

흑연의 내마모성 증진을 위한 다층 코팅

서임춘·김동일·예병한*·정 발*·박종욱

한국과학기술원 전자재료공학과

*국방과학연구소

(1994년 4월 6일 접수)

Multi-layer Coating for Improvement of Anti-wear Property of Graphite

Im-Choon Suh, Dong-II Kim, Byung-Hahn Yeh*,
Bahl Jung* and Chong-Ook Park

Department of Electronic Materials Engineering
Korea Advanced Institute of Science and Technology

*Agency of Defence Development

(Received April 6, 1994)

요 약

흑연의 추진기관 연소 조건에서의 내산화성 및 내마모성을 증가시키기 위해 SiC와 백금(Pt), 알루미나(Al_2O_3)를 차례로 증착시켜 최적조건을 구하였다. SiC층은 Pack cementation 방법을 사용하여 6시간 동안 $30\ \mu m$ 의 두께로 형성하였다. 백금층은 스퍼터링법을 사용하여 증착하였고, 알루미나층은 반응성 스퍼터링법을 사용하여 증착하였다. 백금층과 알루미나층의 두께는 SiC층의 두께의 1/10 이하였다. 이 조건들을 이용하여 pack 코팅된 시편과 다층 코팅된 시편을 만들어 내마모 연소 시험을 하였다. 내마모 연소 시험 결과, SiC층의 마모율은 흑연의 마모율의 약 1/10이었다.

ABSTRACT

To increase the anti-oxidation and anti-wear properties of graphite for the propellant-burning environment, SiC, Pt and Al_2O_3 multi-layer coatings were conducted successively and the optimum condition was researched. The SiC layer was produced by pack cementation and SiC layer in thickness of $30\ \mu m$ coating was produced after coating for 6 hours. Pt layer was coated by sputtering, and the Al_2O_3 layer was coated by reactive sputtering. The thickness of Pt layer and Al_2O_3 layer was less than one-tenth of that of SiC layer. The pack coated specimens and multi-layer coated specimens were made using above conditions and test-fired. The test result showed that the wear rate of SiC layer is approximately 1/10 compared to that of uncoated graphite.

1. 서 론

흑연은 높은 열전도도, 낮은 탄성계수, 낮은 열팽창계수, 높은 비강도(specific strength), 낮은 밀도(specific gravity), 우수한 가공성 등 유용한 성질들을 많이 가지고 있어 고온 구조용 재료로 적합하다. 그러나 흑연은 고온에서 산소와 반응하여 표면이 산화되어 CO 가스나 CO_2 가스로 증발하므로 순수한 상태로 사용하기에는 부적합하다. 따라서 흑연을 고온에서 사용하기 위해서는 산소 분위기로부터 격리시켜 산화가 발생하는 것을 막

아야 한다^{1, 3)}.

산화를 방지하는 방법에는 크게 두 가지가 있다. 한 방법은 흑연에 산화억제제(inhibitor)를 첨가하는 방법이 고¹⁻³⁾. 다른 방법은 흑연 표면에 산소가 통과하기 어려운 코팅을 입히는 방법이다. 앞의 방법은 약 $1000^\circ C$ 까지는 산화를 억제할 수 있으나^{2, 3)} 그 이상의 온도에서는 효과가 적다. 따라서 $1000^\circ C$ 이상의 고온에서 산화를 방지하기 위해서는 코팅이 필수적이다.

코팅 재료로는 용점이 높고 인성이 좋고 내산화성과 내마모성이 우수하며 열팽창 계수가 흑연에 가까운

SiC가 많이 쓰이고 있다. SiC 코팅은 1700°C 이하의 온도에서는 흑연을 보호할 수 있으나 그 이상의 온도에서는 충분한 보호효과를 내지 못하므로 다른 재료를 선택하여야 한다¹⁾. 이러한 목적으로 사용되는 것이 다층 코팅인데, SiC층 위에 산소화산저지층을 코팅하여 SiC층을 보호하며 내마모성이 우수한 재료를 그 위에 코팅하여 내산화성 및 내마모성을 증진시키는 방법이다.

본 실험에서는 고온에서 내산화성 및 내마모성이 우수한 코팅을 얻기 위하여 알루미늄/백금/SiC 구조를 가진 다층 내산화 코팅에 대해 연구하였다. 먼저 탄소화산저지층인 SiC의 코팅은 1650°C에서 pack cementation으로 하였으며, SiC와 알루미늄의 열팽창계수의 차이로 인한 열응력을 완화하기 위한 백금의 코팅은 스퍼터링으로 하였고, 내마모성 및 내산화성을 위한 알루미늄 코팅은 반응성 스퍼터링으로 제조한 후 치밀한 구조를 얻기 위해 열처리를 하였다. SiC 코팅된 흑연과 다층 코팅된 흑연의 내마모성 시험을 하고 비교 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

Union Carbide사에서 제조된 UCAR PREMIUM GRAPHITE GRADE ATJ를 다이아몬드 톱(Vari/Cut VC-50)을 사용하여 8 mm×12 mm×3 mm 크기로 절단한 다음, SiC 연마지(#1200, 1500, 2000)로 표면을 매끄럽게 연마한 후, 탈이온수에 담그어 초음파 세척기로 세척하여 건조 오븐에서 건조하였다. 위와 같이 준비된 흑연 위에 다층 코팅을 제조하였다.

2.2. Pack cementation

혼합분말은 20% Si, 3% B, 77% SiC의 혼합분말을 이용하였다. Si, B, SiC 분말을 각각 중량비에 맞추어 무게를 잰 다음 알루미늄 불과 에탄올을 이용한 습식 혼합을 하였다. 건조된 분말을 200 mesh sieve로 쳐서 pack powder로 사용하였다.

앞에서 준비된 시편과 혼합분말을 retort에 넣고 고온열처리로에서 수차례 퍼징한 후, 100~200 sccm의 아르곤을 계속 흘리면서 온도를 올려 반응온도인 1650°C에서 1~15시간 유지시키고 1~5°C/min으로 서서히 냉하였다.

2.3. 백금 박막 증착

백금 박막은 스퍼터링법을 사용하여 증착하였다. 실험에 사용된 장치는 국내에서 제작된 RF magnetron sputter 이었다. 증착은 Table 1에 나타낸 것과 같이 3.0×10^{-3} torr 아르곤 분위기 하에서 120 W RF power로 실행하였다. 타겟과 시편 사이의 거리는 6 cm이었으며 증착시간은 30분으로 하였다. 증착된 백금층의 두께는 α -step을 사용하여 측정하였고, XRD를 이용하여 백금층의 결정구조를 조사하였다. 조사 결과 백금층이 결정 성장을 하였으므로, 결정성을 향상시키기 위한 열처리할 필요가 없었다.

2.4. 알루미늄 박막 증착

알루미늄 박막은 반응성 스퍼터링법을 사용하여 증착하였다. 증착조건은 Table 1에 나타내었다. 타겟으로는 2 inch의 알루미늄(Al)을 사용하였다. 증착장비는 RF magnetron sputter로서 아르곤과 산소를 증착가스로 사용할 수 있었다. 타겟과 시편 사이의 거리는 6 cm이었으며 증착 파워는 120 W부터 240 W까지였다. 사용된 가스는 모두 99.999% 순도의 것을 사용하였으며 가스의 유량은 산소유량과 아르곤 유량의 합을 10 sccm으로 고정하고 그 비율을 바꾸었다. 증착 압력은 3.0×10^{-3} torr로 하여 비교하였다.

알루미늄 박막의 성질을 개선하기 위하여 600°C에서 30분간 열처리를 하였다. 시행방법은 시편을 열처리로에 넣고 정해진 온도로 30분에 걸쳐 가열한 후 30분간 유지하였다. 그후 시편을 꺼내 대기중에서 냉각시켰다. 열처리시 분위기는 조절하지 않고 공기중에서 시행하였다.

Table 1. The Conditions of Sputtering

	Platinum Sputtering	Aluminum Sputtering
Target size	2 inches	2 inches
Gas	Ar	Ar : O ₂ = 0 : 10~9 : 1
Deposition pressure	3.0×10^{-3} torr	3.0×10^{-3} torr
Deposition power	120 W	120 W~240 W
Deposition time	30 minutes	3 hours
Deposition temperature	Room Temperature	Room Temperature

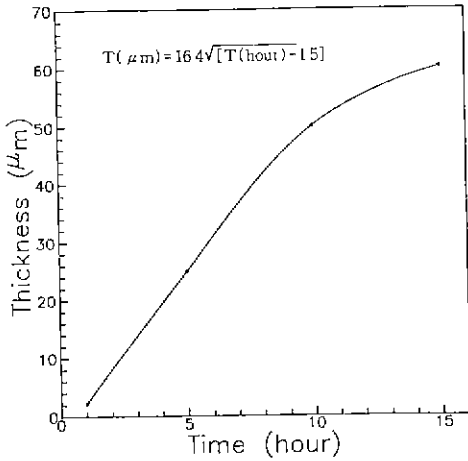


Fig. 1. The thickness of pack SiC as a function of time.

2.5. 내마모 시험

내마모 시험 시편은 4종류를 제작하여 시험 평가하였다. 1개는 표준 시편이었고 1개는 pack 코팅된 시편이었으며 나머지 2개는 위에서 설명한 다층 코팅된 시편이었다. 이 시편들을 소형 고체 추진기관 연소 모타에 장착하여 시험하였다. 연소 모타의 평균 내부압력은 약 1700 MPa이었고, 평균 온도는 대략 2000°C 정도였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Pack cementation

20% Si, 3% B, 77% SiC의 혼합분말에 시편을 묻고 1650°C에서 열처리할 때 반응시간에 따른 두께의 변화를 측정하였다. 시편의 단면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 1의 성장속도 곡선을 얻었다. 그림에서 보듯이 성장속도 곡선은 포물선형으로 코팅 과정이 전형적인 확산제어과정(diffusion control process)임을 나타내고 있다.

코팅층을 확인하기 위하여 CuKα 단색광을 이용하여 X-선 회절분석을 실시하였다. 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. (a)에 나타난 것은 순수 흑연으로서 (002) 방향으로 우선방향을 형성하고 있다. (b)에 나타난 것은 pack 코팅된 흑연으로서 강한 β-SiC 피크와 약한 실리콘 피크가 나타나 있다. 이로써 코팅층은 실리콘이 많은 SiC상인 것으로 추정된다. 이 잔류 실리콘이 산화되어 SiO₂를 형성하는데, 이때 부피가 팽창하고 미량으로 첨가된 붕소의 산화물인 B₂O₃와 함께 SiO₂가 유동성이 좋은 유리상을 형성하여 crack이나 pore들을 배워줄 수 있을 것으로 기대된다.

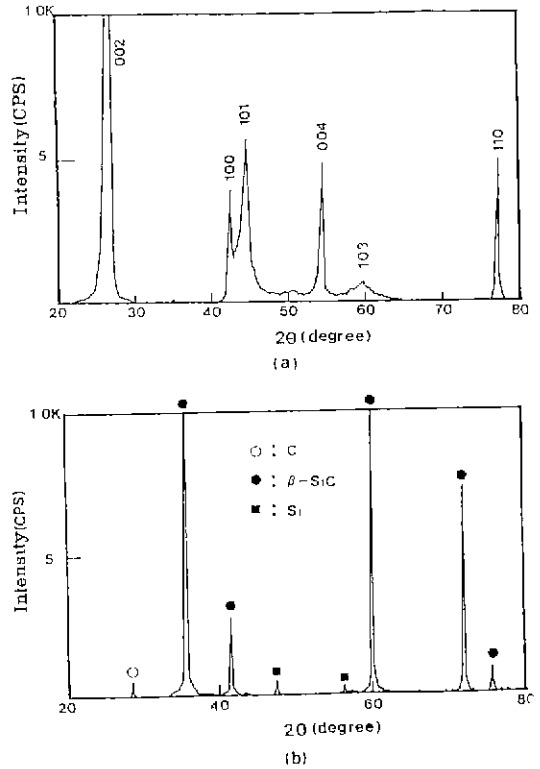


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) bare graphite and (b) pack-SiC coated graphite.

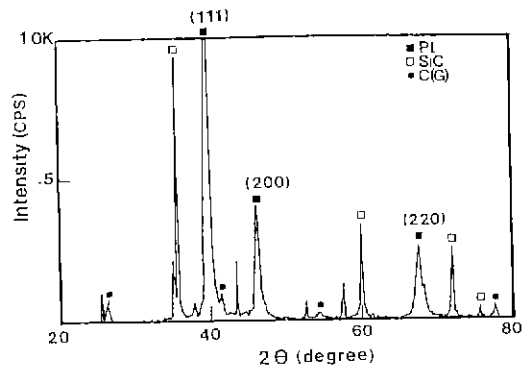


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Pt/Pack-SiC coated graphite.

3.2. 백금 박막 증착

Fig. 3에 백금 박막의 X선회절 패턴을 나타내었다. 백금 박막이 (111)면 방향으로 선택적인 성장을 하고 있음을 알 수 있다. Table 1에 있는 조건으로 증착한 백금 박막의 두께는 α-step으로 측정하였으며 약 4500 Å이었다.

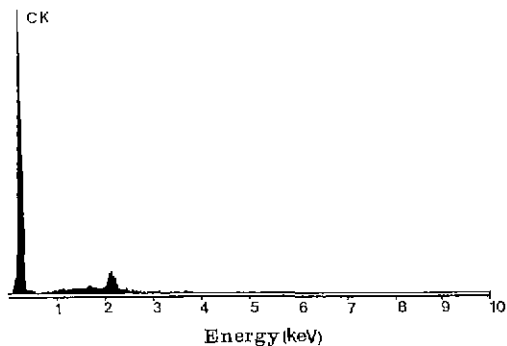


Fig. 4. Surface EDS of the pack coated specimen after test.
FS: 1513 CPS: 740 Cnts: 34 KeV: 2.01

3.3. 알루미늄 박막 증착

반응성 스퍼터링법으로 알루미늄 박막을 증착시킬 때 가스의 입력비율은 증착속도에 큰 영향을 준다. 산소를 많이 넣으면 화학양론적 조성이 좋아지지만 증착속도가 크게 저하되며 아르곤을 많이 넣으면 증착속도가 높아 지지만 화학양론적 조성을 보장할 수 없게 된다 본 실험에서는 아르곤과 산소의 비를 순수 산소 분위기에서 9 대 1까지 변화시켜 보았다. 그 결과 아르곤의 비율이 높을수록 더 높은 증착속도가 얻어짐이 확인되었다. 120 W의 파워를 사용하는 경우, 순수 산소 분위기에서는 700 Å/hour 수준이며 아르곤 대 산소비가 9대 1이 되면 1500 Å/hour까지 가능하였다.

본 실험에서는 모든 스퍼터링 과정에서 R.F. 전원을 사용하였다. 알루미늄의 증착에서는 120 W부터 240 W까지의 파워를 사용하였는데, 아르곤 대 산소비가 9 대 1인 경우, 120 W에서 증착했을 때 증착속도는 1500 Å/hour 정도이었으나 240 W에서는 3000 Å/hour까지 상승하였다. 그러나 파워가 높을수록 증착 속도가 빨라 결정상의 알루미늄이 증착되지 못함을 X선 회절분석을 통해 확인할 수 있었다.

알루미늄 박막을 반응성 스퍼터링법으로 증착한 후, 박막의 내산화성 및 내마모성을 좋게 하기 위하여 열처리를 도입하였다. 이 열처리 과정은 증착된 알루미늄 박막에서 부족하기 쉬운 산소를 첨가하여 화학양론적 조성을 맞추고, 비정질 상태의 알루미늄을 안정한 결정질의 α-알루미늄으로 바꾸어 내산화성을 향상시키기 위한 것이다.

3.4. 내마모 시험

내마모 시험 시편 제작시 백금의 증착 시간은 3시간으로 늘렸고, 알루미늄의 증착에서 아르곤과 산소의 비는

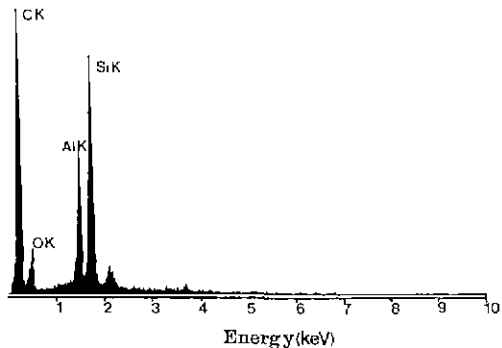


Fig. 5. Surface EDS of the multi-layer coated specimen after test.
FS: 1470 CPS: 370 Cnts: 22 KeV: 6.43

9 대 1로 선택했으며, 증착 파워는 120 W로 선택했다. 그외의 조건은 Table 1에 나타낸 조건과 같다. 이와 같은 조건으로 증착시켰을 때 백금층과 알루미늄층의 두께는 3 μm 정도가 되었다 이 두께는 3.2절와 3.3절으로부터 추정된 두께보다는 큰데, 이는 특별히 내마모 시험용 시편을 만들기 위해 실험장치를 조금 바꾸었기 때문이다. 크게 달라진 점은 타겟과 시편 사이의 거리가 짧아진 것이다.

Pack 코팅만을 입힌 시편은 흑연 위에 30 μm의 SiC 층이 코팅되어 있는 구조를 가지고 있다. 내마모 시험을 한 후, EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 사용하여 이 시편의 구조가 어떻게 바뀌었는지를 조사하였다. Fig. 4는 pack 코팅만을 입힌 시편의 EDS 분석 결과이다. 이를 보면 코팅층이 하나도 남아 있지 않음을 알 수 있다. Fig. 5는 다층 코팅을 입힌 시편을 내마모 시험한 후의 EDS 분석 결과이다. 이 경우에도 탄소 원소가 많이 나오는데 코팅이 떨어져 나가거나 코팅의 두께가 얇아져 모재의 성분이 나타난 것으로 보인다.

내마모 시험 전, 후에 측정된 시편의 두께를 비교하여 마모량을 구했다. Table 2에 각 시편의 마모량과 마모율을 나타내었다. Table 2를 바탕으로 SiC층의 마모율을 계산해 보면, pack 코팅만을 입힌 시편의 총 마모량은 155 μm이므로 흑연의 마모량은 155 μm - 30 μm = 125 μm로 계산된다. 표준 시편의 마모율(Table 2)로부터 흑연의 마모율은 216.4 μm/sec임을 알았다. 따라서 흑연이 마모되는데 소요된 시간은 125 μm / 216.4 (μm/sec) = 0.578 sec이고, SiC층이 마모되는데 소요된 시간은 1.90 sec (총 마모소요시간) - 0.578 sec = 1.322 sec이다. 결론적으로 SiC의 마모율은 30 μm / 1.322 sec = 22.7 μm/sec로 계산된다. 따라서 SiC는 흑연보다 약 10배의 내마모 특성을 보여주었다.

Table 2. The Result of the Erosion Test

	Wear Amount (μm)	Wear Rate ($\mu\text{m}/\text{sec}$)
Standard specimen	439.2	216.4
Pack coated specimen	155	80.7
Multi layer coated specimen	156	81.8
Multi layer coated specimen	149	78.4

그러나, 다층 코팅된 시편은 예상과는 달리 pack 코팅된 시편보다 우수한 내마모특성을 보이지 못하고 거의 같은 결과를 보였는데, 이는 다음의 세가지 원인이 복합되어 나타난 것으로 보인다. 첫번째는 코팅층의 두께가 너무 얇았기 때문으로 보인다. 백금층과 알루미늄층은 수 μm 내외의 두께로 임혀졌기 때문에 아주 짧은 시간 내에 마모되어 떨어졌을 것으로 추측된다. 반면에 SiC 층은 수십 μm 이상의 두께를 가졌으며 일부분에서는 수백 μm 까지 침투했기 때문에 지속적인 내마모 특성을 보일 수 있었을 것이다. 두번째는 다층 코팅 내의 층간 접착력에 문제가 있는 것으로 보인다. SiC층은 conversion 코팅이기 때문에 흑연과 아주 우수한 접착력을 가진데 비해, 다층 코팅은 백금층과 SiC층과의 접착력에만 의존하는데 백금층이 SiC층과 충분히 강한 접착을 하지 못하여 알루미늄/백금층이 함께 떨어져 나간 것으로 보인다. 그리고, 세번째는 백금의 강도가 알루미늄의 강도에 비해서 낮아서, 백금이 알루미늄을 잘 지탱해 주지 못한 것으로 생각된다.

4. 결 론

SiC의 마모율은 22.7 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 로서 흑연의 216.4 μm 의 1/10 정도였다. 따라서 SiC는 고온 고압의 산화성 분위기 하에서 우수한 내마모 특성을 보여주었다. 그러나 다층 코팅된 시편의 마모량은 SiC 코팅된 시편의 마모량과 거의 동일하게 나왔다. 이는 알루미늄층의 두께가 SiC 층의 두께의 1/10 정도로 작고, 중간층인 백금의 강도가 낮아 알루미늄의 강도를 활용하지 못했기 때문으로 생각된다.

REFERENCES

1. G.V. Samsonov and A.P. Epik, "Coatings of High-Temperature Materials," pp. 87 in Coatings of High-Temperature Materials, Ed. by H. Hausner, Plenum, NY, 1966.
2. K.J. Zeitsch, "Oxidation-resistant Graphite-base Com-

- posites," pp. 314-325 in Modern Ceramics, Ed. by J.E. Hove and W.C. Riley, John Wiley and Sons, 1967.
3. A.L. Burykina, A.N. Krasnov and T.N. Evtushok, "Application on graphite of Cu, Al, Nichrom, Mo, and W coatings by plasma spraying; Ti, Zr, Nb and SiC coatings by application of a metal layer on Graphite with subsequent diffusion treatment," *Poroshkovaya Metallurgia*, **12**(36), 39 (1986)
4. D.J. Allardice and P.L. Walker, Jr., "The effect of substitutional Boron on the Kinetics of the Carbon-Oxygen Reaction," *Carbon*, **8**, 375 (1970).
5. R.E. Woodley, "The reaction of boronated Graphite with water vapor," *Carbon*, **7**, 609 (1969).
6. P. Ehrburger, P. Baranne. and J. Lahaye, "Inhibition of the Oxidation of Carbon/Carbon Composite by Boron Oxide," *Carbon*, **24**(4), 495-499 (1986).
7. D.W. McKee, "Borate Treatment of Carbon Fibers and Carbon/Carbon Composites for Improved Oxidation Resistance," *Carbon*, **24**(6), 737-741 (1986).
8. D.W. McKee. "Oxidation Behavior of Matrix-Inhibited Carbon/Carbon Composites," *Carbon*, **26**(5), 659-664 (1988).
9. D.W. McKee, "Effect of Adsorbed Phosphorous Oxychloride on the Oxidation Behavior of Graphite," *Carbon*, **10**, 491 (1972).
10. D.W. McKee, "The Catalyzed Gasfication Reactions of Carbon," pp. 7-54, Vol. 16, Chemistry and Physics of Carbon, Ed by Philip L. Walker, Jr. and Peter A. Thrower, Marcel Dekker, New York, 1973.
11. E.J. Hippo, N. Murdie, and W. Kowbel, "The Effect of Acid Treatments on Subsequent Reactivity of Carbon-Carbon Composites," *Carbon*, **27**(3), 331-336 (1989).
12. E.J. Hippo, "The Role of Active Sites in the Inhibition of Gas-Carbon Reactions," *Carbon*, **27**(5), 689-695 (1989).
13. R.C. Asher and T.B.A. Kirstein, "Inhibiting Effect of Chlorine or Carbon Tetrachloride on Graphite Oxidation," *J. Nucl. Mater.*, **25**, 344 (1968).
14. D.W. Mieskowski, T.E. Mitchell, and A.H. Heuer, "Bubble Formation in Oxide Scales on SiC," *J Am Ceram. Soc.*, **67**(1), C-17 (1984).