



SiC 복합체 보호막 금속 피복관의 개발 및 고온산화 특성 분석

노선호^a, 이동희^b, 박광현^{b*}

^a한국원자력연구원 핵주기공정개발부 ^b경희대학교 원자력공학과

Development of a Metal Cladding with Protective SiC Composites and the Characteristics on High temperature Oxidation

Seonho Noh^a, Dong-hee Lee^b, Kwangheon Park^{b*}

^aKorea Atomic Energy Research Institute, 989-111 Daedeokdaero, Yuseung-gu, Daejeon 34057, Korea

^bDepartment of Nuclear Engineering, Kyung Hee University, Yongin 17104, Korea

(Received August 28, 2015 ; revised October 12, 2015 ; accepted October 13, 2015)

Abstract

The goal of this study is to investigate a metal cladding that contains SiC composites as a protective layer and analysis the characteristics of the specimens on high temperature oxidation. To make SiC composites, the current process needs a high temperature (about 1100°C) for the infiltration of fixing materials such as SiC. To improve this situation, we need a low temperature process. In this study, we developed a low temperature process for making SiC composites on the metal layer, and we have made two kinds: cladding with protective SiC composites made by polycarbosilane(PCS), and a PCS filling method using supercritical carbon dioxide. A corrosion test at 1200°C in a mixed steam and Ar atmosphere was performed on these specimens. The result show that the cladding with protective SiC composites have excellent oxidation suppression rates. This study can be said to have developed new metal cladding with enhanced durability by using SiC composite as protective films of metal cladding instead of simple coating film.

Keywords : Zry-4, cladding, coating, SiC coating

1. 서 론

원자력발전의 안전성이 확보가 안 되면 그 존립 자체에 문제가 생기므로 안전성 확보는 원자력발전의 지속적 이용과 확대에 중요한 기본 가정이 되고 있다. 후쿠시마 사고 이후 원전 안전성, 특히 사고 안전성이 매우 중요해지고 있다. 특히 중대사고시 핵연료 피복관과 수증기의 격렬한 반응을 줄일 수 있고, 수소폭발을 막을 수 있는 방안이 절실히 요구되고 있다. 가장 바람직한 개발방향은 중대사고시 Inherent Safety를 갖고 있는 핵연료를 개발하는 것이다. 이를 위해 우리나라를 포함한 세계 원자력

강국들은 새로운 재료와 새로운 개념의 핵연료를 개발하고 있는 상황이다.

현재 가장 많은 관심을 갖는 새로운 피복관 재료는 SiC이다. 그러나 내밀성 확보와 봉단마개 용접의 어려움 등 기술적으로 극복해야 할 문제점들이 아직 많이 존재한다. 새로운 피막(coating)을 기존 Zr 합금 피복관에 입히는 방법이 고려되고 있지만, 단순한 피막은 열팽창계수와 기질과의 접착 한계성으로 인해 고연소도 핵연료에 적용되기 어려운 문제를 갖고 있다. 본 연구는 단순 피막이 아닌 SiC 복합체(composite)를 금속 피복관의 보호막으로 사용하여 보호막의 내구성이 보다 강화된 새로운 Inherent Safety를 갖는 금속 피복관의 개발 가능성을 타진하는 것이 목표이다

본 연구에서는 SiC 복합체 보호막을 제조하기 위

*Corresponding Author : Kwangheon Park

Department of Nuclear Engineering, Kyung Hee University
E-mail : kpark@khu.ac.kr

하여 총 두 가지의 코팅방법을 사용하였다. Polycarbosilane (PCS)를 이용한 코팅법과 PCS와 초임계 이산화탄소를 이용한 코팅법을 이용하여 총 두 가지의 시편을 제작함으로써 ‘SiC 복합체 보호막 Zry-4 피복관’을 성공적으로 제조할 수 있었다. 그리고 이 시편들의 고온산화를 분석하기 위하여 시편들을 1200°C에서 수증기-Ar 혼합기체에서 부식실험을 수행하였다.

본 연구의 결과로 SiC 복합체 보호막 피복관이 타당성이 있고 추가적인 연구로 그 성공 가능성이 높아지면, 중대사고시 Inherent Safety를 갖는 핵연료의 개발이 가능하고, 아울러 고온의 부식환경에 적용 가능한 구조재의 개발이 가능해진다. 이 경우 산업적으로는 안전성이 더욱 강화된 원자력 발전 시스템을 구축할 수 있고, 더 나아가 원자력분야를 넘어 극한의 부식환경에 사용되는 공업 부품에도 적용될 수 있어, 그 경제적 파장과 효과는 매우 클 것으로 예상된다.

2. 실험방법

2.1 시편의 종류

본 실험에 사용된 시편은 Tube 형태와 판재 형태 총 2가지로 나뉘어진다. 시편은 현재 원자력발전소에서 사용되는 Zry-4를 사용하였고 조성은 표 1에 나타내었다. 튜브 형태의 시편은 외경은 9.5 mm이고 피복관의 두께는 0.6 mm이며 높이를 약 25 mm로 잘라 시편으로 사용하였다. 판재 형태의 시편은 두께가 0.6 mm인 판재를 잘라 사용했고, 대략 가로가 20 mm, 세로 10 mm의 크기를 이용하였다.

SiC_f/SiC 복합체는 SiC 섬유(fiber)가 복합체 구조 물질이 되고, 섬유의 틈새 기질(matrix)을 SiC로 충전한 것을 말한다. 본 연구에선 피복관의 보호막으로 사용되는 SiC_f/SiC 복합체를 제조할 때, 틈새기질을 SiC로 충전하는 방법으로 폴리카보실란(polycarbosilane-PCS) 전구체(precursor)를 이용한 SiC 세라믹 기질 제조 방법을 사용하였다. 아래 그림 1은 ‘PCS로부터 SiC 세라믹을 만드는 공정’을 이용하여 제조한 시편의 모습을 나타내었다.

2.2. 실험재료

본 연구에서 사용한 PCS용액은 Starfire systems

에서 구입한 Allylhydrido- polycarbosilane 이며, 분자식은 아래와 같다. Si와 C의 비율이 1 : 1을 유지하며, 액체 상태로 존재한다. 일반적으로 톨루엔 용매에 희석하여 사용한다.

본 연구에서 사용한 SiC 섬유는 UBE-Korea사에서 구입한 ‘Tyranno fiber- TY-S1H16PX’이다. 이 섬유는 S급의 제품이며 조성은 Si₁C_{1.4}O_{0.4}Ti_{0.03} 으로서 Ti를 소량 함유하며, 또한 산소를 함유하고 있다. 저온 공정으로 만들어져 비정질 형태의 섬유로 알려져 있다. 본 연구에서 이 섬유를 XRD로 분석한 결과 미량의 SiC 결정질이 검출되긴 했지만 대부분이 비정질로 확인이 되었다. 이 섬유의 전자현미경 사진을 그림 3에 나타내었다. 1 가닥의 SiC 섬유실은 약 7 μm 직경의 기본 SiC 섬유의 다발로 이루어져 있다.

3. 코팅제조

3.1 폴리카보실란(polycarbosilane-PCS) 전구체(precursor)를 이용한 SiC 세라믹 기질 제조

‘PCS를 이용한 SiC 세라믹 기질 제조 방법’은 SiC



Fig. 1. Appearance of the specimen.

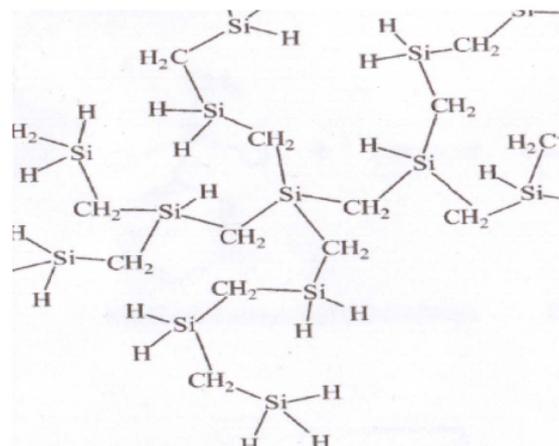


Fig. 2. Chemical structure of HPCS.

Table 1. Chemical composition of Zry-4

	Zr (wt%)	Nb (wt%)	Sn (wt%)	Fe (wt%)	Cr (wt%)
Zry-4	bal.	-	1.35	0.2	0.1

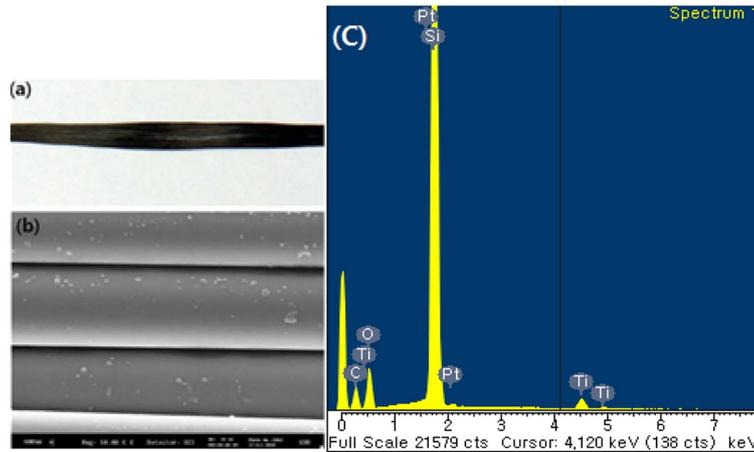


Fig. 3. Chemical structure of SiC fiber.

세라믹으로 변화되는 전구체인 PCS를 SiC 함유 틸새로 침투시켜 고착시킨 후, 가열하여 열분해로 SiC 기질물질을 만드는 방법이다 [2]. 제조방법이 비교적 단순하고 다양한 전구체가 개발되고 있어 공업적으로 많이 이용되는 방법이다.

그림 4에 전구체를 이용한 세라믹 제조에 대한 기본 원리를 나타내었다. 초기 액체상태의 폴리머 전구체를 가열하여 온도를 변화시키면 그 형태가 변화하게 된다. 대략 150°C에서 경화(curing)가 일어나면서 액체상태에서 고체로 폴리머가 변화하게 된다. 이때 산소분위기에서 경화를 하면, 산소가 cross-linking 형태로 폴리머에 자리를 잡아 열경화성 폴리머로 변화한다. 이후 불활성 기체(N₂, Ar, He, 등) 분위기에서 열분해를 하면 폴리머에서 수소가 빠져나가고, 폴리머의 근간(backbone) 원소인 Si, C, O 등이 주성분이 되는 세라믹으로 변화한다. 온도를 더 높이면 생성된 세라믹이 결정화되기 시작한다.

이와 같은 폴리머 전구체로부터 세라믹을 제조하는 방법을 본 연구에서 ‘SiC_f/SiC 복합체’를 제조하는데 적용하였다. 제조 과정은 아래 그림 5에 나타내었다. PC4S를 유기용매에 녹여 액체로 만든 뒤, 복합체 구성물질의 틸새에 충전시켰다. 그리고 PCS가 충전된 시편을 산소 분위기에서 150°C로 1시간 동안 가열하여 PCS를 경화시켰다. 경화된 시편을 Ar분위기에서 상온에서부터 가열하여 7시간동안 700°C의 온도까지 점차적으로 올리고 700°C에서 1시간동안 가열하여 열분해 한 후, 다시 천천히 상온으로 냉각시켰다. 열분해과정에서 폴리머에 있는

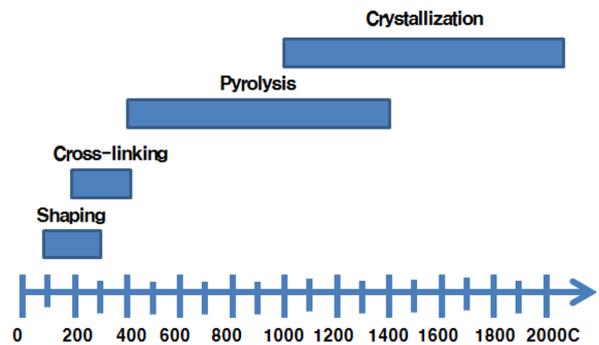


Fig. 4. Basic principle of manufacturing ceramics from polymer precursors.

수소들이 빠져나가고 폴리머의 근간(backbone)원소인 Si-C-O등이 남아 세라믹으로 변화한다. 이 방법을 이용하면 SiC_f/SiC 복합체의 제조도 가능하며, 또한 금속표면에 SiC코팅을 입힐 수도 있다.

3.2 초임계 이산화탄소를 이용한 PCS 충전 방법

앞에서 언급한 PCS를 이용한 SiC 세라믹 기질 제조는 PCS를 톨루엔 용매에 희석시켜(부피비로 10% PCS) 복합체 구조물질에 충전시키는 방법을 사용하였다. 복합체 틸새에 충분히 PCS를 충전시키기 위해서 24시간 이상의 오랜 시간을 PCS 함유 톨루엔 용액에 담귀야 만족할 만한 충전률을 얻을 수 있었다.

초임계 이산화탄소는 우수한 침투력과 아울러 비극성 유기물질에 대해 뛰어난 용해능력을 갖고 있어 높은 기공도와 복잡한 구조를 갖고 있는 구조체

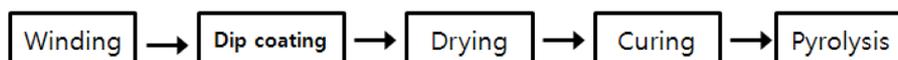


Fig. 5. SiC_f/SiC Manufacturing process.

에 용매로 적용시키기에 매우 적절하다. 본 연구에서는 이와 같은 초임계 이산화탄소의 우수한 특성을 이용하여, PCS를 초임계 이산화탄소에 용해시키고, 이를 SiC섬유 틸스에 잘 침투시킨 후 압력을 낮춰 틸스에 석출/고착시키면 쉽고 효과적으로 복합체의 밀도를 높일 수 있다. 또한 압력을 낮추면 초임계에서 기체 상태로 변화되어 용매 내 PCS의 용해도가 급감하므로 거의 순수한 용매와 PCS를 분리 회수할 수 있어 폐기물 발생이 원천적으로 없으며, 회수된 용매와 PCS를 재사용하여 환경친화적인 공정을 만들 수 있다. PCS가 초임계이산화탄소에 녹을 수 있는지 알아보기 위해 variable-volume view cell을 이용하여 PCS의 초임계 이산화탄소내 용해도를 구하였다. 그림 6에 실험에 사용된 variable-volume view cell에서 측정된 PCS의 용해도 곡선을 나타내었다. 40°C에서 약 350 bar이상의 압력을 가하면 부피비로 10% 이상의 PCS를 이산화탄소에 녹일 수 있다.

알루미늄 관외부에 SiC섬유를 감은 뒤 PCS를 톨루엔 용매에 녹인 액체용액(10% PCS) 속에서 PCS를 충전시킨 시편과 동일한 형태의 시편을 초임계 이산화탄소를 용매를 사용하여 초임계유체로 처리하여 PCS를 충전시킨 시편을 제조하여 비교하였다. 두 시편 모두 1시간동안 PCS를 1회 충전시킨 다음, 시편을 경화시키고 열분해하여 SiC 복합체(SiC_f/SiC)를 제조하였다. 시편의 단면을 전자현미경으로 분석한 그림이 그림 7에 나타나있다. 1번 그림은 PCS

를 톨루엔용매에 녹여 충전시킨 시편이고, 2번 그림은 초임계 이산화탄소로 충전한 시편이다. 톨루엔 용매에서 PCS가 충전된 시편은 약 7µm 두께의 SiC섬유 주위에 SiC기질이 거의 보이지 않고 있다. 그러나 초임계유체로 처리된 시편은 SiC섬유 주위에 SiC기질이 매우 촘촘히 생성되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 이와 같이 동일한 시간 동안의 충전시간을 비교해보면 초임계유체로 PCS를 충전할 때가 매우 효율적인 것을 알 수 있다.

4. 실험

준비된 시편의 고온 내부식 특성을 알아보기 위하여 그림 8의 실험장치를 사용하였다. 실험온도는 1200°C이고 수증기-Ar혼합기체에서 시편의 산화실험을 수행하였다. 산화실험 방법은 다음과 같다(그림 8을 참조). 전기로를 설정온도로 가열하고, 알루미늄 관의 입구를 열어 시편 지지관에 시편을 장착하였다. 유리 가이드관은 밀봉되어 알루미늄 관 입구의 Gate와 연결되어 있고, 내부에 시편지지관이 들어있다. 시편지지관의 한쪽 끝은 자석이 붙어있어 유리 가이드관 외부에서 자석으로 시편 지지관을 움직일 수 있게 만들었다.

알루미늄 관입구를 닫고, 관 내부를 진공으로 만들어 공기를 제거한 후에, Ar과 수증기의 혼합기체를 알루미늄 관 내부로 흐르게 하였다. 수증기-Ar

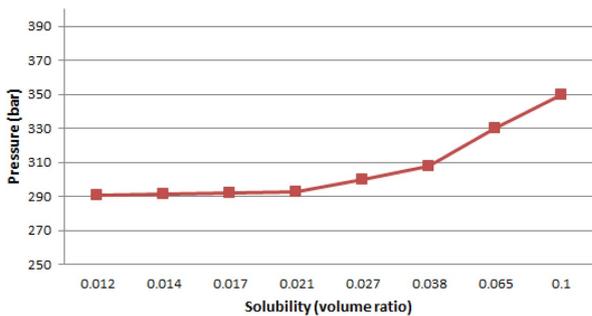


Fig. 6. The curve of PCS solubility in supercritical carbon dioxide measured at 40°C.

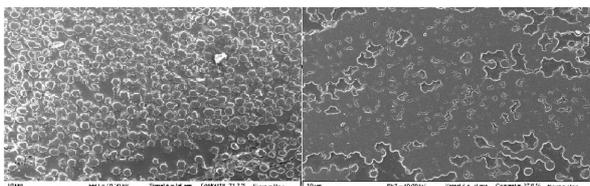


Fig. 7. A photo of a cross section of SiC composite (SiC_f/SiC) manufactured by dissolving PCS in toluene and in supercritical carbon dioxide.

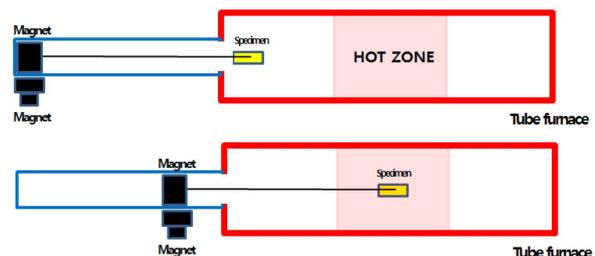


Fig. 8. Apparatus (tube furnace) for high temperature oxidation of coated Zr alloys in steam.



Fig. 9. View of the specimen after oxidation experiments.

혼합기체의 흐름이 안정화되면, 자석을 사용하여 유리 가이드관 내부의 시편 지지관을 이동시켜 시편을 전기로 중심부로 옮기면서 산화실험을 수행하였다.

1200°C에서 10분간 산화 후 외부에 위치한 자석으로 시편 지지관을 이동시켜 시편을 알루미늄관 입구에 위치하게 하여 산화를 중지시키고, 관의 입구를 열어 시편을 꺼냈다. 산화 시편은 mounting한 후에, grinding, polishing을 거쳐 광학현미경으로 산화 정도와 미세구조를 관찰하였다. 1200°C에서 수증기-Ar 혼합기체로 10분간 산화된 튜브와 판재 시편의 모습을 그림 9에 나타내었다. SiC 함유는 고온의 수증기에 전혀 산화되지 않은 것으로 보이고, 실험 후에도 SiC 복합체의 모양의 변화가 거의 없었다. 그러나 보호가 안된 피복관 영역은 심하게 부식이 되어 변형이 생기고 산화막이 떨어져 나가기 시작하고 있다.

5. 결과 및 고찰

5.1 PCS로 만든 SiC/SiC 복합체 보호막 피복관

Zry-4 시편 주위로 SiC함유를 감고 PCS로 SiC/SiC 복합체를 만들어 SiC/SiC 복합체 보호막을 갖는 Zry-4 피복관을 만들었다. SiC 함유(실)를 감은 두께에 따라 2종류의 시편을 제조하였다. 1줄의 두께로 감은 SiC/SiC 복합체 보호막 시편(얇은 보호막)과 4줄의 두께로 감은 SiC/SiC 복합체 보호막 시편(두꺼운 보호막)을 준비하였다. 시편 준비방법은 PCS를 톨루엔에 희석시킨 용액에 SiC함유를 감은 시편을 24시간 이상 담궈 충분히 PCS가 함유됨새로 침투되게 한 후에, 산소에서 150°C 1시간동안 경화를 하고, Ar분위기에서 700°C에서 1시간동안 열분해를 하여 만들었다. 구체적인 시편 준비 내용은 앞절에 언급이 되어있다.

4줄 두께로 감은 SiC/SiC 복합체 보호막을 갖고 있는 Zry-4 피복관 시편이 1200°C의 수증기-Ar 혼합기체에서 10분간 산화된 후 시편의 단면사진을 그림 10에 나타내었다. 왼쪽 그림 10(a)은 보호막 바로 아래에 있는 시편의 단면 모습으로 산화막의 두께가 대략 27 μm 정도로 산화가 매우 적게 된 것으로 나타났다. 오른쪽 그림 10(b)은 보호막이 시작되는 경계면의 단면모습이다. 보호막 외부에 있는 피복관은 산화가 급속히 진행되어 142 μm의 두께를 갖는 산화막으로 성장했지만, SiC/SiC 복합체 보호막 아래에선 급격히 산화가 억제되고 있는 것을 볼 수 있다. 보호막 아래의 피복관 산화막 두께는 보호막 없는 피복관 산화막 두께의 20% 이하이다.

1줄 두께로 감은 SiC/SiC 복합체 보호막의 고온에서 산화억제 능력을 그림 11에 나타내었다. Zry-4 피복관이 1200°C 수증기에서 10분간 산화된 경

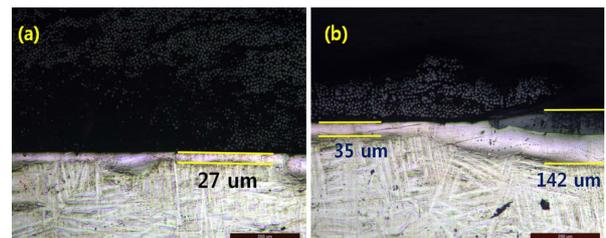


Fig. 10. Views of cross sections of Zry-4 cladding having SiC/SiC composite protective films wound with a 4-line thickness after oxidation at 1200°C, in a steam-Ar mixed gas. (a) A view of a cross section below the protective film, (b) changes in oxide film thicknesses at the boundary point where the protective film begins. Oxidation progressed considerably on the right side because there was no protective film.

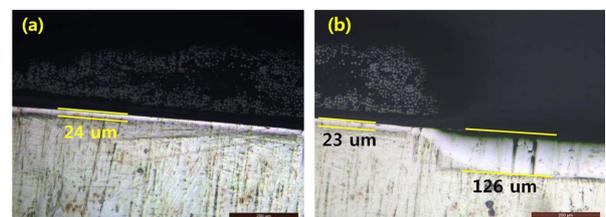


Fig. 11. Views of cross sections of Zry-4 cladding having SiC/SiC composite protective films wound with a one-line thickness after oxidation at 1200°C, in a steam-Ar mixed gas. (a) A view of a cross section below the protective film, (b) changes in oxide film thicknesses at the boundary point where the protective film begins. Oxidation progressed considerably on the right side because there was no protective film.

우 일반적으로 120 μm을 넘는 산화막이 형성된다. 보호막 아래의 Zry-4 피복관의(그림 11(a)) 산화막 두께는 24 μm로 보호막이 없는 피복관의 산화막 두께의 20%도 안된다. 보호막이 시작되는 경계층 (그림 11(b))에서 SiC_f/SiC 복합체 보호막의 산화억제 능력을 극명하게 볼 수 있다. 보호막 외부의 피복관이 많이 산화되었지만 (126 μm), 보호막이 시작되는 영역부터 산화막 두께가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 1줄 두께의 SiC_f/SiC 복합체 보호막 아래의 피복관의 산화막 두께가 보호막 없는 피복관 산화막 두께의 20% 이하로 나타나, 4줄 두께의 복합체 보호막과 거의 동등한 고온 산화억제 능력을 가진 것으로 보인다.

전자현미경으로 본 4줄 두께로 감은 SiC_f/SiC 복합체 보호막을 갖고 있는 Zry-4 피복관 시편이 1200°C의 수증기-Ar 혼합기체에서 산화된 후 시편의 전자현미경으로 본 단면사진을 그림 12에 나타내었다. SiC 섬유 사이에 SiC기질이 촘촘히 잘 생성되어 있는 것으로 나타나있다.

SiC_f/SiC 복합체 보호막의 고온 산화억제 능력은 결국 고온 산화시 보호막이 수증기 (또는 산소)의 침입을 억제하여 고온 산화가 일어나지 않게 하는데 있을 것이다. SiC_f/SiC 복합체 보호막에서 비정질 SiC 기질(matrix)의 역할을 알아보기 위해 SiC 섬유만 촘촘히 4줄 두께로 감아 1200°C의 수증기-Ar 혼합기체에서 10분간 산화시켰다. 산화시험 후 시편의 단면사진을 그림 13에 나타내었다. 보호막이 없을 경우 120 μm 이상의 산화막이 생기는 것을 고려하면 약 75 μm의 산화막이 생긴 것으로 보

아 촘촘히 감긴 SiC섬유가 어느 정도 수증기의 침입을 막아 고온 산화를 억제하는 것으로 보인다. 즉, SiC섬유를 촘촘히 감았을 경우 산화막의 두께가 보호막이 없는 피복관 산화막 두께의 약 60 - 70%정도가 될 정도의 산화 억제력이 있다. 그러나 고온 산화에서 보호막에 의해 산화막 두께가 적어도 20% 이하로 억제되어야 어느 정도 공학적인 가치가 있다고 볼 수 있다. 따라서 보호성과 내구성이 우수한 SiC 기질의 역할이 매우 중요하다.

5.2 PCS코팅과 초임계 이산화탄소로 만든 SiC_f/SiC 복합체 보호막 피복관

‘PCS로 만든 SiC_f/SiC 복합체 보호막 피복관’ 시편에 초임계 이산화탄소를 이용한 코팅을 한번 더 해준다. 앞에서 만든 시편의 구체적인 내용은 앞절에 언급이 되어있다. 그 후 시편에 초임계 이산화탄소를 이용하여 코팅을 한번 더 해준다. 시편을 초임계 이산화탄소를 용매를 사용하여 초임계유체로 처리하여 PCS를 충전시킨 시편을 경화시키고 열분해하여 1줄의 두께로 감은 SiC 복합체(SiC_f/SiC)와 4줄의 두께로 감은 SiC 복합체(SiC_f/SiC)를 제조하였다. 이 두 종류의 시편을 1200°C의 수증기-Ar 혼합기체에서 10분간 산화한 후 시편의 단면을 그림 14와 그림 15에 나타내었다.

1줄 두께로 감은 SiC_f/SiC 복합체 보호막을 갖고 있는 Zry-4 피복관 시편이 1200°C의 수증기-Ar 혼합기체에서 10분간 산화된 후 시편의 단면사진을 그림 14에 나타내었다. 보호막 바로 아래에 있는 시편 산화막의 두께는 대략 22 μm 정도로 산화가

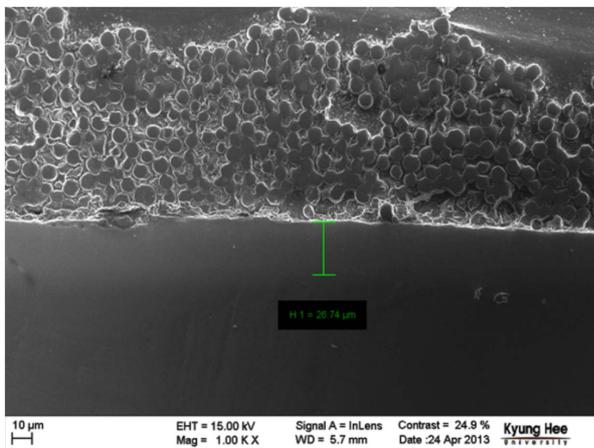


Fig. 12. A view of a cross section of Zry-4 cladding having SiC_f/SiC composite protective films wound with a 4-line thickness seen through an electron microscope after oxidation for 10minutes at 1200°C, in a steam-Ar mixed gas.

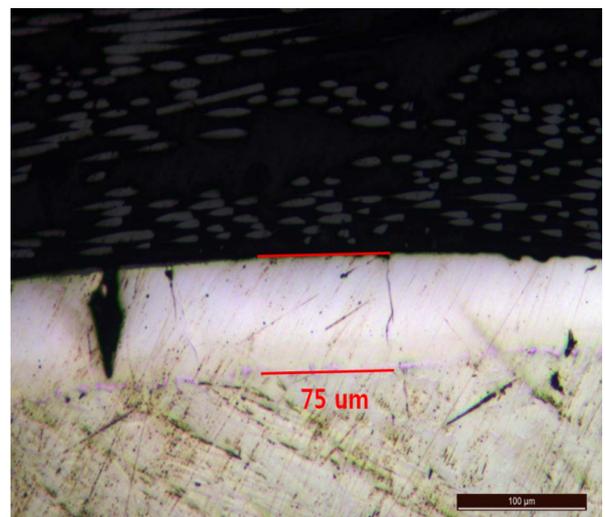


Fig. 13. Oxide film thickness on Zry-4 cladding with only SiC fibers wound in a four-line thickness as protective films after oxidation for 10 minutes at 1200°C in a steam-Ar mixed gas.

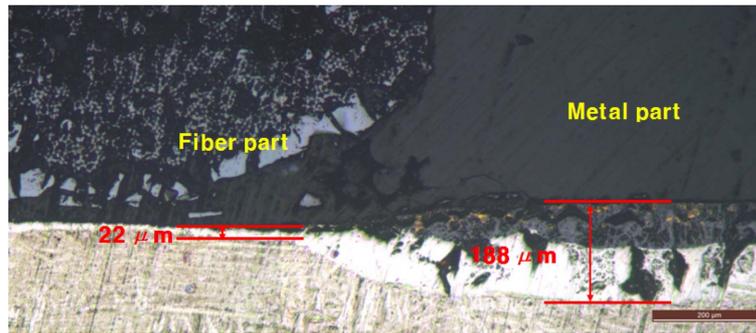


Fig. 14. A photo of an oxide film of a specimen with oneline thickness SiC/SiC composite protective film manufactured with PCS coating and supercritical carbon dioxide after oxidation for 10minutes at 1200°C.

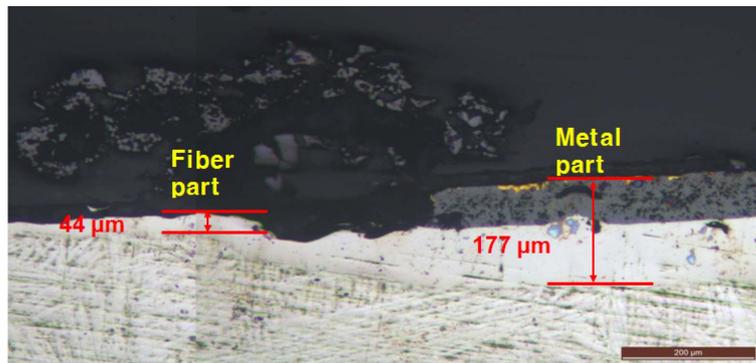


Fig. 15. A photo of an oxide film of a specimen with a four-line thickness SiC/SiC composite protective films manufactured with PCS coating and supercritical carbon dioxide after oxidation for 10minutes at 1200°C.

매우 적게 된 것으로 나타났다. 보호막 외부에 있는 피복관은 산화가 급속히 진행되어 188 μm 의 두께를 갖는 산화막으로 성장했지만, SiC/SiC 복합체 보호막 아래에선 급격히 산화가 억제되고 있는 것을 볼 수 있다. 보호막 아래의 피복관의 산화막 두께는 보호막 없는 피복관 산화막 두께의 12% 이하이다.

4줄 두께로 감은 SiC/SiC 복합체 보호막의 고온에서 산화억제 능력을 그림 15에 나타내었다. Zry-4 피복관이 1200°C 수증기에서 10분간 산화될 경우 일반적으로 120 μm 을 넘는 산화막이 형성된다. 보호막 아래의 Zry-4 피복관의 산화막 두께는 44 μm 로 보호막이 없는 피복관의 산화막 두께의 20%도 안된다. 보호막이 시작되는 경계층에서 SiC/SiC 복합체 보호막의 산화억제 능력을 극명하게 볼 수 있다. 보호막 외부의 피복관이 많이 산화되었지만 (177 μm), 보호막이 시작되는 영역부터 산화막 두께가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 1줄 두께의 SiC/SiC 복합체 보호막 아래의 피복관의 산화막 두께가 보호막 없는 피복관 산화막 두께의 20% 이하로 나타나, 4줄 두께의 복합체 보호막과 거의 동등한 고온 산화억제 능력을 가진 것으로 보인다.

5.3 PCS 코팅과 초임계 이산화탄소로 2번 충전하여 만든 SiC/SiC 복합체 보호막 피복관

‘초임계 이산화탄소로 만든 SiC/SiC 복합체 보호막 피복관’ 앞에서 만든 시편에 초임계 이산화탄소를 이용한 SiC 충전을 1회 더 추가하여 시편을 제조하였다. 앞에서 만든 시편의 구체적인 내용은 앞절에 언급이 되어있다. 그 후 시편에 초임계 이산화탄소를 이용하여 코팅을 1회 더 해준다. 시편을 초임계 이산화탄소를 용매를 사용하여 초임계유체로 처리하여 PCS를 충전시킨 시편을 경화시키고 열분해하여 1줄의 두께로 감은 SiC 복합체(SiC/SiC)와 4줄의 두께로 감은 SiC 복합체(SiC/SiC)를 제조하였다. 이 두 종류의 시편을 1200°C의 수증기-Ar 혼합기체에서 10분간 산화한 후 시편의 단면을 그림 16과 그림 17에 나타내었다.

1줄 두께로 감은 SiC/SiC 복합체 보호막을 갖고 있는 Zry-4 피복관 시편이 1200°C의 수증기-Ar 혼합기체에서 10분간 산화된 후 시편의 단면사진을 그림 16에 나타내었다. 보호막 바로 아래에 있는 시편 산화막의 두께는 대략 42 μm 정도로 산화가 되었고, 보호막이 없는 영역에 있어 수증기에 노출된 피복관은 산화가 급속히 진행되어 159 μm 의 두께를 갖는 산화막으로 성장했다. SiC/SiC 복합체

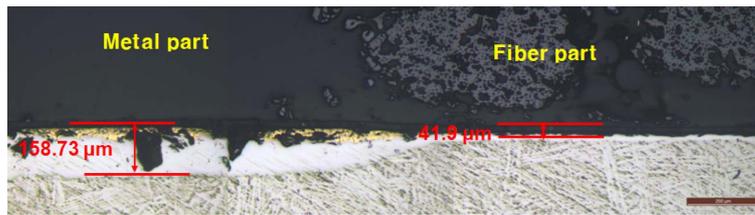


Fig. 16. A photo of an oxide film of a specimen with one-line thickness SiC_f/SiC composite protective films manufactured with PCS coating and two supercritical carbon dioxide filling after oxidation at 1200°C for 10 min.



Fig. 17. A photo of an oxide film of a specimen with 4 line thickness SiC_f/SiC composite protective films manufactured with PCS coating and two times of supercritical carbon dioxide filling after oxidation at 1200°C for 10 min.

Table 2. Summary of the result

Shape of specimen		Protective film oxidation suppression rate	Summary of major results
Cladding with SiC _f /SiC composite protective films made with PCS (tube specimen)	1 line	$\frac{24 \mu\text{m}}{126 \mu\text{m}} = 0.19$	<ul style="list-style-type: none"> Processes that can be used to make composites industrially easily. SiC in matrixes is in amorphous states containing a large amount of oxygen. The oxidation suppression rate of protective films made of only densely wound SiC fibers is approximately 0.65. Thin composite protective films (one-line thickness) also have excellent oxidation suppression rates.
	4 line	$\frac{27 \mu\text{m}}{142 \mu\text{m}} = 0.19$	
Cladding with SiC _f /SiC composite protective films made PCS coating and supercritical carbon dioxide	1 line	$\frac{22 \mu\text{m}}{188.29 \mu\text{m}} = 0.12$	<ul style="list-style-type: none"> SiC in matrixes is in amorphous states containing a large amount of oxygen. The oxidation suppression rate of protective films made of only densely wound SiC fibers is approximately 0.65. Thin composite protective films (one-line thickness) also have excellent oxidation suppression rates.
	4 line	$\frac{44.37 \mu\text{m}}{177.32 \mu\text{m}} = 0.25$	
Cladding with SiC _f /SiC composite protective films made with PCS coating and two applications of supercritical carbon dioxide filling	1 line	$\frac{41.9 \mu\text{m}}{158.73 \mu\text{m}} = 0.26$	Thin composite protective films (one-line thickness) also have excellent oxidation suppression rates.
	4 line	$\frac{25 \mu\text{m}}{136 \mu\text{m}} = 0.18$	

보호막 아래에선 급격히 산화가 억제되고 있는 것을 확인 할 수 있다. SiC_f/SiC 보호막 아래의 피복관의 산화막 두께는 보호막 없는 피복관 산화막 두께의 26% 이하로 나타났다.

4줄 두께로 감은 SiC_f/SiC 복합체 보호막의 고온에서 산화억제 능력을 그림 17에 나타내었다. Zry-4 피복관이 1200°C 수증기에서 10분간 산화될 경우 보호막이 없는 영역의 산화막의 두께는 136 μm 형성된다. SiC_f/SiC 보호막 아래의 Zry-4 피복관의

산화막 두께는 25 μm로 보호막이 없는 피복관의 산화막 두께의 18로 나타났다. 보호막이 시작되는 경계층에서 SiC_f/SiC 복합체 보호막의 산화억제 능력을 극명하게 볼 수 있다. 보호막 외부의 피복관이 많이 산화되었지만(136 μm), 보호막이 시작되는 영역부터 산화막 두께가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 1줄 두께의 SiC_f/SiC 복합체 보호막 아래의 피복관의 산화막 두께가 보호막 없는 피복관 산화막 두께의 20% 이하로 나타나, 4줄 두께의 복합체

보호막과 거의 동등한 고온 산화억제 능력을 가진 것으로 보인다.

5.4. 고온산화실험결과요약

보호막 산화 억제율 =
(보호막 있는 시편의 산화막 두께)/
(보호막없는 시편의 산화막 두께)

PCS로 만든 SiC_f/SiC 복합체 보호막 피복관은 공업적으로 복합체를 만들기 쉬운 공정이고, 섬유 기질내 SiC는 산소를 다량 함유한 비정질 형태이다. 1줄 두께와 4줄 두께 모두 산화 억제율이 우수한 것으로 나온다..

PCS 코팅과 초임계 이산화탄소로 만든 SiC_f/SiC 복합체 보호막 피복관과 초임계 이산화탄소를 2번 충전한 복합체 보호막 피복관 모두 섬유 기질내 SiC는 산소를 다량 함유한 비정질 형태이다. 1줄 두께와 4줄 두께 모두 산화억제율이 우수한 것으로 나온다.

6. 결 론

본 연구에서는 6종류의 시편으로 고온 수증기 산화실험을 수행하였고, 각 종류별 보호막 산화억제율을 구하였다. 6종류의 시편 모두 보호막 산화 억

제 효과를 가지고 있다는 것을 확인하였다. 특히 SiC_f/SiC 복합체 보호막은 산화 억제력이 매우 우수하다는 것을 확인하였다. (대략 20%이하). 복합체내에서 SiC기질의 충전이 잘 될수록 산화 억제력이 우수해진다. 특히 SiC fiber 틸새를 매질의 균열이나 기공이 없이 잘 채워져야 높은 산화억제율을 갖는 것으로 보인다. 본 연구는 극한의 부식환경에 사용되는 공업 부품에 대한 기술 자료로서의 활용이 가능 할 것으로 믿어지며, 향후에는 원자력 발전소 핵연료 피복관의 사용환경에 근접한 조건에서의 내부식성 연구를 수행하고자 한다.

References

1. J.Park, H.Kim, Y.Jung, H.Kim, D.park, W.Kim; J. Nucl. Mater, 443 (2013) 603
2. P.Colombo, G.Mera, R.Riedel, G.Soraru ; J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 1805
3. W.Kim, H.Hwang, J.Park, W.Ryu ; J. Mater. Sci. Letters, 22 (2003) 581
4. F.Nagase, T.Omoto, H.Uetsuka ; J. Nucl. Sci. Technol., 40(4) (2003) 213
5. R.Pawel, J.Cathcart, R.McKee ; J. Electrochem. Soc, 126 (1979) 1105
6. G. Amirthan, A. Udaya Kumar, and M. Balasubramanian ; Ceram. Int., 37 [1] 423-26 (2011)