

Mechanical Properties & Ablation Mechanism of SiC Coated Carbon/Carbon Composite by Pack-cementation Method

J. I. Kim*, I. S. Oh** and H. J. Joo[♣]

Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

*Atomic Energy Application Research Team, Korean Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353, Korea

**Department of Fire Safety Engineering, Chongyang Provincial College, Chongyang, Chungchongnam-Do, 345-800, Korea

[♣]e-mail: joojh@cuvic.cnu.ac.kr

(Received January 14, 2001; accepted February 24, 2001)

Abstract

The pack-cementation process is the method which is formed SiC coating layer to improve weak oxidation properties of CFRCs (carbon fiber-reinforced carbons). This method develops the anti-oxidation coating layer having no dimensional changes and good wetting properties. In this study to improve the oxidative resistance of the prepared 4D CFRCs, the surface of CFRCs is coated by SiC using pack cementation method. The mechanical properties of SiC-coated 4D CFRCs are measured by the 3-point bending test, and their ablation properties are investigated by the arc torch plasma test. From the results, it is found that both mechanical and ablation properties of SiC-coated 4D CFRCs are much better than bare CFRCs.

Keywords : Carbon/carbon composites, Silicon carbide, Refractory materials, Oxidation resistance, Pack-cementation

1. 서 론

21세기에는 에너지의 고갈과 더불어 고도로 발달한 산업환경으로 인하여 재료의 경량화, 고성능화가 촉진되고 있다. 또한 우주산업과 운송산업은 방송·통신산업과 더불어 가장 크게 성장할 것으로 예측된다. 이러한 우주산업의 재료들과 초고속 운송시스템의 재료들에 CFRC가 내열·구조재료로서 각광을 받고 있다[1-4]. 그러나 탄소재료는 500°C 정도의 낮은 온도에서 산소와 급격히 반응하여 burn-off 되는 심각한 결점을 가지고 있으므로 CFRC를 산화환경에서 사용하기 위해서 수많은 연구가 수행되었다[5-8].

CFRC의 산화 저항성을 개선하는 방법에는 크게 두 가지가 있다. 한 방법은 CFRC의 제조 공정중에 산화 억제제를 첨가하여 산소와 기질의 접촉을 억제하는 방법이고, 다른 방법은 CFRC의 표면에 산소가 통과하기 어려운 층을 형성시켜서 산소와 기질의 접촉을 차단하는 방법이다. 산화억제제의 처리에 의한 방법은 1000°C 정도에서 단시간의 산화에 우수한 효과를 나타내지만, 그 이상의 온도에서나 1000°C에서 장시간동안의 산화보호시스템에서는 산화보호피막의 코팅이 필수적이다[9-11]. 산화보호피막으로는 고용점 금속, 산화물, 탄화물, 질화물 등과 같은 것들이 연구되어 왔는데, 2000°C 이상에서 완벽한 산화보호시스템의 형성을 위해서 여러 가지의 물질들 함께 사용하는 다중코팅시스템이 도입되어지고 있다. 이러한 산화보호시스템은 전자에 비해서 보다 고온에서 사용이 가능하나 기질과 코팅막 사이에 열팽창계수차이(mis-thermal coeffi-

ent)와 낮은 wetting의 문제점을 나타내고 있다[12-13].

산화코팅시스템으로서 SiC가 여러 연구자들의 관심을 집중시키는 이유는 SiC가 용점과 인성이 높으며 내약품성과 내약품성이 우수하고, 1,700°C 이상의 온도에서도 단시간 사용이 가능한 코팅시스템이며, 무엇보다도 탄소재료(후연: $\sim 10^{-6}$ °C)의 열팽창계수와 유사한 크기의 열팽창계수(5.94×10^{-6} °C: 25~2,000°C)로 인하여 열충격 저항성이 탁월하기 때문이다. 특히 pack-cementation 공정에 의해서 코팅된 SiC는 탄소기질 내부로부터 gradient한 코팅구조를 가지고 있으므로 열팽창계수 차이에서 오는 문제점을 최소화 할 수 있다. 따라서 이러한 gradient SiC의 코팅은 Ti, Y₂O₃, Zr, ZrSi₂, HF, HFB₂, B₄C, Si₃N₄ 등과 같은 재료와 다중 코팅시스템의 중간매개체로 널리 연구가 되고 있다[14-16].

SiC 코팅층을 형성하는 pack cementation법은 space shuttle의 leading edge를 위해서 Vought Systems Division에서 개발된 방법이다. 이것은 고온의 혼합분말에서 발생한 기체가 탄소모재와 기체-고체 반응을 하여서 모재의 탄소를 규소로 전환시키는 방법이다. 즉 고온의 혼합분말에서 Al₂O₃와 SiO₂와 같은 activator에 의해서 발생된 SiO, SiO₂, Si₂O₂ 등의 산화규소 계열의 가스가 탄소모재와 반응하여 SiC를 형성하고, 반응에서 남은 산소원자는 탄소모재의 탄소원자와 반응하여 CO나 CO₂ 가스로 변화되고, 이 가스는 다시 혼합분말에 전달되어서 SiO나 SiO₂ 가스를 발생시킨다. 이러한 산소의 순환적인 반응 과정이 반복되면서 CFRC의 표면에서 내부로 SiC의 gradient한 코팅구조를 형성한다[17-19].

Table 1. Characteristics of carbon fiber for fabrication of 4D C/C composites

Fiber type	Filament	Diameter (μm)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Ultimate elongation (%)	Specific heat (Cal/g $^{\circ}\text{C}$)	Density (g/cm 3)
TZ-307	3000	6.85	3.4	235	1.3	17	1.80

Table 2. Characteristics of matrix precursor for fabrication of 4D C/C composites

Pitch type	Q.I. (wt%)	B.I. (wt%)	S.P. ($^{\circ}\text{C}$)	C (%)	H (%)	N (%)	s (%)	C/H	Carbon yield (%)
Coal tar Pitch	6.31	29.30	114.70	92.61	4.44	1.20	0.49	1.738	39.52

Q.I.: Quinoline insoluble, B.I.: Benzene insoluble, S.P.: Softening point

Table 3. Characteristics of pack powder mixture for the SiC coating of 4D C/C composites

	Formula	Density	Purity	F. W.	Particle size	Provider
Silicon Carbide (Hexagonal type)	SiC	3.217	—	40.10	200-450 mesh	Aldrich
Silicon	Si	2.330	99%	28.09	-325 mesh	Aldrich
Silicon dioxide	SiO $_2$	2.600	Extra pure	60.09	—	Junsei
Aluminum oxide	Al $_2$ O $_3$	3.970	99.99%	101.96	1 μm	LECO
Boron (crystalline)	B	2.350	95%	10.81	-325 mesh	Aldrich

본 연구에서는 고밀도의 4방향성 CFRC에 다양한 조성과 실험조건으로 SiC를 코팅하였다. 제작된 SiC로 코팅된 CFRC를 3점 굽힘강도 시험을 통하여 개선된 기계적 물성을 조사하였고, arc plasma torch 시험을 통하여 고온 삭마특성을 연구하였다. 또한 이들의 광학적 분석을 통해서 파괴거동과 삭마거동을 연구하였다.

2. 실험

2.1. SiC로 코팅된 4방향성 CFRC 제조

본 실험에서는 (주)태광에서 생산되는 PAN계 탄소섬유를 사용하여 hexagonal 형태의 4방향성 탄소섬유 preform을 제조하였다. 이때 x, y, u축은 24 K의 섬유 bundle을, z축은 48 K 섬유 bundle을 사용하였으며, preform의 섬유분율은 50 vol%이었다. 제조된 preform을 (주)정우석탄에서 생산되는 석탄타르 핏치를 matrix precursor로 이용하여 가압함침 및 탄화(pressure impregnation and carbonization; PIC) 방법으로 고밀도화한 후 흑연화하였다[20]. Table 1과 2에 보강섬유와 matrix precursor의 특성을 나타내었다. 이러한 과정을 반복하여 시편의 밀도를 1.8 g/cm 3 정도가 되도록 제조하였고, 제조된 시편은 기계적 물성 시험용과 삭마시험용 시편의 크기로 절단되었다.

Pack cementation 공정을 위한 혼합분말을 준비하기 위해서 우선 Table 3에 나타난 물질들을 조성에 따라서 잘 정량화하여서 Ball mill에 넣고 12시간동안 혼합한 후에 공기순환 oven에서 건조하였다. 그리고 나서 제조된 고밀도 CFRC 시편을

Table 4. The components of pack powder mixtures and the reaction condition

Sample Cord	Contents of pack powder mixture (wt%)					Reaction time (hr)	Reaction temp. ($^{\circ}\text{C}$)
	SiC	Si	Al $_2$ O $_3$	SiO $_2$	B		
S16-4	57	30		10	3	4	1650
S16-6	57	30		10	3	6	1650
S17-2	57	30		10	3	2	1650
S17-4	57	30		10	3	4	1650
S17-6	57	30		10	3	6	1750
S18-4	57	30		10	3	4	1850
S18-6	57	30		10	3	6	1850
A18-6	57	30	10		3	6	1850

흑연 crucible에 혼합분말과 함께 넣고 고온전기로에 위치시켰다. 그리고 Ar분위기 하에서 각각의 시편들을 1650, 1750과 1850 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하였으며, 각 온도에서 4시간동안 반응시켰다. Table 4에 혼합분말의 조성과 반응온도를 나타내었으며, Fig. 1에 시편제조를 개괄적으로 묘사하였다.

2.2. 시험 및 분석

SiC로 코팅된 CFRC는 개선된 기계적 물성을 알아보기 위해서 영국 LLOYD사의 만능시험기(Model LR30K)를 사용하여 3점 굽힘법(three-point bending method)으로 시험하였다. 이때 사용한 시편은 ASTM D 790에 의거해서 4 mm \times 10 mm \times 80 mm이었으며, 스패의 길이는 64 mm이고, 헤드 스피드는 1.7 mm/min이었다.

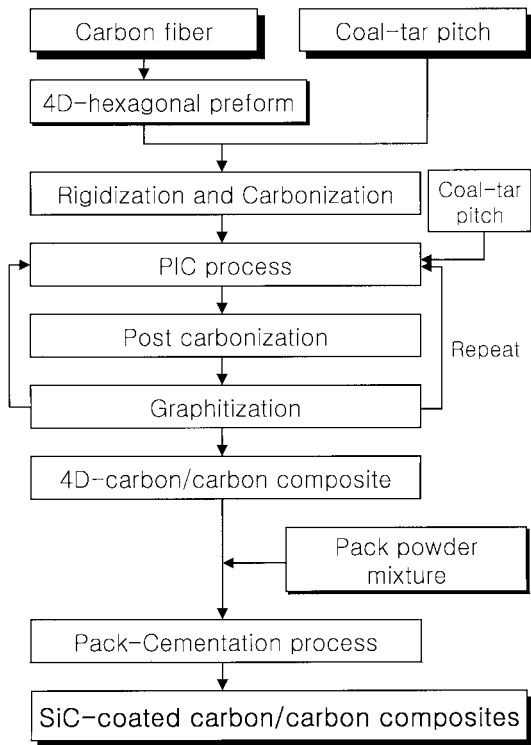


Fig. 1. Flow chart for densification and coating process of 4D C/C Composites.

Table 5. Conditions of arc plasma test

Item	Condition
Primary gas	Ar
Secondary gas	H ₂
Jet time of plasma (sec)	60
Velocity of plasma (m/sec)	650 m/sec
Max. power of plasma gun (kW)	80
Distance of specimen & plasma gun (mm)	30
Size of specimen (mm)	40(φ) 10(t)
Flame angle (°)	90
Max. temp. of specimen surface (°C)	3000

제조된 시편의 고온 삭마특성과 관련된 삭마율 및 삭마거동을 관찰하기 위해서 고온·고속의 arc plasma torch 시험을 하였으며, 삭마율은 시간에 따른 무게 손실로 나타내었다. 이때 아크 플라즈마 토치 장비는 METCO사 제품으로 최대출력이 80 kW인 토치 gun(모델: 9 MB type)을 사용하였으며, 삭마되어 손실된 무게는 10⁻⁴g까지 측정 가능한 저울로 측정하였다. Table 5에 시험조건을 정리하여 나타내었다.

또한 3점 굽힘시험을 마친 후의 파괴거동 그리고 아크 플라즈마 시험한 후 삭마현상을 JEOL Co.의 JSM-840A 주사 전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기계적 물성

일반적으로 CFRC의 굽힘강도는 밀도, 섬유 분율 그리고 제조공정의 조건에 따라서 다양한 값을 나타내므로 재현성의 문제가 대두된다. 그러므로 같은 종류의 CFRP에서 제단한 시편을 같은 공정을 통해서 제조하여야 한다.

아래의 그림들에서 확인할 수 있듯이 본 실험에 사용된 CFRC의 굽힘강도는 87.13 MPa, 굽힘 강성율은 13.62 GPa 이었다. SiC로 코팅된 시편의 굽힘강도는 약 110~170 MPa 정도로 크게 상승된 것을 알 수 있다. 그러나 일반적으로 소결된 SiC의 굽힘강도는 약 450 MPa 이상의 값을 나타내기 때문에 표면에 SiC가 잘 코팅되었다면 보다 높은 강도상승을 예상할 수도 있다. 그러나 CFRC의 기계적 강도는 기질보다 섬유의 강도와 계면의 접착력에 의해서 많은 영향을 받는다. 그런데 섬유같이 조직이 치밀한 구조에서는 탄소 분자가 SiC로의 전환이 기질의 탄소보다 용이하지 않기 때문에 기계적 강도의 증가에서 보다 큰 효과를 나타내지 못하는 것이다. 또한 CFRC는 내부에 무수한 결함을 함유하고 있다. 이러한 결함들은 굽힘강도 시험시 크랙을 발생시키게 되고, 발생된 크랙은 발달하여서 SiC의 코팅층을 보다 쉽게 파괴하게 된다.

Fig. 2와 3에 pack-cementation의 반응온도에 따른 굽힘강도와 굽힘 강성율을 알아보기 위한 실험의 결과를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 1850°C에서 4시간 코팅을 행한 시편이 CFRC보다 굽힘강도는 약 80%, 굽힘 강성율은 약 43% 증가하였다. 또한 반응온도가 높을수록 높은 강도와 강성율을 나타내었는데, 이것은 반응온도가 높을수록 발생하는 기체의 양이 증가하며, 기체-고체 반응의 반응성을 증가시키기 때문이다. 강도의 증가보다 강성율의 증가한 정도가 낮은 이유는 SiC를 코팅하여도 복합재의 섬유와 기질의 접착력은 크게 증진시키지 못했음을 나타내는 것이며, 또한 섬유와 섬유사이에 기질로 채워지지 않은 pore들의 존재에 기인하는 것으로 판단된다.

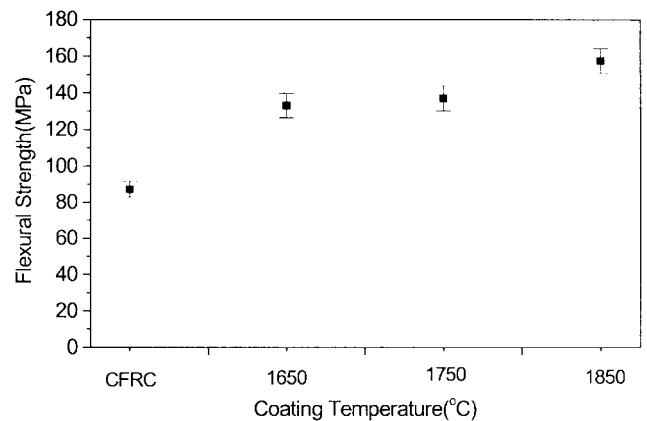


Fig. 2. Flexural strength of SiC coated 4D CFRC according to the coating temperature.

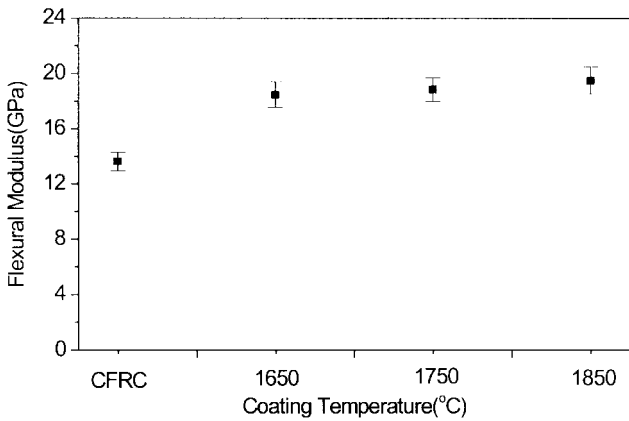


Fig. 3. Flexural modulus of SiC coated 4D CFRC according to the coating temperature.

Fig. 4와 5는 반응시간에 따른 굽힘강도와 강성율의 변화를 나타낸 그래프로서 이전의 결과와 동일하게 반응시간이 길수록 강도와 강성율은 크게 증가하였다. 특히 강도의 경우는 시

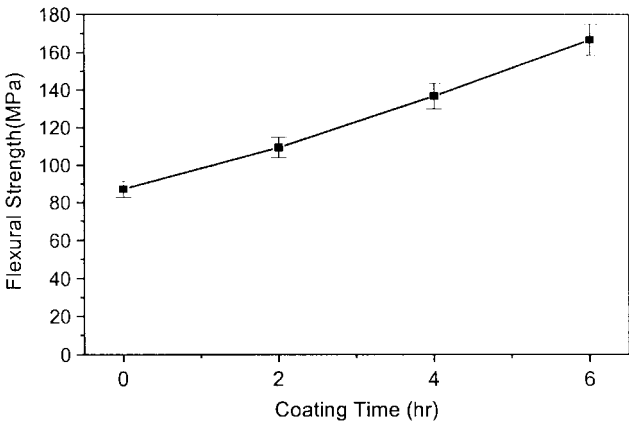


Fig. 4. Flexural strength of SiC coated 4D CFRC according to the coating time.

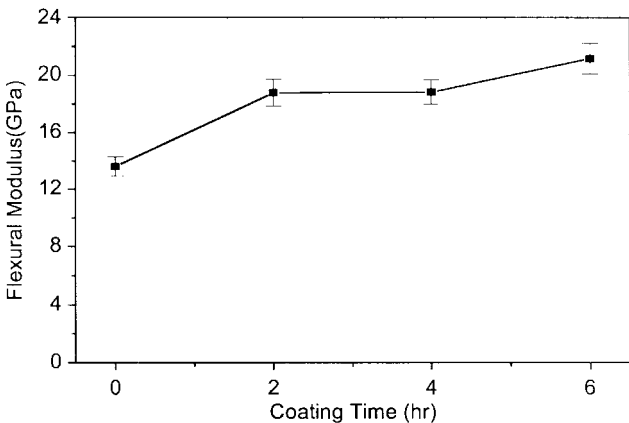


Fig. 5. Flexural modulus of SiC coated 4D CFRC according to the coating time.

간에 따라서 거의 1차원적인 증가를 나타내고 있다. 이것은 실험에 사용한 pack powder의 양이 코팅하는 시간동안 SiC로 전환반응을 위해서 필요한 Si원자를 CFRC에 계속적으로 공급할 수 있었다는 것을 의미하며, Si가 CFRC의 내부로 확산될 수 있을 정도로 코팅이 완전하게 이루어지지 못했다는 것을 의미하는 것이다. 즉 pack-cementation 공정에 의한 SiC 코팅은 반응시간이 길어지면 Si의 공급원이 고갈되거나, 또는 CFRC로 Si의 확산이 점점 어려워지므로 반응속도가 점차적으로 둔화되어진다. 그러나 Fig. 4에 나타난 결과는 이런 실험조건에서는 아직 SiC로 전환될 수 있으며, 반응시간을 늘리거나 반응온도를 높여서 코팅을 한다면 보다 우수한 SiC로 코팅된 CFRC를 만들 수 있다는 것을 의미한다. 반응시간에 따른 굽힘강도와 강성율의 변화는 반응시간이 6시간일 경우 각각 91%와 56% 정도 증가한 값을 나타내었다.

이러한 굽힘시험의 파괴거동을 보다 자세히 알아보기 위해서 Fig. 6에 반응시간에 따라서 SiC로 코팅한 CFRC의 응력-변형 곡선을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 CFRC와 비교해서 SiC 코팅된 시편들이 강도가 높아졌고, 강성율도 높아졌음을 확인할 수 있다. 특히 SiC로 코팅된 시편의 경우에는 초기의 취성 파괴 거동이 나타난 후, CFRC와 같은 경향의 파괴거동을 보여주고 있다. 이것은 CFRC의 표면에 코팅된 취성이 강한 SiC가 파괴되면 그 이후는 CFRC가 load를 수용하기 때문에 나타나는 현상이다.

Fig. 7은 순수한 CFRC와 SiC 코팅한 CFRC의 굽힘강도 시험을 행한 시편의 파단면을 나타낸 사진으로서 저배율의 전체 파단면(a)과 파단부위의 섬유 bundle(b)을 확대하여 나타내었다. 순수한 CFRC의 (a)를 SiC 코팅한 CFRC의 (a)와 비교할 때, 코팅된 시편에 비해서 섬유의 pull-out 현상이 보다 두드러지게 나타남을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 섬유단면을 확대한 (b)에서도 관찰할 수 있는데, 순수한 CFRC(a)의 경우 섬유 주변에 매트릭스가 많이 존재하지 않고, 절단된 부위가 일정하지 않음을 보여주고 있다. 그와 대조적으로 코팅된 시편

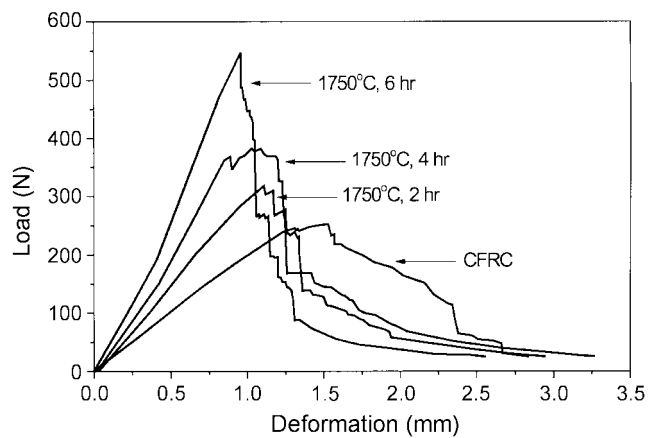


Fig. 6. Load-Deformation curves of CFRC and SiC coated CFRCs.

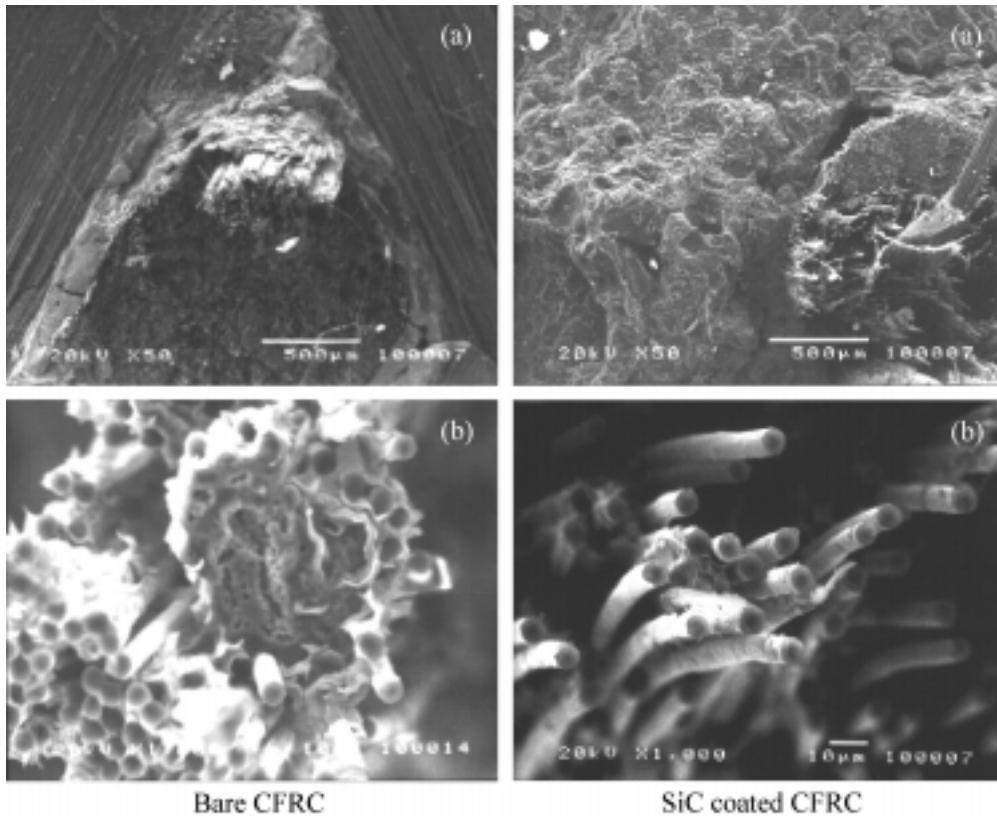


Fig. 7. SEM photographs of fractured phase after flexural test.

의 경우는 섬유주변에 SiC로 전환된 매트릭스가 풍부히 존재하며, 절단된 부위가 일정함을 관찰할 수 있었다. 이상의 결과는 SiC로 코팅이 되는 표면부근에서는 섬유와 매트릭스의 접착강도가 코팅에 의해서 오히려 증가하지만, 코팅된 시편이 보다 취성 파괴거동을 한다는 것을 나타내는 것이다. 그리고 파단면이 순수한 CFRC의 경우는 매트릭스가 풍부한 모습을 보여주었고, SiC 코팅한 CFRC의 경우는 SiC 코팅된 층의 모습이 나타나고 있는 것으로 볼 때 이러한 부분이 기계적 물성의 취약점으로 판단된다. 즉 CFRC의 크랙 전달은 섬유와 매트릭스의 계면 뿐만 아니라 매트릭스가 풍부한 부분을 따라서도 발생한다는 것을 알 수 있다. SiC 코팅된 시편의 경우도 섬유와 매트릭스의 계면이나 코팅된 부분과 그렇지 않은 부분의 계면에서 발생한다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 삭마거동

순수한 4D CFRC와 SiC 코팅한 CFRC의 삭마 특성을 비교·조사하기 위하여 아크 플라즈마 시험을 하였다. 아크 플라즈마 시험기를 이용하는 것은 삭마재료를 실험실적 규모에서 시험을 가능하게 함으로써 지상연소 시험과 유사한 정보를 얻을 수 있어 삭마특성의 예측이 가능하다.

Table 6은 각 시편의 코팅온도에 따른 삭마량과 시편의 변화를 나타낸 것이다. Table 6에서 볼 수 있듯이 순수한 CFRC

와 비교해서 SiC 코팅된 CFRC의 삭마량이 현저하게 감소된 것을 확인할 수 있었으며, 코팅온도가 높을수록 삭마량이 감소하는 경향을 알 수 있다. 이와 같은 사실과 이전 논문의 TGA 결과[21]를 비교하여 볼 때 arc plasma와 같은 가혹한 조건에서는 코팅의 두께와 더불어서 완전한 결정성장도 중요한 인자로 작용한다고 생각할 수 있다. 즉 TGA 시험에서 가장 우수한 산화안정성을 보여주었던 S17-6 시편의 삭마량보다 S18-6과 A18-6 시편이 훨씬 적은 삭마량을 나타내었다는 것은 삭마가 단지 산화안정성 이외의 특성에 의해서도 영향을 받는다는 것을 말해주고 있다. 즉 코팅된 CFRC와 순수한 CFRC의 삭마된 폭의 차이가 두께의 차이보다 크다는 것으로 확인할

Table 6. Results of Arc plasma torch test

Sample Cord	Ablation weight (g)	Ablation rate (g/s)	Ablation diameter (mm)	Ablation thickness (mm)
Bare 4D-CFRC	3.542	0.0590	19.98	3.82
S16-6	0.529	0.0088	13.87	3.74
S17-6	0.257	0.0043	10.67	3.32
S18-6	0.078	0.0013	4.17	1.37
A18-6	0.164	0.0027	8.90	2.48

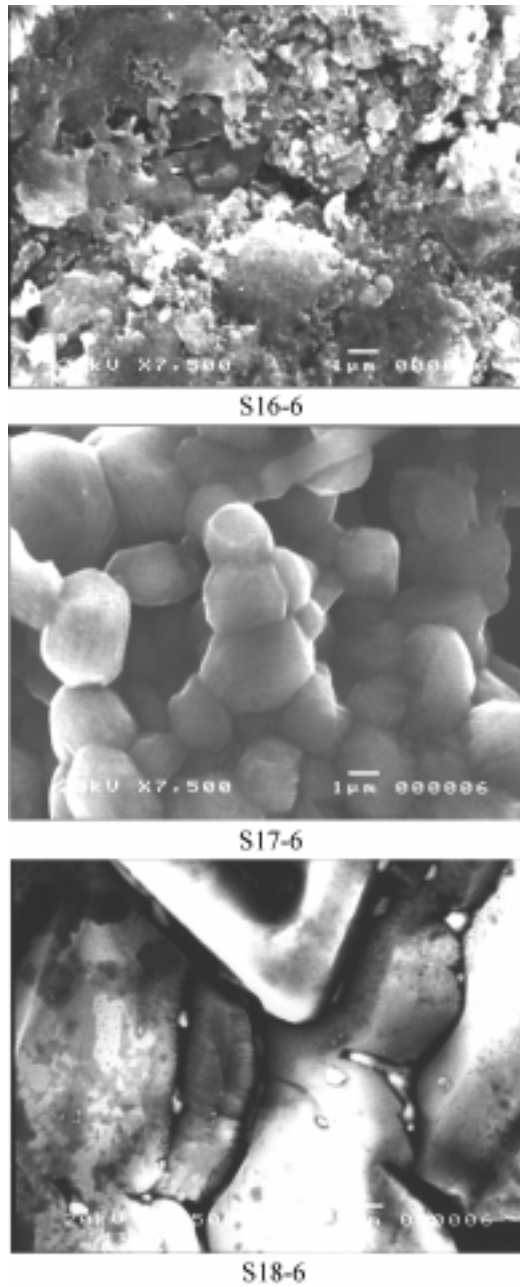


Fig. 8. SEM photograph of surface of SiC coated 4D CFRC.

수 있는데, arc plasma의 중심부위에서는 코팅이 큰 효과가 없으며 단지 주위의 산화를 억제시키는 역할을 하는 것으로 사료된다. 이러한 현상은 저온에서 코팅된 시편에서 더욱 확연하게 드러나고 있다. 그러나 고온에서 코팅된 시편의 경우는 삭마 두께도 크게 줄어들었는데 이것은 코팅에 의한 경도나 압축강도와 같은 기계적 물성의 향상에 기인하는 것으로 사료된다. 실제로도 삭마특성은 경도나 압축강도와 비례적인 경향성을 보여주고 있다[22].

그러므로 저온에서 코팅된 시편보다 고온에서 코팅된 시편

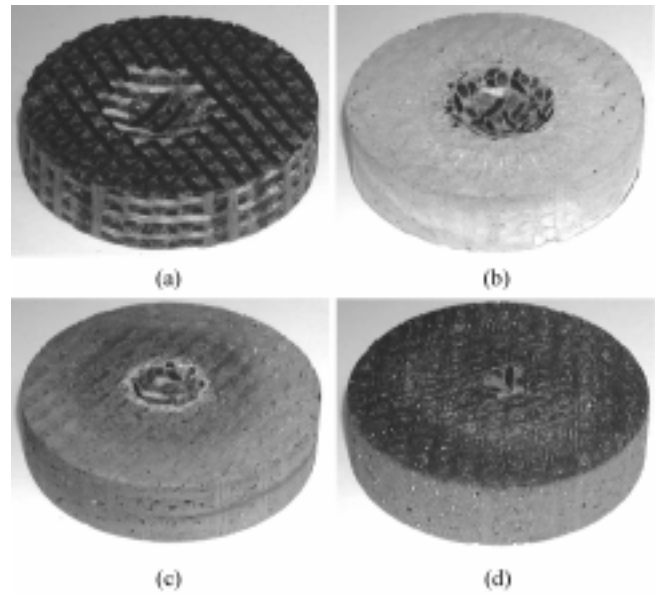


Fig. 9. Ablation surface of specimens exposure to arc plasma; (a) bare CFRC, (b) S16-6, (c) S17-6, (d) S18-6.

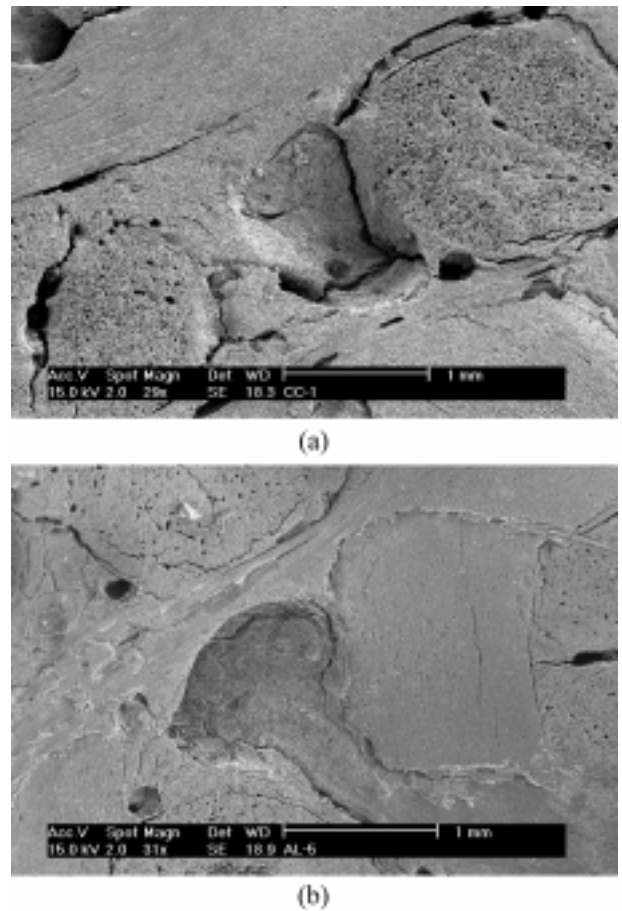
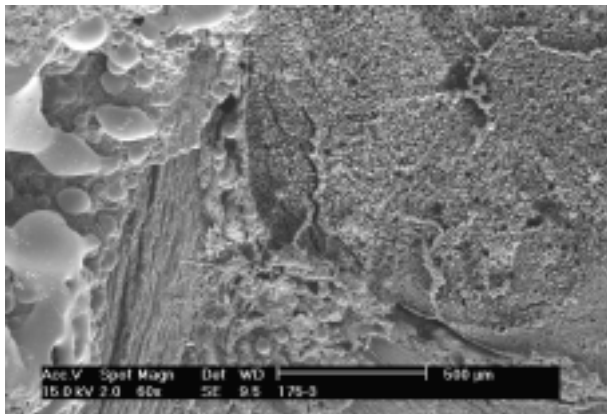
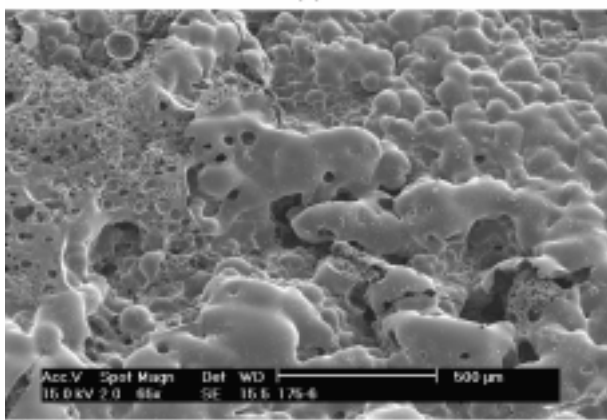


Fig. 10. SEM micrographs of ablated specimens center of (a) bare CFRC, (b) SiC-coated CFRC.



(a)



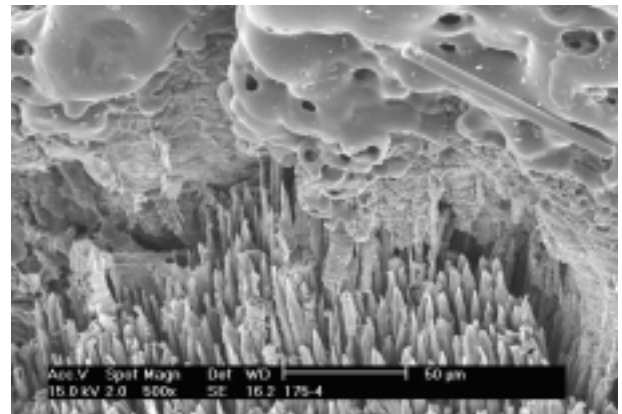
(b)

Fig. 11. SEM micrographs of ablated surface of SiC-coated 4D CFRC (a) boundary, (b) outside.

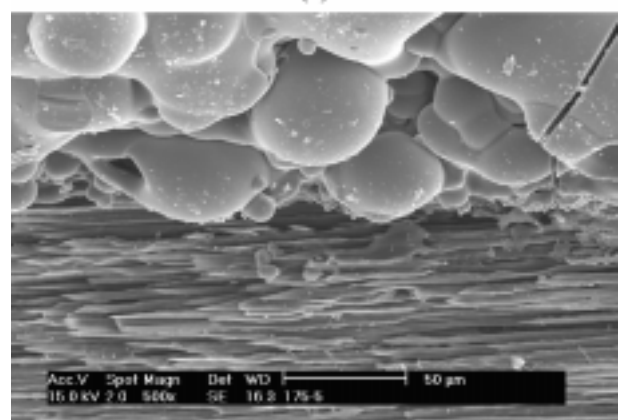
이 경도나 압축강도와 같은 물리적 성질의 크게 향상된다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 굴곡강도 시험결과와 어느 정도 일치하였으며, 코팅된 시편들의 표면을 SEM 관찰한 Fig. 8에서도 확인할 수 있다. Fig. 8에 나타난 SiC로 코팅한 CFRC의 표면에는 모든 코팅온도에서 SiC가 고루 코팅되어 있으며, 코팅온도가 높을수록 시편의 표면에 크고, 조밀한 결정들이 형성되어 있었다.

삭마시험을 하고난 후의 시편들을 사진 촬영하여 Fig. 9에 거시적으로 나타내었는데, Table 6에서 나타나는 사실들을 확연히 확인할 수 있다. 삭마시험 후의 순수한 CFRC와 SiC 코팅된 CFRC의 또 다른 두드러진 변화는 코팅된 CFRC는 삭마부위 이외의 표면은 변화가 없지만 순수한 CFRC의 경우는 직접적으로 불꽃이 닿지 않는 부분에서도 열전달에 의하여 산화반응이 진행되었기 때문에 표면의 섬유가 들출되어서 표면이 매끄럽지가 않았다는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 10는 삭마시험 후의 플라즈마 화염을 받은 시편의 중심부(직경 약 1~2 cm)로서 순수한 CFRC와 SiC 코팅된 CFRC 모두가 SiC의 승화온도보다 높은 온도로서 국부적인 가열을 받아서 심하게 파여져 있는 것을 알 수 있다. 그러나 발생된



(a)

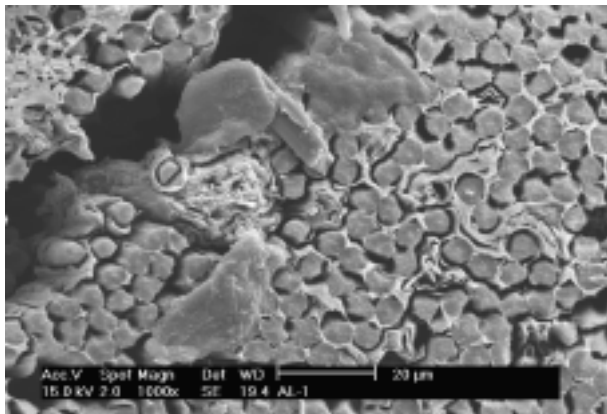


(b)

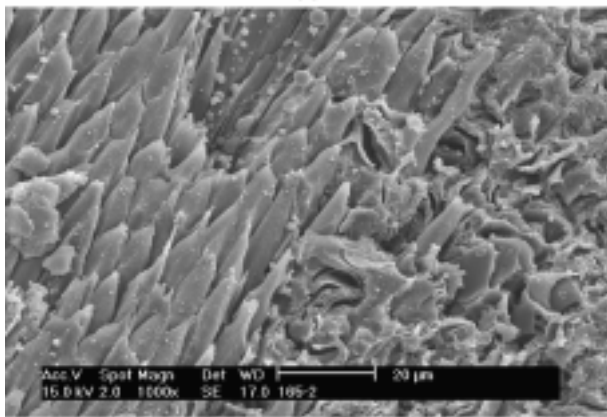
Fig. 12. SEM micrographs of ablated boundary surface of SiC-coated 4D CFRC.

크랙의 양이 적고, 크랙의 크기가 작음을 확인할 수 있다. 이는 화염중심 부분이 SiC의 승화온도 이상의 고온이라고 할지라도 초기부터 받는 열충격의 효과를 SiC 코팅층이 어느 정도는 흡수할 수 있음을 나타내는 것이다. 즉 SiC 코팅으로 인하여 기계적인 성질이 향상되어서 삭마저항성이 증진되었음을 나타내는 것이라고 사료된다.

Fig. 11은 SiC 코팅된 CFRC의 삭마시험 후에 플라즈마 화염의 경계면(a)과 화염의 주변부위(b)를 나타낸 사진이다. (a)에서는 코팅된 SiC층이 고온에 의해 용융상태의 glassy SiO₂ 형성과 함께 고속, 고압의 화염에 의해 외곽으로 유동하여 응고된 형상으로 CFRC와의 계면을 명확히 보여주고 있다. 또한 내부 깊숙이 코팅된 SiC의 일부 용융된 모습이 섬유의 bundle 사이에서 관찰되었다. 이런 화염 외곽으로 약간 벗어난 부위 (b)에서는 SiC층의 승화와 glassy SiO₂ 층 내부에서 발생한 SiO(g)의 기화에 의해서 다량의 기공들이 형성되었음을 나타내고 있는 것으로 판단된다. 한편 아크 플라즈마 토치 화염으로부터 먼 부위에서는 관찰된 SiC 코팅층의 용융이나 승화의 현상은 보이지 않았지만 SiC의 산화반응에 의한 SiO₂ 층의 형성과 내부에서 발생한 SiO(g)로 인한 기공들을 관찰할 수 있



(a)



(b)

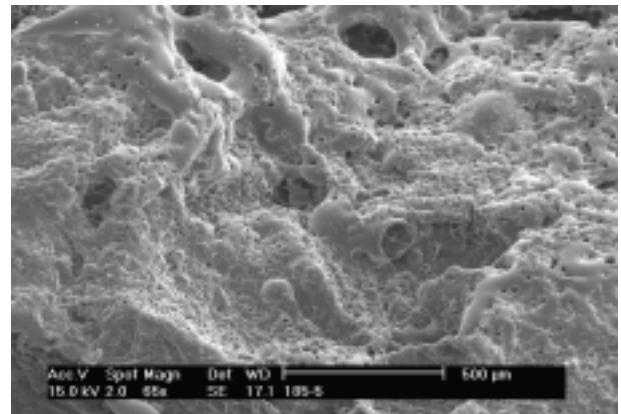
Fig. 13. SEM micrographs of ablated surface of SiC-coated 4D CFRC (a) Center, (b) vicinity.

었으며 또한 온도차이에 의해 형성된 열충격 효과로 약간의 크랙이 형성되었음을 알 수 있었다.

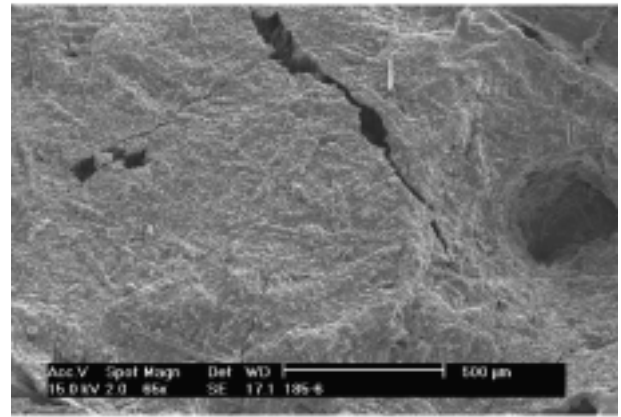
Fig. 12은 Fig. 11(a)의 계면을 섬유들의 배향방향에 따라서 확대한 사진이다. 섬유가 (a)처럼 z축으로 배향되었거나 (b)처럼 x, y, u축으로 배향되었을 지라도 코팅층과 접착이 잘 이루어져 있음을 관찰할 수 있다. 특히 섬유가 z축으로 배향된 부분은 SiC가 섬유와 섬유사이의 내부로 코팅된 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 사실로 SiC가 기공을 따라서 CFRC의 깊은 내부까지도 코팅되었다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 13은 화염 부위에서 나타나는 CFRC의 삭마 메커니즘을 알아보기 위해서 관찰한 SEM 사진으로서 (a)와 같이 섬유가 화염의 방향과 평행하게 배향된 부분에서는 섬유와 매트릭스가 강한 화염에 의해서 한꺼번에 삭마되어 섬유가 뭉뚱하게 된 모습이 관찰되며, (b)와 같이 섬유가 화염과 직각으로 배향된 부분에서는 매트릭스가 우선적으로 산화되고, 뒤이어서 섬유의 산화와 절단이 발생한다는 J. C. Han 등이 제안한 메커니즘으로 삭마가 이루어진다는 것이 관찰되었다[23].

Fig. 14는 SiC 코팅된 CFRC의 삭마화염에 직접적으로 영향을 받지 않는 부위를 나타낸 사진으로 삭마시험 중의 고온으



(a)

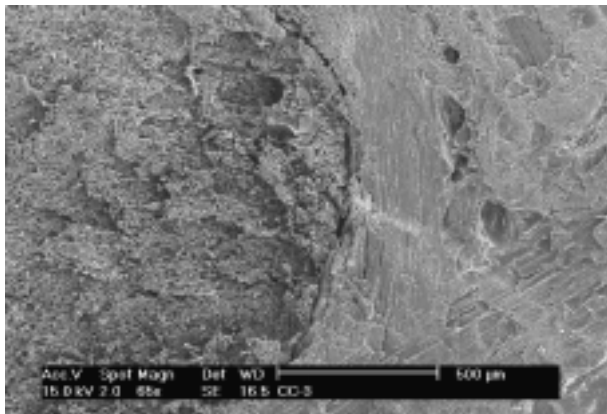


(b)

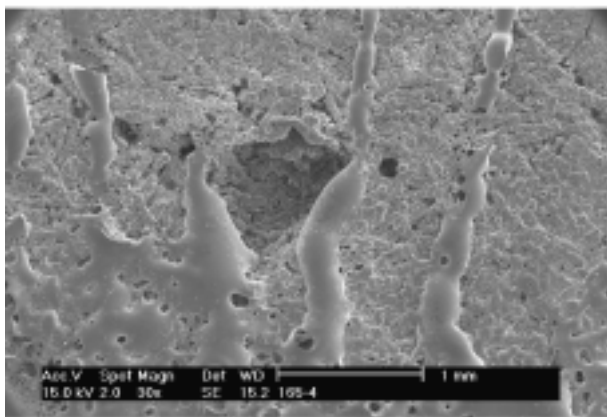
Fig. 14. SEM micrographs of ablated surface of SiC-coated 4D CFRC (a) near boundary, (b) outside.

로 인하여 전체적으로 SiO₂ 내산화층이 잘 형성되었으며, 내산화층에 SiO 발생에 의한 기포들이 많이 만들어져 있는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 기포들은 화염으로부터 멀어질수록 작고, 고른 분포를 나타내고 있다. 또한 화염에서 멀리 떨어진 부분에서도 열충격에 의한 크랙의 형성을 관찰할 수 있었다.

순수한 CFRC의 화염에 영향을 받지 않는 외곽부분이 삭마 공정 중에 발생한 고온으로 인하여 표면에서 산화반응이 발생하는 것을 Fig. 15(a)에서 관찰할 수 있다. 사진에서 보여지는 것처럼 산화에 취약한 매트릭스가 우선적으로 산화되어 섬유들이 솟아 있었으며, 섬유의 bundle 사이에서 커다란 크랙들이 발생하였다. 이것은 삭마와 같은 가혹한 조건에서 효율적인 코팅은 단지 화염부위에 국한하는 것이 아니라 열전달에 의해서 영향을 받는 모든 부분을 코팅하여야 한다는 것을 나타내는 것이다. Fig. 15(b)는 코팅된 시편의 화염 경계면의 주변으로 과도하게 생성된 SiO₂의 내산화 코팅층이 화염의 높은 온도와 강한 유속으로 인하여 용융되어서 날리는 현상을 보여주고 있다. 이것은 삭마에 의해서 발생한 고온은 SiC를 순간적으로 glassy한 SiO₂을 형성하여 주변의 산화억제효과를 극



(a)



(b)

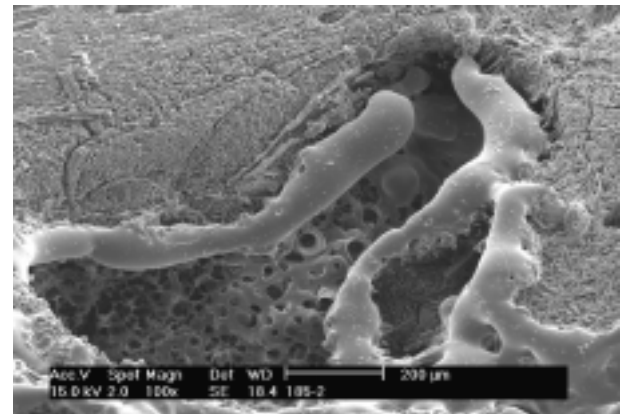
Fig. 15. SEM micrographs of ablated specimens center of (a): outside of bare CFRC, (b): near boundary of SiC-coated CFRC.

대화시킨다는 것을 의미한다.

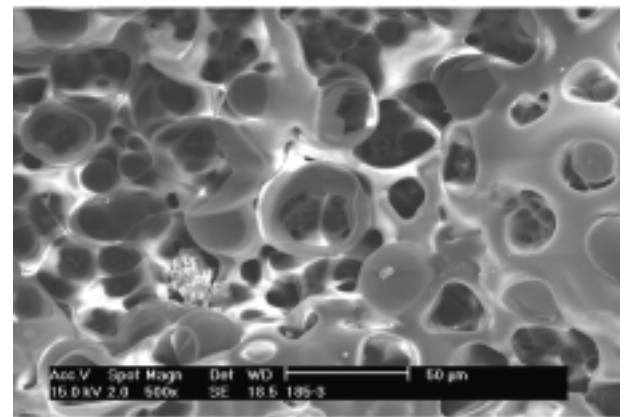
Fig. 16은 SiC 코팅된 CFRC의 화염의 부근 (vicinity)을 관찰한 SEM 사진으로 섬유 bundle 사이에 형성된 커다란 기공에 SiC가 충분히 코팅되어 있었기 때문에 삭마시험으로 기공의 주변에 SiO₂ 산화억제층이 형성되었고, 고온 삭마의 영향으로 SiO₂가 용융되어 아래로 흘러내리는 모습을 관찰할 수 있었다. (b)는 내부의 코팅층을 관찰한 사진으로 CFRC의 기공 벽에 형성된 SiC 결정의 주위에 SiO₂ 산화억제층이 형성되었고, 이 유리질 층의 내부에서 SiO(g)가 발생하여 휘발되었다는 것을 관찰할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 등방성이 우수한 4-방향성 CFRC를 제조하고, 고온에서 산화안정성을 부여하기 위해서 pack-cementation 방법으로 SiC 내산화 코팅층을 형성하였다. 이렇게 제조된 SiC로 코팅된 CFRC를 3점 굽힘강도 시험과 arc plasma torch 시험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.



(a)



(b)

Fig. 16. SEM micrographs of ablated surface of SiC-coated 4D CFRC.

SiC 코팅된 CFRC는 굽힘강도 시험에서 순수한 CFRC보다 강도가 크게 증가하였다. 코팅시간에 따른 강도의 변화에서는 코팅시간이 증가할수록 강도와 강성율이 증가하였으며, 1750 °C에서 6시간 코팅한 시편의 경우는 최고 91%까지 증가하였다. 코팅온도의 경우도 코팅온도가 높을수록 강도와 강성율이 상승하는 것을 관찰할 수 있었다.

아크 플라즈마 토치 시험에서 순수한 CFRC의 삭마율은 0.0590 g/sec이었지만, 코팅온도가 1,850°C인 S18-6 시편의 경우는 삭마율이 0.0013 g/sec로 가장 낮았다. 즉 SiC로 코팅된 CFRC의 경우는 내삭마성이 크게 증가되었는데, 이는 SiC 코팅으로 인하여 표면경도가 증가하여 강한 화염에 저항성이 높아졌으며, 내산화성의 증가로 화염주변의 산화반응이 억제되었기 때문으로 사료된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 핵심연구과제(981-1106-025-2)의 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Batha, H. D. "Engineered Materials Handbook Composites", Vol 1, ed. Theodore, J. R, ASM International, Ohio, U.S.A., **1987**, 922-923.
- [2] Baojian, P.; Qizhen, H. Extended Abstracts 19th Biennial Conference on Carbon, Penn. State Univ. U.S.A., **1989**, 352-353.
- [3] Heppenheimer, T. A. *The National Aerospace Plane*, Pasha Market Intelligence, **1987**.
- [4] 日本航空宇宙工業會編, "次世代宇宙航空機開發動向調査報告書", 스페스플레인 開發動向調査, **1988**.
- [5] Mckee, D. W. *Carbon* **1986**, 24(6), 737-741.
- [6] Courtright, E. L.; Prater, J. T. U. S. DOE Rep. PNL-SA-20302, **1992**.
- [7] Pierre, G. S., Proc. AIAA 7th Annual Conf. Matr. Tech/ Composite Tech., **1991**, 181.
- [8] Obst, A. W.; Hyer, M. W. NASA. CR-4701, **1996**.
- [9] Mckee, D. W. *Carbon* **1988**, 26(5), 659-665.
- [10] Mckee, D. W. "Chemistry and Physics of Carbon", 1st Ed., vol 16, Marcel Dekker Inc., New York, **1973**, 1-67.
- [11] Hippo, E. J.; Murdie, N.; Kowbel, W. *Carbon* **1989**, 27(3), 331-336.
- [12] Barkatt, A.; Verink, E. D.; Smith, Jr.; L. R. *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.* **1988**, 125.
- [13] Alvey, M. D.; George, P. M. *Carbon* **1991**, 29, 523-530.
- [14] Yamamoto, O.; Sasmoto, T.; Inagaki, M. *Carbon* **1995**, 33, 4, 359-365.
- [15] Wen-Cheng, J. Wei.; Tsung-Ming Wui. *Carbon* **1994**, 32(4), 605-613.
- [16] Tsou, H. T.; Kowbel, W. *Carbon* **1995**, 33(9), 1279-1288.
- [17] Paccaud, O.; Derre, A. *Advances in Inorganic Films and Coatings*, **1995**, 609-616.
- [18] Kondo, M.; Morimoto, T. *J. Japan Inst. Metals* **1997**, 61(11), 1228-1233.
- [19] Rogers, D. C.; Shuford, D. M.; Mueller, J. I. Proc. 7th National SAMPE Tech. Conf., **1976**, 319-336.
- [20] Kim, J. I.; Park, I. S.; Joo, H. J. 23rd Biennial Conference on Carbon, Penn. State Univ. U.S.A., **1997**, 584-585.
- [21] Kim, J. I.; Park, I. S.; Joo, H. J. *Journal of the Korean Society for Composite Materials* **2000**, 13(2), 22-29.
- [22] Joo, H. J.; Park, I. S.; Oh, I. S.; Kim, J. I.; Son, W. K.; Kim, B. H. *Journal of the Korean Society for Composite Materials* **1998**, 11(4), 64-73.
- [23] Han, J. C. *Carbon* **1995**, 33(4), 473-478.