Microstructure of ZrC Coatings of TRISO Coated Particles by Codeposition of Free Carbon and Control of Stoichiometry

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

Nuclear Materials Division

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

(Received November 15, 2013; Revised November 19, 2013; Accepted November 20, 2013)

유리탄소의 동시증착에 의한 TRISO 피복입자의 ZrC 코팅층 미세구조와 화학양론비 제어

고명진 · 김대중[†] · 박지연 · 조문성* · 김원주

한국원자력연구원 원자력재료개발부

*한국원자력연구원 차세대핵연료개발부

(2013년 11월 15일 접수 ; 2013년 11월 19일 수정 ; 2013년 11월 20일 채택)

ABSTRACT

TRISO coated particles with a ZrC barrier layer were fabricated by a fluidized-bed chemical vapor deposition (FBCVD) method for a use in a very high temperature gas-cooled reactor (VHTR). The ZrC layer was deposited by the reaction between $ZrCl_4$ and CH_4 gases at $1500^\circ C$ in an $Ar+H_2$ mixture gas. The amount of free carbon codeposited with in ZrC was changed by controlling the dilution gas ratio. Near-stoichiometric ZrC phase was also deposited when an impeller was employed to a $ZrCl_4$ vaporizer which effectively inhibited the agglomeration of $ZrCl_4$ powders during the deposition process. A near-stoichiometric ZrC coating layer had smooth surface while ZrC containing the free carbon had rough surface with tumulose structure. Surface roughness of ZrC increased further as the amount of free carbon increased.

Key words: TRISO, VHTR, ZrC, Free carbon, Stoichiometry

1. 서 론

제 4세대 원자로 중의 하나인 초고온가스냉각로(Very High Temperature Gas-Cooled Reactor, VHTR)에는 TRISO (TRistructural ISotropic) 피복입자 핵연료가 사용된다. 기존의 TRISO 피복입자는 약 0.5 mm 직경을 갖는 구형 UO_2 입자에 buffer pyrolytic carbon(PyC), Inner PyC(IPyC), SiC, Outer PyC(OPyC)의 4 개의 코팅층으로 이루어진 구조를 가진다. 그러나 화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD) 방법에 의해 증착된 SiC 층은 $1800^\circ C$ 이상의 온도에서 β -SiC 에서 α -SiC 상으로 상 변화가 일어나며, 핵분열 생성물인 Pd와 반응하여 Pd_2Si 가 형성됨으로써 물성이 현저하게 감소할 수 있다고 보고되고 있다.¹⁻⁵⁾ 따라서 핵분열 생성물과의 반응성이 낮은 ZrC를 대체 피복층으로 적용하기 위한 연구가 이루어지고 있다. ZrC는

SiC에 비해 고온 안정성이 우수하여 핵연료의 허용 최대 온도가 더 높아질 수 있어 원자로의 안전성을 향상시킬 수 있다. 또한, 핵분열 생성물인 ^{137}Cs 등의 고온 확산속도가 매우 낮기 때문에, 핵분열 생성물의 담지 능력이 매우 우수하다.⁶⁻⁷⁾ 그러나, CH_4 등의 탄화수소 계를 원료물질로 사용하는 CVD 공정에서는 탄화수소의 고온 열분해에 의해 ZrC 상에 유리탄소(free carbon)가 쉽게 형성될 수 있으며 ZrC의 경우 열역학적으로 순수한 ZrC보다는 ZrC_{1-x} 또는 $ZrC+C$ 가 생성되기 쉽다.⁸⁾ 이러한 유리탄소를 포함하고 있는 ZrC는 중성자 조사 저항성, 고온 기계적 특성, 핵분열 생성물의 담지 능력 등을 감소시킬 수 있기 때문에 핵연료의 건전성에 영향을 미칠 수 있다.⁹⁾ 일반적으로 탄소의 원료기체로 쓰이는 탄화수소의 양이 과다 공급될 경우에는 ZrC 상과 함께 유리탄소에 의한 2 차상이 형성될 수 있고, 유리탄소 상에 의해서 ZrC 층의 표면 형상이 변할 수 있다고 보고되었다.^{10,11)}

본 연구에서는 TRISO 피복입자의 ZrC 층을 증착하기 위해 회석기체비를 변화시킴으로써, ZrC 내에 유리탄소

[†]Corresponding author : Daejong Kim

E-mail : dkim@kaeri.re.kr

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

의 양을 조절하였으며, $ZrCl_4$ 분말의 승화장치를 개선하여 화학양론비를 가지는 ZrC를 얻고자 하였다. SEM 및 TEM 분석을 통해 유리탄소의 형태 및 표면 구조의 변화를 관찰하였으며, 라만(Raman) 분석을 통해 ZrC 및 유리탄소의 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

약 $500\ \mu\text{m}$ 의 직경을 갖는 ZrO_2 입자가 유동되고 있는 환경에서 유동층 화학기상증착법(fluidized-bed chemical vapor deposition, FBCVD)에 의해 ZrC-TRISO 피복입자를 제조하였다. 1500°C 의 증착 온도에 도달하였을 때 $2000\ \text{cm}^3/\text{min}$ 유량의 Ar 기체가 흐르는 상태에서 ZrO_2 입자를 반응기의 위쪽 부분에서 장입하였다. 또한 반응 기체와 유동화 기체가 동시에 공급되는 환경에서 입자가 정상유동 상태를 유지하여야 하므로, 4 개 층으로 이루어져 있는 피복층은 $1900 - 4000\ \text{cm}^3/\text{min}$ 으로 총 유량을 변화시키면서 ZrO_2 입자가 정상 유동하고 있는 상태에서 buffer PyC/IPyC/ZrC/OPyC 층을 연속적으로 증착하였다. 다공성 피복층인 buffer PyC 층은 Ar과 C_2H_2 의 혼합기체를 사용하여 1350°C 에서 증착하였으며, 고밀도의 IPyC 및 OPyC 층은 Ar, C_2H_2 및 C_3H_6 의 혼합기체를 사용하여 1300°C 에서 증착하였다. ZrC 층은 1500°C 에서 $ZrCl_4$ 와 CH_4 의 반응을 통해 증착되었다. $ZrCl_4$ 분말(> 99.9%, Sigma-Aldrich)은 Ar이 $341\ \text{cm}^3/\text{min}$ 의 유량으로 흐르는 310°C 온도의 승화기(vaporizer)에서 기체로 변하며 반응기로 공급되었다. 승화기 내부의 압력이 일정하게 유지되도록 스로틀(throttle) 밸브를 이용하여 유량을 조절하였으며, 실험에 사용된 입력기체비(input gas ratio, $\alpha = (H_2 + Ar)/(ZrCl_4 + CH_4)$)는 25로 유지 되었다. 희석 기체는 Ar과 H_2 를 사용하였으며, 희석기체비(dilution gas ratio, $r_D = Ar/(Ar + H_2)$)는 0.2와 0.5로 변화시켰다. 또한 $ZrCl_4$ 승화 시에 $ZrCl_4$ 분말의 응집(agglomeration)을 막기 위해서 $ZrCl_4$ 분말의 승화기 내부에 임펠러(impeller)를 적용하였다. Fig. 1은 일반적인 $ZrCl_4$ 승화장치와 임펠러를 적용한 $ZrCl_4$ 승화기의 구조를 보여주고 있다. ZrC 층의 증착 조건은 Table 1에 나타내었다. TRISO 입자의 ZrC 층의 미세조직을 분석하기 위해 주사 전자 현미경(SEM, VEGA-3, TESCAN)과 투과 전자 현미경(TEM, JEM-2100F, JEOL LTD.)을 이용하여 분석하였으며, ZrC 내에 존재하는 유리탄소 2차상의 분율은 TEM 이미지 분석을 통해 이루어 졌다. 라만 마이

Fig. 1. $ZrCl_4$ vaporizer systems: (a) a static $ZrCl_4$ vaporizer and (b) an impeller driven $ZrCl_4$ vaporizer.

Fig. 2. Microstructure of a TRISO coated particle with a ZrC layer.

크로 분광 분석기(Raman micro spectroscopy, LabRAM HR UV/Vis/NIR PL, Horiba Jobin Yvon)를 이용하여 ZrC 층의 특성 및 2 차상의 형성 유무를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 ZrC-TRISO 피복입자의 미세구조를 보여주고 있다. TRISO 피복입자는 약 $0.5\ \text{mm}$ 직경의 ZrO_2 미세구에 buffer PyC, IPyC, ZrC, OPyC의 4개 층으로 이루어져 있음을 알 수 있다. ZrC 층에서 기공은 관찰되지 않았으며, OPyC 층과의 경계에서 거친 표면 형상을 가진다. Fig. 3은

Table 1. Deposition Conditions of ZrC Layers

Samples	Temperature ($^\circ\text{C}$)	$r_D = Ar/(Ar + H_2)$	Total flow of CH_4	Type of vaporizer
ZTR-1	1500	0.5	31	Impeller
ZTR-2	1500	0.2	31	Static
ZTR-4	1500	0.5	31	Static

Fig. 3. Raman micro spectroscopy analysis of ZrC coatings.

Fig. 4. TEM microstructures of ZrC coatings: (a) ZTR-1, (b) ZTR-2, (c) ZTR-4, and (d) free carbon in ZrC.

증착 조건에 따른 ZrC의 라만 분광 분석 결과를 보여 주고 있다. ZTR-1 시편의 경우, 202 cm^{-1} , 297 cm^{-1} , 532 cm^{-1} , 642 cm^{-1} 에서 라만 피크가 관찰이 되었다. 이들은 ZrC의 탄소 결손에 의해 발생하는 것으로, 미량의 탄소 공공(vacancy)이 존재하는 ZrC_{1-x} 상이 형성되었음을 의미한다.¹²⁾ 반면 ZTR-2와 ZTR-4의 경우 탄소 결손으로 인해 발생하는 피크는 관찰되지 않았으나, 1350 cm^{-1} 와 1585 cm^{-1} 에서 강한 피크가 나타나고 있다. 이들은 일반적으로 불규칙한 격자구조를 가지는 흑연상의 탄소로부터 발생하는 피크로, 흑연상의 탄소가 ZrC 내에 2 차상의 형태로 증착되었기 때문이다.

Fig. 4는 ZrC 증착층의 TEM 분석 결과를 보여주고 있다. ZTR-1 시편의 ZrC 층에서는 유리탄소가 관찰되지 않으며, 결정립의 크기가 다른 시편에 비해 비교적 조대하고 결정립계가 뚜렷하게 구분되는 것을 볼 수 있다. 반면 ZTR-2와 ZTR-4 시편은 ZrC와 함께 유리탄소가 2 차상으로 형성이 되었다. 또한, 회석기체 내에 수소 기체의 양

Fig. 5. Volume fraction of free carbon in different ZrC coatings.

이 적은 환경에서 증착된 ZrC (Fig. 4(c))에 비해 수소 기체량을 증가시킨 시편에서 (Fig. 4(b)) 유리탄소의 분율이 크게 감소되었다. 이러한 유리탄소는 아래 반응식에서 볼 수 있다시피, CH_4 의 열분해에 의한 잔류 탄소에 의해 발생하는 것으로, H_2 의 양이 증가하면서 CH_4 의 열분해 속도가 줄어들며 잔류 탄소의 생성이 감소하였기 때문이다. 또한, H_2 의 분압이 증가함에 따라 ZrCl_4 의 분해가 촉진되어 잔류 탄소와 반응이 증가할 수 있다.

Fig. 4(d)는 ZTR-4의 ZrC 층 내에 형성된 유리탄소 상의 미세구조를 보여주고 있다. ZrC 층에 생성된 유리탄소는 결정립 내에서는 c축 방향으로 배열된 격자구조를 가지고 있으나, 각각의 결정립은 불규칙하게 배열되어 우선 배향성이 없는 등방성 구조의 열분해탄소(isotropic pyrolytic carbon)로 나타났다.¹³⁾

Fig. 5는 ZrC에 포함되어 있는 유리탄소의 분율을 보여주고 있다. 임펠라를 적용한 ZrCl_4 승화기에 의해 반응기체가 공급된 ZTR-1에서는 ZrC 증착층의 모든 영역에서 유리탄소가 관찰되지 않았다. 반면 $\text{H}_2:\text{Ar}$ 비율이 4:1인 회석기체 환경에서 증착된 ZrC의 경우 약 2.1%의 유리탄소가 형성되었으며, 1:1인 조건에서 증착된 ZrC는 약 5.2%의 유리탄소를 포함하고 있다. 따라서, 임펠라를 ZrCl_4 승화기에 적용하여 ZrCl_4 분말의 응집을 방지함으로써, $\text{ZrCl}_4/\text{CH}_4$ 기체비가 늘어났으며, ZrC 반응에 참여하지 않는 과량의 CH_4 은 완전히 제거되었음을 의미한다. 수소 회

Fig. 6. SEM microstructures showing the roughness at the interface between ZrC and OPyC layers: (a) ZTR-1 (b) ZTR-2, and (c) ZTR-4 samples.

석기체 역시 ZrCl_x 의 반응을 늘리고, 동시에 CH_4 의 반응 속도를 효과적으로 줄임으로 인하여, 유리탄소상의 형성을 억제하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 탄소 함량이 다른 ZrC 증착층의 표면 형태 변화를 보여주고 있다. ZrC 내에 탄소의 함량이 높아질수록 ZrC 층의 표면은 거칠어지는 것을 볼 수 있다. 유리탄소를 포함하고 있지 않은 ZTR-1 시편은 ZrC/OPyC 계면에서 매끄러운 표면을 가지고 있으나, 유리탄소를 포함하고 있는 ZTR-2와 ZTR-4 시편은 거친 표면을 가지는 ZrC가 형성되었다. 또한, 유리탄소의 함량이 높은 ZTR-4가 ZTR-2에 비해 더욱 거친 표면을 가지는 것을 볼 수 있다. Wagner등의 연구에 의하면,¹⁰⁾ 비화학양론의 ZrC가 형성되더라도 유리탄소상이 형성되지 않는 경우에는 ZrC 증착층은 매끈한 표면구조를 가진다. 그러나, ZrC의 결합에 참여하지 않는 탄소의 양이 늘어 날수록 표면은 매끄러운 구조에서 거친 표면을 가지는 *tumulose* 구조로 변하고, 이러한 형상의 변화는 특히 반응에 참여하지 않는 CH_4 가 증가할 때 두드러지게 나타났다.

4. 결 론

ZrC가 코팅된 TRISO 피복입자를 유동층 화학기상침착법으로 제조하였다. ZrCl_4 와 CH_4 를 원료 기체로 사용하여 1500°C 온도에서 증착된 ZrC 층의 경우 ZrCl_4 분말의 응집에 의해 $\text{ZrCl}_4/\text{CH}_4$ 의 분율이 낮아지는 효과로 인하여, 불규칙한 흑연구조를 갖는 유리탄소가 형성되었다. ZrCl_4 승화기에 임펠러를 적용할 경우, ZrCl_4 의 응집이 방지되어 ZrCl_4 의 공급이 일정하게 유지됨으로써 유리탄소가 존재하지 않는 ZrC가 형성되었다. 그러나 ZrC는 완전한 화학양론비를 갖기 매우 어려운 물질로서 유리탄소가 존재하지 않는 경우에는 탄소 공공을 포함하는 ZrC_{1-x} 의 상이 형성된 것으로 나타났다. 희석기체에서 수소의 분율을 증가시키에 따라 CH_4 의 열분해가 줄어들고 ZrCl_x 의 분해가 촉진되며 ZrC 상에 형성된 유리탄소의 양을 줄여 주었으나, 유리탄소의 형성을 완전히 억제하지는 못했다. 또한

유리탄소가 증가함에 따라 ZrC 표면 형태는 거친 *tumulose* 구조로 변하였다. 따라서 조절유리탄소의 형성을 방지하고 화학양론비를 가지는 ZrC를 증착하기 위해서는, 임펠러와 분말 피더(feeder) 장치 등을 이용하여 ZrCl_4 분말의 승화량을 일정하게 유지시켜 주는 것이 무엇보다 중요하며, 수소 희석기체를 정밀하게 조절함으로써 화학양론비를 가지는 ZrC 상을 얻을 수 있을 것으로 보인다.

Acknowledgment

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (원자력 연구개발사업, No. 2012M2A8A2011033).

REFERENCES

1. K. Minato and K. Fukuda, "Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide for Coated Fuel Particles," *J. Nucl. Mater.*, **149** [2] 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** [1-2] 82-87 (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** [1-2] 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** [1] 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** [1] 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** [3] 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** [1] 85-92 (1995).
8. T. Ogawa, K. Ikawa, and K. Iwamoto, "Microhardness and Microstructure of Chemically Vapor Deposited ZrC-C Alloy," *J. Nucl. Mater.*, **62** [2] 322-24 (1976).
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** [11] 3690-93 (2007).
10. P. Wagner, L. A. Wahman, R. W. White, C. M. Hollaraugh, and R. D. Reiswig, "Factors Influencing the Chemical Vapor Deposition of ZrC," *J. Nucl. Mater.*, **62** [2-3] 221-28 (1976).
11. T. Ogawa, K. Ikawa, and K. Iwamoto, "Effect of Gas Composition on the Deposition of ZrC-C Mixtures: The Bromide Process," *J. Mater. Sci.*, **14** 125-32 (1976).
12. H. Vipe, M. V. Klein, and W. S. Williams, "Vacancy-Induced and Two-Phonon Raman Scattering in ZrC_x , NbC_x , HfC_x , and TaC_x ," *Phys. Status. Solidi B*, **108** [2] 489-500 (1981).
13. D.-S. Zhang, K.-Z. Li, L.-J. Guo, H.-J. Li, and H.-L. Li, "Texture Characterization and Mechanical Properties of Pyrocarbon Obtained by Chemical Vapor Deposition at 1450-1550°C," *Mater. Sci. Eng.*, **539** 1-6 (2012).