



## 복합재료의 코팅기술현황

이구현, 변응선, 이성훈 | 재료연구소

### [ 요약문 ]

고온에서의 내열, 내산화, 내부식 등의 한계성을 극복하기 위하여 새로운 고온재료의 개발과 함께 표면특성 향상을 위한 코팅기술에 대한 연구가 계속 되어 왔다. 현재 선진국에서는 C/C복합재료를 비롯하여  $Si_3N_4$ , SiC 및 SiC/SiC계 CFCC등의 구조계 비산화물 세라믹재료 등에도 표면에 내식, 내마모, 열차폐 및 내산화성에 견딜수 있는 코팅층을 형성시켜, 표면에서의 산화, 열응력, 및 내산화성 등에 대한 특성평가 및 최적의 코팅층에 대한 연구가 진행중에 있으며 향후 국내에서도 육성해야할 중요한 기술분야이다.

## 1. 서론

고온산화 및 고온부식 환경하에서 사용되는 재료와 부품의 내구성 및 신뢰성은 수명에 절대적인 영향을 주게 된다. 따라서, 고온에서의 내열, 내산화, 내부식 등의 한계성을 극복하기 위하여 새로운 고온재료의 개발과 함께 표면특성 향상을 위한 코팅기술이 지속적으로 발전되어 왔으며 선진국에서는 재료 표면에 우수한 내식, 내마모, 열차폐 및 내산화성에 견딜수 있는 특성을 갖는 코팅층을 형성시켜, 표면에서의 산화, 열응력 및 내산화성 등의 문제점들을 체계적으로 평가하여 최적의 표면층 특성을 갖도록 하는 연구가 진행중에 있다.

최근 주로 고온에서 사용되고 있는 항공우주, 에너지관련기기 등에 사용되는데 가장 필요한 것은 고온환경하에서 내열성, 내산화성 등에 우수한 초내환경성의 내열재료가 개발되어 사용되는 것이며 먼저 해결해야할 과제이다.

따라서 이러한 초고온 내열재료들이 향후 예상되는 응용분야는 우주항공분야에서는 스페이스셔틀, 에너지분야에서는 석탄가스, 화력발전, 핵융합 등으로서, 특히 가스터빈블레이드, 터빈베인, 그외 엔진부품, 핵융합로벽로재 등은 사용온도가  $1000^{\circ}C \sim 2000^{\circ}C$ 의 고온에 견디는 경량화된 구조재료로서 기대되고 있으며 이들 재료에 대하여 우선적으로 해결해야할 과제는 고온에서의 코팅기술이다.

이와 같이 고온에서의 내구성 향상을 위해서는 이들 초고온재료에 대한 코팅기술이 무엇보다도 중요한 기술로서 현재 초고온에서의 코팅기술에 대한 연구가 선진국에서는 진행되고 있으며, 국내에서도 재료연구소에서는 극한환경에 견딜수 있는 초고온 내열 및 복합재료의 개발과 함께 열차폐 및 내산화성 코팅기술에 대해서 현재 연구개발중에 있어, 본고에서는 이들 복합재료의 코팅기술에 대해서 소개 하고자 한다.

## 2. 복합재료

복합재료는 성질이 다른 물질을 조합시켜서 각각의 성질을 최대한으로 만드는것이 바람직한 것으로서 이종물질간의 반응을 가급적 작게하는 것이 필요하다.

복합재료는 여러 가지를 분류하고 있으나 매트릭스의 종류로 분류하면 고분자기복합재료(PMC: Polymer Matrix Composites), 금속기복합재료(MMC: Metal Matrix Composites), 세라믹스기복합재료(CMC: Ceramics Matrix

Composites), 탄소/탄소섬유복합재료(C/C: Carbon/Carbon Composites)로 나누어지며 C/C 복합재료는 섬유, 매트릭스와 함께 탄소로 만든 재료로서 가볍고 또한 고강도이며 높은 내열성을 가진 복합재료로서 주목받고 있다.

## 2.1 복합재료의 종류

### 2.1.1 CMC(Ceramic Matrix Composite, 세라믹기복합재료)

터빈 정익재료 및 연소기라이너패널로서 유망한 후보재료로서 현재 사용되고 있는 Ni기합금(밀도: 약 8~9g/cm<sup>3</sup>)의 대체 재료로서 섬유강화복합재료(CMC)의 하나인 SiC섬유강화 SiC복합재료(SiC/SiC)는 비중이 약 1/4로 경량이며 또 단결정재료보다도 높은 온도영역에서 사용 가능한 신소재이다.

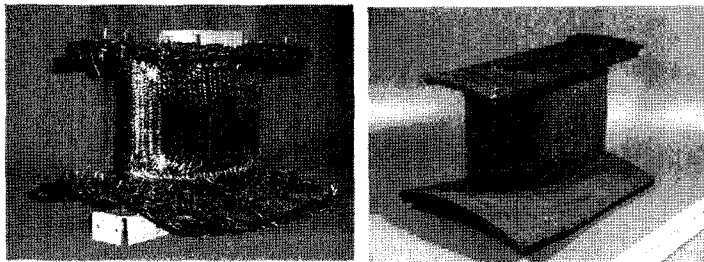
#### ① 섬유강화플라스틱(Fiber Reinforced Plastics, FRP)

FRP는 섬유로 강화된 플라스틱이라는 의미로서 여러 가지의 섬유와 여러 종류의 열경화수지와의 복합재료이다.

#### ② 세라믹기 복합재료(Ceramic Matrix Composite, CMC)

고온, 고압하에서 결합한 전부 새로운 형식의 세라믹 성형체이다. 대단히 치밀하며 공기중 1400℃까지 높은 강도와 우수한 파괴인성을 가진다. 열전도율이 작아서 엔진 재료의 단열재와 각종 내열재료로서의 용도가 기대되고 있다.

그림1은 CMC로 제작된 베인을 나타내고 있다.



出所: 石川島播磨技報Vol.44 No.4 (2004-7)

그림 1. CMC로 제작된 베인

#### (a) SiC/SiC 복합체

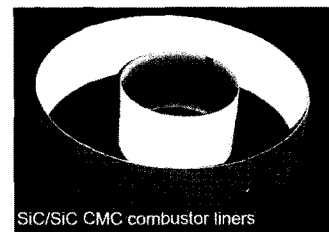
SiC 세라믹스로 구성된 CMC는 Ni기초합금에 비해 비중이 1/4정도이며 1400℃ 이상에서도 사용이 가능한 내열성을 가진다. 이 특성으로 CMC를 터빈구조부품에 적용하는 시험이 세계적으로 행해지고 있다. CMC의 우수한 특성을 가진 SiC/SiC를 항공기엔진의 터빈슈라우드 및 베인에 적용하는것을 목표로하여 제조기술의 개발, 시험편의 제작, 요소시험에 의한 평가가 행해지고 있으며 그림 2에 SiC/SiC CMC로 제작된 부품의 일례를 나타낸다. 슈라우드에 대해서는 내열, 내산화항상을 가지는 코팅기술을 개발하는것과 함께 제조프로세스에 따라 코스트 절감과 내환경코팅기술개발이 실용화 과제로 되어있다.

#### ③ 금속기복합재료(Metal Matrix Composite, MMC)

Ti 합금과 Al 합금, Mg합금을 기지로서하는 MMC는 고비강성, 우수한 내열성을 가진 기체, 축력부재, 착륙장치재료 등의 항공우주용구조재료로서 사용되고 있다.

MMC의 제작은 열간정간정수압 소결법과 Hot Press 를 사용하여 기지와 강화섬유를 복합화하는 방법이 많이 사용되고 있다.

Industrial Gas Turbines (IGT's)



SiC/SiC CMC combustor liners

그림 2. SiC/SiC CMC로 제작된 부품

④ 탄소섬유강화탄소기복합재료(C/C Composite, C/C)

C/C Composite는 우수한 내열성과 고비강도를 가지는 재료로서 스페이스셔틀의 내열타일과 항공기용 브레이크에 사용되고 있다. C/C Composite는 400℃ ~ 500℃의 고온산화분위기에서 산화되고 또 2차원 C/C Composite의 경우에는 층간전단강도가 인장강도와 굴곡강도에 비해 낮은 결점이 있다. 이 때문에 C/C Composite에 대해서 현재 내산화코팅에 관한 연구가 진행되고 있으며 사용용도로는 세계에서 생산되는 C/C 복합재료의 63%가 항공기용 브레이크로 사용중이며, 이외에도 로켓노즐, 스페이스셔틀 등의 열차폐판, 제트엔진, 가스터빈의 내열재료 등에 사용되고 있다.

⑤ 질화규소계 초내열재료

질화규소계 재료는 분해온도가 약 1800℃로 높고 고경도, 저열팽창계수 등을 가지고 있는것이 장점으로서 우주항공부품에 사용되고 있으며 그림 3에 그 일례를 나타낸다. 질화규소세라믹스는 고온의 산화분위기중에서는 표면에 실리카층이 형성되어 산화의 진행을 방해하고 있다. 한편 수증기를 포함한 고온 고압고속의 가스기류중(GT연소가스환경)에서는 질화규소세라믹스가 산화하는 현상이 확인되고 있어 실용기술에서는 수증기를 포함한 연소가스환경에서 질화규소를 보호하는 코팅기술의 연구도 행해지고 있다.

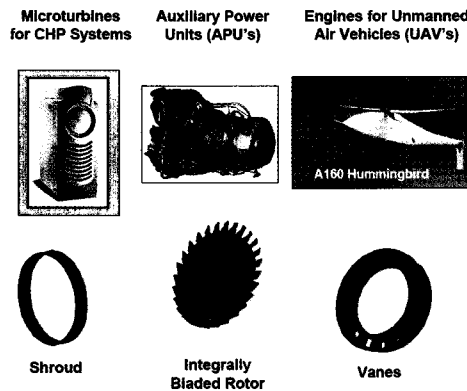


그림 3. 질화규소세라믹스로 제작된 부품

### 3. 코팅의 종류 및 특성

고온에서 사용하기위한 코팅기술은 내열온도의 향상과 내산화성 향상을 도모하며 다른 부품의 장수명화, 열효율의 향상 등이 주목적으로 이에대한 연구가 진행되고 있다. 현재 이러한 문제점을 해결하기 위하여 개발된 기술이 열차폐 코팅기술(Thermal Barrier Coating, TBC)과 내산화성 코팅기술(Environment Barrier Coating, EBC)이다. 이러한 열차폐 코팅기술은 크게 pack cementation, 대기용사(APS), HVOF 또는 진공용사(VPS), 감압 용사 코팅(LPPS) EB-PVD 등으로 구분되며 최근 차세대 코팅기술로서 본드코트에는 선진 단결정재료와의 상호확산을 방지하는 확산 베리어코팅과 불확산코팅(EQ코팅)이 개발되고 있다. 탑코트에는 전자빔 물리증착(Electron-Beam Physical Vapor, Deposition, EB-PVD)법에 의한 이트리아안정화지르코니아(YSZ)가 유망하다.

표 1은 열차폐 코팅기술(Thermal Barrier Coating:TBC) 종류 및 특성을 나타낸다.

표 1. TBC 코팅방법 및 특징

코팅법		피복재	특징
확산침투법	팩법	Cr, Al, Si, CrAl, CrSi, Al, Si, AlFe, AlTi	확산층(반응층)을 형성하여 기재합금과 강고하게 밀착하기 때문에 박리의 위험성이 적다. 그러나 적용가능한 금속의 종류가 한정되어 있다. 농도제어에의한 한계도 있다.
	도포(슬러리법)	Cr,Al,Si,AlSi	
물리증착법		MCrAlX, MCrAlSi (M: Ni, Co, NiCo, Fe) (X: Y, Hf, La)	결함이 적은 치밀한 피막이 얻어지지만 스퍼터링의 경우를 제하면 각구성원소의 증기압을 고려한 증착합금조성의 제어가 필요함. 또 성장속도가 작다. 균일성에도 문제가 있다. 장치가 고가(증착후, 확산처리 실시)
플라즈마용사법	대기압하(APS)	MCrAlX, NiCr Ceramics (PSWZ etc)	광범위한 종류의 합금과 세라믹을 효율 좋게 코팅할 수 있지만 박리가 쉬운 결점이 있다. VPS에서는 결점이 적은 고품질이 얻어지지만 용사챔버내의 오염과 O <sub>2</sub> 의 혼입에 주의. (용사후 확산열처리 실시)
	감압하(VPS, LPPS)		
복합처리법	전기도금/확산	Pt/Al(Pt-Rh)/Al	각 코팅법을 복수조합한것에 의해 각처리법의 결점을 보완하여 새로운 기능을 가지는 피복층의 형성을 기대 할 수 있다.
	PVD/확산	Ti/Si, Cr/Si, Si/Cr	
	용사/확산(팩법)	MCrAlX/Al NiCr/Al, NiCr/Cr	
	용사/확산(슬러리법)	NiCr/(Si-Al)	

### 3.1 차세대 TBC 코팅기술

#### 3.1.1 EQ 코팅(열역학평형코팅)

가스온도의 향상등 운전조건이 가혹함에 따라 터빈 날개, 연소기등 고온에 사용되는 Ni기 초합금재료는 내식, 내산화, 차열 등의 코팅을 하여 사용하는 것으로 되어있다. 금속계코팅으로서는 Cr과 Al을 사용한 확산 코팅에서 용사에 의한 NiCoCrAlY코팅, 도금기술로도 사용한 Pt-Al 코팅 등이 넓게 사용되고 있으나 금속계 코팅(혹은 본드코팅)의 문제점의 하나로서 코팅층과 모재Ni 초합금의 상호확산에 의한 부분 노화가 있다. 이러한 코팅기술에 관한 문제를 해결하기 위해서는 EQ 코팅이라는 기술이 제안되고 있다.

#### 3.1.2 확산피복재

확산침투라는 금속의 표면에 Al, Cr, Si, Zn등을 침투확산시켜 금속의 표면층을 확산시킨 원소에 합금층을 변성시키는 방법이다. 표면상이 어떤 합금으로 되는가는 확산하는 원소와 피처리물의 조성에 의해서 된다.

최근 확산피복코팅의 개발에서는 코팅재로서는 MCrAlY, Re, Pt, CrTi, AlSi, TiSi, CrMo,  $\beta$ -NiAl(Hf),  $\gamma'$ -(Ni,Pt)3Al(Hf) 등이 시험되고 있다.

### 3.2 내산화코팅기술(Environment Barrier Coating : EBC)

C/C 복합재는 비산화성 분위기하에서는 2000℃를 초과하는 고온에서의 강도저하는 없고 화학적으로 안정하기 때

문에 우주왕복기의 주구조재료와 열방호재료 등에 이용이 기대되고 있다. 그러나 C/C Composite의 가장 큰단점은 고온산화분위기에서 산화하기 때문에 일반적으로 C/C Composite표면에는 CVD장치에 의해 SiC 등의 내산화코팅이 행해진다. 그러나 코팅에 사용된 SiC 등은 기재의 C/C Composite와 열팽창계수가 다르기 때문에 냉각시에 발생하는 열응력에 의해 균열이 발생되어 산화방지의 역할을 하지못한다. 여기에서 최근 각코팅층에 적절한 선펡창계수를 가지는 것과 같이 다층코팅에 의해 열응력을 완화시켜 균열을 방지하는 연구가 행해지고 있으며 그림 4는 EBC 시스템 설계에 대하여 적용한 일례를 보여주고 있다.

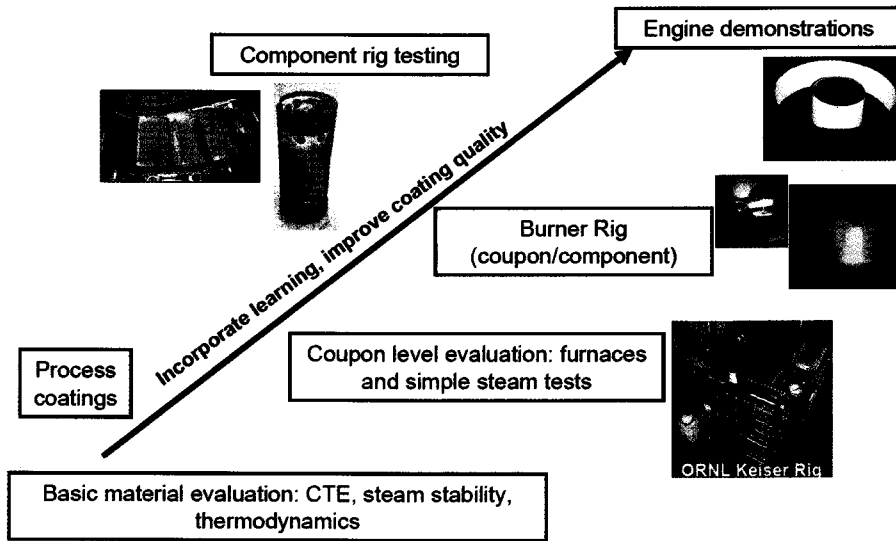


그림 4. EBC 시스템 설계를 적용한 예

특히 내산화성을 부여하는 기술중에서 가장 많은 연구되고 있는 것이 CVD법 등에 의해서 C/C표면에 SiC 등의 내산화 코팅을 실시하는 방법이 주로 검토되어 왔으며 C/C와 더불어 SiC, SiC/SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 등의 재료에도 내산화성을 부여하는 방법으로 용사, 도포, CVD 등의 공정을 통하여 코팅하는 방법, 유기금속 또는 콜로이드산화물 Sol을 도포 또는 함침, gel화에 의해서 산화물 피막을 생성하는 방법, glass함침에 의한 방법, 금속실리콘과 유기실리콘을 탄소재료에 함침, 탄소 모재와의 화학반응에 의해 생성한 탄화규소를 피복하는 방법 등이 있으며 현재 각각의 특성에 적합한 방법에 대한 연구가 진행되고 있다.

### 3.2.1 코팅재료

C/C 복합재, SiC, SiC/SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 내산화 코팅재료에는 몇가지의 특성이 요구된다. 고온역에 있어서의 내열산화성 저취발성 등 모재와의 밀착성, 화학적, 기계적등의 적합성 요구되어진다.

이들의 조건을 구비하는 재료는 세라믹이지만 탄화규소(SiC)가 가장 실용적인 재료로 판단되어 사용되고 있다. 이외에도 코팅재료에는 Si, C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, Mullite, BSAS, BMAS, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>와 희토류금속 등을 사용하고 있으며 이들 재료를 단독, 또는 복합화와 제3원소를 첨가하여 독창적인 재료개발을 위하여 선진국에서는 연구 개발중에 있다.

### 3.2.2 내산화 코팅층설계 및 방법

내산화코팅을 위해 CVD-SiC를 C/C 복합재 상에 직접 석출시킨 경우에는 CVD-SiC와 C/C 복합재의 열팽창율이 크기 때문에 열팽창율 차이에 기인하는 열응력에 의해 층간에 박리가 생긴다. 그래서 내산화성의 높은 치밀한 CVD-SiC를 이용하는 경우에는 어떤 열응력 완화조치를 실시하는 것이 필요하다. 현재 선진국의 경우 C/C의 내산화 코팅은 기존에 사용하던 방법을 기초로하여 각국의 특성에 적합한 독창적인 방법으로 연구 개발하고 있는 추세이며, 특히 일본의 경우 사용 용도에 맞는 조건하에서의 특성 평가를 실시하여 실용화에 빠르게 대응하고 있다.

일반적으로 코팅층의 구조설계는 다층코팅방법을 많이 사용하고 있으며 제1층(열응력완화층)으로는 C/C모재와 제2층과의 밀착력 향상이 주목적이며 단일원소 또는 경사기능을 가지는 코팅층막을 제2층(내산화층 : Oxygen Barrier)은 치밀한 코팅막을 형성시켜 가열·냉각시 균열을 방지하기위한것이 주목적이다. 만약 여기에 균열이 있으면 C/C모재에 산소가 침입하여 산화되어 모재와의 밀착력이 떨어지기 때문에 대단히 중요한 역할을 가지고 있다. 제3층(내산화층 : Steam Barrier)으로서는 내식성향상을 제4층(내열층 : Thermal barrier)은 내열성향상 특성을 가지기 위하여 다층코팅층막을 가지는 구조로 되어 있다. 이외에도 초고온에 대한 내산화성향상을 위한 다층코팅층에 대한 연구가 진행중에 있다. 그림 5에 내산화 코팅층 구조의 일례를 보여준다.

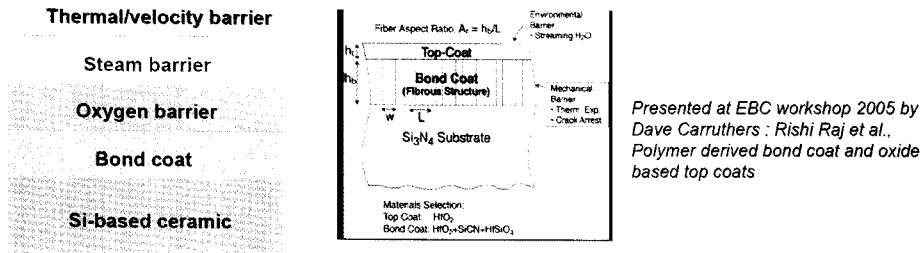


그림 5. 내산화코팅층의 구조

## 4. 결 론

최근 재료개발에 대한 연구는 초고온재료의 개발과 함께 벌크에서 표면코팅으로 전환하는 경향이 세계적인 추세가 되고 있다.

특히 차세대차열, 내환경코팅분야의 연구가 기대되고 있는 정도는 매우 급속도로 발전을 이루고 있는 상태이며 또한, 이러한 기술은 우주·항공, 에너지 및 원자력산업관련과 밀접하게 관련되어왔기 때문에 선진국의 경우 국가적인 차원에서 사용하여왔으며 이것을 위해 독창적인 기술을 개발하여 특허로서 권리화되어 독점되어 왔기 때문에 자국내에서의 사용에 많은 제한이 따르고 있는 실정이다.

이와 관련하여 현재 선진국 등에서는 향후 고온환경에서의 사용이 기본 기술로 되어있는 TBC(Thermal Barrier Coating)와 EBC(Environmental Barrier Coating) 개발에 대해 많은 투자를 하고 있으며 이러한 개발에는 프로세스, 평가, 해석 및 설계 등에서부터 종합적인 접근이 필요하므로 최근 전세계적으로 많은 연구를 하고 있는 실정이다

국내의 열차폐코팅(TBC)기술 및 EBC기술은 지금까지도 자체적으로 확보하기에는 미흡한 실정이며 일부에서는 자체 기술확보를 위하여 노력을 기울이고 있으나 현재 시작 단계 이며 국내에서의 지원은 부족한 상태이다.

향후 국내에서도 이와같은 차세대 TBC와 EBC개발 프로세스를 실용화하기 위해서는 산학연을 연계한 국가프로젝트로 체계적으로 수행되어야 하며 많은 지원이 있어야 할 것으로 생각된다.

## ✻ 참고 문헌

- [1] Yasuo Kogo and Hiroshi Hatta, J.Japan, Meatal, 2, 197-206 (1998)
- [2] Akihiko Otsuka, materials science research internationl , 3, 163-168 (1999)
- [3] 左藤 裕, 大谷三郎, Material Japan, 4, 362-367 (2001)
- [4] Erich Fitzer, Carbon, 2,163-190 (1987)
- [5] 航空機用エンジン先進材料に関する基盤技術調査
- [6] 川崎製鐵技報, 4,340-345(1985)
- [7] ASME Turbo Expo, Tania Bhatia, (2006)
- [8] DOE EBC Workshop, Tania Bhatia (2003)
- [9] Irene Spitaberg and Jim Steibel, Int. J. Apply Ceram.Technical,1, 291-301 (2004)
- [10] Harry E. Eaton, ECRS 22 2741-2747 (2002)
- [11] 香川豊, Material Japan 5, 492-493(2001)



이 구 현

- 재료연구소 융합공정연구본부 기능박막연구그룹 책임연구원
- 관심분야 : 열처리기술, 플라즈마용사코팅기술, 내산화 T/EBC 코팅기술
- E-mail : lgh1162@kims.re.kr



변 응 선

- 재료연구소 융합공정연구본부 기능박막연구그룹 그룹장
- 관심분야 : 이온주입법 이용한 생체재료의 생체활성유도 TCO 박막합성
- E-mail : esbyon@kims.re.kr



이 성 훈

- 재료연구소 융합공정연구본부 기능박막연구그룹 선임연구원
- 관심분야 : 투명전도성 및 광학박막 코팅기술
- E-mail : shlee@kims.re.kr