

## 고온에서 탄소/탄소 복합재료의 산화억제제의 영향

최창구 · 이원종 · 박종욱  
한국과학기술원 재료공학과  
(1990년 12월 29일 접수)

### The Effects of Inhibitors Impregnated in C/C Composite at High Temperature

C.G. Choi, W.J. Lee and C.O. Park

Department of Materials Science and Engineering, KAIST

(Received December 29, 1990)

#### 요 약

여러 연구자들이 C/C 복합재료위에 증착된 SiC 피막층에서 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면으로부터 1300°C~1700°C의 온도에서 기공이 발생하는 것을 관찰하였다. 이러한 온도는 순수한 SiC 피막층의 경우 1500°C와 1700°C에서는 열역학적인 계산결과와 잘 들어 맞았으나 1300°C~1400°C의 저온기공 관찰은 계산치와 맞지 않았다. 이러한 저온에서의 기공발생을 설명하기 위하여 C/C 복합재료나 SiC 피막층내에 포함된 수소 수증기 등의 불순물과 B, Al, Zr 등과 같은 산화억제제의 영향을 열역학적으로 계산하였다.

#### ABSTRACT

Numerous researchers have observed the bubble formation from C/C composite at high temperature (1300°C~1700°C). According to thermodynamic calculation, the bubble can be formed at the temperatures above 1500°C in the case of SiC coated C/C composite. However, the bubble below 1500°C could not be explained. Therefore, in an effort to explain the low temperature bubble formation, the effects of inhibitors such as B, Al, Zr and Si were thermodynamically investigated along with hydrogen and water vapor impurities resolved in C/C composite and SiC coating layer.

#### 1. 서 론

여러 학자들이 고온재료로서의 SiC의 중요성 때문에 SiC의 산화특성에 대하여 많은 연구를 해왔다. 그러나 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면에서의 기공발생 현상을 서로 다른 온도에서 관찰 보고하고있다. 예를 들면 Mieskowski<sup>1)</sup>는 1300°C에서 기공이 발생한다고 보고하였고, Hinze<sup>2)</sup>와 Doherty<sup>3)</sup>와 Schiroky<sup>4)</sup>는 각각 1400°C, 1500°C, 1700°C에서 기공발생을 관찰하였다.

전 논문<sup>5)</sup>에서 계산된 바에 의하면 Doherty의 1500°C 기공 관찰은 C를 포함하는 SiC층의 산화특성과 잘 일치하며 Schiroky의 1700°C 기공관찰은 Si이 포함된 SiC층의 계산치와 잘 일치하였다. 그러나 Mieskowski와 Hinze의 1300°C와 1400°C의 낮은 온도에서의 기공 관

찰은 순수한 SiC 층의 산화현상으로 설명되어지지 않았다. 그래서 이러한 저온에서의 기공발생 관찰을 설명하기 위해 H나 B, 수증기 등과 같은 불순물의 영향을 열역학적으로 계산코져 한다.

또한 대부분의 C/C 복합재료나 SiC 증착시 증착층의 균열 파괴를 보호하기 위해 B 등과 같은 산화억제제 (inhibitor)를 포함시키고 있는데 이러한 산화억제제의 역할을 열역학적으로 해석하고져 한다.

#### 2. B의 영향

C/C 복합재료 위에 증착된 SiC층이 온도변화에 의한 열팽창 계수의 차이에 의해 균열이 발생되었을 때(Fig. 1) 파괴된 부분을 일시적으로 외부의 산화성 분위기로

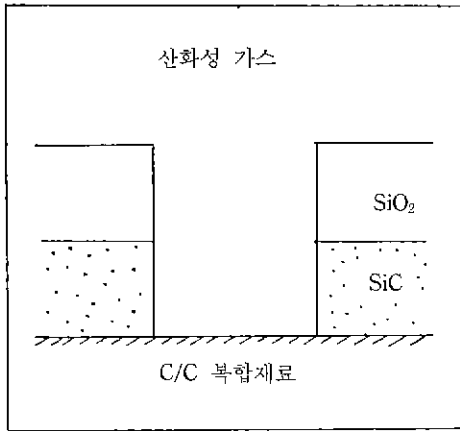


Fig. 1. Schematic figure of C/C composite with cracked SiC coating layer.

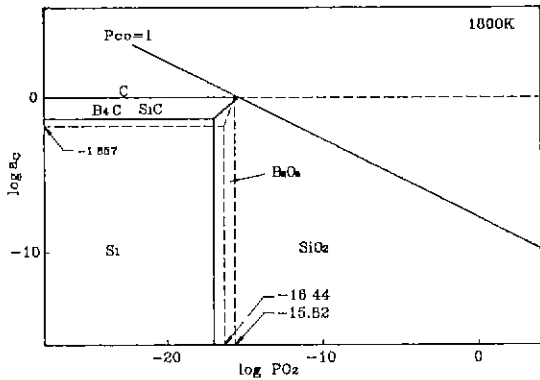


Fig. 2. B-C-O phases stability diagram superimposed on Si-C-O system at 1800 K.

부터 격리 보호해주는 역할로서 C/C 복합재료 및 SiC 보호피막내에 B 산화억제제가 현재 포함되어 사용된다. SiC층이 파괴된 균열기공의 밀부분에서는 산소의 분압이 외부 산소 압력보다 낮기 때문에 산화붕소피막이 생기기 위해서는 산화붕소를 형성하는 평형산소분압이 SiO<sub>2</sub>를 형성하는 산소입력보다 낮아야 한다.

비교를 위해서 1800 K에서 B-C-O 상평형도를 Si-C-O 평형도 위에 겹쳐서 Fig. 2에 표시하였다. Fig. 2에 의하면 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 SiO<sub>2</sub>보다 덜 안정함을 알 수 있다. 즉 B/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 평형산소 압력이 Si/SiO<sub>2</sub>의 평형산소 압력보다 높은 것으로 계산된다. 그러나 B는 C/C 재료속에 B<sub>4</sub>C의 상태로 존재하기 때문에 B의 활동도는 다음식에 의해 결정된다.



Table 1. Equilibrium Oxygen Pressures for Various Activities of Boron and Silicon

온도 (K)	a <sub>B</sub>	a <sub>Si</sub>	log P <sub>O<sub>2</sub></sub> (B/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	log P <sub>O<sub>2</sub></sub> (Si/SiO <sub>2</sub> )
1000	0.33	0.0004	-34.75	-34.76
1200	0.41	0.0017	-27.71	-27.51
1400	0.48	0.0047	-22.70	-22.33
1600	0.54	0.0103	-18.96	-18.48
1800	0.59	0.0238	-16.05	-15.49
2000	0.64	0.0540	-13.74	-13.13

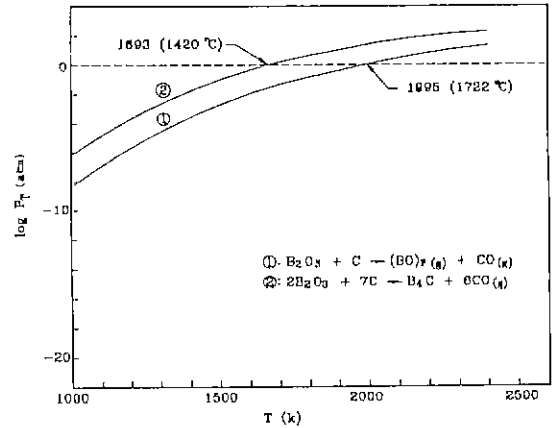


Fig. 3. Total vapor pressure vs. temperature resulting from the reaction between B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and C.

반면 C상이 포화된 SiC의 Si의 활동도는 다음식에 의해 결정된다.

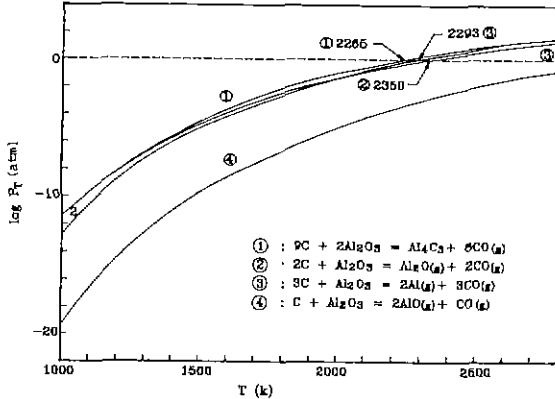


반응식 (1)과 (2)에 의해 계산된 B와 Si의 활동도와 그로부터 계산된 산화물의 평형압력을 Table 1에 열거하였다.

Table 1의 계산결과에 의하면 전온도 영역에서 C/C 복합재료내에 포함된 B의 활동도는 Si의 활동도보다 10 배 이상 높은 값을 보여주고 있다. 이러한 B와 Si의 활성도를 바탕으로 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>를 형성할 수 있는 평형 산소분압을 계산하여 Table 1의 4행과 5행에 표기하였다. 1000~2000 K의 전온도 영역에 걸쳐 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 평형산소 압력이 SiO<sub>2</sub>의 평형산소압력보다 낮음을 보여준다. 즉 이는 SiC 보호피막의 균열에 의해 C/C 복합재료가 산화성 가스에 노출되었을 때 SiO<sub>2</sub> 보호피막보다는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 보호피막을 더 쉽게 만들고 있음을 보여준다. 그

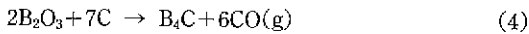
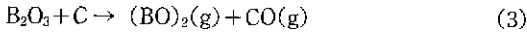
**Table 2.** Equilibrium Oxygen Pressures for Al and B inhibitor at 1800 K

첨가제	활동도	산화물 형성 평형산소압력 (log P <sub>O<sub>2</sub></sub> )
Al	0.235	-20.41
B	0.59	-16.05



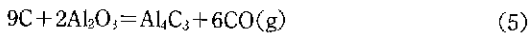
**Fig. 4.** Total vapor pressure vs. temperature resulting from the reaction between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and C.

러나 이렇게 형성된 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 C와 아래와 같은 반응에 의해 기공이 쉽게 발생됨을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 계산은 전 논문<sup>5)</sup>의 계산방법과 동일하게 계산하였다.



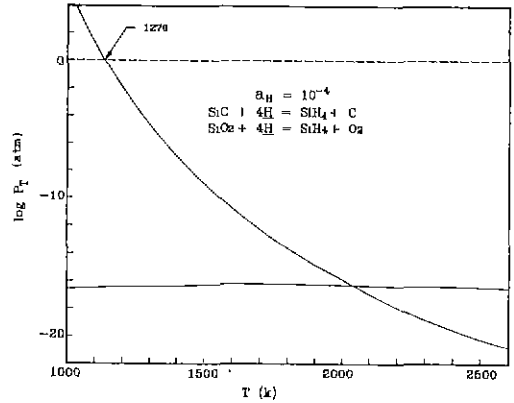
반응 (4)에 의한 총가스의 압력을 온도에 따라 그려 보면 1693 K(1420°C)에서 1기압에 도달함을 알 수 있다. 이는 Hinze가 발표한 1400°C에수의 기공발생 관찰과 잘 일치한다.

그러나 B대신 Al을 산화억제제로 사용하였을 경우는 1800 K에서 Table 2에 나타난 바와 같이 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 더 낮은 산소분압에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화피막을 형성하고 이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막은 C와 반응 (5)와 같이 반응하여 Fig. 4에 나타난 바와 같이 2265 K(1992°C)까지 기공발생에 필요한 1기압에 도달하지 않는 것으로 계산된다.



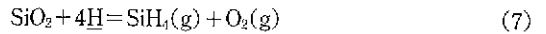
이 온도는 B이나 Si보다 각각 600°C, 300°C 정도 높은 온도로 Al 산화억제제가 B보다 훨씬 기공발생 반응을 억제시켜줌을 보여준다.

### 3. 수소의 영향



**Fig. 5.** Total vapor pressure vs. temperature resulting from the residual hydrogen in SiC layer.

SiC 증착이 대부분 탄화수소가스(CH<sub>4</sub>)와 SiH<sub>4</sub>와 같은 규소의 수소화합물 가스를 이용한 화학증착 방법을 사용하고 있기 때문에 필연적으로 수소가 SiC 증착층내에 불순물로 포함되어지게 된다. 이 H 불순물은 SiC, Si나 SiO<sub>2</sub> 등과 아래와 같은 반응으로 가스를 생성하게 된다.



반응식 (7)~(9)에 의한 가스 압력은 수소불순물의 농도를 100 ppm(a<sub>H</sub> = 10<sup>-4</sup>)으로 가정했을 때 1000 K 이상의 온도범위에서 각각 10<sup>-11</sup>, 10<sup>-20</sup>, 10<sup>-17</sup> 기압으로 거의 무시할 만큼 작게 계산되었다. 그러나 SiC 피막내에 존재하는 수소불순물은 반응식 (6)과 같은 반응으로 SiH<sub>4</sub> 가스를 발생하여 Fig. 5에서 보는 바와 같이 1270 K(997°C) 이하의 온도에서는 1기압 이상의 높은 압력을 나타내고 있다. 그러나 반응 (6)은 발열 반응인 관계로 고온으로 갈수록 그 반응정도가 작아져서 1500 K 이상에서는 거의 수소불순물의 영향은 무시할 수 있을 정도로 작다. 피막층내에 산화억제제를 사용했을 경우 이러한 산화억제제가 수소불순물과 발생하는 반응하여 휘발성 가스의 압력을 Table 3에 B, Al, Zr에 대해 열거하였다. 이 때 각 산화억제제의 활동도는 탄소와 그 첨가제의 탄화물이 공존할 때의 활동도를 갖는다고 가정하였다. B은 Si에 비해 1300 K 이하의 저온에서의 H와 덜 반응하는 성질을 보이거나 1300 K 이상에서는 수소와 반응하여 0.015기압의 BH<sub>3</sub> 가스를 1400 K에서 발생시켜 Si

**Table 3.** The Effects of B, Al and Zr on Resolved Hydrogen

T(K)	$a_{Zr}$	$a_H = 10^{-4}$	$a_H = 10^{-5}$	$a_H = 10^{-6}$
		$\log P_{ZrH}$	$\log P_{ZrH}$	$\log P_{ZrH}$
1000	$1.7 \times 10^{-7}$	-23.55	-24.55	-25.55
1200	$1.8 \times 10^{-6}$	-20.05	-21.05	-22.05
1400	$1.0 \times 10^{-5}$	-17.57	-18.57	-19.57
1600	$3.8 \times 10^{-5}$	-15.73	-16.73	-17.73
1800	$1.1 \times 10^{-4}$	-14.30	-15.30	-16.30
2000	$2.4 \times 10^{-4}$	-13.17	-14.17	-15.17

$Zr + H = ZrH(g)$  where  $Zr$  is determined from the reaction  
 $Zr + C = ZrC$ .

T(K)	$a_{Al}$	$a_H = 10^{-4}$	$a_H = 10^{-5}$	$a_H = 10^{-6}$
		$\log P_{AlH}$	$\log P_{AlH}$	$\log P_{AlH}$
1000	0.006	-6.52	-7.52	-8.52
1200	0.023	-5.79	-6.79	-7.79
1400	0.059	-5.29	-6.29	-7.29
1600	0.119	-4.93	-5.93	-6.93
1800	0.208	-4.65	-5.65	-6.65
2000	0.324	-4.44	-5.44	-6.44

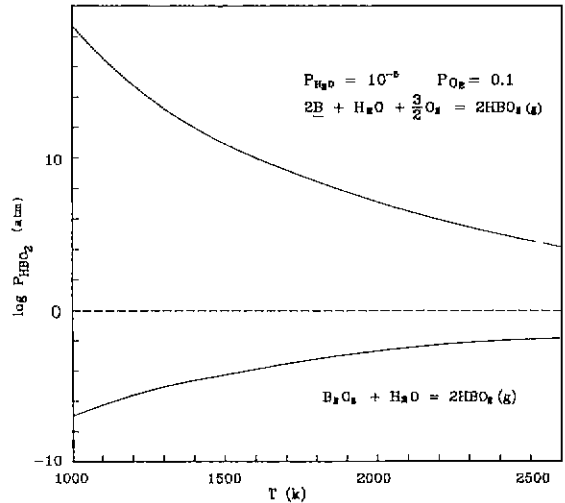
$Al + H = AlH(g)$  where  $Al$  is determined from the reaction  
 $4Al + 3C = Al_4C_3$ .

T(K)	$a_{Al}$	$a_H = 10^{-4}$	$a_H = 10^{-5}$	$a_H = 10^{-6}$
		$\log P_{BH_3}$	$\log P_{BH_3}$	$\log P_{BH_3}$
1000	0.33	-6.65	-3.65	-0.65
1200	0.41	1.73	-1.27	-4.27
1400	0.48	-1.81	-4.81	-7.81
1600	0.54	-4.48	-7.48	-10.48
1800	0.59	-6.58	-9.58	-12.58
2000	0.64	-8.26	-11.26	-14.26

$B + 3H = BH_3(g)$  where  $B$  is determined from the reaction  
 $4Al + 3C = Al_4C_3$ .

( $0.9 \times 10^{-1}$ 기압, 1400 K)보다 잘 반응하는 것으로 계산 되었다. 또한 Al이나 Zr 산화억제제는 H불순물에 의한 영향이 1000 K 이상의 온도에서 무시할 정도의 작은 계산 값을 보여주고 있다. B의 경우도 약 1300 K 이상에서는 H불순물에 의한 기공발생을 기대하기는 어렵다.

**4. 수증기의 영향**



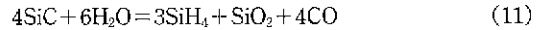
**Fig. 6.** Vapor pressure resulting from B, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> (Assume P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-1</sup> atm, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 10<sup>-5</sup> atm).

**4.1. 순수한 SiC층**

SiC 피막내에 불순물로 포함된 수소는 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면의 평형산소분압에 의해 산소와 반응하여 아래와 같은 반응으로 수증기를 발생시키게 된다.



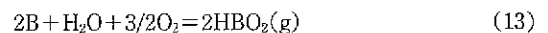
반응 (10)에 의해 생긴 수증기는 SiC와 반응하여 아래 반응식들과 같이 CO와 CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub> 가스를 생성시킬 수 있다.



반응 (11)와 (12)에 의해 발생하는 가스의 총압력을 반응 (10)에서 구한 수증기의 압력을 사용하여 계산한 결과 100 ppm의 수소불순물이 포함된 경우 2500 K 이상에서 1기압 이상의 CO가스를 발생시키며 반응 (12)에 의한 CH<sub>4</sub> 가스분압은 1300°C 이상에서는 거의 무시할 정도로 작다.

**4.2. B를 포함한 SiC층**

수증기는 B와 반응하여 반응식 (13)과 같이 HBO<sub>2</sub>(g) 가스를 발생시킨다.



반응식(13)로부터의 HBO<sub>2</sub> 가스의 평형압력을 Fig. 6에 표시하였다. HBO<sub>2</sub> 압력이 전온도 영역에 걸쳐 1기압 이상으로 나타났다. 반면 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화층과 접촉하고 있는

수증기는 Fig. 6에 보는 바와 같이 1기압보다 작은 압력을 발휘하고 있다.

따라서 열역학적인 측면에서는 B과 H<sub>2</sub>O에 의한 반응가스가 가장 기공발생 확률이 높은 것으로 계산결과 판명되고 있다.

### 5. 결 론

SiC 피막층이나 C/C 복합재료내에 포함되어진 수소 불순물과 산화방지를 위해 인공적으로 포함시킨 B, Al, Zr 등의 산화억제제와의 가능한 반응을 열역학적으로 조사하므로써 다음과 같은 결론을 낼 수 있다.

1. SiC 피막층의 파괴시 Si에 의한 산화피막보다는 B과 같은 C/C 복합재료에 포함된 산화억제제에 의한 산화 보호 피막 형성이 더욱 용이하다.
2. 형성된 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 C과 격렬히 반응하여 Hinze가 관찰한 1400°C에서 높은 가스압력을 갖는다.
3. Al, Zr 등과 같은 산화억제제는 C 뿐만 아니라 포함된 수소불순물의 반응을 억제시켜 주는 효과가 있다.
4. C/C 복합재료나 SiC층에 포함된 수소불순물은 1000

°C 미만의 온도에서 큰 영향을 미치나 1000°C 이상에서는 그 영향을 거의 무시할 수 있다.

5. B는 수증기와 잘 반응한다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 신진기초연구비 지원으로 이루어졌습니다. 한국과학재단의 도움에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. D.W. Mieskowski, T.E. Mitchell and A.H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(1), C-17 (1984).
2. J.W. Hinze, W.C. Tripp and H.C. Graham, "High Temperature Oxidation of Hot Pressed SiC," p. 409-419 in *Mass Transport Phenomena in Ceramics*, eds. A.R. Cooper and A.H. Heuer.
3. J.E. Doherty, *Proc. EMSA*, **30**, 538 (1972).
4. G.H. Schiroky, to be Published in *J Am Ceram. Soc.*
5. 이문희, 박종욱, *J. Korean Ceram Soc.*, **27**(4), p. 543-547 (1990).