

A Study on the CVD Deposition for SiC-TRISO Coated Fuel Material Fabrication

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

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
*Functional Materials, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea
(Received January 8, 2007; Accepted March 13, 2007)

화학증착법을 이용한 삼중 코팅 핵연료 제조에 관한 연구

김준규 · 금이슬 · 최두진[†] · 김성순 · 이홍림 · 이영우* · 박지연*

연세대학교 신소재공학과

*한국원자력연구소 원자력수소생산사업팀

(2007년 1월 8일 접수; 2007년 3월 13일 승인)

ABSTRACT

TRISO coated fuel particle is one of the most important materials for hydrogen production using HTGR (high temperature gas cooled reactors). It is composed of three isotropic layers: inner pyrolytic carbon (IPyC), silicon carbide (SiC), outer pyrolytic carbon (OPyC) layers. In this study, TRISO coated fuel particle layers were deposited through CVD process in a horizontal hot wall deposition system. Also the computational simulations of input gas velocity, temperature profile and pressure in the reaction chamber were conducted with varying process variable (i.e temperature and input gas ratios). As deposition temperature increased, microstructure, chemical composition and growth behavior changed and deposition rate increased. The simulation showed that the change of reactant states affected growth rate at each position of the susceptor. The experimental results showed a close correlation with the simulation results.

Key words : TRISO, IPyC, SiC, OPyC, CVD

1. 서 론

삼중 코팅된 핵연료는 핵분열 시 핵분열 생성물이 피복입자 밖으로 누출되지 않게 하기 위해서 저밀도 열분해 탄소(Buffer C), 내부 고밀도 열분해탄소(IPyC), 탄화규소(SiC) 그리고 외부 고밀도 열분해 탄소(OPyC)층들로 구성되어 있다. 각 층마다 역할이 다르며 열분해 탄소층은 핵분열 파편으로부터 최외각 PyC층의 손상을 막아 주고 핵분열 물질로 발생된 기체 생성물을 담아 외부로 가해지는 압력을 완화해준다.

내, 외부 고밀도 열분해 탄소층은 핵분열 생성물을 가둬 놓는 확산 장벽 역할을 하면서 SiC층의 인장 응력을 감소시켜주고 기계적, 화학적반응으로부터 SiC층을 보호해주는 역할을 한다. 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 유지하

므로 기체 및 고체 핵분열 생성물의 확산을 방지하는 기능뿐만 아니라 피복입자 전체의 강도를 유지하는 삼중 코팅된 핵연료에서 가장 중요한 층이다.¹⁻⁵⁾

삼중 코팅 핵연료를 증착 하기 위해서 원료기상과 가스 상태로부터 직접 필름을 얻을 수 있고 증착층의 조성, 형상, 결정구조, 미세구조 및 방향성 등을 조절 할 수 있는 화학증착법을 사용하여 삼중 코팅 핵연료의 각 층을 증착 하였다. 일반적으로 삼중 코팅 핵연료를 만들기 위해서는 유동층을 이용한 화학증착법(FB-CVD)을 사용하여 500 μm인 미세구 증핵에 고밀도 열분해 탄소층, 탄화규소층을 입힐 때 미세구 진원도를 유지하면서 피복층을 입히게 된다.^{6,7)} 이때 유속이 어느 정도 이상 되어야만 분체가 손쉽게 유동 할 수 있다. 이러한 유동 현상과 비슷한 유속을 만들기 위하여 화학증착법 공정 조건을 기존의 일반적 탄화규소 증착을 하였던 공정조건보다 온도, 압력, 전체 가스량을 많이 하였다. 이러한 공정 조건을 화학증착법에 적용하기 위하여 실제 실험에 앞서 SOLGAS-MIX^{PV} 프로그램을 이용하여 열역학적 평형상태를 계산하였고 온도구배와 유속구배 확인을 위하여 공정 시뮬레이션을 이용하여 계산한 결과를 토대로 실제 실험을 하면서 온도와 입력기체비 변수에 따른 삼중 코팅 핵연료

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

의 증착 및 거동을 살펴 보았으며 조성분석을 하였다. 또한 가장 중요한 층인 탄화규소층을 온도와 입력기체비를 달리하면서 결정성과 표면형상의 변화를 살펴 보았다.

2. 실험 방법

열역학적 시뮬레이션으로 특정온도, 압력, 입력기체비 변화에 따른 열역학적 평형상태에서의 저밀도 열분해 탄소(Buffer C), 내부 고밀도 열분해탄소(IPyC), 탄화규소(SiC) 응축상과 다른 응축상 및 기체상들의 평형조건을 계산하기 위하여 SOLGAS-MIX^{PV} 컴퓨터 프로그램을 사용하였다. 그리고 실제 FB-CVD공정과 실험 변수를 고려하여 반응로 내의 온도구배 및 유속확인을 위한 공정 시뮬레이션을 Fluent 6.0 컴퓨터 프로그램을 이용하여 계산 하였다.⁸⁾

본 실험에서 사용한 장비의 모식도는 Fig. 1과 같으며 화학기상증착장비는 hot-wall형의 수평 반응관을 사용하였다. 기체 공급부분은 원료 및 원료를 반응관 내부로 운반해 주기 위한 원료 운반기체(carrier gas) 그리고 원료와 원료 운반기체의 혼합물을 적정 농도로 유지시켜주는 희석기체(dilute gas)로 이루어져 있다. 저밀도 열분해 탄소층의 경우 증착 반응에 사용된 원료는 아세틸렌(Acetylene,

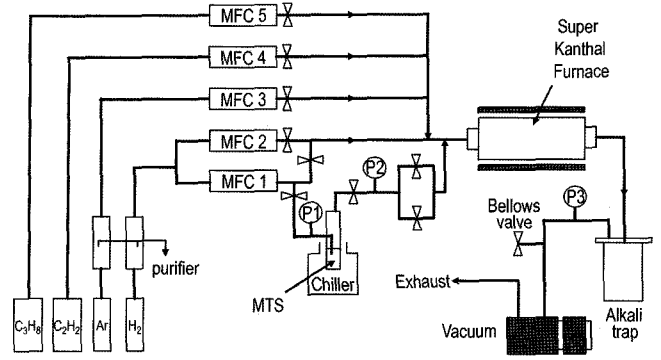


Fig. 1. Schematic diagram of super kanthal furnace CVD system.

C₂H₂), 희석기체(diluent gas)로는 Ar을 사용하였다. 고밀도 열분해 탄소층의 경우는 프로필렌(Propylene, C₃H₈)을 원료기체로 사용하고, Ar을 희석기체로 사용하여 증착 하였다. TRISO 피복핵연료 입자에서 가장 중요한 역할을 하는 탄화규소층의 경우 증착반응에 사용된 원료는 Si와 C의 함량비가 같은 양으로 되어있어서 증착물이 화학양론적으로 되기 쉽고, 또한 전술한 장점으로 인하여 여러 공정에 널리 사용되는 MTS(methyltrichlorosilane; CH₃SiCl₃, Acros Organics Co., U.S.A)를 사용하였다.^{9,10)} 화학 증착

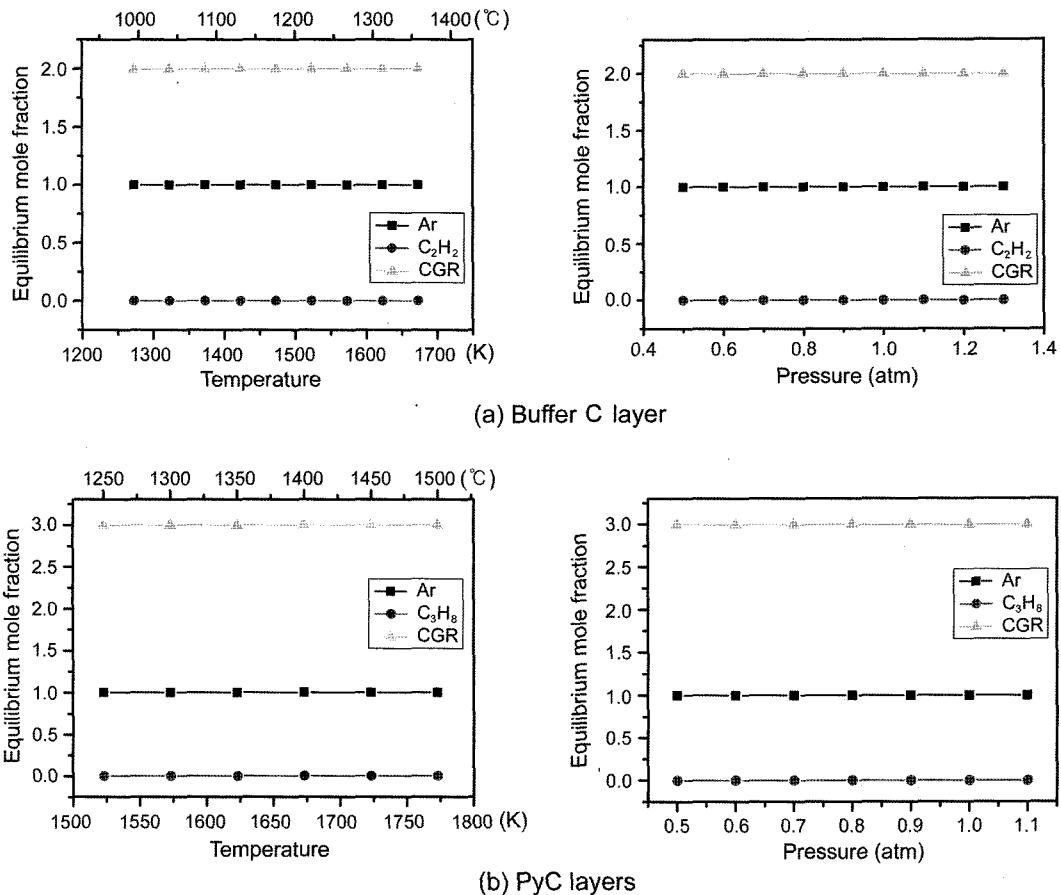


Fig. 2. Thermodynamic yield of buffer C and PyC layers as a function of deposition parameter.

용 기판(substrate)으로는 탄화규소와 열팽창계수가 비슷한 고순도의 등방성 흑연(Tokai Carbon Co., G347, Japan)을 사용하였다. 반응물 고갈 효과의 완화를 위해 약 10° tilt 된 흑연재질의 susceptor를 사용하였다. 증착된 탄화규소층의 분석 결과는 X선회절분석으로 결정성과 우선배향을 분석하였으며 표면 조성 분석을 위하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하여 결과를 분석하였다. SEM을 통해 온도변수, 입력 기체비에 따른 표면 미세구조 변화 역학 특성 및 삼중 코팅 핵연료의 증착 및 거동을 분석하였다. 또한 EDS를 통해 삼중 코팅 핵연료의 조성을 계산 하였다.

3. 결과 및 고찰

삼중 코팅 핵연료의 각층마다의 평형조건을 MTS(CH₃SiCl₃)를 원료물질로 증착한 탄화규소층과 아세틸렌(Acetylene, C₂H₂), 프로필렌(Propylene, C₃H₈)을 원료 가스로 사용하는 저밀도 열분해 탄소, 고밀도 열분해 탄소층의 침착이나 증착반응에 영향을 줄 수 있는 반응압력, 반응온도, 입력 기체비(MTS/H₂, 탄화수소/Ar)등의 변화를 SOLGAS-MIX^{PV}

컴퓨터 프로그램을 이용하여 열역학적 평형상태의 Buffer C, PyC, SiC 응축상과 다른 응축상 및 기체상의 평형 조성을 계산한 결과를 나타내었다.

탄화규소층의 경우는 0.9 atm에서의 입력기체비 변화에 따른 SiC와 C의 평형 조성은 입력기체비가 30 이상, 온도 범위 1300~1550°C일 때 90% 이상의 SiC만 존재한다. Fig. 2(a), (b)는 저밀도 열분해 탄소층을 얻기 위한 원료 기체 C₂H₂와 고밀도 열분해 탄소층의 원료 기체인 C₃H₈을 가지고 열역학적인 예측을 한 것으로 저밀도, 고밀도 열분해 탄소층의 경우 TRISO 핵연료의 유동층을 형성하는 기체로 Ar을 이용한다는 가정하에 입력 기체비를 1로 유지하여 하였다. 저밀도 열분해 탄소층의 경우 증착 압력 0.9 atm에서는 온도범위 1100~1300°C에서 쉽게 생성되고 고밀도 열분해 탄소층은 저밀도 탄소층과 비슷한 압력인 0.9 atm 전후로 온도 범위 1300~1450°C에서 생성된다. 즉 탄소층은 전체 온도와 압력 범위에서 생성이 가능하지만 생성된 탄소층의 등방성등에 영향을 미치는 morphology 관점에서 증착변수 조절이 필요하다.

Fig. 3은 실제 FBCVD(Fluidized Bed CVD)공정과 실험 변수를 고려하여 반응로 내의 온도 구배 및 유속구배확

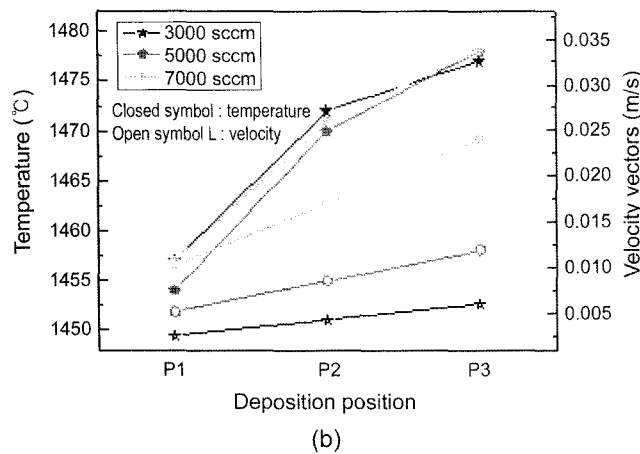
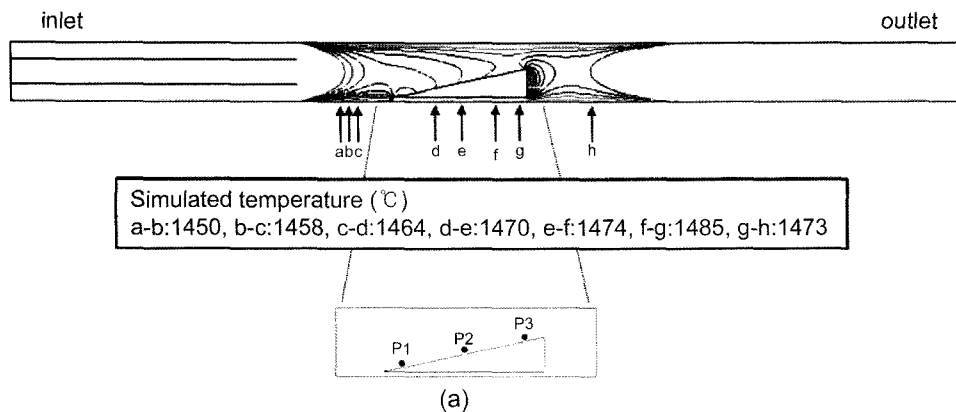


Fig. 3. (a) Computer simulations temperature distribution in horizontal reactor and (b) variations of temperature & velocity at deposition in susceptor (closed symbol : temperature, open symbol : velocity).

인을 위한 공정 시뮬레이션을 Fluent 6.0 컴퓨터 프로그램을 사용하여 계산한 것으로 증착온도 1500°C, 입력기체비 50, 0.9 atm의 조건에서 susceptor의 각 증착 위치에 대한 온도와 속도가 inlet에서 outlet쪽으로 갈수록 온도와 속도가 높아지고 빨라짐을 알 수 있다. 또한 전체적으로 input gas에 의하여 hot zone이 inlet에서 outlet쪽으로 이동되어진다.⁸⁾ 이러한 현상은 반응물 고갈 효과를 완화 하기 위하여 10° tilt 되어진 susceptor의 구조에 의해 outlet 부분의 공간이 좁아지는 현상 때문이며^{11,12)} 또한 CVD 반응로에서 증착 되어질 공간인 funnel zone 부근의 온도와 유속을 보면 중앙지점에서 튜브벽 쪽으로 갈수록 속도는 떨어지며, 온도는 상승 하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 input gas에 의하여 중앙부분이 상대적으로 차갑고 많은 유량을 갖기 때문이며 이는 온도 분포 등고선을 통하여 확실히 알 수 있다.

삼중 코팅된 핵연료에서 가장 중요한 탄화 규소층의 결정성과 우선배향성을 살펴 보았다. 증착온도 1400°C에서 증착된 탄화규소층의 경우 (111)면이 우선 배향되었고 강

하게 나타났고, 증착온도가 올라갈수록 강도가 상대적으로 약해짐과 동시에 (220)과 (311)면이 관찰되었다. Fig. 4는 XPS를 이용하여 증착층의 표면조성을 분석하였다. 증착온도 1400°C, 입력기체비 50, 0.9 atm에서 증착한 탄화규소층의 시편을 분석한 결과이다. 문헌에서 보고되는 탄화 규소 결합 C1s peak의 위치는 283.4 eV이고 탄화 규소 결합 Si2p peak의 위치는 101.5 eV이다.^{13,14)} Peak들은 Gaussian-Lorentzian 형태라고 가정하여 분리를 하였을 때 C1s에서 보이는 peak들은 결합에너지가 커지는 쪽으로 C-Si, C-C 결합을 하고 있음을 Fig. 4(a)에서 확인할 수 있었다. 결합에너지의 크기는 C-Si의 경우 282.82 eV, C-C의 경우 284.7 eV였다. Fig. 4(b)는 Si2p peak의 해석(deconvolution) 결과로써 이때 Si-C 결합에너지는 100.75 eV였다. 이러한 표면조성분석을 통하여 β-SiC가 확인되었고, Si/C의 상대적 조성비는 1.19가 나왔다. 추가적으로 1450, 1500°C에 대하여 상대적 조성비를 측정 한 결과 온도가 올라가면서 그 비율이 작아지는 현상이 나타났는데 이는 온도가 올라 가면서 excess carbon이 존재하기 때문이며 탄소함유 중간 화학종의 증가로 인한 증착 속도의 증가와 leaf-like 구조가 형성된다는 가정에 대한 확인이 될 수 있다.¹⁵⁾

Fig. 5는 저밀도 열분해 탄소층위에 탄화 규소층을 증착한 후 표면형상을 관찰 한 것이다. 고온, 고압에서 graphite에 증착한 탄화 규소층은 모두 faceted 구조를 보였고 온도가 증가 할수록 grain 크기가 커지면서 거칠어지는 현상을 보였다. 하지만 먼저 저밀도 탄소층을 증착하고 탄화규소층을 증착을 한 경우 표면증착거동이 facet에서 granular 구조로 변화하였고 grain 크기도 작아졌다. 이로써 기저층의 표면증착거동과 미세구조가 후속 증착층에 영향을 주는 것이 확인되었고, 기저층의 효과는 핵연료 삼중층 증착에 있어서 충분히 고려 되어져야 할 것이다.

삼중 코팅된 핵연료를 온도 변수와 입력기체비 변수를 달리 하면서 증착층의 거동을 분석하였으며 자세한 증착 조건은 Table 1에 나타내었다.

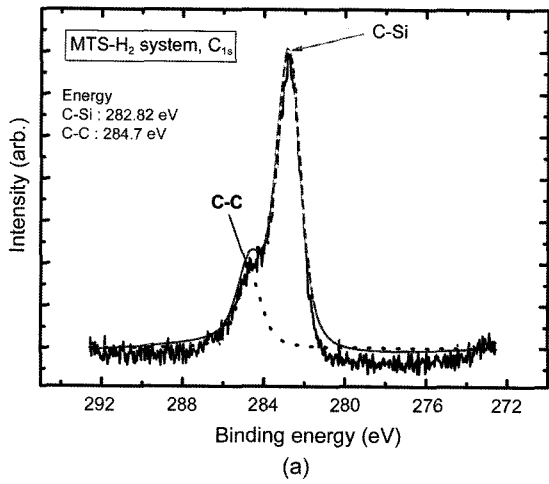


Fig. 4. XPS analysis of SiC coating layer (Deposition at 1400°C, α : 50, 0.9 atm).

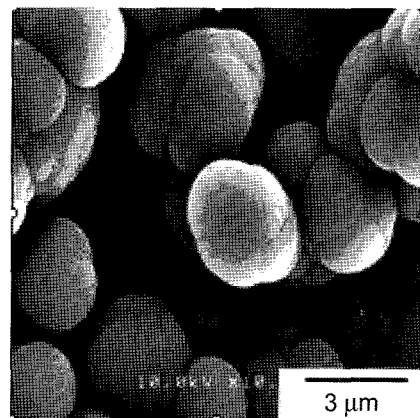


Fig. 5. SiC layer deposited after PyC layer deposition (1500°C, α = 50, 0.9 atm).

Table 1. Deposition Condition for SiC-TRISO Coating Layer

	Deposition temperature (°C)	Input gas ratio	Deposition time (min)	Deposition pressure (atm)
Buffer C layer	1250	Ar/C ₂ H ₂	24	30
IPyC & OPyC layers	1300	Ar/C ₃ H ₈	24	30
	1400		70	
SiC layer	1450	H ₂ /MTS	50	60
	1500		30	

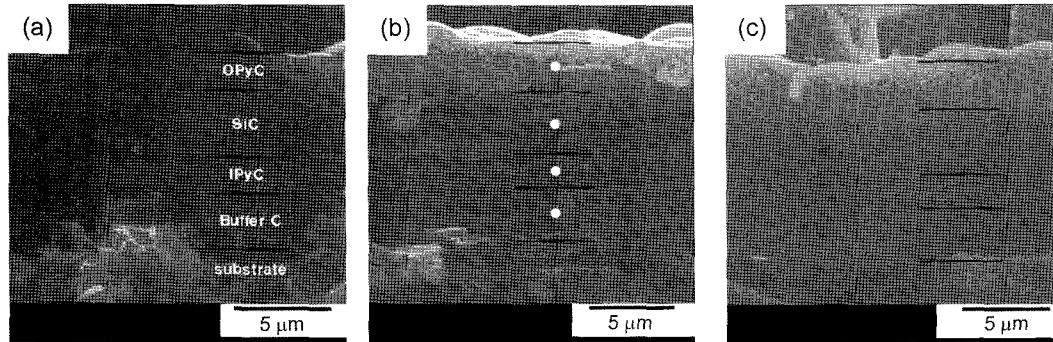


Fig. 6. (a~c) SEM images of fractured cross section on TRISO layers of which SiC layers deposited at various temperatures ($\alpha = 30$, 0.9 atm) of (a) 1400°C, (b) 1450°C, and (c) 1500°C, respectively.

Fig. 6은 입력 기체비 30, 0.9 atm에서 1400°C에서 1500°C 까지 온도 변수를 달리하면서 증착된 탄화규소층을 가지는 삼중 코팅된 핵연료의 SEM image이다. 온도를 달리 하였지만 모두 삼중층이 성공적으로 증착 되었고 이렇게 증착된 각층의 스팟에서의 EDS 분석(Fig. 7)을 통하여 각

층들이 또렷하고 균일하게 증착 되었음을 확인 하였으며 각 층의 경계 구분은 온도가 낮을수록 또렷하였다. 온도에 따른 각 층의 두께는 Table 2에 나타내었다. 온도 변수 별로 비교 할 때 저밀도 열분열 탄소층은 거의 비슷한 두께로 증착되었으며 탄화 규소층의 경우는 온도가 증

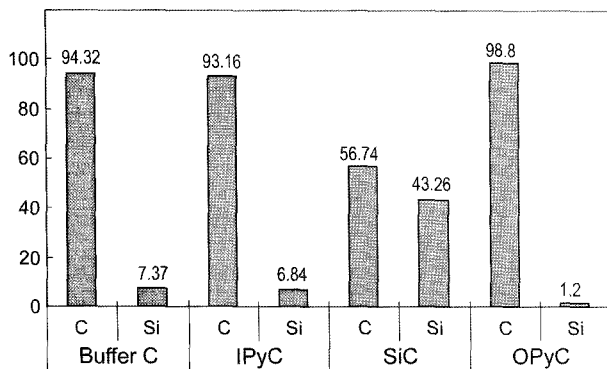


Fig. 7. EDS results for elemental weight percents of each layer ($\alpha = 30$, 0.9 atm).

Table 2. Thickness of Each Layer on TRISO Layers as a Function of Deposition Temperature ($\alpha = 30$, 0.9 atm) (Unit : μm)

	Buffer C	IPyC	SiC	OPyC
1400°C	3.0256	1.9743	3.34	2.0513
1450°C	2.978	1.9723	3.4366	2.704
1500°C	3.0141	1.9436	3.7464	2.7324

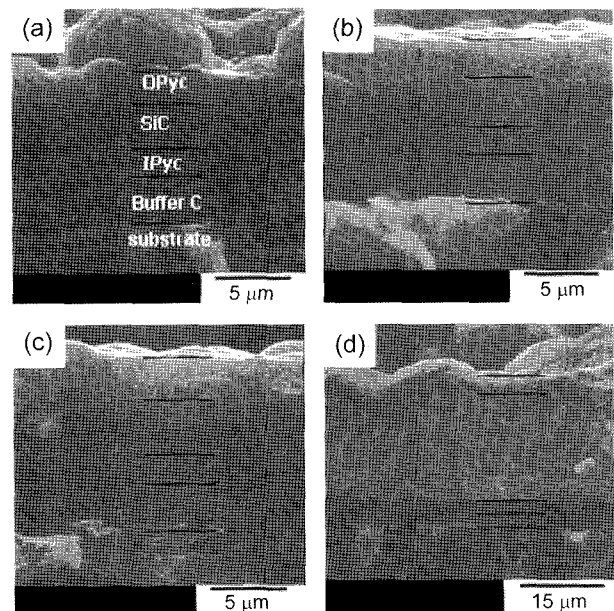


Fig. 8. SEM images of fractured cross section on TRISO layers of which SiC layers deposited at various input gas ratios (1450°C, 0.9 atm) of (a) $\alpha = 70$, (b) $\alpha = 50$, (c) $\alpha = 30$, and (d) $\alpha = 10$.

가 하면서 두께가 증가하였다. 그리고 바깥쪽의 고밀도 열분해 탄소층은 안쪽의 고밀도 열분해 탄소층과 같은 증착 조건임에도 불구하고 1450, 1500°C로 온도가 증가하면서 두께가 두꺼워졌다. 이는 탄화규소층의 증착을 위하여 증착온도까지 승온하는 과정에서 발생되어지는 수소에칭효과와 증착 시 잔여 반응 가스에 의하여 추가적인 증착이 가해져 증착이 복합적인 영향을 미쳤다고 여겨진다.

Fig. 8은 1450°C, 0.9 atm에서의 다양한 입력기체비 변수에서 증착된 탄화규소층을 가지는 삼중 코팅된 핵연료로 입력기체비가 작아질수록 각층들이 또렷하고 균일하게 증착되어지는 것이 관찰되었다. 입력기체비가 작아지면 반응에 관여 하는 소스물질이 늘어나기 때문에 탄화규소층의 두께가 증가하는 경향을 나타낸다고 생각 되어진다.

4. 결 론

특정 온도, 압력, 입력기체비 변화에 따른 열역학적 평형상태에서의 저밀도 열분해 탄소(Buffer C), 내부 고밀도 열분해탄소(IPyC), 탄화규소(SiC) 응축상과 다른 응축상 및 기체상들의 평형조건을 전산 모사 결과 0.9 atm, 1100~1300°C 온도 범위에서의 저밀도 열분해 탄소층과 0.9 atm, 1300~1450°C 온도 범위에서의 고밀도 열분해 탄소층의 생성 수율은 비교적 안정 하였으며, 공정 모사 결과 수평관의 중앙 부위로 유속이 빠르고 온도의 분포가 유속의 변화에 따라 변화 함을 알 수 있었다. 온도가 증가할수록 탄화규소층이 (111)면의 우선배향성에서 (220)의 우선배향성으로 바뀌면서 (311)면도 같이 나타난다. 이렇게 증착된 탄화규소의 Si/C의 상대적 조성비는 1400°C에서 1.19이며 온도가 올라가면서는 과다 탄소에 의해 비율이 줄어든다. 또한 고온과 고압에서 faceted structure 구조를 가지는 탄화규소층이 sub-deposited 층의 영향으로 고밀도 열분해 탄소층위에서는 작은 등근 주상형으로 증착 되어지며 grain 크기도 줄어들었다. 삼중 코팅된 핵연료의 각 층의 증착거동을 보면 온도가 낮을수록 경계구분이 뚜렷이 나타나지만 탄화규소층은 온도가 높을수록 두께가 증가하였으며 입력기체비가 작아질수록 반응에 관여 하는 소스물질이 늘어나기 때문에 탄화규소층의 두께가 증가하는 경향을 나타내었다 이상의 결과를 토대로 볼 때 탄화규소 삼중 코팅된 핵연료는 화학기상증착장비를 가지고 증착할 때 증착온도 1400°C 기체입력비가 30이상이면 안정적으로 삼중 코팅 핵연료를 만들 수 있음을 알 수 있었다.

Acknowledgment

본 연구는 원자력연구소 원자력수소생산사업 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. Nickel, H. Nabelek, 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. K. Minato and K. Fukuda, "Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide for Coated Fuel Particles," *J. Nucl. Mater.*, **149** 233-46 (1987).
3. S. J. Xu, J. G. Zhou, and B. Z. Zhang, "Effect of Deposition Temperature on the Properties of Pyrolytic SiC," *J. Nucl. Mater.*, **224** 12-6 (1995).
4. B. G. Kim, Y. Choi, J. W. Lee, Y. W. Lee, D. S. Sohn, and G. M. Kim, "Multi-Layer Coating of Silicon Carbide and Pyrolytic Carbon on UO₂ Pellets by a Combustion Reaction," *J. Nucl. Mater.*, **281** 163-70 (2000).
5. 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).
6. R. Moene, L. F. Kramer, J. Schoonman, M. Makkee, and J. A. Moulijn, "Synthesis of High Surface Area Silicon Carbide Byfluidized Bed Chemical Vapour Deposition," *Appl. Catalysis A: General*, **162** 181-91 (1997).
7. S. Kouadri-Mostefa, P. Serp, M. Hemati, and B. Caussat, "Silicon Chemical Vapor Deposition (CVD) on Microporous Powders in a Fluidized Bed," *Powder Technology*, **120** 82-7 (2001).
8. Y. J. Lee and D. J. Choi, "Comparison of Diluent Gas Effect on the Growth Behavior of Horizontal CVD SiC with Analytical and Experimental Data," *Surface & Coating Tech.*, **177-178** 415-19 (2004).
9. D. J. Kim and D. J. Choi, "High-Temperature Corrosion Resistance of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide Against Hydrogen Chloride and Hydrogen Gaseous Environments," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [2] 503-06 (1996).
10. D. J. Choi, J. G. Lee, J. S. Soo, Y. W. Kim, and D. J. Kim, "Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [3] 257-64 (1994).
11. Y. J. Lee, D. J. Choi, J. Y. Park, and G. W. Hong, "The Effect of Diluent Gases on the Growth Behavior of CVD SiC Films with Temperature," *J. Mater. Sci.*, **35** 4519-26 (2000).
12. J. H. Oh, B. J. Oh, and D. J. Choi, "The Effect of Input Gas Ratio on the Growth Behavior of Chemical Vapor Deposited SiC Films," *J. Mater. Sci.*, **36** 1695-700 (2001).
13. P. A. Taylor, M. Bozack, W. J. Choyke, and J. T. Yates, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Si-C Film Growth by Chemical Vapor Deposition of Ethylene on Si(100)," *J. Appl. Phys.*, **65** [3] 1099-105 (1989).
14. D. Briggs and M. P. Seah, "Practical Surface Analysis," vol. 1, John Wiley & Sons Ltd., 1990.
15. D. Lespiaux, F. Langlais, and R. Naslain, "Chemisorption on β -SiC and Amorphous SiO₂ during CVD of Silicon Carbide from the Si-C-H-Cl System Correlations with the Nucleation Process," *J. Mater. Sci.*, **265** 40-51 (1995).