

Application of ultra-high-temperature ceramics to oxidation-resistant and anti-ablation coatings for carbon-carbon composite

Hyun-Mi Kim^{*,**}, Sung-Churl Choi^{**}, Nam Choon Cho^{***}, Hyung Ik Lee^{***} and Kyoong Choi^{*,†}

^{*}Engineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea

^{**}Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

^{***}The 4th R&D Institute, Agency for Defense Development, Daejeon 34186, Korea

(Received November 8, 2019)

(Revised December 9, 2019)

(Accepted December 10, 2019)

Abstract As applications in extreme environments such as aerospace, high-energy plasma and radio-active circumstances increases, the demand for materials that require higher melting points, higher mechanical strength and improved thermal conductivity continues to increase. Accordingly, in order to improve the oxidation/abrasion resistance of the carbon-carbon composite, which is a typical heat-resistant material, a method of using ultra high temperature ceramics was reviewed. The advantages and disadvantages of CVD coating, pack cementation and thermal plasma spraying, the simplest methods for synthesizing ultra-high temperature ceramics, were compared. As a method for applying the CVD coating method to C/C composites with complex shapes, the possibility of using thermodynamic calculation and CFD simulation was proposed. In addition, as a result of comparing the oxidation resistance of the TaC/SiC bi-layer coating and TaC/SiC multilayer coating produced by this method, the more excellent oxidation resistance of the multilayer coating on C/C was confirmed.

Key words Ultra-high temperature ceramics, Chemical vapor deposition, Simulation, Carbon-carbon composite

탄소-탄소 복합재의 내삭마 내산화 코팅을 위한 초고온 세라믹스의 적용

김현미^{*,**}, 최성철^{**}, 조남춘^{***}, 이형익^{***}, 최균^{*,†}

^{*}한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터, 이천, 17303

^{**}한양대학교 신소재공학부, 서울, 04763

^{***}국방과학연구소 제4 기술연구본부, 대전, 34186

(2019년 11월 8일 접수)

(2019년 12월 9일 심사완료)

(2019년 12월 10일 게재확정)

요약 우주공간, 고에너지 플라즈마, 방사선 조사 환경과 같은 극한환경에서의 응용 분야가 증가함에 따라 더 높은 용융점 및 기계적 강도, 열전도도의 향상을 필요로 하는 재료에 대한 수요가 계속적으로 증가하고 있다. 이에 따라 대표적인 내열 소재인 탄소-탄소 복합체의 내산화/내삭마 특성을 개선하기 위하여 초고온 세라믹스를 이용하는 방법에 대하여 리뷰하였다. 초고온 세라믹스를 합성하는 가장 간단한 방법인 CVD 코팅법과 다른 코팅법인 pack cementation, 용사법의 장단점을 서로 비교하였다. 복잡한 형상의 C/C 복합체에 CVD 코팅법을 적용하기 위한 방법으로 열역학 계산 및 CFD 시뮬레이션의 활용 가능성을 제안하였다. 또한 이런 방법을 통하여 제작한 TaC/SiC 이중 층 코팅과 TaC/SiC 다중 층 코팅의 내산화 특성을 비교한 결과, 다중 층 코팅을 적용하였을 때 더 뛰어난 내산화성을 보이는 것을 확인하였다.

1. 서론

1903년 미국의 라이트 형제가 최초로 공기보다 무거운 동력 비행체를 제작하고 비행을 성공시켰다[1]. 이후, 항

공 산업은 더 높고 더 빠른 비행을 추구하는 인간의 욕구를 만족시키기 위하여 현재까지 계속 발전되어 왔고 이러한 욕구는 ‘극초음속 비행’에 대한 연구로 이어졌다. ‘극초음속 비행’이란 마하 5 이상의 속력을 내는 비행으로서 비행 스펙트럼 중에서도 고속에 해당하는 부분이다 [2]. 극초음속 비행 중에 비행체 표면은 공기와의 마찰과 충격과 가열로 인해 1800°C를 빠르게 넘어서게 된다.

[†]Corresponding author
E-mail: knchoi@kicet.re.kr

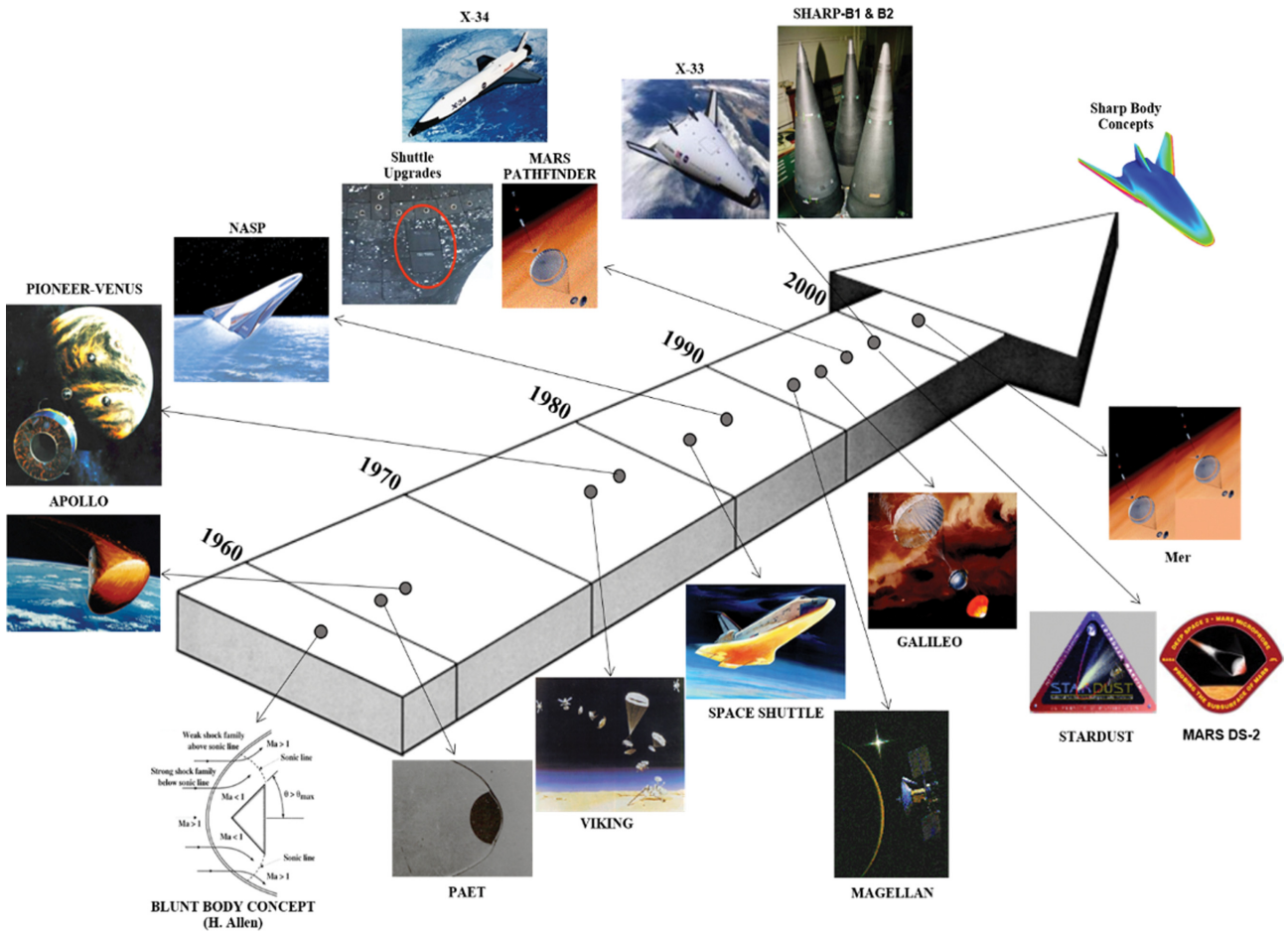


Fig. 1. Plan by year for NASA's propulsion thermal protection system development [6].

이러한 환경에서 비행체의 표면은 극심한 산화 반응이 일어나고, 공기 중에 존재하는 입자들과의 마찰로 인해 비행체 표면이 깎여져 나가는 문제가 발생된다. 이러한 산화 삭마 문제는 일반적으로 극한 환경에서 적용되는 항공우주 부품이 극복해야 할 가장 큰 장애물로 인식되고 있다. 따라서 극한 환경에서 비행체의 표면을 보호할 수 있는 thermal protection system(TPS) 기술에 대한 연구의 중요성이 부각 되고 있다[3,4].

TPS는 극초음속 비행체와 같이 극한 환경에서 비행체의 구조물과 내부를 열로부터 보호하기 위한 시스템이다. 미국의 항공우주 연구기관인 National Aeronautics and Space Administration(NASA)는 TPS의 중요성을 인지하고, 1960년대부터 연구를 수행하여 왔다[5]. 지난 1960년대부터 2000년대까지 TPS 프로젝트에 대한 NASA의 목표와 발전 방향에 대하여 Fig. 1에 요약하였다[6,7]. TPS 프로젝트의 최종 목표는 항공기 동체의 최적화 설계이며, 이러한 목표를 달성하기 위해서는 우선적으로 보호 시스템에 응용 가능한 적절한 소재를 선정하여 극한 환경에서 장기간 사용이 가능한지 여부를 확인하는 소재의 연구개발이 선행되어야 한다.

NASA의 연구방향을 벤치마킹하여 국내에서도 항공우주 연구에 대한 장기 개발 목표를 설정하였다. 이에 따라 우주발사체 나로호를 2013년 3차 시도 만에 지구 저궤도에 올리는 데 성공하였다[8]. 나로호의 성공적인 발사는 국내 유인 우주선 발사를 위한 시금석이 되었으며, 이제 NASA의 TPS 프로젝트와 같은 지속적인 원천기술 로드맵이 필요한 시점이다. Figure 1에 제시된 각 비행체에 대하여 TPS의 개발을 NASA에서는 자국 내 기술로 감당하였으나 국내의 경우, 나로호 발사에서 러시아의 추진체를 사용하였고 이에 따라 엔진 노즐과 관련된 내열재 등에 대한 소재 기술을 아직 확보하지 못하였다 [9]. 이미 위에서 언급했듯이 항공우주 강대국들은 극한 소재의 중요성을 인지하고 1960 년대부터 개발을 진행하여 왔다. 한국형 발사체인 누리호의 개발 사업이 진행되고 있는 상황에서 엔진 노즐이나 TPS에 활용될 것으로 예상되는 초고온용 내열 복합 소재에 대하여 더 이상 선진국의 기술도입을 기대하기 어려운 상황이다.

본 논문에서는 대표적인 초고온 소재인 탄소섬유 복합재(carbon-carbon composite)의 낮은 내산화 내삭마 특성을 보완하기 위한 방안으로써 초고온 세라믹스를 그

표면에 코팅하기 위한 기술에 대하여 살펴보고자 한다.

ZrB₂가 초고온 소재로써 많은 주목을 받고 있다[5].

2. 초고온 세라믹스(ultra-high temperature ceramics: UHTCs)의 이해

2.1. 초고온세라믹스의 정의 및 범위

초고온 세라믹스는 4, 5 족 전이금속인 Zr, Hf, Ta의 탄화물, 질화물, 붕화물 및 그 화합물로 가장 주목 받는 TPS 소재의 후보군이다. 초고온 세라믹스는 일반적인 금속 합금 재료 보다 가벼우며 3000°C 이상의 용융점을 가지고 있어 빠른 유속의 고온 환경에서도 견딜 수 있다. Figure 2에서는 2500°C 이상의 용융점을 가지는 초고온 세라믹스와 TPS 소재 후보군들의 용융점을 나타내고 있다. 3000°C 이상의 용융점을 가지고 있는 소재 중에서 텅스텐 (W)은 3410°C의 높은 용융점을 가지고 있지만, 1300°C 이상의 온도에서는 기계적 불안정성을 나타내기 때문에 극한 환경 소재의 후보군에서 제외되었다[10]. 따라서 초고온 세라믹스 그룹 중에서 높은 용융점을 가지는 탄화물계 그룹의 TaC, HfC, ZrC와 붕화물계 그룹의 HfB₂,

2.2. UHTCs의 탄소섬유 복합체에의 적용

초고온 세라믹스는 고온에서 고강도, 내마모성과 같은 우수한 기계적 특성을 가지고 있음에도 불구하고 취성 파괴가 일어나기 쉬워서 결합에 취약하고 낮은 신뢰성을 가지고 있다. 반면에 탄소섬유 복합체(C/C composite)의 경우에는 고온에서의 비강도가 뛰어나고 높은 인성으로 인하여 대표적인 고온 소재로써 각광을 받고 있으나 400°C 근처에서부터 산화가 진행되므로 불활성 가스 분위기에서만 사용이 가능한 한계가 있다. 이 두 소재의 장점을 유지하면서 서로의 단점을 보완하는 방법으로 초고온 세라믹스를 탄소섬유 복합체의 표면을 코팅하거나 혹은 매트릭스의 일부를 초고온 세라믹스로 치환하는 방법이 있다. 이를 각각 UHTC 코팅된 C/C 복합체 및 UHTC 치환된 C/C 복합체라고 한다. 이 방법은 탄소섬유 복합체의 낮은 산화/삭마 저항성은 초고온 세라믹스로 보완하고, 초고온 세라믹스의 낮은 인성과 높은 비중을 탄소섬유 복합체로 보완하는 것이다. 두 소재의 특성을 비교하여 Fig. 3에 나타냈다.

UHTC 치환된 C/C 복합체는 초고온 세라믹스 매트릭스가 산소의 침투를 차단하여 내부의 탄소섬유를 보호하고, 보호된 탄소섬유로 인해 인성이 향상될 수 있다. 초고온 세라믹스 매트릭스를 탄소섬유 사이로 치밀화 하는 공정은 우수한 물성을 얻는데 큰 영향을 주며, 이러한 치밀화 공정은 아직까지 어려운 이슈로 남아있다[11]. UHTC 코팅된 C/C 복합체도 위에서 언급한 UHTC 치환된 C/C 복합체와 같은 원리로 초고온 세라믹스 코팅층이 외부 산소를 차단하여 탄소섬유복합체를 보호하고, 보호된 탄소섬유복합체로 인해 인성이 향상된다. UHTC 코팅된 C/C 복합체는 탄소섬유의 사이로 치밀화 공정이 필요 없고 외부에 코팅된 코팅층의 밀도만 고려하면 되기 때문에 공정이 더 쉽게 수행된다. 초고온 세라믹스 코팅은 액체 및 기체 확산에 대한 장벽 기능과 낮은 산소 투과성을 가지고 있지만 탄소섬유 복합체와 UHTC 간의 열팽창 계수 차이로 인한 응력과 이로 인한 파괴가

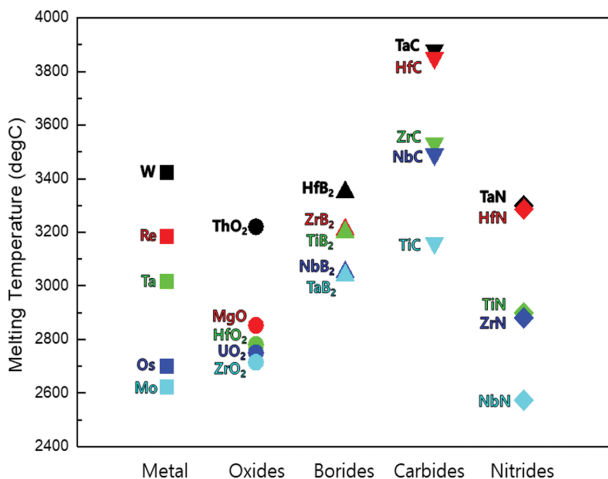


Fig. 2. Comparison of melting points of ultra-high temperature ceramics for thermal protection system [5].

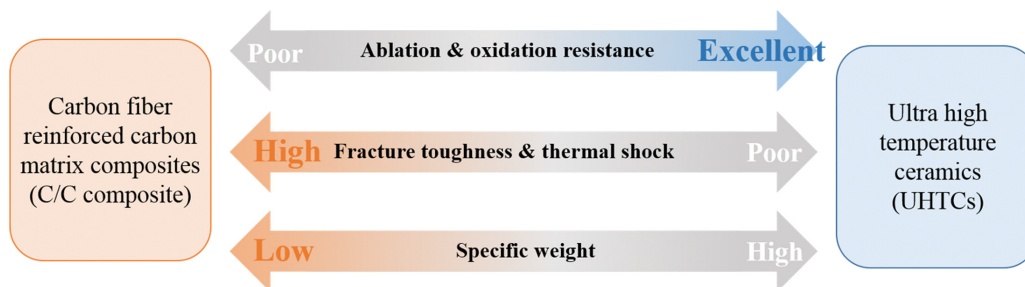


Fig. 3. Pros and cons of carbon composite and ultra-high temperature ceramics.

해결하기 어려운 문제로 남게 된다. 제작된 UHTC 코팅된 C/C 복합재와 UHTC 치환된 C/C 복합재는 항공우주 산업분야와 같은 곳에 적용될 수 있다.

3. 탄화물계 초고온 세라믹스의 코팅법

가장 높은 용점을 갖는 탄화물계 초고온 세라믹스를 코팅하는 방법에는 pack cementation(PC)[12], plasma spray[13-16], chemical vapor deposition(CVD)[17-25] 등과 같은 방법들이 있다.

3.1. Pack cementation

Pack cementation(PC)은 혼합된 원재료 분말 안에 샘플을 넣은 후 가열하여 코팅 층을 형성하는 방법이다. 이러한 PC 방법은 경사조성을 갖는 구배코팅이 샘플의 표면으로부터 형성되어 열팽창계수 차이에서 오는 균열의 발생을 최소화 할 수 있다. 그러나 PC 방법에는 코팅 층의 조성과 두께를 정밀하게 조절할 수 있는 방법이 없고 샘플과 분말 사이에 반응이 일어날 수 있기 때문에 원하지 않는 상도 함께 형성될 수 있다. 또한 코팅 층에 기공이 형성되는 등의 단점 때문에 고밀도, 고순도의 초고온 세라믹스를 필요로 하는 고부가가치의 항공우주 부품 제작에는 적용하기 어렵다.

3.2. Plasma spray

Plasma spray(PS)는 가열된 원료가 샘플 표면에 분무되어 코팅 층을 형성하는 용사 공정이다. PC 방법과 비교하여 PS 방법은 고밀도의 코팅 층을 얻을 수 있고, 그 두께를 제어할 수 있다. 그러나 코팅과 샘플 사이의 결합이 물리적인 힘에 의한 증착이기 때문에, 결합 강도가 약하고 코팅 공정 중 열 사이클에 의해 코팅 층이 벗겨질 수 있다. PS 공정은 샘플 홀더에 적합한 규격의 샘플만 공정을 진행할 수 있기 때문에 샘플 형상에 따라 코팅에 제약을 받을 수 있고 용사 물질이 공기 중에 노출되어 산화물이 형성되기도 한다. 따라서 다양한 비대칭 형상과 규격을 갖는 항공우주 부품에 적용하기 위한 방법으로는 적합하지 않다[13,15,16].

3.3. Chemical vapor deposition(CVD)

CVD 방법 중에서 초고온 세라믹스를 C/C 복합재에 코팅하는 가장 일반적인 방법은 hot wall 방식의 저압 CVD(LPCVD) 방법이다. Figure 4는 LPCVD 방법으로 SiC와 TaC를 증착하는 모식도이다. Hot wall 방식의

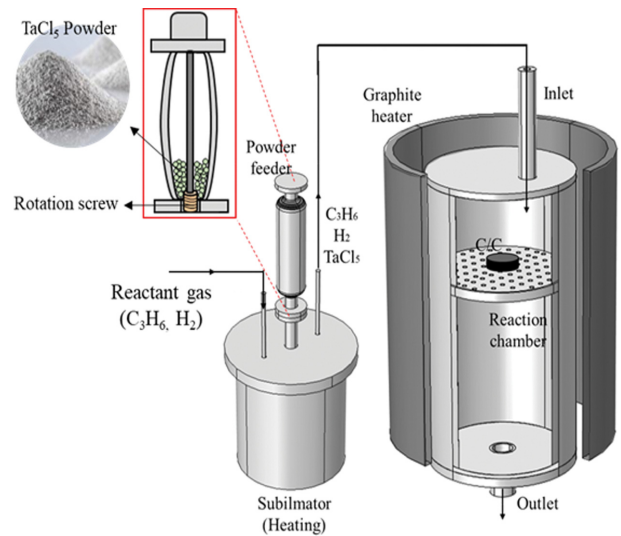


Fig. 4. Schematics for TaC/SiC coating by LPCVD system.

LPCVD는 반응 챔버에서 넓은 영역의 hot zone을 형성하여 코팅하고자 하는 부품의 형상과 크기에 대한 제약이 적고 각각의 반응 가스들의 유량 조절을 통하여 원하는 조성의 고상을 증착할 수 있는 장점이 있다. 반면에 LPCVD 방법은 진공 상태에서 코팅 공정이 수행되므로 장비에 대한 요구사항이 엄격하며, 증착 효율과 열 효율이 낮은 것이 단점이다. 또한 실험적으로 조절해야 할 변수들이 많고 원료가 비싸서 공정을 수행하는데 많은 시간과 비용이 소요된다. 이 문제를 해결하기 위한 방안으로써 컴퓨터를 활용한 열역학 계산과 전산유체역학 모델링을 수행하여 증착 결과를 예측하고 실험의 시행착오를 줄이는 방법이 흔히 사용된다.

4. 컴퓨터 모사기술의 CVD 적용

4.1. 열역학 계산을 통한 증착상 예측

Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry (CALPHAD)라는 학회조직이 1973년 결성된 이후에 열역학 계산을 통하여 화학 반응물을 예측하고자 하는 노력이 지속되어 왔다[26]. 이와 같은 열역학적 해석은 궁극적으로 새로운 시스템에서의 화학 반응을 예측하는데 효과적인 방법으로 국내의 경우에도 이를 많은 CVD 시스템에 적용한 바 있다[27,28]. 기본적으로 열역학 데이터로부터 깃스 자유에너지가 최소화되는 평형 계산을 기반으로 하는데 상업적으로 유용한 소프트웨어로는 Factsage, ThermoCalc와 Solgasmix 등이 있다[29]. 초기에 표준상태(STP)로 제한되었던 계산 범위를 확장함으로써, 이 소프트웨어는 원하는 온도, 압력 및 조성

서의 평형상태를 계산할 수 있게 한다. 온도, 압력, 조성 그리고 반응 생성물 간의 화학반응까지 고려해야하는 CVD 공정에서 열역학 소프트웨어 프로그램은 공정 예측을 위한 매우 중요한 도구이며, 이 프로그램의 기능은 다음과 같이 요약될 수 있다.

- 1) 주어진 계에서 자유에너지가 최소화되는 열역학적 평형조성 계산
- 2) 원하는 상을 증착할 수 있는 CVD 공정 조건의 결정
- 3) CVD 공정 조건에 따른 증착 상의 이상적인 증착 효율 결정

Figure 5는 수소에 C₃H₆가 10% 포함된 혼합가스를 캐리어 가스로 사용하여 H/C의 조성비가 8로 고정된 TaCl₅-C₃H₆-H₂ 계에 대한 열역학 계산결과를 3차원 및 2차원 그래프로 나타낸 것이다. 온도와 압력, Ta/C의 조성비를 변수로 하였는데 TaC 증착 상 영역 외에 TaC와 Ta₂C의 2 상 영역, TaC와 C의 2 상 영역이 확인되었다. TaC 단

일 상을 얻을 수 있는 증착 조건을 결정하기 위하여, Fig. 7의 아래에 1200°C에서 압력과 조성에 대한 2차원의 도표를 도시하였다. 해당 도표를 참고하여, 1200°C, 100 Torr, Ta/C 1.13인 공정 조건을 설정하였다. 위의 공정 조건에서 TaC 고체 상 만이 형성될 것으로 열역학 계산을 통하여 추정할 수 있다. 이런 과정을 통하여 UHTC CVD에서 단일 상 혹은 혼합 상의 후막을 형성할 수 있으며 이를 실험적으로도 확인하였다[30,31].

이러한 CVD 공정의 열역학적 예측 과정은 적절한 공정 변수의 선택을 통하여 원하는 상을 갖는 UHTC 후막을 형성하는 초기 조건을 결정할 수 있을 뿐만 아니라 전반적인 증착 양상을 확인함으로써 미세조직과 상태도와의 관계를 이해하는데 도움이 된다. 궁극적으로 더 복잡한 다상 증착이나 다층 코팅, 경사 코팅과 같은 설계 코팅이 가능하다는 측면에서 열역학 계산은 UHTC CVD 공정에서 다양하게 활용될 수 있다.

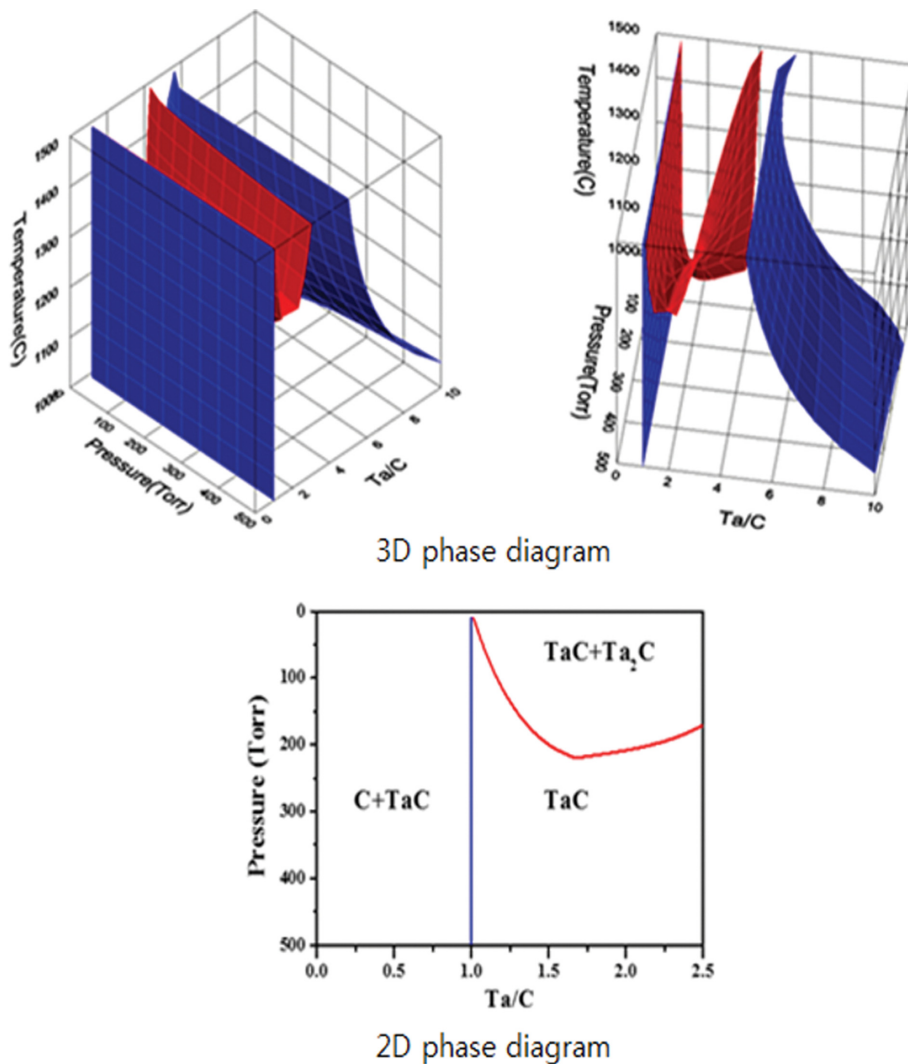


Fig. 5. Thermodynamic phase diagrams for TaC deposition in a TaCl₅-C₃H₆-H₂ system with P-T-Ta/C variables and P-Ta/C ones at 1200°C [31].

4.2. 전산유체역학을 이용한 CVD 공정의 예측

전산유체역학(computational fluid dynamics: CFD) 시뮬레이션은 기상 반응에서의 유체흐름을 예측하는데 흔히 사용되는 툴이다. CVD 공정에서 와류의 형성 여부나 시간에 따른 기류의 안정화를 예측할 수도 있고[32] Fig. 6과 같이 CVD 반응기의 제작 과정에서 온도분포를 예측하여 핫존 형성 여부를 확인하는 데에도 활용될 수 있다[33]. 그러나 보다 직접적으로 CVD 공정을 CFD를 통하여 예측하는 것도 가능하다.

어떤 세라믹 소재를 화학기상 증착법을 통하여 증착하

는 과정은 반응기 내에서의 원료 물질의 열분해와 기상에서의 유체 유동과 화학종들 간의 상호반응을 거치게 되며 증착하고자 하는 기관 근처에서는 확산과 흡착, 표면반응과 탈착의 과정을 거친다. 이는 상당히 복잡하고 연속적인 반응으로 이런 과정을 컴퓨터를 통하여 정확히 묘사하는 것은 매우 복잡하고 어려운 과정이다. 이와 같은 탄화규소의 화학반응 공정을 CFD 시뮬레이션을 통하여 유사하게 묘사하여 증착속도를 예측하는 기술은 불규칙한 형태의 피증착물인 노즐 내부나 비행기 날개에 대하여 증착 균일도를 부여하는데 응용될 수 있다.

탄화규소의 증착의 CFD 모델링은 1991년 Allendorf

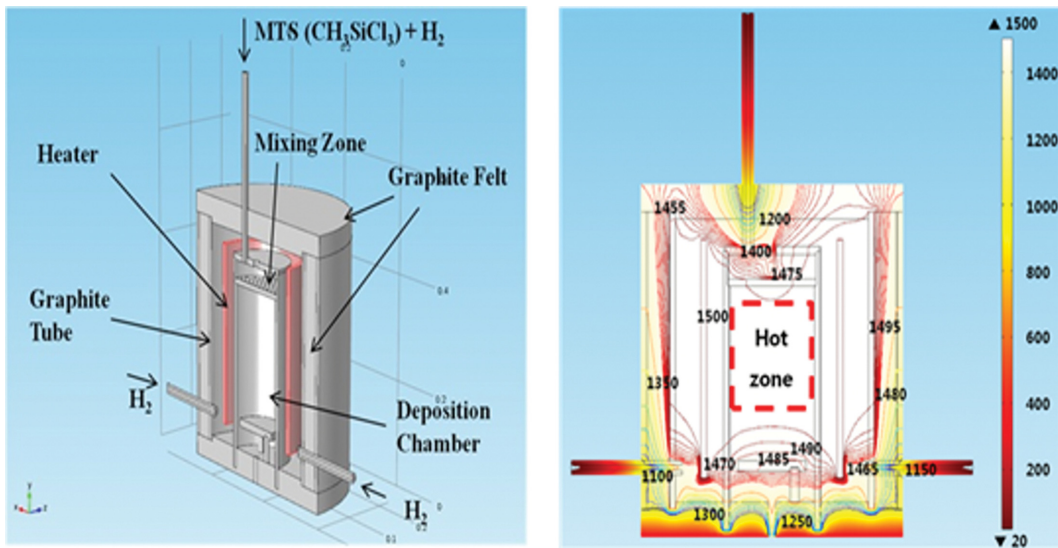


Fig. 6. Temperature prediction for a hot zone in a hot wall CVD system by CFD simulation [33].

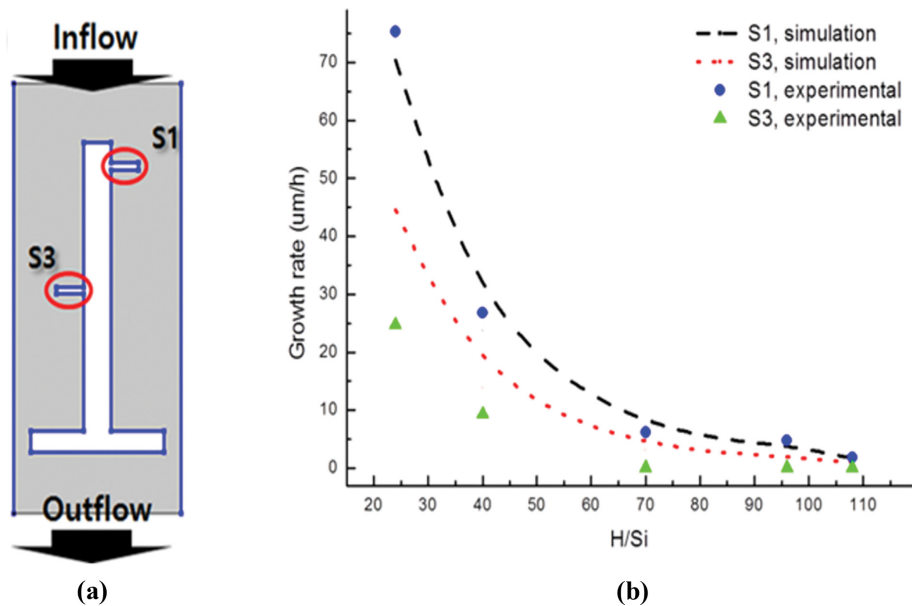


Fig. 7. (a) Local positions of S1 and S3 in the SiC CVD reactor and (b) the growth rate simulated (dashed and dotted line) at S1 and S3 positions and the one measured (circles and triangles) at S1 and S3 with various H/Si composition [46].

에 의하여 제시된 이후[34] 여러 그룹에 의하여 더 개선된 모델들이 제시되고 있다. Masi 등[35-41]은 SiH_4 과 C_2H_4 를 전구체로 하여 탄화규소 증착을 위한 반응기에 대하여 기상 반응과 표면 반응에 대하여 모사 계산을 진행하였으며, 탄화규소 성장속도를 예측하였다. Wang 등[42-45]은 상용 시뮬레이션 프로그램인 CFD-ACE+와 상용 열역학 계산 프로그램인 CHEMKIN을 이용하여 SiCl_4 와 C_3H_8 를 전구체로 하여 반응기 내에서 온도 분포를 예측하고 주요 화학종의 농도를 계산하였고, 탄화규소 성장 속도와 전구체의 유량에 대한 모사 연구를 진행하였다. 국내에서도 COMSOL의 CFD를 이용하여 MTS- H_2 계에서 Fig. 7과 같이 성공적으로 증착속도를 예측한 결과가 보고되었다[46].

5. 초고온 세라믹스의 코팅 구조

5.1. 단일층 코팅(single layer coating)

ZrC는 용점이 3532°C 로 TaC(3880°C)나 HfC(3959°C)에 비하여 용점이 낮지만 밀도(6.73 g/cm^3)가 상대적으로 낮아서 부품의 경량화 측면에서 유망한 소재이다. 또한 산화물의 용점(2667°C)도 높아서 산화 후에도 여전히 내열 특성이 우수하다. 하지만 산화물은 온도에 따라 상전이가 나타나며 이에 수반되는 부피 변화로 인하여 코

팅 층에 균열이 형성될 수 있으며 이로 인하여 코팅 층이 떨어지는 spalling 현상이 생길 수 있다[47,48]. TaC는 높은 용점을 가지고 있어서 초고온 환경에서 C/C의 보호 코팅으로 응용하기 좋은 소재이나 산화 환경에서 형성된 Ta_2O_5 산화물이 층간 구조(layered structure)를 갖고 있어서 응력에 의하여 쉽게 변형이 일어나므로 고온의 빠른 유속 환경에서 쉽게 벗겨지는 단점을 갖고 있을 뿐만 아니라 그 용점도 1872°C 로 낮아서 산화 후에 내부의 C/C 복합재를 제대로 보호하지 못하는 단점이 있다[22,23].

Figure 8은 옥시아세틸렌 토치 테스트를 진행한 후 TaC single layer가 코팅된 C/C 샘플의 표면 미세조직을 보여준다. 샘플 표면의 영역은 3개로 나뉘는데 A는 보호 코팅 층의 소실로 C/C가 노출된 영역, B는 산화물 층이 남아있는 영역, C는 샘플의 표면에서 밀려나간 Ta_2O_5 의 영역이다. 앞서 언급한 Ta_2O_5 의 젖음각(wetting angle) 문제를 해당 Fig. 8의 C 영역에서 확인할 수 있다. TaC 코팅에서는 Ta_2O_5 산화물의 낮은 용점으로 인하여 내부의 C/C를 제대로 보호하지 못하고 있다. HfC는 산화물의 낮은 용융점을 극복할 수 있는 소재로써 그 산화물인 HfO_2 는 2758°C 의 용융점을 갖는데 이는 산화물 중에서 가장 높은 것이다. HfC는 높은 용융점과 우수한 고온 기계적 특성을 갖고 있어서 항공우주소재로 가장 유력한 소재이다.

단일 층 코팅에서 모재와 코팅 층 사이의 열팽창 계수

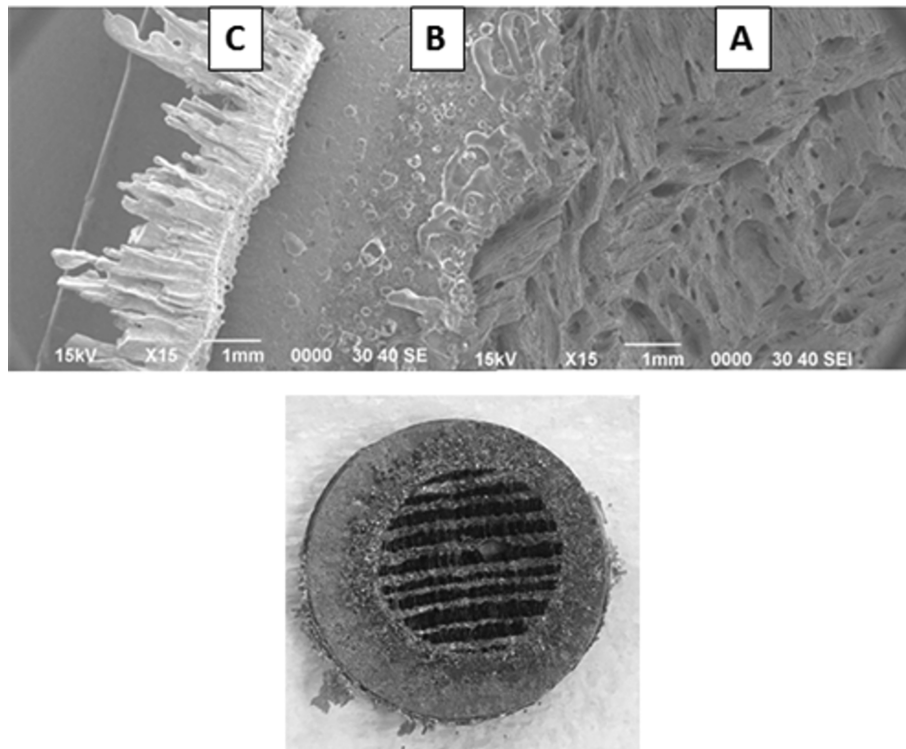


Fig. 8. SEM micrographs showing morphological change of TaC layer after the oxyacetylene test at 2500°C for 60 seconds.

차이로 인한 균열 형성 및 코팅 층의 탈락 현상은 아직 해결해야 할 문제이다. C/C와의 열팽창 계수의 차이가 비교적 적은 탄화규소와 HfC와의 조성 경사를 부여하는 방법으로 이를 개선하고자 하는 연구가 Tong 등[49]에 의하여 제안되었다. 이렇게 형성된 HfC-SiC 조성 경사 층은 기존의 HfC 단일 층이나 SiC/HfC/SiC 다중 층에 비하여 월등한 내삭마 특성을 보여 주었다. Omar 등[50]은 HfC와 TaC의 고용체 형성을 통하여 형성된 HfTaC 상을 레이저를 이용하여 용융점을 확인하였는데 $Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$ 의 용융온도는 $3804 \pm 78^\circ C$ 이고, $Ta_{0.2}Hf_{0.8}C$ 는 이보다 높은 $3847 \pm 80^\circ C$ 임을 확인하였다. Wang 등[51]은 HfTaC 상을 C/C 표면에 형성하였는데 $TaCl_5$ 와 $HfCl_4$ 분체를 원료로 하여 CVD 방법으로 HfTaC 상을 증착하였다. 삭마 테스트를 통하여 HfTaC 보호막이 있는 샘플의 선형 삭마율이 49.5배 감소되고, 질량 삭마율은 108배 감소된 것을 확인하였다. HfC와 TaC가 고용체를 통하여 형성된 HfTaC는 조성을 조절함으로써 용융 온도를 조절할 수 있을 뿐만 아니라 열팽창 계수도 조절할 수 있는 것으로 보고되었다[52]. 또한 산화시에 Ta_2O_5 와 HfO_2 의 반응으로 $Hf_6Ta_2O_{17}$ 가 생성되는데 높은 용융점($2450^\circ C$)을 갖고 있어서 내부의 C/C를 산화로부터 보호할 수 있다.

5.2. 다중층 코팅(Multilayer coating)

탄화물계 초고온 세라믹스 단일층 코팅은 C/C와의 열팽창계수 차이로 인하여 응력이 발생되며 이로 인하여 균열 혹은 박리가 생길 수 있다. 또한 외기에 노출되어 산화물을 형성하였을 때, ZrO_2 와 HfO_2 는 온도에 따른 상변태로 인하여 균열이나 내부 응력에 의한 박리 현상

을 일으킬 수 있고, Ta_2O_5 는 $1872^\circ C$ 의 낮은 용융점을 가지고 있어 초고온에서 보호막을 형성하지 못한다. 이러한 문제를 완화하고 내부의 C/C를 보호하기 위한 방안으로 서로 다른 상을 적층으로 쌓아 올리는 다상 다중층(이하 다중층) 코팅이 대안이 될 수 있다. 먼저 다중층의 기본구조는 서로 다른 층을 겹겹이 쌓아올리면서 모재와의 열팽창계수 차이로 인한 균열을 분산시키고, fuse 소재를 사용하여 분리되는 영역을 빠르게 메우는 방법이다. 다중 층의 경우, 하나의 큰 균열이 아니라 여러 개의 작은 균열이 생성되며 이 또한 다른 층 간에 서로 분산되어 형성되므로 열린 균열 사이로 외부의 산소가 침투할 때 확산 경로를 늘려 C/C의 산화 반응을 억제할 수 있다. 또한 fuse 소재가 산화될 때, 유리질이 작은 균열을 메워 산소의 침투를 차단할 수 있는데 fuse 소재로는 Si 또는 B 원소를 포함하는 화합물이 이용된다.

Figure 9에서 확인할 수 있듯이 다중 층의 경우, 외부 산소로부터 내부의 확산 경로를 늘려 침투를 어렵게 하고, 층 사이에 계면의 분리가 일어났을 때 유리질이 형성되어 균열을 메우는 self-healing이 나타난다. 단일 층에서는 균열이 생기면 균열의 전파로 바로 C/C와의 계면까지 산소에 노출될 수 있으나 다중 층에서는 다른 층간의 열팽창 계수의 차이로 서로 다른 위치에서 균열이 발생되고 이를 따라서 산소가 이동할 때, 이동경로가 증가하고 fuse 소재의 산화로 형성된 유리질 보호막에 의해 산소가 내부로 침투하는 것을 억제할 수 있다[53].

Li 등은 다중층 구조의 TaC/SiC를 C/C 위에 LPCVD 방법으로 증착하고 이를 TaC 단일층과 비교하였다[54]. 이 때 단일층에서 나타난 C/C와 코팅층 사이의 균열이 다중층 구조에서는 크게 개선되었고 이를 C/C와 코팅층

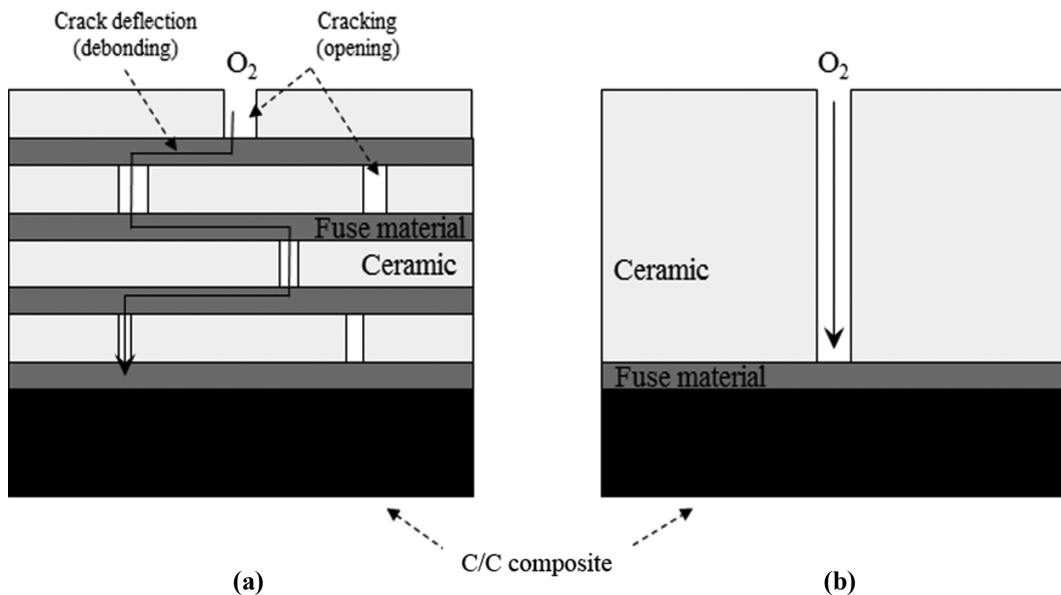


Fig. 9. Oxygen transport mechanism of (a) multilayer coating and (b) single layer coating for anti-oxidation of C/C composite [53].

사이의 열팽창계수 차이의 감소와 잔류 응력의 완화로 해석하였다. Chen 등은 C/C 내부의 탄소섬유에 C, SiC, TaC 층을 차례로 CVI 방법으로 증착하였다[55]. 또한 삭마 테스트 결과를 통하여 TaC가 C/C를 보호하는데 부적합하다고 판단하였고 그 원인으로서는 TaC가 산화되면서 형성된 산화물의 기공률이 높은 것을 원인으로 추정하였다.

Kim 등[56]은 TaC/SiC 이중층과 SiC/TaC/SiC/TaC/

SiC 다중층을 C/C 위에 증착하여 아크 로에서 내열 테스트를 진행하였다. 그 결과, TaC/SiC 구조의 보호층은 열충격으로 인하여 탈락되는 현상이 발생하였고 상대적으로 다중층에서는 변형이 적게 일어났다. Figure 10의 열충격 실험 전후의 다중층의 XRD 결과를 비교해 보면 표면의 TaC 일부가 산화되면서 Ta₂O₅가 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한 SiC 층이 산화되면서 형성된 유리 질 실리카가 fuse 층을 형성하여 강한 열류에 의하여 표

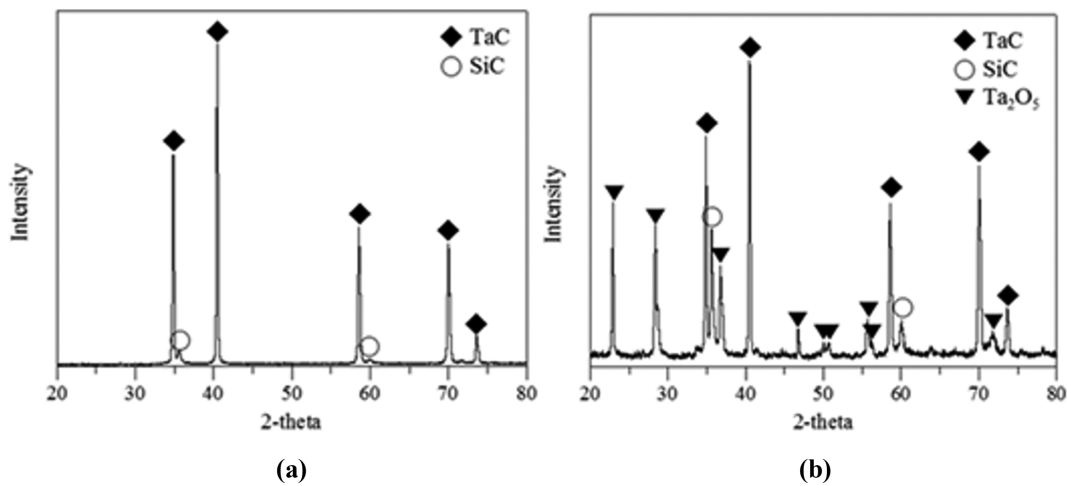


Fig. 10. XRD results of SiC/TaC/SiC/TaC/SiC multilayers on C/C composite (a) before and (b) after the high heat flux experiment [56].

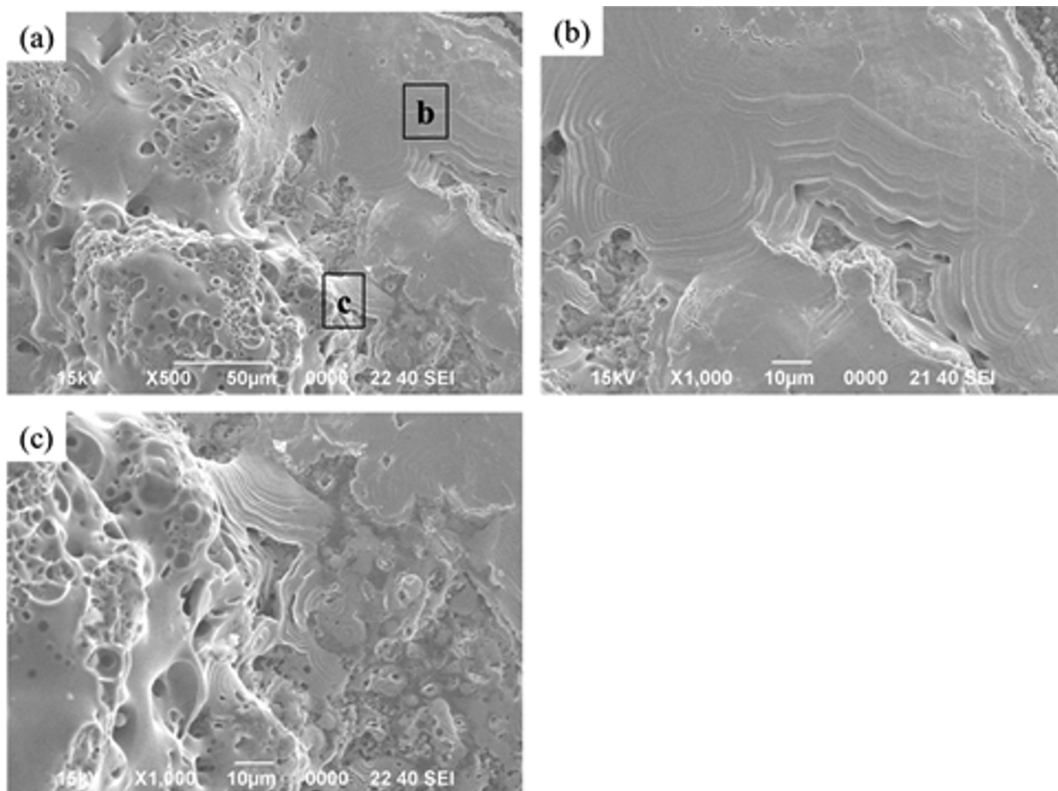


Fig. 11. SEM micrographs of SiC/TaC/SiC/TaC/SiC multilayers on C/C composite after the high heat flux experiment [56]. (b) and (c) are the local magnifications of (a).

면을 덮으면서 더 이상의 산화를 억제하고 있는 것으로 추정하였다. 이를 Fig. 11의 미세조직에서 확인해 보면 Fig. 11(c)에서 관찰되는 다공성 Ta_2O_5 가 유리질 실리카로 뒤덮이면서 더 이상의 산화를 억제하는 양상을 확인할 수 있다. 이와 같이 다중층의 경우에는 서로 교대로 형성된 SiC 층과 TaC 층이 산화되면서 각각 유리질 실리카와 다공성 Ta_2O_5 를 형성하면서 내부의 C/C를 보호할 수 있음을 확인하였다.

6. 결 론

높은 용융점과 우수한 기계적 물성을 지닌 TaC, HfC, ZrC와 같은 탄화물계 초고온 세라믹스(UHTC)를 TPS 소재의 후보군으로 사용하는 방법으로써 C/C 복합체에 CVD로 코팅하는 방법에 대하여 리뷰하였다. UHTC의 코팅은 C/C 복합체의 산화 저항성과 삭마 저항성을 크게 향상시키는 효과적인 방법이다. 이와 관련하여 CVD 공정의 효율성을 향상시키는 방법으로써 열역학 계산과 CFD 시뮬레이션을 활용하는 방법을 제안하였다. UHTC 코팅은 C/C 복합체의 항공우주 소재로서의 활용 범위를 넓혀 줌으로써 복합체에 대한 새로운 수요를 창출시킬 것으로 기대된다. 극한 환경에서 UHTC를 활용할 수 있는 범위는 C/C 복합체 외에도 더 넓을 것으로 예상되는 바, 이를 위해서는 다양한 소재에 대한 폭넓은 연구가 필요한 시점이다.

감사의 글

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 지원(계약 번호: UC160021GD)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- [1] R. Storm, T. Benson, C. Galica and P. McCredie, "Learning to Fly: The Wright Brothers' Adventure", P. McCredie (Ed.) (NASA, Cleveland 2003) 1.
- [2] D. Sziroczak and H. Smith, "A review of design issues specific to hypersonic flight vehicles", Prog. Aerosp. Sci. 84 (2016) 1.
- [3] X. Jin, X. Fan, C. Lu and T. Wang, "Advanced in oxidation and ablation resistance of high and ultra-high temperature ceramics modified or coated carbon/carbon composites", J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 1.
- [4] A. Rodriguez and C. Snapp, "Thermal protection systems", Engineering Innovations NASA, 182.
- [5] W.G. Fahrenholtz, "Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environment application", 1st ed., W.G. Fahrenholtz, E.J. Wuchina, W.E. Lee and Y. Zhou, Ed. (Wiley, Hoboken, 2014) 6.
- [6] <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20130014035>.
- [7] C.A. Smith, "Space technology research and development", NASA reports (2004) 1.
- [8] http://www.kari.re.kr/kor/sub03_03_02.do.
- [9] J.S. Won and S.G. Lee, "State of the art of composite materials under extreme condition", Prospectives of Industrial Chemistry 17 (2014) 12.
- [10] N.J. Shaw, J.A. DiCarlo, N.S. Jacobson, S.R. Levine, J.A. Nesbitt, H.B. Probst, W.A. Sanders and C.A. Stearns, "Materials for engine applications above 3000°F-an overview", NASA reports (1987) 1.
- [11] S. Tang and C. Hu, "Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: a review", J. Mater. Sci. Technol. 33 (2017) 117.
- [12] C. Zhou, Y. Qi, Y. Cheng and W. Han, "ZrB₂-SiC-Ta₄HfC₅/Ta₄HfC₅ oxidation-resistant dual-layer coating fabricated by spark plasma sintering for C/C composites", J. Mater. Eng. Perform. 28 (2019) 512.
- [13] Y. Yang, K. Li and C. Zhao, "Ablation mechanism and morphology evolution of the HfC-SiC coating for C/C composites deposited by supersonic atmospheric plasma spraying", Adv. Compos. Lett. 28 (2019) 1.
- [14] H.I. Yoo, H.S. Kim, B.G. Hong, I.C. Shin, K.H. Lim, B.J. Lim and S.Y. Moon, "Hafnium carbide protective layer coatings on carbon/carbon composites deposited with a vacuum plasma spray coating method", J. Eur. Ceram. Soc. 36 (2016) 1581.
- [15] Y.W. Yoo, U.H. Nam, S.H. Lee and E.S. Byon, "Characterization of ultra-high temperature ceramic coatings deposited by vacuum plasma spraying", E. C. I. (2015) 1.
- [16] Y.J. Wang, H.J. Lin, Q.G. Fu, H. Wu, L. Liu and C. Sun, "Ablation behaviour of a TaC coating on SiC coated C/C composites at different temperatures", Ceram. Int. 39 (2013) 359.
- [17] Y. Wang, X. Xiong, G. Li, H. Liu, Z. Chen, W. Sun and X. Zhao, "Ablation behavior of HfC protective coatings for carbon/carbon composites in an oxyacetylene combustion flame", Corros. Sci. 65 (2012) 549.
- [18] Y. Wang, X. Xiong, G. Li, X. Zhao, Z. Chen, W. Sun and Z. Wang, "Effect of gas composition on the micro-structure and growth behavior of HfC coatings prepared by LPCVD", Solid State Sci. 20 (2013) 86.
- [19] Y. Wang, Z. Li, X. Xiong, X. Li, Z. chen and W. Sun, "Action mechanism of hydrogen gas on deposition of HfC coating using HfCl₄-CH₄-H₂-Ar system", Appl. Surf. Sci. 390 (2016) 903.
- [20] X. Xiong, Z. Xhen, B. Huang, G. Li, F. Zheng, P. Xiao and H. Zhang, "Surface morphology and preferential orientation growth of TaC crystals formed by chemical vapor deposition", Thin Solid Films 517 (2009) 3235.
- [21] Z. Chen, X. Xiong, G. Li, W. Sun and Y. Long, "Texture structure and ablation behavior of TaC coating on carbon/carbon composites", Appl. Surf. Sci. 257 (2010) 656.
- [22] G. Lim X. Xiong and K. Huang, "Ablation mechanism of TaC coating fabricated by chemical vapor deposition

- on carbon-carbon composites”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009) s689.
- [23] H. Li, Y. Wang and Q. Fu, “Ablation resistance of carbides-coated C/C Composites”, *Surf. Eng.* 33 (2017) 803.
- [24] S. Wang, K. Li, H. Li, Y. Zhang and W. Zhang, “Ablation behavior of CVD-ZrC coating under oxyacetylene torch environment with different heat fluxes”, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 48 (2015) 108.
- [25] J.H. Park, C.H. Jung, W.J. Kim, D.J. Kim and J.Y. Park, “Microstructure and hardness change of the CVD-ZrC film with different deposition temperature”, *J. Korean Ceram. Soc.* 45 (2008) 567.
- [26] <https://calphad.org>.
- [27] J.W. Kim, H.T. Kim, K.J. Kim, J.H. Lee and K. Choi, “Application of 3-dimensional phase-diagram using FactSage in C_3H_8 - $SiCl_4$ - H_2 System”, *J. Korean Ceram. Soc.* 48 (2011) 621.
- [28] K. Choi and J.W. Kim, “Thermodynamic comparison of silicon carbide CVD process between CH_3SiCl_3 - H_2 and C_3H_8 - $SiCl_4$ - H_2 systems”, *Korean J. Met. Mater.* 50 (2012) 569.
- [29] L. Guo, L. Li, Y. Guo and T. Deng, “Progress on thermodynamic databases”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 382 (2018) 1.
- [30] H.M. Kim, K. Choi, K.B. Shim, N.C. Cho and J.K. Park, “Thermodynamic prediction of TaC CVD process in $TaCl_5$ - C_3H_8 - H_2 system”, *Korean J. Mater. Res.* 28 (2018) 75.
- [31] H.M. Kim, K.B. Shim, J.M. Lee, H.I. Lee and K. Choi, “Thermodynamic analysis on the chemical vapor deposition process of Ta-C-H-Cl System”, *J. Ceram. Process. Res.* 19 (2018) 519.
- [32] J.W. Kim, Y.S. Han, K. Choi and J.H. Lee, “Application of CFD simulation in SiC-CVD process”, *J. Comput. Fluids Eng.* 18 (2013) 67.
- [33] K. Choi and J.W. Kim, “CFD simulation of chemical vapor deposition of silicon carbide in CH_3SiCl_3 - H_2 system”, *Curr. Nanosci.* 10 (2014) 135.
- [34] M.D. Allendorf and R.J. Kee, “A model of silicon carbide chemical vapor deposition”, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 841.
- [35] A. Veneroni, F. Omarini and M. Masi, “Silicon carbide growth mechanisms from SiH_4 , $SiHCl_3$ and nC_3H_8 ”, *Cryst. Res. Technol.* 40 (2005) 972.
- [36] A. Veneroni and M. Masi, “Gas-phase and surface kinetics of epitaxial silicon carbide growth involving chlorine-containing species”, *Chem. Vapor Dep.* 12 (2006) 562.
- [37] A. Fiorucci, D. Moscatelli and M. Masi, “Mechanism of n-doping of silicon carbide epitaxial films”, *J. Cryst. Growth* 303 (2007) 345.
- [38] A. Fiorucci, D. Moscatelli and M. Masi, “P-doping mechanism in HTCVD silicon carbide”, *J. Cryst. Growth* 303 (2007) 349.
- [39] A. Veneroni and M. Masi, “Reduced gas phase and surface kinetics for silicon carbide epitaxial growth”, *Electrochem. Soc. Transact.* 2 (2007) 11.
- [40] A. Fiorucci, D. Moscatelli and M. Masi, “Homoepitaxial silicon carbide deposition processes via chlorine routes,” *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8825.
- [41] M. Masi, C. Cavallotti, D. Boccari and F. Castellana, “Preliminary design of a novel high throughput CVD reactor for photovoltaic applications”, *Cryst. Res. Technol.* 49 (2014) 614.
- [42] R. Wang and R. Ma, “Kinetics of halide chemical vapor deposition of silicon carbide film”, *J. Cryst. Growth* 308 (2007) 189.
- [43] R. Wang and R. Ma, “An integrated model for halide chemical vapor deposition of silicon carbide epitaxial films”, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 4248.
- [44] R. Wang and R. Ma, “Reactive flow in halide chemical vapor deposition of silicon carbide epitaxial films”, *J. Thermophys. Heat Transfer* 22 (2008) 555.
- [45] R. Wang, R. Ma and M. Dudley, “Reduction of chemical reaction mechanism for halide-assisted silicon carbide epitaxial film deposition”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 3860.
- [46] J.W. Seo, J.W. Kim, K. Choi and J.H. Lee, “Improvement of uniformity in chemical vapor deposition of silicon carbide by using CFD”, *J. Korean Phys. Soc.* 68 (2016) 170.
- [47] Y.K. Voronko, A.A. Sobol and V.E. Shukshin, “Monoclinic-tetragonal phase transition in zirconium and hafnium dioxides: A high-temperature Raman scattering investigation”, *Phys. Solid State* 49 (2007) 1871.
- [48] Y. Jia, H. Li, L. Li, Q. Fu and K. Li, “Effect of monolithic LaB_6 on the ablation resistance of ZrC/SiC coating prepared by supersonic plasma spraying for C/C composites”, *J. Mater. Sci. Technol.* 32 (2016) 996.
- [49] M. Tong, Q. Fu, L. Zhou, T. Feng, H. Li, T. Li and K. Li, “Ablation behavior of a novel HfC-SiC gradient coating fabricated by a facile one-step chemical vapor co-deposition”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 4346.
- [50] C. Omar, M. Dario, K. Boboridis, W. Tyson, G. Salvarote, D.D. Jayaseelan, R.J. M. Konings, M.J. Reece and W.E. Lee, “Investigating the highest melting temperature materials: A laser melting study of the TaC-HfC system”, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1.
- [51] Y. Wang, X. Xiong, G. Li, Z. Chen, W. Sun and X. Zhao, “Preparation and ablation properties of Hf(Ta)C co-deposition coating for carbon/carbon composites”, *Corros. Sci.* 66 (2013) 177.
- [52] S.J. McCormack, R.J. Weber and W.M. Kriven, “In-situ investigation of Hf6Ta2O17 anisotropic thermal expansion and topotactic, peritectic transformation”, *Acta Mater.* 161 (2018) 127.
- [53] F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain and M. Caraldi, “oxidation-resistance carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composite”, *Compos. Sci. Technol.* 59 (1999) 1073.
- [54] G. Li, X. Xiong, B. Huang and K. Huang, “Structural characteristics and formation mechanisms of crack-free multilayer TaC/SiC coatings on carbon-carbon composites”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18 (2008) 255.
- [55] Z. Chen, X. Xiong, G. Li and Y. Wang, “Ablation behaviors of carbon/carbon composites with C-SiC-TaC multi-interlayers”, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9217.
- [56] H.M. Kim, S.C. Choi, Y.T. Kim, H.I. Lee and K. Choi, “Thermal shock resistance of TaC/SiC coatings on carbon/carbon composite by CVD process”, Submitted to *J. Ceram. Proc. Res.*