

중성자 조사에 의한 붕산수의 화학특성 변화

최계천* · 연제원 · 김원호

한국원자력연구소 원자력화학연구부

(2005. 5. 13 접수, 2005. 6. 28 승인)

Change of chemical properties by neutron irradiation in boric acid solution

Ke-Chon Choi*, Jei-Won Yeon and Won-Ho Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Dukjin-dong, Yusong-gu, Taejon 305-353, Korea

(Received May 13, 2005, Accepted June 28, 2005)

요 약 : 붕산수를 중성자 조사하였을 때 발생하는 화학특성 변화를 측정하였다. 붕산 용액의 pH는 조사시간과 붕산농도가 증가할수록 감소하였다. 물의 방사분해물인 과산화수소는 붕산농도에 비례하였고 조사시간에는 반비례하였다. 기체 방사분해물인 수소와 산소기체는 당량비로 생성되었다. $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 핵 반응으로 생성된 Li과 조사시간과의 상관관계는 낮은 붕산 농도범위에서는 좋지 않았으나 높은 농도범위에서는 비례성이 다소 좋아지는 현상을 발견하였다.

Abstract : The effect of neutron irradiation on the chemical properties was measured in boric acid solution. The pH of the solution decreased in proportion to the irradiation time and the concentration of boric acid. The concentration of hydrogen peroxide, which is one of the radiolysis products of water, is in proportion to the concentration of boric acid, while in inverse proportion to the irradiation time. The oxygen and hydrogen gases had same chemically equivalent ratio in water radiolysis. The lithium, which comes from $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$, had poor relationship with neutron irradiation time at low concentration, 233~699 $\mu\text{g/mL}$, of boric acid, but the relationship was improved at higher concentration.

Key words : neutron irradiation, boric acid, hydrogen peroxide, radiolysis product

1. 서 론

최근 핵연료 교체주기가 늘어남에 따라 부식에 의한 방사성입자의 누적과 CRUD(Chalk River Unidentified Deposits)의 생성으로 작업자의 안전 및 원자로의 안전 운전에도 영향을 미칠 수 있는 것으로 보고되고 있다.

원자로 내에서 일차냉각재의 방사분해(radiolysis)는 구조물과 핵연료 피복관의 부식과 관련되어진다. 특히 물의 방사분해에 의하여 생성되는 분자성 물질(H_2 , O_2 , H_2O_2) 및 작용기(H , OH , e_{aq}^- , HO_2)와 원자로의 핵반응 조절을 위해 첨가하는 H_3BO_3 과 LiOH 는 부식에 의하여 발생하는 각종 균열현상과 밀접한 관계가 있다. H_3BO_3

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-2471 Fax : +82-(0)42-868-8148

E-mail: nkchoi@kaeri.re.kr

의 경우 상온에서는 약전해질로서 원자로의 운영초기에는 큰 문제가 없으나 핵반응이 진행됨에 따라 산도(acidity)가 낮아지거나 금속(Ni)과 착물을 형성함으로써 AOA(Axial Off Anomaly)의 현상을 일으키는 원인이 된다. 또한 원자로 운영 시 적정 pH(pH 7, 300°C) 유지를 위하여 첨가하는 LiOH는 핵연료 피복관의 부식과 SCC(Stress Corrosion Cracking)를 일으키는 원인이 된다. 이 밖에도 방사분해 생성물인 용존산소와 과산화수소 등 산화성물질의 제거를 위해 첨가하는 과량의 용존수소는(적정농도, 1.8~2.7 ppm) 부식을 억제시키기도 하지만 SCC의 원인과 Zr 피복관에 부식을 일으키기도 한다.

부식억제를 위한 수화학적 제어기술과 관련된 연구가 여러 분야에서 발표되고 있다. 원자로 일차냉각계의 수화학적 제어에서 이용되고 있는 기술은 계통 내 공급수에 일정한 농도의 수소기체를 주입하여 방사분해로 생성된 산화물을 제거하고, 환원분위기를 조성해줌으로써 ECP(Electrochemical Potential)를 음 전위 방향으로 이동시켜 부식을 억제하게 함으로써 SCC를 완화시키는 HWC(Hydrogen Water Chemistry)방법^{2,5}과 방사선피폭의 주선원인 Co-60, Co-58의 방사성 입자의 침적을 억제하기 위하여 일차 냉각계통에 Zn를 주입시켜 계통 선량율을 감소시키는 아연첨가 방법^{6,9} 등이 활발하게 연구되고 있다.

원자로 일차 냉각계통의 수화학적 제어에 관한 실증 실험은 주로 원자로의 운영 환경조건에서 행하여지거나 이와 유사하게 모사된 환경에서 이루어지게 된다. 유사 환경에서 밀봉상태의 액체시료를 중성자 조사하였을 때 고온·고압의 영향으로 캡슐이 파손되거나 오염 확산의 우려로 아직까지 국내에서는 액체시료를 전처리과정 없이 장시간 직접 조사시킨 예는 거의 없었다. 특히 붕산수와 같은 액체 시료의 경우 중성자 조사시간과 캡슐 내 시료부피 및 붕소농도를 제한해야 한다. 이와 관련된 해외의 수화학적 연구발표 자료를 보면, B. Pastina, J. Isabay, B. Hickel¹⁰ 등은 가압 경수로(PWR)일차 냉각제의 방사분해에 의한 수화학적 영향 연구에서, 붕산수를 원자로에서 중성자 조사시킨 후, 방사분해로 생성되는 산소와 과산화수소의 양을 측정하여 조사선량과 붕산수의 농도, pH, 수소 및 아연을 첨가하였을 때의 영향 등을 조사하였다. 특히 중성자 조사 시 물의 방사분해로 생성되는 H₂, H₂O₂, OH, H, H₃O⁺ 등은 pH 뿐만 아니라 구조물의 부식에도 관련이 있는 것으로 보고하였다.

본 연구에서는 붕산수를 중성자 조사시켰을 때 ¹⁰B(n, α)⁷Li 핵반응에 의해 생성된 리튬 정량에 관한 이

전의 연구¹¹를 바탕으로 중성자조사 시 감소되는 붕소와 생성되는 Li를 정량하고 생성된 Li이 용액의 pH에 미치는 영향을 관찰하였다. 또한 조사과정에서 물의 방사분해로 생성되는 H₂O₂ 및 H₂, O₂ 등 분자형태의 원소들을 정량하였다. 이와 같은 실험결과는 아직까지도 기초단계에 있는 원자로화학 제어 기술구축을 위한 기반 요소 기술 확립에 기초자료로 제공될 수 있을 것으로 생각한다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

Li의 정량은 Flameless-AAS(Perkin elmer Model 5100, USA)를 이용하였다. 원자화를 위한 흑연로의 온도설정 및 시료의 주입속도와 측정과장, 슬릿, 기타의 측정요소 항목 등은 이전실험에서 확립된 방법과 동일한 방법으로 수행하였다. ¹⁰B은 Aldrich사의 A.C.S급으로서 순도 99.5%를 사용하였다. pH 측정은 (Methrom Model 654, SWISS) pH meter를 질소가스가 채워져 있는 글로브 상자 안에 설치하여 실온에서 측정하였다. 생성된 기체의 성분 분석은 Finnigan MAT 271 Precision Gas Mass Spectrometer을 이용하였다. Gas Mass는 생성된 기체의 진공배기가 가능하도록 하고, 시료 중에 포함된 붕소와 용기가 반응하여 가스가 발생하지 않도록 pyrex 재질의 유리병 및 teflon 재질의 뚜껑으로 밀봉하였다. 기타의 측정요소 항목들은 장치 내 시험 절차에 따라 수행하였다. 실험과정에서 사용된 이차증류수는 탈염수를 Millipore사의 Milli-Q plus ultra pure water system에 통과시켜 사용하였으며 기타 실험실 상비기구를 이용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 중성자조사용 앰플제작 및 시료의 밀봉

붕산수의 중성자조사에 필요한 조사용 앰플과 이송용 캡슐을 제작하였다. 이전 연구논문에서¹¹ 제작하였던 방법으로 석영관을 직경 1.0 cm, 길이 12 cm가 되도록 자르고 쉽게 밀봉이 가능하도록 끝 부분을 오목하게 세공 하였다. 알루미늄 재료의 이송캡슐을 길이 12.0 cm, 직경 4.0 cm의 돔(dome)형으로 제작하고 밀봉할 수 있는 덮개도 함께 제작하였다. 석영 ampoule의 전체 부피 중 40% 미만으로 붕산용액을 채우고 액체질소를 이용하여 급속 냉동시켰다. 냉동상태에서 캡슐의 내부를 1×10⁻⁴ torr까지 낮춘 상태에서 진공하고 밀봉하였으며 석영 ampoule을 이송용 알루미늄 캡슐에 넣고 덮개를 하고 다시 밀봉하였다.

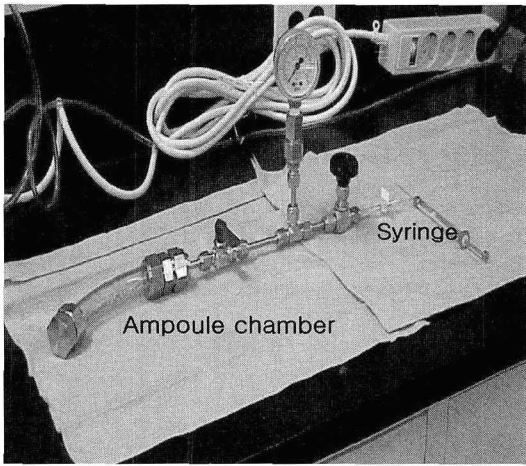


Fig. 1. Sampling device of irradiated solution from the ampoule.

2.2.2. 붕산수의 열중성자 조사 및 시료 채취

연구용 원자로에서 밀봉캡슐을 조사시키기 위하여 캡슐을 수압으로 Pool형의 원자로 노심부로 보내는 수압 이송관(Hydraulic Tube System: HTS)을 이용하였다. HTS공의 평균 중성자 세기는 6.6×10^{13} n/cm²·sec 이고, 붕산수 농도와 조사시간을 달리하면서 조사하였다. 중성자 조사방법은 하나로(연구용원자로)의 중성자 운영 조사 절차서에 따라 조사하였으며 0.5~2시간 조사시킨 후 실온에서 48시간 냉각하고 제압과정을 거친 후 테프론 이송관에 넣어 고압상태의 캡슐을 안전하게 채취할 수 있는 도구를 Fig. 1과 같이 제작하여 시료를 채취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중성자 조사 후 Li의 정량

Table 1은 233~932 µg/mL 붕산수를 조사시간을 각각 다르게 하여 조사한 후 핵반응으로 생성된 Li를 측정할 결과이다. $^{10}\text{B}(n, \alpha)$ 의 열중성자흡수 단면적 3847 barn(at 0.0253 eV), 원자로의 평균 중성자 속 6.5×10^{13} n/cm²·sec 의 세기로 233~932 µg/mL ^{10}B 을 30분 간 조사하였을 경우 이론적 계산(이하 계산 값)에 의하여 생성되는 Li의 농도는 0.13 µg/mL이고 실제 중성자조사 후 측정(이하 측정값)한 값은 0.09 µg/mL로서 Li 생성도는 69.2%였다. ^{10}B 의 농도를 증가시켰을 경우 Li 생성도는 30.8, 67.3%로 각각 나타났으며 붕소 농도의 증가에도 불구하고 Li 생성도에 대한 경향성을 판단하기 어려웠다.

Table 1. Analytical results of Li obtained from nuclear reaction of $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$

Irradiation time (min)	Concentration ¹⁰ B (µg/mL)	Calculated Li (µg/mL)	Measured Li (µg/mL)	Yield (%)
30	233	0.13	0.09	69.2
	466	0.26	0.08	30.8
	699	0.38	-	-
	932	0.52	0.35	67.3
60	233	0.26	0.09	34.6
	466	0.52	-	-
	699	0.76	0.42	55.2
	932	1.04	0.89	85.5
120	233	0.52	0.07	13.4
	466	1.04	-	-
	699	1.52	-	-
	932	2.07	1.78	85.9

Table 1에서 빈 칸은 중성자 조사 후 캡슐 절단 시 파손에 의하여 자료생산을 할 수 없었음을 나타낸다. 같은 농도 범위의 붕소를 60, 120분간 각각 조사시켰을 때 Li의 생성도는 붕소의 농도가 진할수록 조사시간이 길수록 증가함을 나타내었으며 Fig. 2에 중성자 조사시간 및 붕소농도에 따른 Li의 생성량을 나타내었다. 233 µg/mL 붕산수의 경우 조사시간의 증가에도 불구하고 Li 생성량의 변화는 없었다. 그러나, 932 µg/mL 붕산수의 경우 조사시간이 증가함에 따라 Li의 생성량도 함께 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 핵반응 식에 의

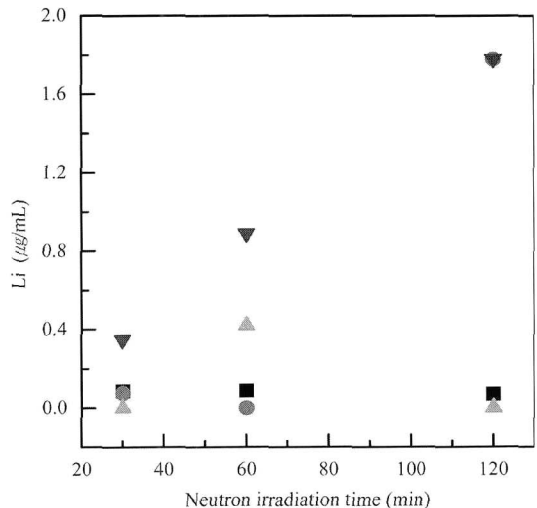


Fig. 2. Formation of Li according to neutron irradiation time and ^{10}B concentration. ■: 233, ●: 466, ▲: 699, ▼: 932 µg/mL, respectively.

Table 2. Consumption of ¹⁰B during the neutron irradiation tests

Irradiation time (min)	Concentration ¹⁰ B (μg/mL)	Post irradiation ¹⁰ B (μg/mL)	Diminution (%)
30	233	220	5.6
	466	400	14.1
	699	-	-
	932	820	12.0
60	233	200	14.1
	466	-	-
	699	640	8.4
	932	850	8.7
120	233	200	14.1
	466	-	-
	699	-	-
	932	840	9.8

한 Li 생성도보다 측정값이 작은 이유는 조사 시 핵반응 열에 의한 셀 내부온도의 상승으로 중성자 흡수 단면적의 감소로 인한 핵반응도가 떨어진 것으로 생각된다.

3.2. 중성자 조사에 의한 붕소의 감소

원자로 내에서 붕산수는 ¹⁰B(n,α)⁷Li의 핵반응에 의하여 감소되면서 Li으로 전환된다. Table 2는 233~932 μg/mL의 붕산수를 30~120분간 조사하였을 때 감소되는 붕산수의 농도를 측정 한 결과이다. 233~932 μg/mL의 붕산수를 30분간 조사하였을 때 5.6~14.1%의 붕소가 감소되었다. 60분간 조사하였을 때 붕소의 감소율은 8.4~14.1%이었고, 120분간 조사하였을 때도 비슷한 감소율을 각각 나타내었다. 붕산수의 농도와 조사시간의 증가에도 불구하고 붕소의 감소율의 선형성을 보기 어려웠다. 이러한 이유는 한정된 조사시간(<2시간)과 낮은 농도(<932 μg/mL)로 핵반응의 수율이 균일하지 못한 것으로 판단된다.

3.3. 중성자조사 전·후 pH 변화

핵반응으로 생성된 Li이 붕산수 용액의 pH에 미치는 영향을 조사하기 위하여 233~932 μg/mL의 붕산수를 조사시킨 후 glove box에서 pH를 측정하였으며 그 결과를 중성자 조사 전후와 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 결과에서 보는 바와 같이 조사 후 생성된 Li의 영향으로 조사 전 보다 pH가 상승(알칼리화)할 것으로 예상되었으나 붕소의 농도가 진할수록 pH는 오히려 낮아지는 경향을 나타내었다. 이와 같이 pH가 낮아지는 이유는 핵반응에 의한 셀 내부의 온도상승과 물의 방사

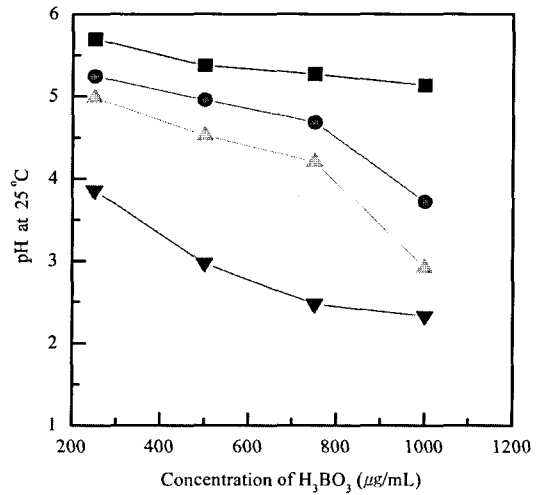


Fig. 3. Effect of neutron irradiation time on the pH change of boric acid. ■: 233, ●: 466, ▲: 699, ▼: 932 μg/mL, respectively

분해로 생성된 분자성 물질(H₂, O₂, H₂O₂) 및 작용기(H, OH, HO₂) 등이 붕소와의 결합으로 polyborate를 형성함으로써 중성자 조사 전 붕산수의 해리 상수보다 조사후의 해리 상수가 커져 강한 산성을 띠기 때문으로 생각되며 보다 구체적인 보강 실험이 필요하다.

3.4. 중성자조사 후 생성된 과산화수소의 정량

붕산수를 중성자 조사할 때 물의 방사분해로 생성되는 과산화수소는 원자로 내 재료물질의 부식을 일으키는 산소의 주 원천이다. Table 3은 233~932 μg/mL의 붕산수를 30~120분 간 조사하였을 때 생성된 과산화수소의 농도를 측정 한 결과이다. 233~932 μg/mL의 붕산수를 30분간 조사하였을 때 생성된 과산화수소의 양은 571~6600 μg/mL으로서 붕산수의 농도가 진할수록 생성되는 과산화수소의 양도 비례하여 증가하였다. 같은 농도의 붕산수를 60, 120분간 각각 조사하였을 때 생성

Table 3. Concentration of hydrogen peroxide after neutron irradiation of boric acid solution

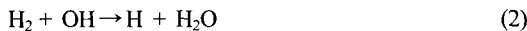
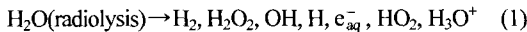
¹⁰ B (μg/mL)	Time (min.)		
	30	60	120
233	571	377	143
466	945	-	-
699	-	680	-
932	6600	3679	3590

Table 4. Analytical results of remained gas in ampoule after neutron irradiation tests*

Molecule	Mol fraction (%)	Exclusion water (%)
H ₂	38.4	64.9
H ₂ O	40.7	
N ₂	0.4	0.7
O ₂	19.5	32.9
Ar	0.2	0.1
CO ₂	0.9	1.5

*Concentration of ¹⁰B: 233 μg/mL, Irradiation time: 30 min

되는 과산화수소의 양은 조사시간에 반비례하였다. 932 μg/mL의 붕산수를 조사하였을 경우 시간이 증가할수록 생성되는 과산화수소의 양은 감소하다가 120분 조사하였을 경우 소멸되는 과산화수소의 양은 평형상태를 유지하는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 중성자조사 초기상태에서, 물의 방사분해로 생성된 (H₂)와 작용기(H, OH, HO₂)가 식 (2),(3),(4)의 사슬반응으로 생성되는 과산화수소를 소모하다가 조사시간이 증가함에 따라 생성되는 양과 소모량이 평형을 이루기 때문이다.¹⁰



3.5. 중성자조사 후 생성된 잔존기체의 성분분석

물의 방사분해(radiolysis)로 생성되는 여러 가지 성분들은 분자 물질(H₂, O₂, HO₂)과 작용기(H, O) 등이며 이들은 대부분 원자로 내 수화학 환경과 밀접한 관계를 지닌다. Table 4는 붕산수 233 μg/mL을 30분간 중성자 조사시킨 후 앰플 내 존재하고 있는 가스의 성분을 가스질량분석기로 분석한 결과이다. 생성된 가스의 성분 중 분석 과정에서 공기와 접촉의 영향으로 생각되는 CO₂와 N₂ 및 Ar 등이 미량 검출되었으며 대부분 물의 방사분해로 생성된 수소와 산소로서 생성 몰 비는 각각 1.97 및 2.00이었다.

4. 결 론

1) 높은 붕산수 농도 932 μg/mL¹⁰에서는 생성된 Li

이 조사시간에 비례하여 증가하였으나 낮은 붕산수의 농도에서는 선형성이 관찰되지 않았다. 이것은 조사시간에 따른 Li생성량의 선형성을 확인하기 위해서는 일정 농도 이상의 붕산이 요구됨을 의미한다. 중성자조사 후 Li 생성도가 계산 값보다 낮은 이유는 조사환경의 온도(> 80°C) 영향으로 유효 중성자 흡수 단면적이 좁아지기 때문이라고 판단한다.

- 2) 중성자 조사 전, 초기의 pH는 5.7~5.1 이었으나, 조사 후 pH 5.3~3.7로 산도가 증가(acidic 화)하는 것으로 나타났다. 이는 핵반응으로 생성된 LiOH의 영향보다 물의 방사분해(radiolysis) 영향으로 붕산수의 해리도가 높은 polyborate가 형성되어 나타나는 현상으로 판단된다.
- 3) 붕산수의 방사분해에 의하여 생성되는 과산화수소의 양을 측정된 결과 붕산수의 농도에 비례하였으나 조사시간에는 반비례하였다. 60분 이상의 중성자 조사 시 소멸되는 과산화수소의 양이 평형상태를 유지하는 것으로 보아 방사분해로 생성되는 양과 사슬반응에서 소멸되는 과산화수소의 양이 평형을 이루는 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고 문헌

1. P. A. Dokhale, V. N. Bhoraskar, P. R. Vijayaraghavan, *Materials Science and Engineering B*, **57**, 1-8(1998).
2. R. L. Cowan, Independent Consultant, Livermore CA and C. J. Wood, EPRI, Palo Alto CA, "Control of Radiation Fields in BWRs After Noble Metal Chemical Addition", *Chimie 2002*, Avignon France, 22-26 (2002).
3. R. S. Lillard, D. L. Pile and D. P. Butt, *Journal of Nuclear Materials*, **278**, 77-289(2000).
4. Chien C. Lin, F. R. Smith and R. L. Cowan, *Nuclear Engineering and Design*, **166**, 31-36(1996).
5. M. Domae, N. Chitose, Z. Zuo and Y. Katsumura, *Radiation Physics and Chemistry*, **56**, 15-322(1999).
6. W. S. Walters, J. D. Page, A. P. Gaffka, A. F. Kingsbury, J. Foster, A. Anderson and Wicken, J. Henshaw, "The

- effect of zinc addition on PWR corrosion product deposition on Zircaloy-4”, *Chimie 2002*, Avignon France, 22-26(2002).
7. B. Stellwag, Framatome Anp Gmbh, M. Juergensen and Kernkraftwerk Biblis, “Zinc Injetion in German PWR Plants”, *Chimie 2002*, Avignon France, 11-18 (2002).
 8. Francis Nordmann and Jean-Marie Fiquet, *Nuclear Engineering and Design*, **160**, 193-201(1996).
 9. D. Gavillet, M. Martin, J. Y. balnce, J. Thomazet and A. Miquet, “Investigations of the Li and B distribution on in -pile irradiated Zr-4 and Zr- 1% Nb-O oxide layers”, *Chimie 2002*, Avignon France, 22-26(2002).
 10. B. Pastina, J. Isabey and B. Hickel, *Journal of Nuclear Materials*, **264**, 09-318(1999).
 11. K. C. Choi, Y. J. Jung, J. W. Yeon and W. H. Kim, *Analytical Science & Technology*, **16**, 443-449(2003).