

Pack-cementation 방법에 의해 SiC로 도포된 탄소/탄소 복합재의 산화저항성

김정일, 맹덕영*, 김재구, 주혁중
충남대학교 공과대학 고분자공학과
*충남대학교 공과대학 금속공학과

I. 서론

탄소섬유와 탄소기질로 이루어진 탄소/탄소 복합재는 높은 열전도도와 낮은 열팽창 계수, 그리고 초고온에서 높은 강도 및 강성을 지니고 있고, 또한 지금까지 개발된 어느 재료보다도 열충격에 대한 우수한 저항성을 나타내고 있다.[1] 이러한 탄소/탄소 복합재는 제동시 브레이크 디스크의 표면온도가 1500℃까지 가열되는 항공기 브레이크, 1800℃ 이상의 온도와 연소기체의 분출속도가 음속 이상에서 사용되는 로켓노즐 구조물, 영하 160℃ 정도의 극저온의 외기로부터 1700℃의 고온까지 빠른 속도로 전환되는 우주 왕복선의 Leading edge, 그리고 핵융합로의 플라즈마 facing component 등에 응용되고 있다.[2][3] 그러나 탄소/탄소 복합재는 500℃ 이상에서 산화반응에 의한 재료의 열화나 파괴라는 완전히 해결되지 않은 문제점이 남아있다.

탄소/탄소 복합재의 산화 저항성을 개선하는 방법에는 크게 두 가지가 있다. 한 방법은 산화 억제제를 탄소/탄소 복합재 제조 공정시 첨가하는 방법이고[4], 다른 방법은 탄소/탄소 복합재 표면에 고용점 금속, 산화물, 탄화물, 질화물 등과 같은 산소가 통과하기 어려운 층을 형성시키는 방법이다.[5] 전자에 비해서 후자가 보다 고온에서 사용이 가능한 산화보호시스템이나 기질과 도포막사이에 열팽창계수차이(mis-thermal coefficient)와 낮은 wetting의 문제점을 나타내고 있다.

Silicon Carbide는 1700℃ 이상의 온도에서도 단시간 사용이 가능한 도포시스템으로 탄소/탄소 복합재와 열팽창계수의 유사성으로 인하여 탄소/탄소 복합재의 도포물로서 주목을 받고 있다. 특히 Pack-cementation 공정에 의해 도포된 Silicon Carbide는 탄소기질내부로부터 gradient한 도포구조를 가지고 있으므로 다른 도포 형태에 비해서 탄소기질과 우수한 wetting특성을 보이고, 열팽창계수차이(mis-thermal coefficient)에서 오는 문제점을 최소화 할 수 있다. 따라서 이러한 gradient SiC 도포는 C/SiC/Si₃N₄와 같은 Multi-coating system의 중간매개체로 널리 연구가 되고 있다.

본 연구에서는 고밀도의 4방향성 탄소/탄소 복합재에 다양한 조성과 실험조건으로 SiC를 도포하였다. 이들을 광학적 분석과 산화시험을 통해서 Pack-cementation 공정의 최적조건과 반응 메카니즘 그리고 도포층으로 인한 산화저항성 향상과 산화거동 기구를 조사하였다

II. 실험

1. 탄소/탄소 복합재 제조

본 실험에서는 UD와 2D에 비하여 보다 등방성 재료이며, 고온·고속의 Heat flux에서도 응용 도중 층간 탈리 현상이 일어나지 않는 Hexagonal 형태의 4방향성 탄소섬유 Preform을 제조한다. 섬유는 PAN계 탄소섬유를 사용하여 X,Y,U 축은 24K로, Z축은 48K로 하였으며 이때 Preform의 섬유분율은 50 vol%이었다. 제조된 Preform을 Matrix precursor인 석탄타르 핏치를 이용하여 가압침침 및 탄화 (Pressure Impregnation

and Carbonization ; PIC)방법으로 고밀도화한 후 흑연화한다.[6] 이러한 과정을 반복하여 시편의 밀도를 1.7, 1.8, 1.9g/cm³가 되도록 제조하였다.

2. 탄소/탄소 복합체에 탄화규소(SiC) 층 형성

탄화규소층을 형성하는 중요 방법으로는 화학증착법(CVD), Pack cementation법 그리고 분자선 Epitaxy 법(MBE) 등이 있다. 그 중에서도 Pack cementation 방법은 탄소/탄소 복합체의 표면에서부터 내부로 모재인 탄소/탄소 복합체의 탄소와 반응하여 SiC를 형성하므로 모재의 치수변화없이 산화저항막을 형성하게 한다. Pack-cementation 공정은 우선 제조된 고밀도 탄소/탄소 복합체 시편을 TGA시편용과 광학분석용으로 절단하여 흑연 Crucible에 여러가지 혼합분말과 함께 넣고, 공기순환 Oven에서 건조시킨다. 그리고 Ar분위기의 흑연화로서 1650℃와 1750℃까지 가열하여 4시간동안 반응시킨다. 표 1.에 혼합분말의 조성과 반응조건을 나타내었다.

Table 1. The component of powder mixture and reaction temperature.

Specimen number	Composition of powder mixtures (wt%)						Temperature (℃)
	SiC	Si	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MoSi ₂	B	
1	60	30	10				1650
2	57	30	10			3	1650
3	60	30		10			1650
4	57	30		10		3	1650
5	60	30			10		1650
6	57	30			10	3	1650
7	60	30	10				1750
8	57	30	10			3	1750
9	60	30		10			1750
10	57	30		10		3	1750
11	60	30			10		1750
12	57	30			10	3	1750

이상과 같은 공정을 거쳐서 만들어진 SiC 도포된 탄소/탄소 복합체는 반응온도, 혼합물의 조성, 시편의 밀도와 같은 인자에 대한 영향과 도포층의 형태학과 반응 메카니즘을 X-ray diffraction(XRD), energy dispersive X-ray spectrometer(EDS) and scanning electron microscopy(SEM) 분석을 통하여 조사하였고, 산소분위기의 Thermalgravimetric Analysis(TGA) 시험을 통하여 개선된 산화저항성을 연구검토 하였다.

III. 결과 및 고찰

제조된 탄소/탄소 복합체가 Pack cementation 공정을 거치면서 거시적으로 볼 때 표면색의 변화가 확연하게 나타났다. 주로 연한 황토색 계열과 진한 청회색계열을 띠고 있으며, 표면의 무늬가 원래의 상태를 유지하며, 고르게 도포되어 있었다. 이러한 도포 물질이 SiC인지를 확인하기 위하여 시편의 표면을 XRD로 분석하였다. 모든 시편들이 온도와 혼합분말에 따라서 피크의 강도변화는 있어도, (220), (111), (311)면 등의 SiC 피크를 나타내고 있는 것을 볼 때, SiC로 잘 도포되어 있다는 것을 판단할 수 있었다. 대표적인 X선 회절분석결과를 Fig. 1에 나타내었다.

이러한 시편들의 도포두께 및 도포형태, 그리고 미세구조를 알아보기 위한 EDS 분석결과를 살펴볼 때 모든 시편들이 10 ~ 100 μ m 정도의 SiC로 전환된 도포두께를 가지고 있었다. 섬유와 같이 조적이 조밀한 부

분은 얇게 도포되었고, 저밀도의 기질부분은 두껍게 도포된 현상이 관찰되었다. 그리고 표면에서 복합재 내부로 갈수록 Si의 밀도가 줄어드는 것을 확인하였다. 또한 Fig. 2와 3에서 나타난 것처럼 탄소/탄소 복합재에 존재하는 닫힌기공에서는 SiC가 도포되지 않았지만, 열린기공을 통해서도 복합재 내부까지 SiC로 도포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 Pack-cementation 공정이 단순히 SiC를 복합재 표면에 도포하는 것이 아니라 기체-고체 반응에 의해서 탄소가 규소로 대체되어 탄화규소를 형성하는 전환반응임을 반증하는 것이다. Pack-cementation 공정 후의 질량변화에서 알 수 있었던듯이 일반적으로 반응 온도가 높을수록, 그리고 보론을 첨가한 것이 SiC 전환된 도포의 두께가 두꺼웠다.

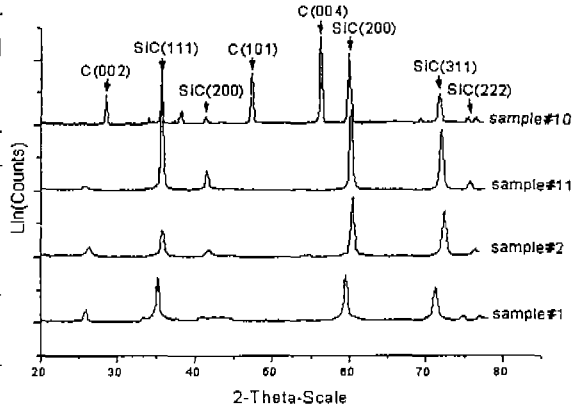


Figure 1. XRD analysis SiC-coated CFRCs

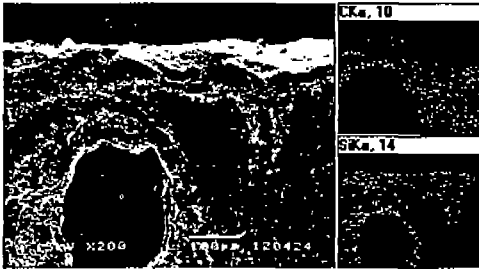


Figure 2. SEM photograph and EDS analysis mapped C & Si (Specimen # 1)

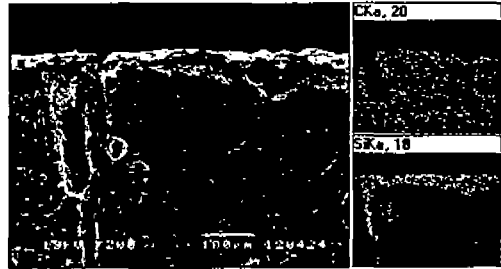


Figure 3. SEM photograph and EDS analysis mapped C & Si (Specimen # 8)

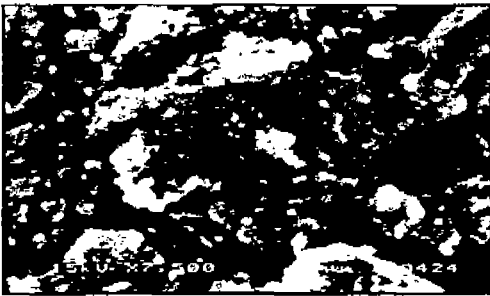


Figure 4. SEM photograph of the CFRC's surface coated at 1650°C (Specimen # 4)

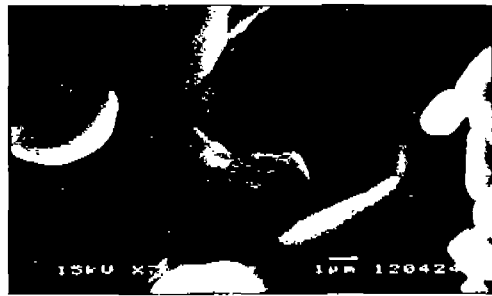


Figure 5. SEM photograph of the CFRC's surface coated at 1650°C (Specimen # 9)

Fig. 4와 5는 Pack-cementation공정 후, 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 것인데 온도에 따라서 생성된 결정의 크기가 크게 차이를 보여준다. 이것은 XRD에서 Lc의 차이 관찰된 것인데 온도가 높을수록 전환반응과 결정성장이 촉진한다는 것을 나타낸다.

Fig. 6에서 보여지는 것과 같이 제조된 SiC 도포된 탄소/탄소 복합체의 산화저항성을 알아보기 위한 TGA실험에서는 순수한 탄소/탄소 복합체에 비해서 산화저항성이 크게 향상된 것을 알 수 있었다. 시편에 따라서 약간의 차이는 있었으나 산화개시온도가 약 500°C 이상 높아졌음을 관찰하였다. 그리고 보론을 첨가하여 도포한 시편이 그렇지 않은 시편보다, 그리고 높은 온도에서 도포한 시편이 낮은 온도에서 도포한 시편보다 우수한 산화저항성을 나타냈으며, 시편 13번이 가장 우수한 산화안정성을 나타냈다. 이러한 현상들은 EDS 분석에서 관찰한 SiC 도포 두께와 SEM에서 관찰한 결정의 크기와 상관관계를 보여주고 있다.

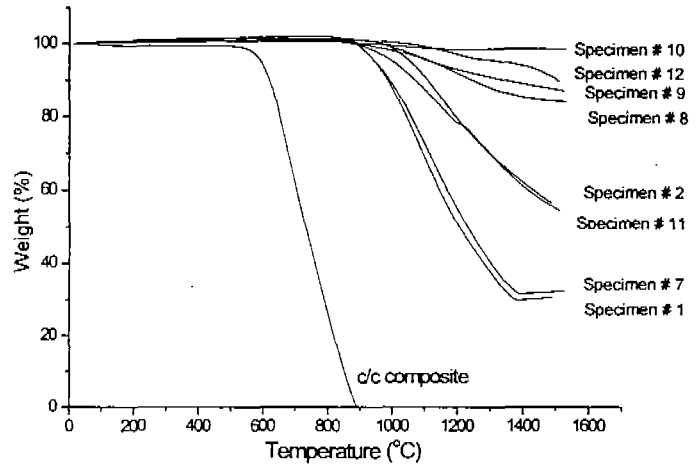


Figure 6. TGA diagram of various SiC coated CFRC tested in air

IV. 결론

Pack-cementation 공정을 통하여 고밀도의 4방향성 탄소/탄소 복합체에 다양한 조성과 실험조건으로 SiC를 도포한 후, 여러 분석과 산화시험으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

XRD, EDS와 SEM의 분석결과로서 Pack-cementation 공정에 의해서 탄소/탄소 복합체에 SiC가 잘 도포되었으며, 이러한 도포는 단순히 SiC가 복합재 표면에 도포된 것이 아니라 기체-고체 반응에 의해서 탄소가 규소로 대체되어 탄화규소를 형성하는 전환반응임을 알게되었다. 그리고 SiC를 도포한 모든 시편의 산화개시 온도가 약 500°C 이상 높아졌으며, 보론을 첨가하여 도포한 시편과 높은 온도에서 도포한 시편이 우수한 산화저항성을 나타냈다. 그 중에서 시편 10번이 가장 우수한 산화안정성을 나타냈다.

REFERENCES

1. L. E. Jones, and P. A. Thrower, Carbon 29, (1991) 251.
2. T. D. Burchell, The European Carbon Conference, "Carbon 96", Newcastle, UK, (1996) 185-188.
3. E. Fitzer, "Carbon fibers and their composites" (A Review), High temp.-High press., 16, (1984) 363-392.
4. E. J. Hippo, N. Murdie and W. Kowbel, Carbon, 27 (3), (1989) 331.
5. E. L. Courtright, J. T. Prater, U.S. DOE Rep. PNL-SA-20302, (1992).
6. H. J. Joo, et al., 23rd Biennial Conference on Carbon, "Carbon 97", Penn. State Univ. U.S.A. (1997) 584-585.