

흑연의 내산화성 증진을 위한 실험 계획법에 따른 탄화규소 코팅에 관한 연구

서임춘 · 리원준 · 예병한* · 박종욱

한국과학기술원 전자재료공학과

*국방과학연구소

(1992년 9월 5일 접수)

A Study of the Pack Cemented SiC Coating on Graphite by Experimental Design

Im-Choon Suh, Won-Jun Lee, Byung-Hahn Yeh* and Chong-Ook Park

Department of Electronic Materials Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology

*Agency of Defence Development

(Received September 5, 1992)

요 약

L_82^7 직교 배열표를 이용한 실험 계획법(Experimental Design)을 사용하여 내산화성이 우수한 SiC 코팅을 얻기 위한 pack cementation의 공정조건을 연구하였다. 실험 계획법에서 Si, P_2O_5 , B, Al_2O_3 들의 양과 반응온도, 반응시간, 인산처리의 영향을 시편이 10% 산화되는 온도를 특성치로 하여 조사하였다. 분산분석 결과, 인산 처리가 가장 효과가 큰 공정으로 나타났으며, 20% Si, 3% B, 77% SiC의 혼합 분말로 1550°C에서 7시간 열처리 후 인산 처리를 하는 공정이 적당한 것으로 나타났다. 이 조건에서 pack 코팅한 graphite는 코팅하지 않은 것보다 10% 산화온도가 514°C 향상되었다.

ABSTRACT

A study of the pack cemented SiC coating on graphite was performed and the process conditions were evaluated by means of experimental design. The content of Si, P_2O_5 , B and Al_2O_3 , reaction temperature, reaction time and acid treatment was tested as the experimental variables. The results were analyzed and compared by the characteristic value of 10% weight loss by oxidation. The acid treatment exhibited the most effective anti-oxidation property and the optimum conditions were the powder composition of 20% Si, 3% B and 77% SiC, the reaction temperature of 1550°C for 7 hours with phosphoric acid treatment. The pack coating performed under this condition improved the 10% weight loss oxidation temperature by 514°C compared to the bare graphite.

1. 서 론

잘 알려진 바와 같이 graphite는 높은 열전도도, 낮은 탄성계수, 낮은 열팽창계수와 2700°C 까지 온도에 따라 증가하는 비교적 민족할만한 강도를 가졌으며, 또한 낮은 밀도와 가공의 용이함 등으로 고온 구조용 재료로 많은 장점을 지니고 있다. 그러나, graphite는 고온에서 산소와 반응하여 표면이 마모(chemical erosion)되고 고온에서

상당한 증발(evaporation) 속도를 가지며 고온 기체의 흐름에서 삭마(erosion)현상이 심하여 순수한 상태로 사용하기는 부적합하다. 따라서, graphite를 고온에서 사용하기 위해서는 산화가 발생하는 것을 막기 위해 코팅 처리가 필요하다¹⁾.

코팅 재료로는 텅스텐과 같은 고융점 금속, 산화물, 탄화물, 질화물 등이 있는데, 이 중에서 silicon carbide (SiC)가 가장 유망한 것으로 알려져 있다. 이는 SiC가

용점이 높고 인성이 좋으며, 내산화성과 내마모성이 우수하고 특히 graphite와 열팽창계수가 비슷하기 때문이다²⁾. 가열 및 냉각시 graphite와 코팅 재료간의 열팽창 계수의 차이로 인한 열 응력에 의해서 코팅이 파괴될 수 있으므로 열팽창계수의 차이는 매우 중요한 조건 중 하나이다.

SiC를 코팅하는 방법에는 화학증착법(Chemical Vapor Deposition : CVD)과 Pack Cementation 등이 있다. CVD는 Si를 포함하는 기체상태의 화합물과 C를 포함하는 기체상태의 화합물을 반응시켜 모재 위에 고체상태의 SiC를 입히는 방법이다. Pack Cementation은 pack (혼합 분말)속에 시편을 넣고 pack에서 발생하는 Si 기체나 Si 화합물 기체가 고체 상태의 graphite와 반응하여 graphite 표면을 SiC로 conversion하는 방법이다. 혼합 분말은 코팅에 필요한 원소를 공급하는 source 물질과 기체상태의 화합물로 만들어 시편 표면까지 운반하는 역할을 하는 activator 및 분말이 서로 엉기는 것을 방지하여 pack 내부에 기체의 확산 경로를 유지해주는 inert filler로 구성되어 있다³⁾.

Pack Cementation은 코팅과 graphite 사이의 접착성이 매우 좋고, 복잡한 장치가 필요없으므로 비용이 적게 들며, 모재의 형상에 크게 영향을 받지 않는다는 장점이 있다. 그러나 pack cementation process가 확산 공정이므로 확산 경로를 제어하기 힘들어 균일한 두께를 얻기가 힘들다.

본 실험에서는 실험계획법(Experimental Design)을 사용하여 내산화성이 우수한 SiC 코팅을 얻기 위한 pack cementation 공정조건(혼합 분말의 조성, 반응온도, 반응시간, 분위기, 후처리 등)을 구하였다.

이와같은 pack cementation 공정은 CVD-SiC 층을 입히기 위한 graphite의 전처리로서 graphite 위에 직접 CVD-SiC를 입히는 경우에 비하여 밀착성이 훨씬 향상

된다.

2. 실험방법

본 실험은 Table 1에 나타낸 것과 같이 7 인자(변수) 2 수준을 선정하였고 $L_{8}2^7$ 직교 배열표를 이용하여 Table 2와 같이 실험 계획표를 작성하였다. Pack cementation 공정은 다음과 같다. 우선 모재인 Union Carbide사에서 제조한 UCAR PREMIUM GRAPHITE GRADE ATJ를 diamond saw로 8 mm×12 mm×3 mm 크기와 3 mm×3 mm×3 mm 크기로 절단하여 SiC 연마지(#1200, 1500, 2000)로 표면을 연마한 후, 탈이온수로 세척하고 약 12시간 동안 dry oven에서 건조하였다. 혼합 분말은 Table 2에 나타난 중량비로 무게를 재어 에틸알콜에 섞어 25 rpm의 속도로 ball mill을 이용하여 24시간 동안 혼합하였다. 혼합한 분말을 dry oven에서 24시간에서 48시간 정도 건조하여 pack powder로 사용하였다.

Graphite retort를 이용하여 혼합 분말에 시편을 넣고 retort를 furnace에 넣고 rotary pump로 약 0.1 torr까지 진공을 만든 후 다시 Ar 가스를 채워 1기압을 만든 다음 약 500 sccm의 Ar 가스를 계속 흘려주었다. Ar 분위기에서 1500~1550°C로 가열한 후, 5~7시간 유지시킨 후 1~5°C/min.으로 서서히 냉각시켰다.

인산 처리는 시편을 인산에 넣어 가열하여 인산의 끓는점(150~200°C)에서 2시간 동안 끓인 후 진공 furnace에서 600°C로 3시간 동안 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $\text{CuK}\alpha(\lambda=1.54\text{\AA})$ 단색광을 이용하여 모재와 pack 코팅된 시편의 X선 회절분석 결과이다. JCPDS

Table 1. Factors and Levels Used in This Study

변수	수준	
	1	2
Si(wt%)	20	30
Al_2O_3 (wt%)	0	10
P_2O_5 (wt%)	0	1
B(wt%)	1	3
반응온도(°C)	1500	1550
반응시간(hr)	5	7
H_3PO_4 세척	No	Yes

Table 2. Experimental Design by L_82^7 Orthogonal Array

	Si	Al_2O_3	P_2O_5	B	온도	시간	세척
실험1	20	0	0	1	1500	5	No
실험2	20	0	0	3	1550	7	Yes
실험3	20	10	1	1	1500	7	Yes
실험4	20	10	1	3	1500	5	No
실험5	30	0	1	1	1550	5	Yes
실험6	30	0	1	3	1500	7	No
실험7	30	10	0	1	1550	7	No
실험8	30	10	0	3	1500	5	Yes

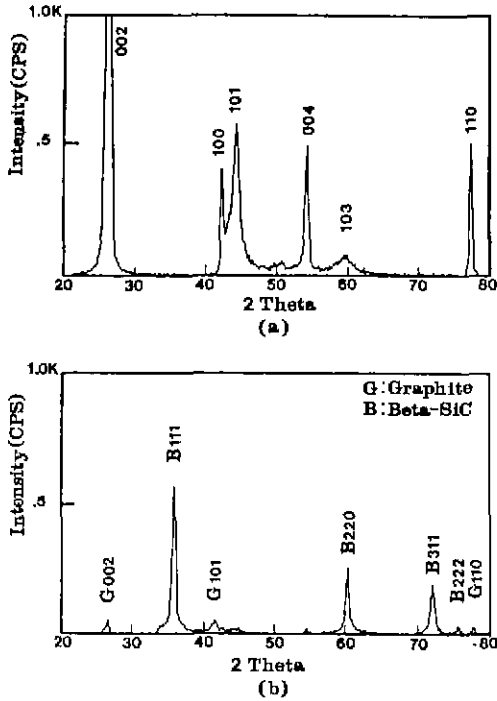


Fig. 1. X-ray diffraction patterns.
 (a) Bare graphite
 (b) Pack coated graphite (Experiment No. 2)

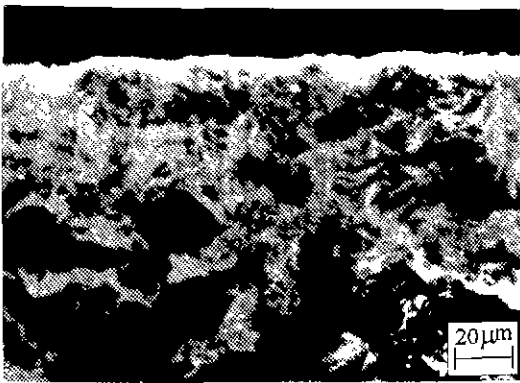


Fig. 2. The cross section of pack coated graphite (Experiment No. 2).

Card로 분석한 결과 모제는 (002) 방향으로 우선 방위가 형성된 흑연구조이었고, coating한 시편은 격자 상수가 4.35Å인 zinc blende 구조의 β-SiC 코팅층이 형성되었으며 peak intensity가 powder pattern과 일치하므로 β-SiC가 random orientation을 갖는 것을 알 수 있다.

Scanning Electron Microscopy(SEM)로 시편의 단면

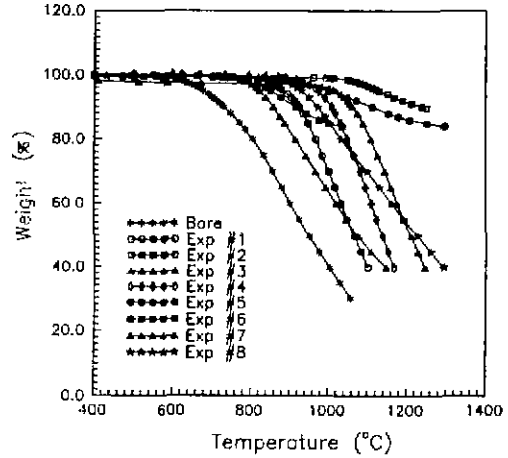


Fig. 3. Oxidation curves of bare graphite and pack coated graphites (heating rate, 10°C/min.; in air).

Table 3. The TG Characteristics of Pack Coated Graphite by Experimental Design

SYSTEM	TG 특성치		
	3%loss	5%loss	10%loss
GRAPHITE	745	767	800
실험1	856	884	925
실험2	1092	1130	1239
실험3	931	1020	1062
실험4	952	975	1008
실험5	950	1003	1112
실험6	817	851	915
실험7	802	823	858
실험8	906	931	973

을 관찰하면 Fig. 2에 나타난 바와 같이 코팅층의 두께가 수 µm에서 수십 µm의 넓은 범위를 나타내고 있다. 이는 graphite 모재가 표면에 많은 결함(pore, micro crack)을 가지고 있고 결함이 있는 부분은 표면에서 깊은 곳까지 Si이 확산되었기 때문으로 생각된다.

코팅의 내산화성을 알아보기 위해 RIGAKU사의 Thermo-Gravimetric Analysis(TGA) 장치를 이용하여 pack 처리하지 않은 bare graphite와 실험 계획표에 따라 pack 처리한 시편을 1300°C 까지 10°C/min.의 승온속도로 무게 변화를 측정된 결과가 Fig. 3과 Table 3에 나타나 있다. 초기 산화는 pack 처리한 시편이 bare graphite보다 150~450°C 높으며 10% 산화되는 온도는 190~510°C

Table 4. ANOVA Table of 10% Oxidation Temperature of Pack Coated Graphite
(a) before pooling

ANOVA Table-Raw Data							
Source	Pool	Df	S	V	F	S'	rho%
Si	[N]	1	17672.000	17672.000			
Al ₂ O ₃	[N]	1	10512.500	10512.500			
P ₂ O ₅	[N]	1	1300.5000	1300.5000			
B	[N]	1	3960.5000	3960.5000			
온도	[N]	1	14620.500	14620.500			
시간	[N]	1	392.00000	392.00000			
인산처리	[N]	1	57800.000	57800.000			
e1	[N]	0	0.00000				
e2	[N]	0	0.00000				
(e)		0	0.00000				
Total (Raw)	[-]	7	106258.00	15179.714			

(b) after pooling

ANOVA Table-Raw Data							
Source	Pool	Df	S	V	F	S'	rho%
Si	[N]	1	17672.000	17672.000	45.08163	17280.000	16.26
Al ₂ O ₃	[N]	1	10512.500	10512.500	26.81760	10120.500	9.52
P ₂ O ₅	[N]	1	1300.5000	1300.5000	3.31760	908.50000	0.85
B	[N]	1	3960.5000	3960.5000	10.10332	3568.5000	3.36
온도	[N]	1	14620.500	14620.500	37.29719	14228.500	13.39
시간	[N]	1	392.00000	392.00000			
인산처리	[N]	1	57800.000	57800.000	147.44898	57408.000	54.03
e1	[N]	0	0.00000				
e2	[N]	0	0.00000				
(e)		0	392.00000	392.00000		2744.0000	2.58
Total (Raw)	[-]	7	106258.00	15179.714			

높게 나타났다. 최적조건을 찾기 위하여 10% 산화온도를 특성치로 하여 미국의 Advanced Systems and Designs Inc.가 개발한 PC용 분산 분석 프로그램 ANOVA-TM 2.20으로 분산 분석을 실시하였다. 분석 결과, Table 4(a)를 얻었다. 여기서 분산이 가장 작은 변수 F(반응시간)을 error pooling하여 Table 4(b)를 얻었다. Table 4(b)에서 변수 C(P₂O₅)의 F값이 신뢰구간 99.5%의 F값 5.59보다 작으므로 error로 처리된다. 각 변수에서 수준에 따른 평균값을 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과에서 최적 공정은 20% Si, 3% B, 77% SiC의 혼합 분말로 1550°C에서 7시간 열처리 후 인산 처리를 하는 공정으로 나타났다.

분산 분석 결과에서 각 변수의 영향을 살펴보면 Si은

20%가 30%일 때보다 평균값이 높게 나타났는데, 이는 Fig. 5에 볼 수 있는 것과 같이 Si이 30%인 경우 crack이 많이 발생하기 때문이다. 이러한 crack은 Si 기체의 양이 과다하여 SiC 표면에 확산하지 못한 Si이 존재하여 잔류 응력이 발생하기 때문으로 생각된다. 또한 일반적인 pack cementation의 경우 source 물질의 양이 많을수록 코팅 공정의 진행이 빨라지는데, 이 실험에서는 그와 같은 경향을 보이지 않은 것으로 미루어 보아 고체상태의 Si이 Si 기체로 승화하여 이 Si 기체가 graphite 표면에 전달되는 gas phase diffusion 단계보다 전달된 Si 기체가 graphite 내부로 확산되는 solid state diffusion 단계가 훨씬 느리게 진행되어 이것이 반응속도를 결정함을 알

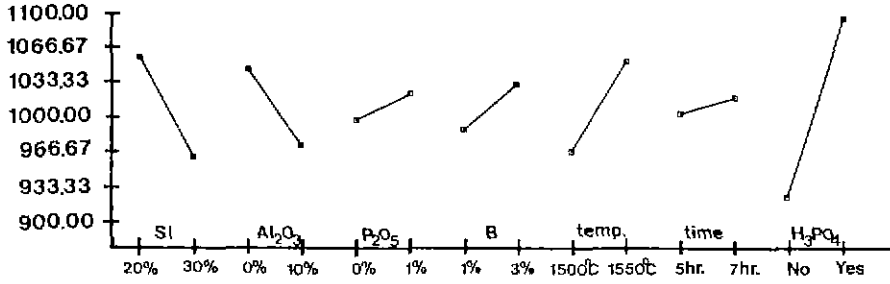
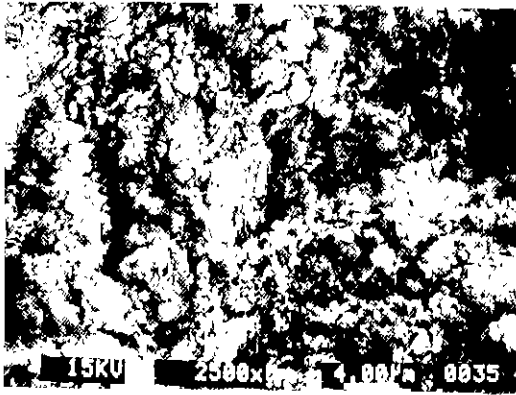
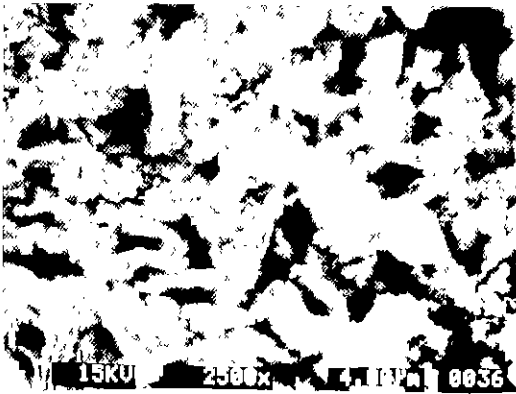


Fig. 4. Graph of level average of 10% oxidation temperature of pack coated graphite in air.



(a)



(b)

Fig. 5. Surface morphology after TGA.

(a) Experiment No. 2 (b) Experiment No. 7

수 있다. Al₂O₃는 10% 넣는 경우보다 넣지 않는 경우가 평균값이 높는데 이는 Al₂O₃가 powder를 응집시켜 inert filler로서의 역할을 수행하지 못하기 때문으로 생각된다. B는 1%보다 3%가 평균값이 높는데 이는 B가 산화되면서 B₂O₃로 glass상을 형성하여 micro crack이나 open

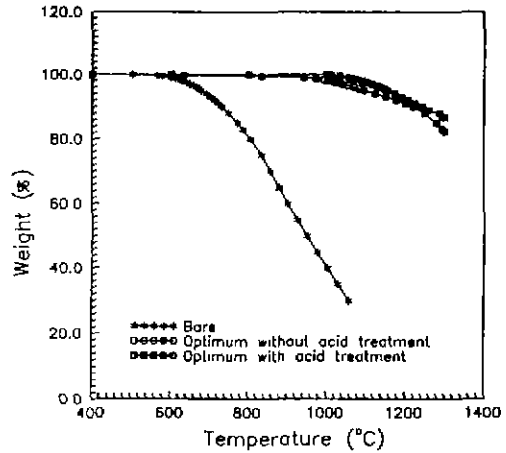
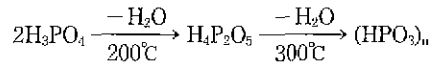


Fig. 6. Oxidation curves of bare graphite and graphite pack coated by optimum condition (heating rate, 10°C/min.; in air).

pore를 메워주는 효과에 의한 것으로 1%일 때는 crack이나 pore를 메우기에 충분한 양이 형성되지 못함을 알 수 있다. 반응온도와 시간은 온도가 높고 시간이 길수록 좋게 나타났는데, 이는 pack process가 확산 제어 과정이므로 충분한 확산으로 코팅층 내부의 잔류 graphite가 제거되기 때문인 것으로 생각된다. 인산 (H₃PO₄) 처리는 우선 pack process중 powder에서 코팅층에 함유된 산화 catalysts(Na, K, Ca 등)의 농도를 줄이고 코팅층의 pore를 통해 노출된 graphite의 active site에 안정한 HPO₃ complex를 형성시켜 산화를 억제하는 효과가 있다 이 효과는 H₃PO₄의 열분해 과정을 통해 쉽게 이해할 수 있다.



위의 같은 열분해의 결과로 HPO₃가 3차원의 net-

work를 형성하여 active site와 결합하여 산화 저항성 증가에 기여하게 된다.

분산 분석 결과로 얻어진 최적조건에서 pack cementation을 한 graphite 시편을 인산 처리 전과 후로 나누어 TGA 실험을 실시하였다. Fig. 6에서 보듯이 pack 코팅을 하지 않은 결과보다 10% 산화온도는 514°C 향상되었다.

4. 결 론

1. X선 회절을 통해 pack 코팅이 격자상수가 4.35Å인 β -SiC로 grain이 random orientation을 하고 있음을 알 수 있었다.

2. ANOVA 분석으로 pack cementation의 공정조건으로는 20% Si, 3% B, 77% SiC의 pack powder 조성으로 반응온도는 1550°C, 반응시간은 7시간, 후처리로 인산 처리를 하는 것이 적당한 것으로 나타났다.

3. 위와 같은 조건으로 pack 코팅한 시편의 10% 산화되는 온도가 bare graphite보다 514°C 증가하였다.

감사의 글

이 연구는 91년도 국방과학연구소 연구비 지원에 의해

이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. G. V. Samsanov and E. P. Epik, "Coatings on Graphite," p. 87 in *Coatings of High Temperature Materials, Part 1*, Ed. by H. Hausner, Plenum, NY, 1966.
2. J. Chown, R.F. Deacon, N. Singer and A.E.S. White, "Refractory Coatings on Graphite," p. 81 in *Special Ceramics*. Ed. by P. Popper. Academic Press, London, 1963.
3. M.G. Hocking, V. Vasantasree and P.S. Sidky, "Metallic and Ceramic Coatings," pp. 173-181, Longman Scientific & Technical, 1989.
4. M.S. Phadke, "Quality Engineering Using Robust Design," pp. 158-159, Prentice-Hall, 1989.
5. D.W. McKee, C. Spiro and E. Lamby, "The Effects of Boron Additives on the Oxidation Behavior of Carbons," *Carbon*, **22**(6), 507-511 (1984).
6. E.J. Hippo, N. Murdie and W. Kowbel, "The Effects of Acid Treatments on Subsequent Reactivity of Carbon-Carbon Composite," *Carbon*, **27**(3), 331-336 (1989).