2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

PVD 방법을 이용한 Al 피복재 박막 코팅과 특성

The Characterization of Thin Film Deposited Al Cladding by PVD Method

오석진, 박지원, 이돈배, 안현석, 김기환, 이윤상, 박희대, 김창규

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

연구로용 핵연료의 심재 U-Mo는 핵연료 표면의 Cladding 재료인 Al으로 둘러 쌓여있다. 이 피복재는 냉각수인 물과 반응하여 피복재 표면에 Boehmite를 형성시켜 열전도성을 떨어뜨려 심재의 온도 증가에 의해 핵연료가 손상되게 만든다. 본 실험에서는 Al의 보호막으로써 Zr과 Ti을 Magnetron Sputtering과 AIP 방법을 이용하여 코팅하였으며, 순수 metal coating외에도 질소분위기에서 ZrN과 TiN을 코팅하였다. 그리고 각 코팅막의 결정성과 미세구조를 분석하였으며, 밀착력은 scratch test를 이용하여 분석하였다.

Abstract

The U-Mo fuel for research reactor is coated with Al cladding material. The Al cladding is reacted with coolant water to form boehmite, resulting in the decrease of thermal conductivity. This leads to the increase of fuel temperature and the failure of the U-Mo fuel. In this study, we coated Zr, Ti as a protection layer of Al using Magnetron Sputtering and Arc Ion Plating. The crystallinity and microstructure of various coating layers were investigated and the adhesion was evaluated using a scratch test.

1. 서론

연구로용 핵연료 심재로 사용되던 U_3Si를 U-Mo연구로 확대하면서 핵연료 표면의 Cladding 재료인 Aluminum이 냉각수와 접촉하여 생성되는 피복재 표면의 산화물 영향을 고려하여야 할 시점에 있다. 핵연료는 원자로내 고방사선 하에서 연소하므로 노내 거동 중 여러 가지 물리, 화학적 변화를 수반하며, 특히 핵연료의 열적 거동은 연료가 연소 중 고온으로 되고 온도 구배가 높으므로 매우 중요하다. 이러한 핵연료 피복재로 사용하는 Al은 원자로 내에서 표면에 Al 산화물의 한 종류인 Boehmite(AlOOH) 및 Alumina(Al_2O_3)가 형성되어 열전도성을 떨어뜨리게 된다. 산화된 핵연료 피복재는 심재의 온도를 50~100℃ 정도 상승시켜 핵연료 피복재를 손상시킨다고 알려져 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 방법으로 Zr, Nb, Ti, Ni 등의 금속원소를 피복 코팅하는 방법을 생각할 수 있다.

이러한 피복재 내식성 등의 특성을 향상시키기 위하여 Al 피복재 표면에 코팅막을 형성하는 방법은 진공 증착법 중 sputtering과 Arc Ion Plating법을 생각할 수 있다. 진공 증착법은 증착시의 소지 온도를 낮게 할 수 있으므로 소지로 사용하는 피복재의 Al 산화물층 생성을 피할 수 있고 코팅 물질 증발량을 조절함으로써 원하는 조성과 두께를 얻을 수 있으며, 또한 환경 공해 문제도 적다는 장점이 있다.

본 연구에서는 진공증착 방법인 Sputtering과 AIP방법으로 Aluminum 모재에 여러 조성의 코팅막을 증착하여 결정성, 미세조직, 밀착력 등을 분석하였다.

2. 실험 방법

2-1. 코팅방법

본 연구에서는 DC Magnetron Sputtering을 사용하여 Zr을 Al Sheet 위에 코팅하였다. Zr Target 의 순도 99.9%이며 기판은 알코올과 아세톤으로 초음파 세척을 하여 증착 하였다. 기판과 Target과의 거리는 10cm이며, 증착 전 Base Pressure는 1.0×10^{-5}torr까지 배기하였고 MFC(Mass Flow Control)을 이용하여 Ar gas(99.99%)에 N_2 gas(99.99%) 0~20sccm으로 변화시키며 유입하여 증착 시 3.1×10^{-3}torr 압력에서 코팅하였다. 그리고 증착 두께는 1.3㎛로 조절하였다.

Ti 코팅막은 Arc Ion Plating 법을 이용하여 코팅하였다. Ti Target의 순도 99.9%이며 기판은 알코올과 아세톤으로 초음파 세척을 하고 질소(N_2) 가스를 사용하여 불어낸 다음 장입 하였으며, 증착 전 챔버 내에서 플라즈마 표면 세정을 하였다. 기판과 타겟의 거리는 35cm이며, 증착 전 Base Pressure는 6.7×10^{-4}torr까지 배기하였고 MFC(Mass Flow Control)을 이용하여 공정가스 Ar gas와 반응가스 N_2 gas를 유입시켜 증착 시 8.0×10^{-2}torr를 유지하며 증착 하였다.

2 - 2 코팅막 분석

코팅층의 형상은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM; Philips XL - 30W TMP)을 이용하여 표면 및 단면을 관찰하였으며, 결정학적 구조는 X - 선 회절시험 장치(Rigaku D/Max - 3C)를 이용하여 관찰하였는데 Cu target에 가해진 전압과 전류는 35kV, 15mA였다.

Scratch Test(MTS. Corp.)는 Diamond micro - indenter로 표면에 법선 방향으로 하중을 가한 다음 수평방향으로 이동시킴으로써 스크래치를 만들고 indenter의 진동을 음향 방출신호(acoustic emission signal)로 변화시켜 그 신호를 하중의 함수로 나타내었다. 여기서 하중은 0.5에서 10N으로 스크래치 길이(10㎜)가 증가함에 따라 0.2㎜/s로 직선적으로 증가한다.

3. 실험결과 및 고찰

3 - 1 결정구조

3 - 1 - 1 Zr 코팅막의 결정구조

그림 1은 Aluminum 기판 위에 Zr과 ZrN 코팅 막을 질소유량별로 코팅한 후의 XRD pattern을 나타낸 그림이다. 순수 Zr 코팅 막은 (002) 우선배향성을 띄고 있다. 그리고 질소 가스 5sccm일때는 ZrN(111) 우선배향을 띄고 있으나 질소유량이 점차 증가할수록 ZrN(111)의 피크는 감소하며 질소유량 20sccm에서는 피크가 사라진다. 질소유량이 증가할수록 ZrN 코팅막의 (111) 우선배향의 결정성은 사라지고 막의 비정질화가 진행됨으로 생각할 수 있다.

3 - 1 - 2 Ti 코팅막의 결정구조

그림 2는 Ti 코팅막과 TiN 코팅막의 XRD pattern을 나타낸 그림이다. 순수 Ti 코팅막에서는 피크가 뜨지 않았다. 일반적으로 순금속 코팅의 경우 peak가 생성되어야 하는 것이나 이러한 결과를 나타내는 것은 Ti 코팅막이 단범위 규칙을 가지는 비정질 Ti으로 코팅되었기 때문으로 보인다. 그리고 TiN은 (111) 우선배향을 띄고 있다. 일반적으로 PVD 코팅의 경우 (111) 우선배향성을 띄며 이와 일치하는 경향을 보였다.

3 - 2 미세구조

3 - 2 - 1 Zr 코팅막의 미세구조

Zr 코팅막은 모재에서 박리되어 떨어져 있었고 질소유량 5, 10sccm에서도 같은 현상을 보였다. (그림 3) 질소 유량 15sccm에서는 상당히 양호한 밀착력을 보였으며, 20sccm에서는 막의 질소에 의한 경화로 인해 chipping 현상을 보였다. 질소유량이 낮은 경우 모재와 코팅막의 밀착력이 좋지 않아 mounting중의 충격에 막이 벗겨진 것으로 생각되며 질소유량 15sccm에 증착된 안정적인 코팅막의 경우 박리현상이 보이지 않았다. 그러나 20sccm에서는 막과 모재의 박리가 아니라 막이 깨지는 현상을 보였다. 이 경우 질소유량이 과하여 막의 비정질화에 의한 현상으로 사료된다.

3 - 2 - 2 Ti 코팅막의 미세구조

그림 4에 Ti과 TiN 코팅막의 단면을 나타내었다. Arc ion plating 특성상 높은 이온화율과 에너지로 인해 Ti ion이 모재에 깊이 박힘으로 모재와 코팅막 사이의 농도 구배를 이룬 것을 확인할 수 있다. 그리하여 Zr, ZrN에 비해 우수한 밀착력을 보이는 것을 확인할 수 있다.

3 - 3 밀착력 테스트

밀착력은 스크래치 테스트 방법을 이용하여 분석하였다. 본 연구에서 사용한 스크래치법은 Diamond micro - indenter로 표면에 법선 방향으로 하중을 가한 다음 수평 방향으로 이동시킴으로써 스크래치를 만들고 indenter의 진동을 음향 방출 신호(acoustic emission signal)로 변화시켜 그 신호를 하중의 함수로 나타내었으며 모재의 표면에서 코팅막이 떨어져나가기 시작한 지점을 임계하중(Lc) 값으로 정의하였다. 여기서 하중은 0.5에서 10N으로 스크래치 길이(10㎜)가 증가함에 따라 0.2㎜/s로 직선적으로 증가한다.

그림 5에서 보는 바와 같이 일반적으로 모재에 비해 코팅막이 soft한 경우, 비교적 plastic deformation이 일어나는 반면 soft한 모재에 hard한 코팅막의 경우, scratch test한 표면에 spallation과 buckling 현상이 일어나며 이러한 현상을 Zr, Ti와 ZrN, TiN 코팅 막의 scratch test로 확인할 수 있었다.

본 실험의 모재는 Aluminum으로 soft한 재료이다. Soft한 Aluminum 모재에 Ti과 Zr의 metal coating막은 모두 soft하기 때문에 plastic deformation의 거동을 보였다. 그러나 ZrN과 TiN은 모재에 비해 hard 하기 때문에 spallation과 buckling 현상을 보였다.

3 - 3 - 1 Zr 코팅막의 scratch test

Zr 코팅막은 모재와 함께 벗겨졌으며 ZrN 코팅막은 질소가스 유량이 증가할수록 낮은 하중에서도 막의 파괴가 빨리 일어났다. 그림6는 Zr 코팅막과 질소 유량별 ZrN 코팅막의 scratch test 마찰계수 값이다. 그리고 표 4에 Zr 코팅막의 임계 하중치를 나타내었다. Zr 코팅막은 scratch test 시작과 함께 벗겨지기 시작하였고, N2 gas 15sccm에서는 1.3N의 임계하중에서 코팅막의 파손이 일어났다. 그림7은 Zr 막의 스크래치 테스트 후 형상인데 Zr 코팅막에서는 plastic deformation이 일어난 것을 관찰할 수 있으며 ZrN 코팅막에서는 Zr 코팅막보다 deformation이 덜 일어났으며 spallation 현상이 일어남을 확인할 수 있다.

3 - 3 - 2 Ti 코팅막의 scratch test

그림8는 Zr 코팅막과 질소 유량별 ZrN 코팅막의 scratch test 마찰계수 값이다. 그리고 표5에 Ti코팅막과 TiN 코팅막의 임계하중(Lc)값을 나타내었다. Ti 코팅막은 TiN에 비해 낮은 하중에서 막의 파괴가 일어났는데 이러한 원인은 TiN에 비해 Ti의 경도값이 낮기 때문에 Ti가 TiN보다 낮은 하중에서도 파괴되는 것이다. 또한 그림 9에서와 같이 Ti 코팅막은 plastic deformation이 일어나 모재를 드러내었고, TiN의 경우 모재를 드러내는 현상은 발견 할 수 없었으며 spallation 현상이 두드러지게 나타났다.

4. 결론

연구로용 핵연료의 Cladding 재료인 Al 피복재는 냉각수인 물과 반응하여 피복재 표면에 Boehmite를 형성시켜 열전도성을 떨어뜨려 심재의 온도 증가에 의해 핵연료가 손상되게 만든다. 본 실험에서는 Al의 보호막으로써 Zr과 Ti을 Magnetron Sputtering과 AIP 방법을 이용하여 코팅하였으며, 순수 metal coating 외에도 질소분위기에서 ZrN과 TiN을 코팅하였다. 그리고 각 코팅막의 결정성과 미세구조를 분석하였으며, 밀착력은 scratch test를 이용하여 분석하였다.

Zr과 Ti는 (002) 배향성을 띄고 있으나 ZrN과 TiN은 (111) 우선배향성을 띄고 있으며 metal 코팅보다는 ZrN과 TiN 코팅막에서 그리고 Sputtering 방법보다는 AIP 방법이 우수한 밀착력을 보였다. Scratch test에서 Zr과 Ti metal coating에서는 plastic deformation 거동을 보였으며 ZrN과 TiN에서는 metal coating막와 모재에 비해 hard한 막으로써 spallation 거동을 보였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기사업인 “연구로용 개량핵연료개발” 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

[참고문헌]

[1] K.H. Kim, H.J. Kwon, J.M. Park, Y.S. Lee and C.K. Kim J. of the Korean Nuclear Society, Vol. 33, No. 4, pp365 - 374 Aug. 2001

[2] 김창규, 이돈배, 오석진, 손동성. 한국원자력학회.대한방사선방어학회 2002 춘계 공동학술발표회 요약집 제 5분과 핵연료 및 원자로 재료(E) - 핵연료소결체(I) p229.

[3] J.F. Trigo, E. Elizalde, C. Quiros and J.M. Sanz, Vacuum, Vol. 45, No. 10 - 11(1994) 1039

[4] B.H. Joo, K.H. Lee, S.C. Kwon, W.S. Baek, S.K. Lim, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater. Vol. 32, No. 4(1994) 433

[5] Wu Tang, Kewei Xu, Ping Wang, Xian Li, Microelectronic Engineering 66 (2003) 445 - 450

[6] F. Arrando, R.M Rodriguez, M.C.Polo, J. Esteve, Vacuum, Vol. 45, No.10 - 11(1994) 1001

[7] S. J. Bull, Tribology International Vol. 30, No. 7, pp. 491 - 498, 1997

[8] 오석진, 김기환, 이윤상, 안현석, 김창규. 한국원자력학회 2001 춘계학술발표회 요약집 제 5분과 핵연료 및 원자로재료(A) - 핵연료 및 피복관 p272.

표 1. 코팅막의 조성과 증착방법

	Sputtering (Zr, ZrN)		Arc Ion Plating(Ti, TiN)	
Deposition source	Zr		Ti	
Substrate	Aluminum		Aluminum	
Base pressure	1.0×10^{-5}torr		6.7×10^{-4}torr	
Working pressure	3.1×10^{-3}torr		8.0×10^{-2}torr	
Working gas	Zr	Ar 40 sccm	Ti	Ar
	ZrN	Ar 40 sccm , N_2 0~20sccm	TiN	N_2:Ar=3:1
Power	DC 500W		Arc current 60A	
Substrate bias voltage	-		50V	
Ion bombardment	-		800V	

표 2. 코팅막 분석방법

미세조직 & 결정성	밀착력 test
XRD (결정성)	Scratch test
SEM (미세조직)	

표 3. Zr 코팅막의 N_2 Gas 유량에 따른 미세구조 측정결과 밀착력 특성

Zr coating	ZrN coating			
	5 sccm	10 sccm	15sccm	20sccm
밀착력 불량	불량	불량	가장 우수	chipping

표 4. Zr 코팅막의 임계하중(Lc) 값

코팅막	Zr coating	ZrN coating			
		5sccm	10sccm	15 sccm	20 sccm
임계하중(Lc)	모재와 함께 박리 (0.9N)	1.0N	0.85N	1.3N	0.51N

표 5. Ti 코팅막의 임계하중(Lc) 값

코팅막	Ti coating	TiN coating
임계하중(Lc)	1.2 N	5.3 N

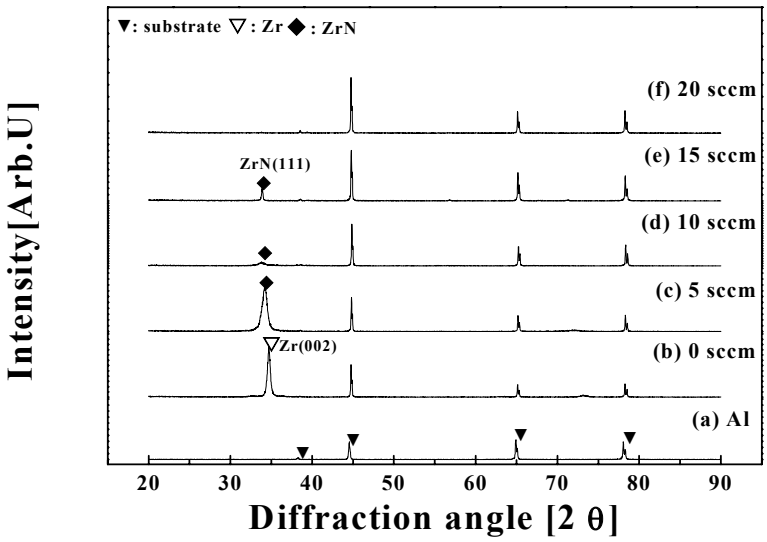

그림 1. X - Ray diffraction patterns of ZrN coating layers with various N_2 gas flow.

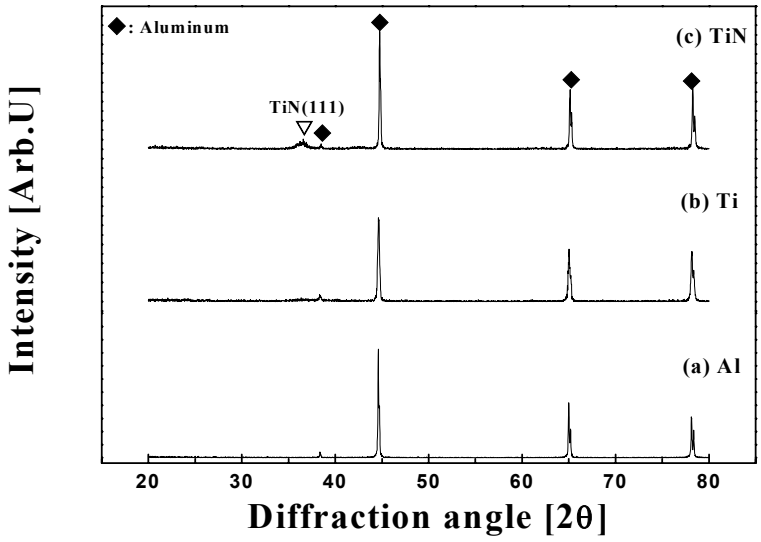

그림 2. X - Ray diffraction patterns of Ti coating layer and TiN coating layer.

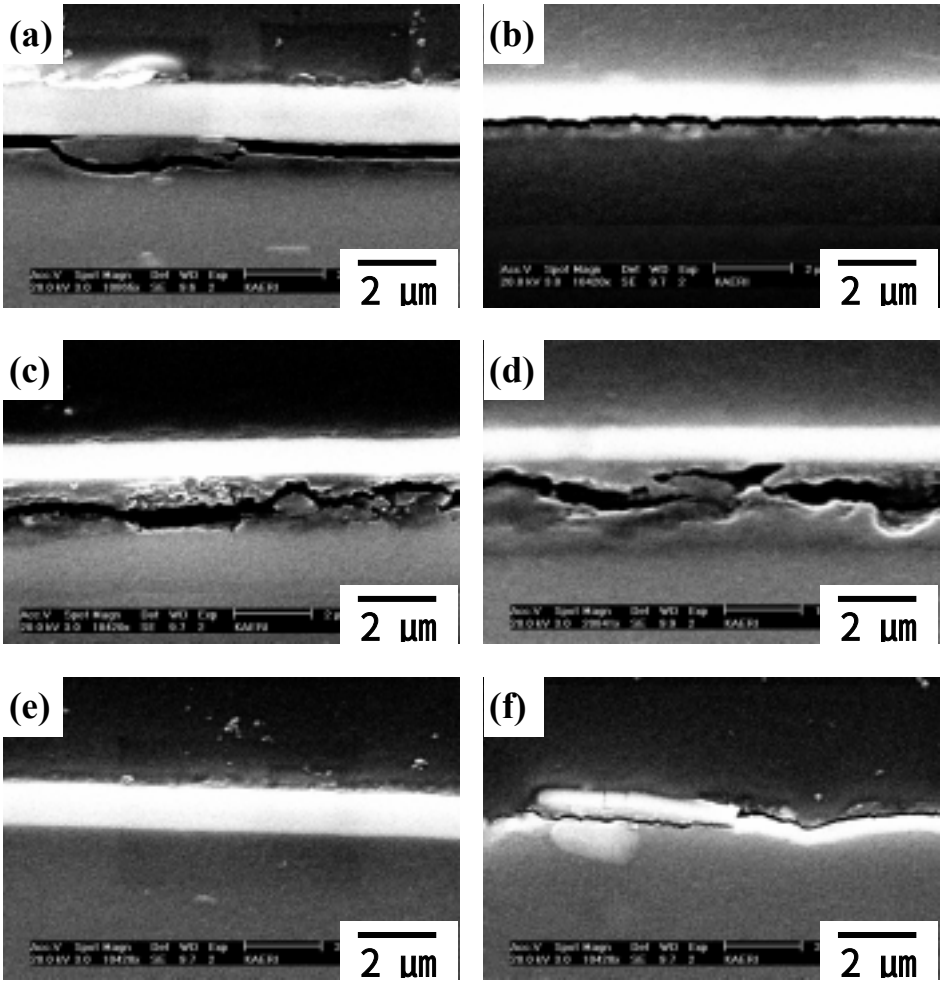

그림 3. SEM images of ZrN coating layers with various N_2 gas flow; (a) 0sccm, (b) 5sccm, (c) 10sccm, (d) 15sccm, (e) 20sccm

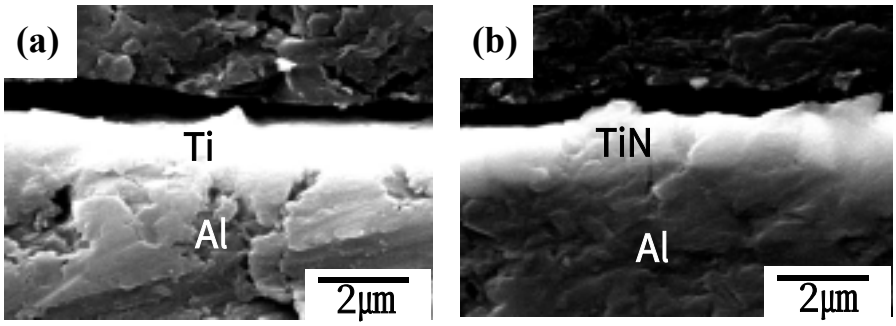

그림 4. SEM images of Ti coating layer and TiN coating layer.

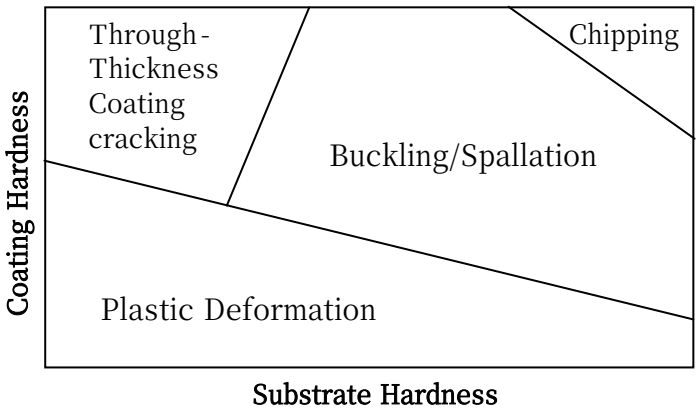

그림 5. Map of the main scratch test failure modes in terms of substrate and coating hardness

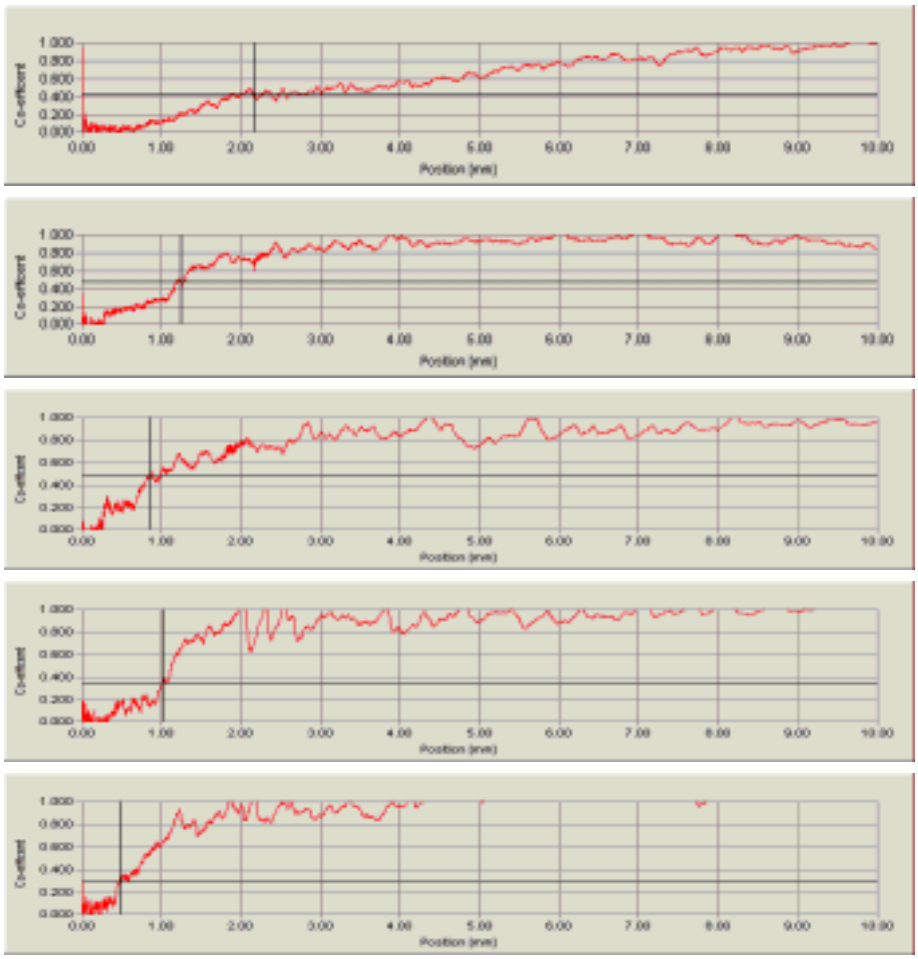

그림 6. Comparison of the Co - efficient records for ZrN coating layers with various N_2 gas flow

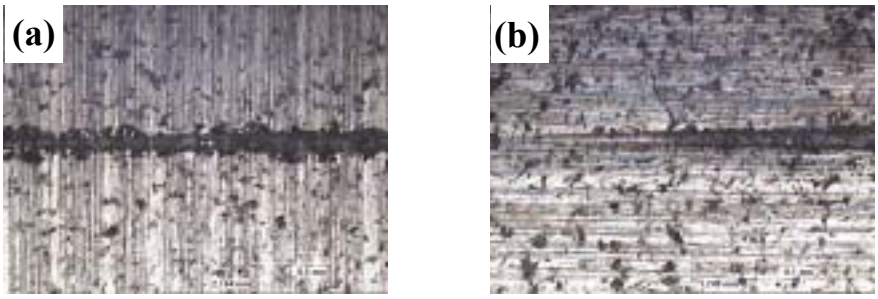

그림 7. Scratch morphology of Zr coating layers;
(a) Zr coating (b) ZrN coating (N_2 15sccm)

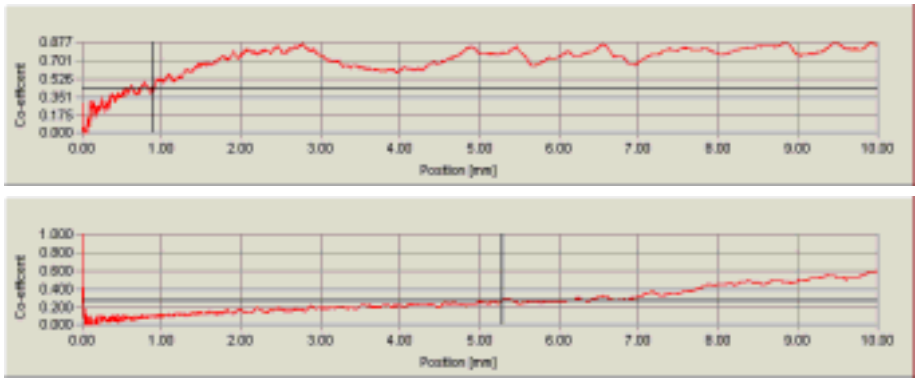

그림 8. Comparison of the Co - efficient records for Ti coating layers

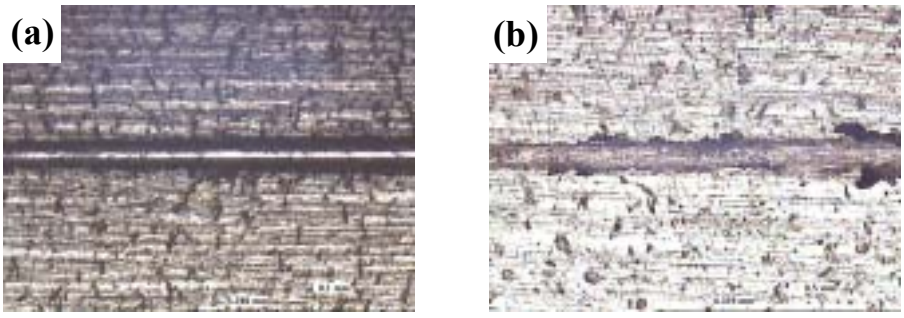

그림 9. Scratch morphology of Ti coating layers;
(a) Ti coating (b) TiN coating