

원자력 발전용 냉각수 파이프 내부 보호막 코팅기술의 개발에 관한 기초연구

선열문^o, 박희갑, 김규섭, 신중홍*, 조정수, 박정후
부산대학교 공과대학 전기공학과
*: 동의대학교 전기공학과

A Study on the Pipe Inner Coating by Plasma Processing

Y.M. SUNG^o, H.K. PARK, G.S Kim, J.II. SHIN*, J.S. CHO, C.H. PARK
Department of Electrical Engineering, Pusan National University
*: Department of Electrical Engineering, Dong Eui University

ABSTRACT - A cylindrical-post magnetron sputtering system was designed for pipe inner coating. The discharge condition was depended on the gas pressure, magnetic field and pipe diameter. At given discharge current, discharge voltage increased a little with pipe diameter. The electron temperature and floating potential increased with magnetic field. The impact ion energy on the pipe increased with bias voltage. The TiN thin-film of 2 μ m thickness was formed by cylindrical-post magnetron sputtering system under the conditions of the pressure of 5mTorr, the applied voltage of 700V, the discharge current of 500mA, the magnetic field of 300G, and the bias voltage of -100V.

1. 서론

최근 원자로의 냉각파이프나 자동차의 배기관 등의 소구경 금속 파이프 내벽에 보호막의 형성이 요구되고 있다. 내부에 부식성이 강한 유체 및 가스가 흐르거나 고온 고압의 환경 조건에서 소구경 금속 파이프를 장시간 사용할 경우, 내부 부식, 열화 등에 의한 파이프의 손상이 발생하게 되고, 특히 원자로의 냉각 파이프에 있어서는 큰 사고로 될 가능성이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 최근 냉각수 파이프의 내측면에 TiN과 같이 내식성, 내마모성 등이 뛰어난 보호막 형성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 현재까지 파이프의 내경이 작아질수록 파이프 내벽의 코팅은 어려우며, 성막속도, 막의 균일성 등의 문제때문에 파이프 내벽의 코팅기술은 아직 실용화 단계까지 이르지 못하고 있다. 본 연구에서는 플라즈마 프록세싱으로 파이프 내부코팅을 실현하기 위해 스텐레스(SUS 304) 파이프 내부에 직경 10mm, 길이 200mm의 Ti 타겟으로 구성된 cylindrical-post magnetron sputtering system을 설치하여 반응성 마그네트론 스파트링법으로서 TiN 보호막을 형성하고자 하였으며, 이때 파이프 내부에 형성되는 방전 플라즈마의 방전전류-전압 특성 및 플라즈마 파라메타 특성을 압력, 자계, 파이프 직경 등을 변수로 하여 구하였고, 우선방향 결정성장, 밀착성, 표면 morphology 등 TiN 코팅막의 물성특성을 측정 분석하여 이상의 결과에 대한 검토 및 이론적 고찰을 행하였다.

2. 실험장치 및 방법

그림 1은 실험장치의 전체 개략도를 나타내고 있다.

2중 수냉벽으로 제작된 진공조에 10⁻⁶ Torr 이상 배기할 수 있는 고진공 펌프와 MFC에 의해 주입가스의 유량을 조절하여 진공조내의 압력을 일정하게 유지할 수 있도록 하였다. 자계는 진공조 외부에 각각 3000회 정도 감긴 2개의 전자석 코일에 흐르는 전류에 의해 제어되며 최대 1 kG까지 균일한 자계를 얻을 수 있다. Cylindrical-post magnetron sputtering system과 파이프는 진공조 중심부에 위치하도록 설치하여 파이프 내부에 균일한 자화 플라즈마가 형성되도록 하였으며, TiN 코팅막의 밀착성을 향상시키기 위해 동작시 파이프에 부의 bias 전압을 인가하였다. 전자 온도, 밀도, 공간전위 등의 플라즈마 파라메타 측정에는 Single 푸르브와 double 푸르브, 이온 에너지 분석기를 이용하였다. 푸르브의 tip재질은 직경 0.25mm의 텅스텐 wire로서 double 푸르브의 경우 tip 간격은 약 2mm정도 유지하였다. 3개의 grid와 1개의 이온 collector 전극으로 구성되어 있는 이온 에너지 분석기는 grid의 경우 직경 1 cm, 조밀도 300 LPI(line per inch)의 스텐레스 mesh로 하였으며, collector 전극은 직경 1 cm의 동판을 사용하였고, 각 grid와 전극간의 간격은 1 mm로 하였다. 푸르브와 이온 에너지 분석기의 I-V 특성곡선은 X-Y plotter로서 나타내었다. 그리고 형성된 TiN 보호막의 특성평가로서 우선방향 결정성장, 밀착성, 표면 morphology 등을 각각 XRD, 스크래치 테스터, SEM 등에 의해 측정 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 Cylindrical-post magnetron sputtering system의 방전전압-전류 특성을 나타낸다. 동작가스는 Ar-N₂(5%)를 사용하여 TiN막막 형성조건하에서의 방전특성을 주된 고찰대상으로 하였다. 저자계일수록 그리고 파이프의 직경이 작을수록 동일한 방전전류에 대해 방전전압이 높아짐을 알 수 있다.

그림 3은 파이프내에서 형성되는 플라즈마의 전자 온도, 밀도를 자계를 변수로 하여 푸르브 측정법으로 구한 결과이다. 푸르브의 측정위치는 타겟 표면에서 약 5mm 정도 위치한 지점에 고정시켰다. 일정 방전전류 100mA에서 자계가 증가하거나 파이프의 직경이 작아질수록 전자온도는 상승하고 전자밀도는 감소하는 경향을 나타내었고, 전자온도는 3~6 [eV], 밀도는 8.5 $\times 10^{10}$ ~1 $\times 10^{11}$ 범위의 값이 얻어졌다.

그림 4는 자계에 대한 Double 푸르브의 I-V 특성곡선의 변화를 나타낸다. 자계가 증가할수록 이온 포화전류는 감소하는 경향을 나타내었다.

그림 5는 자계변화에 대해 플라즈마 공간전위(V₀)와

부동전위(V_f)를 Single 푸르브로서 측정한 결과이다. 공간전위는 아래 관계식을 이용하여 구하였다.

$$V_p - V_f = (kT_e/2e) \ln(M_i/2.3m_e)$$

V_p 는 $\pm 5V$ 내외였고, V_f 는 $-15 \sim -25V$ 범위였다. 자계가 증가하면 플라즈마 공간전위는 감소하고 부동전위는 증가하였으며, 파이프의 직경이 감소할수록 V_p 와 V_f 는 더 큰 값을 나타내었다. 이상의 결과에서 파이프의 직경이 작을수록 파이프벽으로의 확산에 의한 전자소멸은 증가하므로 방전을 유지하기 위해서는 전자온도가 상승되어야 하며 전자온도의 상승은 결국 플라즈마내에서 중성상태를 유지하기 위한 공간전위의 상승을 유발시키는 것으로 생각된다. 그리고 전류 밀도는 전하 밀도와 전하 속도의 적으로 정의되므로 동일 방전전류에서 자계에 의해 전자온도가 상승하면 전자밀도는 감소하게 됨을 알 수 있다.

그림 6은 자계에 대한 Single 푸르브의 I-V 특성곡선의 변화를 나타낸다. 자계가 증가할수록 부동전위는 부(-)의 영역으로 이동하고 전자포화전류는 감소함을 알 수 있다.

한편, 본 실험에서는 TiN 박막형성시 파이프에 부의 bias전압을 인가하여 플라즈마내 이온의 충돌 효과로서 박막의 부착특성을 향상시키고자 하였는데, 그림 7은 bias 전압에 대한 파이프내벽에 입사하는 이온전류의 I-V 특성곡선을 이온 에너지 분석기로 측정하여 얻은 결과이다. bias전압이 증가하면 파이프내벽에 입사하는 이온의 에너지는 증가하며, 플라즈마 공간전위와 bias 전위차에 해당하는 에너지로 가속됨을 알 수 있다.

그림 8은 Cylindrical-post magnetron sputtering system을 이용하여 스테인레스 파이프 내벽에 형성시킨 TiN 코팅막의 XRD 패턴을 나타낸다. TiN 코팅막의 형성조건은 가스압력 5 mTorr, Ar-N₂(5%), 인가전압 700V, 방전전류 500 mA, 자계 300G, 파이프에 인가한 bias전압 -100V에서 행하였고 동작시간은 1시간으로 하였다. (111)면과 (200)면이 관찰되었고, 파이프에 bias 전압을 인가하게 되면 주로 (200)면의 피크가 성장하는 경향을 나타내었다.

그림 9는 TiN 코팅막의 밀착성을 측정하기 위한 스크래치 테스트의 Acoustic signal을 나타내며, 임계 하중은 32N을 얻을 수 있었다. 10~35N 범위의 밀착특성을 얻을 수 있었으며, bias전압이 증가하면 임계하중이 증가하였으나, -150V 이상에서 포화하는 경향을 나타내었다.

그림 10은 스테인레스 파이프 내벽에 형성시킨 TiN 코팅막의 단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 형성조건은 앞의 경우와 동일하고 약 2 μ m 정도의 막두께를 얻을 수 있었으며 비교적 막입자의 그래인이 크고 치밀한 결정구조를 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

Cylindrical-post magnetron sputtering system을 이용하여 스테인레스 파이프 내벽에 TiN 보호막의 형성시 발생하는 방전 플라즈마의 특성 및 성막결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 파이프 내부 코팅시 자계가 증가하거나 파이프의 직경이 작을수록 전자온도는 상승하고 전자밀도는 감소하는 경향을 나타내었고, 전자온도는 3~6 [eV], 밀도는 $8.5 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{11}$ 범위의 값이 얻어졌다.

2) 자계가 증가하면 플라즈마 공간전위는 감소하고 부동전위는 증가하였으며 파이프의 직경이 작을수록 공간전위와 부동전위가 큰 값을 나타내었다. 그리고 파이프 내벽에 입사하는 이온의 에너지는 파이프에 인가한 bias 전압에 비례하였다.

4) 형성된 TiN박막의 XRD 패턴은 주로 (111)면과 (200)이 관찰되었고, 파이프에 bias 전압을 인가하게 되면 (200)면의 피크가 주로 성장하는 경향을 나타내었다. 한편 스크래치 테스트에 의한 밀착력은 임계하중 10~35N 범위의 값을 얻을 수 있었다.

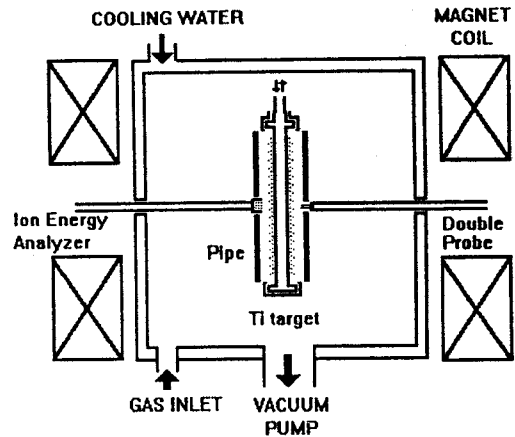


그림 1. 실험장치의 전체 개략도

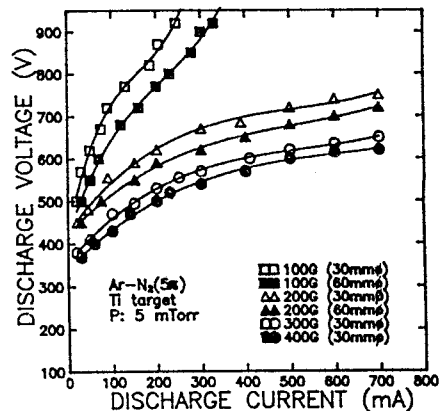


그림 2. Cylindrical-post magnetron sputter system의 방전전압-전류 특성

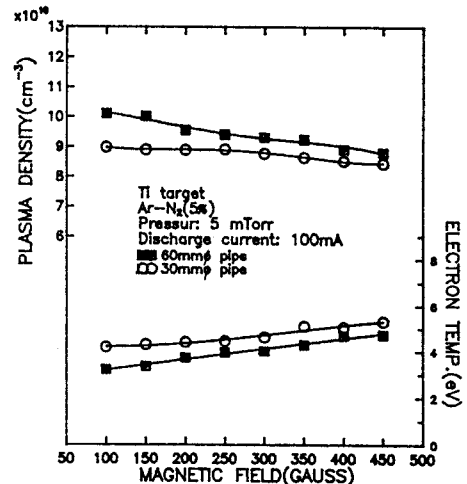


그림 3 파이프내에 형성된 플라즈마의 전자 온도 및 밀도

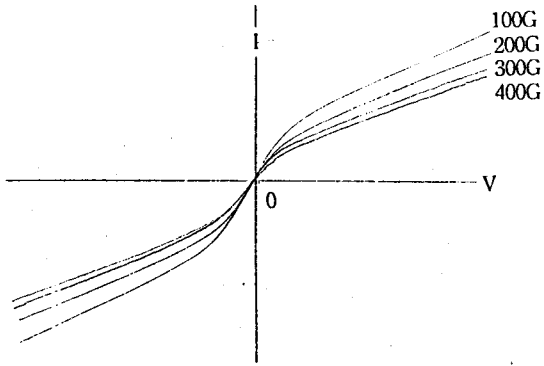


그림 4 자계에 대한 Double 푸르브의 I-V 특성곡선 변화

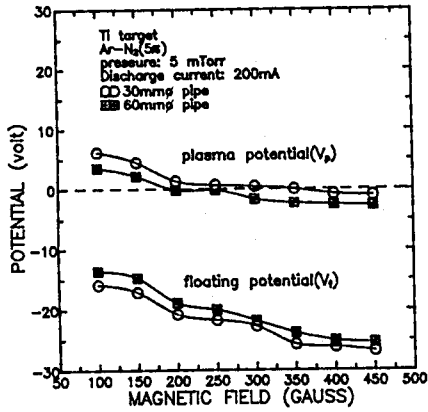


그림 5 자계에 대한 V_p 와 V_f 의 변화

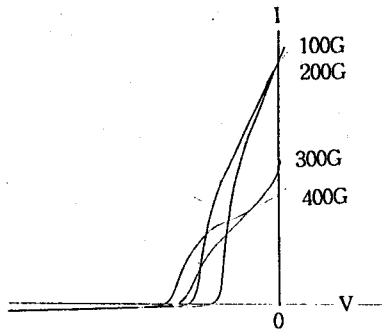


그림 6 자계에 대한 Single 푸르브의 I-V 특성곡선 변화

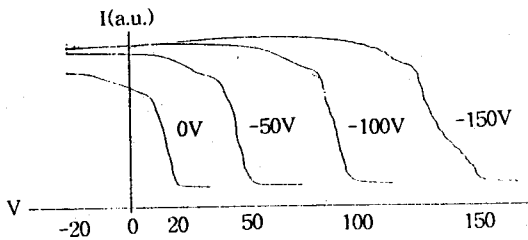


그림 7 bias 전압에 대한 이온에너지 분석기의 I-V 특성곡선 변화

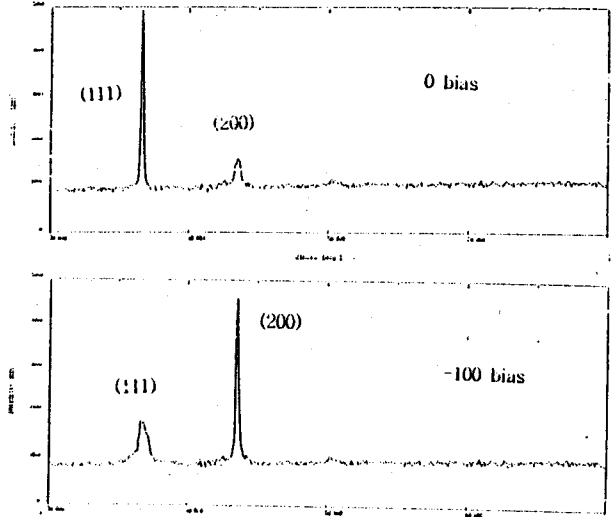


그림 8 bias 전압에 대한 TiN 코팅막의 XRD 패턴

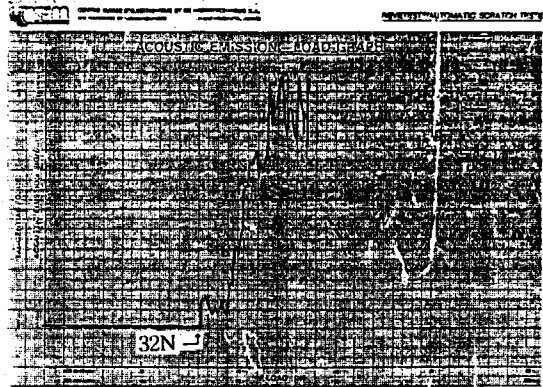


그림 9 TiN 코팅막의 밀착성 측정을 위한 스크래치 테스트의 측정결과

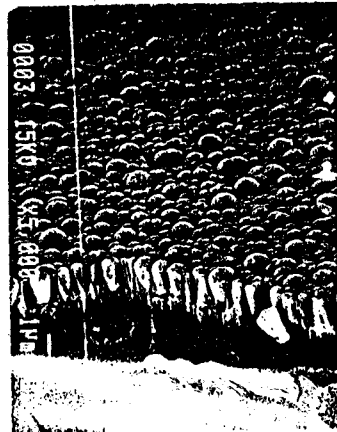


그림 10 스테인레스 파이프 내벽에 형성시킨 TiN 코팅막의 SEM 사진