

# 알파선 측정용 ZnS(Ag) 섬광 복합체의 특성에 있어 도포방법이 미치는 영향

정연희<sup>†</sup> · 박소진 · 서범경\* · 이근우\* · 한명진\*\*

충남대학교 화학공학과, \*한국원자력연구소 제염해체기술연구부, \*\*경일대학교 생명화학공학과  
(2006년 7월 25일 접수, 2006년 10월 2일 채택)

## Effect of Coating Technique on the Characteristics of ZnS(Ag) Scintillation Composite for Alpha-ray Detection

Yeon-Hee Jung<sup>†</sup>, So-Jin Park, Bum-Kyoung Seo\*, Kune Woo Lee\*, and Myeong-Jin Han\*\*

Department of Chemical Engineering, Chungnam University, Daejeon 305-764, Korea

\*Division of Decommissioning Technology Development, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Kyungil University Kyungbuk 712-701, Korea

(Received July 25, 2006; accepted October 2, 2006)

폴리설편 기저층에 무기섬광체인 ZnS(Ag)를 도포시켜 방사성 오염도를 측정하는데 사용될 수 있는 고분자 복합체를 제조하였다. 복합체는 방사성 오염물과 반응하여 섬광을 일으키는 무기섬광체의 활성층과 기계적 물성을 소지하여 전체적인 안정성을 부여하며 생성된 섬광의 광자들이 원활하게 투과될 수 있도록 하는 투명층의 폴리설편 기저층으로 이루어져 있다. 기저층에 섬광체를 포함하는 활성층의 접착은 별도의 접착제 없이 기저 고분자와 동일한 폴리설편을 바인더로 이용하여 도포시켰으며, 도포 방법으로는 어플리케이터를 이용한 제막방법과 스크린 프린팅을 이용하는 프린팅 기법을 사용하였다. 제조된 복합체는 기저층과 활성층이 일체형을 이루며 서로 완벽하게 접착되었음을 보였다. 제막방법을 통해 이루어진 복합체는 알파선을 탐지에 적합한 검출 특성을 보였으나, 도포 후 형상변형이 일어났으며 스크린 프린팅을 통해 제조된 복합체는 알파오염물에 대한 적절한 탐지특성 및 안정된 형상을 유지하는 것으로 나타났다.

Polymer composites for measuring the radioactive contamination are prepared by coating ZnS(Ag) powders as a scintillator on polysulfone base layer. The composites consist of the active layer for a scintillation reaction with radioactive wastes and the transparent support layer for transmittance of light photons emitted by scintillation in the active layer. The binding of the active layer, including ZnS(Ag), on the support layer is proceeded via coating with polysulfone as a binder, without any extra adhesive. The coating was obtained by either casting via a Doctor Blade as applicator or screen printing. The prepared composites feature a monolithic structure, resulting in the complete adhesion between two layers. The composite prepared by the casting technique using an applicator holds a good detection efficiency in measuring the alpha radio-nuclide, but its structure becomes fragile because of warping in morphology. On the contrary, the composite prepared by the screen printing shows a good detection capacity as well as a good stability in a mechanical shape.

**Keywords:** radioactive contamination, alpha particle, scintillator, polymer composite, radiation detection

### 1. 서 론

방사성 물질을 사용하는 곳에서는 이들 방사성 물질에 의한 오염도를 정기적으로 또한 신속하게 측정하여야 한다. 특히 원자력시설은 다양한 형태의 구조물로 구성되어 있으며 수명이 다하였을 경우 각 구조물의 특성에 따라 오염도 측정 및 제염 공정이 적용되어야 한다 [1,2]. 원자력시설들은 정도의 차이는 있으나 다양한 크기의 배관들이 시설 내부 및 외부에 산재되어 냉각수 등 여러 가지 물질의 이송을 담당하게 된다. 이러한 배관들은 시설의 운용과정에서 방사성 오염이 될 수밖에 없으며 시설이 노후화됨에 따라 노출 가능성은 증대하게 된다.

이러한 배관들은 대부분 금속으로 이루어져 있어 오염 정도의 정확한 분석을 통해 간단한 제염공정을 통해 재활용이 가능한 경우도 있다 [3]. 따라서 배관류에 대한 정확한 오염 정도의 탐지는 제염공정 및 향후 재활용을 결정짓는 중요한 인자로 작용하게 된다. 이러한 배관에서의 방사능 오염 탐지의 경우 외부 표면에 부착된 오염은 상대적으로 손쉽게 측정이 가능하나 내부에서의 오염은 측정하기가 쉽지 않다. 특히, 배관의 직경이 작은 경우, 내부로의 계측기의 삽입 또는 오염물의 표면 시료채취가 용이하지 않아 문제점으로 대두되고 있다. 이러한 탐지공정의 적용에 대한 어려움 때문에 정확한 오염정도의 분석 없이 폐기물로 처리함으로써 고비용과 재활용이 가능한 물질의 폐기라는 이중적인 비효율성이 초래되어 왔다.

현재 해체가 진행 중인 우리나라 변환시설에 존재하는 배관류들은 대

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: styhe@hanmail.net)

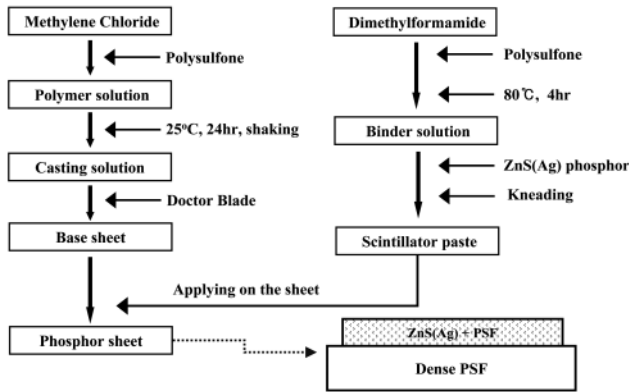


Figure 1. Schematic of scintillator composite preparation for alpha particle detection.

부분 알파입자를 방출하는 방사성핵종으로 구성되어 있다[4]. 이러한 알파입자로 구성된 배관 내부의 오염물을 탐지하는 방법 중 섬광체를 이용하는 방법이 효율적인 것으로 분석되고 있다[5]. 우선 섬광체를 고분자에 함침시켜 복합체를 제조하고 이를 배관 내부에 삽입시키고 섬광체와 알파입자의 반응에서 생성되어 방출되는 섬광을 계수하여 정량화하는 것이다. 이때 복합체의 성능을 결정하는 주요인자로는 알파입자에 반응성이 우수한 섬광체를 선택하고 가능하면 이를 배관 내부 표면과 밀착시켜 알파입자와 반응하게 하는 것이다.

ZnS(Ag)는 우수한 알파선 탐지 특성을 소지하면서 수분에 안정된 특성을 보이므로 많은 알파선 검출 소재의 제조에 활용되고 있다[6]. ZnS(Ag)는 결정 상태로만 존재하므로 일체형 고분자 복합체를 제조하기 위해서는 섬광체를 복합체의 표면에 가깝게 분산시키는 것이 중요하다. 제조 방법으로는 에폭시와 같은 가교형 투명성 고분자에 경화에 앞서 용액 상태에서 분산시킨 후 섬광체가 표면에 집중되도록 처리한 후 경화시켜 제조하는 방법이 있다[7]. 이러한 방법은 복합체 형상의 일체형을 유지함과 아울러 상대적으로 경화도가 높은 고분자 복합체의 제조가 가능하며 알파입자에 대한 우수한 탐지 특성을 소지하는 장점을 지니고 있다. 그러나, 결정형 가교 고분자의 특성상 유연성이 뒤떨어져 배관 내부에 적용할 수 있는 얇은 필름형태의 형상으로 제조하기 어려운 단점을 지니고 있다.

이러한 단점을 해결하기 위한 방법으로 두 가지 복합체 제조기술을 적용할 수 있다. 하나는 열가소성 고분자에 무기섬광체를 분산시키고 용융시킨 후 압출시킴으로써 섬광체가 분산된 복합체 필름을 제조하는 것이다. 이러한 방법은 제조 공정의 특성상 한 번의 제조공정에 다량의 고분자와 섬광체가 소요되며 제조된 필름의 표면에 섬광체를 집중시키기 어렵다.

따라서, 무기섬광체를 포함하며 일체형으로써 배관에 적용 가능한 고분자 복합체의 제조는 배관에 적용되어 부서지거나 찢어지지 않을 정도의 유연성을 포함하며 안정적인 기계적 물성을 지니는 고분자로서 기저층을 만들고 기저층과 동일한 고분자에 섬광체를 분산시킨 후 이를 고분자 기저층에 활성층으로 도포시키는 방법이 가장 효율적인 것으로 보인다.

본 연구에서는 용매를 사용하여 필름을 제조함으로써 손쉽게 형상을 제어할 수 있고, 우수한 굴곡성을 지니므로써 다양한 형태의 구조로 변형이 가능한 고분자 섬광복합체를 제조하고 탐지특성을 분석하였다. 실린더 형태로 제조가 가능한 복합체는 이송용 장비가 배관 내부에서 이송할 때 손상되지 않을 정도의 유연성 및 기계적 물성을 지

니고 알파입자와 반응하여 광자를 방출하는 특성을 지니고 있다. 복합체는 폴리설폰의 고밀도 투명 기저층에 폴리설폰을 바인더로 하여 ZnS(Ag) 섬광체를 도포하여 부착시켰으며, 도포방법으로는 Doctor Blade를 이용한 제막방법과 스크린프린팅 기법을 적용시키고 각각의 특성과 알파입자에 대한 탐지 효율을 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 폴리설폰 기저막 제조

알파선 검출용 고분자 복합소재를 제조하기 위한 방법을 Figure 1에 나타내었다. 지지층의 고분자 용액은 polysulfone (PSF, Aldrich, Mw : 22,000)과 methylenechloride (MC, Showa, 99.0%)를 사용하였다. 삼각 플라스크에 MC와 PSF를 함께 넣고 고무 격막으로 밀봉한 후 160 rpm으로 교반기를 사용하여 상온에서 24 h 동안 혼합하여 24 w/v%의 균일한 PSF 용액을 만들었다. 준비된 용액을 자동주조기 (STC-14A, Hansung System Inc., Korea)을 사용해 1200 rpm의 속도로 300 μm의 유격을 두고 도포하였다. 도포된 용액 필름은 대기에서 건조하여 투명한 기저필름을 형성하였다.

### 2.2. 무기섬광체 활성층 도포

PSF 3 g과 Dimethylformamide (DMF, Aldrich, 99.8%) 7.5 g을 100 mL 비커에 집어넣고 80 °C에서 4 h 동안 교반시켜 균일한 용액을 제조하였다. 균일한 용액이 제조된 후 무기 섬광체 ZnS(Ag) 15 g을 첨가해서 혼합시켜 균일한 활성층 페이스트를 제조하였다. 페이스트를 앞서 제조한 투명 기저막 위에 어플리케이터(Sheen, England)를 사용하여 150, 200, 250, 그리고 300 μm의 유격을 두고 제막하였다. 스크린 프린팅은 기저막 위에 준비된 페이스트를 붓고 300 mesh의 프레임을 사용하여 프린팅하였다. 활성층이 제막 또는 프린팅된 복합체는 40 °C의 오븐에서 3 h 건조시킨 후 꺼내어 24 h 동안 대기에 방치시킨 후 성능을 평가하였다.

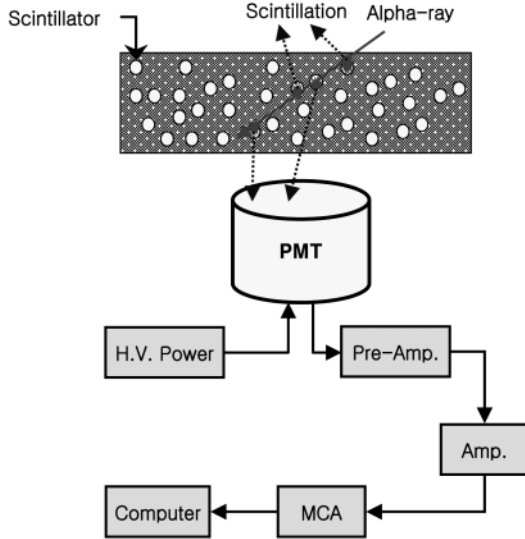
### 2.3. 검출소재의 성능 평가

기저막은 검출소재의 지지체 역할을 담당하지만, 한편으로는 섬광층에서 생성된 빛이 투과하여 광전자증배관으로 지나가는 통로 역할을 한다. 이러한 섬광의 투과 매질로서의 특성을 평가하기 위하여 분광광도계(Cary 500, Varian, US)를 이용하여 투과도 및 흡수도를 측정하였다.

제조된 복합체에서 활성층이 부착되어 있는 부분을 선택하여 직경 2 in.로 자른 후 알파선 방출 핵종인 Am-241을 120 Bq/sample 도포한 후 2~3 h 오븐에서 건조시킨다. 건조시킨 검출소재는 알파선과 ZnS(Ag) 섬광체의 상호작용에 의하여 생성된 섬광을 광전자증배관 (photomultiplier tube (PMT), R329-02, Hamamatsu Photonics K.K., Japan)을 이용하여 Figure 2와 같은 시스템을 이용하여 측정하였다. 방사선과의 상호작용에 의하여 생성된 섬광은 PMT에서 전기적인 신호로 변환되며, Pre-amp.에서 1차 증폭하고 Amp.에서 2차 증폭하여 MCA (multichannel Analyzer)로 전체 에너지 영역에 대한 스펙트럼을 측정한다.

## 3. 결과 및 고찰

알파입자와 섬광체의 반응에서 생성된 광자의 양을 측정하여 방사능 오염도를 탐지하기 위한 섬광복합체의 제조에서 고분자 기저물질



- PMT : Photomultiplier tube
- H.V. : High Voltage
- Pre-Amp. : Pre-amplifier
- Amp. : Amplifier
- MCA : Multichannel Analyzer

Figure 2. Block diagram of the alpha-ray counting system.

Table 1. Comparison of the Detection Ability of the Counting Materials Prepared

Composite <sup>a</sup>	Total counts	Detection efficiency (%)
Applicator (150 μm clearance)	104,603	78.2
Screen printing	92,346	77.0
EJ-440 <sup>b</sup>	93,390	77.8

<sup>a</sup>Paste solution : PSF 3 g / DMF 7.5 g / ZnS(Ag) 15 g  
<sup>b</sup>Commercially available (Eljen Technology Ltd.)

의 중요 특성의 하나는 생성된 광자가 섬광계수기에 도달할 수 있도록 특성광자에 대한 투명성을 유지하는 것이다[8,9]. ZnS(Ag)와 알파 입자의 반응에서 생성된 광자는 약 425 nm의 평균 파장을 지니게 되는데 이에 투명한 특성을 지니는 고분자로서는 PSF 외에도 Poly-methyl-methacrylate (PMMA, Aldrich, Mw : 15,000), Polystyrene (PS, Aldrich, Mw: 33,000), Polycarbonate (PC, Aldrich, Mw : 30,600), Poly(ethylene terephthalate) (PET, Aldrich, Mw : 18,000) 등이 있으나, PMMA, PS, PC의 경우 얇은 두께의 필름상태에서 실린더 형태로 제조하기 어려운 부서짐 현상이 나타났으며, PET의 경우 용매를 통한 제조가 어렵고 쉽게 형상을 제어하기 어려운 단점이 있다. PSF는 얇은 두께의 필름상태에서 우수한 투명성을 유지하면서도 우수한 굴곡 강도(15,000 psi)와 인장강도(10,300 psi)를 소지함으로써 고분자 복합체의 기저물질에 적합한 것으로 분석되었다.

또한, PSF과 MC 용액으로부터 고형화된 기저막의 경우 평균 80 ± 5 μm의 균일한 두께를 유지하며, ZnS(Ag)와 알파입자의 반응에서 생성된 광자들의 파장인 400~450 nm 부근에서 85% 이상의 투과도를 보여 주고 있다(Figure 3). 또한, 측정 파장 영역인 400~450 nm 부근에서 어

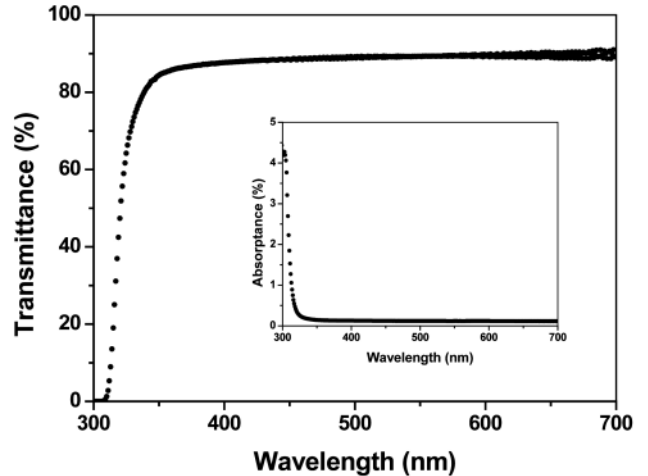


Figure 3. Light transmittance and absorbance of polysulfone base polymer in the visible light range.

떠한 흡수대도 존재하지 않는다는 것을 Figure 3에서 볼 수 있다.

바인더로서 기저막 재질인 PSF을 사용하여 활성층을 도포하였을 때 도포용 페이스트를 위한 용매의 선택은 도포의 안정성에 중요한 영향을 미칠 수 있다. 일반적으로 PSF을 위한 용매로는 낮은 비점(40 °C)의 무극성용매인 MC와 비점이 높으며 극성 비양성자성용매인 DMF(비점 150 °C)와 N-Methylpyrrolidone (NMP, Aldrich, 99.5%, 비점 212 °C)이 가장 용해도가 높은 용매에 속한다. 이들의 증기압(vapor pressure)은 거의 비점과 같은 경향을 나타내며 25 °C에서 각각 435, 3.7, 0.345 mmHg의 값을 지니며, 1,000 배 이상의 차이를 나타내고 있다. 이러한 용매의 휘발도와 관련된 물성들은 도포용 페이스트의 물성뿐만 아니라, 도포 공정 중에 그리고 도포 후 복합체의 안정성에 중요한 영향을 주었다. MC의 경우 도포 공정 도중 페이스트의 균일 현상이 일어날 정도로 휘발도가 높았으며, NMP의 경우 낮은 휘발성으로 인해 도포 후 활성층이 완전히 고착되기 전에 복합체가 부서지는 현상이 나타났다. 이러한 부서짐은 NMP의 낮은 휘발도로 인하여 도포 후 대기 중으로 휘발하는 용매에 비해 기저층으로 확산되어 침투하는 용매들이 상대적으로 많이 존재하여 이들이 기저층에 확산하면서 고분자 내부의 스트레스를 유발하여 나타나는 현상으로 판단된다. 따라서, 활성층의 바인더를 위한 용매로는 비점과 증기압이 활성층의 도포공정 중 안정성을 유지하며 도포 후 기저층의 부서짐이 크게 나타나지 않는 DMF를 선택하였다.

Figure 4에 보이는 바와 같이, 제조된 복합체들은 제조 기법에 관계 없이 활성층과 기저층이 정확히 구별되지 않고 서로 연결되어 있다. 이는 도포 후 활성층이 고형화하기에 앞서 활성층에 있는 용매와 고분자들이 기저층의 고분자와 서로 혼합되었음을 확인시켜 주는 것이다. 스크린 프린팅의 경우 약 20 μm 내외의 활성층이 존재하는 것과 비교되어 제막을 이용한 방법은 두꺼운 활성층을 보여주었고 있다. 한편, 도포를 위한 ZnS(Ag) 페이스트는 높은 점도를 지니며 아주 낮은 유동성을 지니게 된다. 따라서, 어플리케이션을 이용하는 제막공정에서 어플리케이션과의 유격(clearance)이 충분하지 않으면 페이스트의 드래그에 의해 도포가 균일하게 이루어지지 않았다.

스크린프린팅의 경우 페이스트에서의 용매인 DMF의 농도가 증가할수록 프린팅 공정이 원활하게 이루어졌으나 용매의 함량이 많을 경우 두 가지 문제점이 파생되었다. 첫째, 용매인 DMF가 프린팅 후 활성층으로부터 기저막으로 침투하게 되는데 이때 기저층으로의 확산

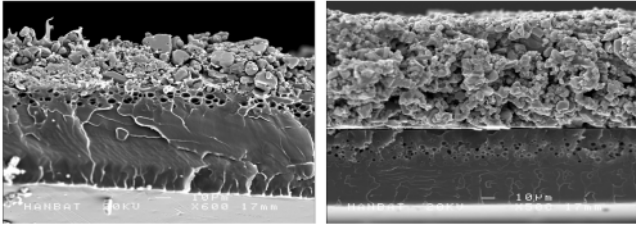


Figure 4. Cross section of ZnS(Ag)-coated polysulfone composites: prepared by screen printing (left) and casting (right).

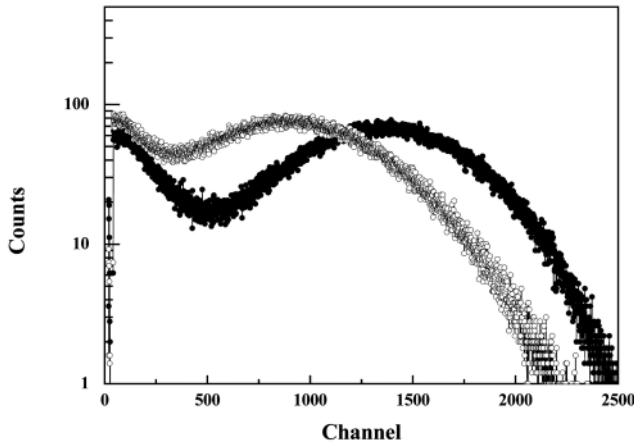


Figure 5. Scintillation spectrum of composites measured using Am-241: open circles for the composite prepared using screen printing, closed circles for the composite prepared using applicator.

과정에서 부분적인 확산도의 차이에 의해 기저막에 스트레스를 야기시키며 용매의 함량이 많을 경우 이러한 정도는 증가하게 되며 결국 기저막에 부서지는 현상이 일어났다.

제조된 복합체의 Am-241을 이용한 방사성핵종에 대한 탐지 결과는 Figure 5와 같다. 오염도 측정용 검출소재의 성능은 검출 효율로서 나타낼 수 있다. 검출 효율은 측정 스펙트럼의 전체 적분값을 입사 방사선의 방사능으로 나눈 값으로서, 본 연구에서 제조한 검출소재의 경우는 Table 1에서 나타낸 바와 같이 섬광층 도포 방법에 대해서 큰 차이는 없었다. 또한, Figure 5에서 보는 바와 같이, 알파선 스펙트럼의 에너지 분포도 큰 차이는 없었다.

Figure 6에서 보이는 바와 같이 어플리케이션을 사용하여 활성층을 도포한 경우 도포공정에서 기저 필름과 어플리케이션과의 유격이 커질수록 방사성핵종에 대한 탐지값은 감소함을 보여주고 있다. 이는 150 μm보다 유격이 증가할 경우 실제 도포된 섬광체 도포층이 섬광 효율의 최적 두께를 벗어남으로써 도포된 활성층에 존재하는 ZnS(Ag) 중 기저막에 근접한 상당한 양이 알파입자와의 반응보다는 표면에 가까운 곳에서 생성된 섬광 광자들의 계수기로의 도달을 방해하는 산란 역할을 하기 때문으로 판단된다.

Table 1에서 보여준 것처럼, 측정된 섬광계수치는 상용화된 Eljen사의 EJ-440에 버금가는 값을 보여주며, 우수한 탐지특성을 보여주었다. 한편, 스크린프린팅 기법을 통해 제조된 복합체의 경우, 150 μm의 유격으로 도포되어 제조된 복합체와 비교하여 알파입자에 대한 탐지도가 우수하지 않은 것을 보여준다. 이는 프린팅에서 도포된 ZnS(Ag)의 분포가 고르지 않았거나, 프린팅에 사용된 ZnS(Ag) 페이스트에 존재하는 섬광반응에 참여하지 않는 폴리설펴의 함량이 과다함에 기인한

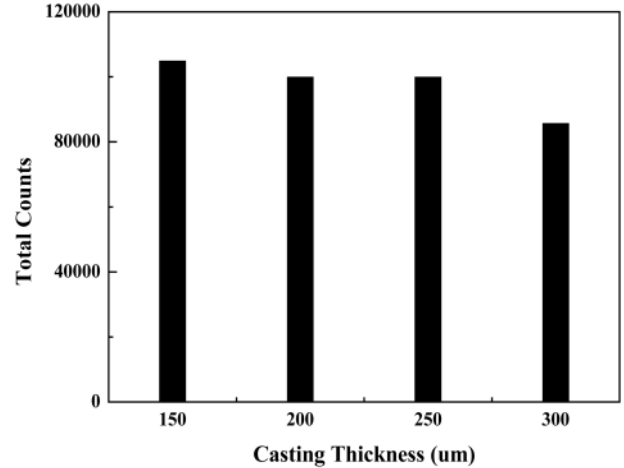


Figure 6. Correlation between clearance gap and radionuclide detection efficiency on the applicator coating method.

것으로 분석된다. 그러나, 페이스트에서의 ZnS(Ag)의 함량을 증대시킬 경우 ZnS(Ag)의 과량에 의해 페이스트가 스크린에 적용시킬 수 없을 정도로 유동성이 감소하여 스크린 공정에 부적합하였다. 한편, 활성층을 연속적으로 프린팅할 경우 앞선 프린팅에서 형성된 표면거칠기에 연결되어 프린팅된 활성층과의 불균일한 접촉으로 활성층 내부의 비균일성이 증대하여 탐지 특성이 일정한 경향을 보여주지 못하였다. 이를 개선하기 위한 방법은 향후 계속 연구를 수행할 예정이다.

제조된 복합체에 있어 어플리케이션을 사용한 경우 복합체의 기저막이 과량의 활성층에 의해 복합체의 유연성이 급격히 저하되어 배관 내부에 적용시키기 위해 둥근 형태의 실린더 형태로 말았을 때 부서지는 현상이 야기되었다. 또한, 활성층에서 용매의 침투로 인해 기저막의 형상이 뒤틀려지는 현상도 나타났다. 이에 비해, 스크린 프린팅으로 제조된 복합체의 경우 배관에 적용할 수 있을 정도로 유연성을 지녔으며 활성층과 기저층의 일체화가 확인되었다. 스크린 프린팅을 통해 제조된 복합체의 항복점을 측정된 결과 44.0 kgf/mm<sup>2</sup>를 보여주었으며 신장률에서도 110~140%를 지니는 우수한 굴곡 안정성을 보여주었다.

이러한 활성층과 기저층의 일체성은 알파입자와의 반응에서 생성된 광자의 투과에서의 산란 가능성을 저감시켜 탐지 효율의 증대 효과와 아울러 기저층과 바인더 층과 완전한 일체화에 의해 활성층이 기저층으로부터 유리될 수 있는 가능성을 소멸시키는 효과가 있다.

제조된 일체형 무기섬광체인 ZnS(Ag)를 고착시킨 폴리설펴 복합체는 배관에서의 알파입자의 오염도를 탐지하기 위한 탐지기의 형상에 적합한 구조로 제조할 수 있었으며 효율적인 알파입자를 탐지할 수 있는 검출소재의 제조에 기여할 수 있었다.

#### 4. 결 론

폴리설펴 기저막에 폴리설펴을 바인더로 하여 무기섬광체인 ZnS(Ag)를 도포하여 일체형 고분자 복합체를 제조하였다. 제조된 복합체는 수십 mm 직경의 배관에 둥근 실린더 형태로 삽입될 수 있는 유연성을 지니는 복합체로 제조할 수 있었다. 활성층인 ZnS(Ag)의 도포 방법으로 어플리케이션을 사용하였을 경우 과두께의 활성층이 형성되는 경향이 있으며 두께의 증대에 따라 탐지 특성이 감소함을 보였다. 스크린 프린팅을 통해 제조된 복합체의 경우 기저막의 유연성

을 유지하면서 알파입자의 탐지 특성을 소지하는 능력을 보여주었다. 제조된 복합체는 일체형 형상을 소지하여 무기섬광체가 완전히 기저층에 접착됨으로써 무기섬광체의 안정성이 증대되는 효과를 소지하였다.

### 참 고 문 헌

1. IAEA, Decommissioning of Nuclear Power Plants and Research Reactors, IAEA Safety Standards Series No. WS-G-2.1 (1999).
2. E. Pla, *A multi-stage process Training in the decommissioning of nuclear installations*, IAEA Bulletin **43**, 29 (2001).
3. U.S. Department of Energy, *Long Range Alpha Detection for Component Monitoring*, Innovative Technology Summary Report DOE/EM-0497 (1999).
4. WHO, *Selected Radionuclides*, Environmental Health Criteria **25**, 107 (1983).
5. U.S. Department of Energy, *Pipe Inspection Using the Pipe Crawler*, Innovative Technology Summary Report DOE/EM-0425 (1999).
6. S. E. Derenzo and W. W. Moses, *Experimental efforts and results in finding new heavy scintillators*, Lawrence Berkeley Report No. LBL-33295 (1992).
7. U.S. Patent 5,149,971 (1992).
8. G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, 3ed., 249, John Wiley & Sons, New York (2000).
9. N. N. Barashkov and O. A. Gunder, *Fluorescent Polymers*, 153, Ellis Horwood, Chichester (1994).