x-y)] - q_{AD} &= 0 \\ x(1+x+y) / [(1-k-x)(1-x-y)] - q_{BD} &= 0 \end{aligned} \quad (16)$$

혼합 스피넬 화합물의 자유에너지 변화(自由에너지 變化, free energy change) ΔG° 는 다음과 같이 구해진다. 역-역 혼합(逆-逆 混合, inverse-inverse mixed) 스피넬의 경우에는 식 (17)과 같이 표현된다 :

$$\Delta G^\circ = -(x - k a) p_A + (b - k b - y) p_B + (k a + v - k b - x - y) p_D + Z_1 + Z_2 + Z_3 \quad (17)$$

여기에서, Z_1 , Z_2 및 Z_3 은 다음과 같다 :

$$Z_1 = R T \left[x \ln x + y \ln y + (1-x-y) \ln(1-x-y) \right. \\ \left. + (k-x) \ln((k-x)/2) \right. \\ \left. + (1-k-y) \ln((1-k-y)/2) \right. \\ \left. + (1+x+y) \ln((1+x+y)/2) \right] \quad (18)$$

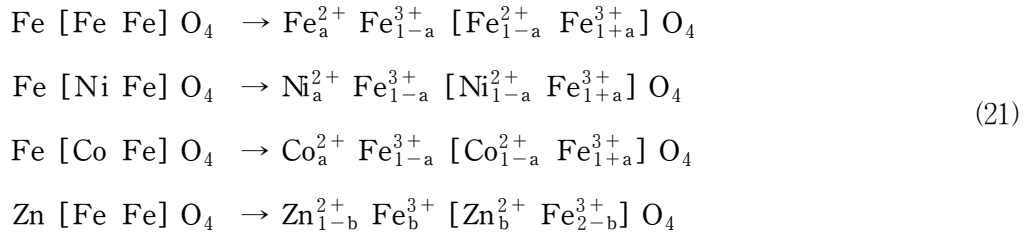
$$Z_2 = R T k \left[a \ln a + (1-a) \ln(1-a) \right. \\ \left. + (1-a) \ln((1-a)/2) \right. \\ \left. + (1+a) \ln((1+a)/2) \right] \quad (19)$$

$$Z_3 = -R T (1-k) \left[b \ln b + (1-b) \ln(1-b) \right. \\ \left. + (1-b) \ln((1-b)/2) \right. \\ \left. + (1+b) \ln((1+b)/2) \right] \quad (20)$$

2. 단일 스피넬의 비-화학양론 계산

1차계통 표면에 형성된 부식생성물들은 $A_a A'_b \text{Fe}_{3-a-b} \text{O}_4$ 와 같은 비-화학양론적 혼합산화물(混合酸化物, mixed oxide)들로 나타낼 수 있다. 그 화학특성은 $\text{Fe(II)}_x \text{Fe(III)}_{3-x} \text{O}_4$, $\text{Ni(II)}_x \text{Fe(III)}_{3-x} \text{O}_4$, $\text{Co(II)}_x \text{Fe(III)}_{3-x} \text{O}_4$, $\text{Zn(II)}_x \text{Fe(III)}_{3-x} \text{O}_4$ 등과 같은 스피넬 화합물들에 대한 화학정보에 의해 해석될 수 있다. 철(iron), 니켈(nickel), 코발트(cobalt) 및 아연(zinc)을 함유한 페라이트(ferrite)들의 양이온 분포(陽이온 分布, cation distribution) 특성과 자유에너지 변화(自由에너지 變化, free energy change) 값들을 구하였다.

FeFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 및 ZnFe_2O_4 의 금속이온 분포는 식 (1) 및 식 (2)에 따라 식 (21)과 같이 설정될 수 있다 :



각 온도에 따라 매개변수 q_{AD} 및 q_{BD} 를 식 (8)에 의해 구한 다음, 화학조성(化學組成, chemical composition) a 와 b 를 식 (12)와 식 (13)의 2차 방정식의 해로, 그리고 Gibbs 자유에너지 변화(自由에너지 變化, free energy change) ΔG^0 는 식 (14) 및 식 (15)로 구하면, Table 3 및 Fig. 4와 Fig. 5 같이 나타난다. 이때에, 팔면체 부위선취 에너지(部位先取 에너지, octahedral site preference energy) p_A , p_B , p_D 값들은 Kleppa 등의 데이터[2]를 사용하여 구하였다.

Fig. 4에서 보면, FeFe_2O_4 와 NiFe_2O_4 의 경우, 대부분의 Fe^{2+} 이온과 Ni^{2+} 이온이 온도범위 25~400°C에서 각각 팔면체 부위(八面體 部位, octahedral site)를 점유하는 것으로 나타났다. 이는 완전한 역-스피넬(完全 逆-스피넬, complete inverse

Table 3 The values of chemical composition and Gibbs free energy change (kJ/mol) of several single spinels with temperature

$\text{Fe}^{2+}_a\text{Fe}^{3+}_{1-a}(\text{Fe}^{2+}_{1-a}\text{Fe}^{3+}_{1+a})\text{O}_4$						
Temp (°C)	25	50	100	200	300	400
a	6.60E-05	1.39E-04	4.57E-04	2.31E-03	6.56E-03	1.35E-02
1-a	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	9.98E-01	9.93E-01	9.86E-01
1+a	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.01E+00	1.01E+00
ΔG°	-1.6E-04	-3.7E-04	-1.4E-03	-9.1E-03	-3.2E-02	-7.7E-02
$\text{Ni}^{2+}_a\text{Fe}^{3+}_{1-a}(\text{Ni}^{2+}_{1-a}\text{Fe}^{3+}_{1+a})\text{O}_4$						
Temp (°C)	25	50	100	200	300	400
a	2.92E-13	2.72E-12	9.65E-11	1.26E-08	3.02E-07	2.81E-06
1-a	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00
1+a	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00
ΔG°	-7.2E-13	-7.3E-12	-3.0E-10	-5.0E-08	-1.4E-06	-1.6E-05
$\text{Co}^{2+}_a\text{Fe}^{3+}_{1-a}(\text{Co}^{2+}_{1-a}\text{Fe}^{3+}_{1+a})\text{O}_4$						
Temp (°C)	25	50	100	200	300	400
a	7.46E-02	8.64E-02	1.08E-01	1.44E-01	1.71E-01	1.92E-01
1-a	9.25E-01	9.14E-01	8.92E-01	8.56E-01	8.29E-01	8.08E-01
1+a	1.07E+00	1.09E+00	1.11E+00	1.14E+00	1.17E+00	1.19E+00
ΔG°	-2.1E-01	-2.6E-01	-3.9E-01	-6.9E-01	-1.0E+00	-1.4E+00
$\text{Zn}^{2+}_{1-b}\text{Fe}^{3+}_b(\text{Zn}^{2+}_{2-b}\text{Fe}^{3+}_{2-b})\text{O}_4$						
Temp (°C)	25	50	100	200	300	400
b	8.88E-02	1.08E-01	1.46E-01	2.16E-01	2.75E-01	3.23E-01
1-b	9.11E-01	8.92E-01	8.54E-01	7.84E-01	7.25E-01	6.77E-01
2-b	1.91E+00	1.89E+00	1.85E+00	1.78E+00	1.73E+00	1.68E+00
ΔG°	-4.6E-01	-6.0E-01	-9.6E-01	-1.9E+00	-2.9E+00	-4.1E+00

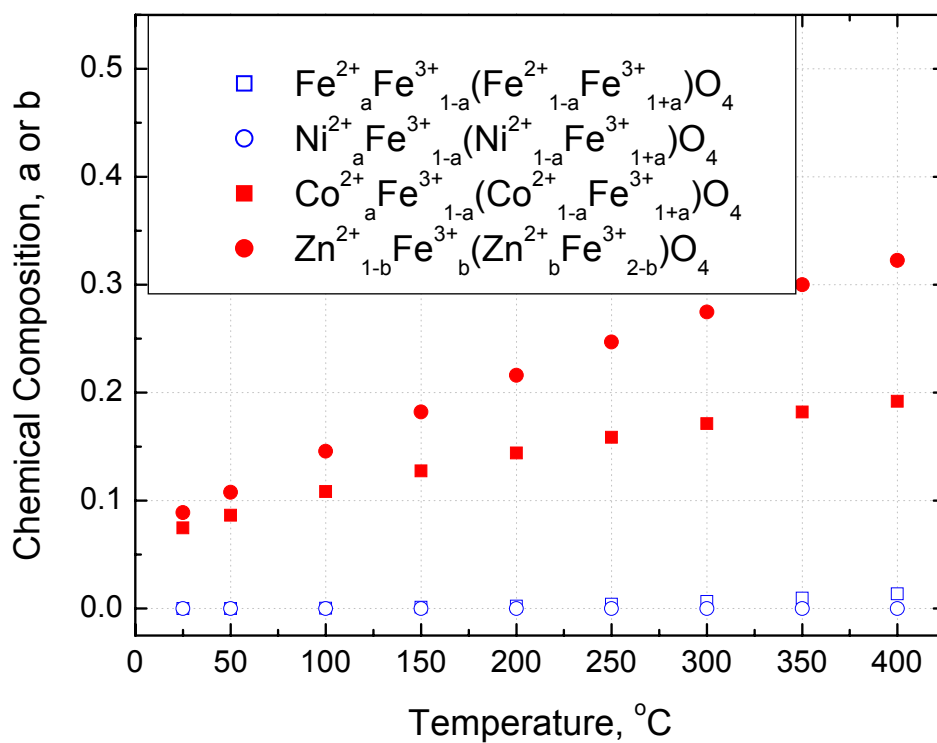


Fig. 4 Cation distribution with temperature in some spinel compounds

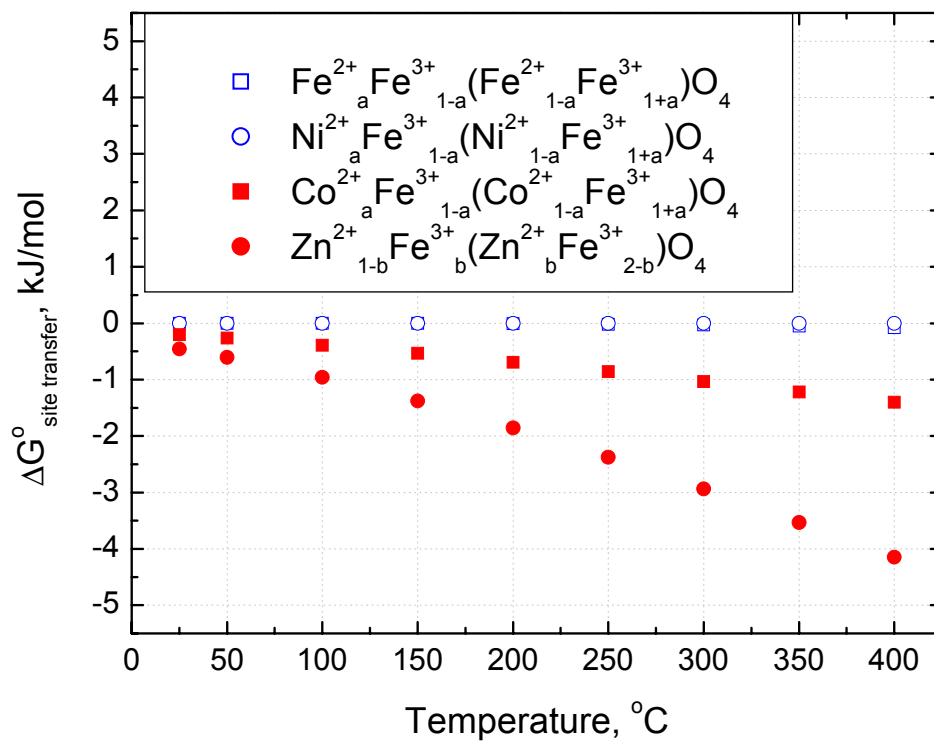


Fig. 5 The Gibbs free energy change with temperature in some spinel compounds

spinel) 구조를 지닌다고 할 수 있다. CoFe_2O_4 의 경우에는, 25°C에서 $\text{Co}^{2+}_{0.075}\text{Fe}^{3+}_{0.925}[\text{Co}^{2+}_{0.925}\text{Fe}^{3+}_{1.075}]\text{O}_4$, 300°C에서 $\text{Co}^{2+}_{0.17}\text{Fe}^{3+}_{0.83}[\text{Co}^{2+}_{0.83}\text{Fe}^{3+}_{1.17}]\text{O}_4$ 의 화학조성(化學組成, chemical composition)을 갖는다. 즉, Co^{2+} 이온은 25°C에서 사면체 부위(四面體 部位, tetrahedral site)를 거의 점유하지 않고 대부분 팔면체 부위(八面體 部位, octahedral site)를 점유하면서 역-스피넬 구조를 지니지만, 300°C에서는 약 17%가 사면체 부위를 점유하는 동시에 Co^{2+} 이온의 약 83%가 팔면체 부위를 점유하면서, 불완전한 역-스피넬 구조(不完全 逆-스피넬 構造, incomplete inverse spinel structure)를 이룬다. 반면, ZnFe_2O_4 의 경우에는, 25°C에서 $\text{Zn}^{2+}_{0.91}\text{Fe}^{3+}_{0.09}[\text{Zn}^{2+}_{0.09}\text{Fe}^{3+}_{1.91}]\text{O}_4$, 300°C에서 $\text{Zn}^{2+}_{0.73}\text{Fe}^{3+}_{0.27}[\text{Zn}^{2+}_{0.27}\text{Fe}^{3+}_{1.73}]\text{O}_4$ 의 화학조성을 지닌다. 즉, Co^{2+} 이온이 25°C에서 약 91%가 사면체 부위를 점유하는 반면, 300°C에서는 약 27%만이 사면체 부위를 점유한다. 이는 25~300°C 온도범위에서 ZnFe_2O_4 가 불완전하지만 정상-스피넬에 가까운 구조를 지닌다는 것을 의미한다. 따라서, 앞으로 ZnFe_2O_4 를 다룰 때에는 정상-스피넬로 계산하는 것이 바람직하다고 볼 수 있다.

이러한 단일 스피넬들의 온도에 따른 화학조성 변화는 Table 3의 각 온도에서의 자유에너지 변화 값 ΔG° 및 이들을 도시한 Fig. 5의 자유에너지 변화 곡선들에 의해 다시 확인될 수 있다. 즉, 자유에너지 변화 ΔG° 가 FeFe_2O_4 와 NiFe_2O_4 의 경우에는 0 kJ/mol에 근접하며 온도에 따른 차이가 거의 없다. 반면, CoFe_2O_4 의 경우에는 25°C에서 -0.21 kJ/mol이며 300°C에서 -1.0 kJ/mol로 나타났으며 온도가 높을수록 역-스피넬 구조의 변화가 열역학적으로 위의 두 스피넬들보다는 어느 정도 쉽게 일어난다는 것을 알 수 있다. 한편, ZnFe_2O_4 의 경우에는 25°C에서 -0.46 kJ/mol이며 300°C에서 -2.9 kJ/mol로 나타났으며 온도가 높을수록 역-스피넬 구조의 변화가 열역학적으로 위의 세 스피넬들보다 더욱 쉽게 일어난다고 할 수 있다.

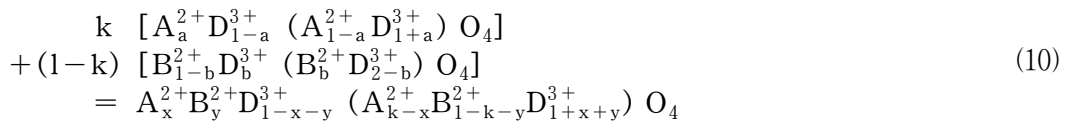
위의 내용을 종합해 보면, 철(iron), 니켈(nickel), 코발트(cobalt)를 함유하는 페라이트(ferrite)들은 역-스피넬 구조를 지니며, 아연(zinc)이 함유된 페라이트는 정상-스피넬 구조를 지닌다고 할 수 있다. 이는 이들을 혼합시킬 경우에 대한 중요한 계산인자라고 할 수 있다.

제 3 절 혼합 스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성

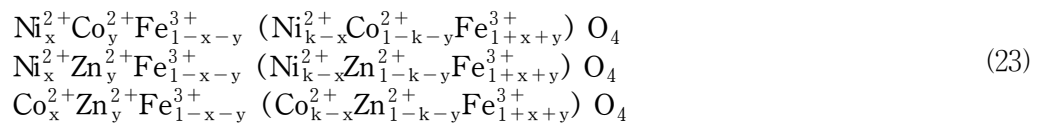
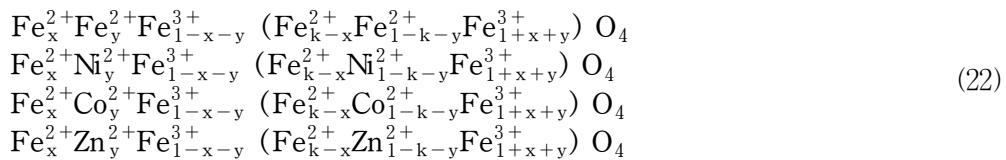
앞 절에서 살펴본 단일 스피넬 화합물들의 열역학적 화학조성 및 자유에너지 변화 값들을 바탕으로, 이들이 임의의 온도에서 서로 혼합되었을 경우의 혼합 스피넬 화학종(混合 스피넬 化學種, mixed spinel species) 모델들을 설정하고, 화학조성(化學組成, chemical composition)과 자유에너지 변화(自由에너지 變化, free energy change)에 대한 열역학적 화학거동(熱力學的 化學舉動, thermodynamic chemical behavior) 특성을 도출하였다.

1. 혼합 스피넬의 비-화학양론 계산 모델

두 단일 스피넬(單一 스피넬, single spinel)이 혼합되어 하나의 혼합 스피넬(混合 스피넬, mixed spinel)을 생성하는 경우, 그 화학반응식은 제1절의 식 (10) 과 같이 나타낼 수 있다 :



이 식에서 D^{3+} 금속이온을 Fe^{3+} 으로, A^{2+} 와 B^{2+} 금속이온들을 각각 Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 또는 Zn^{2+} 으로 치환하여 각 혼합 스피넬 화학종(混合 스피넬 化學種, mixed spinel species)의 화학식들을 보면 식 (22) 및 식(23)과 같다 :



이 혼합 스피넬 화학종(混合 스피넬 化學種, mixed spinel species)들에 대한 화학조성(化學組成, chemical composition)과 자유에너지 변화(自由에너지 變化, free energy change)를 산출하면 다음의 항들과 같다.

2. Fe-함유 혼합 스피넬의 화학조성 및 자유에너지 변화 계산

단일 스피넬 $FeFe_2O_4$ 화학종이 서로 혼합될 경우, 그 화학모델은 식 (24)와 같이 나타낼 수 있다 :

$$\begin{aligned}
& k [\text{Fe}_a^{2+}\text{Fe}_{1-a}^{3+} (\text{Fe}_{1-a}^{2+}\text{Fe}_{1+a}^{3+}) \text{O}_4] \\
& + (1-k) [\text{Fe}_b^{2+}\text{Fe}_{1-b}^{3+} (\text{Fe}_{1-b}^{2+}\text{Fe}_{1+b}^{3+}) \text{O}_4] \\
& = \text{Fe}_x^{2+}\text{Fe}_y^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+} (\text{Fe}_{k-x}^{2+}\text{Fe}_{1-k-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+}) \text{O}_4
\end{aligned} \tag{24}$$

$\text{Fe}_a^{2+}\text{Fe}_{1-a}^{3+} (\text{Fe}_{1-a}^{2+}\text{Fe}_{1+a}^{3+}) \text{O}_4$ 은 앞 절에서 역-스피넬 구조(逆-스피넬 構造, inverse spinel structure)로 나타났으므로, 동일한 이들이 혼합되는 경우에는 역-역 스피넬 혼합(逆-逆 스피넬 混合, inverse-inverse spinel mixing)으로 다루었다. 역-역 혼합 스피넬의 비-화학양론(非-化學量論, non-stoichiometry)과 자유에너지 변화(自由에너지 變化, free energy change)는 식 (14)와 식 (16) 및 식 (17)에 의해 구하였다. 비록 이 경우에는 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 가 동일한 화학종으로서 서로 부위를 이동하더라도 별다른 의미는 없을 것으로 예상된다.

Fig. 6은 300°C에서 초기반응 몰분률(初期反應 物分率, initial mole fraction) k 에 따라 달라지는 $\text{Fe}_{x+y}^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+} (\text{Fe}_{1-x-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+}) \text{O}_4$ 의 화학조성 x 및 y 를 나타낸다. 일정한 온도에서 x 및 y 의 값은 변화가 없었다. 즉, 동일한 부위선취 에너지를 지니는 동일한 화학종들은 부위이동이 있을 수가 없다는 것을 보여준다.

Fig. 7은 25~400°C의 온도범위에서 초기반응 몰분률 k 에 따라 달라지는 각 온도의 $\text{Fe}_{x+y}^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+} (\text{Fe}_{1-x-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+}) \text{O}_4$ 의 생성 자유에너지 변화 $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$ 을 나타낸다. 이 경우에 $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$ 값들은, 임의의 한 온도에서 초기반응 몰분률 k 의 증가에 따라 별다른 변화를 보이지 않고 있으며, 이는 위에서 언급한 동일한 화학종이 지니는 동일한 부위선취 에너지에 기인한다고 볼 수 있다. 한편, $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$ 는 온도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타난다.

3. Fe 및 Ni-함유 혼합 스피넬의 화학조성 및 자유에너지 변화 계산

단일 스피넬 FeFe_2O_4 과 NiFe_2O_4 화학종이 서로 혼합될 경우, 그 화학모델은 식 (25)와 같이 나타낼 수 있다 :

$$\begin{aligned}
& k [\text{Fe}_a^{2+}\text{Fe}_{1-a}^{3+} (\text{Fe}_{1-a}^{2+}\text{Fe}_{1+a}^{3+}) \text{O}_4] \\
& + (1-k) [\text{Ni}_b^{2+}\text{Fe}_{1-b}^{3+} (\text{Ni}_{1-b}^{2+}\text{Fe}_{1+b}^{3+}) \text{O}_4] \\
& = \text{Fe}_x^{2+}\text{Ni}_y^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+} (\text{Fe}_{k-x}^{2+}\text{Ni}_{1-k-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+}) \text{O}_4
\end{aligned} \tag{25}$$

$\text{Ni}_a^{2+}\text{Fe}_{1-a}^{3+} (\text{Ni}_{1-a}^{2+}\text{Fe}_{1+a}^{3+}) \text{O}_4$ 은 또한 앞 절에서 $\text{Fe}_a^{2+}\text{Fe}_{1-a}^{3+} (\text{Fe}_{1-a}^{2+}\text{Fe}_{1+a}^{3+}) \text{O}_4$ 와 유사하게 거의 역-스피넬 구조로 나타났으므로, 이들이 혼합되는 경우에서도 앞에서와 같이 역-역 스피넬 혼합으로 다루었다. 역-역 혼합 스피넬의 비-화학양론과 자유에너지 변화는 위에서와 같이 식 (14)와 식 (16) 및 식 (17)에 의해 구하였다. 이 경우에도 Ni^{2+} 및 Fe^{2+} 가 상이한 화학종으로서 서로의 부위선취 에너

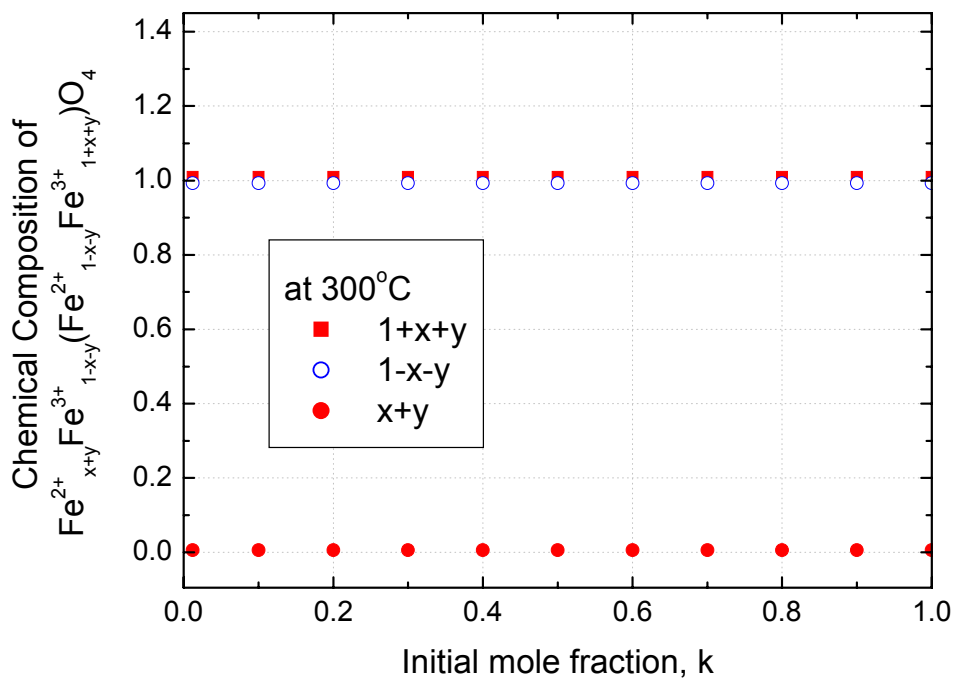


Fig. 6 The values of chemical composition, $x+y$, $1-x-y$ and $1+x+y$, of $\text{Fe}^{2+}_{x+y}\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{1-x-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C

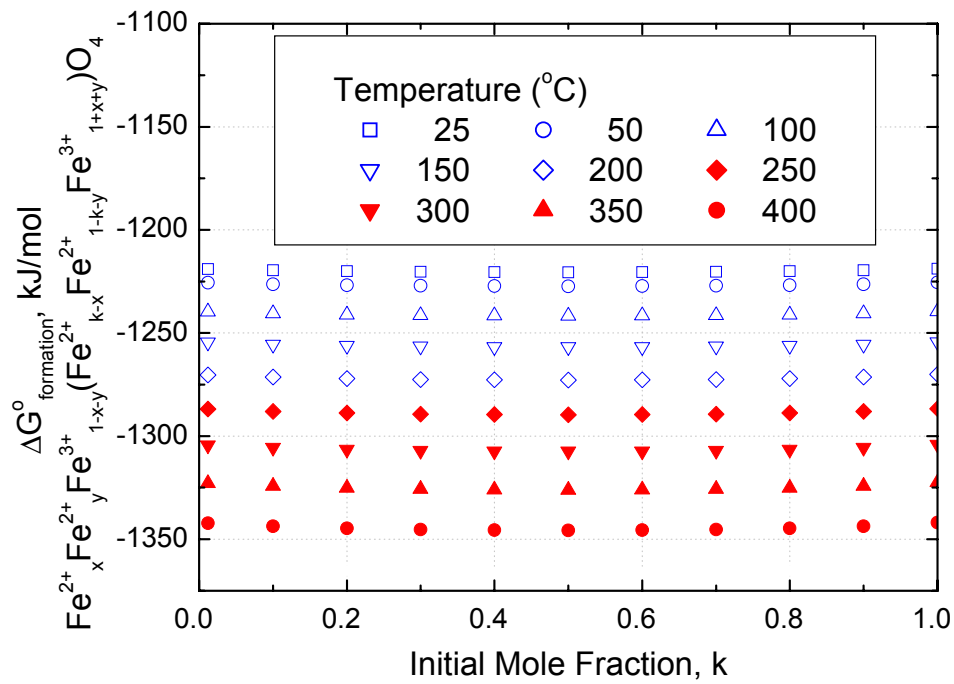


Fig. 7 The change of free energy of formation, $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$, of $\text{Fe}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{k-x}\text{Fe}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at various temperatures

지가 상이하다.

Fig. 8은 300°C에서 $\text{Fe}_x^{2+}\text{Ni}_y^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+}$ ($\text{Fe}_{k-x}^{2+}\text{Ni}_{1-k-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+}$) O_4 의 화학조성이 초기반응 몰분률 k에 따라 달라지는 것을 나타내고 있다. 이 경우에도, x, y, 1-x-y 및 1+x+y의 값은 별다른 변화가 없는 반면, k-x 및 1-k-y의 값이 초기반응 몰분률 k에 따라 달라지고 있다. 즉, 이 스피넬 계에서는 Fe^{2+} 의 초기반응 몰분률 k가 증가할수록, 혼합 스피넬 내 사면체 부위의 Fe^{2+} 몰분률이 일정한 데에 비해, 팔면체 부위의 Fe^{2+} 몰분률은 증가함을 보인다. 반면, Ni^{2+} 의 초기반응 몰분률 1-k가 감소할수록, 혼합 스피넬 내 사면체 부위의 Ni^{2+} 몰분률이 일정한 데에 비해, 팔면체 부위의 Ni^{2+} 몰분률은 감소하는 경향을 보이고 있다.

Fig. 9는 25~400°C의 온도범위에서 초기반응 몰분률 k에 따라 달라지는 각 온도의 $\text{Fe}_x^{2+}\text{Ni}_y^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+}$ ($\text{Fe}_{k-x}^{2+}\text{Ni}_{1-k-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+}$) O_4 의 생성 자유에너지 변화 $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$ 을 나타낸다. 이 경우에 $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$ 은, 임의의 한 온도에서 초기반응 몰분률 k의 증가에 따라, $\text{Fe}_{x+y}^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+}$ ($\text{Fe}_{1-x-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+}$) O_4 의 경우에 비해, 약간 증가하는 한편, 온도 증가에 따라 감소하고 있다. 이는 상이한 화학종이 지니는 상이한 부위선취 에너지에 기인한다고 볼 수 있다.

4. Fe 및 Co-함유 혼합 스피넬의 화학조성 및 자유에너지 변화 계산

단일 스피넬 FeFe_2O_4 과 CoFe_2O_4 화학종이 서로 혼합될 경우, 그 화학모델은 식 (26)과 같이 나타낼 수 있다 :

$$\begin{aligned} & k [\text{Co}_a^{2+}\text{Fe}_{1-a}^{3+} (\text{Co}_{1-a}^{2+}\text{Fe}_{1+a}^{3+}) \text{O}_4] \\ & + (1-k) [\text{Fe}_b^{2+}\text{Fe}_{1-b}^{3+} (\text{Fe}_{1-b}^{2+}\text{Fe}_{1+b}^{3+}) \text{O}_4] \\ & = \text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_y^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+} (\text{Co}_{k-x}^{2+}\text{Fe}_{1-k-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+}) \text{O}_4 \end{aligned} \quad (26)$$

$\text{Co}_a^{2+}\text{Fe}_{1-a}^{3+} (\text{Co}_{1-a}^{2+}\text{Fe}_{1+a}^{3+}) \text{O}_4$ 은 또한 앞 절에서 $\text{Ni}_a^{2+}\text{Fe}_{1-a}^{3+} (\text{Ni}_{1-a}^{2+}\text{Fe}_{1+a}^{3+}) \text{O}_4$ 보다는 역-스피넬 성질이 다소 적지만 역-스피넬의 성질이 우세하므로, 이들이 혼합되는 경우에서도 앞에서와 같이 역-역 스피넬 혼합으로 다루었다. 역-역 혼합 스피넬의 비-화학양론과 자유에너지 변화는 위에서와 같이 식 (14)와 식 (16) 및 식 (17)에 의해 구하였다. 이 경우에도 Co^{2+} 및 Fe^{2+} 의 부위선취 에너지가 상이하다.

Fig. 10은 300°C에서 $\text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_y^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+}$ ($\text{Co}_{k-x}^{2+}\text{Fe}_{1-k-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+}$) O_4 의 화학조성이 초기반응 몰분률 k에 따라 달라지는 것을 나타내고 있다. 이 경우에도 앞에서와 같이, x, y, 1-x-y 및 1+x+y의 값은 별다른 변화가 없는 반면, k-x 및 1-k-y의 값이 초기반응 몰분률 k에 따라 달라지고 있다. 즉, 이 스피넬 계에서

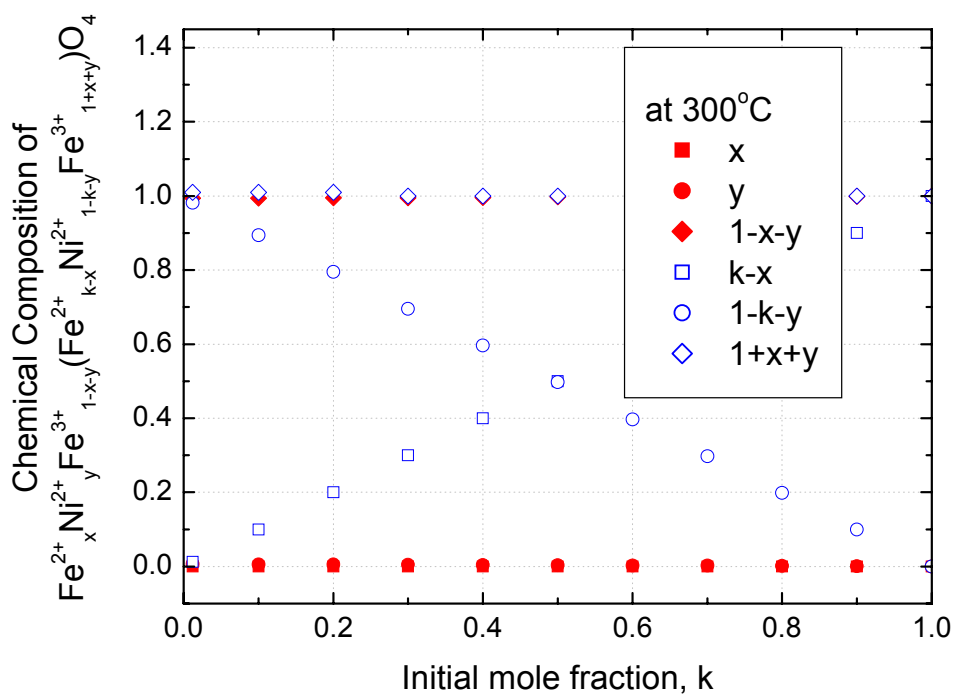


Fig. 8 The values of chemical composition, $x+y$, $1-x-y$ and $1+x+y$, of $\text{Fe}_x^{2+}\text{Ni}_y^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+}(\text{Fe}_{k-x}^{2+}\text{Ni}_{1-k-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C

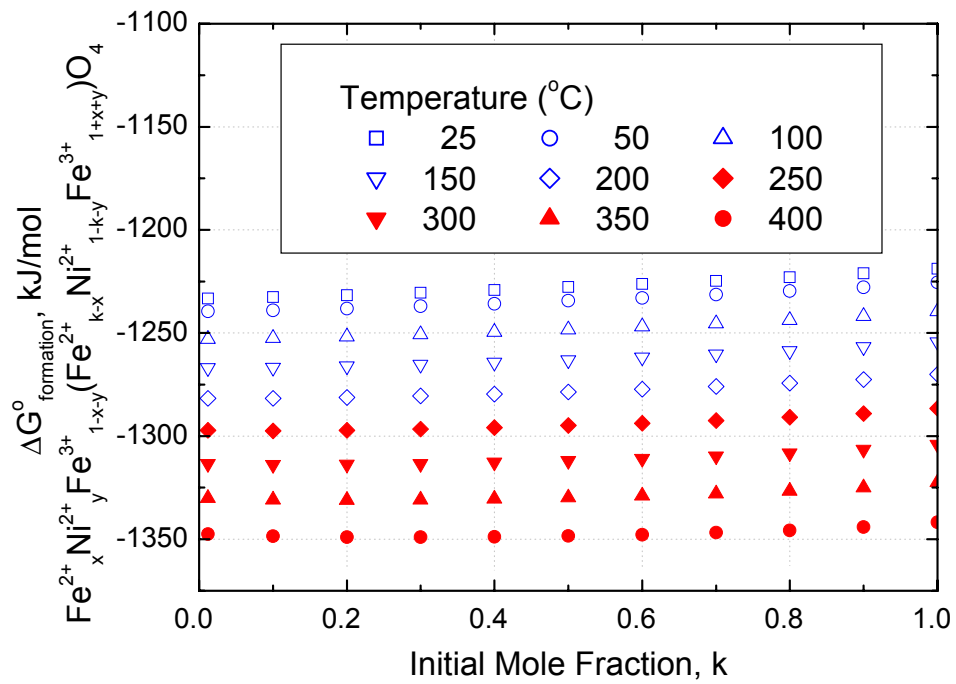


Fig. 9 The change of free energy of formation, $\Delta G^{\circ}_{\text{formation}}$, of $\text{Fe}^{2+}_x\text{Ni}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-x-y}(\text{Fe}^{2+}_{k-x}\text{Ni}^{2+}_{1-k-y}\text{Fe}^{3+}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at various temperatures

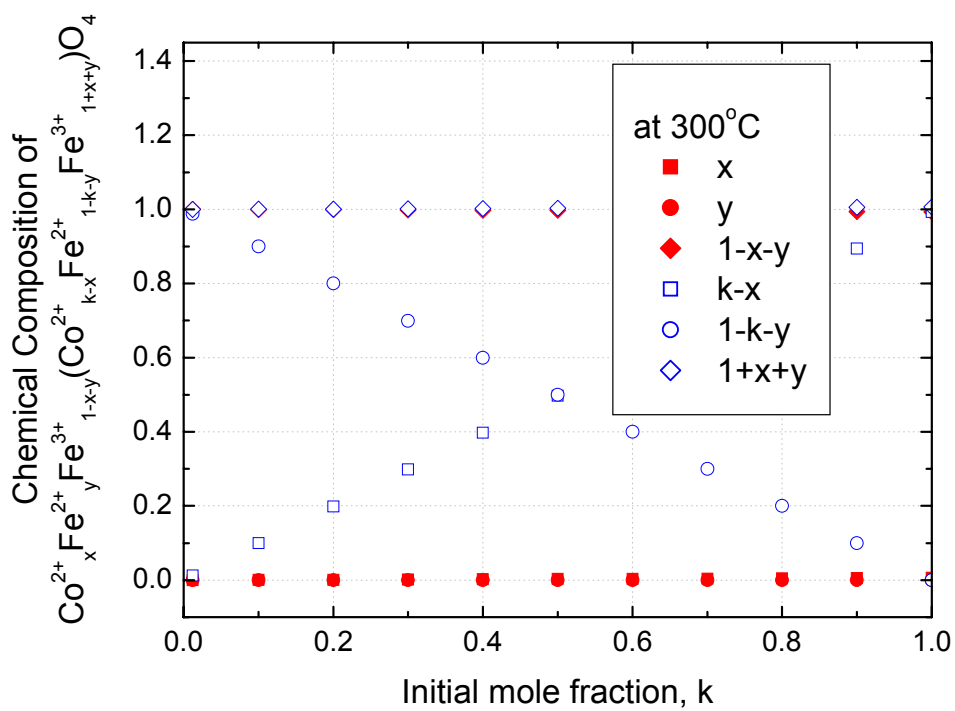
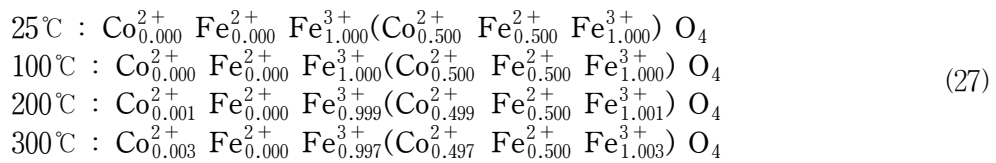


Fig. 10 The values of chemical composition, $x+y$, $1-x-y$ and $1+x+y$, of $\text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_y^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+}(\text{Co}_{k-x}^{2+}\text{Fe}_{1-k-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C

도, Ni-함유 스피넬 계에서와 유사하게, Fe^{2+} 의 초기반응 몰분률 k 가 증가할수록 혼합 스피넬 내 사면체 부위의 Fe^{2+} 몰분률이 일정한 데에 비해, 팔면체 부위의 Fe^{2+} 몰분률은 증가함을 보인다. 반면, Co^{2+} 의 초기반응 몰분률 $1-k$ 가 감소할수록, 혼합 스피넬 내 사면체 부위의 Ni^{2+} 몰분률이 일정한 데에 비해, 팔면체 부위의 Ni^{2+} 몰분률은 감소하는 경향을 보이고 있다.

Fig. 11은 25~400°C의 온도범위에서 초기반응 몰분률 k 에 따라 달라지는 각 온도의 $Co_x^{2+}Fe_y^{2+}Fe_{1-x-y}^{3+} (Co_{k-x}^{2+}Fe_{1-k-y}^{2+}Fe_{1+x+y}^{3+}) O_4$ 의 생성 자유에너지 변화 $\Delta G^{\circ}_{formation}$ 을 나타낸다. 이 경우의 $\Delta G^{\circ}_{formation}$ 은, 임의의 한 온도에서 초기반응 몰분률 k 가 증가할수록, $Fe_x^{2+}Ni_y^{2+}Fe_{1-x-y}^{3+} (Fe_{k-x}^{2+}Ni_{1-k-y}^{2+}Fe_{1+x+y}^{3+}) O_4$ 의 경우에 비해 약간 더 증가하며, 온도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타난다. 이 또한 상이한 화학종이 지니는 상이한 부위선취 에너지에 기인한다고 볼 수 있다.

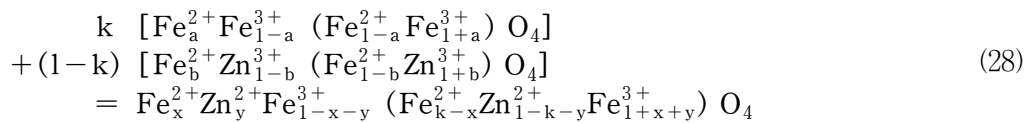
계산 결과에 의하면, 초기 Co^{2+} 및 Fe^{2+} 의 몰분률이 동일한 $k = 0.5$ 일 때에는, 온도에 따라 다음과 같이 화학조성을 식 (27)과 같이 추정해볼 수 있다 :



즉, 온도가 높을수록 Co^{2+} 가 사면체 부위에 약간씩 더 분포되고 있다.

5. Fe 및 Zn-함유 혼합 스피넬의 화학 조성 및 자유에너지 변화 계산

단일 스피넬 $FeFe_2O_4$ 과 $ZnFe_2O_4$ 화학종이 서로 혼합될 경우, 그 화학모델은 식 (28)과 같이 나타낼 수 있다 :



$Zn_a^{2+}Fe_{1-a}^{3+} (Zn_{1-a}^{2+}Fe_{1+a}^{3+}) O_4$ 은 또한 앞 절에서와 같이 Fe나 Ni 또는 Co를 함유한 스피넬들에 비하면 역-스피넬 구조라고 하기보다는 정상-스피넬 구조에 가깝다고 볼 수 있다. 따라서, 이들이 혼합되는 경우에는 앞에서와는 달리 역-정상 스피넬 혼합(逆-正常 스피넬 混合, inverse-normal spinel mixing)으로 다루었다. 역-정상 혼합 스피넬의 비-화학양론과 자유에너지 변화는 위에서와 같이 식 (15)와 식 (16) 및 식 (17)에 의해 구하였다. 이 경우에도 Zn^{2+} 및 Fe^{2+} 의 부위선취 에너지가 상이하다.

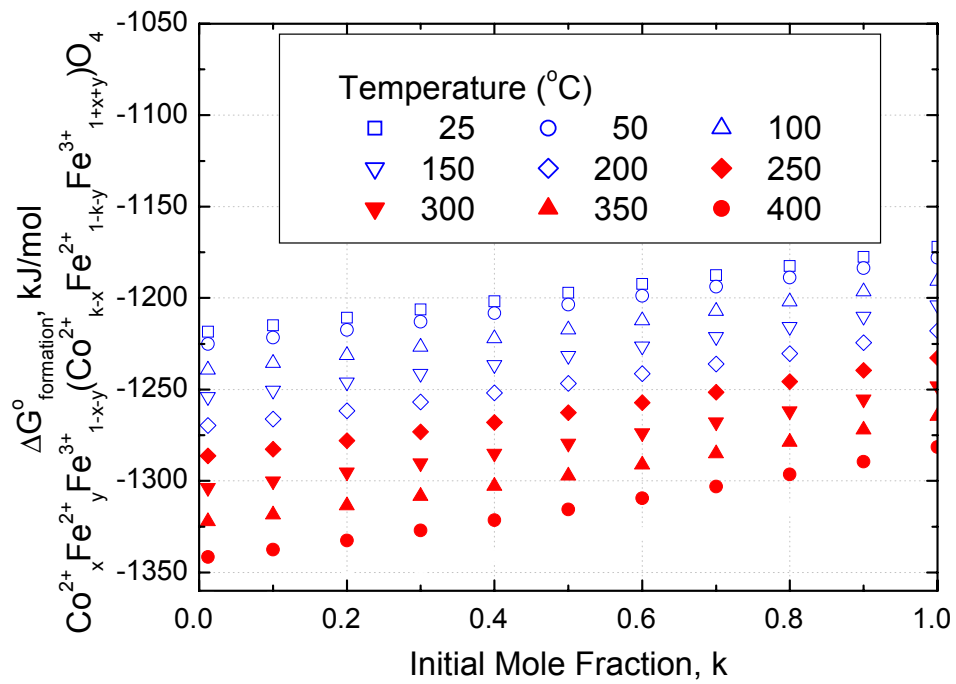
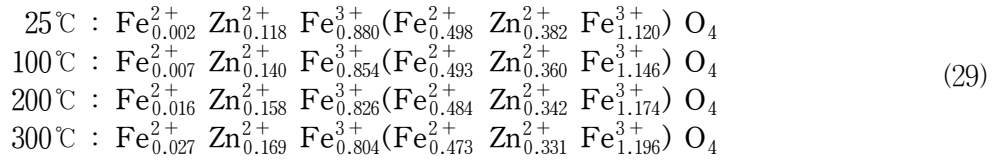


Fig. 11 The change of free energy of formation, $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$, of $\text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_y^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+}(\text{Co}_{k-x}^{2+}\text{Fe}_{1-k-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at various temperatures

Fig. 12는 300°C에서 $\text{Fe}_x^{2+}\text{Zn}_y^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+}$ ($\text{Fe}_{k-x}^{2+}\text{Zn}_{1-k-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+}$) O_4 의 화학조성이 초기반응 몰분률 k 에 따라 달라지는 것을 나타내고 있다. 이 경우에는 앞서와 달리, 각 성분원소의 몰분률, x , y , $1-x-y$, $k-x$, $1-k-y$ 및 $1+x+y$ 의 값이 초기반응 몰분률 k 에 따라 달라지고 있다. 즉, 이 스피넬 계는 역-정상 스피넬 혼합으로서 역-역 스피넬 혼합과는 다른 양상을 보이고 있다.

초기 Zn^{2+} 및 Fe^{2+} 의 몰분률이 동일한 $k = 0.5$ 일 때에는, 온도에 따라 다음과 같이 화학조성을 식 (29)와 같이 추정해볼 수 있다 :



앞의 경우들과는 달리, 온도가 높을수록 Fe^{2+} 가 사면체 부위를 점유하는 비율이 증가하면서 팔면체 부위를 점유하는 비율이 감소하는 동시에, Zn^{2+} 도 같은 경향을 보이고 있다. 반면, Fe^{3+} 는 이와는 반대의 양상을 띠고 있다.

Fig. 13은 25~400°C의 온도범위에서 초기반응 몰분률 k 에 따라 달라지는 각 온도의 $\text{Fe}_x^{2+}\text{Zn}_y^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+}$ ($\text{Fe}_{k-x}^{2+}\text{Zn}_{1-k-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+}$) O_4 의 생성 자유에너지 변화 $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$ 을 나타낸다. 이 경우의 $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$ 은, 임의의 한 온도에서 초기반응 몰분률 k 가 증가할수록, $\text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_y^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+}$ ($\text{Co}_{k-x}^{2+}\text{Fe}_{1-k-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+}$) O_4 의 경우에 비해 그 증가폭이 약간 더 크며, 온도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타난다. 이 또한 상이한 화학종이 지니는 상이한 부위전취 에너지에 기인한다고 볼 수 있다.

6. 2성분계 혼합 스피넬의 화학조성 및 자유에너지 변화 비교

위에서 살펴본 Fe, Ni, Co 및 Zn을 함유하는 페라이트, 즉 마그네타이트 (magnetite), 니켈라이트(nickel ferrite), 코발트페라이트(cobalt ferrite) 및 아연페라이트(zinc ferrite)들의 각 온도 및 초기반응 몰분률에 따른 각 화학조성 및 자유에너지 변화를 비교하였다.

Fig. 14는 300°C에서 각 페라이트들의 초기반응 몰분률 k 에 따른 부위이동 자유에너지 변화 $\Delta G_{\text{site transfer}}$ 를 도시한 것이다. 전반적으로 초기반응 몰분률 k 가 0.5, 즉 단일 스피넬 혼합 초기 분률을 각각 동일하게 하였을 때가 가장 낮은 $\Delta G_{\text{site transfer}}$ 를 나타내며, 열역학적으로 사면체와 팔면체 부위들 사이를 가장 잘 이동할 수 있다는 것을 보인다. 부위이동 자유에너지 변화 $\Delta G_{\text{site transfer}}$ 의 크기는 약 -4 kJ/mol 이하이다. 스피넬 종류 사이의 차이는 그리 크지 않은 것으로 나타

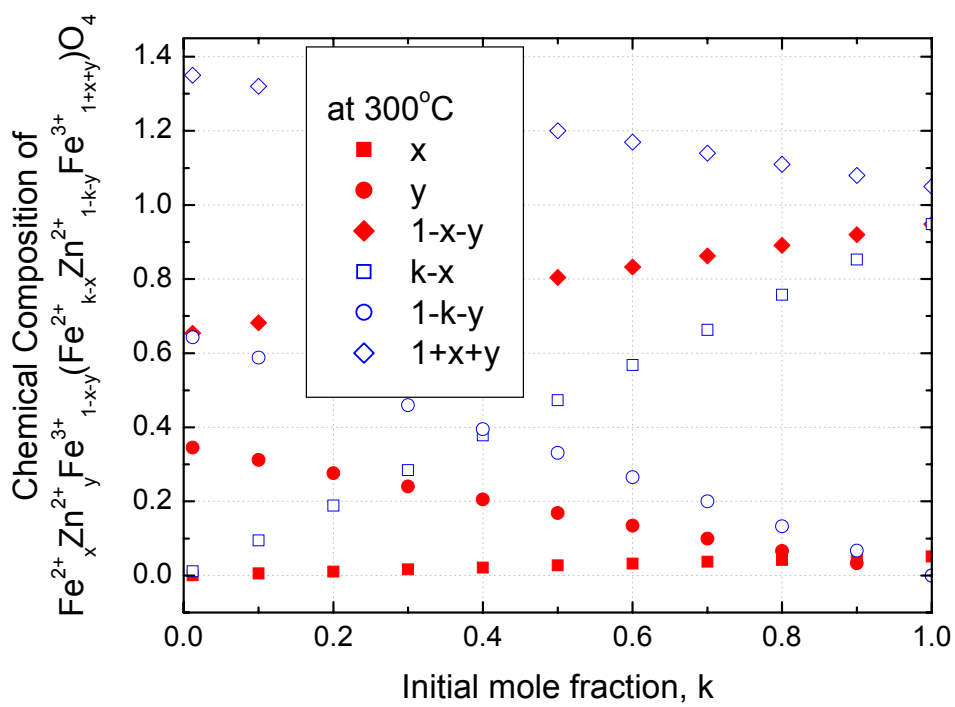


Fig. 12 The values of chemical composition, $x+y$, $1-x-y$ and $1+x+y$, of $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-x-y}(\text{Fe}_{k-x}\text{Zn}_{1-k-y}\text{Fe}_{1+x+y})\text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C

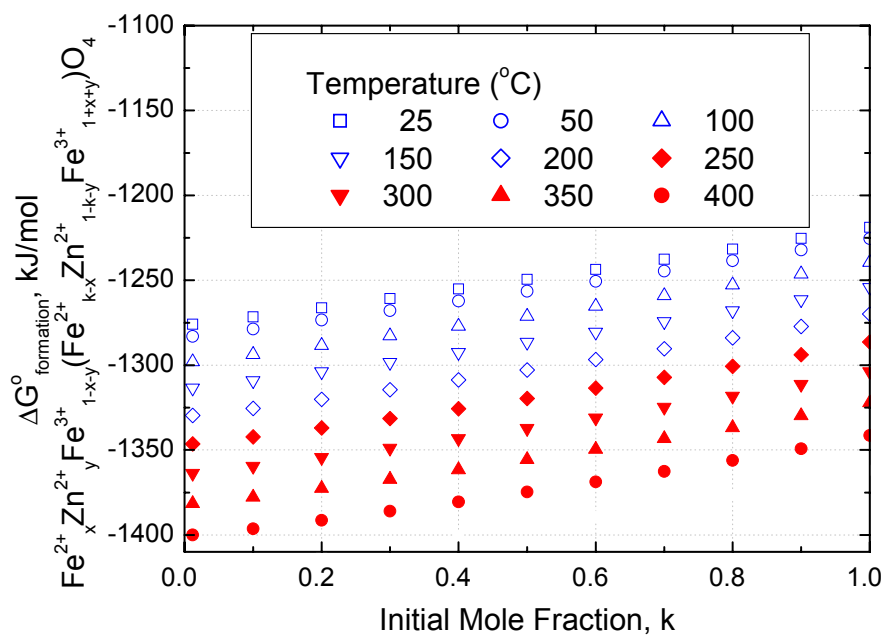


Fig. 13 The change of free energy of formation, $\Delta G^{\circ}_{\text{formation}}$, of $\text{Fe}^{2+}_x \text{Zn}^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-x-y} (\text{Fe}^{2+}_{k-x} \text{Zn}^{2+}_{1-k-y} \text{Fe}^{3+}_{1+x+y}) \text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at various temperatures

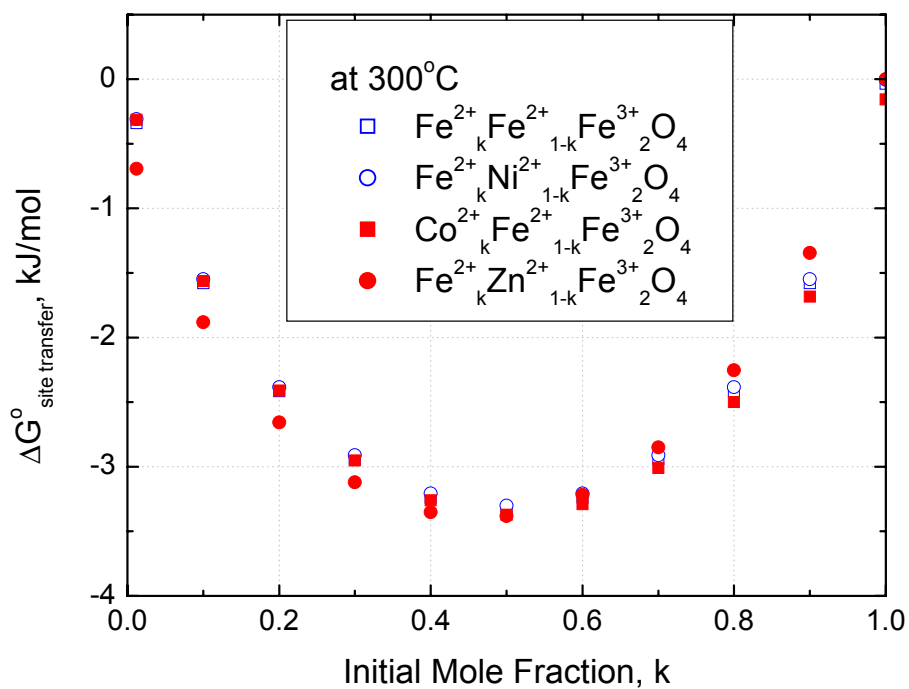


Fig. 14 The change of free energy of site transfer, $\Delta G^\circ_{\text{site-transfer}}$, of $\text{Fe}^{2+}_x \text{Fe}^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-x-y} (\text{Fe}^{2+}_{k-x} \text{Fe}^{2+}_{1-k-y} \text{Fe}^{3+}_{1+x+y}) \text{O}_4$, $\text{Fe}^{2+}_x \text{Ni}^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-x-y} (\text{Fe}^{2+}_{k-x} \text{Ni}^{2+}_{1-k-y} \text{Fe}^{3+}_{1+x+y}) \text{O}_4$, $\text{Co}^{2+}_x \text{Fe}^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-x-y} (\text{Co}^{2+}_{k-x} \text{Fe}^{2+}_{1-k-y} \text{Fe}^{3+}_{1+x+y}) \text{O}_4$ and $\text{Fe}^{2+}_x \text{Zn}^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-x-y} (\text{Fe}^{2+}_{k-x} \text{Zn}^{2+}_{1-k-y} \text{Fe}^{3+}_{1+x+y}) \text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C

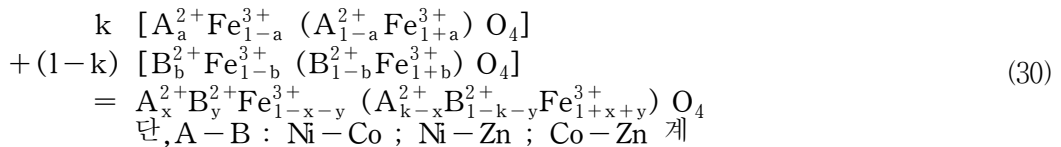
났다.

Fig. 15는 300°C에서 각 페라이트들의 초기반응 몰분률 k 에 따른 생성 자유에너지 변화 $\Delta G_{\text{formation}}$ 를 도시한 것이다. 마그네타이트나 니켈페라이트의 경우, k 의 증가에 따른 $\Delta G_{\text{formation}}$ 이 초기반응 몰분률 k 의 증가에 따라 미세하게 증가하는 반면, 코발트페라이트나 아연페라이트의 경우에는 상대적으로 크게 증가하고 있다. 이는 정상-스피넬 구조성질을 상대적으로 많이 지니고 있는 후자의 두 경우가 각 양이온들의 부위이동을 잘 일으킨다는 것을 보인다.

Fig. 16은 각 페라이트들의 초기반응 몰분률 k 가 0.5일 때 온도에 따른 생성 자유에너지 변화 $\Delta G_{\text{formation}}$ 를 도시한 것이다. 전반적으로 반응온도가 증가할수록 감소함으로써 열역학적으로 혼합이 높은 온도에서 더 용이함을 보이고 있다.

7. 3성분계 혼합 스피넬의 화학조성 및 자유에너지 변화 비교

위에서 살펴본 마그네타이트(magnetite), 니켈라이트(nickel ferrite), 코발트페라이트(cobalt ferrite) 및 아연페라이트(zinc ferrite)와 더불어, Ni, Co, Zn를 각각 함유하는 단일 스피넬들이 각각 혼합되면서 3성분계 혼합 스피넬을 이룰 경우의 각 온도 및 초기반응 몰분률에 따른 각 화학조성 및 자유에너지 변화를 비교하였다. 3성분계에 대한 화학반응식은 식 (30)과 같다 :



Ni-Co 계는 역-역 혼합으로, Ni-Zn 계 및 Co-Zn 계는 역-정상 혼합으로 다루었다.

Fig. 17은 300°C에서 7가지의 각 혼합 스피넬들의 초기반응 몰분률 k 에 따른 화학조성, x 및 y 를 도시한 것이다. 전반적으로 초기반응 몰분률 k 가 증가할수록 x 와 y 값이 영에 수렴하는데, 이는 $k = 1$ 에서는 Fe^{2+} 의 몰분률이 1이기 때문이다. Fig. 18은 초기반응 몰분률 $k = 0.5$ 에서 각 혼합 스피넬들의 온도에 따른 화학조성, x 및 y 를 도시한 것이다. 스피넬 종류마다 다른 변화를 보인다.

Fig. 19는 300°C에서 각 혼합 스피넬들의 초기반응 몰분률 k 에 따른 부위이동 자유에너지 변화 $\Delta G_{\text{site transfer}}$ 를 도시한 것이다. 전반적으로 $\Delta G_{\text{site transfer}}$ 는 초기반응 몰분률 k 가 0.5일 때, 혼합 스피넬의 종류에 관계없이 가장 낮게 나타난다. Fig. 20은 초기반응 몰분률 $k = 0.5$ 에서 각 혼합 스피넬들의 온도에 따른 부위이동 자유에너지 변화 $\Delta G_{\text{site transfer}}$ 를 도시한 것으로서, 온도에 따라 감소하고 있다. 니켈-코발트 계의 경우가 가장 낮게 나타난다.

Fig. 21은 300°C에서 각 혼합 스피넬들의 초기반응 몰분률 k 에 따른 생성 자유

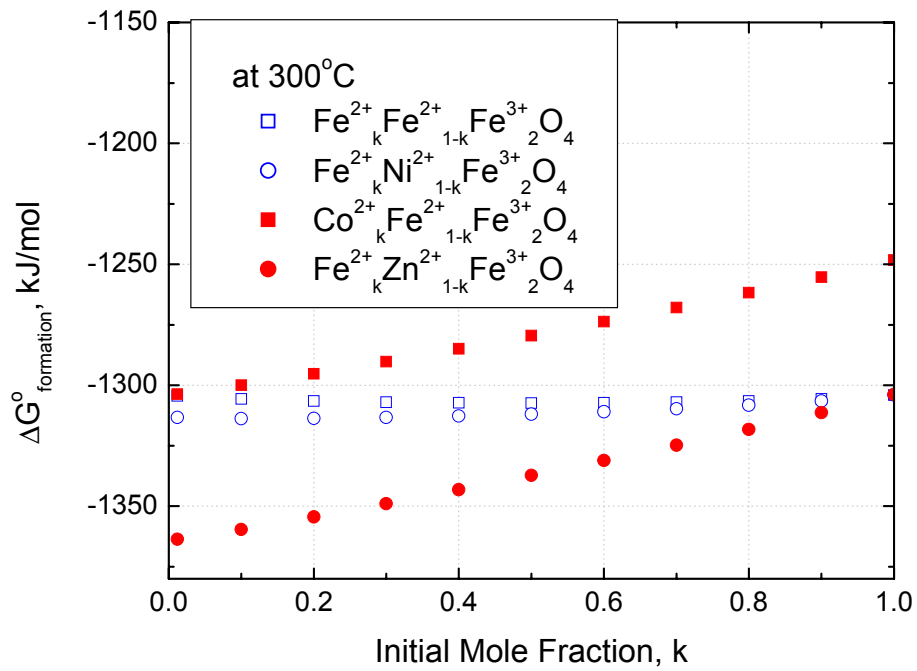


Fig. 15 The change of free energy of formation, $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$, of $\text{Fe}^{2+}_x \text{Fe}^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-x-y} (\text{Fe}^{2+}_{k-x} \text{Fe}^{2+}_{1-k-y} \text{Fe}^{3+}_{1+x+y}) \text{O}_4$, $\text{Fe}^{2+}_x \text{Ni}^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-x-y} (\text{Fe}^{2+}_{k-x} \text{Ni}^{2+}_{1-k-y} \text{Fe}^{3+}_{1+x+y}) \text{O}_4$, $\text{Co}^{2+}_x \text{Fe}^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-x-y} (\text{Co}^{2+}_{k-x} \text{Fe}^{2+}_{1-k-y} \text{Fe}^{3+}_{1+x+y}) \text{O}_4$ and $\text{Fe}^{2+}_x \text{Zn}^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-x-y} (\text{Fe}^{2+}_{k-x} \text{Zn}^{2+}_{1-k-y} \text{Fe}^{3+}_{1+x+y}) \text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C

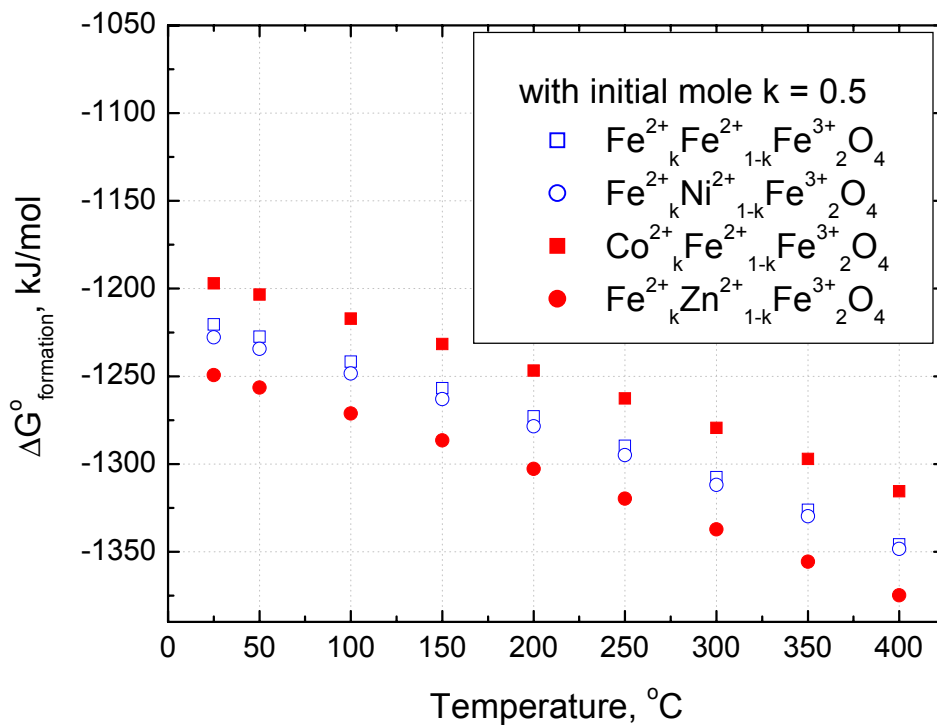


Fig. 16 The change of free energy of formation, $\Delta G^{\circ}_{\text{formation}}$, of $\text{Fe}^{2+}_x \text{Fe}^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-x-y} (\text{Fe}^{2+}_{k-x} \text{Fe}^{2+}_{1-k-y} \text{Fe}^{3+}_{1+x+y}) \text{O}_4$, $\text{Fe}^{2+}_x \text{Ni}^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-x-y} (\text{Fe}^{2+}_{k-x} \text{Ni}^{2+}_{1-k-y} \text{Fe}^{3+}_{1+x+y}) \text{O}_4$, $\text{Co}^{2+}_x \text{Fe}^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-x-y} (\text{Co}^{2+}_{k-x} \text{Fe}^{2+}_{1-k-y} \text{Fe}^{3+}_{1+x+y}) \text{O}_4$ and $\text{Fe}^{2+}_x \text{Zn}^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-x-y} (\text{Fe}^{2+}_{k-x} \text{Zn}^{2+}_{1-k-y} \text{Fe}^{3+}_{1+x+y}) \text{O}_4$ varied with temperature at initial mole fraction $k = 0.5$

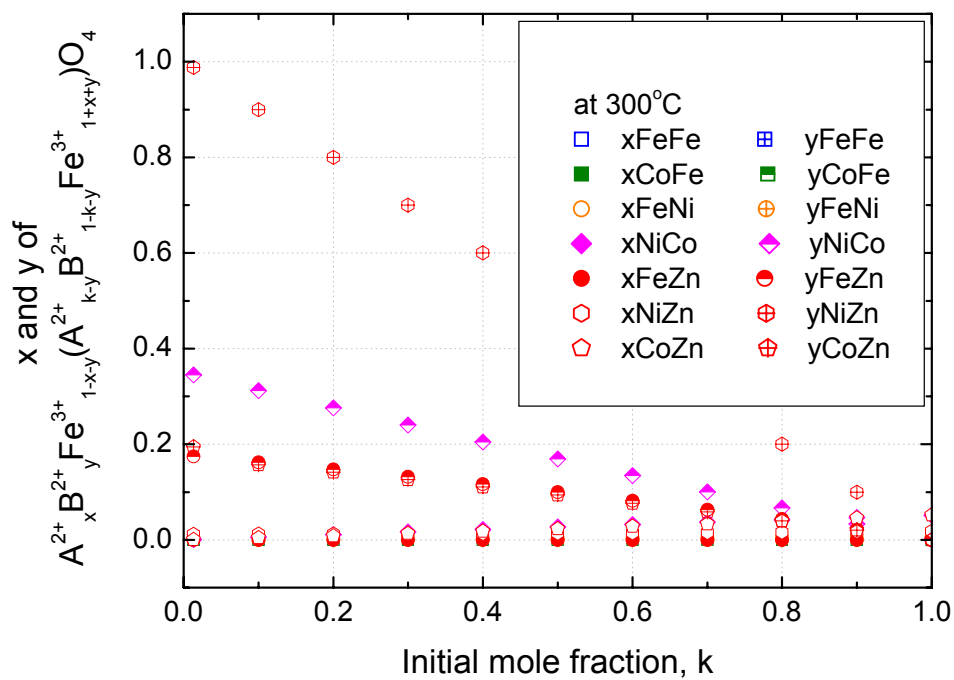


Fig. 17 The values of chemical composition, x and y , of $A_x^{2+}B_y^{2+}Fe_{1-x-y}^{3+}(A_{k-x}^{2+}B_{1-k-y}^{2+}Fe_{1+x+y}^{3+})O_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C

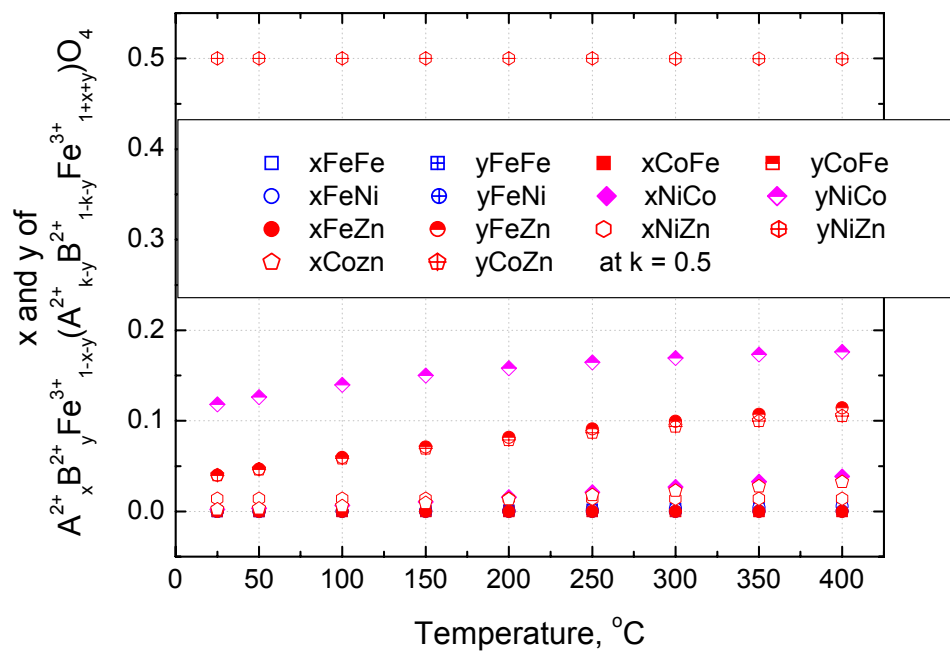


Fig. 18 The values of chemical composition, x and y, of $A^{2+}_x B^{2+}_y Fe^{3+}_{1-x-y} (A^{2+}_{k-x} B^{2+}_{1-k-y} Fe^{3+}_{1+x+y})O_4$ varied with temperature at initial mole fraction $k = 0.5$

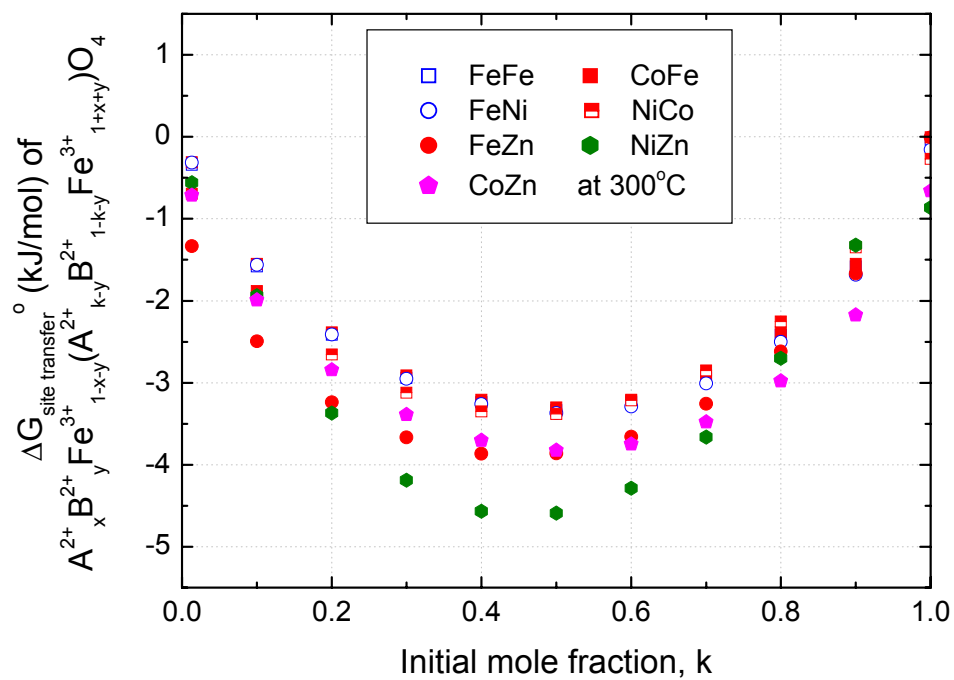


Fig. 19 The change of free energy of site transfer, $\Delta G^{\circ}_{\text{site transfer}}$, of $A^{2+}_x B^{2+}_y Fe^{3+}_{1-x-y} (A^{2+}_{k-x} B^{2+}_{1-k-y} Fe^{3+}_{1+x+y}) O_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C

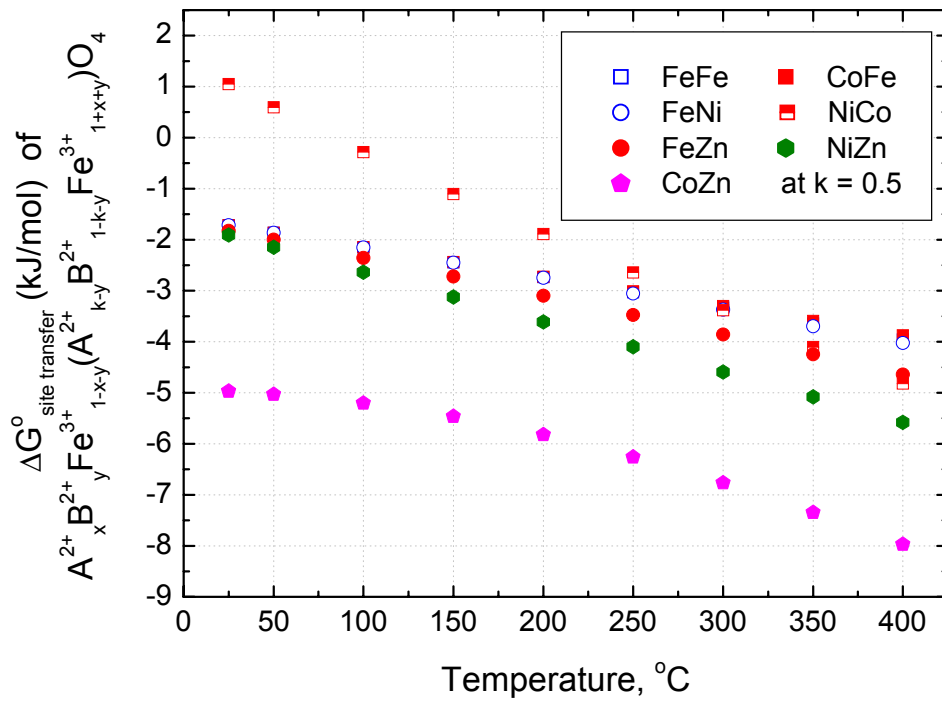


Fig. 20 The change of free energy of site transfer, $\Delta G^{\circ}_{\text{site transfer}}$, of $A^{2+}_x B^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-x-y} (A^{2+}_{k-x} B^{2+}_{1-k-y} \text{Fe}^{3+}_{1+x+y}) \text{O}_4$ varied with temperature at initial mole fraction $k = 0.5$

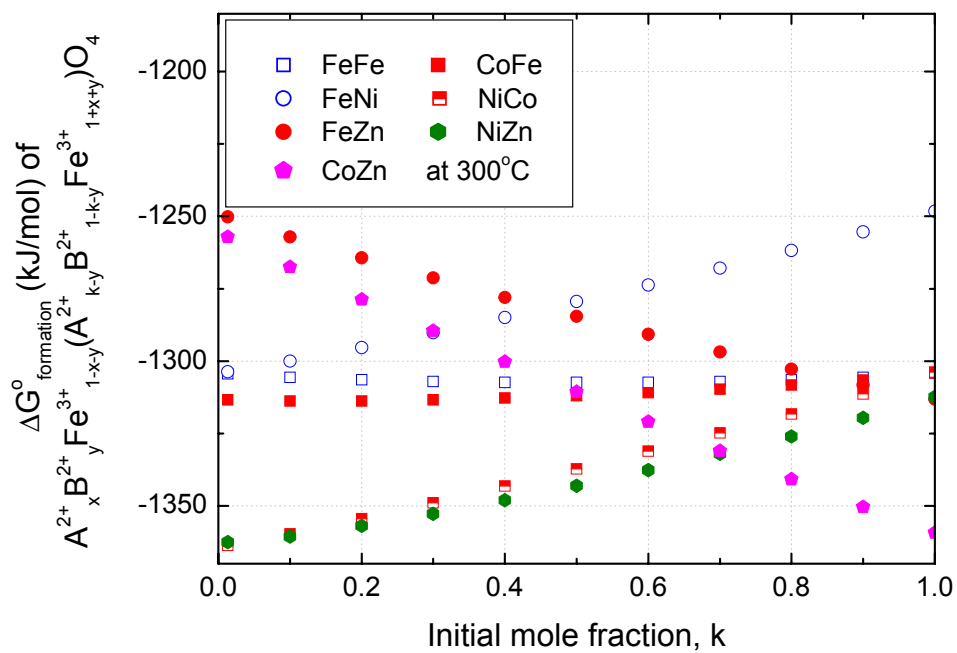


Fig. 21 The change of free energy of formation, $\Delta G^{\circ}_{\text{formation}}$, of $A^{2+}_x B^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-x-y} (A^{2+}_k B^{2+}_{1-k-y} \text{Fe}^{3+}_{1+x+y}) \text{O}_4$ varied with initial mole fraction k at 300°C

에너지 변화 $\Delta G_{\text{formation}}$ 을 도시한 것이다. 전반적으로 $\Delta G_{\text{formation}}$ 은 혼합 스피넬의 종류에 따라 다양하게 나타난다. Fig. 22는 초기반응 몰분률 $k = 0.5$ 에서 각 혼합 스피넬들의 온도에 따른 생성 자유에너지 변화 $\Delta G_{\text{formation}}$ 을 도시한 것으로서, 온도에 따라 감소하고 있다. 니켈-아연 계의 경우가 가장 낮게 나타난다.

위의 내용을 종합해 보면, 모든 혼합 스피넬들의 화학조성 x 및 y 값들은 초기반응 몰분률 k 에 따라 다양하게 나타났다. 그들의 부위이동 자유에너지 변화 및 생성 자유에너지 변화는, 임의의 온도에서 초기반응 몰분률 k 가 0.5일 경우에 가장 낮으며, k 가 0.5일 경우에는 온도가 높을수록 낮은 것으로 나타났다. 자유에너지 변화의 값이 낮다는 것은 열역학적으로 반응이 잘 진행될 수 있다는 의미이다.

지금까지 고찰한 온도 및 초기반응 몰분률에 따른 각 혼합 스피넬들의 화학조성 및 자유에너지 변화 특성들은, 보일러를 사용하는 공정 특히 원자력발전소의 계통재질 부식생성물들의 열역학적 환경에 따른 거동을 평가하는, 보다 상세한 현상이력 해석 및 평가 작업에 기초자료로 활용될 수 있을 것이다.

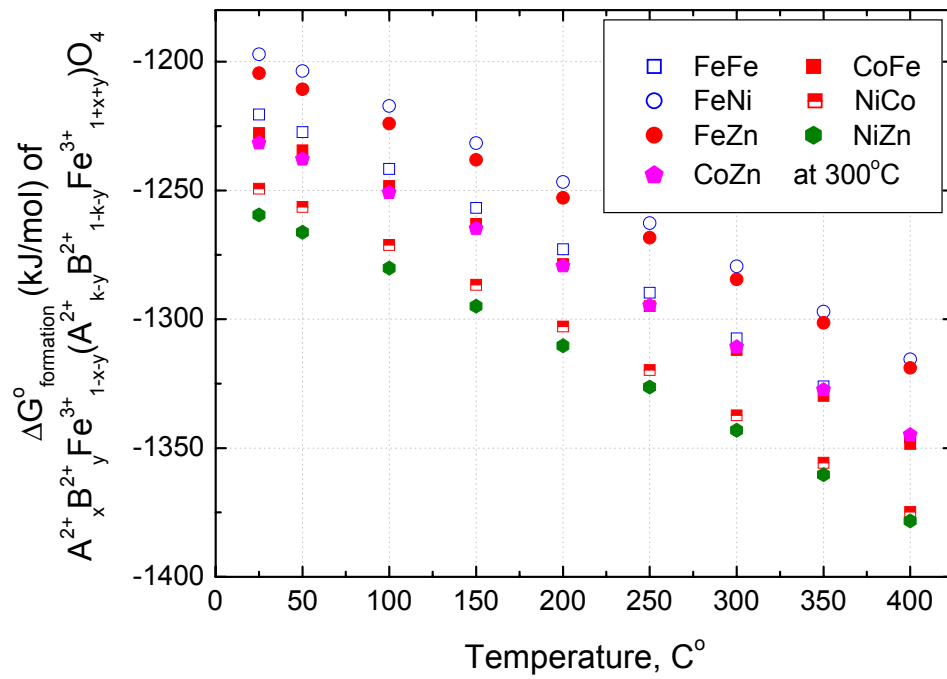
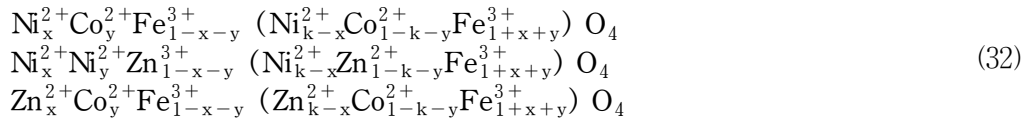
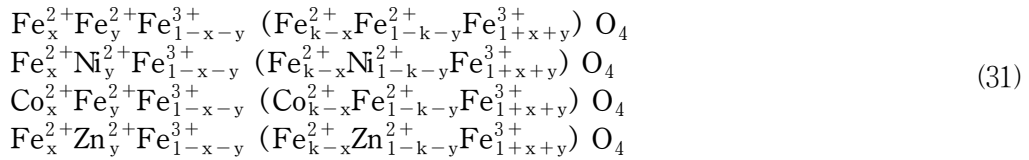


Fig. 22 The change of free energy of formation, $\Delta G^\circ_{\text{formation}}$, of $A^{2+}_x B^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-x-y} (A^{2+}_{k-x} B^{2+}_{1-k-y} \text{Fe}^{3+}_{1+x+y}) \text{O}_4$ varied with temperature at initial mole fraction $k = 0.5$

제 4 절 스피넬 화합물의 열역학 계산 프로그래밍

앞 절에서 살펴본 단일 및 혼합 스피넬 화합물(單一 및 混合 스피넬 化合物, single and mixed spinel compound)들의 열역학적 화학조성 및 자유에너지 변화(熱力學的 化學組成 및 自由에너지 變化, thermodynamic chemical composition and free energy change) 값들을 구하기 위한 제반 식들을 바탕으로, 이들을 보다 용이하게 산출하기 위한 Excel Basic 소프트웨어를 사용하여 계산프로그램을 작성하였다.

철(iron), 니켈(nickel), 코발트(cobalt) 및 아연(zinc)을 함유하는 다음의 페라이트(ferrite)들을 대상으로 하였다.



계산 알고리즘(calculation algorithm)은 Fig. 23과 같다.

① 온도(溫度, temperature) T, 초기 몰분률(初期 몰 分率, initial mole fraction) k, 비-화학양론 계수(非-化學量論 係數, non-stoichiometric coefficient) a, b, 및 x, y, 그리고 부위이동 자유에너지 변화(部位移動 自由에너지 變化, free energy change of site transfer) $\Delta G_{\text{site-transfer}}^{\circ}$, 생성 자유에너지 변화(生成 自由에너지 變化, free energy change of formation) $\Delta G_{\text{formation}}^{\circ}$ 등의 dimension을 설정한다.

② 온도 T, 초기 몰분률 k의 영역구간(領域區間, boundary condition)을 설정 · 입력하고, 부위선취 에너지(部位先取 에너지, site preference energy) h_i 를 입력한다.

③ 비-화학양론 계수 a, b, 및 x, y, 그리고 부위이동 자유에너지 변화 $\Delta G_{\text{site-transfer}}^{\circ}$, 생성 자유에너지 변화 $\Delta G_{\text{formation}}^{\circ}$ 등을 앞 절에서 도출한 계산식(計算式, calculation equation)을 사용하여 산출하며, Newton-Raphson iteration(反復法)으로 초기치(初期值, initial value)를 설정하여 산출한다.

④ 각 스피넬의 온도 및 초기 몰분률에 다른 화학조성 및 자유에너지 변화들을 출력한다.

이 과정은 복잡한 계산결과들을 짧은 시간에 제공해줄 수 있다.

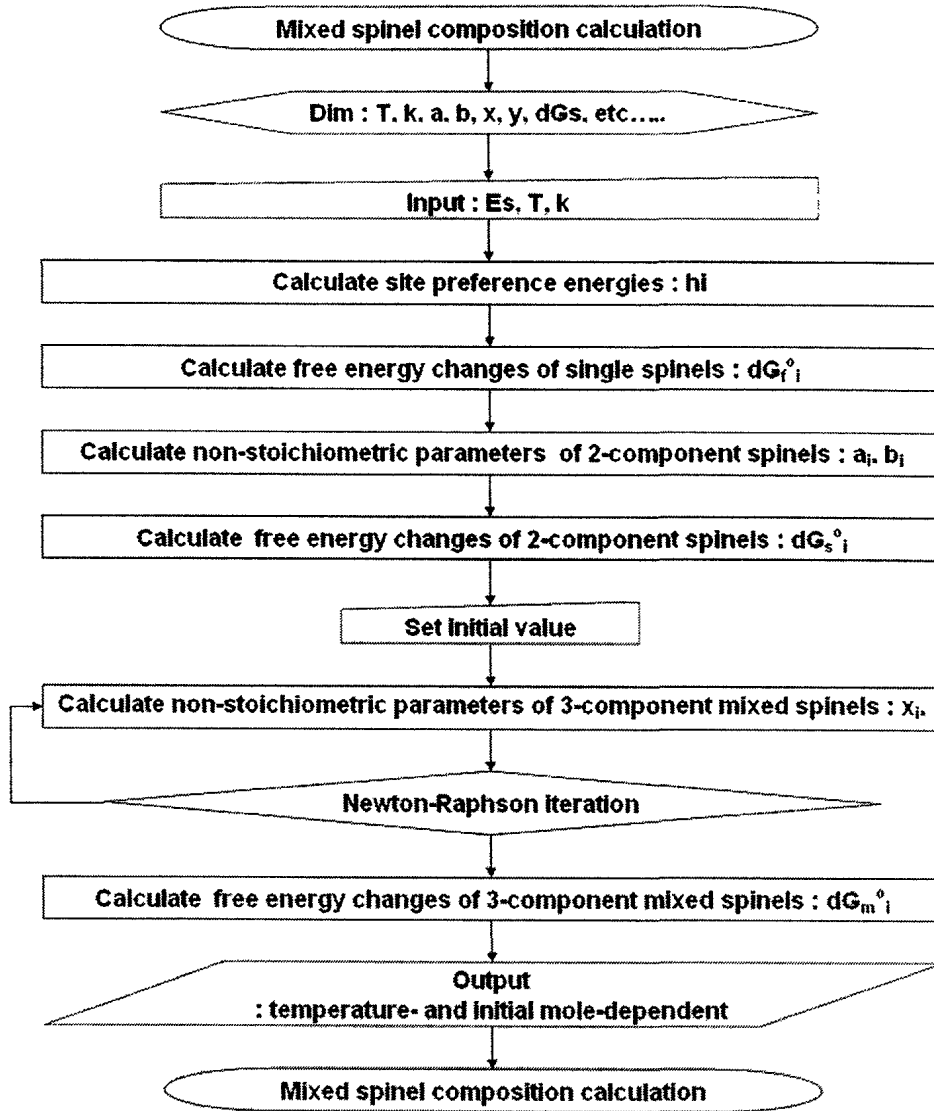


Fig. 23 Algorithm for calculation of chemical composition and free energy dependent on temperature and initial mole fraction

제 5 절 스피넬 화합물의 합성 및 조건

PWR 1차측 수화학계통(一次側 水化學系統, primary water chemistry system) 내 부식생성 산화물(腐蝕生成 酸化物, corrosion production oxide)은 전형적으로 니켈페라이트(nickel ferrite)인 것으로 알려져 있다. 이는 일반적으로 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 의 형태를 지니며[3], 그 화학성분인 ^{58}Ni 가 노심-내 방사화(爐心-內 放射化, in-core radio-activation)에 의해 ^{58}Co 로 변환하기 때문에 국부 방사선장(局部 放射線場, local radiation field)을 형성하는 주요원인(主要原因, major source)이 된다. 니켈페라이트는, 대표적인 혼합금속 산화물(混合金屬 酸化物, mixed metal oxide)이며, 공침법(共沈法, co-precipitation method)에 의해 제조될 수 있다[4]. 니켈페라이트를 공침법으로 제조하는 경우에는, 수용액의 pH를 조절하기 위하여 ammonia나 potassium carbonate를 사용하며, 공침물(共沈物, co-precipitate)을 세척(洗滌, washing)하기 위해서는 이들의 수용액이나 2차증류수(二次蒸溜水, secondary distilled water)를 사용한다[5]. 그러나, 이 화합물들은 물리적·화학적 특성(物理的·化學的 特性, physical·chemical characteristics)이 상이하기 때문에, 이들이 최종적으로 생성되는 니켈페라이트의 화학조건(化學條件, chemical condition)이나 입자구조(粒子構造, particulate structure)에 미치는 영향이 다르게 된다. 스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성(熱力學的 化學舉動 特性, thermodynamic chemistry characteristics)을 실험적으로 고찰하기 위해서는 니켈(nickel)과 철(iron) 사이의 몰 비(mole ratio)(Ni/Fe)를 정확하게 제조하는 것이 요구된다.

본 실험에서는, 공침법 제조실험장치(製造實驗裝置, experimental apparatus for synthesis)를 제작하고 그 안에서 혼합 스피넬 $Ni_{10.75}Fe_{2.25}O_4$ 를 제조한 후, 고온 소결로(高溫 燒結爐, high temperature furnace) 및 오븐을 사용하여 시편(試片, specimen)을 만들고, EDX, XPS, XRD 및 SEM을 사용하여 최종생성물의 물성(物性, physical property)과 화학조성(化學組成, chemical composition)을 확인하였다.

1. 니켈페라이트 합성

정확한 Ni/Fe 몰 비를 지닌 니켈페라이트를 제조하기 위하여, 수용액 pH 조절제(水溶液 pH 調節劑, solution-pH controlling agent)로 ammonia(25%)나 potassium carbonate를, 공침물 세척제(共沈物 洗滌劑, co-precipitate washing agent)로 ammonia 수용액이나 potassium carbonate 수용액 또는 2차증류수를

사용하였다. 이들은 모두 시약급(試藥級, reagent grade)의 Aldrich사 제품이였다. 합성장치(合成裝置, synthesis apparatus)는 Fig. 24와 같으며, 25°C를 유지하기 위한 항온수조(恒溫水槽, constant-temperature vessel) 안에 반응용기(반응용기, reaction container)를 설치하고, 공기차단(空氣遮斷, air-protecting) 용 질소기체(窒素氣體, nitrogen gas) 공급라인(供給配管, supplying line)과 균일혼합(均一混合, homogeneous mixing)을 위한 교반기(攪拌機, stirrer) 및 첨가제 주입라인(添加劑 注入配管, additive injection line)과 pH 측정부위(測定部位, measuring site) 등으로 구성되었다.

공침법에 의한 니켈페라이트의 제조절차(製造節次, synthesis procedure)는 Fig. 25와 같다. 0.1 몰/l의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 및 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 모용액(母溶液, mother solution)을 제조하고, 이로부터 각각 250ml씩 취하여 2ℓ 반응 용기에 넣고 25°C에서 혼합하였다. 혼합액(混合液, mixed solution)이 공기와 접촉하는 것을 막기 위하여 질소를 주입하면서 1시간 동안 교반(攪拌, stirring)하고 수용액 pH를 측정하였다. pH가 10이 될 때까지 수용액 pH 조절제(水溶液 pH 調節劑, solution pH controlling agent)를 dropping funnel로 주입하면서 공침물을 합성하고 3시간 동안 숙성시켰다.

공침물(共沈物, co-precipitate)을 세척제(洗滌劑, washing agent)로 세척하고 여과(濾過, filter)한 후에, 100°C에서 4시간 동안 진공건조(眞空乾燥, vacuum drying) 시켰다. 건조된 생성물을 공기분위기(空氣雰圍氣, air atmosphere) 하의 전기가열로(電氣加熱爐, electrical heating furnace) 내에서 1050°C로 하소(煨燒, calcination)시켰다. 이를 분쇄(粉碎, grinding)하여 3000 lb 압력으로 압착(壓搾, pressing)하고, Fig. 26과 같이 직경 12mm 및 높이 4mm의 납작한 원기둥형의 시편(試片, specimen)을 제작하였다. 이를 다시 공기분위기 하의 전기가열로 내에서 승온률(昇溫率, heating rate)을 10°C/min으로 하여 1300°C에서 6시간 동안 더 소결 시킨 후에, 분쇄하여 분석시료(分析試料, analysis sample)로 사용하였다.

제조된 최종생성물(最終生成物, final product)의 화학조성(化學組成, chemical composition)은 EDX(Akashi Beam Technology/Microspec)로 분석하였으며, XPS(Fisons, Escalab 200i)로 화학적 산화상태(化學的 酸化狀態, oxidation state)를 확인하였다. XRD(Model PW-1710, Philips Co., CuK α , 40kV, 20mA, scan speed 40/min, 회절각(回折角, refracting angle) (2θ) 5~65°)로 입자의 구조특성(粒子構造特性, particle structure characteristics)을 확인하고, SEM(Akashi Beam Technology/Microspec, accelerating voltage : 3~40kV)으로 입자형태(粒子形態, particle form)를 관찰하였다.

2. 니켈페라이트 분석 및 확인

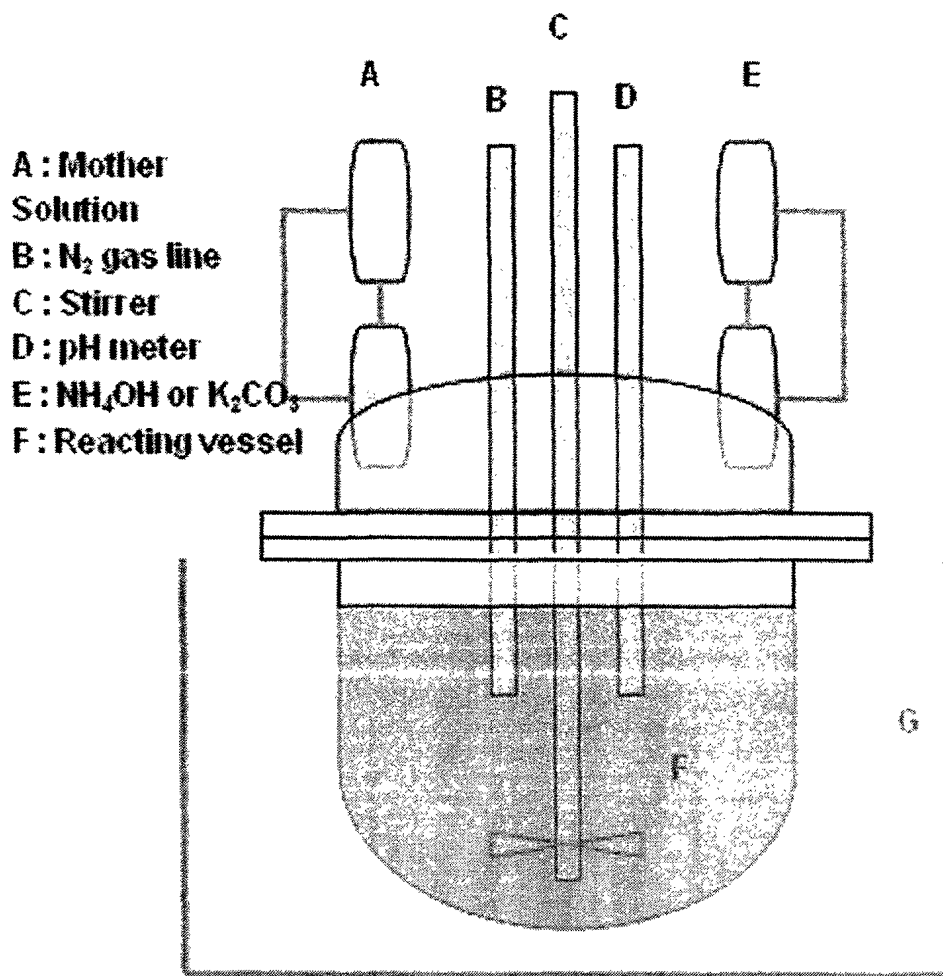


Fig. 24 Schematic diagram of an experimental apparatus for ferrite synthesis

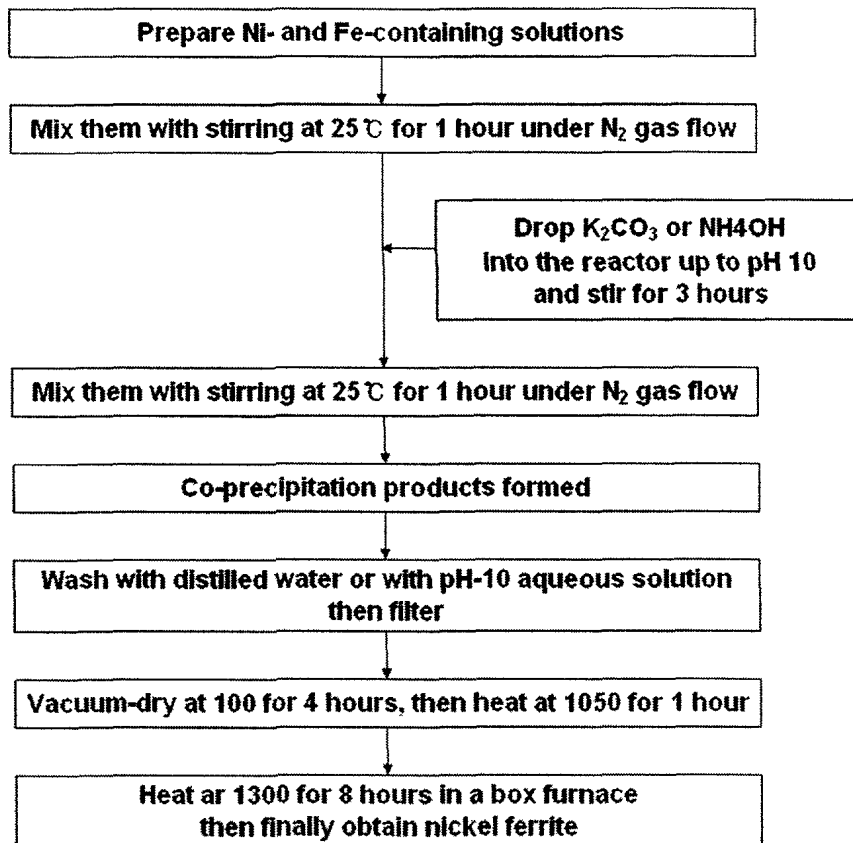


Fig. 25 Procedure for nickel ferrite synthesis by co-precipitation method

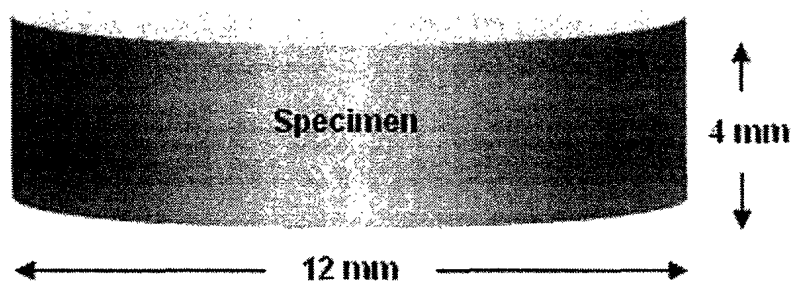


Fig. 26 The test specimen pressed under 3000 lbs for chemical analysis

수용액 pH 조절제 및 공침물 세척제(水溶液 pH 調節劑 및 共沈物 洗滌劑, solution-pH controlling agent and co-precipitate washing agent)의 조합이 최종 생성물(最終生成物, final product)에 미치는 영향(影響, effect)을 알아보기 위하여 Table 4와 같이 각 경우를 설정하였다.

XRD 분석결과(分析結果, analysis result)는 Fig. 27과 같이 나타났다. 모든 시료의 주된 형태(形態, form)가 NiFe₂O₄(니켈페라이트, 2θ=30.3, 35.7, 57.4, 62.9) 및 Fe₂O₃(maghemite, 2θ=24.2)로 확인되었다.

XPS 분석결과(分析結果, analysis result)는 Fig. 28과 같이 나타났다. 각 피크들이 모두 높은 결합에너지(binding energy) 쪽으로 치우쳤는데, 이는 전기가 흐르지 않는 산화물격자(氧化物格子, oxide lattice)가 형성되었기 때문이다. 미반응 성분(未反應 性分, un-reacted component)에 대한 피크는 나타나지 않았으며, 이로서 미반응 성분들이 1300℃의 고온에서 공기 중 산소에 의한 산화(酸化, oxidation)로 모두 산화물 형태(氧化物 形態, oxide form)로 전환되었거나 공침물 세척과정에서 제거되었다고 볼 수 있다. 이 XPS 결과는, XRD 결과와 더불어, 최종산화물의 결정(最終氧化物 結晶, final oxide crystal)에는 미반응물(未反應物, un-reacted component)이 존재하지 않음을 보여준다고 할 수 있다.

EDX 분석결과(分析結果, analysis result)는 Table 5에 정리하였다. 최종산화물(最終氧化物, final oxide)의 화학조성(化學組成, chemical composition)은, pH 조절제로 potassium carbonate를 사용한 후 2차증류수로 공침물을 세척한 a의 경우에는 Ni_{0.747}Fe_{2.253}O₄로 나타났으며, pH 10의 potassium carbonate 수용액으로 공침물을 세척한 b의 경우에는 Ni_{0.739}Fe_{2.261}O₄로 나타났다. 반면, ammonia를 pH 조절제로 사용한 후, 2차증류수로 공침물을 세척한 c의 경우에는 Ni_{0.523}Fe_{2.477}O₄로 나타났으며, potassium carbonate 수용액(pH 10)으로 공침물을 세척한 d의 경우에는 Ni_{0.607}Fe_{2.393}O₄로 나타났다.

Table 4의 시료 a에 대한 SEM 분석결과(分析結果, analysis result)는 Fig. 29와 같았다. 수용액 pH 조절제로 potassium carbonate를 사용한 경우(a 및 b)는 대부분 10μm 이하의 입자크기(粒度, particle size)를 보였으며, ammonia를 사용한 경우(c 및 d)는 다양한 입자크기를 보여주었다.

니켈페라이트 합성을 위해 주입한 초기반응물(初期反應物, initial reactant) 내 Ni/Fe 몰 비로 제조된 반응 후 최종생성물(最終生成物, final product)의 Ni/Fe 몰 비가 어떻게 변하는가 살펴보기 위하여, R_{Ni/Fe}를 식 (23)과 같이 정의하였다 :

$$R_{Ni/Fe} = \frac{\text{Initial mole ratio of Ni/Fe}}{\text{Final mole ratio of Ni/Fe}} \quad (23)$$

각 경우에 대한 R_{Ni/Fe}는 a(0.994) > b(0.981) >> c(0.761) > d(0.633)로 나타난다. 즉, 수용액 pH 조절제로 potassium carbonate를 사용하는 경우의 R_{Ni/Fe}가

Table 4 Experimental combination of pH controlling agent with co-precipitate washing agent

Sample	pH control agent	Co-precipitate washing agent
a	Potassium carbonate	Second distilled water
b		Potassium carbonate (pH 10)
c	Ammonia	Second distilled water
d		Ammonia (pH 10)

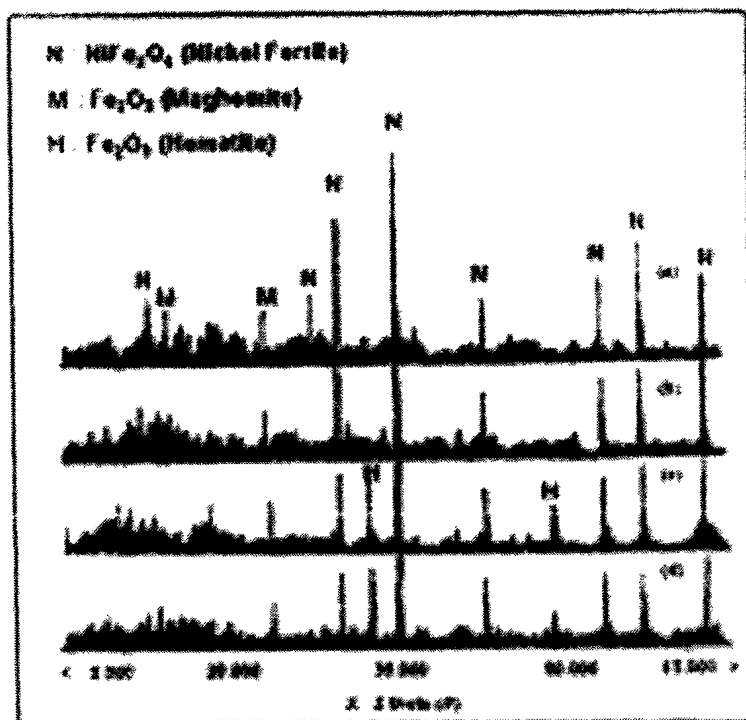


Fig. 27 XRD of the synthesized nickel ferrite

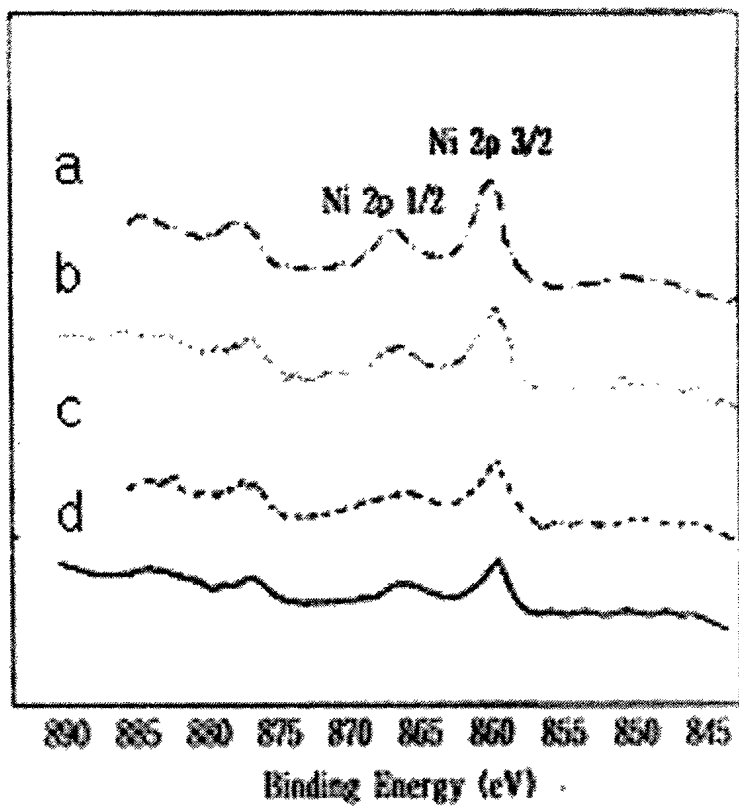


Fig. 28 XPS of the synthesized nickel ferrite

Table 5 EDX analysis of the powders calcinated at 1300°C for 6 hours

Sample	Svm 7 lin	Wt.%	Relative Wt.%	Atomic Wt%	Relative At. Wt.%	Composi- -tion
a	O 8	3.9	6.74	11.71	20.24	
	K 19	0.31	0.53	0.38	0.65	
	Fe 26	39.78	68.84	34.34	59.47	2.253
	Ni 28	13.8	23.89	11.34	19.71	0.747
	Sum	57.77	100.00	57.77	100.00	
b	O 8	4.4	7.56	13.02	22.37	
	K 19	0.42	0.73	0.51	0.88	
	Fe 26	39.69	68.25	33.64	57.84	2.261
	Ni 28	13.65	23.46	11.01	18.92	0.739
	Sum	58.16	100.00	58.16	100.00	
c	O 8	2.76	4.78	8.65	14.99	
	K 19	0.02	0.03	0.02	0.04	
	Fe 26	44.98	77.94	40.50	70.17	2.477
	Ni 28	9.96	17.25	8.54	14.8	0.523
	Sum	57.71	100.00	57.71	100.00	
d	O 8	3.32	5.92	10.19	18.13	
	K 19	0.07	0.12	0.09	0.15	
	Fe 26	41.74	74.18	36.68	65.19	2.393
	Ni 28	11.07	19.78	9.25	16.54	0.607
	Sum	56.19	100.00	56.19	100.00	

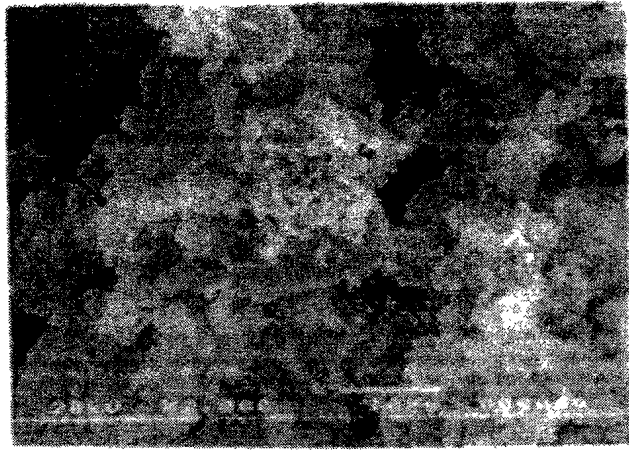


Fig. 29 SEM of the synthesized nickel ferrite

ammonia를 사용하는 경우의 $R_{Ni/Fe}$ 보다 크며 거의 1에 접근한다. 또한, 이 $R_{Ni/Fe}$ 은 공침물 세척제로 ammonia를 사용하는 경우가 2차증류수를 사용하는 경우보다 더 작다. 이는, Fe(III)의 ammonia에 대한 친화도(親和度, affinity) 및 Ni(II)의 ammonia와의 착화(着化, complexation) 경향 때문인 것으로 추정된다.

따라서, 니켈페라이트의 최종조성(最終組成, final composition)이 초기주입 비(初期注入比, initial injection ratio)와 거의 동일한 수용액 pH 조절제-공침물 세척제 계(水溶液 pH 調節劑-共沈物 洗滌劑 系, solution-pH controlling agent - co-precipitate washing agent system), 즉, potassium carbonate-2차증류수 계(potassium carbonate - secondary distilled water system)를 사용하는 것이 보다 간편한 합성조건(合成條件, synthesis condition)이라고 할 수 있다.

제 3 장 결 론

원자력발전소의 1차측 수화학계통(一次側 水化學系統, primary-side water chemistry system) 내 방사선장 형성(放射線場 形成, radiation field formation) 거동을 해석하는 데에 요구되는 스피넬 화합물의 고온 열역학적(高溫 熱力學的, high temperature thermodynamic) 화학거동 특성을 고찰하고, 부위선취 에너지(部位先取 에너지, site preference energy)를 도입하여 열역학적 화학조성 변화(熱力學的 化學組成 變化, thermodynamic chemical composition change) 해석모델을 도출하여, 방사선장 저감화(放射線 低減化, radiation field reduction) 기구(機構, mechanism)에 대한 해석기술 및 평가기술의 기반을 구축하였다.

- 비-화학양론적 역-스피넬(逆-스피넬, inverse spinel)을 $D[AD]O_4$ 로, 정상-스피넬(正常-스피넬, normal spinel)을 $B[D_2]O_4$ 로 설정하고, 양이온 이동(陽이온 移動, cation transfer) 모델을 수립하였다.
- 단일(單一, single) 스피넬과 혼합 스피넬(混合 스피넬, mixed spinel)에 대한 온도(溫度, temperature) 및 초기반응 몰분률(初期反應 몰分率, initial reaction mole fraction) k 에 따른 화학조성(化學組成, chemical composition) 및 부위이동(部位移動, site transfer) 자유에너지 변화와 생성(生成, formation) 자유에너지 변화를 구하는 계산식을 유도하고 계산을 수행하였다.
- 단일 스피넬에 대한 계산결과에 의하면, 철(iron), 니켈(nickel), 코발트(cobalt)를 함유하는 페라이트(ferrite)인 $Fe^{2+}_aFe^{3+}_{1-a}(Fe^{2+}_{1-a}Fe^{3+}_{1+a})O_4$, $Ni^{2+}_aFe^{3+}_{1-a}(Ni^{2+}_{1-a}Fe^{3+}_{1+a})O_4$, $Co^{2+}_aFe^{3+}_{1-a}(Fe^{2+}_{1-a}Co^{2+}_{1-k-y}Fe^{3+}_{1+a})O_4$ 들은 역-스피넬 구조(逆-스피넬 構造, inverse spinel structure)를, 아연(zinc)이 함유된 페라이트인 $Zn^{2+}_bFe^{3+}_{1-b}(Zn^{2+}_{1-b}Fe^{3+}_{1+b})O_4$ 는 정상-스피넬 구조(正常-스피넬 構造, normal spinel structure)를 지니는 것으로 나타났다.
- 2성분계 혼합(二成分系 混合, binary mixed) 스피넬인 철, 니켈, 코발트 또는 아연을 함유하는 페라이트(ferrite)인 $Fe^{2+}_xFe^{2+}_yFe^{3+}_{1-x-y}(Fe^{2+}_{k-x}Fe^{2+}_{1-k-y}Fe^{3+}_{1+x+y})O_4$, $Fe^{2+}_xNi^{2+}_yFe^{3+}_{1-x-y}(Fe^{2+}_{k-x}Ni^{2+}_{1-k-y}Fe^{3+}_{1+x+y})O_4$, $Fe^{2+}_xCo^{2+}_yFe^{3+}_{1-x-y}(Fe^{2+}_{k-x}Co^{2+}_{1-k-y}Fe^{3+}_{1+x+y})O_4$, $Fe^{2+}_xZn^{2+}_yFe^{3+}_{1-x-y}(Fe^{2+}_{k-x}Zn^{2+}_{1-k-y}Fe^{3+}_{1+x+y})O_4$ 및 3성분계 혼합(三成分系 混合, ternary mixed) 스피넬인 $Ni^{2+}_xCo^{2+}_yFe^{3+}_{1-x-y}(Ni^{2+}_{k-x}Co^{2+}_{1-k-y}Fe^{3+}_{1+x+y})O_4$ 과 $Ni^{2+}_xZn^{2+}_yFe^{3+}_{1-x-y}(Ni^{2+}_{k-x}Zn^{2+}_{1-k-y}Fe^{3+}_{1+x+y})O_4$ 및 $Co^{2+}_xZn^{2+}_yFe^{3+}_{1-x-y}(Co^{2+}_{k-x}Zn^{2+}_{1-k-y}Fe^{3+}_{1+x+y})O_4$ 에 대

Material Integrity	Oxide Stabilization	Chemistry Optimization
System Materials	Oxide Layers	Coolant Water
Corrosion Resistance Improvement Material Designs	Transition Metal (Zn) Injection Hobie Metal Addition	Advance Amine Application Dispersant Addition
Material Science	Oxide Chemistry	Water Chemisty

Fig. 30 Basic parameters for improving material integrity, oxide stabilization and chemistry optimization in water chemistry systems of the nuclear power plants

한 계산결과에 의하면, 모든 혼합 스피넬들의 화학조성 x 및 y 값들은 초기반응 몰분률 k 에 따라 다양하게 나타났다. 이들의 부위이동 자유에너지 변화 및 생성 자유에너지 변화는, 임의의 온도에서 초기반응 몰분률 k 가 0.5일 경우에 가장 낮으며, k 가 0.5일 경우에는 온도가 높을수록 낮은 것으로 나타났다. 자유에너지 변화의 값이 낮다는 것은 열역학적으로 혼합이 잘 진행될 수 있다는 의미이다.

- 니켈페라이트인 $\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ 를 공침법(共沈法, co-precipitation)으로 제조하고 EDX, XPS, XRD 및 SEM으로 분석 확인한 후, 니켈페라이트의 최종 조성(最終組成, final composition)이 초기 주입비율(注入比率)과 거의 동일하게 나타나는 합성조건으로서, 수용액 pH 조절제(水溶液 pH 調節劑, solution pH control agent) - 공침물 세척제(共沈物 洗滌劑, co-precipitate washing agent) 계는 potassium carbonate-2차증류수 계가 최적임을 제시하였다.

본 연구결과가 제시한 온도 및 초기반응 몰분률(溫度 및 初期反應 몰分率, temperature and initial reaction mole fraction)에 따른 각 혼합 스피넬들의 화학 조성(化學組成, chemical composition) 및 자유에너지 변화(自由에너지 變化, free energy change) 특성들은, 보일러를 사용하는 공정들(工程, process), 특히 원자력발전소(原子力發電所, nuclear power plant) 현장의 계통재질 부식생성물(系統材質 腐蝕生成物, corrosion product of system material)들의 열역학적 환경(熱力學的 環境, thermodynamical environment)에 따른 화학거동(化學舉動, chemical behavior)을 평가하는 작업에 기초자료로 활용될 수 있을 것이다.

특히 Fig. 30과 같이 아연주입(亞鉛注入, zinc injection) 및 귀금속 첨가(貴金屬 添加, noble metal addition) 등으로 원자력발전소의 계통재질 부식저감(腐蝕低減, corrosion reduction)을 위해 새로이 시도되는 새로운 수화학기술(水化學技術, water chemistry technology) 분야에서 재질표면 산화막의 열역학적 화학조성 및 안정도 등에 대한 해석수단(解析手段, analysis tool)으로 활용될 수 있을 것이다.

본 연구는 과학기술부의 기관고유사업 중 원자력 기반 연구로 수행하였다.

참 고 문 헌

1. C. J. Wood, EPRI TR-105714, EPRII (1995)
2. Robert A. Shaw, EPRII NP-4248, EPRII (1986)
3. D. Hiroshi et al., Proceedings of 1998 JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, 116~121, Oct. 13~16 (1998)
4. O. J. Kleppa et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, p2701 (1967)

서 지 정 보 사 항

수행기관보고서 번호	위탁기관보고서 번호	표준보고서 번호	INIS 주제코드
KAERI/RR-2277/2002			
제목 / 부제	스피넬 화합물의 열역학적 화학거동 특성 연구		
연구책임자 및 부서명	성 기 응 (원자력재료기술개발부)		
연구자 및 부서명	김 광 락 (핵화학연구부), 조 영 현 (원자력환경안전연구부)		
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소
페이지	59 p.	도표	있음 (○) 없음 ()
크기	26 cm		
참고사항	'02 기관고유사업 원자력기반연구		
비밀여부	공개 (○) 대외비() _급비밀	보고서종류	연구보고서
연구위탁기관		계약 번호	
초록 (15~20줄내외)	<p>원자력발전소의 1차측 수화학계통 내 방사선장 형성 거동을 해석하는 데에 요구되는 스피넬 화합물의 고온 열역학적 화학거동 특성을 고찰하기 위하여, 스피넬 구조 내 양이온 분포 특성을 해석하고, 스피넬 격자 내 양이온 부위이동 반응모델을 수립하였다. 부위선취 에너지를 도입한 계산모델을 설정하고, 부위이동에 따른 비-화학양론 및 자유에너지 변화에 대한 계산식을 정립하여, 단일 및 혼합 스피넬의 비-화학양론 및 자유에너지 변화를 계산·평가하였다. 단일 스피넬에 대한 계산결과에 의하면, 철, 니켈, 코발트를 함유하는 페라이트는 역-스피넬 구조를, 아연-함유 페라이트는 정상-스피넬 구조를 지니는 것으로 나타났다. 2성분계 또는 3성분계 스피넬, $A_{2+x}B_{2+y}F^{63-1-x-y}(A_{2+k-x}B_{2+1-k-y}Fe_{3+1+x-y}O_4)$에 대한 계산결과에 의하면, 모든 화학조성 x 및 y 값들은 초기반응 몰분률 k에 따라 다양하게 나타났다. 이들의 부위이동 자유에너지 변화 및 생성 자유에너지 변화는, 임의의 온도에서 k가 0.5일 경우에, 그리고 k가 0.5일 경우에 온도가 높을수록 열역학적으로 혼합이 잘 진행될 수 있는 것으로 나타났다. 또한, 공침법에 의한 니켈페라이트의 합성조건으로서 수용액 pH 조절제 및 공침물 세척제로 각각 potassium carbonate 및 2차증류수를 사용하는 것이 최적임을 제시하였다.</p>		
주제명 키워드 (10단어내외)	스피넬 혼합 스피넬 니켈 페라이트	비-화학양론 역-역 혼합	자유 에너지 역-정상 혼합

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.	Standard Report No.		INIS Subject Code	
KAERI/RR-2277/2002						
Title/Subtitle		A Study on the Characteristics of Thermodynamic Chemical Behaviors of Spinel Compounds				
Project Manager and Department		K. W. Sung (Nuclear Materials Technology Development Division)				
Researcher and Department		K. R. Kim (Nuclear Chemical Engineering Research Div.) Y. H. Cho (Nuclear Environmental Safety Research Div.)				
Publication Place	Dae Jeon	Publisher	KAERI		Publication Year	2002.12
Page	59 p.	Ill. & Tab.	Yes (○)	No ()	Size	26 cm
Note	Basic Research for Nuclear Energy					
Classified	Open (○)	Restricted () _Class Document		Report Type	Research Report	
Sponsoring Org.				Contract No.		
Abstract(15~20 Lines)		<p>We investigate the high temperature thermodynamical chemistry behaviors of the spinel compounds concerning the radiation field formation. The characteristics of cation distribution in the spinel lattice was estimated by thermodynamic calculation. The non-stoichiometry and the change of free energy of single and mixed spinel compounds containing Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} and Zn^{2+} were calculated and evaluated. It appeared that the ferrites containing iron, nickel or cobalt had inverse spinel structures, while that containing zinc had a normal spinel structure. Each calculated value of the chemical compositions, x and y, in a binary or ternary mixed spinel system, $A^{2+}_x B^{2+}_y Fe^{3+}_{1-x-y} (A^{2+}_{k-x} B^{2+}_{1-k-y} Fe^{3+}_{1+x+y})O_4$ (the k is initial mole fraction), in which A or B is Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} or Zn^{2+}, was shown to be compound-dependent. The whole free energy changes of site transfer and formation appeared to be thermodynamically well mixed when k was 0.5 and when the temperature was higher. In addition, Nickel ferrite was synthesized by co-precipitation method and identified, and a chemical system for solution pH controlling and co-precipitate washing were selected.</p>				
Subject Keywords (About 10 words)		spinel	non-stoichiometry		free energy	
		mixed spinel	inverse-inverse		inverse-normal	
		nickel ferrite				