

원자력수소 생산기술 개발 및 실증사업

수소생산용 초고온가스로 예비개념설계 및 요소기술개발

Preliminary Conceptual Design and Development of Core Technology of Very High
Temperature Gas-Cooled Reactor for Hydrogen Production

TRISO 핵연료 코팅층의 증착공정 및 특성평가 연구

Deposition and Characterization of TRISO Coating Layers

KAERI

한국과학기술원

(Korea Advanced Institute Science and Technology)

한국원자력연구소

제 출 문

한 국 원 자 력 연 구 소 장 귀하

본 보고서를 “원자력수소 생산기술 개발 및 실증사업에 관한 연구” 과제(세부과제 “수소생산 용 초고온가스로 예비개념설계 및 요소기술개발에 관한 연구”)의 보고서로 제출합니다.

2007 3. 15.

위탁연구기관명 : 한국과학기술원

위탁연구책임자 : 김 도 경

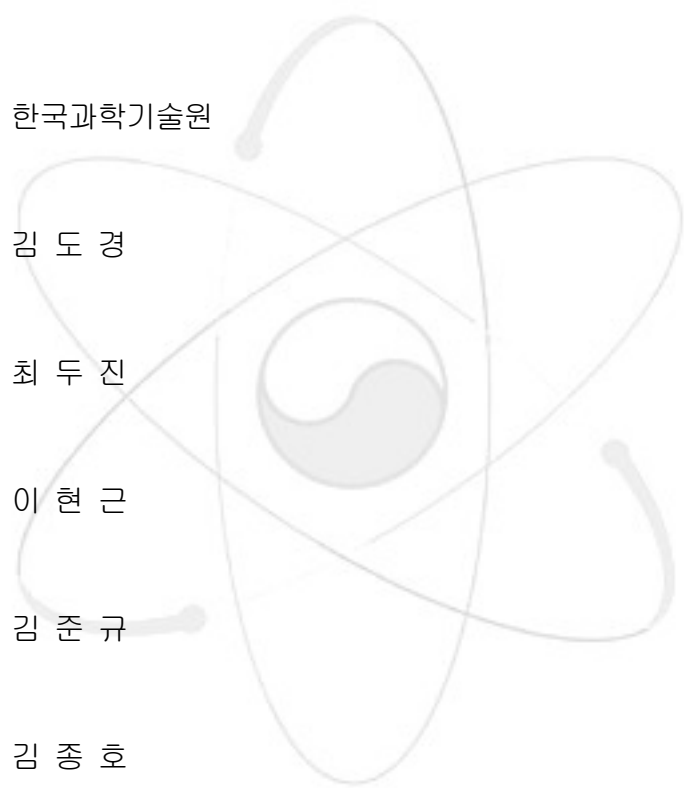
연 구 원 : 최 두 진

” : 이 현 근

” : 김 준 규

” : 김 종 호

” : 전 진 형



보고서 초록

과제관리번호	KAERI/CM-978/2006	해당단계 연구기간	1년	단계 구분	2단계/2단계
연구사업명	중 사업명	원자력연구개발사업			
	세부사업명	원자력연구개발중장기계획사업			
연구과제명	모 과 제 명	고온강도평가 및 신재료 기술 개발			
	위탁과제명	TRISO 핵연료 코팅층의 증착공정 및 특성평가			
연구책임자	김도경	해당단계 참여연구원 수	총 : 5 명 내부 : 1 명 외부 : 4 명	해당단계 연구비	정부: 천원 기업: 천원 계: 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국과학기술원 신소재 공학과		참여기업명	없음	
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위탁연구	연구기관명 :		연구책임자 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	70 p
<ul style="list-style-type: none"> • 탄화규소를 대신할 대체 재료로 탄화지르코늄이 선택 연구되어지고 있으며, 탄화지르코늄막의 기본적인 물성 및 특성 data 확보를 위하여 다양한 방식으로 선행연구를 수행하였다. • 수소분위기에서 원료물질로 Zirconium tetrachloride(ZrCl₄)를 승화시키면서 메탄을 흘려주는 방식으로 증착한 결과 graphite막이 증착되었다. • 지르코늄 소스로 Zirconium sponge를 사용하여 graphite기판위에 탄화규소를 증착한 시편위에서 탄화지르코늄이 증착되었다. • 증착된 탄화지르코늄은 물리적 특성 면에서 기존의 탄화규소층보다 높은 강도를 보였지만 탄성을 잃은 약간 낮게 측정되었다. • 코팅층의 기계적 특성 평가를 위해 입자 내부에 압력을 생성하여 파괴가 일어날 때의 압력과 기계적 강도와의 관계를 측정하는 방법(내부압력인가법)과 코팅층으로 이루어진 셸을 인덴테이션 하여 집중된 인장응력을 측정하는 특성 평가 기법(direct strength measurement)을 이용하였다. • TRISO 입자의 SiC 코팅의 강도를 측정하기 위하여 그라인딩과 열처리를 통해 SiC 반구 셸을 제작하였다. • 유한요소법 해석을 통해 direct strength measurement 방법에서 강도 평가식을 제안하였으며 SiC 반구 셸을 이용하여 강도를 측정하고 통계적으로 분석한 결과 1025 MPa 의 평균값을 얻을 수 있었다. 					
색인어 (각 5개 이상)	한글	삼중피복핵연료, 삼중코팅증착, 지르코늄 스폰지, 탄화지르코늄, 탄화규소 반구 셸, 내부압력인가법, 강도평가			
	영어	TRISO coated fuel, TRISO coated deposition, Zirconium sponge, Zirconium carbide, SiC hemisphere shell, strength evaluation			

요 약 문

I. 제 목

TRISO 핵연료 코팅층의 증착공정 및 특성 평가

II. 연구개발의 목적 및 필요성

차후 널리 사용될 것이라 예상되는 고온가스로 및 초고온가스로 기술에 있어 국제적인 경쟁력을 가지기 위해서는 두 가지 원자로에서 사용되는 TRISO형 피복입자 핵연료의 생산에 대한 기술 확보가 절대적으로 필요하다. TRISO형 피복입자 핵연료에 대한 기초 공정 기술을 소유함으로써 본 위탁연구과제의 모과제인 수소생산용 초고온가스로에 대한 예비 개념 설계가 성공적으로 수행된 이후의 기초 실험 및 응용, 실용화 등의 각 단계에서 연구개발에 필요하게 될 연료를 안정적인 공급의 기초를 확립할 수 있으리라 예상된다. 또한, 고온가스로 혹은 초고온가스로가 원자력 발전용으로 적용될 때도 국내에서 생산된 피복입자 핵연료를 사용할 수 있다는 장점도 가지고 있으며, 초기 비용 절감 효과를 가져 올 수 있기 때문에 고온가스로 혹은 초고온가스로에 의한 원자력 발전의 도입 시기를 앞당기는 데에 기여할 수도 있을 것이다

TRISO 구조 핵연료에서 치밀한 SiC 층은 BISO 핵연료의 최외각 층이 차단하지 못한 핵분열 생성물을 차단하는 역할을 한다. 따라서 코팅층의 기계적 특성이 TRISO 입자의 열적/기계적 안정성을 결정하는 중요한 인자가 된다. 기존의 irradiation 및 heating test에 의한 반응 생성물의 누출 확인 실험은 안정성의 문제 및 복잡한 공정이 요구된다. 따라서, 핵연료 입자 설계, 연료 제조공정의 개발 및 새로운 코팅소재의 개발에 있어서는 비교적 간단한 조사전 (pre-irradiation) 단계의 연료입자 코팅층의 기계적 특성 평가를 위한 새로운 특성 평가 기법의 개발이 필요하게 되었다. 조사전 단계의 새로운 특성 평가 기법을 적용하여 SiC 코팅의 강도를 평가함으로써 코팅 증착공정 연구의 진행에 기여할 수 있다. 또한 SiC 코팅의 대체 재료로 연구되고 있는 ZrC 코팅층의 TRISO 입자에의 응용을 위해서는 기계적 물성의 측정이 필요하다. 그러나 ZrC 코팅의 기계적 물성은 현재까지 연구된 바가 극히 드물고, 특히 두께 수십 mm의 코팅에 대해서는 거의 연구되고 있지 않은 상태이다. 따라서 증착된 ZrC의 기계적 특성을 측정하여 핵연료 입자 설계, 연료 제조공정의 개발에 있어서 그 정보를 제공함으로써

TRISO 입자의 열적/기계적 안정성에 크게 기여하고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

ZrC 코팅이 중간층으로 쓰인 TRISO 코팅의 기초공정 기술을 개발하고자 한다. $ZrCl_4$ 소스를 이용한 흑연기판에서의 탄화 지르코늄의 증착여부를 확인하였다. 또한 공정변수에 따른 특성조사를 실시하였으며, 여러 가지 Zr-소스 적용에 의한 ZrC의 증착 기작을 연구하였다. ZrC 코팅의 증착에 기판이 미치는 영향을 조사하기 위하여 복합적인 기판 적층에 따른 증착을 연구하였으며, SiC/흑연 기판, 흑연 기판을 사용하였다. 증착공정에 있어서 공정변수 변화에 따른 ZrC 복합층의 미세구조 특성 변화기구를 규명하였다.

조사 전 단계에서의 코팅층의 기계적 특성 평가를 위해 입자 내부에 압력을 생성하여 파괴가 일어날 때의 압력과 기계적 강도와의 관계를 측정하는 방법과 코팅층으로 이루어진 셀을 인텐테이션 하여 집중된 인장응력을 측정하는 특성 평가 기법을 이용하였다. 내부에 압력을 생성하기 위하여 압력 매개체를 이용하였으며, 압력에 의해 코팅층에 균일한 인장 응력이 생성되어 입자의 파괴 경향을 예측할 수 있다. 코팅층으로 이루어진 셀을 인텐테이션 시 집중된 인장 응력으로 인해 균열이 발생하게 되고 이 균열을 나타내는 하중 값과 코팅 구조 변수와의 관계를 토대로 코팅층의 파괴강도를 예측할 수 있다. 이를 위해 전산모사를 사용하였으며, 실험결과를 토대로 그 예측값을 검증하였다.

IV. 연구개발결과

흑연 기판에서 입력기체량과 증착 온도 변수를 변화시켜가며 ZrC 증착 실험을 수행하였다. 다양한 공정변수와 증착 위치를 변화시켜가며 실험을 수행하였으나 흑연층만 증착되는 것을 확인할 수 있었다. Zr-소스를 $ZrCl_4$ 에서 $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ 로 바꾸어 실험을 수행하였다. Bis Zirconium dichloride 의 승화점 확인을 위해 TG/DTA 분석을 실시하였으며, $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ 의 강한 부식성으로 ZrC 코팅이 증착되지 못하고 etching 현상을 나타내었다. Zr-소스를 Zirconium sponge를 사용하여 실험을 수행하였다. 이 경우 탄화규소/흑연 기판에서 제한적 범위에서 ZrC 코팅의 증착을 확인하였다. 증착층의 입도는 기저층의 입도에 의해 변화하였으며, 코팅층의 조성 분석 결과 $Zr < 9 \text{ AT } \%$, $C > 91 \text{ AT } \%$ 를 나타내었다. ZrC 층은 기저층의

표면형상과 관계 없이 모두 (200) 면의 우선배향성을 가지는 것으로 나타났으며 기저층과 계면 접착력은 평균 8N 정도의 임계하중을 가지는 것으로 조사되었다.

탄화지르코늄 물질의 기계적 특성의 문헌조사를 실시하고, 본 연구에서 증착한 ZrC 코팅의 기계적 특성을 측정하였다. 흑연/탄화규소 기판위에 증착시킨 ZrC 코팅은 약 10 mm 정도의 두께를 가지고 있었으며 나노인덴테이션 실험 결과 34 ~ 44 GPa 의 경도 값을 나타내었으며 225 ~ 248 GPa 의 탄성률 값을 나타내었다. 문헌조사 값과 비교하여 볼 때 경도 값은 더 높게 나타났으며 탄성률 값은 50%정도의 수치를 나타낸다.

TRISO 입자 SiC 코팅의 강도를 측정하기 위해 그라인딩과 열처리를 통해 SiC 반구 셸을 제작하였으며 강도를 측정하기 위한 새로운 방법을 시도하였다. 내부압력인가법은 압력매개체를 이용하여 반구 셸의 안쪽에 압력을 가해주는 방법으로 코팅의 파괴강도를 넘어서는 압력을 가해주는 방법의 연구가 더 필요하다. Direct strength measurement 방법은 반구 셸을 판형 인덴터로 인덴테이션 하여 인덴터가 닿는 반구 셸의 밑 표면에 인장응력이 집중되어 균열이 발생할 때 파괴가 일어나는 것을 이용하는 방법이다. 유한요소법 해석을 통해 반구 셸의 밑 표면에 인장응력이 집중되는 것을 확인하였다. 인덴테이션 하중과 집중되는 인장응력과의 관계식에서 다음과 같은 강도 평가식을 제안하였으며 유한요소법의 해석 결과와 잘 일치 하는 것을 확인하였다.

$$\sigma = \frac{1}{t^2} \cdot \frac{E^*}{(\alpha + E^*)} \cdot P, \quad \alpha = 13.21$$

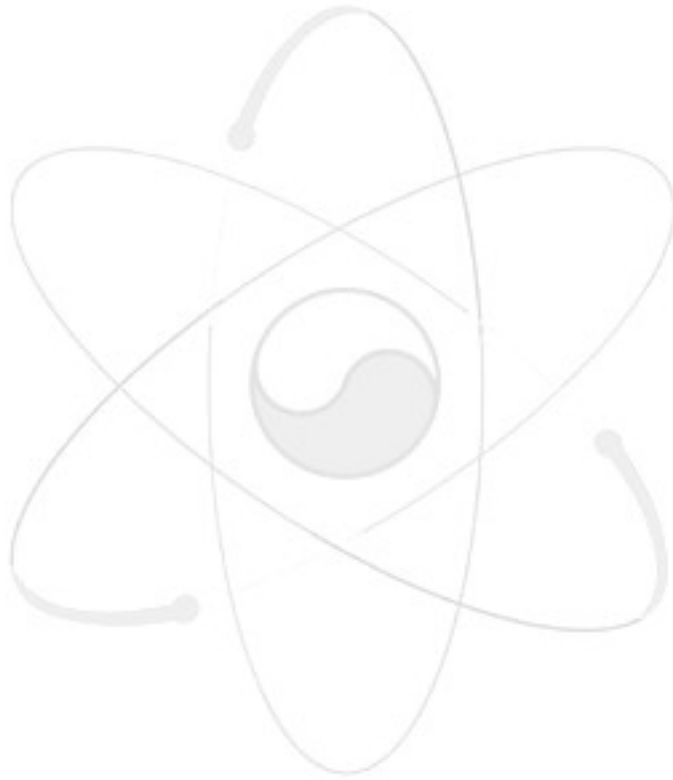
제안한 강도 평가식을 이용하여 SiC 반구 셸 시편의 강도를 측정하였다. 36개의 샘플 시편에 대하여 측정한 결과 강도 값은 441 ~ 1723 MPa 의 값을 나타내는 것으로 확인하였다. 이 중에서 미리 균열이 일어나있는 시편을 제외한 나머지 시편의 강도 값을 통계적으로 분석하여 보았다. 21개의 시편에서 s_{mean} 는 1025 MPa 였으며 $m = 6.66$ 으로 나타났다. 이 값은 전 단계에서 측정한 SiC 코팅의 800 ~ 100 MPa 값과 유사한 값을 나타낸다.

V. 연구개발결과의 활용계획

TRISO형 피복입자 핵연료의 연구 및 개발은 에너지 효율, 2차 에너지원의 이용 및 다른 노형에 비해 처리 비용이 적은 핵폐기물로 인하여 경제적이며 이러한 남은 잉여비용은 본 연구에서의 재투자 및 하청 산업, 친환경적인 연구 및 산업분야 발전에, 나아가 이외의 다른 산

업 분야에 집중 투자되어 본 기술개발과 관련된 여러 산업분야 발전에 크게 기여할 것으로 예상된다.

이 연구를 통해 TRISO 핵연료 입자의 조사 전 기계적 평가 기법을 획득하였으며 조사후 (post-irradiation) 실험보다 간단하고 정확한 평가 기법으로 제안하였다. 또한 SiC 코팅의 대체 물질은 ZrC 코팅의 물성을 조사하였으며 증착된 ZrC 코팅의 기계적 특성 결과를 확보하였다. 이와 같은 TRISO 입자 코팅층의 기계적 물성 평가 자료는 TRISO 입자내의 새로운 코팅 재료 개발 및 설계에 활용될 것으로 기대된다.



S U M M A R Y

A study on VHTR (Very High Temperature Reactor) and TRISO(Tri-isotropic) coated fuel is required in order to produce nuclear hydrogen. TRISO coated fuel particle is deposited by the FBCVD(Fluidized bed CVD) method and composed of three isotropic layers: inner pyrolytic carbon (IPyC) layer, silicon carbide (SiC) layer, and outer pyrolytic carbon (OPyC) layer.

Zirconium carbide has been chosen and studied as an advanced material of silicon carbide. In order to collect data on the basic properties and characteristics of zirconium carbide, studies have been conducted using various methods. Zirconium carbide is chemically vapor deposited subliming zirconium tetrachloride($ZrCl_4$) and using methane(CH_4) as a source in hydrogen atmosphere. Many experiments were conducted on graphite substrate in many different deposition conditions such as $ZrCl_4$ heating temperatures and variables of H_2 & CH_4 flow rate, but carbon graphite was deposited.

In an effort to deposit zirconium carbide, other zirconium sources were used in various ways and experiments were conducted on multilayer and other substrates. As a result, zirconium carbide was deposited on the sample where silicon carbide was deposited on a graphite substrate using zirconium sponge as a zirconium source. In terms of physical characteristics, the deposited zirconium carbide showed higher strength, but slightly lower elastic modulus than silicon carbide. The physical features of zirconium carbide can be improved if it is deposited chemically through a stoichiometric approach.

It is needed to develop a new simple characterization technique to evaluate the mechanical properties of the coating layer as a pre-irradiation step. To evaluate the strength of SiC coating layer applying with a new measurement method of pre-irradiation step will be able to contribute for the deposition processing of TRISO coating. It is necessary the measurement of mechanical properties of ZrC coating layer which have studied as a alternative materials of SiC coating layer. however, There are less studies of mechanical properties of ZrC coating, particularly ZrC coating which has several tens mm thickness has not been studied yet. therefore, the mechanical properties measurement of ZrC coating layer is conducted. and as offering the mechanical properties of ZrC coating to design and processing of nuclear fuel particles, this study will contribute to the improvement of the thermal/mechanical safety of TRISO particles.

In order to evaluate the mechanical properties of a coating layer in pre-irradiation step, internal pressure induced method and direct strength measurement method is carried out. In the internal pressure

induced method, in order to produce the requirement pressure, pressure media is used. it is possible to predict the fracture tendency for uniformity tensile stress in coating layer generated by outer pressure. In the direct strength measurement method, the indentation experiment that indent on a hemisphere shell with plate indenter is conducted, it is possible to predict the fracture strength of the coating layer by using relationship between the structural variation of hemisphere shell and the critical load. for this method, the finite element analysis is used and the analysis is verified by indentation experiments.

Literature survey of the mechanical properties of the ZrC materials is conducted and the mechanical properties of ZrC coating deposited in this study is evaluated. ZrC coating deposited on graphite/SiC substrate has about 10 mm thickness. As a result of nanoindentation experiment, hardness value has 34 ~ 44 GPa, elastic modulus value has 225 ~ 248 GPa. Comparing with literature survey, hardness is more high value than that of literature and elastic modulus shows 50% value of literature.

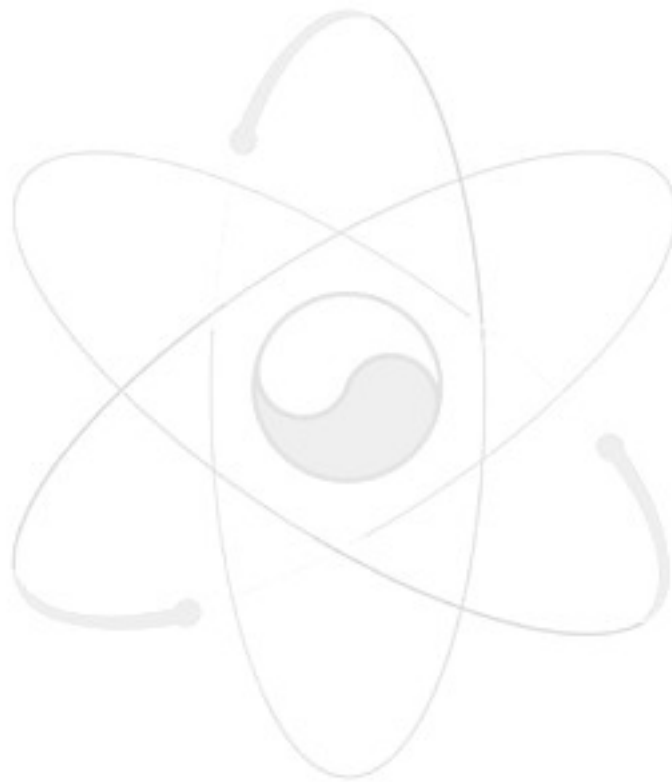
To measure the strength of TRISO particle SiC coating, SiC hemisphere shell is performed through grinding and heat treatment. Internal pressure induced method, which is the pressuring method in a inner hemisphere shell using pressure media., need more research of pressuring method that pressure can exceed the strength of the coating. Direct strength measurement is a method that indent on hemisphere shell with plate indenter. During indentation, crack occurs by induced tensile stress in the bottom surface of hemisphere shell that indenter contacts with. Through finite element analysis, induced tensile stress in the bottom surface of hemisphere shell is confirmed. The strength evaluation equation is suggested below by relationship between indentation load and induced tensile stress, it is confirmed that this equation corresponds with finite element analysis.

$$\sigma = \frac{1}{t^2} \cdot \frac{E^*}{(\alpha + E^*)} \cdot P \quad , \quad \alpha = 13.21$$

Using suggested strength evaluation equation, we measured the strength of SiC hemisphere shell. In 36 samples, the strength has values that 441 ~ 1723 MPa. Except pre-crack samples, statistical analysis of the strength of SiC hemisphere shell is performed. S_{mean} shows 1025 MPa, weibull modulus has the value 6.66. this strength value shows analogous values with the strength value 800 ~ 1000 MPa which is evaluated in previous study.

Through this study, we obtained the pre-irradiation characterization technique of the mechanical

properties in TRISO fuel particles, suggested more simple and accuracy technique than post-irradiation test. we measured the strength of SiC coating in TRISO particle using the suggested characterization technique. we investigated the mechanical properties of ZrC coating as a alternative materials of SiC coating, and evaluated the mechanical properties of deposited ZrC coating. it is expected that the mechanical properties data which is evaluated in this study is applied to the design and development of new TRISO coating materials



C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction	12
Chapter 2. The state of the art	16
2.1 Research trends in ZrC coating and characterization of thin film	16
2.1 Status of current reaserach and development	18
Chapter 3. Results and Discussions	20
3.1 Deposition of ZrC coating	20
3.1.1 Experimental method	20
3.1.1.1 Deposition equipment	20
3.1.1.2 Sample preparation	23
3.1.2 Deposition of ZrC layer using $ZrCl_4$	23
3.1.3 Deposition of ZrC layer using $(C_5H_5)_2ZrCl_2$	25
3.1.4 The effect of source system	29
3.1.5 Deposition of ZrC coating on SiC/graphite substrate	31
3.2 Characterization of mechanical property of ZrC coating layer	39
3.2.1 Literature survey of ZrC	39
3.2.2. Mechanical properties evaluation of ZrC coating	40
3.3. Advanced mechanical characterization of TRISO particle SiC coating	46
3.3.1. Preparation of SiC hemisphere shell and characterization technique	46
3.3.2. Characterization by internal pressure induced method	49
3.3.3. Characterization by direct strength measurement method	52
3.2.1.1 Strength evaluation equation by FEA	52
3.2.1.2 Strength evaluation of SiC coating	59
Chapter 4. Major research accomplishment	63
Chapter 5. Future direction	66
Chapter 4. References	68

목 차

제 1 장 연구 개발 과제의 개요	12
제 2 장 국내외 기술개발 현황	16
1. 국내외 기술동향 및 수준	16
2. 연구개발 결과의 국내외에서의 위치	18
제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과	20
1. ZrC 코팅층의 증착공정 연구	20
가. 실험 방법	20
(1) 증착 장비	20
(2) 시편 준비	23
나. ZrCl ₄ source로의 탄화지르코늄 증착	23
다. (C ₅ H ₅) ₂ ZrCl ₂ 의 적용에 따른 탄화지르코늄의 증착여부	25
라. Source의 구조적 접근에 따른 탄화지르코늄의 증착여부	29
마. 다른 기판(SiC/graphite)에서의 탄화지르코늄 증착여부	31
2. ZrC 코팅층의 특성평가 연구	39
가. ZrC 특성 문헌조사	39
나. ZrC 코팅층의 특성 평가	40
3. TRISO 입자의 SiC 코팅층 특성 평가 연구	46
가. TRISO 입자의 SiC 반구셸 제작 및 평가 방법	46
나. 내부압력 인가법에 의한 특성 평가	49
다. Direct Strength Measurement 방법에 의한 특성 평가	52
(1) 전산모사 해석에 의한 강도 평가식 제안	52
(2) SiC 코팅층의 강도 평가	59
제 4 장 목표 달성도	63
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	66
제 6 장 참고문헌	68

제 1 장 연구개발과제의 개요

원자력 열에너지를 이용하는 방법에는 발전 부문에의 이용뿐만 아니라 수소의 생산 등 비발전 부문에의 이용이 있다. 수소를 생산하는 방법에는 화석연료 공정, 전기분해 공정, 열화학 공정 등이 있는데, 원자력 에너지를 이용하는 경우에는 기존 공정에 비해 기술경제성이 뛰어난 장점이 있다. 수소는 석탄, 석유, 천연가스 등 현재 많이 쓰이고 있는 에너지원을 대체할 수 있는 새로운 에너지원으로 각광받고 있다. 수소 에너지는 사용 시 기존의 화석 연료를 이용한 에너지 생산과는 달리 환경 오염을 거의 일으키지 않는 것으로 알려져 있기 때문에, 수소를 에너지원으로 이용할 경우 국제적인 환경 규제에 효율적으로 대응할 수 있다. 또한, 국내에서 수소를 생산하여 에너지원으로 이용하게 되면, 석유와 같이 현재 전량 수입에 의존하고 있는 에너지원을 대체할 수 있고 그 결과로 안정적인 에너지 수급체계 실현이 가능할 것이다. 이러한 이유로 원자력 발전 기술을 보유한 국가들을 중심으로 원자력 에너지를 이용한 수소 생산에 대한 연구가 많이 진행되고 있고, 국내에서도 이에 대한 기초적인 연구가 진행되고 있다. 현재까지 국제적인 원자력 수소생산 기술 개발은 고온가스로(HTR : High Temperature Gas-Cooled Reactor)를 이용한 수증기 개질, iodine-sulfur, 물 전기분해 공정 등에 집중되어 왔고, 더 효율적인 수소 생산을 위한 차세대 수소 생산 방식으로 기존의 고온가스로 대신 초고온가스로(VHTR : Very High Temperature Reactor)를 이용하는 방식이 제안되고 개발되어지고 있다.

고온가스로 혹은 초고온가스로에 있어 중요한 요소 기술 중 하나인 TRISO형 피복입자 핵연료는 핵 분열시 혹은 핵분열 후 방사능 유출을 방지하기 위하여 높은 강도와 안정성을 가져야 하며, 이를 위하여 TRISO형 핵연료에 interlayer로서 SiC 층이 제안되었고, 많은 연구 개발이 이루어지고 있다. 또한, SiC를 interlayer로 사용한 피복입자 핵연료보다 더 고온의 가스를 발생시키고 고출력밀도를 달성하고, 고 연소온도에 견딜 수 있는 핵연료의 개발 역시 중요하며, 이를 위하여 SiC를 ZrC로 대체하는 방법이 제안되고 연구 개발 되어지고 있다.

차후 널리 사용될 것이라 예상되는 고온가스로 및 초고온가스로 기술에 있어 국제적인 경쟁력을 가지기 위해서는 두 가지 원자로에서 사용되는 TRISO형 피복입자 핵연료의 생산에 대한 기술 확보가 절대적으로 필요하다. TRISO형 피복입자 핵연료에 대한 기초 공정 기술을 소유함으로써 본 위탁연구과제의 모과제인 수소생산용 초고온가스로에 대한 예비 개념 설계가 성공적으로 수행된 이후의 기초 실험 및 응용, 실용화 등의 각 단계에서 연구개발에 필요하게 될 연료를 안정적인 공급의 기초를 확립할 수 있으리라 예상된다. 또한, 고온가스로 혹은 초고

온가스로가 원자력 발전용으로 적용될 때도 국내에서 생산된 피복입자 핵연료를 사용할 수 있다는 장점도 가지고 있으며, 초기 비용 절감 효과를 가져 올 수 있기 때문에 고온가스로 혹은 초고온가스로에 의한 원자력 발전의 도입 시기를 앞당기는 데에 기여할 수도 있을 것이다. 마지막으로 본 연구는 최근의 기술보호주의 장벽의 극대화에 따라, 향후 예상되는 선진국의 피복입자 핵연료(TRISO형) 제조에 대한 기술 독점 등의 여건변화에 대처하기 위한 원천 기술을 보유하는 데에 큰 도움을 줄 수 있다는 면에서 더더욱 그 중요성이 강조된다.

고온가스로 및 초고온가스로는 에너지 효율 면에서, 2차 에너지원의 이용이 가능하며 다른 노형에 비해 핵폐기물이 상대적으로 적어 처리 비용이 적다는 면에서 경제적이다. 고온가스로 및 초고온가스로의 사용에 있어서 피복입자 핵연료의 연구, 기술개발이 성공적으로 수행되어 원천 기술을 확보하게 된다면 고온가스로 및 초고온가스로의 상용화가 시작될 때 선진국으로부터 기술도입이 필요 없기 때문에 막대한 수입대체 효과를 가져 올 것이다. 또한, 수소생산용 초고온가스로의 기술개발에 도움을 주어 국내 기술에 의한 초고온가스로의 실용화 시기를 앞당겨서 현재 전량 수입에 의존하고 있는 석유에너지 및 환경오염의 주범인 석탄, 천연가스 에너지 등에 대한 수입 대체 및 공해 방지 시설이나 환경 정화 등에 드는 비용 절감을 가져올 수 있기 때문에 경제적·산업적인 측면에서도 매우 중요하다 할 수 있다. 그리고, 피복입자 핵연료 제조 기술을 산업화하여 연속적인 관련 기술개발 및 연구 인력양성 등에도 큰 도움을 줄 수 있을 뿐만 아니라 확보된 기술을 원자력 미개발국에 수출하여 수익을 얻을 수도 있을 것이다.

본 연구의 사회적 측면에서의 기여 효과는 현대인들의 가장 큰 관심사 중의 하나인 환경차원에서의 성과를 기대할 수 있으리라 생각된다. 피복입자 핵연료를 사용하는 고온가스로 혹은 초고온가스로는 기존의 원자로에 비해 방사능 누출의 위험이 적고, SiC를 interlayer로 사용한 피복입자 핵연료 자체도 SiC 층에 의한 방사능 차폐 효과가 뛰어나기 때문에, 혹시 생길지 모르는 핵연료 유출 사고 시에도 환경오염을 가져오지 않는 장점이 있다. 또한, 석유, 석탄 등의 화석연료에 비해 에너지 효율이 크고, 원자력으로 얻은 열을 2차 에너지원으로 사용할 수 있으며, 핵폐기물이 상대적으로 적으며, 화석연료의 사용으로 인한 산성비 및 온실효과를 줄일 수 있기 때문에 친환경적이라고도 할 수 있다. 또한, 이러한 피복입자 핵연료의 연구개발을 통해, 기술의 습득을 통한 인력의 양성 및 고용 증대 효과 등 부가적 측면에서의 효과도 기대할 수 있을 것이다.

TRISO 구조 핵연료는 BISO 구조의 최외각 층인 치밀화 PyC 층을 치밀한 SiC(혹은 ZrC)층으로 감싸고 그 주위를 다시 치밀한 PyC층으로 감싼 구조를 하고 있다. 이 때, 치밀한

SiC 층은 BISO 핵연료의 최외각 층이 차단하지 못한 핵분열 생성물을 차단하는 역할을 하며, 가장 외각의 PyC층은 치밀 SiC층의 외부로부터 작용하는 기계적 혹은 화학적 침부식을 방지해 주는 역할을 한다. 따라서, 이러한 각 구성층 들의 물리적 특성 및 두께, 그리고 파괴강도 등의 기계적 특성이 TRISO 입자의 열적/기계적 안정성을 결정하는 중요한 인자들이 된다. 기존의 BISO 혹은 TRISO 입자의 평가 방법은 irradiation 및 heating test에 의한 반응 생성물의 누출 확인 실험이었다. 이러한 평가 방식은 안전성의 문제 및 복잡한 공정이 요구된다. 따라서, 핵연료 입자 설계, 연료 제조공정의 개발 및 새로운 코팅소재의 개발에 있어서는 비교적 간단한 조사전(pre-irradiation) 단계의 연료입자 코팅층의 기계적 특성 평가를 위한 새로운 특성 평가 기법의 개발이 필요하게 되었다. 조사 전 단계의 새로운 특성 평가 기법을 적용하여 TRISO 입자에서의 SiC 코팅의 강도를 평가함으로써 코팅 증착공정 연구의 진행에 기여할 수 있다.

화학증착법을 통해 TRISO형 피복입자 핵연료 제조의 기초 공정 개발-TRISO 피복을 위한 기초 공정 기술 확립을 최종 목표로 최적의 공정 조건을 알아보기 위해, 다음과 같이 공정 변수와 관련된 연구를 수행하고자 한다.

화학증착과 관련된 공정변수로는 아래와 같이,

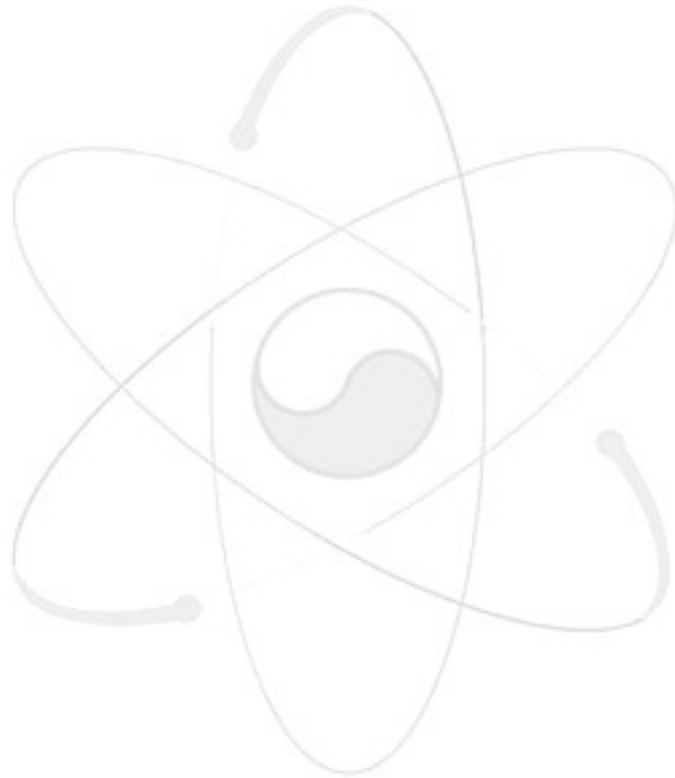
1) 증착온도 ; 증착층 성장 특성, 증착기구, 미세 및 결정구조 변화와 관련, 2) 증착압력 ; 성장속도 및 특성관련, 3) 과포화도 ; 희석기체/원료기체 비를 말하며, 증착막의 상형성과 관련 있음, 4) 코팅 대상 물질의 종류 등이 있다. 이에 대하여 1), 2), 3)항은 증착실험 및 결정·미세구조·성분·증착 속도 등의 분석을 통해 연구될 예정이며, 4)항은 각각 전항들의 연구방법을 동일하게 적용한 결과를 바탕으로 비교 분석하여 최적의 증착조건을 결정하고자 한다. 화학증착공정은 kinetic한 상태이므로 1), 2), 3)항을 진단자료로 하여 최종적으로 증착장비가 대형화 되었을 때 적합한 조건을 찾아낼 것이다.

본 연구는 상기한 기본 연구추진 절차에 따라 연구를 수행할 것이며 최초 광범위한 변수에서 보다 적합화된 변수로 범위를 한정시켜 나갈 것이다. 또한, 전단계의 연구 결과를 바탕으로 interlayer로서 ZrC를 이용한 피복입자 핵연료 제조 기초 공정 연구를 수행하고자 하며, 기본 연구수행 절차 외에도 다른 변수들을 다양하게 적용시켜 연구의 목적에 부합되는 방향을 선택하고자 한다. 구체적인 연구 추진 절차를 연차별로 분류해 보면,

1차년도 연구는 TRISO형 피복입자 핵연료 기초 공정기술 개발을 위한 선행적 원천기술 연구에 해당하며, ZrC를 interlayer로서 TRISO형 피복입자 핵연료 제조에 대한 기초 공정 연구를 통하여 실제 대형화 장비에의 응용에 있어 중요한 핵심기초 공정 기술을 개발하고자 한

다. 이를 위해 기존의 문헌과 모과제와의 기술 협의 및 SiC 재료에 대한 본 연구팀의 축적된 노하우, 그리고 여러 공정 변수를 고려한 모사를 바탕으로 실험 편차를 줄인 공정변수들을 선택하여 증착변수 확립, 계면안정성 관련 화학증착법에 대한 연구를 수행하고자 한다.

SiC 코팅의 대체 재료로 연구되고 있는 ZrC 코팅층의 TRISO 입자에의 응용을 위해서는 기계적 물성의 측정이 필요하다. 그러나 ZrC 코팅의 기계적 물성은 현재까지 연구된 바가 극히 드물고, 특히 두께 수십 mm 의 코팅에 대해서는 거의 연구되고 있지 않은 상태이다. 따라서 증착된 ZrC의 기계적 특성을 측정하여 핵연료 입자 설계, 연료 제조공정의 개발에 있어서 그 정보를 제공함으로써 TRISO 입자의 열적/기계적 안정성에 크게 기여하고자 한다.



제 2 장 국내외 기술개발 현황

제1절 국내외 기술개발 현황

1. 독일

- 1970년대에 U/Th cycle의 확립을 목표로 AVR 및 THTGR 에서 Th을 연료핵으로 한 시험이 광범위하게 행해졌으나, 핵비확산정책으로 Th의 이용이 금지되자 HTGR Module과 HTGR-500의 핵연료로 저농축 UO_2 를 사용하기로 결정 연구하였다.
- 1980년대 초까지 큰 규모의 생산경험을 이룩해왔다.
- 1985 이전에 5개의 비교 생산물에 의하여 중금속 오염의 한계(핵분열생성물의 생성에 대한 방출 비율)는 1.1×10^{-6} 정도로 규정하여 연구해왔다.
- matrix graphite 오염을 관측하여 보통 검출한계를 정하고 그 값은 10^{-6} 이하이다.

2. 미국

- MTGR 공정 확립 후 미세 공정 변수에 대한 측정 및 연구가 수행되었다.
- 1977년의 핵 비확산정책에 의해 HEU의 사용이 금지된 상황에서 핵연료에 대한 타당성 시험 후 UCO/ThO₂가 선택, 연구되었다.
- UO_2 , UC_2 의 혼합을 된 Kernel fuel 혼합으로 CO 및 압력과정 생략하면서 열적 이동, 압력 vessel failure, SiC 산화를 누그러뜨리는 공정 연구가 진행되었다.
- Compact matrix내에서 중금속 오염의 한계는 1×10^{-5} 정도이고, SiC층 결함에 의해서는 5×10^{-5} 정도로 정해져있다.

3. 일본

- 1969년에 시작된 다목적 HTTR 개발 과제의 초기부터 TRISO 피복, 저농축 UO_2 핵연료의 개발을 목표로 했기 때문에 핵 비확산정책의 영향을 받지 않고 현재까지 일관되게 개발연구가 계속되고 있다.
- 1992년 HTTR fuel 생산을 두 배로 늘린 이후 초기 SiC층 결함으로 5×10^{-4} 의 방사능 방출되었지만 이후 개선된 제조 공정 기술로 3.9×10^{-6} 정도가 나왔으며, 중금속 오염은 3×10^{-5} 정도를 나타냈다.
- 더 개선된 제조 공정의 사용으로 규모와 공정과정을 줄이고 있다.

- 일반적으로 예상되어지는 방사능 방출비율이 5×10^{-4} 이다.

4. 러시아

- TRISO 피복, 저농축 UO_2 핵연료가 사용, 연구되나 SiC층의 두께가 $40\mu m$ 로 다른 것보다 다소 두껍게 하고 있는 것과 5중 피복층의 피복입자도 시험대상으로 연구 수행 중이다.
- U-235 오염은 4×10^{-6} 정도이고, 오염된 코팅입자의 방사능 방출은 10^{-4} 이하로 정해져있다.
- 더 나은 기계적 성질을 위한 pyrocarbon binder의 사용을 통하여 발전되어왔다.

5. 중국

- 방사능 방출되는 중금속 오염의 한계는 4×10^{-6} 정도이고, 중요한 인자인 SiC층 강도와 Young을 조사와 코팅된 미세구조 관찰에 초점은 두어 연구 되고 있다.
- 청화대학 핵능기술연구소 및 서남 반응공정설계연구원에서 여러 가지 피복 및 연료핵 제조 시험이 행해지고 있으며, 독일과 공동개발중인 10MW급 Test HTGR Module용 핵연료로 저농축 UO_2 가 연구되고 있다.

위에서 기술한 5개국의 피복입자 핵연료(TRISO형)의 연구는 나라별로 각 나라의 노형이나 기술 방식에 따라 다양한 분야로 연구 개발되고 있다. 현재 대량생산을 목표로 하는 2기의 상용 고온가스로가 연구 및 개념 구상이 되고 있다. 현재의 고온가스로용 핵연료에 있어서 결함핵연료는 거의 없다. 단지, 핵연료를 제조할 때 압분 공정에서만 입자결함을 일으킬 수 있지만 매우 낮은 수준이다. 고품질의 핵연료 제조공정이 확립되기 위해 연구 및 개발이 수행되어야 하고, 핵연료 결함과 핵분열생성물 방출에 대한 가상적 사고 시나리오에 대한 연구도 병행되어야 한다. 오랜 기간의 연구의 결과로 상당한 수준의 기술이 쌓여 있는 외국과 비교하면, 우리나라는 기술적으로는 차이가 조금 뒤처지고 미비한 것이 사실이다. 따라서, 선진국 기술 수준에 비해 약 10~40% 정도인 국내 기술을 선진국 수준으로 끌어올리기 위한 기초 연구가 절실한 상황이다.

국내의 기술 수준은 국외의 기술 수준에 비해 상당히 뒤떨어져 있으므로, 직접적인 비교는 불가능하다. 그러나 국내에서도 특히 효율이 제일 좋은 것으로 알려진 독일 방식의 TRISO형 피복입자 핵연료 제조기술에 기반을 둔 기술 연구가 수행되고 있다.

연료입자의 안정성을 위해 코팅층의 기계적 특성을 평가하는 일은 일반적으로 선진국에서 행하는 조사 실험 후의 균열 관찰이다. 조사(Irradiation) 및 고온에서의 실험에서, 입자들은 Pressure Induced

failure, Kernel-coating interaction, SiC dissociation and increase in SiC porosity at high temperatures, SiC -fission product interaction, Irradiation effects on coating integrity 등의 복합적이고 다양한 성능 제한 기구에 의해 균열이 발생하므로 실제 균열을 일으키는 핵심기구를 규명하는데 어려움이 따른다. 본 연구에서는 입자의 균열을 Pressure Induced failure 의 기구에 의해서 발생한다고 가정하였으며, 전산 모사 실험결과 그 경우에 코팅층에 인장응력이 집중되어 코팅층의 파괴강도 및 기계적 특성이 균열에 매우 큰 영향을 미친다고 보았다. 따라서 조사 전에 연료입자 코팅층의 파괴 강도 및 기계적 특성을 평가기술을 확보하면 고온 가스 냉각로를 위한 연료 입자의 코팅층 의 설계 및 제조 공정 정립을 위한 평가 방식으로 이용할 수 있다.

제 2절 연구개발 결과의 국내외에서의 위치

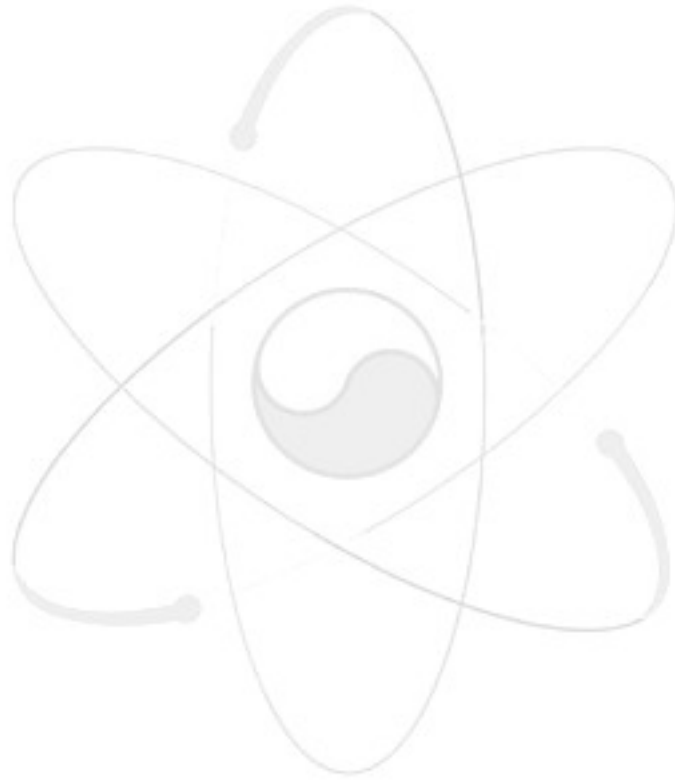
ZrC층을 interlayer로 이용한 TRISO형 피복입자 핵연료 제조 기술은 연구실 단위로 연구 개발 중이고, 실제 응용은 되지 않고 있다. 본 연구실은 다년간의 SiC 코팅에 대한 상당한 수준의 기술을 보유하고 있고, 이를 바탕으로 SiC 층을 이용한 피복입자 핵연료 제조 기초 공정 기술을 단기간 내에 확립한 후 ZrC층을 이용한 피복입자 핵연료 제조 기초 공정 기술을 계속적으로 연구수행 개발하고자 한다.

본 연구개발의 목표는 핵 원료에 원하는 두께, 밀도, 결정 구조 등을 가지는 막을 코팅하는 기술을 확보 하는 것이다. 따라서 본 연구가 향후 실제 생산에 응용될 때 이와 같은 코팅기술이 가장 중요한 기술이 된다고 말할 수 있다. 여러 번 언급하였듯이, 피복입자 핵연료 제조에 대한 현재 국내의 기술 수준이 국외에 뒤떨어지는 이유는 현재까지 이를 위한 체계적인 연구가 진행되지 않았기 때문이다. 국내의 코팅 기술 자체는 외국에 비해 뒤떨어지는 수준이 아니기 때문에, 본 연구개발의 결과로 얻어지게 될 기초 공정 기술이 응용 단계가 되어 실제 생산이 될 정도가 된다면 상당한 수준의 피복입자 핵연료를 제조할 수 있을 것이다.

차후 널리 사용될 것이라 예상되는 고온가스로 및 초고온가스로에 있어서 경쟁력을 가지기 위해 피복입자 핵연료(TRISO형) 제조에 대한 기술 확보가 절대적으로 필요하다. 현재 국내의 기술 수준은 외국에 비해 떨어지지만 본 연구개발을 통하여 실제 피복입자 핵연료가 생산될 때는 기술 수준 격차가 거의 없어지게 될 것이라 생각되고, 우수한 아이디어를 바탕으로 외국 기술과는 다른 독자적인 기술 보유도 가능할 것이라 생각된다.

본 위탁연구의 수행기관인 KAIST 신소재공학과 나노 세라믹스 연구실은 취성 코팅층의

기계적 특성 평가에 관하여 미국 NIST 연구 그룹과의 다년간의 공동연구를 통하여 취성 층상 구조체의 기계적 손상 특성에 대한 많은 연구를 수행하여, 코팅층의 파손 거동 해석을 위한 많은 실험적/수치해석적 경험을 보유하고 있다. 다층 코팅층의 역학 특성을 연구하는 기법으로 이중 층과 삼중층을 이용하는 방법이 연구되었다. 이중층을 이용하는 방법에 대하여 강도 특성 평가 식과 인덴테이션시의 경향성 등과 함께 그 한계점을 명확하게 밝혀 냈으며, 그 한계점을 극복 하기 위한 삼중층을 이용하는 방법에 대하여 연구하였다. 삼중층을 이용하는 방법에서 강도 특성 평가식과 경향성을 연구하였으며, TRISO 입자의 코팅에 사용되는 SiC 코팅층에 대한 강도 특성 평가가 이루어져 그 결과를 보유하고 있다.



제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

1. ZrC 코팅층의 증착공정 연구

가. 실험 방법 (Experimental)

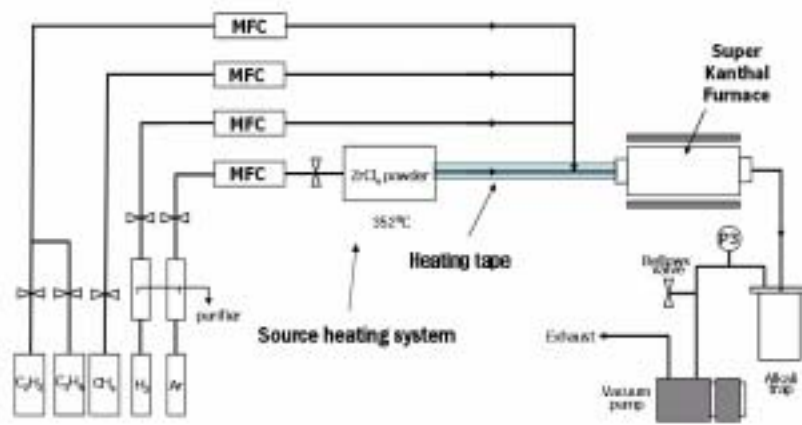
(1). 증착 장비

Fig. 1은 본 실험에서 사용한 TRISO 코팅을 위한 super kanthal furnace의 개략도이다. 반응관을 중심으로 크게 증착반응 이전의 feed system과 그 이후의 exhaust system으로 구분될 수 있다. 먼저, 반응관은 hot wall형의 수평 반응관이며, 내경이 60mm, 길이가 1000mm인 알루미늄관과 와류(turbulent flow)를 방지하기 위하여알루미늄관 내부에 내경이 40mm, 길이가 240mm인 몰라이트관(mullite tube)을 설치한 이중관 구조를 갖고 있다.

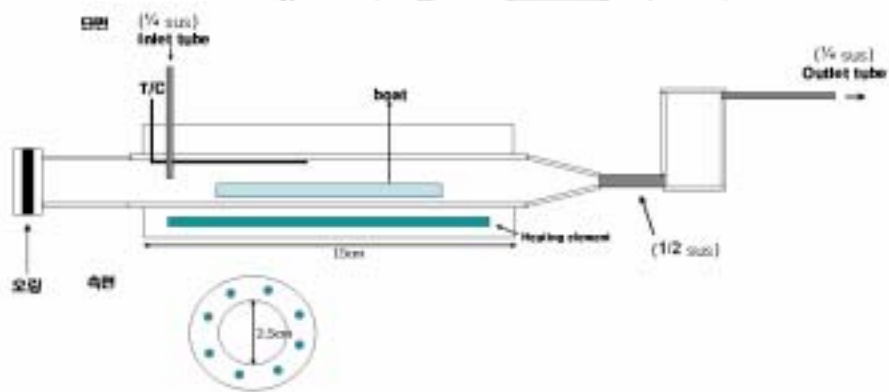
Feed system은 원료 및 원료를 반응관 내부로 운반해 주기위한 원료 운반기체(carrier gas) 그리고 원료와 원료 운반기체의 혼합물을 적정 농도로 유지시켜주는 희석기체(dilute gas)로 이루어져 있다. TRISO 피복핵연료 입자에서 가장 중요한 역할을 하는 ZrC layer의 경우 증착반응에 사용된 원료는 운반기체(carrier gas)와 희석기체로는 고순도(99.99%) Ar을 사용하였고, 탄화지르코늄 증착에 필요한 반응물로는 Zr source로 zirconium tetrachloride($ZrCl_4$, Aldrich chemical Co., USA)를 C source로 메탄(CH_4)을 사용하였다. zirconium tetrachloride는 고체 powder 이기 때문에 승화시켜 반응로 내로 흘러주는 방식을 선택하였다. 본 실험을 위하여 고체 powder 상태인 zirconium tetrachloride를 $352^\circ C$ 로 가열하여 승화시키고, 열 이력에 의한 원료의 변질을 막기 위하여 매 실험마다 원료교체가 가능한 구조로 source heating system을 설계·제작하였다. Fig. 1(b)에서와 같이 원형의 stainless steel 증발기 몸체주위로 heater를 감싼 형태로 온도를 제어하였으며, 원료는 매 실험 시 원료 boat에 정량하였다. Source heating system으로부터 반응로까지의 원료의 운송관은 heating tape를 감아 cold spot에 의한 응결을 방지하였다.

Exhaust system은 탄화규소 증착 후 발생하는 부산물인 HCl를 중화시키기 위한 alkali trap과 여러 생성 기체가 흡입 및 배출되는 mechanical pump로 이루어져 있다.

자세한 증착조건은 Table 1 에 나타내었다.



(a) System for ZrC-TRISO coating layer



(b) Source heating system for ZrC-TRISO coating layer

Fig. 1. Schematic diagram of super kanthal furnace system

Table 1. The details of deposition condition for ZrC coating

증착온도 (℃)	입력기체량 (sccm)			ZrCl ₄		증착압력 (atm)	증착시간 (min)
	Ar	CH ₄	H ₂	weight (g)	heating temp.(℃)		
1550						0.9	60
	300	200	4500	2	350		

(2). 시편 준비

탄화지르코늄 화학 증착용 기판(substrate)으로는 탄화지르코늄과 열팽창계수가 비슷한 고순도의 등방성 흑연(Tokai Carbon Co., G347, Japan)을 사용하였다. 지름이 24mm 이고 두께가 4mm로 된 원판(disk) 형태로 가공하여 증착 실험 이전에 표면을 연마(polishing)하였다.

지르코늄 스폰지를 원료로 탄화지르코늄을 증착 실험을 할 때도 등방성 흑연을 사용하여 탄화규소를 증착 시킨 시편을 사용하였으며 또한 반응물 고갈 효과의 완화를 위해 약 10° tilt된 흑연재질의 susceptor를 사용하였다.

나. $ZrCl_4$ source로의 탄화지르코늄 증착

TRISO coating 전에 ZrC layer의 기본 특성을 분석하기 위하여 graphite 기판위에 ZrC를 증착하기 위한 실험을 하였으며 증착 온도, 충유량, 입력기체비의 증착조건은 전번 단계에서 실험하여 얻은 최적의 조건이라고 생각되어지는 조건을 바탕으로 실험 하였으며 자세한 증착 조건은 Table 1에 나타내었다. 알루미늄 튜브의 hot zone을 기준으로 일정 간격으로 분할하여 시편의 위치를 옮기면서 증착위치 변화 실험을 수행하였다.

Fig. 2는 Table 1의 증착조건으로 증착위치 변화에 따른 반응물 고갈효과의 차이를 나타낸 것이다. 알루미늄관을 inlet부분에서 outlet까지를 6등분으로 분할하여 동일한 공정 변수를 가지고 실험을 하였다. 원료 가스가 들어오는 inlet에서부터 거리가 가까운 시편들은 반응물 고갈효과를 보이지 않고 susceptor의 P1에서 P3로 갈수록 증착 무게가 증가 하는 것을 보였다. 하지만 Hot zone에 susceptor가 들어오는 부근 즉, inlet으로부터 거리가 12cm 떨어진 3번째 실험부터는 고갈 현상이 일어나기 시작하였다. susceptor P1에서 증착된 것은 inlet에서 18cm 거리의 hot zone의 바로 뒷부분에서 증착된 시편이 가장 시편 무게 증가가 심하였고 고갈현상 역시 P1에서 P3로 갈수록 편차가 가장 심하게 나타났다. 알루미늄 관내의 위치를 변화시키면서 실험한 결과 반응물 고갈효과나 증착 무게를 따져 보았을 때 hot zone이 가장 좋은 환경인 것 같다. 하지만 XRD분석 결과 모든 시편이 carbon graphite로 이루어져 있음이 확인 되었다.

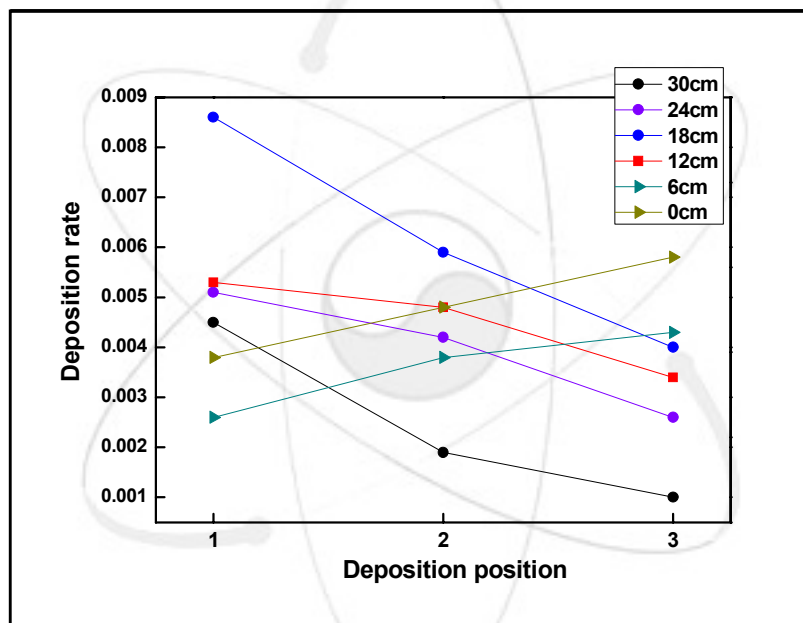
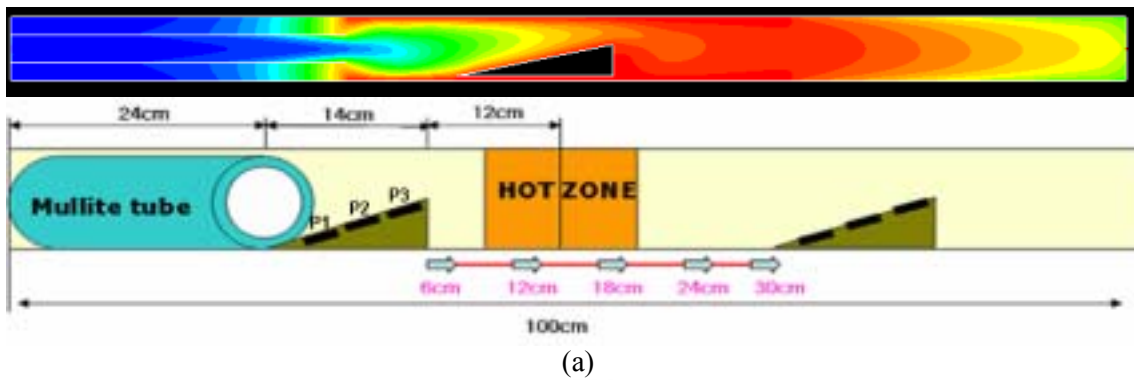


Fig. 2 (a) Schematic diagram of experiment in deposition position
 (b) The variation of deposition rate

다. 다른 source<(C₅H₅)₂ZrCl₂>의 적용에 따른 탄화지르코늄의 증착여부

Zr-source를 ZrCl₄에서 (C₅H₅)₂ZrCl₂로 바꾸어 실험을 하였다. 이는 ZrC layer의 증착에 관여하고 영향을 미치리라 예상되어지는 지르코늄함유 중간화학종과 탄소함유 중간화학종이 포함되어져있기에 Bis zirconium chloride (C₅H₅)₂ZrCl₂ (STREM Chemical Co., USA)를 다른 소스 적용을 위한 실험의 원료소스로 결정하였다. 원료소스의 승화점에 대한 접근 분석을 하기 위하여 아르곤분위기에서 1g의 (C₅H₅)₂ZrCl₂를 TG/DTA 분석을 수행하였고, Fig. 3에 나타내었다. TG 분석으로부터 250℃ 근처부터 무게감소가 시작되고, 320℃부근 이후에는 급격한 무게 감소커브를 나타냈다. 또 DTA분석으로부터 250℃부근에서는 흡수된 흡착수 증발에 기인된 흡열피크가 나타난 이후 320~350℃에서 최대의 발열피크를 나타내므로 이 지점에서 승화가 된다고 관찰되었다. 400℃까지 무게 감소와 발열피크를 나타내었다. 이러한 결과를 토대로 (C₅H₅)₂ZrCl₂ source의 로딩무게를 1g으로 하고 가열온도를 400℃로 Table 2(a)의 증착조건으로 실험을 수행하였다. 하지만 (C₅H₅)₂ZrCl₂의 강한 부식성으로 인하여 Fig. 4에서 보듯이 알루미늄관 속에 있는 graphite foil을 부식시키고 inlet부분부터 hot zone까지 전체적으로 강한부식성을 보였다(중간 부분의 foil이 타버림). 또한 susceptor를 손상시키고 시편을 부식시키고 에칭현상을 보였다. (C₅H₅)₂ZrCl₂의 경우는 ZrCl₄와는 달리 소스의 윗부분은 solid에서 liquid로 바뀐 후 승화된 흔적을 보였다. 강한 부식성과 시편에 에칭현상이 보여 Table 2(b)의 증착 조건과 같이 증착온도와 소스의 가열온도를 줄이고 소스 내에 포함되어있는 수소와 메탄의 유량을 낮추어 탄화지르코늄의 증착을 실험하여 보았다. 증착조건을 바꾸어 실험하였지만 앞의 실험 결과와 같이 강한 부식성으로 인한 현상이 나타났다. 이에 (C₅H₅)₂ZrCl₂의 강한 부식성으로 인하여 탄화지르코늄 증착 여부실험을 계속 수행할 수 없었다.

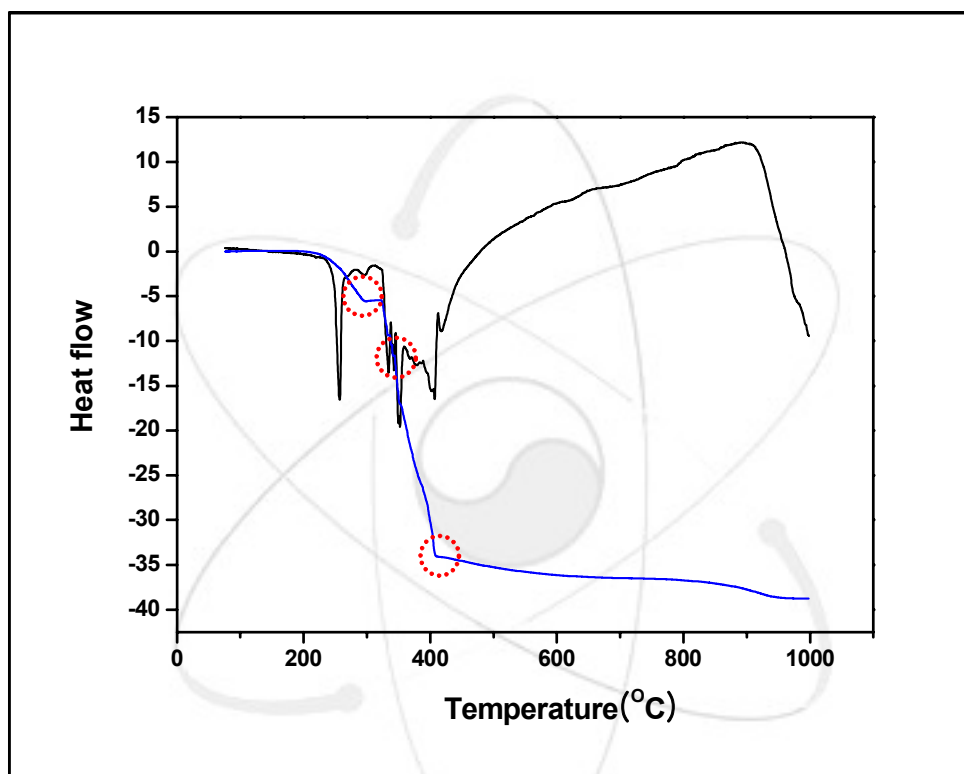


Fig. 3. TG/DTA curves for $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ (weight : 1g) heated at $10^\circ C/min$ in Ar gas

Table 2. The details of deposition condition for ZrC coating

시편	증착온도 (℃)	입력기체량 (sccm)			ZrCl ₄		증착압력 (atm)	증착시간 (min)
		Ar	CH ₄	H ₂	weight (g)	heating temp.(℃)		
1	1550	Ar	CH ₄	H ₂	weight (g)	heating temp.(℃)	0.9	60
		300	200	4500	1	400		

(a)

2	1250	Ar	CH ₄	H ₂	weight (g)	heating temp.(℃)	0.9	60
		300	20	2000	1	350		
3	1250	Ar	CH ₄	H ₂	weight (g)	heating temp.(℃)	0.9	60
		300	0	0	1	250		

(b)

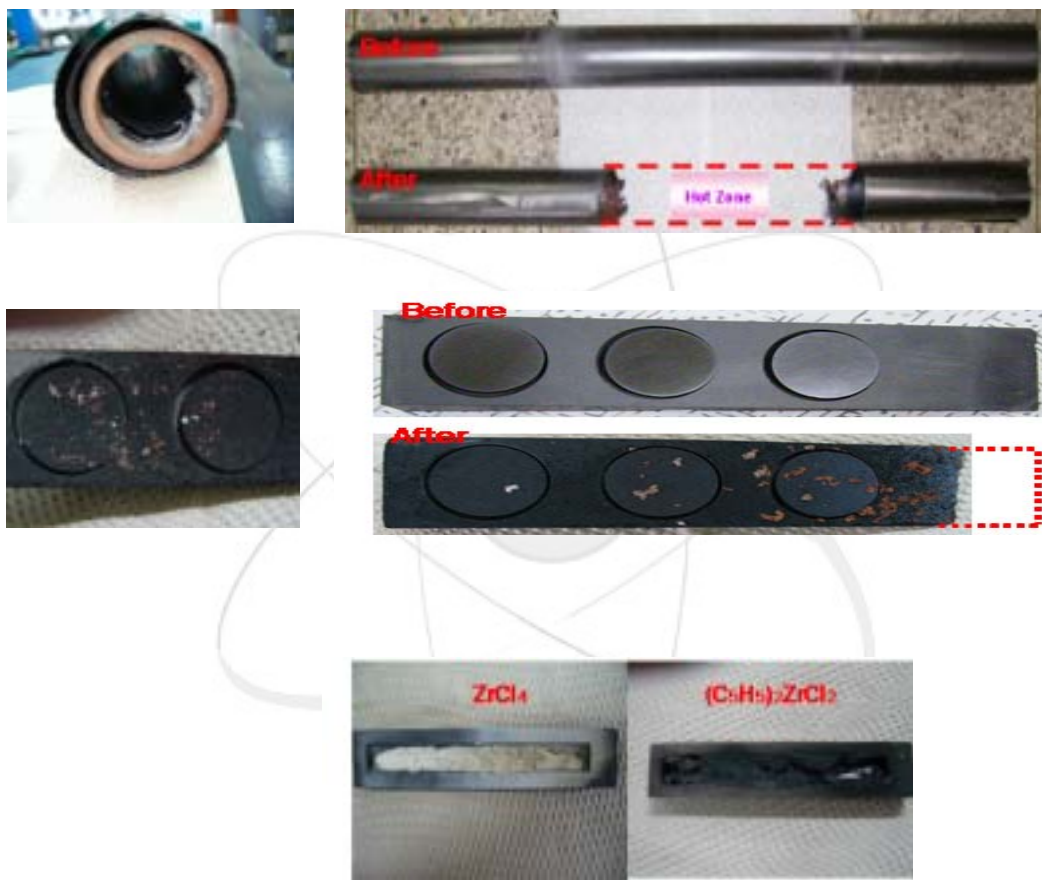
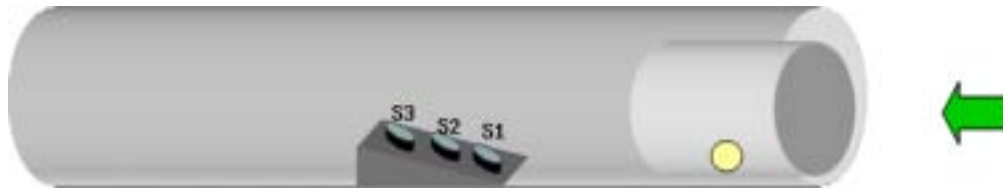


Fig. 4. Comparison of the results before and after the experiment with $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ source

라. Source의 구조적 접근에 따른 탄화지르코늄의 증착여부

계속된 carbon graphite 증착이 되어 기존의 $ZrCl_4$ powder technology가 아닌 zirconium sponge을 사용하는 Zr reaction technology를 채택하여 실험하기로 함에 따라 source system을 다시 설치하여 소스의 구조적 접근을 통하여 탄화지르코늄의 증착여부실험을 수행하였다. 기존의 $ZrCl_4$ powder를 승화 시켜서 주입하는 system에 zirconium sponge를 사용하였을 때는 소스의 가열 및 공급이 원활하게 되지 않는 문제점이 있었다. 그리하여 Fig. 5에 나타낸 것처럼 zirconium sponge 소스의 공급을 원활하게 하기위하여 알루미늄 관안에 플라이트관을 주입시켜 소스의 가열 및 공급을 원활하게 하였다. 또한 증착 온도에 따른 mullite tube내에서 Zirconium sponge의 위치변화를 확인하였다.





(a)

Real temp (°C)	Control temp(°C)	600 °C point in mullite tube (cm)	600 °C position
1100	1170	23	
1200	1270	20.5	
1250	1320	19	
1300	1370	18.5	
1350	1420	17	
1400	1468	15.8	
1450	1521	14.6	
1500	1573	13.5	

(b)

Fig. 5. (a) Schematic diagram of Zr-sponge system (Mullite tube insertion into the Alumina tube)

(b) Location of Zr-sponge depending on temperature

마. 다른 기판(SiC/graphite)에서의 탄화지르코늄 증착여부

Graphite 기판에서 탄화지르코늄의 증착이 되지 않아 다른 방식으로 접근을 시도하였다. 첫째, graphite 기판이 아닌 탄화규소층이 증착되어진 SiC/graphite위에 증착 실험 수행 실험수행, 둘째, 다른 Zr source인 Zirconium sponge를 사용하는 실험수행을 하여 탄화지르코늄을 증착을 하는 것이다. 두 경우 모두 SiC/graphite과 graphite기판을 사용하여 실험하였다. 모든 증착 조건에 대하여 graphite 기판에서는 역시 carbon graphite 만이 증착이 되었으나 SiC/graphite기판에서는 탄화지르코늄이 증착되었다. 최적의 ZrC layer 증착조건 확립을 위한 조건으로 1)기저층인 SiC surface morphology의 영향 2) 기체 입력비 3) 증착온도 4) 증착 압력을 생각하였다.

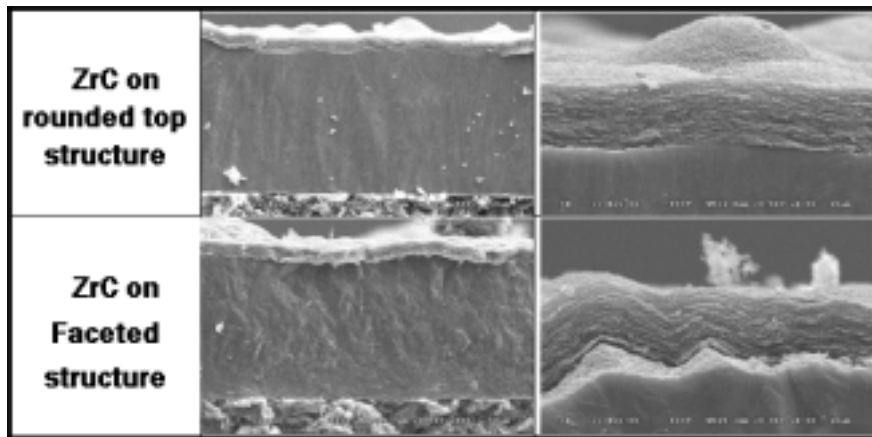
SiC의 표면 형상은 증착된 온도에 따라 변하는데 이에 Rounded top structure 와faceted columnar structure의 두 가지 시편을 가지고 실험하였으며 기체입력비와 증착온도는 SOLGASMIX-PV를 이용하여 입력기체비가 3이상이고 증착온도 범위가 1200℃ 이상부터 온도가 올라 갈수록 ZrC증착 수율이 증가함을 보였다. 또한 증착압력은 최고 압력 684torr와 최저압력 50torr인 조건으로 실험하였다. 이를 바탕으로 Table 3의 증착조건으로 수행하였고, 각 시편 파 단면을 Fig. 6(a)에 나타내었다. Rounded top structure의 탄화 규소시편 위에 증착된 시편은 10 μm의 막 증착이 된 것이 확인 되었으며 faceted columnar structure의 표면형상에서는 9.2μm의 막 증착이 된 것을 확인하였다. Fig. 7은 기저층인 SiC층을 따라서 ZrC층의 표면형상 및 입도가 달라짐을 나타내는 것으로, 증착된 ZrC층은 전체적으로 spherical granular structure의 표면형상을 보이며 faceted columnar structure에서 증착되어진 ZrC 보다 rounded top structure의 탄화규소에서 증착된 ZrC의 입도가 더 큰 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 6(b)는 최고 증착압력인 684torr와 최저 증착압력인 50torr로 증착 하였을 때 차이를 나타내는 것으로 써 낮은 압력에서 증착된 ZrC와는 달리 증착압력이 684torr 에서는 판상형으로 증착되어졌다.

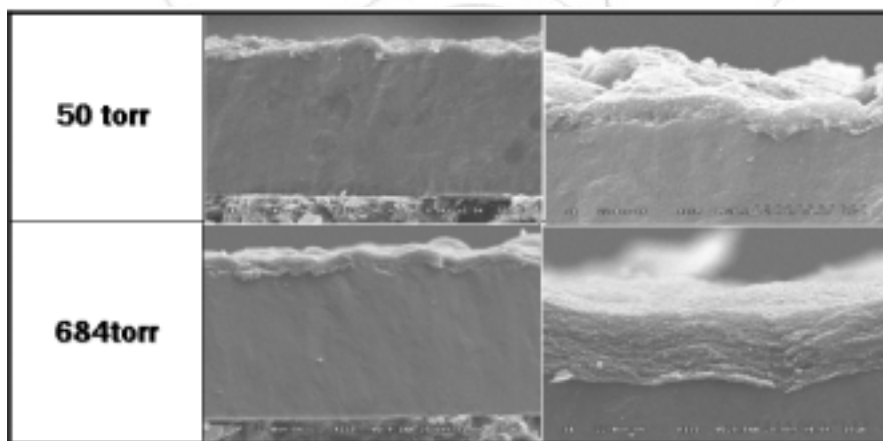
Fig. 8(a)는 증착온도 1500℃, 증착압력 684 torr에서 기저층인 SiC 표면형상에 따른 XRD 분석 결과와 T.C.(texture coefficient) 계산 결과이다. 증착층에 존재하는 결정면들의 peak을 볼 때 ZrC가 증착된 것을 알 수 있다. 표면 형상이 다른 SiC기판을 사용하여 증착한 ZrC layer 경우 (111)면과 (200)면 및 (220)면들이 모두 관찰되고 있다. (111)면과 (200)면의 우선 배향성 관계를 알아보기 위하여 T.C.값을 구하여 Fig. 8(b)에 나타내었다. 탄화규소의 경우는 rounded top의 표면 미세구조를 가진 경우 (111)면의 우선배향성을 띄고 facted 표면미세구조는 (220)면이 우선배향 되는 경우가 많았지만 위의 증착조건으로 탄화지르코늄은 탄화규소층의 표면형상에

Table 3. Deposition conditions of ZrC coating layer

Temperature (°C)	1200~1500	
Gas flow rate (sccm)	H₂	1800
	CH₄	100
	Ar	500
Deposition time (hr)	1	
Deposition pressure (torr)	684 and 50	
Source heating Tem. (°C)	600	



(a)



(b)

Fig. 6. SEM images of fractured cross section on ZrC layer which deposited deposition condition of table 3.

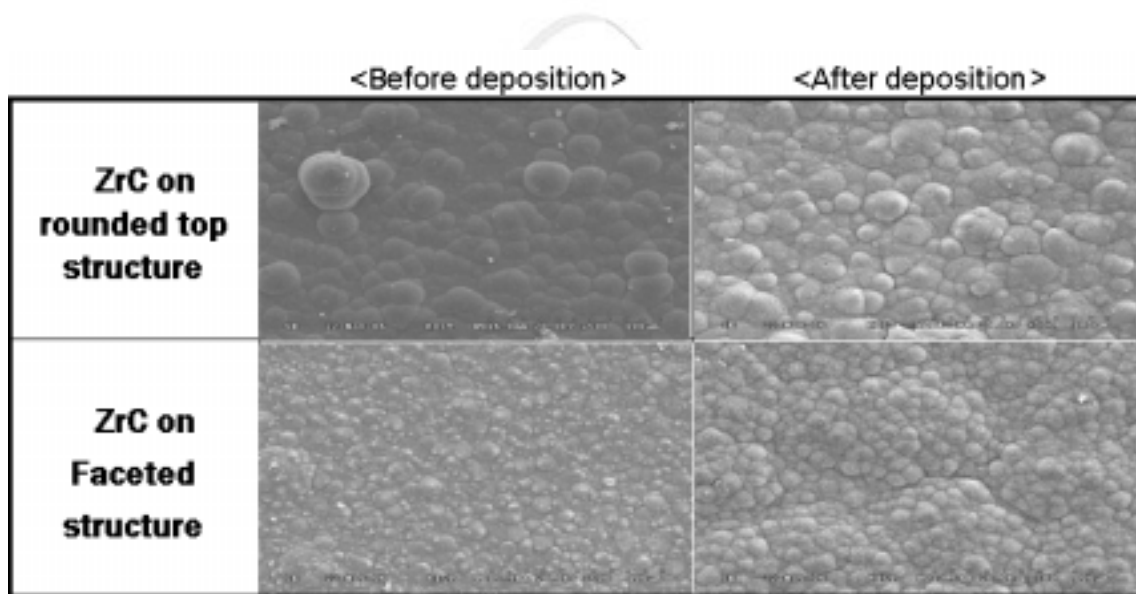
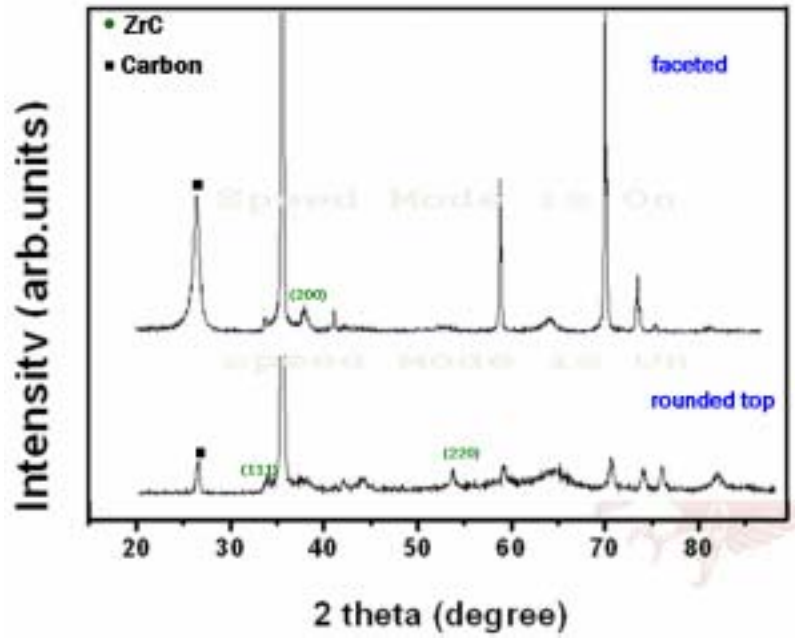


Fig. 7. SEM images of surface morphology as a as-dep

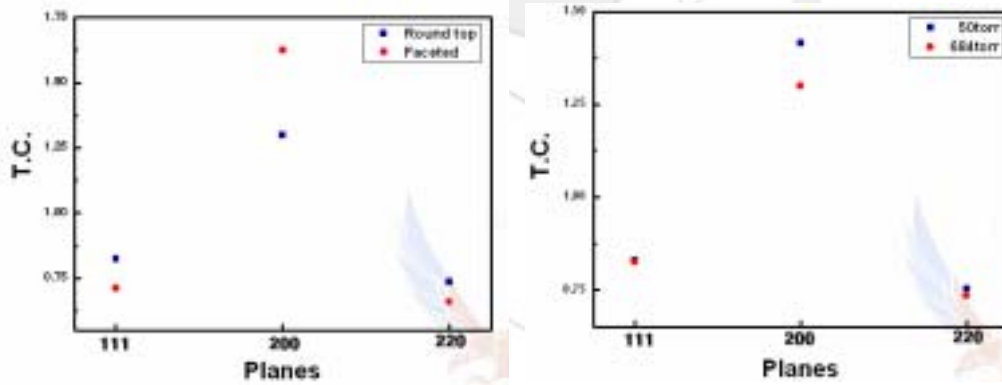
관계 없이 (200)면이 우선 배향 하였다. Rounded top의 탄화규소층에 증착 압력을 달리 하여 탄화지르코늄을 증착 하였을 때의 T.C값을 계산한 결과 이 경우 과단면을 관찰 하였을 때는 증착된 형상이 달랐지만 우선배향성의 경우는 증착 압력을 달리 하였어도 (200)면이 우선배향 하였다.

Fig. 9는 증착된 탄화지르코늄의 EDS 분석을 통해 조성 분석을 한 결과를 elementary atomic percent와 weight percent를 나타낸 것이다. Rounded top의 표면 형상을 가진 탄화규소위에 증착된 탄화지르코늄이 faceted structure위에서 증착된 경우보다 zirconium의 함량이 높게 나타났다. 또한 rounded top 구조 탄화규소위에 증착 압력을 50torr로 낮추어 탄화지르코늄을 증착한 시편은 684torr에서 증착된 탄화지르코늄보다 zirconium의 함량이 높게 나타났다.

이렇게 증착된 탄화지르코늄과 기저층인 탄화규소의 계면끼리의 접착력 테스트를 하였다. Fig. 10에서 탄화규소와 탄화지르코늄은 8N의 임계하중을 가진다. 또한 탄화규소의 microstructure과 증착압력을 달리한 시편에서도 평균 7~8N의 임계하중을 보인다.



(a)

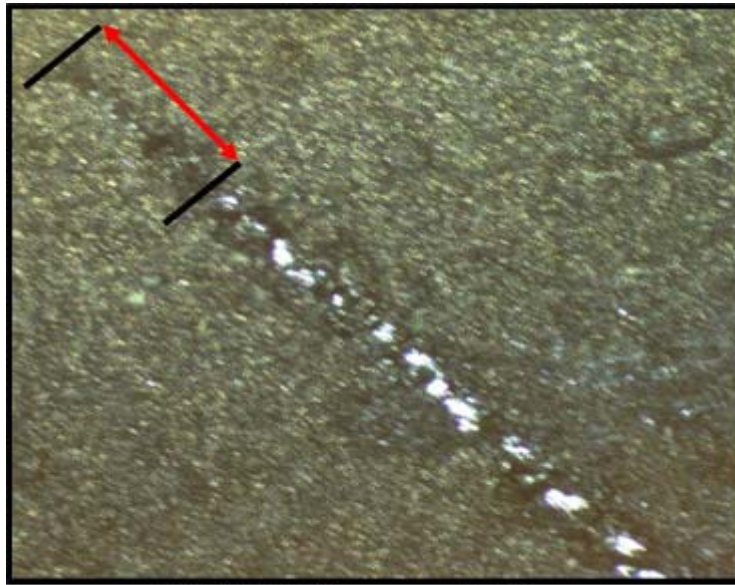


(b)

Fig. 8. (a) The comparison of XRD patterns of ZrC film (b) T.C. of ZrC films with deposition condition of table 3.

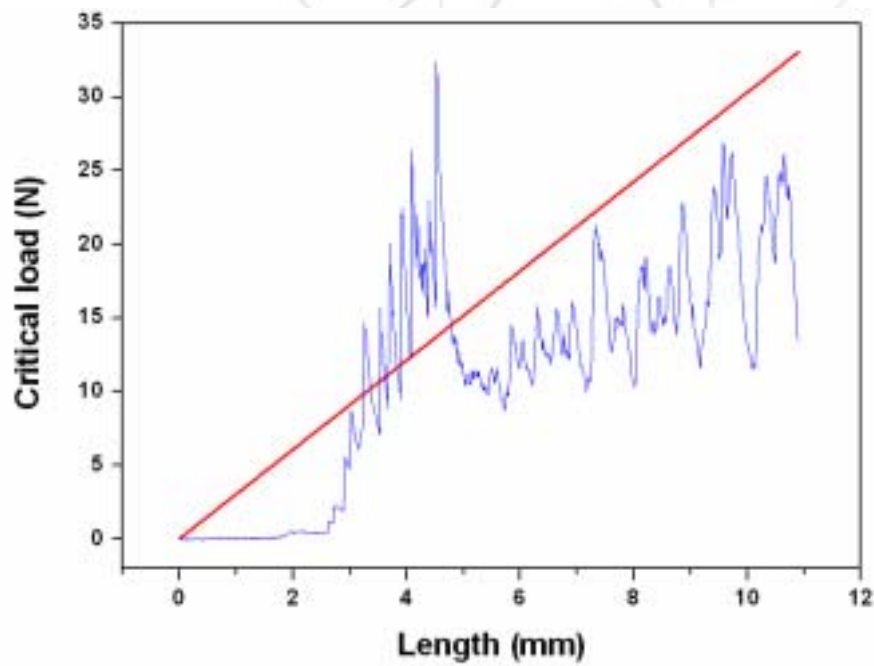
Depositoin condition		WT%		AT%	
		Zr	C	Zr	C
1500 °C, 684torr	rounded top	39.24	60.77	7.84	92.16
	faceted	31.09	68.91	5.61	94.39
1500 °C, 50torr	rounded top	41.25	58.74	8.46	91.54

Fig. 9. EDS results of ZrC films.



<1500°C, 684torr, rounded top>

(a)



(b)

Fig. 10. (a) Scratch test images of ZrC film (b) shows the critical load of ZrC film

2. ZrC 코팅층의 특성 평가 연구

가. ZrC 특성 문헌 조사

탄화지르코늄 (Zirconium carbide, ZrC) 는 탄화된 전이금속계열 화합물로서 매우 높은 기계적 특성과 전기전도도와 열전도도가 우수하며 매우 높은 경도로 인해 과학적으로나 기술적으로 매우 흥미로운 특성을 나타내고 있다. ZrC 결정은 Fm3m 으로 나타나는 NaCl 구조를 가지고 있으며 일반적으로 carbon 공공을 가지고 있기 때문에 비화학량론적 구조를 나타낸다. 그 중에서도 ZrC 필름은 매우 독특한 물리적 화학적 성질을 가지고 있으므로 많은 부분 응용될 수 있다. 극히 높은 경도와 높은 용점, 좋은 금속 전도도 그리고 화학적 안정성은 재료의 실제 표면의 코팅에 매우 유용하게 사용되어진다. 최근 연구 결과에 의하면 ZrC 는 전계 방출 양극에서 증착될 때 전계방출안정성과 빔제한을 받아 그 특성이 향상될 수 있다고 제안되어진다. 지금까지 ZrC 필름은 vacuum evaporation, reactive magnetic sputtering deposition, chemical vapor deposition, vacuum plasma spray process 등으로 증착되어져 왔다. [1~5]

Ion beam-assited deposition (IBAD) 방법으로 증착된 ZrC 필름의 구조적 특성과 경도를 분석한 Xiao-Ming He 등[6]에 의하면 Si(111) 기판위에 IBAD 방법으로 증착된 ZrC 필름의 경우 Zr/C 의 원자 비율이 약 0.82로 나타났으며, (111) 우선 증착방향으로 증착되어진것을 확인하였다. ZrC 필름을 Knoop 마이크로경도 값을 조사한 결과 2900 kgfmm⁻² 의 최대값을 얻을 수 있었다. bombarding 에너지에 따라 경도 값이 크게 변하는 것을 알 수 있었으며 너무 높은 에너지는 ZrC 필름의 증착방향과 구조를 잃게 하여 경도 값이 낮게 나타남을 확인하였다. 따라서 IBAD 방법으로 증착한 ZrC 필름에서 치밀한 결정구조를 갖는 경우 필름의 경도는 2600 ~ 2900 kgfmm⁻² 까지 나타나게 된다. Zr/C 의 원자 비율에 따라서는 0.78 ~ 0.97 까지 변하는 경우 매우 높은 경도인 2800 ~ 3150 kgfmm⁻² 의 경도를 나타내었다. 따라서 ZrC 필름의 증착에서 좋은 기계적 특성을 얻기 위하여 적절한 bombarding 에너지와 Zr/C 의 원자 비율의 조절이 필요함을 확인하였다. Zr/C 비율에 따라 마이크로경도 값을 조사한 V. Ya. Naumenko 는 ZrC_{0.97} 에서 29.5 GPa, ZrC_{0.90}에서 27.2 GPa, ZrC_{0.80}에서 24.3 GPa 를 나타내어 Zr/C 원자비율이 떨어질 수록 경도 값이 감소하는 결과를 나타내었다.

Dayong Cheng 등은 First-principles 을 이용하여 ZrC 의 탄성률을 계산하였다.[7] 실험에 사용한 격자 상수는 4.689 Å 이었으며, 격자상수의 오차범위는 2% 안쪽이었고, 실험 방법으로

는 full-potential linearized augmented plane-wave(FLAPW) 방법을 사용하였다.[8] ZrC 입자는 무정형 상에 3~4 mm 의 입자가 분포되어 있으며, 각 입자는 단결정이라고 가정하였다. 위와 같은 가정에서 구한 ZrC의 탄성률은 최대값이 506 GPa, 최소값이 473 GPa 를 얻을 수 있었다. 또한 Zr/C의 원자분율에 따라 $ZrC_{0.95}$ 에서 400 GPa, $ZrC_{0.91}$ 에서 389 GPa 값을 나타내어 경도값과 같이 Zr/C 원자분율이 떨어질 수록 탄성률이 감소하는 결과를 나타내었다.

Crushing test를 통하여 ZrC 코팅의 강도 값을 알아내는 실험이 행하여졌다. T. Ogawa 등은 ZrC-triso coated fuel particle 의 crushing test를 통하여 강도 값을 측정하였다.[9] 이 방법은 두 개의 평행한 표면 사이에서 압축력을 가할 시 입자에서 파괴가 일어나는 로드 값을 측정하게 된다. triso 입자는 stainless-steel 판으로 압축하였다. 그 결과 각기 다른 세가지의 triso 입자에서 111 MPa, 125 MPa, 143 MPa 의 값을 얻을 수 있었다. 측정 시에 첫 번째 로드 드랍의 값으로 나타내었으며, 이것은 이러한 로드에서 Herzian cone crack 이 발생하는 것으로 보여지기 때문이다. 그러나 이 실험에서는 ZrC 코팅의 crushing test 의 경우에 로드 드랍이 명확하게 관찰되지 않았으며, triso 입자에서 SiC의 코팅과 ZrC 코팅의 crushing test 값이 큰 차이를 보이지 않고, 이러한 코팅 물질 보다는 triso 입자의 크기에 의해서 좌우되는 값을 보였다.

위의 ZrC 필름의 특성 조사 결과 ZrC 필름의 탄성률 값과 경도 값은 여러 연구결과를 보여주고 있지만, ZrC 필름의 강도 값은 그 측정의 어려움으로 인해 거의 연구 되어지고 있지 않으며, 그 결과도 분명하지 못하게 나타내어지고 있다. 따라서 본 연구에서는 화학증착공정으로 제작된 ZrC 필름의 특성을 나노인덴터를 이용하여 정확하게 측정하고, triso 입자를 응용하여 그 강도 값을 측정하고자 한다.

나. ZrC 코팅층의 특성 평가

ZrC 코팅층의 기계적 특성을 확인하기 위하여 본 연구에서 제작한 Graphite/SiC/ZrC 시편을 이용하였다. 흑연 위에 탄화규소층을 증착하여 흑연/탄화규소 기판을 제작하고 다시 ZrC 코팅을 탄화규소 층 위에 증착하였다. 실험에서 사용된 흑연은 20mm X 20 mm X 5 mm 이며, emery paper 로 그라인딩 한 후 60 °C 로 가열된 오븐에서 수분을 제거하였다. 이 후 폴리싱하여 화학증착에 사용하였다.

기계적 특성을 측정하기 위해 Nano Indenter (Nantester, MicroMaterials, Wrexham, UK)를 사용하였다. 경도와 탄성률을 측정하기 위해 인덴터는 Berkovich 인덴터를 사용하였으며, 인덴테이션 로드는 10 ~ 100 mN 으로 하였다. 이 때의 침투 깊이는 최대 600 nm 로 나타났으며,

ZrC 코팅 층의 높이가 약 10 mm 이므로 침투 깊이가 높이의 1/10 보다 작아 기관의 영향은 거의 없다고 가정하였다. 나노인덴테이션 실험을 위하여 코팅층의 표면을 6 mm 다이아몬드 페이스트를 이용하여 폴리싱하였다.

ZrC 코팅층을 증착하기 위하여 증착 온도는 1300 °C ,총 유량은 2400 sccm, 증착 압력은 684 torr 로 하였다. 이와 같은 방법으로 증착된 시편의 단면 사진과 표면의 SEM 사진을 Fig. 11에 나타내었다. 시편의 단면 사진에서 흑연층과 탄화규소층 그리고 ZrC 층의 세 층으로 이루어진 것을 확인 할 수 있다. 표면의 SEM 사진에서 ZrC 층은 약 5 ~ 20 mm 크기의 작은 입자들로 구성되어 있는 것을 확인 할 수 있었으며, 표면 형상은 탄화규소층의 rounded top 구조와 비슷한 구조를 이루는 것으로 나타났다. 위 시편의 나노인덴테이션 실험 결과 경도는 43.39 GPa, 탄성률은 283.87 GPa 의 값을 나타내었다. 이 결과는 앞 절의 문헌 조사 결과보다 경도는 10 GPa 이상 높게 나타났으며, 탄성률은 100 ~ 200 GPa 정도 낮게 나타난 결과이다. ZrC 층의 경도 값은 문헌 조사 값에서 약 30 GPa 근처로 나타났으나 조사한 값은 ion beam assisted 방법으로 증착된 시편으로 본 실험의 화학증착법과 증착방법이 다르기 때문이라고 생각되어진다. 탄성률 값을 first-principle 을 사용하여 계산한 값인 489.5 GPa 값과 비교해보면 200 GPa 이상 낮은 값을 나타내고 있으며, 실험적으로 구한 값인 400 GPa, 389 GPa 보다도 낮은 값을 나타내고 있다. 위의 실험 결과를 토대로 본 연구에서 증착한 ZrC 코팅 층은 높은 경도 값을 가지고 있지만 탄성률 값은 개선이 필요하다고 생각되어진다. 나노인덴테이션 실험 결과 경도와 탄성률을 얻을 수 있었으며, 강도를 측정하기 위해서 측정된 탄성률 값을 이용할 수 있다.

본 실험에서는 탄화규소 층 위에 ZrC 코팅층을 증착하였으므로, 탄화규소 층의 표면 형상에 따라 ZrC 층의 기계적 특성의 변화를 알아보하고자 하였다. 탄화규소 층의 표면 형상은 rounded top 구조와 facted 구조를 사용하였으며, 증착온도는 1500 °C 증착 압력은 684 torr 로 증착하였다. 각각 rounded top 구조와 facted 구조의 탄화규소 층 위에 증착된 ZrC 코팅층의 단면과 표면의 SEM 사진을 Fig. 12에 나타내었다. 각각 ZrC 코팅층은 10 mm 높이로 증착되었으며 rounded top 구조를 가진 탄화규소 코팅 층에 증착된 ZrC 는 같은 rounded top 구조를 나타내었으며 faceted 구조를 가진 탄화규소 코팅 층에 증착된 ZrC 는 탄화규소 층의 구조와 관계 없이 rounded top 구조를 나타내었다. 그러나 faceted 탄화규소층에 증착된 ZrC 층은 표면 형상이 부드럽지 않고 약간 거칠며 코팅 층이 치밀하지 않게 증착되었다. 위의 두 시편을 각각 나노인덴테이션 실험을 통해 기계적 특성을 평가하였다. rounded top 탄화규소층의 ZrC 코팅층의

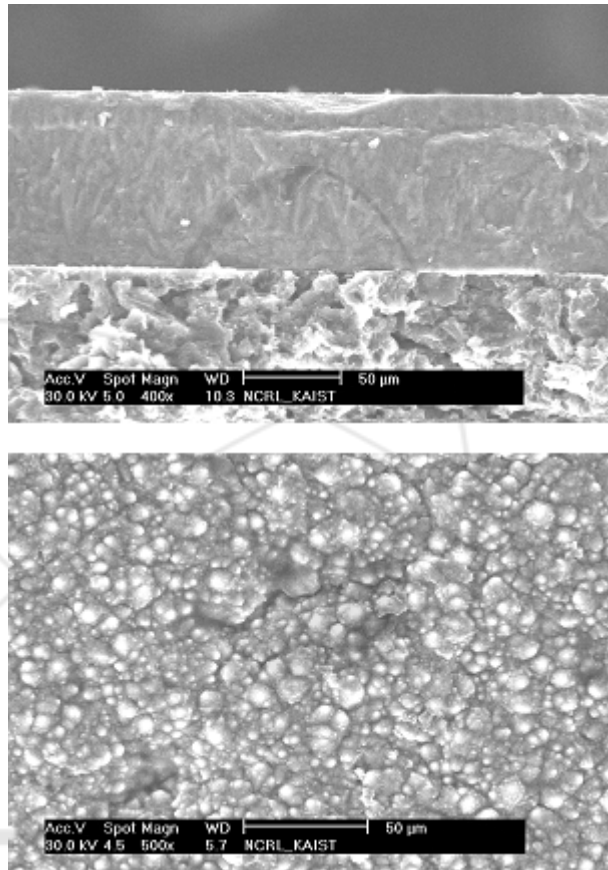
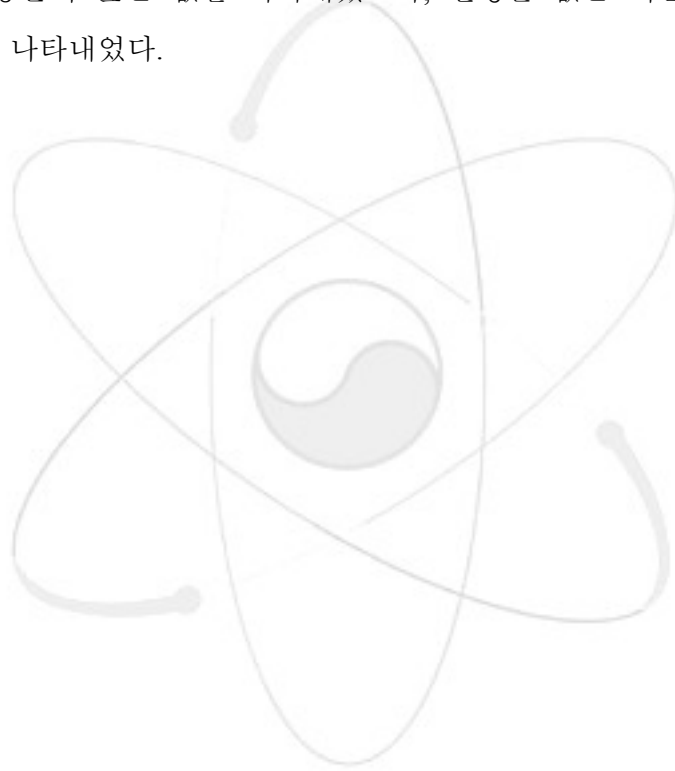
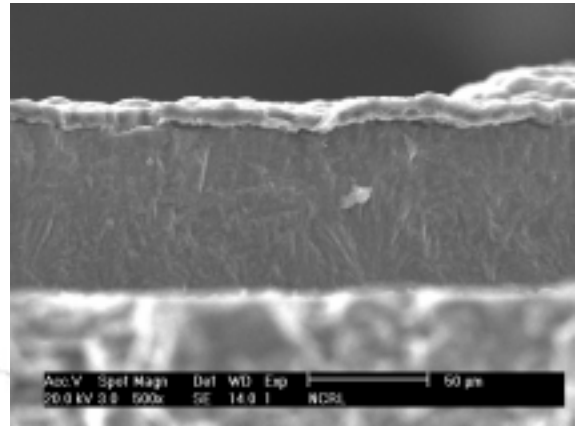
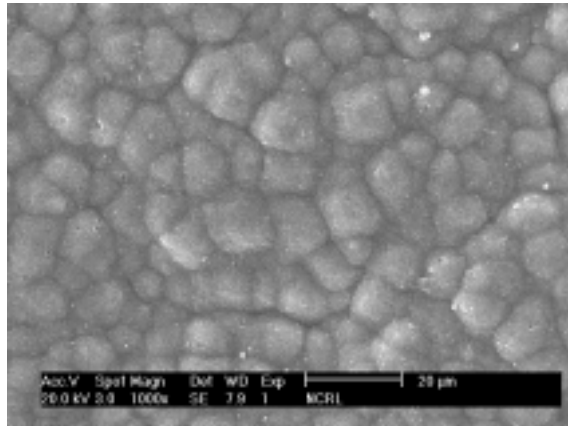


Fig.11. SEM micrographs of the fracture and surface of the ZrC films deposited on SiC/graphite.

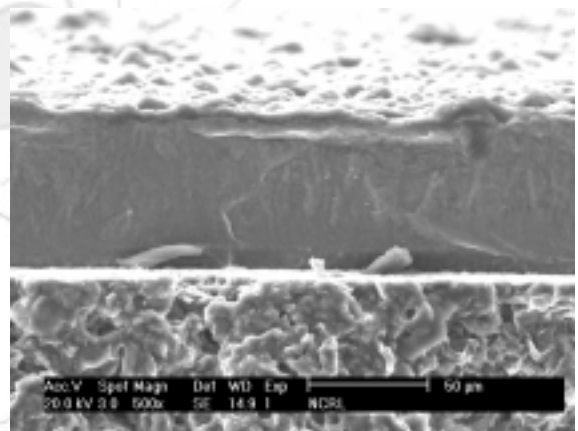
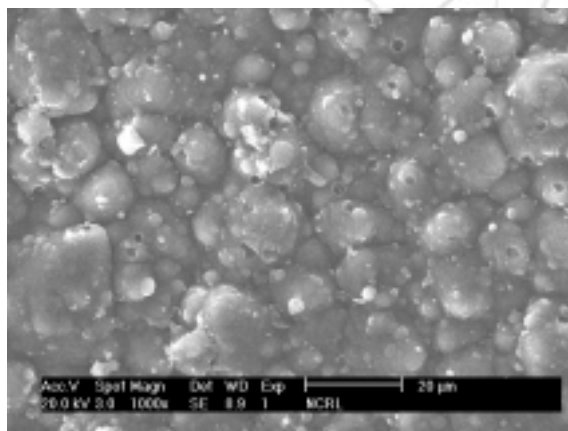
경도는 33.99 GPa, 탄성률은 225.67 GPa 로 측정되었으며, faceted 탄화규소층의 ZrC 코팅층의 경도는 39.8 GPa, 탄성률은 247.95 GPa 로 측정되었다. 기계적 특성 측정 결과 faceted 탄화규소 층의 경도와 탄성률이 더 높은 것으로 나타났으며 따라서 faceted 탄화규소 층에 ZrC 코팅층을 증착하는 것이 강도도 더 높은 값을 나타낼 것이라고 추정할 수 있다. 그러나 문헌조사에 값과 비교해 볼 때, 경도 값은 충분히 높은 값을 가지는 것으로 나타나지만 탄성률은 여전히 낮은 값을 가지는 것을 알 수 있었다.

본 실험에서 측정한 흑연/탄화규소/ZrC 코팅층 시편에서 ZrC 코팅의 기계적 특성을 측정한 결과와 문헌조사를 통해 얻은 ZrC 층의 기계적 특성 값 Fig. 13에 비교하여 나타내었다. 모든 ZrC 코팅에서 경도는 충분히 높은 값을 나타내었으나, 탄성률 값은 이론적 값과 실험으로 계산한 값보다 낮은 값을 나타내었다.





(a)



(b)

Fig 12. SEM micrographs of the fracture and surface of the ZrC films deposited on the SiC/graphite substrate which have difference surface morphology of (a) rounded top (b) faceted.

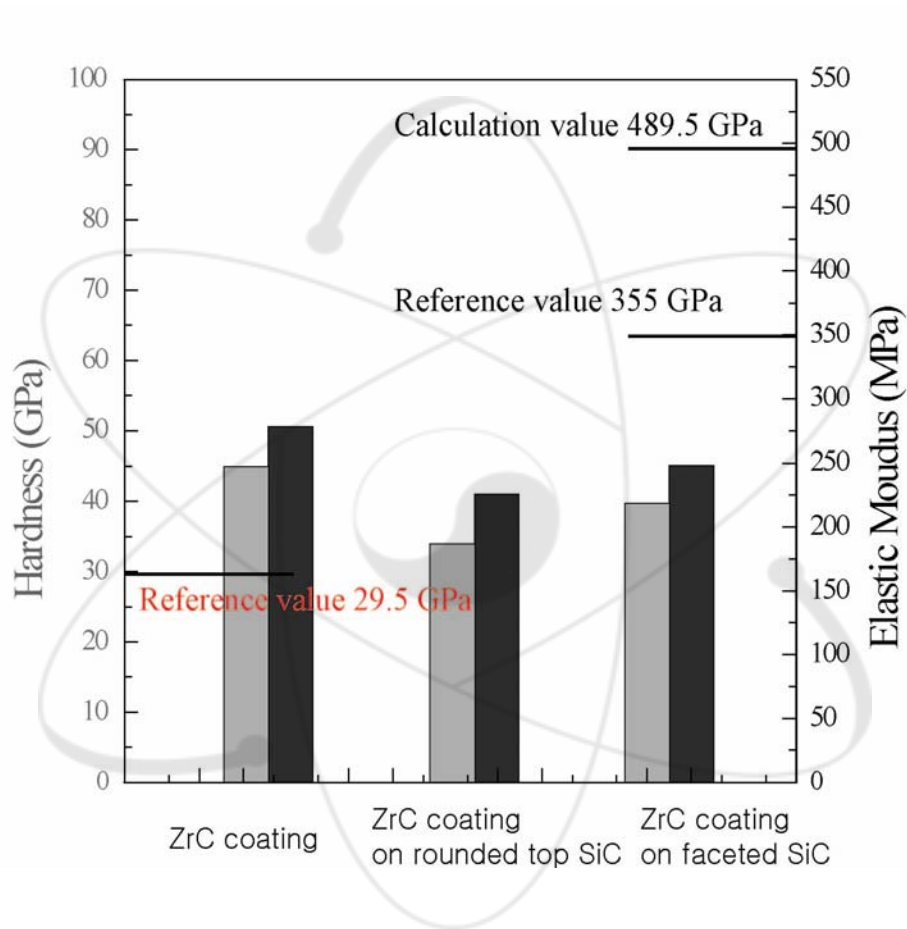


Fig. 13. Hardness and Elastic modulus of ZrC coating on various substrate.

3. TRISO 입자의 SiC 코팅층 특성 평가 연구

가. TRISO 입자의 SiC 반구셸 제작 및 평가 방법

TRISO 입자는 약 1 mm 직경을 갖는 구형 입자로 가운데 직경 600 mm 의 UO_2 로 이루어진 kernel 이 있으며 그 주위를 buffer PyC, inner PyC, 탄화규소 코팅층 그리고 outer PyC 층을 둘러싼 구조를 가지고 있다. TRISO 입자에서 기계적 강도를 유지하고 있는 SiC 코팅층은 30 ~ 40 mm 의 두께를 가지고 있다. 본 연구에서는 TRISO 입자의 SiC 코팅층의 강도를 측정하기 위하여 SiC 코팅의 반구를 제작 하였다. 원자력 연구소에서 ZrO_2 의 커널에 TRISO 입자 코팅을 증착하는 방법을 이용하여 제작한 TRISO 입자를 사용하였다.

TRISO 입자를 이용하여 SiC 반구 셸을 제작하는 과정을 Fig. 14에 나타내었다. TRISO 입자를 마운팅 한 후에 폴리싱을 통해 입자의 일정부분을 제거하여 반구 모양을 나타내도록 하였다. 그 후에 마운팅 레진을 제거 하여 TRISO 입자 반구들을 얻을 수 있었으며, 이 모양을 Fig. 15 (a) 에 나타내었다. 이렇게 얻어진 TRISO 입자 반구의 PyC 층을 제거하기 위하여 PyC 층이 산화되는 조건인 공기 분위기 800 °C에서 1 ~ 2 시간 가열하였다. 열처리 과정을 거친 후에 kernel 로 사용된 ZrO_2 가 SiC 반구 셸과 분리되어 떨어져 나오는 것을 확인 할 수 있었으며, 이렇게 제작된 SiC 반구 셸의 그림을 Fig. 15 (b) 에 나타내었다. 제작한 SiC 반구 셸의 윗부분의 SEM 사진을 Fig. 15 (c) 에 나타내었으며, SiC 코팅의 표면 형상이 rounded top 구조를 가지고 있는 것을 확인 할 수 있었다. 제작된 SiC 반구 셸의 두께는 25 ~ 40 mm 두께를 나타내었으며, 반구 셸의 직경은 650 ~ 750 mm 를 나타내었다. 사용한 TRISO 입자가 완전한 구형을 나타내지 못하고 일그러진 모형을 가지고 있었기 때문에 제작한 SiC 반구 셸의 모양도 완전한 반구의 모양을 나타내지 못한 것을 확인 할 수 있었다.

SiC 반구 셸의 기계적 특성을 평가하기 위하여 세가지 방법을 제안하였다. 첫 번째는 내부압력 인가법 (Internal pressure method)으로 SiC shell 안쪽으로 압력을 가하여 SiC 반구에 파괴가 일어나는 압력으로 강도를 측정하는 방법이고, 두 번째는 direct strength measurement 방법으로 반구의 윗 표면을 직접 인덴터로 하중을 가하여 반구의 밑 표면에 균열이 생성되어 파괴가 일어나는 하중을 측정하여 강도를 계산하는 방법이다. 세 번째는 본 연구의 1단계에서 연구한 곡면 다층구조의 인덴테이션 기법을 확장하는 것으로 SiC 반구 셸을 포함한 삼중층을 제작하여 삼중층 식을 적용하여 강도를 계산하는 방법이다. 본 연구에서는 위의 세가지 제안한 방법 중에서 첫 번째의 내부압력 인가법과 두 번째의 direct strength measurement 방법을

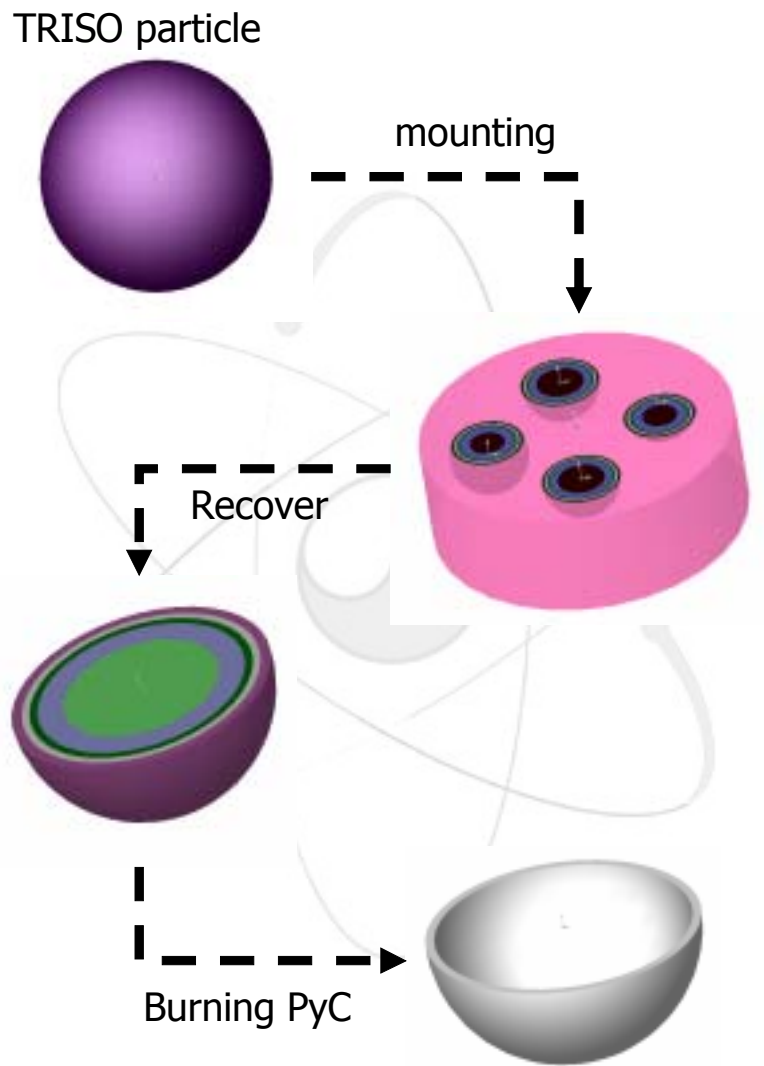


Fig. 14. Schematic of processing SiC hemisphere shell fabrication.

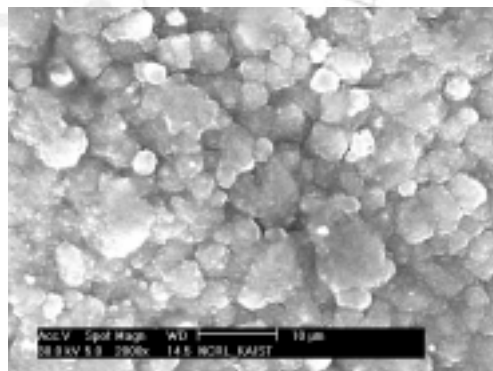
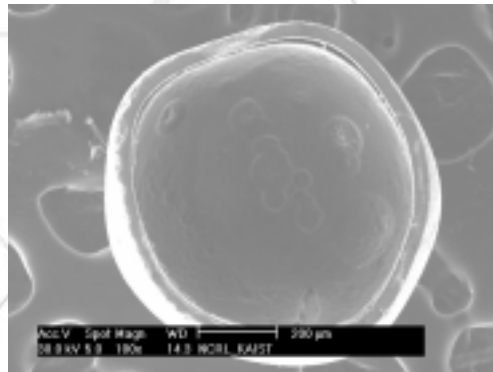
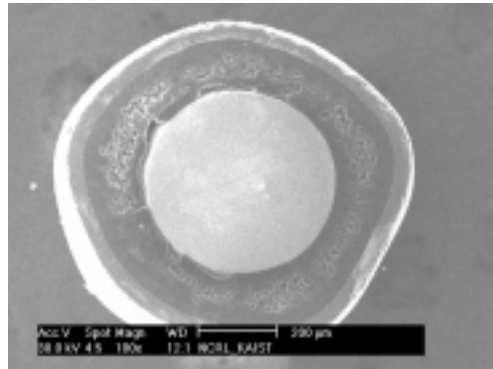


Fig. 15. SEM micrograph of (a) TRISO particle hemisphere (b) SiC hemisphere shell (c) upper surface of SiC hemisphere shell.

사용하여 강도를 계산하고자 하였다.

나. 내부압력 인가법에 의한 특성 평가

SiC 코팅의 강도를 측정하기 위하여 내부압력 인가법으로 실험하였다. 제작된 SiC 반구 셸을 이용하였으며 내부압력 인가법의 개략적인 그림과 실제 실험 방법을 Fig. 16에 나타내었다. 내부압력 인가법 실험 장치는 황동으로 만들어졌으며 중앙에 SiC 반구 셸 크기의 구멍이 뚫려져 있어 그 사이의 압력을 가할 수 있는 매개체를 넣을 수 있는 고정물과 압력을 가하기 위한 피스톤으로 구성되어 있다. 본 연구에서는 압력 매개체로 에폭시 수지를 사용하였다. SiC 반구 셸은 Thermal 글루를 이용하여 내부압력 인가장치에 접착하였으며, SiC 반구 셸을 접착시킨 내부압력 인가 장치에 압력을 가하기 위하여 mechanical loading machine (Model 4400R, Instron, Canton, MA, USA)을 사용하였다. 피스톤에 압력을 가하여 압력 매개체인 에폭시를 통해 SiC 반구 셸에 압력이 전달되도록 하였으며 SiC 반구 셸이 파괴가 일어나는 하중을 측정하고자 하였다.

내부압력 인가법의 실험 결과를 fig. 17에 나타내었다. 인텐테이션 속도는 12 mm/min으로 하였으며 이 속도는 압력 매개체의 점성에 따라 조절된 값이다. 그림에서 보면 2.8 kN에서 가한 하중이 급격하게 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 급격한 하중 감소가 실험에서 SiC 반구 셸의 파괴가 일어남에 따라 발생한 것이 아니라 SiC 반구 셸을 장치에 접착하기 위해 쓰인 Thermal 글루와 내부 압력 인가 장치와의 계면에서 파괴가 일어나는 것이 관찰되었다. 하중감소가 일어난 2.8 kN을 글루의 항복 강도로 가정하고 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\sigma_F = \frac{P \cdot r}{2t} = \frac{2.8 \times 10^3 \text{ N} / (\pi \cdot 8 \text{ mm}^2) \cdot 350 \mu\text{m}}{2 \cdot 30 \mu\text{m}} \approx 80 \text{ MPa} \quad (1)$$

글루의 항복강도는 약 80 MPa로 계산되었으며 이 값은 SiC 코팅의 강도인 500 ~ 1000 MPa보다 매우 낮은 값이며, T. S. Byun 등이 실험으로 얻어낸 값인 257.2 MPa보다도 낮은 값으로 본 연구에서 가한 하중에서는 SiC 반구 셸의 파괴가 일어나지 않는 것으로 생각할 수 있다. [10]

본 연구에서는 다음 단계에 대한 연구 내용으로 thermal 글루와 내부압력 인가장치 계면에서의 파괴를 막기 위한 실험 물질의 교체와, 최대 하중의 값을 낮추기 위하여 장치의 디자인과 재료에 대한 연구를 계획하고 있다.

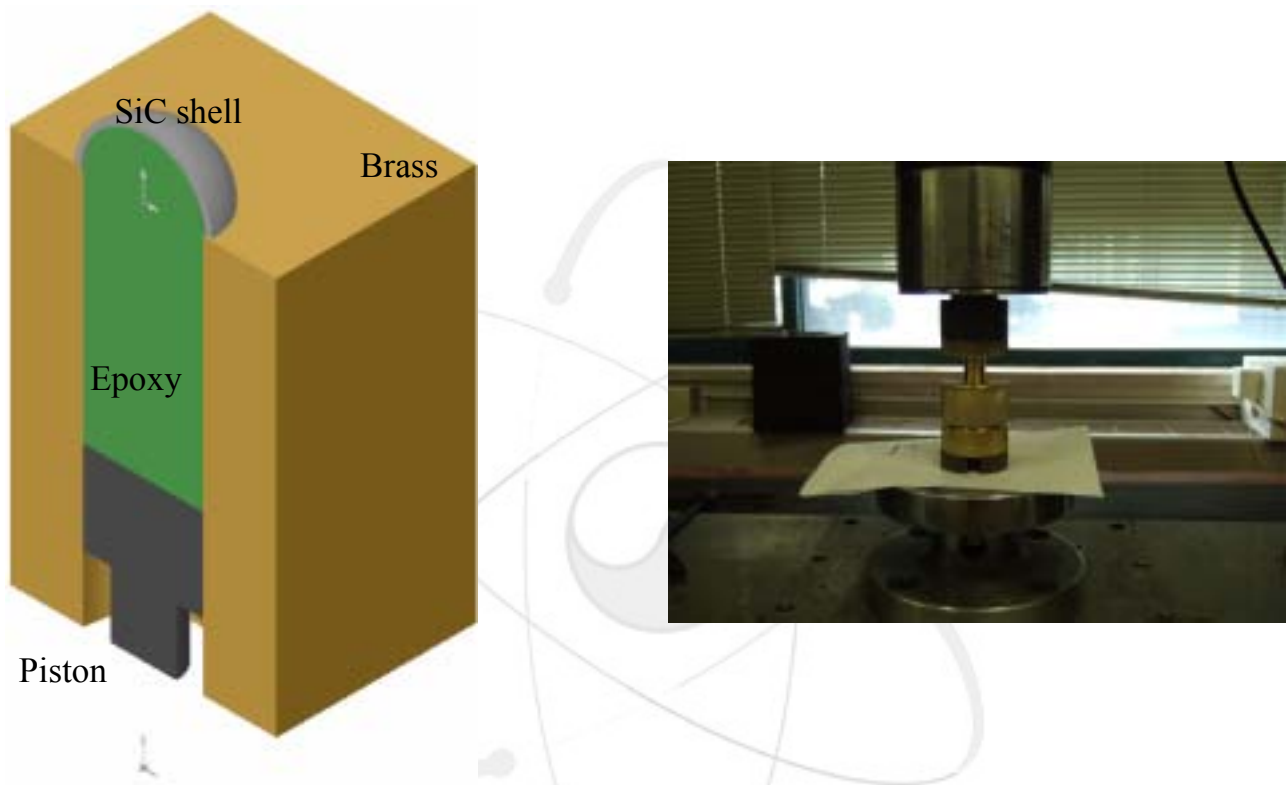


Fig. 16. Schematic of internal pressure method fixture and experimental setup.

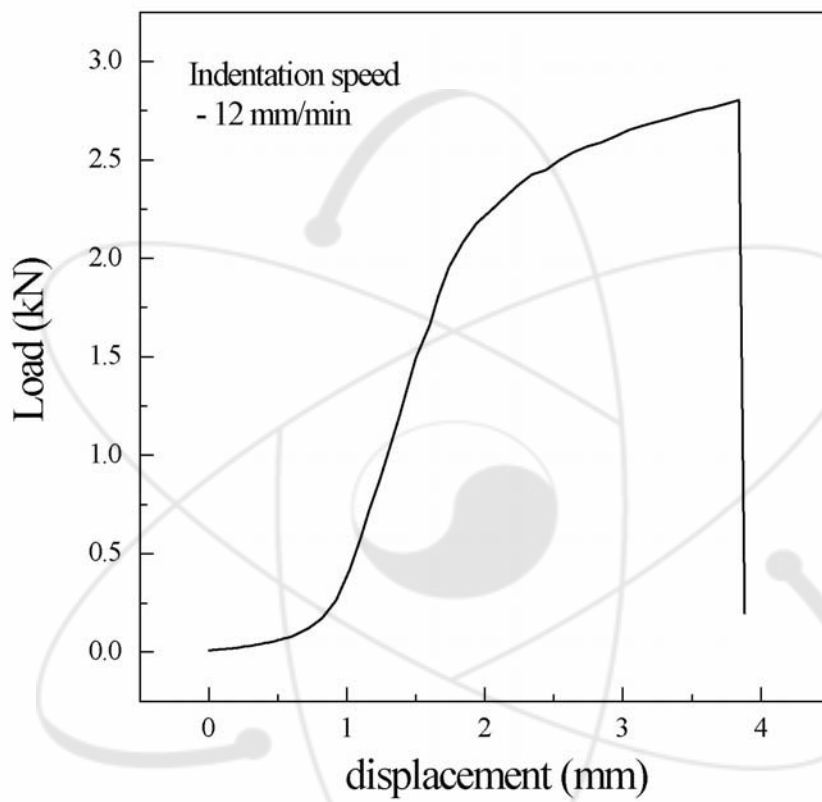


Fig. 17. Load-displacement curve with internal pressure method.

다. Direct Strength Measurement 방법에 의한 특성 평가

SiC 반구 셸의 강도를 측정하기 위하여 direct strength measurement 방법을 적용하였다. direct strength measurement 방법은 반구 셸의 위를 인덴터로 인덴테이션 시 반구의 밑면에 인장 응력이 집중되어 크랙이 발생하게 되어 파괴가 일어나는 것을 이용한 방법으로 Fig. 18에 개략적인 실험 장치를 나타내었다. 이 방법을 강도 측정에 적용하기 위해서는 인덴터로 인덴테이션 시에 파괴가 일어나는 하중과 반구 셸의 강도와의 관계식이 필요하다. 본 연구에서는 direct strength measurement 방법을 적용하여 반구 셸의 여러 가지 변수와 인덴테이션 하중과의 관계에서 강도를 평가하는 강도 평가식을 전산모사 해석을 통해 제안하고 Micro indenter 를 이용한 인덴테이션 실험을 통해 SiC 반구 셸의 강도를 구하고 통계적으로 분석하는 연구를 진행하였다.

(1) 전산모사 해석에 의한 강도 평가식 제안

Direct strength measurement 방법에서의 강도 평가식을 제안하기 위하여 유한요소법을 이용하여 실험 모델을 해석하였으며 유한요소법 해석을 위해서 ABAQUS 를 사용하였다. 인덴테이션 시 반구 셸에 작용하는 응력 분포를 보기 위하여 기관위에 SiC 반구 셸을 놓고 그 위를 판형 인덴터로 인덴테이션 하는 기초 계산을 실행하였다. 인덴테이션 로드를 2N 으로 하여 인덴테이션 시의 응력 분포를 Fig. 19 (a)에 나타내었다. 그림에서 보면 반구 셸의 아랫 부분에 응력이 집중 되는 것을 확인 할 수 있으며, 이러한 응력 집중이 일어나 재료에 크랙이 발생하면 파괴가 일어남을 예측 할 수 있다. Fig. 19 (b) 에는 반구 셸의 모양에 따른 실험 결과를 나타내었다. 반구 셸의 모양은 왼쪽에 나타낸 것처럼 반구보다 약간 작은 모양, 정확한 반구, 반구보다 약간 큰 모양의 세 가지를 적용하였다. 각각의 경우에 대한 응력 분포를 옆의 그래프에 나타내었다. 반구보다 약간 작은 모양의 경우가 가장 응력 집중이 크게 나타나며, 반구보다 약간 큰 모양의 경우는 반구인 경우의 모양과 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다. 각각의 경우 모두 인덴테이션 하는 인덴터와 셸이 맞닿는 바로 밑 부분에 응력이 집중되는 것으로 나타났으며 본 연구에서는 이러한 셸의 모양을 정확한 반구로 가정하고 진행하였다.

Direct strength measurement 방법으로 강도 평가 시에 적용 될 수 있는 변수에 대하여 조사하였다. 인덴테이션 로드, 반구의 반경, 반구의 두께, 반구로 사용된 재료의 탄성률, 인덴터의 탄성률과 같은 변수를 모두 고려해 주기 위한 FEM 계산을 행하였다.

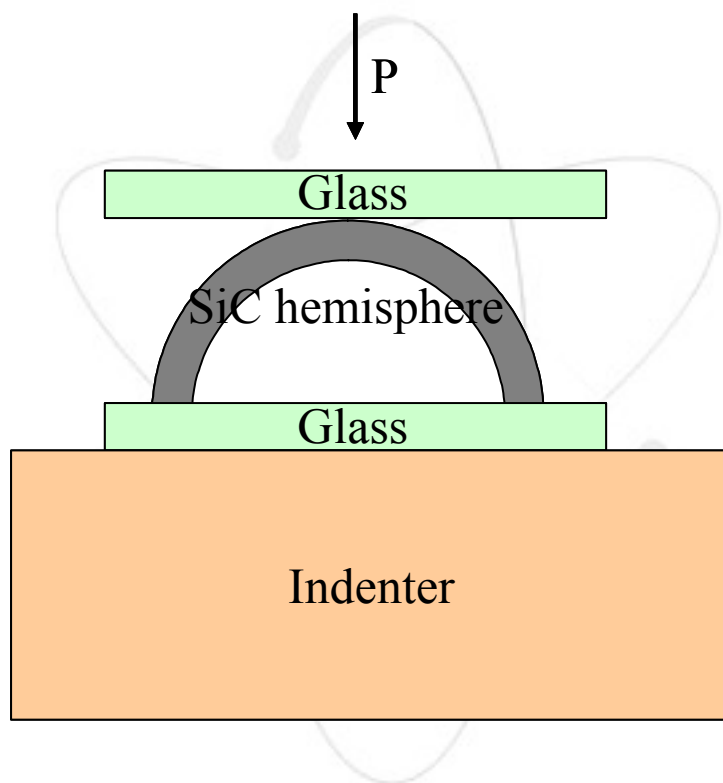


Fig. 18. Schematic of direct strength measurement method experimental setup.

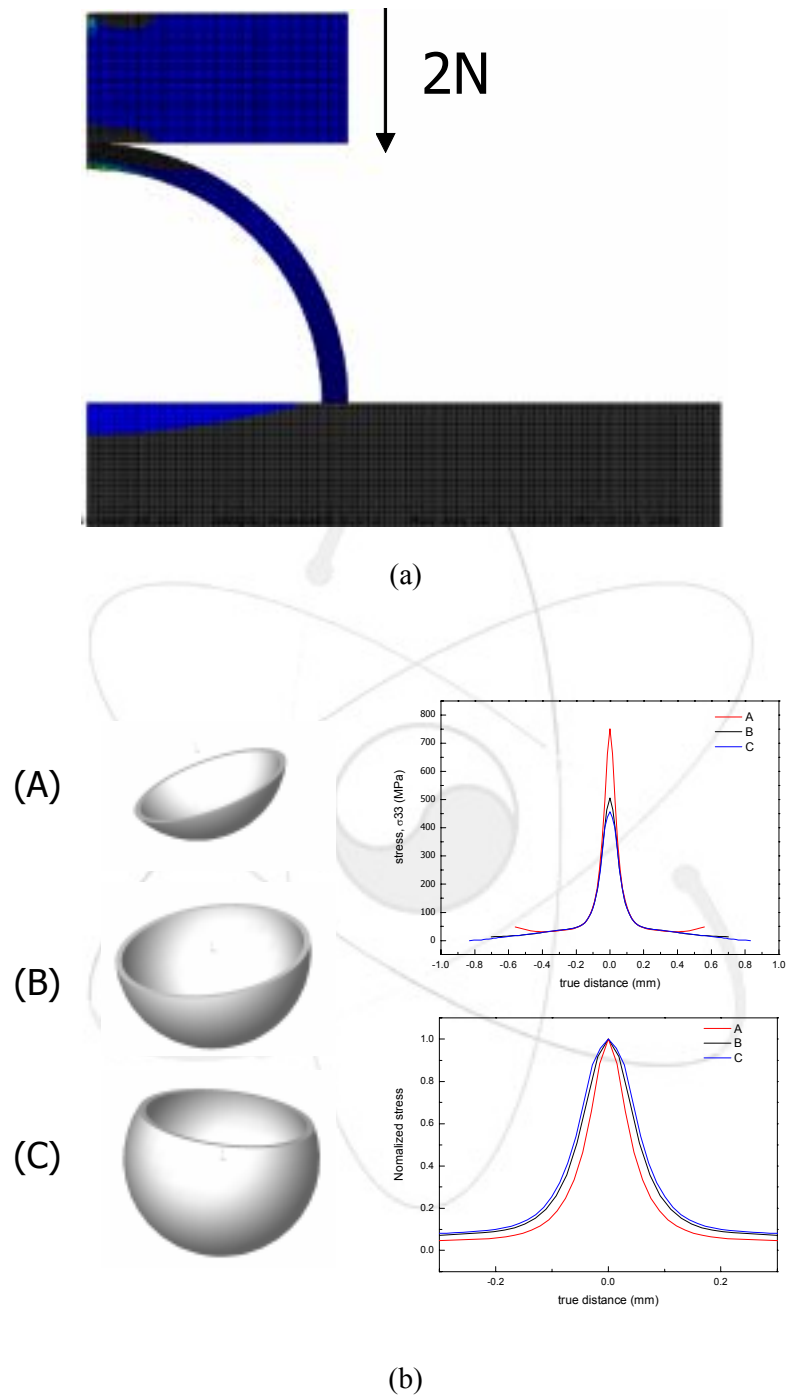


Fig. 19. (a) Tensile stress distribution with indentation load 2N (b) Schematic shape of SiC shell and tensile stress distribution with each SiC shell shape.

유한요소법 해석에서 반구는 일반적으로 반경 R 과 두께 t 를 가지고 있으며, 탄성률은 $E_{\text{hemisphere}}$ 의 값을 갖는다. 반구를 기관위에 놓고 E_{indenter} 의 탄성률 값을 가지는 관형 인덴터로 인덴테이션 로드 P 를 가하게 된다. 분석에서 인덴터와 반구의 탄성률을 하나의 복합 탄성률인 E^* 로 합하여 강도 평가식에 적용하였다.

코팅층의 아래 표면에 인장응력이 걸리는 구조는 다음과 같은 간단한 경험식으로 표현될 수 있다.

$$s = f(R, t, E_{\text{hemisphere}}, E_{\text{indenter}}) * P \quad (2)$$

함수 f 를 결정하기 위하여 유한요소법으로 해석한 결과를 사용하였다. 먼저 인덴테이션 로드 에 대한 영향을 살펴보기 위하여 인덴테이션 로드를 0에서부터 30 N 까지 변화시켜 해석하였다. Fig. 20에서 나타낸 바와 같이 인덴테이션 로드를 증가시키에 따라 반구 쉘 밑 표면의 인장응력은 직선적으로 비례하지 않고 곡선으로 나타났으며 일정한 로드 이상에서는 더 이상 인장응력이 증가 하지 않는다. 이것은 인덴테이션 로드가 일정 크기 이상으로 증가하면 반구 쉘에 변형이 일어나 더 이상 인장응력을 발생시키지 못하게 되는 것으로 보인다. 그러나 본 연구에서는 TRISO 입자의 SiC 반구 쉘의 파괴에 대하여 해석하고자 하므로 SiC 코팅의 파괴강도인 500 ~ 1000 MPa 의 응력 부분에서 해석하고자 한다. 500 ~ 1000 MPa 의 응력 범위는 인덴테이션 로드 2N 이하의 범위로서 그래프의 가장 왼쪽 부분이므로 이 부분에서는 밑 표면의 인장응력이 인덴테이션 로드 에 직선적으로 비례하게 증가한다. 따라서 본 연구에 적용되는 응력 범위내에서는 인덴테이션 로드 에 따라 생성되는 응력이 직선적으로 비례한다고 가정하고 해석을 진행하였다.

반구 쉘의 크기와 두께에 따른 응력 변화를 알아보기 위하여 반경이 300, 350, 400 mm, 두께가 25, 30, 35 mm 인 조건에서 해석하였으며 그 결과를 Fig. 21와 Fig. 22 에 나타내었다. Fig. 21에서 보면 반경이 300 ~ 400 mm 까지 변함에 따라 각각의 두께에서 집중된 응력 값이 5%를 오차 범위에서 일치 하는 것을 볼 수 있다. 이 결과를 볼 때 direct strength measurement 방법에서 반구 쉘의 반경의 영향은 TRISO 입자 의 SiC 반구 쉘의 범위인 300 ~ 400 mm에서 무시할 수 있다. Fig. 22 은 반구 쉘의 두께에 따른 응력에 대한 그래프로 인덴테이션 로드를 0.3 N에서 2 N 까지 증가시켜가면서 FEM 계산한 결과이다. 데이터 포인트는 유한 요소 해석 결과를 나타내며 실선은 두께의 제곱에 비례한 식(d^2)을 나타내는 것으로 인덴테이션 로드가 증가함에 따라 유한 요소 해석 결과와 두께의 제곱에 비례한 식이 잘 일치하는 결과를

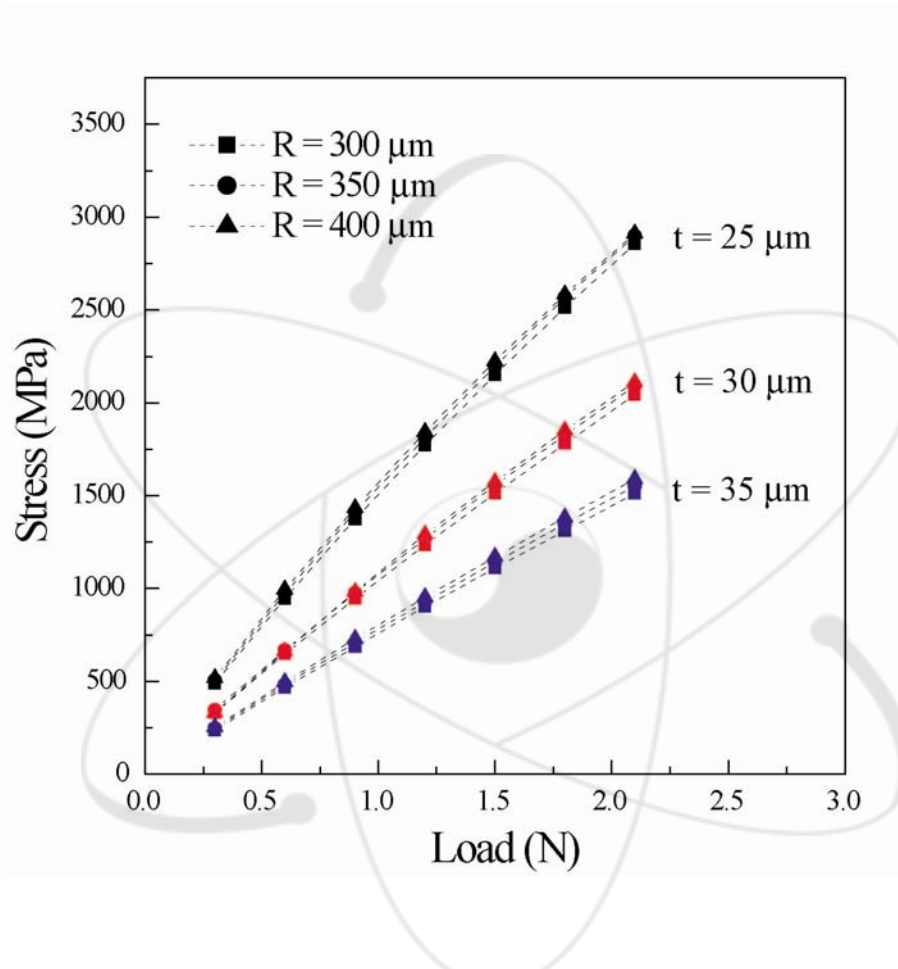


Fig. 21. Induced tensile stress on bottom surface of hemisphere shell versus indentation load with various radius and thickness of hemisphere shell.

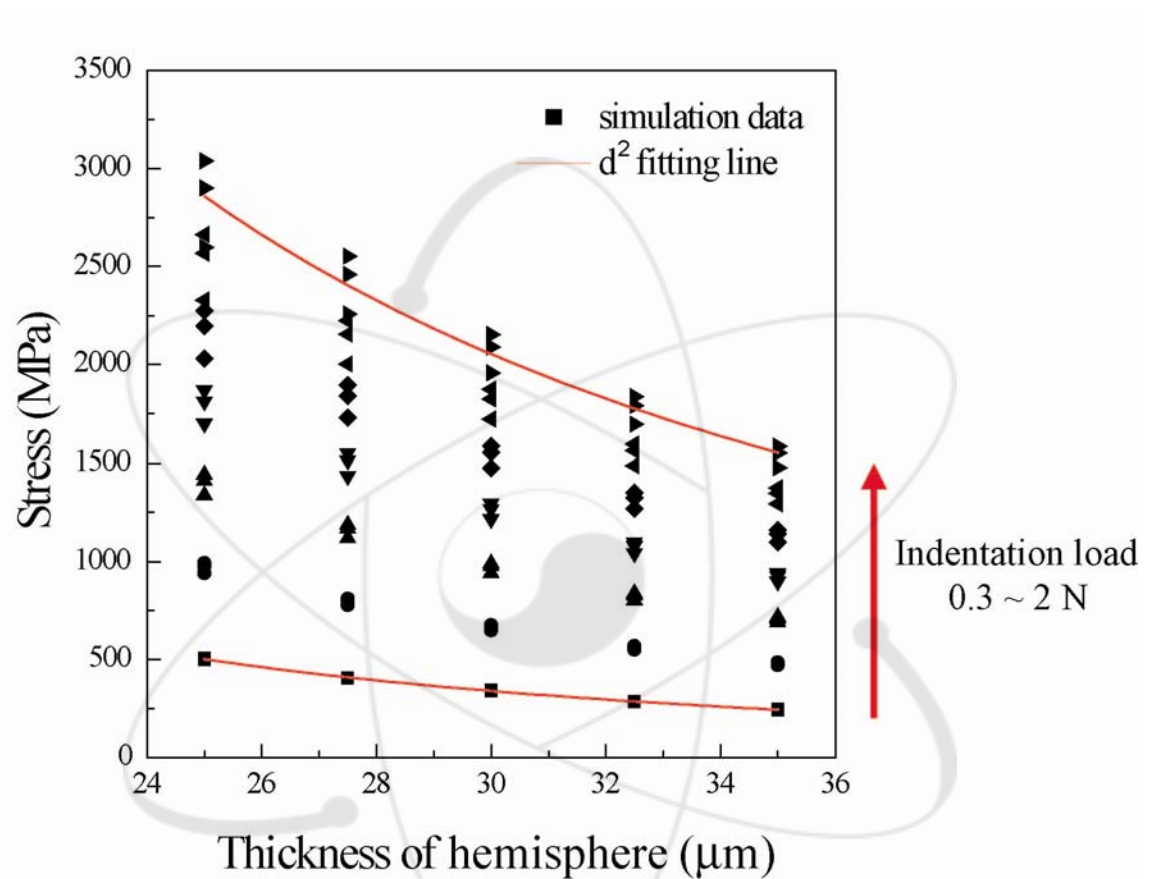


Fig. 22. FEA data for tensile stress as a function of thickness of hemisphere shell for increasing indentation load 0.3 to 2N.

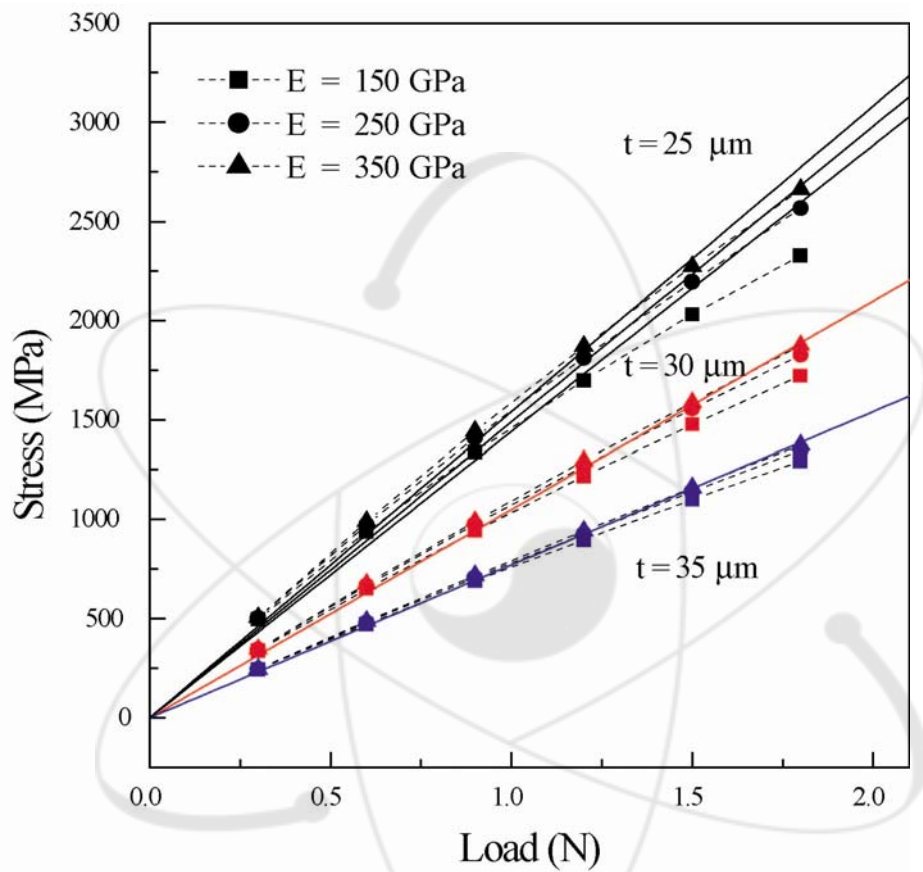


Fig. 23. FEA data for tensile stress as a function of indentation load with various elastic modulus and thickness of hemisphere shell. Solid curve are regeneration form equation 6.

보여준다. 이상의 결과에서 구할 수 있는 강도 식은 다음과 같다.

$$s = 1/t^2 \times f(E^*) \times P \quad (3)$$

유효 탄성률인 E^* 에 대한 영향을 구하기 위해 각각 반구 쉘의 탄성률을 150 ~ 350 GPa, 인덴터의 탄성률을 100 ~ 614 GPa 까지 변화시켜가면서 유한 요소법으로 해석하였다. 두 재료의 탄성률을 하나로 고려하기 위하여 복합 탄성률을 사용하였으며 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{E_{SiC}} + \frac{1}{E_{indenter}} \quad (5)$$

복합 탄성률 E^* 를 이용하여 실험적인 강도 평가식을 구하였으며, 그 결과를 Fig. 23에 나타내었다. 해석 결과 구한 강도 식은 다음과 같다.

$$\sigma = \frac{1}{t^2} \cdot \frac{E^*}{(\alpha + E^*)} \cdot P, \quad \alpha = 13.21 \quad (6)$$

무차원의 변수 a 는 유한 요소법 해석 결과에 적용하여 구하였다. Fig. 23에서 유한요소법 해석 결과(데이터 포인트)와 식에 의한 예측 결과(연결 곡선)는 본 연구에서 계산한 모든 반구 쉘의 두께와 복합 탄성률 E^* 의 범위를 포함하여 나타내었다. 본 연구에서 제안한 2N 이하의 인덴테이션 로드 범위에서 유한요소법 해석 결과와 앞서 기술한 식의 경향은 잘 일치하는 결과를 보여준다.

이상의 결과로 direct strength measurement 방법에서의 실험적 강도 평가식을 제안하였다.

(2) SiC 코팅층의 강도 평가

SiC 코팅층의 강도를 평가하기 위하여 TRISO 입자의 SiC 반구 쉘을 이용하여 direct strength measurement 방법을 적용하였다. 50 N 의 로드셀을 가지고 있는 micro indenter 를 사용하였다. Fig. 18 에 나타낸 실험 장치를 이용하여 실험하였으며 실험에 사용된 SiC 반구 쉘은 378 GPa 의 탄성률을 가지고 있었으며, 인덴터는 Glass ($E = 100$ GPa) 를 이용하였다. 36개의 SiC 반구 쉘의 샘플이 실험에 사용되었다. 관형 인덴터로 SiC 반구 쉘을 인덴테이션 시 2 ~ 3N 의 하중에서 반구 쉘의 밑 표면에서 크랙이 발생하면서 작은 소리가 들리는 것이 관찰되었으며, 인덴테이션 로드가 크게 증가할 시에는 SiC 반구 쉘이 완전히 파괴가 일어나는 것을 확인하였다. 실험 결과로 미루어 볼 때 반구 쉘 밑 표면에 인장 응력이 집중되어 2 ~ 3N 의 하

중에서 균열이 일어나는 것으로 생각되어진다. 따라서 본 연구에서는 균열이 처음 생성되는 로드를 측정하여 앞 절에서 유한요소법으로 구한 강도 평가식에 적용하여 SiC 코팅의 강도를 측정하였다.

36개의 SiC 반구 셸의 강도를 측정한 결과를 Fig. 24 에 나타내었다. 측정된 강도의 범위는 442 ~ 1755 MPa 로 나타났으며 평균 강도 값은 1296.38 MPa, 표준 편차는 409.81 이다. 그 그래프와 표준편차에서 알 수 있듯이 강도 값의 편차가 매우 큰 것을 볼 수 있으며, 그 이유로는 균열이 발생하는 지점을 정확하게 측정 할 수 없었기 때문이다. 하중-변위 그래프에서 급격한 하중감소가 관찰되지 않았으므로, 균열이 발생할 때 들리는 소리를 듣고 그 때의 하중을 기록하는 방법을 이용하였다. 다음 단계에서 Acoustic detector 를 사용하여 크랙이 발생하는 지점을 정확하게 측정할 수 있도록 하고자 한다. 두 번째는 SiC 반구 셸의 두께가 20 mm 의 매우 얇은 시편은 PyC 층을 제거하면서 이미 SiC 코팅에 균열이 생성되어 있었기 때문이라고 생각되어진다. 앞에서 기술한 이유로 인해 정확한 측정이 이루어지지 않은 시편의 결과를 제한 강도 값을 이용하여 Weibull plot 을 구한 결과를 Fig. 25에 나타내었다. Weibull modulus 의 값은 6.66 으로 여전히 낮은 수치를 보여주고 있으며 s_{mean} 은 1025 MPa 의 값을 나타내었다.

이상의 실험의 결과로 direct strength measurement 방법을 이용하여 TRISO 입자에서 얻은 SiC 코팅의 강도를 측정 할 수 있었다. 그 값은 1025 MPa 로 1단계에서 구할 수 있었던 삼중층을 이용하여 구한 SiC 코팅층의 강도 값인 800 ~ 1000 MPa 과 유사한 값을 나타냄을 확인하였다.

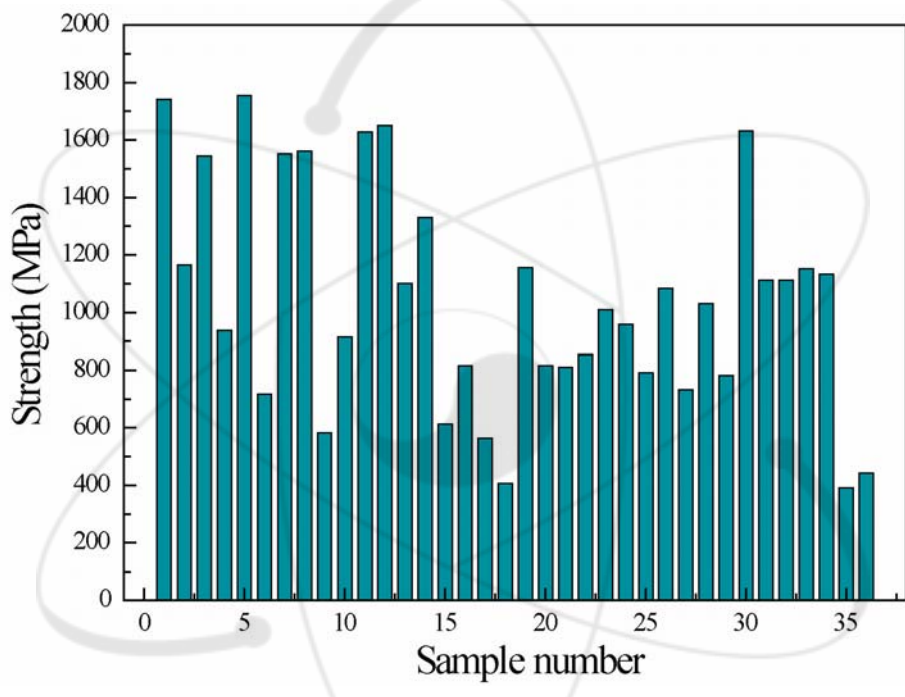


Fig. 24. Strength data of SiC hemisphere shells.

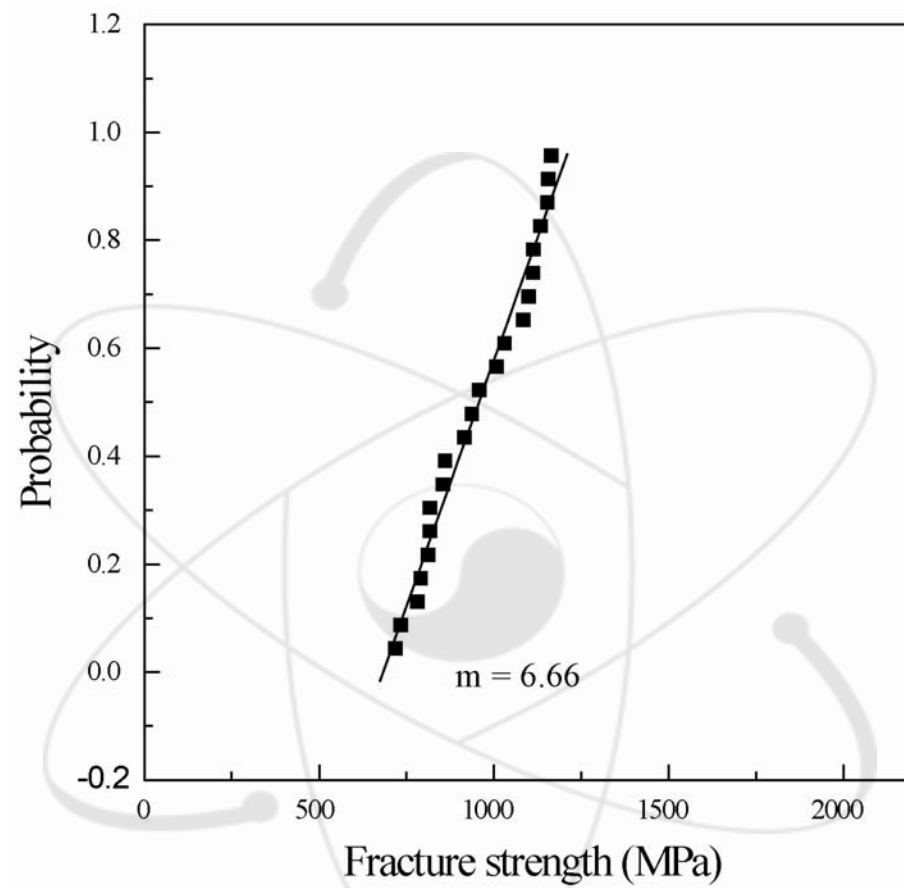


Fig. 25. Weibull diagram for SiC hemisphere shell, tested with direct strength measurement method. The failure probability of the shell was plotted as a function fracture strength, and the m values indicate the Weibull modulus

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

가. 당해연도 연구개발 목표

- 화학증착법을 이용한 TRISO형 피복입자 핵연료 제조의 기초 공정 기술 개발과 코팅층의 특성 평가에 있다. Graphite 와 SiC/graphite disc에 일정 두께의 TRISO (buffer PyC / inner PyC / ZrC / outer PyC) 코팅 공정 기술을 개발을 통하여, 실제 핵연료의 TRISO 코팅을 위한 기초 공정 기술을 확립하는 것을 본 연구 개발의 목표로 한다. 또한 증착된 ZrC 코팅층의 기계적 특성을 평가한다. TRISO형 피복입자 핵연료의 SiC 코팅층의 강도를 측정한다. 조사 전의 새로운 강도 측정방법을 고안하고 SiC 코팅층의 강도를 측정하고 분석하는 것을 목표로 한다.

나. 평가의 착안점 (주요예상 결과물 포함)

- ZrC & TRISO 코팅 및 공정 기술 확립
- ZrC 기계적 특성 평가
- TRISO 입자내의 SiC 코팅층의 강도 평가
- 논문 투고

다. 당해연도 연구개발 내용

- ZrC 증착용 원료기체중 변화 및 화학증착 기초 실험에 대한 열역학적 시뮬레이션
- 화학증착 공정 변수에 따른 ZrC를 사용한 코팅 기초 기술 개발
 - ① $ZrCl_4$ source로의 탄화지르코늄 증착여부
 - ② 다른 source $\langle(C_5H_5)_2ZrCl_2\rangle$ 의 적용에 따른 탄화지르코늄의 증착여부
 - ③ Source의 구조적 접근에 따른 탄화지르코늄의 증착여부
 - Source system의 구조적 변화 및 소스 변화에 따른 ZrC 증착여부
 - ④ 다른 기판(SiC/graphite)에서의 탄화지르코늄 증착여부
 - 제한된 범위에서 ZrC 증착확인
 - : SiC/graphite 기판에서 공정변수가 입력기체비 3이상, 증착온도 1500℃, 증착 압력 684torr 와 50torr일 때 ZrC가 증착 확인.
- ZrC 코팅의 기계적 특성의 문헌조사와 평가 결과

- TRISO 입자의 SiC 코팅의 기계적 특성 평가

- ① SiC 코팅의 기계적 특성을 평가를 위한 새로운 특성 평가 방법 개발
- ② 내부압력인가법을 사용한 기초 실험 평가

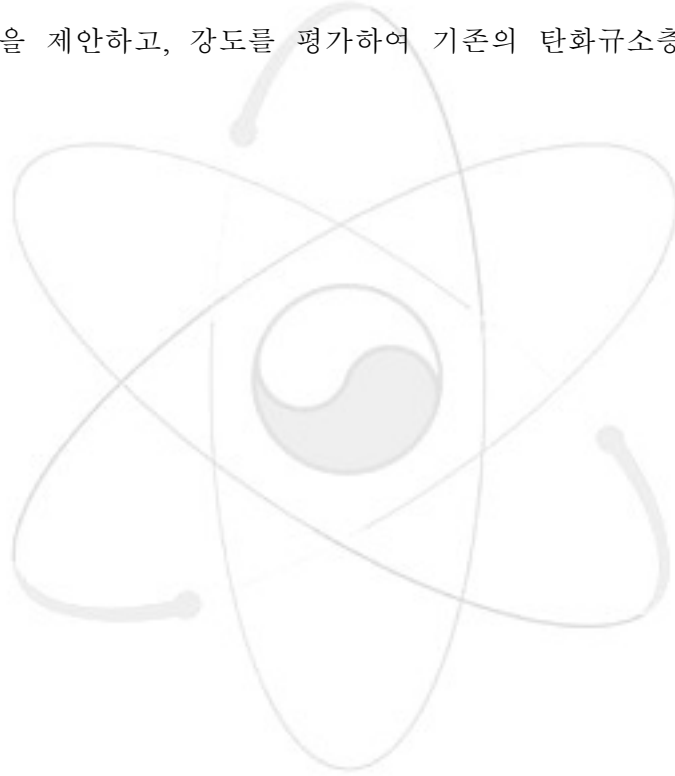
2. 연구개발 목표의 달성도

가. 연구개발 목표의 달성도

구 분	연구개발목표	연구개발내용 및 범위	추진 내용
제 1차년도 (2006. 3~ 2007. 2)	ZrC가 interlayer인 TRISO 코팅 기초공정 기술개발	흑연 기관에 따른 ZrC layer 증착 연구	- 공정변수에 따른 증착물의 특성 조사
		다른 Zr-source를 사용한 각각의 기관에서의 ZrC layer 증착 연구	- TG/DTA 분석 후 가열온도범위를 고려한 증착조건실험수행 - 장비 구조적 접근을 통한 흑연기관에서의 ZrC layer 증착
		Source의 구조적 접근에 따른 탄화지르코늄의 증착여부	- Source system의 구조적 변화 및 소스 변화에 따른 ZrC 증착 여부
		다른 기관 (SiC/graphite)에서의 탄화지르코늄 증착여부	- SiC/graphite기관에서 다른 Zr source인 Zr-sponge를 사용 탄화지르코늄의 증착 여부실험 - SiC/graphite기관에서의 ZrC 증착 확인
		ZrC 코팅층의 특성 평가 및 문헌조사	- ZrC 물질의 문헌조사 - ZrC 코팅층의 기계적 특성 평가
		TRISO 입자내의 SiC 코팅의 특성 평가	- 특성평가를 위한 SiC 코팅층의 시편 제작 - 내부압력인가법에 의한 기초 실험 수행 - 새로운 방법을 적용한 SiC 코팅층의 강도 평가 - direct strength measurement

나. 상기 평가의 착안점에 따른 목표 달성도에 대한 자체평가

- Graphite 기판에서는 ZrC증착이 되지 못했지만 다른 기판인 SiC/graphite 기판에서 공정변수가 입력기체비 3이상, 증착온도 1500℃, 증착 압력 684torr 와 50torr일 때 ZrC가 증착 확인.
- Zr source인 Zirconium sponge를 사용하여 ZrC증착 확인
- Zr 코팅층의 기계적 특성 평가 결과 문헌조사 값보다 경도는 높게 나타났으나 탄성률은 낮은 값을 가지는 것을 확인
- TRISO 내의 SiC 코팅층의 기계적 특성을 위해 새로운 방법, direct strength measurement, 를 적용하여 강도 평가식을 제안하고, 강도를 평가하여 기존의 탄화규소층과 유사한 1025 MPa 의 강도 값을 측정함



제 5 장 연구개발결과의 활용계획

현재 고온 가스로는 HTGR(High Temperature Gas cooled Reator)에 SiC-TRISO 피복입자 핵연료를 사용하고 있다. 탄화규소는 낮은 중성자 흡수 단면적, 우수한 고체 핵분열 생성물의 담지 능력, 뛰어난 조사 안정성, 높은 열전도도와 고온강도, 1900℃까지에서 열크립 안정성 등의 장점을 갖고 있으나 1700℃ 이상 고온에서의 열분해와 상변태에 의하여 구조적안정성에 문제점이 발생하여 핵분열 생성물인 Cs의 고온 포획력이 떨어지고 Pd와 접하면 Pd₂Si가 형성되어 부식되는 약점이 있다. 따라서 고온특성을 향상시키기 위한 개량형 핵연료의 필요성에 따라 SiC대신 ZrC를 대체로 ZrC-TRISO가 개발되어야 한다.

하지만 graphite위에 ZrC를 증착 하는것은 세계적으로도 어려운 기술이며 성공사례가 드물어 성공적인 성과를 거두기가 어렵지만 추가 연구를 통하여 만족 할만한 성과를 얻을 때는 그 기대성과 활용 가치는 매우 크다.

본 연구에서 개발하고자 하는 화학증착법을 이용한 TRISO형 피복입자 핵연료 제조 기초 공정 기술은 초고온가스로 사용에 있어서 꼭 필요한 핵심 요소 기술로 성공적인 과제 수행 시 피복입자 핵연료 제조에 대한 원천 기술 확보가 가능하며, 선진외국의 기술 도입 없이 자체 기술을 확보할 수 있으므로 향후 실제 생산 기술 확보를 위한 중요한 밑거름이 될 것이다. 또한, 이러한 원천 공정 기술 확보를 통하여 모과제인 수소생산용 초고온가스로 개발 연구에도 크게 이바지할 수 있을 뿐만 아니라, 향후 국내에 도입될 것이라 예상되는 고온가스로형 및 초고온가스로형 원자력 발전에도 크게 기여하여 국내 원자력 기술 발전에 있어서도 중요한 역할을 할 것이다. 그리고, 피복입자 핵연료 제조 기술을 보유함으로써 고온가스로형 및 초고온가스로형 원자력 발전 기술 개발에 안정적으로 원료를 공급할 수 있기 때문에, 원자력 기술 향상에 있어서도 큰 효과를 가져 올 수 있을 것이다.

코팅층의 특성평가 연구는 피복입자 핵연료 제조 기술에 있어서 중요한 역할을 담당하고 있다. 피복입자 핵연료 제조에 대한 원천 기술 확보와 더불어 제작된 피복입자에 대한 특성을 평가하여 핵연료의 새로운 설계와 제조 공정에 그 정보를 제공함으로써 실제 생산 기술 확보에 큰 역할을 할 수 있다. 본 연구에서 개발하고자 하는 코팅층의 특성 평가 기법은 조사 후 과정에 적용하는 기법으로, 특성 평가 실험이 복잡하지 않고 비교적 간단하게 특성 평가가 가능하므로 많은 응용이 가능하다. 코팅층 내의 역학 관계를 확인하고, 기계적 특성 해석 결과를 확보함으로써 층간의 계면 안정성을 확보 할 수 있다. 또한 통계적 분석 기술을 이용하여 파괴강

도의 특성을 확보 할수 있다.

화학증착법을 이용한 TRISO형 피복입자 핵연료 제조 공정 기술은 초고온가스로 이용에 있어서 중요한 핵심 기술 중 하나이다. 본 연구 개발이 성공적으로 수행될 경우 현재 외국의 기술 수준에 뒤떨어져 있는 피복입자 핵연료 제조 공정 기술 개발을 위한 기초를 다짐으로써 실제 초고온가스로가 사용되게 되었을 때, 코팅된 핵연료의 수입 대체 효과를 가져 오는 경제적 이익을 가져올 수 있을 것이다. 즉, 국내기술만으로 피복입자 핵연료를 제조하여 초고온가스로용 핵연료로 사용할 수 있게 되어, 추가적 비용 부담이 줄어들게 될 것이고, 피복입자 핵연료 제조 산업을 발달시킴으로써 시장 형성 및 인력 양성에 의한 고용 증대, 그리고 경제 및 산업의 활성화에도 이바지할 수 있을 것이다. 또한, 고온가스로 및 초고온가스로 기술이 다른 노형의 원자력 발전 기술에 비해 친환경적인 기술이기 때문에, 환경오염 방지에 드는 막대한 기술 비용도 줄일 수 있을 것이다. 추가적으로 이렇게 발달된 국내의 원자력 기술을 기술 수준이 떨어지는 국외에 수출하여 수익을 얻을 수도 있을 것이라 생각된다.



제 6 장 참고문헌

- [1] W.A. Mackie, T.B.Xie, and P.R. Davis, "Field emission from carbide film cathodes", *J. Vac. Sci. Technol. B* 13, 2459 (1995).
- [2] K. Edamoto, T. Anazawa, S. Tokumisu, A. Tanabe, R. Sekine, E. Miyazaki, H. Kato, and S. Otani, "Surface induced state on ZrC(111): Angle-resolved photoemission study", *Solid State Commun.* 97, 435 (1996).
- [3] T. C. Tessner and P. R. Davis, "Preparation and characterization of crystalline ZrC films", *J. Vac. Sci. Technol. A* 11, 1 (1993)
- [4] J. Bruckner and T. Manyta, "Reactive magnetron sputtering of zirconium carbide films using Ar-CH₄ gas mixtures", *Surf. Coat. Technol.*, 59, 166 (1993).
- [5] D. C. Smith, R. R. Rubiano, M. D. Healy, and R. W. Springer, "Low-Temperature Deposition of ZrC Thin Films from a Single-Source Precursor", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 282, 643 (1993)
- [6] Xiao-Ming He, Li Shu, Hai-Bo Li, and Heng-De Li, "Structural characteristics and hardness of zirconium carbide films prepared by tri-ion beam-assisted deposition", *J. Vac. Sci. Technol. A* 16(4) (1998).
- [7] Dayong Cheng, Shaoqing Wang, Hengqiang, Ye, "First-principles calculations of the elastic properties of ZrC and ZrN", *Journal of Alloys and Compounds* 377, 221-224 (2004).
- [8] H. Krakauer, M. Posternak, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 19, 1706 (1979)
- [9] T. Ogawa and K. Iagawa, "Crushing strength of SiC-triso and ZrC-triso coated fuel particles", *Journal of Nuclear Materials* 98, 18-26 (1981).
- [10] T. S. Byun, S. G. Hong, L. L. Snead, Y. Katoh, "Influence of specimen type and loading configuration on the fracture strength of SiC layer in coated particle fuel", *Ceramics Engineering and Science Proceedings* 27(5), 77-87 (2006)
- [11] INEEL/EXT-02-00300 (2002).
- [12] IAEA-TECDOC-978 (1999).

- [13] 한국원자력연구소 수소에너지사업추진회, <http://home.kaeri.re.kr/>
- [14] Frank Carre, Pascal Anzieu, Phillippe Billiot "Overview of the CEA R&D Programme on IV generation nuclear energy system", 8th international topical meeting-reactor fuel management (2004)
- [15] K. Minato, and K. Fukuda, J. Nucl. Mater., 149 (1987)233-246
- [16] J. Xu, J.G. Zhou, and B,Z, Zhang, J. Nucl. Mater., 224 (1995) 12-16
- [17] B. G. Kim, Y. choi, and J.W.Lee, J. Nucl. Mater., 281 (2000) 163-170
- [19] 이시우 등, CVD 핸드북, 531-541, 반도체출판사
- [20] T. Mulaibo, M. Kanno, T, Mitamura and T. Yoshihara, J. Nucl. Sci. Technol., 3, 388(1966)
- [21] Y.W. Kim, Y.S. Jang, H.C. Park, K.D. Oh, J. korean Cer. Soc., 25, 184-190
- [22]. T, Mitamura, M. Kanno and T. Yoshihara, J. Nucl. Sci. Technol., 5, 60(1968)
- [23] M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, pp 177-181,Academic Press, 1992.
- [24] J. L. Vossen and W. Kern, Thin Films Processes II, pp 281-314, Academic Press, 1992.
- [25] J. O. Carlsson, "Processes in Interfacial zones during Chemical Vapour Deposition : Aspects of Kinetics, Mechanisms, Adhesion and Substrate Atom Transport", Thin Solid Films, 130, 261-282(1985)
- [26] J. L. Vossen and W. Kern, Thin Films Processes II, pp 281-314, Academic Press, 1992.
- [27] A. S. Grove, Physics and Technology of Semiconductor Devices, Ch.1., John Wiley and Sons, Inc., 1967.
- [28] H. Schlichting, Boundary Layer Theory, 4th ed., McGraw-Hill Book Co., Ch. 7., 1960.
- [29] W. B. White, S. M. Johnson, and G.B. Dautzig, "Chemical Equilibrium in complex Mixures," J.Chem.Phys., 28(5) 751-756 (1958)
- [30] G. Eriksson, "thermodynamic studied of high temperature equilibria," Chemica Scripta, 8, 100-103 *1975)
- [31] O. J. Klejnot, "Alkoxychlorosilanes and Alkoxysilanes Containing Silane Hydrogen," Inorganic Chem. 2(4), 825-828 (1963)
- [32]. R. J. Betch, J. Crystal Growth 77, 210 (1986)
- [33] C. Barret and T.B. Massalski, Structure of metals, pp.204, Pergamon Press, 180
- [34] H.S. Kim, and D.J. Choi, J. Am. Ceram. Soc, 82[2] (1999) 331-337
- [35] D. N. Lee, "A model for development of orientation of vapor deposits," J. Mater. Sci., 24, 4375-4378 (1989).

- [36] E. Gat, M. A. El Khakani, M. Chaker, A. Jean, S. Boily, H. Pēpin, J. C. Kieffer, J. Durand, B. Cros, F. Rousseaux, and S. Gujrathi, "A study of the effect of composition on the microstructural evolution of a-Si_xC_{1-x}:H PECVD films : IR absorption and XPS characterizations," *J. Mater. Res.*, 7(9), 2478-2487 (1992)
- [37] D. Briggs, and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, vol. 1, John Wiley & Sons Ltd. (1990)
- [38] C.M. Hollabauch, R.D. Reiswig, P. Wagner and R.W. White, *J. Nucl. Mat.* 57, 325-332 (1975)
- [39] T. Ogawa, K. Ikawa and K. Iwamoto, *J. Nucl. Mat.* 97, 104-112 (1981)
- [40] D.J. Kim, D.J. Choi and Y. W. Kim, *J. Vac. Sci. Tech. A*, 13(4) (1995) 2123
- [41] Y.J. Lee , and D.J. Choi, *Surface & coating Tech*, 177-178 (2004) 415-419
- [42] F.C. Eversteyn, and P.J. W Severin, *J. Electrochem. Soc.*, 117[7] (1970) 925-931
- [43] Jhon A. Glass, NiCk Palmisiano, R. Edward Welsh, *Properties and Processing of Vapor-Deposited Coatings*, (1999) 185-190

서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드		
	KAERI/CM-978/2006				
제목 / 부제	TRISO 핵연료 코팅층의 증착공정 및 특성평가				
연구책임자 및 부서명	김도경 (한국과학기술원 신소재공학과)				
연구자 및 부서명	김종호, 하장훈, 이현근 (한국과학기술원 신소재공학과) 최두진, 전진형, 김준규 (연세대학교 신소재공학과)				
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소	발행년	2007
페이지	70 p.	도표	있음(o), 없음()	크기	21x29 Cm.
참고사항					
공개여부	공개(o), 비공개()		보고서종류	기술 보고서	
비밀여부	대외비(), ___ 급비밀				
연구수행기관	한국과학기술원		계약 번호		

초록 (15-20줄내외)

탄화규소를 대신할 대체 재료로 탄화지르코늄이 선택 연구되어지고 있으며, 탄화지르코늄막의 기본적인 물성 및 특성 data 확보를 위하여 다양한 방식으로 선행연구를 수행하였다. 수소분위기에서 원료물질로 Zirconium tetrachloride($ZrCl_4$)를 승화시키면서 메탄을 흘려주는 방식으로 증착한 결과 graphite막이 증착되었다. 지르코늄 소스로 Zirconium sponge를 사용하여 graphite기판위에 탄화규소를 증착한 시편위에서 탄화지르코늄이 증착되었다. 증착된 탄화지르코늄은 물리적 특성 면에서 기존의 탄화규소층보다 높은 경도를 보였지만 탄성률 값은 약간 낮게 측정되었다.

코팅층의 기계적 특성 평가를 위해 입자 내부에 압력을 생성하여 파괴가 일어날 때의 압력과 기계적 강도와와의 관계를 측정하는 방법(내부압력인가법)과 코팅층으로 이루어진 셀을 인텐테이션 하여 집중된 인장응력을 측정하는 특성 평가 기법(direct strength measurement)을 이용하였다. TRISO 입자의 SiC 코팅의 강도를 측정하기 위하여 그라인딩과 열처리를 통해 SiC 반구 셀을 제작하였다.유한요소법 해석을 통해 direct strength measurement 방법에서 강도 평가식을 제안하였으며 SiC 반구 셀을 이용하여 강도를 측정하고 통계적으로 분석한 결과 1025 MPa 의 평균값을 얻을 수 있었다.

주제명키워드
(10단어내외)

삼중피복핵연료, 삼중코팅증착, 지르코늄 스폰지, 탄화지르코늄,
탄화규소 반구 셀, 내부압력인가법, 강도평가

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.		INIS Subject Code	
		KAERI/CM-978/2006					
Title/ Subtitle		Deposition and Characterization of TRISO Coating Layers					
Project Manager and Department		Do Kyung Kim (KAIST Materials Science and Engineering)					
Researcher and Department		Jong Ho Kim, Jang Hoon Ha, Hyeon-Keun Lee (Department Materials Science and Engineering, KAIST) Doo Jin Choi, Jin Hyung Jeon, Jun Kyu Kim (Department Materials Science and Engineering, Younsei university)					
Publication Place	Daejeon	Publisher	KAERI		Publication Date	2006	
Page	70 p.	Ill. & Tab.	Yes(o), No ()		Size	21X29 Cm.	
Note							
Open	Open(o), Closed ()		Report Type				
Classified	Restricted(), ___Class Document						
Performing Org.			Contract No.				

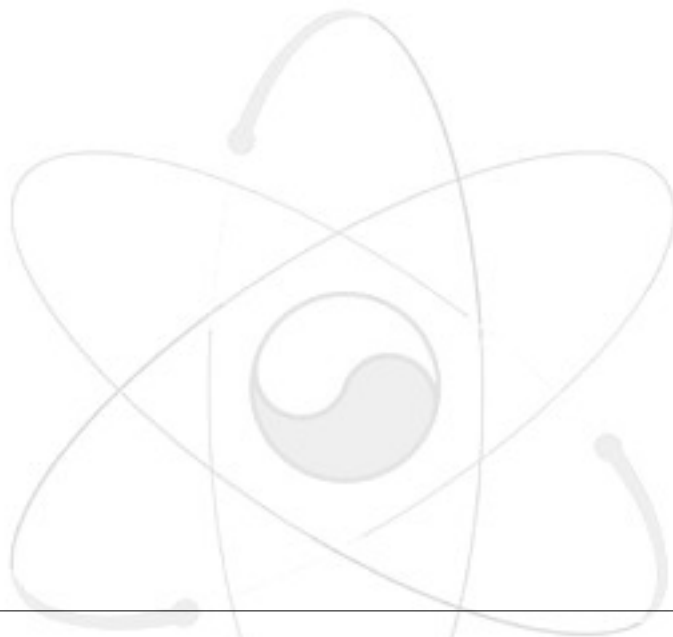
Abstract (15-20 Lines)

Zirconium carbide has been chosen and studied as an advanced material of silicon carbide. In order to collect data on the basic properties and characteristics of Zirconium carbide, studies have been conducted using various methods. As a result of chemically vapor deposited subliming zirconium tetrachloride($ZrCl_4$) and using methane(CH_4) as a source in hydrogen atmosphere, graphite film is deposited.. Zirconium carbide was deposited on the sample where silicon carbide was deposited on a graphite substrate using Zirconium sponge as a Zirconium source. In terms of physical characteristics, the deposited Zirconium carbide showed higher strength, but slightly lower elastic modulus than silicon carbide.

In order to evaluate the mechanical properties of a coating layer in pre-irradiation step, internal pressure induced method and direct strength measurement method is carried out. In the internal pressure induced method, in order to produce the requirement pressure, pressure media is used. In the direct strength measurement method, the indentation experiment that indent on a hemisphere shell with plate indenter is conducted. for this method, the finite element analysis is used and the analysis is verified by indentation experiments. To measure the strength of TRISO particle SiC coating, SiC hemisphere shell is performed through grinding and heat treatment. Through the finite element analysis, strength evaluation equation is suggested. Using suggested equation, Strength evaluation is performed and the strength value shows 1025MPa as a result of statistical analysis

Subject Keywords
(About 10 words)

TRISO coated fuel, TRISO coated deposition, Zirconium sponge ,
Zirconium carbide, SiC hemisphere shell, strength evaluation



주 의

1. 이 보고서는 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.