

섬유강화 초고온 세라믹스 복합재료(UHTC-CMC)

이세훈*[†] · 룬핑* · 정경운*

Ultra-high Temperature Ceramics-Ceramic Matrix Composites (UHTC-CMC)

Sea-Hoon Lee*[†], Feng Lun*, Kyeongwoon Chung*

ABSTRACT: Ultra-high temperature ceramics (UHTC) such as ZrB₂, ZrC, HfB₂, HfC and TaC has been recently actively investigated for the application as components such as nose-cone, rocket nozzle and leading edge of hypersonic systems. However, the application has been limited by various reasons. The brittleness of the materials and consequent low thermal shock resistance is one of the reasons. The property can be improved through the fabrication of ceramic matrix composites. In this paper, the concept of UHTC and the fabrication process and testing of UHTC-based ceramic matrix composites (UHTC-CMC) were briefly reviewed. Also, international activities regarding the fabrication of UHTC-CMC were summarized and a UHTC-CMC project, which was performed in Korea, was introduced.

초 록: ZrB₂, ZrC, HfB₂, HfC 및 TaC 등의 초고온 세라믹스들은 극초음속 체계의 노즈콘, 로켓 노즐 및 리딩 엣지 등에 적용하기 위하여 최근 활발한 연구가 진행되고 있다. 그러나 그 실제 적용은 다양한 원인 때문에 제약받고 있는데 취성 특성에 의한 낮은 열충격 저항 특성이 그 원인 중 하나이다. 그러한 문제는 세라믹 섬유강화 복합재료를 제조함으로써 개선될 수 있다. 본 리뷰에서는 초고온 세라믹스의 개념과 초고온 세라믹스 섬유강화 복합재료(UHTC-CMC)의 제조 공정 및 평가에 대하여 간단히 정리하였다. 또한 UHTC-CMC의 제조를 위한 세계적인 연구를 요약하였으며 한국에서 수행중인 초고온 세라믹스 연구에 대해 간단히 소개하였다.

Key Words: 초고온 세라믹스(Ultra-high temperature ceramics), 세라믹 섬유강화 복합재료(Ceramic matrix composites), 세라믹 공정(Ceramic processing), 기지상 채움 거동(Matrix filling behavior)

1. 서 론

최근 정부에서 주도적으로 진행하고 있는 달탐사 프로그램과 함께 반복적으로 발생하고 있는 북한에 의한 핵 및 미사일 위협이 가시화 되면서 우리나라에서도 초고속 항공·우주 체계의 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 극한 환경에 적용 가능한 초고온 세라믹 소재는 이러한 항공·우주용 기체들 중 특히 극초음속 체계에서 최종 제품의 성능에

결정적인 영향을 미치는 소재로써 세계 각국에서 실제 체계에의 적용을 목표로 물성 향상을 위한 경쟁이 치열하게 이루어지고 있다.

초고온 재료로 비산화물계 세라믹은 ZrB₂, ZrC, HfB₂, HfC, HfN, SiC 및 Graphite, 산화물계 세라믹은 Y₃Al₅O₁₂, 금속계 소재로는 Rhenium 등이 포함되는 것으로 알려져 있다. 초고온 세라믹스(Ultra-high temperature ceramics, 이하 UHTC)는 극초음속 체계의 영역인 마하 7 이상, 2000°C 내외의 온도

Received 30 March 2017, received in revised form 24 April 2017, accepted 26 April 2017

*Powder/Ceramics Division, Korea Institute of Materials Science

*[†]Powder/Ceramics Division, Korea Institute of Materials Science, Corresponding author (E-mail: seahoon1@kims.re.kr)

영역에서의 사용을 목표로 한다. 이를 위해서 이 재료들의 녹는점들은 대부분 3000°C 이상이다.

초고온 소재는 항공·우주 분야 중 극초음속 체계의 엔진 용 부품, 노즐 및 고온용 외벽 재료로의 적용을 위하여 미국, 일본, 프랑스, 영국, 독일, 러시아, 인도 및 중국 등의 대학, 국가연구소와 관련 업체에서 정부 주도하에 연구개발을 수행하고 있다.

UHTC 관련 연구는 고성능의 HfC 등의 섬유와 ZrB₂, ZrC, HfB₂, HfC, SiC, TaC 및 이들의 복합체 개발에 연구가 집중되고 있다. 이들 소재는 높은 강도, 탄성계수 및 경도 값을 가지나 낮은 파괴인성에 기인한 신뢰성 문제가 이들 소재의 실제 적용을 제한하고 있다. 특히 극한 환경에 노출될 경우 가해지는 높은 열충격에 의한 UHTC 소재의 갑작스런 파괴는 이들 소재를 극한 환경용 체계로 적용하는데 가장 큰 문제점으로 부각되고 있다.

UHTC 소재의 단점인 낮은 신뢰도를 개선하기 위하여 다양한 세라믹 섬유로 강화된 탄소 섬유/SiC 복합체, SiC 섬유/SiC 복합체 및 탄소 섬유/carbide, 탄소 섬유/Boride 계 등 다양한 섬유강화 초고온 세라믹스 복합재료(UHTC-Ceramic Matrix Composites, 이하 UHTC-CMC) 개발을 위한 연구가 진행되고 있다. 본 보고에서는 UHTC-CMC의 정의, 제조 방법, 특성 및 해외의 연구동향에 대해 살펴보고 국내의 UHTC-CMC 연구를 소개하겠다.

2. 초고온 세라믹 섬유강화 복합재료(UHTC-CMC)

Table 1에 최근에 보고된 UHTC-CMC의 조성, 제조방법 및 기계적 특성을 나타내었다[1-5].

UHTC-CMC의 기지상 조성으로는 ZrB₂, ZrC, HfC, HfB₂ 및 TaC 등이 적용되고 있고 섬유는 거의 대부분의 경우 탄소 섬유가 사용되고 있다. 기지상들은 녹는점이 3200°C 이상으로 실제 적용온도 2000°C의 환경에 적용 가능한 초고온 세라믹스 들이며 섬유의 경우 2000°C 이상의 온도까지 물성 열화가 크게 나타나지 않는 상용 섬유로는 탄소섬유가 유일하기 때문에 탄소섬유가 많이 사용되고 있다. SiC 섬유를 사용하기 위한 연구도 이태리의 ISTE에서 연구되었으나 섬유와 기지상 간의 반응 및 고온에서의 섬유의 안정성 등 문제점이 존재하는 것으로 알려져 있다.

Table 2에 UHTC-CMC 제조 시 기지상에 적용되는 소재들을 정리하였다. SiC는 초고온 세라믹스 기지상에 가장 흔하게 첨가되는 이차상으로 초고온 세라믹스의 치밀화를 촉진시키고 기계적 특성과 산화저항성도 증가시킨다. 일반적으로 20-30 vol%의 SiC가 사용되며, 나노미터 크기의 SiC를 첨가함으로써 강도 및 산화 저항성을 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한 파괴인성과 열충격 저항성을 개선하기 위한 SiC 휘스커와 SiC 단섬유의 첨가도 보고되고 있다.

Table 1. Composition, preparation method and mechanical properties of UHTC-CMC [6-9]

Compositions	Preparation method	Strength (MPa)
C _f -HfC/TaC	CVD	---
C _f -HfC	CVD	26±8
C _f -ZrC	PIP	108
C _f /SiC-ZrC	Slurry infiltration + PIP	178
C _f -ZrC-SiC	PIP	356N
C _f /ZrC-SiC	PIP + RIP	---
C _f /HfB ₂	Slurry infiltration + PIP + CVI	103±25 (1400°C, Ar)
C _f /HfC (ZrC, HfSi ₂ , ZrSi ₂)	RIP	165
C _f /SiC-ZrB ₂ -TaC	CVI+ Slurry paste	237
C _f -ZrB ₂ , SiC, HfC, TaC	Pressure infiltration + CVI	---
C _f -HfC	Slurry infiltration + PIP + CVI	---
C _f /TaC	Slurry infiltration + PIP + CVI	---

Table 2. Matrix materials of UHTC-CMC

	Composition		Composition
Carbide	SiC, C, WC, B ₄ C, HfC, ZrC, TaC	Silicide	MoSi ₂ , ZrSi ₂ , TaSi ₂ , Ta ₅ Si ₃ , HfSi ₂
Oxide	Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , Re ₂ O ₃ , YAG	Metal	Zr, Hf, Cr, Mo, Y, Al, Co, W, Ni, Fe, Nb
Nitride	Si ₃ N ₄ , AlN, HfN, ZrN, BN	Boride	HfB ₂ , ZrB ₂ , NbB ₂ , TaB ₂ , VB ₂
Fibers	C, C (nano fiber), SiC, SiC (whisker), TiB ₂ , ZrB ₂ , HfB ₂		

SiC 이외에도 다양한 재료들이 UHTC-CMC 제조를 위하여 사용되어 왔다. 탄소 입자는 소결촉진과 파괴인성 및 열충격 저항성을 개선하기 위하여 사용되었으며 높은 장경비를 갖는 장섬유, 단섬유 및 나노튜브 형태의 탄소가 ZrB₂, ZrB₂-SiC, ZrC 및 ZrB₂-SiC-TaC 기지상을 갖는 CMC 제조를 위하여 사용되었다. 그러나 초고온 세라믹스 분말 내에 탄소의 함량이 지나치게 높아지면 초고온 세라믹스의 소결이 억제되는 현상이 발생할 수 있다. B₄C, HfC, ZrC, TaC 등의 탄화물은 UHTC의 소결촉진, 기계적 물성 및 산화저항성 개선을 위하여 첨가되었다. 이차상으로 첨가된 붕화물들은 모재인 ZrB₂ 및 HfB₂와 많은 경우 고용체를 형성하며 TaB₂는 저온에서의 산화저항성을 증가시키는 것으로 보고되었다. TaC, TaB₂ 등 탄탈류계 소재는 고온의 산화 분위기에서 형성되는 산화물인 Ta₂O₅의 용점이 2000°C 이하로 낮기 때문에 초고온에서의 식마 실험 시 불량한 특성을 나타내는 결과들이 보고되고 있다. 실리사이드 들은 UHTC의

치밀화를 크게 촉진시키며 산화 시 SiO₂ 막의 형성에 의하여 1600°C 이하의 온도범위에서 UHTC의 산화 저항성을 개선시키나 비교적 낮은 용점 때문에 UHTC의 고온특성을 감소시킬 수 있다.

3. UHTC-CMC 제조 공정

3.1 분말 합성

초고온 세라믹스는 비교적 최근 연구가 시작된 분야로 아직까지는 상용의 고순도 미분말을 구하기 어렵다. 따라서 연구를 위한 고품위 분말의 합성 연구가 활발히 진행되고 있다. 졸겔법-열탄화 환원법을 이용한 초미세 ZrB₂-ZrC, HfB₂ 및 HfC 분말의 제조가 이루어지고 있으며, 이 방법으로 제조된 분말은 35-200 nm 범위의 크기를 나타내었다. 또한 졸겔법은 SiC 섬유 표면에 HfC나 HfB₂ 코팅을 형성하는

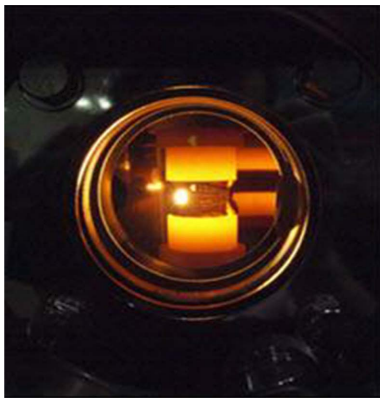


Fig. 1. Operation of spark plasma sintering furnace

데 적용되었으며, 최근 중국의 SICCAS에서 SiC_{fiber}-SiC/ZrB₂ 복합재료 및 C_{fiber}-C/ZrB₂ 복합재료의 기지상을 제조하는데 적용하였다.

재료연구소에서는 방전플라즈마소결로(Spark Plasma sintering furnace, 이하 SPS)를 이용하여 다양한 고품위의 나노 초고온 세라믹스 및 이와 연관된 분말의 합성을 수행하였다. Fig. 1에 SPS를 이용한 공정을 보여주며 Fig. 2에 이를 이용하여 재료연구소에서 제조된 다양한 고품위 나노 분말들을 나타내었다.

3.2 분산 및 성형

기계적 혼합방법은 나노 및 마이크로미터 크기의 2차상과 UHTC 분말 간의 혼합과 단섬유 및 휘스커의 혼합 등에 다양하게 적용되고 있다.

초고온 세라믹스의 분산을 위하여 수계 및 비수계 분산매를 이용한 습식 분산 공정 최적화 연구가 이루어지고 있다. 수계의 경우 polyethylenimine (PEI), ammonium polyacrylate와 alkoxyated polyether 등의 분산제를 사용한 예가, 비수계의 경우 menhaden fish oil을 분산제로 이소프로필알콜, 메틸 에틸 케톤 및 톨루엔의 혼합용액을 분산매로 사용한 예가 보고되고 있다. 재료연구소에서는 분산 시 오염을 최소화하면서도 나노 분말을 균일하게 단분산시킬 수 있는 나노 분산장비를 자체 제작하였으며, 이를 이용하여 소결조제가 포함된 200 nm 내외의 미세한 UHTC 분말을 에탄올 분산매 및 PEI 분산제 시스템에서 55 vol%의 고농도 슬러리로 성공적으로 제조하였다(Fig. 3).

제조된 슬러리는 다양한 성형방법을 통하여 고화가 이루어지며 슬립 캐스팅, 전기영동법, strong magnetic field

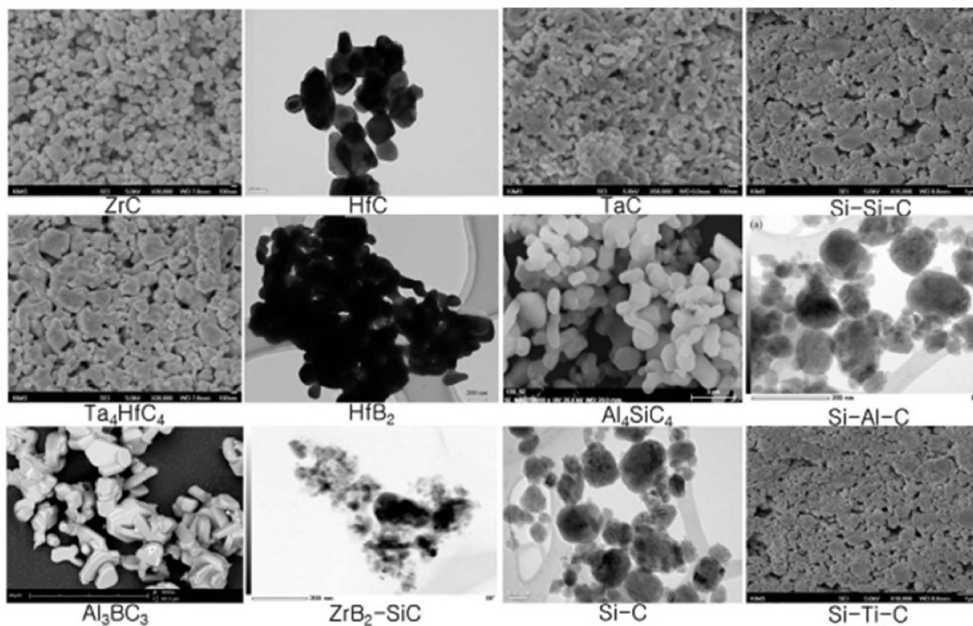


Fig. 2. Nano UHTC and other powders synthesized by SPS process



Fig. 3. Nano-dispersion machine of KIMS



Fig. 4. Multy later electrophoretic deposition facility in KIMS

alignment (SMFA), 겔 캐스팅, 진공 함침법 및 테이프 캐스팅 법 등을 이용한 성형이 보고되고 있다. 슬립 캐스팅 법으로는 SiC-ZrB₂계의 3차원 성형 및 상압소결이 연구되었으며, 재료연구소에서는 전기영동법을 이용하여 세라믹 섬유 사이에 초고온 세라믹스 분말을 균일하게 함침시키는 연구를 수행하였다(Fig. 4).

소결 후 결정립들이 강하게 한 방향으로 배향되는 SMFA 법으로 제조된 ZrB₂는 결정립 배향 방향에 따라 산화 저항성에 차이가 발생하는 것으로 보고되고 있다. 테이프 캐스팅 법은 고인성의 적층 복합재료를 제조하기 위하여 적용되고 있으며 ZrB₂-SiC-ZrO₂ 복합체와 ZrB₂-SiC-BN 적층 복합체의 제조가 보고되었다.

3.3 기지상 치밀화

산화물들은 초고온 세라믹스의 치밀화를 촉진시키기 위해 소결조제로 첨가된다. Al₂O₃의 경우 액상의 aluminum borate를 형성하며 이는 저온에서 초고온 세라믹스의 소결을 유발한다.

UHTC 분말 표면에는 대기와의 반응에 기인한 산화에 의하여 형성된 산화물상이 치밀화를 억제하는데, 소결조제들은 이 산화물의 제거를 통하여 치밀화를 촉진시킬 수 있다. 탄화물계 소결조제의 경우 WC > VC > NbC > TaC > HfC > TiC의 순으로 UHTC에 형성된 산화물 제거에 우수한 특성

을 보이는 것으로 보고되고 있다.

hot press 법으로 완전 치밀화가 이루어지지 않은 (상대 밀도 90%) ZrB₂-ZrC-SiC계 복합재료는 동일 조건에서 SPS로 소결할 경우 완전한 치밀화가 이루어진 것이 관찰되었다. 그러나 낮은 소결온도 및 짧은 유지시간에도 불구하고 SPS로 치밀화된 UHTC-CMC 내부에서 SiC 섬유와 ZrB₂ 기지상 간에 심한 화학적 반응이 일어나는 것으로 보고되었다. 이는 온도 측정 방식의 차이에 의한 온도 검출의 부정확성과 함께 SPS 도중 시편에 가해지는 높은 전류에 의한 소결 촉진 효과 때문으로 보고되었다. SiC 휘스커가 혼합된 ZrB₂는 700 MPa 이상의 높은 곡강도를 나타내었으며, 단 섬유 SiC가 10-20 vol% 첨가된 ZrB₂는 강도가 400 MPa로 비교적 낮게 나타났다.

소결법 이외에도 다양한 방법으로 UHTC-CMC가 제조되고 있다. ZrB₂-SiC 혼합물의 경우 SiC가 58.5% 포함된 조성을 적용한 Arc melting을 이용하여 용융된 복합체 제조가 보고되었다.

전구체 함침 및 열분해(Precursor impregnation and pyrolysis, 이하 PIP) 공정도 UHTC-CMC를 제조하기 위하여 적용되었다. PIP 법으로 제조된 C_{fiber}-ZrC/SiC CMC의 곡강도는 325-376 MPa였으며 ablation 특성은 ZrB₂의 양이 늘어날수록 증가하였으나 강도 및 탄성계수의 감소가 발생하였다. 독일의 TU-Darmstadt에서는 PIP법으로 C_f-SiHfBCN CMC를 제조하였다. 이 소재에서는 섬유와 기지상 간의 심한 반응으로 취성파괴 거동이 나타났으며 강도 역시 100 MPa 이하로 낮게 관찰되었다. 그러나 삭마 거동은 기존의 C_f-SiC CMC에 비하여 우수하게 나타났는데, 이는 기지상에 존재하는 높은 용점을 갖는 HfO₂가 내삭마 특성을 향상시켰기 때문이다.

반응소결(Melt infiltration, 이하 MI) 공정도 UHTC-CMC 제조를 위하여 적용되었으며 C_{fiber}-C/ZrC와 Si/SiC/ZrB₂ 복합재료가 제조되었다. 에너지기술연구원에서는 C_f/HfC-SiC계 UHTC-CMC를 MI 법을 이용하여 제조하였으며 기존의 C_f/SiC에 비하여 우수한 내삭마 특성을 나타냄을 확인하였다.

CVI 공정은 높은 가격에도 불구하고 최근 섬유강화 초고온 세라믹스 복합재료 제조에 적용되고 있으며 C_{fiber}-ZiC/ZrB₂ 및 C_{fiber}-SiC/ZrB₂/TaC 복합재료가 제조되었다.

3.4 UHTC-CMC의 기계적 특성

단상이며 완전히 치밀한 ZrB₂의 탄성계수는 500 MPa 내외로 알려져 있다. ZrB₂ 소결체의 탄성계수는 ZrB₂보다 낮은 값을 갖는 2차상들의 첨가에 따라 감소하며 기공이 존재할 경우 탄성계수는 기공율에 크게 영향을 받게 된다.

입계의 크기와 2차상의 존재 유무는 UHTC의 강도에 영향을 미친다. ZrB₂의 강도는 SiC를 20-30 vol% 첨가할 경우 565 MPa에서 1 GPa로 증가하는 것으로 보고되었다. ZrB₂-SiC 복합재료의 경우 ZrB₂의 크기보다 이차상인 SiC의 크

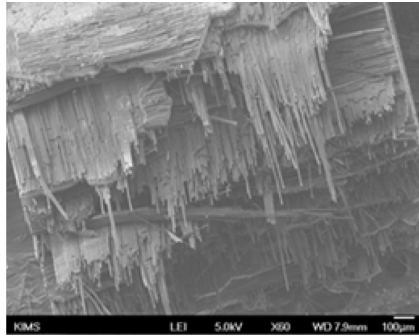


Fig. 5. Fractured surface of C_f/HfC/SiC UHTC-CMC showing the fiber pull-out behavior

기가 복합재료의 강도에 더 결정적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있는데, 이는 두 소재간의 열팽창계수 차이에 의한 잔류응력 형성이 2차상의 크기에 영향을 받기 때문이다. 따라서 nano SiC를 ZrB₂에 첨가할 경우 sub-micrometer 크기의 SiC를 첨가하는 경우 보다 강도가 증가하는 것으로 보고되었다. ZrB₂와 HfB₂의 파괴인성은 3.5-4.5 MPa·m^{1/2} 내외로 알려져 있다. SiC 휘스커 등 높은 장경비를 갖는 이차상이 첨가된 ZrB₂의 파괴인성은 6.0 MPa·m^{1/2} 이상으로 증가하는 것으로 보고되었는데 이는 휘스커 bridging과 휘스커 주변의 crack deflection 때문으로 보고되고 있다.

PIP 법으로 제조된 C_f-ZrC/SiC 및 C_f/ZrB₂-SiC 복합재료의 굽힘강도는 각각 376 및 243 MPa, CVI 법으로 제조된 C_f/ZrB₂-SiC 복합재료의 굽힘강도는 148 MPa 임이 보고되고 있다. UHTC-CMC는 비교적 낮은 굽힘강도를 갖는 것으로 보고되고 있는데 이는 탄소 함유의 선폽창계수가 -0.5 × 10⁻⁶/°C 내외인 반면 기지상인 UHTC의 선폽창계수는 6-8 × 10⁻⁶/°C로 선폽창계수 차이에 의한 잔류응력이 기지상에 많이 형성되기 때문이다.

그러나 단상의 UHTC에 비하여 UHTC-CMC는 섬유 뽑힘에 의하여 높은 파괴인성 및 신뢰성을 나타내며, 그 결과 우수한 열충격 저항 특성을 나타내게 된다. Fig. 5에 우수한 섬유 뽑힘 거동을 나타내는 UHTC-CMC의 파단면 형상을 나타내었다.

4. UHTC-CMC의 연구 동향

Table 3에 세계의 세라믹 복합체 관련 R & D 현황을 나타내었다.

4.1 미국

Zr 및 Hf계 초고온 세라믹은 기존의 C/C 재료보다는 우수한 내산화성이, C/SiC 및 SiC/SiC계 소재보다는 우수한 고온물성이 기대되며, 극초음속 항공 및 우주 재료분야에서 기존의 고온용 세라믹들을 대체하기 위한 연구가 진행되고 있다.

Table 3. R&D projects of UHTC and related materials

USA	<ul style="list-style-type: none"> ○ Multidisciplinary University Research Initiatives (MURI) program (2015-2019) Development of entropy stabilized alloys which can withstand at high temperature. Survey of the methods for the selection of materials which can be thermally and mechanically stable above 2000°C.
Japan	<ul style="list-style-type: none"> ○ SIP-SM⁴I Project (2014-2018) A large project for the development of various aerospace materials and technologies including ceramic coating and composite analysis testing methods.
EU	<ul style="list-style-type: none"> ○ X-MAT Project (2013-2018) Fabrication and testing of UHTC-CMC by slurry infiltration and CVI process initiated by Univ. Birmingham. ○ C³HARME Project (2016-2020) A large project comprised with 6 countries and 12 institutes. The target is the development of thermal protection materials such as rocket nozzle and large surface panel for the hypersonic systems above MACH 7. ○ EPICE (moteurs et intégration motrice) Project (TLR9 at 2020) Development of CMC exhaust cone and LP turbine blade for the next-generation civil aircraft engine initiated by France targeting the 25% reduction of total fuel consumption by 2025.

Zr 및 Hf계 초고온 세라믹스는 미국에서도 아직까지 기초 연구 위주의 활동이 이루어지고 있다. University of Missouri Rolla에서는 초고온 세라믹 복합재료 합성 공정 개발 및 특성 분석이 활발히 진행되고 있고 NASA Glenn에서는 제조된 UHTC의 극한환경 특성평가가 수행되었다. 분말 합성연구로는 졸겔법, mechanical alloying, carbothermal reduction 등 다양한 방법을 통한 100 nm 내외의 나노 분말들의 합성 공정들이 보고되고 있다. 섬유로는 MATECH에서 전구체를 사용하여 3800°C 이상의 용점을 갖는 HfC계 세라믹 섬유를 시험 생산하고 있으며 최근 HfO₂계 전구체와 C 계 전구체의 혼합 후 고온 반응에 의하여 HfC 기지상을 갖는 섬유강화 복합재료 제조가 보고되었다.

4.2 일본

일본은 2005년 경부터 UHTC 관련 연구가 진행되었으나 평화 헌법의 영향으로 내수 산업에 UHTC의 적용이 어렵기 때문에 대규모 프로젝트의 진행은 활발히 이루어지지 않고 있는 실정이다.

문부성 주관으로 SIP-SM⁴I라는 세라믹 코팅 및 복합재료 평가 부분이 포함된 항공 우주소재 개발을 위한 대규모 과제가 2015년부터 시작되었으며, 학계 및 연구소로는 동경대학교와 AIST에서 SiC계 섬유강화 세라믹 복합체의 제조 및 특성평가가, NIMS에서는 ZrB₂계 UHTC-CMC 제조가 보고되고 있으며 JAXA에서는 2000°C 내외의 초고온에서의

SiC계 섬유강화 세라믹 복합체의 특성평가가 수행되었다.

4.3 독일

독일은 막스플랑크 연구소, TU Darmstadt, 프라운호퍼 연구소 등 여러 기관에서 세라믹 전구체 관련 많은 중요한 발견을 이루었다. SiC 및 Si-(B)-C-N계 세라믹 섬유와 섬유의 원료인 고분자 전구체의 개발을 1990년대에 선도하였으며 상용화를 위하여 위한 연구가 진행 중이다. TU Darmstadt에서는 SiHfCN, SiHfBCN, SiTaCN, SiHfC 및 SiBC 등 다양한 액상 및 고상의 전구체를 개발하였으며 이들 중 우수한 고온 특성을 나타내며 액상으로 PIP 공정이 가능한 SiHfBCN 전구체를 이용하여 C_f /SiHfBCN CMC를 PIP 공정으로 제조하였다. 제조된 UHTC-CMC는 낮은 굽힘강도와 취성 파괴를 나타내었으나 내삭마 특성은 SiC 기지상에 비하여 우수한 특성을 나타내었다. SGL 그룹에서는 고성능 SiC 섬유의 양산을 위한 연구를 진행 중이다.

DLR Stuttgart에서는 MI 공정을 이용한 UHTC-CMC 제조 연구를 수행 중으로 기존보다 월등히 큰 크기의 UHTC-CMC 패널 제조를 목표로 하고 있다.

4.4 한국

한국의 항공우주 분야를 포함한 군수 산업 관련 수출은 2009년 이후 2016년까지 1100% 가까이 급격히 증가하고 있다. 이는 불안정한 국제 정세 및 높은 가격 경쟁력, 한국에 기본적으로 존재하는 재래식 무기의 수요 등 다양한 원인에 기인하고 있다. 이를 통하여 방산무기 제조 업체가 급격히 성장하고 있으며 향후 2020년에는 아시아 최대의 무기 수출국인 중국을 추월할 것으로 예상되고 있다. 한국 항공우주 산업(KAI), 한화 테크윈 등의 방위산업 완제품 수출 업체와 이들에 소재를 공급하는 2차 산업 업체들도 높은 부

가가치를 갖는 기술을 개발하고 있다.

CMC 관련해서는 SiC 섬유의 원료가 되는 규소계 모노머를 2004년부터 KCC가 생산하고 있다. 이외 PCS 생산을 위한 기초 연구는 일부 화학업체들을 중심으로 진행되고 있다. 투비엠테크(주)에서는 SiC 섬유제조 원료가 되는 규소계 PCS 전구체를 세라믹기술원(KICET)의 기술 협조에 제조하고 있으며 최근 품질 균일화를 위한 공정 고도화 연구를 세라믹 기술원과 함께 진행하고 있다. 세라믹기술원 및 서울 과학기술 대학은 SiC 섬유 제조 기초 기술 개발을 (주)DACC와 함께 수행 중이다. 특히 세라믹 기술원은 진주에 섬유실용화센터를 준공하였으며, 광물계, 산화물계 및 SiC계 섬유의 양산을 위한 기반 기술을 개발하고 있다. 탄소 섬유의 경우 (주)효성과 전주 기계 탄소기술원이 양산을 위한 연구개발을 완료하였으며 가격 경쟁력을 갖는 탄소섬유를 양산 중이다. 재료연구소에서는 고성능 섬유인 일본의 Tyranno-SA 섬유와 PCS계 전구체를 이용한 PIP 공정으로 $\phi 200 \times 100$ mm 급의 가스터빈용 라이너 소재를 개발하고 있다.

4.5 한국의 UHTC-CMC 관련 연구

2013-2016년에 걸쳐 7개 기관, 9개 부서가 연합하여 “Hf, Ta계 세라믹 초내삭마 복합재료 개발” 과제를 수행하였다. Fig. 6에 본 과제의 모식도 나타내었다.

재료연구소는 본 과제를 통하여 Fig. 2에 나타난 다양한 고품위의 나노 UHTC 분말들을 합성하였으며, 합성된 분말들은 이태리의 ISTECH, 중국의 SICCAS, 인도의 IISc 등에 공급되어 국제 공동 연구를 수행하였다. 또한 Fig. 3 및 Fig. 4에 보여진 나노 UHTC의 분산장비 및 성형장비 등 UHTC-CMC 제조를 위한 공정 개발을 수행하였다.

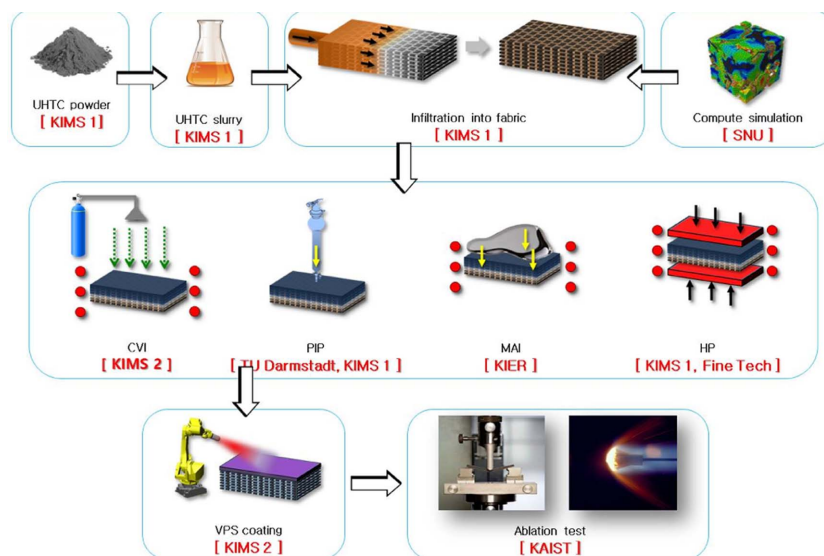


Fig. 6. Schematic of the UHTC-CMC project done by KIMS and other groups in Korea

서울대학교에서는 Mechanical alloying 공정을 이용하여 높은 소결성을 갖는 HfC, TaC 및 HfC-HfB₂, TaC-HfC 복합 분말을 합성하였다. 고순도 HfC는 1900°C 내외에서 가압 소결에 의한 치밀화를 달성하였으며 HfC-HfB₂ 혼합분말은 1900°C에서 상압소결에 의하여 상대밀도 97% 이상의 치밀한 소결체를 제조하였다. 또한 전산과학법을 이용하여 화학적으로 안정한 TaC-HfC 혼합 조성을 도출하였다.

재료연구소에서는 CVI 공정을 이용하여 2D 직조된 탄소 섬유 PyC 및 SiC 코팅 공정을 개발하였으며 초고온 세라믹스 분말이 함침된 2D 섬유 3차원 결합 공정을 개발하였다. 초고온 세라믹스 분말이 함침된 2D 탄소 섬유들은 참여 기관들로 공급되어 PIP, MI 및 가압소결 등 다양한 공정을 통하여 UHTC-CMC를 제조하였다.

독일의 TU-Darmstadt에서는 Hf 및 Ta계 액상 전구체를 합성하였으며 이를 이용하여 C_f/UHTC CMC를 제조하였다. 특성 조사 결과 기존의 CMC에 비하여 내삭마 특성이 향상된 것을 확인하였다.

에너지기술연구원은 HfC가 함침된 탄소 섬유를 이용하여 MI 공정으로 C_f/HfC-SiC CMC를 제조하였으며 제조된 CMC는 2800°C에서의 삭마 거동에서도 비교적 우수한 내삭마 특성을 나타내었다. 또한 대형 및 복잡형상 기물 제조에 유리한 MI 공정의 특성을 살려 직경 50 mm 급의 대형 반구형 삭마 측정용 시편과 100 mm 급의 평판형 UHTC-CMC를 제조하였다.

재료연구소와 화인테크에서는 hot press 및 SPS를 이용하여 UHTC가 함침된 2D 탄소섬유의 가압소결을 수행하였으며 크기 100 mm 급의 평판형 및 20 mm 직경의 삭마 측정용 시편을 제조하였다. 제조된 UHTC-CMC는 최대 122 MPa의 굽힘 강도와 4.4 MPa·m^{1/2}의 파괴인성을 나타내었다.

제조된 UHTC-CMC 표면에는 삭마 특성을 향상시키기 위하여 고순도의 치밀한 HfC, HfB₂ 및 TaC 코팅을 vacuum plasma spray(VPS) 공정을 이용하여 형성시켰다. 탄소섬유와 코팅간의 불량한 접합 특성을 개선하기 위하여 pack cementation 공정을 이용하여 CMC 표면에 SiC 층을 형성시켜 줌으로써 CMC 표면에도 안정적으로 UHTC 코팅을 형성시키기 위한 기술을 개발하였다. 공정 최적화를 통하여 최종적으로 상대밀도 99%, 두께 150 μm 이상의 치밀한 UHTC 코팅을 CMC 위에 성공적으로 형성시켰다.

이러한 공정을 통하여 제조된 UHTC-CMC는 KAIST에서 oxyacetylene torch를 이용하여 공기 중, 2700-2800°C의 환경에서 삭마 거동을 측정하였다. 제조된 C_f/HfC-SiC계 UHTC-CMC는 초고온에서 20분 삭마시킨 후에도 삭마율 5 × 10⁻⁴ mm/s의 우수한 내삭마 거동을 나타내었다. 또한 내부의 탄소 섬유들이 초고온에서 장시간 삭마시험을 수행한 후에도 산화되지 않고 유지되었으며, 이에 의해 강도 및 신뢰성의 급격한 감소가 억제되었다(Fig. 7).

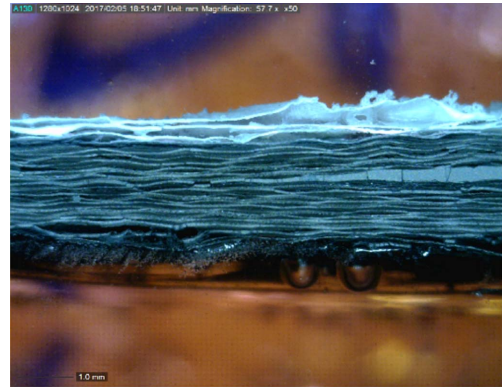


Fig. 7. Cross-section of the C_f/HfC-SiC CMC after the ablation test at 2700°C for 5 min

한국에서도 민군융합과제를 통하여 UHTC-CMC를 선도적으로 개발한 것은 세계적인 연구 경향을 고려할 때 적절한 것으로 판단되나 개발된 소재의 실제 체계 적용을 위해서는 아직 극복되어야 할 문제점들이 존재한다. 후속 과제를 통하여 이들 문제점들을 서구 선진국들 보다 앞서 해결하는 것이 절대적으로 필요할 것으로 판단된다. 이를 통하여 원천기술을 확보할 수 있을 것으로 기대되며, 차세대 국방 및 우주항공 분야의 핵심소재인 UHTC-CMC의 기술 자립과 수출에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

5. 요약

극한 환경에 적용 가능한 초고온 세라믹 소재는 항공·우주용 기체들 중 특히 극초음속 체계에서 최종 제품의 성능에 결정적인 영향을 미치는 소재로써 세계 각국에서 실제 체계에의 적용을 목표로 물성 향상을 위한 경쟁이 치열하게 이루어지고 있다. UHTC 소재의 단점인 낮은 신뢰도를 개선하기 위하여 다양한 세라믹 섬유로 강화된 탄소 섬유/SiC 복합체, SiC 섬유/SiC 복합체 및 탄소 섬유/carbide, 탄소 섬유/Boride 계 등 다양한 섬유강화 초고온 세라믹스 복합재료(UHTC-CMC) 개발을 위한 연구가 진행되고 있다. 이러한 소재의 개발을 위하여 미국, 일본 및 EU 등에서는 국가 차원에서 수백억원 규모의 대형 project 들이 진행되고 있다. 한국에서는 2013년부터 민군융합 사업을 통하여 UHTC-CMC를 제조하기 위한 연구가 진행되었으며, 이를 통하여 고순도의 나노 UHTC 분말 합성, UHTC 전구체 합성, 분산, 성형, 저온 성형, MI, PIP, 가압소결 및 VPS를 이용한 UHTC 코팅 형성 등 다양한 공정을 개발하였으며, oxyacetylene torch를 이용한 극한환경에서의 장시간 삭마 시험을 수행하였다. 그 결과 2700-2800°C 온도 영역에서 20-30분 삭마 시험 후에도 우수한 내삭마 특성을 갖는 나노 UHTC 복합재료 및 UHTC-CMC를 성공적으로 개발하였다. 그러나 실제 적용을 위해서는 극복되어야 할 문제점들이 여전히 존

재하며 서구 선진국들에 비하여 선도적으로 원천기술을 확보하기 위한 후속연구가 절대적으로 필요할 것으로 생각된다.

후 기

본 논문은 국가 과학기술연구회 (NST)의 선행융합연구 사업 “극초음속 환경 대응 반복 사용형 초내삭마 세라믹 복합소재 개발” 과제(PCS-17-09-KIMS)의 지원을 받았음.

REFERENCES

- Pierson, H.O., *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Application*, Pub. by William Andrew Publishing, LLC New York, USA, 1999, pp. 299-320.
- Patterson, M.C.L., He, S., Fehrenbacher, L.L., Hanigofsky, J., and Reed, B.D., “Advanced HfC-TaC Oxidation Resistant Composite Rocket Thruster”, *Mater Manuf Process*, Vol. 11, No. 3, 1996, pp. 367-379.
- Sayir, A., “Carbon Fiber Reinforced Hafnium Carbide Composite”, *Journal of Materials Science*, Vol. 39, 2014, pp. 5995-6003.
- Zhao, D., Zhang, C., Hu, H., and Zhang, Y., “Ablation Behavior and Mechanism of 3D C/ZrC Composite in Oxyacetylene Environment”, *Composites Science and Technology*, Vol. 71, No. 11, 2011, pp. 1392-1396.
- Wang, Z., Dong, S., Zhang, X., Zhou, H., Wu, D., Zhou, Q., and Jiang, D., “Fabrication and Properties of Cf/SiC-ZrC Composites”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 91, No. 10, 2008, pp. 3434-3436.
- Li, Q., Dong, S., Wang, Z., He, P., Zhou, H., Yang, J., Wu, B., and Hu, J., “Fabrication and Properties of 3-D Cf/SiC-ZrC Composites, Using ZrC Precursor and Polycarbosilane”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 95, No. 4, 2012, pp. 1216-1219.
- Zhang, L., Dong, S., Zhou, H., Kan, Y., Zhou, F., and Wang, Z., “3D C_f/ZrC-SiC Composites Fabricated with ZrC Nanoparticles and ZrSi₂ Alloy”, *Ceramics International*, Vol. 40, No. 3, 2014, pp. 11795-11801.
- Li, L., Wang, Y., Cheng, L., and Zhang, L., “Preparation and Properties of 2D C/SiC-ZrB₂-TaC Composites”, *Ceramics International*, Vol. 37, No. 3, 2011, pp. 891-896.
- Paul, A., Binner, J., Vaidyanathan, B., Heaton, A.C.J., and Brown, P.M., “UHTC-carbon Fiber Composites: Preparation, Oxyacetylene Torch Testing and Characterization”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 33, No. 2, 2013, pp. 423-432.