

다층코팅을 이용한 C/C 복합재료의 내산화성 및 내마모성 증진

김옥희 · 이승윤 · 윤병일* · 박종욱

한국과학기술원 재료공학과

*국방과학연구소

(1995년 6월 17일 접수)

Improvement of Oxidation Resistance and Erosion Resistance Properties of the C/C Composite with the Multilayer Coating

Ok-Hee Kim, Seung-Yun Lee, Byung-Il Yun and Jong-Ook Park

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Korea Advanced Institute of Sci. and Tech.

*Agency of Defence Development

(Received June 17, 1995)

요 약

3-D 탄소/탄소 복합재료의 내산화성 및 내마모성을 증진시키기 위한 방안으로 CVD-Si₃N₄/CVD-SiC/pack-SiC/pyro-carbon/(3-D C/C composite)의 다층코팅 구조를 제작하여 plasma test를 수행하였다. 각 층의 두께는 pack-SiC가 10 μm, CVD-SiC가 5 μm, CVD-Si₃N₄가 40 μm이며 5000°C 이상의 플라즈마 화염에 20초 노출시켰을 때 화학기상침투에 의한 열분해 탄소층만 입혀진 시편에 비해 약 5배 정도 적은 무게손실을 보였다.

ABSTRACT

CVD-Si₃N₄/CVD-SiC/pack-SiC/pyro-carbon/(3-D C/C composite) multilayer coating was performed to improve the oxidation resistance and erosion resistance properties of the 3-D carbon/carbon composite, and the plasma test was performed to measure the oxidation resistance and erosion resistance properties. The thicknesses of each film layer were about 10 μm for pack-SiC, 5 μm for CVD-SiC and 40 μm for CVD-Si₃N₄. When the multilayer coated specimen was exposed to the plasma flame with temperature of 5000°C for 20 seconds, it showed the weight loss five times less than that of the only pyro-carbon coated specimen.

Key words: 3-D C/C composite, Pack-cementation, Thermal CVD, Plasma test

1. 서 론

탄소/탄소 복합재료는 비강도, 비탄성이 높고 승화온도가 높아 우수한 고온강도와 열충격에 강한 성질을 나타낸다. 그러나 이와 같은 우수한 특성에도 불구하고 탄소/탄소 복합재료는 고온 산화성 분위기에서의 산화문제로 인해 사용상에 제약을 받는다. 따라서 탄소재를 고온에서 사용하기 위해서는 산소 분위기로부터 격리시켜 산화가 발생하는 것을 막아야 한다^{1,2}.

산화를 억제하는 방법으로는 사용온도에 따라 다른 방법을 사용하고 있다. 첫째, 1000°C까지는 탄소/탄소 복합재료에 산화억제제(inhibitor)를 첨가하는 방식으로 산화를 억제할 수 있으나 그 이상의 온도에서는 효과

적이지 못하다^{3,4}. 1000°C 이상의 고온에서 산화를 방지하기 위해서는 탄소/탄소 표면에 산소가 통과하기 어려운 코팅층을 입히는 방식이 필수적이다.

코팅 재료로서 가장 유망한 재료는 SiC로, 이는 SiC가 용점이 높고 인성이 좋으며 내산화성과 내마모성이 우수하기 때문이기도 하지만 열팽창 계수가 $5.94 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (25~2000°C)로 다른 코팅 재료에 비해 탄소재의 열팽창 계수(graphite의 경우 $\sim 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)에 가깝기 때문이다⁵. 탄소재와 코팅 재료의 열팽창 계수 차이로 인한 열응력에 의해 코팅이 파괴될 수 있으므로 이 조건은 매우 중요하다.

SiC를 coating 하는 방법에는 pack cementation과 화학 기상 증착법(CVD: Chemical Vapor Deposition) 등이

있다. 이 두 방법은 각각 장단점이 있는데 pack cementation은 모재와의 접착성이 매우 좋고, 복잡한 장치가 필요 없으므로 값이 싸고, 모재의 형상에 크게 영향을 받지 않는다는 장점이 있다. 그러나 SiC를 통해 Si나 C가 확산해서 일어나는 확산 공정이기 때문에 코팅을 어느 두께 이상으로 입히는 것이 어려우므로, 두 방법을 조합하여 먼저 pack cementation으로 접착성이 좋은 SiC를 얇게 입히고 그 위에 CVD로 두껍게 SiC를 입히는 코팅 방법이 효과적이다^{8,10)}.

이와 같이 Si-base의 coating은 1700°C 이하의 온도에서는 효과적으로 탄소/탄소 복합재료를 보호할 수 있으나 그 이상의 온도에서는 충분한 보호 효과를 내지 못하므로 다른 재료를 선택하여야 한다. 또한 로켓트용 노즐 등의 내열재료로 사용하기 위해서는 우수한 내산화성을 지닌 코팅층이 요구된다. 이러한 목적으로 사용되는 것이 다층 코팅으로 SiC 층 위에 산소 확산 방지와 내마모성이 우수한 재료를 코팅하여 내산화성 및 내마모성을 증진시킨다.

SiC 층 위에 코팅하는 재료로는 Si₃N₄가 적당하리라 예상된다. Si₃N₄는 내부에 산소가 존재하지 않으며 산소 확산계수가 매우 낮은 재료이기 때문에 산소에 대한 barrier 역할을 하며, 고온에서의 파괴강도, 파괴인성, 내열 충격 특성 등이 뛰어나 내마모성 측면에서 SiC보다 우수한 재료이다¹¹⁾. 따라서 Si₃N₄를 SiC 위에 코팅할 경우 내산화성과 내마모성의 향상을 기대할 수 있다.

본 연구에서는 3-D 탄소/탄소 복합재료의 모재 위에 Pack-SiC, CVD-SiC 그리고 CVD-Si₃N₄를 차례로 증착시켜 고온에서의 내산화성 및 내마모성의 향상을 plasma test를 통해 알아 보았다. Pack-SiC 증착은 기존의 pack cementation 방식을 사용하였다. LPCVD-SiC의 증착은 CH₃SiCl₃-H₂계를, 그리고 LPCVD-Si₃N₄의 증착은 SiH₄-NH₃-H₂계를 사용하여 열역학적 계산을 거쳐 증착조건의 범위를 결정된 후, 예비 증착실험을 수행하고 XRD와 SEM 관찰을 통해 최적 증착조건을 결정하였다. 결정된 최적조건으로부터 각 단계의 코팅층을 제작한 후 plasma test를 실시하여 무게손실을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 준비

실험에 사용된 3-D 탄소/탄소 복합재료 시편은 diamond cutter를 사용하여 넓이 약 70×70 mm, 두께 7 mm 정도의 크기로 절단하여 polishing한 후 탈이온수에 넣어 초음파 세척기로 세척한 후 dry oven에서 24시간

건조하여 완전히 수분을 제거하였다. 시편의 치밀화를 위해 함침-탄화 과정을 7차례 거쳐 겉보기 밀도 약 1.78 g/cm³로 만들었다. 함침은 pitch로 100 atm, 600°C 정도에서 약 20시간 동안 하였으며 탄화는 1000°C까지 30 시간에 걸쳐 천천히 온도를 올리는 과정을 통해 실시하였다. 이 시편을 세척 건조한 후 화학기상침투(CVI, Chemical Vapor Infiltration) 실험을 하여 함침탄화 시편 표면의 기공을 줄이고 균일한 열분해 탄소층을 형성하였다. 화학기상침투 실험은 열분해 탄소의 source로 100% 프로판 가스를 MFC(Mass Flow Controller)를 통해 300 sccm 흘리면서 반응온도 1160°C, 반응압력 300 torr에서 24시간 실행하였다¹²⁾.

2.2. Pack-cementation에 의한 SiC 층

Pack 분말은 20% Si, 3% B, 77% SiC의 혼합분말을 습식혼합하여 건조시켜 균질화시켰다. 이 혼합분말을 화학기상침투까지 실행한 시편과 함께 Pack retort에 넣어 furnace에 장입하고 시편의 산화를 막기 위해 잔류 산소를 제거한 후, 150 sccm의 Ar을 계속 흘리면서 온도를 올려 반응 온도인 1650°C에서 6시간 유지시키고 냉각은 4°C/min으로 서서히 냉각하였다¹³⁾.

2.3. LPCVD에 의한 SiC와 Si₃N₄ 층

증착에 앞서 "SOLGASMIX-PV FOR THE PC"를 사용하여 SiC의 경우 CH₃SiCl₃/H₂ 계에 대해, Si₃N₄ 증착의 경우 SiH₄/NH₃/H₂ 계에 대해서 생성 가능한 모든 화학 종들을 고려하여 각각 SiC와 Si₃N₄를 각각 얻을 수 있는 증착조건의 범위와 열역학적인 수율, 그리고 이론적 증착속도의 변화를 계산하여 증착변수의 폭을 축소시켰다. 이렇게 해서 결정된 온도, 압력, 기체 입력비 등의 증착변수들에 대해 SiC의 경우 graphite를 모재로, Si₃N₄의 경우 graphite 위에 SiC를 pack cementation한 시편을 모재로 하여 예비실험을 수행한 후 XRD를 통한 성분 분석과 SEM을 통한 미세구조를 관찰하여 가능한 한 높은 증착속도와 치밀한 미세구조를 갖는 조건으로 최적 증착조건을 결정하였다.

SiC 증착 반응에 필요한 반응물로는 methyltrichlorosilane(CH₃SiCl₃ : MTS, 순도 : 98%)을 사용하였다. MTS를 넣은 bubbler를 0°C로 유지하고, H₂를 carrier로 사용하여 bubbling된 기체를 반응기체로 사용하였다¹⁴⁾.

Si₃N₄ 증착 반응에 필요한 반응물로는 silane(SiH₄)과 ammonia(NH₃, 순도 : 99.9995%)를 사용하였다. Silane source로는 H₂와 silane이 96.95 : 3.05의 비율로 혼합된 기체를 사용하였다. Silane은 500°C 부근에서 Si와 H₂로

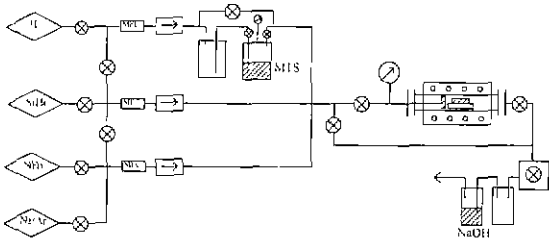


Fig. 1. Schematic diagram of pack-cementation and LP-CVD system.

분해되기 때문에 SiH₄/H₂ 혼합 기체 이외에 여분의 H₂를 흘려주어 silane의 분해를 막았다¹⁵⁾¹⁶⁾

실험에서 사용한 장치의 개략적인 그림을 Fig. 1에 나타내었다. Pack-cementation과 CVD 모두 이 장치를 사용하여 수행하였다.

2.4. Plasma test

시험에 사용된 시편은 모두 네개(S₀, S₁, S₂, S₃)로 다음과 같은 조건으로 제작하였다. 일분해 탄소를 화학기상침투시킨 네개의 시편 중 세개의 시편에 pack cementation으로 SiC를 10 μm 입힌 후, 그 중 두개의 시편에 SiC를 CVD로 2시간 증착(~5 μm)하여, SiC가 증착된 것 중 하나에 Si₃N₄를 4시간 증착(~40 μm)하였다. 따라서 S₀는 화학기상침투에 의한 열분해 탄소층만 입혀진 상태이며, S₁은 S₀ 위에 Pack-SiC 층이, S₂는 S₁ 위에 CVD SiC 층이, 그리고 S₃는 S₂ 위에 CVD Si₃N₄ 층이 첨가된 형태이다. 각 단계의 실험조건을 Table 1에 나타내었다. LPCVD의 경우, 사용된 실험조건은 예비실험을 통해 결정할 가능한 빠른 증착속도와 우수한 미세구조를 나타내는 최적 증착조건이다. 플라즈마 테스트용 시편은 시편마다의 편차를 고려하여 각 단계에서 가장 좋은 표면을 나타내는 것들로 선택하였다.

네개의 시편에 각각 아르곤과 수소로 이루어진 플라즈마를 방사하여 시간에 따른 무게손실 정도를 측정함으로써 다층코팅층의 내열효과를 알아보았다. 플라즈마의 이론적인 온도는 16500°C 정도이며 실제 실험온도는 5000°C 이상으로 추정된다. 플라즈마가 방사되는 nozzle과 시편의 간격은 3cm로 유지하였다.

3. 실험결과 및 고찰

화학기상침투 전후의 3-D 시편의 표면을 광학 현미경으로 관찰한 결과와 화학기상침투 후의 시편 표면의 광학사진을 Fig. 2에 나타내었다. 표면의 기공의 수와

Table 1. The Conditions of Pack-cementation and LP-CVD for Plasma Test

	Pack-SiC	CVD-SiC	CVD-Si ₃ N ₄
Temperature	1650°C	1300°C	1000°C
Pressure	1 atm	10 torr	4 torr
Gas flow ratio	Ar 200 sccm	MTS/H ₂ = 1/50	NH ₃ /SiH ₄ = 20 H ₂ /(SiH ₄ + NH ₃) = 2
Reaction time	6 hr	2 hr	4 hr

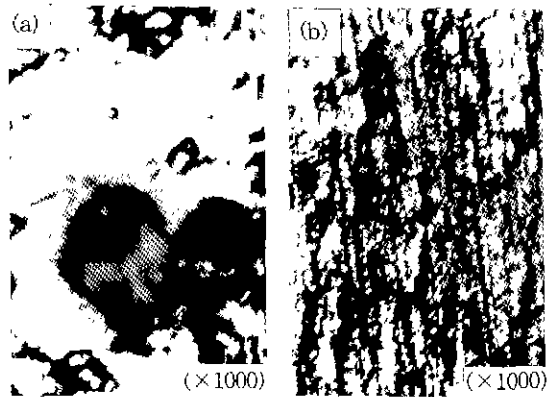


Fig. 2. Surface of the specimen before SiC and Si₃N₄ coating (×1000)
(a) Before CVI, (b) After CVI

크기가 현저히 줄어들었고 표면에 은색의 열분해 탄소층이 형성되었음을 육안으로 관찰할 수 있었다. 많은 기공을 포함하고 있는 탄소/탄소 복합재료의 경우 pack-cementation을 하면 Si vapour가 기공을 따라 내부까지 침투하여 SiC 층을 형성하여 복합재료의 기계적 성질을 열화시킨다. 또한 CVD에 의한 박막의 특성은 표면 형상에 의해 크게 영향을 받으므로, pack-cementation과 CVD 이전에 가능한한 두꺼운 열분해 탄소층을 입혀 표면을 치밀화하고 평탄화하는 것이 필요하며 이 초기 표면 상태는 이후 코팅층의 내산화성 및 내마모성에 큰 영향을 미치리라 예상된다.

각 코팅층의 단면을 SEM으로 관찰하여 CVD의 경우 증착시간과 함께 Fig. 3에 나타내었다. Pack-cementation에 의한 SiC 층의 두께는 약 10 μm 정도이며, CVD에

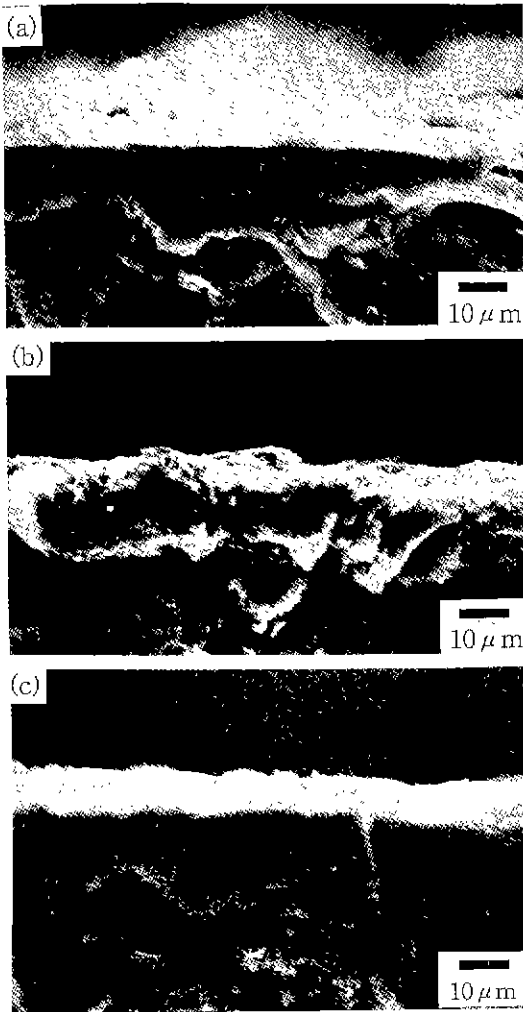


Fig. 3. Fractured cross-sections of each coating layer
 (a) Pack-SiC on graphite
 (b) CVD SiC ($t_{Dep} = 2$ hr) on pack-SiC/graphite
 (c) CVD Si_3N_4 ($t_{Dep} = 1$ hr) on pack-SiC/graphite

의한 SiC와 Si_3N_4 층은 pack-cementation SiC 층 위에 증착을 한 것이므로 pack 층의 두께 10 μm 를 감안하면 각각 5 μm 와 10 μm 이다.

각 코팅층의 성분 분석은 X-선 회절 분석(CuK α 선, 4°/min, 20°~80°)을 사용하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Pack-cementation과 CVD에 의해 형성된 SiC 층의 회절패턴은 각각 Fig. 4(a), (b)와 같다. 모재인 graphite에 기인한 C peak과 β -SiC peak만이 관찰되며 코팅층이 (111) 배향성을 갖는 β -SiC 성분으로 이루어져

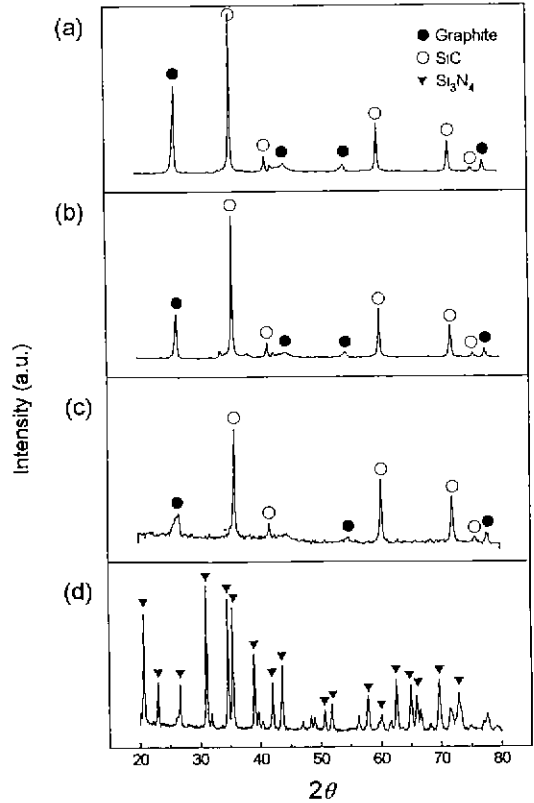


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) Pack-SiC on graphite, (b) CVD SiC on graphite, (c) CVD Si_3N_4 on pack-SiC/graphite before annealing, (d) CVD Si_3N_4 on pack-SiC/graphite after annealing at 1300°C

있음을 확인할 수 있다. CVD에 의한 Si_3N_4 의 회절패턴은 Fig. 4(c)와 같다. 모재인 graphite와 pack 층의 β -SiC peak만이 나타나고 Si_3N_4 peak는 관측되지 않는다. 이는 Si_3N_4 가 비정질상으로 증착되었기 때문이며 이와 같은 결과는 유사한 실험조건에서 실험한 Doo¹⁵⁾나 Bear¹⁶⁾ 등의 결과와 일치한다. 증착층이 Si_3N_4 인지 확인하기 위하여 동일한 시편을 annealing 하였다. Fig. 4(d)는 annealing한 시편의 XRD 분석 결과로 결정화로 인한 Si_3N_4 peak의 출현을 관찰할 수 있다.

확학기상침투까지 마친 시편에 Pack-SiC, CVD-SiC, CVD- Si_3N_4 를 차례로 입혀 각 단계 코팅층의 내열 능력을 시험하기 위해 실험 방법 2.3.과 같이 네개의 시편을 제작하여 plasma test를 20초간 실시하였다. Fig. 5는 테스트 후의 시편 표면이다. 열분해 탄소층만이 있는 S_0 시편에서의 무계손실은 거의 시편 전체에 걸쳐 일어난

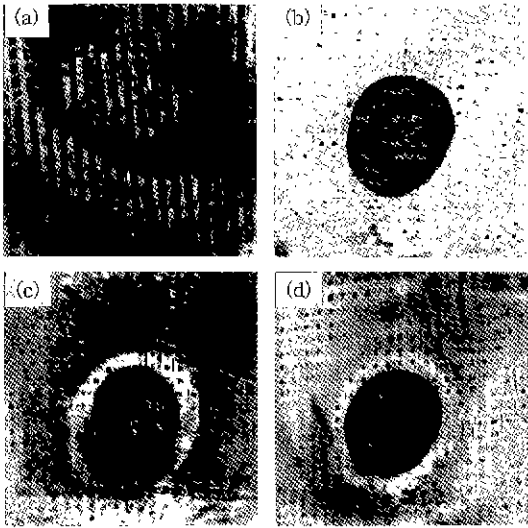


Fig. 5. Optical photographs of specimens after plasma test
(a) S_0 , (b) S_1 , (c) S_2 , (d) S_3

반면, SiC, Si_3N_4 코팅층을 입힌 S_1 , S_2 , S_3 시편들에서의 무게손실은 평균 약 2 cm 직경 내에서만 국부적으로 발생하였다. 각 시편에서의 시간에 따른 무게손실량을 Fig. 6에 나타내었다. 화학기상침투까지만 마친 시편에 비해 SiC와 Si_3N_4 가 코팅된 시편들이 약 5배 정도의 적은 무게손실을 나타내었다. 그러나 pack-SiC, CVD-SiC, CVD- Si_3N_4 간에는 무게손실이 발생한 직경이나 양에 있어 큰 차이를 보이지 않는데 이는 다음과 같은 사실들에 기인한 것으로 생각된다.

화학기상침투까지 마친 시편의 표면은 초기 3-D C/C 복합재의 표면에 비해 현저히 적은 수의 기공을 가지고 있으나 여전히 어느 정도의 기공이 존재하며 이들의 깊이는 약 0.5~1 mm 이상으로 수십 μm 의 코팅층으로는 완전히 메꾸어지지 않아 Si_3N_4 CVD 후에도 기공이 존재하게 된다. 표면의 기공은 고속으로 시편에 충돌하는 플라즈마 입자들에 의한 삭마율을 증가시킬 뿐만 아니라 열전도 경로로 작용할 것이다. 따라서 pack과 CVD 이전의 시편의 표면 상태는 plasma test 결과에 상당한 영향을 미칠 것이다. 7차례의 함침-탄화와 화학기상침투를 마친 시편들의 표면 상태에는 기공의 수나 깊이에 있어 어느 정도 시편간의 편차가 존재한다. Fig. 5(d)에서 보듯이 Si_3N_4 CVD 용 시편은 이전 단계의 시편들보다 많은 기공을 초기에 가지고 있어 Si_3N_4 CVD 후에도 다른 시편들에 비해 더 많은 수의 기공을 표면에 포함하고 있다. 이로 인해 다른 코팅층들에 대한 Si_3N_4 층의 내

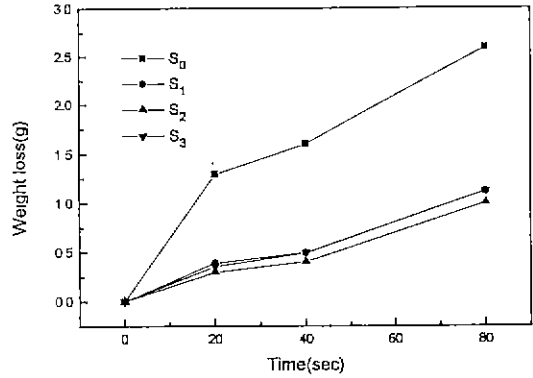


Fig. 6. Weight loss according to the burning time

열효과를 충분히 나타내지 못한 것으로 생각된다.

그리고 보다 중요한 이유로는 상온의 공기 중으로 방사되는 플라즈마 화염의 그 중심부(직경 약 1~2 cm) 온도가 약 5000°C 이상으로 SiC와 Si_3N_4 의 승화온도보다 훨씬 높다는 것이다. 따라서 SiC와 Si_3N_4 층 모두 화염의 중심부에서는 충분한 내열, 내마모 효과를 나타내지 않을 것이다. 그러나 중심부에서 벗어날수록 온도가 급격히 감소하여 주변부에서의 온도는 약 1000~2000°C 정도로 낮아 코팅층에 의한 내열 효과가 나타난 것으로 생각된다. 화학기상침투까지만 마친 시편과 다층 코팅을 한 시편 사이의 무게손실 차이는 Fig. 5에서 보듯이 주로 화염 주변부에서의 무게손실에 기인한 것이다. 그러나 중심부에서의 무게손실이 전체 무게손실에서 지배적으로 작용하므로 위 실험결과로부터는 CVD-SiC나 CVD- Si_3N_4 층에 의한 내열 능력의 빈화를 측정하기 힘든 것으로 판단된다. 이를 측정하기 위해서는 균일한 시편 크기와 코팅 전 표면 처리, 그리고 플라즈마의 정확한 실제 온도 및 온도 분포를 아는 것이 필요하리라 생각한다.

4. 결 론

CVD- Si_3N_4 /CVD-SiC/pack-SiC/pyro-carbon/(3-D C-C composite)의 다층코팅 구조의 3-D 탄소/탄소 복합재료에 대한 plasma test 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Pack-cementation과 CVD 층의 이전 단계로 시편의 표면을 치밀화하고 평탄화하는 것이 필수적이며 표면의 상태는 코팅층의 특성에 상당한 영향을 미친다. 함침탄화와 화학기상침투에 의한 열분해 탄소층의 형성으로 표면의 기공을 상당히 줄일 수 있었다.
2. 열분해 탄소층만이 있는 시편의 경우 무게손실이

거의 시편 전체에 걸쳐 일어나는 반면 SiC, Si₃N₄ 코팅층을 입힌 경우 무게손실은 화염 중심부에서만 국부적으로 발생하였다.

3. 5000°C 이상의 플라즈마에 20초 노출시켰을 때 화학기상침투까지만 마친 시편에 비해 SiC와 Si₃N₄가 코팅된 시편들은 약 5배 정도의 적은 무게손실을 나타내었다. 그러나 pack-SiC, CVD-SiC, CVD-Si₃N₄ 간에는 큰 차이를 보이지 않았는데 플라즈마의 시험온도가 SiC와 Si₃N₄가 견디어 내기에 너무 높았던 것에 그 주요 원인이 있는 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. K.J. Zeitsch, "Oxidation-resistant Graphite-base Composites," p. 314-325 in *Modern Ceramic*, Ed. by J.E. Hove and W.C. Riley, John Wiley and Sons, 1967.
2. A.L. Burykina, A.N. Krasnov and T.N. Evtushok, "Application on graphite of Cu, Al, Ni, Mo and W coatings by plasma spraying; Ti, Zr, and SiC coatings by application of 10. Francis S. Galasso and Richard D. Veltri, U.S. Patent 4,425,407 (1984).
3. D.J. Allardice and P.L. Walker, Jr., "The effect of substitutional boron on the kinetics of the carbon-oxidation reaction," *Carbon*, **8**, 375 (1970).
4. D.W. McKee, "Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance," *Carbon*, **24**(6), 741, (1986).
5. D.W. McKee, "Effect of adsorbed phosphorus oxych-

- loride on the oxidation," *Carbon*, **10**, 491 (1972).
6. D.W. McKee, "Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites," *Carbon*, **25**(4), 551. (1987).
7. "CRC Materials Science and Engineering Handbook," p. 304, by Ed. Jamess Shackelford, William Alexander and Jun S. Park, CRC Press, 1994.
8. Francis S. Galasso and Richard D. Veltri, U.S. Patent 4,425,407 (1984)
9. Richard D. Veltri, and Francis S. Galasso, U.S. Patent 4,472,476 (1984).
10. Richard D. Veltri, and Francis S. Galasso, U.S. Patent 4,476,178 (1984).
11. 日本化学工學會, CVD 핸드ブック, p. 539-571, 朝倉書店, 東京, 1991.
12. J.K. Mun, C.O. Park, B.I. Yoon, K.S. Kim and H.J. Joo, "A study on the effects of various inhibitors in C/C composites," *J Mater. Sci.*, **30**, 1529 (1995).
13. 서임춘, 김동일, 예병환, 정발, 박종욱, "흑연의 내마모성 증진을 위한 다층 코팅," *J. Kor. Ceram Soc.*, **31**(8), 874 (1994).
14. J. Chin, P.K. Gantzel, and R.G. Hudson, "The structure of chemical vapor deposited silicon carbide," *Thin Solid Films*, **40**, 57 (1977).
15. V.Y. Doo, D.R. Nichols, and G.A. Silvey, "Preparation and properties of pyrolytic silicon nitride," *J. Electrochem Soc.*, **113**, 1279 (1966).
16. K.E. Bean, P.S. Gleim, R.L. Yeakley and W.R. Runyan, "Some properties of vapor deposited silicon nitride films using the SiH₄-NH₃-H₂," *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 733 (1967).