

지르코니움과 하프니움의 분리공정에서 중성자흡수에 의한 하프니움의 함량분석

박수일, 강호, 김성진

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《우리는 원자력기술을 개발하고 원자력발전소를 건설하기 위한 문제를 자체의 기술, 자체의 힘으로 자력갱생하여 완성하여야 합니다.》(《김일성전집》 제62권 459페이지)

원자력분야에서 중요한 재료로 리용되고있는 하프니움을 신속정확히 측정할수 있는 분석체계를 확립하는것은 매우 중요한 문제로 나선다.[1]

론문에서는 중성자흡수법을 리용하여 Zr-Hf의 분리공정에서 분리된 하프니움의 함량을 신속정확히 결정할수 있는 분석방법에 대하여 고찰하였다.

1. 분석방법의 기초

선행연구[2]에서는 자연계에 언제나 공존하는 하프니움과 지르코니움의 화학적성질이 매우 유사하기때문에 분리공정에서 하프니움의 함량분석에 원자흡광분석기와 발광스펙트르분석기를 리용하였다.

하프니움은 흡수자름면적이 매우 크기때문에 중성자흡수방법을 리용하면 열중성자에 의한 ${}^6\text{Li}$, ${}^{10}\text{B}$ 농축도분석과 마찬가지로 핵물리적방법으로 하프니움의 분리공정에서 하프니움의 함량을 신속정확하게 평가할수 있다.[3]

중성자흡수법에 의한 하프니움의 함량분석은 하프니움을 포함하고있는 시편을 투과하여 나오는 중성자흐름이 지수함수법칙에 따라 약화되는 성질에 기초하여 진행한다. 보통 실험조건에서는 중성자흐름의 약화가 엄밀하게 지수함수법칙과 편차가 생긴다. 그러나 무적결수 F 를 도입하여 다음과 같은 형태로 변환하여 실천에서 리용할수 있다.

$$I = F \cdot I_0 \cdot \exp(-\sum d) = F \cdot I_0 \cdot \exp\left(-d \sum_i N \cdot \sigma_i\right) \quad (1)$$

중성자의 흡수도를 A 로 정의하면 다음과 같이 표시할수 있다.

$$A = 1 - T = 1 - e^{-n\sigma} \quad (2)$$

$\text{Zr}(\text{OH})_4$ 과 $\text{Hf}(\text{OH})_4$ 의 분리공정에 존재하는 기본산화물들은 ZrO_2 (94.57%), HfO_2 (1.79%), CaO (1.03%), SiO_2 (0.86%), Fe_2O_3 (0.65%), Al_2O_3 (0.14%), Cr_2O_3 (0.10%)이다.

한편 분리공정에 참가하는 기본원소들의 느린중성자전반응자름면적은 Zr (6.80b), Hf (1 916b), Ca (2.65b), Si (2.18b), Fe (11.89b), Al (1.45b), Cr (4.52b), O (3.76b)이다.

$\text{Hf}(\text{OH})_4$ 의 함량분석에서 방해원소들의 영향은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 시편에서의 중성자흡수는 기본적으로 하프니움에 의하여 일어나며 다른 원소들의 함량변화는 중성자흡수에 사실상 아무런 영향도 미치지 못한다. 이 관계를 리용하여 식 (2)를 변형하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$A = d(N_{\text{Hf}}\sigma_{\text{Hf}} + N_1\sigma_1 + N_2\sigma_2 + \dots) - \ln F =$$

$$= d\sigma_{\text{Hf}}N_{\text{Hf}} + \underbrace{d(N_1\sigma_1 + \dots) - \ln F}_{\alpha} = d\sigma_{\text{Hf}}N_{\text{Hf}} + \alpha \quad (3)$$

여기서 N_{Hf} 는 단위체적속에 포함되어있는 하프늄핵의 수이다. 밀도를 ρ , 하프늄의 원자량을 A_{Hf} , 나머지원소들의 함량(하프늄의 질량%)을 C_{Hf} 로 표시하면 N_{Hf} 는 다음과 같다.

$$N_{\text{Hf}} = \frac{C_{\text{Hf}}\rho N_0}{A_{\text{Hf}}} \quad (4)$$

여기서 N_0 은 아보가드로수이다.

식 (4)를 식 (3)에 대입하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$A = d\sigma_{\text{Hf}}N_{\text{Hf}} + \alpha = d\sigma_{\text{Hf}} \underbrace{\frac{\rho N_0}{A_{\text{Hf}}}}_k \cdot C_{\text{Hf}} + \alpha = k \cdot C_{\text{Hf}} + \alpha \quad (5)$$

식 (5)로부터 중성자의 흡수도는 하프늄함량에 비례한다는것을 알수 있다.

식 (5)는 하프늄의 함량분석을 위한 검량선의 방정식으로 된다.

2. 분석체계와 방법

하프늄의 중성자흡수도측정을 위한 실험장치구성도는 그림 2와 같다.

중성자원천은 세기가 $1.18 \cdot 10^6$ 개/s 인 Pu-Be원천이다. 원천으로부터 시편까지의 거리는 9cm, 시편으로부터 검출기까지의 거리는 6cm이다. 시준기는 구멍의 면적이 1cm^2 이고 두께가 5cm인 함붕소파라핀이다.

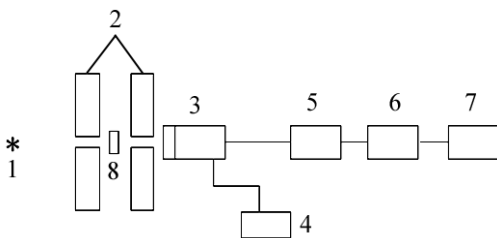


그림 2. 하프늄의 중성자흡수도측정을 위한 실험장치구성도

1-Pu-Be원천, 2-시준기, 3-중성자검출기,
4-고압전원, 5-선형증폭기, 6-한통로임폴스
진폭분석기, 7-컴퓨터, 8-시편

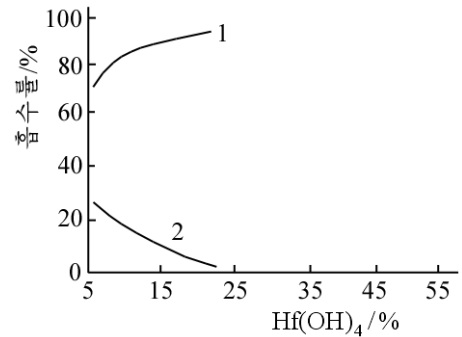


그림 1. $\text{Hf}(\text{OH})_4$ 의 함량분석에서 방해원소들의 영향
1-Hf의 흡수율, 2-방해원소들의 흡수율

중성자검출기는 두께가 1.5mm인

$^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ 과 $^6\text{Li} + n \rightarrow \text{He} + \text{T}$ 반응에 의하여 방출되는 대전립자들을 기록하기 위한 섬광체 $\text{ZnS}(\text{Ag})(\text{SAD-12-D04})$ 와 빛증배관 ($\text{S}_{12}\text{FS}_{52}\text{A}$)으로 구성하였다.

분석시편은 두께가 0.5mm인 알루미늄판에 $\text{Hf}(\text{OH})_4$ 용액을 바르고 건조시켜 제작하였다.

중성자자체차폐효과를 줄이기 위하여 하프늄의 면밀도는 $10^{21} \sim 1.16 \cdot 10^{22}$ 개/ cm^2 로 하였다. 하프늄의 면밀도는 $\text{Hf}(\text{OH})_4$ 에서 하

프늄과 나머지방해원소들의 분자량비를 구한 다음 전체 시편의 면적으로 나눈 값이다. 중성자원천의 세기와 측정의 정확도를 고려하여 측정시간은 10min으로 하였다. 시준기의 구멍을 막은 상태에서 산란에 의하여 검출기에 기록된 중성자의 수는 시준기구멍을 열고 투과실험을 진행할 때 검출기에 기록된 중성자수의 2%정도이다.

하프니움함량분석절차는 다음과 같다.

우선 $\text{Hf}(\text{OH})_4$ 을 HNO_3 에 용해시킨 표준시편을 가지고 중성자투과실험을 진행하여 검량선을 작성한다. 질산에 용해시키는 $\text{Hf}(\text{OH})_4$ 의 양을 증가시키면 하프니움의 농도가 변화되므로 중성자투과실험을 진행하여 하프니움농도에 따르는 중성자흡수도의 변화곡선 즉 C-A곡선을 작성한다. 다음 결정하려는 시편을 가지고 검량선을 작성할 때와 같은 기하학적조건에서 중성자투과실험을 진행하여 중성자흡수도를 결정한 다음 측정된 중성자흡수도에 대응하는 하프니움농도를 검량선으로부터 결정한다.

3. 측정결과와 분석

하프니움의 함량분석에서 시편의 형태와 크기, 원천과 분석시편 및 중성자검출기의 기하학적배치를 합리적으로 하는것이 중요한 문제로 제기된다.

하프니움함량분석에서는 분석시료에 중성자검출기를 접촉시키도록 하였다. 그리고 시준기의 면적을 하프니움분석시료와 중성자검출기의 중성자수감부의 면적과 일치시켜 5.5cm^2 로 하였다. 하프니움함량분석을 위하여 먼저 하프니움표준시료를 리용하여 하프니움의 농도변화에 따르는 중성자의 흡수도변화를 고찰하기 위한 실험을 진행하였다. 표준시편은 면밀도에 따르는 오차를 줄이기 위하여 하프니움함량이 95%인 $\text{Hf}(\text{OH})_4$ 을 리용하였다. 하프니움의 함량에 따르는 중성자의 흡수도변화는 표 1과 같다.

표 1. 하프니움의 함량에 따르는 중성자의 흡수도변화

하프니움의 함량/질량%	15.2	23.1	29.8	37.5	44.3	50.6	57.3
중성자의 흡수도	0.143	0.162	0.175	0.181	0.193	0.202	0.216

다음 측정결과를 최소두제곱처리하여 하프니움농도 C 와 중성자의 흡수도 A 사이의 검량선을 작성하였다.

하프니움의 농도 C 와 중성자의 흡수도 A 사이관계를 최소두제곱법에 의해 $A=k \cdot C + \alpha$ 형태로 선형화할 때 선형계수 k , α 는 다음식으로 계산된다.

$$A = 0.001\,364 \cdot C + 0.142\,5$$

$$k = 0.001\,364 \pm 0.000\,053, \alpha = 0.142\,5 \pm 0.0047$$

다음 Zr-Hf의 분리공정중간단에서의 시료에 대하여 중성자투과실험을 진행하여 중성자의 흡수도를 결정하고 검량선으로부터 대응하는 하프니움농도를 결정한다.

하프니움의 함량분석결과는 표 2와 같다.

표 2로부터 측정한 결과는 주사식전자현미경(SEM)분석결과와 잘 일치한다는것을 알 수 있다. 따라서 분석체계는 Zr-Hf의 분리공정에서 분리된 하프니움의 함량을 10~100%에서 5%의 정확도로 신속정확히 분석할수 있다.

표 2. 하프니움의 함량분석결과

시편	투과중성자수 /개	중성자의 투과도	중성자의 흡수도	하프니움의 함량/%	SEM분석 결과[3]/%
1	24 012	0.838	0.162	24.76 ± 1.26	25.64 ± 0.23
2	24 363	0.824	0.176	30.42 ± 1.25	30.96 ± 0.23
3	24 516	0.809	0.191	46.53 ± 1.25	47.36 ± 0.23

맺 는 말

- 1) 중성자흡수방법에 의하여 하프늄의 함량분석을 진행하기 위한 분석체계를 구성하였다.
- 2) 분석체계는 Zr-Hf의 분리공정에서 분리된 하프늄의 함량을 10~100%에서 신속 정확히 결정할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보 물리학, 64, 3, 122, 주체107(2018).
- [2] M. Zawisky et al.; Applied Radiation and Isotopes, 61, 517, 2004.
- [3] A. Favre-Reguillon et al.; Ind. Eng. Chem. Res., 46, 1286, 2007.

주체109(2020)년 12월 5일 원고접수

The Content Analysis of Hafnium by Neutron Absorption in the Separation Process of Zirconium and Hafnium

Pak Su Il, Kang Ho and Kim Song Jin

We established the system for analyzing the content of hafnium by neutron absorption method. This analytical system can determine the content of hafnium from separation process of the Zr and Hf within 10~100% rapidly and accurately.

Keywords: neutron absorption method, separation, analysis