Effect of Deposition Temperature on Microstructure and Hardness of ZrC Coating Layers of TRISO-Coated Particles Fabricated by the FBCVD Method

Myung-Jin Ko****, Daejong Kim*[†], Weon-Ju Kim*, Moon Sung Cho**, Soon Gil Yoon***, and Ji Yeon Park*

*Nuclear Materials Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

**HTGR Fuel Technology Development Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

***Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received November 1, 2012; Revised November 26, 2012; Accepted November 27, 2012)

유동층 화학기상증착법으로 제조된 TRISO 피복입자의 ZrC 층 미세구조와 경도에 미치는 증착온도의 영향

고명진**** · 김대종*[†] · 김원주* · 조문성** · 윤순길*** · 박지연*

*한국원자력연구원 원자력재료개발부

**한국원자력연구원 차세대핵연료개발부

***충남대학교 재료공학과

(2012년 11월 1일 접수 ; 2012년 11월 26일 수정 ; 2012년 11월 27일 채택)

ABSTRACT

Tristructural-isotropic (TRISO)-coated particles were fabricated by a fluidized-bed chemical vapor deposition (FBCVD) method for use in a very high temperature gas-cooled reactor (VHTR). ZrC as a constituent layer of TRISO coating layers was deposited by a chloride process using $ZrCl_4$ and CH_4 source gases in a temperature range of 1400°C and 1550°C. The change in the microstructure of ZrC depending on the deposition temperature and its effect on the hardness were evaluated. As the deposition temperature increased to 1500°C, the grain size of the ZrC increased and the hardness of the ZrC decreased according to the Hall-Petch relationship. However, at 1550°C, the ZrC layer was highly non-stoichiometric and carbon-rich and did not obey the Hall-Petch relationship in spite of the decrease of the grain size. A considerable amount of pyrolytic carbon at the grain boundaries of the ZrC as well as coarse granular pyrolytic carbon were locally distributed in the ZrC layer deposited at 1550°C. Therefore, the hardness decreased largely due to the formation of a large amount of pyrolytic carbon in the ZrC layer.

Key words : TRISO coating, Zirconium carbide, Fluidized-bed chemical vapor deposition

1. 서 론

제 4세대 원자로 중의 하나인 초고온가스냉각로 (very high temperature gas-cooled reactor, VHTR)에 사용되는 TRISO 피복입자 핵연료 (tristructural-isotropic-coated particle fuel)는 약 0.5 mm 직경의 구형 UO_2 입자에 저밀도 열분해탄소층 (buffer PyC), 내부 고밀도 열분해탄소층 (IPyC), 탄화규소층 (SiC), 그리고 외부 고밀도 열분해탄소층 (OPyC)의 4개의 층이 코팅된 구조를 이루고 있다. 이 중 SiC 층은 내열성이 우수하며, 강한 공유결합으로 인하여 고온강도 및 경도가 높고, 낮은 열팽창계수, 양호한 열전

도도, 우수한 내산화성을 가지기 때문에 고온 구조재료로써 뛰어난 특성을 가진다. 따라서, SiC 층은 고온에서 TRISO 피복입자 핵연료의 구조 건전성을 유지시켜 주며, 기체 및 고체상의 핵분열 생성물을 담지하는 역할을 하게 된다.¹⁻⁴⁾

그러나, CVD 방법에 의해 증착되는 β -SiC는 1800°C 이상의 온도에서 α -SiC로 상변화에 의해 피복층의 손상이 시작됨으로써 냉각재 상실 사고 시에 TRISO 피복입자 핵연료의 안전성에 잠재적 문제점이 될 수 있다. 또한 ^{239}Pu 로부터 생성되는 핵분열 생성물인 Pd와 반응하여 Pd_2Si 가 형성됨으로써 SiC 층에 부식이 발생하며, 고온에서 핵분열 생성물인 ^{137}Cs 의 고온 포획력이 떨어지는 단점이 있다.⁵⁾ 따라서 SiC 층을 대신하여 고온 안정성이 보다 우수하며, 핵분열 생성물과의 반응성이 낮은 탄화지르코늄 (ZrC)이 대체 피복층으로 제안되고 있다. ZrC는 2850°C까

[†]Corresponding author : Daejong Kim

E-mail : dkim@kaeri.re.kr

Tel : +82-42-868-4559 Fax : +82-42-862-8549

지 상변화가 일어나지 않기 때문에 SiC에 비해 고온 안정성이 우수하여 핵연료의 허용 최대온도가 더 높아질 수 있어 원자로의 안전성을 향상시킬 수 있다. 아울러 UO_2 의 핵분열로 인해 방출 되는 산소와 반응하므로 산소 포획자 구실을 하여 핵연료 내의 압력증가를 방지할 수 있으며, ZrC층 내에서 핵분열 생성물인 ^{137}Cs 등의 고온 확산속도가 매우 낮기 때문에, 핵분열 생성물의 담지 능력이 매우 우수하다. 또한 Pd에 의한 부식저항성이 우수하며 2400°C 에서도 피복입자의 파손이 일어나지 않는 매우 우수한 열적 안정성을 가지는 것으로 보고된 바 있다.⁶⁻⁸⁾

그러나, ZrC의 경우 열역학적으로 순수한 ZrC보다는 $\text{ZrC} + \text{C}$ 가 생성되기 쉬운 물질로서, CH_4 등의 탄화수소계를 원료물질로 사용하는 CVD 공정에서는 탄화수소의 고온 열분해에 의해 ZrC 결정립계에 유리탄소 (free carbon) 상이 쉽게 형성될 수 있다. 이러한 유리탄소는 ZrC 층의 중성자 조사 저항성, 고온 기계적 특성, 핵분열 생성물의 담지 능력 등을 감소시키는 요인으로서, 핵연료의 건전성에 영향을 미칠 수 있다.⁹⁾ 따라서 본 연구에서는 TRISO 피복입자의 SiC 피복층을 ZrC로 대체하기 위한 연구를 수행 하였으며, ZrC 층의 건전성에 영향을 미칠 수 있는 미세구조, 화학양론비, 입도 등을 분석하고, 온도에 따른 미세구조 변화 및 이에 따른 경도변화를 살펴해보았다.

2. 실험방법

UO_2 핵연료 입자의 모의 입자로서 $500 \pm 35 \mu\text{m}$ 의 직경을 갖는 ZrO_2 입자를 이용하여 유동층 화학기상증착법 (fluidized-bed chemical vapor deposition, FBCVD)에 의해 TRISO 피복입자를 제조하였으며, 유동층 화학기상증착 장비의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 증착온도까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온 하였으며 증착온도는 반응기 옆면에 장착되어 있는 열방사 온도계 (pyrometer)를 이용하여 측정, 조절하였다. 증착온도에 도달하였을 때 유동화 가스로서 $2000 \text{ cm}^3/\text{min}$ 의 Ar 기체를 흘리는 상태에서 ZrO_2 입자를 반응기의 위쪽부분에서 장입하였다. ZrO_2 입자의 장입량은 14g 으로 고정하였다. 구형의 ZrO_2 입자에 균일한 피복층을 형성하기 위해서는 반응 기체 및 유동화 기체에 의해 입자가 정상유동 상태를 유지하여야 한다. 이를 위해 각각의 피복층은 전체유량이 $1900 - 4000 \text{ cm}^3/\text{min}$ 인 조건으로 ZrO_2 입자가 정상 유동하고 있는 상태에서 buffer PyC/IPyC/ZrC/OPyC 층을 연속적으로 증착하였다. Buffer PyC 층은 Ar과 C_2H_2 의 혼합기체를 사용하여 1350°C 에서 증착하였으며 IPyC 및 OPyC 층은 Ar, C_2H_2 및 C_3H_6 의 혼합기체를 사용하여 1300°C 에서 증착하였다. ZrC 층의 증착을 위해 Zr의 원료물질로는 ZrCl_4 분말 (Sigma-Aldrich, $>99.9\%$) 35 g 을 310°C 로 유지되는 승화기에 장입한 다음,

Fig. 1. A schematic of the FBCVD system for ZrC-TRISO coated particles.

$341 \text{ cm}^3/\text{min}$ 의 유량을 갖는 Ar 환경에서 승화시켰으며, C의 원료기체는 CH_4 를 사용하였다. 승화기 내부의 압력이 760 torr로 일정하게 유지되도록 throttle 밸브를 이용하여 유량을 조절하며 ZrCl_4 증기압을 유지하였으며, 승화된 ZrCl_4 기체는 혼합기에서 H_2 와 CH_4 에서 혼합된 후 반응기로 유입되었다. 실험에 사용된 입력기체비 (input gas ratio, $\alpha = (\text{H}_2 + \text{Ar})/(\text{ZrCl}_4 + \text{CH}_4)$)는 25로 고정 하였으며, 희석기체비 (dilution gas ratio, $r_D = \text{Ar}/(\text{Ar} + \text{H}_2)$)는 0.5로 유지 되었다. 증착온도에 따른 ZrC 층의 미세구조 및 경도 변화를 관찰하기 위해 증착온도를 $1400 - 1550^\circ\text{C}$ 까지 50°C 간격으로 변화시키며 ZrC 층의 증착을 수행하였다.

TRISO 입자에 증착된 ZrC 층의 X-선 회절분석 (X-ray diffraction, XRD) 및 나노인덴테이션 측정을 위해 최외곽 층인 OPyC 층을 증착시키지 않은 피복입자를 이용하였다. 나노인덴테이션 측정을 위한 TRISO 입자 샘플은 약 $30 \mu\text{m}$ 두께로 ZrC 층이 증착되어 있으며, TRISO 입자를 마운팅 한 후 연마하여 ZrC 층의 단면부의 중심을 약 10 회 측정하여 평균값을 취했다. 최대 변위량을 500 nm 로 설정하여 변위제어를 통해 경도 (hardness) 및 영률 (elastic modulus)을 측정하였으며, 이 때 최대 하중은 약 $20 - 80 \text{ mN}$ 으로 나타났다. ZrC 피복층의 화학양론 분석은 오제이 전자 분광 분석기 (auger electron spectroscopy, AES)를 이용하여 행하였다. 이를 위해 $\text{Zr} : \text{C} (\text{at}\%) = 50 : 50$ 의 조성비를 가지는 표준 ZrC (LTS Research Laboratories, Inc., USA) 시편을 이용하여 AES의 Zr와 C의 수치를 교정한 후, ZrC 층의 단면 중심부에서 Zr와 C 함량을 정량적으로 분석하였다. 그리고 ZrC 층의 미세조직 및 결정방위를 분석하기 위해 투과 전자 현미경 (transmission electron microscopy, TEM)과 후방산란 전자회절 분석기 (electron backscatter diffraction, EBSD)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

유동층 화학기상증착법을 이용하여 약 500 μm 직경의 ZrO_2 미세구에 buffer PyC, IPyC, ZrC, OPyC의 4개 층을 연속적으로 코팅하였다. Fig. 2는 TRISO 피복입자의 단면 미세구조를 나타낸 것이다. 저밀도의 buffer PyC 층은 약 95 μm , 고밀도의 IPyC 층과 OPyC 층은 약 33 μm , 28 μm 의 두께로 코팅이 된 것을 볼 수 있다. ZrC 층은 1500°C에서 240분간 증착시킨 경우 두께는 약 32 μm 였으며, OPyC 층과 맞닿는 ZrC 층 표면은 dome 형태의 거친 구조를 띄고 있다. Fig. 3은 ZrC 피복층의 증착온도에 따른 증착률의 변화를 Arrhenius plot으로 나타낸 것이다. 1400 - 1550°C의 온도에서 ZrC를 증착시켰을 때, ZrC 층의 증착률은 온도에 따라 증가하였으며 Arrhenius plot에서 계산된 활성화 에너지는 약 4.23 kcal/mol로 나타났다. 이를 통해 본 실험에서 수행한 온도 구간에서 ZrC 피복층의 증착속도를 지배하는 율속반응은 물질전달 (mass transport) 기구인 것으로 판단할 수 있다.¹⁰⁾

증착된 ZrC 층의 결정구조 및 결정방위를 XRD와 EBSD를 이용하여 분석하였다. Fig. 4는 ZrC 증착온도 변화에 따른 ZrC 피복층의 XRD 분석결과를 보여 주고 있다. 1400 - 1550°C의 온도에서 증착된 ZrC 층은 ZrC의 회절 피크만 관찰 되었으며, 증착압력을 대기압으로 유지한

본 실험조건에서는, 낮은 증착압력에서 관찰되는 ZrC 결정의 이방성은 나타나지 않았다.¹¹⁾ 또한 Fig. 5의 EBSD 분석결과에서 볼 수 있듯이, ZrC는 증착온도와 상관없이 우선성장방위를 가지지 않는 무배향성 (random orientation) 결정 조직을 가지는 것으로 나타나 XRD 분석결과와 일치하는 결과를 보였다.

화학기상증착법에 의해 증착된 ZrC는 $\text{Zr}:\text{C}=1:1$ 의 화학양론비를 갖기 어려운 물질로서 XRD 결과만으로는 다른 상의 생성 여부를 정확히 판단하기 어렵다. 따라서 증착된 ZrC 층의 화학양론비를 평가하기 위하여 AES 분석을 실시 하였다. Table 1은 1400 - 1550°C 온도에서 증착된 ZrC 층의 C/Zr 분율을 나타내고 있다. AES 분석결과

Fig. 3. Deposition rate of the ZrC layer as a function of the deposition temperature.

Fig. 4. XRD patterns for the ZrC layers deposited at 1400 - 1550°C.

Table 1. AES Results of C/Zr Ratio for ZrC Layer Deposited at Different Temperatures

Deposition temperature (°C)	1400	1450	1500	1550
C/Zr Ratio	1.04	0.98	1.01	1.24

Fig. 2. Typical microstructure of the ZrC-TRISO coated particle fabricated by the FBCVD method.

Fig. 5. EBSD images and the corresponding inverse pole figures of ZrC layers deposited at (a) 1450°C, (b) 1500°C, and (c) 1550°C.

C/Zr 비는 1400 - 1500°C 온도 구간에서 0.98 - 1.04 값을 나타내고 있으며, 우수한 화학양론비를 가지는 ZrC가 형성되어 있음을 알 수 있었다. 그러나, 1550°C에서는 C/Zr 비가 1.24로 상대적으로 높게 측정되었으며, ZrC 층 내에 과량의 탄소가 존재하는 비화학양론의 ZrC가 형성되었음을 예측할 수 있다.

Fig. 6은 증착온도에 따른 ZrC 층의 TEM 미세구조를 보여 주고 있다. Fig. 5(a)-(c)에서 볼 수 있듯이, 1400 - 1500°C 온도 구간에서는 온도가 증가 할수록 결정립의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 ZrC 결정립계에 미량의 유리 탄소가 존재하고 있음을 알 수 있다. 반면, 1550°C에서 증착된 ZrC의 경우 1500°C에서 증착된 ZrC 보다 오히려 결정립 크기가 감소하였으며, AES 결과에서 유추할 수 있듯이 입계에 존재하는 유리 탄소의 양이 증가하였고 크기가 큰 유리 탄소 덩어리도 관찰되고 있다. 1550°C에서 ZrC 결정립 크기의 감소는 이러한 유리 탄소의 과다 생성에 의해 ZrC의 입자 성장이 제한되었기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

증착된 ZrC 피복층의 화학양론비와 결정립의 크기 변

Fig. 6. TEM images of ZrC layers deposited at (a) 1400°C, (b) 1450°C, (c) 1500°C, and (d) 1550°C (ZrC: dark region, free carbon: bright region in images).

Fig. 7. Variation of nanoindentation hardness and elastic modulus of ZrC as a function of deposition temperature.

화는 ZrC 피복층의 기계적 특성에 영향을 미칠 것으로 판단된다. Fig. 7은 나노인덴테이션에 의해 측정된 ZrC의 경도 및 탄성계수 변화를 보여 주고 있다. 증착된 ZrC 층의 경도와 탄성계수는 온도가 증가함에 따라 감소하고 있다. 특히, 1550°C에서 급격한 감소를 보이고 있으며, 이는 ZrC 층에 형성되어 있는 많은 양의 유리 탄소에 의한 것으로 해석할 수 있다. 결정 크기와 경도와의 관계는 아래의 Hall-Petch 관계식을 통해서 알 수 있다.¹²⁾

$$H = H_0 + K_H d^{-1/2}$$

여기서, H 는 경도, d 는 결정립의 크기를 나타내며, H_0 와 K_H 는 상수 값이다. 이 관계식에 따른 ZrC 결정립의 크기와 경도와의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. 1400 - 1500°C 온도 구간에서는 Hall-Petch 관계식에 의거하여 결정립 크기가 감소함에 따라 경도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나, 1550°C에서는 ZrC의 경도가 관계식

Fig. 8. Relationship between hardness and grain size for ZrC according to Hall-Petch relation, $H = H_0 + K_H d^{-1/2}$.

Fig. 9. SEM image and the corresponding AES line profile of the ZrC layer deposited at 1550°C.

으로부터 크게 벗어나 낮은 값을 나타내고 있으며, 이것은 많은 양의 유리 탄소가 ZrC 층 내에 형성되었기 때문이다. 1550°C에서 증착된 ZrC 층에서 과량의 탄소의 존재 여부는 앞서 언급된 TEM 미세구조뿐만 아니라 ZrC 층의 단면에 대한 AES 분석결과를 통해서도 확연히 관찰이 되고 있다(Fig. 9). 이에 따라 1500°C에서 증착된 ZrC 결정립에 비해 입자 크기가 줄어들었음에도 불구하고 경도는 약 30% 가량 감소하였다.

이러한 유리 탄소의 존재는 ZrC 층의 기계적 특성 감소와 더불어 중성자 조사에 의한 결정립계 탄소의 열화 및 결정립계를 통한 ^{137}Cs , ^{144}Ce 등의 핵분열 생성물의

확산속도 증가 등의 문제점이 발생할 수 있다.¹³⁾ 1400 - 1500°C에서 증착한 ZrC 피복층의 경우 AES 분석결과에서는 비교적 우수한 화학양론비를 나타내었으나 소량의 미세한 유리 탄소가 입계에 여전히 존재하는 것으로 확인되었다. 따라서, 입력기체비나 희석기체비의 조절과 같은 유동층 화학기상증착 공정 최적화를 통해 화학정량비를 갖는 순수한 ZrC 피복층을 제조하기 위한 추가 연구가 필요한 것으로 판단된다.

4. 결 론

TRISO 피복입자의 SiC 피복층을 대체할 수 있는 차세대 피복입자 핵연료 제조를 위해, ZrCl_4 와 CH_4 을 원료물질로 사용한 유동층 화학기상증착법을 이용하여 ZrC 피복층을 제조하는 연구를 수행하였다. 1400 - 1500°C 증착 온도에서 화학정량비에 근접하는 ZrC가 형성된 것으로 관찰되었으나, 미량의 유리 탄소가 ZrC의 결정립계에 형성되었다. 1550°C의 증착온도에서는 유리 탄소가 과량으로 존재하는 ZrC가 얻어졌는데, 특히 ZrC 결정립계를 따라 많은 양의 유리 탄소가 관찰되었고, 국부적으로 조대한 유리 탄소가 형성되어 있음을 관찰하였다. ZrC 결정립 크기는 증착온도가 높아짐에 따라 증가하여 Hall-Petch 관계식에 따라 경도 및 탄성계수가 감소하였다. 그러나, 1550°C에서 ZrC 결정립 크기는 온도증가에도 불구하고 감소하였으며, ZrC 층에 형성되어 있는 다량의 유리 탄소에 의해 경도와 탄성계수는 관계식을 크게 벗어나 낮은 값을 나타내었다.

Acknowledgment

본 연구는 교육과학기술부(MEST) 한국연구재단(NRF)의 연구지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다 (No. 2012M2A8A2011033).

REFERENCES

1. K. Minato and K. 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. Caussat, "Silicon Chemical Vapor Deposition (CVD) on Microporous Powders in a Fluidized Bed," *Powder Technol.*, **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. G. K. Miller, D. A. Petti, D. J. Varacalle Jr., and J. 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. H. Nabielek, W. Schenk, W. Heit, A.-W., Mehner, and D.T.

- Goodin, "The Performance of High-Temperature Reactor Fuel Particles at Extreme Temperatures," *Nucl. Technol.*, **84** 62-81 (1989).
6. K. Minato, T. Ogawa, K. Sawa, A. Ishikawa, T. Tomita, S. Iida, and H. Sekino, "Irradiation Experiment on ZrC-Coated Fuel Particles for High-Temperature Gas-Cooled Reactors," *Nucl. Technol.*, **130** 272-81 (2000).
 7. K. Minato, T. Ogawa, K. Fukuda, H. Nabielek, H. Sekino, Y. Nozawa, and I. Takahashi, "Fission Product Release from ZrC Coated Fuel Particles during Postirradiation Heating at 1600°C," *J. Nucl. Mater.*, **224** 85-92 (1995).
 8. T. Okawa and K. Ikawa, "Reaction of Pd with SiC and ZrC," *High Temp. Sci.*, **22** 179-93 (1986).
 9. C. Liu, B. Liu, Y. Shao, Z. Li, and C. Tang, "Preparation and Characterization of Zirconium Carbide Coating on Coated Fuel Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** 3690-93 (2007).
 10. J.-H. Park, "A Study on the Deposition Process and Characterization of ZrC by Chemical Vapor Deposition(*in Korean*)," pp. 88-93, Ph. D. Thesis, Chungnam National University, Deajeon, 2009.
 11. J. H. Park, C. H. Jung, W. -J Kim, D. J. Kim, and J. Y. Park, "Microstructure and Hardness Changes of the CVD-ZrC Film with Different Deposition Temperature(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [9] 567-71 (2008).
 12. C.-S. Chen, C.-P. Liu, and C.-Y.A. Tsao, "Influence of Growth Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Nanocrystalline Zirconium Carbide Films," *Thin Solid Films*, **479** 130-36 (2005).
 13. K. Fukuta, K. Ikawa, and K. Iwamoto, "Fission Product Diffusion in ZrC Coated Fuel Particles," *J. Nucl. Mater.*, **87** 367-74 (1979).