

## 論文

## SiC 도포 탄소/탄소 복합재의 산화 및 삭마 거동

박인서\* · 오인석\*\* · 김정일\*\*\* · 주혁중\*\*\* · 손원근\*\*\* · 김병희\*\*\*\*

Oxidation and Ablation Behavior of  
SiC-Coated Carbon/Carbon Composites

I.S.Park\*, I.S.Oh\*\*, J.I.Kim\*\*\*, H.J.Joo\*\*\*, W.K.Son\*\*\* and B.H.Kim\*\*\*\*

## ABSTRACT

To give the characteristics of oxidation resistance and ablation resistance at high temperatures, CVI-pitch based 4 Directional Carbon/Carbon Composites (4D C/C) were coated with SiC via the pack cementation process. The oxidation and arc plasma torch test were carried out to observe how SiC coating could affect the oxidation and ablation behaviors of 4D C/C at high temperatures. The coating film of SiC coated 4D C/C was  $\beta$ -SiC. While non-coated 4D C/C was oxidized completely after the oxidation test at 1350°C, the SiC-coated 4D C/C retained about 43% of its original weight after the oxidation test at 1700°C, which showed good oxidation resistance.

After the arc plasma torch test, the ablation rate of non-coated 4D C/C was 0.053g/sec, while that of SiC coated 4D C/C was 0.027g/sec.

## 초 록

CVI-핏치계 4방향성 탄소/탄소 복합재료(4 Directional Carbon/Carbon Composites ; 4D C/C)의 내산화성 및 내삭마 특성을 부여하기 위하여 팩 세멘테이션 공정으로 SiC를 도포하였다. 산화시험과 아크 플라즈마 토치시험을 통하여 SiC 도포가 4D C/C의 고온 산화와 삭마거동에 있어 어떠한 영향을 미치는가를 관찰하였다. SiC로 도포 처리하여 얻어진 4D C/C의 도포막은  $\beta$ -SiC 이었다. 1350°C 산화 후 SiC로 도포 처리하지 않은 4D C/C는 완전히 산화되었으나, SiC로 도포 처리된 경우에는 1700°C 산화 후에도 약 43%의 무게를 유지함으로써 내산화 효과가 우수하게 나타났다. 아크 플라즈마 토치 시험 후 4D C/C의 삭마율은 0.053 g/sec인 반면, SiC로 도포된 경우의 삭마율은 0.027 g/sec로 나타났다.

## 1. 서 론

탄소/탄소 복합재료는 고온에서의 열충격 저항성과

기계적 물성 등이 우수함에도 불구하고 고온 산화성 분위기에서 탄소와 산소의 본질적인 친화력이 좋기 때문에 사용온도에 제약을 받게 된다. 특히 500°C이상의

\* 국방과학연구소

\*\* 청양대학 소방안전관리과

\*\*\* 충남대학교 공과대학 고분자공학과

\*\*\*\* 충남대학교 공과대학 재료공학과

산화성 분위기에서의 가스화 또는 산화로 기계적 성질이 손상되어, 결국 파괴가 일어나는 취약점을 갖고 있다. 따라서 탄소재료를 고온에서 사용하기 위해서는 산소 분위기로부터 격리시켜 산화가 발생하는 것을 막아야 한다[1~3].

산화를 방지하는 방법에는 크게 두 가지가 있는데 첫번째 방법은 C/C에 산화억제제(inhibitor)를 첨가하는 방법이[4,5], 다른 방법은 C/C 표면에 산소가 통과하기 어려운 도포막(coating layer)을 입히는 방법이다. 전자의 경우는 약 1000℃까지는 산화를 억제할 수 있으나[6,7] 그 이상의 온도에서는 효과가 적다. 따라서 1000℃이상의 고온에서 산화를 방지하기 위해서는 후자의 도포방법이 필수적이다.

탄소/탄소 복합재료의 내산화 도포에 관한 연구는 1970년대 이후 본격화되어 최근까지 많은 연구가 되어왔다[8,9]. C/C에 적용 가능한 도포 재료로는 고용점 금속, 산화물, 탄화물, 질화물 등이 있는데 그 중에서 SiC가 가장 유망한 것으로 알려지고 있다. 이는 SiC가 용점이 높고 인성이 좋으며 내산화성과 내마모성이 우수하고, 특히 열팽창 계수가  $5.94 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  (25~2000℃)로서 탄소재(흑연:  $\sim 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ )에 가깝기 때문이다[10,11]. 따라서 C/C에 SiC를 도포할 경우 내산화성과 내마모성의 향상이 기대된다.

SiC를 도포하는 주요방법으로는 화학증착법(CVD)[12], 팩 세멘테이션(pack cementation)법[13,14] 그리고 분자선 epitaxy법(MBE)[15] 등이 있다. 이러한 각각의 방법은 서로의 장단점을 갖고 있지만, 그중에서도 팩 세멘테이션을 이용한 방법이 SiC 도포층과 C/C 사이의 접착성이 매우 좋고 복잡한 장치가 필요 없으며 값이 싸고 탄소재의 형상에 크게 영향을 받지 않는 여러 장점을 가지고 있기 때문에 최근까지 많이 활용되고 있다. 팩 세멘테이션공정 방법은 분말로 형성된 pack 안에 탄소재 시편을 넣은 후, 온도를 높여 주어 pack에서 발생하는 기체 상태의 Si나 Si 화합물이 고체상태의 탄소재와 반응하여 표면을 SiC로 전환(conversion)시키는 공정이다.

본 연구에서는 CVI-핏치계 4D C/C를 모재로 채택하여 팩 세멘테이션 공정에 의한 SiC 도포 처리한 후, SiC 도포 처리된 시편의 고온 내산화성 및 내삭마 특성을 알아보기 위하여 도포층의 결정 구조 및 특성을 관찰하였으며 고온 산화시험과 아크 플라즈마 토치 시험을 통하여 SiC 도포가 CVI-핏치계 4D C/C의 고온 산화거동과 삭마거동에 있어 어떠한 영향을 미치는가

를 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험재료

CVI-핏치계 4D C/C를 제조하기 위하여 사용된 보강섬유는 태광산업(주)의 PAN계 고강도 탄소섬유(TZ-307)를 사용하였으며, 열구배 CVI 방법의 원료기체는 메탄(CH<sub>4</sub>)을, 액상침침법은 정우석탄화학(주)의 석탄계 핏치를 채택하였다.

팩 세멘테이션 공정에 의하여 4D C/C를 SiC 도포 처리하기 위한 pack 분말은 Si, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하였다. 사용한 원료 분말에서, SiC는  $\alpha$ -type hexagonal 결정구조와 순도 99% 이상의 독일 H. C. Starck Co. 제품을, Si는 순도 98% 이상의 일본 Wako Pure Chemical Co. 제품을, 그리고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 순도 99%이상의 일본 Sumitomo Chemical Co. 제품을 각각 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 CVI-핏치계 4D C/C의 제조[16]

Rod network type 4D 프리폼의 함침공정은 1차적으로 인발성형 rod 제조에 사용된 결합재와 동일한 폴리비닐알코올을 사용하여 고정화시키고 난 다음, 열구배 CVI법으로 메탄가스를 1000~1100℃에서 열분해시켜 형성된 탄소를 프리폼의 기공에 증착하여 1.60 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 CVI계 4D C/C를 제조하였다. 제조된 CVI계 4D C/C는 또다시 석탄계 핏치를 사용한 액상침침법으로 1.80 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 CVI-핏치계 4D C/C를 제조하였다.

#### 2.2.2 CVI-핏치계 4D C/C의 SiC 도포

모재로 사용한 CVI-핏치계 4D C/C의 팩 세멘테이션 공정에 의한 SiC 도포는 30% Si, 60% SiC, 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합분말을 이용하였다. 혼합분말은 각각 중량비에 맞추어 무게를 잰 다음 isopropyl alcohol을 이용하여 ball mill로 24시간 이상 충분히 습식 혼합하였다. 혼합된 분말은 공기 순환 oven에서 300℃의 온도로 24시간 동안 건조시킨 다음 200 mesh sieve로 친후 pack 분말로 사용하였다. Pack 분말은 준비된 복합재와 함께 Fig. 1과 같은 흑연 retort에 넣어 Ar

분위기하의 흑연 저항로를 사용하여 반응 온도인 1800℃에서 6시간 동안 열처리 하였다. 이러한 열처리 공정을 마친 후, pack retort를 개방하여 SiC가 도포된 시편을 얻었다. 특히 pack retort 내의 혼합분말에서 발생할 수 있는 SiO<sub>2</sub>와의 4D C/C 및 탄소로 이루어진 pack retort의 SiC화 반응을 막기 위하여 시편 표면과 pack 분말 주위를 2mm 두께의 흑연 felt로 분리시켰으며, 또한 pack retort 외부로 미반응 물질을 방출시키기 위하여 retort의 덮개에 구멍을 내었다.

## 2.3 시험 및 분석

### 2.3.1 아크 플라즈마 토치시험

SiC로 도포 처리한 4D C/C의 고온 삭마특성과 관련된 삭마율 및 삭마거동을 관찰하기 위해 고온·고속의 플라즈마 화염시험을 하였다. 이때 삭마되어 손실된 무게는 10<sup>-4</sup>g까지 측정 가능한 저울로 측정하였으며, 삭마율은 시간에 따른 무게 손실로 나타내었다.

본 연구에 사용된 아크 플라즈마 토치 장비는 METCO사 제품으로 최대출력이 80kW인 토치 gun (모델 : 9MB type)을 사용하였다. 이때 시편 크기는 가로 60mm, 세로 50mm, 두께 7mm이었으며 torch tip과 flat panel 형태의 시편 표면과의 거리는 30mm, 화염각도는 90°, 연소시간은 1분이었다. 또한 시편의 위치는 플라즈마 화염 방향으로 시편의 Z축 rod가 배열되도록 하였다.

### 2.3.2 결정화도 분석

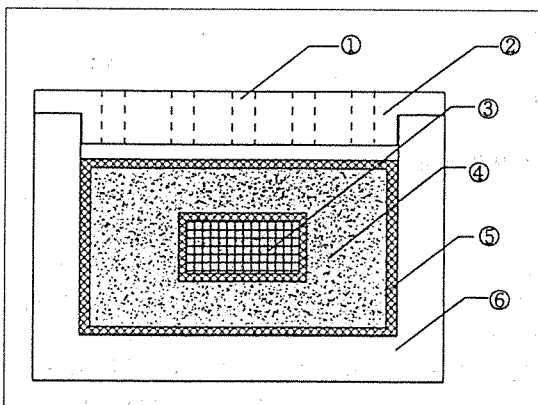


Fig. 1. Schematic diagram of pack retort (① aperture, ② graphite lid, ③ C/C, ④ pack powder, ⑤ graphite felt, ⑥ graphite retort)

SiC가 도포 처리된 4D C/C의 도포층 및 산화후의 결정구조 등을 확인하기 위하여 JEOL사의 JDX-8030 X-ray 회절기를 사용하였다. X-ray 회절은 Ni-filtered CuK $\alpha$ ( $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ ) 선을 이용했으며 가속전압은 40kV 였고, 회절각은  $2\theta=20\sim 70^\circ$  였다. 측정된 결정면간거리( $d_{002}$ , interlayer spacing)는 가장 강도가 큰 peak에서의  $2\theta$ 값을 가지고 Bragg's law를 이용하여 계산하였다.

### 2.3.3 고온 공기산화량 분석

SiC로 도포 처리된 4D C/C의 고온 공기 산화 안정성은 최대 1700℃까지 가열이 가능한 box furnace를 이용하여 공기 분위기하에서 20℃/min 승온 속도로 1350℃, 1500℃, 1600℃, 1700℃를 각각 최종 목표 온도로 하여 1시간 동안 유지 한 후, 각 온도에 따른 무게감소율을 측정하였다. 이때 시편의 크기는 가로 10mm, 세로 10mm, 두께 20mm 이었다.

### 2.3.4 미세구조 분석

SiC 도포 처리된 4D C/C의 산화 후 표면과 단면의 미세구조와 아크 플라즈마 토치 시험 후 도포층의 미세구조 등을 삭마거동과 관련하여 JEOL사의 JSM-840A 주사전자현미경(SEM)으로 비교 관찰하였다. 또한 SiC 도포층의 두께 및 분포상태는 EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)를 사용하여 도포 처리된 시편을 Si mapping 하여 관찰하였다.

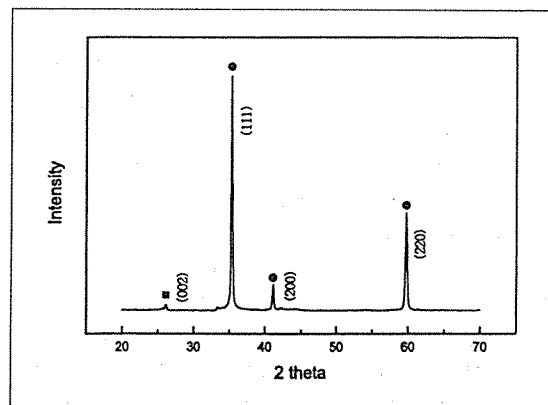


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of SiC coated 4D C/C (■ : graphite, ● :  $\beta$ -SiC)

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 SiC 도포층의 결정상 및 조직 관찰

4D C/C의 도포층이 SiC 결정인가를 확인하기 위하여 CuK $\alpha$  단색광을 이용하여 X-선 회절 분석을 실시하였다.

Fig. 2는 SiC가 도포된 4D C/C의 XRD 분석 결과로서 격자상수가 4.35 Å 인 zinc sulfide structure type의  $\beta$ -SiC 도포층임을 알 수 있었다. JCPDS(joint committee on powder diffraction standards) card의 powder pattern과 비교해 볼 때, peak intensity의 비가 일치하므로 형성된 도포층  $\beta$ -SiC가 random orientation을 갖는 것을 알 수 있었다. 도포층에 방향성이 없는 것은 Si와 C가 상호 확산으로 새로운 grain을 형성하는 것으로 판단되며, peak에 있어서 (002) 방향으로 약한 peak intensity를 보인 것은 SiC로 도포된 복합체 표면에 아직 SiC로 전환되지 못한 탄소가 존재함을 의미한다.

특히 혼합분말 성분 중의 하나인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였음에도 불구하고 peak로 나타나지 않은 결과를 보인

것은 단지 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 반응물중에서 불활성 충전제로서만 작용하였기 때문이다[17].

SiC가 도포된 4D C/C의 단면은 Fig. 3에 나타내었는데, 사진에서 짙은 어두운색을 나타내는 부분은 모재인 4D C/C 이고 밝은 회색으로 나타나 있는 부분은 SiC로 전환된 도포층이다. 관찰된 도포층의 두께가 대략 1mm 깊이 까지 도포되어 있는 것을 알 수 있다. 특히, 4D C/C 단면의 전반에 걸친 SiC 도포 조직을 살펴보면 표면에서부터 내부까지 거의 SiC로 전환되지 않은 부분도 있는 것을 관찰할 수 있다. 이것으로 보아 pack 도포 kinetics는 다음과 같은 과정으로 이해할 수 있다.

1차적으로 pack 분말에서 발생한 Si 증기가 탄소/탄소 복합체 표면에서 반응하여 SiC를 형성하고, 다시 형성된 SiC 도포층에서 Si의 확산속도가 C의 확산속도보다 약 10배 빠르므로[18], Si가 SiC를 통과하여 SiC와 4D C/C 계면에 도달하여 반응함으로써 새로운 SiC를 형성하는 과정으로 이해할 수 있다. 만일 이런 과정으로 진행된다면, 4D C/C 표면에 기공이 거의 없이 형성된 SiC 도포층은 Si 증기가 확산되기 어렵기 때문에 표면에 형성된 SiC 도포층은 상당히 적을 것이고, 또한 모재인 4D C/C 표면에서 부터 깊은 곳까지 SiC로 전환된 부분은 Si가 모재인 4D C/C의 기공을 통해 빠르게 침투하여 확산됨으로서 4D C/C 기공내부에서 부터 표면부분 까지 도포층을 형성하는 것으로 판단된다. 따라서 보다 치밀한 구조로 전환된 도포층을 얻기 위하여 더 높은 반응온도와 더 긴 반응시간이 필요할 것으로 사료된다.

SiC가 도포된 4D C/C의 표면 미세구조는 Fig. 4에

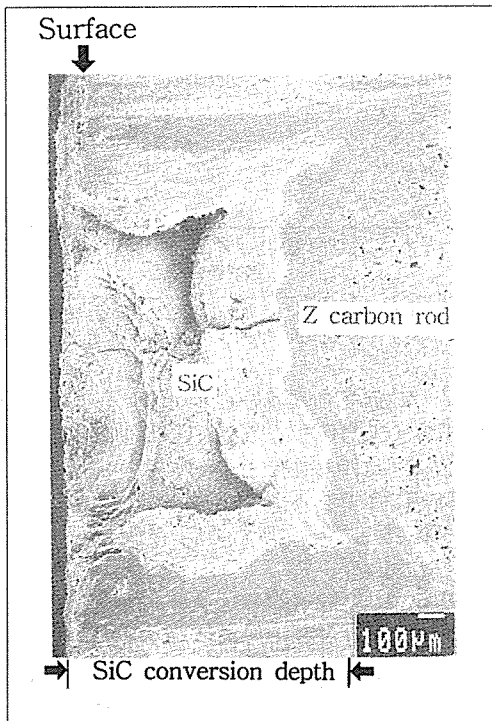


Fig. 3. SEM micrograph of SiC-coated 4D C/C

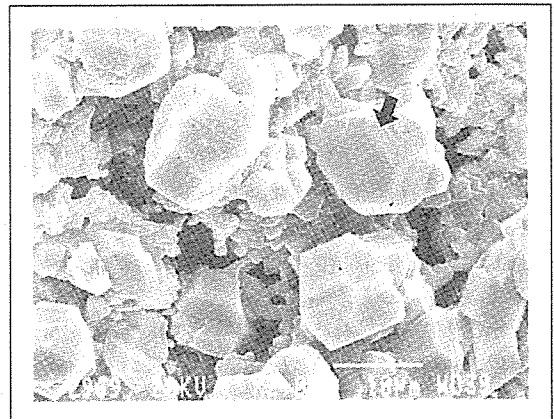


Fig. 4. Surface morphology of SiC-coated 4D C/C ( $\times 2000$ )

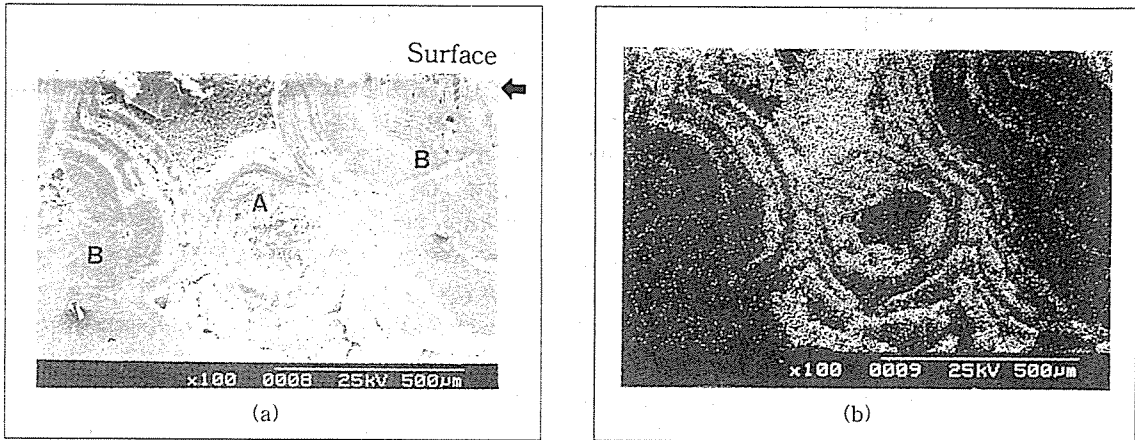


Fig. 5. EDS mapping of Si on the cross section of SiC-coated 4D C/C : matrix area (a) SEM microstructure, (b) Si mapping

나타내었는데, SiC 결정 입자의 크기가 수  $\mu\text{m}$ 에서 수십  $\mu\text{m}$ 까지 다양하게 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. 또한 XRD 분석에서 4D C/C의 SiC 도포막이  $\beta$ -SiC를 나타낸 결과와는 다르게 화살표로 표시한 부분이 hexagonal SiC 결정구조를 나타내고 있는 것으로 보아 도포층의 일부분이  $\alpha$ -SiC 구조로 상전이 되었음을 알 수 있었다.

그리고 Fig. 5는 SiC가 도포된 복합재의 표면부위 단면에서의 열분해된 핏치 매트릭스 및 기체상(매탄) 열분해 탄소 매트릭스의 미세조직 사진과 EDS로 Si mapping하여 얻어진 SiC 도포 분포를 나타내었다.

Fig. 5 (a)의 A로 표시된 열분해된 핏치 매트릭스와 B로 표시된 기체상 열분해 탄소 매트릭스 부분은 Si mapping한 결과, Fig. 5 (b)와 같이 전반적으로 많은 기공을 함유한 열분해된 핏치 매트릭스가 조직이 치밀한 기체상 열분해 탄소 매트릭스보다 월등히 도포가 잘 되어 있음을 확인 할 수 있었다.

### 3.2 고온 산화거동

SiC가 도포된 4D C/C에 대한 산화시험 후의 최종 무게 감소율은 Fig. 6에 나타내었다. 산화 시험은 1350 $^{\circ}\text{C}$ , 1500 $^{\circ}\text{C}$ , 1600 $^{\circ}\text{C}$  그리고 1700 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1시간 동안 유지시킨 후 각 해당 온도에 대한 시편의 무게 손실율을 측정하는 방법으로 실시하였다.

SiC가 도포된 시편을 산화시험 한 결과, 1350 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 무게 손실율은 약 27%로서 33%의 무게 손실율을 보인 1600 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 커다란 차이 없이 거의 선형적인 값을 나타내었다. 반면 1700 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 무게 손실을

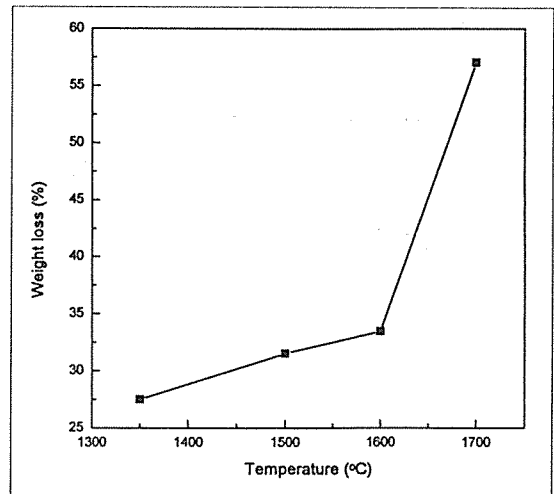


Fig. 6. Weight loss of SiC-coated 4D C/C in oxidation experiment in four different temperatures (1hr holding)

이 57%로 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다. 특히 Fig. 6에서 나타내지는 않았지만, SiC가 도포되지 않은 시편은 1350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 100%의 무게 손실율을 보였기 때문에 1700 $^{\circ}\text{C}$  산화 후에도 약 43%의 무게를 유지한 SiC가 도포된 4D C/C의 내산화성이 우수함을 알 수 있었다.

이상의 결과로서 SiC가 도포된 시편의 산화 안정성은 1600 $^{\circ}\text{C}$ 까지 산화전 무게의 70% 정도를 유지함으로써 매우 높았다. 반면에 그 이상의 온도에서는 급격하게 산화 안정성이 떨어지는데 이는 1600 $^{\circ}\text{C}$  이상에서의 산화속도가 급격히 증가하므로써 SiC 도포로 인

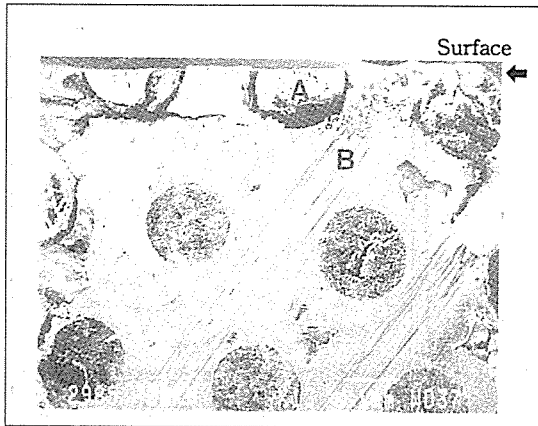


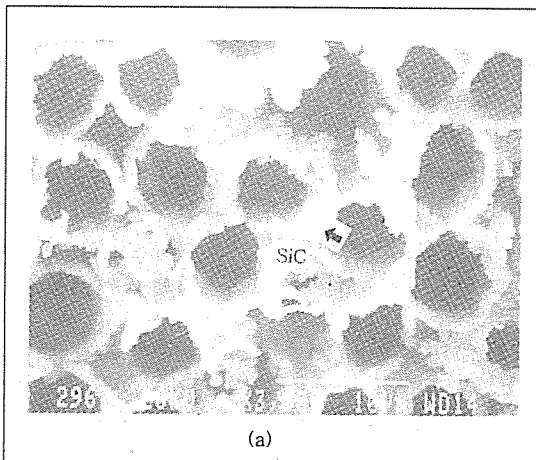
Fig. 7. SEM micrograph of SiC-coated 4D C/C after oxidation at 1700°C

한 내산화 효과가 감소되기 때문이라 사료된다.

따라서 고온에서 SiC가 도포된 시편이 장시간 노출 되었을 경우에는 만족할 만한 효과를 보지 못할 것으로 예상되나 짧은 시간에 걸쳐 고온산화 환경에 노출 될 경우에는 내산화성이 우수하게 나타날 것으로 판단 된다.

1700°C에서 산화시험 후 SiC가 도포된 4D C/C의 단면조직은 Fig. 7에 나타내었는데 사진에서 볼 수 있듯이 복합재 외곽 부분이 심하게 산화되어 크랙이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 특히 SiC가 도포된 4D C/C의 내부 중심부는 산화의 영향을 거의 받지 않아 복합재의 원형이 그대로 남아있는 것을 알 수 있다.

1700°C에서 산화시험 후 SiC가 도포된 4D C/C의



(a)

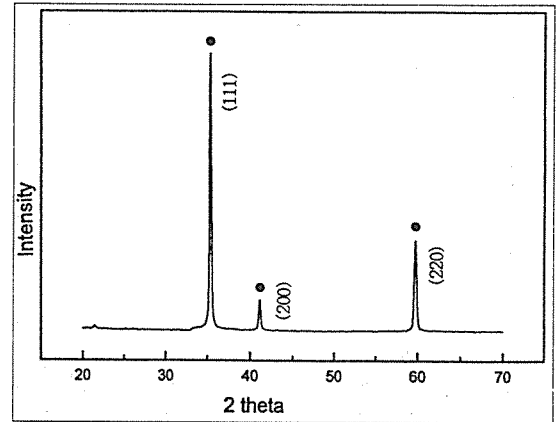
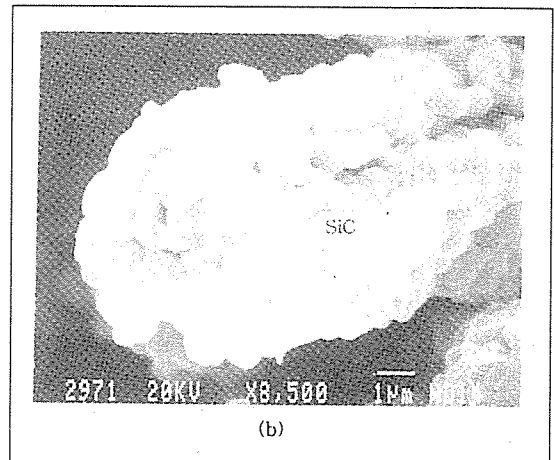


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of SiC-coated 4D C/C after oxidation at 1700°C (● :  $\beta$ -SiC)

표면 도포층에 대한 X선 회절 분석 결과는 Fig. 8에 나타내었다.

그림에서 볼 수 있듯이 도포층에 탄소 물질이 없는  $\beta$ -SiC peak만이 나타난 것을 알 수 있다. 따라서 1700°C의 산화 후에도 SiC 도포 결정상만이 그대로 유지되어 내산화 효과를 나타내 주고 있는 것으로 사료된다.

또한 1700°C에서 산화시험 후 SiC로 도포된 4D C/C 표면부위에 위치한 carbon rod의 미세 조직을 확대하여 관찰하였다. Fig. 9(a)는 Fig. 7의 A 부분(z carbon rod)을 3000배로 확대한 사진으로서 산화에 의하여 전반적으로 매트릭스는 물론 섬유도 빠져나간 것을 알 수 있었으며, 섬유 주위에 도포되었던 SiC만



(b)

Fig. 9. SEM micrographs of SiC-coated 4D C/C after oxidation at 1700°C (a) z carbon rod, (b) x carbon rod

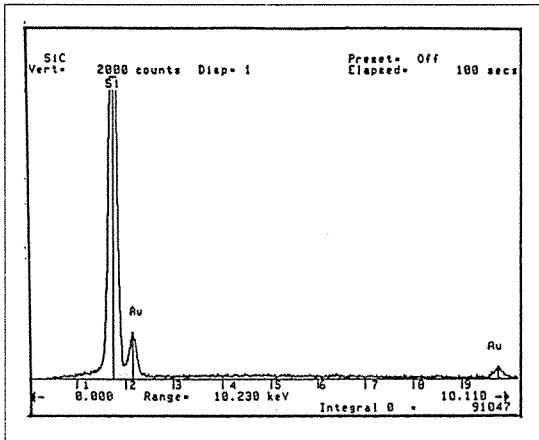


Fig. 10. EDS results of SiC-coated monofilament after oxidation at 1700°C

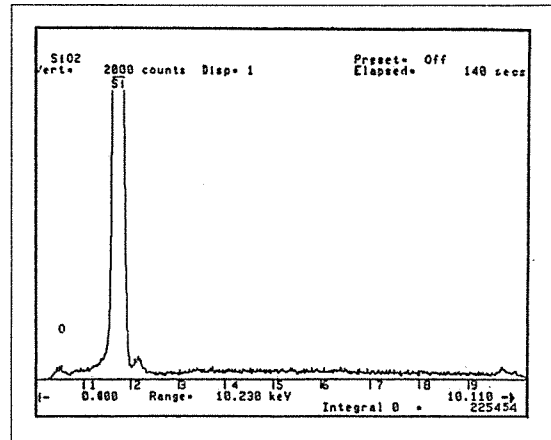


Fig. 11. EDS results of SiC-coated 4D C/C surface after oxidation at 1700°C

이 1700°C에서도 산화되지 않고 다량 남아 탄소섬유 내부가 빈, 마치 중공섬유(hollow fiber) 형상을 관찰할 수 있었다.

Fig. 9(b)는 Fig. 7의 B 부분(x carbon rod)의 단섬유를 8500배로 확대한 사진이다. 산화에 의해 중공섬유 형태를 나타내었던 Fig. 9(a)와는 달리, 특히 일부 단섬유 표면에서 SiC의 전환(conversion)으로 인한 도포층이 모든면에서 균일하게 형성되므로써 고온산화 분위기 하에서도 전반적으로 단섬유의 원형을 그대로 유지하고 있음이 확인되었다.

Fig. 10은 Fig. 9(b)의 단섬유 부분에 대한 EDS 결과로서, SiC 도포층임을 확인할 수 있었다. 한편 Fig. 7의 화살표 부분인 산화 표면을 EDS 분석한 결과, Fig. 11에 나타난 바와 같이 산소 peak이 보였다. 따라서 1700°C 산화 분위기에서 4D C/C의 표면 SiC층이 SiO<sub>2</sub>로 전환됨으로써 SiO<sub>2</sub>가 산화 방어막 역할을 한 것으로 판단된다.

### 3.3 고온 삭마거동

SiC로 도포하지 않은 4D C/C와 SiC가 도포된 4D C/C의 아크 플라즈마 토치시험 후, 삭마율을 Fig. 12에 나타내었다. SiC로 도포처리 하지 않은 4D C/C의 삭마율이 0.052 g/sec 인데 반하여 SiC가 도포된 4D C/C의 삭마율은 0.027 g/sec로서 삭마저항성이 2배 가량 향상되었다. SiC로 도포하지 않은 4D C/C는 산화저항성이 감소하여 가혹한 삭마조건에 놓임으로써 화염으로 부터 많은 양이 삭마된 반면에 SiC가 도포된 4D C/C는 도포층이 화염 중심부 주변에 걸쳐 삭마에

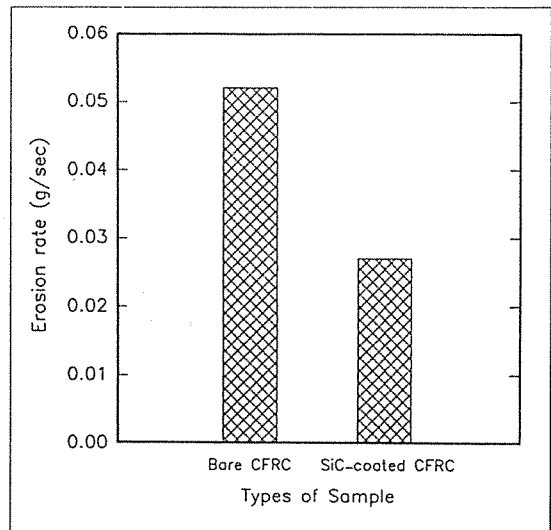


Fig. 12. Erosion rate of bare and SiC-coated 4D C/C in the arc plasma torch test

대한 보호피막을 형성하여 삭마저항성이 크게 향상된 것으로 보여진다.

SiC가 도포된 4D C/C를 아크 플라즈마 토치시험시 Fig. 13에 도시한 삭마 부위별에 대한 삭마 거동을 관찰하였다.

Fig. 14는 Fig. 13의 A~D 부분을 각각 관찰한 SEM 사진이다. 아크 플라즈마 토치의 화염 중심부가 되는 A부분에 있어서는 가혹한 환경으로 인하여 SiC 도포층이 모두 삭마되어 있는 것을 관찰할 수 있었다.

A부분에 가장 근접된 B부분에 있어서는 도포된

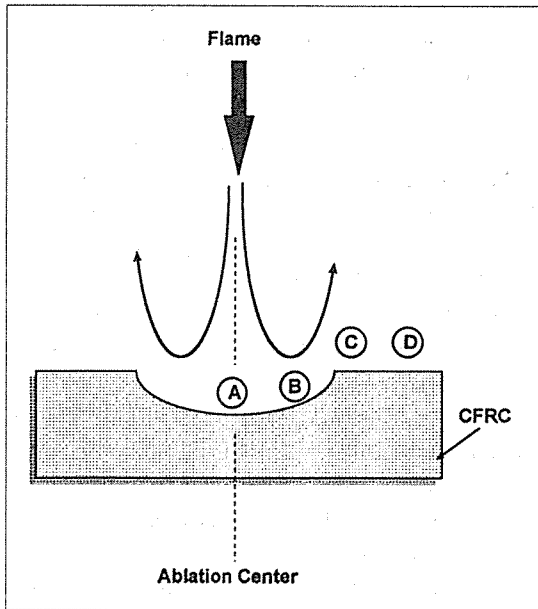


Fig. 13. Schematic diagram of ablation region of SiC-coated 4D C/C (A : center, B : vicinity, C : boundary, D : outside)

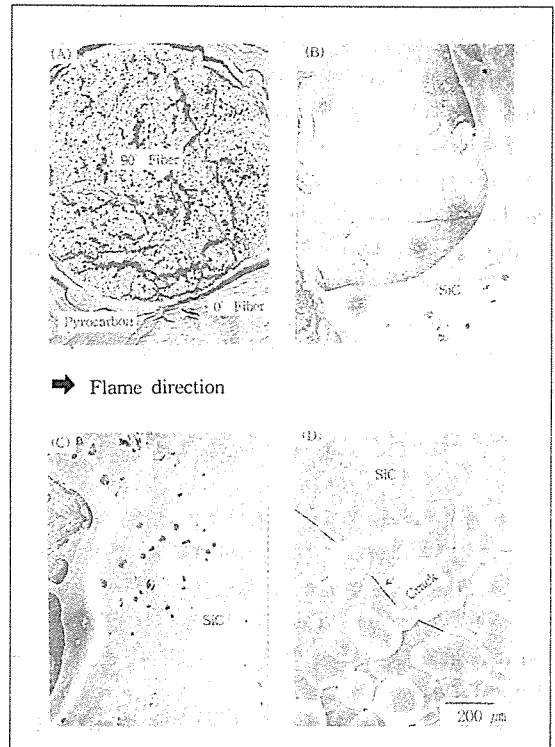
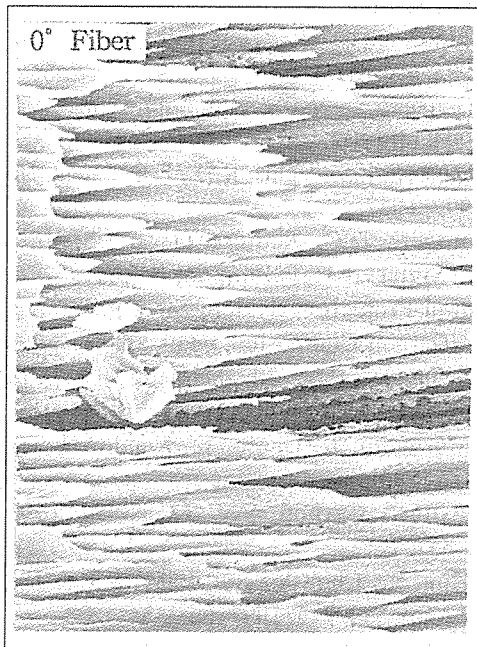


Fig. 14. Ablation behavior of SiC-coated 4D C/C in the arc plasma torch test



Flame Direction

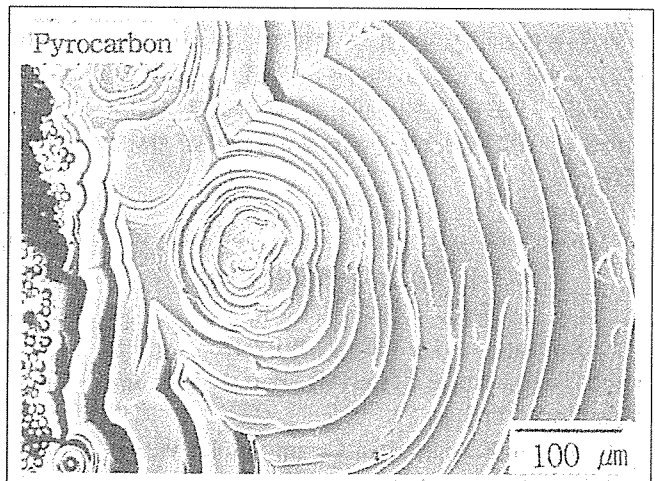


Fig. 15. SEM micrographs of ablated surface of carbon fiber and pyrocarbon

SiC층이 고온에 의해 용융된 유리질 모양의 SiC 형성과 함께 고속·고압의 화염에 의해 외곽으로 유동하여

응고된 형상으로 4D C/C 와의 계면을 명확히 보여주고 있다. 이런 B부분에서 화염 외곽으로 약간 벗어난



C부위에서는 glassy SiC층의 승화에 의해 다량의 기공들이 형성되었음을 나타내고 있는 것으로 판단된다.

한편 아크 플라즈마 토치 화염으로부터 가장 먼 위치에 있는 D부위에서는 B와 C부분에서 관찰된 SiC 도포층의 용융이나 승화의 현상은 보이지 않았다. 또한 D부위에서 형성된 크랙은 C부위와의 온도차이에 의해 형성된 열충격 효과로 사료된다.

Fig. 15는 Fig. 14(A)의 평행하게 배열되어 있는 섬유 부분과 열분해 탄소 부분을 확대 관찰한 것으로서 각각 화염방향에 따라 침상구조와 원심 방향으로 배열된 구조로 삭마가 진행되었음을 관찰할 수 있었다.

#### 4. 결 론

팩 세멘테이션 공정에 의하여 SiC 도포 처리한 4D C/C의 고온 내산화성 및 내삭마 특성을 관찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

CVI-핏치계 4D C/C를 팩 세멘테이션 공정에 의해 SiC로 도포 처리하여 얻어진 도포막의 결정상은  $\beta$ -SiC 이었다.

SiC로 도포 처리하지 않은 CVI-핏치계 4D C/C는 1350°C에서 산화시험 후 100% 산화되었으나, SiC로 도포 처리된 경우에는 1700°C 산화 후에도 약 43%의 무게를 유지함으로써 내산화 효과가 우수하게 나타났다.

아크 플라즈마 토치시험 후, SiC로 도포하지 않은 CVI-핏치계 4D C/C의 삭마율은 0.053 g/sec인 반면, SiC로 도포된 경우는 내산화성의 증가로 인하여 삭마율이 0.027 g/sec로서 내삭마성이 2배로 향상되었다.

#### 참 고 문 헌

1. Samsanov, G.V., Epik, E.P., Coatings of High Temperature Materials, Part 1, Plenum, New York, 1966, pp.82.
2. Zeitsch, K.J., Modern Ceramic, John Wiley and Sons, 1967, pp.314.
3. Burykina, A.L., Krasnov, A.N., and Evtushok, T.N., Poroshkovaya Metallurgia, Vol.12, 1986, pp.39.

4. Ehrburger, P., Baranne, P., and Lahaye, J., "Inhibition of the Oxidation of Carbon-carbon Composite by Boron Oxide", Carbon, Vol. 24, No. 4, 1986, pp.495.

5. Hippo, E.J., Murdie, N., and Kowbel, W., "The Effect of Acid Treatments on Subsequent Reactivity of Carbon-carbon Composites", Carbon, Vol. 27, No. 3, 1989, pp.331.

6. Mckee, D.W., Carbon, "Borate Treatment of Carbon Fibers and Carbon/Carbon Composites for Improved Oxidation Resistance", Vol. 24, No. 6, 1986, pp.741.

7. Mckee, D.W., Carbon, "Oxidation Behavior of Matrix-inhibited Carbon/Carbon Composites", Vol. 26, No. 5, 1988, pp.664.

8. Pierre, G.S., Proc. 7th Annual Conf. Contr. Tech./Composite Tech., 1991, pp.181.

9. Alvey, M.D., George, P.M., "ZrPt3 as a High-temperature, Reflective, Oxidation-resistant Coating for Carbon-carbon Composites", Carbon, Vol. 29, 1991, pp.523.

10. Emig, G., et al., "Thin Solid Films", Vol. 241, 1993, pp.361.

11. Gougard, S., et al., "Thin Solid Films", Vol. 252, 1994, pp.120.

12. Galasso, F.S., Veltri, R.D., U.S. Patent. No. 4,671,997, 1987.

13. Rogers, D.C., Scott, R.O., and Shuford, D.M., "Material Development Aspects of an Oxidation Protection System for a Reinforced Carbon/Carbon Composites - For Space Shuttle Leading Edges", Proc. 8th International SAMPE Tech. Conf., 1976, pp.308.

14. Morimoto, T., Ogura, Y., Kondo, M., and Ueda, T., "Multilayer Coating for Carbon/Carbon Composites", Carbon, Vol. 33, No. 4, 1995, pp.351-357.

15. Kim, K., Choi, S., and Wang, K.L., "Thin Solid Films", Vol. 225, 1993, pp.235.

16. 박인서, 오인석, 주혁중, "열분해탄소와 핏치로 유도된 탄소를 기지료한 탄소/탄소 복합체의 특성", 한국복합재료학회, 제10권 제3호, 1997, pp.66.

17. Rogers, D.C., Shuford, D.M., and Mueller,

J.I., "Formation Mechanism of a Silicon Carbide Coating for a Reinforced Carbon/Carbon Composites", Proc. 7th International SAMPE Tech. Conf., 1975, pp.319.

18. Kato, A., Okabe, Y., J. Am. Ceram. Soc., Vol. 63, No. 3, 1980, pp.236.