

핵연료 크리드 현장분석 기술개발을 위한 Ni-Cr-Fe 혼합산화물 제조 및 화학 특성 분석

정상혁, 연제원, 정의창, 윤명희, 강용*, 송규석
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
 *충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 79
 veonvsv@kaeri.re.kr

1. 서론

국내의 원자력발전소는 원전의 경제성 향상을 위하여 장주기 고연소 운전을 채택하고 있다. 그러나 장주기 운전으로 인하여 핵연료 표면 또는 증기발생기에 침적되는 부식생성물이 증가되는 현상이 일부 관찰되고 있다. 이러한 부식생성물은 CRUD (Chalk River Unidentified Deposits)라고 명명되어지며, 계통내의 방사선량률의 증가, 축방향 출력 분포 이상(AOA)의 발생, 방사성폐기물 증가의 원인이 될 수 있다[1].

원전 냉각계통의 크리드 저감화를 위하여 핵연료 피복재 개발, 냉각수의 수소주입, 고온 pH 운전, EBA (enriched boric acid) 사용, 수화확 조절 등[1]과 같은 방안이 개발되고 있다. 이와 함께 크리드 성분에 대한 정보는 크리드 발생원인 규명에 대하여 중요한 정보를 제공하기 때문에 크리드 저감화를 위한 중요한 기초자료로 활용되어 질 수 있다. 그러나 현재 크리드 성분분석은 크리드 시료를 원전 현장에서 채취하여 분석시설이 있는 장소로 이송한 후, 방사화학 실험실에서 용해하여 분석하는 절차로 수행된다. 이러한 방법은 방사성 물질인 크리드의 채취 및 이송에 높은 비용의 발생한다. 이러한 배경에서 레이저기술을 이용하여 크리드를 현장에서 분석할 수 있는 기술을 개발하게 되었다.

레이저 유도 플라즈마 분광법(laser induced breakdown spectroscopy)[2]은 레이저 빔을 시료에 직접 조사하여 발생하는 플라즈마 방출 분광선을 검출하는 방법으로 현장에서 시료의 전처리 과정없이 수행할 수 있는 신속한 방법을 제공한다. 그러나 이 방법을 이용하여 정량분석을 수행하기 위해서는 분석에 사용할 수 있는 방출 분광선을 선택하고 다양한 조성에서 분석하려는 성분 에 대한 분광선의 세기(intensity)에 대한 데이터 베이스를 구축하여야 하므로, 다양한 조성의 크리드

시료가 요구된다.

본 연구에서는 레이저 유도 플라즈마 분광법을 이용한 크리드의 분석 가능성을 확인하기 위하여 크리드의 구성원소인 Fe, Ni, Cr로 구성되어있는 모사크리드를 제조하고 그 화학적 특성을 전자현미분석기(EPMA), X선 회절분석기(XRD), 적외선 흡수분광법(FT-IR)을 이용하여 조사하였다.

2. 실험

크롬이 함유된 크리드를 제조하기 위하여 2M Ni(NO₃)₂와 2M Fe(NO₃)₃ 수용액을 1M LiOH 수용액으로 중화시켜 Ni(OH)₂, Fe(OH)₃를 각각 제조하였다. 제조한 Ni(OH)₂와 Fe(OH)₃을 이용하여 니켈/철의 질량비가 1이 되도록 혼합한 후 다양한 양의 산화크롬 [Cr₂O₃·nH₂O] 분말 (Cr=0, 1, 3, 5, 10 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 분말 약 0.1 g을 5.5 kg/cm²의 압력으로 펠렛으로 만든 후, 석영 튜브에 넣고 진공 밀봉하였다. 밀봉된 석영 튜브 내 혼합산화물을 다양한 온도에서 8 시간 열처리하여 니켈-크롬-철로 구성되어있는 모사 크리드를 제조하였다.

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

Table 1. 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 by measured EPMA (wt.%)
0	0
1	0.72
3	3.45
5	5.15
10	9.07

3. 결과

3.1 혼합산화물의 결정구조 특성

니켈-크롬-철 혼합산화물의 열처리 온도변화에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위하여, 크롬의 농도 10 wt.%가 포함된 니켈/철 (Ni/Fe=1, 질량비) 혼합산화물을 여러 온도에서 8 시간 열처리 한 후 X-선 회절 패턴을 측정하였다. 그림 1에서 보여주다시피, 혼합산화물은 200°C 이상에서 NiFe₂O₄, NiO 결정구조에 해당하는 피크가 관찰되었으며 400°C 이상에서 NiCr₂O₄, NiFe₂O₄, NiO 결정구조에 해당하는 피크가 관찰되었다.

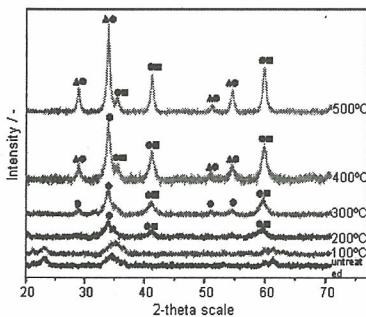


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ni-Cr-Fe mixed oxides with 10 wt.% Cr. NiO(■), NiFe₂O₄(●), NiCr₂O₄(▲)

3.2 혼합산화물의 화학결합 특성

니켈-크롬-철 혼합산화물의 열처리 온도변화에 따른 화학결합 특성을 조사하기 위하여, 크롬의 농도 10 wt.%가 포함된 니켈/철 (Ni/Fe=1, 질량비) 혼합산화물을 여러 온도에서 8 시간 열처리 한 후, 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 그림 2에서, 혼합산화물은 100°C 이상에서 NiFe₂O₄의 흡수대 (595 cm⁻¹)[3]가 관찰되었으며 온도상승에 따라 흡수크기가 증가하였다.

NiCr₂O₄의 흡수대(786 cm⁻¹)[4]는 100°C 이상에서 미미하게 관찰할 수 있으나 400°C 이상에서 뚜렷하게 나타났다. NiCrO₄의 적외선 흡수특성이 뚜렷하게 관찰되는 온도 400°C는, 그림 1에서 NiCr₂O₄의 결정구조가 관찰되는 온도 400°C와 유사하였다.

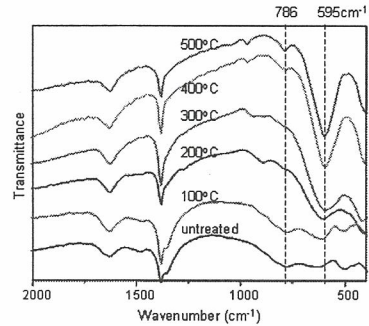


Fig. 2. FT-IR spectra of Ni-Cr-Fe mixed oxides with 10 wt.% Cr

4. 결론

레이저 유도 플라즈마 분광법을 이용한 크리드 분석 가능성을 확인하기 위하여 Ni, Cr, Fe로 구성되어있는 혼합산화물을 제조한 후 그 화학특성을 조사하였다. 열처리 후, Ni-Cr-Fe 혼합산화물의 결정구조는 NiFe₂O₄와 NiCr₂O₄로 각각 관찰되었으며, NiCrO₄의 적외선 흡수특성이 뚜렷하게 관찰되는 온도와 NiCr₂O₄의 결정구조가 관찰되는 온도는 400°C로 유사하였다.

5. 감사의 글

이 논문은 지식경제부의 재원으로 시행하는 한국에너지기술평가원의 에너지기술개발사업과 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로부터 지원받았습니다.

6. 참고문헌

[1] J. -W. Yeon et al., Journal of Nuclear Materials, 354, 163-170, 2006.
 [2] E. -C. Jung et al., KAERI/RR-3112/2009.
 [3] J. -W. Yeon et al., Solid State Phenomena, 124-126, 1565-1568, 2007.
 [4] F. M. Labajos, V. Rives, Inorganic Chemistry, 35, 5313-5318, 1996.