

## 탄소-탄소 복합재료의 하프늄 탄화물 코팅재의 열적/기계적 특성

최소담\* · 서형일\* · 임병주\*\* · 신인철\*\* · 이정민\*\*\* · 박종규\*\*\* · 이기성\*†

### Thermal/Mechanical Properties of Hafnium Carbide Coatings on Carbon-Carbon Composites

So-dam Choi\*, Hyoung-IL Seo\*, Byung-Joo Lim\*\*, Ihn Cheol Sihn\*\*, Jung Min Lee\*\*\*, Jong Kyoo Park\*\*\*, Kee Sung Lee\*†

**ABSTRACT:** This study investigates thermal and mechanical characterization of Hafnium carbide coating on the C<sub>f</sub>-C composites. The hafnium carbide coatings by vacuum plasma spray on the C/C-SiC composites are prepared to evaluate oxidation and wear resistance. We perform the thermal durability tests by thermal cycling at 1200°C for 10cycles in air and investigates the weight change of each cycle. We also evaluate the wear and indentation behavior using tungsten carbide ball indenter as a mechanical evaluation. As a result, the HfC coating is beneficial to reduce of weight loss during thermal cycling test and improve the elastic property of C/C-SiC composite. Especially, the HfC coating improves the wear resistance of C/C-SiC composite.

**초 록:** 본 논문에서는 C/C-SiC 복합재료의 하프늄 탄화물 코팅재에 대한 열적, 기계적 특성을 평가하였으며 특히 코팅에 의한 내산화성과 내마모성의 향상여부를 평가하였다. 하프늄 탄화물(HfC)을 용사시켜 코팅한 샘플들을 가공한 후, 공기 중에서 열적 특성평가 및 마모, 압입시험 평가에 대한 연구를 수행하였다. 공기 중에서 1200°C의 온도까지 승온시킨 후 1시간 유지하는 사이클을 10사이클 진행하여 각 사이클마다의 무게변화를 통해 탄소의 산화저항성을 평가하였고, 초경 구(tungsten carbide)를 사용하여 마모시험과 압입시험을 수행하여 그 결과를 비교하였다. 열피로 시험 수행 결과 하프늄 탄화물 코팅재가 상대적으로 무게감소가 적어 상대적으로 내산화성이 높은 것으로 평가되었다. 코팅된 하프늄 탄화물에 의해 탄성계수가 상대적으로 증가하였으며, 또한 C/C-SiC 복합재료는 하프늄 탄화물의 코팅에 의하여 내마모성이 향상되어 동일조건에서 마모량이 상대적으로 적었고 낮고 안정된 마찰계수가 유지되었다.

**Key Words:** 하프늄코팅(HfC coating), 산화저항성(Oxidation resistance), 마모저항성(Wear resistance), 압입특성(Indentation properties)

#### 1. 서 론

탄소 섬유로 강화된 탄소-탄소 복합재료는 내열성이 우수할 뿐만 아니라 섬유의 강화에 의해 기계적 특성도 우수

하여 고온에서 우주항공용, 원자력용 등의 군수 뿐만 아니라 고온용 히터 등 민수용으로도 많이 사용된다. 탄소 자체는 용점이 3000°C 이상으로 매우 높아 내열성이 우수하고, 특히 탄소 자체의 고유한 원자배열에 의해 단열성이 높아

Received 18 July 2018, received in revised form 27 August 2018, accepted 30 August 2018

\*Department of Mechanical Design, Kookmin University

\*†School of Mechanical Engineering, Kookmin University, Corresponding author (E-mail: keeslee@kookmin.ac.kr)

\*\*Dae Yang Co.

\*\*\*Agency for Defense Development

고온에서 사용할 수 있는 장점이 있다[1-4]. 탄소 기지(carbon matrix)로 고밀도화된 탄소-탄소 복합재료는 동종 재료간의 결합으로 열팽창계수 차이가 없어 응력차가 발생하지 않는다는 장점도 있다. 또 탄소에서 발생한 균열들은 탄소 섬유에 의해 섬유계면을 따라 균열이 굴절되거나 균열가 교현상이 일어나 복합재의 인성을 증가시킬 수 있어 기계적 특성이 우수하다[5-8].

그러나 이러한 탄소-탄소 복합재료의 가장 큰 단점은 공기 중에서 탄소가 산소와 반응하여 기체가 됨으로써 심각한 무게감소를 가져와 내산화성이 현저히 떨어진다는 것이 큰 문제로 지적되고 있다. 단순한 무게감소가 아닌, 탄소의 기화 시 부피팽창에 의해 복합재 내에 균열을 야기시키고 마모나 충격에 파손되기 쉬운 단점이 있어 내산화성이 요구되는 부품에 제한이 있다. 그럼에도 불구하고 탄소-탄소 복합재료는 낮은 마찰계수로 내마모성이 우수하고, 높은 내열성과 단열성에 의해 그 사용 용도가 증가하고 있는 추세이다[9-11].

탄소-탄소 복합재료의 내산화성을 증진시키기 위해 여러가지 방법, 그 중에서도 실리콘 산화물( $\text{SiO}_2$ ), 몰라이트(mullite) 등 산화물(oxide) 코팅 연구가 수행되고 있지만 이들의 기계적 특성은 좋지 못하다. 따라서 탄화규소( $\text{SiC}$ ), 하프늄 탄화물( $\text{HfC}$ ) 등 탄화물(carbide), 붕화티타늄( $\text{TiB}_2$ ), 붕화지르코늄( $\text{ZrB}_2$ ) 등 붕화물(boride)계의 소재에 대한 코팅 연구가 수행되고 있다[12,13].

이들의 내산화성을 평가하기 위해서는 일반적으로 공기 중에서 일정한 온도까지 승온시켜 일정한 시간을 유지하거나, 이러한 사이클을 반복한 후 미세구조나 기계적 특성의 변화를 살펴보는 것이 일반적이다[14].

마모시험은 경도와 탄성계수가 높은 연마재와 피삭재와의 표면 접촉 및 발생하는 마찰에 의해 질량의 감소를 수반한다. 표면 접촉은 일정한 하중 하에서 접촉된 연마재가 일정한 속도로 일정한 궤도를 회전시켜 평가하는 ball-on-disk 법이 많이 활용된다[15].

압입시험은 마모시험대비 한 축 방향으로 연마재를 압입하여 발생하는 변형 또는 파손여부를 평가하고 표면에 형성된 손상(damage)을 관찰함으로써 표면의 국부적인 소성변형을 통해 재료의 경도, 인성 등 기계적 특성을 평가하는 방법으로 많이 활용되고 있다. 압입시험 중에서도 구형 압입시험은 탄-소성 영역에서의 기계적 거동을 분석할 수 있고, 시험편 전체를 파괴시키지 않고 국부적인 부분의 변형 또는 파손만을 통해 전체 복합재의 거동을 예상할 수 있는 장점이 있다[16-18].

구형압입시험은 마모시험보다 간단한 방법이지만 압입 응력-변형을 곡선 뿐만 아니라, 압입하중-변위의 정보로부터 경도와 탄성계수를 상대적으로 비교하는 연구가 수행되고 있다[19-21].

본 연구에서는 복합재료가 산화되거나 기계적 마찰, 충

돌 등에 의해 마모되는 것을 방지하기 위해 C/C-SiC 복합재료에 하프늄 탄화물을 진공플라즈마용사법(VPS)으로 코팅한 샘플들과 코팅이 이루어지지 않은 복합재료를 각각 확보한 후, 이들의 열적/기계적 특성을 평가하는 연구를 수행하였다. 하프늄 탄화물을 코팅하기 전에는 기상 화학반응 공정을 이용하여 탄소-탄소 복합재료 위에 SiC 층을 형성하여 층간분리를 방지하고 내산화성을 보다 억제된 C/C-SiC 샘플을 제조한 후 그 표면에 코팅을 수행하였다.

하프늄 탄화물로 코팅된 C/C-SiC 복합재료를  $1200^\circ\text{C}$ 에서 1hr동안 유지하는 열사이클을 10회 수행하여 각 사이클마다의 산화에 의한 무게변화를 측정하고, 코팅되지 않은 복합재와 비교하는 연구를 수행하였다. 또한 코팅된 복합재료의 내마모성을 비교 평가하였고, 압입시험에 의해 코팅에 의한 탄성계수 증가여부를 평가하였다.

그 결과 C/C-SiC 복합재료 상에 하프늄 탄화물이 코팅된 소재는 내산화성, 내마모성 및 탄성계수가 보다 우수한 것으로 평가되었다.

## 2. 실험

### 2.1 하프늄 탄화물 코팅제

C/C-SiC 복합재료 및 동일한 제조조건에서 하프늄 탄화물로 코팅된 C/C-SiC 복합재료를 대양산업(Dai-Yang industry Co., Ichon, Korea)으로부터 확보하였다. 즉 하프늄 탄화물 코팅을 위한 모재는 탄화규소( $\text{SiC}$ ) 층이 모재와 코팅재 사이에 완충재(buffer layer)로 도입된 샘플이었다. 하프늄 탄화물( $\text{HfC}$ ) 코팅제는 진공플라즈마 용사법(VPS, Vacuum plasma spray)에 의해 제작되었다.

탄소-탄소 복합재료를 먼저 준비하기 위해 OXI-PAN 섬유 다발(fiber net)에서 니들(needle)을 이용하여 특정 크기의 프리폼 블록을 제작하였고, 펀칭된 섬유 프리폼은  $1700^\circ\text{C}$ 의 온도에서 탄화시켰다. 탄화시킨 프리폼에 석탄-타르 피치(coal-tar pitch)를 함침(impregnation)시킨 후  $2200^\circ\text{C}$ 의 온도까지 열처리 하였다. 이러한 밀도화 공정을 반복하여 탄소-탄소 프리폼의 밀도를 상승시켰다.

탄화규소( $\text{SiC}$ )의 완충층이 도입된 C/C-SiC 복합재료를 제작하기 위해 실리콘을 가스화시킬 수 있는 열처리 로 내에서 프리폼을 넣고 가열하여 화학기체반응(CVR, chemical vapor reaction)을 통해 실리콘( $\text{Si}$ )이 탄소( $\text{C}$ )와 반응해 탄화규소( $\text{SiC}$ ) 층이 형성되도록 하였다.

내산화 및 내마모성을 향상시키기 위한 하프늄 탄화물( $\text{HfC}$ ) 코팅은 진공 플라즈마 용사(VPS, Vapor Plasma Spray) 장비를 활용하여 코팅하였다. 자세한 코팅방법은 이전 연구에서 제시된 바 있다[22].

코팅 후에는 자연냉각한 후 중앙부위를 파단시켰고 코팅층의 두께를 확인하기 위해 경면연마(polishing)하였다. 연마된 샘플의 단면을 광학현미경(optical microscope)으

로 관찰하였다.

## 2.2 열 및 기계적 내구성 평가

코팅되지 않은 C/C-SiC 복합재료와 하프늄 탄화물로 코팅한 C/C-SiC 복합재료의 마모시험과 압입시험을 위해 표면을 16  $\mu\text{m}$  다이아몬드로 연마 후, 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  다이아몬드 서스펜션으로 순차적으로 경면 연마하였다. 각 연마 단계마다 두께를 측정하여 연마된 정도가 같도록 하여 시험 시 코팅층 두께의 영향을 배제하였다.

내마모시험은 외부의 미립자와의 마찰, 삭마거동을 예측할 수 있는 중요한 시험으로서 이에 의한 기계적 거동을 살펴보기 위해 수행되었다. 마모시험은 구형의 볼(ball)을 사용하여 디스크 모양의 복합재에 접촉시킨 후 마찰력을 부여하는 ball-on-disk 방법(R&B Industry Co., 102-PD, Korea)으로 평가하였다. Fig. 1은 본 연구에서 제조한 하프늄 탄화물이 코팅된 C/C-SiC 복합재료를 평가한 기계적 시험의 모식도이다. 탑 코팅층의 표면에 초경(WC, tungsten carbide) 재질의 구를 접촉시킨 후 마찰시험을 하거나(a), 압축응력을 가하는 압입하중을 가하였다(b). 초경 구의 반경은  $r = 3.18 \text{ mm}$ 의 동일한 구를 사용하여 평가하였다. 압입시험은 복잡한 내마모 시험을 보다 이해하기 쉽도록 z축 방향의 힘만을 가해 손상여부를 관찰하고 하중에 따른 변위거동을 해석하여 코팅층에 의한 기계적 특성의 향상 여부를 평가하고자 하였다.

마모시험의 조건으로서 초경 구를 연마된 복합재료의 표면에 접촉시켜 일정한 하중  $P = 3 \text{ kgf}$ 을 가하였고, 반경 10 mm의 원형 궤도를 일정한 속도(62.8cm/sec)로 5분 이상 회전시켰다. 이 때 마찰센서를 이용하여 시간별 마찰계수를 측정하였고, 마찰시험 전, 후의 무게를 측정하여 마모량을 평가하였다. 마모시험 후에는 비디오 현미경(Video-microscope, VMS-1510, OBSNAP Co.)으로 마모흔적(wear scar)을 관찰하여 그 크기를 측정하였다.

압입시험은 하프늄 탄화물 코팅 전 후의 샘플들에 대해 구형압입법(spherical indentation)을 이용하여 압입 하중에 따른 변위를 구했다. 만능 시험계(Instron 5567, UK)의 지그에 반경 3.18 mm의 구형 초경(tungsten carbide)볼을 부착한

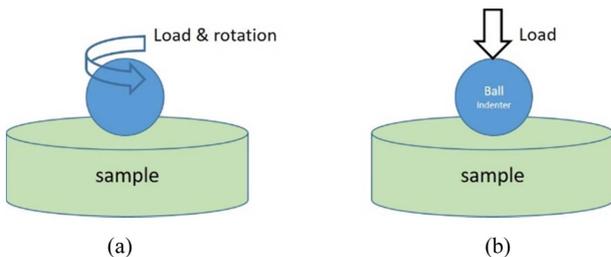


Fig. 1. Mechanical characterizations used in this study; (a) wear test using ball-on-disk and (b) indentation test using WC sphere

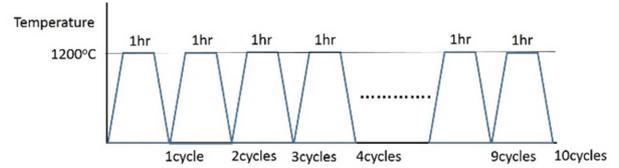


Fig. 2. Thermal characterization in this study. The repetitive heat cycles were conducted and the maximum temperature of each cycle was hold at 1200°C for 1 hr

후, 0.1 mm/min의 속도로  $P = 1000 \text{ N}$ 까지 하중을 가하고 최종 하중에 도달하자마자 같은 속도로 하중을 제거해 주었으며 각 하중마다 신장계(extensometer)로 변위를 측정하였다. 시험편들의 코팅층 내 5개 이상의 임의의 영역에 압입 시험하였고 압입 하중과 변위 결과 값들을 평균 계산하였고 얻어진 그래프들의 데이터를 통해 상대 탄성계수(Relative elastic modulus)를 계산하여 비교 분석하였다.

공기 중의 산화현상에 의한 무게변화 여부를 관찰하기 위해 고온가열로 (최대 가능 가열온도 1600°C, 아전가열산업)를 사용하여 Fig. 2와 같은 열적 스케줄로 시험을 수행하였다. 급격한 고온 산화에 의한 파손을 방지하고 열이 샘플에 균일하게 가해지도록 하기 위해, 샘플이 알루미늄 도가니 내의 중앙부에 적재되도록 하였으며 알루미늄 분말을 충전하였다. 5°C/min의 속도로 1200°C의 온도까지 승온시켰고 최종 온도에 도달한 후에는 1시간 동안 유지한 후, 챔버 자체를 모터를 이용하여 이동하도록 하여 상온으로 급냉시켰다. 이 열사이클을 1사이클로 할 때 10사이클까지 동일한 방법으로 가열과 급냉을 반복하였으며, 각 사이클마다 상온으로 완전히 냉각한 후 무게를 측정하여 무게변화를 평가하였다.

모든 열 내구성 평가 시험 전·후에 광학현미경을 이용해 표면을 관찰하여 균열을 분석하였고, 이미지 분석기로 표면의 균열여부를 촬영하였다.

이하에서 하프늄 탄화물을 코팅하지 않은 C/C-SiC 복합재료는 “No-coating”으로, 하프늄 탄화물을 코팅한 C/C-SiC 복합재료는 “HfC-coating”으로 표기하였다.

## 3. 결과 및 고찰

열적/기계적 물성평가를 위해 확보한 C/C-SiC 복합재료의 단면을 다이아몬드 컷터(diamond saw)로 절단한 후 연마하여 그 단면을 광학현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 내산화층 및 내마모성 향상을 위한 코팅층은 일반적으로 고온에서의 산소 침투를 막고 외부의 접촉에 의한 하중에 저항하기 위해 치밀질의 코팅층을 제작하는 것이 바람직하다. 본 연구에서 제작한 코팅층들은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 코팅층 내에서도 비교적 치밀하게 코팅된 상부와 상대적인 다공성의 하부 층이 관찰되었는데, 이

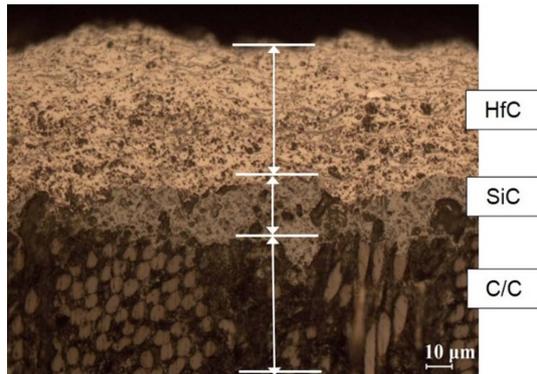


Fig. 3. Optical micrograph showing the section view of HfC-coated C/C-SiC composite

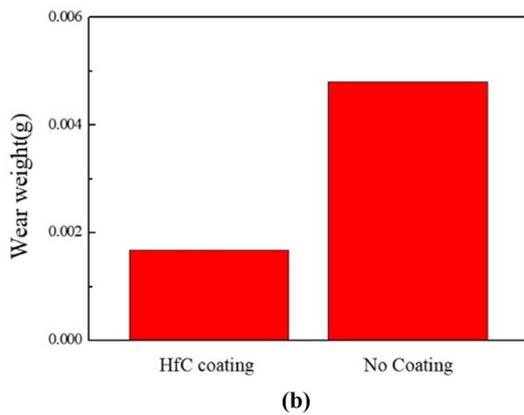
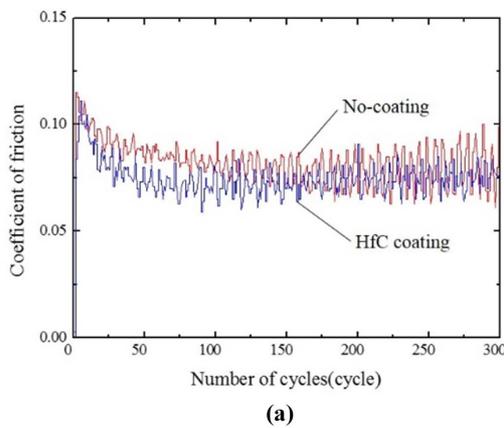
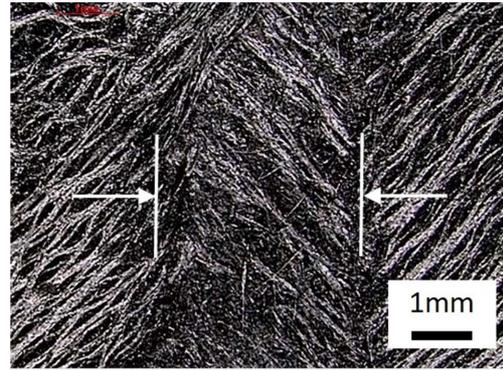
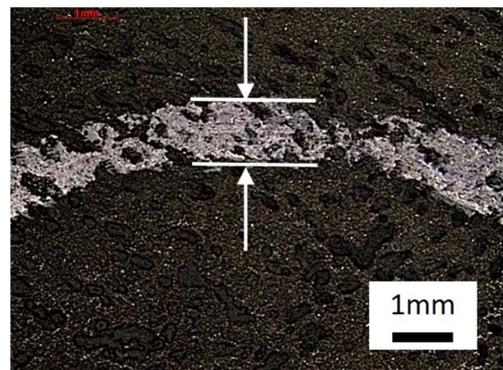


Fig. 4. Friction coefficient (a) and wear loss (b) of HfC-coated composite comparing with no-coating

는 코팅 도중 HfC의 산화에 의한 것으로 생각된다[22]. 더불어 HfC 코팅층 하부에 (탄소-탄소 복합재의 상부에) SiC의 완충층이 도포된 것을 확인할 수 있으며, 그 두께는 약 10~20 μm 정도로서 탄소-탄소 복합재료 모재의 표면을 덮고 있는 것을 확인할 수 있었다. 하프늄 탄화물의 두께는 평균 약 40~50 μm 정도로 비교적 균일한 두께로 코팅되었음을 알 수 있다.



(a)

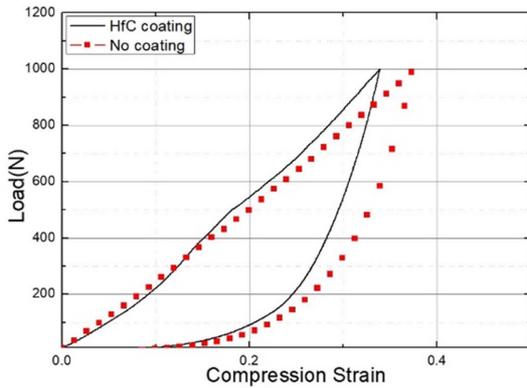


(b)

Fig. 5. Video micrograph of wear scar produced in the (a) No coated and (b) HfC-coated composite

Fig. 4는 하프늄 탄화물을 코팅한 경우와 코팅하지 않은 경우에 대해 마모시험한 결과이다. Fig. 4의 (a)는 마찰계수를 비교하였고, Fig. 4(b)에서는 마모량을 상호 비교하였다. 처음 구간에서는 재료의 저항에 의해 마찰계수가 모두 어느 정도 증가하다가 안정한 마찰계수 값으로 감소되며 이후 일정한 값을 갖는 것을 알 수 있는데, 그 차이는 미미하지만 코팅되지 않은 샘플의 경우 상대적으로 마찰계수가 더 낮은 값에서 안정된 값을 나타냄을 알 수 있다. 또한 마모시험 후 코팅된 경우와 그렇지 않은 경우의 무게변화를 비교한 결과, 하프늄 탄화물 코팅에 의해 마모량을 훨씬 감소시킬 수 있었으며 이러한 결과들은 하프늄 탄화물 코팅에 의해 내마모성이 증가하였음을 나타내는 결과이다.

마모 시험 후 표면에 형성된 마모흔적(wear scar)을 비디오 현미경(VMS)으로 관찰한 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 동일한 초경 구를 이용하여 동일한 하중 하에서 동일한 속도로 동일한 궤적을 이동시켰고, 단, 코팅하지 않은 샘플은 5분, 코팅된 샘플은 30분의 마모시험 후 형성된 손상(damage)을 비교한 것이다(마모흔적의 크기를 상대비교하기 위하여 다른 시간에서의 마모 후의 결과를 비교하였음). 사진에서와 같이 시간이 길었음에도 불구하고 코팅된 샘플의 마모흔적이 훨씬 적음을 알 수 있다. 이러한 결과는 하프늄



**Fig. 6.** The load-displacement curve of ball indentation at  $P = 1000\text{ N}$  using  $WC\ r = 3.18\text{ mm}$  for HfC-coated and no-coated composite

탄화물 코팅에 의해 확실하게 마모를 방지할 수 있음을 나타내는 결과라고 할 수 있다.

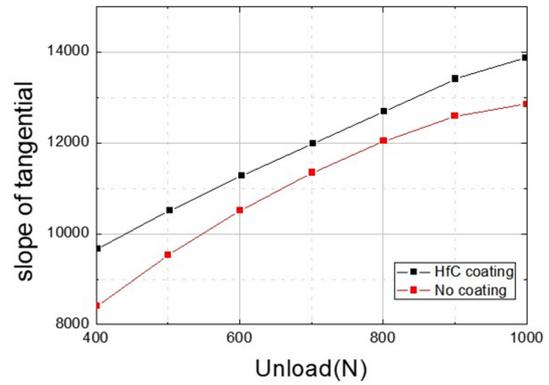
하프늄 탄화물 코팅을 한 샘플과 하지 않은 샘플들에 대하여 그 표면을 반경 3.18 mm의 초경 구(WC sphere)로 압입 시험을 한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 압입 시험 도중의 변위를 하중에 대해 측정된 결과를 그래프로 도시하였다. 구형압자에 의한 압입시험과 그에 의한 기계적 거동은 코팅층이 도입된 층상형 구조의 평가에 활용되었으며, 섬유강화 복합재 등의 평가에도 그 활용도가 증가하고 있다 [23,24].

각 시험편의 표면에 초경 구를  $P = 1000\text{ N}$ 까지 일정속도로 압입 및 제거 시까지의 압입 하중-변형을 곡선을 도시한 것이며, 두 시험편 모두 동일한 조건으로 압입 시험하여 곡선을 얻은 결과이다. 압입을 가할 때에는 직선적인 거동을 나타내었지만, 압입하중을 제거할 때는 곡선을 따라 회복되는 거동을 보이는 비선형적 거동을 나타내었다. 하프늄 탄화물 코팅이 된 샘플의 경우 압입 시의 직선의 기울기가 상대적으로 크고, 압입하중의 제거 시 접선의 기울기가 큰 것을 알 수 있는데 이는 재료의 탄성계수의 향상에 기인한 것이다.

압입 시험에서 접촉강성(contact stiffness)과 관계가 있는 [25,26] 압입하중의 제거 시의 접선 기울기는 Fig. 6에서 하중 제거 곡선의 접선의 기울기이며 일반적으로 다음 (1) 식과 같이 압입 제거 시 최종 하중의 약 80%에 해당하는 하중에서의 접선 기울기를 말하고  $dP/dh$ 로 표현된다.

$$dP/dh = 2E \times R^{1/2} \times h_c^{1/2} \quad (1)$$

여기서  $E$ 가 탄성 계수이며,  $h_c$ 는 최대 변위 값에서 잔류 변위 값을 뺀 탄성변위 값으로 하중 제거 시 탄성 정도를 알 수 있고,  $R$ 은 압자의 반경을 의미한다. 따라서 하중 제거 시 (unloading) 곡선의 접선 기울기와 탄성 계수는 비례함을 알



**Fig. 7.** The analysis results on the tangential slope on the unloading curve of the indentation load-displacement curve of Fig. 6

수 있다. 이로부터 Fig. 6에서 두 곡선을 상호 비교할 때 상대적인 탄성 계수 값은 하프늄 탄화물이 코팅된 샘플이 더 큰 것을 간접적으로 추론할 수 있다.

한편 거시적인 탄성계수 값은 하중으로부터 응력을 계산하고, 변위를 초기 길이로 나누어 변형율을 구해 그 기울기를 구하므로 압입 시의 기울기 역시 절대적인 값은 아니지만 탄성과도 관련이 된다고 할 수 있다.

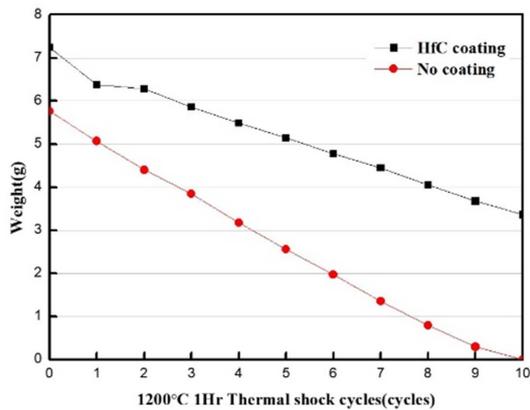
압입 제거 시의 접선의 기울기를 각 하중에 따라 계산하여 Fig. 7에 나타내었다. 압입시험 초기에는 큰 차이가 없었으나 400 N 이상의 큰 하중이 가해질 때 탄성의 차이가 나타남을 알 수 있었는데 이들의 평균 값을 그래프에 도시하였다. 변형율이 구속된 상태에서 코팅체가 사용될 경우 탄성계수의 증가는 곧 기계적 강도의 향상을 의미한다.

한편 샘플의 경도 값은 압입하중을 면적으로 나누며, 면적은 다음 식과 같이  $h_p$ 와 관련된다.

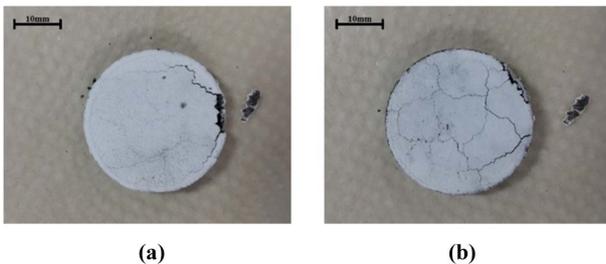
$$A = 24.5h_p^2 \quad (2)$$

여기서  $h_p$ 는 소성 깊이(plastic depth), 즉 압입 시험 후의 잔류 변위(residual displacement) 값이다. 본 실험에서는 Fig. 6과 같이 하프늄 탄화물이 코팅된 샘플의 잔류변위 값이 상대적으로 더 적어 경도 값이 더 클 것이라는 것을 예상할 수 있다. 이상의 결과에서 하프늄 탄화물이 코팅된 탄소-탄소 복합재료는 기계적 특성의 향상을 가져온다고 결론지을 수 있다.

Fig. 8은 하프늄 산화물 코팅층을 갖는 복합재료 및 코팅되지 않은 C/C-SiC 복합재료의 열적 내구성을 평가한 결과로서 1200°C에서 1사이클부터 10사이클까지 1시간씩 노출한 후, 무게변화를 각 사이클 수에 따라 도시한 결과이다. 그래프에서와 같이 코팅층이 없는 복합재료에 비하여 하프늄 탄화물이 코팅된 복합재료의 무게감소가 상대적으로 적게 일어남을 알 수 있다. 탄소는 600°C 이상의 온도의 산



**Fig. 8.** The weight change of HfC-coated composite and no-coated C/C composite as a function of cycle number at 1200°C



**Fig. 9.** The surface cracks of (a) HfC-coated composite and (b) no-coated C/C composite after 9 cycles at 1200°C

화분위에서 서서히 분해되기 시작한다고 알려져 있고 이는 탄소 C가 산소 O와 만나 CO 또는 CO<sub>2</sub>가 되면서 기체화가 일어나기 때문에 무게감소가 일어난다. 그러나 하프늄 탄화물이 코팅될 경우 이러한 탄소의 산화를 억제하는 보호막으로 작용할 수 있음을 나타낸다. 즉 이러한 결과는 하프늄 탄화물의 코팅이 산화저항성을 향상시키는데 기여한다고 할 수 있다.

1200°C의 온도에서 9사이클 실험 후, 코팅된 샘플과 코팅되지 않은 샘플에서 발견된 거시균열(macroscopic cracks)을 Fig. 9의 사진에 나타내었다. 코팅여부에 관계없이 균열이 모두 관찰됨을 알 수 있었는데 이는 탄소의 산화에 의한 기체의 팽창이 샘플에 영향을 미쳤기 때문으로 생각된다. 그러나 하프늄 탄화물이 코팅된 샘플의 균열밀도가 코팅되지 않은 탄소-탄소 복합재료에 비하여 상대적으로 적음을 알 수 있다. 따라서 하프늄 탄화물 코팅층이 상대적으로 더 우수한 열적 내구성을 나타낸다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

고온에서 C/C-SiC 복합재료의 열적산화와 기계적 마모를 방지하기 위해 하프늄 탄화물을 진공 플라즈마 용사법

(VPS)으로 코팅한 샘플의 열 내구성과 마모특성, 기계적 압입특성을 탄화물이 코팅되지 않은 복합재료와 비교 평가하였다. 열 내구성을 평가하기 위해 1200°C에서 1시간동안 유지하는 것을 1사이클로 하여 총 10사이클을 공기중 분위기에 노출시켜 무게변화를 측정하였다. 기계적 내구성을 평가하기 위해 초경 구를 이용하여 마모시험과 압입 시험을 수행하였다. 마찰계수변화와 마모 전, 후의 무게변화를 얻어 마모특성을 평가하였으며, 동일한 구를 사용하여 일정하중까지 압입하여 하중-변위곡선을 얻고 이를 분석하여 코팅된 샘플의 기계적 거동을 코팅되지 않은 샘플과 비교하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 시험편을 1200°C에서 1시간동안 유지하는 열사이클링 시험 후 무게를 측정하였다. 그 결과 하프늄 탄화물로 코팅한 경우 동일 조건에서 상대적으로 무게감소가 적었으며 이는 코팅에 의해 산화를 억제하는 결과를 나타낸다. 또 열사이클링 시험 이후 표면을 관찰하여 거시균열의 밀도를 비교한 결과, 하프늄 탄화물을 코팅한 경우가 균열밀도가 적었다. 이러한 결과는 하프늄 탄화물 코팅체의 우수한 열내구성과 산화저항성을 나타낸다.
- 2) 하프늄 탄화물이 코팅된 샘플과 코팅되지 않은 샘플에 대해 동일한 조건에서 마모시험을 수행한 결과, 코팅재의 도입에 의해 마모량을 감소시키고 마찰계수의 증가를 억제시켜 내마모성을 향상시킬 수 있었다.
- 3) 구형 압입 시험을 수행하여 코팅 도입 유 무에 따른 하중-변위 거동을 분석하고 그 그래프로부터 재료의 탄성계수와 경도를 상대적으로 비교하는 연구를 수행하였다 그 결과 하프늄 탄화물이 코팅된 샘플의 탄성이 상대적으로 우수함을 확인할 수 있었다.
- 4) 이상으로 본 연구에서 하프늄 탄화물 코팅체는 고온의 열과 산소분위기에 노출되는 환경에서 탄소의 산화와 기계적 마모를 상대적으로 감소시킬 수 있는 용도로 활용될 것으로 기대된다.

#### 후 기

본 연구는 방위사업청 및 민군협력진흥원의 민군겸용기술개발사업(과제명 : 고온 단열재 및 히터용 탄소 복합재 개발)의 지원을 받아 수행된 연구이기에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. Seo, M.K., Choi, K.E., Min, B.G., and Park, S.J., "Carbon Fibers (I): General Understanding and Manufacturing Techniques of Carbon Fibers," *Carbon Letters*, Vol. 9, 2008, pp. 218-231.
2. Balandin, Alexander A., "Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials," *Nature Materials*, Vol. 10,

- 2011, pp. 569-581.
3. Biercuk, M.J., Llaguno, M.C., Radosavljevic, M., Hyun, J.K., Johnson, A.T., and Fischer, J.E., "Carbon Nanotube Composites for Thermal Management," *Applied Physics Letters*, Vol. 80, 2002, pp. 2767-2769.
  4. Shamsa, M., Liu, W.L., Balandin, A.A., Casiraghi, C., Milne, W. I., and Ferrari, A.C., "Thermal Conductivity of Diamond-like Carbon Films," *Applied Physics Letters*, Vol. 89, 2006, pp. 161921-161924.
  5. Godara, A., Mezzo, L., Luizi, F., Warriar, A., Lomov, S.V., Van Vuure, A.W., Gorbatikh, L., Moldenaers, P., and Verpoest, I., "Influence of Carbon Nanotube Reinforcement on the Processing and the Mechanical Behaviour of Carbon Fiber/Epoxy Composites," *Carbon*, Vol. 47, 2009, pp. 2914-2923.
  6. Windhorst, T., and Blount, G., "Carbon-Carbon Composites: A Summary of Recent Developments and Application," *Materials & Design*, Vol. 18, 1997, pp. 11-15.
  7. Yokozeki, T., Iwahori, Y., and Ishiwata, S., "Matrix Cracking Behaviors in Carbon Fiber/Epoxy Laminates Filled with Cup-stacked Carbon Nanotubes (CSCNTs)," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, 2007, pp. 917-924.
  8. Lin, T., Jia, D., He, P., Wang, M., and Liang, D., "Effects of Fiber Length on Mechanical Properties and Fracture Behavior of Short Carbon Fiber Reinforced Geopolymer Matrix Composites," *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 497, 2008, pp. 181-185.
  9. Dong, S.R., Tu, J.P., and Zhang, X.B., "An Investigation of the Sliding Wear Behavior of Cu-Matrix Composite Reinforced by Carbon Nanotubes," *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 313, 2001, pp. 83-87.
  10. Lancaster, J.K., "The Effect of Carbon Fibre Reinforcement on the Friction and Wear of Polymers," *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 1, 1968 p. 549.
  11. Kadla, J.F., Kubo, S., Venditti, R.A., Gilbert, R.D., Compere, A. L., and Griffith, W., "Lignin-Based Carbon Fibers for Composite Fiber Applications," *Carbon*, Vol. 40, 2002, pp. 2913-2920.
  12. Zhu, Q., Qiu, X., and Ma, C., "Oxidation Resistant SiC Coating for Graphite Materials," *Carbon*, Vol. 37, 1999, pp. 1475-1484.
  13. Lee, K.S., Sihm, I.C., Lim, B.J., and Lim, K.H., "Macroscopic Wear Behavior of C/C and C/C-SiC Composites Coated with Hafnium Carbide," *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 52, 2015, pp. 429-434.
  14. Huo, C., Guo, L., Feng, L., Wang, C., Li, Z., Zhang, Y., and Kou, G., "Improving the Oxidation Resistance under Thermal Shock Condition of SiC-Coated C/C Composites with Refined SiC Grain Size using Ferrocene," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 316, 2017, pp. 39-47.
  15. Lee, K.S., Jang, B.K., and Sakka, Y., "Damage and Wear Resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CNT Nanocomposites Fabricated by Spark Plasma Sintering," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 121, 2013, pp. 867-872.
  16. Oliver, W.C., and Pharr, G.M., "An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments," *Journal of Materials Research*, Vol. 7, 1992, pp. 1564-1583.
  17. Lawn B.R., "Indentation of Ceramics with Spheres," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 81, 1998, pp. 1977-1994.
  18. Lawn, B.R., Deng, Y., and Thompson, V.P., "Use of Contact Testing in the Characterization and Design of All-Ceramic Crownlike Layer Structures: A Review," *Journal of Prosthetic Dentistry*, Vol. 86, 2001, pp. 495-510.
  19. Pharr, G.M., "Measurement of Mechanical Properties by Ultra-Low Load Indentation," *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 253, 1998, pp. 151-159.
  20. Lee, D.H., and Lee, K.S., "Mechanical Behavior of Layered YSZ Thermal Barrier Coatings Using Indentation Test," *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 48, 2011, pp. 396-403.
  21. Bao, Y.W., Wang, W., and Zhou, Y.C., "Investigation of the Relationship between Elastic Modulus and Hardness Based on Depth-Sensing Indentation Measurements," *Acta Materialia*, Vol. 52, 2004, pp. 5397-5404.
  22. Yoo, H.I., Kim, H.S., Hong, B.G., Sihm, I.-C., Lim, K.-H., Lim, B.-J., and Moon, S.Y., "Hafnium Carbide Protective Layer Coatings on Carbon/Carbon Composites Deposited with a Vacuum Plasma Spray Coating Method," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 36, 2016, pp.1581-1587.
  23. Lee, K.S., Kim, I.K., Kim, T.W., Kim, S.Y., Han, I.S., and Woo, S.K., "Mechanical Behavior of Indentation Stress in Carbon Fiber Reinforced Silicon Carbide Composites with Different Densities," *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 48, 2011, pp. 288-292.
  24. Caprino, G., and Lopresto, V., "The Significance of Indentation in the Inspection of Carbon Fibre-Reinforced Plastic Panels Damaged by Low-Velocity Impact," *Composites Science and Technology*, Vol. 60, 2000, pp. 1003-1012.
  25. Chae, Y.H., Moon, H.S., Kim, S., Woo, S.K., Park, J.Y., and Lee, K.S., "Thermal and Mechanical Evaluation of Environmental Barrier Coatings for SiC<sub>r</sub>-SiC Composites," *Composites Research*, Vol. 30, 2017, pp. 84-93.
  26. Oliver, W.C., and Pharr, G.M., "Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology," *Journal of Materials Research*, Vol. 19, 2004, pp. 3-20.