

우주선용 고온 절연체의 표면 코팅 재료 개발

김영채, 문세기

한양대학교 화학공학과, 서울, 133-791

Development of protection coating material on the surface of insulation tiles of space vehicle

Young Chai Kim and Se Ki Moon

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 우주 항공 기술의 첨단인 Space Shuttle Orbiter(SSO)의 두 coating material인 Reaction Cured Glass(RCG)와 Spinel(C742)을 제조하여, 표면 위에 부딪히는 원자들의 재결합 가능성 γ 를 확산반응기에서 측정하였다. SSO의 재진입 온도인 약 1000K에서 C742의 산소 원자들의 재결합 가능성 γ 는 3×10^{-2} 으로 RCG에서의 4×10^{-4} 보다는 더 큰 값을 갖는다. C742에서 γ 값이 더 높다는 것은 RCG에서 보다 더 많은 활성점을 갖고 있다는 것을 의미한다. 낮은 온도에서 활성점에 있는 원자의 탈착을 유도함으로써 보다 활성이 낮은 표면 코팅 재료를 개발할 수 있다.

Abstract The recombination of oxygen and nitrogen atoms on the surfaces of two coating materials of the Space Shuttle Orbiter (SSO), a reaction cured glass (RCG) and a spinel (C742), was investigated. The recombination probability, γ , i.e., the probability that atoms impinging on the surface will recombine, was measured in a diffusion reactor. Value of γ for oxygen atom on C742 (3×10^{-2}) was much higher than that on RCG (4×10^{-4}) at the temperature of SSO re-entry (ca. 1000K). The higher value of γ on C742 indicates a higher number density of active sites than RCG. It suggests the possibility of designing less active surfaces by inducing the desorption at lower temperature.

1. 서 론

SSO와 같은 우주왕복선의 새로운 개념은 동체를 재사용하는데 있다[1,2]. 과거에 비행선은 그 표면과 기체의 반응으로 인한 높은 표면 온도로 인해 한 번 밖에 사용할 수 없었다[3]. 따라서 비행선을 재사용할 수 있기 위해서는 반응으로 인한 온도증가를 견딜 수 있는 coating material을 개발하는 것이 중요하다.

높은 표면온도는 tile 표면에서의 반응으로 증가하는데, 주로 고도 60 km와 100 km 사이의 고도에서 심하다. SSO의 표면에서 원

자들의 재결합으로 인한 표면온도 증가는 SSO가 재진입시 발생하는 열의 약 50%를 차지한다. SSO에 사용된 coating material은 90% silica로 된 reaction cured glass (RCG)[4-7]와 Fe, Co 그리고 Cr oxide의 혼합물로 된 Spinel(C742)이다. 재진입 조건에서, C742의 표면온도(1400K)는 RCG(1150K) 보다 높게 나타나 반응성이 높은 것으로 추정되고 있다.

이 실험에서 측정된 재결합 가능성 γ (표면에 부딪혀 재결합하는 원자의 수 / 표면에 부딪히는 원자의 수)는 실제 SSO의 재진입시 측정된 표면온도에서 계산한 재결합 가능

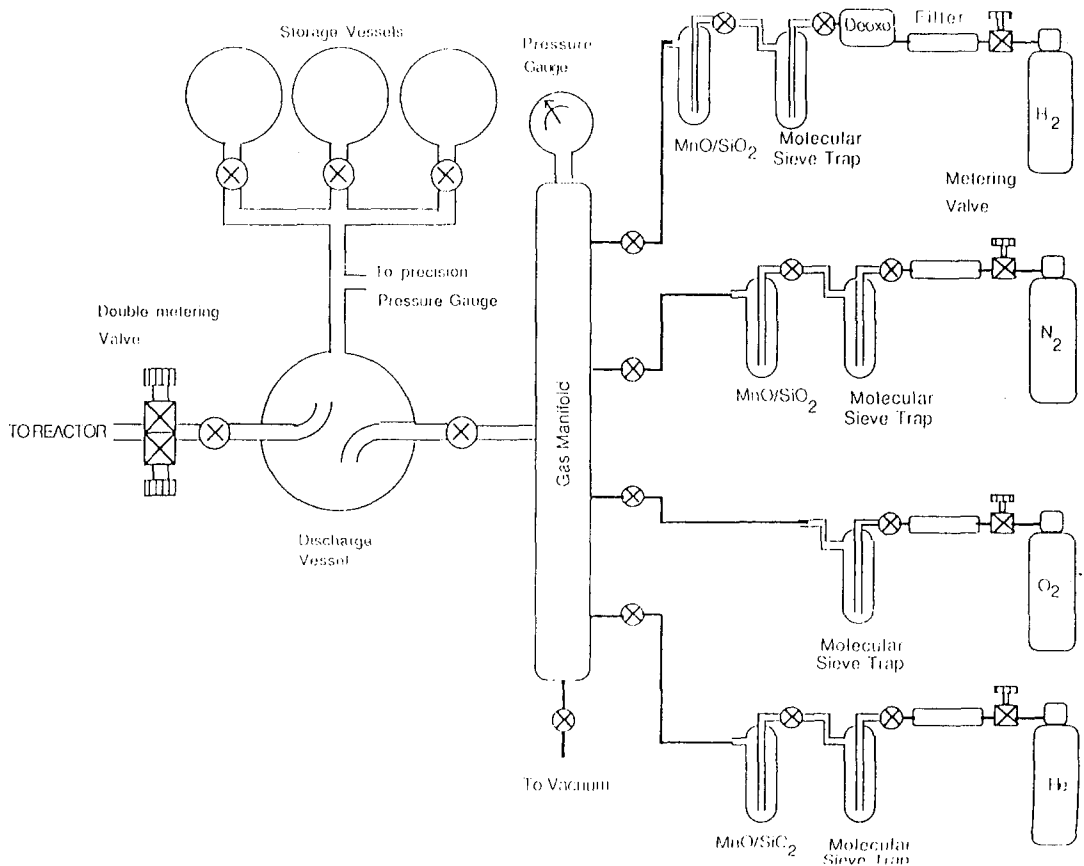


Fig. 1. Gas purification and storage system.

성과 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

타일 표면에서 산소와 질소 원자들의 재결합 가능성은 Smith[8]에 의한 확산 반응기

에서 측정되었다. 원자 재결합 가능성 γ_A ($\gamma = \gamma_A/F$, F는 roughness factor) 값을 측정하기 위한 보다 상세한 장치와 기술은 그 밖의 문헌에 잘 나타나 있다[9]. 마이크로웨이브를 통과한 원자들은 한 쪽 끝이 막힌 확산반응기에서 확산한다. 장치도는 Fig. 1, 2에 나타내었다. 반응기 벽에서의 원자 재결합으로

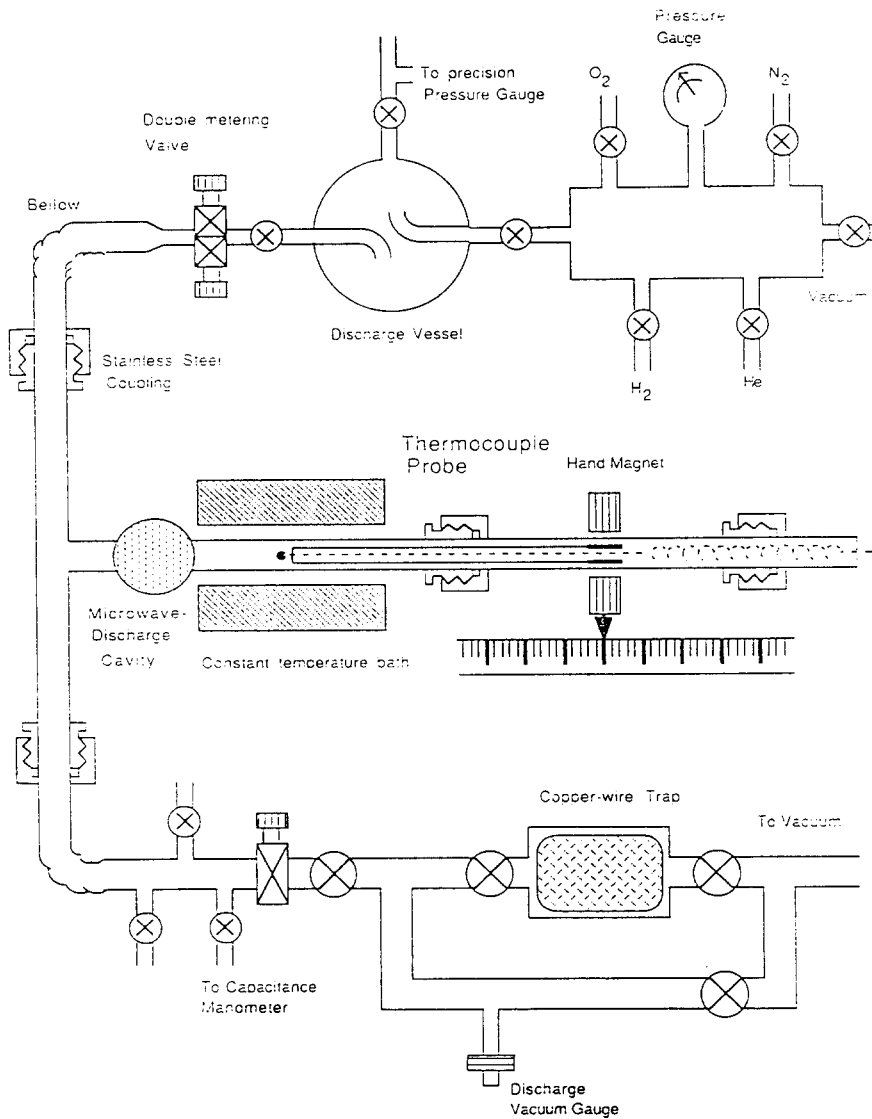


Fig. 2. Gas delivery, pressure control, and diffusion reactor.

인한 원자들의 감소는 반응기의 축을 따라 움직일 수 있게 제작된 Pt/Pt-10% thermocouple probe로 측정하였다. Probe의 온도 증가는 기상에서 원자 농도에 비례한다고 가정한다[8]. 원자 재결합 속도가 기상에서 원자 농도에 관한 1차라면, ΔT 는 거리에 따라 exponential하게 감소한다. $\ln \Delta T$ 대 거리의 그래프로부터 재결합 가능성을 구할 수 있다[9]. 실험은 확산반응기 주위에 heater와 cooling bath를 사용하여 194K에서 1250K까지 행하였다.

SSO의 두 coating material(RCG and C742)은 NASA Ames Research Center에서 연구되어 왔다. RCG의 표면은 SSO의 절연 타일의 제조에 사용된 것과 같은 방법으로 제조되었다. RCG[4-7]는 94% glass (Corning 7930, 96% silica), 4% boron oxide와 2% SiB_4 의 혼합물로 되어 있으며, C742[10]는 RCG 표면 이상의 얇은 spinel 층으로 준비되었다. 이들 두 coating material이 quartz tube 내벽에 부착되고, 공기 중에서 1.5시간 동안 1500K에서 가열되었다.

반응에 쓰인 기체는 산소(Liquid Carbonic, 99.995%)와 질소(Liquid Carbonic, 99.999%)로 molecular sieve를 거치면서 순도를 더욱 높였고, 공기는 정화된 산소와 질소를 혼합함으로써 합성된다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에서 처럼 모든 실험에서 $\ln \Delta T$ 대 plasma로부터의 거리는 직선이므로 원자 재결합 속도가 원자 농도에 관해 1차의 의존성을 보인다는 것을 알 수 있다. 재결합 가능성 γ_A 는 이 직선들의 기울기로부터 계산되었다. 재결합 가능성 γ 는 γ_A 값을 표면의

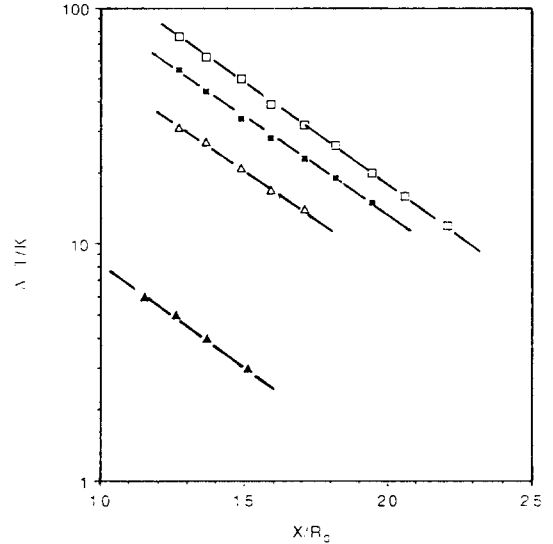


Fig. 3. Same γ_A observed regardless of atom concentration : nitrogen recombination on fused silica at room temperature ($\gamma_A \times 10^4$) calculated from the straight lines : 6.0 (□), 5.7(■), 5.4(△), and 6.1(▲).

roughness factor F 로 나눔으로써 얻어진다. F 는 기하학적인 표면적에 대한 실질 표면적의 비이다. 이번 연구에서 roughness factor F 는 2.4로 가정되었다[11].

Fig. 4에서 산소의 재결합 가능성을 194K에서 1250K까지 나타내었다. 낮은 온도(194K)에서 γ 는 온도가 증가함에 따라 증가하였고, 중간 온도(300~700K)에서는 온도가 증가함에 따라 γ 가 조금씩 감소했다. 높은 온도(700~1000K)에서 γ 는 온도가 증가함에 따라 다시 증가하였으며, 1000K 이상에서는 감소했다. 모든 온도에서 C742에서의 재결합 가능성은 RCG에서 보다 더 큰 값을 나타냈다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 질소 원자에 대한 γ 의 온도 의존성은 산소에서와 비슷하게 나타났다. 공기 중에서 측정된 γ 값은 산소와 질소에서의 γ 값의 중간

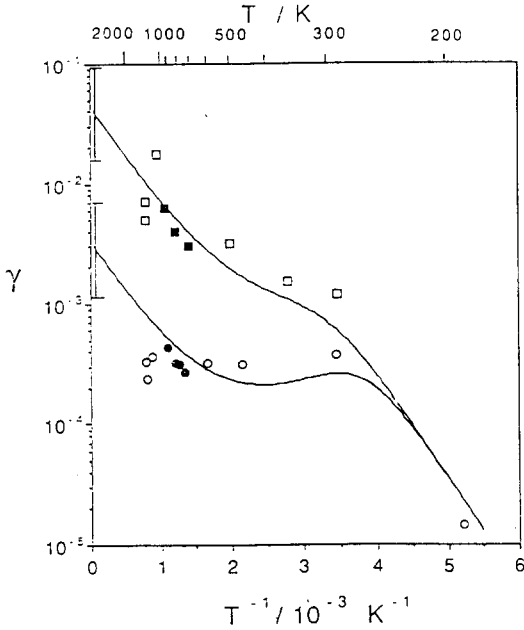


Fig. 4. Plot of recombination probability, γ , versus $1/T$ for the oxygen atom recombination. \square C742, \circ RCG. Data points at HT are filled.

값으로 나타났다.

3.1. 실제 비행 실험과의 비교

실제로 재진입시 표면 온도로부터 계산한 재결합 가능성 값과 확산 반응기에서 얻어진 재결합 가능성을 비교해 보았다(Fig.5). RCG와 C742 타일의 표면 온도는 재진입 비행 동안 계속 기록되었고, 실제 비행 조건은 기상관측 기구와 레이더로 측정한다. 재결합 가능성은 물질 전달, 운동량 전달, 에너지 전달, 그리고 화학 물질의 농도를 포함하는 SSO[8]의 경계층과 유체층을 분석함으로써 표면 온도로부터 계산되었다. Rakich등[5]은 RCG(850~1150K)와 C742(1000~1400K)에서 계산된 표면온도와 측정된 표면온도 사

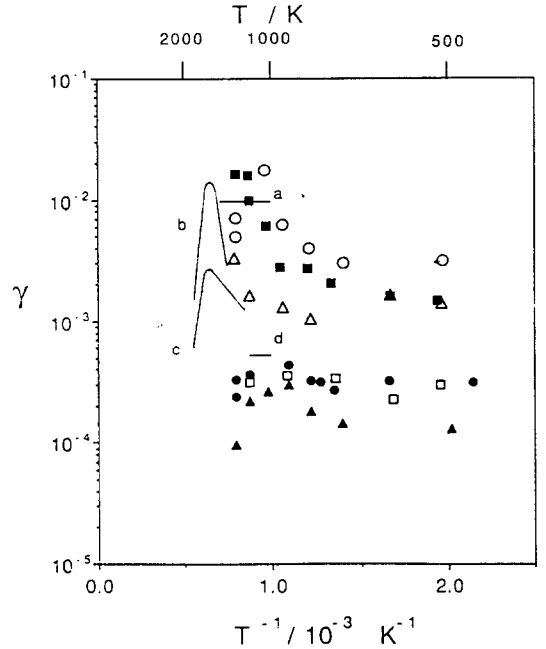


Fig. 5. Recombination probability, γ , on the surfaces of materials used on the Space Shuttle Orbiters.

- a: Flight experiment on C742 (reference).
- b: Arc jet experiment on C742 (reference).
- \circ : Oxygen recombination on C742 (this work).
- \triangle : Nitrogen recombination on C742 (this work).
- \blacksquare : Recombination in air on C742 (this work).
- c: Flight experiment on RCG (reference).
- d: Arc jet experiment on RCG (reference).
- \bullet : Oxygen recombination on RCG (this work).
- \blacktriangle : Nitrogen recombination on RCG (this work).
- \square : Recombination in air on RCG (this work).

이에 큰 차이가 없음을 알았으며, 그 때 γ 값은 대략 5×10^{-4} 과 1×10^{-2} 이었다. Fig. 5에 나타난 것처럼, RCG와 C742에 대한 확산반응기에서 산소의 γ 값들은 실질적인 비행 결과와 잘 일치한다. 재진입 상태에서, 질소 원자의 농도는 질소 분자의 열분해 에너

지가 산소 분자 보다 2배 정도 크기 때문에 산소 원자의 농도 보다 훨씬 적다.

Arc-jet wind tunnel을 이용한 재진입 모형 실험에서, 산소와 질소에 대한 RCG와 C742의 재결합 가능성이 측정되었다. Stewart등[12]은 NASA Ames Research Center에서 arc jet 설비를 이용한 RCG와 C742의 산소와 질소 원자 재결합 가능성 값을 발표하였다. Arc jet 실험은 1000K 이상의 온도로만 제한하였으며, 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다. RCG와 C742의 반응성 차이를 이해하기 위해서는 원자 재결합에 대한 mechanism을 이해하는 것이 필요하다.

3.2. 원자 재결합 mechanism

실리카 표면에서의 원자 재결합에 대한 이전의 연구[11]에서, 표면에서의 원자 재결합에 대한 mechanism이 제안되었다. 그 제안된 mechanism은 다음과 같이 γ 의 복합적인 온도 의존 관계를 설명한다. 표면의 일부가 원자들이 강하게 화학흡착할 수 있는 active site로 되어 있다. 표면에 부딪히는 원자들은 active site에 직접 반응하거나, 표면 확산에 의해 반응한다.

충분히 낮은 온도(LT)에서, 표면에 부딪히는 모든 원자들은 탈착되기 전에 active site로 확산하거나 흡착된다. 높은 온도(HT)에서, 흡착된 원자들의 표면 확산의 효과는 흡착된 원자들이 active site에 도달하기 전에 탈착되기 때문에 무시할만 하다. 따라서, 확산에 의한 효과는 거의 없고, active site에 직접 부딪히는 원자들만이 반응한다. HT에서 원자 재결합 가능성은 다음과 같다.

$$\gamma = \phi \exp(-E/RT) \quad (1)$$

여기서 ϕ 는 active site로 된 표면의 일부이고, $\exp(-E/RT)$ 는 화학 흡착된 원자들의 반응 가능성이고, E 는 재결합에 필요한 활성화 에너지이다.

두 매개 변수 ϕ 와 E 의 값은 Table 1에 나타내었다. ϕ 값은 C742(5×10^{-3})가 RCG(3×10^{-3})보다 높은 값을 가지며, 이것은 C742가 단위 면적당 더 많은 양의 active site를 가지고 있음을 말한다. 활성화 에너지는 실리카 위에서의 값과 거의 비슷한 16 kJmol^{-1} 이다.

LT에서 HT까지 data를 분석해 보기로 하자. Henry[13]는 active site의 반경이 거리 $2b$ 까지 일정하게 분포된 모델에서 확산 반응을 해석하였다. 재결합 가능성은 다음과 같다.

$$\gamma = \left[\phi + \frac{2\alpha X_D}{b_2} \frac{I_1(b/X_D)K_1(a/X_D) - I_1(a/X_D)K_1(b/X_D)}{I_0(a/X_D)K_1(b/X_D) + I_1(b/X_D)K_0(a/X_D)} \right] \exp(-E/RT) \quad (2)$$

여기서, 첫번째 term, $\phi = (a/b)^2$ 은 active site에 직접 부딪히는 경우에 대한 값이고, 두번째 term은 확산에 의한 경우의 값이다. I_i 와 K_i 는 i 차의 Bessel 함수를 나타낸다. 탈착되기 전에 흡착된 원자들의 평균 확산 거리 X_D 는 다음과 같이 나타낸다.

$$X_D = \left(\frac{a}{2}\right) \beta^{1/2} \exp((1-\rho)E_d/2RT) \quad (3)$$

여기서 $\beta (= v_D/v_d)$ 와 $\rho (= E_D/E_d)$ 는 frequency factor와 활성화 에너지의 비이며, v_D 와 v_d 는 표면 확산과 탈착의 frequency factor이다. 또 E_D 와 E_d 는 표면 확산과 표면으로부터의 탈착을 위한 활성화 에너지이다.

Table 1
Activation energy and pre-exponential factor of atom recombination

Surface	E/kJ mol ⁻¹	ϕ
C742	17 ± 5	5.3 × 10 ⁻²
RCG	15 ± 2	2.9 × 10 ⁻³

Error bars of ϕ are shown in Fig. 1.

Table 2
Estimation of E_d by curve fitting

Coating	RCG	C742
ρ		0.5
β		10 ⁻²
E/kJ mol ⁻¹		16
ϕ	3 × 10 ⁻²	5 × 10 ⁻²
E _d /kJ mol ⁻¹	53 ± 1	44 ± 1

$\beta = 10^{-2}$, $\rho = 0.5$ 의 가정된 값[11]들과 HT data로부터 얻어진 값들, 즉 E = 16 kJmol⁻¹과 $\phi = 3 \times 10^{-3}$ (for RCG)와 4×10^{-2} (for C742)는 식 (2)를 최소자승법으로 분석함으로써 얻어진 값들이다. Table 2에서 알 수 있듯이, 변수 E_d는 실리카 위에서의 값(51 kJmol⁻¹)과 비슷한 값을 나타낸다. Fig. 4에 나타난 계산된 곡선은 LT에서 HT까지의 data가 잘 맞는다는 것을 보여준다.

RCG와 C742에서 γ 값이 1000K 이상에서 감소한다는 것은 흥미로운 일이다. 높은 온도에서 γ 의 fall-off 현상은 화학흡착된 원자들이 active site로부터 열적으로 탈착되기 때문에 일어난다. 높은 온도에서 active site는 화학 흡착된 원자들로만 뒤덮여 있지는 않다. 그 결과로, 두 원자들이 표면에서 서로 만날 가능성은 줄어든다. Greaves와

Linnett[14]는 900K 이상의 silica 표면에서 산소의 재결합 가능성 γ 값의 미미한 감소를 관찰하였다. Silica에서 γ 값의 fall-off 현상은 1250K 이상의 질소 재결합에서 보고된 적이 있다[15]. 두 coating material의 fall-off 현상은 arc-jet 실험(Fig. 5)에서도 나타났다. 보다 낮은 온도에서 active site로부터 화학 흡착된 원자들의 탈착을 촉진시킴으로써 보다 반응성이 적은 coating material을 만들 수 있을 것이다.

HT에서 γ 가 active site의 밀도에 비례하기 때문에, active site의 확인과 제거는 SSO의 보다 나은 비행을 위해 반응성이 적은 표면을 개발하는데 중요하다. C742 spinel(Cr(Fe-Co)O₄)은 RCG 보다 더 반응성이 강한 것으로 나타났다. Dickens와 Sutcliffe[16]는 Co₃O₄, Fe₂O₃, Cr₂O₃, 그리고 실리카를 포함하는 산화물의 여러 표면에서 산소 재결합 가능성을 연구하였다. 재결합 속도는 연구된 온도(RT-625K)에서 기상의 산소 원자에 관한 1차이다. Co₃O₄, Fe₂O₃는 이 연구에서 조사된 γ 의 온도 의존성과 같음을 보여 준다. 이것은 두 산화물 표면에서의 원자 재결합이 active site를 포함하는 표면 확산 mechanism을 통해 일어난다는 것을 제안한다. 625K에서 silica(2×10^{-3}) 보다 Co₃O₄, Fe₂O₃(5×10^{-2})의 γ 값이 더 높은 것은 Co₃O₄, Fe₂O₃에서 표면 active site의 밀도가 silica에서 보다 높다는 것을 말한다. RCG의 주성분인 silica는 연구된 산화물 가운데 가장 반응성이 적은 것으로 나타났다. Active site와 화학 흡착의 본질에 관한 연구가 계속되어야 한다.

4. 결 론

비록 이전의 arc-jet와 비행 data가 대기 내 재진입 기구의 개선된 설계와 비행 궤도 계산에는 유용하다 할지라도, 향상된(반응성이 적은) coating material을 설계하는데는 별로 유용하지 않다. 확산 반응기를 사용함으로써 더 광범위한 온도 범위에서 재결합 가능성을 정확하게 측정할 수 있다. Mechanism에 관한 지식은 표면의 원하지 않는 active site를 줄임으로써 보다 반응성이 적은 coating material을 설계하는데 도움이 된다. 예로, 여기서 제시한 model은 재진입 온도에서 원자들의 촉매 반응에 의한 재결합을 철저히 제거시킬 수 있음을 제안한다.

이 반응에서 가장 흥미로운 특징은 높은 온도에서 재결합 가능성의 급격한 감소이다. 재진입 온도에서 coating 표면의 원자 재결합 속도를 줄일 목적으로 사용한 RCG의 성분을 변화시켜 보다 나은 표면재료를 개발할 수 있다. Alumina, nickel oxide, molybdenum oxide와 같은 산화물의 coating material로서 사용 가능성이 있다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 신소재 분야의 연구 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] J.T. Howe, J. Spacecraft 22 (1985) 19.
- [2] C.D. Scott, J. Spacecraft 22 (1985) 489.
- [3] R.C. Ried, Jr., Manned Spacecraft: Engineering and Design and Operation, ed. by P.E. Purser, M.A. Faget and N. F. Smith, (Fairchild Pub., New York, 1964).
- [4] D.A. Stewart, J.V. Rakich and M.J. Lanfranco, AIAA Paper, 81-1143 (1981).
- [5] J.V. Rakich, D.A. Stewart and M.J. Lanfranco, AIAA Paper, 82-0944 (1982).
- [6] H.E. Goldstein, D.B. Leiser and V. Katvala, U.S. Patent No. 40 093 771 (1978).
- [7] H.E. Goldstein, Borate Glasses: Structure, Properties, Applications, ed. by L.D. Pye, (Plenum Press, New York, 1978) p. 623.
- [8] W.V. Smith, J. Chem. Phys. 11 (1943) 110.
- [9] Y.C. Kim, Ph.D Thesis, Stanford University (1991).
- [10] D.A. Stewart, J.V. Rakich and M.J. Lanfranco, NASA CP-2283, Part 2 (1983).
- [11] Y.C. Kim and M. Boudart, to be submitted to "Industrial and Engineering Chemistry Research."
- [12] D.A. Stewart, J.V. Rakich and M.J. Lanfranco, AIAA Paper 248 (1982).
- [13] C.R. Henry, Surf. Sci. 223 (1989) 519.
- [14] J.C. Greaves and J.W. Linnett, Trans. Faraday Soc. 55 (1959) 1355.
- [15] D.E. Rosner, NASA CR-134124, Washington: National Aeronautics and Space Administration (1973).
- [16] P.G. Dickens and M.B. Sutcliffe, Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 1272.