

Properties of Chemical Vapor Deposited ZrC coating layer for TRISO Coated Fuel Particle

Jun Gyu Kim, E-Sul Kum, Doo Jin Choi[†], Young Woo Lee*, and Ji Yeon Park*

Department of Advanced Material Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Nuclear Materials Technology and Development, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea

(Received August 23, 2007; Accepted September 14, 2007)

화학증착법에 의하여 제조된 탄화지르코늄 코팅층의 물성

김준규 · 김이슬 · 최두진[†] · 이영우* · 박지연*

연세대학교 신소재공학과

*한국원자력연구소 원자력수소생산사업팀

(2007년 8월 23일 접수; 2007년 9월 14일 승인)

ABSTRACT

The ZrC layer instead of SiC layer is a critical and essential layer in TRISO coated fuel particles since it is a protective layer against diffusion of fission products and provides mechanical strength for the fuel particle. In this study, we carried out computational simulation before actual experiment. With these simulation results, Zirconium carbide (ZrC) films were chemically vapor deposited on ZrO₂ substrate using zirconium tetrachloride (ZrCl₄), CH₄ as a source and H₂ dilution gas, respectively. The change of input gas ratio was correlated with growth rate and morphology of deposited ZrC films. The growth rate of ZrC films increased as the input gas ratio decreased. The microstructure of ZrC films was changed with input gas ratio; small granular type grain structure was exhibited at the low input gas ratio. Angular type structure of increased grain size was observed at the high input gas ratio.

Key words : TRISO, ZrC, CVD, Input gas ratio, Morphology

1. 서 론

화석연료에 비해 많은 장점을 가지고 있는 수소에너지는 미래의 대체 에너지로 적합하여 현재 원자력을 이용한 수소생산에 대한 연구가 수행 되어지고 있으며, 원자력수소생산을 위해서는 초고온가스로(VHTR, Very High Temperature Reactor)와 삼중피복핵연료에 대한 연구가 활발히 진행 되어지고 있다. 삼중피복핵연료입자는 FBCVD (Fluidized BED CVD)방식을 사용하여 4중 피복형태로 만들며 내측부터 저밀도 열분해 탄소층, 내부 고밀도 열분해 탄소층, 탄화규소층 그리고 외부 고밀도 열분해 탄소층의 순으로 구성되어 되어 있다. 각 층마다 역할이 있지만 삼중피복핵연료입자에서 가장 중요한 역할을 하는 층은 탄화규소층이다. 탄화규소는 1900°C 이상의 높은 승화온도를 가지며, 강한 공유결합을 바탕으로 높은 강도 및 경도, 낮은 열팽창계수, 양호한 열전도율을 가진다. 또한 고온에서의 산화층 형성이 적어서 내산화성이 뛰어나며, 고온에서의 내알칼리성도 매우 뛰어나다. 이러한 뛰어난

특성으로 고온가스로내의 삼중피복핵연료입자의 피복층으로 선택, 적용 되어지고 있다.¹⁻⁴⁾ 하지만 초고온에서는 열 크립 안정성이 불안정해지며 기체 및 고체 핵분열 생성물의 확산을 방지하는 기능이 떨어지는 문제점 때문에 초고온가스에 사용 되어질 삼중피복입자의 대체 재료로써 탄화규소보다 더 높은 용점을 가지며 3400°C 이상의 조건에서도 높은 강도, 경도를 보유하고, 내열충격성이 우수하며 산화 저항성도 뛰어난 탄화지르코늄을 사용 하기 위한 연구가 진행되어지고 있다.⁵⁻⁷⁾

본 연구에서는 삼중코팅핵연료를 만들 때 사용하는 유동층을 이용한 화학증착법(FB-CVD)에서의 유동 현상과 비슷한 유속을 만들기 위하여 증착온도, 압력, 전체가스량을 많이 하여 화학증착법을 이용하여 탄화지르코늄을 증착 하였으며 이러한 공정 조건을 적용하기 위하여 실제 실험에 앞서 SOLGASMIX^{PV} 프로그램을 이용하여 열역학적 평형상태를 계산한 결과를 바탕으로 평판 지르코니아(ZrO₂)에 탄화지르코늄을 증착하였다. 탄화지르코늄의 증착온도와 입력기체비를 달리하여 공정 변수에 따른 미세구조와 증착비를 해석 하여 최적의 공정 변수를 찾고자 하였으며 원료 소스를 달리하였을 때 탄화지르코늄의 증착 여부도 살펴 보았다.

[†]Corresponding author : Doo Jin Choi

E-mail : drchoidj@yonsei.ac.kr

Tel : +82-2-2123-2852 Fax : +82-2-365-5882

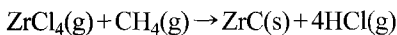
2. 실험 방법

탄화지르코늄의 화학증착 반응에 대한 열역학적 평형 조성을 알아보기 위하여 열역학적 시뮬레이션인 SOLGAS-MIX^{PV} 컴퓨터 프로그램을 이용하여 반응조건 범위를 계산 하였으며 반응 중에 존재하는 중간 생성물의 평형수율의 평형조성을 계산함으로써 열역학적 수율(thermodynamic yield) 및 화학증착 반응에 참여하는 화학종들을 예측할 수 있었다.

본 실험에서는 고온에서 증착이 가능한 hot wall형 수평반응관을 사용하였고 Super Kanthal 발열체로 반응관을 가열하였다. Hot wall형 수평반응관은 반응관내 기상의 흐름과 함께 outlet쪽으로 증착속도가 감소하는 반응물 고갈 효과가 발생하기 때문에 susceptor구조는 이미 보고 되어진 바와 같이 10° tilt된 구조로 하였다.⁸⁾ 탄화 지르코늄 화학 증착용 기판(substrate)은 고온 휘발성이 적으며 내식성이 크고 고온 단열성을 가지며, 열팽창계수가 적어 열의 급변화에 대해 강한 지르코니아(ZrO₂)를 사용하였다. 운반기체(carrier gas)와 희석기체로는 고순도(99.99%) Ar 을 통과시켜 사용하였고, 탄화지르코늄 증착에 필요한 반응물로는 zirconium tetrachloride(ZrCl₄, Aldrich chemical Co., USA)와 Zirconium iso-propoxide [Zr(OC₃H₇)₄, Aldrich chemical Co., USA] 의 2종류의 지르코늄 소스를 이용하였으며 고체 분말로 되어있기 때문에 승화시켜 일정 온도와 압력일 경우 평형증기압이 유지되는 원리를 이용하여 반응로 내로 흘려 주는 방식을 선택하였다.^{9,10)} 원료 소스의 승화점에 대한 접근 분석을 하기 위하여 아르곤 분위기에서 1g의 ZrCl₄와 Zr(OC₃H₇)₄의 TG/DTA 분석을 수행하였고 증착된 탄화지르코늄층의 분석 결과는 X선 회절분석으로 결정성과 우선배향성을 분석하였으며 XPS 를 사용하여 증착된 탄화 지르코늄조성의 표면 조성 분석을 하였다. SEM을 통해서 공정 조건에 따른 탄화지르코늄의 입력기체비, 소스 변화에 따른 증착 및 거동을 분석 하였다.

3. 결과 및 고찰

ZrC를 증착하는데에는 가장 많이 활용되고 있는 방법은 ZrCl₄와 탄화수소를 반응시켜 화학증착하는 방법으로서 ZrC 합성반응은



과 같은 반응에 의하여 이루어 진다.^{9,10)} ZrC 생성반응에 영향을 줄 수 있는 증착온도, 입력기체비($\alpha = Q_{\text{ZrCl}_4}/Q_{\text{CH}_4}$)를 변수로 하여 0.9 atm의 기압으로 응축상인 탄화지르코늄의 열역학적 수율을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)를 보면 탄화지르코늄의 경우 증착온도가 1500°C 이상이고

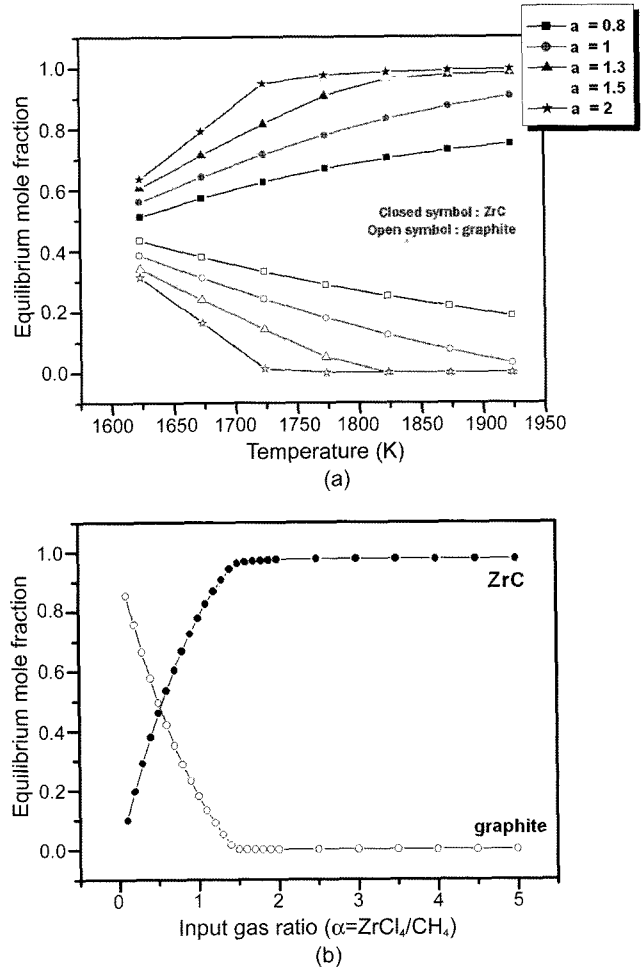


Fig. 1. Thermodynamic yield of ZrC as a function of deposition parameter, (a) input gas ratio($\alpha = Q_{\text{ZrCl}_4}/Q_{\text{CH}_4}$) and temperature, (b) input gas ratio ($T = 1500^\circ\text{C}$, $P = 0.9 \text{ atm}$)

입력기체비가 1.5 이상일 때 90% 이상의 ZrC가 존재하게 됨을 예상 할 수 있다. Fig. 1(b)의 경우 입력기체비에 따른 탄화지르코늄 수율을 나타낸 것으로 메탄에 대한 ZrCl₄의 분율이 커질수록 탄화지르코늄의 수율이 증가하고 graphite의 수율은 감소하였다. 반대로 ZrCl₄에 대한 메탄의 분율이 커질수록 free carbon이 존재할 가능성이 커짐을 예측할 수 있다.

SOLGASMIX^{PV} 프로그램을 이용한 결과로부터 탄화지르코늄 화학 증착시 공정범위는 압력 0.9 atm, 입력기체비 ($\alpha = Q_{\text{ZrCl}_4}/Q_{\text{CH}_4}$)의 경우 2 이상, 입력기체비 ($\beta = Q_{\text{H}_2}/Q_{\text{ZrCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{Ar}}$)의 경우는 8 이상으로 증착온도는 1550°C를 증착범위로 정하였다.

Fig. 2는 탄화지르코늄 소스인 ZrCl₄의 TG/DTA 분석한 것을 나타낸 것으로 TG분석으로부터 150°C 근처부터 급격한 무게 감소가 시작되고 233~238°C 부근 이후에는 완만한 무게 감소 커브를 나타냈다. 또 DTA분석으로부터 150°C 부근에서는 흡수된 흡착수 증발에 기인된 흡열과

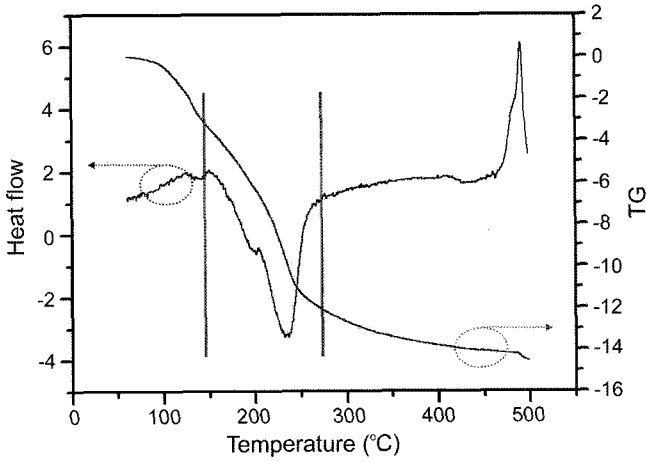


Fig. 2. TG/DTA curves for ZrCl₄ (weight: 1 g) heated at 10°C/min in Ar gas.

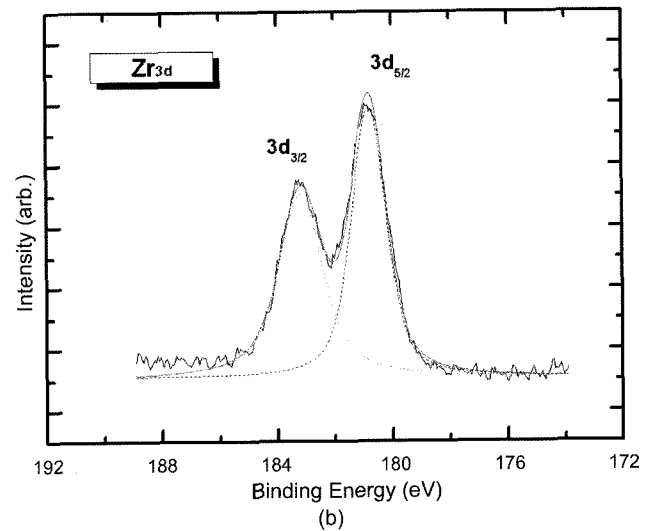
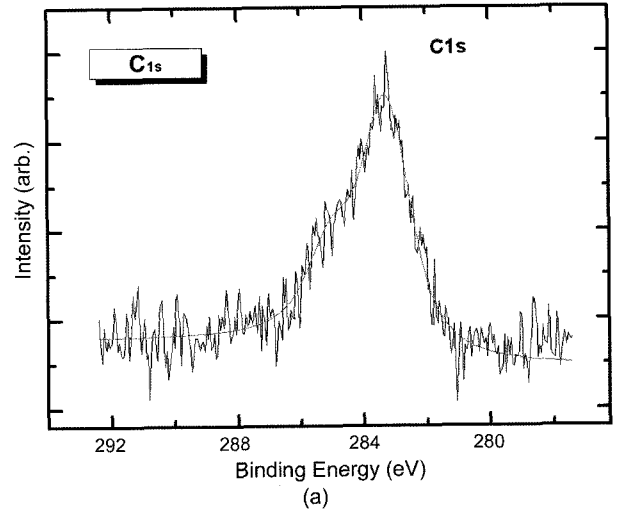


Fig. 4. Narrow scan in XPS spectra of ZrC layer on specimen 2 (a) C_{1s} and (b) Zr_{3d}.

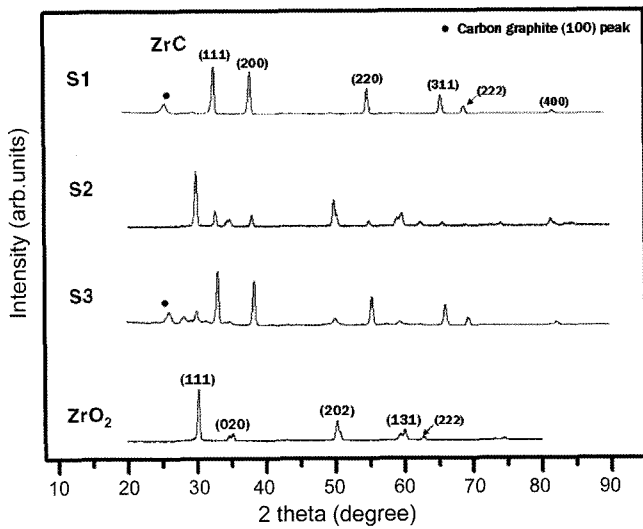


Fig. 3. XRD patterns of ZrC layer which deposited deposition conditions of Table 1.

크가 나타난 이후 233~238°C에서 최대의 발열피크를 나타내므로 이 지점에서 승화가 된다고 관찰되었다. 위의 이러한 결과를 토대로 ZrCl₄ source의 가열온도를 238°C로 하고 열역학적 결과를 바탕으로 Table 1의 증착조건으

로 입력기체비의 변수를 달리 하면서, 또한 증착소스를 달리하여 ZrO₂ 기판위에 탄화지르코늄 증착 실험을 하였다.

Fig. 3은 증착된 탄화지르코늄의 X선 회절 분석한 결과이며 ZrCl₄의 소스를 사용하면서 입력기체비를 9와 20으로 변화를 준 시편 S1과 S2, 다른 Zr source로 증착한 시

Table 1. The Details of Deposition Condition for ZrC Coating

Substrate	Deposition temperature (°C)	Gas flow rate (sccm)			ZrCl ₄		Deposition pressure (atm)	Deposition time (min)
		Ar	CH ₄	H ₂	weight	heating		
S1	1550	200	20	2000	1.5	238	0.9	60
		200	20	2000	1.5	238		
S2	1550	200	20	4500	1.5	238	0.9	60
		200	20	2000	1.5	352		

Substrate	Deposition temperature (°C)	Gas flow rate (sccm)			Zr(OC ₃ H ₇) ₄		Deposition pressure (atm)	Deposition time (min)
		Ar	CH ₄	H ₂	weight	heating		
S3	1550	200	20	2000	1.5	352	0.9	60
		200	20	2000	1.5	352		

편 S3의 모든 시편에서 탄화지르코늄의 (111), (200), (220), (311) 회절선(JCPDS #35-0784)이 관찰되었다. 하지만 입력기체비 변화에 따라 증착시 지르코늄과 탄소의 조성이 달라져 ZrC 회절 peak의 강도 차이를 나타내었다. 문헌^{11,12)}에 의하면 ZrC_x 에서 X의 값이 증가함에 따라 회절 강도가 증가 한다고 나와 있으며 시편 S2보다 회절 강도가 크게 나타나는 S1, S3에서는 탄소의 함량이 지르코늄보다 높을 것으로 생각 되어진다. 시편 S2는 S1 보다 더 얇은 증착막을 가지기 때문에 기판 피크가 크게 나타났다라고 생각되고, S1과 S3의 경우는 약하게 탄소 graphite 피크가 관찰된 반면 S2는 반응성이 큰 수소의 많은 유량으로 탄화지르코늄증착 반응에 관여하거나 증착에 참여하지 않는 탄소 source를 C-H의 형태로 결합하여 반응로를 빠져나가는 수소에 의한 식각효과 때문에 거의 관측되지 않은 것으로 여겨진다.

Fig. 4는 시편 S2의 탄화지르코늄막을 XPS narrow scan 분석한 결과이다. 문헌¹³⁾에서 보고되는 탄소 C_{1s} 피크의 위치는 284.5 eV, 지르코늄 $Zr_{3d5/2}$, $Zr_{3d3/2}$ 피크의 위치는 각각 178.9, 181 eV이고, narrow scan 결과도 또한 문헌과 비슷한 경향을 나타내었다. 각 피크의 면적을 ASF(atomic sensitive factor)로 나눈 값으로부터 면적비를 계산했을 때 Zr/C의 상대적 조성비는 약 1.37588이었다. 지르코늄에 대한 탄소의 비가 작은 것은 앞에서 설명했듯이 입력기체비의 차이에 따른 반응성이 큰 수소의 C-H결합 영향 때문인 것으로 생각 되어진다.

탄화지르코늄이 증착된 시편 파단면의 미세구조를 Fig. 5에 나타내었다. 시편 S1, S2, S3 각각 3.2, 2.43, 5.9 μm 의 막증착이 된 것을 확인하였다. 시편 S1의 경우 S2와 비교하면 희석가스인 수소의 유량이 작아서 상대적으로 원료의 농도가 커짐에 따라 두꺼운 막증착이 되어진 것으로 여겨진다. Fig. 6은 증착된 탄화지르코늄의 표면형상을 관찰한 것이다. 입력기체비가 적은 S1의 경우는 작은 알갱이 구조를 하고 있으며 소량의 기공이 보인다. 하지만 S1보다 입력기체비가 큰 S2의 경우는 S1보다 입자의 크기가 커지고 결정의 형태가 좀 더 각진 형태로 나타났다. 이는 유입되는 희석기체양의 차이에 의해서 증착시 지르코늄과 탄소의 조성비 차이에 의한 것으로써 ZrC_x 에서 X값이 증가 함에 따라 표면의 입자 크기가 감소하는 경향을 나타내고 결정성이 등글게 되는 현상 때문이다.^{11,12)}

다른 지르코늄 소스를 사용하고 S1과 입력기체비를 같이 하여 증착한 S3의 미세 조직의 경우에도 S1과 같이 작은 알갱이 구조를 하면서 기공이 불균일하게 입계에 존재하는 것을 볼 수 있었다. 이로써 희석기체인 수소의 양에 의하여 입력기체비가 달라지면 Zr/C의 비가 달라져 탄화지르코늄의 표면 미세 조직이 변화 되는 것을 알 수 있었다.

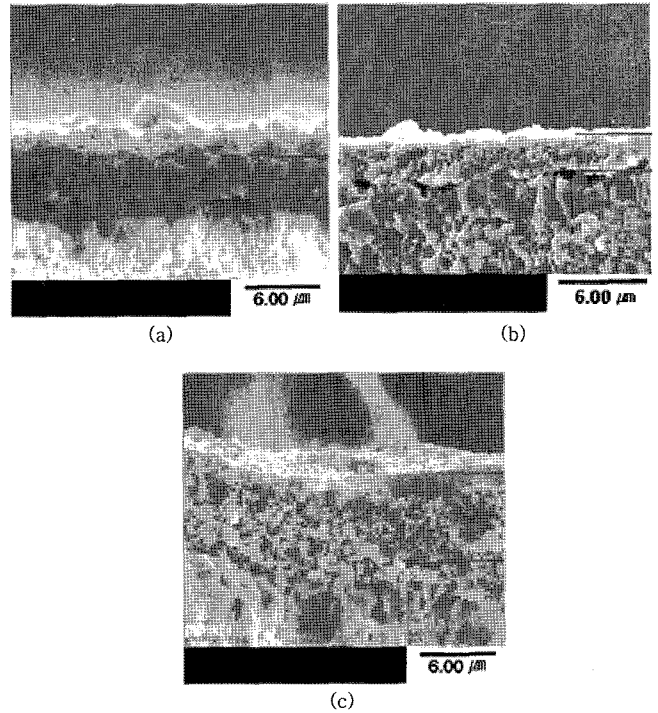


Fig. 5. SEM images of fractured cross section on ZrC layer which deposited deposition conditions of Table 1. (a) S1 (b) S2 (c) S3

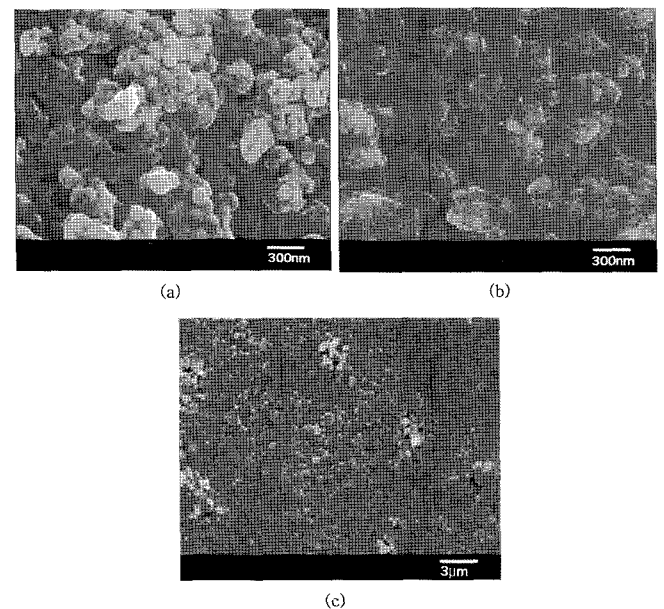


Fig. 6. SEM images of surface morphology ZrC layer which deposited deposition conditions of Table 1. (a) S1 (b) S2 (c) S3

4. 결 론

SOLGASMIX^{PV} 프로그램을 이용하여 ZrC와 C의 열역학적 평형분을 전산 모사 결과 증착 압력 0.9 atm에서

ZrCl₄과 H₂의 상대량이 증가되고 증착온도가 증가할수록 더 높은 ZrC 수율을 나타내었다. 증착된 탄화지르코늄은 입력기체비의 변화에 따라 X선 회절 강도가 달라졌으며 입력기체비를 낮추면 탄소의 조성이 높아지고 입력기체비를 높이면 반응성이 큰 수소의 C-H결합 영향 때문에 지르코늄의 함량이 높은 탄화지르코늄이 증착 되었다. 또한 입력기체비의 차이에 의해서 증착 두께와 표면 형상이 달라짐을 알 수 있었다. 희석가스인 수소의 유량이 작아 지면 상대적으로 원료의 농도가 커짐에 따라 두꺼운 막이 증착 되었지만 carbon의 함량이 증가하여 표면미세조직은 둥근 작은 알갱이 모양으로 부분적인 기공을 내포하고 있었으며 수소의 양을 크게 하였을 경우는 상대적으로 얇은 막이 증착 되었지만 둥근 모양에서 각진 형태로 바뀌고 입자의 크기도 증가하였다. 다른 지르코늄소스로 Zirconium iso-propoxide를 사용하여 위의 공정 범위에서 안정적으로 탄화지르코늄을 증착하였다. 이상의 결과를 토대로 볼 때 ZrO₂ 기판위에서 탄화지르코늄층을 증착할때는 입력기체비($\alpha = Q_{ZrCl_4}/Q_{CH_4}$)의 경우 2 이상, 입력기체비($\beta = Q_{H_2}/Q_{ZrCl_4+CH_4+Ar}$)의 경우는 8 이상으로 증착온도는 1500°C 이상의 증착 범위에서 안정적으로 생성됨을 알 수 있었다.

Acknowledgement

본 연구는 원자력연구소 원자력수소생산사업 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCE

1. Kazuo MINATO, Kousaku FUKUDA, "Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide for Coated Fuel Particles," *J. Nucl. Mater.*, **149** 233-46 (1987).
2. S. Kouadri-Mostefa, P. Serp, M. Hemati, and B. Causat, "Silicon Chemical Vapor Deposition (CVD) on Microporous Powders in a Fluidized Bed," *Powder Technology* **120** 82-7 (2001).
3. H. Nickel, H. Nabielek, G. Pott, and A.W. Mehner, "Long Time Experience with the Development of HTR Fuel Elements in Germany," *Nucl. Eng. Des.*, **217** 141-51 (2002).
4. Gregory K. Miller, David A. Petti, Dominic J. Varacalle Jr., and John T. Maki, "Statistical Approach and Benchmarking for Modeling of Multi-dimensional Behavior in Triso-coated Fuel Particles," *J. Nucl. Mater.*, **317** 69-82 (2003).
5. C. M. Hollabaugh, R. D. Reising, P. Wagner, L.A. Wahman, and R.W. White, "A New Method for Coating Microspheres with Zirconium Carbide and Zirconium Carbide-carbon Graded Coats," *J. Nucl. Mater.*, **37** 325-32 (1975).
6. D. R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed., CRC Press LLC, pp. 4-98, 1997-1998.
7. K. Minato, K. Fukuda, H. Seiko, A. Ishikawa, and E. Oeda, "Deterioration of ZrC-coated Fuel Particle Caused by Failure of Pyrolytic Carbonlayer," *J. Nucl. Mater.*, **253** 13-21 (1998)
8. J. G. Kim, E-Sul Kum, D. J. Choi, S. S. Kim, H. L. Lee, Y. W. Lee, and J. Y. Park, "A Study on the CVD Deposition for SiC-TRISO Coated Fuel Material Fabrication," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [3] 167-74 (2007).
9. G. H. Reynolds, "Chemical Vapor Deposition of ZrC on Pyrocarbon-coated Fuel Particles," *J. Nucl. Mater.*, **50** 215-16 (1974).
10. K. Ikawa and K. Iwamoto, "Coating Microspheres with Zirconium Carbide," *J. Nucl. Mater.* **45** 67-8 (1972).
11. H. B. Lee, K. C. Cho, and J. W. Lee, "Synthesis and Temperature Profile Analysis of ZrC by SHS Method," *J. Korea. Ceram. Soc.*, **32** [6] 659-68 (1995).
12. Obata. N and Nakazawa, "Superlattice Formation in Zirconium-carbon System," *J. Nucl. Mater.*, **60** 39-42 (1976).
13. J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, pp. 6,40, 1992.