

중성자 PTA(Particle Tracking Auto-radiography)를  
이용한 보론 첨가강의 보론 분포 분석법

The analysis method of the boron distribution for boron  
added steels by neutron PTA(Particle Tracking Auto-radiography)

*KAERI*

# 제 출 문

한국원자력연구원장 귀하

본 보고서를 2008 년도 “중성자산란을 이용한 산업재료 응용기술개발” 과제의 기술보고서로 제출합니다.

2009. 2. 6

과 제 명 : 중성자산란을 이용한 산업재료 응용기술개발

주 저 자 : 신 은 주

공 저 자 : 박 혜 민  
문 동 준  
성 백 석  
홍 광 표

# 요 약 문

## I. 제 목

중성자 PTA(Particle Tracking Auto-radiography)를 이용한 보론 첨가강의 보론 분포 분석법

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

보론은 소량 첨가로도 강의 물성 개선이 가능하여 생산 공정의 비용절감 또는 신강종 개발에 있어 많은 관심을 받고 있다. 그러나 보론은 기지내에서 고용, 입계 편석 또는 다양한 조성과 크기의 석출물 형태로 존재하며, 존재 형태에 따라 강의 물성에 미치는 영향이 크게 다르므로 보론 제어를 위해서는 보론의 분포 분석이 필수적이다. 그러나, 보론은 철에 비해 매우 가벼운 원소이기 때문에 X-선 및 전자선 등을 이용한 일반적인 금속조직 분석법으로는 철 기지내의 보론 및 보론 화합물의 분석이 어렵다. 최근 SIMS[1]와 Atom probe[2] 등이 각광받으며 보론 분석에 좋은 결과를 보여주고 있으나 이들의 관찰범위는 시편의 국소부위에 한정되어 있다.

반면 중성자를 이용한 PTA법은 검출의 정밀도가 ~수 ppm에 이르면서도 광학 현미경을 통한 넓은 영역의 관찰이 가능하여 보론 분포에 대한 효율적인 정보를 제공할 수 있다. 최근 한국원자력연구원에서 하나로의 중성자원을 이용하여 스테인리스 철강에 대한 연구를 진행하였고 PTA 기술을 습득한 상태이다. 그러나 국내의 PTA 이용 연구는 초기단계로써, 여러 합금재료에 효율적으로 적용하기 위해서는 측정조건 최적화 및 정성/정량 분석에 대한 연구가 필수적이다.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

PTA 이론과 실험 및 분석방법을 상세히 설명하고, 보론이 0 ~ 100 ppm 첨가된 철강 시료들에 대해서 시편 연마 정도, 중성자 조사량, 에칭 시간 등의 변화 따른 분석 결과를 기술함으로써 보론 첨가량에 따른 적정한 보론 분포 분석 조건을 제시하였다.

## IV. 연구개발결과

중성자를 이용한 보론 분포 분석법(PTA: Particle Tracking Auto-radiography)의 이론 및 실험 방법을 소개하고, 보론강의 보론 분포를 분석하는데 있어서 시편의 연마 정도, 중성자 조사량, 검출기 필름의 에칭조건이 미치는 영향을 분석하였다. 보론 첨가량에 따른 적절한 조건은 아래와 같다.

### (1) 시편 연마

시편은 표면에 스크래치가 없도록 준비하고 연마지 #2400 이상에서 마무리 한다.

### (2) 중성자 조사량

- 하나로 출력 30MW에서 ENF 조사공의 중성자속은 초당  $\sim 1 \times 10^9$  n/cm<sup>2</sup> 이다. 이것을 기준으로 할 때, 보론 첨가량에 따른 보론강의 중성자 조사시간과 그에 따른 에칭 시간은 표 4-1과 같다.

- 보론 첨가량이 20 ppm 이하 일때는 6시간 이상 조사한다.

- 보론 첨가량이 100 ppm 이상 일때는 4시간 이하로 조사한다.

### (3) 에칭 조건

- 에칭용액은 NaOH 수용액이며, 농도와 온도는 2.5N, 55°C이다.

- 중성자 조사시간에 따른 적정 에칭시간은 표 4-1과 같다.

## V. 연구개발결과의 활용계획 및 건의사항

중성자를 이용한 PTA법은 보론의 존재확인 뿐만 아니라 미세 조직상의 보론 분포를 용이하게 관찰할 수 있으므로, 보론의 거동 규명에 효과적인 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 동일한 방법으로 보론 외의 가벼운 원소들(예, N, O, Li 등)에 대한 분석도 가능하다. 이들 원소들 역시 소재의 특성에 많은 영향을 끼치며, 한편 몇몇 원소는 보론의 경우와 달리 거의 모든 소재 내에 존재하게 되는 원소들로써 이들의 분포를 보론의 경우처럼 PTA법으로 확인 할 수 있게 된다면 재료관련 연구에 획기적인 도구로 자리 잡을 수 있을 것으로 기대한다.

# SUMMARY

## I. Project Title

The analysis method of the boron distribution for boron added steels by neutron PTA(Particle Tracking auto-radiography)

## II. Objective and Importance of the Project

Boron is a very useful element in steels to improve their mechanical properties such as strength, fatigue, etc. In a steel matrix, boron exists as several types, such as a solid solution, segregation in a grain boundary and many kinds of precipitates, which are determined from the annealing temperature/time and the cooling temperature/speed. Steels present different mechanical properties according to the boron in them. The boron influences the steel's life time also.

Detecting boron by using X-ray or ion-beam is not easy because boron is a much lighter than iron. Some novel techniques, such as SIMS and 3D-AP, can define the position of boron in the steel matrix; however, the measurement area is limited to only few  $\mu\text{m}^2$  and it's not effective for the mechanical property evaluation.

Neutrons provide a clear image of boron distribution through a large area,  $\sim \text{mm}^2$ . The boron distribution can be obtained by observing the traces of the emitted Li-ions and alpha particles. For a clear image, the neutron exposure time and the etching condition of the detector film are very important. The exposure time depends on the amount of boron in the samples. The etching time and temperature depend on the exposure time and the boron amount also.

## III. Scope and Contents of Project

The PTA method and experimental techniques were described in detail and

the experimental results of the sample polishing, the amount of neutron irradiation and the etching time were reported. As a result, the optimum conditions for the analysis of boron distribution with respect to the amount of added boron were appeared.

#### IV. Result of Project

The proper conditions of PTA for the analysis of boron distribution are described as below.

##### (1) Polishing

- After cutting the sample carefully, finish the polishing with sand paper #2400

##### (2) Neutron exposure time (ENF, $\sim 1 \times 10^9$ n/cm<sup>2</sup>S)

- The samples added boron less than 20 ppm : 6 hr

- The samples added boron more than 100 ppm : 4 hr

##### (3) Etching

- 2.5N NaOH: 55°C

- Etching time : table 4-1

#### V. Proposal for Applications

- Supply the boron distribution information to study of boron behavior in boron added steels

- Apply the PTA method to the analysis of other light elements such as N, O, Li

# CONTENTS

Chapter 1. Introduction . . . . .	1
Chapter 2. Theory . . . . .	3
1. Theory of PTA(Particle Tracking Autoradiography) . . . . .	3
2. Elements used for PTA . . . . .	4
Chapter 3. Experimental and analysis method . . . . .	5
1. Sample preparation for neutron exposure . . . . .	5
2. Neutron exposure and analysis of the detector film . . . . .	7
3. Quantitative analysis . . . . .	9
4. Chemical composition of samples . . . . .	10
5. Experimental . . . . .	10
Chapter 4. Results of measurement and analysis	
1. Results of PTA . . . . .	12
2. Polishing of sample . . . . .	13
3. Neutron exposure time . . . . .	15
4. Etching time . . . . .	19
5. Results . . . . .	28
Chapter 5. Proposal for Applications . . . . .	29
Chapter 6. Reference . . . . .	30

# 목 차

제 1 장 서론	1
제 2 장 이론	3
제 1 절 PTA(Particle Tracking Autoradiography) 이론	3
제 2 절 PTA에 이용되는 주요 원소	4
제 3 장 실험 및 분석 방법	5
제 1 절 중성자 조사를 위한 시료 준비	5
제 2 절 중성자 조사 및 검출기 필름 분석	7
제 3 절 정량분석	9
제 4 절 시료의 조성	10
제 5 절 실험 조건	10
제 4 장 측정 및 분석 결과	
제 1 절 PTA 결과	12
제 2 절 시료 표면 연마	13
제 3 절 중성자 조사량(시간)	15
제 4 절 에칭 시간	19
제 5 절 결론	28
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	29
제 6 장 참고문헌	30

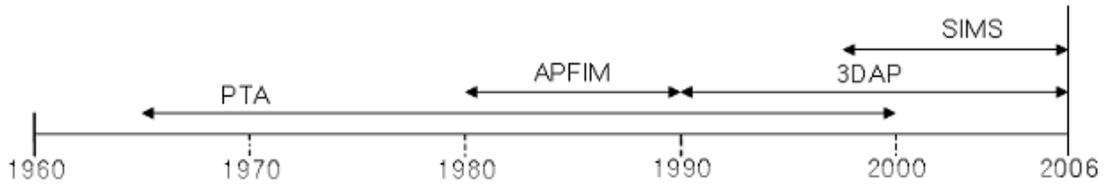
## 제 1 장 서 론

중성자를 이용한 보론 분포 분석법은 1960년대 중반에 개발되어 현재까지 이용되고 있는 가장 오래되고 널리 이용되는 보론 분포 분석법이다. 이 분석법은 여러 논문에서 PTA(Particle Tracking Auto-radiography), APT(Alpha-Particle Tracking), 중성자 오토래디오그래피(Neutron Auto-radiography) 등의 다양한 이름으로 표현되어왔으며, 본 보고서에서는 분석원리 및 분석대상을 고려하여 포괄적인 의미의 PTA를 사용하고자 한다.

보론은 철에 비해 매우 가벼운 원소이기 때문에 X-선 및 전자선 등을 이용한 일반적인 금속조직 분석법으로는 철 기지내의 보론 및 보론 화합물의 분석이 어렵다. 최근 SIMS[1]와 Atom probe[2] 등이 각광받으며 보론 분석에 좋은 결과를 보여주고 있으나 이들의 관찰범위는 시편의 국소부위에 한정되어 있다. 반면 중성자를 이용한 PTA법은 검출의 정밀도가 ~수 ppm에 이르면서도 광학현미경을 통한 넓은 영역의 관찰이 가능하여 보론 분포에 대한 효율적인 정보를 제공할 수 있다. 또한 다른 분석기법에 비하여 시편 준비 등이 용이하고, 비파괴적인 분석법이므로 같은 시편에 대하여 반복 측정 및 다른 분석에 재사용이 가능하다.

PTA법은 1960년대 Fleischer et al.[3]에 의해 개발되었으며, Hughes 와 Rogers[4]가 발전시키면서 새로운 보론 분포 분석법으로 주목을 받았다. 해외에서는 70년대부터 강중 보론 분포를 관찰하는데 PTA를 사용해 왔으며[5-9], 특히 80년대 후반에는 PTA를 이용한 입계 편석에 관한 연구가 활발히 진행 되었다 [10,11]. 또한 PTA법을 탄소, 질소 등의 다른 경원소 분석에 적용한 연구도 이루어지고 있다[12-15]. 국내에서는 90년대 중반이후에 중성자를 이용한 보론 연구가 시작 되었으며[16-18], 최근 한국원자력연구원에서 하나로의 중성자원을 이용하여 스테인리스 철강에 대한 연구를 진행하였고 PTA 기술을 습득한 상태이다 [19]. 그러나 국내의 PTA 이용 연구는 초기단계로써, 여러 합금재료에 효율적으로 적용하기 위해서는 측정조건의 최적화 및 정성/정량 분석에 대한 연구가 필수적이다. 본 보고서에서는 PTA 이론과 실험 및 분석방법을 상세히 설명하고, 보론이 0 ~ 100 ppm 첨가된 철강 시료들에 대해서 시편 연마 정도, 중성자 조사량, 에칭 시간 등의 변화 따른 분석 결과를 기술함으로써 보론 첨가량에 따른 적정한 보론 분포 분석 조건을 제시하였다.

표 1-1. 보론 첨가강의 보론 분포 분석법의 역사

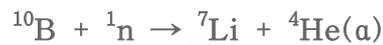


1965~1967년	PTA 분석법 개발 (by Fleischer and Price and Walker, Hughes and Rogers)
1970~1980년	PTA 실험방법 및 조건에 관한 연구 (에칭조건, 필름, resolution 향상방법 등)
1989~1991년	PTA를 이용한 보론의 Grain boundary Segregation에 관한 연구 (Isothermal Holding, Continuous Cooling, Equilibrium/Non-Equilibrium Segregation)
1992~1995년	PTA에 의한 강 중 보론, 질소의 분포에 관한 연구
1996~2001년	국내 보론 연구 활성화(하나로)
2000~2006년	SIMS와 3DAP를 이용한 보론 분포에 관한 연구 활성화

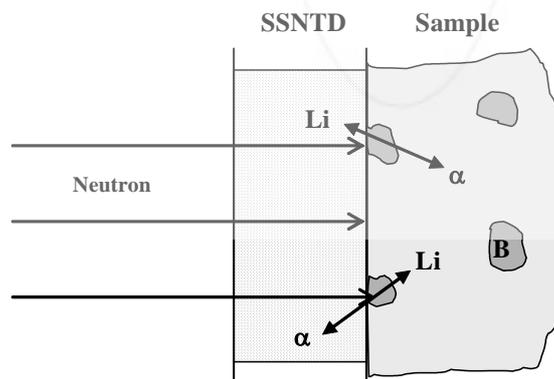
## 제 2 장 이 론

### 제 1 절 PTA(Particle Tracking Auto-radiography) 이론

중성자 조사를 이용한 보론 검출법은 보론 원자가 타원자보다 열중성자에 대한 산란 단면적이 큰 것을 이용해서 시료내의 보론 분포상태를 측정하는 방법이다. 보론이 함유된 재료를 열중성자에 조사시킬 경우 아래와 같은 핵반응이 발생하게 된다.



위 반응에서 발생하는 이온( $\alpha$ 와 Li 입자등)은 시료에서 방출되면서 시료 표면에 밀착시킨 검출기(SSNTD: Solid State Nuclear Track Detector)에 흔적을 남기게 된다(PTA: Particle Tracking Autoradiography). SSNTD는 방사선에 의한 비적을 판독하는 검출기로써 필름 형태이며, 보통 H, C, N, O 등의 유기물로 사슬구조를 이루고 있다(예:CN-85, CR-39, LR-115). 이 검출기 필름에 일정 에너지 이상의 이온이 입사되면 필름을 구성하는 사슬구조의 결합이 손상되고, 손상된 필름을 NaOH(또는 KOH) 수용액에 넣으면 손상된 부분에 부식작용(etching)이 일어난다. 부식 처리된 필름을 광학현미경으로 관찰하면 이온의 종류는 구별할 수 없으나, 부식공으로 나타나는 이온의 방출된 위치 즉 시료 표면의 보론 분포를 볼 수 있다. 그림 2-1은 PTA를 이용한 보론 검출 원리를 나타내고 있다.



$^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$  by Solid State Nuclear Track Detector

그림 2-1. PTA(Particle Tracking Autoradiography) 원리

## 제 2 절 PTA에 이용되는 주요 원소

보론 외에 PTA에 이용되는 원소는 질소와 산소 등이 있다. 표 2-1에 원소들의 핵반응특성을 정리하였다. 표에서 볼 수 있듯이 질소, 산소는 보론에 비해 산란 단면적이 상당히 작다. 따라서 보론과 함께 있는 미량의 질소와 산소 등은 보론의 PTA 분석에 크게 영향을 주지 못한다. 더욱이 질소의 경우 핵반응 후 방출되는 양성자(p)는 매우 작고 에너지도 낮기 때문에 필름에 남기는 흔적이 매우 약하다. 그러나, 보론이 첨가되지 않은 시료의 경우에는 질소의 분석이 가능하다.

표 2-1. 중성자 PTA에 이용되는 주요 원소의 핵반응 특성

	산란단면적( $10^{-28} \text{ m}^2$ )	방출 입자 / 에너지 (Mev)	
$^{10}\text{B}$	4000	$\alpha$ / 1.5	$^3\text{H}$ / 0.84
$^{14}\text{N}$	1.75	P / 0.58	$^{14}\text{C}$ / 0.042
$^{17}\text{O}$	0.23	$\alpha$ / 1.4	$^{14}\text{C}$ / 0.40

## 제 3 장 실험 및 분석 방법

### 제 1 절 중성자 조사를 위한 시료 준비

각 금속 시료들은 작은 조각으로(두께 ~2 mm) 절단한 후, 보론 분포를 관찰하고자하는 면을 위로 향하게 하여 레진 또는 에폭시를 이용하여 마운팅하였다. 높은 중성자 속(flux)의 열중성자에 조사된 금속 원소들은 일정량의 방사선을 방출하므로 금속 시료들은 합금원소에 따라 일정 기간(수~수십일)동안의 안정화 시간이 필요하다. 따라서 중성자 조사 후 신속한 작업을 위해서는, 또는 중성자 조사된 시료에 대해 추가 실험을 하기 위해서는 가능한 금속 시료의 부피를 줄이는 것이 유리하다.

마운팅한 시료는 SiC 연마지와 알루미늄 분말로 시료 표면을 연마한다. 시료 표면을 연마하는 이유는 검출기 필름과의 밀착성을 높이기 위한 것과 시료 표면의 요철이 검출기 필름에 흔적을 남겨 에칭 후 지저분한 상을 만드는 것을 방지하기 위해서 이다.

검출기 필름으로는 Kodak사의 CN-85, CR-39, LR-115 등이 있는데, CN-85가 투명하여 에칭 후 뚜렷한 상을 관찰하기에 용이하다. 검출기 필름을 시료에 부착하는 방법으로는 아세트산메틸(methyl acetate)을 사용하는 습식법과 테이프 등으로 테두리 부분을 고정하는 건식법이 있는데, 습식법은 조사 후 필름을 제거할 때 필름에 손상이 발생하기 쉬운 단점이 있고, 건식법은 필름과 시료간의 밀착성이 떨어지는 단점이 있다. 본 실험에서는 필름의 손상을 줄이기 위하여 건식법을 사용하였으며, 시료와의 밀착성을 높이기 위하여 알루미늄 카세트에 넣었다. 또한, 알루미늄 카세트 안쪽에는 실리콘 러버를 부착하여 밀착성을 높이면서 동시에 필름이 보호되도록 하였다. 알루미늄-카세트의 볼트를 조일 때는 카세트와 시료가 잘 밀착되도록 평행을 유지하며 조여야 하는데, 과하게 조일 경우 알루미늄-카세트가 휘어지면서 가운데 부분이 밀착되지 않아 보론상이 검출되지 않는 경우가 있으므로 주의하여야 한다. 그림 3-1 ~ 3-3은 마운팅한 시료와 시료가 들어있는 알루미늄 카세트의 모습을 보여준다. 시료를 넣은 알루미늄 카세트들은 하나의 홀더에 장착하여 같은 조건에서 한꺼번에 여러 시료에 대해 중성자를 조사할 수 있게 하였다. 알루미늄-카세트와 카세트 홀더는 지름이 20 mm와 30 mm인 두 가지 크기로 준비되어 있다.



그림 3-1. 지름 30 mm 알루미늄-카세트용 시료 크기

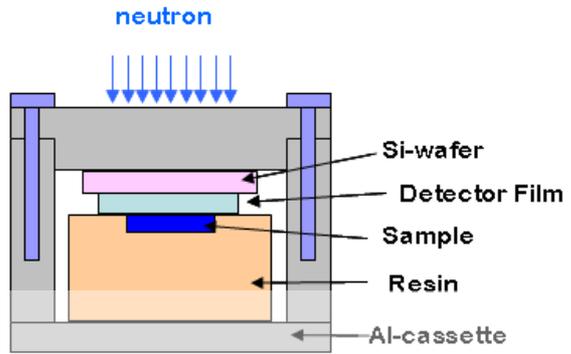


그림 3-2. 알루미늄-카세트 내의 시료 모식도

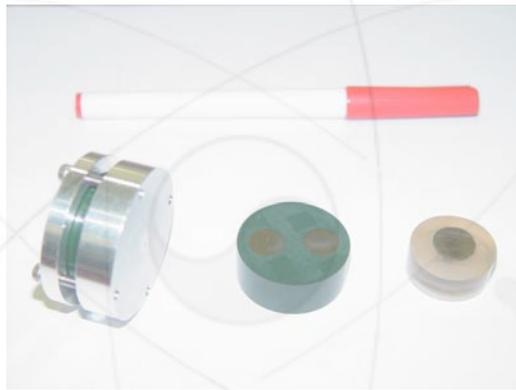


그림 3-3. 마운트된 시료와 알루미늄-카세트

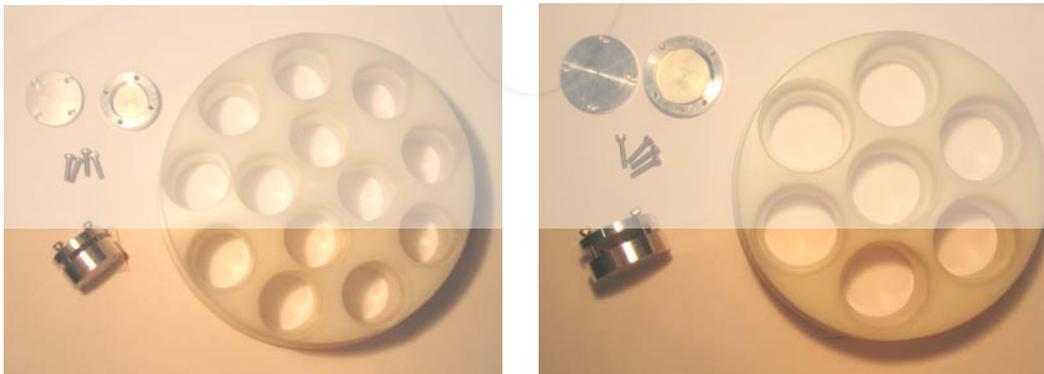


그림 3-4. 알루미늄-카세트와 홀더; (좌)지름 20 mm 용, (우)지름 30 mm 용

## 제 2 절 중성자 조사 및 검출기 필름 분석

중성자 조사에 이용되는 하나로 노외조사공의 열중성자 속은 초당  $\sim 1 \times 10^9$  n/cm<sup>2</sup> 이다. 중성자 조사 시간은 시료의 보론 함량 및 분석 목적에 따라 조절되는데 총 중성자 조사량이  $10^{13} \sim 10^{14}$  n/cm<sup>2</sup> 범위에 있도록 결정한다. 조사 후 시료에서 떼어낸 필름은 NaOH 또는 KOH 수용액에서 에칭하며, 선명한 보론 분포 사진을 얻기 위해서는 보론 함량 및 중성자 조사량에 따라 에칭 조건들(온도, 농도, 시간)을 맞추어 주어야 한다. 그러나 여러 종류의 시료를 상호 비교하기 위해서는 중성자 조사 및 에칭 조건들을 동일하게 적용하여야 한다. 에칭한 필름은 증류수로 세척한 후 건조하여 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 그림 3-5은 하나로 노외조사시설의 내부 사진으로 가운데 홀이 중성자 조사공이다. 그림 3-6에는 중성자 조사 및 분석에 대한 개략적인 실험순서를 나열 하였다.



그림 3-5. 하나로 노외조사시설(ENF)

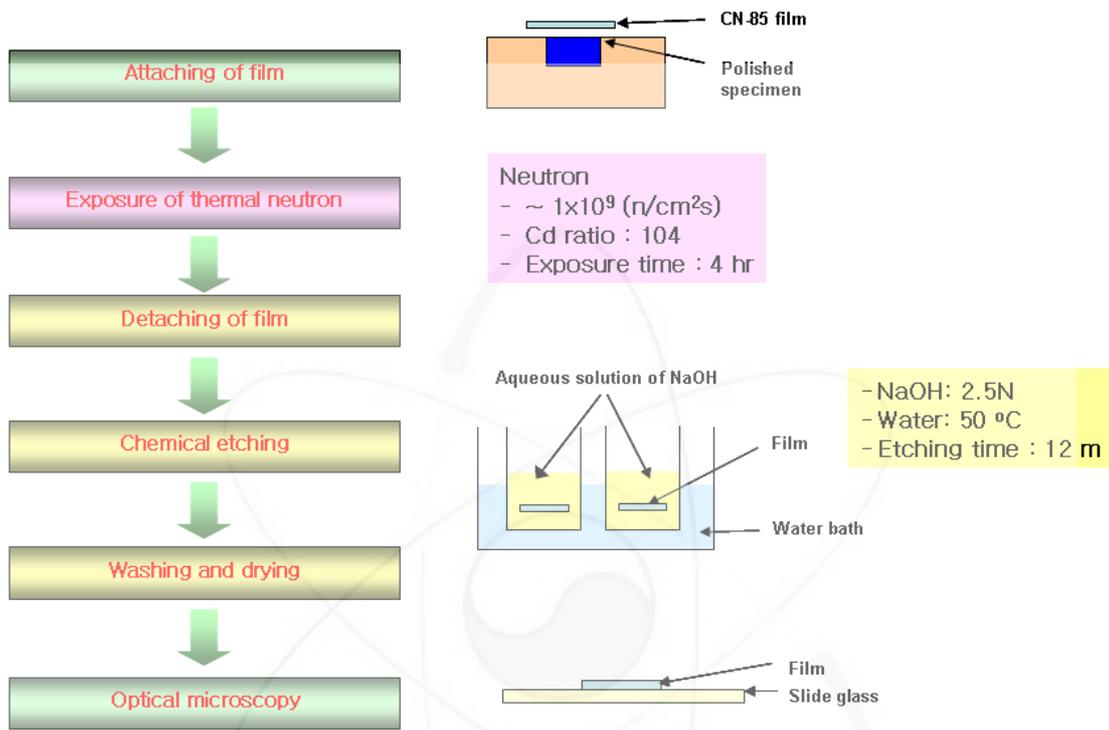
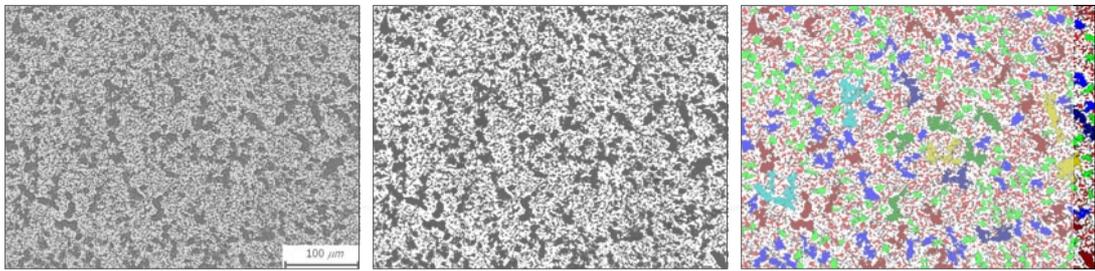


그림 3-6. PTA 실험 개략도

### 제 3 절 정량분석

보론양의 변화를 정량적으로 평가하기 위하여 상분석을 하였다. 현미경에서 관찰된 필름의 상을 상업용 이미지 분석 프로그램인 TOMORO Scope Eye3.0을 사용하여 관찰하였으며, 최소 Pixel의 크기를 4로 하였다. 이미지 분석은 면적크기로 분류한 후 면적에 따른 개수와 면적비로 나타내었다(그림 3-7). 그림 3-8에 이미지 처리 과정을 예로 보였다(시료 B100).



실제 사진(X200) → 이미지 변환 → 크기별 분류

그림 3-7. 상분석 프로그램을 이용한 보론 양의 정량적 표시

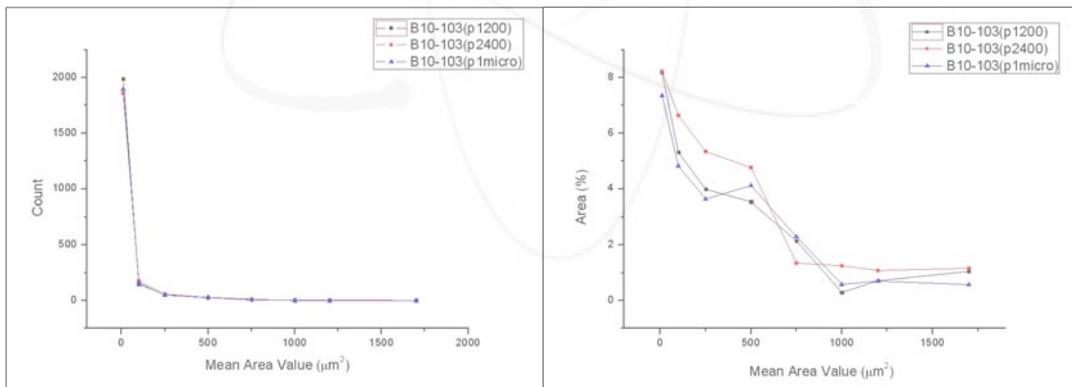


그림 3-8. 보론 입자크기에 따른 개수와 면적비

## 제 4 절 시료의 조성

모든 시료는 철 합금으로 철(Fe) 이외의 화학조성 및 열처리 온도는 아래의 표와 같다. B0와 B5는 각각 보론이 0, 5 ppm 첨가된 판재로써 두께는 약 1 mm 이다. B20, B50, B100은 지름은 약 10 mm인 선재로써 보론 첨가량은 각각 20, 50, 100 ppm 이다.

표 3-1. 시료의 화학조성 및 열처리 이력

	화학 조성					열처리온도 (°C)
	C(wt%)	B(ppm)	Si(wt%)	Mn(wt%)	Ti(wt%)	
B0	0.003	0	0.06	0.87	0.02	800
B5		5				
B20	0.5	20	2.1	0.8	0.03	1030
B50		50				
B100		100				

## 제 5 절 실험 조건

보론 첨가량에 따른 적절한 분석 조건을 확립하기 위하여, PTA 분석에 중요한 요인인 시료 표면 연마, 중성자 조사량, 에칭 시간 등을 변수로 실험 조건을 구성하였다. 각각의 조건은 표 3-2, 3-3과 같다.

시료는 모두 ENF 시설(하나로 30MW 출력)에서 조사되었으며, 55°C의 2.5N NaOH 수용액에서 에칭하였다.

표 3-2. 연마조건에 대한 실험

연마조건 \ 보론 첨가량	20 ppm	100 ppm
	#1200	○
#2400	○	○
1 $\mu$ m powder	×	○

표 3-3. 조사, 예칭시간에 대한 실험

조사시간 (hr) \ 보론 첨가량	5 ppm	20 ppm	50 ppm	100 ppm
	2	* 예칭시간 (min) 9, 11	9, 11	9, 11
4	7, 9, 11, 14	7, 9, 11, 14	7, 9, 11, 14	7, 9, 11, 14
6	7, 9, 11, 14	7, 9, 11, 14	7, 9, 11, 14	7, 9, 11, 14

## 제 4 장 측정 및 분석 결과

### 제 1 절 PTA 결과

그림 4-1은 B50 시료에서 가운데 부분의 PTA 결과에 대한 고배율 광학현미경 사진이다. 검출기 필름(CN-85)은 투명한 재질이며 사진에서 검은 색으로 나타나는 부분이 보론의 흔적이다. 사진에서 A 부분은 입계에 보론이 편석된 모습이며, B는 입내에 보론이 석출 또는 고용되어 있는 모습이다. C의 비교적 큰 점들은 입계에 보론이 다른 원소와 결합하여 석출물로 있는 모습이다. 엄밀히 말하면 PTA 결과로는 보론의 고용, 석출을 선별하는 것이 어렵다. 단지 보론 흔적의 크기로 판단하여 일정 크기 이상의 경우에는 석출물일 가능성이 높으므로 석출물로 분류한다. 또한 모든 고용되어 있는 보론의 이미지를 분명하게 관찰하는 것은 불가능하다. 미량의 고용 보론의 경우에는 PTA 실험 과정에서 필름에 만들어지는 여러 백그라운드 흔적들과 구별이 어려운 경우가 많기 때문이다. 따라서 선명한 PTA 분석 사진을 얻기 위해서는 조사시간과 에칭 조건이 중요한 변수이다. 고배율 사진에서 보듯이 검출기 필름에 나타난 보론의 흔적은 에칭 후 타원 모양의 점으로 나타난다. 각각의 점들이 선명하지 않을 경우에는 저조사 또는 저에칭 된 경우이며, 석출물인 경우를 제외하고 점들이 서로 뭉쳐있는 경우에는 과조사 또는 과에칭 된 경우이다.

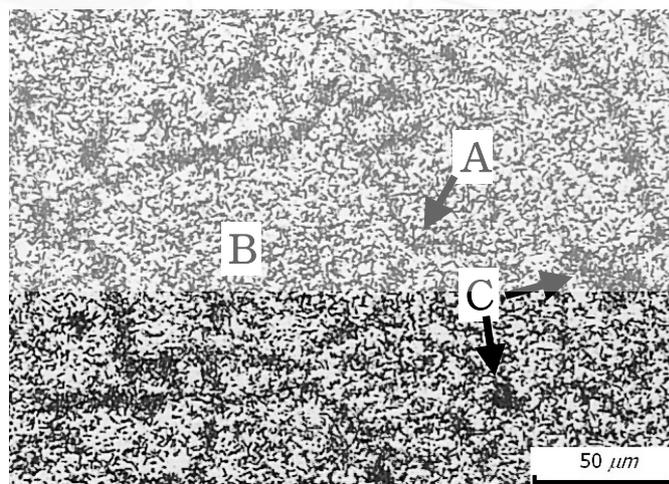


그림 4-1. B50 시료의 PTA 결과

## 제 2 절 시료 표면 연마

시료 표면 연마는 시료와 검출기 필름과의 밀착성을 높이기 위한 것으로써, 광학 현미경 관찰용 시편 제작에서와 같이 광택을 낼 필요는 없다. 그러나 시료 표면에 큰 스크래치가 남아 있을 경우 검출기 필름이 눌리면서 자국이 남고 에칭 후 지지분한 상을 만들기 때문에 적당한 표면 연마가 필요하다. 일단 시료를 자를 때 관찰하고자하는 면에 가능한 스크래치가 생기지 않도록 주의 하여야 한다. 초기에 생긴 큰 스크래치를 없애려면 #500 이하의 연마지부터 연마를 시작해야 함으로 번거롭기 때문이다.

실험에 사용한 시료들은 비교적 단면을 깔끔하게 절단한 후 래진으로 마운트하고, #800 연마지부터 시작했다. 시료는 20, 100 ppm의 보론이 첨가된 시료를 사용하였으며, 시료를 #1200, #2400, 1  $\mu\text{m}$ (알루미나 파우더) 각각의 단계에서 마무리한 후 동일한 조건의 중성자조사와 에칭을 거쳐 보론 분포를 관찰하였다. 관찰 사진은 그림 4-2와 같다.

20 ppm 시료의 경우 #1200 연마지로 마무리한 사진에서는 미세한 흠집들이 관찰되었으나, #2400으로 마무리한 사진은 비교적 깨끗하였다. 100 ppm 시료의 경우 보론 함량이 많아 사진이 전체적으로 어둡기 때문에 연마 정도에 따른 차이가 적게 나타났으나, 역시 #2400 이상에서 마무리한 사진이 깨끗하였다. #2400 과 1  $\mu\text{m}$ 의 경우에는 거의 차이가 없었다. 따라서, 시료에 큰 스크래치가 없다면 연마는 #2400에서 마무리하는 것으로 충분하다고 판단된다.

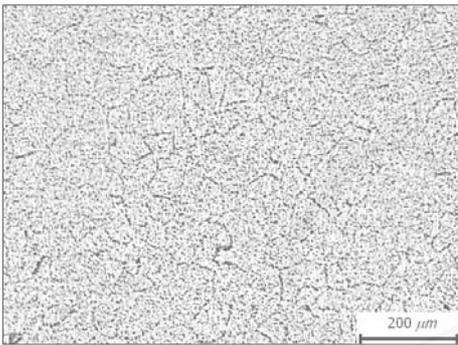
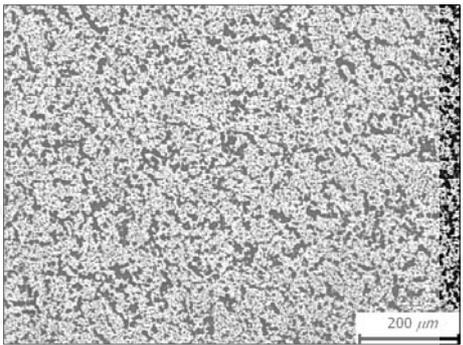
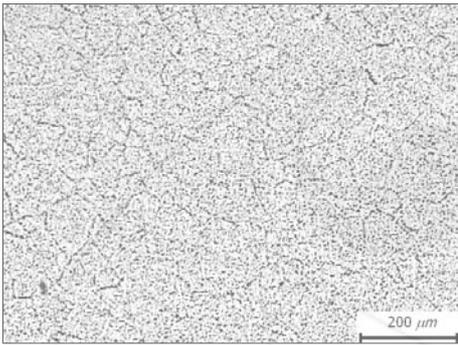
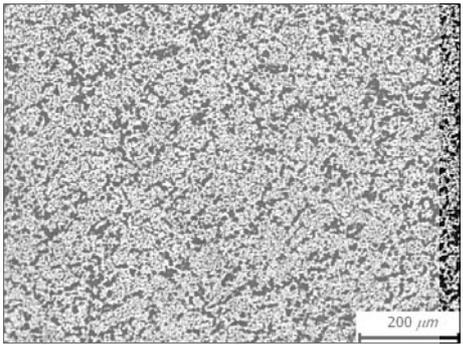
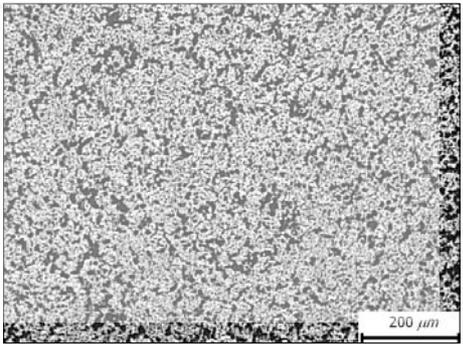
보론 첨가량 연마조건	20 ppm	100 ppm
#1200		
#2400		
1 μm powder		

그림 4-2. 보론 양이 20, 100 ppm의 연마에 따른 보론 분포  
(×100, 조사 시간 6hr, 에칭 9min)

### 제 3 절 중성자 조사량(시간)

보론 분포 분석을 위한 중성자 조사량은 관찰 대상에 따라  $10^{13} \sim 10^{14}$  n/cm<sup>2</sup> 범위에서 결정된다. 하나로 출력 30MW에서 ENF 조사공의 중성자속은 초당  $\sim 1 \times 10^9$  n/cm<sup>2</sup> 이며, 이것을 기준으로 할 때 중성자 조사시간은 약 2~20시간이 된다. 실험에 사용된 시료는 0, 5, 20, 50, 100 ppm의 보론이 첨가된 보론강이며, ENF 설정을 고려하여 중성자 조사시간을 2, 4, 6시간으로 하였다. 예칭은 9분하였다. 결과는 그림 4-3 ~ 4-5와 같다.

0 ppm 시료는 조사 시간에 따라 필름의 백그라운드(시료 표면의 스크래치 등에 의한 잔상)에 변화가 있는지 관찰하기 위하여 실시하였으며, 그림에서 보이는 것과 같이 조사 시간에 따른 차이는 없었다. 5 ppm 시료는 판재로써 필름의 가운데 부분이 보론강에 해당한다. 2시간 조사된 경우에는 가운데 큰 보론 석출물만 관찰되며, 4시간 조사된 경우에는 보론 흔적이 많아지기는 했으나 6시간 조사된 후에야 미세한 보론 분만 아니라 시편 경계의 보론까지 관찰되는 것을 볼 수 있다.

20 ppm 시료의 경우에는 4시간 이상 조사 하였을 때 입계의 보론 편석이 관찰되는 것을 볼 수 있다. 50 ppm 시료의 경우에는 4시간 조사하였을 때 입계 편석 및 입내 보론 등이 선명하게 관찰되고, 6시간 조사된 시편에서는 다소 검게 나타나는 것을 볼 수 있다. 100 ppm 시료의 경우에도 50 ppm 과 마찬가지로 4시간 조사하였을 때 입계 편석 및 입내 보론 등이 선명하게 관찰되고, 6시간 조사된 시편에서는 검게 나타났다.

따라서, 20 ppm 이하의 보론이 첨가된 시료의 경우에는 6시간 이상의 조사가 필요하며, 50 ppm 이상의 보론이 첨가된 시료의 경우에는 4시간 이상 조사하되 6시간을 넘지 않는 것이 좋다.

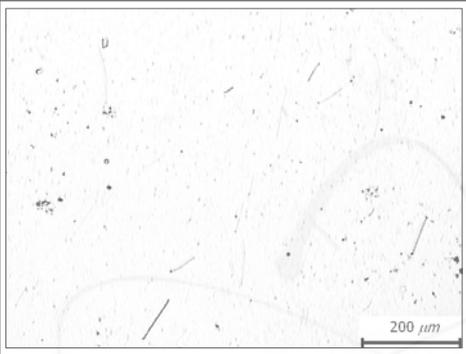
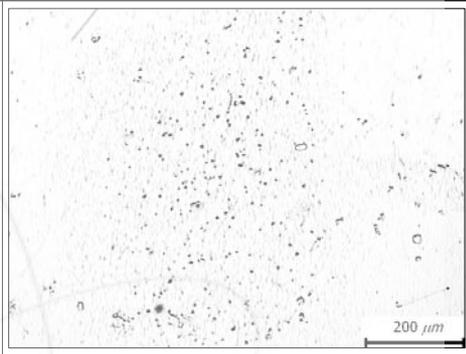
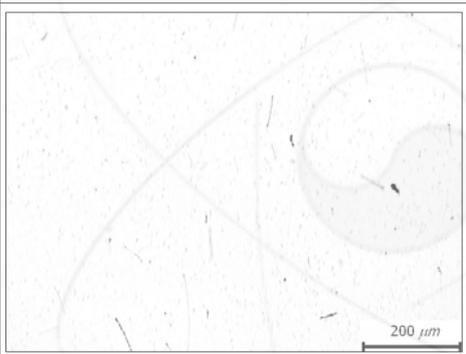
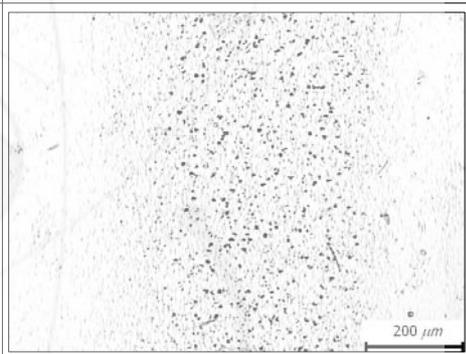
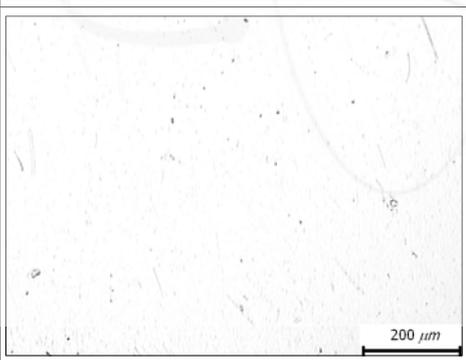
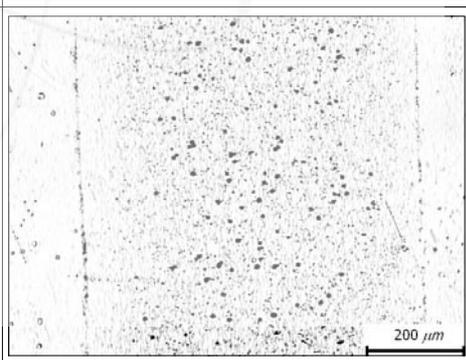
보론 첨가량  조사시간 (hr)	0 ppm	5 ppm
2		
4		
6		

그림 4-3. 보론 양이 0, 5 ppm인 시편의 조사 시간별 보론의 분포  
( $\times 100$ , 에칭 9min)

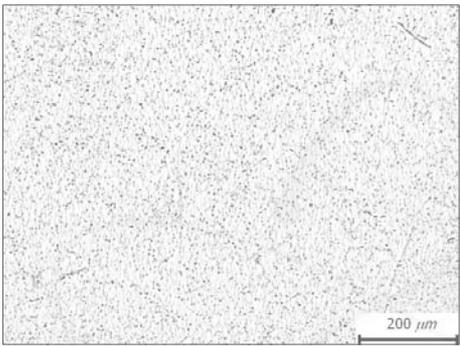
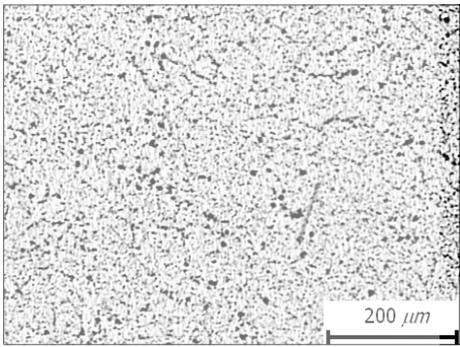
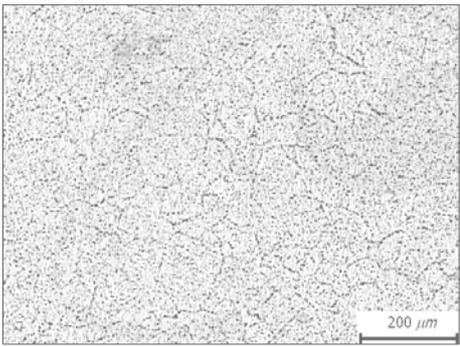
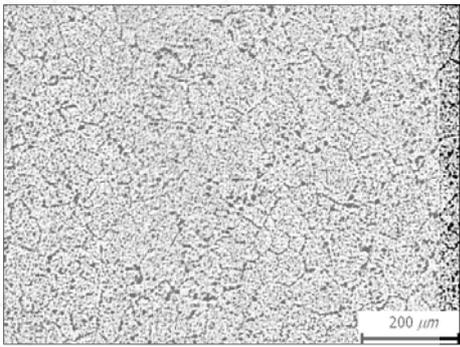
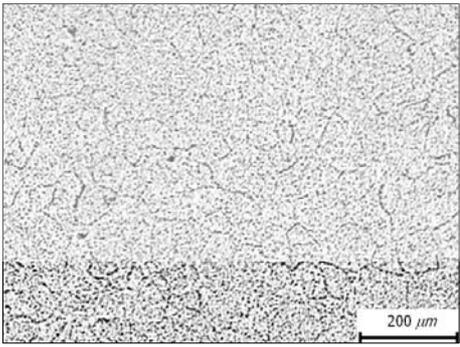
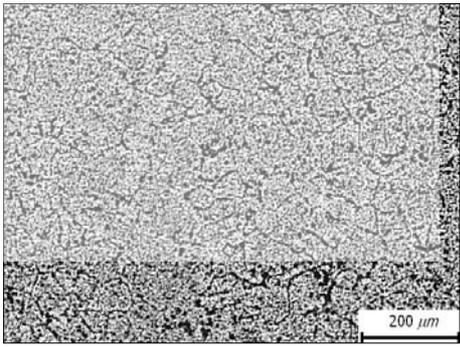
보론 첨가량		
	20 ppm	50 ppm
조사시간 (hr)		
2		
4		
6		

그림 4-4. 보론 양이 20, 50 ppm인 시편의 조사 시간별 보론의 분포  
( $\times 100$ , 에칭 9min)

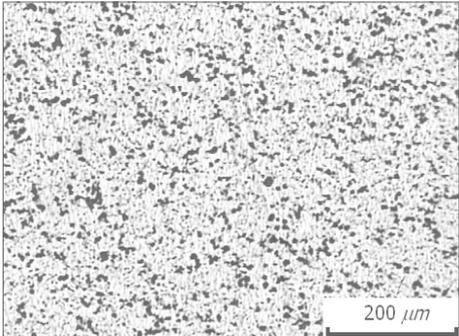
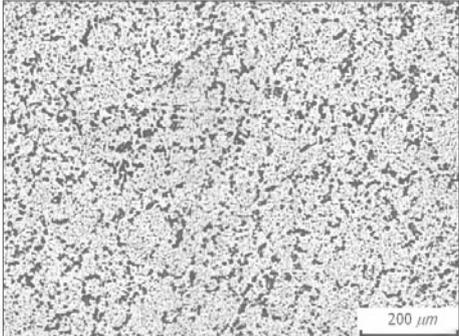
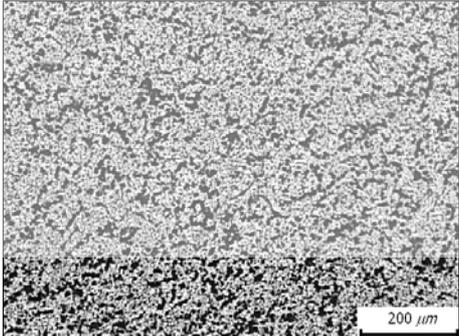
보론 첨가량  조사시간 (hr)	100 ppm
2	 <p>Micrograph showing boron distribution at 2 hours. The image displays a granular structure with a scale bar of 200 μm.</p>
4	 <p>Micrograph showing boron distribution at 4 hours. The image displays a granular structure with a scale bar of 200 μm.</p>
6	 <p>Micrograph showing boron distribution at 6 hours. The image displays a granular structure with a scale bar of 200 μm.</p>

그림 4-5. 보론 양이 100 ppm인 시편의 조사 시간별 보론의 분포  
(×100, 에칭 9min)

## 제 4 절 에칭 시간

중성자 조사량에 따른 에칭 조건 또한 깨끗한 사진을 얻는데 중요한 요인이다. 간혹 중성자 조사량이 적당하지 않은 경우에 에칭 조건을 조절함으로써 비교적 좋은 결과를 얻을 수 있다. 반면에 중성자 조사량에 맞는 적절한 조건의 에칭을 하지 못하면 정확하지 못한 결과를 얻게 된다. 즉 저에칭된 경우에는 미세한 보론 흔적을 얻을 수 없고, 과에칭된 경우에는 보론 크기가 실제 보다 크게 확대될 뿐만 아니라 떨어져 있는 보론 석출물이 서로 붙어있는 것과 같은 결과를 얻게 된다. 에칭 정도를 판단하는 편리한 방법은, 현미경의 배율을 고배율로 확대하여 에칭핀의 테두리를 관찰하는 것이다. 과에칭의 경우는 탄 것과 같이 보인다. 또한 필름에서 시료가 없는 부분의 이미지(백그라운드)를 관찰하여 비교하는 것도 좋은 방법이다.

에칭은 2.5N의 NaOH 수용액을 사용하였으며, 온도는 55°C로 고정하였다. 온도가 이보다 낮아지면 같은 결과를 얻는데 더 긴 시간이 걸리며, 온도가 높아지면 짧아진다. 55°C는 여러 시료를 한꺼번에 처리할 때 에칭시간을 분단위로 조절하기에 편리한 온도를 선택한 것이다. 개인의 숙련도에 따라 이보다 느리거나 빠른 반응을 원한다면 온도를 조절하면 된다. 반면 농도는 2~3N로 조절가능한데 2N 보다 낮은 경우에는 에칭이 잘 일어나지 않고, 3N 이상의 경우에는 반응이 너무 빨라 조절하기가 어려우며 세척도 여러번 해주어야 한다.

보론 첨가량에 따라, 조사 시간별 에칭시간에 따른 결과는 다음 그림들과 같다. 5 ppm 시료의 경우 2시간 조사에서는 11분 이상의 에칭이 필요하지만, 중성자 조사량이 적어 에칭 시간만으로는 충분한 결과를 얻기 어렵다. 4시간 조사에서는 11분 에칭이 적당하며 14분 에칭은 과에칭된 것을 볼 수 있다. 6시간 조사에서는 9분 에칭이 적당하다. 20 ppm 시료도 2시간 조사된 경우에는 11분 이상의 에칭이 필요하나 보론 이미지를 모두 보여주지는 못하고 있다. 4시간과 6시간 조사된 경우에는 9분 정도가 적당하다. 50 ppm과 100 ppm의 시료의 경우에는 2시간 조사에서는 11분이 적당하며 비교적 괜찮은 결과를 얻을 수 있다. 4시간 조사에서는 9분이 적당하고, 6시간 조사에서는 7분이 적당하다. 정리한 결과는 결론 부분의 표 4-1과 같다.

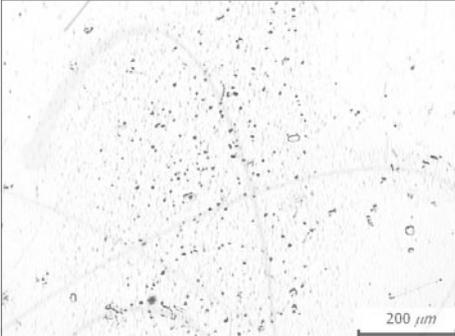
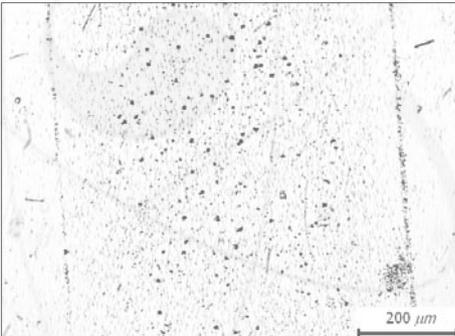
조사시간 (hr)	2
에칭시간 (min)	
9	
11	

그림 4-6. 보론 양이 5 ppm인 시편의 2시간 조사, 에칭시간별 보론의 분포(×100)

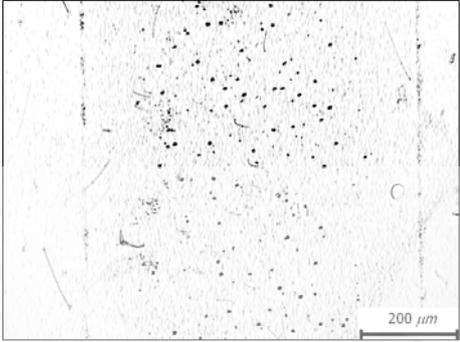
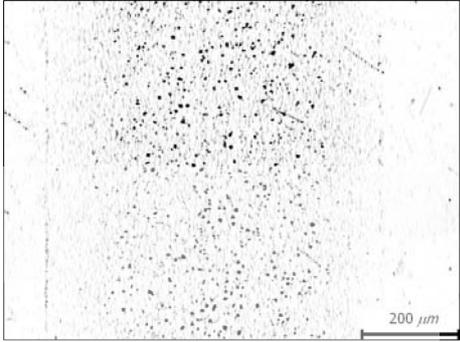
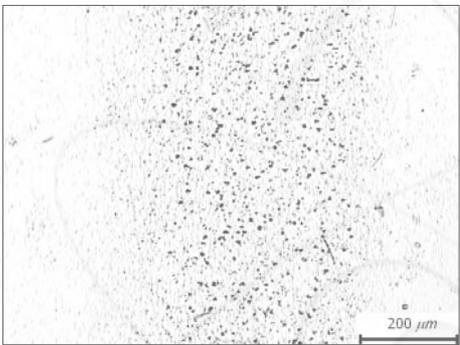
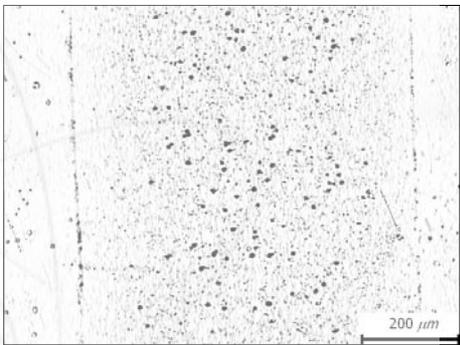
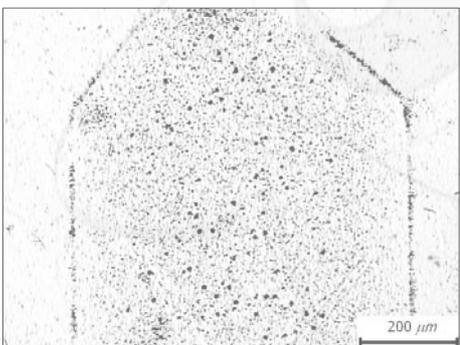
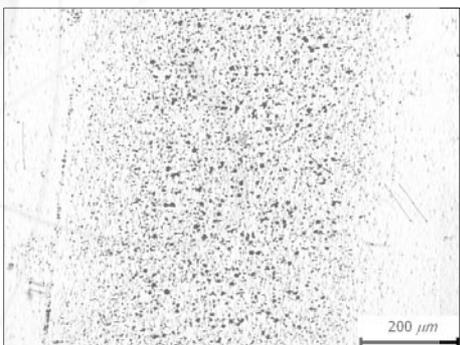
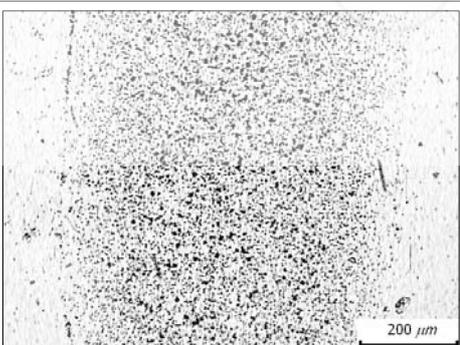
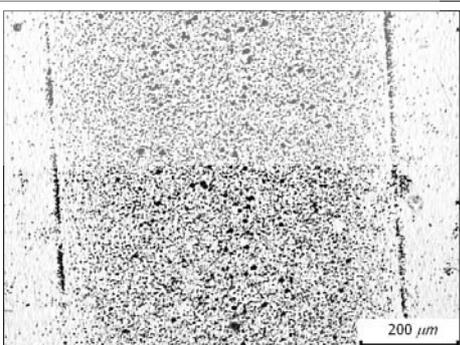
조사시간 (hr)	4	6
에칭시간 (min)		
7		
9		
11		
14		

그림 4-7. 보론 양이 5 ppm인 시편의 4, 6시간 조사, 에칭시간별 보론의 분포(×100)

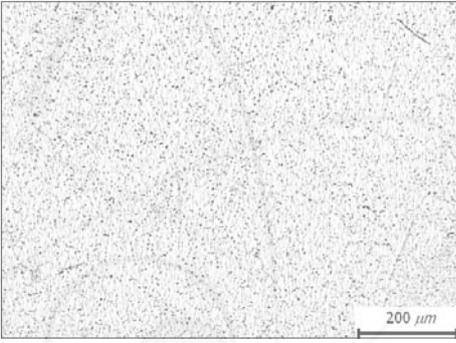
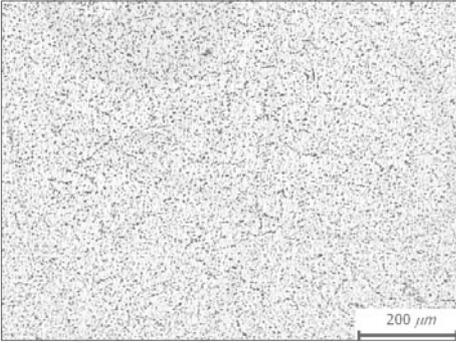
조사시간 (hr)	2
에칭시간 (min)	
9	
11	

그림 4-8. 보론 양이 20 ppm인 시편의 2시간 조사, 에칭시간별 보론의 분포(×100)

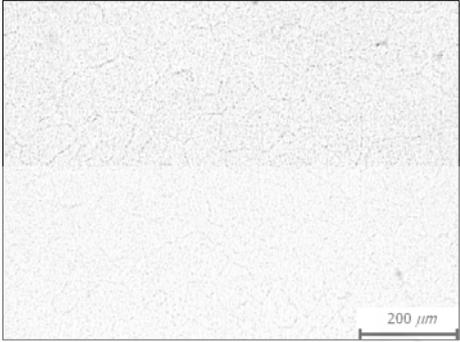
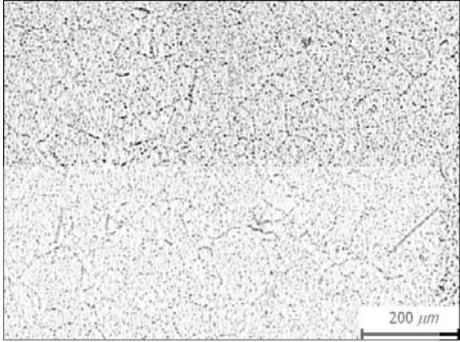
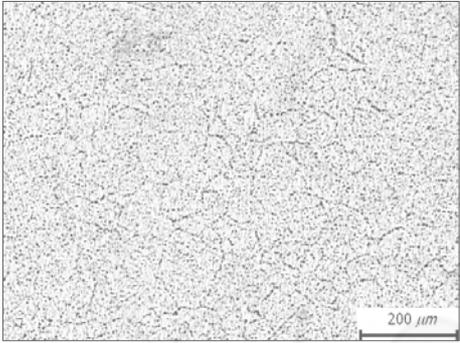
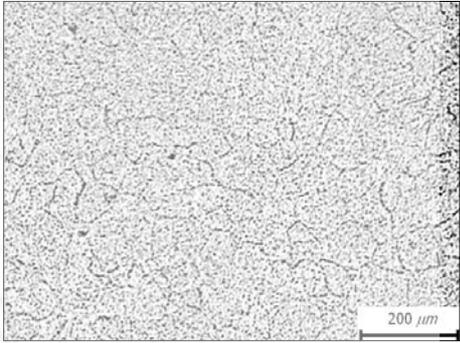
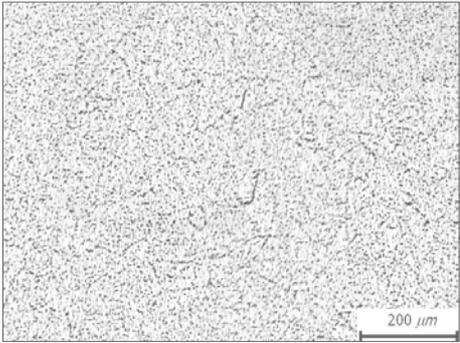
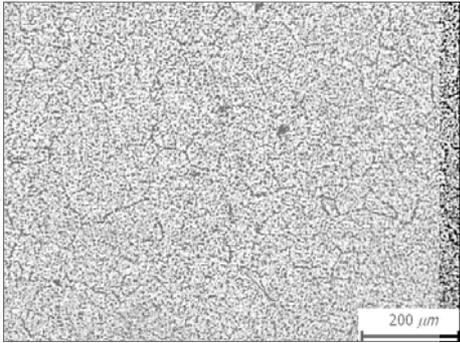
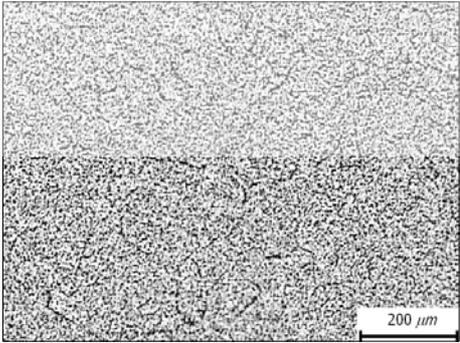
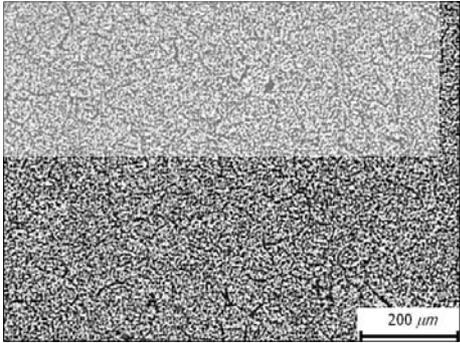
조사시간 (hr) 에칭시간 (min)	4	6
7		
9		
11		
14		

그림 4-9. 보론 양이 20 ppm인 시편의 4, 6시간 조사, 에칭시간별 보론의 분포(×100)

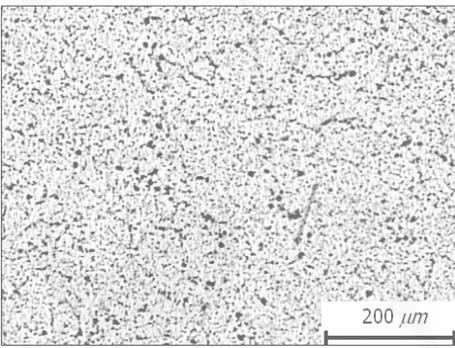
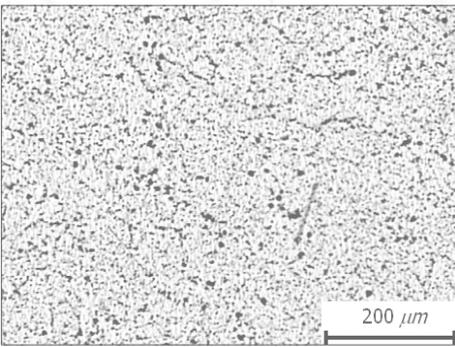
조사시간 (hr)	에칭시간 (min)	2
9		
11		

그림 4-10. 보론 양이 50 ppm인 시편의 2시간 조사, 에칭시간별 보론의 분포(×100)

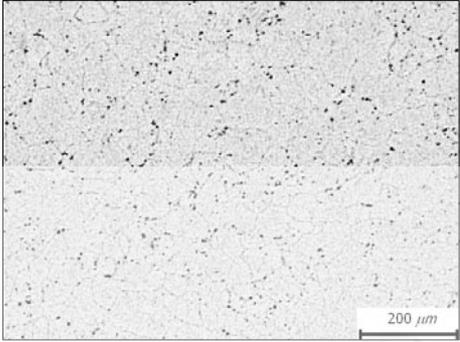
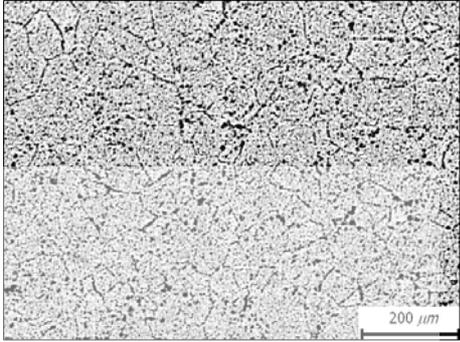
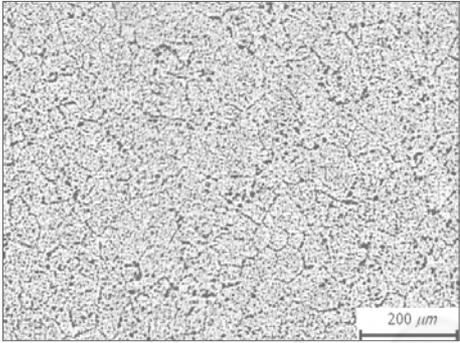
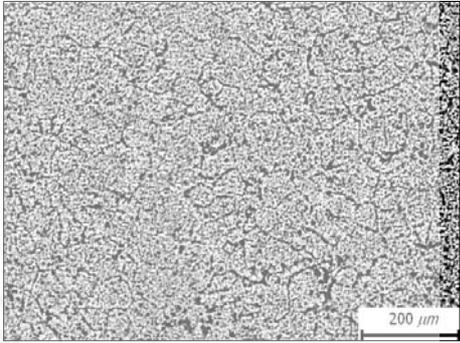
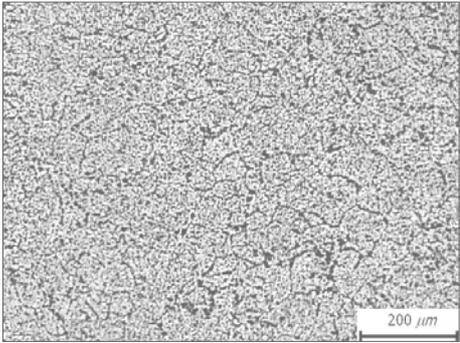
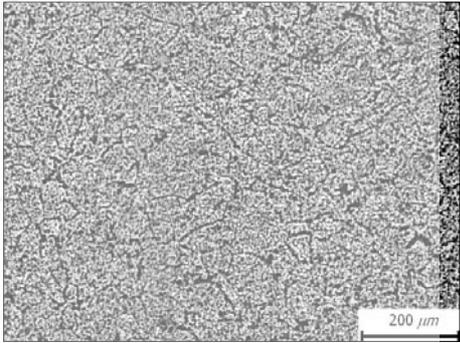
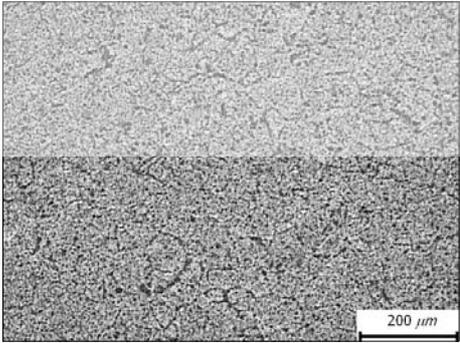
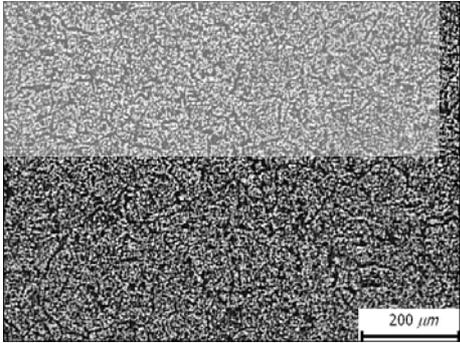
조사시간 (hr) 에칭시간 (min)	4	6
7		
9		
11		
14		

그림 4-11. 보론 양이 50 ppm인 시편의 4, 6시간 조사, 에칭시간별 보론의 분포( $\times 100$ )

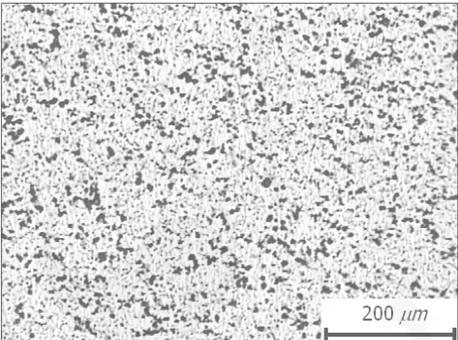
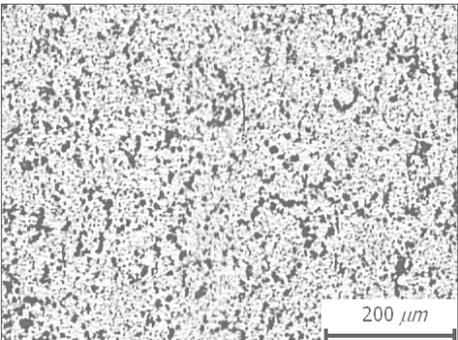
조사시간 (hr) 에칭시간 (min)	2
9	
11	

그림 4-12. 보론 양이 100 ppm인 시편의 2시간조사, 에칭시간별 보론의 분포(×100)

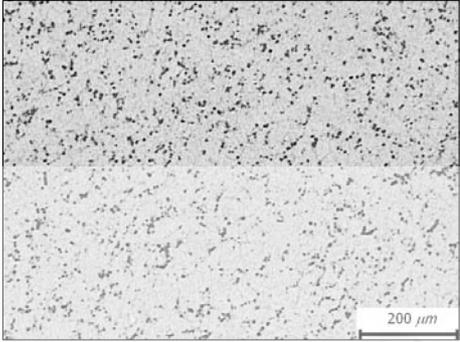
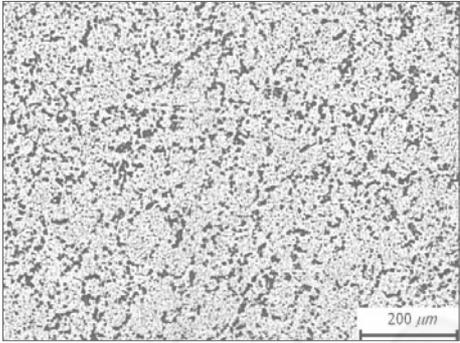
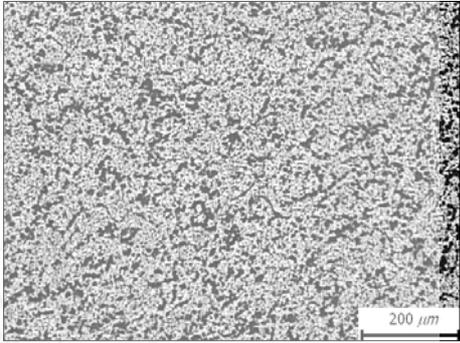
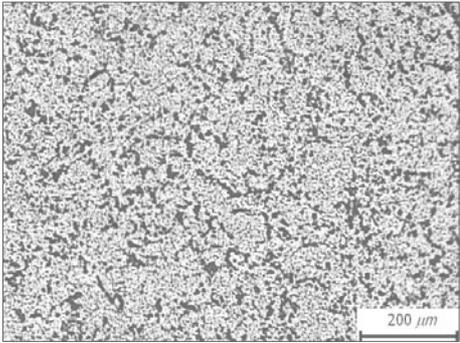
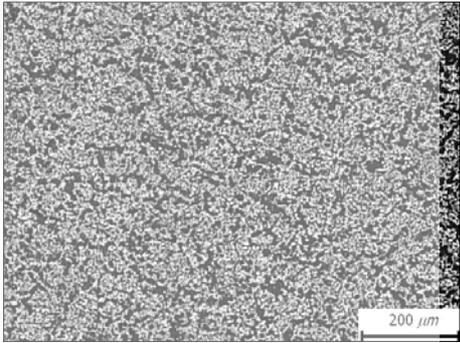
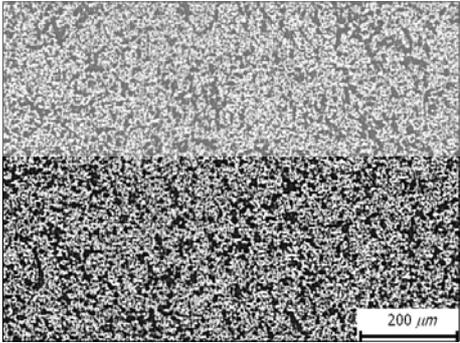
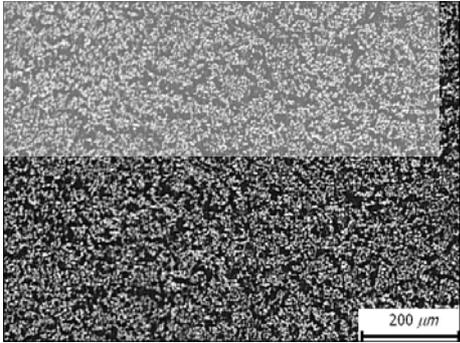
조사시간 (hr) 에칭시간 (min)	4	6
	7	
9		
11		
14		

그림 4-13. 보론 양이 100 ppm인 시편의 4, 6시간 조사, 에칭시간별 보론의 분포(×100)

## 제 5 절 결 론

중성자를 이용한 보론 분포 분석법(PTA: Particle Tracking Auto-radiography)의 이론 및 실험 방법을 소개하고, 보론강의 보론 분포를 분석하는데 있어서 시편의 연마 정도, 중성자 조사량, 검출기 필름의 에칭 조건이 미치는 영향을 분석하였다. 보론 첨가량에 따른 적정한 조건은 아래와 같다.

### (1) 시편 연마

시편은 표면에 스크레치가 없도록 준비하고 연마지 #2400 이상에서 마무리한다.

### (2) 중성자 조사량

- 하나로 출력 30MW에서 ENF 조사공의 중성자속은 초당  $\sim 1 \times 10^9$  n/cm<sup>2</sup> 이다. 이것을 기준으로 할 때, 보론 첨가량에 따른 보론강의 중성자 조사시간과 그에 따른 에칭 시간은 표 4-1과 같다.
- 보론 첨가량이 20 ppm 이하일때는 6시간 이상 조사한다.
- 보론 첨가량이 100 ppm 이상일때는 4시간 이하로 조사한다.

### (3) 에칭 조건

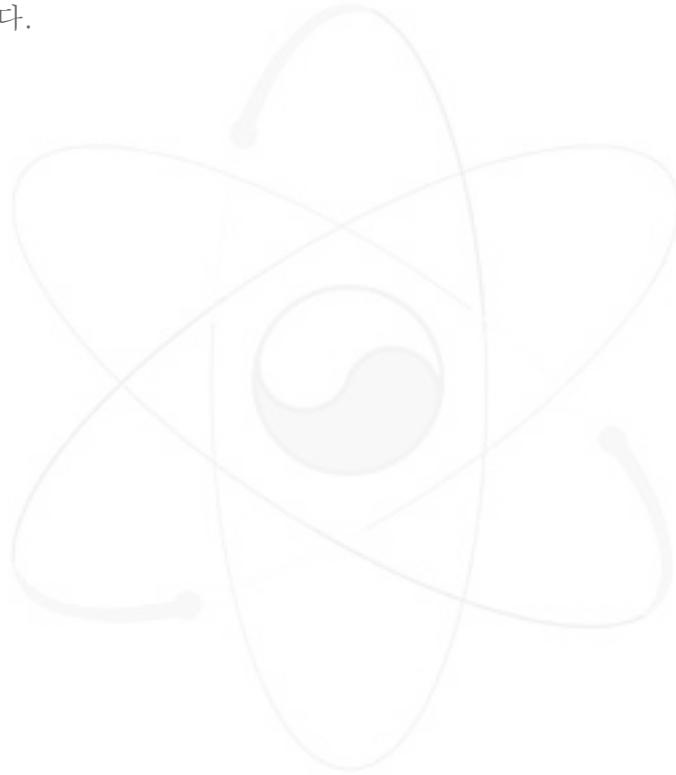
- 에칭용액은 NaOH 수용액이며, 농도와 온도는 2.5N, 55°C이다.
- 중성자 조사시간에 따른 적정 에칭시간은 표 4-1과 같다.

표 4-1. 보론양에 대한 조사시간과 에칭시간

조사시간(hr) \ 보론양(ppm)	2	4	6
5	11분	11분	9분
20	11분	9분	9분
50	11분	9분	7분
100	9분	9분	7분

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

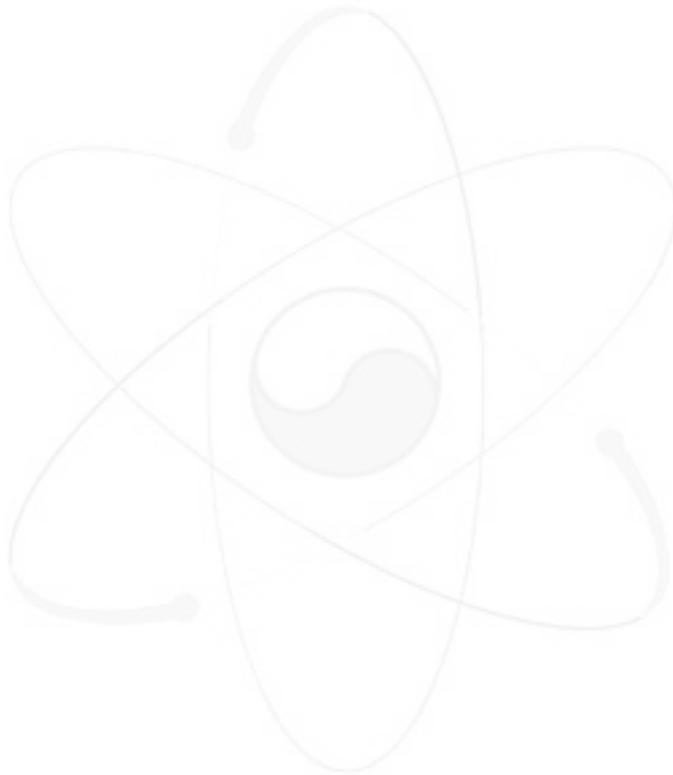
중성자를 이용한 PTA법은 보론의 존재확인 뿐만 아니라 미세 조직상의 보론 분포를 용이하게 관찰할 수 있으므로, 보론의 거동 규명에 효과적인 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 동일한 방법으로 보론 외의 가벼운 원소들(예, N, O, Li 등)에 대한 분석도 가능하다. 이들 원소들 역시 소재의 특성에 많은 영향을 끼치며, 한편 몇몇 원소는 보론의 경우와 달리 거의 모든 소재 내에 존재하게 되는 원소들로서 이들의 분포를 보론의 경우처럼 PTA법으로 확인 할 수 있게 된다면 재료관련 연구에 획기적인 도구로 자리 잡을 수 있을 것으로 기대한다.



## 제 6 장 참고문헌

1. M. Kurban, U. Erb and K. T. Aust, *Scripta Materialia*, 54,1053 (2006).
2. D. Isheim, R. P. Kolli, M. E. Fine and D. N. Seidman, *Scripta Materialia*, 55, 35 (2006).
3. R. L. Fleischer, P. B. Price and R. M. Walker, *Science*, 149, 383 (1965).
4. J. D. H. Hughes and G. T. Rogers, *J. Inst. Met.* 95, 229 (1967).
5. M. Ueno and T. Inoue, *Trans. ISIJ*, 13, 210 (1973).
6. 渡辺征一, 大谷泰夫, 邦武立郎, *鐵と鋼*, 62, 1842 (1976).
7. 今中 誠, 寺嶋久榮, 志賀千晃, 上田修三, 田中智夫, *鐵と鋼*, 74, 167 (1988).
8. C. Bing, C. H. Yang and H. Xinlai, *J. Mater. Sci.* 36, 485 (2001).
9. M. Jahazi, J. J. Jonas, *Mater. Sci. Eng. A335*, 49 (2002).
10. X. L. He, Y. Y. Chu and J. J. Jonas, *Acta metall.* vol. 37, No. 1, 147 (1989).
11. X. L. He, Y. Y. Chu and J. J. Jonas, *Acta metall.* vol. 37, No. 11, 2905 (1989).
12. I. V. Radin and G. G. Ryabova, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 20, 297 (1992).
13. V. M. Arzhakova, E. M. Bogolepova, V. A. Davydov, V. K. Korontsevich, V. I. Kondar,
- S. I. Morozov and G. G. Ryabova, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 20, 255 (1992).
14. E. M. Grinberg, E. S. Miroshnik and G. G. Laricheva, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 21, 369 (1993).
15. Z. En, J. S. Brenizer, B. Hosticka, J.Gao and D.A.Becker, *J. Radioanalycal and Nuclear Chemistry*, 234, 59 (1998).
16. 최윤석, 정원섭, 박익민, 권광우, 지용권, 유인석, *대한기계학회*, 1권, 1호, 740 (1996)
17. H. J. Kim, J. H. Ho, J. S. Jang, Z. En, N.Jurneav and M. M. Usmanova, *J. Radioanalycal and Nuclear Chemistry*, 216, 117 (1997).
18. 우기도, 박영구, 김석원, 진영철, 류재화, 나종필, *한국열처리공학회지*, 11권, 2호, 140 (1998).
19. 장진성, *오토라디오그래피에 의한 철계 합금내 B원자의 거동 연구*, 한국원자력연구소, 대전, 한국 (2001).

20. S. H. Byun, G. M. Sun and H.D. Choi, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B213, 535 (2004).
21. D. J. Mun, Master thesis, p.44-48, Pohang University, Pohang (2007)



서 지 정 보 양 식

<b>수행기관보고서번호</b>	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드		
KAERI/TR-3719/2009					
<b>제목 / 부제</b>	중성자 PTA(Particle Tracking Auto-radiography)를 이용한 보론 첨가강의 보론 분포 분석법				
<b>연구책임자 및 부서명 (AR,TR 등의 경우 주저자)</b>	신은주 / 중성자과학연구부				
<b>연구자 및 부서명</b>	박혜민, 문동준, 성백석, 홍광표 / 중성자과학연구부				
<b>출판지</b>	대전	<b>발행기관</b>	한국원자력연구원	<b>발행년</b>	2009
<b>페이지</b>	38 p.	<b>도표</b>	있음( o ), 없음( )	<b>크기</b>	27 Cm.
<b>참고사항</b>					
<b>공개여부</b>	공개( o ), 비공개( )		<b>보고서종류</b>	기술보고서	
<b>비밀여부</b>	대외비( ), _ 급비밀				
<b>연구위탁기관</b>			<b>계약번호</b>		
<b>초록 (15-20줄내외)</b>	<p>보론은 소량 첨가로도 강의 물성 개선이 가능하여 생산 공정의 비용절감 또는 신강종 개발에 있어 많은 관심을 받고 있다. 그러나 보론은 기지내에서 고용, 입계 편석 또는 다양한 조성과 크기의 석출물 형태로 존재하고, 존재 형태에 따라 강의 물성에 미치는 영향이 크게 다르므로 보론 제어를 위해서는 보론의 분포 분석이 필수적이다. 중성자 PTA법은 보론 첨가강에서 보론 또는 보론 화합물의 분포를 분석하는 방법으로써, 다른 분석법에 시료 준비 과정이 간편하고 넓은 시료 면적(<math>\sim\text{mm}^2</math>)에 대한 분석이 가능하다는 장점으로 널리 이용되고 있다. 중성자를 이용한 보론 검출은 보론이 중성자와 반응하여 방출하는 알파 입자(He 원자핵)와 리튬 이온을 고체 핵비적검출기에 반응시켜 보론의 위치를 추적하는 방법이다. 한국원자력연구소의 하나로에서는 그동안 스테인레스강, 저/고탄소강 등의 보론 분포를 분석하여 왔다. 본 보고서에서는 PTA 이론과 실험 및 분석 방법을 상세히 설명하고, 보론 첨가량이 다른 철강 시료들에 대해서 시편 연마 정도, 중성자 조사량, 예칭 시간 등의 변화 따른 분석 결과를 기술함으로써 보론 첨가량에 따른 적정한 보론 분포 분석 조건을 제시하였다.</p>				
<b>주제명키워드 (10단어내외)</b>	중성자, PTA, 중성자 오토래디오그래피, 보론 분포, 보론 첨가강				

**BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET**

Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.		INIS Subject Code	
KAERI/TR-3719/2009							
Title / Subtitle		The analysis method of the boron distribution for boron added steels by neutron PTA(Particle Tracking Auto-radiography)					
Project Manager and Department (or Main Author)		Shin Eun Joo / Neutron Science Division					
Researcher and Department		Park Hye Min, Moon Dong Jun, Seong Baek Seok, Hong Gwang Pyo					
Publication Place	Dejeon	Publisher	KAERI		Publication Date	2009	
Page	38 p.	Ill. & Tab.	Yes( o ), No ( )		Size	27 Cm.	
Note							
Open	Open( o ), Closed( )			Report Type	Technical Report		
Classified	Restricted( ), ___Class Document						
Sponsoring Org.				Contract No.			
Abstract (15-20 Lines)		<p>The particle tracking autoradiography(PTA) is a very useful method to investigate the boron distribution through the large sample area. The PTA method for boron uses the phenomenon that boron irradiated by neutron emits Li-ion and alpha particle; boron distribution can be obtained by observing the traces of the emitted particles. At HANARO in KAERI, a study for observing the boron distribution has been performed for several years. Recently, the experimental techniques were improved to provide reliable images for samples of various composition. In this report, the PTA method and experimental techniques were described in detail and the experimental results of the sample polishing, the amount of neutron irradiation and the etching time were reported. As a result, the optimum conditions for the analysis of boron distribution with respect to the amount of added boron were appeared.</p>					
Subject Keywords (About 10 words)		<p>Neutron, Neutron PTA, Neutron Auto-radiography, Boron distribution, Boron added steel</p>					