

論文

탄화 규소 코팅에 의한 흑연재료의 내산화성 향상

김제영* · 홍익표* · 이성수**

Improvement of Oxidative Resistance for Graphite
Coated with SiC by Pack Cementation

Je-Young Kim*, Ik-Pyo Hong* and Soo-Lee Sung**

ABSTRACT

To improve the oxidative resistance for graphite material, SiC was coated on the graphite by pack cementation and the oxidative resistance for the coated specimens was investigated by TGA.

The reaction conditions for pack cementation were 1600°C, 1650°C, and 1700°C for various times with the powder composition of Si 30wt% and SiC 70wt%. The specimens reacted at 1650°C for 5 hours and 1700°C for 4 hours or longer reacted specimens at above temperatures were not decreased their weights during oxidation at 1400°C for 2 hours. The specimens reacted at lower temperature or shorter times at above temperatures lost their weights during oxidation, but oxidative initiation temperature was enhanced about 200°C than that of untreated specimen. The coated SiC was α type.

초 록

흑연재료의 산화저항성을 향상시키기 위해 pack cementation 방법을 이용하여 SiC를 코팅하였으며, 코팅된 시료의 산화 저항성을 조사하였다. Pack 반응은 혼합분말의 조성을 Si 30wt%, SiC 70wt%로 하여, 1600°C, 1650°C, 1700°C에서 각각 수시간 반응시켰다. 코팅된 시료를 1400°C에서 2시간 공기분위기하에서 산화시험을 한 결과 1650°C에서 5시간 이상, 1700°C에서 4시간 이상 반응시킨 시료는 산화되지 않았으며 이것보다 반응시간이 짧은 시료도 무처리시료에 비해 산화개시 온도는 상승시킬 수 있었다. 코팅된 SiC의 형태는 α -SiC로 확인되었다.

1. 서 론

흑연 및 탄소재료는 밀도가 낮고 고온에서의 기계적 특성, 내열충격성, 낮은 열팽창 계수 등 특성이 우

수하고 가공성이 뛰어나므로 고온구조재료로서 많이 사용되고 있다.

그러나 이러한 뛰어난 고온특성을 가지고 있지만 산화성분위기에서는 350°C 이상에서는 탄소가 공기

* 산업과학 기술연구소 탄소재료 연구실

** 산업과학 기술연구소 에너지 연구실

중 산소와 반응하여 일산화탄소 또는 이산화탄소로 가스화 반응이 일어나므로[1] 고온에서 사용하기 위해서는 산화방지를 위한 전처리가 필요하다.

이러한 전처리는 내산화온도에 따라 달라질 수 있으며, 600°C까지 사용할 때는 B_2O_3 , P_2O_5 를 함침시켜 산소와 반응할 수 있는 흑연의 결합을 이러한 분자들이 결합하므로 산화반응을 지연시킬 수 있으나 그 이상의 온도에서는 질화물, 탄화물, 고용융점의 금속등과 같은 것을 표면에 코팅시키므로 산소분자가 흑연과 반응하는 것을 차단시키는 방법을 이용하고 있다[2~3].

고온에서 사용하기 위한 코팅제로서는 특히 SiC가 많이 이용되고 있으며 이것은 흑연과 열팽창계수가 유사하고 1700°C까지 내산화 특성이 뛰어나기 때문이다.

SiC를 흑연에 코팅하는 방법은

- a) Pack Cementation
- b) 용융 Si의 함침
- c) 화학증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)

이 알려져 있으며 Pack Cementation은 Si 증기를 발생시킬 수 있는 조성을 가지는 혼합분말에 시편을 묻고 고온에서 반응 시킴으로서 Si 증기와 흑연이 반응하여 SiC층을 시편의 표면에 형성시키는 방법이다. 이 방법에서 사용되는 혼합분말은 Si 증기를 공급할 수 있는 분말과 이들 분말의 영김을 방지하는 Inert Filler로 구성되어 있다[4].

용융 Si의 함침은 Si분말에 시편을 묻고 Si가 용융하는 온도 이상으로 가열하므로써 용융 Si가 모세관 현상으로 흑연재료의 내부까지 함침되고 또한 반응에 의해 SiC가 형성되는 방법이다[1]. CVD는 Si와 C를 포함하는 기체상태의 화합물을 반응시켜 흑연에 SiC를 코팅하는 방법이다.

Pack Cementation법은 흑연과 코팅막과의 접착성이 뛰어나고 장치가 간단하며 시편의 형상에 영향을 받지 않고 대량으로 처리할 수 있는 장점이 있으나 반응이 2단계로 일어나고 특히 확산 과정에서 반응의 조절이 어렵고 분말의 충전 조건등이 까다로운 단점이 있다[5].

본 실험에서는 흑연재료의 내산화성 향상을 위해 Pack Cementation법을 이용하여 반응온도, 반응시

간을 변화시켜 흑연에 SiC층을 코팅시켜 각 처리 조건에서 생성된 SiC층의 특성을 조사하고 또한 산화 시험을 통하여 이의 효과를 조사하고자 하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 흑연 시편은 유니온 카바이드 사제의 흑연 불럭을 이용하였으며 겔보기 밀도는 $1.74g/cm^3$ 이었다. Pack Cementation에서 사용한 분말은 Aldrich 사제의 Si 및 SiC로서 Si의 입도는 325mesh이하, SiC의 입도는 400mesh 이하인 것을 사용하였고, 이 두분말을 SiC 30wt %, SiC 70wt %의 조성으로 볼밀에서 24시간 혼합한 후 혼합분말로 사용하였다.

흑연 모재는 약 $5mm \times 3mm \times 2mm$ 크기로 절단하여 사용하였고, Fig. 1에 나타난 것과 같이 소형 흑연도가니에 시편을 묻은 후 상층부는 흑연 Foil로 덮고 이소형 흑연도가니를 다시 대형 흑연도가니에 넣은 후 전기로에서 반응시켰다.

전기로내에서의 Pack 반응은 1600°C, 1650°C, 1700°C의 온도에서 실시하였고, 반응시간은 1600°C에서 4, 6, 8시간, 1650°C에서 4, 5, 6시간, 1700°C에서 2, 3, 4시간으로 하였다. 각 반응온도 및 시간에서 Pack 반응시킨 시료는 혼합분말로 부터 분리한 후 시료의 무게를 측정하여 반응 후의 무게증가를 조사하였고, 또한 주사형전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)과 X-선 회절($CuK\alpha$)로서, 코팅된 상태를 조사하였다. 그리고 처리조건에 따른 내산화 특성을 조사하기 위해 열중량 분석기를 이용하여 산화 시험을 행하였다. 산화시험 조건은

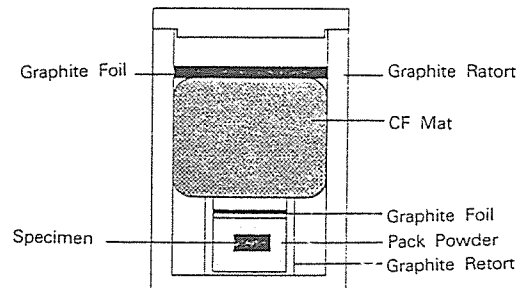


Fig. 1. Cross-section of fired retort.

10°C/min로 1400°C까지 승온한 후 이 온도에서 2시간 유지하였고, 공기의 유속은 30ml/min로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응온도 및 시간에 따른 무게변화

Table 1에 pack 반응시 온도 및 시간의 변화에 따른 시편의 반응 후 무게 증가를 나타내었다. Si/C는 흑연모재의 단위 무게당 혼합분말 중의 Si량을 나타낸 것이다. pack 반응 후 시편의 무게증가는 혼합분말 중 Si가 증발되어 시편의 표면에 Si 또는 SiC로 증착된 양으로 해석할 수 있다. 1600°C에서 4시간 반응후 14%의 무게가 증가되었고, 6시간 반응후는 18%가 증가되었다. 그러나 8시간 반응후의 무게증가는 18%로 6시간 반응시킨 시료와 동일한 무게증가 현상을 보여주고 있다. 1650°C에서는 4시간 pack 반응 후 1600°C에서 4시간 반응시킨 시료와 동일한 무게증가를 나타내었으며, 5시간 반응후는 22%의 무게가 증가되었다. 6시간 반응한 시료는 28%의 무게가 증가하였으며, 반응시간에 따른 무게증가가 뚜렷하다. 1700°C에서는 2시간 반응후 14%, 3시간 반응후 17%, 4시간 반응후는 22%의 무게가 증가하였다. 각 반응 온도에서 4시간 반응시킨 시편의 무게증가를 조사해 보면 1600°C와 1650°C의 무게 증가가 동일하며 1700°C에서는 무게증가가 다른 두 온도에 비교해 크게 되었음을 알 수 있다. 1600°C와 1650°C에서의 무게증가가 반응온도가 차이가 남에도 무게증가의 차이가

나타나지 않은 것은 Si/C의 비가 각각 6.0 및 4.5로서 Si의 공급원의 차이에 따른 결과로 생각할 수 있다. 그러나 1600°C와 1650°C의 6시간 반응한 시료의 무게증가를 비교해 보면 Si/C의 비가 1600°C에서 5.6으로 1650°C의 5.0에 비해 큼에도 불구하고 무게증가는 약 10% 적게 나타났다. 따라서 Si의 증착은 Si/C의 비도 일부 영향을 미치나 전반적으로 보아 온도에 의한 영향을 많이 받으며 온도가 높을수록 짧은 반응시간에 많은 양이 증가되는 것으로 보인다.

3-2. 증착된 코팅의 형태 및 X-선 회절 결과

Fig. 2는 pack반응후의 시편표면을 주사형전자현

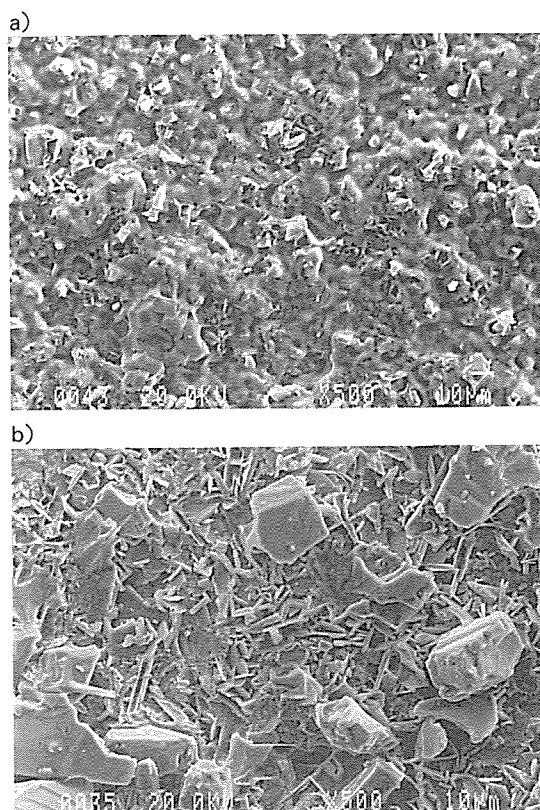


Fig. 2. Scanning electron micrographs of surface of graphite pack coated at a), 1600°C, 8hours b) 1650°C, 4hours c) 1650°C, 5hours d) 1700°C, 3hours e) 1700°C, 4hours.

Table 1. Experimental processing conditions

Sample	Temperature(°C)	Time(hr)	Si/C	Weight gain(%)
A	1600	4	6.0	14
B	1600	6	5.6	18
C	1600	8	5.0	18
D	1650	4	4.5	14
E	1650	5	5.0	22
F	1650	6	5.0	28
G	1700	2	5.0	14
H	1700	3	5.0	17
I	1700	4	5.0	22

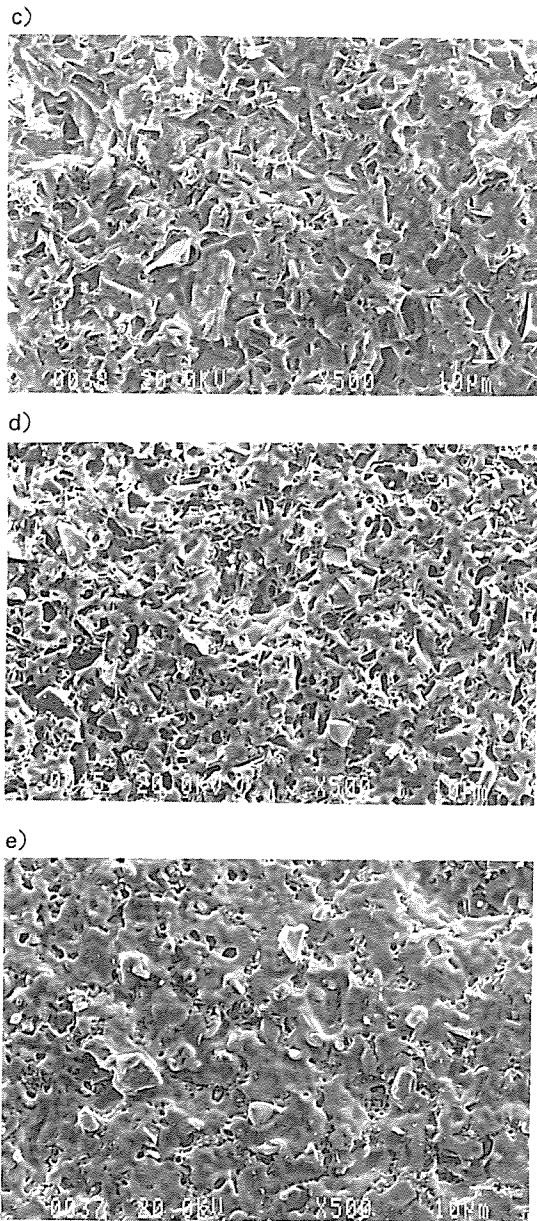


Fig. 2. Continued

미경으로 관찰한 결과이다. 1600°C에서 8시간 반응시킨 시료는 일부 조밀한 코팅층을 보여 주고 있으나, 기공이 많이 있고 코팅되지 않은 부분도 있다. 1650°C에서 4시간 pack 반응시킨 시료는 코팅층이 작은 면의

형태로 불규칙하게 증착된 것으로 나타나 있으며 5시간 반응시킨 시료는 4시간 반응시킨 시료와는 달리 작은 면의 형태는 보이지 않으나 더욱 치밀하게 코팅되어 있다. 5시간 반응 시료의 경우 일부 기공이 보이나 이 기공이 외부와 흑연표면간의 직접연결된 기공인지 SiC층간의 기공인지는 전자현미경 관찰로서는 결정하기 어렵다. 1700°C에서 3시간 반응시킨 것은 기공이 많이 존재하고 있으며, 증착된 형태도 앞에서 설명한 다른 두 온도 영역에서 처리한 시편과 다른 형태를 보여주고 있다. 4시간 반응시킨 시료는 3시간 반응시킨 시료에 비해 기공이 거의 존재하지 않고 있으며, 3시간 반응시킨 시편의 표면위에 계속 증착된 형태로 보여지고 있다. Fig. 3은 pack 반응시킨 시료를 X-선 회절 측정결과를 나타낸 것이다. 1600°C에서 4시간 반응시킨 시료는 C의 002면의 peak가 강하게 나타나고 있으며, Si의 peak도 강하게 나타나고 있다. SiC의 peak는 2θ 가 35.7°에서 나타났으며, 전반적으로 C 및 Si의 peak가 상대적으로

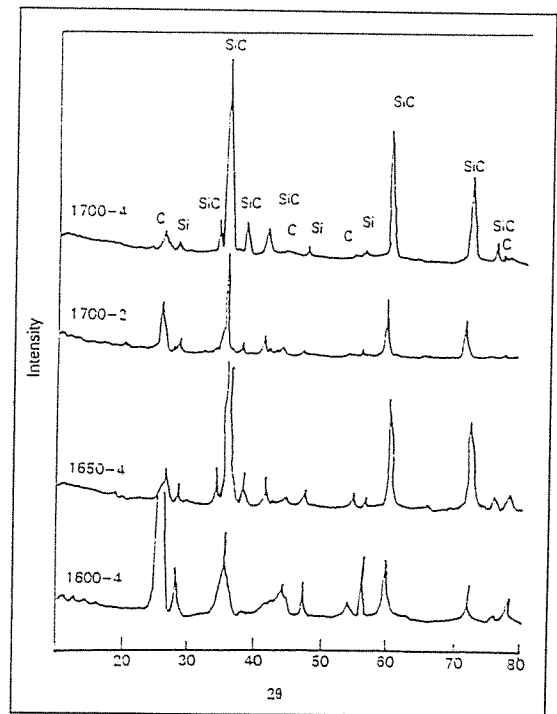


Fig. 3. X-ray diffraction pattern for pack coated graphite.

강하게 나타나고 있다. 즉 1600°C에서는 상당히 많은 부분이 코팅되지 않았으며, 또한 증착된 Si는 SiC로 변화되지 않고 Si의 형태로 남아 있는 것이 많다.

1650°C에서는 C의 peak가 나타나나 상대적으로 약한 것으로 보이며 SiC의 peak는 강하게 나타났다. 1600°C에서 처리한 시료에 비해 20가 34.2 및 38.1°에서 새로운 peak가 나타났으며 이것은 α -SiC의 peak이다.

즉 1600°C에서는 SiC가 β 형태로 생성된 것으로 보이나 20가 38.1°에서 약한 peak가 관측되는 것으로보아 명확한 판단은 하기 어렵다. 1700°C에서 pack 반응시킨 시료는 C 및 Si의 peak가 상대적으로 약하게 나타나고 있으며 SiC의 peak가 매우 강하게 나타나고 있다. 1700°C에서 4시간 반응시킨 시료에 비해 2시간 반응시킨 시료가 C의 peak가 더 강하게 나타났고 이 시료는 1650°C에서 4시간 반응시킨 것보다도 C의 peak가 강하게 나타나나 Si의 peak는 약하게 나타났다. 그러나 1700°C에서 4시간 및 1650°C에서 4시간 반응시킨 시료는 α -SiC의 peak가 뚜렷이 나타나는 것에 비해 1700°C에서 2시간 반응시킨 시료는 38.1°에서는 약하게 peak가 나타났으나 34.2°에서는 peak로 구분하기 어려울 정도의 미세한 peak가 나타나 있다. 그러나 이 보다 낮은 온도인 1650°C에서 반응시킨 시료에서 α -SiC peak가 나타난 것을 보면 비록 반응시간이 이것 보다는 짧지만 고온에서 처리 되었으며, 또한 38.1°에서 나타난 peak를 고려해 보면 1700°C에서 2시간 반응시킨 시료도 역시 α -SiC 일 것으로 생각된다. 위의 결과를 SEM 관측결과와 비교해 보면 1600°C에서 처리한 시료의 경우 표면 코팅층과 흑연층이 섞여져 있는 것으로 추정할 수 있다. 1700°C에서 4시간 처리한 시료는 C의 peak가 약하게 나타나므로 완전히 SiC로 코팅되었다고는 보기 어렵고, 일부가 코팅되지 않은 부분이 남아있는 것으로 판단된다.

4. 산화 시험

Fig. 4, 6, 7은 각 반응온도 및 시간에 따라 peak 반응시킨 시료를 열분석기를 이용하여 산화시험한 결과를 나타낸 것이다.

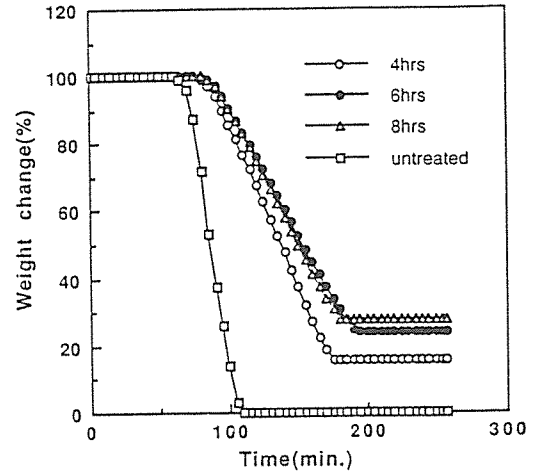


Fig. 4. Oxidation resistance profile for SiC coated graphite by pack cementation at 1600°C.

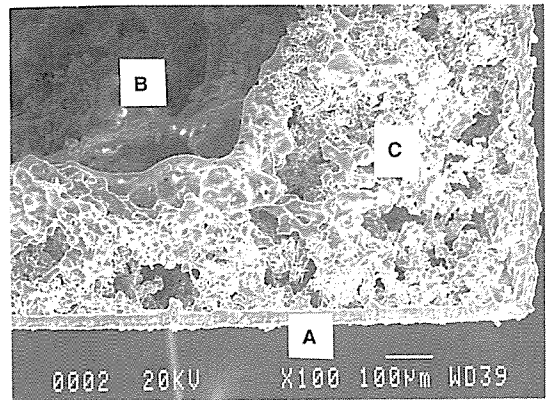


Fig. 5. Scanning electron micrograph of oxidized sample.

Fig. 4의 1600°C에서 peak 반응시킨 시료는 처리하지 않은 흑연모재가 600°C에서 무게감량이 일어나며 1050°C에서 완전히 산화되어 잔류무게가 0%인 것에 비해 반응 시간에 관계없이 800°C에서 무게감량이 일어나나 반응시간이 길수록 무게감량의 속도가 늦어지는 경향은 보인다. 1400°C에서 2시간 유지후에는 일부 잔류량이 남아있는 것으로 나타나 있으나, 이것은 흑연모재의 외부에 코팅된 Si 또는 SiC가 남아있는 것으로 보이며 실제 산화 시험후에 시편을 관찰해 본 결과 Fig. 5와 같이 시편의 외형은 변화가 없었으나 내부는 완전히 비어 있는 상태로 있었다.

Fig. 5에서 보면 A는 외부코팅층이며 B는 내부의 산화된 후 빈 공간으로 남아있는 부분, 그리고 C는 흑연모재의 기공을 통하여 확산되어 증착된 Si 또는 SiC이다. C의 형태를 보면 확산은 200 μm 이상의 깊이까지 진행된 것으로 보인다. 이것은 표면 코팅이 완전하게 이루어지지 않고 많은 기공이 존재하므로 공기중의 산소가 이 부분을 통하여 산화되어 내부까지 산화반응이 진행된 결과이다.

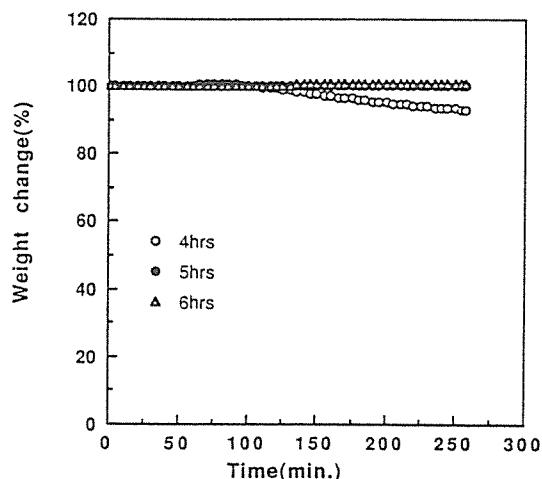


Fig. 6. Oxidation resistance profile for SiC coated graphite by pack cementation at 1650°C.

Fig. 6은 1650°C에서 peak 반응시킨 시료의 산화 시험 결과로서 Fig. 4의 결과와는 달리 4시간 반응시킨 시료의 경우 920°C에서 무게감량이 시작되었으며, 1400°C에서 2시간 유지후에는 92%가 남아있었다. 5시간 및 6시간 반응시킨 시료는 1400°C에서 2시간 산화반응 후까지 무게감량이 일어나지 않았고, 오히려 1% 정도의 무게증가현상을 보여주었다. 이러한 결과는 4시간 반응시킨 시료의 경우 SEM 및 X-선회절 결과에서 본 것과 같이 일부 코팅되지 않은 부분이 존재하고 있었으나, 1600°C에서 반응시킨 시료 보다는 코팅된 부분이 많으므로 무게 감량이 시작되는 온도도 높고 또한 공기가 확산될 수 있는 부분도 제한되어 있어, 산화반응이 느리게 진행된 결과로 생각된다. 5시간 및 6시간 반응시킨 시료는 표면코팅이 완전하게 되어 공기와 흑연모재의 표면층과 접촉이 차단된데 따라 무게감량이 일어나지 않았으며,

표면의 SiC층과 공기가 반응하여 일부 SiC가 SiO₂로 변화되므로 1% 정도의 무게증가 현상을 보인 것으로 생각된다[6].

Fig. 7은 1700°C에서 peak 반응시킨 시료의 산화 시험결과이며, 2시간 및 3시간 반응시킨 시료는 1600°C 에서 처리한 시료들의 산화시험 결과와 유사한 경향을 보이고 있으며, 800°C 부근에서 무게감량이 시작되었다. 그러나 4시간 반응시킨 시료는 산화 시험

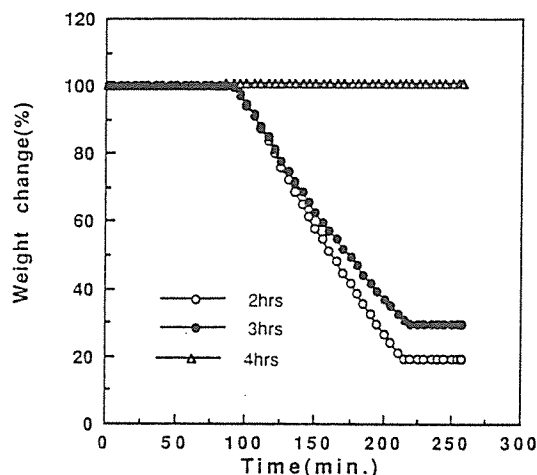


Fig. 7. Oxidation resistance profile for SiC coated graphite by pack cementation at 1700°C.

종료시까지 무게감량이 일어나지 않았고, Fig. 6의 1650°C에서 5시간 및 6시간 peak 반응시킨 시료와 동일한 현상을 보여주었다. 이러한 결과는 역시 SEM 및 X-선회절 측정결과로 본 것과 같이 2시간 및 3시간 반응시킨 시료는 많은 기공을 가지고 있으므로 산화 반응 속도가 빠르며 4시간 처리한 시료는 표면이 완전히 코팅되어 공기를 차단하므로 산화반응에 따른 무게감량이 일어나지 않고 표면의 SiC와의 반응에 의한 무게증가 현상을 나타내고 있다.

Fig. 8과 Fig. 9는 산화시험후의 시료를 SEM관찰 및 X-선 회절로 측정한 결과를 나타낸 것이다. 앞에서 언급한 산화반응 종료시까지 무게감량이 일어나지 않은 1650°C에서 5시간, 1700°C에서 4시간 pack 반응시킨 시료의 표면은 산화 반응전의 표면과 상당히 다른 형태를 보여주고 있다. 이것은 SiC의 일부가 공기와 반응하여 SiO₂로 되어 이것이 용융된 상

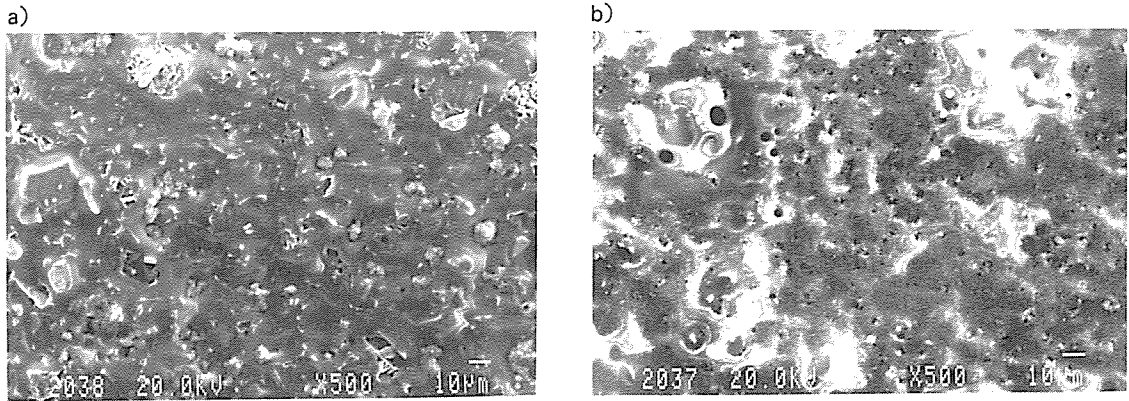


Fig. 8. Scanning electron micrographs of surface of graphite oxidized at 1400°C for 2hours.
a) pack coated at 1650°C 5hours. b) pack coated at 1700°C 4hours.

태로 막을 형성한 것과 같은 형태로 나타나고 있으며, 따라서 이러한 막으로 인하여 계속적으로 공기의 확산이 차단되어 산화반응이 일어나지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 9은 1700°C에서 4시간 peak 반응시킨 시료를 산화시험 후 X-선 회절 측정결과이다. 20가 21.7°에서 새로운 peak가 약하게 나타나 있으며, 이것은 산화반응후 생성된 SiO₂의 peak이다.

산화시험 결과를 앞 절에서 고찰한 증착된 무게와 관련해 보면 대체로 증착된 양이 20wt% 이상이 되면 산화반응을 억제할 수 있는 효과를 나타내고

있다.

따라서 pack cementation에서 충분한 내산화성처리를 하기 위해서는 Si의 증착량이 20wt% 이상이 되는 반응조건에서 처리하는 것이 바람직하다.

5. 결 론

흑연재료의 내산화 특성을 부여하기 위하여 Si 30wt%, SiC 70wt%로 조제된 혼합분말을 이용하여 pack cementation 방법으로 SiC를 코팅한 결과는 다음과 같다.

1. 흑연재료의 모재에 대해 혼합분말 중 Si의 함량에 의해 증착된 양은 영향을 받으나 반응온도에 의해 더 크게 영향을 받는다.

2. 1650°C와 1700°C에서 2시간 및 4시간 코팅된 SiC는 α-SiC로 판단 되었으며, 1600°C에서 코팅된 것은 β-SiC로 판단된다.

3. 산화시험결과 Si증착에 따른 증착량이 20wt% 이상일때는 산화억제 효과가 충분하며 그 이하일때도 무처리 모재에 비해서는 산화개시 온도가 상승됨을 알 수 있었다.

4. Si 30wt%, SiC 70wt%의 혼합분말을 이용하여 pack cementation시에는 1650°C에서 5시간 이상 그리고 1700°C에서는 4시간 이상 처리하면 1400°C에서 2시간까지 흑연의 산화를 억제할 수 있었다.

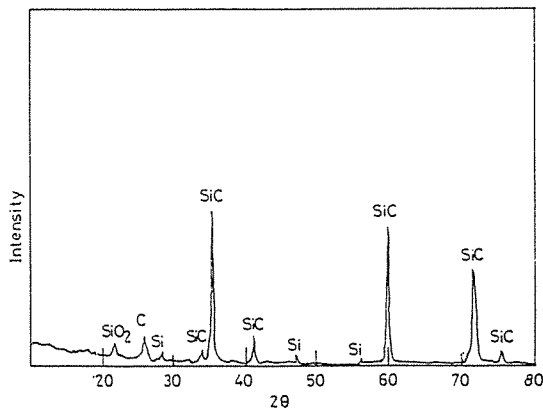


Fig. 9. X-ray diffraction pattern for pack coated graphite after oxidation test at 1400°C for 2hours.
(sample ; 1700°C, 4hours pack coated).

참 고 문 헌

1. D.Kehr, K. Brennfleck and R. Weiss, "Application of SiC coating by CVD for the Protection of C/C Composites against Oxidation", High Temp. High Press. Vol.22, pp.693-706 (1990).
 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, 1962.
 3. G.V. Samsonov and E.P. Epik, "Coatings on Graphite", p.87, in Coatings of High Temperature Materials, part1. Ed, by Hausner, Plenum, NY. 1966.
 4. M.G. Hocking, V. Vasantasher and P.S. Sidky, "Metallic and Ceramic Coatings", p.173, Longman Scientific & Technical, 1989.
 5. D.C. Rogers, D.M. Shuford and J.I. Mueller, "Fundamental Mechanism of a SiC Coating for a C/C Composites", pp.319-339, Soc. for the Advancement of Mat. & Process Eng. Conf. Proceedings(1975).
 6. C. Vit-Gurtel, J. Lahaye and P.Ehrburger, "Reactivity of Silicon Carbide and Carbon with Oxygen in Thermostructural Composites", Carbon, Vol.31, pp.629-636(1993).
-