

KAERI/RR-3262/2010

원전 핵연료크러드 현장분석 기술개발

Development of On-site Analysis Technology of  
Nuclear Fuel CRUD

*KAERI*

한국원자력연구원

## 제 출 문

한국원자력연구원장 귀하

본 보고서를 2011년도 “원전 핵연료크러드 현장분석 기술개발에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2011. 5

과제책임자 : 연 제 원

참 여 자 : 송 규 석

정 의 창

박 경 균

한 선 호

최 계 천

김 종 윤

정 경 민

정 상 혁

정 유 진

윤 명 희



KAERI

## 요 약 문

경수로 원전이 장주기 운전을 도입한 이후부터, 핵연료크러드의 증가에 기인하는 안전과 효율성에 대한 우려가 발생하기 시작하였다. 연료표면에 부식생성물의 침적으로 발생하는 핵연료크러드는 축방향출력불균형 (AOA)과 작업공간의 선량률을 증가시키는 원인으로 알려져 있다. 현재 이러한 핵연료크러드의 생성을 줄이려는 기술개발이 수행되고 있다. 크러드의 화학조성은 크러드의 원인물질과 크러드의 영향에 대한 정보를 제공하기 때문에, 크러드의 화학분석은 원자로 냉각재화학의 최적화와 관련된 중요한 주제 중 하나이다. 그러나 전통적인 방법으로 사용후핵연료로부터 방사성 크러드를 채취하여 크러드의 성분을 분석하는 작업에는 많은 비용이 소요된다.

레이저 빔을 시료에 조사하여 발생하는 플라즈마 방출 스펙트럼을 분석에 이용하는 LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) 방법은 시료의 전처리 과정 없이 물질을 분석할 수 있는 좋은 방법이다. 일반적으로 레이저 빔에 의해서 유도되는 플라즈마는 물질의 조직 및 성분에 따라 그 강도가 변화하는 매트릭스 효과를 보이므로 LIBS 기술을 크러드 성분분석에 적용시키기 위해서는 크러드를 구성하고 있는 다양한 성분에 대하여 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 확보가 선행되어야 한다.

본 연구에서는 크러드에 대한 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 확보를 위하여 다양한 조성의 금속산화물을 이용하여 모사크러드를 제조하였고, 제조한 모사크러드의 결정구조 및 화학결합 특성을 X-선 회절 분석기 (XRD)와 적외선분광분석기 (FT-IR)로 조사하였다. 그리고 다양한 조성의 Ni, Fe, Cr, B 등 원소에 대한 발광 스펙트럼을 확보하여 크러드 성분을 분석할 수 있는 스펙트럼 자료도 구축하였다. 이와 함께 측정시스템의 이동성을 확보하기 위하여 레이저 빔 광섬유 전송기술도 함께 개발하였다.

## SUMMARY

The safety and efficiency concerns have arisen due to an increase of CRUD (Chalk River Unidentified Deposits) on the fuel surface, since the long-term fuel cycle were introduced in PWRs (Pressurized Water Reactors). This fuel CRUD has been reported to create a well-known AOA (axial offset anomaly) phenomena and an increase in the dose rate of the working area. At present, many approaches and researches have been carried out to mitigate a fuel CRUD formation. As the chemical composition of CRUD gives us the information on the source and the impact of CRUD, the chemical analysis of a fuel CRUD is one of the important subjects in relation to the determination of the optimal reactor coolant chemistry. However, it takes lots of time and cost to chemically analyze fuel CRUD by using the conventional method, including the collection of radioactive CRUD from the spent fuel rods.

The LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) is one of the best methods to analyze the elemental composition of metal oxide samples without the pre-treatment process such as the dissolution of samples. In general, as the intensities of emission spectra caused by laser beams depends mainly on the structure and composition of target materials so called the matrix effect, the emission spectrum database on various metallic oxides should be prepared in order to apply the LIBS technique for the analysis of CRUD.

In the present study, we prepared various metal mixed oxides to obtain LIBS spectrum database for the analysis of CRUD. The metal oxides were synthesized by a hydrolysis of nickel nitrate and iron nitrate mixed solutions and heat treated under a high temperature steam condition. Their composition, structure and chemical bonding were identified by using ICP-AES (Inductive Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) spectra, XRD (X-Ray Diffraction) patterns and FT-IR (Fourier Transform-Infrared Spectroscopy) spectra, respectively. After this, the emission spectrum database of the metals including Ni, Fe, Cr, B in the oxides were established in order to analyze the CRUD. In addition, we established a laser beam transport technique by using an optical fiber to improve the mobility of the analysis system.

# CONTENTS

Chapter 1. Introduction .....	1
Chapter 2. The present R&D state .....	3
Section 2-1. State of domestic technology .....	3
Section 2-2. State of international technology .....	4
Chapter 3. R&D contents and result .....	6
Section 3-1. Preparation and chemical characteristics of simulated crud .....	6
1. Preparation of simulated crud .....	6
A. Simulation of reaction condition for crud formation .....	6
B. Preparation of Fe-Ni mixed oxides .....	8
C. Preparation of Ni-Cr-Fe mixed oxides .....	10
D. Preparation of Ni-B-Fe mixed oxides .....	12
E. Preparation of Ni-Zn-Fe mixed oxides .....	14
F. Preparation of Ni-Si-Fe mixed oxides .....	16
G. Preparation of B-Fe mixed oxides .....	18
2. Chemical characteristics of simulated crud .....	20
A. Chemical characteristics of Fe-Ni mixed oxides .....	20
(1) Thermal behaviour of Fe-Ni mixed oxides .....	20
(2) Characteristics of crystal structure and chemical bonding .....	22
B. Chemical characteristics of Ni-Cr-Fe mixed oxides .....	27
(1) Thermal behaviour of Ni-Cr-Fe mixed oxides .....	27
(2) Characteristics of crystal structure and chemical bonding .....	27
C. Chemical characteristics of Ni-B-Fe mixed oxides .....	32
(1) Thermal behaviour of Ni-B-Fe mixed oxides .....	32
(2) Characteristics of crystal structure and chemical bonding .....	32
Section 3-2. Deposition of crud in high temperature and high pressure loop system .....	37
1. Design of high temperature and high pressure loop system .....	37

2. Deposition of crud by using high temperature and high pressure loop system	40
A. Crud deposition under Fe-Ni solution condition	40
B. Deposition characteristic of Fe-Ni oxide deposits	40
(1) Deposition behaviour of Fe-Ni oxide deposits	40
(2) Elemental composition and crystal structure of deposits	40
C. Crud deposition under Fe-Ni-Zn-Cr-Si solution condition	42
D. Characteristic of deposition composed of Fe, Ni, Zn, Cr, Si	42
(1) Deposition behaviour of Fe-Ni-Zn-Cr-Si oxide deposits	42
(2) Elemental composition and IR absorption of deposit	42
Section 3-3. Establishment of LIBS system and a remote transmission system of laser beam	44
1. Establishment of LIBS system for crud analysis	44
2. Performance test of LIBS system	46
3. Establishment of a remote transmission of laser beam system with optical fiber	49
4. Feasibility test a remote transmission system of laser beam system with optical fiber	51
Section 3-4. Establishment of LIBS spectrum data for analyzing crud and impure materials found in nuclear power plants	52
1. LIBS spectrum data of Fe-Ni mixed oxide	52
2. LIBS spectrum data of Ni-Cr-Fe mixed oxide	55
3. LIBS spectrum data of Ni-Zn-Fe mixed oxide	58
4. LIBS spectrum data of Ni-Si-Fe mixed oxide	61
5. LIBS spectrum data of B-Fe mixed oxide	64
Chapter 4. Achievement and its contribution to the related fields	67
Chapter 5. Technology developments and its application plans	68
References	69

# 목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 국내·외 기술 개발 현황	3
제 1 절 국내 기술 현황	3
제 2 절 국외 기술 현황	4
제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과	6
제 1 절 모사크러드 제조 및 화학 특성	6
1. 모사크러드 제조	6
가. 크러드의 생성 환경 모사	6
나. 철-니켈 혼합산화물 제조	8
다. 니켈-크롬-철 혼합산화물 제조	10
라. 니켈-붕소-철 혼합산화물 제조	12
마. 니켈-아연-철 혼합산화물 제조	14
바. 니켈-실리카-철 혼합산화물 제조	16
사. 붕소-철 혼합산화물 제조	18
2. 모사크러드 화학 특성	20
가. 철-니켈 혼합산화물의 화학특성	20
(1) 철-니켈 혼합산화물의 열적 특성	20
(2) 철-니켈 혼합산화물의 결정구조 및 화학결합 특성	22
나. 니켈-크롬-철 혼합산화물의 화학특성	27
(1) 니켈-크롬-철 혼합산화물의 열적 특성	27
(2) 니켈-크롬-철 혼합산화물의 결정구조 및 화학결합 특성	27
다. 니켈-붕소-철 혼합산화물의 화학특성	32
(1) 니켈-붕소-철 혼합산화물의 열적 특성	32
(2) 니켈-붕소-철 혼합산화물의 결정구조 및 적외선 흡수 특성	32
제 2 절 고온 고압 loop를 이용한 크러드 침적	37
1. 고온 고압 loop 크러드 침적 장치 구축	37
2. 고온 고압 loop를 이용한 크러드 침적 실험	40

가. 철-니켈 혼합용액을 이용한 크러드 침적 실험	40
나. 철-니켈로 구성되어있는 침적물의 특성	40
(1) 철-니켈 혼합산화물의 침적	40
(2) 침적물의 조성 및 결정구조 특성	40
다. 철-니켈-아연-크롬-실리카 혼합용액을 이용한 크러드 침적 실험	42
라. 철-니켈-아연-크롬-실리카 함유 침적물의 특성	42
(1) 철-니켈-아연-크롬-실리카 혼합산화물의 침적	42
(2) 침적물의 조성 및 적외선 흡수 특성	42
제 3 절 크러드 분석 LIBS 장치 및 레이저 빔 광섬유 원격전송 장치 구축	44
1. 크러드 분석용 LIBS 장치 구축	44
2. 크러드 분석 LIBS 장치의 성능확인	46
3. 레이저 빔 광섬유 원격 전송장치 구축	49
4. 크러드 분석용 레이저 빔의 광섬유 원격전송 기술 타당성 평가	51
제 4 절 크러드 및 원전 이물질 분석을 위한 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 구축	52
1. 철-니켈 혼합산화물의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 구축	52
2. 니켈-크롬-철 혼합산화물의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 구축	55
3. 니켈-아연-철 혼합산화물의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 구축	58
4. 니켈-실리카-철 혼합산화물의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 구축	61
5. 붕소-철 혼합산화물의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 구축	64
제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도	67
제 5 장 연구개발결과의 활용 계획	68
참 고 문 헌	69



## 표 목 차

Table 1-1. Fe/Ni ratios of Fe-Ni mixed oxides. ....	9
Table 1-2. Cr contents of Ni-Cr-Fe mixed oxides after heat treatments. Heat treatment was carried out at 500°C for 8 h. ....	11
Table 1-3. B contents of Ni-B-Fe mixed oxides. ....	13
Table 1-4. Ni/Zn/Fe ratio of Ni-Zn-Fe mixed oxides. ....	15
Table 1-5. Si contents of Ni-Si-Fe mixed oxides after heat treatments. Heat treatment was carried out at 500°C for 8 h. ....	17
Table 1-6. B contents in Fe oxides after heat treatments. Heat treatment was carried out at 350°C for 3 h under air condition. ....	19
Table 2-1. Chemical composition of metal oxide deposits obtained from metallic filter. ....	43
Table 4-1. Mean values and standard deviations of Fe intensity. ....	54
Table 4-2. Mean values and standard deviations of Cr intensity with internal reference of Ni intensity. ....	57
Table 4-3. Mean values and standard deviations of Cr intensity with internal reference of Fe intensity. ....	57
Table 4-4. Mean values and standard deviations of Ni intensity. ....	60
Table 4-5. Mean values and standard deviations of Zn intensity. ....	60

Table 4-6. Mean values and standard deviations of Si intensity with internal reference of Ni intensity. ----- 63

Table 4-7. Mean values and standard deviations of Si intensity with internal reference of Fe intensity. ----- 63

Table 4-8. Mean values and standard deviations of B intensity with internal reference of Fe intensity. ----- 66



## 그림 목 차

- Fig. 1-1. Preparation of simulated crud: metal oxide pellets sealed by quartz tubes. ----- 7
- Fig. 1-2. TG-DSC curves of Fe/Ni mixture: a) Fe/Ni=0 (only Ni), b) Fe/Ni=0.7, c) Fe/Ni=1.4, d) Fe/Ni=2.0, e) Fe/Ni= $\infty$  (only Fe). ----- 21
- Fig. 1-3. X-ray diffraction patterns of mixed oxides with various weight ratios of Fe/Ni. NiO(■), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(●), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(▲), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(▼): a) Fe/Ni=0 (Ni only), b) Fe/Ni=0.7, c) Fe/Ni=1.4, d) Fe/Ni=2.0, e) Fe/Ni= $\infty$  (Fe only). ----- 24
- Fig. 1-4. FT-IR spectra of Fe-Ni mixed oxides with various weight ratios of Fe/Ni: a) Fe/Ni=0 (Ni only), b) Fe/Ni=0.7, c) Fe/Ni=1.4, d) Fe/Ni=2.0, e) Fe/Ni= $\infty$  (Fe only). ----- 26
- Fig. 1-5. TG/DSC curves of Ni-Cr-Fe mixture. (containing Cr 10 wt.%) ----- 29
- Fig. 1-6. X-ray diffraction patterns of Ni-Cr-Fe mixed oxides. NiO(■), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(●), NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(▲): a) 1 wt.% Cr, b) 5 wt.% Cr, c) 10 wt.% Cr. ----- 30
- Fig. 1-7. FT-IR spectra of Ni-Cr-Fe mixed oxides: a) 1 wt.% Cr, b) 5 wt.% Cr, c) 10 wt.% Cr. ----- 31
- Fig. 1-8. TG/DSC curves of Ni-B-Fe mixture. (containing B 2 wt% in mixture with Ni/Fe= 1.5 wt. ratio) ----- 34
- Fig. 1-9. X-ray diffraction patterns of Ni-B-Fe mixed oxides. Peaks corresponding to NiO(■), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(●), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(▲) Ni<sub>2</sub>Fe(BO<sub>3</sub>)O<sub>2</sub>(▼): a) B 0.3 wt.%, b) B 1 wt.%, c) B 2 wt.%, d) B 4 wt.%. ----- 35

Fig. 1-10. FT-IR spectra of Ni-B-Fe mixed oxides: a) B 0.3wt.%, b) B 1wt.%, c) B 2wt.% d) B 4wt.%.-----	36
Fig. 2-1. Photo of high temperature and high pressure loop system.-----	38
Fig. 2-2. Photo of crud deposition reactor. (Heater parts not installed) -----	38
Fig. 2-3. Photo and diagram of zircaloy cladding heater.-----	39
Fig. 2-4. Zircaloy surface covered with metal oxide deposits after the test in the solution with 10 ppm Fe and 2 ppm Ni. (320°C, 13 MPa, for 40 h) -----	41
Fig. 2-5. X-ray diffraction pattern of metal oxides deposited on surface of zircaloy cladding heater. Test solution: 10 ppm Fe and 2 ppm Ni, Temp.: 320°C, pressure: 13 MPa test time: 40 h.-----	41
Fig. 2-6. Zircaloy surface covered with metal oxide deposits. test solution: 20 ppm Fe, 5 ppm Ni, 5 ppm Zn, 0.5 ppm Cr and 0.5 ppm Si (320°C, 12.5 MPa, for 40 h) -----	43
Fig. 2-7. FT-IR spectrum of metal oxide deposit obtained from metallic filter. Test solution: 20 ppm Fe, 5 ppm Ni, 5 ppm Zn, 0.5 ppm Cr and 0.5 ppm Si solution, Temperature: 320°C, Pressure: 12.5 MPa, Reaction time: 40 h -----	43
Fig. 3-1. Scheme of LIBS system for crud analysis.-----	45
Fig. 3-2. Photo of LIBS system for crud analysis.-----	45
Fig. 3-3. Photo of spectrometer of LIBS system.-----	45
Fig. 3-4. Photo of plasma induced by laser pulse.-----	47

Fig. 3-5. Photo of crater at Cu pellet surface produced by Laser ablation.	47
Fig. 3-6. Comparison of laser induced shock waves by measured microphone (532, 355 nm).	48
Fig. 3-7. Comparison of LIBS intensities about standard sample (532, 355 nm).	48
Fig. 3-8. Photo of a remote transmission system of laser beam. a: optical fiber, b: biconvex lens, c: beam homogenizer	50
Fig. 3-9. Photo of a beam homogenizer (left) and cylinder type lens of beam homogenizer (right).	50
Fig. 4-1. Emission spectra and relative LIBS intensity of Fe-Ni mixed oxide: a) Emission spectra of mixed oxide with Fe/Ni(wt. ratio) = 0.688, 1.424, 1.975, b) Relationship between Fe content and relative LIBS intensity	53
Fig. 4-2. Emission spectra and relative LIBS intensity of Cr: a) Emission spectra of Ni-Cr-Fe mixed oxide, b) Relationship between Cr content and relative LIBS intensity at 359.349 nm.	56
Fig. 4-3. Emission spectra and relative LIBS intensity of Ni and Zn: a) Emission spectra of Ni-Zn-Fe mixed oxide, b) Relationship between Ni, Zn contents and relative LIBS intensity	59
Fig. 4-4. Emission spectra and relative LIBS intensity of Si: a) Emission spectra of Ni-Si-Fe mixed oxides, b) Relationship between Si content and relative LIBS intensity at 288.158 nm	62
Fig. 4-5. Emission spectra and relative LIBS intensity of B: a) Emission spectra	

of B-Fe mixed oxides, b) Relationship between B content and relative LIBS intensity at 249.773 nm ----- 65



# 제 1 장 서 론

원자력발전소는 경제성 향상을 위하여 핵연료 교체주기를 12개월에서 18개월 이상으로 연장하는 장주기 운전을 채택하고 있다. 그러나 장주기 운전을 위해서는 농축도가 높은 우라늄 연료를 사용해야 하며, 이에 따라 냉각재에 높은 농도의 붕산이 필요하게 된다. 이러한 변화는 냉각수의 pH를 낮추어 금속 구조재의 부식속도를 다소 증가시키는 영향을 준다. 이와 함께 장주기 운전은 신연료가 부담하는 열출력을 높여 핵연료 표면에서 미포화 비등 (subcooled boiling)을 보다 많이 유발시키게 된다. 부식생성물 발생의 증가와 핵연료 표면의 비등 현상은 열전달 표면에 부식생성물 침적을 유발시켜 핵연료 크러드라는 금속산화물을 생성시킨다. 핵연료 크러드는 일반적으로 비등이 유발되는 연료상부에 집중적으로 발생하여 중성자를 흡수하여 방사화되면서, 축방향 출력 불균형(AOA) 및 계통 방사선준위 증가 등 원전 운영의 효율성을 저하시킨다.

핵연료 크러드 발생으로부터 야기되는 원전의 효율성 저하를 최소화시키는 대응기술로 아연 주입 (zinc addition) 기술, 초음파 세정 (ultrasonic cleaning) 기술, 고온 pH (elevated pH) 운전, 용존 수소 조절법 (dissolved hydrogen control) 등이 현재 원전에 적용되거나 적용을 위하여 연구되고 있다. 이와 함께 크러드를 구성하는 성분 원소에 대한 정보는 이러한 대응기술의 성능 확인 및 크러드 발생원인 규명에 대하여 중요한 정보를 제공하기 때문에 현재 핵연료 크러드 성분 분석에 대한 관심이 지속적으로 증가되고 있다.

현재 핵연료 크러드 분석을 위해서는 크러드 시료를 원전 현장에서 채취하여 분석시설이 있는 장소로 이송한 후, 방사성물질을 분석할 수 있는 실험실에서 용해하여 화학 분석하는 절차가 필요하다. 이러한 방법은 방사성 물질인 크러드의 채취, 이송의 어려움과 함께 높은 비용 발생이 따른다. 핵연료 크러드 성분에 대한 필요성이 증가함에 따라 크러드를 현장에서 간편하게 분석할 수 있는 기술에 대한 요구가 함께 증가하였다. 일반 산업분야에서 간편하게 분석하는 방법으로 X-선 형광분석법이 개발되어 사용되고 있다. 그러나 이 방법은 붕소와 칼슘과 같은 경원소를 분석하기가 어려우며, 방사선 준위가 높은 환경에서는 분석 성능의 저하가 될 수 있다. 방사선에 간섭을 받지 않으며 경원소를 분석할 수 있는 대표적인 방법은 발광 분광분석법이다.

레이저 빔을 시료에 조사하여 발생하는 플라즈마 방출 스펙트럼을 분석하는 LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) 방법은 시료의 전처리 과정 없이 성분분석을 수행할 수 있는 유용한 방법이다. 또한 이 분석법에 레이저 빔 광섬유 전송 기술을 접목하면 협소한 공간에도 접근이 가능하기 때문에 현장 적용이 용이하게 된다. 그러나 레이저 빔에 의해서 유도되는 플라즈마는 물질의 조직 및

성분에 따라 그 강도가 변화하는 매트릭스 효과를 보이므로 LIBS 기술을 크러드 성분분석에 적용시키기 위해서는 크러드를 구성하고 있는 다양한 성분에 대한 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 확보가 선행되어야 한다.

본 연구에서는 크러드에 대한 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 확보를 위하여 다양한 조성의 금속산화물을 이용하여 모사 크러드를 제조하였고, 제조한 모사 크러드의 결정구조 및 화학결합 특성을 X-선 회절 분석기 (XRD)와 적외선분광분석기 (FT-IR)로 조사하였다. 그리고 다양한 조성의 Ni, Fe, Cr, B 등 원소에 대한 발광 스펙트럼을 확보하여 크러드 성분을 분석할 수 있는 스펙트럼 자료도 구축하였다. 이와 함께 측정의 이동성을 향상시키기 위하여 레이저 빔 광섬유 전송기술도 함께 확보하였다.





## 제 2 장 국내·외 기술 개발 현황

### 제 1절 국내 기술 현황

국내 원자력 분야는 원전 운영의 경제성을 확보하기 위하여 고연소 장주기 운전 방식을 채택하고 있으며 이러한 운전 방식의 1차 계통의 수화학 환경은 구조재료의 부식성을 증가시키기 때문에 핵연료 크러드가 증가된다. 이러한 크러드의 증가는 계통내의 방사선 준위의 증가, AOA 현상의 원인 등 원전 운영의 안전성과 효율성을 저하시킨다. 최근에는 크러드의 저감화를 위하여 크러드의 특성에 대한 연구가 수행되었다.

한국원자력연구원에서는 원자로 냉각재 계통을 모사한 고온 고압 loop system을 이용하여 반응기 내의 용존 수소의 농도 변화, 피복히터 표면의 산화 효과에 따른 철산화물의 침적 등 다양한 환경인자가 금속산화물 침적 거동에 미치는 영향을 조사하였다[1,2]. 또한 크러드 생성반응의 열역학적인 관계를 이용하여 저압, 고온, 수증기 환경에서 크러드 생성을 모사하는 기술을 개발하였다[3,4]. 또한 사용후핵연료로부터 채취한 크러드를 주사전자현미경(SEM)과 전자현미분석기(EPMA)를 이용하여 크러드의 구성성분 및 화합물의 구조를 조사하였다[5,6].

Laser Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS)는 고체, 액체, 기체 등 모든 물질의 성분분석이 가능하며 미량의 시료도 측정이 가능한 분석도구이다. 특히 LIBS는 시료의 전 처리 과정 없이 매우 짧은 시간에 분석이 이루어지기 때문에 실시간 분석이 가능하다. 또한 LIBS 장치의 소형화 기술개발로 인하여 이동성이 향상되었으며 광섬유를 장착하여 원거리 시료의 현장분석이 가능하다. 이러한 특징은 접근이 제한된 유해한 현장에서의 시료분석과 시료채취가 어려운 조건에서의 분석을 가능하게 한다. 이와 같은 장점을 갖고 있는 LIBS는 금속재료, 세라믹, 유기물질, 환경, 원자력 산업 등 다양한 영역에서 물질의 성분 분석을 위하여 적용되고 있다.

원자력 산업분야에서, LIBS를 이용한 현장분석 기술은 원전에 발생하는 크러드와 같은 고준위 방사성 폐기물의 분석에 적합하다. 그러나 LIBS는 기존의 크러드 분석방법의 시료 채취 및 분석의 어려움을 해결할 수 있는 가능성을 가지고 있지만, 현재까지 크러드 분석에 LIBS가 적용된 연구는 보고된 바 없다. 원자력 분야에서 LIBS 적용에 대한 연구는 악티나이드 화학종 규명, 원자력 발전소 계통의 구조재료에 대한 평가 등이 있다.

한국원자력연구원에서는 극미량 농도의 악티나이드 화학종 규명에 필요한 첨단 레이저 분광시스템을 개발하기 위하여 LIBS 기술을 활용하였다. 핵분열 물질과 악티나이드 원소인 우라늄(U)과 스트론튬(Sr)을 유리시료에 첨가하여

시료를 제조하였으며, 시료표면에 532, 355, 266 nm 파장의 레이저 빔을 입사하여 발생하는 플라즈마의 발광세기를 각각 비교하였다. 자외선 파장을 입사시킨 경우에 가시광선 파장에 비해 발광세기가 약 10배 증가하는 것을 관측하였다. Sr 원소가 41.72-515.5 ppm 포함된 NIST 표준시료로부터 Sr 정량분석에 필요한 검정곡선을 구하였고 이로부터 약 1.5 ppm의 검출한계를 얻었다. U 원소의 발광세기를 측정하기 위하여 U가 500-5000 ppm이 포함된 유리시료를 제조하였으며 이 시료로부터 500 ppm의 LIBS 데이터의 검출한계를 얻었다[7]. 이와 함께 LIBS를 이용하여 원자력 발전소 계통재질인 탄소강, 스테인레스강 및 인코넬 계열의 합금의 성분을 분석함으로써 합금별 차이를 구분하였다. 이 연구에서는 355 nm 파장의 Nd:YAG 레이저를 출력 10 mJ로 조사하여 플라즈마를 생성시켜 각 금속성분의 emission spectrum을 검출하였다. 탄소강의 종류는 485~575 nm 파장 영역에서 나타난 Cr/Fe와 Mo/Fe의 emission peak의 비를 이용하여 구분하였으며, 스테인레스강의 종류는 485~575 nm 파장영역에 관찰되는 Mo peak의 존재 여부에 의해 구분되었다. 인코넬 계열 합금강 종류는 420~510 nm 파장영역에서 나타난 Cr/Fe와 Ni/Fe의 emission peak의 비를 이용하여 구분하였다[8].

국내 환경 분야에서는 LIBS를 이용한 토양, 대기, 수질 환경의 오염물질을 실시간으로 감시하기 위한 연구가 진행되고 있다. 광주과학기술원[9]에서는 LIBS 시스템을 이용하여 오염토양 시료 중에 함유되어있는 중금속(As, Cd, Pb)을 분석하였다. 토양시료를 펠렛으로 제조한 후 시료표면에 펄스 폭이 5~7 ns이고 출력은 1064 nm 파장에서 120 mJ인 Nd:YAG laser를 입사시켜 플라즈마를 발생시킨 후, 플라즈마의 emission spectrum을 측정하여 토양 내 함유되어있는 중금속을 분석하였다. 목포대학교[10]에서는 제주도 근해에서 채취한 백화시료의 Ca 원소와 수용액상에 녹아있는 Na와 Ca 원소의 LIBS 분석 결과를 토대로 하여 LIBS를 이용한 해양 환경오염 감시 기술의 적용 가능성을 제시하였다.

## 제 2절 국외 기술 현황

LIBS는 1962년 루비 레이저 빔의 발견으로 처음 소개되었으며 1980년 후반에 처음으로 정량 분석에 활용되었다. 그 이후, LIBS는 환경, 산업, 지질학, 의학 등 다양한 분야에 사용되어 왔다. 최근에는 레이저 및 분광기와 같은 구성 기기의 기술 개발로 인하여 분석 정확도, 현장이동성, 안정성 등 LIBS 성능이 향상되었다. LIBS는 유도 플라즈마 흡수 분광법(ICP-AES) 또는 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)과 같은 다른 분광학적 방법에 비하여 검출한계와 정확도가 떨어진다. 이러한 점을 보완하기 위하여 두 개의 레이저 빔을 사용하는 double-pulse LIBS에 관한 연구[11,12], 기존에 보편적으로 사용되던

나노초인 레이저와 최근 보급화 되고 있는 고출력 펨토초 레이저를 이용한 비교 연구 [12,13] 등이 보고되고 있다.

국의 원자력 분야에서, LIBS의 응용에 대한 연구는 핵연료 및 폐기물 분석과 관련되어 많은 연구들이 진행되고 있다. A.I. Whitehouse 등[14]은 영국의 핵연료 재처리 공정에서 발생된 방사성 폐기물인 steel component를 차폐시킨 후 외부에서 레이저 빔을 조사하여 방사성 폐기물의 성분을 분석하였다. Steel component의 성분분석 결과 핵연료 재처리 공정에서 생성되는 zirconium molybdate의 주된 구성원소인 Mo와 Zr이 검출되었다.

Masaki Oba 등[12]은 핵연료의 성분분석을 위한 분석방법으로 LIBS를 제안하였다. 그들은 발전소에 사용되는 연료인 우라늄옥사이드와 같이 매우 복잡한 LIBS 스펙트럼을 가지는 가돌리움 옥사이드를 시료로 이용하였다. LIBS 분석은 펨토 초 double LIBS와 펨토초 single LIBS를 이용하여 비교하였으며 가돌리움의 특성을 나타내는 intensity는 펨토초 double LIBS에서 분석한 결과에서 증가하는 현상이 관찰되었다.

Arnab Sarkar 등[15]은 액체상의 모사 폐기물 내에 포함된 platinum 계열의 금속인 Pd, Rh, Ru을 분석하기 위하여 LIBS를 이용하였다. 파장이 1064 nm인 Nd:YAG laser를 출력 200 mJ로 조사하여 시료의 플라즈마를 생성시켜 LIBS emission spectrum을 얻었다. 농도 범위 0~1000 ppm인 Pd, Rh, Ru의 표준물질을 제조하여 각각 원소에 대한 LIBS spectrum의 검정곡선을 확인하였다.

## 제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

### 제 1 절 모사크러드 제조 및 화학 특성

#### 1. 모사크러드 제조

##### 가. 크러드의 생성 환경 모사

사용후핵연료 표면에서 발견되는 핵연료 크러드는 고온 열교환, 고압, 방사선, 수용액 환경에서 생성된다. 크러드 생성 연구에서 고온, 고압 조건과 방사선 환경을 함께 만족시키기가 어렵기 때문에, 크러드 생성 연구[1,2]는 일반적으로 고온 고압 수용액 환경을 제공할 수 있는 고온 고압 loop의 열교환 표면에서 발생하는 금속산화물의 침적반응을 통하여 수행된다. 그러나 고온 loop를 이용한 크러드 생성실험은 원자로 조건과 유사한 환경을 제공하지만, 실험 시간이 많이 소요되며, 원하는 조성의 크러드를 생성하기가 어렵기 때문에, 크러드 조성을 정확하게 제어하여야 하는 본 연구의 목적에는 적합하지 않는다.

본 연구에서는 크러드 조성을 쉽게 조절할 수 있는 새로운 크러드 생성 방법인 고온 저압 조건에서 크러드를 제조하는 방법을 적용하였다[3,4]. 이 방법은 반응전후에 반응물의 부피변화가 없으면 반응이 압력변화에 의존하지 않은 열역학적인 관계를 이용한 방법이다. 크러드의 생성반응은 아래와 같이 무기화학물 간의 반응으로 부피변화가 거의 없는 반응 ( $\Delta V = \sim 0$ ) 이므로, 온도에 대한 의존성은 있지만 압력에 대한 의존성은 무시할 수 있다.



Gibbs function dependence on temperature

$$\begin{aligned}(\partial(G/T)/\partial T)_P &= -H/T^2 \\ [\partial(\Delta G/T)/\partial T]_P &= -\Delta H/T^2\end{aligned}$$

Gibbs function dependence on pressure

$$\begin{aligned}dG &= Vdp - SdT \\ (\partial\Delta G/\partial P)_T &= \Delta V = \sim 0\end{aligned}$$

본 연구에서는 철과 니켈 혼합산화물을 석영튜브를 이용하여 고온, 저압에서 크러드의 주성분인 니켈페라이트를 생성시켰다. 생성반응 시 수용액 환경을 모사하기 위하여 수분이 함유된 혼합산화물을 사용하였다. 모사 크러드 생성 방법을 수행한 절차 순으로 설명하면, 수분을 함유하고 있는 금속 혼합산화물을 압력  $5.5 \text{ kg/cm}^2$ 을 가하여 원형 펠릿을 만든 후, 그림 1-1과 같이 석영 튜브로 진공 밀봉하였다. 그 후, 밀봉된 석영 튜브에 포함된 금속 혼합산화물을 고온에서 열처리를 과정을 진행하였다. 이러한 과정을 통하여, 금속 혼합산화물에 함유되어있는 수분으로 인하여 석영 튜브 안은 수증기 환경이 되며, 종합적으로 고온, 저압, 수증기 환경에서 금속 혼합산화물의 반응으로 크러드를 제조하였다.

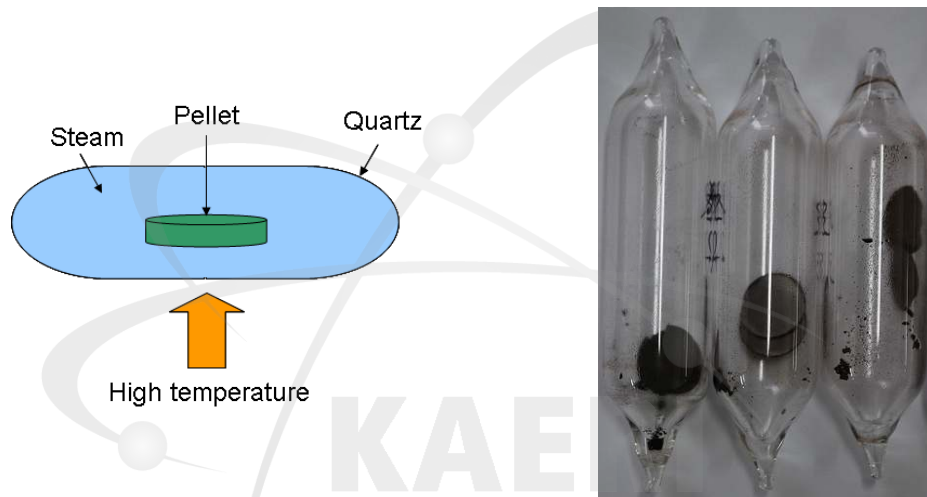


Fig. 1-1. Preparation of simulated crud: metal oxide pellets sealed by quartz tubes.

#### 나. 철-니켈 혼합산화물 제조

핵연료 크러드의 주요 구성성분은 니켈과 철이며, 발견되는 화합형태는 니켈페라이트, 니켈 옥사이드, 마그네타이트 등으로 알려져 있다[3,4,6]. 본 실험에서는 철과 니켈로 구성되어있는 크러드를 다음의 절차로 제조하였다.

2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 와 2M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 의 용액을 철/니켈의 질량비가 0(Ni only), 0.7, 1.4, 2.0,  $\infty$ (Fe only)이 되도록 혼합한 후, 1M LiOH 용액으로 각각 중화시켰다. 그 후, 각 혼합용액을 여러 차례 희석·원심 분리하여 Li 농도를 200 ppm 이하까지 낮추어, 부생성물인  $\text{Li}^+$  이온과  $\text{NO}_3^-$  이온을 제거하였다. 이 후 혼합 금속 산화물 침전물을 상온에서 건조시켰다. 이렇게 제조한 철-니켈 혼합산화물의 철/니켈 질량비는 0, 0.688, 1.424, 1.975, only Fe로 제조 시 조절된 질량비와 거의 일치함을 유도결합 플라즈마-원자 방출 분광법(ICP-AES)을 이용하여 확인하였다. 철-니켈 혼합산화물의 조절 질량비와 측정 질량비를 표 1-1에 나타내었다.

일정량의 수분을 함유하고 있는 이들 철, 니켈 혼합 산화물 각 0.1 g을 펠렛 제조 장치에 넣고  $5.5 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력을 가하여 펠렛을 제조한 후에 석영 튜브에 넣고 진공 밀봉하였다. 밀봉된 석영 튜브 내 혼합산화물을 8 시간 여러 온도에서 열처리하여 철-니켈 혼합산화물을 제조하였다. 혼합산화물의 열적 특성을 열중량-시차주사열량계법(TG-DSC)을 이용하여 조사하였으며, 다양한 온도에서 열처리한 혼합산화물의 온도변화에 따른 결정구조와 화학결합 특성을 조사하기 위하여, X-선 회절 분석법(XRD)과 적외선 흡수 분광법(FT-IR)을 각각 이용하였다.

Table 1-1. Fe/Ni ratios of Fe-Ni mixed oxides.

Mixing ratio (wt. ratio) of Fe/Ni	Measured Fe/Ni wt. ratio by ICP-AES
0 (Ni only)	0
0.7	0.688
1.4	1.424
2.0	1.975
$\infty$ (Fe only )	$\infty$ (Fe only )



#### 다. 니켈-크롬-철 혼합산화물 제조

크롬은 니켈, 철 다음으로 계통 구조재료의 주된 구성성분이다. 크러드는 기본적으로 구조재료의 부식생성물로 형성되기 때문에 주성분은 니켈, 철과 크롬으로 구성되어있고, 크러드를 구성하는 크롬 화합물로는  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 가 알려져 있다. 그러나 구조재료 내 크롬의 함량은 비교적 낮기 때문에 크러드에 함유된 크롬의 함량도 일반적으로 낮게 관찰된다[5,6].

본 실험에서는 크롬이 함유된 크러드를 다음의 절차로 제조하였다. 우선, 2M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 와 2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  수용액을 1M LiOH 수용액으로 중화시켜  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 각각 제조하였다. 제조한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 을 이용하여 니켈/철의 질량비가 1이 되도록 혼합하고, 여기에 다양한 양의 chromium oxide [ $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ] 분말(Cr=0, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 7, 10, 15 wt.%)을 각각 첨가하였다. 그 후, 증류수에 혼합·분산 후, 50°C에서 6 시간 건조시켜 니켈-크롬-철 혼합산화물을 제조하였다. 일정량의 수분을 함유하고 있는 혼합산화물 약 0.1 g을 펠릿 제조 장치에 넣고 5.5 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 펠릿을 제조한 후에 석영 튜브에 넣고 진공 밀봉하였다. 밀봉된 석영 튜브 내 혼합산화물을 다양한 온도에서 8 시간 열처리하여 니켈-크롬-철로 구성되어있는 혼합산화물을 제조하였다. 혼합산화물의 열적 특성을 열중량-시차주사열량계법(TG-DSC)을 이용하여 조사하였으며, 다양한 온도에서 열처리한 혼합산화물의 결정구조와 화학결합 특성을 조사하기 위하여, X-선 회절 분석법(XRD)과 적외선 흡수 분광법(FT-IR)을 각각 이용하였다.

500°C에서 8 시간 열처리하여 얻어진 니켈-크롬-철 혼합산화물을 표면분석 장치인 전자현미분석기(EPMA)를 이용하여 성분분석을 수행하였다. 니켈-크롬-철 혼합산화물(Ni/Fe=1 wt. ratio)에 함유되어 있는 크롬의 농도(wt.%)는 0, 0.02, 0.1, 0.3, 0.72, 3.45, 5.15, 6.21, 9.07, 11.65로 제조 시 조절한 크롬 농도와 대체로 일치함을 확인하였다. (표 1-2)



Table 1-2. Cr contents of Ni-Cr-Fe mixed oxides after heat treatments. Heat treatment was carried out at 500°C for 8 h.

Mixing ratio of Cr in mixed oxides (wt.%)	Cr content in mixed oxides after heat treatment measured by EPMA (wt.%)
0	0
0.05	0.02
0.1	0.10
0.5	0.30
1	0.72
3	3.45
5	5.15
7	6.21
10	9.07
15	11.65



KAERI

#### 라. 니켈-붕소-철 혼합산화물 제조

핵연료 피복관에 붕소가 침적되는 현상은 가압경수로의 안정적인 출력을 저해하여 비정상출력편차(axial offset anomaly)를 야기시킨다. 피복관 표면에 침적된 부식생성물은 붕소가 침적되는 환경을 제공하는데, 이때 생성되는 화합물로는 bonaccordite ( $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ )를 포함한 Li이 함유된 화합물로 알려져 있다[16].

본 실험에서는 붕소가 함유된 크러드는 다음의 절차로 제조하였다. 우선, 2 M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 와 2 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  수용액을 1M LiOH 수용액으로 중화시켜  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 각각 제조하였다. 제조한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 을 이용하여 니켈/철 질량비가 1.5가 되도록 혼합하고, 여기에 붕산 [ $\text{B}(\text{OH})_3$ ] 분말(B = 0.3, 1, 2, 4wt.%)을 첨가하였다. 그 후에 증류수를 첨가하여 혼합·분산 후, 50°C에서 6 시간 건조시켜 니켈-붕소-철 혼합산화물을 제조하였다. 제조한 혼합산화물의 조성을 확인하기 위하여 유도결합 플라즈마-원자 방출 분광법(ICP-AES)을 이용하여 성분분석을 수행하였다. 니켈-철 혼합산화물(Ni/Fe=1.5 wt. ratio)에 함유되어 있는 붕소의 농도(wt.%)는 0.36, 1.37, 1.75, 4.07로 제조 시 조절한 붕소 농도와 대체로 일치함을 확인하였다. (표 1-3)

일정량의 수분을 함유하고 있는 혼합산화물 약 0.1 g을 펠렛 제조 장치에 넣고  $5.5 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력을 가하여 펠렛을 제조한 후에 석영 튜브에 넣고 진공 밀봉하였다. 밀봉된 석영 튜브 내 혼합산화물을 여러 온도에서 8 시간 열처리하여 니켈-붕소-철로 구성되어있는 혼합산화물을 제조하였다. 혼합산화물의 열적 특성을 열중량-시차주사열량계법(TG-DSC)을 이용하여 조사하였으며, 다양한 온도에서 열처리한 혼합산화물의 결정구조와 화학결합 특성을 조사하기 위하여, X-선 회절 분석법(XRD)과 적외선 흡수 분광법(FT-IR)을 각각 이용하였다.

Table 1-3. B contents of Ni-B-Fe mixed oxides.

Mixing ratio of B in mixed oxides (wt.%)	B content in mixed oxides measured by ICP-AES (wt.%)
0.3	0.36
1	1.37
2	1.75
4	4.07



#### 마. 니켈-아연-철 혼합산화물 제조

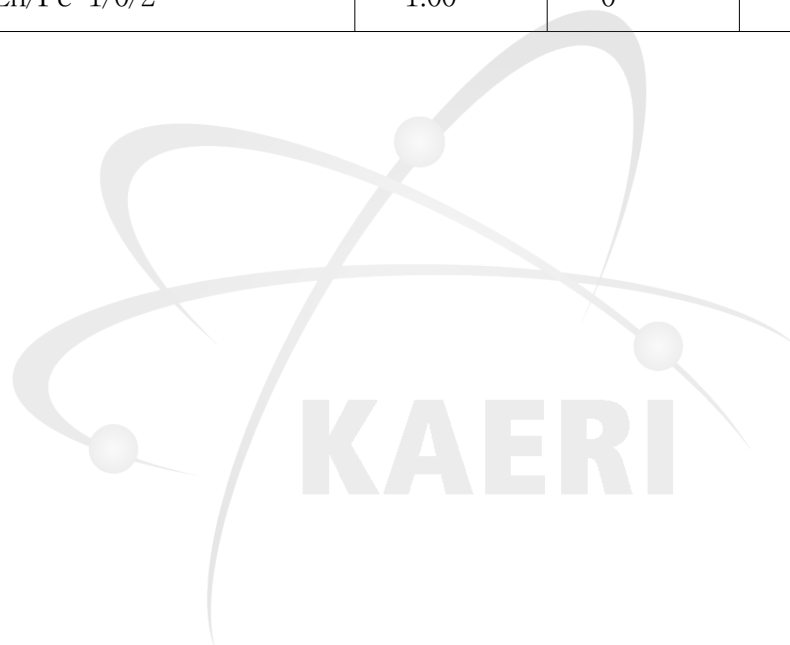
원자로 냉각재계통 내 전열관의 응력부식 억제 및 방사선 준위 저감을 위하여 아연 주입기술이 적용되고 있다. 아연이온이 계통에 주입되면, 크러드 주성분인 니켈페라이트의 니켈원소가 아연으로 치환됨에 따라 아연페라이트가 생성됨으로서 계통내의 방사선 준위가 감소하게 된다[17,18]. 이러한 아연 주입기술의 효과를 확인하기 위해서는 크러드 분석을 통한 아연성분의 확인이 중요하게 된다.

아연이 포함된 크러드가 원전에서 생성될 가능성이 높기 때문에, 니켈, 아연, 철로 구성되어있는 크러드를 다음과 같이 제조하였다. 2M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , 2M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , 2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 의 용액을 각각 1M LiOH 용액으로 중화시켜  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 제조하였다.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 분말을  $\text{Ni}/\text{Zn}/\text{Fe} = 1/0/2, 0.75/0.25/2, 0.5/0.5/2, 0.25/0.75/2, 0/1/2$ 의 질량비로 혼합한 후 증류수를 첨가하여 혼합·분산 후, 50℃에서 6 시간 건조시켜 니켈-아연-철 혼합산화물을 제조하였다. 니켈-아연-철 혼합산화물의 조성을 확인하기 위하여, 유도결합 플라즈마-원자 방출 분광법(ICP-AES)으로 성분분석을 수행하였다. 산화물의  $\text{Ni}/\text{Zn}/\text{Fe}$ 의 질량비는 0/1.30/2, 0.28/0.94/2, 0.52/0.58/2, 0.84/0.28/2, 1/0/2로 제조 시 조절한 질량비와 대체로 일치함을 확인하였다. (표 1-4)

일정량의 수분을 함유하고 있는 혼합산화물 약 0.1 g을 펠렛 제조 장치에 넣고  $5.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력을 가하여 펠렛을 제조한 후에 석영 튜브에 넣고 진공 밀봉하였다. 밀봉된 석영 튜브 내 혼합산화물을 다양한 온도에서 8 시간 열처리하여 니켈-아연-철 혼합산화물을 제조하였다.

Table 1-4. Ni/Zn/Fe ratios of Ni-Zn-Fe mixed oxides.

Mixing ratio (wt. ratio) of Ni, Zn, Fe	Measured weight ratio of mixed oxides by ICP-AES		
	Ni	Zn	Fe
Ni/Zn/Fe=0/1/2	0	1.30	2.00
Ni/Zn/Fe=0.25/0.75/2	0.28	0.94	2.00
Ni/Zn/Fe=0.5/0.5/2	0.52	0.58	2.00
Ni/Zn/Fe=0.75/0.25/2	0.84	0.28	2.00
Ni/Zn/Fe=1/0/2	1.00	0	2.00



#### 바. 니켈-실리카-철 혼합산화물 제조

크러드 구성성분으로 자주 관찰되는 실리카의 소스는 냉각재 정화계통에 사용되는 필터재료 등에서 기인한다고 알려져 있다[5]. 크러드의 실리카 성분은 LIBS 기술을 이용하여 분석될 수 있다. 따라서 실리카에 대한 LIBS 스펙트럼을 확보하기 위하여 니켈, 실리카, 철로 구성되어있는 혼합산화물을 제조하였다.

2M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 와 2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  수용액을 1M LiOH 수용액으로 중화시켜  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 각각 제조하였다. 제조한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 이용하여 니켈/철 질량비가 1이 되도록 혼합하고, 여기에 silicon monoxide[SiO] 분말 (Si=0, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 7, 10, 15 wt.%)을 각각 첨가 하였다. 그 후, 증류수에 혼합·분산한 후, 50°C에서 6 시간 건조시켜 니켈-실리카-철 혼합 산화물을 제조하였다. 일정량의 수분을 함유하고 있는 혼합산화물 약 0.1 g을 펠렛 제조 장치에 넣고 5.5 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 펠렛을 제조한 후에 석영 튜브에 넣고 진공 밀봉하였다. 밀봉된 석영 튜브 내 혼합산화물을 500°C에서 8 시간 열처리하여 니켈-실리카-철로 구성되어있는 혼합산화물을 제조하였다.

니켈-실리카-철 혼합산화물의 조성을 확인하기 위하여 표면분석 장치인 전자현미분석기(EPMA)를 이용하여 성분분석을 수행하였다. 니켈-철 혼합산화물 (Ni/Fe=1 wt. ratio)에 함유되어 있는 실리카의 농도(wt.%)는 0, 0.05, 0.25, 0.48, 1.16, 3.10, 4.76, 7.11, 8.45, 10.60로 제조 시 조절한 실리카 농도와 대체로 일치함을 확인하였다. (표 1-5)

Table 1-5. Si contents of Ni-Si-Fe mixed oxides after heat treatments. Heat treatment was carried out at 500°C for 8 h.

Mixing ratio of Si in mixed oxides (wt.%)	Si content in mixed oxides after heat treatment measured by EPMA (wt.%)
0	0
0.05	0.05
0.1	0.25
0.5	0.48
1	1.16
3	3.10
5	4.76
7	7.11
10	8.45
15	10.60

The logo for KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) is centered on the page. It features a stylized atomic symbol with three orbiting spheres and the word "KAERI" in large, bold, capital letters below it.

KAERI

#### 사. 붕소-철 혼합산화물 제조

PWR 1차 계통 냉각재에는 중성자 흡수물질로 2000 ppm 농도 이하의 붕소가 붕산형태로 첨가되고 있다. 냉각재계통의 압력경계에서 냉각재가 미세하게 누설되는 경우, 구조재인 저합금강이 붕산 수용액에 의하여 용해되어, 압력경계 표면에는 철과 붕소로 구성되는 혼합산화물이 석출하게 된다.

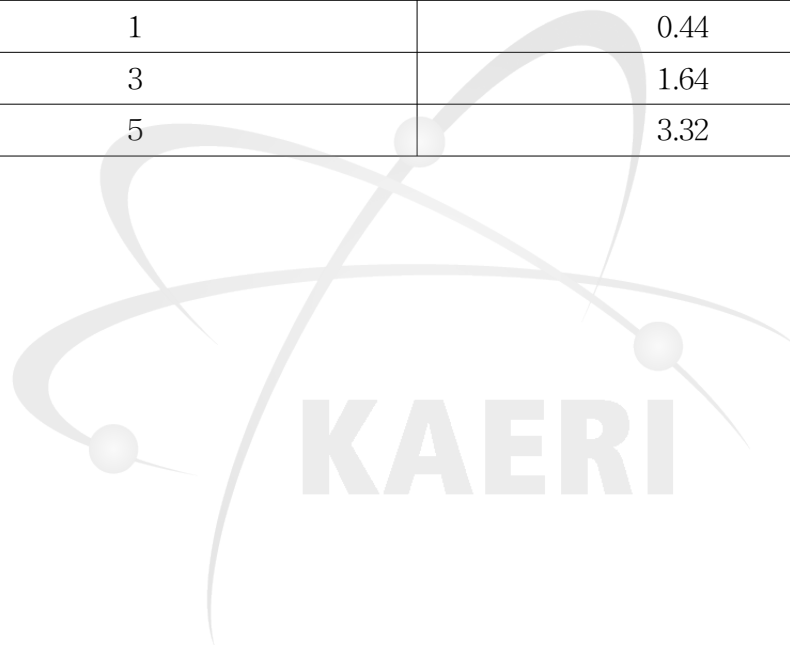
그러므로 압력경계 상에서 발견되는 석출물의 붕소 함유여부를 확인함으로써 냉각재 누설을 검사할 수 있다. 이러한 목적에서, 붕소와 철의 혼합산화물의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스를 확보하고자 다음과 같이 붕소-철 혼합산화물을 제조하였다. 2M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  수용액을 1M LiOH 수용액으로 중화시킨 후 원심분리와 회석을 수차례 수행하여  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  분말을 제조하였다.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 분말에 붕산[ $\text{B}(\text{OH})_3$ ]분말을 붕소의 질량비 0 %, 0.01 %, 0.05 %, 0.1 %, 0.3 %, 0.6 %, 1.0 %, 3.0 %, 5.0 %로 첨가하였다. 그 후, 증류수에 혼합·분산한 후, 50°C에서 6 시간 건조시켜 붕소-철 혼합 산화물을 제조하였다. 제조한 붕소-철 혼합산화물 약 0.1 g을 펠릿 제조 장치에 넣고 5.5  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력을 가하여 펠릿을 제조하였다. 이 펠릿을 온도 350°C, 공기 분위기에서 3 시간 소결하였다.

붕소-철 혼합산화물의 조성을 확인하기 위해 유도결합 플라즈마-원자 방출 분광법(ICP-AES)을 이용하여 성분분석을 수행하였다. 철 산화물에 포함되어있는 붕소의 농도(wt.%)는 0, 0.03, 0.09, 0.17, 0.30, 0.44, 1.64, 3.32로 제조 시 첨가된 질량보다 낮은 경향이 있는데, 붕산은 끓는점이 300°C이므로 열처리 과정(350°C, 공기 분위기)에서 일부 증발되었기 때문인 것으로 판단된다.(표 1-6)



Table 1-6. B contents in Fe oxides after heat treatments. Heat treatment was carried out at 350°C for 3 h under air condition.

Mixing ratio of B in Fe oxides (wt.%)	B content in mixed oxides after heat treatment measured by ICP-AES (wt.%)
0	0
0.05	0.03
0.1	0.09
0.3	0.17
0.6	0.30
1	0.44
3	1.64
5	3.32



## 2. 모사크러드 화학 특성

### 가. 철-니켈 혼합산화물의 화학특성

#### (1) 철-니켈 혼합산화물의 열적 특성

열중량-시차주사열량계(TG-DSC)를 이용하여, 철-니켈 혼합산화물을 Ar 기체 분위기에서 800°C까지 5°C/min 씩 승온시켜 혼합산화물의 열적 특성을 조사하였다. 그림 1-2 a)의 TG curve에서, Ni only (Fe/Ni=0 wt. ratio) 산화물은 25~400°C까지 약 23 %의 질량감소가 관찰되었다. 25~200°C 범위의 약 8 %의 질량감소는 혼합산화물 내의 수분 증발로 인한 질량감소, 200~350°C 범위의 약 15 %의 질량감소는 니켈 수산화물의 탈수반응으로 인한 질량감소로 판단된다. TG curve에서 관찰된 혼합산화물의 열적특성은 DSC curve에서 관찰된 2개의 흡열피크와 연관되는데, 80°C에서의 흡열피크는 25~200°C 범위의 혼합산화물 내 수분의 증발로 인한 흡열피크, 250°C에서의 흡열피크는 200~350°C 범위의 니켈 수산화물의 탈수반응으로 인한 흡열피크로 판단된다.

그림 1-2 b), c), d)의 TG curve에서, 철/니켈의 질량비가 0.7, 1.4, 2.0인 혼합산화물은 25~400°C까지 약 35 %의 질량감소가 관찰되는데, 25~200°C 범위에서의 약 20 %의 질량감소는 혼합물내의 수분 증발로 인한 질량감소, 200~280°C 범위에서의 약 10 %의 질량감소는 니켈, 철의 수산화물이 탈수되어  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 전구체 (precursor)[19]가 생성되는 반응으로 인한 질량감소, 280~400°C 범위의 약 5 %의 질량감소는  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  전구체의 탈수반응으로 인한 질량감소로 판단된다. TG curve에 관찰된 혼합산화물의 열적 특성은 DSC curve에 관찰된 3개의 흡열피크와 연관되는데, 90°C에서의 흡열피크는 25~200°C 범위의 혼합물 내 수분증발에 의한 흡열피크, 180°C에서 흡열피크는 니켈, 철의 수산화물이 탈수되어  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 전구체로 생성되는 반응에 의한 흡열피크, 270°C의 흡열피크는  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 전구체가 탈수되어  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 으로 생성되는 반응으로 인한 흡열피크로 판단된다.

그림 1-2 e)의 TG curve에서, Fe only 산화물은 400°C까지 혼합산화물 내의 수분의 증발로 인한 20 %의 질량감소가 관찰되었으며, DSC curve에서는 80°C에서 흡열피크, 380°C에서 발열피크가 관찰되었다. 80°C의 흡열피크는 혼합산화물 내의 수분 증발과  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 가  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 으로 생성되는 반응으로 인한 흡열피크이며 380°C의 발열피크는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 결정상으로 변화되는 반응으로 인한 발열피크로 판단된다.

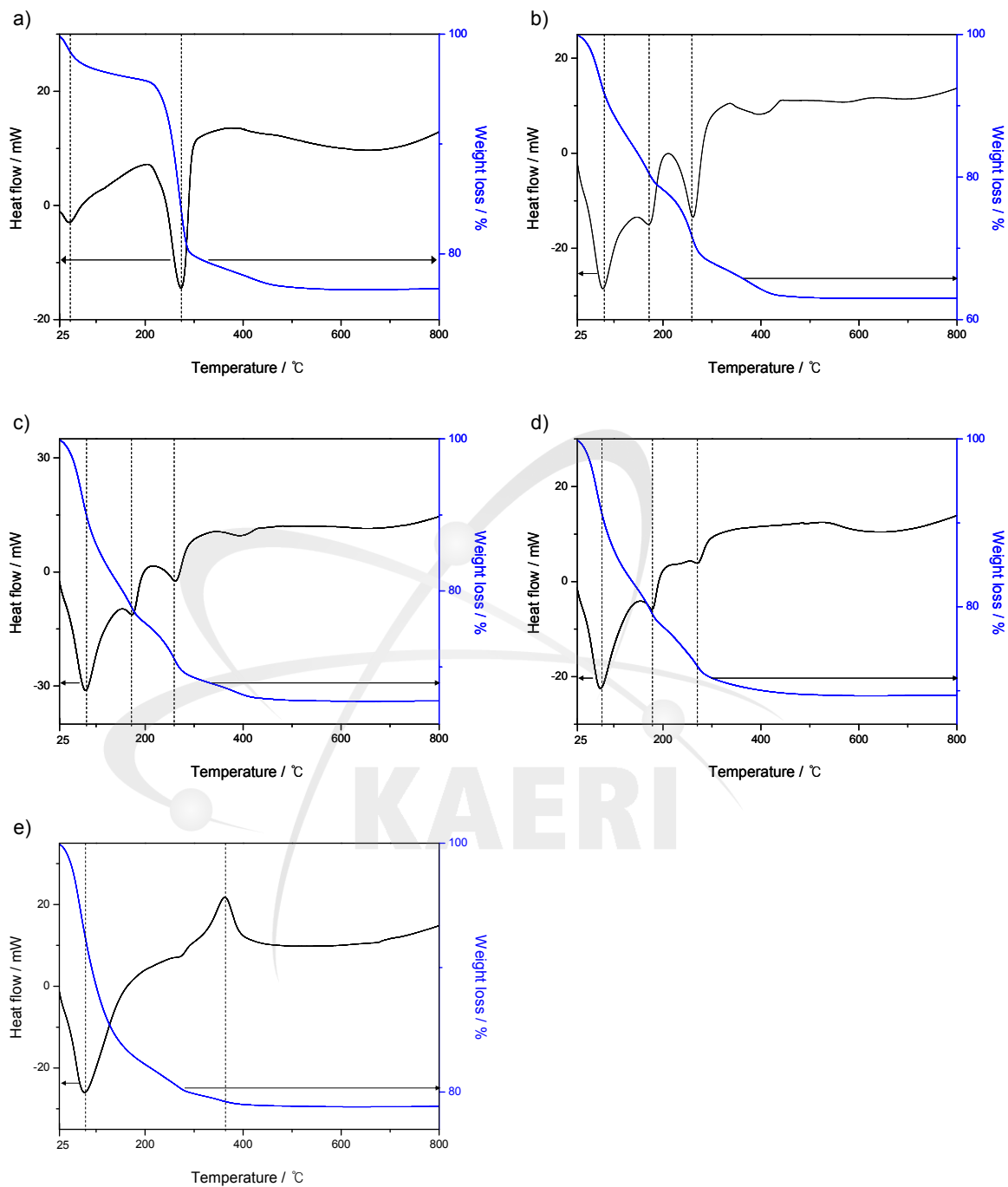


Fig. 1-2. TG-DSC curves of Fe/Ni mixture: a) Fe/Ni=0 (only Ni), b) Fe/Ni=0.7, c) Fe/Ni=1.4, d) Fe/Ni=2.0, e) Fe/Ni=∞ (only Fe).

(2) 철-니켈 혼합산화물의 결정구조 및 화학결합 특성

철-니켈 혼합산화물의 열처리 온도에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위하여, 철/니켈 혼합산화물을 여러 온도에서 열처리 한 후, X-선 회절패턴을 측정하였다.

그림 1-3 a)에서 보여주다시피, Ni only (Fe/Ni=0 wt. ratio) 산화물은 250°C 이상에서 Ni(OH)<sub>2</sub>가 NiO의 결정구조로 변화되었으며 온도가 증가함에 따라 NiO의 결정구조에 해당하는 피크의 강도는 증가하였다. NiO의 결정구조가 관찰된 온도(250°C)는 그림 1-2 a)의 DSC curve에서 관찰된 NiO 생성으로 인한 흡열피크의 온도(약 280°C)와 거의 일치하며, 열처리 온도 증가의 영향으로 인하여 NiO의 결정구조에 해당하는 피크의 강도가 증가됨을 확인하였다.

그림 1-3 b)에서, 철/니켈의 질량비 0.7인 혼합산화물은 Ni(OH)<sub>2</sub>와 Fe(OH)<sub>3</sub>가 300°C 이상의 온도에서 NiO, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조로 각각 변화되었으며, 온도가 증가함에 따라 각각의 결정구조에 해당하는 피크의 강도는 증가하였다. 철/니켈의 질량비 0.7인 혼합산화물의 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 결정구조가 관찰되는 온도(300°C)는 그림 1-2 b)의 DSC curve에서 관찰된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 생성으로 인한 흡열피크의 온도(약 260°C)와 거의 일치하며, 열처리 온도의 증가의 영향으로 각각의 결정구조에 해당하는 피크의 강도가 증가됨을 확인하였다.

그림 1-3 c)에서, 철/니켈의 질량비가 1.4인 혼합산화물은 150°C에서 Ni(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>가 Ni<sub>1.25</sub>Fe<sub>1.85</sub>O<sub>4</sub>의 결정구조로 변화된 후 200°C 이상에서 NiO, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조로 각각 변화되었으며 열처리 온도의 증가로 인하여 각각의 결정구조에 해당하는 피크의 강도는 증가하였다. 철/니켈의 질량비가 1.4인 혼합산화물의 철/니켈의 비는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 철/니켈의 비보다 작기 때문에, 150°C에서 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 전구체로 판단되는 Ni<sub>1.25</sub>Fe<sub>1.85</sub>O<sub>4</sub>의 결정구조가 관찰되었다.

그림 1-3 d)에서, 철/니켈의 질량비가 2.0인 혼합산화물은 200°C 이상에서 Ni(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>가 NiO, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조로 각각 변화되었다. 혼합산화물의 철/니켈의 질량비가 2.0인 경우는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 철/니켈의 비와 거의 일치하므로 철/니켈의 질량비 0.7인 혼합산화물보다 비교적 낮은 온도에서 Ni(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>가 NiO, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조로 각각 변화된 것으로 판단된다. 철/니켈의 질량비 1.4, 2.0인 혼합산화물의 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정구조가 관찰된 열처리온도(200°C)는 그림 1-2 c), d)의 DSC curve에서 관찰된 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 전구체의 생성으로 인한 흡열피크의 온도(약 190°C)와 거의 일치하는데, 혼합산화물의 철/니켈의 비가 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 철/니켈의 비에 가까워질수록 열처리에 의해

금속결정구조로 변화되는 반응성이 향상되기 때문인 것으로 판단된다.

그림 1-3 e)에서, Fe only ( $\text{Fe/Ni}=\infty$ )인 산화물은  $150^{\circ}\text{C}$  이상에서  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 가  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 결정구조로 변화되었고  $350^{\circ}\text{C}$  이상에서는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 결정구조가 관찰되었다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 결정구조가 관찰된 온도( $150^{\circ}\text{C}$ )는 그림 1-2 e)의 DSC curve에서 관찰된  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 가 탈수되어  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 결정구조로 변화되는 반응으로 인한 흡열피크의 온도(약  $100^{\circ}\text{C}$ )와 거의 일치하며,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 결정구조가 관찰된 온도( $350^{\circ}\text{C}$ )는 DSC curve의 결과에서 나타난  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 결정구조로 변화되는 반응으로 인한 발열피크의 온도( $380^{\circ}\text{C}$ )와 거의 일치한다.



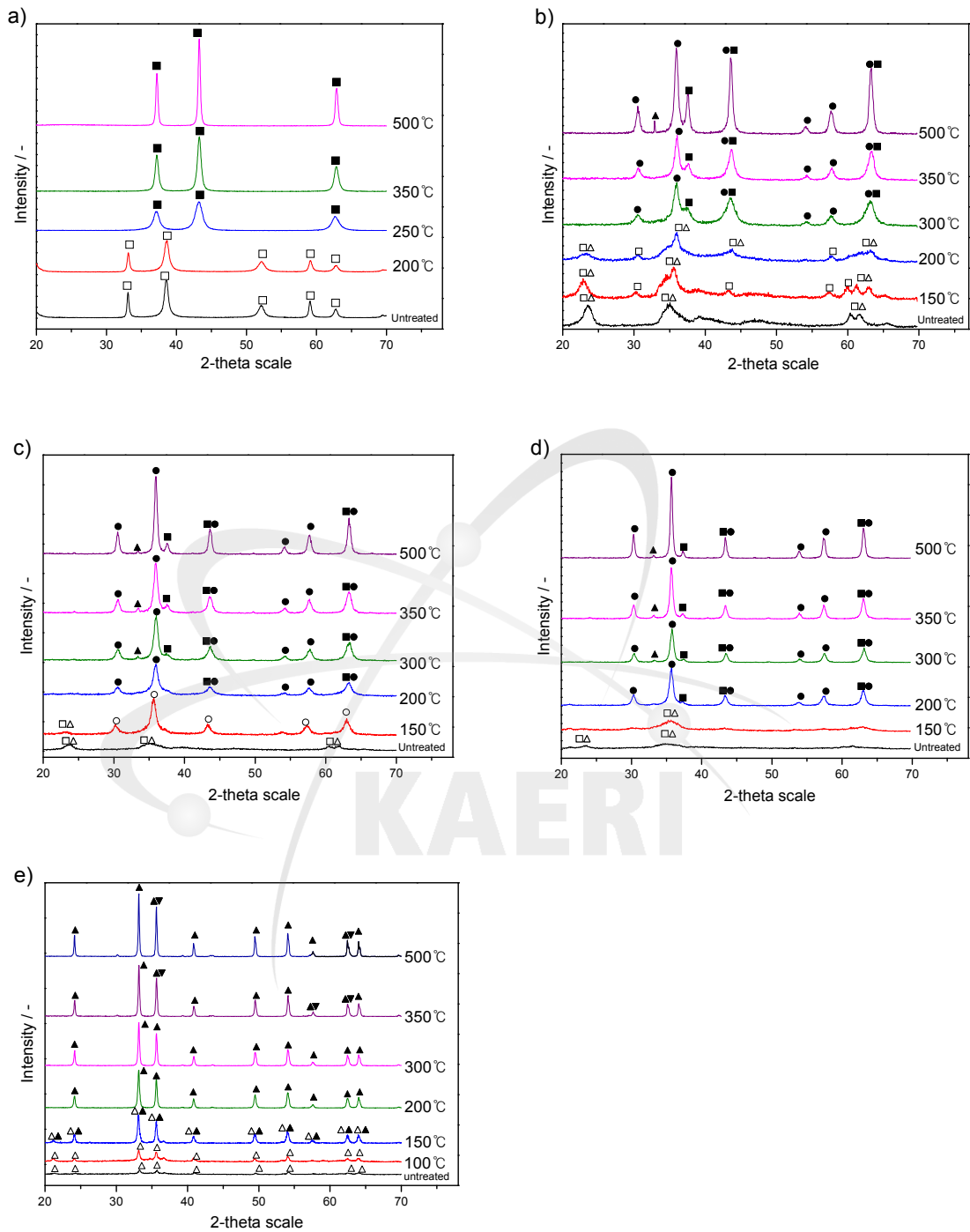


Fig. 1-3. X-ray diffraction patterns of mixed oxides with various weight ratios of Fe/Ni. NiO(■), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(●), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(▲), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(▼): a) Fe/Ni=0 (Ni only), b) Fe/Ni=0.7, c) Fe/Ni=1.4, d) Fe/Ni=2.0, e) Fe/Ni=∞ (Fe only).

철-니켈 혼합산화물의 열처리 온도에 따른 화학결합 특성을 조사하기 위하여, 여러 온도에서 열처리한 혼합산화물을 KBr 법을 이용하여 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

그림 1-4 a)에서, Ni only (Fe/Ni=0 wt. ratio)는 250°C 이상에서 NiO의 적외선 흡수특성[20]인 Ni-O 신축진동영역( $430\text{-}415\text{cm}^{-1}$ )이 관찰되었다. NiO의 적외선 흡수특성이 관찰되는 온도(250°C)는 그림 1-3 a)의 X-선 회절 패턴에 나타난 NiO의 결정구조가 관찰되는 온도(250°C)와 일치하였다.

그림 1-4 b)에서, 철/니켈의 질량비 0.7인 혼합산화물은 200°C에서  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 가 탈수되어 생성되는  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  전구체의 적외선 흡수특성으로 판단되는 흡수대 ( $613\text{cm}^{-1}$ )가 관찰되었다. 이 흡수대( $613\text{cm}^{-1}$ )는 온도가 증가함에 따라 300°C 이상에서  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 적외선 흡수 특성[3,4]인  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  흡수대의 영역 ( $595\text{cm}^{-1}$ )로 이동하는 경향이 관찰되었다.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 적외선 흡수특성이 관찰되는 온도(300°C)는 그림 1-3 b)의 X-선 회절 패턴에서 나타난  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 결정구조가 관찰되는 온도(250°C)와 일치하였다.

그림 1-4 c), d)에서, 철/니켈의 질량비가 1.4, 2.0인 혼합산화물은 150°C 이상에서  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  흡수대( $595\text{cm}^{-1}$ )가 관찰되었다. Fe/Ni의 질량비가 1.4, 2.0인 혼합산화물에서  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  흡수대가 관찰되는 열처리 온도(150°C)는 그림 1-3 c), d)의 X-선 회절 패턴에서 나타난  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 결정구조가 관찰되는 온도(200°C)보다 낮은 경향이 있는데 혼합물의 열처리 온도인 150°C에서  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 화학결합을 가진  $\text{Ni}_{1.25}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$ 과 비정질  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 생성으로 인하여  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  흡수대가 관찰된 것으로 판단된다.

그림 1-4 e)에서, Fe only(Fe/Ni= $\infty$ )인 산화물은 모든 온도에서 Fe-O 신축진동영역( $532, 470\text{cm}^{-1}$ )이 관찰되었다. Fe-O 신축진동은 열처리 전  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 와 열처리 후  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 적외선 흡수특성[21]이므로 열처리 조건에 관계없이 나타났다.

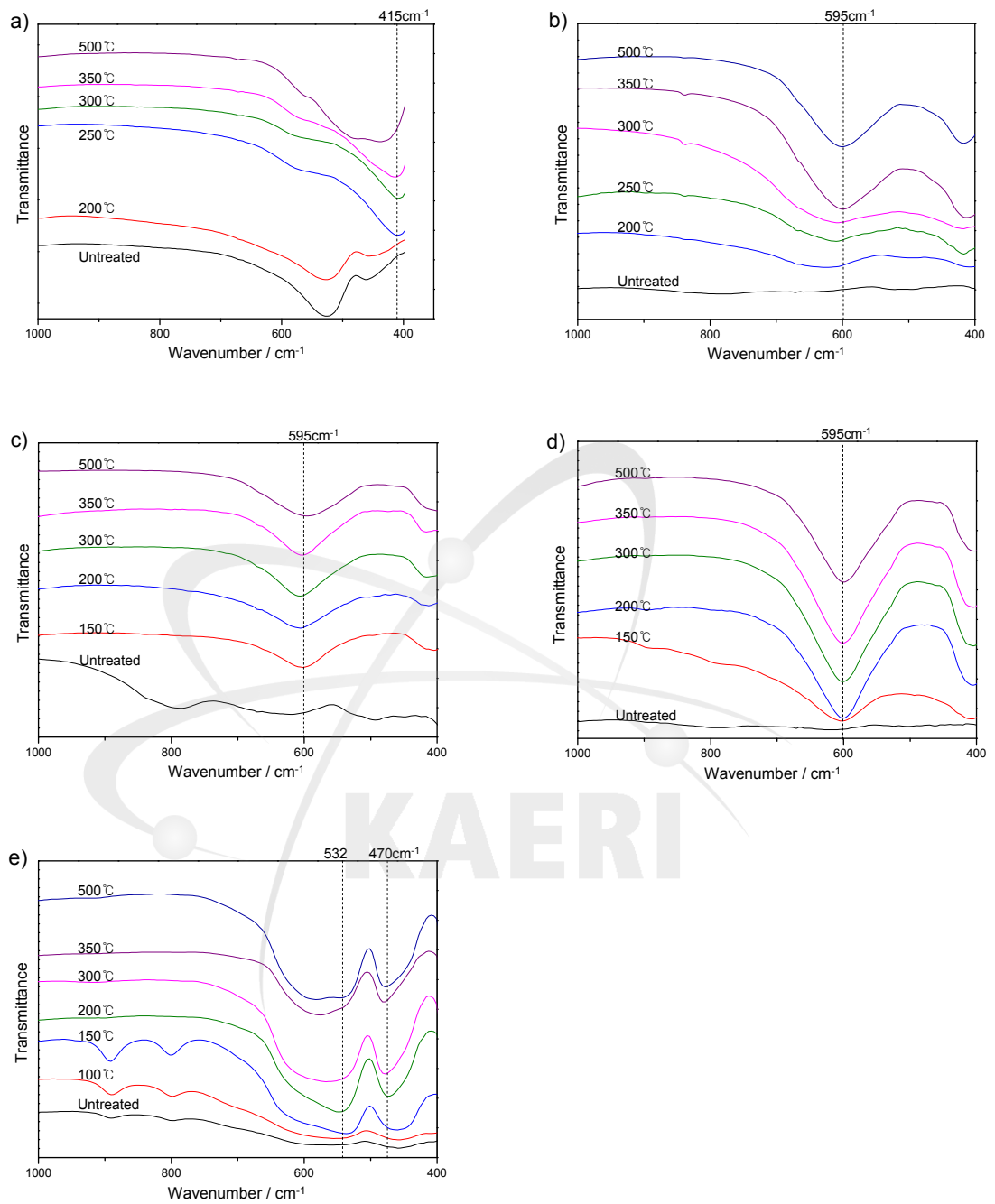


Fig. 1-4. FT-IR spectra of Fe-Ni mixed oxides with various weight ratios of Fe/Ni: a) Fe/Ni=0 (Ni only), b) Fe/Ni=0.7, c) Fe/Ni=1.4, d) Fe/Ni=2.0, e) Fe/Ni= $\infty$  (Fe only).



## 나. 니켈-크롬-철 혼합산화물의 화학특성

### (1) 니켈-크롬-철 혼합산화물의 열적 특성

열중량-시차주사열량계(TG-DSC)를 이용하여, 10 wt.%의 크롬이 포함된 니켈/철 (Ni/Fe=1, 질량비) 혼합산화물을 Ar 기체 분위기에서 800°C까지 5°C/min 씩 승온시켜 니켈-크롬-철 혼합산화물의 열적 특성을 조사하였다(그림 1-5). TG curve에서는, 약 400°C까지 30 % 내외의 질량감소가 관찰되었다. 25°~200°C 범위의 15 %의 질량감소는 분말에 잔류되어있는 수분의 증발과 Ni(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>의 탈수반응으로 인한 질량감소, 200°~400°C 범위의 15 %의 질량감소는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O에서 수화물의 증발로 인한 질량감소로 판단된다. TG curve에서 관찰된 혼합산화물의 열적 특성은 DSC curve에서 관찰된 2개의 흡열피크와 연관되는데, 190°C 부근의 흡열피크는 분말에 잔류되어있는 수분의 증발과 Ni(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>가 탈수되어 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O로 생성되는 반응으로 인한 흡열피크, 290°C 부근의 흡열피크는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O의 수화물이 제거되면서 생성되는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 흡열반응으로 인한 흡열피크로 판단된다. 또한 혼합산화물에 포함된 크롬의 농도가 니켈, 철에 비해 매우 낮으므로 니켈/철 혼합산화물과 크롬의 반응성이 작기 때문에 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 생성에 대한 열적특성은 관찰되지 않았다.

### (2) 니켈-크롬-철 혼합산화물의 결정구조 및 화학결합 특성

니켈-크롬-철 혼합산화물의 열처리 온도변화에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위하여, 크롬 (1, 5, 10 wt.%)이 포함된 니켈/철 (Ni/Fe=1, 질량비) 혼합산화물을 여러 온도에서 8 시간 열처리 한 후 X-선 회절 패턴을 측정하였다.

그림 1-6 a)에서, 1 wt.% 크롬을 포함하고 있는 혼합산화물은 200°C 이상에서 NiO, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 결정구조에 해당하는 피크가 관찰되었는데, 철/니켈 혼합산화물에 함유되어있는 크롬의 농도가 낮기 때문에 크롬에 관한 결정구조를 나타내는 피크가 관찰되지 않았다. 그림 1-6 b)에서, 5 wt.%의 크롬을 포함하고 있는 혼합산화물은 200°C 이상에서 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> NiO 결정구조에 해당하는 피크가 관찰되었으며 500°C 이상에서 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> NiO 결정구조에 해당하는 피크가 관찰되었다. 그림 1-6 c)에서, 10 wt.%의 크롬을 포함하고 있는 혼합산화물은 200°C 이상에서 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> NiO 결정구조에 해당하는 피크가 관찰되었으며 400°C 이상에서 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> NiO 결정구조에 해당하는 피크가 관찰되었다. 크롬의 함량이 증가할수록 낮은 열처리 온도에서 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정구조가 관찰되는 경향

을 보였다.

니켈-크롬-철 혼합산화물의 열처리 온도변화에 따른 화학결합 특성을 조사하기 위하여, 크롬 (1, 5, 10 wt.%)이 포함된 니켈/철 (Ni/Fe=1, 질량비) 혼합산화물을 여러 온도에서 8 시간 열처리 한 후, KBr 법을 이용하여 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

그림 1-7 a)에서, 1 wt.% 크롬이 포함된 혼합산화물은 200°C 이상에서  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 적외선 흡수 특성인  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  흡수대( $595\text{ cm}^{-1}$ )가 단독으로 관찰되었다. 1 wt.% 크롬이 포함된 니켈/철 혼합산화물은 크롬의 농도가 니켈/철의 농도에 비하여 매우 낮기 때문에 혼합산화물이 크롬의 영향을 받지 않고 단독  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  흡수대( $595\text{ cm}^{-1}$ )의 특성이 나타난 것으로 판단된다.

그림 1-7 b)에서, 5 wt.% 크롬이 포함된 혼합산화물은 200°C 이상에서  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 적외선 흡수 특성인  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  흡수대( $595\text{ cm}^{-1}$ )가 관찰되었으며 500°C에서  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 의 적외선 흡수 특성[22]인  $\text{NiCrO}_4$  흡수대( $786\text{ cm}^{-1}$ )가 관찰되었다.  $\text{NiCrO}_4$ 의 적외선 흡수특성이 관찰되는 온도(500°C)는 그림 1-6 b)의 X-선 회절 패턴에 나타난  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 의 결정구조가 관찰되는 온도(500°C)와 일치하였다.

그림 1-7 c)에서, 10 wt.% 크롬이 포함된 혼합산화물은 200°C 이상에서  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 적외선 흡수 특성인  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  흡수대( $595\text{ cm}^{-1}$ )가 관찰되었으며 400°C 이상에서  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 의 적외선 흡수 특성인  $\text{NiCrO}_4$  흡수대( $786\text{ cm}^{-1}$ )가 관찰되었다.  $\text{NiCrO}_4$ 의 적외선 흡수특성이 관찰되는 온도(400°C)는 그림 1-6 c)의 X-선 회절 패턴에 나타난  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 의 결정구조가 관찰되는 온도(400°C)와 일치하였다.

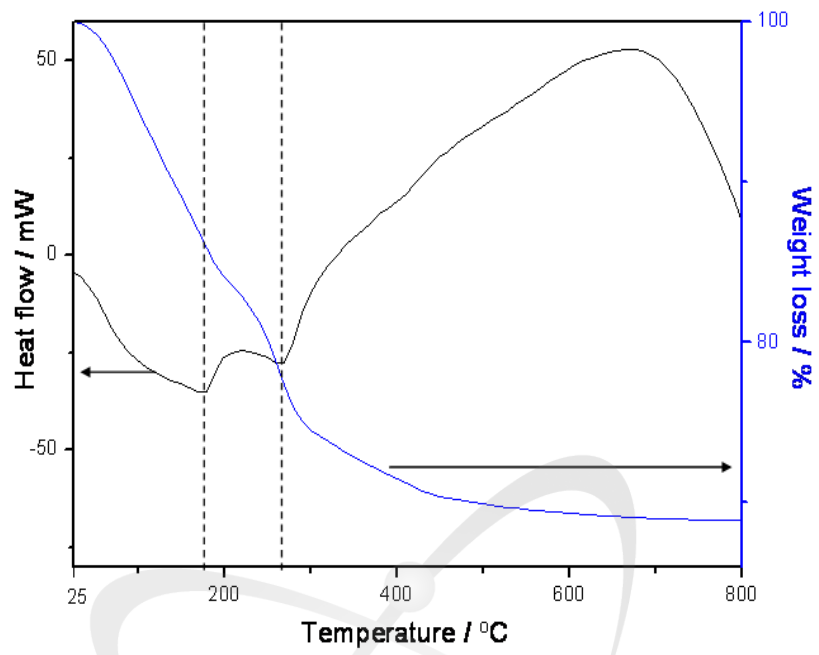


Fig. 1-5. TG/DSC curves of Ni-Cr-Fe mixture (containing Cr 10 wt.%).

KAERI

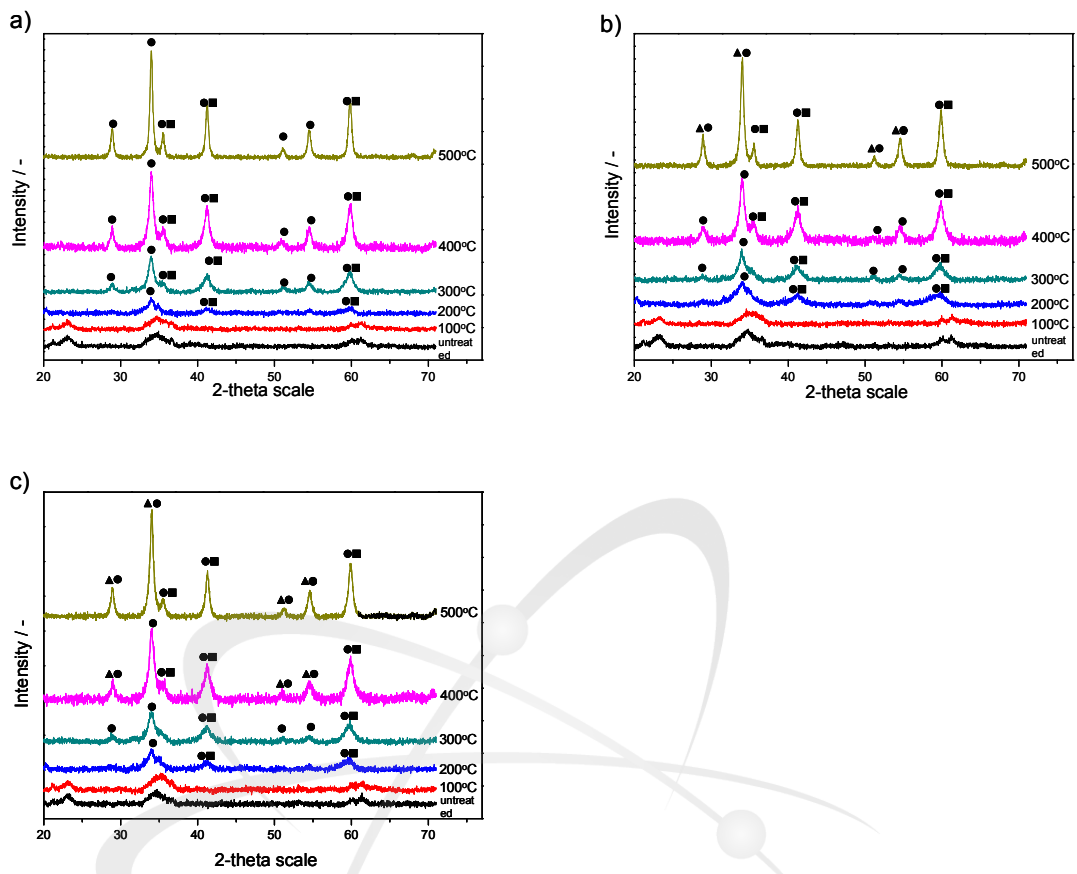


Fig. 1-6. X-ray diffraction patterns of Ni-Cr-Fe mixed oxides. NiO(■), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(●), NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(▲): a) 1 wt.% Cr, b) 5 wt.% Cr, c) 10 wt.% Cr.

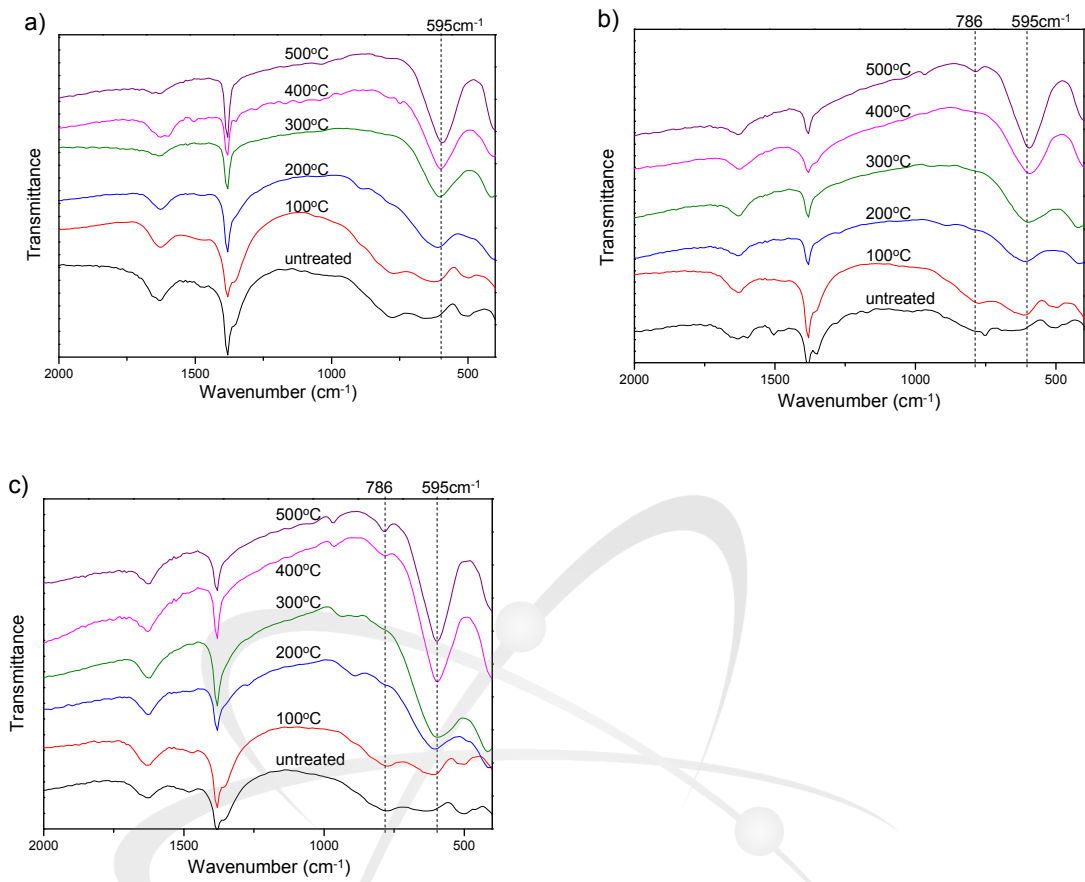


Fig. 1-7. FT-IR spectra of Ni-Cr-Fe mixed oxides: a) 1 wt.% Cr, b) 5 wt.% Cr, c) 10 wt.% Cr.

## 다. 니켈-붕소-철 혼합산화물의 화학특성

### (1) 니켈-붕소-철 혼합산화물의 열적 특성

열중량-시차주사열량계(TG-DSC)를 이용하여, 2 wt.%의 붕소가 포함된 니켈/철 (Ni/Fe=1.5 wt. ratio) 혼합산화물을 Ar 기체 분위기에서 800°C까지 5°C/min 씩 승온시켜 니켈-붕소-철 혼합산화물의 열적 특성을 조사하였다(그림 1-8).

TG curve에서는, 약 400°C까지 30 % 내외의 질량감소가 관찰되었다. 25°~200°C 범위의 15 %의 질량감소는 분말에 잔류되어있는 수분의 증발과 Ni(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>의 탈수반응으로 인한 질량감소, 200°~400°C 범위의 15 %의 질량감소는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O의 수화물의 증발로 인한 질량감소로 판단된다. TG curve에서 관찰된 혼합산화물의 열적 특성은 DSC curve에서 관찰된 2개의 흡열피크와 연관되는데, 190°C 부근의 흡열피크는 분말에 잔류되어있는 수분의 증발과 Ni(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>가 탈수되어 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O로 생성되는 반응으로 인한 흡열피크, 290°C 부근의 흡열피크는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O의 수화물의 증발로 인하여 생성되는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 흡열반응으로 인한 흡열피크로 판단된다. 2 wt.% 붕소가 포함된 니켈/철 혼합산화물은 붕소의 농도가 니켈, 철의 농도에 비해 매우 작기 때문에 붕소가 포함된 혼합산화물에 대한 열적특성은 관찰되지 않았다.

### (2) 니켈-붕소-철 혼합산화물의 결정구조 및 적외선 흡수 특성

니켈-붕소-철 혼합산화물의 열처리 온도에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위하여, 붕소(0.3, 1, 2, 4 wt.%)가 포함된 니켈/철 (Ni/Fe=1.5 wt. ratio) 혼합산화물을 여러 온도에서 8 시간 열처리 한 후 X-선 회절 패턴을 측정하였다.

그림 1-9 a), b)에서, 0.3, 1 wt.% 붕소가 포함된 혼합산화물은 200°C 이상에서 NiO, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 결정구조에 해당하는 피크가 관찰되었는데, 니켈-철 혼합산화물에 포함되어있는 붕소의 농도가 낮기 때문에, 붕소에 관한 결정구조가 관찰되지 않은 것으로 판단된다.

그림 1-9 c)에서, 2 wt.% 붕소가 포함된 혼합산화물은 200°C 이상에서 각각의 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정구조에 해당하는 피크가 관찰되었고 600°C 이상에서는 Ni<sub>2</sub>Fe(BO<sub>3</sub>)O<sub>2</sub>, NiO, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정구조에 해당하는 피크가 관찰되었다. 2 wt.% 붕소가 포함되어있는 혼합산화물은 비교적 높은 붕소의 농도로 인하여 600°C에서 B, Ni, Fe로 구성되어있는 Ni<sub>2</sub>Fe(BO<sub>3</sub>)O<sub>2</sub>의 결정구조가 관찰된

것으로 판단된다.

그림 1-9 d)에서, 4 wt.%의 붕소가 포함된 혼합산화물은 300°C까지  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  결정구조에 해당하는 피크가 관찰되었고 500°C에서는 각각의  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 결정구조에 해당하는 피크가 관찰되었으며 600°C에서는  $\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  결정구조에 해당하는 피크가 관찰되었다. 혼합산화물에 포함되어있는 고농도의 붕소로 인해 니켈/철 혼합산화물의 매트릭스의 특성이 달라지기 때문에, 저농도의 붕소(0.3, 1, 2 wt.%)를 포함하고 있는 산화물에서는  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 결정구조가 200°C 이상에서 관찰된 반면, 고농도의 붕소(4 wt.%)가 포함되어 있는 혼합산화물의  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 결정구조는 500°C 이상에서 관찰된 것으로 판단된다.

니켈-붕소-철 혼합산화물의 열처리 온도에 따른 화학결합 특성을 조사하기 위하여, 붕소 (0.3, 1, 2, 4 wt.%)가 함유된 니켈/철 (Ni/Fe=1.5 wt. ratio) 혼합산화물을 여러 온도에서 8 시간 열처리 한 후 KBr 법을 이용하여 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

그림 1-10 a)에서, 0.3 wt.% 붕소의 농도가 포함된 혼합산화물은 200°C 이상에서  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  흡수대( $595\text{cm}^{-1}$ )가 나타났으며  $(\text{BO}_3)^{3-}$ 계열의 파장( $1250, 702\text{cm}^{-1}$ )은 나타나지 않았다. 이는 니켈-철 혼합산화물에 포함된 낮은 붕소의 농도로 인하여 산화물이 붕소의 영향을 받지 않기 때문에 단독의  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  흡수대( $595\text{cm}^{-1}$ )의 특성이 관찰된 것으로 판단된다.

그림 1-10 b) c)에서, 1, 2 wt.% 붕소의 농도가 포함된 혼합산화물은 모든 열처리 온도에서  $(\text{BO}_3)^{3-}$ 계열의 비대칭 원자가 진동 영역( $1250\text{cm}^{-1}$ )이 관찰되었고 200°C 이상에서  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 적외선 흡수 특성[3,4]인  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  흡수대( $595\text{cm}^{-1}$ )가 관찰되었다. 또한 500°C 이상에서  $(\text{BO}_3)^{3-}$ 계열의 대칭 원자가 진동 영역 ( $702\text{cm}^{-1}$ )이 관찰되었다. 제조 시 첨가된  $\text{B}(\text{OH})_3$ 로 인하여  $(\text{BO}_3)^{3-}$ 계열의 파장( $1250\text{cm}^{-1}$ )이 모든 열처리온도의 산화물에 나타났으며 500°C 이상에서 bonaccordite ( $\text{Ni}_2\text{FeBO}_5$ )의 특성으로 판단되는  $(\text{BO}_3)^{3-}$ 계열의 파장( $702\text{cm}^{-1}$ )과  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  흡수대( $595\text{cm}^{-1}$ )가 관찰되었다.

그림 1-10 d)에서, 4 wt.% 붕소의 농도가 포함되어있는 혼합산화물은 모든 열처리 온도에서 제조 시 첨가된  $\text{B}(\text{OH})_3$ 로 인한  $(\text{BO}_3)^{3-}$ 계열의 파장 ( $1250\text{cm}^{-1}$ )이 관찰되었으며, 400°C이하의 열처리온도에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  또는  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 특성을 나타내는 Fe-O 파장( $532, 460\text{cm}^{-1}$ )이 관찰되었다. 혼합산화물 내 높은 붕소의 농도로 인해 니켈-철 혼합산화물의 매트릭스의 특성이 달라지므로, 200°C에서  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 특성을 갖는 파장이 나타나지 않고  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  또는  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

특성의 파장이 관찰되었다. 또한 400°C 이상에서는  $(\text{BO}_3)^{3-}$  계열의 파장( $702\text{cm}^{-1}$ ) 이 관찰되었고 500°C 이상에서 bonaccordite의 적외선 흡수특성으로 판단되는  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  흡수대( $595\text{cm}^{-1}$ ),  $(\text{BO}_3)^{3-}$  계열의 파장( $702\text{cm}^{-1}$ )이 관찰되었다.

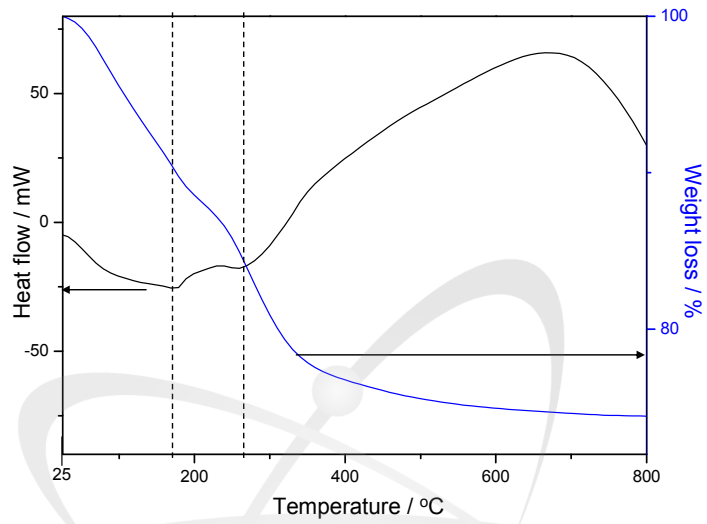


Fig. 1-8. TG/DSC curves of Ni-B-Fe mixture (containing B 2 wt% in mixture with Ni/Fe = 1.5 wt. ratio).



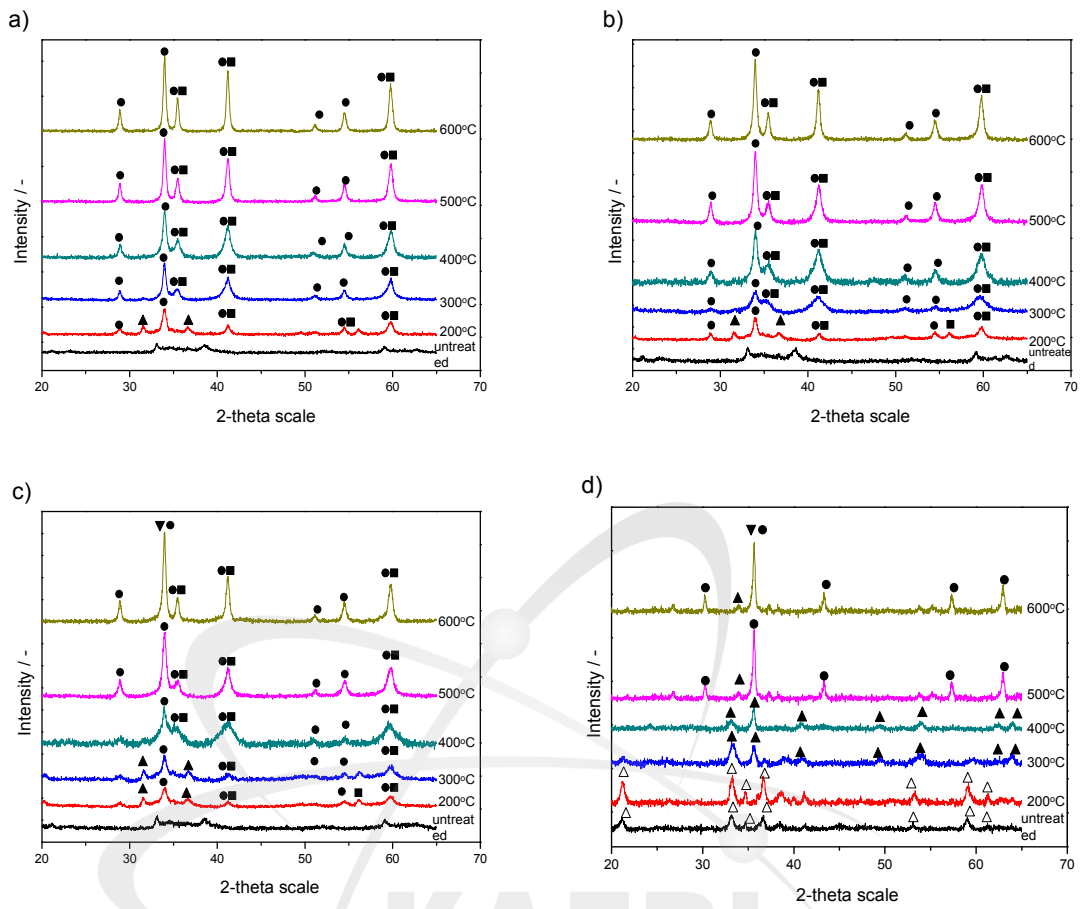


Fig. 1-9. X-ray diffraction patterns of Ni-B-Fe mixed oxides. NiO(■), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(●), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(▲) Ni<sub>2</sub>Fe(BO<sub>3</sub>)O<sub>2</sub>(▼): a) B 0.3 wt.%, b) B 1 wt.%, c) B 2 wt.%, d) B 4 wt.%.

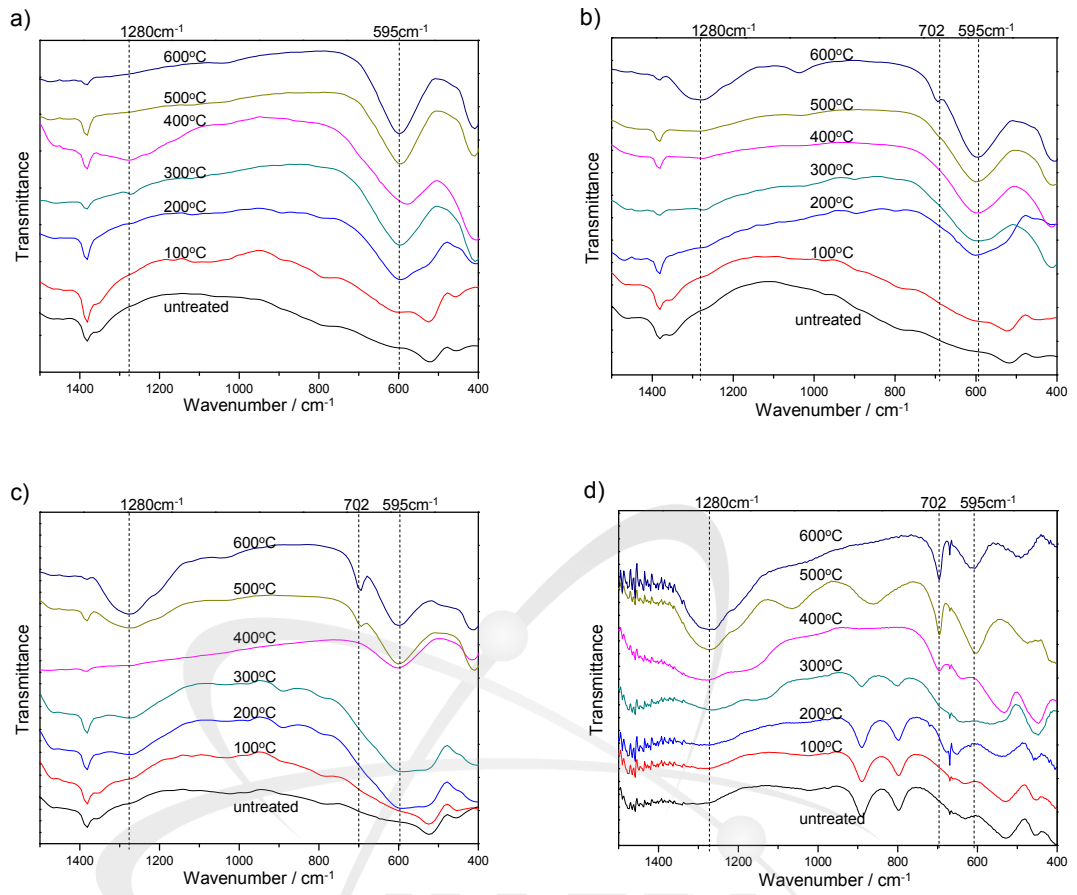


Fig. 1-10. FT-IR spectra of Ni-B-Fe mixed oxides: a) B 0.3wt.%, b) B 1wt.%, c) B 2wt.% d) B 4wt.%.

## 제 2 절 고온 고압 loop를 이용한 크러드 침적

### 1. 고온 고압 loop 크러드 침적 장치 구축

고온-고압 환경의 원자로 냉각재계통에서 발생하는 크러드 침적을 구현하기 위하여 고온 loop system을 제작하였다. 시스템 내의 높은 압력과 일정한 유량을 유지하기 위하여 고압 정량펌프를 사용하였다. 시스템 후단에 온도센서를 장착하여 시스템 내의 온도를 일정하게 유지하였으며, BPR (back pressure regulator)을 사용하여 시스템 내의 압력을 조절하였다. 그림 2-1은 완성된 고온 loop 장치의 사진이다.

크러드가 침적되는 부분의 반응기(crud deposition reactor)는 스텐레스 강으로 이루어진 내경 50 mm, 길이 250 mm의 관을 이용하여 반응기를 제작하였다. 3개의 크러드 침적 반응기(crud deposition reactor)를 시스템에 병렬로 연결하여 실험의 효율성을 향상시켰다. 각각의 크러드 침적 반응기 내부에는 지르코늄 피복히터를 장착하였다. 크러드 침적 반응기에 장착된 지르코늄 피복히터의 교체를 원활하게 하기 위하여 탈부착이 용이하게 설계하였으며 각 line에 고온용 밸브를 장착하여 각 line 별 단독 실험이 가능하도록 제작하였다(그림 2-2).

지르코늄 피복히터는 전압 220 V에서 출력 700 W, 795 W인 두 종류의 피복 히터를 사용하였다. 히터의 길이와 지름은 각각 500 mm, 9.5 mm이며 발열부는 300 mm로 구성하였다(그림 2-3).

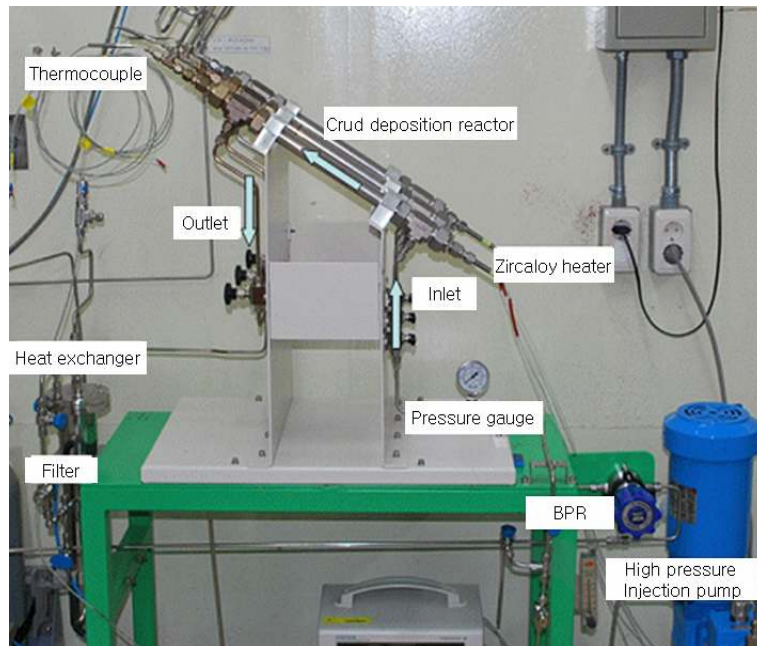


Fig. 2-1. Photo of high temperature and high pressure loop system.



Fig. 2-2. Photo of crud deposition reactor. (Heater parts are not installed)

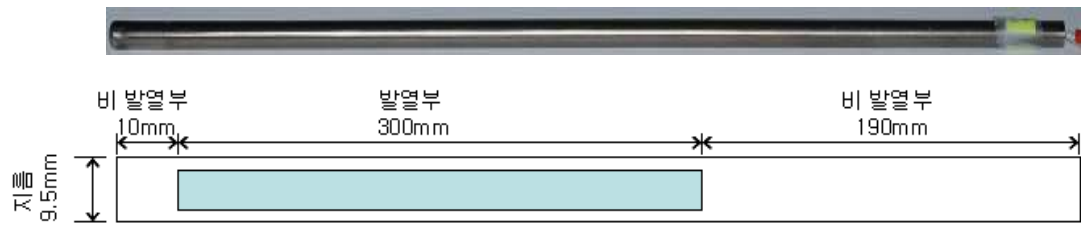


Fig. 2-3. Photo and diagram of zircaloy cladding heater.



## 2. 고온 고압 loop를 이용한 크러드 침적 실험

### 가. 철-니켈 혼합용액을 이용한 크러드 침적 실험

크러드의 주된 구성성분인 철과 니켈로 구성되어있는 부식생성물을 지르코늄 피복히터에 침적시키기 위하여, iron (II) acetate [ $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , ACROS ORGANICS, 95%]와 nickel (II) acetate [ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Junsei Chemical Co., 97%]를 이용하여 철 10 ppm, 니켈 2 ppm인 혼합용액을 제조하였다. 이 혼합용액을 고온-고압 loop system에 40 시간 통과시켜 지르코늄 피복히터의 표면에 부식생성물의 침적을 구현하였다. 고온-고압 loop system의 부식생성물 침적을 위하여 압력은 고압주입 펌프와 BPR (back pressure regulator)을 이용하여 13 MPa로 조절하였다. 온도는 지르코늄 피복히터에 출력 (700 W, 220 V)을 가하고 유량(15.97 ml/min)을 조절하여 크러드 침적 반응기(crud deposition reactor) 출구부분의 용액의 온도를 320°C로 조절하였다.

### 나. 철-니켈로 구성되어있는 침적물의 특성

#### (1) 철-니켈 혼합산화물의 침적

철 10 ppm, 니켈 2 ppm의 혼합용액을 고온 고압-loop system에 통과시켜 40 시간 반응시킨 후 지르코늄 피복히터의 표면을 관찰하였다. 히터의 발열부분에서 흑색의 침적물이 관찰되었으며 비발열부분에서는 비교적 적은양의 적색의 침적물이 관찰되었다(그림 2-4).

#### (2) 침적물의 조성 및 결정구조 특성

지르코늄 피복히터표면의 발열부분에 침적된 흑색의 침적물을 채취하여 표면 분석 장치인 에너지 분산형 엑스선 분광기(EDX)를 이용하여 성분분석을 하였다. 흑색의 침적물의 조성비는 철/니켈=4.14 (wt. ratio)로 혼합용액의 조성비인 철/니켈=5 (wt. ratio)와 거의 일치하였다.

지르코늄 피복히터표면의 발열부분의 침적된 흑색의 침적물의 X-선 회절 패턴을 측정하였다(그림 2-5). 흑색의 침적물은  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 결정상으로 확인되었다. 이는 철의 양이 니켈의 양보다 매우 많기 때문에  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 에 해당하는 피크는 관찰되지 않고  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 에 해당하는 피크가 단독으로 관찰된 것으로 판단된다.

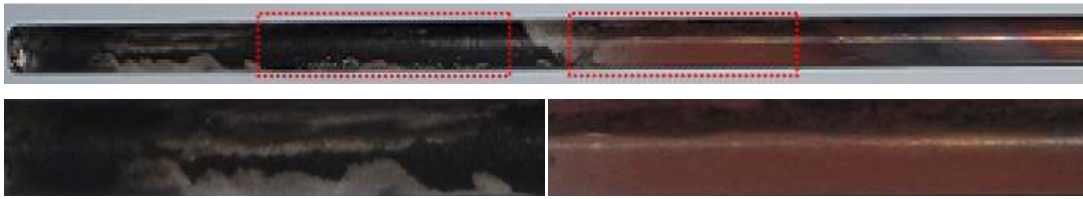


Fig. 2-4. Zircaloy surface covered with metal oxide deposits after the test in the solution with 10 ppm Fe and 2 ppm Ni (320°C, 13 MPa, for 40 h).

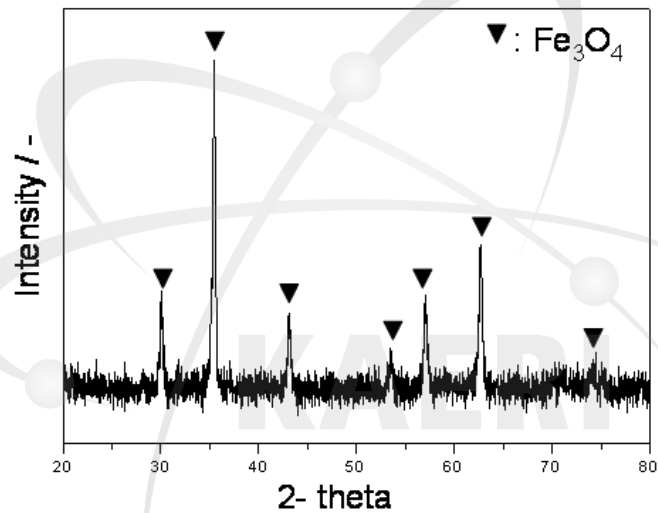


Fig. 2-5. X-ray diffraction pattern of metal oxides deposited on surface of zircaloy cladding heater. Test solution: 10 ppm Fe and 2 ppm Ni, Temp.: 320°C, pressure: 13 MPa, test time: 40 h.

다. 철-니켈-아연-크롬-실리카 혼합용액을 이용한 크러드 침적 실험

철, 니켈, 아연, 크롬, 실리카로 구성되어있는 금속산화물을 지르코늄 피복히터에 침적시키기 위해, iron (II) acetate [ $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , Acros organics, 95%], nickel (II) acetate [ $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Junsei, 97%], zinc (II) acetate [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Shinyo, 98%], chromium (II) acetate monohydrate dimer [ $(\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_2$ , Aldrich], silicon tetraacetate [ $\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ , Aldrich, 98%]을 이용하여 철 20 ppm, 니켈 5 ppm, 아연 5 ppm, 크롬 0.5 ppm, 실리카 0.5 ppm인 혼합용액을 제조하였다. 이 혼합용액을 고온-고압 loop system에 40 시간 통과시켜 지르코늄 피복히터의 표면에 부식생성물의 침적을 구현하였다. 고온-고압 loop system의 부식생성물 침적을 위하여 압력은 고압주입 펌프와 BPR (back pressure regulator)을 이용하여 12.5 MPa로 조절하였다. 온도는 지르코늄 피복 히터에 출력 (795 W, 220 V)을 가하고 유량(20.41 ml/min)을 조절하여 크러드 침적 반응기(crud deposition reactor) 출구부분의 용액의 온도를 320°C로 조절하였다.

라. 철-니켈-아연-크롬-실리카 함유 침적물의 특성

(1) 철-니켈-아연-크롬-실리카 혼합산화물의 침적

철 20 ppm, 니켈 5 ppm, 아연 5 ppm, 크롬 0.5 ppm, 실리카 0.5 ppm인 혼합용액을 고온 고압-loop system에 통과 시켜 40 시간 반응시킨 후 지르코늄 피복히터 표면을 관찰하였다. 히터 표면의 비발열부분에서는 백색의 침적물과 적색의 침적물이 관찰되었고 발열부분에서는 흑색의 침적물이 관찰되었다(그림 2-6).

(2) 침적물의 조성 및 적외선 흡수 특성

고온-고압 loop을 이용한 침적 실험 후, 필터에 걸러진 흑색의 침전물을 표면분석 장치인 전자현미분석기(EPMA)를 이용하여 금속 조성비를 확인하였다. 질량비가 Fe/Ni/Zn/Cr/Si = 5.73/1/0.97/0.12/0으로 혼합용액의 금속성분인 Fe, Ni, Zn, Cr 의 조성비와 거의 일치하였지만 Si 성분은 검출되지 않았다(표 2-1).

고온-고압 loop을 이용한 침적 실험 후, 필터에 걸러진 흑색의 침전물을 FT-IR을 이용하여 화학결합상태를 분석하였다(그림 2-7). 침전물은  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  흡수대( $595 \text{ cm}^{-1}$ )가 관찰됨으로서, 침적물은  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 가 포함된 산화물로 추정된다.





Fig. 2-6. Zircaloy surface covered with metal oxide deposits: test solution: 20 ppm Fe, 5 ppm Ni, 5 ppm Zn, 0.5 ppm Cr and 0.5 ppm Si (320°C, 12.5 MPa, for 40 h).

Table 2-1. Chemical composition of metal oxide deposits obtained from metallic filter.

Element	Chemical composition of deposits measured by EPMA (wt.%)	Metal ion conc. in Solution (wt. ratio)
Fe	73.15	64.51
Ni	12.77	16.13
Zn	12.46	16.13
Cr	1.62	1.61
Si	0	1.61

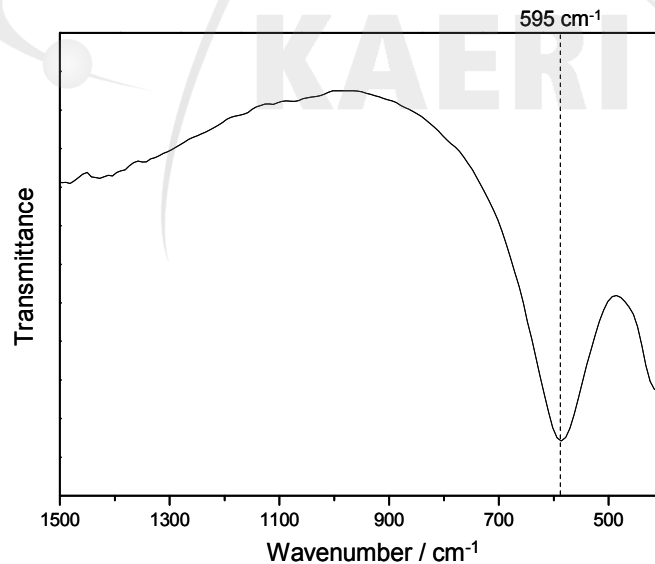


Fig. 2-7. FT-IR spectrum of metal oxide deposit obtained from metallic filter. Test solution: 20 ppm Fe, 5 ppm Ni, 5 ppm Zn, 0.5 ppm Cr and 0.5 ppm Si solution, Temperature: 320°C, Pressure: 12.5 MPa, Reaction time: 40 h.

## 제 3절 크러드 분석 LIBS 장치 및 레이저 빔 광섬유 원격 전송장치 구축

### 1. 크러드 분석용 LIBS 장치 구축

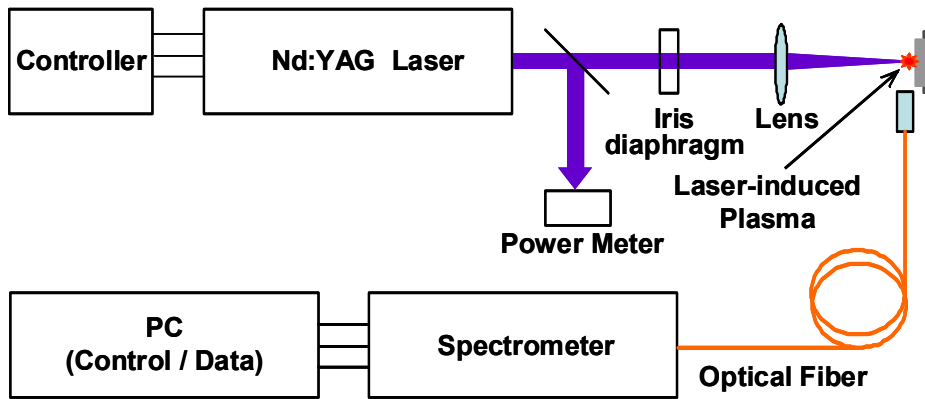
크러드의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 확보를 위하여 크러드 분석용 LIBS 시스템을 구축하였다(그림 3-1, 3-2). 광원은 광섬유 전송이 가능한 Nd-YAG 레이저를 사용하였다. 레이저의 에너지는 532 nm 파장에서 최대 25 mJ로, 355 nm 파장에서는 최대 8 mJ로 조절 가능하며 레이저의 조절 가능한 펄스 폭은 약 5 ns이다. 시스템의 레이저 에너지를 조절하기 위해 레이저 에너지 측정기를 장착하였으며 레이저 빔을 집속시키는 plano-convex quartz lens( $f=100$  mm)를 장착하였다. 시료의 장착부분은 상하 좌우 10 mm의 미세조정이 가능하며 레이저 빔에 의한 시료의 플라즈마 생성 시 발생하는 emission을 수집하기 위한 발광 수집 장치를 장착하였으며, emission을 분광계로 전송하기 위하여 광섬유 전송장치를 장착하였다. Czerny-Turner type의 분광계(Andor SR 3031)를 사용하였으며, emission spectrum의 이미지를 측정하기 위해 ICCD 시스템을 구성하였다. 분광계와 ICCD 시스템의 사양은 다음과 같다(그림 3-3).

#### a. Czerny-Turner type 분광계

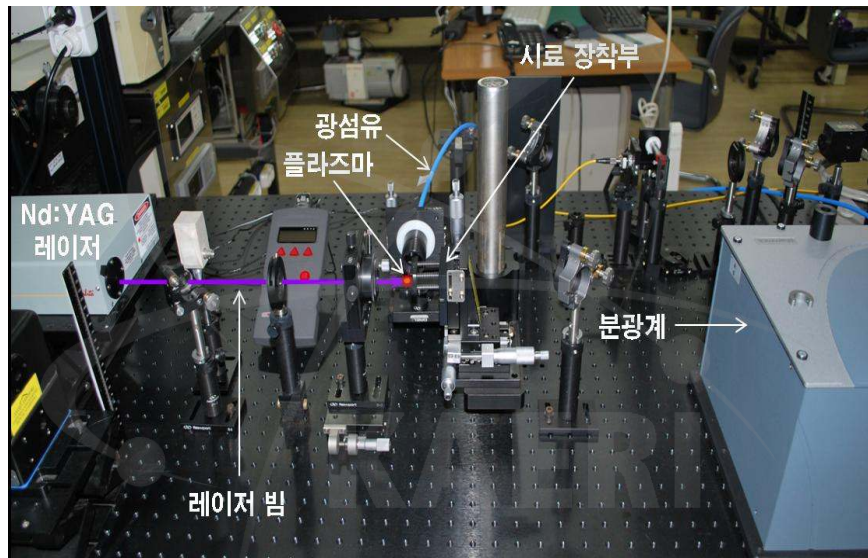
- Focal length : 303 mm
- Aperture :  $f/4$
- 분해능 : 0.1 nm

#### b. ICCD 시스템

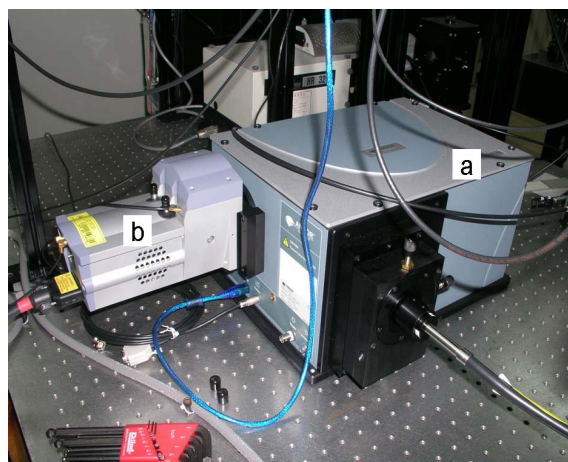
- Resolution :  $1024 \times 1024$  pixels
- Effective pixel size :  $13 \mu\text{m}^2$
- Sensitivity :  $\sim 1000$  counts/photoelectron at max. gain
- Gate resolution : 1 ns



3-1. Scheme of LIBS system for crud analysis.



3-2. Photo of LIBS system for crud analysis.



3-3. Photo of spectrometer of LIBS system.

## 2. 크러드 분석 LIBS 장치의 성능확인

펄스 레이저 빔이 시료표면에 입사되면 레이저 유도 플라즈마가 발생하는 데, 이때 플라즈마의 에너지는 레이저 유도 플라즈마가 고온, 고압 상태이기 때문에 원자 발광(atomic emission)과 충격파(shock wave)의 형태로 주변에 전달된다(그림 3-4).

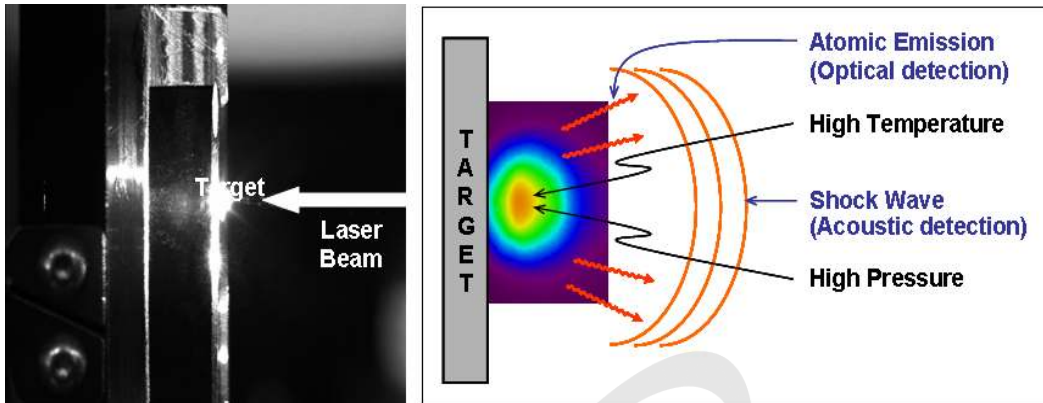
레이저 유도 플라즈마는 시료 표면에 구멍(crater)을 형성하며, 구멍의 형태는 레이저 유도 플라즈마에 포함된 원자증기(atomic vapor)의 양에 관한 정보를 가지고 있다. 따라서 입사파장 또는 시료 재질에 따라 달라지는 구멍의 모양을 관찰하는 것은 중요하다. 그러므로 크러드 시료에 적용하기 이전에 표준시료인 Cu 표면에 레이저 빔을 입사시켜, 입사 파장(532 nm, 355nm)에 따라 달라지는 구멍의 모양을 광학 현미경으로 관측하였다.

그림 3-5에서, 355 nm 파장의 레이저빔을 사용했을 경우는 532 nm 파장의 레이저빔을 사용했을 경우에 비해 구멍의 직경은 줄어들고, 구멍의 깊이는 깊어지는 현상이 관측되었다. 이는 레이저 빔을 집속시키는 렌즈(plano-convex quartz lens)가 동일한 경우, 입사파장이 짧을수록 초점의 직경이 줄어들기 때문에 구멍의 직경은 작아진다. 또한 레이저빔이 시료표면에 입사되어 플라즈마가 발생될 때, 플라즈마의 전자, 중성자, 양성자는 레이저 에너지를 흡수하여 가속화되는 역제동 복사(inverse bremsstrahlung)과정을 거친다. 역제동 복사과정을 통한 레이저 유도 플라즈마에 흡수되는 에너지의 양은 파장의 세제곱에 비례한다. 따라서 가시광선 파장(532 nm)의 레이저빔이 시료 표면에 조사될 경우, 레이저빔이 시료표면에 도달하기 전에 플라즈마에 흡수되는 에너지의 양은 자외선 파장(355 nm)의 레이저빔을 조사하였을 경우에 비해 월등히 많다. 따라서 자외선 파장(355 nm)의 경우, 구멍의 깊이가 깊고, 플라즈마에 포함된 원자증기의 양이 많다는 것을 알 수 있다.

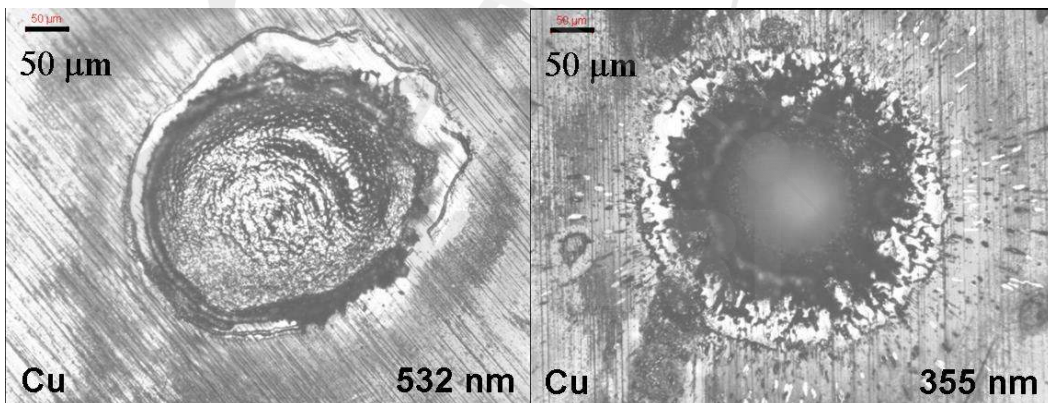
그림 3-6은 레이저 유도 플라즈마가 발생 시 수반되는 레이저 유도 충격파를 마이크로폰으로 측정한 오실로스코프 파형을 나타낸 것이며 그림 3-7은 성분이 알려진 표준시료(NIST 610)에 대한 LIBS 세기를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 자외선 파장(355 nm)을 사용했을 경우, 가시광선 파장(532 nm)을 사용했을 경우보다 acoustic signal과 LIBS 세기가 강하게 나타나는데, 이는 플라즈마에 포함된 원자증기의 양이 많을수록 플라즈마 온도와 압력이 증가하여 주변으로 전달되는 레이저 유도 충격파와 원자발광의 세기가 증가하기 때문이다.

따라서 LIBS 실험에서 광원으로는 레이저 빔을 시료에 입사시켜 발생하는 원자의 증기 양이 532 nm 파장 보다는 시료표면의 원자증기의 양이 355 nm

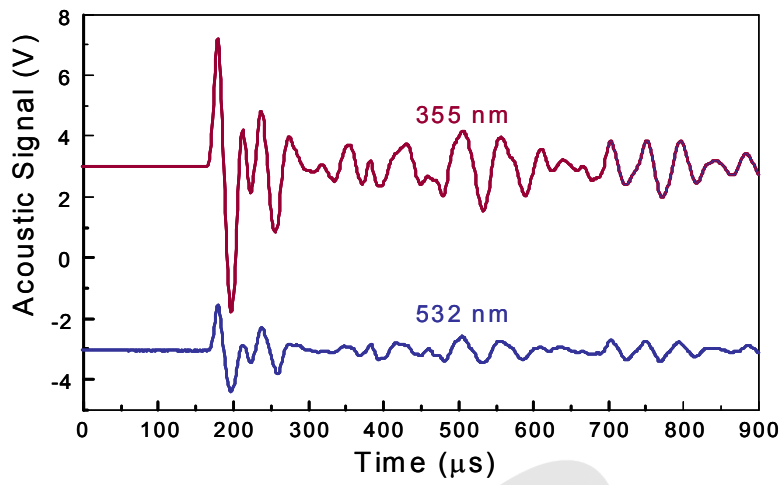
과장의 레이저빔을 이용하는 것이 미량 원소 검출에 유리하다는 것을 확인하였다.



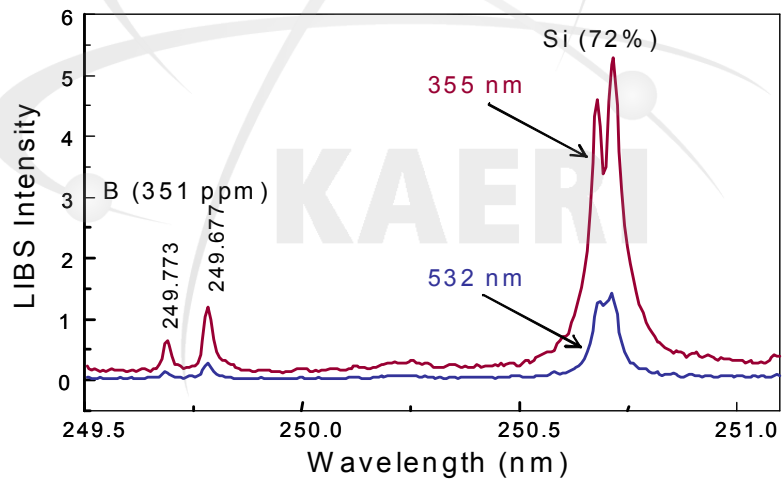
3-4. Photo of plasma induced by laser pulse.



3-5. Photo of crater on Cu pellet surface produced by Laser ablation.



3-6. Comparison of laser induced shock waves by measured microphone (532, 355 nm).



3-7. Comparison of LIBS intensities about standard sample (532, 355 nm).

### 3. 레이저 빔 광섬유 원격 전송장치 구축

원전 현장에서 핵연료 크러드나 다양한 종류의 이물질들을 분석하기 위해서는 원격으로 레이저 빔을 전송하는 기술이 필수적이다. 이를 위하여 광섬유를 이용하여 레이저 빔을 원격으로 전송할 수 있는 장치를 구성하였다(그림 3-8).

레이저 빔 원격 전송장치는, 레이저 빔 에너지를 분포를 균일하게 변화시키는 lens array 형 beam homogenizer, 레이저 빔을 집속시키는 biconvex 렌즈 ( $f=175$  mm), 그리고 optical fiber (dia. = 1.0 mm, length: 3 M)로 구성된다. 원격 전송장치의 핵심 구성품인 beam homogenizer는 실린더 형 lens array를 이용하여 자체적으로 설계하였고 제작기술을 확보하였다. 제작된 beam homogenizer의 세부 사양은 아래와 같다.

Material: Fused silica

Each cell size :  $2.8 \text{ mm} \times 2.8 \text{ mm}^2$

Cell number :  $10 \times 10$  ( Dimension  $28 \times 28 \text{ mm}^2$ )

Focal length : 400 mm

Radius of curvature : 184.28 (nd : 1.46071 at 532 nm)

Center Thickness : 2.0 mmTc

Coating specification : AR coated at 532 nm and 1064 nm

그림 3-9는 beam homogenizer의 사진과 beam homogenizer를 구성하는 실린더 형 렌즈의 구성도를 나타낸 것이다. 본 실험에서는 실린더 형 lens array ( $10 \times 10$ )로 beam homogenizer를 구성하였다.

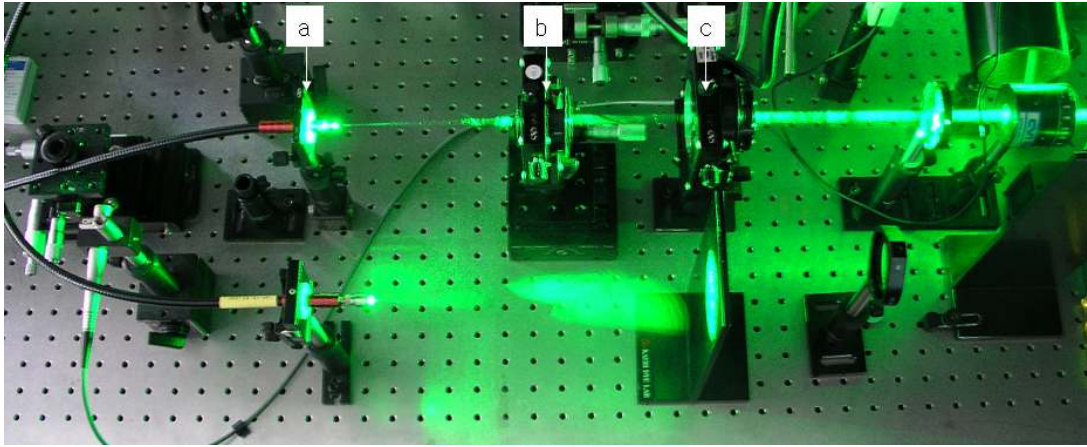


Fig. 3-8. Photo of a remote transmission system of laser beam. a: optical fiber, b: biconvex lens, c: beam homogenizer

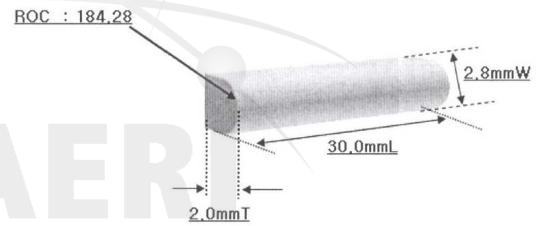


Fig. 3-9. Photo of a beam homogenizer (left) and cylinder type lens of beam homogenizer (right).



#### 4. 크러드 분석용 레이저 빔의 광섬유 원격전송 기술 타당성 평가

레이저 빔의 원격전송 기술의 가장 중요한 부분은 레이저를 전송할 수 있는 최대 에너지이다. 분석 대상 물질 표면에 용발을 발생시키는 충분한 에너지가 전송되어야 한다.

레이저 발생장치의 출력을 수 mJ에서 서서히 높이면서, optical fiber를 통하여 레이저 전송 과정을 관찰하였다. Optical fiber로 인입되는 레이저 빔의 에너지가 75 mJ에 도달하자, fiber의 인입부가 손상을 받아 전송기능을 상실하였다. 손상되기 직전에 optical fiber를 통하여 전송된 레이저 빔의 에너지는 28.5 mJ로 전송효율은 약 38%로 산출되었다.

지금까지 모사 크러드의 LIBS 용발 스펙트럼을 얻기 위하여, 약 4 mJ 내외의 에너지를 가지는 레이저 빔이 사용되었다. Optical fiber가 최대 전송할 수 있는 레이저 빔의 에너지가 28.5 mJ이므로, optical fiber의 건전성에 많은 여유도를 가지며 크러드 LIBS 분석에 충분한 레이저 빔을 전송할 수 있다는 것을 확인하였다. 레이저 빔 전송실험에 사용된 optical fiber의 길이는 약 3 M이며 fiber 길이가 약 10 M까지는 전송률 저하에 거의 영향을 주지 않는다고 알려져 있다.

본 실험을 통하여 구축된 레이저 전송기술은 금속산화물로 구성된 크러드 표면에 레이저 용발을 발생시키기에 충분한 에너지를 제공할 수 있음이 확인되었다.

## 제 4 절 크러드 및 원전 이물질 분석을 위한 LIBS 스펙트럼 데이터 베이스 구축

### 1. 철-니켈 혼합산화물의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 구축

355 nm 파장의 ND:YAG 레이저 빔을 4 mJ의 출력으로 철-니켈 혼합산화물에 입사시켜 철/니켈의 질량비 0.688~1.424 범위의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스를 구축하였다.

철/니켈의 질량비 0.688~1.424 범위의 LIBS 스펙트럼을 구축하기 위하여, 500°C에서 8 h 동안 열처리한 철/니켈 (Fe/Ni=0.688, 1.424, 1.975) 혼합산화물의 emission을 wavelength 357.5~360.0 nm에서 각각 3 회씩 측정하였다. 니켈의 emission peak (359.775 nm) intensity의 값을 internal reference로 두고 철의 emission peak (358.119 nm) intensity의 값을 결정하였다. 그림 4-1은 철/니켈 혼합산화물의 emission spectra와 철/니켈의 질량비의 변화에 따른 relative LIBS intensity를 나타낸 것이다.

그림 4-1 a)에서는, 철의 농도가 증가함에 따라 철의 emission peak intensity 값은 증가하였다. 그림 4-1 b)에서는, 철의 농도가 증가함에 따라 relative intensity 값은 선형적으로 증가하였다. Relative intensity 값의 기울기의 방정식은  $R.I. = 0.70533(Fe/Ni) + 1.73045$ 이며, 회귀계수는 0.99985로 계산되었다.

표 4-1에서는, 철/니켈의 질량비 0.688, 1.424, 1.975인 산화물을 wavelength 357.5~360.0 nm에서 3 회씩 측정한 철의 intensity 값의 평균값과 표준편차를 나타내었다. 철의 intensity 평균값은 2.218-3.130으로 변화될 때, 표준편차는 0.017-0.024 범위로 산출되었다.

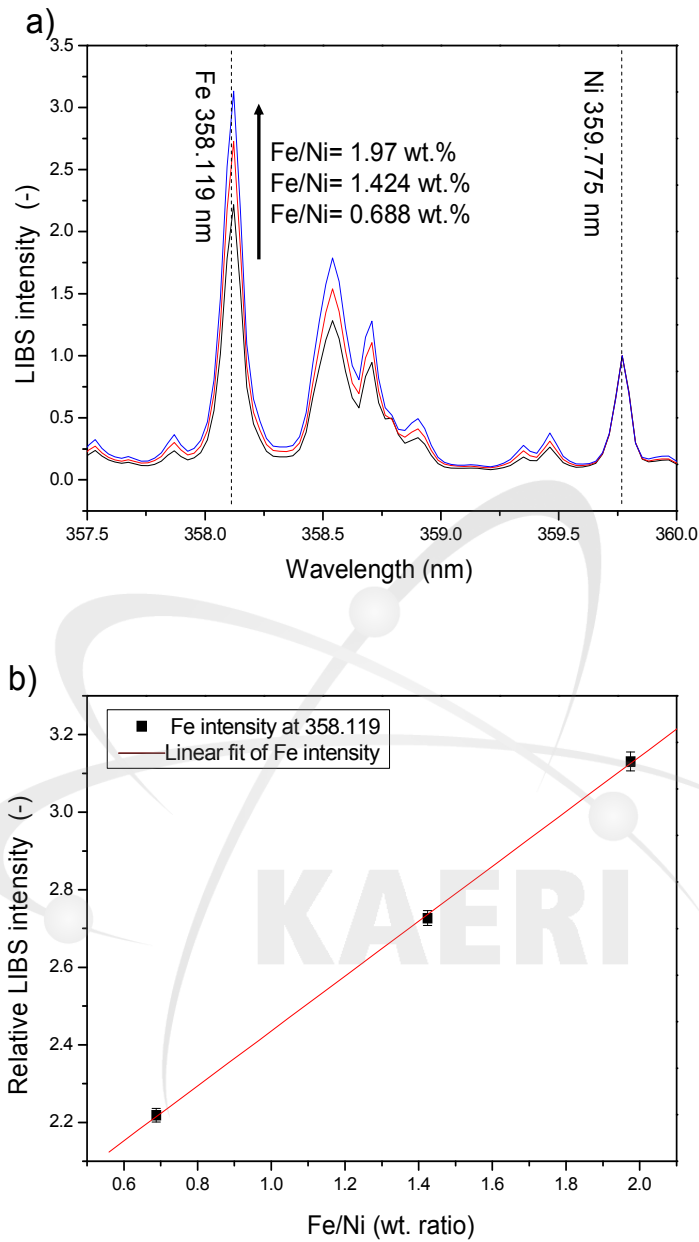


Fig. 4-1. Emission spectra and relative LIBS intensity of Fe-Ni mixed oxide:  
a) Emission spectra of mixed oxide with Fe/Ni(wt. ratio) = 0.688, 1.424, 1.975, b) Relationship between Fe content and relative LIBS intensity.

Table 4-1. Mean values and standard deviations of Fe intensity.

Fe/Ni (wt. ratio)	Mean of Fe intensity	Standard deviation (SD)
0.688	2.2186	0.01753
1.424	2.7269	0.01901
1.975	3.1309	0.02447



## 2. 니켈-크롬-철 혼합산화물의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 구축

355 nm 파장의 ND:YAG 레이저 빔을 4 mJ의 출력으로 니켈-크롬-철 혼합산화물에 입사시켜 각각의 니켈, 철 산화물에 포함된 크롬 0.0~23.3 wt.% 범위의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스를 구축하였다.

각각의 니켈, 철 산화물에 포함된 크롬 0.0~23.3 wt.% 범위의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스를 구축하기 위하여, 500°C에서 8 시간 열처리한 니켈-크롬 (Cr: 0~12 wt.%)-철 혼합산화물 (Ni/Fe=1 wt. ratio)의 emission을 wavelength 358.0~360.0 nm에서 각각 7 회씩 측정하였다. 니켈의 emission peak (359.775 nm)와 철의 emission peak (358.119 nm)의 intensity 값을 internal reference로 두고, 크롬의 emission peak (359.349 nm)의 intensity 값을 결정하였다. 그림 4-2는 니켈-크롬-철 혼합산화물의 emission spectra와 니켈, 철 산화물에 포함되어있는 크롬 농도 변화에 따른 relative intensity를 나타낸 것이다.

그림 4-2 a)에서는, 혼합물의 크롬의 농도가 증가함에 따라 크롬의 intensity 값은 증가하였다. 그림 4-2 b)에서, 크롬의 relative intensity 값은 Cr의 농도가 0.2 wt.%까지는 점차적으로 증가하였으며, 0.2 wt.%이상에서는 선형적으로 증가하였다. 니켈의 emission peak (359.775 nm)의 intensity가 internal reference인 경우 relative intensity 값의 기울기 방정식은  $R.I. = 0.93212 \log(Cr) + 0.94035$ 이며, 회귀계수는 0.96027로 계산되었다. 철의 emission peak (358.119 nm)의 intensity가 internal reference인 경우 relative intensity 값의 기울기 방정식은  $R.I. = 0.4361 \log(Cr) + 0.42669$ 이며, 회귀계수는 0.96141로 계산되었다.

니켈-크롬-철 혼합산화물(Cr 0-12 wt.% in Ni/Fe=1 wt. ratio)을 wavelength 358~360 nm에서 7 회씩 측정한 크롬의 intensity 값의 평균값과 표준편차를 나타내었다. 표 4-2에서, 니켈의 intensity가 internal reference인 경우, 크롬의 intensity 평균값이 0.202-2.593으로 변화될 때, 표준편차는 0.01-0.20 범위로 산출되었다. 표 4-3에서, 철의 intensity가 internal reference인 경우, 크롬의 intensity 평균값이 0.0897-1.1918로 변화될 때, 표준편차는 0.02-0.20 범위로 산출되었다.

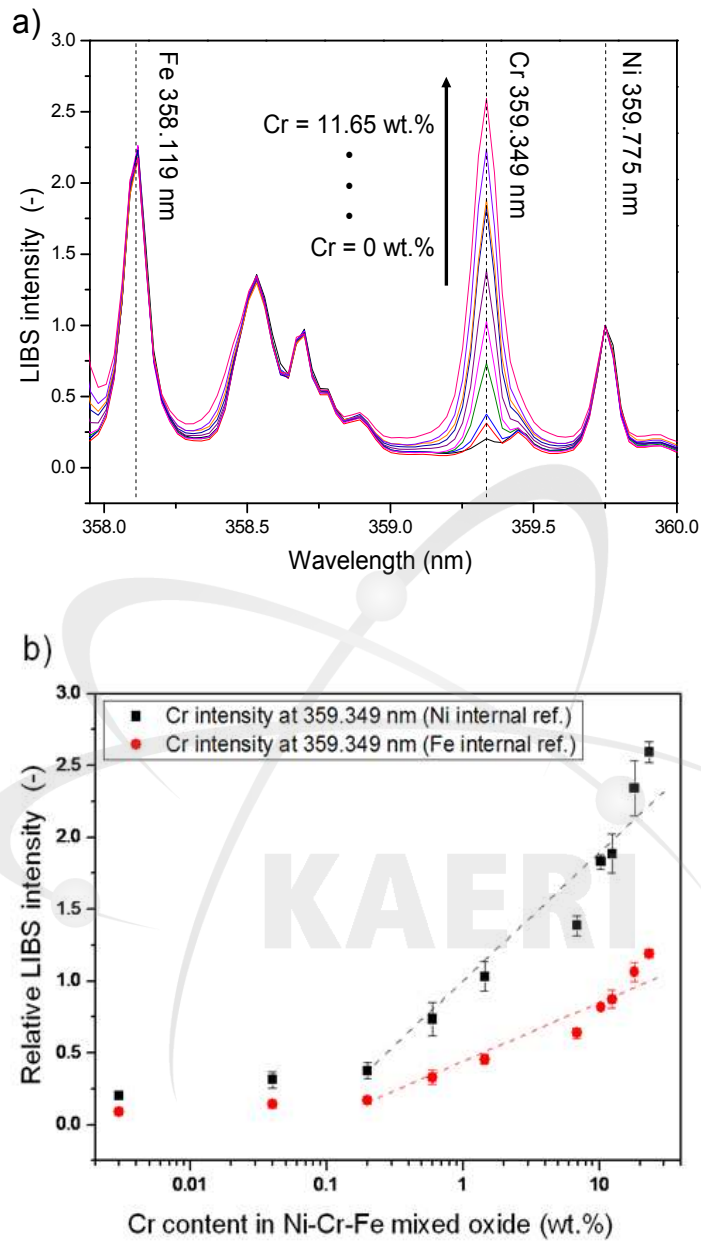


Fig. 4-2. Emission spectra and relative LIBS intensity of Cr: a) Emission spectra of Ni-Cr-Fe mixed oxide, b) Relationship between Cr content and relative LIBS intensity at 359.349 nm.

Table 4-2. Mean values and standard deviations of Cr intensity with internal reference of Ni intensity.

Cr content in Ni-Fe oxides (wt.%)	Mean of Cr intensity	Standard deviation (SD)
0	0.20233	0.0171
0.04	0.31317	0.05629
0.20	0.37643	0.05829
0.60	0.73552	0.11743
1.44	1.03019	0.10373
6.90	1.38512	0.06833
10.30	1.82981	0.04801
12.42	1.88519	0.13538
18.14	2.34088	0.19256
23.30	2.59386	0.0719

Table 4-3. Mean values and standard deviations of Cr intensity with internal reference of Fe intensity.

Cr content in Ni-Fe oxides (wt.%)	Mean of Cr intensity	Standard deviation (SD)
0	0.08972	0.00666
0.04	0.13952	0.02491
0.20	0.16827	0.02606
0.60	0.33081	0.05265
1.44	0.45454	0.03637
6.90	0.63583	0.03373
10.30	0.82083	0.02324
12.42	0.87249	0.06347
18.14	1.06254	0.0669
23.30	1.19182	0.03091

### 3. 니켈-아연-철 혼합산화물의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 구축

355 nm 파장의 ND:YAG 레이저 빔을 4 mJ의 출력으로 니켈-아연-철 혼합산화물에 입사시켜 니켈/철의 질량비 0~0.42의 범위와 아연/철의 질량비 0.14~0.65의 범위의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스를 구축하였다.

니켈/철의 질량비 0~0.42의 범위와 아연/철의 질량비 0.14~0.65의 범위의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스를 구축하기 위하여, 500℃에서 8 시간 열처리한 니켈-아연-철 혼합산화물의 emission을 wavelength 468.0~478.0 nm에서 각각 7 회씩 측정하였다. 철의 emission peak (473.677 nm) intensity의 값을 internal reference로 두고 니켈의 emission peak (471.442 nm) intensity의 값과 아연의 emission peak (472.215 nm) intensity의 값을 결정하였다. 그림 4-3은 Ni-Zn-Fe 혼합산화물의 emission spectra와 각각의 니켈/철, 아연/철의 질량비 변화에 따른 relative LIBS intensity를 나타낸 것이다.

그림 4-3 a)에서는, 니켈과 아연의 농도가 증가함에 따라 니켈과 아연의 emission peak intensity 값은 증가하였다. 그림 4-3 b)에서, 니켈, 아연의 농도가 증가함에 따라 각각의 니켈/철, 아연/철의 relative intensity 값은 선형적으로 증가하였다. Relative intensity(니켈) 값의 기울기의 방정식은  $R.I. = 4.08456(Ni/Fe) + 0.28465$ 이며, 회귀계수는 0.99581로 계산되었다. Relative intensity(아연) 값의 기울기 방정식은  $R.I. = 10.2955(Zn/Fe) + 1.30032$ 이며, 회귀계수는 0.99759로 계산되었다.

니켈-아연-철 혼합산화물을 wavelength 468.0~478.0 nm에서 7 회씩 측정한 니켈과 아연의 intensity 값의 평균값과 표준편차를 나타내었다. 표 4-4에서는, 니켈의 intensity 평균값은 0.2854-2.2918로 변화될 때, 표준편차는 0.0128-0.2758 범위로 산출되었다. 표 4-5에서는, 아연의 intensity 평균값이 2.8155-8.8187로 변화될 때, 표준편차는 0.7281-1.0515 범위로 산출되었다.



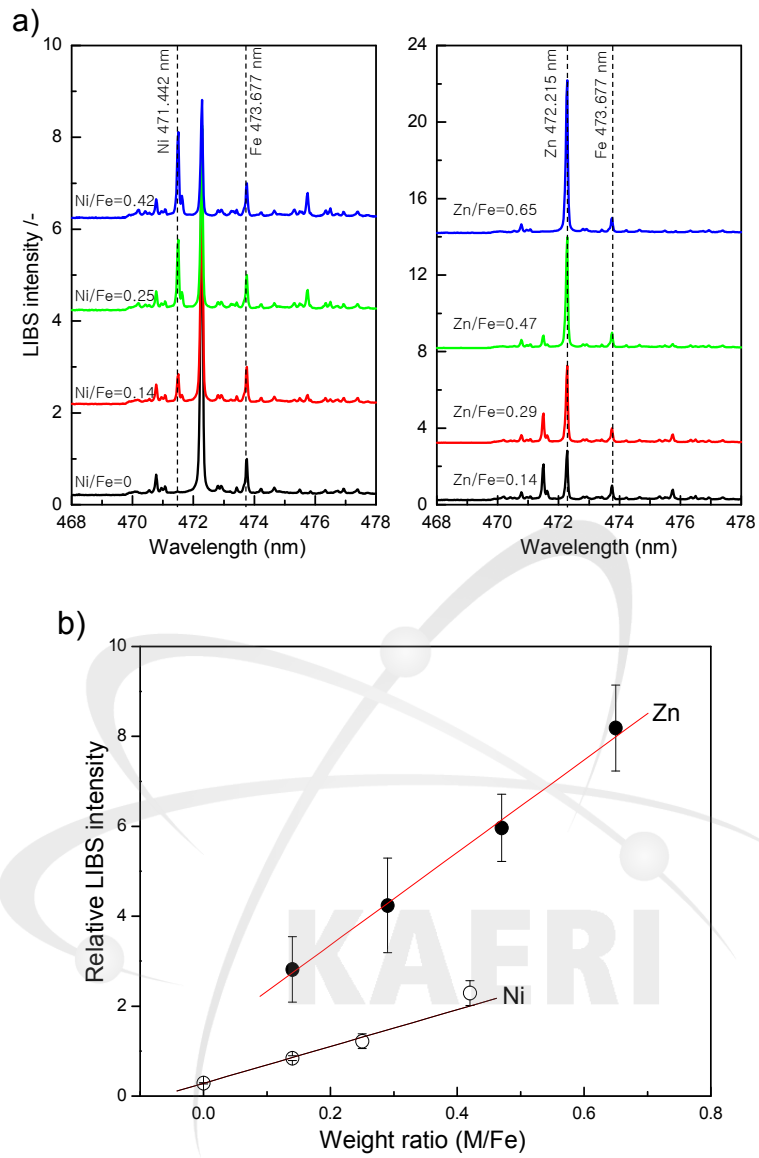


Fig. 4-3. Emission spectra and relative LIBS intensity of Ni and Zn: a) Emission spectra of Ni-Zn-Fe mixed oxide, b) Relationship between Ni, Zn contents and relative LIBS intensity.

Table 4-4. Mean values and standard deviations of Ni intensity.

Ni/Fe (wt. ratio)	Mean of Fe intensity	Standard deviation (SD)
0	0.2854	0.0128
0.14	0.8424	0.0534
0.25	1.2178	0.1620
0.42	2.2918	0.2758

Table 4-5. Mean values and standard deviations of Zn intensity.

Zn/Fe (wt. ratio)	Mean of Fe intensity	Standard deviation (SD)
0.14	2.8155	0.7281
0.29	4.2392	1.0515
0.47	5.9664	0.7469
0.65	8.8187	0.9568



KAERI

#### 4. 니켈-실리카-철 혼합산화물의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 구축

355 nm 파장의 ND:YAG 레이저 빔을 4 mJ의 출력으로 니켈-실리카-철 혼합산화물에 입사시켜 각각의 니켈, 철 산화물에 포함된 실리카 0.0~21.2 wt.% 범위의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스를 구축하였다.

각각의 니켈, 철 산화물에 포함된 실리카 0.0~21.2 wt.% 범위의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스를 구축하기 위해서, 500°C에서 8 시간 열처리한 니켈-실리카(Si:0~10 wt.%)-철 혼합산화물(Ni/Fe=1 wt. ratio)의 emission을 wavelength 358.0~360.0 nm에서 각각 7 회씩 측정하였다. 니켈의 emission peak (294.391 nm)와 철의 emission peak (293.690 nm)의 intensity 값을 internal reference로 두고 실리카의 emission peak (288.158 nm)의 intensity 값을 결정하였다. 그림 4-4는 니켈-실리카-철 혼합산화물의 emission spectra와 니켈, 철 산화물에 포함되어있는 실리카 농도 변화에 따른 relative intensity를 나타낸 것이다.

그림 4-4 a)에서는, 실리카의 농도가 증가함에 따라 실리카의 emission peak의 intensity 값은 증가하였다. 그림 4-4 b)에서, 실리카의 relative intensity 값은 실리카의 농도가 0.5 wt.%까지는 점차적으로 증가하였으며, 0.5 wt.% 이상의 농도에서 선형적으로 증가하였다. 니켈의 emission peak (294.391 nm)의 intensity가 internal reference인 경우 relative intensity 값의 기울기 방정식은  $R.I. = 1.2953 \log(Si) + 0.09196$ 이며, 회귀계수는 0.98519로 계산되었다. 철의 emission peak (293.690 nm)의 intensity가 internal reference인 경우 relative intensity 값의 기울기 방정식은  $R.I. = 1.1341 \log(Si) + 0.7492$ 이며, 회귀계수는 0.9787로 계산되었다.

니켈-실리카-철 혼합산화물(Si: 0~10 wt.% in Ni/Fe=1 wt. ratio)을 wavelength 358.0~360.0 nm에서 7 회씩 측정한 실리카의 intensity 값의 평균 값과 표준편차를 나타내었다. 표 4-6에서는, 니켈의 intensity가 internal reference인 경우, 실리카의 intensity 평균값이 0.416-3.881로 변화될 때, 표준편차는 0.014-0.302 범위로 산출되었다. 표 4-7에서는, 철의 intensity가 internal reference인 경우, 실리카의 intensity 평균값이 0.32578-3.21317로 변화될 때, 표준편차는 0.03-0.25 범위로 산출되었다.

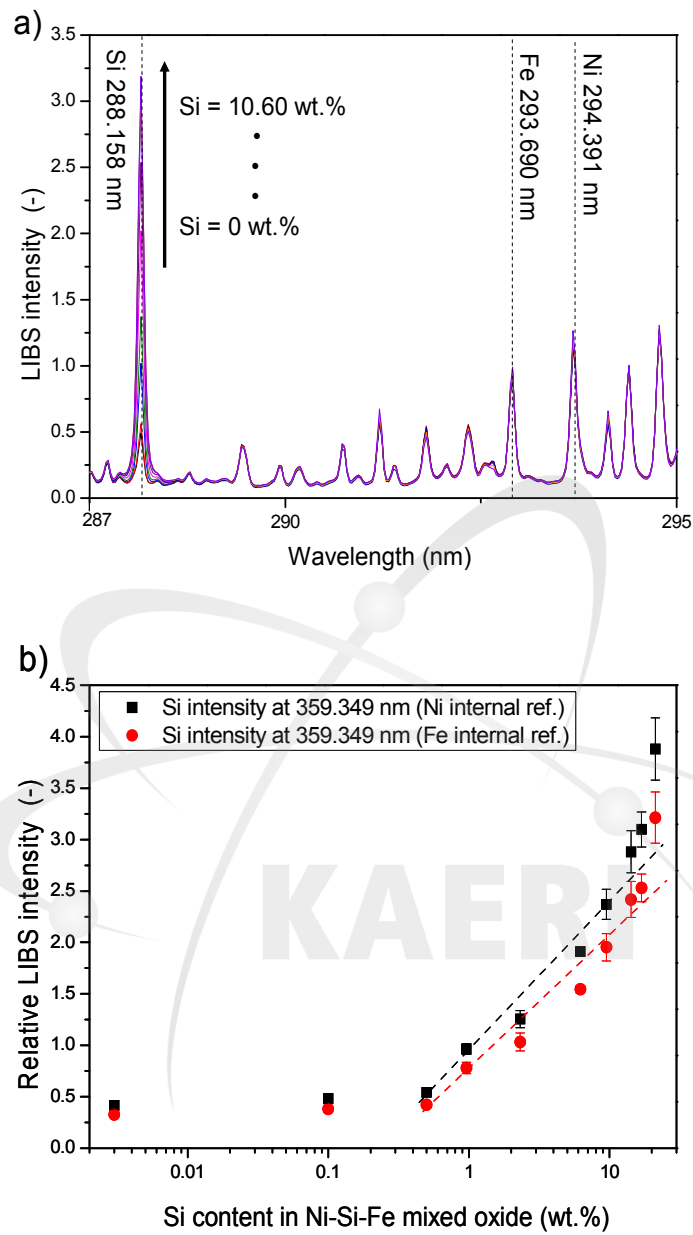


Fig. 4-4. Emission spectra and relative LIBS intensity of Si: a) Emission spectra of Ni-Si-Fe mixed oxides, b) Relationship between Si content and relative LIBS intensity at 288.158 nm.

Table 4-6. Mean values and standard deviations of Si intensity with internal reference of Ni intensity.

Si content in Ni-Fe oxides (wt.%)	Mean of Si intensity	Standard deviation (SD)
0	0.41661	0.03621
0.10	0.48187	0.04411
0.50	0.54194	0.0345
0.96	0.96348	0.05307
2.32	1.25506	0.08279
6.20	1.91185	0.02248
9.52	2.37012	0.14585
14.22	2.88192	0.20521
16.90	3.09799	0.16904
21.20	3.88156	0.30254

Table 4-7. Mean values and standard deviations of Si intensity with internal reference of Fe intensity.

Si content in Ni-Fe oxides (wt.%)	Mean of Si intensity	Standard deviation (SD)
0	0.32578	0.02275
0.10	0.38218	0.03603
0.50	0.42137	0.02960
0.96	0.77975	0.05451
2.32	1.03192	0.08598
6.20	1.54507	0.03854
9.52	1.95271	0.13226
14.22	2.41840	0.17482
16.90	2.53044	0.13347
21.20	3.21317	0.24825

## 5. 붕소-철 혼합산화물의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 구축

355 nm 파장의 ND:YAG 레이저 빔을 4 mJ의 출력으로 붕소-철 혼합산화물에 입사시켜 붕소 0.0~3.0 wt.% 범위의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스를 구축하였다.

철 산화물에 포함된 붕소 0.0~3.0 wt.% 범위의 LIBS 스펙트럼 데이터베이스를 구축하기 위하여, 350°C에서 3 시간 열처리한 붕소(B=0~3.32wt.%) - 철 혼합산화물의 emission을 wavelength 249.5~250.5 nm에서 각각 10 회씩 측정하였다. 철의 emission peak (250.113 nm)의 intensity 값을 internal reference로 두고, 붕소의 emission peak (249.773 nm)의 intensity 값을 결정하였다. 그림 4-5는 붕소-철 혼합산화물의 emission spectra와 철 산화물에 포함되어있는 붕소의 농도 변화에 따른 relative intensity를 나타낸 것이다. 그림 4-5 a)에서는, 붕소의 농도가 증가함에 따라 붕소의 intensity 값은 증가하였다. 그림 4-5 b)에서, 붕소의 relative intensity 값은 붕소의 농도가 0.1 wt.%까지는 점차적으로 증가되었으며, 0.1 wt.% 이상의 농도에서 선형적으로 증가하였다. Relative intensity 값의 기울기 방정식은  $R.I. = 0.41351 \log(B) + 0.92804$ 이며, 회귀계수는 0.99392로 계산되었다.

표 4-8에서는, 붕소(B=0~3.32wt.%) - 철 혼합산화물을 wavelength 249.5-250.5 nm에서 10 회씩 측정한 붕소의 intensity 값의 평균값과 표준편차를 나타내었다. 붕소의 intensity 평균값이 0.299-1.097로 변화될 때, 표준편차는 0.003-0.033 범위로 산출되었다.

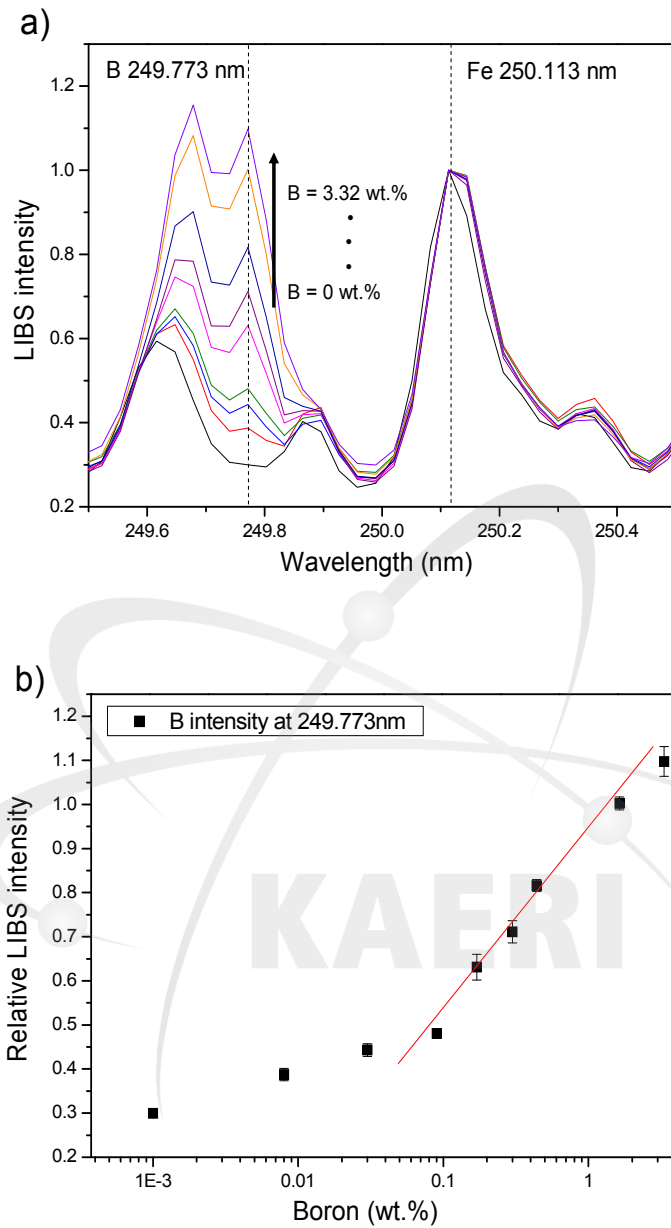
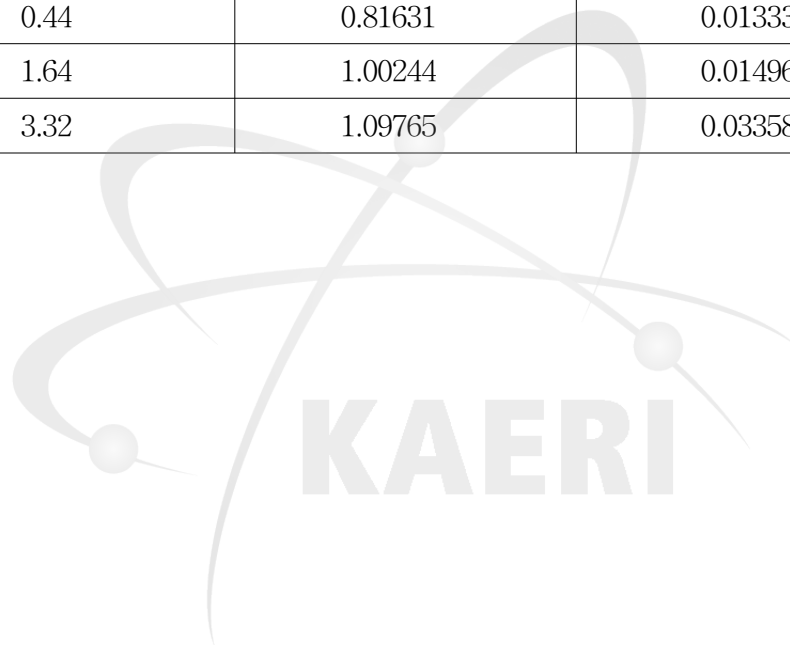


Fig. 4-5. Emission spectra and relative LIBS intensity of B: a) Emission spectra of B-Fe mixed oxides, b) Relationship between B content and relative LIBS intensity at 249.773 nm.

Table 4-8. Mean values and standard deviations of B intensity with internal reference of Fe intensity.

B content in Fe oxides (wt.%)	Mean of B intensity	Standard deviation (SD)
0	0.29956	0.00373
0.008	0.38734	0.01404
0.03	0.44315	0.0143
0.09	0.48094	0.01105
0.17	0.63108	0.02924
0.30	0.71143	0.02519
0.44	0.81631	0.01333
1.64	1.00244	0.01496
3.32	1.09765	0.03358





## 제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

가압경수로의 고연소도 및 장주기 운전으로 인하여 발생하는 크러드의 증가 문제는 계통내의 방사선량을 증가, 축방향 출력이상의 원인 등 원전운영의 안전성 및 효율성에 많은 악영향을 끼친다. 크러드에 대한 화학 자료는 원전의 크러드 생성을 억제하는데 중요한 단서를 제공할 수 있다. 따라서 고온 고압 환경의 원자로 냉각재 계통을 모사한 고온 once-through loop 시스템을 이용한 크러드 모사기술과 다양한 크러드 제조 및 분석을 통한 크러드 특성 정보는 크러드 증가로 인한 원전에 발생하는 비정상 현상을 규명하고 이를 신속하게 해결함으로써 원전의 효율성 향상에 기여할 것이다.

크러드 분석은 원전의 효율성 향상을 위하여 필수적으로 검사되어야 할 항목이다. 현재 크러드 분석은 원자로 운전 정지 시, hot cell 내에서 사용 후 핵연료 봉으로부터 크러드 시료를 채취한 후 방사화학 실험실로 이송시켜 ICP-AES, EPMA 등으로 화학분석을 함으로서 수행되어지고 있다. 이 분석방법은 방사성 폐기물이 발생시키며 분석시간이 오래 걸리는 문제점이 있다. LIBS 기술은 레이저빔을 이용하여 시료의 전처리 과정 없이 신속한 현장 분석 방법을 제공한다. 그러므로 LIBS 기술은 크러드의 분석 시간 및 비용을 절감등 기존의 분석 방법의 문제점을 개선시킬 수 있다. 따라서 크러드 구성 성분인 Ni, Cr, Zn, Si Fe의 LIBS 데이터베이스는 레이저를 이용한 크러드 분석 기술의 산업화를 위하여 매우 중요한 자료가 될 것이다.

레이저를 이용하여 냉각재 누설을 현장에서 원격으로 검사함으로써 시간과 비용을 절감할 수 있으며 현장작업자의 방사선 피폭을 저감시킬 수 있다. 부식 생성물 내 붕산 검출을 위한 붕소의 LIBS 데이터베이스는 냉각재 누설 시 석출물의 붕소 함유 여부를 확인할 수 있는 중요한 기초자료로서 붕소 0.1 wt%까지의 검출이 가능하다. 따라서 이 기술은 작업종사자의 피폭저감 뿐만 아니라 낮은 검출 한계를 가지고 있어서 냉각재 누설을 매우 세밀하게 검사할 수 있다. LIBS를 이용한 냉각재 누설검사기술은 매우 혁신적인 기술로서 원전 안전성 향상에 기여하며, 국내·외에서 새로운 시장을 창출할 수 있다. 나아가 우리 원전 기술의 선진화에 기여할 수 있을 것이다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용 계획

고온 고압 환경의 원자로 냉각재 계통을 모사한 고온 once-through loop 시스템을 이용한 크러드 모사기술과 다양한 크러드 제조 및 분석을 통한 크러드 특성 정보는 가압경수로의 장주기 운전의 수회학 최적화를 위한 일환으로 핵연료 크러드 생성 억제를 위한 중요한 기초 연구자료로 활용될 수 있다.

크러드 현장분석기술 개발을 위하여 선행 연구된 크러드 LIBS 스펙트럼 데이터베이스를 기초로 하여 LIBS를 적용시킨 크러드 현장분석의 산업화 기술개발 주력할 필요가 있다. 이를 위해서는 주요 원자력 산업체를 대상으로 본 기술을 지속적으로 홍보하여 참여 유도시키고 이와 함께 크러드 원격분석관련 기술에 대해서 국내외 지적재산권 확보에 지속적으로 주력할 계획이다.

한편, 크러드 분석기술 개발과정에서 파생된 LIBS를 이용한 원자로 냉각재 누설검사 기술은 원전 이상조기 감지에 적용할 수 있는 매우 혁신적인 기술로서 산업화 기술로 조기에 발전시켜, 레이저를 이용한 크러드 분석기술 산업화의 중간 발판으로 활용할 것이다.

The logo for KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) is centered on the page. It features a stylized graphic of a particle or atom with two spheres and curved lines, and the word "KAERI" in a bold, sans-serif font below it.

KAERI

## 참 고 문 헌

1. J.-W. Yeon, Y. Jung, S.-I. Pyun, "Deposition Behaviour of Corrosion Products on the Zircaloy Heat Transfer Surface", J. Nucl. Mater., 354, 163-170, 2006.
2. Y. K. Ha, J.-W. Yeon et al., Research on Radiochemistry and Nuclear Chemistry: Research on Coolant Radiochemistry, KAERI/RR-2708/2006.
3. J.-W. Yeon, K.-S. Choi, Y. Jung, S. R. Rengaraj, Y.-K. Ha, W.-H. Kim, "Study on Nickel Ferrite Formation by Using a Simple Method to Simulated Heat Transfer Surface", Solid State Phenom., 124-126, 1565-1568, 2007.
4. K.-S. Choi, J.-W. Yeon et al., "Investigation of Nickel Ferrite Formation in a Binary Fe(III)-Ni(II) Hydroxide Precipitate Containing H<sub>2</sub>O with or without Li<sub>2</sub>O Doping", J. Alloy. Compd., 486, 824-829, 2009.
5. J.-W. Yeon, I.-K. Choi, K.-K. Park, H.-M. Kwon, K. Song, "Chemical Analysis of Fuel Crud Obtained from Korean Nuclear Power Plants", J. Nucl. Mater., 404, 160-164, 2010.
6. I.-K. Choi et al., "Development of Analytical Techniques for Characteristics of CRUD", KAERI/CR-270/2006.
7. E.-C. Jung et al., "Research on Actinides in Nuclear Fuel Cycle: Research on the Chemical Speciation of Actinides", KAERI/RR-3112/2009.
8. K.-H. Chung et al., "Qualitative Analysis of the Component Materials of Nuclear Power Plant Using Time-Resolved Laser Induced Breakdown Spectroscopy", Anal. Sci. Technol., 17, 416-422, 2004.
9. 박지현 et al., "Laser Induced Breakdown Spectroscopy에 의한 Kosovo 지역 토양 중의 중금속 정성 분석", 대한환경공학회 2008 춘계학술연구발표회 논문집, 1299-1304, 2008.
10. 이용훈, 한송희, "실시간 레이저 원소 분석법을 이용한 해양 환경 감시",

2010년 해양환경안전학회 춘계발표회.

11. V. I. Babushok et al., "Double Pulse Laser Ablation and Plasma: Laser Induced Breakdown Spectroscopy Signal Enhancement", *Spectrochimica Acta Part B*, 61, 999-1014, 2006.

12. Masaki Oba et al., "Double-Pulse LIBS of Gadolinium Oxide Ablated by Femto- and Nano-second Laser Pulses", *Appl. Phys. A*, 101, 545-549, 2010.

13. J.-B. Sirven et al., "Time-Resolved and Time-Integrated Single-Shot Laser-Induced Plasma Experiments Using Nanosecond and Femto-second Laser Pulses", *Spectroc. Acta Pt. B-Atom. Spectr.*, 59, 1033-1039, 2004.

14. A. I. Whitehouse et al., "Remote Compositional Analysis of Spent-Fuel Residues Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy", *WM'03*, 2003.

15. A. Sarkar et al., "Laser Induced Breakdown Spectroscopic Quantification of Platinum Group Metals in Simulated High Level Nuclear Waste", *J. Anal. At. Spectrom.*, 24, 1545-1550, 2009.

16. K.-S. Jung, B.-G. Hong, "Survey of NPP Water Chemistry and Materials Corrosion", *KAERI/AR-804/2008*.

17. U. C. Kim et al., "The State of the Art on Zinc Addition Effect in the Nuclear Reactor Coolant System", *KAERI/AR-555/2000*.

18 F. Roumiguière, "Field Experience on Zn Injection on PWR Plants With a View to Dose Rate Reduction", *International Conference Nuclear Energy for New Europe 2005*, Bled, Slovenia, September 5-8, 2005.

19. V. Sitakarao, S. Rajendran, H. S. Maiti, "Thermal Transformations of Iron (III)-Nickel(II) Mixed Oxide Gels", *J. Mater. Sci.*, 19, 3593-3601, (1984).

20. D. N. Srivastava et al. "Preparation of Stable Porous Nickel and Cobalt Oxides Using Simple Inorganic Precursor, Instead of Alkoxides, by a Sonochemical Technique", *Ultrason. Sonochem.*, 12, 205-212, 2005.

21. M. Ristić et al. "Transformation of Low Crystalline Ferrihydrite to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

in the Solid State”, J. Mol. Struct., 834-836, 454-460, 2007.

22. F. M. Labajos, V. Rives, "Thermal Evolution of Chromium(III) Ions in Hydrotalcite-like Compounds", Inorg. Chem., 35, 5313-5318, 1996.



## 서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드
KAERI/RR-3262/2010			
제목 / 부제	원전 핵연료 크러드 현장분석 기술개발		
연구책임자 및 부서명	연제원, 원자력화학연구부		
연구자 및 부서명	정의창, 송규석, 박경균, 최계천, 김종윤, 한선호, 정상혁, 정유진, 윤명희 (원자력화학연구부) 정경민 (원자력융합기술개발부)		
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소
페이지	84 p	도표	있음(O), 없음( )
발행년	2011		
크기	A4		
참고사항	한국원자력연구원 창의연구사업		
공개여부	공개(O), 비공개( )	보고서종류	연구보고서
비밀여부	대외비( ), — 급비밀	계약번호	
연구위탁기관			
초록 (15-20줄내외)	<p>레이저 빔을 시료에 조사하여 발생하는 플라즈마 방출 스펙트럼을 분석에 이용하는 LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) 방법은 시료의 전처리 과정 없이 물질을 분석할 수 있는 좋은 방법이다. 일반적으로 레이저 빔에 의해서 유도되는 플라즈마는 물질의 조직 및 성분에 따라 그 강도가 변화하는 매트릭스 효과를 보이므로 LIBS 기술을 크러드 성분분석에 적용시키기 위해서는 크러드를 구성하고 있는 다양한 성분에 대하여 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 확보가 선행되어야 한다. 본 연구에서는 크러드에 대한 LIBS 스펙트럼 데이터베이스 확보를 위하여 다양한 조성의 금속산화물을 이용하여 모사 크러드를 제조하였고, 제조한 모사크러드의 결정구조 및 화학결합 특성을 X-선 회절 분석기 (XRD)와 적외선분광분석기 (FT-IR)로 조사하였다. 그리고 다양한 조성의 Ni, Fe, Cr, B 등 원소에 대한 발광 스펙트럼을 확보하여 크러드 성분을 분석할 수 있는 스펙트럼 자료도 구축하였다. 이와 함께 측정시스템의 이동성을 확보하기 위하여 레이저 빔 광섬유 전송기술도 함께 개발하였다.</p>		
주제명키워드 (10단어내외)	LIBS (laser induced breakdown spectroscopy), 크러드, 분석, 결정구조, 화학결합, 레이저, 광섬유, 레이저빔 전송		

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.	Sponsoring Org. Report No.	Standard Report No.	INIS Subject Code		
KAERI/RR-3262/2010					
Title/ Subtitle	Development of On-site Analysis Technology of Nuclear Fuel CRUD				
Project Manager and Department	J.-W. Yeon, Nuclear Chemistry Research Division				
Researcher and Department	E.-C. Jung, K.Song, K. K. Park, K.-C. Choi, J.-Y. Kim, K.-M. Jeong, S. H. Han, S.-H. Jung, Y.-J. Jung, M. H. Yun				
Publication Place	Daejeon	Publisher	KAERI	Publication Date	2011
Page	84 p	Ill. & Tab.	Yes(O), No ( )	Size	27 Cm.
Note					
Open	Open(O), Closed ( )		Report Type	Research Report	
Classified	Restricted( ), _____ Class Document				
Performing Org.			Contract No.		
Abstract (15-20 Lines)					
<p>The LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) is one of the best methods to analyze the elemental composition of metal oxide samples without the pre-treatment process such as the dissolution of samples. In general, as the intensities of emission spectra caused by laser beams depends mainly on the structure and composition of target materials so called the matrix effect, the emission spectrum database on various metallic oxides should be prepared in order to apply the LIBS technique for the analysis of CRUD. In the present study, we prepared various metal mixed oxides to obtain LIBS spectrum database for the analysis of CRUD. The metal oxides were synthesized by a hydrolysis of nickel nitrate and iron nitrate mixed solutions and heat treated under a high temperature steam condition. Their composition, crystal structure and chemical bonding were identified by using ICP-AES (Inductive Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) spectra, XRD (X-Ray Diffraction) patterns and FT-IR (Fourier Transform-Infrared Spectroscopy) spectra, respectively. After this, the emission spectrum database of the metals including Ni, Fe, Cr, B in the oxides were established in order to analyze the CRUD. In addition, we established a laser beam transport technique by using an optical fiber to improve the mobility of the analysis system.</p>					
Subject Keywords (About 10 words)	LIBS (laser induced breakdown spectroscopy), CRUD, analysis, crystal structure, chemical bonding, laser, optical fiber, laser beam transport				