

<학술논문>

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-A.2015.39.11.1091>

ISSN 1226-4873(Print)
2288-5226(Online)

산화환경을 고려한 흑연 내열재의 고온파단특성

최훈석* · 김재훈** · 오광근*
*충남대학교 기계설계공학과

Fracture Behavior of Graphite Material at Elevated Temperatures Considering Oxidation Condition

Hoon Seok Choi*, Jae Hoon Kim** and Kawng Keun Oh*
* Dept. of Mechanical Design Engineering, ChungNam Nat'l Univ.

(Received January 7, 2015 ; Revised August 3, 2015 ; Accepted August 24, 2015)

Key Words: ATJ Graphite(ATJ 흑연), Oxidation(산화), Uniaxial Compression(일축 압축), Uniaxial Tension(일축 인장), Silicon Carbide(탄화규소), Oxidation Protection Coating(산화방지 코팅), SEM(주사전자현미경)

초록: 흑연은 우수한 열특성을 지니기 때문에 로켓 노즐목 재료로 많이 이용된다. 하지만 흑연은 소성영역을 동반하지 않으며 파괴되는 준취성 특성을 보이므로 일반구조재료와 비교해 보았을 때, 강도 관점에서 상대적으로 취약하며, 450°C 이상에서 산화가 발생한다. 따라서 흑연 재료의 실구조체 적용을 위하여 이 재료에 대한 기계적·열적 특성 평가가 요구된다. 본 논문에서는 ATJ 계열 흑연의 고온파단특성에 대한 실험적인 연구를 수행하였다. 특히, 온도와 하중, 그리고 산화조건을 변수로 두어 강도 및 파단특성에 대한 상관관계를 연구하였다. 이를 위하여 ASTM 규정을 준수하여 상온, 500, 1,000°C에서 일축 압축 및 인장시험을 수행하였으며, 파단면은 SEM 촬영을 통하여 분석하였다.

Abstract: Graphite material has been widely used for making the rocket nozzle throat because of its excellent thermal properties. However, when compared with typical structural materials, graphite is relatively weak with respect to both strength and toughness, owing to its quasi-brittle behavior, and gets oxidized at 450 °C. Therefore, it is important to evaluate the thermal and mechanical properties of this material for using it in structural applications. This study presents an experimental method to investigate the fracture behavior of ATJ graphite at elevated temperatures. In particular, the effects of major parameters such as temperature, loading, and oxidation conditions on strength and fracture characteristics were investigated. Uniaxial compression and tension tests were conducted in accordance with the ASTM standard at room temperature, 500 °C, and 1,000 °C. Fractography analysis of the fractured specimens was carried out using an SEM.

1. 서론

흑연(graphite)는 열전도도가 높고 녹는점이 매우 높으며, 비산화 분위기의 고온환경에서 화학적으로 안정하기 때문에 기계적·열적 특성이 매우 우수하다. 따라서 흑연은 고온환경에서 운용되는

항공분야 및 원자로 구조물에 많이 이용된다. 특히, 항공분야에서는 열충격에 의한 파손 변형을 일으킬 수 있는 추진기관 부재중의 노즐목 재료로써 흑연이 많이 이용된다.⁽¹⁾ 한편, 흑연은 일반적으로 400°C 이상 온도에서 산소와 반응하여 산화되며, 이에 따라서 기계적 강도 저하가 발생된다. 이는 고온환경 및 열충격을 받는 구조의 운용에 있어서 매우 치명적일 수 있다. 흑연의 산화는 가스상 반응, 표면반응 및 기타반응 등으로

† Corresponding Author, kimjhoon@cnu.ac.kr
© 2015 The Korean Society of Mechanical Engineers

여러 가지 형태를 지니는데, 대부분의 산화는 흑연 표면에서 발생한다.⁽²⁾ Kawakami⁽³⁾에 보고에 따르면 흑연의 온도에 따른 산화기구는 600°C 이하의 chemical reaction-controlled, 700~900°C 영역의 in-pore diffusion-controlled 그리고 1,000°C 이상의 boundary layer-controlled regime으로 구분된다. 이와 같은 산화원리는 항공 및 추진기관 운용 시에 흑연으로 구성된 노즐과 같은 구조물이 열에 노출되는 온도영역에 해당되어 구조물의 건전성 및 안정성과 직접적으로 관련되어 있으므로, 고온에서 흑연의 기계적·열적 특성에 대한 물성평가가 요구된다.

일반적으로 흑연 산화에 대한 연구는 널리 수행되어있다. Wang 외⁽⁴⁾는 1,100°C에서 ZrB₂ - SiC-graphite-ceramics의 강도에 산화가 미치는 영향에 대하여 연구하였다. Choi 외⁽²⁾는 원자로급 흑연의 산화 거동에 대하여 보고하였으며, Choi 외⁽⁵⁾는 원자로급 흑연 시편의 형상이 산화에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 또한 UCAR⁽¹⁾ 등의 제조사에서는 흑연의 기본적인 고온특성에 대하여 제공하고 있다. 하지만 흑연으로 구성된 구조물의 실제 운용 시에 발생하는 열압축 및 충격에 의한 구조물의 파손, 시편 크기에 대한 강도변화 및 온도효과 등에 대한 열적·기계적 특성 연구가 부족한 실정이다. 또한 흑연의 경우 준-취성(quasi-brittle)재료로 전형적인 구조재료와는 달리 소성영역을 포함하지 않고 고속으로 파괴되므로 크기효과, 온도효과 및 경계조건 등의 여러 가지 변수에 따른 파단 거동 연구가 요구된다.⁽⁶⁾

본 연구에서는 흑연의 열적·기계적 특성 시험을 위하여 하중조건, 시험온도 및 시편의 산화유무를 변수를 두어 파괴특성 경향에 대하여 연구하였다. 이를 위하여 ASTM에서 제시하고 있는 표

준시험법^(7,8)을 준수하여 상온, 500 및 1,000°C 에서 일반시편 및 산화방지제 시편을 이용하여 일축 압축 및 인장시험을 수행하였으며, 각각의 경우에 대하여 비교·고찰 하였다. 또한, 파단된 시편의 단면을 SEM(주사전자현미경)촬영을 통해 미시적으로 파괴기구를 분석하였다.

2. 본 론

2.1 재료

본 연구에서 사용된 재료는 UCAR carbon사에서 등압적 몰딩 가공한 ATJ 흑연이다. 이 재료는 정밀한 공차 및 표면처리로 가공될 수 있는 미립자 흑연이다. ATJ 흑연은 일반적으로 400°C 이상의 온도에서 산화가 발생되어, 산화량에 따른 기계적 특성의 저하 현상이 나타나지만, 비산화환경에서는 2,700°C 이상의 온도에서 구조적 건전성을 유지한다. Table 1은 ATJ 흑연에 대한 기본 물성을 요약한 것이다.

2.2 시험시편

본 연구에서 사용한 흑연은 취성이 강한 재료로써 다른 연성재료보다 강도의 분산이 크게 나타난다. 따라서 보다 정량화된 실험값을 획득하기 위하여 ASTM에 부합하는 규정에 준수하여 정밀한 시편으로 가공해야 한다. 압축 및 인장 시편은 각각 ASTM C695⁽⁷⁾ 및 C749⁽⁸⁾ 규정에 따라 정교한 평면도와 평형도를 갖는 실린더 및 환봉 형태의 시편으로 가공하였다. Fig. 1은 본 연구에서 이용한 압축 및 인장시편의 형상 및 치수를 나타

Table 1 Mechanical properties of ATJ graphite

Properties	Unit	Value
Density	g/cm ³	1.78
Grain size	μm	26
Elastic modulus	GPa	9.6
Thermal conductivity	W/m°C	120
Coefficient of thermal expansion	W/mK	2.8

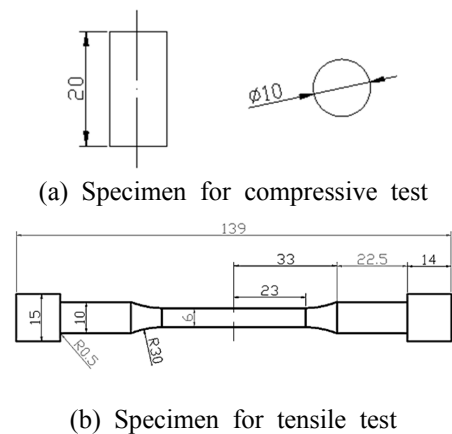


Fig. 1 Test specimen for uniaxial test

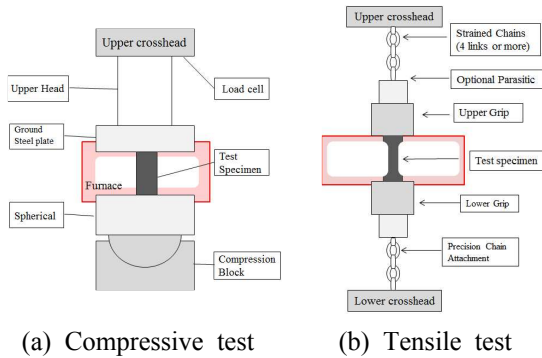


Fig. 2 Schematic of load train for uniaxial test

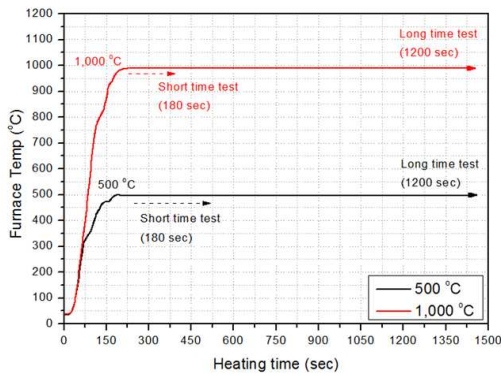


Fig. 3 Heating time before loading at 500°C and 1,000°C

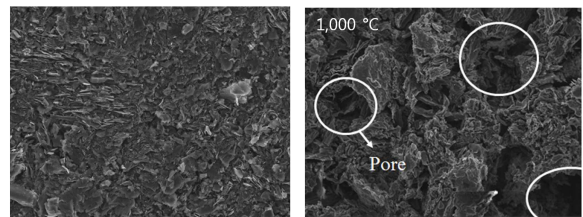
낸 것이다. 인장시편의 경우 고온시험을 위하여 고온치구에 맞게 ASTM C749의 시편형상에서 그림부를 수정하였다.

2.3 시험장비 및 방법

상온 및 고온에 대한 압축 및 인장시험은 ASTM 규정을 준수하여 수행하였다. 시험장치는 유압식으로 작동하는 MTS810 만능재료시험기로 변위 제어방식을 이용하였다. Fig. 2는 본 연구에서 이용된 치구 및 시험개략도이다. 압축 및 인장시험에 각각 구면베어링 및 체인을 이용하여 일축하중을 유지하였다. 시험속도는 동일하게 0.2 mm/min의 속도로 변위제어 방식을 이용하여 재료의 파괴까지 하중을 부가하였다. 고온시험의 경우 고온환경을 위해 고온로 및 고온 컨트롤러를 이용하였다. 흑연의 경우 산화량 및 압축강도는 시편이 고온에서 가열되는 시간에 연관되므로, 본 연구에서는 비교적 짧은 시간 가열(3분) 및 긴 시간 가열(20분)에 대한 시험을 수행하였다. 각 경우에 대하여 온도-가열시간에 대한 선도

Table 2 Compositions of antioxidant(wt.%)

Silicon carbide	Phosphorous oxide	Alumina
72	8	6
Silica	Boron oxide	Mullite
6	4	4



(a) 0% wt. loss (b) 5% wt. loss

Fig. 4 Surface images of ATJ graphite (dark area represents pore)

를 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 4는 흑연 시편이 1,000°C에 20분 동안 노출되었을 경우 산화반응으로 인하여 5% 질량이 감소된 시편단면을 SEM 촬영한 것이다. 그림에서 보이는 것과 같이 중량 감소율이 0%인 경우 대비 5% 중량 감소율의 경우, 시편단면에서 기공이 상대적으로 발달되어있고, 바인더가 뭉쳐있다. 따라서 흑연 소재가 고온에서도 강도를 유지하기 위하여 비산화 환경에서 시험을 수행하여야 하는데, 본 연구에서는 시편의 산화방지를 위해 기존에 이용되는 방법인 불활성 기체인 아르곤 등을 주입하는 대신 시험시편에 실리콘카바이드 기반인 산화방지제를 도포하였다. Table 2는 이용된 산화방지제의 소결된 성분을 나타낸 것이며, 이 산화방지제는 400°C에서 완전한 아웃가싱(out-gassing)이 발생되므로, 기체가 시험치구에 달라붙지 않게 고온로를 개방시킨 후 400°C 까지 온도를 증가시켰으며, 완전한 아웃가싱이 발생된 이후에는 고온로를 완전히 밀폐시킨 후 목적온도까지 온도를 증가시켰다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 하중조건(압축 및 인장), 온도(상온, 500, 1,000°C) 및 산화유무를 변수를 두어 흑연 파단 특성에 대해 분석하였다. 각 조건에서의 시험은 재현성을 위해 5~10개씩 수행하였다.

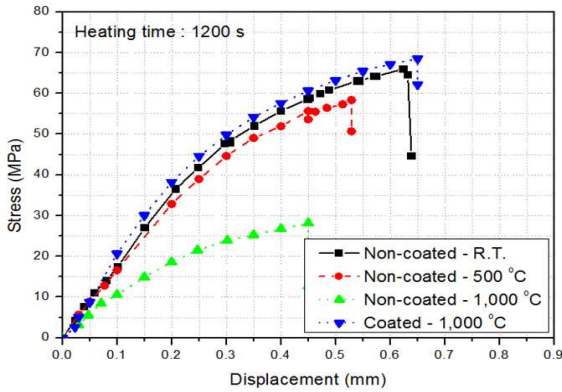


Fig. 5 Stress-displacement curves for graphite subjected to compressive load at various temperature

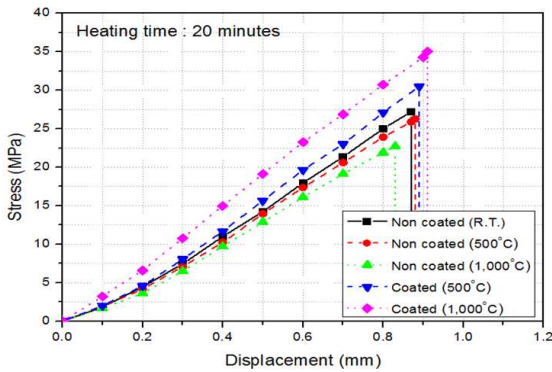


Fig. 6 Stress-displacement curves for graphite subjected to tensile load at various temperature

3.1 고온 압축시험

Fig. 5는 20분 동안 가열한 고온 압축시험에 대한 응력-변위 선도를 도시한 것이다. 선도에서 보이듯이 압축하중을 받았을 경우, 응력-변위 선도는 비선형 형태를 나타낸다. 이는 흑연 내에 존재하는 결함 및 기공이 압축하중에 의해 닫히기 때문이다. 일반적으로 취성재료는 하중을 받을 때 가장 취약부위에서 균열이 시작되어 파단 시까지 재료의 응력-변위 선도가 선형을 나타내는 취약링크(weakest link) 파단특성을 보이는데⁽⁶⁾ 본 압축시험결과는 일반적인 취성 파괴 양상을 보이지 않는다. 강도 관점에서는, 비코팅시편의 경우 온도가 증가할수록 압축강도가 현저히 감소한다. 상온에서 65.7 MPa의 강도를 보이는 반면, 1000°C에서 압축강도는 28.2 MPa로 상온 대비 57 % 강도 감소율을 보인다. 이는 시편이 고온 환경에 노출되었을 때 발생하는 산화 반응이 원인이다.⁽⁹⁾ 반면, 산화방지제 시편의 경우 1,000°C에서는 68.5 MPa의 강도를 나타내며 이는 상온 대

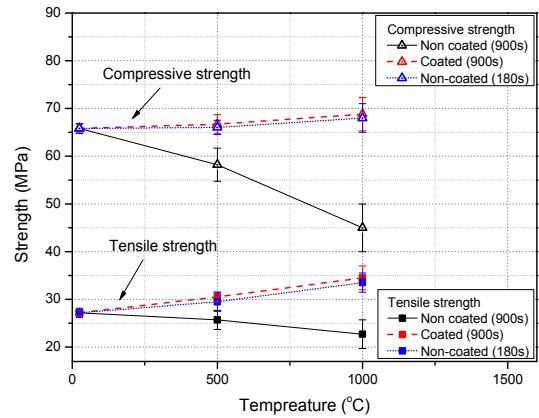


Fig. 7 Comparison of compressive and tensile strength for non-coated, and coated specimens at various temperature

비 4% 증가한 수치이다. 상대적으로 짧은 시간 가열(3분)의 경우 Fig. 5 그래프에 나타나지는 않지만, 고온에서 시편의 산화가 매우 미미하여 강도 저하 현상이 나타나지 않았으며, 코팅 및 비코팅시편 모두 고온에서 약간의 강도 증가를 나타내었다.

3.2 고온 인장시험

Fig. 6은 20분 동안 가열한 고온 인장시험에 대한 응력-변위 선도를 나타낸 것이다. 앞 절의 압축시험과는 다르게 응력-변위 선도가 선형 형태를 나타낸다. 이는 흑연 내에 존재하는 결함 및 기공 중 가장 취약부위에 의해 파단⁽⁶⁾되는 형태이다. 따라서 인장강도가 압축강도 대비 낮은 값을 보인다. Fig. 6에서 보이듯이 상온에서는 27.3 MPa의 인장강도 값을 나타내며, 비코팅 시편의 경우 1,000°C에서 20% 수준으로 약간의 강도저하를 나타낸다. 반면 코팅시편의 경우 500°C, 1,000°C에서 각각 9%, 23% 강도증가율을 보인다. 압축시험보다 인장시험에서 비코팅시편의 강도감소율이 적은 이유는 시편 형상에 의한 산화량에 의하며, 이는 ASTM에서 제시하고 있는 인장시편의 부피가 압축시편 보다 상대적으로 크기 때문이다.⁽⁵⁾

3.3 고온강도 경향 및 증가기구

Fig. 7은 흑연의 하중조건, 온도 및 산화유무에 대한 비교를 나타낸 선도이다. 산화환경에서 비교적 긴 시간(20분) 열에 노출되면 인장 및 압축 강도가 저하되지만, 비교적 짧은 시간(3분) 열에

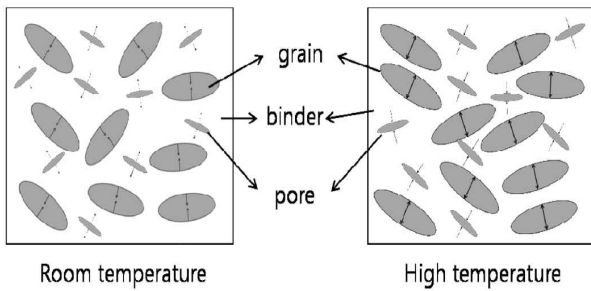


Fig. 8 Mechanism of strength development for graphite material at elevated temperature⁽¹⁰⁾

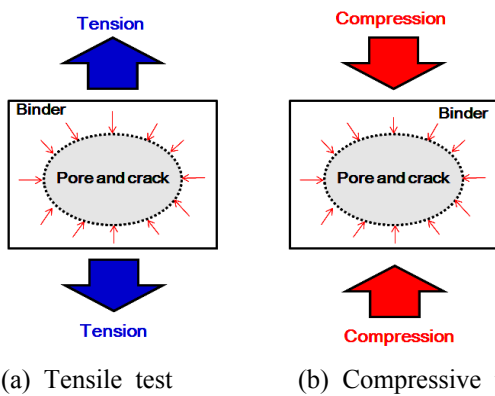


Fig. 9 Comparison for mechanism of strength development for graphite material under tension and compression at elevated temperature

노출될 경우 산화 영향이 미미하여 인장 및 압축 강도가 증가한다. 이는 재료의 산화에 의한 강도 경향을 나타낸다. 반면, 비산화 고온환경에서는 강도가 전체적으로 증가하며, 인장 강도 증가율(~23%)이 압축강도 증가율(~4%)보다 높다.

Fig. 8은 고온에서의 흑연 강도증가기구⁽¹⁰⁾를 나타낸 것이다. 그림에서 보이듯이, 상온에서 입자 (grain)가 수축되어 있는 상태이며, 바인더(binder) 상에 인장력이 작용하게 된다. 반면, 고온의 경우 입자가 열에 의해 팽창되며 바인더 상의 인장응력이 압축응력으로 변한다. 따라서 파손의 주원인이 되는 바인더 및 기공(pore)에서 압축응력은 균열진전을 방해하는 역할을 함으로써 고온강도가 증가한다. Fig. 9는 고온에서 압축 및 인장 하중이 가해졌을 경우 강도증가 기구를 나타낸 것이다. 그림에서 나타나듯이 고온 환경하에서 재료내의 기공에 압축응력이 작용하기 때문에, 압축하중 대비 인장하중이 가해졌을 경우 균열진전을 방해하는 효과가 크기 때문에 인장강도 증가율이 압축강도 증가율보다 상대적으로 더 크다

3.4 파단면 분석

압축시편의 경우 파단 후 시편수거 및 파단면

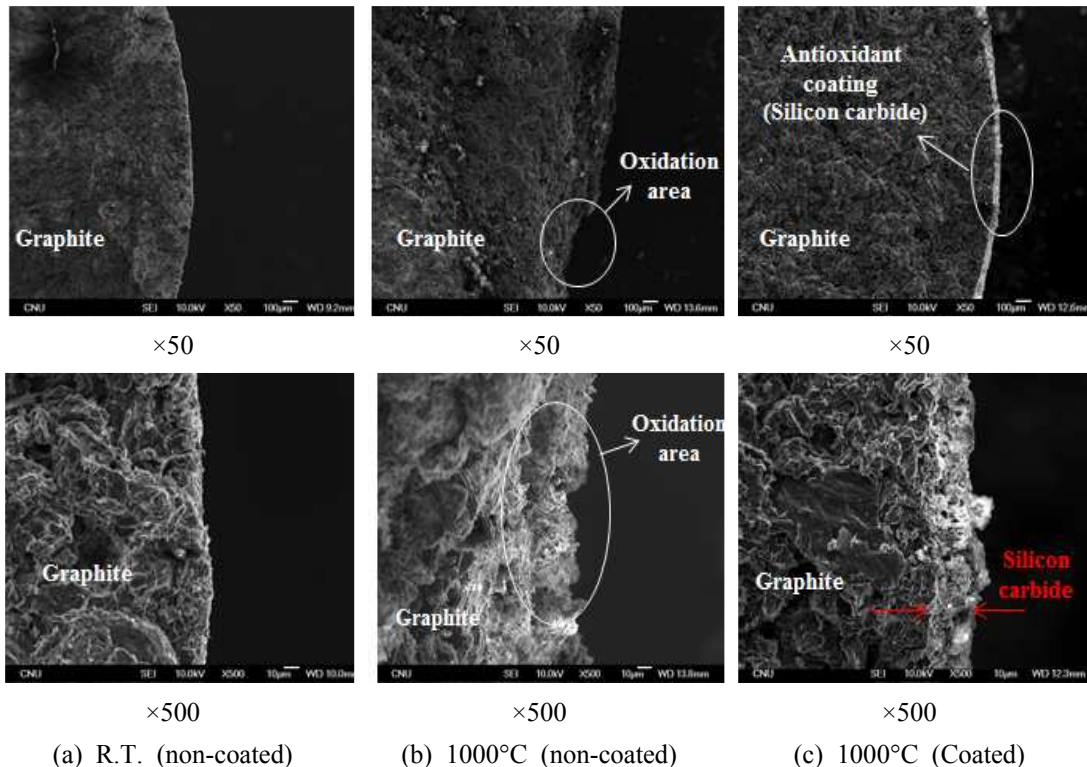


Fig.10 SEM images of fracture surface (a) non-coated specimen at room temperature (b) non coated specimen at 1,000°C, (c) coated specimen at 1,000°C

분석이 어렵기 때문에, 본 연구에서는 파단된 인장시편을 이용하여 파단면 분석을 수행하였다.

Fig. 10은 상온 및 1,000°C에서 인장시험 수행 후 파단된 단면을 SEM(주사전자현미경)을 이용하여 50배, 500배에서 촬영한 것이다. Fig. 10(a)는 상온에서 인장력에 의해 파단된 시편사진이며, 일반적으로 기공의 열림현상(opening)에 의해 파단되는 양상을 보인다. Fig. 10(b)는 1,000°C에서 비코팅시편의 파단면을 나타낸 것이며, 고온에서 산화로 인해 시편표면 및 내부에 큰 기공이 발생하였다. 이때, 흑연을 구성하는 입자 및 바인더가 산화되어 날카로운 형태를 지닌다. 또한 바인더 상의 기공이 증가함으로써 기공끼리 연결되어 큰 기공을 형성한다. 시편의 파단은 산화로 발생된 큰 기공인 취약부위로부터 시작되었으며, 이로부터 상온보다 고온에서 기계적 특성이 감소하였다. 반면, Fig. 10(c)의 산화방지제를 도포한 코팅시편 단면의 경우, 고온에서 경화된 산화방지제의 탄화규소(silicon carbide)층을 확인 할 수 있다. 이 층으로부터 흑연 입자 및 바인더와 산소간의 접촉을 막아 산화를 방지하였으며, 고온에서 인장강도가 감소하지 않고 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 10(a) 및 Fig. 10(c) 파단면 분석결과, 고온상태인 Fig. 10(c)의 파단면의 조도가 상대적으로 균질하다. 이 원인은 앞서 Fig. 9에서 이미 언급되었듯이 바인더상의 열 압축응력의 증가에 의해, 응력집중의 요인이 되는 기공이 닫히는 형태이며, 이로 인해 가장 취약부위의 파단임계하중이 증가하기 때문이다. 이는 고온에서 흑연의 취약링크 파괴기구를 설명하는 근거자료가 될 수 있다.

4. 결 론

고온환경에서 이용되는 ATJ 흑연에 대하여 하중조건, 시험온도 및 시편의 산화유무를 변수로 두어 파단특성 경향에 대하여 연구하였다. 이상에서 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 상온에서 ASTM에 준수하여 압축 및 인장시험을 수행한 결과 압축 및 인장강도는 각각 65.7 MPa, 27.3 MPa이며, UCAR에서 제공된 평균 압축 및 인장강도와 유사하다.

(2) 산화환경의 고온시험 결과, 시편이 열에 노출된 시간에 따라 산화량이 다르며, 비교적 긴

시간 노출(1200초)의 경우 산화로 인해 기계적 특성이 저하한다. 이러한 영향을 고려하여 고온에서도 강도를 유지하기 위하여 산화방지제 코팅이 중요하다.

(3) 산화방지 코팅을 이용한 비산화 환경에서는 1,000°C 압축 및 인장강도는 각각 상온 대비 4%와 23% 증가하였다.

(4) 파단부위를 분석한 결과, 고온에서 경화된 탄화규소 층이 시편의 산화를 방지하였으며, 고온강도 증가 원인은 흑연의 단면의 온도에 의한 열응력 분포특성에 의하며, 파단된 단면의 균일한 조도양상이 이를 나타낸다.

후 기

본 연구는 2014년도 충남대학교 학술연구비의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌 (References)

- (1) Page, D. J., 1991, The Industrial Graphite Engineering Handbook, UCAR Carbon Company Inc.
- (2) Choi, W. K., Kim, B. J., Chi, S. H. and Park, S. J., 2009, "Nuclear Graphite (I) : Oxidation Behaviors," *Carbon Letters*, Vol. 10, No. 3, pp. 239~249.
- (3) Kawakami, H., 1986, "Air Oxidation Behavior of Carbon and Graphite Material for HTGR," *Tanso*, No. 124, pp.26~33.
- (4) Wang, Z., Qu, Q., Wu, Z. and Shi, G., 2011, "Effect of Oxidation at 1100°C on the Strength of ZrB₂-SiC-Graphite Ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, Issue 24, pp.6871~6875
- (5) Cho, K.Y., Kim, K.J., Lim, Y.S., Chung, Y.J. and Chi, S.H., 2006, "Specimen Geometry Effects on Oxidation Behavior of Nuclear Graphite," *Carbon Letters*, Vol. 7, No. 3, pp. 196~200.
- (6) Nemeth, N.N. and Bratton, R.L., 2011, "Statistical Models of Fracture Relevant to Nuclear-Grade Graphite: Review and Recommendation," NASA/TM 2011-215805
- (7) ASTM standard C695-91, 2010, "Standard Test Method for Compressive Strength of Carbon and

- Graphite," ASTM International.
- (8) ASTM standard C749-92, 2002, "Standard Test Method for Tensile Stress-Strain of Carbon and Graphite," ASTM International.
- (9) Neighbour, G.B. and Hacker, P.J., 2001, "The Variation of Compressive Strength of AGR Moderator Graphite with Increasing Thermal Weight Loss," *Materials Letter*, Vol. 51, Issue. 4, pp.307~314.
- (10) Choi, W. K., Kim, B. J., Kim, E. S., Chi, S. H. and Park, S. J., 2010, "Nuclear Graphites (II) : Mechanical Properties," *Carbon Letters*, Vol. 11, No. 1, pp.41~47.