2000 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

핵융합로 플라즈마 대면재로서의 탄소-탄소 복합체에의 SiC 증착 연구

Chemical Vapor Deposition of SiC on C-C Composites as Plasma Facing Materials for Fusion Application

김원주, 이민용, 박지연, 홍계원, 김정일*, 최두진*

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150
*연세대학교
서울특별시 서대문구 신촌동 134

요 약

C-C 복합체는 원자번호가 낮은 탄소로 이루어져 있고 고온에서 우수한 기계적 특성을 유지하기 때문에 핵융합로의 플라즈마 대면재로서 응용이 기대되고 있다. 또한 군수 및 일반 산업용으로서 항공기, 우주선 등의 고온용 구조재료로도 적합한 소재이다. 하지만 탄소로 이루어진 C-C 복합체는 수소에 의한 침식에 취약하며 공기중에서 쉽게 산화가 일어나기 때문에 내침식성 향상과 산화 방지를 위해 적절한 코팅층을 형성시켜야 할 필요가 있다. 이러한 코팅층으로서 SiC, TiC 등이 고려되고 있는데 특히 SiC는 C-C 복합체와 물리화학적인 친화성이 우수하여 SiC를 C-C 복합체의 코팅층으로 적용하기 위해 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나 SiC와 C-C 복합체는 열팽창 계수의 차가 커서 제조 또는 사용중의 열응력으로 인해 코팅층에 균열이 발생함으로써 코팅막의 특성을 저하시키는 요인이 된다. 본 연구에서는 화학기상 증착법을 이용하여 탄소층을 중간층으로 형성시키고 그 위에 SiC을 증착하여 SiC 코팅층과 C-C 복합체 기판간의 열응력을 최소화하고자 하였다. 또한 이렇게 제조된 C-C 복합체의 산화저항성을 고찰함으로써 코팅층의 특성을 평가하였다.

Abstract

Because of the low activation and excellent mechanical properties at elevated temperatures, carbon-fiber reinforced carbon (C-C) composites have received much attention for plasma facing materials for fusion reactor and high-temperature structural applications such as aircrafts and space vehicles. These proposed applications have been frustrated by the lack of resistance to hydrogen erosion and oxidation on exposure to ambient oxidizing conditions at high temperature. Although silicon carbide (SiC) has shown excellent properties as an effective erosion- and oxidation-protection coating, many cracks are developed during fabrication and thermal cycles in use due to the coefficients of thermal expansion (CTE) mismatch between SiC and C-C composite. In this study, we adopted a pyrolitic carbon as an interlayer between SiC and C-C substrate in order to minimize the CTE mismatch. The oxidation-protection performance of this composite was investigated as well.

1. 서 론

흑연이나 탄소섬유 강화 탄소 복합체(CFC)는 원자번호가 낮고 고온에서의 우수한 기계적 특성을 유지하기 때문에 핵융합로의 플라즈마 대면재로서 적용될 수 있는 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, B_4C 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]

CFC에 SiC를 코팅막으로 적용하는 연구는 핵융합로용 대면재 뿐만 아니라 항공기, 우주선 등의 고온용 구조재료 분야에서도 많은 연구가 이루어지고 있다. 이는 CFC가 400℃ 이상의 공기중에서 쉽게 산화되기 때문에 고온용 구조재료로 사용하기 위해서는 복합체의 산화 저항성을 증가시킬 필요가 있기 때문이다.[5] C-C 복합체의 산화를 방지하는 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.[6] 첫 번째 방법의 한 예로 C-C 복합체 내에 B_2O_3 또는 P_2O_5 계의 유리를 첨가하여 이들이 고온에서 액상을 형성함으로써 복합체의 산화를 억제하는 방법을 들 수 있다.[7] [9] 그러나 B_2O_3 및 P_2O_5 등은 고온에서 휘발하기 쉽고 수분에 취약하다는 단점이 있기 때문에 1000℃ 이상에서는 사용이 곤란하다.[6] 최근에는 탄소 기지를 SiC로 대체하는 C-SiC 복합체의 제조에 관한 연구도 많이 이루어지고 있다.[10] [12]

외부 코팅 방법은 SiC 및 Si_3N_4 등과 같이 산화 저항 특성이 우수한 재료로 C-C 복합체의 표면을 코팅하는 방법이다.[5,6,13] [15] SiC 또는 Si_3N_4 와 같은 Si-계 세라믹스는 다른 세라믹스에 비해 열팽창 계수가 비교적 작고 산화 저항성이 우수하여 코팅 재료로 가장 많은 연구가 이루어지고 있다.[5] 그러나 SiC나 Si_3N_4의 열팽창 계수(4.0 4.5×10^{-6}/℃)도 탄소섬유의 길이 방향의 열팽창 계수($<1.0\times10^{-6}$/℃)에 비하면 아주 커서 이로 인한 열응력 때문에 코팅층에 균열이 발생한다. 이 균열을 통한 C-C 복합체의 산화를 막기 위해 B_2O_3를 포함하는 유리로 다층 코팅막을 형성하거나 복합체 기지 내에 유리상을 첨가함으로써 균열을 봉합하는 연구가 많이 이루어졌다.[16] [18] 그러나 앞에서 거론하였듯이 B_2O_3 등의 유리상은 휘발성이 강하여 1500℃ 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 기능경사재료 (Functionally Graded Material, FGM)를 중간층으로 도입하는 방법 등이 최근 활발히 시도되고 있다.[19] [23]

본 연구에서는 저압 화학기상 증착법 (Low Temperature Chemical Vapor Deposition, LPCVD)을 이용하여 C-C 복합체 표면에 SiC 층을 형성하였다. 또한 열응력 완화를 위해 C-C 복합체 기판과 SiC 층 중간에 탄소 열분해층을 중간층으로 형성시켜 SiC 층의 균열 형성 정도를 비교하였다. 이렇게 SiC가 코팅된 CFC의 산화저항성을 고찰함으로써 코팅층의 특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

기판으로 사용한 C-C 복합체는 15mm×15mm×2mm의 크기로 절단하여 사용하였고 2차원으로 직조된 plain weave 형태로 밀도는 약 1.60 g/cm^{3}였다. SiC의 화학기상 증착은 알루미나 튜브가 장착된 수평로에서 행하였으며 source 가스로는 methyltrichlorosilane (MTS, CH_3SiCl_3), 운반 및 희석 가스로 H_2를 사용하였다. SiC 및 탄소의 증착조건을 선정하기 위해 SOLGASMIX-PV를 이용하여 적정 조건을 계산하였다. 이로부터 SiC 증착의 경우 전체 가스 유량은 500 sccm, H_2/MTS = 4, 전체 압력은 50 100 torr로 하였고 1200 1300℃에서 1 4시간 동안 SiC의 증착을 행하였다. 기판과 SiC 증착층의 열응력 완화를 위한 중간층으로 탄소를 증착하였는데 이를 위해 source 가스로는 CH_4 또는 C_2H_2를 사용하였고 유량은 400 sccm, 압력은 10 30 torr의 조건으로 1200℃에서 1 15 시간 동안 증착을 행하였다.

X-선 회절법(XRD)으로 증착층의 상을 확인하였고 증착층의 표면 및 파단면의 미세구조는 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하였다. 중간층의 존재유무에 따른 증착층의 균열 양상을 비교하기 위해 SEM 사진으로부터 균열의 길이를 측정하였고 이를 면적으로 나누어 단위 면적당 균열의 밀도를 구하였다. SiC가 코팅된 CFC의 산화저항성을 평가하기 위해 box furnace 또는 TGA (thermogravimetric analysis)를 이용하여 무게 감소를 측정하였다. 이때 승온속도는 10℃/min, 냉각속도는 5℃/min으로 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

탄소 및 SiC의 적정 증착조건을 확립하기 위해 SOLGASMIX-PV를 이용하여 증착조건을 계산하였다. Fig. 1 과 Fig. 2는 각각 증착압력 및 온도변화에 따른 탄소와 SiC의 yield를 나타낸 것이다. 이 결과로부터 탄소의 증착은 1200℃, 50 torr 이하로 설정하였고 SiC의 증

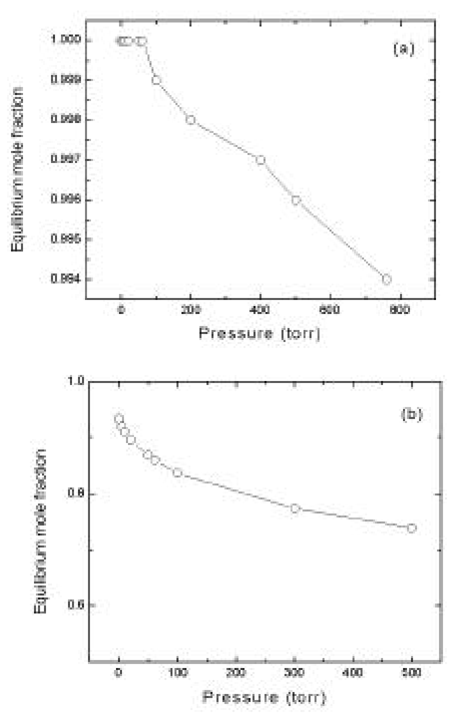

Fig. 1. Calculation of equilibrium mole fraction of carbon (a) and SiC (b) as a function of deposition pressure.

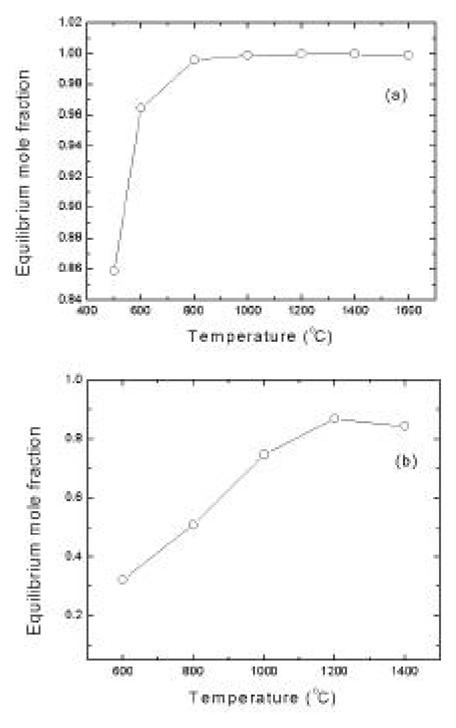

Fig. 2. Calculation of equilibrium mole fraction of carbon (a) and SiC (b) as a function of deposition temperature.

착은 1200 1300℃의 온도에서 50 100 torr로 하였다.

Fig. 3은 기판으로 사용한 C-C 복합체와 SiC 증착층의 X-선 회절 분석결과를 나타낸 것이다. SiC의 증착은 1200℃의 온도에서 50 torr의 압력으로 행한 것이다. 증착층은 순수한 SiC로만 구성되어 있으며 free Si 및 C는 관찰되지 않았다. 증착된 SiC는 (111)면으로 배향

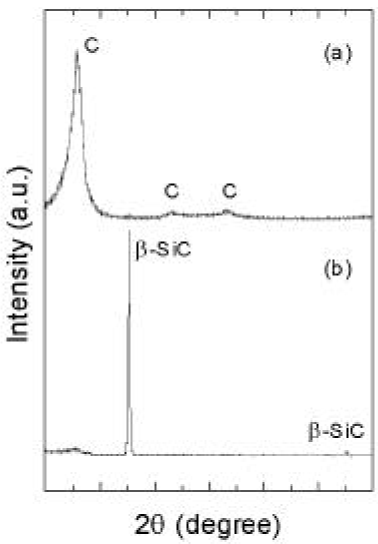

Fig. 3. XRD patterns of C-C composite substrate (a) and deposited SiC layer (b).

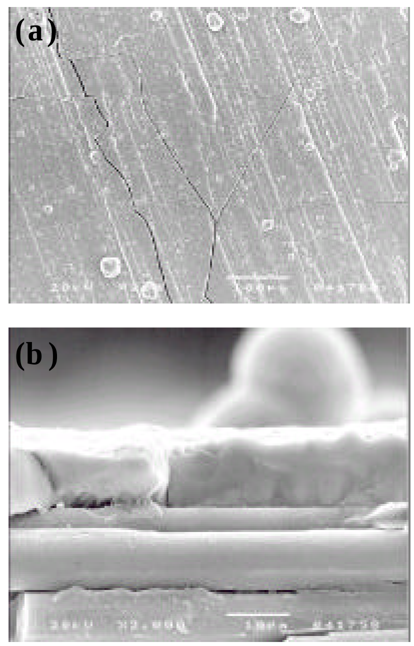

Fig. 4. SEM micrographs of top SiC layer (a) and fracture surface (b) of SiC deposited C-C composite.

된 cubic (3C) SiC의 구조를 보이고 있다. Fig. 4는 이 SiC 증착층의 표면과 파단면에 대한 미세구조이다. SiC 증착층에는 기판과의 열팽창 계수 차이로 인한 균열이 형성되어 있음을 알 수 있다. 증착층의 표면 미세구조는 둥근 입자로 이루어진 round-top 형태의 구조를 보이고 있다. Sasaki 와 Hirai[24)]의 보고에 따르면 C-C 복합체와 SiC의 열팽창 계수 차이에 의해 SiC 증착층에 약 650 MPa의 인장응력이 발생하는 것으로 계산된다. 이 값은 CVD 에 의해 제조되는 SiC 의 강도인 450 600 MPa 보다 큰 것으로 이러한 인장응력으로 인해 SiC 증착층에 균열이 형성됨을 알 수 있다.

위와 같은 인장응력을 완화할 목적으로 SiC와 C-C 복합체 사이에 탄소층을 중간층으로 증착하였다. Fig. 5은 탄소층을 1, 5, 15 시간 증착한 후 SiC를 1시간 동안 증착시킨 시편들의 미세구조를 나타낸 것이다. 1시간 동안 탄소를 증착시킨 경우는 탄소층의 존재를 확인하기 어려웠으며 5시간과 15시간 증착시킨 경우 탄소 중간층의 두께는 각각 2 3 μm 와 7 8 μm 였다. 또한 증착된 탄소층은 층상구조를 나타내었다. 미세구조에서 알 수 있듯이 탄소층이 중간층으로 존재하는 경우에도 모두 SiC 층에 균열이 형성되어 있음을 알 수 있다. 그러나 균열의 단위면적당 길이를 측정한 결과를 보면 Fig. 6에서처럼 탄소층의 증착에 의해 균열의 정도가 감소함을 알 수 있다. 탄소층을 1시간 증착한 경우에도 중간층이 없는 경우와 비교해 보면 균열 정도가 줄어들고 있으며 5시간 증착한 경우 가장 낮은 균열밀도를 나타내고 있다. 이 시편들의 산화저항성을 평가할 목적으로 SiC층만을 증착한 경우와 5시간 동안 탄소를 중간층으로 증착시키고 SiC를 증착시킨 시편에 대해 1000℃의 공기중에서 1시

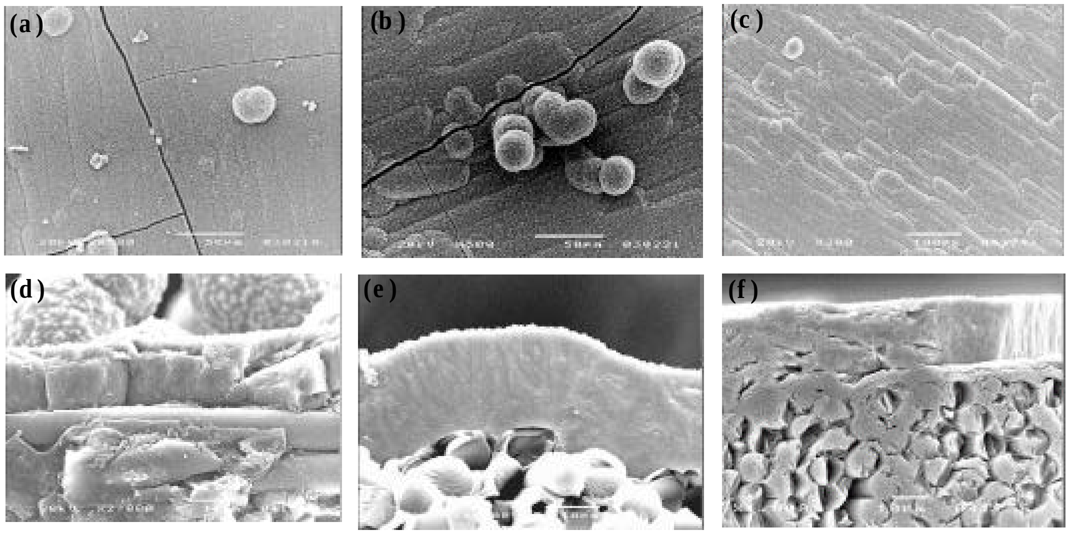

Fig. 5. SEM micrographs of top SiC layer ((a), (b), (c)) and fracture surface ((d), (e), (f)) of SiC-deposited C-C composite with carbon interlayer. Carbon was deposited at 1200℃ for 1 h ((a), (d)), 5 h ((b), (e)), and 15 h ((c), (f)).

간동안 유지한 후 무게 감소를 비교하였다. Figure 7은 그 결과를 나타낸 것으로 SiC만을 증착한 경우에는 60%의 무게 감소가 일어난 반면 탄소층을 중간층으로 증착한 경우에는 32%로 훨씬 작은 무게 감소를 보였다. 이는 탄소층의 증착에 의해 SiC층의 균열 발생이 줄어들어 탄소 복합체가 공기와 접하는 표면적을 줄임으로써 산화 속도가 느려지기 때문이다. Figure 8은 SiC의 증착온도를 1300℃로 하고 증착시간을 4시간 유지하여 SiC 증착층의 두께를 100 μm 까지 증가시킨 시편의 표면과 단면 미세구조를 나타낸 것이다. 1200℃에서 증착시킨 SiC와는 달리 표면 미세구조가 각진 입자들로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이는 증착온도가 증가될수록 증착표면에서의 화학종의 확산 속도가 증가됨으로서 낮은 에너지를 갖는 결정면이 쉽게 발달할 수 있기 때문이다. Figure 9은 코팅층이 없는 CFC와 100μm의 SiC가 증착된 CFC의 TGA 결과를 나타낸 것으로 SiC의 증착에 의해 CFC의 산화 저항성이 크게 증가함을 알 수 있다. 또한 1000℃에서 1시간 유지한 Fig. 7의 결과와 비교하면 이 경우에는 무게 감소가 10%이하로서 SiC층의 두께가 증가됨에 따라 산화속도가 크게 느려

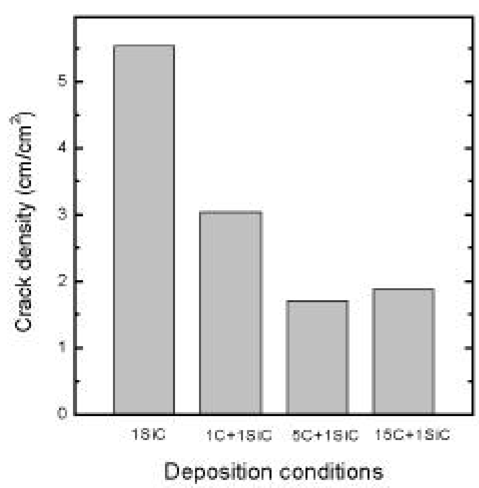

Fig. 6. Areal crack density of SiC coated C-C composite with deposition condition.

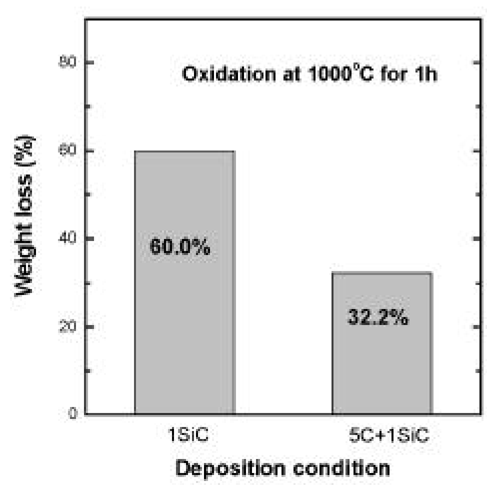

Fig. 7. Oxidative weight loss of SiC coated C-C composite with and without carbon interlayer.

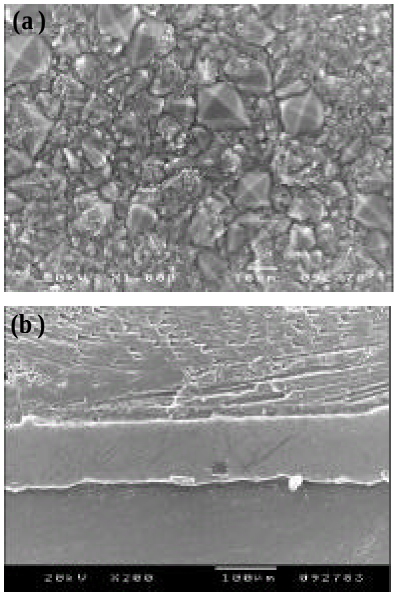

Fig. 8. SEM micrographs of top SiC layer (a) and fracture surface (b) deposited at 1300℃ for 4h.

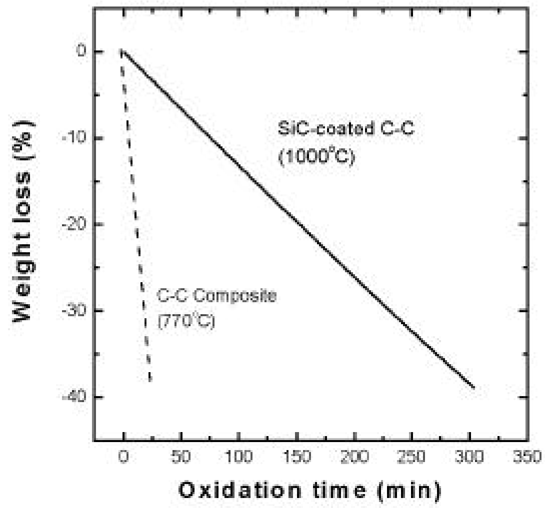

Fig. 9. TGA results of C-C composites with and without SiC protective layer.

짐을 알 수 있다. 이는 SiC가 코팅된 CFC에서 산화속도는 SiC층의 균열을 통한 산소의 확산에 의해 지배되기 때문에 SiC층이 두꺼워짐에 따라 산소의 확산 거리가 증가되었기 때문이라고 여겨진다.

이상의 결과로부터 탄소 중간층이 열응력을 완화하는데 효과적으로 작용하고 있음을 알 수 있으나 SiC 층의 균열은 여전히 존재하였다. 따라서 탄소층의 미세구조를 변화시킴으로써 열적, 기계적 특성을 변화시키거나 최근 연구가 많이 진행되고 있는 것처럼 중간층의 조성을 탄소에서 SiC로 점차 변화시켜 열팽창 계수가 점진적으로 변화하는 기능경사재료를 중간층으로 도입할 필요가 있다고 여겨진다.

4. 결 론

C-C 복합체의 내침식성 개선과 산화를 방지하기 위해 저압 화학기상 증착법을 이용하여 SiC를 코팅하였다. C-C 복합체 기판과 SiC 간의 열팽창 계수의 차로 인한 열응력 때문에 증착층에 균열이 존재한다. 열응력 완화를 위해 탄소층을 중간층으로 도입함으로써 탄소층이 없는 경우에 비해 균열 밀도를 줄일 수 있었으며 1000℃에서 1시간동안의 산화 시험결과 탄소층이 없는 경우는 60%의 무게감소를 나타내었고 탄소층이 중간층으로 존재하는 경우는 32%의 무게감소를 나타내었다.

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. J. R. Strife and J. E. Sheehan, Bull. Am. Ceram. Soc., 67(2) 369-374 (1988).

6. 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.
7. D. W. McKee, Carbon, 24(6) 737-741 (1986)
8. D. W. McKee, C. L. Spiro, and E. J. Lamby, Carbon, 22(3) 285-290 (1984).
9. P. Ehrburger, P. Baranne, and J. Lahaye, Carbon, 24(4) 495-499 (1986).
10. Y. Xu, L. Cheng, L. Zhang, H. Ying, and W. Zhou, J. Mater. Sci., 34, 6009-6014 (1999).
11. J. Deng, Y. Wei, and W. Liu, J. Am. Ceram. Soc., 82(6) 1629-1632 (1999).
12. F. Lamouroux, G. Camus, and J. Thebault, J. Am. Ceram. Soc., 77(8) 2049-2057 (1994).
13. A. Sakai, N. Kitamori, K. Nishi, and S. Motojima, Mater. Lett., 25, 61-61 (1995).
14. F. J. Buchanan and J. A. Little, Surf. Coat. Technol., 53, 137-146 (1992).
15. L. F. Cheng, Y. Xu, L. Zhang, and X. Yin, Carbon, 38, 1493-1498 (2000).
16. Y. Kato, K. Kakamu, Y. Hironaka, N. Arai, N. Kobayashi, and G. R. Pierre, J. Chem. Eng. Jpn., 29(4) 669-674 (1996).
17. Y. -C. Zhu, S. Ohtani, Y. Sato, N. Iwamoto, Carbon, 38, 501-507 (2000).
18. C. Isola, P. Appending, F. Bosco, M. Ferraris, and M. Salvo, Carbon, 36(7-8) 1213-1218 (1998).
19. R. Yamada and K. Fujii, Mater. Sci. Forum, 308-311, 902-907 (1999).
20. V. Wunder, N. Popovska, A. Wegner, G. Emig, and W. Arnold, Surf. Coat. Technol., 100-101, 329-332 (1998).
21. Y. -C. Zhu, S. Ohtani, Y. Sato, and N. Iwamoto, Carbon, 37, 1417-1423 (1999).
22. L. Cheng, Y. Xu, L. Zhang, and X. Yin, Carbon, 37, 977-981 (1999).
23. Y. Wakamatsu, T. Shoji, K. Ogawa, and I. Hino, Mater. Sci. Forum, 308-311, 416-421 (1999).
24. M. Sasaki and T. Hirai, pp. 83-88 in proceedings of the 1st international symposium, edited by M. Yamanouchi et al., Sendai, Japan, 1990.