

C/SiC 조성경사층의 조성분포가 탄소-탄소 복합체 내산화층의 잔류 열응력에 미치는 영향

Effect of Compositional Distribution of C/SiC Graded Layer on the Residual Thermal Stress of SiC-Coated C-C Composites

김정일^{**}, 김원주^{*†}, 최두진^{**}, 박지연^{*}, 류우석^{*}

^{*}한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150

^{**}연세대학교, 서울특별시 서대문구 신촌동 134

요 약

탄소-탄소 복합체의 산화나 침식 방지층으로 SiC층을 저압화학기상증착법을 이용해 탄소-탄소 복합체 위에 코팅할 때, 탄소-탄소 복합체와 SiC층간의 열팽창계수 차이로 인해 발생하는 열응력의 완화를 위해 PyC과 SiC의 조성비를 점차적으로 변화시켜가는 C/SiC 조성경사층을 도입하였다. SiC 및 C/SiC 조성경사층의 증착온도 및 조성의 분포에 따라 발생하는 응력을 유한요소법으로 계산해 잔류응력을 최소화할 수 있는 조성구배를 살펴보고 이를 토대로 C-C 복합체 위에 C/SiC의 경사재료층과 SiC층을 화학기상증착법으로 증착하였다. SiC-rich 형태의 조성분포로 이루어진 C/SiC 조성경사층이 응력을 효과적으로 분포시켰으며, 증착 후 1000°C에서의 산화실험 결과 1300°C에서 증착한 시편보다 1100°C에서 증착한 시편이 높은 산화 저항성을 나타냈다.

Abstract

To improve the oxidation and erosion resistance of carbon-fiber reinforced carbon (C-C) composites, C/SiC compositionally graded layers were deposited between C-C composites and SiC layer by the low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) method. To find the optimum compositional distribution in C/SiC layer, the residual stresses for the various C/SiC compositional distributions and temperatures were calculated by the finite element method (FEM) and we deposited the C/SiC graded layer and SiC layer on C-C composites. The optimum compositional distribution was obtained in SiC-rich graded layers and the oxidation resistance was higher at the deposition temperature of 1100°C than 1300°C.

[†] Corresponding author, E-mail: weonjkim@kaeri.re.kr

1. 서론

탄소-탄소 복합체는 고온에서도 강도의 저하가 없는 우수한 특성을 가지고 있어 고온 가스냉각로의 제어봉 피복재 및 터빈 블레이드 소재, 핵융합로의 플라즈마 대면재나 가스 터빈 엔진, 우주왕복선의 내열타일 등 광범위한 응용이 이루어지고 있거나 기대되는 소재이다. 그러나 핵융합로의 플라즈마 대면재로 사용시 고에너지 수소에 의한 침식이 일어나며 고온의 산화분위기에서 쉽게 산화되는 등의 단점이 있어^{1)~4)} 탄소-탄소 복합체의 침식 및 산화를 방지하는 방법으로 SiC, Si₃N₄, TiC, B₄C 등 내침식성 및 산화 저항성이 우수한 재료를 탄소-탄소 복합체 위에 코팅하는 연구가 행해지고 있다.^{5)~8)} 하지만 이들 코팅층의 열팽창 계수가 탄소섬유의 길이 방향의 열팽창 계수에 비해 아주 커서 이로 인한 열응력 때문에 코팅층에 균열이 발생한다. 따라서 C-C 복합체 기판과 코팅층간의 열팽창 계수 차이에 의한 열응력을 최소화하여 균열 발생을 억제하기 위해 다층막을 형성하거나 열팽창 계수가 점진적으로 변화하는 기능경사재료 (Functionally Graded Material, FGM)를 중간층으로 도입하는 방법 등이 최근 활발히 연구되고 있다.^{9),10)} 탄소-탄소 복합체와 SiC 코팅층간에는 C와 SiC의 조성비가 점차적으로 C-rich에서 SiC-rich로 변해가면서 C/SiC FGM층을 형성하는 연구가 진행 중이다. C/SiC FGM층을 형성하는 방법에는 크게 용융침투법을 이용한 방법¹¹⁾과 CVD를 이용한 방법^{12)~14)}이 있는데, 용융침투법은 탄소-탄소 복합체 내부에 Si를 침투시켜 C/SiC FGM층을 형성시키는 방법으로 형성층에 Si의 잔류물이 남고 치밀하지 못한 미세구조를 형성할 뿐만 아니라 FGM층에서의 조성분포를 조절하기가 용이하지 못하다는 단점이 있다.¹⁵⁾ CVD를 통한 C/SiC FGM층의 형성 연구 역시 모든 조성비의 C/SiC층의 증착이 어려웠고, 증착했다 하더라도 porous한 구조의 증착층이 나타나 모든 조성에서 치밀한 구조를 얻기가 어려웠다.^{10),16)~18)} 이러한 어려움들로 인해 C/SiC FGM층에서 조성분포를 조절하여 FGM 층의 응력분포상태를 조절하는 연구는 아직 체계적으로 이루어지지 못하고 있는 상태이다.

본 연구에서는 선행 연구^{13),14)}에서의 결과를 토대로 MTS와 C₂H₂의 유량을 조절하여 각 조성층별로 균일한 두께와 치밀한 미세구조를 갖고, SiC와 C의 두 성분이 균일하게 분포되어 있으며, 원하는 조성의 C/SiC 경사층을 얻을 수 있는 조건으로 FGM층의 조성분포를 조절하여 FGM 층의 응력분포를 효과적으로 조절하여 균열발생을 억제하고자 하였다. 또한 증착 온도 변화에 따른 응력분포를 계산하여 보다 낮은 응력이 발생하는 조건을 고찰하였다.

2. 실험 방법

SiC 및 C/SiC 경사층의 조성분포 및 증착온도에 따라 발생하는 응력을 계산하기 위해 유한요소법을 사용하였다. 유한요소 해석은 상용프로그램인 ANSYS를 사용하였고, 3D로 탄소-탄소 복합체쪽에 Solid 64를 코팅층쪽에 Solid 45모델을 사용하였다. C/SiC 경사층

의 열팽창계수 계산을 위해 $\alpha_{SiC} = 4.5 \times 10^{-6}/K$ 를 $\alpha_C = 1.0 \times 10^{-6}/K$ 를 사용하여 Turner¹⁹⁾가 제안한 다음 식을 이용하였다.

$$\alpha = \frac{\sum \alpha_i \nu_i E_i}{\sum \nu_i E_i} \quad (1)$$

여기서 α_i , ν_i 와 E_i 는 각각 i 성분에 대한 열팽창계수, 부피분율 그리고 탄성계수를 나타낸다. 프와송비는 C와 SiC 모두 0.21을 사용하였으며, 각 경사층의 탄성계수는 $E_{SiC} = 466$ GPa 과 $E_C = 23$ GPa을 사용하여 rule of mixture로 계산하였다.

기관으로 사용된 탄소-탄소 복합체(CX-31, Toyo Tanso, Japan)는 2차원으로 직조된 plain weave 형태이고, 밀도는 약 1.60 g/cm³ 였다. 이를 $15 \times 15 \times 2.5$ mm 크기로 자른 후, #2000의 SiC 연마지까지 미세연마한 후에 알루미늄 튜브가 장착된 수평로에 장입하여 증착실험을 행하였다. C/SiC 조성경사층의 원료가스로는 methyltrichlorosilane (MTS, CH₃SiCl₃)과 C₂H₂을 사용하였고, 운반 및 희석가스로는 H₂를 사용하였다. C/SiC 및 SiC 층의 코팅은 유한요소 해석의 결과와 코팅층의 증착 속도를 고려하여 두께는 각 조성당 약 $40\mu\text{m}$ 씩 5층의 FGM층 $200\mu\text{m}$ 를 증착하고, 마지막으로 C/SiC 층위에 SiC 층을 $100\mu\text{m}$ 증착하여 총 $300\mu\text{m}$ 의 두께가 되도록 1100°C 와 1300°C 에서 각각 증착하였다. FGM층에서의 조성 분포는 SiC의 부피분율을 코팅층의 두께 방향을 따라 다음 식

$$V_{SiC}(y) = (y/h)^n \quad (2)$$

에 근거하여 변화시켰다. 여기서 y 는 코팅층의 두께방향으로의 위치, h 는 코팅층의 두께, n 은 지수로서 이 지수 값에 따라 FGM층의 조성분포가 SiC-rich ($n < 1$), linear ($n = 1$), C-rich ($n > 1$)의 세 영역으로 분포하게 된다. 선행 실험에서 확립한 조건에 따라 MTS와 C₂H₂가스의 유량을 MFC를 이용하여 MTS를 0에서 100 sccm으로 C₂H₂를 100에서 0 sccm으로 각각 점차적으로 변화시켜가며 증착하여 원하는 조성 및 두께만큼 탄소-탄소 복합체 위에 FGM층 및 SiC 층을 증착하였다. 증착 후 경사층의 조성분포 및 증착 온도에 따라 변하는 균열의 양상을 관찰하였고, 1000°C 에서 5시간 동안 산화실험을 행하여 산화저항 특성을 평가하였다. 증착층의 균열 양상은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 1300°C 에서 식 (2)의 지수 n 값에 따라 변하는 FGM층의 조성분포 변화에 따른 응력분포의 경향을 계산한 결과이다. C/SiC층의 조성이 SiC-rich ($n < 1$) 조성분포에서 C-rich ($n > 1$) 조성분포로 변해감에 따라 최대 응력이 발생하는 지점이 코팅층의 내부 쪽에서 외부쪽으로 이동해 가고 있는 것을 볼 수 있다. 즉, C/SiC 조성경사층의 n 값을 변

화하여 코팅층 내의 조성분포를 변화시킴에 따라 코팅층 내의 응력분포를 코팅층의 어느 특정 부위에 편중시킬 수 있는 결과를 나타내고 있다.

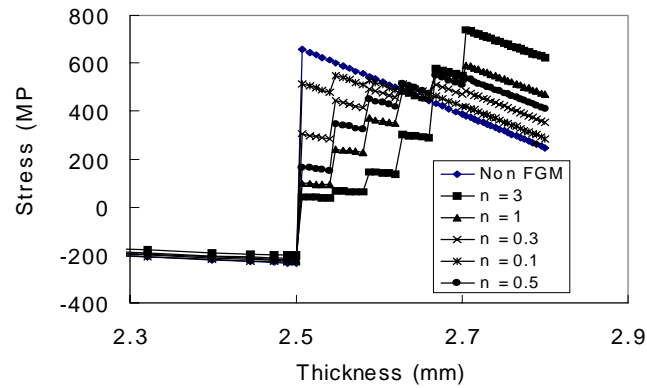


Fig. 1. Distribution of residual thermal stress with variation of compositional distribution at deposition temperature of 1300°C.

Figure 1에서 발생하는 최대응력을 Fig. 2에 나타내었다. $n=0.3$ 일 때 최대응력이 가장 낮고 0.3보다 크거나 작아지면 최대응력이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 $n=0.3$ 의 조성분포가 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 FGM층의 응력을 코팅층의 전체에 효과적으로 분포시켜 최대응력을 낮춰준다는 것을 알 수 있다. 즉, n 이 0.3보다 크거나 작으면 FGM층에서의 응력분포가 코팅층의 바깥쪽이나 안쪽에 집중되면서 코팅층에 걸리는 최대응력이 커져 균열의 발생가능성을 높이게 된다.

C/SiC FGM층을 제조하는 대표적인 방법으로 용융침투법과 CVD법을 들 수 있는데, 용융침투법을 이용한 FGM의 형성은 형성층에 Si의 잔류물이 남고 치밀하지 못한 미세구조를 형성할 뿐만 아니라 FGM층에서의 조성분포를 조절하기가 용이하지 않았다. CVD를 통해 C/SiC FGM층을 형성하는 경우에는 모든 조성에서 C/SiC층의 증착이 어려웠고, 증착했다 하더라도 SiC 상이 skeleton 구조를 갖고 성장함으로써 균일한 상분포를 얻기가 어려웠다. 또한 특정 조성의 C/SiC층에서는 기공이 많이 존재하는 미세구조를 나타내는 것으로 보고되었다. 이러한 어려움들로 인해 FGM층에서 조성분포를 바꿔서 응력분포를 조절하는 연구는 정확한 실험결과를 토대로 체계적으로 이루어지기가 어려웠다. 본 연구에서는 선행된 연구^{13),14)}에서의 증착 조건으로 위에서 계산한 조성분포로 증착을 행할 수 있었고 계산상에 나타난 결과와 증착 결과를 비교할 수 있었다.

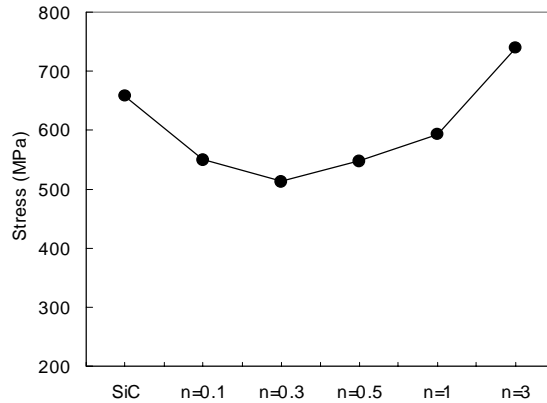


Fig. 2. Variation of maximum stress developed in the coating layer with compositional distribution.

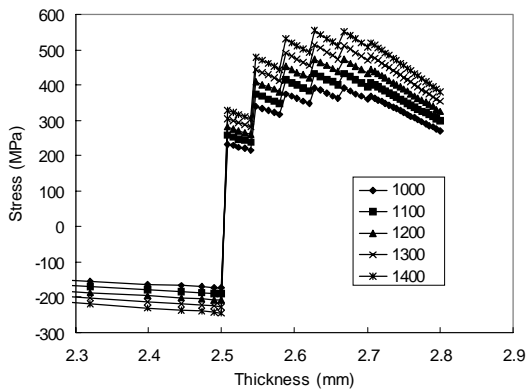


Fig. 3. Stress distributions in coating layers with deposition temperature.

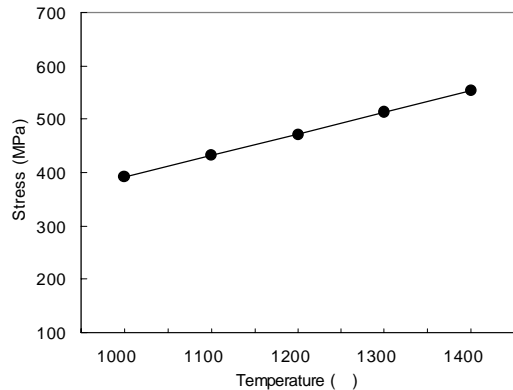


Fig. 4. Maximum stresses developed in coating layers with deposition temperature.

Figure 3은 $n=0.3$ 의 조성분포에 대해 코팅층에 인가되는 잔류 열응력을 코팅층의 증착 온도에 따라 계산한 결과이다. 모든 온도에서 응력분포의 경향은 동일하지만, 증착온도가 감소함에 따라 코팅층에 걸리는 응력이 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 탄소-탄소 복합체 위에 C/SiC 경사재료를 CVD로 코팅하는데 있어서 증착온도가 증가함에 따라 증착층의 증착속도가 빨라져서 코팅하기에 용이하지만, 증착 후 Fig. 3에서 보는 바와 같이 냉각과정에서 발생하는 응력이 커져 많은 균열이 발생하게 되고, 증착온도를 낮추면 증착층의 증착속도가 느려져 코팅 공정상에 제약을 받게 된다. Fig. 4에 온도에 따른 최대 응력의 변화를 나타내었다. 본 연구에서는 증착속도와 코팅층에 걸리는 응력을 고려하여 1300°C와 1100°C를 증착온도로 결정하여 균열생성 거동 및 산화특성을 평가하였다.

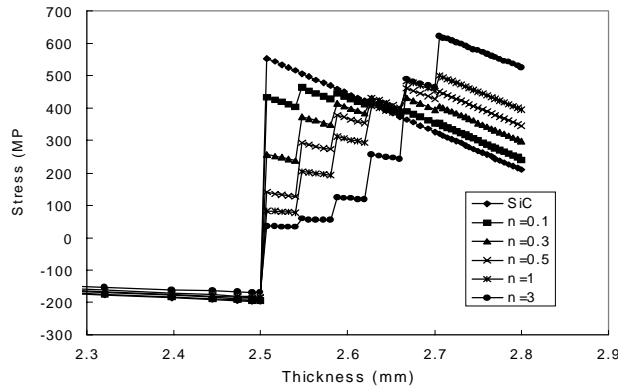


Fig. 5. Distribution of residual thermal stress with variation of compositional distribution at deposition temperature of 1100°C.

Figure 5은 1100°C에서 n 값의 변화, 즉 FGM층의 조성분포 변화에 따른 응력분포의 변화를 계산한 결과이다. 응력분포의 경향은 1300°C의 증착온도와 유사하지만, n 값에 관계 없이 1300°C의 증착온도보다 전체적으로 응력이 감소하는 것을 알 수 있다.

Figure 6에 1100°C와 1300°C에서 FGM층의 조성분포에 따라 발생하는 최대응력을 도시하였다. 두 온도에서 모두 $n=0.3$ 일 때 가장 낮은 응력이 걸리는 것을 볼 수 있으며 이는 $n=0.3$ 으로 조성이 분포되었을 때, 즉 조성경사층을 SiC-rich 층으로 구성하였을 때 증착층에 걸리는 응력을 가장 효과적으로 분산시켜줄 것이라고 예상할 수 있다. 실제 1300°C와 1100°C의 증착온도로 탄소-탄소 복합체를 코팅한 후 SiC 코팅층의 균열밀도를 측정 한 결과 $n=0.3$ 의 조성에서 균열이 가장 적게 발생하였다. 이들 시편을 1000°C의 공기분위기에서 5시간동안 산화실험을 행한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 두 증착온도 모두 Fig. 6에서 나타난 최대응력의 결과와 유사한 경향을 나타내고 있다. 이는 C/SiC FGM층에서의 조성분포 조절을 통한 균열밀도 감소가 계산에서 예측된 결과와 실제 증착시편에서 잘 일치하고 있다는 것을 알 수 있다. Fig. 6의 결과와 마찬가지로 1100°C에서의 산화저항성이 1300°C보다 조성분포 방법에 상관없이 모두 우수하게 나왔다. 1100°C 증착온도의 경우 산화 경향이 Fig. 6의 경향과 유사하게 나왔지만, 1300°C 증착온도의 경우는 $n=0.3$ 일 때보다 $n=1$ 일 때의 산화저항성이 더 높은 것을 알 수 있다. 이는 계산상 적용한 조건 이외에 다른 요인이 작용하고 있는 것으로 판단된다. 즉, 증착온도가 변함에 따라 증착되는 열분해 탄소의 구조나 SiC의 입자크기 등이 변화하기 때문에 좀더 정확한 원인을 알기 위해서는 이에 대한 연구가 좀더 진행되어야 할 것이다. $n=3$ 에서의 급작스런 산화저항성 감소는 계산상에서 가장 큰 응력이 발생할 것으로 예측한 것과 마찬가지로, 실제 실험에서도 증착 후 냉각과정에서 큰 응력의 발생으로 코팅층에 박리 현상이 일어났으며, 이로 인해 산화저항성이 급격히 떨어지는 것으로 판단된다.

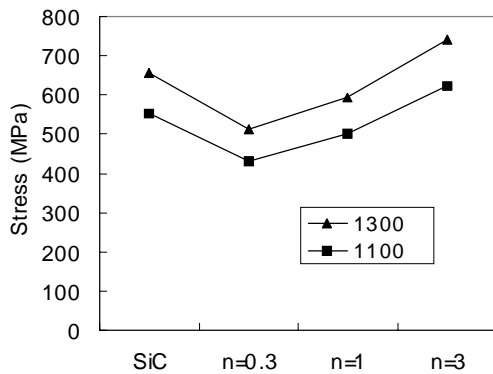


Fig. 6. Maximum stress with compositional distribution at deposition temperatures of 1100°C and 1300°C.

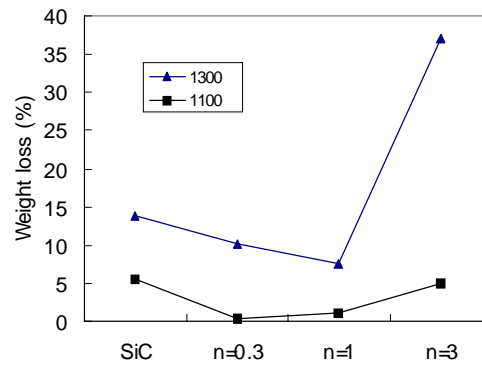


Fig. 7. Results of oxidation tests at 100°C for 5 h in air atmosphere.

4. 결 론

- 1) C/SiC 조성경사층에서 조성분포를 변화시키에 따라 코팅층에서의 응력분포가 변화되고 있는 것을 알 수 있다.
- 2) $n=0.3$ 일 때 최대응력이 가장 낮은 계산 결과를 보였고, 이는 $n=0.3$ 의 조성분포가 FGM층의 응력을 효과적으로 분산시켜 최대응력을 낮춰준다는 것을 알 수 있다. 즉, n 이 0.3보다 크거나 작으면 FGM층에서의 응력분포가 코팅층의 바깥쪽이나 안쪽에 집중되면서 코팅층에 걸리는 최대응력이 커져 균열의 발생가능성을 높이게 된다.
- 3) 1300°C와 1100°C의 증착온도로 탄소-탄소 복합체를 코팅한 후 1000°C의 공기분위기에 5시간동안 산화실험을 행한 결과 두 증착온도 모두 계산상의 최대응력의 결과와 유사한 경향을 나타내고 있다. $n=0.3$ 의 조성분포를 갖도록 1100°C에서 조성경사층을 제조하였을 경우, SiC 코팅층의 균열이 가장 적게 발생하였으며 산화실험 후 무게 감량이 0.3% 정도로서 매우 우수한 산화저항 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력중장기 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. Roth, J. Nucl. Mater., 266-269, 51-57 (1999).

2. Z. K. Shang, Z. Y. Xu, X. W. Deng, X. Liu, N. M. Zhang, *Surf. Coat. Technol.* 131, 109-115 (2000).
3. H. Bolt, *Fusion Eng. Design*, 22, 85-98 (1993).
4. G. Savage, *Carbon-Carbon Composites* (Chapman & Hall, London, 1992).
5. J. E. Sheehan, pp. 223-266 in *Carbon-Carbon Materials and Composites*, edited by J. D. Buckley and D. D. Edie, Noyes, Park Ridge, NJ, (1993).
6. J. R. Strife, J. E. Sheehan, *Ceram. Bull.*, 67(2) 369-374 (1988).
7. A. Sakai, N. Kitamori, K. Nishi, and S. Motojima, *Mater. Lett.*, 25, 61-61 (1995).
8. L. F. Cheng, Y. Xu, L. Zhang, and X. Yin, *Carbon*, 38, 1493-1498 (2000).
9. W. Kowbel, J. C. Withers, P. O. Ransone, *Carbon*, 33(4) 415-426 (1995).
10. S. Yajima, T. Hirai, *J. Mater. Sci.* 4 (1969) 416.
11. Y. C. Zhu, S. Ohtani, Y. Sato, N. Iwamoto, *Carbon* 36 (1998) 929.
12. Y. T. Kim, J. T. Choi, J. K. Choi, K. H. Auh, *Mater. Lett.* 26, 249-257 (1996).
13. J. I. Kim, W. J. Kim, D. J. Choi, J. Y. Park, *J. Nucl. Mater.* 307-311, 1084-1087 (2002).
14. J. I. Kim, W. -J. Kim, D. J. Choi, J. Y. Park, W. -S. Ryu, *Int. J. Mod. Phys.* in press.
15. J. Nakano, K. Fujii, M. Shindo, *J. Nucl. Mater.*, 217, 110-117 (1994).
16. S. Marinkovic et al., *Carbon* 8 (1970) 283.
17. J. L. Kaae, T. D. Gulden, *J. Amer. Ceram. Soc.* 54 (1971) 605.
18. Y. Wang, M. Sasaki, T. Goto, T. Hirai, *J. Mater. Sci.*, 25, 4607-4613 (1990).
19. P. S. Turner, *J. Res. National Bureau Standards* 37 (1946) 239.