



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년02월09일  
 (11) 등록번호 10-1702970  
 (24) 등록일자 2017년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C23C 28/00 (2006.01) C23C 14/06 (2006.01)  
 C23C 14/58 (2006.01) C23C 16/32 (2006.01)  
 C23C 24/08 (2006.01) C23C 28/04 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C23C 28/00 (2013.01)  
 C23C 14/0635 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0174486  
 (22) 출원일자 2015년12월08일  
 심사청구일자 2015년12월08일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2001106585 A  
 KR1020040069837 A  
 KR1020070114234 A

(73) 특허권자  
 한국원자력연구원  
 대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)  
 (72) 발명자  
 박재원  
 서울특별시 노원구 석계로 49 106동 1001호 (월계동, 현대아파트)  
 김웅선  
 서울특별시 영등포구 영등포로65길 18 (신길동)  
 김재운  
 광주광역시 남구 광복마을4길 9-1 101동 1808호 (진월동, 한신아파트)  
 (74) 대리인  
 이원희

전체 청구항 수 : 총 8 항

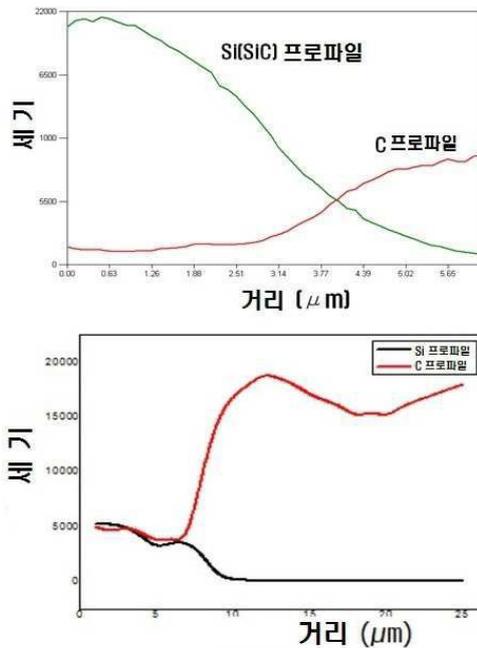
심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 흑연 또는 탄소/탄소 복합재 표면에 세라믹 소재의 코팅제를 코팅하는 방법

**(57) 요약**

본 발명은 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 흑연 또는 탄소/탄소 복합재 표면에 세라믹 소재의 코팅제를 코팅하는 방법에 관한 것으로, 상세하게는, 세라믹 소재의 코팅제를 모재 표면에 물리적 기상증착법(PVD)으로 코팅하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 코팅된 세라믹 소재의 코팅제에 균열을 발생시키는 단계(뒷면에 계속)

**대표도 - 도1**



(단계 2); 및 상기 단계 2에서 발생된 균열의 틈을 세라믹 소재의 코팅재로 화학적 기상증착법(CVD)을 통해 코팅하는 단계(단계 3)를 포함하는 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법에 관한 것이다. 본 발명을 통해 물리적 기상증착법(PVD) 및 화학적 기상증착법(CVD)의 융합에 의해 흑연 또는 탄소/탄소 복합재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅할 경우, 물리적 기상증착법(PVD)으로 단독으로 코팅할 때보다 고온에서 공정이 수행되는 화학적 기상증착법(CVD)이 더 포함됨으로써, 원자들의 높은 표면 운동성 및 우수한 균열 라인 필링(crack line filling)으로 보다 효과적으로 균열을 치유할 수 있으며, 흑연과 공기간의 접촉을 최소화하여 산화 억제를 크게 향상시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

*C23C 14/5873* (2013.01)

*C23C 16/325* (2013.01)

*C23C 24/085* (2013.01)

*C23C 28/04* (2013.01)

*C23C 28/048* (2013.01)

*C23C 28/341* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 53197-14

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 원자력연구개발사업

연구과제명 미래원자력시스템 중 VHTR의 흑연구조에 대한 산화방지 / 완화를 위한 연구

기여율 1/1

주관기관 한국원자력연구원

연구기간 2013.12.01 ~ 2016.11.30

공지예외적용 : 있음

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

제1 세라믹 소재의 코팅재를 모재 표면에 물리적 기상증착법(PVD)으로 코팅하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 코팅된 제1 세라믹 소재의 코팅재에 균열을 발생시키는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 발생된 균열의 틈을 제2 세라믹 소재의 코팅재로 화학적 기상증착법(CVD)을 통해 코팅하는 단계(단계 3);를 포함하고

상기 제1 세라믹 소재의 코팅재 및 제2 세라믹 소재의 코팅재는 동일한 세라믹 소재를 포함하는 것을 특징으로 하는 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 제1 세라믹 소재의 코팅재 및 제2 세라믹 소재의 코팅재는 탄화규소(SiC)인 것을 특징으로 하는 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 모재는 흑연 또는 탄소/탄소 복합재 소재로 구성되는 것을 특징으로 하는 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 물리적 기상증착법(PVD)은 스퍼터링(sputtering), 전자빔 증착법(E-beam evaporation), 열증착법, 레이저분자빔 증착법 및 펄스레이저증착법을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 코팅 후에 이온빔을 조사하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 이온빔 에너지의 크기는 50 내지 500 KeV 인 것을 특징으로 하는 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 균열은 상기 단계 1에서 제1 세라믹 소재의 코팅재가 코팅된 모재를 500 내지

2000℃의 온도로 가열하여 발생시키는 것을 특징으로 하는 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 화학적 기상증착법(CVD)은 유기 금속 화학증착법(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD), 수소 기상증착법(Hydride Vapor Phase Epitaxy, HVPE) 및 플라즈마 향상 화학기상 증착법(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 흑연 등의 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법 및 상기 방법으로 세라믹 소재의 코팅재가 코팅된 흑연 등의 모재에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 초고온가스로(VHTR)의 흑연 또는 탄소/탄소 복합재(C/C composite) 모재는 높은 열전도도, 낮은 탄성계수, 낮은 열팽창계수와 온도가 2700℃까지 증가할수록 강도가 더욱 상승하는 특성을 가졌으며, 낮은 밀도와 가공의 용이함 등으로 고온 구조용 재료로서 많은 장점을 가지고 있다. 특히, 흑연은 고온 가스로의 감속재, 반사체, 노심 지지 구조물 등으로 사용될 수 있다. 다만, 흑연 등의 탄소 소재를 포함하는 복합재 소재는 고온에서 산소와 반응하여 표면의 산화뿐 아니라, 내부 기공이 커지면서 기계적 강도가 저하하기 때문에, 초고온 가스로의 노심 지지 구조물로 고온에서 사용하기 위해서는 산화 방지 코팅 처리가 필요하다.

[0004] 코팅 재료는 흑연과 열팽창 계수의 차이가 적고 내산화성이 있으며, 원자력재료로 이미 검증이 완료된 탄화규소(SiC)와 같은 세라믹 소재의 코팅재가 가장 적합한 것으로 알려져 있다. 다만, 흑연 및 탄화규소의 두 소재의 열팽창 계수가 유사하긴 하지만, 두 소재의 열팽창 계수의 차이로 약 800℃ 이상의 고온에서는 세라믹 소재인 탄화규소(SiC) 막에 균열(crack)이 발생하여 균열 라인(crack line)의 틈으로 공기가 유입되어 흑연이 산화되는 문제가 있다.

[0006] 상기 균열(crack)을 치유하기 위하여, 기존에는 전자빔-물리적 기상증착법(EB-PVD)과 이온빔 믹싱을 반복하는 방법을 사용하였으나, 산화 방지 효과가 크게 나타나지 않았다. 이는 코팅 입자가 표면에 도달하는 방식에 가시선(line-of sight)성이 있고, 상대적으로 저온 공정이라 탄화규소(SiC) 코팅 입자가 균열 라인(crack line)을 메움에 있어 고밀도의 깊은 메움(high density-high aspect ratio coating)에 한계가 있기 때문이다. 또한, 화학적 기상증착법(CVD)만으로 흑연 산화방지 코팅도 많이 수행되었으나, 화학적 기상증착법(CVD)으로 탄화규소(SiC)가 코팅된 시편은 원자로 운전 중 중성자 조사로 인해 초기에는 줄어들다가 계속 조사가 진행되면 나중에는 팽창하여 내부 응력이 발생하여 코팅층이 제거될 수 있고, 흑연과 탄화규소(SiC) 코팅 층간의 치수 변화가 반대 방향으로 작용하여 코팅층의 유지가 어려워진다는 단점이 있다(등록특허공보 10-1341592).

[0008] 이에, 본 발명에서는 산화 방지를 위한 방법을 연구하던 중, 세라믹 소재의 코팅재의 균열을 치유 및 방지할 수 있는 방법으로, 탄화규소 등의 세라믹 소재의 코팅재를 모재에 물리적 기상증착법(PVD)으로 코팅하고 난 후, 세라믹 소재의 코팅재에 균열을 발생시키고, 발생한 균열 상에 세라믹 소재의 코팅재를 화학적 기상증착법(CVD)으로 코팅을 다시 수행하여, 코팅재의 균열을 메워 균열을 치유하고 방지할 수 있는 코팅방법을 개발하고, 본 발

명을 완성하였다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 등록특허공보 10-1341592

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 흑연 등의 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법 및 상기 방법으로 세라믹 소재의 코팅재가 코팅된 흑연 등의 모재를 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0014] 세라믹 소재의 코팅재를 모재 표면에 물리적 기상증착법(PVD)으로 코팅하는 단계(단계 1);

[0015] 상기 단계 1에서 코팅된 세라믹 소재의 코팅재에 균열을 발생시키는 단계(단계 2); 및

[0016] 상기 단계 2에서 발생된 균열의 틈을 세라믹 소재의 코팅재로 화학적 기상증착법(CVD)을 통해 코팅하는 단계(단계 3)를 포함하는 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은

[0019] 모재; 및

[0020] 모재 표면에 코팅된 세라믹 소재의 코팅재;를 포함하되,

[0021] 제1항의 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법으로 세라믹 소재의 코팅재가 코팅된 모재를 제공한다.

[0023] 나아가, 본 발명은

[0024] 모재; 및

[0025] 모재 표면에 코팅된 세라믹 소재의 코팅재;를 포함하되,

[0026] 제1항의 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법으로 세라믹 소재의 코팅재가 코팅된 모재를 포함하는 고온가스를 제공한다.

### 발명의 효과

[0028] 본 발명을 통해 물리적 기상증착법(PVD) 및 화학적 기상증착법(CVD)의 융합에 의해 흑연 또는 탄소/탄소 복합재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅할 경우, 물리적 기상증착법(PVD)으로 단독으로 코팅할 때보다 고온에서 공정이 수행되는 화학적 기상증착법(CVD)이 더 포함됨으로써, 원자들의 높은 표면 운동성을 이용하여, 우수한 균열 라인 필링(crack line filling)으로, 보다 효과적으로 균열을 치유할 수 있으며, 흑연과 공기간의 접촉을 최소화하여 산화 억제를 크게 향상시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명에 따른 경사 기능 코팅 유무에 따른 시편의 비교를 나타낸 그래프이고;

도 2는 본 발명의 실시예 1을 통해 코팅된 시편을 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 사진이고;

도 3은 물리적 기상증착법(PVD)을 통한 균열 치유 후의 산화 열처리 시험을 나타낸 그래프이고;

도 4는 화학적 기상증착법(CVD)을 통한 균열 치유 후의 산화 열처리 시험을 나타낸 그래프이고;

도 5는 본 발명의 실시예1을 통해 코팅된 시편을 X-선 회절 실험을 통해 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0031] 본 발명은,
- [0032] 세라믹 소재의 코팅재를 모재 표면에 물리적 기상증착법(PVD)으로 코팅하는 단계(단계 1);
- [0033] 상기 단계 1에서 코팅된 세라믹 소재의 코팅재에 균열을 발생시키는 단계(단계 2); 및
- [0034] 상기 단계 2에서 발생된 균열의 틈을 세라믹 소재의 코팅재로 화학적 기상증착법(CVD)을 통해 코팅하는 단계(단계 3)를 포함하는 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법을 제공한다.
- [0036] 이하, 본 발명에 따른 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0038] 본 발명에 따른 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법에 있어서, 단계 1은 세라믹 소재의 코팅재를 모재 표면에 물리적 기상증착법(PVD)으로 코팅하는 단계이다.
- [0039] 상기 단계 1에서 모재의 산화를 방지하기 위하여 세라믹 소재의 코팅재로 모재 표면을 코팅한다. 상기 모재는 흑연 또는 탄소/탄소 복합재 소재 등의 탄소 소재로 이루어진 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 세라믹 소재의 코팅재는 탄화규소(SiC)와 같이 원자력 재료로 승인된 재료 중에서 사용할 수 있다.
- [0041] 이때, 상기 단계 1에서는 모재와 세라믹 소재의 코팅재를 혼합하여 코팅재로 사용할 수 있다. 일례로, 모재로는 흑연을 사용하고, 세라믹 소재의 코팅재로 탄화규소를 사용하는 경우 흑연과 탄화규소의 비율이 중량비로 흑연 만 100, 80/20, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90 및 탄화규소만 100이 되도록 계면을 코팅함으로써 경사구조를 형성할 수 있다.
- [0043] 상기 단계 1의 물리적 기상증착법(PVD)은 공정온도가 수백 ℃ 이하로 비교적 낮은 온도조건하에서 코팅을 수행할 수 있는 코팅방법으로, 스퍼터링(sputtering), 전자빔 증착법(E-beam evaporation), 열증착법, 레이저분자빔 증착법 또는 펄스레이저증착법 등에 의해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 상기 스퍼터링법은 플라즈마를 이용하여 표적재를 작은 나노입자로 만들어서 그것을 이용하여 코팅이나 기타공정을 수행하는 물리기상 증착법으로서, 주로 코팅 분야에 사용된다. 상기 스퍼터링법은 넓은 면적에서 균일한 박막두께로 증착할 수 있으며, 박막두께조절이 용이하고 진공증착에 비하여 보다 정확한 합금 성분 조절이 가능하고, 스텝 커버리지, 입자구조, 응력 등의 조절이 가능한 특징을 갖고 있다. 또한, 상기 전자빔 증착법(E-beam evaporation)은 널리 알려진 필름증착 방법으로서, 공정이 단순하고 증착 속도가 빠르며 장비의 가격이 저렴한 특징을 갖고 있다. 상기 방법은 증착 재료에 전자선을 조사하여 가열 및 증발시킴으로써, 고순도의 박막 형성이 가능하고, 고용점 금속을 포함한 모든 재료에 적용할 수 있다.
- [0046] 상기 단계 1에서 모재에 코팅되는 세라믹 코팅층 두께는 100 Å 내지 200 Å인 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 만약, 세라믹 코팅층 두께가 200 Å을 초과하면 주입 이온이 박막 내에 머물러 계면에서의 혼합이 용이하지 않은 문제가 있을 수 있고, 세라믹 코팅층 두께가 100 Å 미만이면 주입 이온이 대부분 모재 내에서 멈추게 되어 계면에서의 혼합이 용이하지 않은 문제가 발생할 수 있다.
- [0048] 상기 단계 1의 코팅 후에 이온빔을 조사하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이온빔 믹싱은 높은 에너지를 갖는 이온화된 원소를 표적재료 표면에 충돌시켜 이온을 재료 내부에 침입시켜 계면 원자들간의 혼합을 시키며, 코팅층의 접합을 향상시키는 효과가 있다. 상기 이온빔의 이온원으로는 자연계에 존재하는 모든 원소를 포함할 수 있다. 다만, 세라믹 재료는 두 가지 이상의 원소로 구성되는 것이 일반적이므로, 상술한 증착방법들을 사용하여 코팅을 수행할 때 코팅층의 조성이 원래의 세라믹 재료의 조성과 다를 수 있다. 이 때문에 아르곤, 헬륨, 네온 등이 바람직하나 아르곤이 가장 많이 사용되고 무난하다.
- [0049] 상기에서 조사되는 이온빔의 에너지의 크기는 50 KeV 내지 500 KeV인 것이 바람직하고, 조사되는 이온빔의 주입량은  $5 \times 10^{16}$  이온/cm<sup>2</sup> 내지  $1 \times 10^{17}$  이온/cm<sup>2</sup> 인 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 만약, 조사되는 이온빔의 주입량이  $1 \times 10^{17}$  이온/cm<sup>2</sup> 를 초과하면 불필요하게 공정시간이 소요되는 문제가 있을 수 있고, 조사되

는 이온빔의 주입량이  $5 \times 10^{16}$  이온/cm<sup>2</sup> 미만이면 이온빔 믹싱이 충분하지 못해 우수한 접착력을 얻지 못하는 문제가 발생할 수 있다.

- [0051] 본 발명에 따른 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 코팅된 세라믹 소재의 코팅재에 균열을 발생시키는 단계이다.
- [0052] 본 발명에서 모재로 사용되는 흑연 등의 탄소 소재와 탄화규소와 같은 세라믹 소재의 열팽창 계수가 달라 약 800℃ 이상의 고온에서는 세라믹 소재의 코팅재로 형성된 막에 균열(crack)이 발생하여 균열 라인(crack line)의 틈으로 공기가 유입되어 흑연이 산화되는 문제가 있다. 이를 해결하기 위해, 상기 단계 2에서는 코팅된 세라믹 소재의 코팅재를 진공 중에서 가열하여 미리 균열을 발생시키는 것이 바람직하다. 만약, 진공 중이 아니라 공기 중에서 가열을 수행하면 산화로 인해 모재가 유실될 수 있다.
- [0053] 구체적으로, 상기 단계 2에서 코팅재의 균열을 발생시키는 방법은, 일례로써, 세라믹 소재의 코팅재가 코팅된 모재를 500℃ 내지 2,000℃의 온도, 바람직하게는 700℃ 내지 1,500℃의 온도로 가열하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 세라믹 소재의 코팅재가 코팅된 모재를 상기 온도 범위로 가열함으로써, 미리 균열을 발생시킬 수 있다. 이때 상기 균열은 진공 중에서 열처리하여 발생시킬 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 본 발명에 따른 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 발생한 균열의 틈을 세라믹 소재의 코팅재로 화학적 기상증착법(CVD)을 통해 코팅하는 단계이다.
- [0056] 상기 단계 3의 화학적 기상증착법(CVD)은 약 1000℃ 전후의 높은 공정온도에서 수행되는 코팅방법으로, 유기 금속 화학증착법(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD), 수소 기상증착법(Hydride Vapor Phase Epitaxy, HVPE) 또는 플라즈마 향상 화학기상증착법(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 등으로 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 화학적 기상증착법(CVD)은 기체 상태의 전구체가 기판 표면에서 화학적으로 반응하며 고체 상태의 코팅층을 형성하는 방법이다. 상기 화학적 기상증착법은 코팅소스소재의 가열을 통해 표면에 도달하는 코팅소스소재에 운동성을 부여하여 코팅하는 원리를 이용하기 때문에 물리적 기상증착법에 비해서 다소 굴곡진 부분이나 육안으로 볼 수 없는 부분의 균일한 코팅에 유리한 방법이다.
- [0058] 기존에 전자빔 물리적 기상증착법(EB-PVD)과 이온빔믹싱을 반복하는 방법을 사용하여 균열 라인을 메웠으나, 코팅 입자가 표면에 도달하는 방식에 가시선(line-of sight)성이 있고, 상대적으로 저온 공정이라 탄화규소(SiC) 코팅 입자가 균열 라인(crack-line)을 메움에 있어 고밀도의 깊은 메움(high density-high aspect ratio coating)에 한계가 있어 산화방지 효과가 미비했다. 또한, 화학적 기상증착법만으로 흑연 산화방지 코팅도 많이 수행되었으나 화학적 기상증착법(CVD)으로 탄화규소(SiC)가 코팅된 시편은 원자로 운전 중 중성자 조사로 인해 초기에는 줄어들다가 계속 조사가 진행되면 나중에는 팽창하여 내부 응력이 발생하여 코팅층이 제거될 수 있고, 또 흑연과 탄화규소(SiC) 코팅 층간의 치수 변화가 반대 방향으로 작용하여, 코팅 층의 유지가 어려워질 수 있다는 단점이 있다.
- [0060] 물리적 기상증착법(PVD)으로 여러번 반복하여 크랙 힐링(crack healing)한 시편은 산화로 인해 약 20%의 무게가 감소하는데에 걸린 시간이 약 2 내지 3배 증가한데 비해, 화학적 기상증착법(CVD)으로 크랙 힐링을 한 시편은 상기 시간이 4배 이상 증가하여, 산화 저항성이 향상되고, 보다 효과적으로 크랙 힐링이 되었음을 확인할 수 있다. 이는 화학적 기상증착법의 고온 공정으로 인한 원자들의 흑연 또는 탄소/탄소 복합재 등의 모재 표면에서의 고 운동성으로 인해 우수한 균열 라인 필링(crack line filling)의 효과임을 알 수 있다.
- [0061] 따라서, 물리적 기상증착법과 화학적 기상증착법을 융합함으로써, 물리적 기상증착법으로 형성된 코팅막에 진공 중 고온 열처리로 형성된 균열 라인에만 국한하여 화학적 기상증착법을 수행함으로써, 흑연과 공기간의 접촉을 최소화하여 산화 억제를 크게 향상시킬 수 있다.
- [0063] 또한, 본 발명은,
- [0064] 모재; 및
- [0065] 모재 표면에 코팅된 세라믹 소재의 코팅재;를 포함하되,
- [0066] 제1항의 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법으로 세라믹 소재의 코팅재가 코팅된 모재를 제공한

다.

- [0068] 상기 모재는 흑연 또는 탄소/탄소 복합재 소재 등의 탄소 소재로 이루어진 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 세라믹 소재의 코팅재는 탄화규소(SiC)와 같이 원자력 재료로 승인된 재료 중에서 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법으로 세라믹 소재의 코팅재가 코팅된 모재는 세라믹 소재의 코팅재에 미리 균열을 발생시킨 후, 발생된 균열의 틈을 화학적 기상증착법으로 세라믹 소재의 코팅재로 코팅된 모재로써, 균열이 발생하기 쉬운 지점에서 균열이 발생하지 않도록 미리 예방되어 있다. 이에 따라, 상기 모재를 고온에서 사용하는 경우 세라믹 코팅재의 균열을 억제할 수 있다. 따라서, 고온에서 모재와 공기간의 접촉을 최소화하여 산화 억제가 크게 향상될 수 있다.
- [0070] 나아가, 본 발명은,
- [0071] 모재; 및
- [0072] 모재 표면에 코팅된 세라믹 소재의 코팅재;를 포함하되,
- [0073] 제1항의 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법으로 세라믹 소재의 코팅재가 코팅된 모재를 포함하는 고온가스로를 제공한다.
- [0075] 초고온가스로(VHTR)의 노심지지 흑연 구조물에 공기가 유입되어 산화되면, 기계적 강도가 저하되고 노심 붕괴의 우려가 있기 때문에, 산화 방지를 위해서 탄화규소(SiC)와 같은 세라믹 소재의 코팅재로, 흑연 구조물과 같은 모재를 코팅하는 방법이 고려되어 왔다. 다만, 탄화규소 코팅층의 열팽창 계수가 흑연보다 작아 고온에서는 탄화규소 막에 균열이 생기고, 그 라인을 통해 공기가 유입되어 산화 저항성이 저하되었다.
- [0076] 이에 물리적 기상증착법 또는 화학적 기상증착법과 같은 코팅법으로 흑연 구조물을 탄화규소로 코팅하였으나, 물리적 기상증착법은 코팅층의 깊이에 한계가 있어 산화방지 효과가 미비하였고, 화학적 기상증착법은 코팅층이 원자로 운전 중 중성자 조사로 인해, 나중에는 팽창하여 발생한 내부 응력으로 제거될 수 있고, 흑연과 탄화규소 코팅 층간의 치수 변화가 반대 방향으로 작용하여 코팅 층의 유지가 어려워질 수 있는 단점이 있다.
- [0077] 따라서, 본 발명에 따른 물리적 기상증착법 및 화학적 기상증착법의 융합에 의한 코팅법으로, 흑연 구조물과 같은 모재에 물리적 기상증착법으로 탄화규소와 같은 세라믹 소재의 코팅재를 코팅한 후에, 고온에서 가열하여 코팅재에 미리 균열을 발생시키고, 다시 발생된 균열의 틈을 화학적 기상증착법으로 코팅함으로써, 모재를 고온에서 사용해도 세라믹 코팅재의 균열을 억제할 수 있다. 또한, 고온에서 모재와 공기간의 접촉을 최소화하여 산화 억제를 크게 향상시킬 수 있다.
- [0079] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0081] <실시예 1> 흑연 모재에 탄화규소의 코팅
- [0082] 단계 1: 원료 도가니(source crucible) 안에 흑연(graphite)과 탄화규소(SiC) 소재를 처음에는 흑연이 풍부하게 하고 점차로 그 양을 줄여서 나중에는 탄화규소의 양이 더 많아지면서 최종막으로는 탄화규소가 100 % 되도록 하였다. 구체적으로, 흑연 소재의 모재를 준비하고, 흑연(graphite, G)과 탄화규소(SiC)의 비율이 중량비로, G 80/SiC 20, G 50/SiC 50, G 40/SiC 60, G 30/SiC 70, G 20/SiC 80, G 10/SiC 90 및 SiC 100이 되도록 소스 도가니(source crucible) 안에 채워지게 하여 증착 소스로 사용하였다.
- [0083] 상기 증착 소스에 전자빔을 조사하여 기화시켰다. 이때, 흑연은 약 3700 °C의 온도에서 증발을 하고 탄화규소는 약 3100 °C의 온도에서 분해(decomposition)가 되기 때문에 상기 두 소재는 모두 기상이 되어 흑연 소재의 모재에 증착되었다. 상기 탄화규소가 증착된 흑연 소재의 모재를 공전과 자전이 가능한 지그로 회전시키면서 코팅과 동시에 코팅막과 수직에 가까운 각도로 이온빔을 조사하여 이온빔 밀싱이 발생하게 하여, 탄화규소 코팅재를 흑연에 코팅하였다.
- [0085] 단계 2: 상기 단계 1에서 탄화규소 코팅재가 코팅된 흑연을 진공 중에서 900°C의 온도로 가열하여 균열(crack)을 발생시켰다.
- [0087] 단계 3: 상기 단계 2에서 발생된 균열의 틈을 탄화규소(SiC) 코팅재로 코팅하되, 실리콘(Si)의 소스로는 테트라클로로실란(Tetrachlorosilane, SiCl<sub>4</sub>)용액을, 탄소(C)의 소스로는 메탄 가스를 사용하였으며, 버블링

(bubbling)에 의한  $\text{SiCl}_4$ 의 기화를 위한 캐리어(carrier)가스 역할의 수소 기체와 아르곤 기체가 반응 및 분위기 조정을 위해 사용되었다. 이때,  $\text{SiCl}_4$  가스는 273K로 유지하였고 탄화규소(SiC)를 1573K의 온도에서 180분동안 증착하였다. 또한, Input 가스라인의 길이는 30초로 고정하였고, 반응 압력은 증착 동안 1torr로 유지하였다. 메탄가스의 유속은 0.33sccm으로 하였으며, 수소가스의 유속은 20sccm으로 하여 균열 틈을 탄화규소(SiC) 코팅재로 코팅하였다.

- [0089] <비교예 1>
- [0090] 상기 실시예 1에서 상기 단계 2 및 3을 실시하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 탄화규소 코팅재를 흑연에 코팅하였다.
- [0092] <비교예 2>
- [0093] 상기 실시예 1에서 단계 2를 수행한 후에, 이온빔을 조사하여 이온빔 믹싱이 발생하게 하여, 단계 2에서 발생된 균열의 틈을 탄화규소 코팅재로 코팅하고, 상기 단계 3을 수행하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 탄화규소 코팅재를 흑연에 코팅하였다.
- [0095] <실험예 1> 경사 기능 코팅 유무에 따른 비교 분석
- [0096] 상기 실시예 1을 통해, 흑연에 탄화규소 코팅재가 경사 기능을 가지고 코팅된 시편과, 흑연에 경사 기능 코팅을 하지 않고 탄화규소로 100% 코팅된 시편의 비교에 대한 그래프를 하기 도 1에 나타내었다.
- [0098] 도 1에 나타난 바와 같이, 탄화규소로 경사 기능 코팅을 하지 않은 시편의 경우에는 계면에서 원소 프로파일이 급격히 변화하는 반면, 탄화규소로 경사 기능 코팅을 한 시편의 경우에는 기울기가 매우 완만한 것을 확인할 수 있다. 따라서, 탄화규소로 경사 기능 코팅을 한 시편이 계면에서의 응력이 덜 작용할 수 있다.
- [0100] <실험예 2> 코팅법에 따른 FE-SEM 비교 분석
- [0101] 상기 실시예 1의 단계 1에서 이온빔-물리적 기상증착법(EB-PVD)으로 코팅한 시편을 열처리한 후에, 전계 방사형 주사전자현미경(FE-SEM, Carl Zeiss model ULTRA plus)으로 관찰한 결과를 하기 도 2의 (a)에 나타내었다. 또한, 상기 실시예 1을 통해 코팅된 시편을 전계 방사형 주사전자현미경(FE-SEM, Carl Zeiss model ULTRA plus)으로 관찰한 결과를 하기 도 2의 (c)에 나타내었다.
- [0103] 도 2의 (a)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1의 단계 1에서 탄화규소를 이온빔-물리적 기상증착법(EB-PVD)으로 흑연에 코팅한 시편을 열처리하여 균열(crack)이 발생한 것을 확인할 수 있다. 균열이 발생한 시편에 다시 이온빔-물리적 기상증착법(EB-PVD)으로 코팅을 수행한 결과는 도 2의 (b)에 나타나 있으며, 이때 균열 라인이 충분히 채워지지 않아, 산화 역제가 충분히 되지 않음을 알 수 있다. 반면에, 도 2의 (c)에 나타난 바와 같이, 화학적 기상증착법(CVD)으로 코팅을 수행한 결과, 균열 라인이 완벽히 메워짐으로써, 화학적 기상증착법이 고밀도 균열 라인 필링(crack line filling)에 유리함을 확인할 수 있다.
- [0105] <실험예 3> PVD 균열 치유 후의 산화 열처리 시험
- [0106] 본 발명에 따른 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법의 효과를 확인하기 위하여, 하기와 같은 실험을 수행하였다.
- [0107] 상기 실시예 1의 단계 3에서 CVD가 아닌 PVD코팅법으로 코팅한 시편 및 비교예 1의 시편과 흑연 모재를 사용하여 공기 중에서 900℃의 온도로 가열하며 산화 실험을 수행하였으며 산화 실험을 수행하는 동안 전자저울로 지속적으로 무게를 측정하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0109] 도 3에 나타난 바와 같이, 흑연 모재에 비해 탄화규소를 코팅한 비교예 1의 경우에 산화 속도가 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 상기 실시예 1의 단계 3에서 CVD가 아닌 PVD코팅법으로 코팅한 시편의 경우, 산화 속도가 더욱 줄어든 것을 확인할 수 있다. 따라서 균열 라인(crack line)의 틈을 채우는 본 발명에 따른 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법이 산화 저감을 위해 반드시 필요한 수단이라는 것을 확인할 수 있다.
- [0111] <실험예 4> CVD 균열 치유 후의 산화 열처리 시험
- [0112] 본 발명에 따른 모재 표면에 세라믹 소재의 코팅재를 코팅하는 방법의 효과를 확인하기 위하여, 하기와 같은 실험을 수행하였다.
- [0113] 상기 실시예 1을 통해 코팅된 시편과 비교예 1을 통해 코팅된 시편 및 흑연 모재를 사용하여 공기 중에서 900℃

의 온도로 가열하며 산화 실험을 수행하였으며 산화 실험을 수행하는 동안 전자저울로 지속적으로 무게를 측정하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0115] 도 4에 나타난 바와 같이, 흑연 모재에 비해 탄화규소를 코팅한 비교예 1의 경우에 산화 속도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 비교예 1을 통해 코팅된 시편의 경우에 산화에 의해 무게 감소가 20%가 되는 시점의 시간이 약 8.5분 소요되었으나, 실시예 1을 통해 코팅된 시편의 경우에는 약 34분으로 늘어나서, 산화 속도가 줄어들어 약 4배정도 산화억제력이 향상됨을 확인할 수 있다.

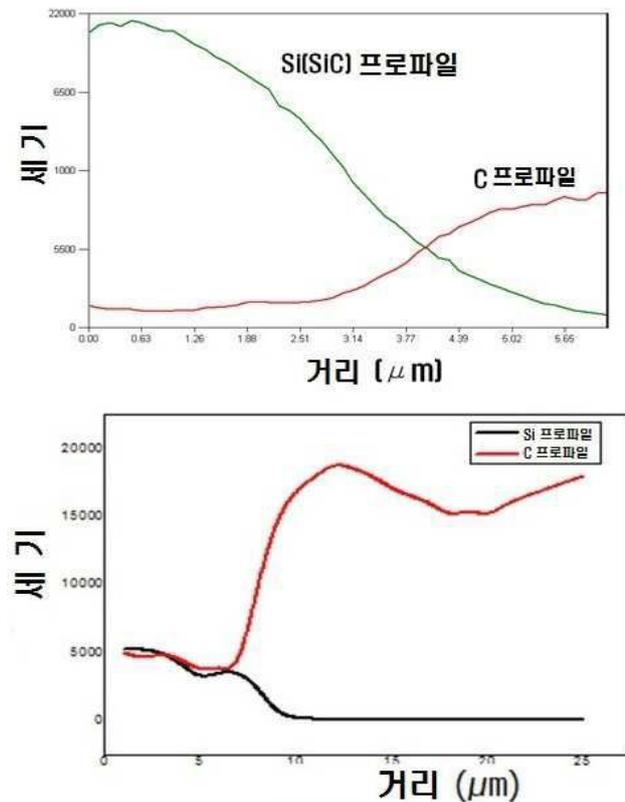
[0117] <실험예 5> X-선 회절 실험

[0118] 상기 실시예 1을 통해 화학적 기상증착법(CVD)으로 코팅된 코팅층에 대한 X-선 회절 실험(Rigaku Geiger count diffractometer) 결과를 하기 도 5에 나타내었다.

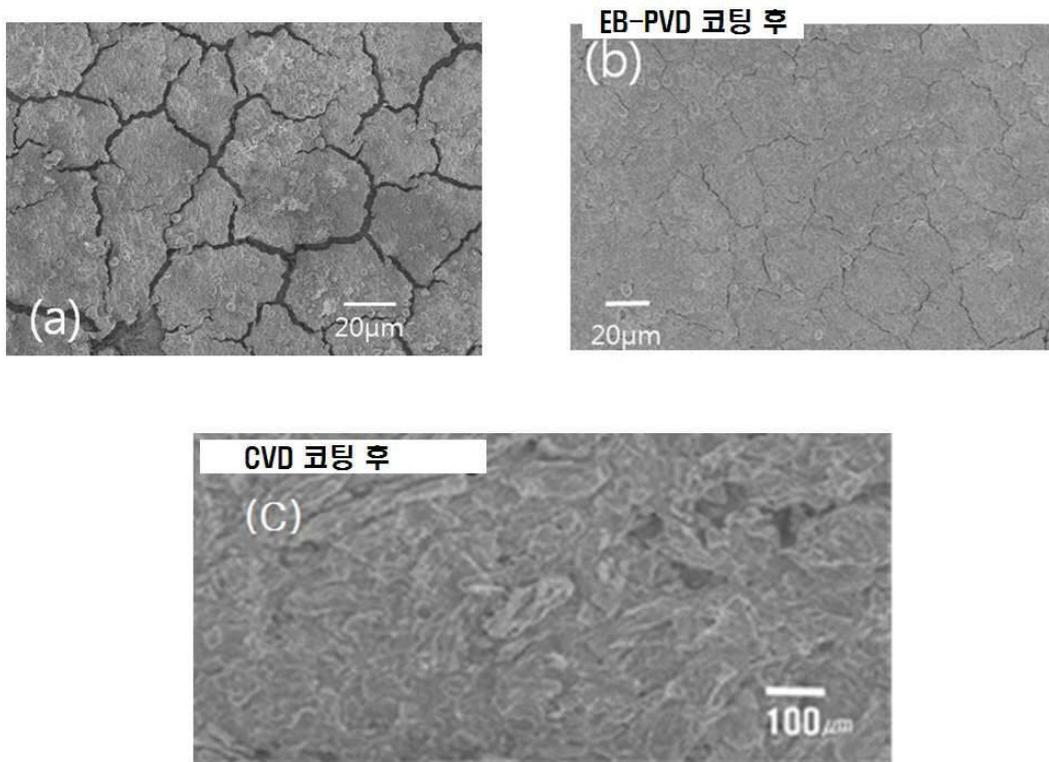
[0120] 도 5에 나타난 바와 같이, 실시예 1을 통해 화학적 기상증착법으로 증착된 코팅층은 온도의 영향 때문에 약간의 탄소(C) 피크가 보이나, 대부분 탄화규소(SiC)로 결정화되었음을 확인할 수 있다. 결정화가 잘 되어있는 점으로 미루어 볼때, 균열 라인(crack line)이 거의 메워져 있음은 물론, 코팅막이 균일하고 균열 치유(crack healing)가 우수할 것을 예상할 수 있다.

**도면**

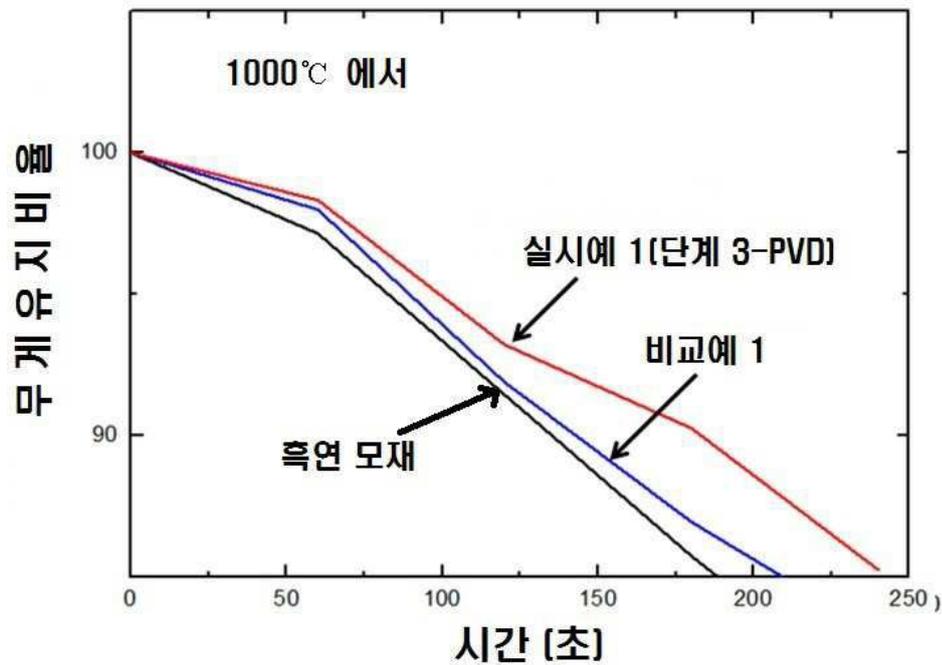
**도면1**



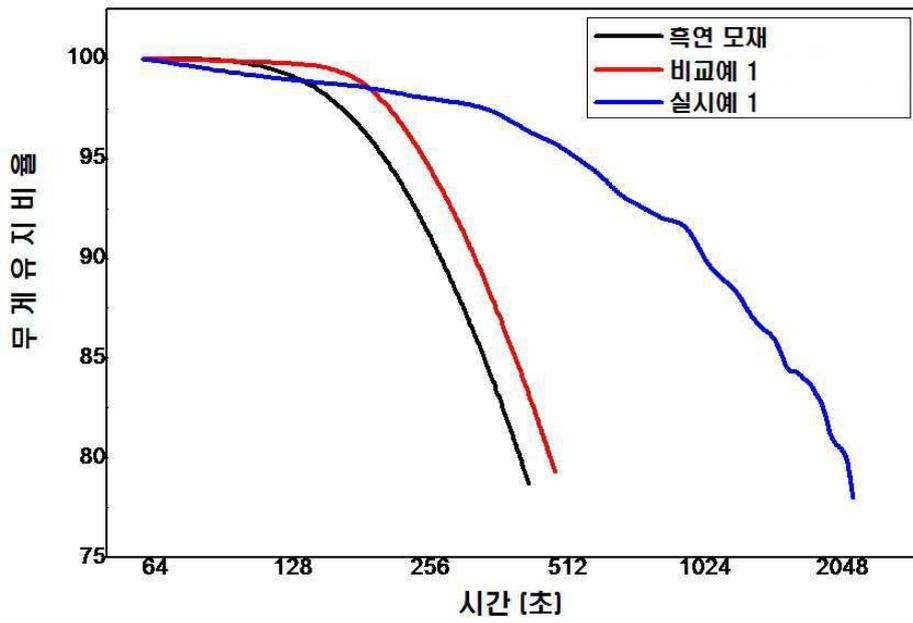
도면2



도면3



도면4



도면5

