Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 45, No. 4, pp. 245~249, 2008.

# Properties of Chemical Vapor Deposited ZrC Coating Layer using by Zirconium Sponge Materials

**Jun Gyu Kim ,Yoo Youl Choi , Young Woo Lee*, Ji Yeon Park*, and Doo Jin Choi†**

Department of Advanced Material Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
*Nuclear Materials Technology and Development, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejon 305-600, Korea
(Received April 17, 2008; Accepted April 21, 2008)

# 지르코늄 스폰지를 원료로 사용하여 화학증착법으로 제조된 탄화지르코늄 코팅층의 물성

**김준규 · 최유열 · 이영우* · 박지연* · 최두진†**

연세대학교 신소재공학과
*한국원자력연구소 원자력수소생산사업팀
(2008년 4월 17일 접수; 2008년 4월 21일 승인)

## ABSTRACT

The SiC and ZrC are critical and essential materials in TRISO coated fuel particles since they act as protective layers against diffusion of metallic and gaseous fission products and provides mechanical strength for the fuel particle. However, SiC and ZrC have critical disadvantage that SiC loses chemical integrity by thermal dissociation at high temperature and mechanical properties of ZrC are weaker than SiC. In order to complement these problems, we made new combinations of the coating layers that the ZrC layers composed of SiC. In this study, after Silicon carbide (SiC) were chemically vapor deposited on graphite substrate, Zirconium carbide (ZrC) were deposited on SiC/graphite substrate by using Zr reaction technology with Zr sponge materials. The different morphologies of sub-deposited SiC layers were correlated with microstructure, chemical composition and mechanical properties of deposited ZrC films. Relationships between deposition pressure and microstructure of deposited ZrC films were discussed. The deposited ZrC films on SiC of faceted structure with smaller grain size has better mechanical properties than deposited ZrC on another structure due to surface growth trend and microstructure of sub-deposited layer.

***key words : SiC, ZrC, Zr-sponge, Microstructure, Mechanical property***

## 1. 서 론

원자력 수소 생산을 위하여 초고온수소가스로(VHTR, Very High Temperature Reactor)와 더불어 삼중피복핵연료(TRISO, Tri-ISOtropic)에 대한 연구가 활발히 진행 되어지고 있다. 삼중 코팅된 핵연료는 핵분열 시 핵분열 생성물이 피복입자 밖으로 누출되지 않게 하기 위해서 저밀도 열분해 탄소(Buffer), 내부 고밀도 열분해탄소(IPyC), 탄화규소(SiC) 그리고 외부 고밀도 열분해 탄소(OPyC)층들로 구성되어 있다. 삼중피복입자층 중에서 가장 중요한 탄화규소층의 탄화규소는 낮은 중성자 단면적, 우수한 고체 핵 분열 생성 담지 능력, 뛰어난 조사안정성을 가지고 있으며 높은 열전도도와 고온강도를 지니고 있어 1900°C까지의 열 크립 안정성을 유지하므로 기체 및 고체 핵분열 생성물의 확산을 방지하는 기능뿐만 아니라 피복입자 전체의 강도를 유지하는 역할을 한다. 하지만 1900°C 이상되는 초고온에서는 탄화규소가 열 크립이 발생하여 핵분열시 생성되는 기체 및 고체 생성물의 확산 방지 능력이 떨어지는 문제점을 가지고 있어서 이 문제점을 보완하고자 탄화규소 보다 더 높은 융점(3440°C)을 가지면서 초고온에서 화학적으로 안정한 탄화 지르코늄층으로 대체 하는 연구가 진행되고 있다. 그러나 탄화지르코늄 또한 탄화규소 보다 경도 등 기계적 특성이 약한 문제점을 가지고 있다.[1-5)]

본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 기존의 탄화규소 삼중피복핵연료에서 탄화규소층위에 탄화지르코늄층을 증착시켜 다층 구조로 만들면 초고온에서 발생하는 탄화규소층의 화학적 단점과, 탄화지르코늄의 기계적 단점을 보완될 수 있다고 생각을 하였다. 그리하여 등방성 흑연 위에 탄화규소를 증착 시키고 그 위에 탄화지르코늄 증착을 위해 원료로 지르코늄 스폰지를 사용하는 삼층 피복입자 핵연료 제조 기술 중 하나인 Zr reaction

†Corresponding author : Doo Jin Choi
E-mail : drchoidj@yonsei.ac.kr
Tel : +82-2-2123-2852 Fax : +82-2-365-5882

technology를 사용하여 탄화지르코늄의 증착 여부와 증착된 탄화지르코늄층의 미세구조, 기계적특성을 살펴보았다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 탄화 지르코늄을 증착하기 위하여 고온에서 증착이 가능한 hot wall형 수평반응관을 사용하였고 Super Kanthal 발열체로 반응관을 가열하였다. 수평반응관 내에서 outlet쪽으로 갈수록 증착속도가 감소하는 반응물 고갈 효과를 줄이기 위해 10° tilte된 구조의 susceptor를 사용하였다. 기저층인 탄화규소층을 증착하기 위하여 탄화규소와 열팽창계수가 비슷한 고순도의 등방성 흑연을 사용하였으며 증착 반응에 사용된 원료로는 이미 보고된 바와 같이 Si와 C의 함량비가 같은 MTS(methyltrichlorosilane; $CH_3SiCl_3$, Acros Organics Co., U.S.A)를 사용하였다.[6] 탄화규소층은 일반적으로 온도에 따라 미세구조와 결정성 및 물리적 화학적 특성이 달라지므로 증착온도를 1200°C, 1300°C로 달리하여 증착하였다.(아래부터 1200°C에서 증착하여 (111)면의 우선배향성과 둥근 주상형 모양의 표면 형태를 띄는 탄화규소를 R1, 우선배향성이 (111)에서 (220)로 바뀌면서 표면형상도 각진 모양으로 변화는 1300°C에서 증착된 탄화규소를 F1이라고 하겠다.) 삼층 피복입자 핵연료 제조 기술은 크게 두 가지로 zirconium tetrachloride($ZrCl_4$)의 분말형태 소스를 승화 시켜 반응 시키는 방법과 zirconium sponge를 사용하는 Zr reaction technology로 나뉘어 지는데 본 실험에서는 소스의 가열 및 공급을 원활하게 하기 위하여 Zr reaction technology로 탄화지르코늄을 증착하였다.[7,8] 이에 탄화지르코늄의 원료로는 zirconium sponge (Aldrich chemical Co., USA)와 $CH_4$ 가스를 사용하였으며 원료 운반기체로는 Ar을 사용하였으며 원료와 원료 운반 기체의 혼합물을 적정농도로 유지시켜주기 위한 희석기체로는 $H_2$를 사용하였다. 이때 지르코늄 스폰지는 본 실험실에서 제작한 원료가열 시스템에서 승화온도인 600°C로 가열한 후에 반응기 입구에서 $CH_4$와 $H_2$를 만나서 반응관에 들어 갈수 있도록 하였다. 지르코늄스폰지를 이용하여 탄화지르코늄을 증착하기 위한 공정조건 범위는 열역학적 시뮬레이션의 결과 증착온도 1500°C 이상이며 입력기체비가 3 이상일 때 탄화지르코늄이 존재하게 됨을 예상하였다. 위의 결과를 바탕으로 탄화지르코늄 증착조건중에 증착온도와 입력기체비를 1500°C, $\alpha$=3으로 고정을 하고 시편과 증착압력을 달리하여 차이점을 살펴 보았다. 증착된 탄화지르코늄층의 결정성과 우선 배향성은 X선회절을 통해 분석 하였으며 SEM을 통하여 공정 조건 변화에 따른 탄화지르코늄의 미세구조변화와 증착 거동을 분석하였다. 또한 탄화규소층와 탄화지르코늄층의 계면 접착력 평가를 위해 scratch test를 시행하였고 증착된 탄화지르코늄층의 경도와 탄성률을 측정하기 위하여 Nano Indenter (Nantester, MicroMaterials, Wrexham, UK)를 사용하였다.

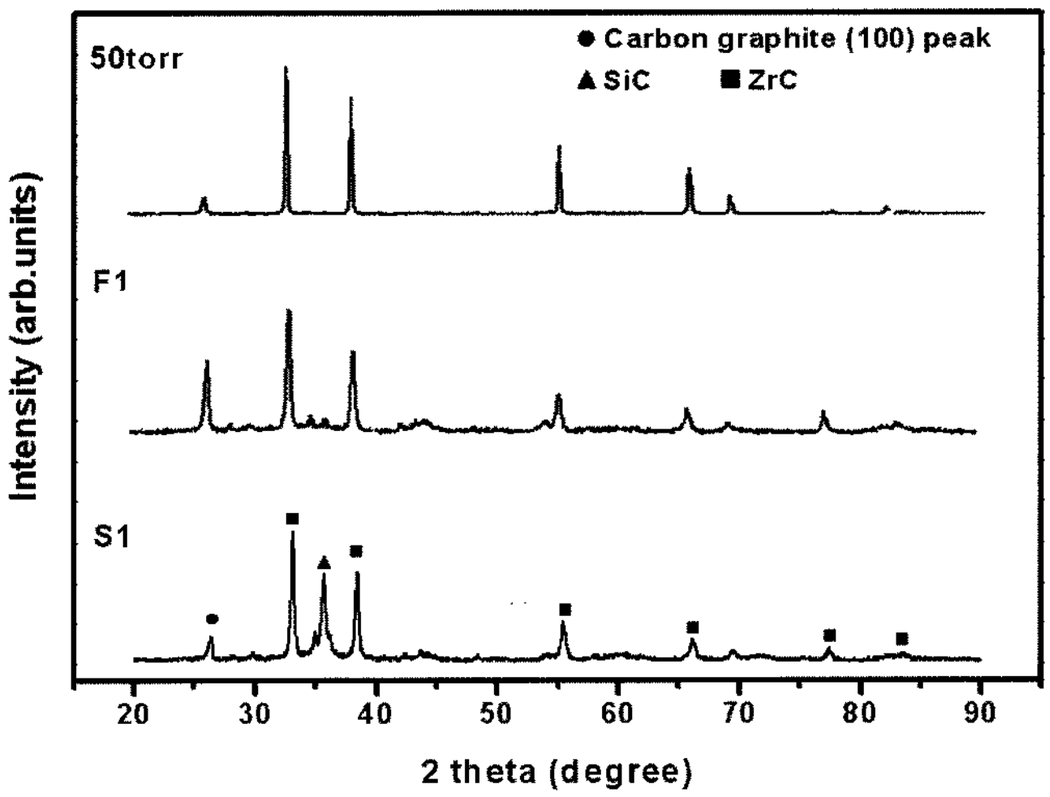



**Fig. 1.** The comparison of XRD patterns of ZrC films deposited on sub-deposited layers with different microstructure and deposition pressure.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 증착온도 1500°C에서 기저층인 SiC의 표면 형상을 달리 하여 증착압력을 최대 684 torr와 최소 50 torr에서 증착 하였을 때 증착된 탄화지르코늄을 X선 회절법을 통해 분석한 결과이다. 증착 압력을 달리 하여 증착하였을 때와 기저층의 표면 형상이 다른 R1과 F1에 증착된 모든 시편에서 탄화지르코늄의 (111), (200), (220), (311) 회절선(JCPDS#35-0784)이 관찰되었으며 상대적으로 약한 탄화규소 회절선이 (JCPDS#42-1091) 관찰되었다. 증착된 기저층인 탄화규소의 경우는 rounded top의 표면 미세구조를 가진 경우 (111)면의 우선배향성을 띄고 facted 표면미세구조를 가진 경우는 (220)면이 우선배향 되는 경우가 많았지만 지르코늄스폰지를 원료로 하여 위와 같은 증착조건으로 증착된 탄화지르코늄은 탄화규소층의 표면 형상에 관계없이 (111)면이 우선 배향하였다. 우선방위에 가장 큰 영향을 주는 인자들 중에 하나는 온도변화인데 이 경우는 증착온도가 일정하고 gas flow rate와 mixing ratio가 일정하여 기저층의 표면형상을 달리하고 압력을 달리하였어도 우선배향성이 변화가 없는 것으로 여겨진다.[9]

증착된 탄화지르코늄 코팅층의 미세구조를 알아보기 위해 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. R1 증착된 탄화지르코늄의 표면 형상은 기저층과 비슷한 둥근 주상형을 보였으며 F1 위에 증착한 탄화지르코늄도 기저층과 거의 유사한 각진 모양을 하고 있다. 두 시편 모두 기저층과 같은 표면 형상을 유지한 체 증착되었지만 기저층보다 입도가 작아진 것을 확인하였다. 증착된 탄화지

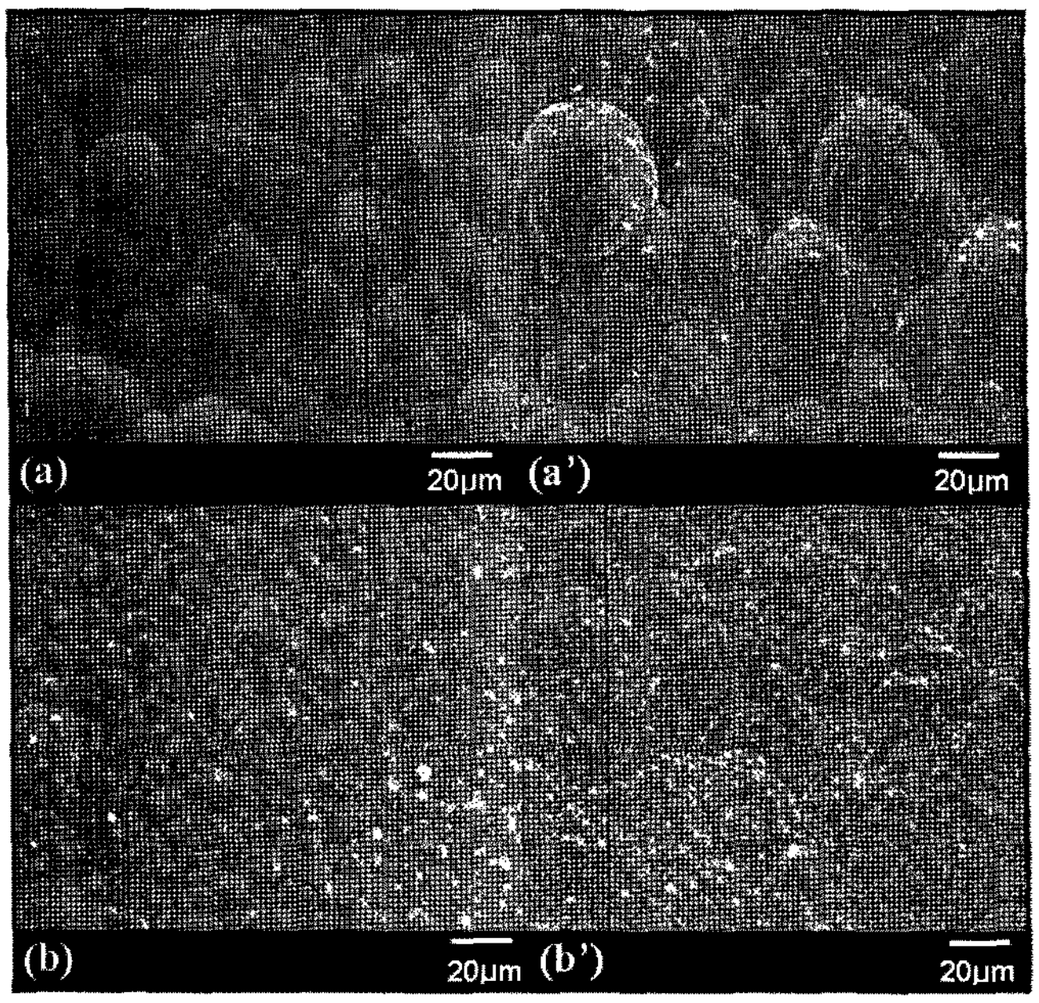



**Fig. 2.** SEM images of surface morphology of ZrC layer which deposited with different deposition conditions.
(a) R1 (a') ZrC film deposited on R1
(b) F1 (b') ZrC film deposited on F1

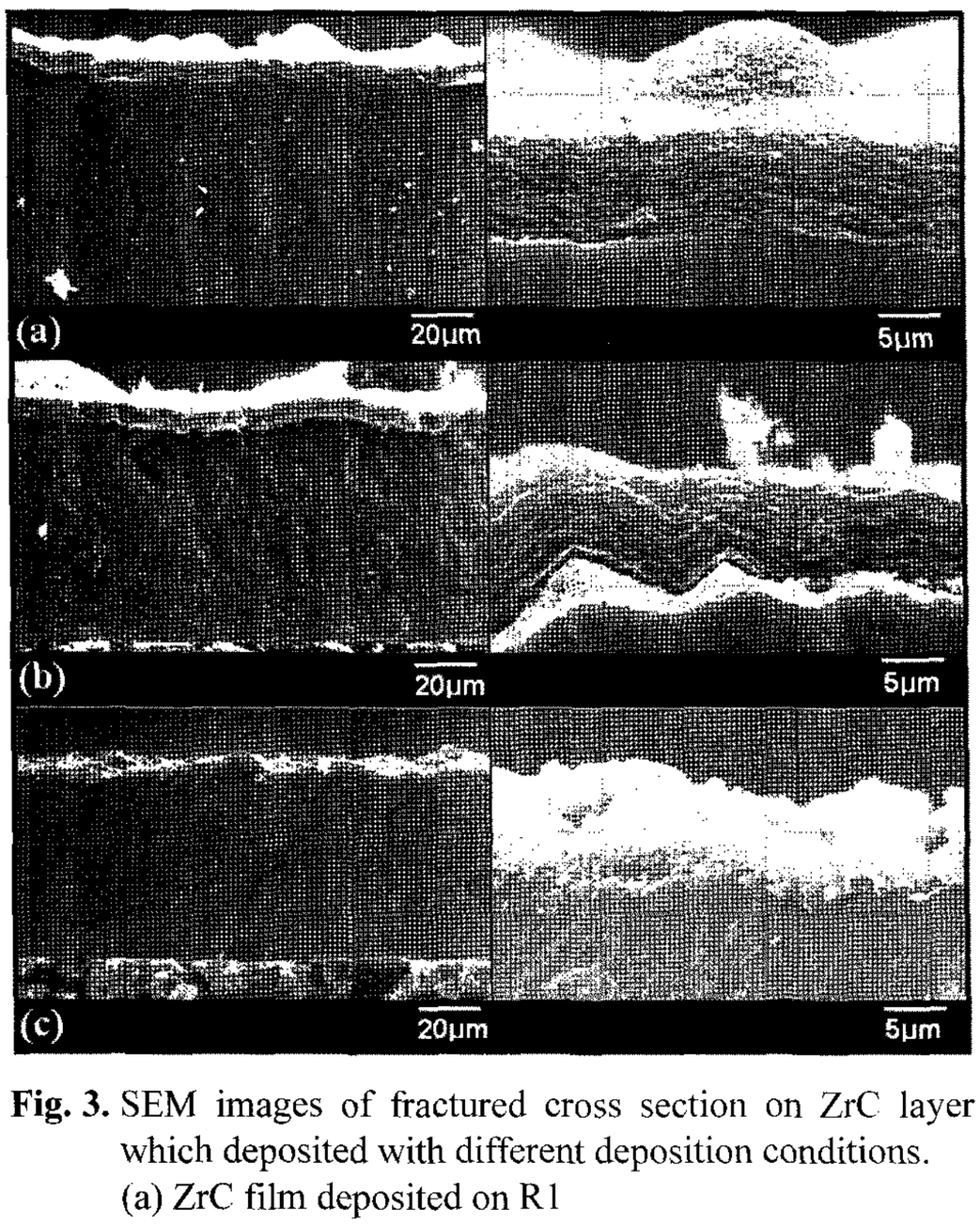



**Fig. 3.** SEM images of fractured cross section on ZrC layer which deposited with different deposition conditions.
(a) ZrC film deposited on R1
(b) ZrC film deposited on F1
(c) ZrC film deposited on R1 at 50 torr

르코늄의 파단면을 관찰한 결과(Fig. 3) 기저층의 각각의 표면 형태를 따라 탄화지르코늄이 안정적으로 증착 되었고 R1 위에 증착한 시편은 평균 10 μm 정도의 두께로 막이 증착 되었으며 F1 위에 증착한 시편도 평균 9.2 μm 두께로 거의 유사한 두께으로 증착된 것을 확인하였다. 증착된 막의 두께가 차이가 나는 것은 기저층의 표면 조도의 차이로 여겨 지며 (220) 우선배향성을 가지는 F1의 표면 조도가 (111) 우선배향성을 가지는 R1의 표면 조도 보다 커서 R1보다는 조금 얇게 증착이 되었다고 여겨 진다.[10] 증착된 막의 두께는 약간 차이가 있지만 증착된 막의 형태는 두 경우 모두 얇은 판상형으로 증착되었음을 관찰할 수 있었다. Fig. 3(c)는 R1 위에 증착압력을 달리하여 증착한 탄화지르코늄의 파단면을 나타내는 것으로써 증착압력 684 torr에서는 판상형으로 증착되는 반면 50 torr의 낮은 압력에서 증착된 ZrC는 일반적인 박막형태로 증착되어졌다. 증착된 탄화지르코늄의 파단면을 관찰한 결과 pyrocarbon의 미세구조와 유사한 얇은 판상형으로 증착이 되어 카본의 함량이 지르코늄보다 많을 것으로 생각이 되었으며 이를 좀더 자세히 분석하기 위해 EDS를 통해 조성을 분석하였으며 이를 Fig. 4에 나타내었다. 조성 분석 결과 R1 위에 증착된 탄화지르코늄이 F1 위에서 증착된 경우보다 지르코늄의 함량이 높게 나타났지만 두 시편 모두 대체적으로 지르코늄의 함량보다 카본의 함량이 많았다. 이는 X선 회절 분석 시 카본의 회절선이 강하게 나타나고 증착된 탄화지르코늄이 laminar pyrocarbon형태로 증착 된 원인이라고 생각 되어진다. 증착압력을 50 torr로 증착한 탄화지르코늄 시편이 684 torr에서 증착한 시편보다 비교적 정량화학적으로 나타났다. 증착압력에 따라 막의 조성과 형태가 다른 것은 반응로 안에서 반응성이 큰

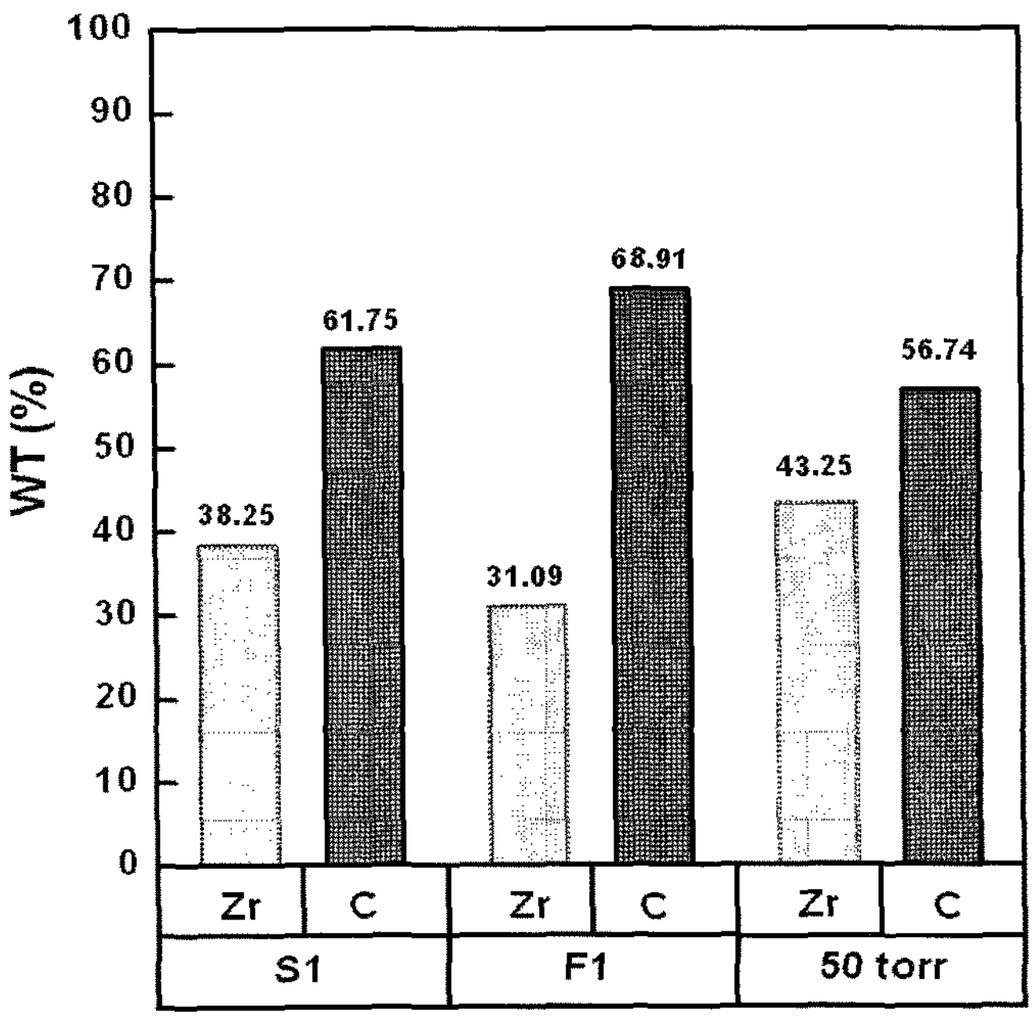
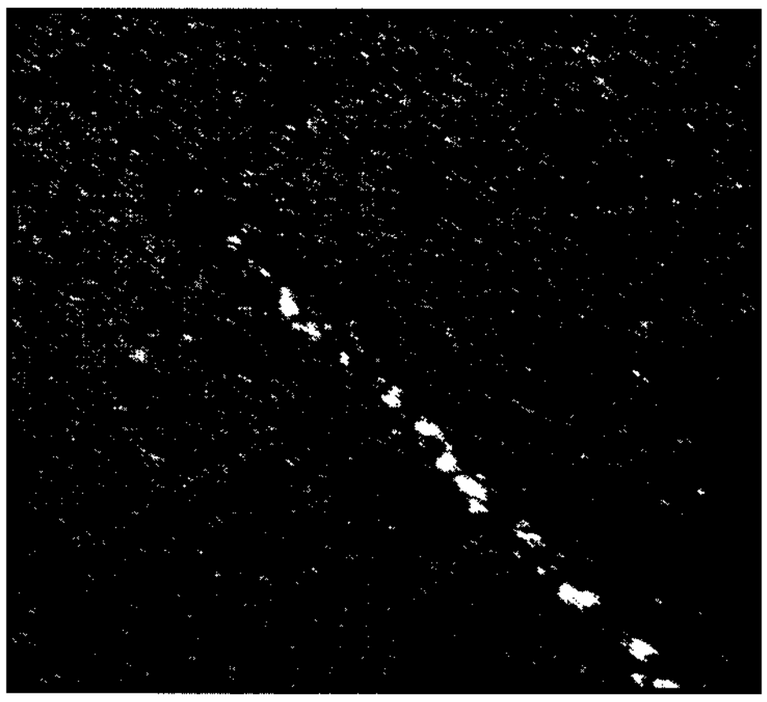
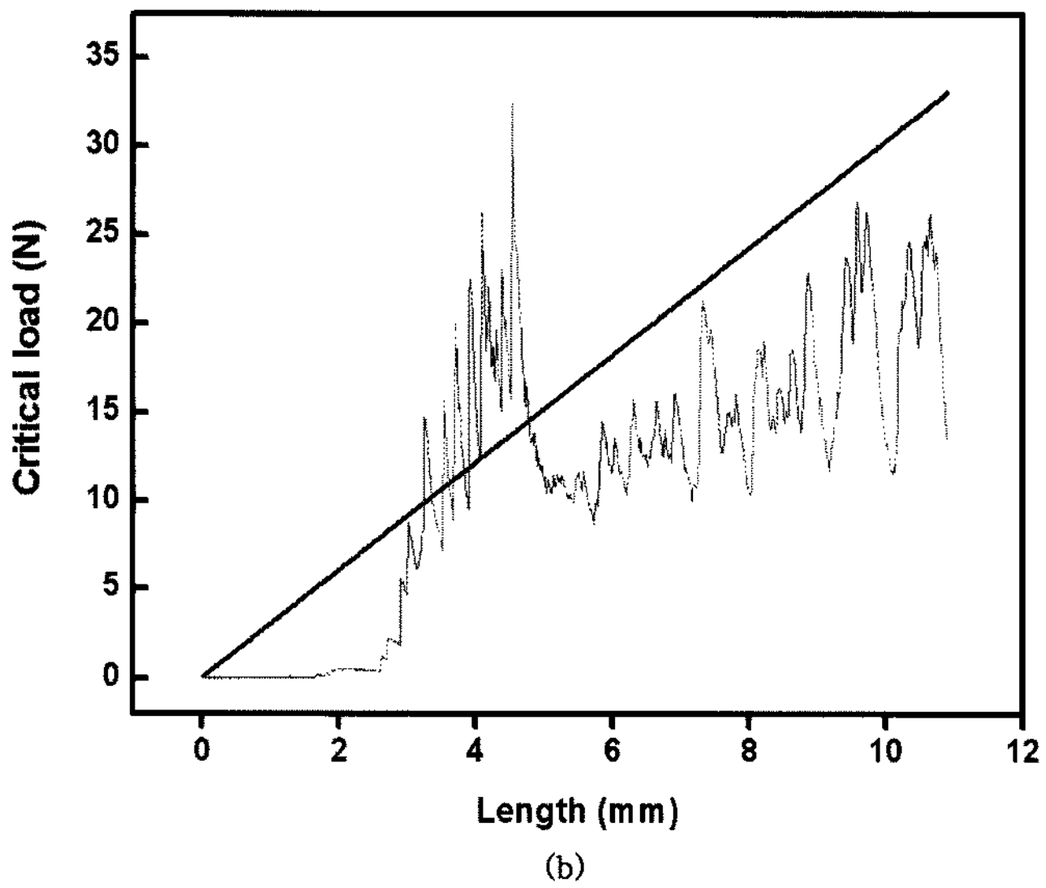



**Fig. 4.** EDS results for elemental weight percents of each ZrC films.



(a)




(b)

**Fig. 5.** (a) Scratch test images of ZrC film deposited on R1, (b) shows the critical load of ZrC film deposited on R1.

수소가 반응에 관여하는 시간의 차이로 증착압력이 낮을수록 카본소스를 C-H의 형태로 결합하여 반응로에서 빠져나가는 시간이 상대적으로 고압력일때보다 느려서 지르코늄과 카본의 합성이 안정적이고 정량화학적으로 탄화지르코늄이 증착된 것으로 생각 되어진다.

증착된 탄화지르코늄 박막과 탄화규소와의 계면 접착력 평가를 위해 scratch test를 시행하였다. Fig. 5는 R1 위에 증착한 탄화지르코늄 박막의 scratch channel의 모습을 광학 현미경으로 관찰한 것이다. 연질 재료에 대해서는 하중이 점차로 가해질 때, 파괴기구(failure mode)가 adhesive failure가 되면서 scratch channel 내외부에 물결무늬가 나타나게 되거나 기저층의 표면이 들어나게 되는데 본 실험에서는 기저층의 표면이 나타나는 시점을 임계하중으로 보았다.[11] 그 결과 탄화지르코늄의 박막은 약 8 N의 임계하중을 가짐을 알 수 있었다. F1과 증착압력을 달리

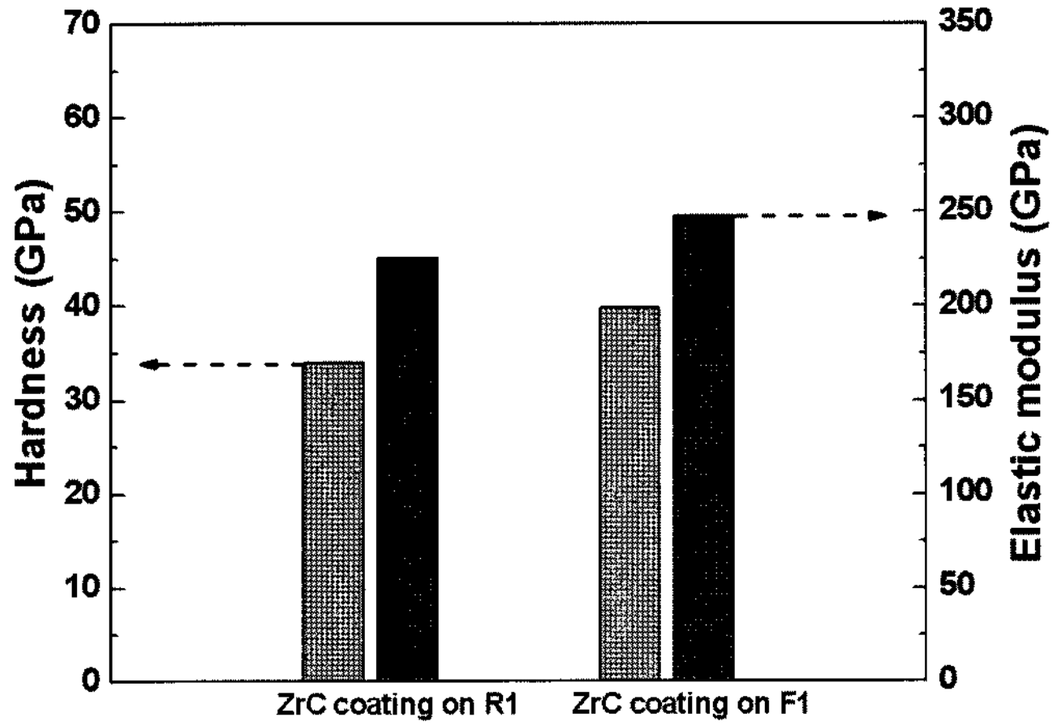



**Fig. 6.** Hardness and Elastic modulus of ZrC films deposited on the SiC/graphite substrate which have difference surface morphology.

한 시편에서도 평균 7~8 N의 임계하중을 보였다. 임계하중은 박막의 두께, 강도, 내부응력 및 기판의 강도 등과 같은 여러 변수들의 영향을 받는데 기저층의 표면 형상과 상관없이 증착된 탄화지르코늄 박막 접착력의 임계하중이 비슷하게 나온 것은 기저층의 강도와 증착된 탄화지르코늄의 조성과 두께가 유사한 것이 그 원인으로 여겨진다.

증착된 탄화지르코늄의 경도와 탄성률을 측정하기 위해 인덴터는 Berkovich 인덴터를 사용하였으며, 인덴테이션 로드는 10~100 mN으로 하였다. 이 때의 침투 깊이는 최대 600 nm로 나타났으며, ZrC 코팅 층의 높이가 약 10 μm이므로 침투 깊이가 높이의 1/10 보다 작아 기판의 영향은 거의 없다고 가정하였다. 탄화지르코늄 코팅층의 표면을 다이아몬드 페이스트를 이용하여 폴리싱하여 경도와 탄성률을 측정하였으며 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 문헌에 따르면 탄화지르코늄의 경도와 탄성률은 25 GPa와 400 Gpa로 보고 되어지는데 본 실험의 경우 R1 위에 증착한 탄화지르코늄 코팅층의 경도는 약 33.99 GPa, 탄성률은 225.67 GPa로 측정되었으며, F1 위에 증착된 탄화지르코늄 코팅층의 경도는 약 39.8 GPa, 탄성률은 247.95 GPa로 측정되었다. 문헌조사에 값과 비교해 볼 때, 경도 값은 높은 값을 가지는 것으로 나타나지만 탄성률은 낮은 값을 가지는 것을 알 수 있었다.[12] 이는 증착된 기판의 영향과 증착된 탄화지르코늄의 조성차 때문이라 생각 되어지며 두 시편의 기계적 특성을 비교 하였을때는 F1 위에 증착한 탄화지르코늄층의 경도와 탄성률이 더 높은 것으로 나타났다. 이 결과는 탄화규소 증착시 F1이 R1보다 증착온도가 높아 좀더 치밀하고 미세한 표면 형상을 가지게 되고 F1에서 증착한 탄화지르코늄이 입자의 크기가 더 작기 때문이라고 볼 수 있다.[13]

## 4. 결 론

삼중 피복 핵연료에서 가장 중요한 탄화규소층과 탄화지르코늄층의 장단점을 보완하기 위하여 물리적 특성이 뛰어난 탄화규소층 위에 화학적으로 탄화규소층을 보호할 수 있는 탄화지르코늄층을 증착하는 다층구조를 이루게 함에 있어 기저층이 되는 탄화규소의 미세구조와 증착공정 변수가 탄화지르코층의 특성에 미치는 영향에 대해 중점을 두고 고찰하였다. 증착온도에 따라 탄화규소는 결정성의 우선 방위와 미세구조가 달라지므로 증착온도를 1200°C와 1300°C로 달리하여 증착하였으며 탄화지르코늄은 열역학적 평형분율 전산모사 결과를 바탕으로 zirconium sponge를 사용하는 Zr reaction technology를 이용하여 증착온도 1500°C, 입력기체비 3에서 증착하였다. 증착된 탄화지르코늄은 모두 (111)면을 우선배향성을 가지고 입자의 크기는 작아지지만 기저층의 표면 형상에 따라 증착이 됨에 따라 기저층의 표면증착거동과 미세구조가 후속 증착층에 영향을 주는 것이 확인되었다. 증착된 탄화지르코늄의 Zr/C의 상대적 조성은 전반적으로 지르코늄 보다 카본의 함량이 높게 나왔다. 이는 미세구조에도 영향을 주어 pyrocarbon의 미세구조와 비슷한 얇은 판상형이 관찰되었으며 증착압력을 낮추었을 경우는 카본의 비율이 작아 지는 현상을 나타내면서 박막의 형태로 증착되었다. 증착된 탄화지르코늄 박막과 탄화규소와의 계면 접착력 평가 시 평균 8 N의 임계하중을 가졌으며 기계적 강도를 측정 하였을 때 좀 더 치밀하고 작은 입자를 가지는 각진 탄화규소 기저층 위에서 증착된 탄화지르코늄이 좀더 높은 강도와 탄성률을 가졌다. 이상을 토대로 볼 때 지르코늄스폰지 원료를 이용하여 탄화규소 위에 탄화지르코늄을 증착할때는 1300°C에서 증착을 한 탄화규소 기저층 위에 입력기체비를 3 이상, 증착온도 1500°C 이상으로 증착압력을 최소화 시켜서 증착 할 때 가장 좋은 기계적 성질을 가지는 다층 구조의 삼중 피복 핵연료를 만들 수 있음을 알 수 있었다.

## Acknowledgement

본 연구는 원자력연구소 원자력수소생산사업 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다

## REFERENCE

1. 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).
2. S. Kouadri-Mostefa, P. Serp, M. Hemati, and B. Caussat, "Silicon Chemical Vapor Deposition (CVD) on Microporous Powders in a Fluidized Bed," *Powder Technol.*, **120** 82-7 (2001).
3. 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).
4. C. M. Hollabaugh, R. D. Reiswig, 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).
5. 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).
6. 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).
7. K. Ikawa and K. Iwamoto, "Coating Microspheres with Zirconium Carbide," *J. Nucl. Mater.*, **45** 67-8 (1972).
8. K. Ikawa and K. Iwamoto, "Coating Microspheres with Zirconium Carbide-carbonalloy," *J. Nucl. Mater.*, **52** 128-30 (1974).
9. H. S. Kim and D. J. Choi, "Effect of Diluent Gases on Growth Behavior and Characteristics of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide films," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [2] 331-37 (1999).
10. D. J. Kim and D. J. Choi, "Microhardness and Surface Roughness of Silicon Carbide by Chemical Vapour Deposition," *J. Mater. Sci. Lett.*, **16** 256-59 (1997).
11. J. Valli, "A Review of Adhesion Test Methods for Thin Hard Coating," *J. Vac. Sci. Technol A*, **4** [6] 3007-14 (1986).
12. Dayong Cheng, Shaoqing Wang, and Hengqiang Ye, "First-Principles Calculations of the Elastic Properties of ZrC and ZrN," *J. Alloy.Com.*, **377** 221-24 (2004).
13. S. Motojima, H. yagi, and N. Iwamori, "Chemical Vapor Deposirion of SiC and Some of Its Properties," *J. Mater. Sci. Lett.*, **5** 13-5 (1986).