

화학기상증착법으로 제조한 탄소-탄소 복합체의 C/SiC 조성경사층의 특성

Properties of C/SiC Compositionally Graded Layers Prepared by Chemical Vapor Deposition Method

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

^{*}한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

^{**}연세대학교

서울특별시 서대문구 신촌동 134

요 약

탄소-탄소 복합체의 산화나 침식의 저항성을 증진시키고자 저압 화학기상 증착법(LPCVD)을 이용하여 탄소-탄소 복합체와 SiC층의 사이에 C/SiC의 조성경사층을 도입하였다. C/SiC 조성경사층은 증착 원료로 사용되는 CH_3SiCl_3 와 C_2H_2 의 양을 여러 단계로 조절함으로써 모든 조성의 경사층을 증착할 수 있었다. 증착되는 조성은 열역학적으로 계산된 조성과 유사한 조성으로 이루어져 있었다. 증착되는 각 층은 각 조성층별로 균일한 두께와 치밀한 미세구조를 하고 있었으며, SiC와 열분해 탄소의 두 성분이 균일하게 분포되어있는 구조로 이루어져 있는 것을 확인 할 수 있었다.

Abstract

To improve the oxidation and erosion resistance properties of the carbon-fiber reinforced carbon (C-C) composites, C/SiC compositionally graded layers were deposited between C-C composites and SiC layer by low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) method. The compositions of the compositionally graded layers were controlled to several steps by manipulating the input ratio of CH_3SiCl_3 to C_2H_2 . The compositions of the deposited layers were well consistent with calculated compositions. The thickness of each layer was uniform and the layers had dense microstructures. The C/SiC compositionally graded layers, consisting of pyrolytic carbon and SiC, showed a well distribution of the two phases.

[†]Corresponding author

1. 서 론

원자번호가 낮고 고온강도를 유지할 수 있기 때문에 흑연이나 C-C 복합체는 핵융합로의 플라즈마 대면재로 이용이 기대되는 소재이다. 그러나 이러한 탄소계의 소재는 저에너지 이온의 충돌이나 수소 원자와의 화학적 반응에 의한 침식에 취약한 단점이 있다. 이로 인해 소재의 수명이 제한되며 플라즈마 가스에 불순물 이온이 주입되어 플라즈마의 안정성을 저해하는 요인이 된다.¹⁾ 뿐만 아니라 탄소계 소재는 대부분 치밀한 미세구조를 갖지 않기 때문에 소재 내의 삼중수소 흡수 및 잔류가 문제를 일으킬 수 있다.²⁾ 따라서 위와 같은 탄소계 소재의 단점을 극복하기 위해 SiC, TiC, B₄C 등으로 코팅하여 내침식성을 향상시키고 삼중수소의 투과를 억제하기 위한 연구가 시도되고 있다.³⁾ 특히 SiC는 구성원소의 원자번호가 낮고 용융온도가 높으며 삼중수소의 투과율이 아주 낮기 때문에 가장 유망한 소재중의 하나이다.^{3),4)}

또한 C-C 복합체는 고온에서도 우수한 기계적 특성을 유지하기 때문에 가스터빈 엔진이나 우주왕복선, 핵융합로 제 1벽 소재 등으로 많은 주목을 받고 있지만, 고온의 산화분위기에서 쉽게 산화된다는 단점이 있어 이의 응용을 위해서는 이러한 산화 저항성을 증진시킬 필요성을 느끼게 되었다.^{5),6)} C-C 복합체의 산화방지 층을 형성하는 방법은 크게 탄소섬유 및 탄소 기지의 조성과 구조를 변화시키는 내부 개조 (internal modification) 와 복합체의 표면을 산화 저항성이 우수한 다른 물질로 코팅하는 외부 코팅 (external coating) 방법으로 나눌 수 있다.⁷⁾ 내부 개조방법의 한 예로 C-C 복합체 내에 B₂O₃ 또는 P₂O₅ 계의 유리를 첨가하여 이들이 고온에서 액상을 형성함으로써 복합체의 산화를 억제하는 방법을 들 수 있다.^{8)~10)} 그러나 B₂O₃ 및 P₂O₅ 등은 고온에서 휘발하기 쉽고 수분에 취약하다는 단점이 있기 때문에 1000°C 이상에서는 사용이 곤란하여 고온의 사용을 위해서는 SiO₂계의 유리를 사용하기도 하지만, 이 역시 1000°C 이하 저온에서의 낮은 점도로 인해 산화 저항특성을 저해시키는 요인이 되고 있다.^{11),12)} 최근에는 탄소 기지를 SiC로 대체하는 C-SiC 복합체의 제조에 관한 연구도 많이 이루어지고 있다.^{13),14)} 또한 Si의 원료를 기상으로 공급하여 C-C 복합체의 내부로 Si가 확산해 들어가 점차적으로 SiC를 형성하는 방법도 많은 연구가 행해지고 있지만, 이 역시 미반응의 Si나 C이 남는다는 것과 C-C 복합체의 치밀하지 못한 구조가 그대로 유지된다는 단점을 안고 있다.¹⁵⁾

외부 코팅 방법은 SiC 및 Si₃N₄ 등과 같이 산화 저항 특성이 우수한 재료로 C-C 복합체의 표면을 코팅하는 방법이다.^{7),12),16),17)} SiC 또는 Si₃N₄ 와 같은 Si-계 세라믹스는 다른 세라믹스에 비해 열팽창 계수가 비교적 작고 산화 저항성이 우수하여 코팅 재료로 가장 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나 SiC나 Si₃N₄의 열팽창 계수(4.0~4.5×10⁻⁶/°C)도 탄소섬유의 길이 방향의 열팽창 계수(<1.0×10⁻⁶/°C)에 비하면 아주 커서 이로 인한 열응력 때문에 코팅층에 균열이 발생한다. 이 균열을 통한 C-C 복합체의 산화를 막기 위해 B₂O₃를 포함하는 유리로 다층 코팅막을 형성하거나 복합체 기지 내에 유리상을 첨가함으로써 균열을 봉합하는 연구가 많이 이루어졌다.¹⁸⁾ 그러나 앞에서 거론하였듯이 B₂O₃ 등의

유리상은 휘발성이 강하여 1500°C 이상의 고온에서는 장시간 사용이 곤란하다. 따라서 C-C 복합체 기판과 코팅층간의 열팽창 계수 차이에 의한 열응력을 최소화하여 균열 발생을 억제하기 위해 다층막을 형성하거나 열팽창 계수가 점진적으로 변화하는 기능경사 재료 (Functionally Graded Material, FGM)를 중간층으로 도입하는 방법 등이 최근 활발히 시도되고 있다.^{19),20)}

본 연구에서는 C-C 복합체와 SiC의 중간층으로 C/SiC의 조성경사층을 도입함에 있어 먼저, C/SiC 경사층의 조성을 열역학적으로 계산한 후, LPCVD법으로 C-C 복합체 위에 C/SiC 조성경사층을 증착하였고, 각 경사층의 미세구조와 조성 분포를 관찰하였다. 또한, 경사층이 균열에 미치는 영향을 살펴보고자 여러 경사층을 증착하여 균열의 밀도를 구하였다.

2. 실험 방법

적합한 C/SiC 조성경사층의 증착 조건을 정하기 위해 SOLGASMIX-PV를 이용하여 열역학적인 평형을 계산하였다. 평형 계산의 원리는 그 계에서 얻어질 수 있는 모든 물질들의 열역학 자료를 이용하여 자유에너지가 최소가 되는 조건을 찾는 것이다.

기판으로 사용된 C-C 복합체는 2차원으로 직조된 plain weave 형태이고 (CX-31, Toyo Tanso, Japan), 밀도는 약 1.60 g/cm³였다. 이를 15×15×3 mm크기로 자른 후, #2000의 SiC 연마지까지 polishing 한 후에 알루미늄 튜브가 장착된 수평로에 장입하여 실험을 행하였다. C/SiC 조성경사층의 원료가스로는 methyltrichlorosilane (MTS, CH₃SiCl₃)과 C₂H₂을 사용하였고, 운반 및 희석가스로는 H₂를 사용하였다. SOLGASMIX-PV의 계산 결과로부터 전체 가스 유량은 500 sccm, 압력은 10 torr로 고정하고, C₂H₂ 가스의 양과 MTS의 양을 조절하여 6시간 동안 조성경사층을 증착 하였다. 최종 SiC의 증착은 1300°C, 50 torr에서 3시간 동안 행하였다. 또한 증착되는 각 조성층들의 특성을 관찰하고자 MTS/C₂H₂의 비율을 0, 0.25, 1, 2.33, 4, 그리고, MTS가스만 사용하는 경우로 나누어 각각을 두겹게 증착하였다.

X-선 회절법 (XRD)으로 증착되는 각 경사층들의 상을 확인하였고, 증착층의 미세구조 및 균열의 양상은 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하였다. 각 층의 조성을 SEM의 EDS를 이용해 측정하였다. 또한 각 층의 경도 측정을 위해 미소경도측정기 (Microhardness tester)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 압력을 10 torr, MTS/C₂H₂ = 1로 했을 때 온도에 따른 SiC와 graphite의 수율을 SOLGASMIX-PV 프로그램을 이용해 계산한 값들이다. Fig. 1에서 1000~1300°C 구간에서 SiC와 C의 평형 몰수가 각각 1과 2에 가까운 것을 볼 수 있다. 즉, MTS와

C_2H_2 의 비를 1로 했을 때, 이 구간에서 SiC와 C의 비가 0.5가 된다는 것을 알 수 있다. 이의 결과와 SiC의 증착 속도를 고려하여 본 실험의 증착 조건을 1300°C, 10 torr로 정하였다. Fig. 2는 원료가스 비와 여기서 예상되는 C의 조성비를 계산한 결과를 나타낸 것이다. 이 결과로부터 MTS와 C_2H_2 가스를 이용하여 모든 조성의 조성경사층을 증착시킬 수 있을 것이라 예상할 수 있다.

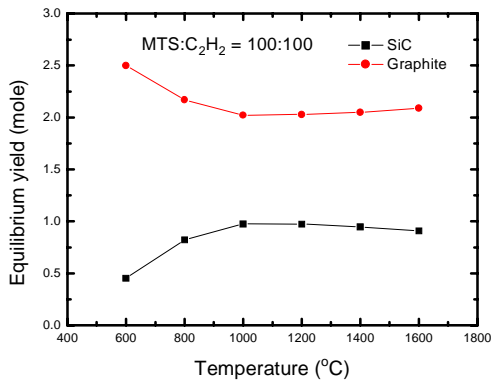


Fig. 1. Calculated relation between deposition temperature and yield of PyC and SiC.

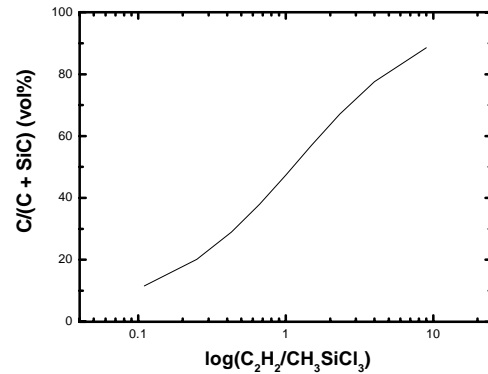


Fig. 2. Calculated relation between the input gas ratio and C/(C+SiC) at 1300°C, 10torr.

Fig. 3은 10층의 C/SiC 조성경사를 둔 증착층의 파단면을 polishing한 후 back scattered electron으로 관찰한 사진이다. 증착층의 두께가 SiC의 양이 많아지는 증착층의 외부 쪽으로 갈수록 점차 두꺼워지지만, 각 층에서의 두께는 균일하고 치밀한 미세구조로 증착 되었음을 알 수 있다. 또한 각 층의 계면은 결함이나 균열이 없이 잘 결합되어 있음을 보이고 있다. 지금까지 C/SiC의 조성경사를 증착시키는 연구가 많이 진행되어 왔지만, 모든 조성을 증착시켜 그의 증착층의 특성을 연구한 결과는 그리 많지 않고,^{21)~23)} Y. Wang 등이 $SiCl_4-C_3H_8-H_2$ 계를 이용해 모든 조성을 증착시켰지만,²⁴⁾ 증착온도가 1400°C 이상이고, 또한 porous한 구조의 증착층이 나타나 모든 조성에서 치밀한 구조를 얻기가 어려웠다. 이에 반해 본 연구에서처럼 MTS와 C_2H_2 를 원료가스로 사용한 경우에는 모든 조성에서 치밀한 미세구조를 갖는 C/SiC 층들을 쉽게 얻을 수 있었다.

Fig. 4는 증착된 carbon의 경도를 1 GPa로, SiC의 경도를 30 GPa로 하여 계산한 각 C/SiC 경사층의 경도값과 실험 측정치를 비교한 것이다. 이들이 잘 일치하는 것으로부터 각 층의 밀도가 높고, SiC와 C의 분포가 균일하다는 것을 예측할 수 있다.

Fig. 5는 C_2H_2 가스의 양을 점차 줄이고, MTS의 양을 점차 늘려감에 따라 증착되는 상들의 XRD 결과를 나타낸 그림이다. 공급되는 MTS의 양이 많아짐에 따라 점차적으로 C의 peak이 사라지면서 SiC의 peak이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이로부터 각 조성 경사층은 결정질의 C와 SiC의 두 조성으로 이루어져 있고 점차적으로 C의 양이 줄어들고 SiC의 양이 많아지는 조성경사층이 증착되고 있는 것을 알 수 있다. 각 층의 조성 분포

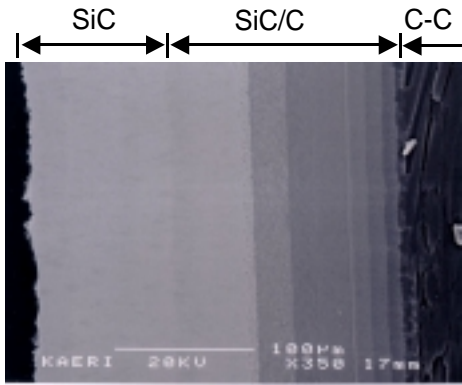


Fig. 3. Polished cross-sectional morphology of C/SiC compositionally graded layers (back scattered electron image)

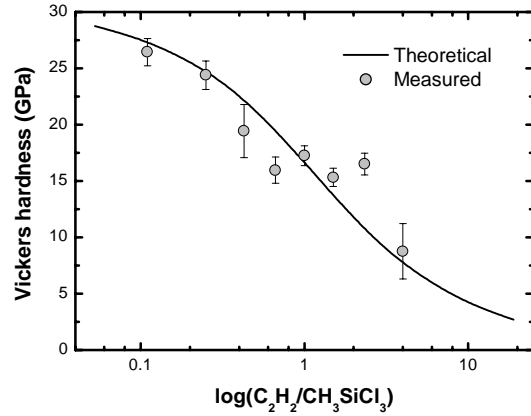


Fig. 4. Comparison between calculated (line) and measured (symbols) hardness of C/SiC layers.

를 정량적으로 알아보려고 EDS 분석을 해 본 결과 위에서 SOLGASMIX-PV 프로그램으로 계산하여 Fig. 2에 나타낸 결과와 비슷한 조성분포를 가지고 모든 조성의 경사층이 증착 되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이는 모든 조성 구간에서 MTS와 C_2H_2 의 유량을 조절함으로써 쉽게 원하는 조성의 C/SiC 층을 얻을 수 있음을 의미한다.

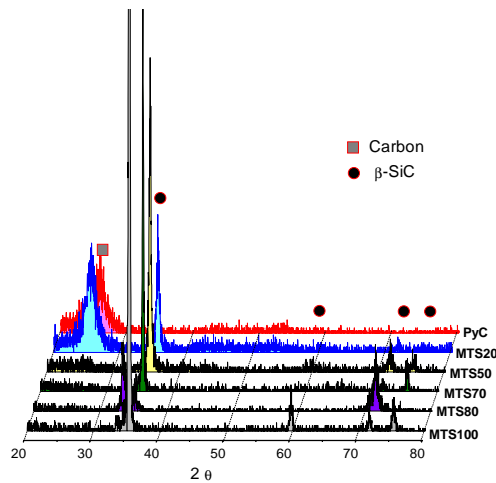


Fig. 5. XRD patterns of the C/SiC layers by changing the input gas ratio

Fig. 7에 증착층을 Si에 대해 X-ray mapping한 결과를 나타내었다. 이의 결과로부터 각 C/SiC 경사층에서 SiC와 C의 분포가 균일하게 이루어져 있는 것을 확인 할 수 있다. 이는 Fig. 4에서 각 층의 경도를 측정하여 계산치와 비슷한 측정값을 가짐으로써, SiC와 C의 분포가 균일할 것으로 예상한 결과를 뒷받침 해 주고 있다.

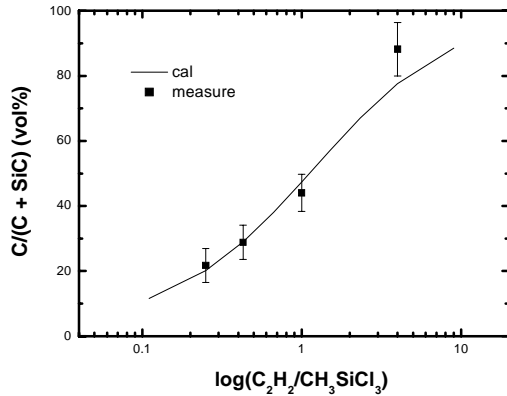


Fig. 6. Comparison between calculated (line) and measured (points) composition of C/SiC layers deposited at 1300°C, 10torr

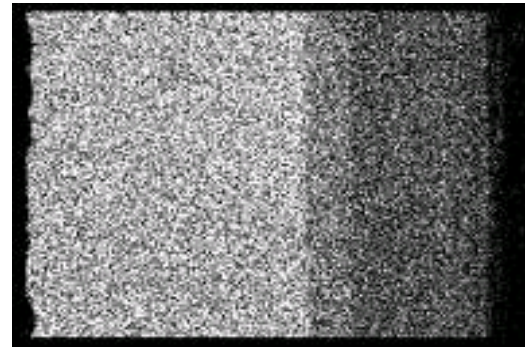


Fig. 7. X-ray mapping of Si for C/SiC compositionally graded layers.

조성 경사층에 의한 응력 완화 경향을 알아보고자, 조성경사층을 중간층으로 도입하지 않고 순수한 SiC층만을 증착한 경우와 2층, 5층, 10층의 조성경사층을 증착하였을 때, 표면층에 발생하는 균열을 관찰하였다. Fig. 8은 단위 면적당 균열의 길이를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 조성경사층의 층 수를 증가시킴에 따라 점차적으로 균열의 밀도가 낮아지고 있음을 알 수 있다. 이로부터 보다 완만한 조성경사층을 이루는 경우가 C-C복합체와 SiC 사이에서 발생하는 열응력 완화에 보다 효과적이라는 것을 예측할 수 있다. 그러나,

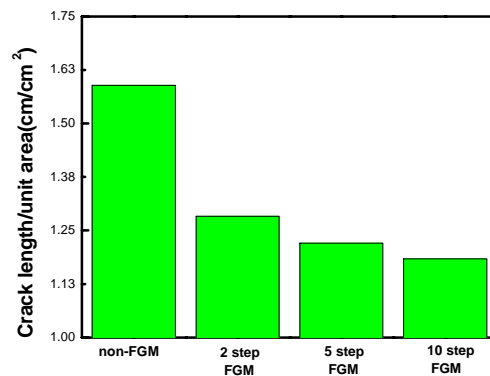


Fig. 8. Effect of FGM interlayer on the cracking behavior of SiC-coated C-C composites.

이러한 응력완화와 균열의 발생과의 관계를 보다 자세히 이해하기 위해서는 각 조성 경사층의 특성에 대한 보다 많은 자료의 확보와 경사층을 어떻게 배열시킬 것인가 하는 문제에 보다 많은 연구가 필요하리라고 본다.

4. 결 론

- 1) 조성경사층에서 각 층의 조성은 SOLGASMIX-PV를 이용하여 계산한 값과 EDS분석으로 측정된 값이 잘 일치하였다. 이로부터 MTS와 C₂H₂의 유량비를 조절함으로써 쉽게 조성경사층을 형성시킬 수 있음을 확인하였다.
- 2) 각 조성경사층은 기공이 없는 치밀한 구조를 보였으며, 각 경사층에서 SiC와 C의 분포가 균일한 미세구조를 가지고 있었다.
- 3) 조성경사층의 층수를 증가시킴에 따라 균열의 길이가 점차적으로 줄어들었다. 이로부터 경사층의 도입이 응력 해소에 효과가 있는 것으로 보인다.
- 4) 보다 효과적인 응력 완화를 통해 완벽한 산화방지층의 형성을 위해서는 각 층의 보다 많은 특성 파악과 더불어 각 층의 적절한 배열 즉, 각 층의 두께, 조성, 밀도 등의 조절이 필요할 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. J. Roth, J. Nucl. Mater., 266-269, 51-57 (1999).
2. W. Dienst, Fusion Eng. Design, 16, 311-316 (1991).
3. H. Bolt, Fusion Eng. Design, 22, 85-98 (1993).
4. R. A. Causey and W. R. Wampler, J. Nucl. Mater., 220-222 (1995).
5. E. Fitzzer, Carbon, 25(2) 163-190 (1987).
6. S. Awasthi, J. L. Wood, Adv. Ceram. Mat., 3(5), 449-451 (1988)
7. 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.
8. D. W. McKee, Carbon, 24(6) 737-741 (1986)
9. D. W. McKee, C. L. Spiro, and E. J. Lamby, Carbon, 22(3) 285-290 (1984).
10. P. Ehrburger, P. Baranne, and J. Lahaye, Carbon, 24(4) 495-499 (1986).
11. M. E. Westwood, J. D. Webster, R. J. Day, F. H. Hayes, R. Taylor, J. Mater. Sci., 31, 1389-1397 (1996).
12. J. R. Strife, J. E. Sheehan, Ceram. Bull., 67(2) 369-374 (1988).
13. J. Deng, Y. Wei, and W. Liu, J. Am. Ceram. Soc., 82(6) 1629-1632 (1999).
14. F. Lamouroux, G. Camus, and J. Thebault, J. Am. Ceram. Soc., 77(8) 2049-2057 (1994).

15. J. Nakano, K. Fujii, M. Shindo, *J. Nucl. Mater.*, 217, 110–117 (1994).
16. A. Sakai, N. Kitamori, K. Nishi, and S. Motojima, *Mater. Lett.*, 25, 61–61 (1995).
17. L. F. Cheng, Y. Xu, L. Zhang, and X. Yin, *Carbon*, 38, 1493–1498 (2000).
18. G. Savage, pp. 193–225 in *Carbon–Carbon Composites*, Chapman&Hall, 1992.
19. J. Nakano, K. Fujii, R. Yamada, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(11) 2897–2902 (1997).
20. W. Kowbel, J. C. Withers, P. O. Ransone, *Carbon*, 33(4) 415–426 (1995).
21. S. Yajima, T. Hirai, *J. mater. Sci.* 4 (1969) 416.
22. S. Marinkovic et al., *Carbon* 8 (1970) 283.
23. J. L. Kaae, T. D. Gulden, *J. Amer. Ceram. Soc.* 54 (1971) 605.
24. Y. Wang, M. Sasaki, T. Goto, T. Hirai, *J. Mater. Sci.*, 25, 4607–4613 (1990).