

## 고온 연소 합성법을 이용한 탄화규소(SiC)의 합성 및 핵연료 도포 연구

최 용, 이 정원\*, 이 영우\*, 손 동성\*

신문 대학교, \* 한국원자력연구소

### 요 약

탄화규소(SiC)가 도포된 핵연료 제조를 위해 고온 연소 합성법(Self-propagating High Temperature Synthesis, SHS)이 적용되었으며, 반응물로 규소(Si) 분말, 규소 박막 (Si-thin film), 흑연 분말과 카본(C) 화이버가 사용되었다. 규소 박막은 프라즈마가 강화된 화학증착법(a microwave pulsed electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition)으로 준비되었다. 그 결과 규소와 탄소의 고온 연소 합성반응 생성물은 반응물이 분말이거나 박막에 관계없이 탄화규소(SiC)가 합성되었으며, 생성물의 형상(morphology)은 초기 탄소의 형상에 의존하였다. 본 연구를 통해 고온 연소 합성법이 탄화규소와 탄소가 도포된 핵연료 제조에 적용 가능성을 알 수 있었다.

### 1. 서 론

현재 핵연료와 관련된 기술 개발은 핵연료의 경제성이나 안전성을 제고하기 위한 방향으로 지속적으로 추진되고 있으며, 이를 위해 개념이 다른 핵연료 기술도 현재 상용화된 기술에 접목시켜 그 기술이 고도화되고 있다. 그 중에서도 핵연료 도포 기술은 주로 핵분열 물질의 방출을 방지할 목적으로 고온가스로(High Temperature Gas Cooled Reactor)의 피복 입자 핵연료 개발에 주로 응용되어 왔으나, 최근에는 가연성 독극물의 핵연료 도포에도 응용되고 있다[1].

이러한 도포기술은 메탄( $\text{CH}_4$ )과 같은 탄소가 포함된 유기물이나, 메틸트리클로로실렌(methyl-trichlorosilane,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ )이나 염화지르코늄( $\text{ZrCl}_4$ )을 환원성 분위기에서 열분해하여, 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 탄화규소(SiC), 탄화지르코늄(ZrC)을 화학적 증착법(chemical vapor deposition)으로 도포하고 있다. 그러나 이들 방법은 제조 단가가 비싸고, 탄화 유기물과 실렌 가스의 열분해 온도가 다르므로 각기 도포 조건을 달리해서 도포를 수행해야 하는 어려움이 있다[2,3,4].

한편 탄화규소는 고온 연소 합성법(Self-propagating High Temperature Synthesis, SHS)으로 합성이 가능한 소재이며, 이 합성법은 고융점 화합물이나 금속간 화합물을 구

성하는 원소간 화학 반응에 따른 강한 반응 발열을 이용한 것으로 원료 혼합분말의 한 끝에 화학 반응을 일으켜 연소파(combustion wave)를 자기 전파(self-propagating) 시킴과 동시에 잉여 반응열을 소결작용에 이용하는 방법이다.

본 연구에서는 기존의 화학적 증착법보다 여러 관점에서 유리한 고온 연소 합성법을 이용하여 핵연료를 도포하는 기술의 타당성을 조사하는데 그 목적을 두고, 일차적으로 고온 연소 합성법을 이용한 모의핵연료 소결체에의 탄화 규소의 도포 거동을 조사, 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 시료준비

규소의 원료로 규소 분말과 규소 박막이 사용되었으며, 탄소의 원료로 흑연 분말과 카본 화이버가 사용되었다. 흑연과 규소 분말은 미국 Aesar 제품으로 크기가 325 mesh, 순도가 각각 99.5 %와 99.9%이다. 카본 화이버는 PAN(polyacronitile) 구조이며 직경과 길이가 각각 8  $\mu\text{m}$ 과 150  $\mu\text{m}$ 이다. 이들 분말과 화이버는 산화 방지를 위해 glove box 내에서 준비되었다.

핵연료에 도포된 규소와 흑연을 연소 합성시켜 탄화규소 도포층을 얻기 위해 흑연봉으로 제작된 모의 핵연료를 플라즈마가 강화된 화학적 증착장치(a microwave pulsed electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition unit, ECR PECVD)를 이용하여 규소를 도포하고, 연소 합성시켰다. 모의 핵연료는 밀도가 약 1.78  $\text{g}/\text{cm}^3$ 인 흑연봉(LeCarbon, France)을 가압 경수로(pressurized water reactor) 핵연료와 같은 크기와 모양으로 가공하여 제작하였다.

ECR PECVD 는 직경 270 mm 와 높이 300 mm인 플라즈마 반응로가 장착되어 있으며, 증착중에  $10^{-6}$  torr의 진공도가 유지되고, 자기 코일로 자장이 가해지게 되어 있다. 불활성 알콘 가스와 실렌( $\text{SiH}_4$ ) 가스가 각각 유도 기체(carrier gas)와 도포 기체(source gas)로서 사용되었다. 표 1은 ECR PECVD 장치에서의 규소의 도포 조건이다.

### 2-2. 연소 합성

규소 분말과 흑연 분말 또는 규소 분말과 카본 화이버를 몰 비가 1 : 1인 화학적 정량비로 측량하고 헥산(n-hexane)이 함유된 볼밀(ball mill)을 이용해 혼합하였다. 혼합 시간과 볼의 수는 카본 화이버의 파손이 가능한 한 적은 범위에서 3~5분간 수행되었다. 혼합된 분말은 진공 분위기에서 15 시간 건조하여 헥산 성분을 제거하였다. 혼합된 분말은 연소 합성을 위하여 10 Mpa으로 냉간 압분하여 직경이 30 mm의 원통형으로 성형하였다. 냉간 압분된 분말의 압분체와 규소가 증착된 모의 핵연료는 환원성 소결로에서 가열하여 연소 합성시켰다. 그림 1에 개략적인 실험 절차를 도시하였다. 연소 합성된 생성물의 상은 X-선 회절 분석기(Rigaku)로 분석되었으며, 미세조직은 주사 전자 현미경(Jeol 35-C)으로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

모의 소결체 표면에서의 규소의 도포조건을 선정하고 규소의 두께를 결정하기 위하여 ECR PECVD의 마이크로 웨이브의 주파수에 따른 규소의 도포 속도를 측정하였다. 규소의 도포속도는 도포층의 두께 측정과 실제 도포 시간을 고려하여 결정하였다. 펄스를 갖는 ECR 플라즈마 증착기에 의해 모의 핵연료에 도포되는 규소의 증착 속도는 마이크로 웨이브의 진동수의 증가에 따라 증가하였으며, 30 KHz에서 평균 증착 속도는 1500 Å/min이었다. 따라서 본 연구에서는 30 KHz에서 2 시간 동안 증착하여 10 μm이상의 규소층을 얻었다.

규소 분말과 흑연 분말 또는 탄소 화이버가 혼합된 직경 30 mm 크기의 압분체는 고온 연소 합성반응후에도 원통형의 초기 성형체의 모양을 잘 유지하고 있었다. 그림 2는 규소 분말과 흑연 분말의 혼합물을 n-헥산 용매에서 5 분간 불밀한 후의 것과 분말 혼합물의 압분체를 고온 연소 합성반응후의 주사 전자현미경 사진이다. 그림 2-(a)에서와 같이 반응물은 균일하게 혼합되어 있으며 그림 2-(b)에서와 같이 고온 연소 합성후에 미세조직은 불규칙한 형상으로 관찰되었다. 그림 3은 규소 분말과 카본 화이버의 혼합물을 n-헥산 용매에서 3 분간 불밀한 후의 주사 전자현미경 사진과 이 분말 혼합물의 압분체의 고온 연소 합성 후의 주사 전자현미경 사진이다. 그림 3-(a)에서와 같이 반응물은 절단된 카본 화이버와 규소 분말이 균일하게 혼합되어 있으며, 그림 3-(b)에서와 같이 고온 연소 합성후에 미세조직의 형상은 장경비가 있는 화이버 형상으로 관찰되었다. 따라서 연소 합성된 생성물의 미세조직 관찰로부터 규소와 탄소간의 고온 연소 합성된 생성물은 탄소의 초기 형상에 의존함을 알 수 있다.

ECR PECVD 방법으로 모의 핵연료 표면에 증착된 규소층을 주사 전자현미경으로 조사한 결과 증착 초기에는 규소가 불규칙적으로 모의 핵연료 표면에 증착되어 있었으나, 5 시간 증착된 후에는 규소는 전체 표면에 충분히 증착되어 있었다. 따라서 본 연구에서는 규소가 5 시간 증착된 모의 핵연료를 환원성 분위기의 고온로에서 고온 연소 합성시켰다. 그림 4는 고온 연소 합성 전과 후의 모의 핵연료 표면의 주사 전자현미경 사진이다. 그림 4-(a)에서와 같이 규소가 증착된 표면은 비교적 균일한 표면을 보이고 있으나, 그림 4-(b)에서와 같이 연소 합성된 후에는 미세한 균열과 비교적 매끄러운 표면 도포층을 보이고 있다.

그림 5는 규소와 탄소간의 고온 연소 합성반응 후의 X-선 회절 분석 결과이다. X-선 회절 결과에서 보듯이 전형적인 β-SiC의 회절선을 보이며, 미량의 α-SiC, SiO<sub>2</sub>와 잔류 규소가 관찰되었다. 탄화규소의 안정상인 β-SiC이 주로 관찰되었으나, 미량의 준안정상인 α-SiC이 관찰된 것은 연소파의 전파 속도가 커서 연소합성 구역이 급냉되어 고온 준안정상이 잔류하게 되었다고 사료된다. 또한 10<sup>-3</sup> torr 불활성 분위기의 연소 합성반응에서 미량의 SiO<sub>2</sub>가 관찰된 것은 모의 핵연료나 저진공에 의한 산소 오염으로 사료되며, 미량의 잔류 규소는 연소 반응이 국부적으로 불완전했음을 시사한다. 따라서 안정된 β-SiC을 합성하기 위해서는 연소 합성 조건을 조절할 필요가 있으며, 특히 연소파의 전파 속도를 가

능한 한 낮출 필요가 있다.

이상으로부터 분말이나 박막의 규소와 흑연 분말이나 카본 화이버간에 고온 연소 합성반응으로 탄화규소를 합성할 수 있었으며, 반응 생성물의 형상은 탄소의 초기 현상에 의존함을 알 수 있었다. 이 결과는 고온 연소 합성법이 탄소와 탄화규소가 층상으로 반복되며 적층을 이루는 도포 핵연료 개발에 이용될 수 있음을 시사한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 도포 핵연료 제조를 위한 기반 기술의 확보와 신 가공기술 개발을 위해 고온 연소 합성법(SHS)의 핵연료 도포에의 응용 가능성을 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 원료물질의 형태에 관계 없이 분말이나 박막의 규소와 분말이나 화이버의 탄소간에 고온 연소 합성반응으로  $\beta$ -SiC가 합성되었다.
- (2) 고온 연소 합성된 탄화규소의 형태는 초기 탄소의 형태에 의존하며, 흑연 분말의 경우 불규칙한 탄화규소가 합성되었고, 카본 화이버의 경우 장경비가 1 이상인 탄화규소가 합성되었다.
- (3) 고온 연소 합성법으로 탄화규소 도포층 합성이 가능했으며, 탄화규소와 카본이 도포된 핵연료의 제조가 가능함을 보여 주었다.

#### 5. 참고 문헌

- [1] 内藤尚善, 日本公開特許公報(A), 特開平5-281385 (1993).
- [2] M. H. Kim, et al., Proceedings of Korean Nuclear Soc., Oct., 1994, pp. 645-649.
- [3] T. G. Gulden and H. Nickel, Nuclear Tech., vol. 35, 1977, pp. 206-213.
- [4] R. L. R. Lefevre, Nuclear Tech., vol. 35, 1977, pp. 263-278.

Table 1. Deposition conditions of a Si film by ECR PECVD.

parameter	conditions
deposition pressure and base pressure [torr]	$10^{-4} \sim 10^{-7} / 2.0 \times 10^{-6}$
substrate temperature [K]	298
microwave power [W]	300
pulse on time and period [ $\mu$ sec]	17 ~ 100 / 33 ~ 200
microwave frequency [GHz]	2.45
microwave flux density [G]	875
substrate distance from plasma chamber [cm]	15

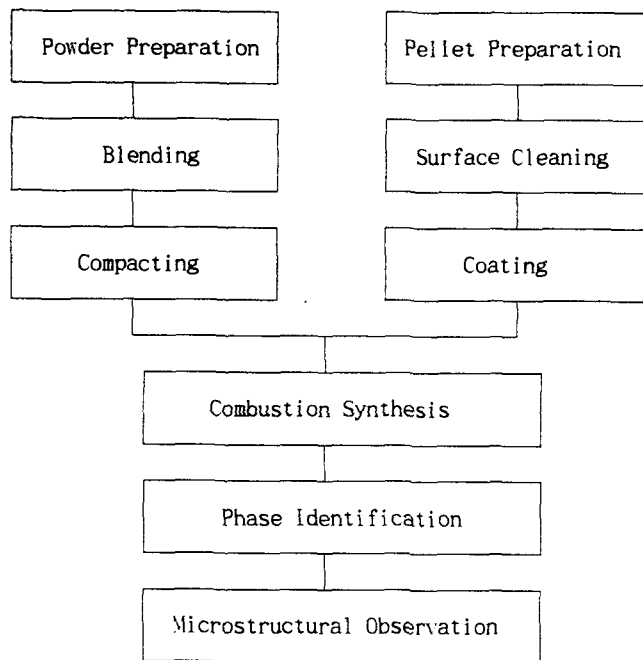


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure

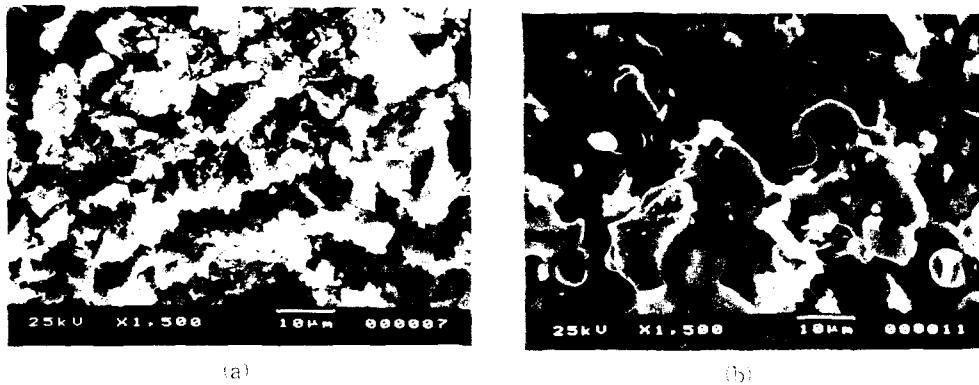


Fig. 2. Scanning electron micrographs of silicon-graphite powder mix before and after combustion reaction : (a) before combustion reaction (b) after combustion reaction



Fig. 3. Scanning electron micrographs of silicon powder-carbon fiber mix before and after combustion reaction : (a) before combustion reaction (b) after combustion reaction

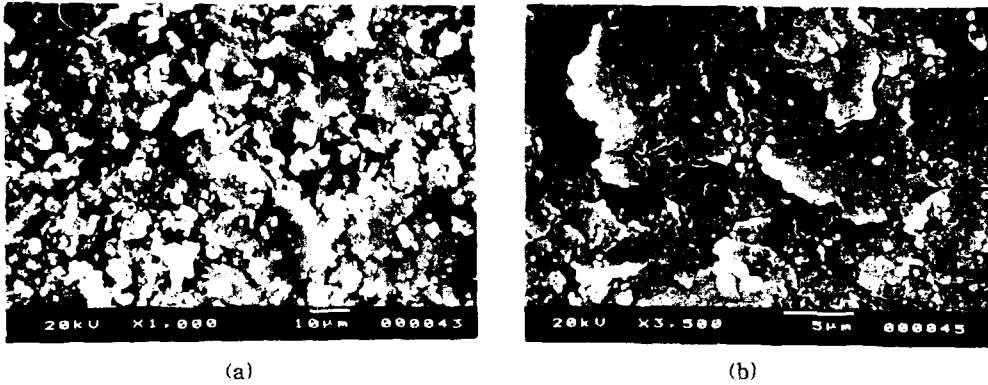


Fig. 4. Scanning electron micrograph of the surface of dummy pellet after combustion reaction : (a) before combustion reaction (b) after combustion reaction

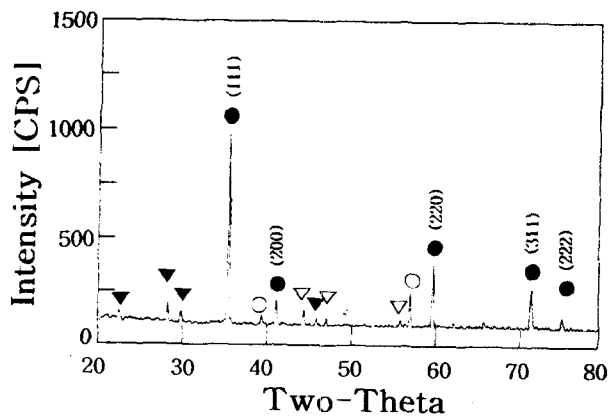


Fig. 5. X-ray diffraction spectra of final product of combustion synthesis  
 (● :  $\beta$ -SiC, ○ :  $\alpha$ -SiC, ▼ :  $\text{SiO}_2$ , ▽ : Si)