

탄화규소로 도포된 탄소/탄소 복합재의 고온 연소거동

High Temperature Combustion Behavior of Carbon/Carbon Composites Coated with SiC

최 돈 묵* · 김 정 일**
Choi, Donmook* · Kim, Joungil**

Abstract

Although Carbon/Carbon Composites(CFRCs) have excellent mechanical properties at high temperature, the disadvantage of combustion in air restricts their applications. Thus a lot of investments have been studied to improve the drawback of CFRCs. In this study, SiC used as a thermal protective coating material possesses almost the same expansion coefficient compared to that of carbon, so SiC was coated on 4D(directional) CFRCs by Pack-Cementation process. For the 4D CFRCs coated with SiC, optical microscopy observations were performed to estimate the coating mechanism involved and TGA tests were also performed to evaluate the improvement of combustion resistance. And their high temperature combustion properties were investigated by the arc torch plasma test. From the results, it is found that the mechanical properties and high temperature combustion properties of the 4D(directional) CFRCs coated with SiC were much better than bare 4D CFRCs.

Keywords : 4D CFRCs, SiC, combustion resistance, conversion mechanism, TGA

초 록

CFRCs는 고온에서의 우수한 물성에도 불구하고, 연소에 대한 취약한 성질로 인하여 많은 분야에서 사용에 제약을 받고 있다. 그러므로 CFRCs의 연소저항성을 향상시키기 위해서 수많은 연구가 수행되어지고 있다. 본 연구에서는 고온에서 보다 개선된 물성과 높은 연소저항성을 부여하고, 다른 도포물질과 비교해서 낮은 열팽창계수의 차이를 보이는 탄화규소를 Pack-Cementation 방법으로 4방향성 CFRCs에 도포하였다. 제작된 탄화규소로 도포된 CFRCs는 광학현미경의 관찰을 통하여 도포 메커니즘을 추정하였으며, TGA 시험을 통하여 개선된 연소저항성을 조사하였다. Arc plasma torch 시험을 통하여 고온 연소특성과 거동을 연구하였다. 그 결과로부터 탄화규소로 코팅된 CFRCs의 기계적 강도와 고온 연소특성이 순수한 4방향성 CFRCs에 비해서 개선되었다는 것을 알았다.

핵심용어 : 4방향성 탄소/탄소 복합재, 탄화규소, 연소 저항성, 도포 메커니즘, 열중량분석

* 정회원 · 경원전문대학 소방안전관리과

** 정회원 · 충남대학교 고분자공학과

1. 서론

다가오는 21세기에는 우주공간의 이용에 있어서 현재보다 먼 거리를 보다 빠르게 이동하기 위한 우주공간계획과 초음속 항공기의 개발이 가속화할 것이다. 이러한 교통시스템에는 약 1000°C 이상에서도 기계적 물성을 잃지 않으며, 낮은 밀도와 열팽창성, 높은 열안정성과 강도를 소유하는 탄소섬유보강 탄소재료(C/C Composite)가 내열·구조재료로서 반드시 필요하게 된다[1-3]. 그러나 탄소는 500°C 정도의 낮은 온도에서 연소되어 산화탄소를 형성하는 심각한 결점을 가지고 있으므로 연소환경에서도 CFRCs(Carbon Fiber Reinforced Carbon)의 연소를 억제시키기 위한 수많은 연구가 수행되었다[4-7].

CFRCs의 연소를 억제시키는 방법에는 크게 두 가지가 있다. 한 방법은 CFRCs 제조 공정중에 연소 억제제를 첨가하여 산소와 기질의 접촉을 억제하는 방법이고, 다른 방법은 CFRCs의 표면에 산소가 통과하기 어려운 층을 형성시켜서 산소와 기질의 접촉을 차단하는 방법이다. 이제까지 연구된 연소억제제는 B, B₂O₃, ZrB₂, B(OH)₃, B₄C 등의 붕소화합물과 POCl₃, P₂O₅, H₃PO₄와 같은 인화합물 그리고 Cl₂, CCl₄, HCl 등의 염소화합물 등이 있는데, 이러한 시스템은 1000°C 정도에서 단시간의 연소방지에 우수한 방법이지만 그 이상의 온도에서나 1000°C에서 장시간동안의 연소보호시스템으로는 효과적이지 못하다. 따라서 보다 우수한 연소보호시스템으로는 연소보호피막의 도포가 필수적이다[8-10]. 연소보호피막으로는 고용점 금속, 산화물, 탄화물, 질화물 등과 같은 것들이 연구되어 왔는데, 2000°C 이상에서 완벽한 연소보호시스템의 형성을 위해서 여러 가지의 물질을 함께 사용하는 다중도포시스템이 도입되어지고

있다. 이러한 연소보호시스템은 전자에 비해서 보다 고온에서 사용이 가능하나 기질과 도포막 사이에 열팽창계수차이와 낮은 계면의 호환성의 문제점을 나타내고 있다[11-12]. 탄화규소는 연소도포시스템으로서 가장 주목을 받고있는데, 이는 탄화규소가 용점과 인성이 높으며 내마모성과 내약품성이 우수하고, 1700°C 이상의 온도에서도 단시간 사용이 가능한 도포시스템이며, 무엇보다도 CFRCs와 열팽창계수의 유사성으로 인하여 열충격 저항성이 우수하기 때문이다. 특히 Pack-cementation 공정에 의해서 도포된 탄화수소는 탄소기지 내부로부터 일정하지 않은 도포구조를 가지고 있으므로 열팽창계수차이에서 오는 문제점을 최소화 할 수 있다. 따라서 이러한 탄화규소 도포는 Ti, Y₂O₃, Zr, ZrSi₂, Hf, HfB₂, B₄C, Si₃N₄ 등과 같은 재료와 다중도포시스템의 중간매개체로 널리 연구가 되고 있다 [13-15].

탄화규소 도포층을 형성하는 중요한 방법으로는 화학증착법(Chemical Vapour Deposition), 분자선 Epitaxy법(Molecular Beam Epitaxy) 그리고 Pack cementation법 등이 있다. CVD법은 규소를 포함하는 기체상태의 화합물과 탄소를 포함하는 기체상태의 화합물을 반응시켜서 CFRCs에 탄화규소를 도포하는 방법으로 도포층과 탄소모재와의 낮은 계면 호환성, 낮은 열충격 저항성 등의 결점을 가지고 있다. MBE법은 고진공 상태에서 탄소모재에 결정을 성장시키는 방법으로 도포두께의 한계와 시설장비에 비해서 낮은 효율 등의 단점을 가지고 있다. Pack cementation법은 Vought Systems Division에서 개발된 방법으로 고온의 혼합분말에서 발생한 기체가 탄소모재와 기체-고체 반응을 하여서 모재의 탄소를 탄화규소로 전환시키는 방법으로 CFRCs의 표면에서부터 내부로 gradient

한 도포구조를 형성한다. 그러므로 다른 어떤 재료에 비해서 탄소기질과 우수한 계면 호환성을 가지고 있으며, 모재의 치수변화가 거의 없는 연소저항막을 형성하게 한다.

본 연구에서는 고밀도의 4방향성 CFRCs에 다양한 조성과 실험조건으로 탄화규소를 도포하여 이들의 광학적 분석을 통해서 탄화규소 도포 형태를 조사하고, TGA시험을 통해서 탄화규소 도포층의 연소저항성을 조사하였다. 또한 아크 플라즈마 토치(Arc plasma torch) 시험을 통하여 고온 연소특성을 연구하고, 이들의 광학적 분석을 통해서 파괴거동과 고온 연소거동을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 탄화규소로 코팅된 4방향성 CFRC 제조

본 실험에서는 (주) 대광에서 생산되는 PAN계 탄소섬유를 사용하여 4방향성 탄소섬유 프리폼을 제조하였다. 이때 X,Y,U 축은

24K의 섬유속을, Z축은 48K 섬유속을 사용하였으며, 프리폼의 섬유분율은 50vol%이었다. 제조된 프리폼을 (주) 정우석탄에서 생산되는 석탄타르 핏치를 매트릭스 전구체(matrix precursor)로 이용하여 가압함침 및 탄화(Pressure Impregnation and Carbonization ; PIC)방법으로 고밀도화한 후 흑연화하였다 [16]. 이러한 과정을 반복하여 시편의 밀도를 1.8 g/cm³정도가 되도록 제조하였고, 제조된 시편은 TGA 시험용과 고온연소 시험용 시편의 크기로 절단되었다.

Pack cementation 공정을 위한 혼합분말을 준비하기 위해서 우선 Table 1에 나타낸 물질들을 조성에 따라서 정량하여 볼밀에 넣고 12시간동안 혼합한 후에 공기순환 건조기에서 건조하였다. 이렇게 제조한 고밀도 4D CFRCs를 흑연재질의 용기에 혼합분말과 함께 넣고 고온전기로에 위치시켰다. 그리고 아르곤 분위기 하에서 각각의 시편들을 1650, 1750과 1850°C까지 가열하였고, 각 온도에서 4시간과 6시간동안 반응시켰다. Table 2에

Table 1. Characteristics of pack powder mixture for the SiC coating of 4D CFRCs

	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 μ m	LECO
Molybdenum disilicide	MoSi ₂	6.310	99%	152.11	< 2 μ m	Aldrich
Boron (crystalline)	B	2.350	95%	10.81	~325 mesh	Aldrich

Table 2. The compositions of pack powder mixtures and the temperatures of reaction

Sample Code	Compositions of pack powder mixture (wt.%)						Reaction temperature(°C)
	SiC	Si	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MoSi ₂	B	
1	60	30	10				1650
2	57	30	10			3	1650
3	60	30		10			1650
4	57	30		10		3	1650
5	60	30			10		1650
6	57	30			10	3	1650
7	60	30	10				1750
8	57	30	10			3	1750
9	60	30		10			1750
10	57	30		10		3	1750
11	60	30			10		1750
12	57	30			10	3	1750
13	60	30	10				1850
14	57	30	10			3	1850
15	60	30		10			1850
16	57	30		10		3	1850
17	60	30			10		1850
18	57	30			10	3	1850

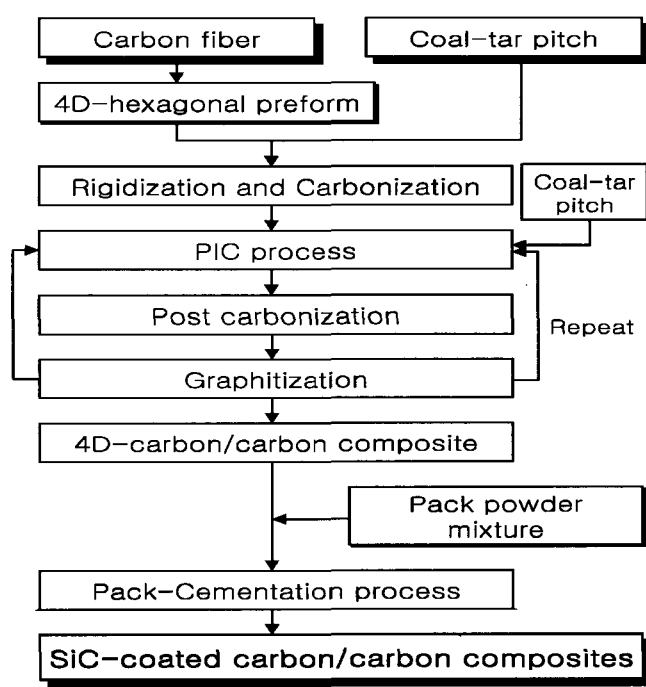


Fig.1. Flow chart for densification and coating process of 4D C/C Composites.

혼합분말의 조성과 반응온도를 나타내었으며, Fig. 1에 시편제조를 개괄적으로 나타내었다.

2-2. 시험 및 분석

제조된 탄화규소 도포 4D CFRCs는 개선된 연소저항성을 알아보기 위해서 50cc/min의 공기를 주입하면서 10°C/min의 승온속도로 1500°C까지 TGA 시험을 하였다.

제조된 시편의 고온 삭마특성과 관련된 삭마율 및 삭마거동을 관찰하기 위해서 고온·고속의 아크 플라즈마 토치 시험을 하였으며, 삭마율은 시간에 따른 무게 손실로 나타내었다. 이때 아크 플라즈마 토치 장비는 METCO 사 제품으로 최대출력이 80KW인 토치(모델 : 9MB type)를 사용하였으며, 삭마되어 손실된 무게는 10-4g까지 측정하였으며 시험조건은 Table3과 같다.

또한 도포층의 조사와 아크 플라즈마 시험한 후 고온 연소현상 조사를 위해서 JEOL Co.의 JSM-840A 주사 전자현미경(SEM)과 EDS로 관찰하였다.

Table 3. Conditions of arc plasma torch test

ITEM	CONDITION
Primary gas	Ar
Secondary gas	H2
Jet time of plasma(sec)	60
Velocity of plasma(m/sec)	650
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

3. 결과 및 고찰

3-1. 탄화규소 도포층의 분석

제조된 4D CFRCs가 Pack-Cementation 공정을 거치면서 시각적으로 표면색의 변화를 확연하게 나타내었다. 주로 진한 청회색 계열을 띠고 있었으나 간혹 연한 황토색 계열을 나타내는 시편도 있었다. 또한 대부분 표면이 원래의 무늬 형태를 그대로 유지하고 있는 것으로 볼 때, 단순히 도포물질이 시편의 표면을 뒤덮는 것이 아니라는 것을 알 수 있으며, 고르게 도포되어 있다는 것을 알 수 있었다.

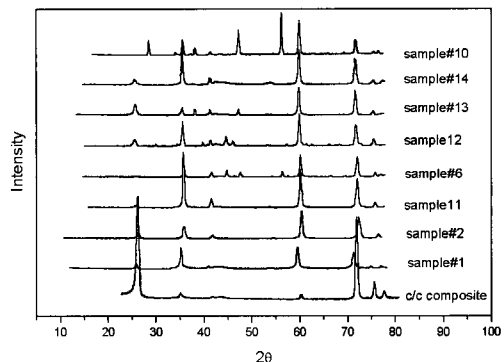


Fig.2. XRD patterns of SiC-coated 4D CFRCs at various coating conditions.

그러나 이러한 도포 물질이 탄화규소인지를 확인할 수 없기 때문에 시편의 표면을 X-선 회절분석기(XRD)로 분석해서 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 모든 시편들이 온도와 혼합분말의 조성에 따라서 피크의 강도변화는 있어도 전체적으로 같은 경향을 나타내고 있었다. 시편들의 피크를 아래의 순수한 4D CFRCs의 피크와 비교할 때 2-θ 값이 36°, 60° 그리고 72° 부근에서 다른 피크들을 확인할 수 있었다. 이는 탄

화규소의 (220), (111) 그리고 (311)면의 특성피크로서 도포된 물질의 육방정계의 β -탄화규소임을 확인할 수 있었다.

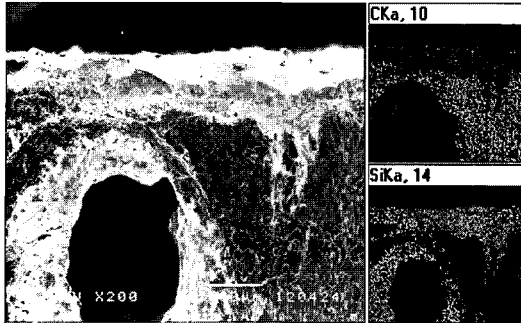


Fig.3. SEM/EDS mapped C & Si photograph of cross-section of the 4D CFRCs coated with SiC(sample # 8).

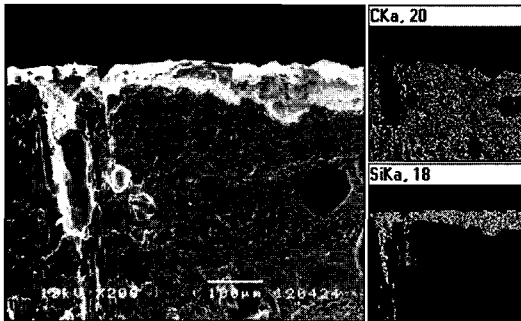


Fig.4. SEM/EDS mapped C & Si photograph of cross-section of the 4D CFRCs coated with SiC(sample # 18).

이러한 시편들의 도포막의 두께 및 도포막의 형태, 그리고 미세구조를 알아보기 위한 SEM과 규소로 mapping한 EDS 분석결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. 규소로 mapping된 EDS의 결과에서 볼 수 있듯이 모든 시편들에 5~70 μ m 정도의 탄화규소 도포막이 형성되었다. 그리고 탄소조직의 형태에 따라서 도포막의 두께가 차이를 보임을 알 수 있었다. 즉 섬유와 같이 조직이 조밀한 부분은 도포

막의 두께가 얇았으며, 저밀도의 기지부분은 도포막의 두께가 두꺼웠다. 이것은 도포막이 화학기상증착법(CVD)과 같이 탄화규소가 단순히 표면에 증착되는 것이 아니라 pack powder에서 발생한 규소계열의 기체상이 탄소모재와 접촉으로 인하여 탄소원자가 규소원자로 치환되는 반응을 통해서 탄화규소의 도포막을 형성한다는 것을 보여주는 결과이다. 즉 탄소조직이 조밀한 부분은 기체상의 침투가 용이하지 못하여 도포막이 얇게 생성된 것이다. 이러한 결과는 O. Paccaud, D. C. Rogers 그리고 M. Kondo 등의 논문에서 주장한 도포 메카니즘과 일치하였다[17-19]. 이러한 메카니즘의 또 다른 증거는 Fig. 3과 4에서 보여지는 것처럼 CFRC에 존재하는 열린기공을 통해서 복합재의 깊숙한 내부까지도 탄화규소로 도포되어 있는 것이다. 즉 탄화규소 전환반응이 단순히 탄소모재의 표면에서 고체-고체반응의 결과가 아니라 pack powder에서 발생한 가스에 의한 기체-고체 반응임을 알 수 있다.

3-2. TGA 실험

제조된 탄화규소 도포된 4D CFRCs의 내연소성을 알아보기 위하여 1500 $^{\circ}$ C까지 10 $^{\circ}$ C/min의 승온속도로 50cc/min의 조건에서 TGA 실험을 행하였다. Fig. 5, 6 그리고 7은 Pack- Cementation 공정의 온도에 따라서 분리하여 TGA 시험의 결과를 4D CFRCs와 비교해서 나타낸 그래프이다. 일단 모든 시편들이 순수한 4D CFRCs에 비교해서 크게 산화가 적게 일어나는 것으로 연소저항성이 개선된 것을 알 수 있다. 특히 산화 개시온도의 경우 4D CFRCs가 500 $^{\circ}$ C 부근에서 서서히 시작되지만 탄화규소로 도포된 시편들은 900 $^{\circ}$ C 부근에서 산화되기 시작했다. 또한 150

0°C 산화시험 후의 잔류량도 최소 15%에서 최대 97%였다.

Fig. 5는 1650°C에서 Pack-Cementation 공정을 수행한 시편들의 TGA 실험결과로서 전달물질로 MoSi₂와 촉매로 붕소를 사용한 시편(# 6)이 가장 우수한 연소저항성을 나타내었다. 그러나 붕소를 넣지 않았을 때(시편 # 5)는 가장 나쁜 연소저항성을 보인 것으로 보아서 MoSi₂는 적당한 전달물질이 아니라는 것을 알 수 있다. 즉 MoSi₂는 다른 전달물질처럼 자체 산소원자를 가지고 있지 않기 때문에 탄소를 규소와 치환하여 탄화규소로 전환시키는 것은 불가능하고 반응로에 존재하는 산소를 통해서만 발생할 수 있다는 것이다. 그러므로 MoSi₂는 붕소와 반응을 통해서 발생된 많은 규소계열 가스의 일부만이 탄화규소로 전환되고, 대부분은 탄소기질의 표면에 도포되면서 CVD와 같은 효과를 나타낸 것으로 사료된다.

1750°C에서 도포된 시편들의 산화시험 결과(Fig. 6)에서는 SiO₂와 붕소를 사용한 시편(# 10) 그리고 1850°C에서 도포된 시편들의 산화시험 결과(Fig. 7)에서는 Al₂O₃와 붕소를 사용한 시편(# 14)이 가장 적은 산화에 의한 질량변화를 나타내었다. 이는 전달물질로서 SiO₂가 사용되었을 때 반응온도가 1650°C인 경우는 낮은 증기압으로 인하여 발생된 산화규소 가스의 양이 작아서 탄화규소로 완전한 전환이 안되었으며, 반응온도가 1850°C인 경우는 반응성이 너무 높아서 발생 가스들이 탄화규소로 전환될 뿐만 아니라 탄소기지를 산화시키는 반응도 함께 일어나기 때문에 반응온도가 1750°C인 경우에 비해서 낮은 연소저항성을 나타낸다고 사료된다. 또한 carrier 물질이 Al₂O₃인 경우 온도가 높아질수록 증기압이 증가하여 도포막이 두껍게 형성되므로 우수한 연소저항성을 나타

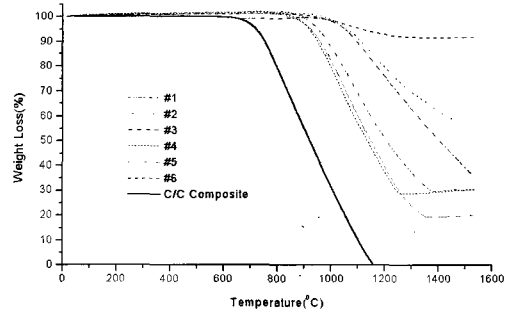


Fig.5. TGA thermograms of the 4D CFRCs coated with SiC in air(process temp. : 1650°C)

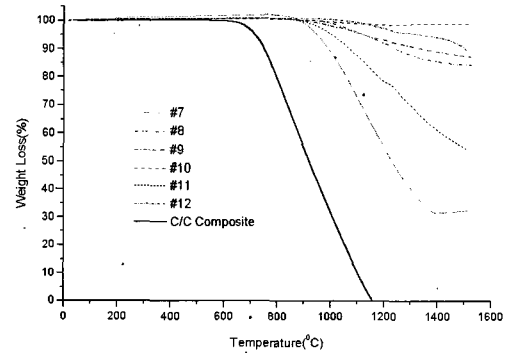


Fig.6. TGA thermograms of the 4D CFRCs coated with SiC in air(process temp. : 1750°C).

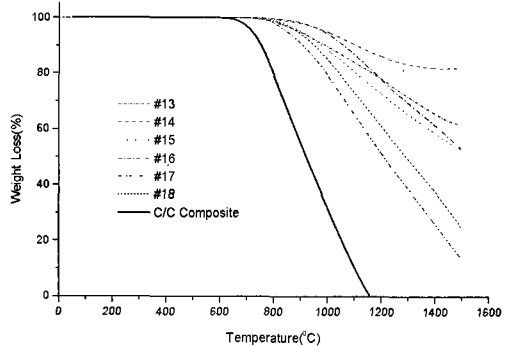


Fig.7. TGA thermograms of the 4D CFRCs coated with SiC in air(process temp. : 1850°C).

내었다. 그러나 반응온도가 1900°C 이상에서는 carrier 물질에서 발생한 Al₂O₃ 가스가 탄소와 반응하여 Al₄C₃를 우선적으로 생성한다는 연구결과를 고려할 때[19], 반응온도를 1850°C 이상으로 높이는 것은 부적당하다. 모든 산화시험에서 촉매로 사용한 붕소를 첨가한 시편이 그렇지 않은 시편보다 우수한 연소저항성을 보였다. 이는 붕소가 가스의 발생을 돕고, 탄화규소 전환반응의 활성화에너지를 낮추는 역할을 하는 것으로 사료된다. 즉 일반적으로 모든 시편의 연소저항성은 탄화규소 도포두께와 비례적인 관계를 보이고 있는 것을 생각할 때, 붕소는 탄화규소 형성을 활성화하여 도포막을 보다 두껍게 형성시키는 역할을 하는 것으로 사료된다.

3-3. 고온 연소거동

순수한 4D CFRCs와 탄화규소를 도포한 4D CFRCs의 고온 연소(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 4D CFRCs와 비교해서 탄화규소로 도포된 4D CFRCs의 삭마량이 현저하게 감소된 것을 확인할 수 있었으며, 코팅온도가 높을수록 삭마량이 감소하는 경향을 알 수 있다. 이와 같은 사실과 이전 논문의 TGA 결과를 비교하여 볼 때 아크 플라즈마와 같은 가혹한 조건에서는 코팅의 두께와 더불어서 완전한 결정성장도 중요한 인자로 작용한다고 생각할 수 있다. 즉 TGA 시험에서 가장 우수한 연소저항성을 보

여주었던 시편 #10의 삭마량보다 시편 #14와 시편 #16이 훨씬 적은 삭마량을 나타내었다는 것은 삭마가 단지 연소저항성 이외의 특성에 의해서도 영향을 받는다는 것을 말해주고 있다. 즉 코팅된 4D CFRCs와 순수한 4D CFRCs의 삭마된 폭의 차이가 두께의 차이보다 크다는 것으로 확인할 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.

실제라도 삭마특성은 경도나 압축강도와 비례적인 경향성을 보여주고 있다[20].

삭마시험 후의 시편들을 사진 촬영하여 Fig. 8에 거시적으로 나타내었고, Table 4에서 나타나는 사실들을 확연히 확인할 수 있다. 삭마시험 후의 순수한 4D CFRCs와 탄화규소 도포된 4D CFRCs의 삭마된 부위의 크기 외에 다른 두드러진 변화는 코팅된 4D CFRCs는 삭마부위 이외의 표면은 변화가 없지만 순수한 4D CFRCs의 경우는 직접적으로 불꽃이 닿지 않는 부분에서도 열전달에 의하여 산화반응이 진행되었기 때문에 표면의 섬유가 돌출되어서 표면이 매끄럽지 않았다는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 9는 삭마시험 후의 플라즈마 화염을 받은 시편의 중심부(직경 약1~2cm)로서 순수한 4D CFRCs와 탄화규소로 도포된 4D CFRCs 모두가 탄화규소의 승화온도보다 높은 온도로서 국부적인 가열을 받아서 심하게 파여져 있는 것을 알 수 있었다. 그러나 발생된 크랙의 양이 적고, 크랙의 크기가 작음을 확인할 수 있다. 이는 화염중심 부분이 탄화

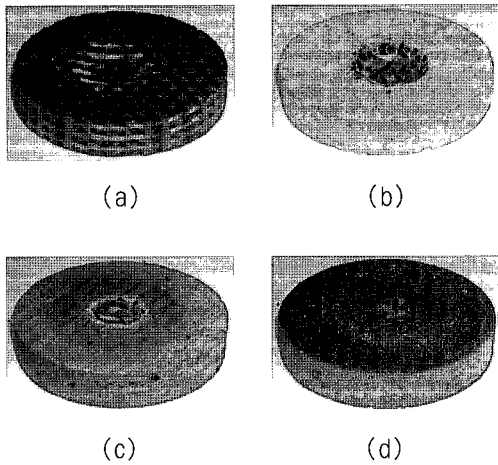
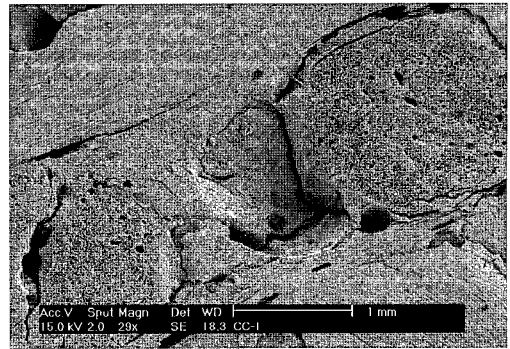


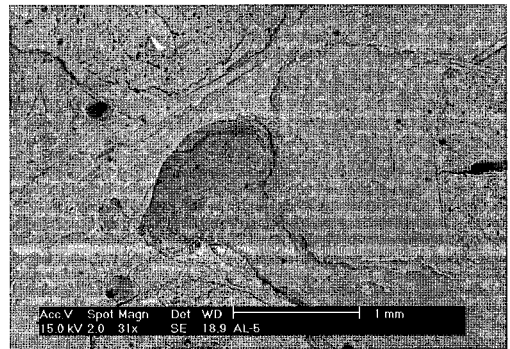
Fig.8. Ablation surface of specimens exposure to arc plasma ;
 (a) bare 4D CFRCs, (b) S16-6,
 (c) S17-6, (d) S18-6.

규소의 승화온도 이상의 고온이라고 할지라도 초기부터 받는 열충격의 효과를 탄화규소 도포층이 어느 정도는 흡수할 수 있음을 나타내는 것이다. 즉 탄화규소의 도포로 인하여 기계적인 성질이 향상되어서 삭마저항성이 증진되었음을 나타내는 것이라고 사료된다.

Fig. 10은 탄화규소로 도포된 4D CFRCs를 삭마시험한 후 플라즈마 화염의 경계면 (a)과 화염의 주변부위(b)를 관찰한 사진이다. (a)에서는 도포된 탄화규소층이 고온에 의해 용융상태의 유리상 SiO₂ 형성과 함께 고속, 고압의 화염에 의해 외곽으로 유동하여 응고된 형상으로 4D CFRCs와의 계면을 명확히 보여주고 있다. 또한 내부 깊숙이 코팅된 탄화규소의 일부 용융된 모습이 섬유속 사이에서 관찰되었다. 이런 화염 외곽으로 약간 벗어난 부위(b)에서는 탄화규소층의 승화와 유리상 SiO₂ 층 내부에서 발생한 SiO(g)의 기화에 의해서 다량의 기공들이 형성되었음을 나타내고 있는 것으로 판단된다. 한편 아크 플라즈마 토치 화염으로부터 먼 부위에



(a)



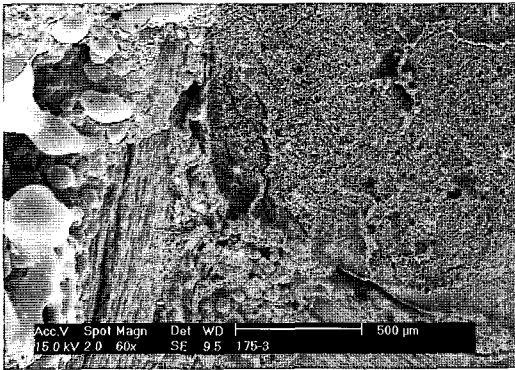
(b)

Fig.9. SEM micrographs of ablated specimens center of (a) bare 4D CFRCs,
 (b) 4D CFRCs coated with SiC.

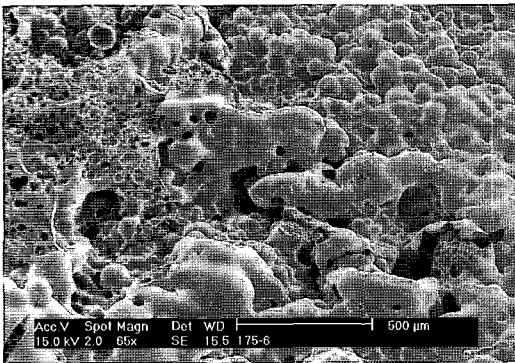
서는 관찰된 탄화규소 도포층의 용융이나 승화의 현상은 보이지 않았지만 탄화규소의 산화반응에 의한 SiO₂ 층의 형성과 내부에서 발생한 SiO(g)로 인한 기공들을 관찰할 수 있었으며 또한 온도차이에 의해 형성된 열충격 효과로 약간의 크랙이 형성되었음을 알 수 있었다.

Fig. 11은 Fig. 10 (a)의 계면을 섬유 배향방향에 따라서 확대한 사진이다. 섬유가 (a)처럼 Z축으로 배향되었거나 (b)처럼 X,Y,U 축으로 배향되었을 지라도 코팅층과 접착이 잘 이루어져 있음을 관찰할 수 있다. 특히 섬유가 Z축으로 배향된 부분은 탄화규

소가 섬유와 섬유사이의 내부로 코팅된 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 사실로 탄화규소가 기공을 따라서 4D CFRCs의 깊은 내부까지도 코팅되었다는 것을 알 수 있었다.



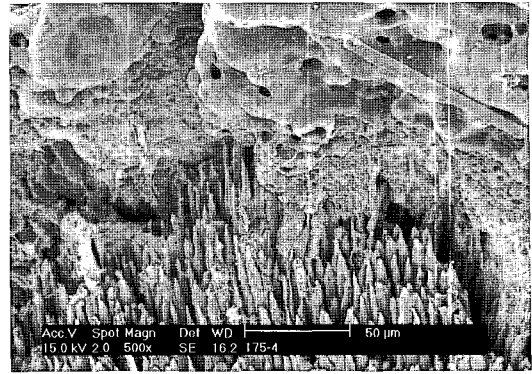
(a)



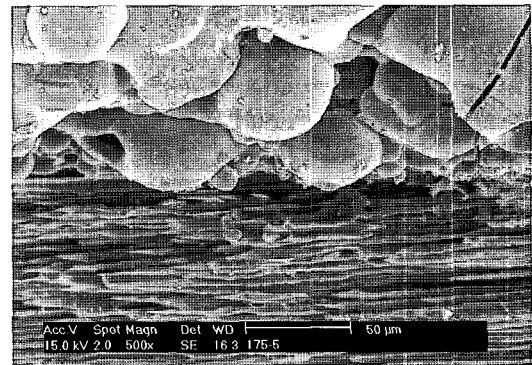
(b)

Fig.10. SEM micrographs of ablated surface of the 4D CFRCs coated with SiC (a) boundary, (b) outside.

이상의 결과에서 탄화규소로 도포된 4D CFRCs의 경우는 고온 연소저항성이 크게 증가되었는데, 이는 탄화규소 도포로 인하여 표면경도가 증가하여 강한 화염에 저항성이 높아졌으며, 내연소성의 증가로 화염주변의 산화반응이 억제되었기 때문으로 사료된다.



(a)



(b)

Fig.11. SEM micrographs of ablated boundary surface of the 4D CFRCs coated with SiC (a) boundary, (b) outside.

4. 결론

본 연구에서는 고밀도의 4방향성 CFRCs에 Pack-Cementation 공정으로 탄화규소를 도포하였고, 이들을 열중량분석에 의한 산화시험을 통해서 탄화규소 도포층의 연소저항성을 조사하고, 아크 플라즈마 토치 시험을 통하여 고온 연소거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 도포된 표면의 X-선 회절분석을 통해서 도포된 물질이 육방정계의 탄화규소임을

알았다.

2) 주사전자현미경과 EDS 분석을 통해서 반응 메카니즘이 규소가 탄소로 치환되어서 탄화규소를 형성하는 전환반응임을 알 수 있었다.

3) 탄화규소로 도포된 4D CFRCs의 최초 산화개시온도는 900°C 정도였으며, TGA 시험 후의 잔류량도 최소 15%에서 최고 97%로 순수한 4D CFRCs와 비교하여 연소저항성이 크게 향상되었음을 알 수 있었다.

4) 아크 플라즈마 토치 시험에서 순수한 4D CFRCs의 삭마율은 0.0590 g/sec이었지만, 도포온도가 1,850°C인 시편 #16의 경우는 삭마율이 0.0013 g/sec로 가장 낮았으며, 모든 탄화규소로 도포된 4D CFRCs의 경우는 내삭마성이 크게 증가되었다.

5) 아크 플라즈마 토치 시험 후의 주사전자현미경 관찰을 한 결과 고온 연소시 화염의 주위뿐만 아니라 주변에서도 산화가 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 한국과학재단의 '98년도 후반기 해외 post-doc. 연구지원으로 이루어진 것입니다. 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Capdepuy(1990) *Industrie Ceramique*, No. 845, p. 20.
2. T.A. Heppenheimer(1987) *The National Aerospace Plane*, Pasha Market

Intelligence.

3. 日本航空宇宙工業會編(1988) 次世代宇宙航空機開發動向調査報告書, スペースプレーン 開發動向調査.
4. D. W. Mckee(1986) Borate Treatment of Carbon Fibers and Carbon/carbon Composites for Improved Oxidation Resistance, *Carbon*, Vol. 24, No. 6, pp. 737-741.
5. E. L. Courtright, and J. T. Prater(1992), U. S. DOE Rep. PNL-SA-20302.
6. G. S Pierre(1991) *Proc. AIAA 7th Annual Conf. Matr. Tech./Composite Tech.*, pp. 181.
7. A. W. Obst, and M. W. Hyer(1996), NASA. CR-4701.
8. D. W. Mckee(1988) Oxidation Behavior of Matrix Inhibited Carbon/Carbon Composites, *Carbon*, Vol. 26, No. 5, pp. 659-665.
9. D. W. Mckee(1973). *Chemistry and Physics of Carbon*, 1st Ed., Vol.16, Marcel Dekker Inc., New York, pp. 1-67.
10. E. J. Hippo, N. Murdie, and W. Kowbel(1989) The Effect of Acid Treatments on Subsequent Reactivity of Carbon/carbon Composites, *Carbon*, Vol. 27, No. 3, pp. 331-336.
11. A. Barkatt, E. D. Verink, Jr., and L. R. Smith, Mat(1988), *Res. Soc. Symp. Proc.* p 125.
12. M. D. Alvey and P. M. George(1991) ZrPt3 as High Temperature, Reflective, Oxidation-resistant Coating for Carbon/carbon Composites, *Carbon*, Vol. 29, pp. 523-530.
13. O. Yamamoto, T. Sasmoto, and M.

- Inagaki(1995) Antioxidation of Carbon/carbon Composites by SiC Concentration Gradient and Zircon Overcoating, *Carbon*, Vol. 33, No. 4, pp. 359-365.
14. W. J. Wei, and T. M. Wui(1994) Oxidation of Carbon/carbon Composite Coated with SiC-(Si/ZrSi₂)-ZrSi₂, *Carbon*, Vol. 32, No. 4, pp. 605-613.
15. H. T. Tsou and W. Kowbel(1995) A Hybrd PACVD SiC/CVD Si₃N₄/SiC Multilayer Coating Oxidation Protection of Composite, *Carbon*, Vol. 33, No. 9, pp. 1279-1288.
16. H. J. Joo, et al(1997) *23rd Biennial Conference on Carbon, "Carbon 97"*, Penn. State Univ. U.S.A. pp. 584-585.
17. D. C. Roger, D. M. Shuford, and J. I. Mueller(1975) Formation Mechanism of A Silicon Carbide Coating for A Reinforced Carbon/carbon Composite, *Proc. 7th International SAMPE Tech. Conf.*, pp. 319-336.
18. O. Paccaud, and A. Derre(1995) Silicon Carbide Coating for Carbon-carbon Composites Produced by A High Temperature Pack-cementation Process, *Advances in Inorganic Films and Coatings*, pp. 609-616.
19. M. Kondo and T. Morimoto(1997) コンバージョン法によるSiC層の形成機構と微細構造, *日本金属学会誌*, 第11号, pp. 1228-1233.
20. H. J. Joo et al.(1988) Oxidation and Ablation Behavior of SiC-Coated Carbon/Carbon Composites, *J. of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 11, No. 4, pp. 64-73.