

## 불활성기체용해-열전도도검출법에 의한 수소분석시 티타늄 및 지르코늄-2.5니오븀 시료의 매질효과

박순달\* · 최계천 · 김정석 · 조기수 · 김종구 · 김원호

한국원자력연구소 원자력화학연구부

(2003. 2. 14 접수, 2003. 3. 28 승인)

### Matrix effect of Ti and Zr-2.5Nb sample for hydrogen analysis by Inert Gas Fusion-Thermal Conductivity Detection(IGF-TCD) Method

Soon-Dal Park\*, Ke-Chon Choi, Jung-Suk Kim, Jong-Gu Kim, Kih-Soo Joe and Won-Ho Kim

Department of Nuclear Chemistry Research,

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon, 305-353, Korea

(Received Feb. 14, 2003, Accepted Mar. 28, 2003)

**요 약** : 불활성기체용해-열전도도검출법에 의한 수소분석시 매질효과를 조사하기 위해 티타늄 및 지르코늄-2.5니오븀 매질의 수소 표준물질 및 수소기체 주입에 의한 교정계수를 측정하였다. 또한 주석 조연제를 사용하지 않고 티타늄 및 지르코늄-2.5니오븀 매질 수소 표준물질의 수소 추출효율을 조사하였다. 수소기체 주입에 의한 수소분석기의 보정에 대해 지르코늄-2.5니오븀 매질 수소 표준물질의 그것은 2~3% 높았으며, 티타늄 매질의 수소 표준물질은 약 14% 높은 값을 주었다. 교정계수 측정결과에 의하면 티타늄 매질 시료의 수소추출 효율이 지르코늄-2.5니오븀 매질 시료에 비해 약 12% 낮을 것으로 예상된다. 주석을 사용하지 않았을 때 티타늄 및 지르코늄-2.5니오븀 매질 수소 표준물질의 수소 회수율은 약 70% 이었으며, 티타늄의 수소 회수율이 지르코늄-2.5니오븀 보다 낮았다.

**Abstract** : To investigate the matrix effect of sample for hydrogen analysis by inert gas fusion-thermal conductivity detection, calibration factor for the hydrogen analyser of the inert gas fusion-thermal conductivity detection method was measured with hydrogen standard materials in Ti, Zr-2.5Nb and by hydrogen gas dosing method. Also the hydrogen extraction efficiency for the different sample matrix, Ti and Zr-2.5Nb, was evaluated without adding tin flux. The calibration factor of the hydrogen analyser which was calibrated by hydrogen standard material in Zr-2.5Nb and Ti was 2~3% and 14% higher than that by hydrogen gas dosing method, respectively. Based on the results of calibration factor measurement, it could be concluded that the hydrogen extraction efficiency of the Ti matrix sample will be 12% lower than that of the Zr-2.5Nb. And according to the experimental results of hydrogen recovery test by no tin flux, the hydrogen recovery percentage of the Ti and Zr-2.5Nb matrix sample

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)42-868-2442 Fax : +82+(0)42-868-8148

E-mail : nsdpark@kaeri.re.kr

was about 70% but the recovery rate of Ti matrix sample was slightly lower than that of Zr-2.5Nb.

**Key words :** Ti, Zr-2.5Nb, hydrogen, matrix effect, Inert Gas Fusion-Thermal Conductivity Detection(IGF-TCD)

## 1. 서 론

금속의 수소 용해도는 Sivert의 법칙에 따라 일정한 온도에서 수소분압의 평방근에 비례한다. 수소는 금속중에서 일정농도까지는 단일상의 고용체를 만들지만 그 농도를 초과하면 수소화물로 석출되어 재료의 파손원인이 되기도 한다. 따라서 재료 물질의 이차 수소화와 그에 따른 취성을 평가하기 위해서는 정확한 수소분석이 요구된다.<sup>1,5</sup>

금속의 수소분석법은 수소의 추출 및 검출방법에 따라 분류할 수 있다. 수소 추출방법으로는 불활성기체 혹은 진공분위기에서 시료를 용해시키지 않고 고온 추출하는 방법과 용해온도 이상에서 용해시켜 추출하는 방법이 있다. 수소의 검출방법으로는 정용측압법, 열전도도검출법, 수소 및 중수소 분석을 위한 질량분석법 및 중성자방사화분석법 등이 있다.<sup>1,4, 6-12</sup>

이와 같은 수소분석법중 금속시료의 수소분석에서 가장 일반적으로 사용되고 있는 분석법은 불활성기체 용해-열전도도검출법이다. 이 방법은 시료를 불활성기체 분위기에서 고온 용해시켜 발생된 수소를 운반기체로 추출하여, 수소와 운반기체의 열전도도차로 수소의 농도를 측정한다. 따라서 고진공장치가 필요하지 않고 분석절차가 간단하며, 분석소요 시간이 짧은 장점이 있다. 또한 불활성기체분위기에서 시료를 용해시키므로 추출된 수소의 재흡수를 감소시킬 수 있다.<sup>1, 13, 14</sup>

수소분석시 시료의 특성에 따라 일정량의 잔류수소가 존재하므로, 금속 및 합금의 수소분석에서 수소 추출 효율은 매우 중요한 요소가 된다. 잔류수소 발생의 주 원인은 고온에서 확산된 수소가 흑연도거나나 노벽에 부착된 시료의 금속증기에 의해 재흡수 되기 때문이다. 금속 및 합금의 수소 추출효율은 시료의 증기압, 수소용해도, 수소 평형압력 등 금속의 물리화학적 특성에 따라 다르다. 또한 기체의 확산속도는 다른 조건이 동일해도 시료의 크기에 관계되며, 같은 체적의 시료라도 모양에 따라 다른 것으로 알려져 있다.<sup>5, 12, 15-18</sup>

고온용해법에 의한 금속 시료의 수소분석시 주석

조연제를 사용하기도 한다. 이때 주석은 시료의 용해 온도와 증기압을 낮추어 금속 용탕의 유동성을 높이고 교반작용을 함으로써 수소의 확산속도를 증가시킨다. 또한 흑연도거나 등에 부착된 금속 증기상에 주석박막을 생성시켜, 금속 시료 증기상에 의한 확산 수소의 재흡수를 감소시킨다.<sup>1, 12, 15-18</sup>

현재 대부분의 실험실에서 지르코늄 및 그 합금의 수소 분석시 상용 표준물질이 많이 보급되어 있는 티타늄 매질의 수소 표준물질을 사용하고 있다.<sup>5, 13, 14</sup> 티타늄과 지르코늄은 4b족 금속으로 수소용해시 발열 반응을 일으키며 티타늄수소화물 (TiH<sub>2</sub>), 지르코늄수소화물 (ZrH<sub>2</sub>)이 생성될 수 있다. 따라서 중량비에 의한 티타늄의 수소용해도가 지르코늄에 비해 약 2배 높으며 이들 재료의 증기압, 용해 온도 등이 다르기 때문에 수소추출 효율에 차이가 있을 것이다.<sup>1, 5</sup> 본 연구에서는 티타늄 매질 및 지르코늄-2.5니오븀 매질의 수소 표준물질을 사용하여, 불활성기체용해-열전도도검출법에 의한 수소 분석시 시료의 매질효과를 조사하였다. 고순도 수소기체 주입, 지르코늄-2.5니오븀 매질 및 티타늄 매질의 수소 표준물질로 수소분석기를 보정하여, 시료의 매질에 따른 수소추출 효율을 측정하였다. 또한 지르코늄 합금의 수소분석시 티타늄 매질 수소 표준물질의 사용효과와 주석 조연제를 사용하지 않았을 때의 수소 회수율을 구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

수소분석에는 불활성기체용해-열전도도검출법 (Inert Gas Fusion-Thermal Conductivity Detection (IGF-TCD))의 미국 LECO사 RH-404 수소분석기를 사용하였다. 시료의 용해조제는 LECO 761-739 주석 펠렛 1 g을 사용하였다. 시료의 매질 효과 측정에는 티타늄 매질의 LECO 762-741 (56.0±1.5 µg/g H) 표준물질 및 본 연구를 위해 캐나다 원자력공사(Atomic Energy of Canada Limited (AECL))에 의뢰, 입수한 지르코늄-2.5니오븀 매

질의 20 HA (20.0±0.5 µg/g H) 및 100 HA (101±2 µg/g H) 수소 표준물질을 사용하였다. 수소기체 주입에 의한 보정에는 독일 MESSER사의 순도 99.999% 이상의 수소 기체를 사용하였다.

**2.2. 수소 주입법에 의한 보정**

시료무게를 1.0000 g, 바탕값을 0.00으로 설정하고 용해조제인 LECO 761-739 주석 펠렛 2개(무게 약 1 g)를 흑연도가니에 넣어 수소분석절차에 따라 분석하였다. 수회 분석한 바탕값이 낮고, 재현성이 있을 때까지 새로운 주석 펠렛과 도가니로 분석을 계속하여 바탕값을 결정하였다. 이 바탕값을 수소분석기에 설정한 후 최초 교정계수를 1.0000으로 놓고, 고순도 수소기체 (99.999% 이상)를 기체주입기에 주입하여 보정 하였다. 본 연구에서는 표준상태에서 수소기체 1회 주입시 인증값이 19.21 µg/g인 수소기체 주입기를 사용하였다. 수소기체를 1회 주입하여 10회 측정된 결과로 교정계수를 결정하였다. 같은 방법으로 2, 3, 4, 5회 씩 주입하여 수소 주입량에 따른 회수율을 측정하였다.

**2.3. 시료의 매질에 따른 수소분석기의 보정**

수소분석기의 최초 교정계수를 1.0000으로 설정하고 티타늄 매질의 LECO 762-741 (56.0±1.5 µg/g H) 수소 표준물질과 주석 펠렛 1 g을 사용하였다. 탈기체전류 840 A, 분석전류 700 A에서 10개의 표준물질로 회수율을 측정하고, 교정계수를 결정하였다. 마찬가지로 지르코늄-2.5니오븀 매질의 AECL 20HA (20.0±0.5 µg/g H), 100 HA (101±2 µg/g H) 수소 표준물질로 교정계수를 구하여, 티타늄 매질 수소 표준물질로 구한 교정계수와 비교하였다. 수소분석기에 지르코늄-2.5니오븀 및 티타늄 매질의 수소 표준물질로 구한 교정계수를 설정하여, 수소 표준물질의 매질에 따른 분석결과를 고찰하였다. 또한 LECO 762-741 (56.0±1.5 µg/g H) 티타늄 매질의 수소 표준물질로 구한 교정계수를 수소분석기에 설정하고, AECL 20HA (20.0±0.5 µg/g H), 100HA (101±2 µg/g H)를 분석하여 매질효과를 확인하였다. 티타늄 (LECO 762-741 (56.0±1.5 µg/g H)) 및 지르코늄-2.5니오븀 (AECL 20HA (20.0±0.5 µg/g H)) 매질 수소 표준물질로 구한 교정계수를 수소분석기에 설정하고, 피복관으로 사용되는 지르칼로이-4 합금의 수소를 분석하여 결과를 비교하였다.

**2.4. 용해조제를 사용하지 않았을 때의 수소 회수율 측정**

매질효과 측정과 같은 분석조건으로 주석을 사용하지 않고 티타늄 (LECO 762-741 (56.0±1.5 µg/g H)) 및 지르코늄-2.5니오븀 (AECL 20HA (20.0±0.5 µg/g H), 100HA (101±2 µg/g H)) 매질의 수소표준물질을 분석하여 시료매질에 따른 수소 회수율을 조사하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 수소 주입법에 의한 수소분석기 보정**

Table 1에 수소기체 주입에 의한 수소분석기의 보정 결과를 나타내었다. 최초 교정계수 1.0000 상태에서 수소기체 주입기에 수소를 1회 주입하여 10회 측정된 결과, 평균 16.03 µg/g의 수소가 검출되었다. 본 연구에 사용한 수소기체 주입기는 수소 1회 주입시 19.21 µg/g의 수소가 검출되도록 보정 되어 있다.<sup>14</sup> Table 1에서 보는 바와 같이 최초 교정계수 1.0000에서 수소 1회 주입에 의한 평균 수소 회수율은 약 84% 였으며, 이 결과로 교정계수를 계산하면 1.1988이 된다. Fig. 1에 새로운 교정계수 1.1988을 수소분석기에 설정한 후 수소 기체 주입기로 1회 (19.21 µg H), 2회 (38.42 µg H), 3회 (57.63 µg H), 4회 (76.84 µg H), 5회 (96.05µg H) 주입하여, 각각 10회 씩 측정된 평균값을 도시하였다.

Table 1. Calibration factor determination for LECO RH-404 hydrogen analyser by 1 time gas dose with high purity hydrogen gas

Added hydrogen (µg/g H)	Detected hydrogen calibration factor 1.0000 (µg/g H)	Recovery (%)
19.21	16.06	83.60
19.21	15.97	83.13
19.21	15.98	83.19
19.21	16.02	83.39
19.21	16.00	83.29
19.21	16.01	83.34
19.21	16.06	83.60
19.21	16.00	83.29
19.21	16.08	83.71
19.21	16.07	83.65
Mean 16.03±0.08		Mean 83.42

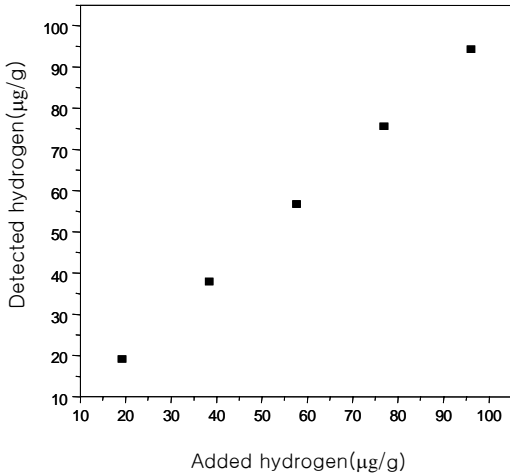


Fig. 1. Result of hydrogen recovery test for LECO RH-404 hydrogen analyser by hydrogen gas dosing method.

시료 무게를 1.0000 g 으로 설정하여 측정하였으므로 19.21~96.05 µg/g의 수소가 검출되어야 한다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 교정계수 1.1988에서 수소 주입량에 따른 회수율은 98~100% 였으며 수소 주입량이 많을수록 회수율이 약간 감소하는 경향을 보였다.

수소기체 주입법에 의한 수소분석기 보정시 수소기체를 사용하므로 고체 시료분석에서와 같은 매질효과는 없다. 따라서 수소분석기의 모든 조건이 이상적이라면 교정계수가 1.0000이 되어야 할 것이다. 그러나 수소기체 주입 실험결과 이론 값 보다 약 20% 높은 1.1988의 교정계수가 얻어졌다. 이와 같은 결과는 수소기체 주입기의 정밀도, 검출기의 측정감도, 온도, 기압 및 사용한 수소의 순도 등에 기인한다. 고체 시료의 수소분석시 사용하는 시료의 무게는 시료의 매질이나 수소 농도에 따라 다르며, 지르코늄이나 티타늄 매질 시료의 수소 분석시 약 0.2 g 이하의 시료를 사용한다. 따라서 본 연구에서 사용한 수소분석기의 사양과 시료의 수소함량을 고려하면, 수소기체 주입에 의한 수소분석기의 보정은 수소 1회 주입으로 충분할 것으로 사료된다.<sup>16</sup>

### 3.2. 지르코늄-2.5니오븀 매질 수소 표준물질의 수소농도에 따른 수소 추출 효율

Table 2, 3에 수소분석기의 교정계수를 1.0000으로 설정하고, AECL 20 HA (20.0±0.5 µg/g H), 100 HA

Table 2. Results of hydrogen analysis and calibration factor calculation for AECL 20 HA hydrogen standard material in Zr-2.5Nb

Added hydrogen (µg/g)	Detected hydrogen calibration factor 1.0000 (µg/g)	Recovery (%)
20.0	16.1	80.50
20.0	16.4	82.00
20.0	16.1	80.50
20.0	16.4	82.00
20.0	16.2	81.00
20.0	15.7	80.50
20.0	16.2	81.00
20.0	16.3	81.50
20.0	16.2	81.00
20.0	16.5	81.50
Mean 16.2±0.44		Mean 81.15
New calibration factor 1.2346		

Table 3. Results of hydrogen analysis and calibration factor calculation for AECL 100 HA hydrogen standard material in Zr-2.5 Nb

Added hydrogen (µg/g)	Detected hydrogen (µg/g)	Recovery (%)
101	82	81.19
101	83	82.18
101	82	81.19
101	82	81.19
101	83	82.18
101	82	82.19
101	84	83.17
101	83	82.18
101	82	81.19
101	84	83.17
Mean 83±1.6		Mean 82.18
New calibration factor 1.2169		

(101±2 µg/g H)의 지르코늄-2.5니오븀 수소 표준물질을 분석한 결과를 나타내었다. 교정계수 1.0000 상태에서 20 HA 표준물질 10개의 평균값은 16.2 µg/g으로 81.0%

의 회수율을 보였으며, 100 HA ( $101 \pm 2 \mu\text{g/g H}$ )는 각각  $83 \mu\text{g/g}$ , 82.2%였다. 이 분석결과로 수소분석기의 교정계수를 계산하면 20 HA, 100 HA는 각각 1.2346, 1.2169가 된다. 이 교정계수를 수소분석기에 설정하여 지르코늄-2.5니오븀 매질의 20 HA, 100 HA 표준물질 10개씩 분석한 결과, Table 4, 5에 나타난 바와 같이 각각 평균  $20.0 \pm 0.5$ ,  $101 \pm 2 \mu\text{g/g}$ 의 수소가 검출되었다.

Table 4. Hydrogen analysis result of Zr-2.5Nb AECL 20 HA hydrogen standard material with a new calibration factor

Added hydrogen ( $\mu\text{g/g}$ )	Detected hydrogen ( $\mu\text{g/g}$ ) calibration factor 1.2346
20.0	20.1
20.0	20.2
20.0	19.6
20.0	20.2
20.0	19.7
20.0	20.3
20.0	20.1
20.0	20.2
20.0	19.6
20.0	20.0
Mean $20.0 \pm 0.5$	

Table 5. Hydrogen analysis result of Zr-2.5Nb AECL 100 HA hydrogen standard material with a new calibration factor

Added hydrogen ( $\mu\text{g/g}$ )	Detected hydrogen ( $\mu\text{g/g}$ ) calibration factor 1.2169
101	101
101	102
101	98
101	102
101	100
101	102
101	101
101	102
101	100
101	102
Mean $101 \pm 2$	

20 HA와 100 HA로 분석하여 얻은 교정계수가 각각 1.2346, 1.2169로 수소농도가 약 5배 높은 100 HA의 수소 회수율이 20 HA에 비해 1.4% 정도 높다. 이것은 분석후 수소 잔류량이 최초 수소의 농도에 관계없이 일정하다는 것을 나타내는 것 같다. M. J. Trzeciak 등은 몇 가지 농도의 원통형 모양인 티타늄 시료를 진공고온 추출한 결과, 시료의 최초 수소농도에 따라 약 4%이하의 잔류 수소가 존재함을 확인하였다. 이와 같은 잔류 수소는 고온추출 된 수소가 금속 증기상에 의해 재용해 되거나 흑연 도가니에 흡착되기 때문으로 알려져 있다.<sup>1, 12, 17, 18</sup>

### 3.3. 티타늄 및 지르코늄-2.5니오븀의 매질효과

수소분석기의 교정계수 1.0000 상태에서 분석한 티타늄 매질 수소 표준물질 (LECO 762-741 ( $56.0 \pm 1.5 \mu\text{g/g H}$ ))의 분석결과를 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 알 수 있는 바와 같이 교정계수 1.0000에서 티타늄 매질 수소 표준물질의 평균 수소 검출농도는  $40.9 \mu\text{g/g}$  이고, 회수율은 약 73%이었다. 이 분석결과에 근거하여 수소분석기의 교정계수를 계산하면 1.3692가 된다. 이 값을 수소분석기에 설정하여 같은 매질의 수소 표준물질 10개를 미지시료로 하여 수소분석 한 결과, Table 7에 나타난 바와 같이  $56.3 \pm 1.3 \mu\text{g/g}$ 의 수소가 검출되었다.

Table 6. Results of hydrogen analysis and calibration factor calculation with LECO 762-741 hydrogen standard material in Ti

Added hydrogen ( $\mu\text{g/g}$ )	Detected hydrogen ( $\mu\text{g/g}$ ) calibration factor 1.0000	Recovery(%)
56.0	40.5	72.32
56.0	40.3	71.96
56.0	40.3	71.96
56.0	42.1	75.18
56.0	41.6	74.29
56.0	41.6	74.29
56.0	41.1	73.39
56.0	41.2	73.57
56.0	40.5	72.32
56.0	39.9	73.04
Mean $40.9 \pm 1.4$		Mean 73.23
New calibration factor		
1.3692		

Table 7. Hydrogen analysis result of LECO 762-741 hydrogen standard material in Ti with a new calibration factor

Added hydrogen ( $\mu\text{g/g}$ )	Detected hydrogen ( $\mu\text{g/g}$ ) calibration factor 1.3692
56.0	55.5
56.0	56.9
56.0	56.8
56.0	56.2
56.0	56.4
56.0	54.9
56.0	55.9
56.0	56.4
56.0	57.1
56.0	56.5
Mean 56.3 $\pm$ 1.3	

앞서 기술한 바와 같이 지르코늄-2.5니오븀 매질의 표준물질 (AECL 20 HA (20.0 $\pm$ 0.5  $\mu\text{g/g}$  H), 100 HA (101 $\pm$ 2  $\mu\text{g/g}$  H)로 구한 교정계수는 각각 1.2346, 1.2169였다. 이 값을 평균한 교정계수인 1.2258을 LECO 762-741 (56.0 $\pm$ 1.5  $\mu\text{g/g}$  H) 티타늄 매질 수소 표준물질로 구한 교정계수인 1.3692와 비교하면, 티타늄 매질의 교정계수가 지르코늄-2.5니오븀에 비해 약 12% 높다. 따라서 지르코늄 시료의 수소분석시 티타늄 매질의 수소 표준물질로 불활성기체용해-열전도도검출법의 수소 분석기를 보정 하면, 실제 보다 약 12% 높은 수소분석 결과를 예상 할 수 있다. 현재 대부분의 분석실에서 지르코늄이나 그 합금의 수소분석시 티타늄 매질의 수소 표준물질을 사용하고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>5</sup> 티타늄 매질의 수소 표준물질 (LECO 762-741 (56.0 $\pm$ 1.5  $\mu\text{g/g}$  H)로 구한 교정계수 1.3692를 설정하여, 지르코늄-2.5 니오븀 매질 표준물질 (AECL 20HA (20.0 $\pm$ 0.5  $\mu\text{g/g}$  H), 100HA (101 $\pm$ 2  $\mu\text{g/g}$  H)을 분석한 결과를 Table 8에 나타내었다. Table 8에 나타낸 바와 같이 AECL 20 HA (20.0 $\pm$ 0.5  $\mu\text{g/g}$  H), 100HA (101 $\pm$ 2  $\mu\text{g/g}$  H) 모두 약 12% 높은 수소분석결과를 주었다.

Table 9에 지르코늄-2.5니오븀 및 티타늄 매질 수소 표준물질로 구한 교정계수를 사용하여, 핵연료 피복관으로 사용되는 지르칼로이-4 합금의 수소분석 결과를 나타내었다. Table 9에서 보는 바와 같이 티타늄 매질의

수소 표준물질로 분석한 결과가, 지르코늄-2.5니오븀 매질 수소 표준물질로 분석한 결과에 비해 약 13% 높았다. 따라서 시료에 따라 약간 차이가 있지만 티타늄 매질의 수소 표준물질로 지르코늄 합금의 수소를 분석할

Table 8. Hydrogen analysis results of AECL 20 HA and 100 HA Zr-2.5Nb hydrogen standard material with calibration factor 1.3692 which was acquired by LECO 762-741 hydrogen standard in Ti

Detected hydrogen with AECL 20HA Zr-2.5Nb (20.0 $\pm$ 0.5 $\mu\text{g/g}$ )	Detected hydrogen with AECL 100HA Zr-2.5Nb (101 $\pm$ 2 $\mu\text{g/g}$ )
22.3	113
22.6	114
22.1	112
22.3	113
22.5	113
22.4	111
22.7	113
22.2	113
22.1	114
22.4	114
22.4 $\pm$ 0.4	113 $\pm$ 2.0

Table 9. Hydrogen analysis results of zircaloy-4 with calibration factor 1.2346 and 1.3692 which was acquired by Zr-2.5Nb(AECL 20 HA, 20.0 $\pm$ 0.5  $\mu\text{g/g}$  H) and Ti(LECO 762-749, 56.0 $\pm$ 1.5  $\mu\text{g/g}$  H) matrix hydrogen standard material, respectively

Hydrogen ( $\mu\text{g/g}$ ) (calibration by AECL 20HA)	Hydrogen ( $\mu\text{g/g}$ ) (calibration by LECO 762-749)
12.5	14.1
13.3	14.3
13.0	13.0
11.8	13.8
13.0	14.4
12.8	13.5
11.7	15.2
11.0	14.2
12.9	14.8
12.8	13.4
Mean 12.5 $\pm$ 1.5	Mean 14.1 $\pm$ 1.3



경우, 약 12~13% 정도 높은 수소분석결과가 예상된다.

금속시료의 수소 추출효율에 영향을 미치는 요인은 금속의 수소용해도, 증기압 등의 물리화학적 특성과 시료의 크기, 모양 및 무게 등과 같은 시료의 특성을 들 수 있다. 고체시료의 수소분석시 잔류수소는 확산된 기체상의 수소가 금속 증기상에 재용해 되거나, 흑연도가 니 등에 재흡착 되어 나타나는 것으로 알려져 있다. 불활성기체용해-열전도도검출법의 수소분석은 운반기체인 불활성기체와 주석 조연제로 금속 시료의 증기압을 낮추어 준다. 또한 주석은 고온 용해상태의 금속 유동성을 증가시키고, 교반작용을 하여 수소의 확산속도를 증가시키며, 금속박막에 도포 되어 확산된 수소가 재용해 되는 것을 감소시킨다. 이와 같은 분석법의 특징으로 인해 불활성기체용해-열전도도검출법은, 고온진공 혹은 고온진공용해에 의한 수소분석법에 비해 수소 잔류효과가 낮은 것으로 알려져 있다.<sup>1, 5, 12, 16, 18-19</sup>

금속의 수소용해도와 수소추출 효율은 반비례하며, 수소추출에 소요되는 시간은 시료 크기의 자승에 비례한다. 티타늄, 지르코늄 등 4b족 금속은 수소 용해반응시 발열반응을 일으킨다.<sup>1, 5, 12, 15, 17</sup> 본 연구에서 사용한 티타늄 및 지르코늄-2.5니오븀 매질 수소 표준물질의 무게는 약 0.2 g 으로 비슷하다. 또한 시료의 크기는 티타늄 매질의 시료가 지름 4.0 mm, 두께 1.5 mm이고, 지르코늄-2.5니오븀은 지름 3.0 mm, 두께 2.0 mm 정도이다. 티타늄의 용해온도는 1940 K이고 지르코늄-2.5니오븀은 2100 K이다. 이와 같은 조건에서 수소분석시 주석 조연제를 사용하기 때문에 증기압에 의한 수소추출 효율 차이는 크지 않을 것으로 보인다.<sup>1, 12, 13, 16, 18-19</sup>

티타늄과 지르코늄의 수소 용해도는 매우 높아 티타늄수소화물 (TiH<sub>2</sub>), 지르코늄수소화물 (ZrH<sub>2</sub>)을 만들 수 있다. 따라서 중량비에 의한 티타늄의 수소용해도는 지르코늄의 약 2배가된다. 일반적으로 금속의 수소 용해도는 주기율표의 왼쪽에서 오른쪽으로 갈수록 감소하며, 지르코늄-2.5니오븀은 지르코늄에 2.5 wt%의 니오븀이 함유된 합금이다. 따라서 본 연구에서와 같은 수소 농도 범위에서, 티타늄 매질과 지르코늄 매질 수소 표준물질에서 볼 수 있는 약 12~13%의 수소 추출효율 차이는 주로 시료의 수소 용해도에 기인하는 것으로 사료된다.

**3.4. 수소기체 주입법과 고체 시료의 매질효과**

앞서 기술한 바와 같이 순도 99.999% 이상의 수소

기체주입에 의한 수소분석기 교정계수가 1.1988이었다. 수소기체 주입방법으로 측정된 교정계수는 고체 시료와 같은 매질효과가 없으므로, 고체 표준물질로 구한 교정계수 보다 낮은 값을 줄 것이다. 수소기체 주입에 의한 교정계수와 티타늄 및 지르코늄-2.5니오븀 매질 수소 표준물질로 구한 교정계수를 보면, 티타늄은 수소기체 주입에 비해 약 14%, 지르코늄-2.5니오븀은 약 2~3% 정도 높다. 이 결과로부터 고체 시료에 의한 수소분석시 티타늄 매질의 시료는 약 14%, 지르코늄-2.5니오븀 매질의 시료는 수소농도에 따라 약 2~3% 정도의 매질효과를 예상할 수 있다.

**3.5. 주석 조연제 사용효과**

Table 10에 주석을 사용하지 않고 티타늄 및 지르코늄-2.5니오븀 매질의 수소 표준물질을 분석한 결과를 나타내었다. 주석을 사용하지 않았을 때 수소 회수율이 시료의 매질에 따라 66~73%의 회수율을 나타내었다. 역시 티타늄 매질의 시료가 지르코늄-2.5니오븀에 비해 약 11% 낮은 회수율을 보였다. 시료의 크기가 작고, 수소 함유량이 미량일 때 불활성기체용해-열전도도측정법에 의한 수소분석시 주석을 사용하지 않을 수 있다.<sup>20</sup> 그러나 본 연구에서 사용한 시료 조건에서는, 주석 조연제의 사용이 요구되는 것으로 나타났다.

Table 10. Hydrogen analysis results of some standards without tin flux

Ti	Zr-2.5Nb	Zr-2.5Nb
LECO 762-749	AECL 20HA	AECL 100HA
(56.0±1.5 μg/g H)	(20.0±0.5 μg/g H)	(101±2 μg/g H)
calibration factor	calibration factor	calibration factor
1.3692	1.2346	1.2169
37.5	14.3	73
37.1	13.8	73
37.6	14.3	73
36.6	14.1	73
36.7	14.2	72
36.0	14.1	73
36.3	14.4	74
36.7	14.0	75
37.2	14.3	74
36.8	14.5	74
Mean 36.9±1.0	Mean 14.2±0.4	Mean 74±1.9
Rcovery(%) 66	Recovery(%) 71	Recovery(%) 73

#### 4. 결 론

불활성기체용해-열전도도검출법에 의한 수소분석기의 교정계수 측정에 의하면, 수소기체 주입법에 비해 지르코늄-2.5니오븀 시료의 매질효과는 약 2~3%, 티타늄 매질은 약 14% 정도였다. 또한 티타늄은 지르코늄-2.5니오븀에 비해 약 12% 낮은 수소추출 효율을 나타내었다. 주석조연계를 사용하지 않았을 때 티타늄 및 지르코늄-2.5니오븀 매질 시료의 수소 회수율은 66~73% 정도였으며 티타늄 매질 시료의 수소 회수율이 약간 낮았다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

1. L. M. Melnick, L. L. Lewis and B. D. Holt, "Determination of Gaseous Elements in Metals," *Chemical analysis* Vol., 40, 289, A Wiley-Interscience publication John Wiley & Sons, U. S. A., 1974.
2. 和田行男, 秋山繁夫, 落合健一, 朝倉祥郎, 堤健一, *分析機器*, **14**, 463(1975).
3. J. G. Van Raaphorst and A. Kout, *Fresenius, Z. Anal. Chem.*, **291**, 324(1978).
4. K. Watanabe and M. Ouchi, *Bunseki Kagaku*, **34**, 677(1985).
5. G. A. Bickell and C. E. Coleman, Atomic Energy of Canada Limited(AECL)-Chalk River Laboratories, Personal communication.
6. R. E. Taylor, *Analytica. Chimica. Acta*, **21**, 549(1959).
7. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, *Electrochem. Tech.*, Sept-Oct, 471(1967).
8. T. J. Shultz, H. M. Adams and L. W. Green, *Anal. Chim. Acta.*, **316**, 337(1995).
9. Y. S. Sayi, P. R. Ramakumar, C. S. Yadav, P. S. Sankaran, G. C. Chappu, V. Venugopal, S. K. Aggarwal, H. C. Jain and D. D. Sood, Nuclear and Radiochemistry Symposium, Mumbai, India, 222-223, 21-24 Jan, 1997.
10. G. A. Bickel, F. C. Sopchysyn, G. A. McRae, Z. H. Walker and L. W. Green, *Nucl. Instru. and Meth. in Phy. Res.*, **B 140**, 217(1998).
11. H. H. Chen-Mayer, D. F. R. Mildner, and G. P. Lamaze, MIRS Spring meeting in San Francisco, U. S. A., 1-6, 13-17, Apr, 1998.
12. A. L. Beach and W. G. Guldner, *Anal. Chem.*, **31**, 1722(1959).
13. V. V. Kvardakov, *J. of Appl. Phy.*, **83**, 3876(1998).
14. ASTM, "Standard Test Method for Determination of Hydrogen in Titanium and Titanium Alloys by the Inert Gas Fusion Thermal Conductivity Method," E 1447(2000).
15. LECO<sup>®</sup> Corporation, "Instruction manual for LECO<sup>®</sup> RH-404 Hydrogen Determinator," USA (1989).
16. D. Lawrenz, LECO, U. S. A., Personal communication.
17. T. D. Mckinley, *Trans. of the Metall. Soc. of AIME*, Aug. 563, 1958.
18. M. J. Tzeciak., *Anal. Chem.*, **32**, 72(1960).
19. D. G. Swinburn, *J. of Iron & Steel Inst.*, Aug, 620(1971).
20. S. D. Park, K. S. Choi, J. G. Kim, K. S. Joe and W. H. Kim, *Anal. Sci. & Tech.*, **12**, 490(1999).