

그라파이트 노즐목의 내삭마 코팅 연구

김옥희, 이승윤, 김동일, 정 발,* 예병한,* 박종욱
한국과학기술원 재료공학과, *국방과학연구소

요 약

로켓트 노즐 재료로 사용되는 그라파이트의 내삭마 특성을 향상시키기 위해 다층코팅에 관한 연구를 하였으며 $Al_2O_3/Pt/pack-SiC/Graphite$ 와 $CVD-Si_3N_4/CVD-SiC/pack-SiC/Graphite$ 의 두 다층코팅 구조를 제작하여 내삭마 효과를 알아 보았다. Al_2O_3 와 Pt층은 스퍼터링 증착방식을, Si_3N_4 와 SiC층의 CVD는 저압화학증착방식을 사용하였다. 코팅층의 내삭마 특성 평가는 직접 노즐에 코팅층을 입혀 소형고체 추진기관 연소모타에 장착, 지상연소시험을 통해 수행하였으며 코팅층이 없는 표준모타에 비해 각각 60%, 80% 이상의 내삭마 특성의 향상을 보였다.

1. 서론

흑연은 높은 열전도도, 낮은 탄성계수, 열팽창계수, 밀도, 그리고 높은 비강도와 우수한 가공성 등 유용한 성질들을 많이 가지고 있어 고온 구조용 재료로 적합하다. 그러나 흑연은 고온에서 산소와 반응하여 표면이 산화되어 CO 가스나 CO_2 가스로 증발하므로 순수한 상태로 사용하기에는 부적합하다. 따라서 흑연을 고온에서 사용하기 위해서는 산소 분위기로부터 격리시켜 산화가 발생하는 것을 막아야 한다.[1-2]

산화를 방지하는 방법에는 크게 두가지가 있다. 한 방법은 흑연에 산화억제제를 첨가하는 방법이고 다른 방법은 흑연 표면에 산소가 통과하기 어려운 코팅을 입히는 방법이다. 앞의 방법은 약 $1000^\circ C$ 까지는 산화를 억제할 수 있으나 그 이상의 고온에서는 산화억제 효과가 적어 $1000^\circ C$ 이상의 고온에서 산화를 방지하기 위해서는 코팅이 필수적이다. [3-6]

코팅 재료로는 융점이 높고 인성이 좋고 내산화성과 내마모성이 우수하며 열팽창계수가 흑연에 가까운 SiC가 많이 쓰이고 있다. SiC를 코팅하는 방법에는 pack cementation과 화학기상증착법 (CVD : Chemical Vapor Deposition) 등이 있다. 이 두 방법은 각각 장단점이 있는데 pack cementation은 모재와의 접착성이 매우 좋고, 복잡한 장치가 필요 없으므로 값이 싸고, 모재의 형상에 크게 영향을 받지 않는다는 장점이 있다. 그러나 SiC를 통해 Si나 C가 확산해서 일어나는 확산 공정이기 때문에 코팅을 어느 두께 이상으로 입히는 것이 불가능하므로, 두 방법을 조합하여 먼저 pack cementation으로 접착성이 좋은 SiC를 얇게 입히고 그 위에 CVD로 두껍게 SiC를 입히는 코팅 방법이 효과적이다.[7-9]

이와 같은 SiC의 코팅은 $1700^\circ C$ 이하의 온도에서는 효과적으로 흑연을 보호할 수 있으나 그 이상의 온도에서는 충분한 보호 효과를 내지 못하므로 다른 재료를

선택하여야 한다. 또한 로켓용 노즐 등의 내열재료로 사용하기 위해서는 우수한 내산화성을 지닌 코팅층이 요구된다. 이러한 목적으로 사용되는 것이 다층 코팅으로 SiC층 위에 산소 확산 방지와 내마모성이 우수한 재료를 코팅하여 내산화성 및 내마모성을 증진시킨다.

본 연구에서는 로켓트 노즐목에 사용되는 그래파이트의 내산화성을 증진시키기 위하여 산소 확산 방지와 내마모성이 우수한 재료로써 Al_2O_3 와 Si_3N_4 를 선택하여 각각을 최상층으로 한 다층코팅 구조를 제작하였다. Al_2O_3 를 최상층으로 한 구조는 $Al_2O_3/Pt/pack-SiC/Graphite$ 로 Pt층은 SiC와 Al_2O_3 의 열팽창계수 차이로 인한 열응력을 완화시키기 위한 중간층이다. Al_2O_3 와 Pt층은 스퍼터링 방식으로 증착하였다. Si_3N_4 를 최상층으로 한 구조는 CVD- $Si_3N_4/CVD-SiC/pack-SiC/Graphite$ 로 Al_2O_3/Pt 층 대신 화학기상증착법으로 Si_3N_4/SiC 층을 증착하였다. 이들 다층코팅층의 내산화 특성을 알아보기 위해 소형고체 추진기관 연소모타에 장착 시험하여 ATJ 그래파이트만의 노즐을 사용한 표준모타나 SiC나 Si_3N_4 만 코팅된 경우와 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편준비

Union Carbide사에서 제조된 UCAR PREMIUM GRAPHITE GRADE ATJ 노즐목을 탈이온수에 담그어 초음파 세척기로 세척하여 건조 오븐에서 24시간 건조하였다.

2.2. Pack cementation에 의한 SiC층

Pack 분말은 20% Si, 3% B, 77% SiC의 혼합분말을 습식혼합하여 건조시켜 균질화시켰다. 이 혼합분말을 시편과 함께 Pack retort에 넣어 furnace에 장입하고 시편의 산화를 막기 위해 잔류 산소를 제거한 후, 150 sccm의 Ar을 계속 흘리면서 온도를 올려 반응 온도인 1650°C에서 6시간 유지시키고 냉각은 4°C/min으로 서서히 냉각하였다.[10]

2.3. 스퍼터링 방식에 의한 Pt와 Al_2O_3 층

실험에 사용된 장치는 국내에서 제작된 RF magnetron sputter이었으며 예비실험 중에는 평면형 2 inch target을 사용하였고 노즐 코팅을 위해서는 특별히 제작된 tartet holder와 rod형 target을 사용하여 원통형 노즐의 내벽을 코팅할 수 있도록 하였다. Pt 박막의 증착은 120W RF power로 실행하였고 증착조건은 Table 1.에 나타낸 바와 같다. Al_2O_3 박막의 증착은 Al target을 사용하여 아르곤과 산소를 증착가스로 반응성 스퍼터링법으로 증착하였으며 증착조건을 Table 1.에 나타내었다. 박막의 성질을 개선하기 위해 600°C, 공기 중에서 30분간 열처리하였다. 박막층의 두께는 α

-step으로 측정하였으며 XRD를 통해 결정성을 조사하였다. XRD 분석결과 Pt층은 결정으로 성장하여 결정성을 향상시키기 위한 열처리가 필요 없었으며 증착된 Al₂O₃ 층은 비정질로 열처리 후에는 α -alumina의 결정이 자라난 것을 확인할 수 있었다.

2.4. LPCVD에 의한 SiC와 Si₃N₄층

SiC 증착 반응에 필요한 반응물로는 methyltrichlorosilane (CH₃SiCl₃ : MTS, 순도: 98%)을 사용하였다. MTS를 넣은 bubbler를 0℃로 유지하고, H₂를 carrier로 사용하여 bubbling된 기체를 반응기체로 사용하였다.[11]

Si₃N₄ 증착 반응에 필요한 반응물로는 silane (SiH₄)과 ammonia (NH₃, 순도: 99.9995%)를 사용하였다. Silane source로는 H₂와 silane이 96.95:3.05의 비율로 혼합된 기체를 사용하였다. Silane은 500℃ 부근에서 Si와 H₂로 분해되기 때문에 SiH₄/H₂ 혼합 기체 이외에 여분의 H₂를 흘려주어 silane의 분해를 막았다.[12-13]

각 층의 증착조건은 Table 1.에 나타난 바와 같으며 박막의 두께는 SEM 사진을 통해 측정하였고 결정성은 XRD를 통해 조사한 결과 결정질의 β -SiC와 비정질의 Si₃N₄가 증착되었음을 확인할 수 있었다.

실험에서 사용한 장치의 개략적인 그림을 Fig.1에 나타내었다.

Table 1. The conditions of RF sputtering and LPCVD

	Pt	Al ₂ O ₃	CVD-SiC	CVD-Si ₃ N ₄
Temperature	상온	상온	1300 ℃	1000 ℃
Pressure	3 mtorr	3 mtorr	10 torr	4 torr
Gas flow ratio	Ar 10 sccm	Ar/O ₂ = 1/9	MTS/H ₂ = 1/50	NH ₃ /SiH ₄ = 20 H ₂ /(SiH ₄ +NH ₃) = 2
Reaction time	3 hr	3 hr	2 hr	4 hr

2.5. 내삭마 특성 평가

다음과 같이 5 종류의 시편을 위에서 설명한 실험방법으로 제작하여 고체추진기관 연소모타에 장착하여 지상연소실험을 수행하였다. 시험모타의 평균 내부압력은 약 1700 psia이었고 평균 온도는 대략 2000℃ 정도였다.

S1 : Bare graphite (표준모타)

S2 : Pack-SiC(30 μ m)/Graphite

S3 : Sputtered Al₂O₃(1 μ m)/Pt(1 μ m)/Pack-SiC(30 μ m)/Graphite

S4 : CVD-Si₃N₄(40 μ m)/Graphite

S5 : CVD-Si₃N₄(40 μ m)/CVD-SiC(5 μ m)/Pack-SiC(10 μ m)/Graphite

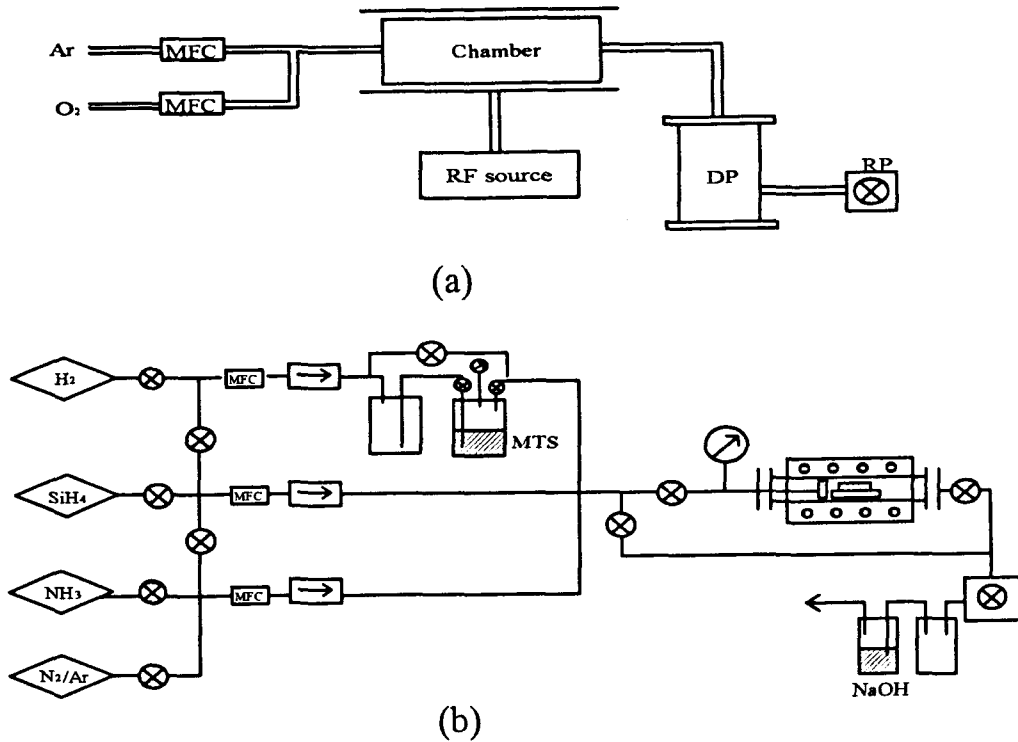


Fig. 1. Schematic diagram of (a) sputter and (b) pack-cementation and LPCVD system

3. 결과 및 고찰

시험 모타의 지상연소시험 결과를 Table 2.에 나타내었다. 표준 모타는 ATJ Graphite에 코팅을 하지 않은 노즐목 삽입제를 적용한 경우이며, 이때 사용된 압력과 연소시간은 국과연에서 시험한 108기 모타의 평균치이다. 지상연소시험결과 연소관 평균압력은 시험모타가 표준모타에 비해 증가하였고, 연소시간은 감소하였다. S5 시험모타의 경우 표준모타에 비해 평균압력은 약 7% 증가하였고 연소시간은 약 9% 감소하여 다른 시험모타들에 비해 비교적 큰 증감을 나타내었다. 연소관의 압력이 증가하면 추진제의 연소속도가 빨라져서($\gamma = ap^n$, γ :연소속도, a, n: 상수) 연소시간이 짧아진다. 따라서 압력성능 분석결과에서 보면 연소관의 압력을 상승시킨 요인이 있을 것으로 예측되고, 그 요인은 노즐목이 덜 삭마되었기 때문으로 이로인해 추진제의 연소속도가 빨라져서 연소시간이 감소한 것으로 판단된다.

Table 3.은 지상 연소 시험 전, 후에 측정된 노즐목 직경을 비교하여 내삭마 성능을 분석한 결과를 정리한 것이다. 노즐목 삭마량과 삭마율계수 계산 결과 시험모타 S2~S4 세 노즐은 표준 노즐에 비해 60% 이상의 비슷한 삭마량 감소효과를 나타내었고 S5 노즐은 80% 이상의 더 많은 감소 효과를 보였다.

즉 코팅층을 입힌 노즐목은 전반적으로 ATJ 그라파이트 노즐목 보다 내삭마 및

Table 2. 시험모타와 표준모타의 성능비교

	S1(표준모타)	S2	S3	S4	S5
연소관 평균 압력(psia)	1657.3	1700.0	1720.0	1732.9	1773.6
평균연소시간	2.03	1.92	1.90	1.91	1.85

Table 3. ATJ graphite 노즐목 삼입제의 내삭마성 평가

	S1	S2	S3	S4	S5
시험전 노즐목 직경 (mm)	47.7	47.125	47.118	47.170	47.195
시험후 노즐목 직경 (mm)	48.5784	47.434	47.415	47.502	47.328
삭마량 (mm)	0.4392	0.155	0.149	0.166	0.067
삭마율 (mm/sec)	0.2164	0.0807	0.07842	0.0869	0.0362
삭마율계수, λ ($\text{mm}^{1.2}/\text{psia}^{0.8}\text{sec}$)	1.2455×10^{-3}	4.543×10^{-4}	4.3717×10^{-4}	4.817×10^{-4}	1.917×10^{-4}

내열특성이 우수하였다. 특히 Si_3N_4 를 최상층으로 한 S5 노즐은 비슷한 양상을 나타내는 다른 세 노즐에 비해 20% 정도 향상된 결과를 나타내었다. 이는 두터운 Si_3N_4 층 자체의 우수한 내열효과와 CVD-SiC층이 pack-SiC층의 rough한 표면을 평탄화시켜 좁으므로 Si_3N_4 층과의 접착을 향상시켜 주었기 때문인 것으로 생각한다. 반면 Al_2O_3 를 최상층으로 한 S3 노즐은 pack-SiC층만 있는 S2나 CVD-SiC층만 있는 S4 시편과 큰 차가 없는데 이는 다음의 두가지 이유에 기인한 것으로 생각된다. 첫째는 코팅층의 두께가 너무 얇았기 때문으로 $1\mu\text{m}$ 의 Pt와 Al_2O_3 층은 아주 짧은 시간 내에 마모되어 떨어졌을 것으로 추측된다. 반면에 SiC층은 수십 μm 이상의 두께를 가졌으며 일부분에서는 수백 μm 까지 침투했기 때문에 지속적인 내마모 특성을 보일 수 있었을 것이다. 두번째로는 다층코팅의 층간 접착력에 문제가 있는 것으로 보인다. SiC층은 conversion 코팅이기에 ATJ 그래파이트와 아주 우수한 접착력을 가진 데 비해, 다층코팅은 Pt층과 SiC층 간의 접착력에만 의존하는데 Pt층이 충분히 강한 접착을 하지 못하여 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ 층이 함께 떨어져 나간 것으로 보인다.

4. 결론

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Pack-SiC}/\text{Graphite}$ 와 $\text{CVD-Si}_3\text{N}_4/\text{CVD-SiC}/\text{Pack-SiC}/\text{Graphite}$ 의 다층코팅 구조를 갖는 노즐을 제작하여 내삭마 특성을 알아보았다. 코팅층이 없는 표준 ATJ 그래파이트 노즐에 비해 전자는 60%, 후자는 80% 이상의 우수한 내삭마 특성을 나타냈다.

Al_2O_3 를 최상층으로 하는 다층코팅 노즐의 경우, pack-SiC나 CVD-Si₃N₄만 입힌 단층코팅 노즐에 대해 비슷한 내삭마 효과를 나타내어 Al_2O_3 층의 효과가 거의 없었다. 이는 중간층으로 사용된 Pt층이 충분한 내열효과와 기계적 강도를 갖고 있지 못해 SiC와의 강한 접착을 유지하지 못했기 때문으로 생각된다. 따라서 이러한 다층코팅 구조는 내삭마성을 필요로 하는 노즐목 코팅으로는 적합하지 않을 것으로 예상된다.

따라서 Al_2O_3 나 SiC 보다 높은 고온강도를 갖고 있으며 SiC층과의 접착력도 우수한 Si₃N₄를 최상층으로 한 다층코팅 구조가 노즐목의 내삭마코팅으로 가장 적합하며 코팅층의 두께를 조절함으로써 로켓트 연소환경에서 좀더 오랜 시간동안 견딜 수 있는 노즐을 제작할 수 있으리라 생각한다.

참고문헌

1. K. J. Zeitsch, "Oxidation-resistant Graphite-base Composites," p. 314-325, in *Modern Ceramic*, Ed. by J. E. Hove and W. C. Riley, John Wiley and Sons, 1967
2. A. L. Burykina, A. N. Krasnov and T. N. Evtushok, "Application on graphite of Cu, Al, Ni, Mo and W coatings by plasma spraying; Ti, Zr, and SiC coatings by application of 10. Francis S. Galasso and Richard D. Veltri, U. S. Patent 4,425,407 (1984)
3. D. J. Allardice and P. L. Walker, Jr., "The effect of substitutional boron on the kinetics of the carbon-oxidation reaction," *Carbon*, 8, 375 (1970)
4. D. W. McKee, "Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance," *Carbon*, 24(6), 741, (1986)
5. D. W. McKee, "Effect of adsorbed phosphorus oxychloride on the oxidation," *Carbon*, 10, 491 (1972)
6. D. W. McKee, "Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites", *Carbon*, 25(4), 551, (1987)
7. Francis S. Galasso and Richard D. Veltri, U. S. Patent 4,425,407 (1984)
8. Richard D. Veltri, and Francis S. Galasso, U. S. Patent 4,472,476 (1984)
9. Richard D. Veltri, and Francis S. Galasso, U. S. Patent 4,476,178 (1984)
10. 서임춘, 김동일, 예병한, 정발, 박종욱, "흑연의 내마모성 증진을 위한 다층 코팅", *J. Kor. Ceram. Soc.* 31(8), 874 (1994)
11. J. Chin, P. K. Gantzel, and R. G. Hudson, "The structure of chemical vapor deposited silicon carbide," *Thin Solid Films*, 40, 57 (1977)

12. V. Y. Doo, D. R. Nichols, and G. A. Silvey, "Preparation and properties of pyrolytic silicon nitride," *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1279 (1966)
13. K. E. Bean, P. S. Gleim, and R. L. Yeakley and W. R. Runyan, "Some properties of vapor deposited silicon nitride films using the $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$," *J. Electrochem. Soc.*, 114, 733 (1967)