

## SiC<sub>f</sub>-SiC 복합재료의 내환경 코팅 및 열, 기계적 내구성 평가

채연화\* · 문흥수\*\* · 김세영\*\*\* · 우상국\*\*\* · 박지연\*\*\*\* · 이기성\*†

### Thermal and Mechanical Evaluation of Environmental Barrier Coatings for SiC<sub>f</sub>-SiC Composites

Yeon-Hwa Chae\*, Heung Soo Moon\*\*, Seyoung Kim\*\*\*, Sang Kuk Woo\*\*\*,  
Ji-Yeon Park\*\*\*\*, Kee Sung Lee\*†

**ABSTRACT:** This study investigates thermal and mechanical characterization of environmental barrier coating on the SiC<sub>f</sub>-SiC composites. The spherical environmental barrier coating (EBC) powders are prepared using a spray drying process for flowing easily during coating process. The powders consisting of mullite and 12 wt% of Ytterbium silicate are air plasma sprayed on the Si bondcoat on the LSI SiC fiber reinforced SiC composite substrate for protecting the composites from oxidation and water vapor reaction. We vary the process parameter of spray distance during air plasma spray of powders, 100, 120 and 140 mm. After that, we performed the thermal durability tests by thermal annealing test at 1100°C for 100hr and thermal shock test from 1200°C for 3000 cycles. As a result, the interface delamination of EBC never occur during thermal durability tests while stable cracks are prominent on the coating layer. The crack density and crack length depend on the spray distance during coating. The post indentation test indicates thermal tests influence on the indentation load-displacement mechanical behavior.

**초 록:** 본 논문에서는 탄화규소 섬유강화 탄화규소 복합재료에 내환경 코팅을 수행한 후, 열·기계적 특성평가에 대한 연구를 수행하였다. 초기분말은 성형공정도중 흐름성을 좋게 하기 위해 분무건조법으로 구형의 분말을 제조하였다. 내환경 코팅재는 복합재료가 산화되거나 고온 수증기와 반응하는 것을 방지하기 위해 행하여 지는데, 본 연구에서는 액상침투법(LSI)으로 제조한 복합재에 실리콘으로 본드코팅을 하고 그 위에 대기플라즈마용사법으로 몰라이트(mullite)와 무게비로 12% 이터븀 실리케이트(ytterbium silicate)가 혼합된 복합재를 코팅하였다. 대기플라즈마 코팅과정 시 성형변수로서 분무거리를 100, 120 그리고 140 mm로 변화시켰다. 그 후 1100°C의 온도에서 100시간동안 유지하는 실험과 1200°C의 온도에서 열충격을 가하는 사이클을 3000회 반복하였다. 열내구성 시험 동안 계면 박리는 일어나지 않았지만, 현저한 균열들이 코팅층 내에서 발견되었다. 균열밀도와 균열의 길이는 코팅도중의 분무거리에 의존하여 변화하였다. 열 내구성 시험 후, 압흔 시험을 통해 기계적 열화거동을 분석하였는데, 시험의 방식이나 조건들이 하중-변위 곡선의 거동에 영향을 주었다.

**Key Words:** 코팅(Coatings), 열내구성(Thermal durability), 열충격(Thermal shock), 기계적특성(Mechanical properties)

Received 30 March 2017, received in revised form 27 April 2017, accepted 27 April 2017

\*Department of Mechanical Design, Kookmin University

\*†School of Mechanical Engineering, Kookmin University, Corresponding author (E-mail: keeslee@kookmin.ac.kr)

\*\*Sewon Hard Facing Co.

\*\*\*Korea Institute of Energy Research

\*\*\*\*Korea Atomic Energy Research Institute

## 1. 서 론

세라믹스 섬유강화 복합재는 플라스틱 섬유강화 복합재보다 고온에서 사용할 수 있는 장점이 있다[1-4]. 이는 세라믹 기지(matrix)상이 이온결합, 공유결합의 화학결합으로 주로 구성되어 있어서 큰 결합력에 의하여 녹는점이 높기 때문이다. 일반적으로 산화물 세라믹스는 1000°C 이상의 온도에서 사용되는 경우가 대부분이며, 질화규소( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), 탄화규소(SiC) 등 비산화물계 세라믹스는 1500°C 이상에서도 사용된다[5-7]. 또한 세라믹스는 플라스틱 대비 경도가 높고 내마모성이 뛰어나 전단응력이 중요하게 작용하는 부품들에 사용되어 그 수명을 증가시킬 수 있다[8].

그러나 이러한 세라믹스 섬유강화 복합재는 세라믹스 고유의 단점인 취성(brittleness)이 있기 때문에 충격에 파손되기 쉬운 단점이 있어 고인성이 요구되는 부품에는 제한이 있다. 그럼에도 불구하고 섬유로 강화된 세라믹스 복합재는 섬유가 없는 일반적인 세라믹스(monolith ceramics)보다는 섬유가 최적으로 조합될 경우 그 인성과 신뢰도가 높은 것으로 보고되고 있다[9-11].

한편 고온에서는 산화반응이 쉽게 일어나므로 산화저항성이 높은 세라믹스라 하더라도 산화에 의한 취성이 발생할 수 있는데, 탄화규소의 경우는 고온에서 산소와 반응하여 그 표면에 산화규소( $\text{SiO}_2$ )가 형성된다. 이 산화층은 일반적으로 탄화규소보다 열적, 기계적 물성이 낮고 탄화규소 기지와 특성불일치로 인하여 문제를 야기시킬 수 있다. 또 최근의 연구결과들에 의하면 고온의 수증기와 반응할 경우, 탄화규소 복합재의 질량이 감소된다고 보고되고 있고[12,13], 이에 대한 대책으로 내환경코팅(environmental barrier coating)을 통해 수증기와와의 접촉을 방지하는 연구가 활발히 일어나고 있다[14,15].

내환경코팅 소재로는 몰라이트(mullite,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), BSAS계 결정화유리(barium strontium aluminosilicate), 지르코니아(yttrium stabilized zirconia, YSZ), 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 이트리아( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 등이 연구되다가 최근에는 희토류가 첨가된 실리케이트(rare earth silicate) 등이 수증기에 대한 부식 저항성이 상대적으로 우수하여 많은 연구가 되고 있다[16-18].

내환경 코팅의 방법으로는 물리적 증착법(PVD), 화학적증착법(CVD) 등도 연구되었지만[19] 보호막 두께를 두껍게 코팅하기 어렵고 형상의 제한을 받기 때문에 상대적으로 후막 코팅과 복잡한 형상도 쉽게 코팅이 가능한 대기 플라즈마 용사법(air plasma spray, APS)이 많이 활용되어[20] 본 연구에서는 용사법 코팅에 대한 연구를 수행하였다. 용사 코팅 시 분말공급속도, 분사속도 등 성형공정변수가 최종 미세구조에 영향을 주어 특성이 변화되는데[21,22], 본 연구에서는 분사거리(spray distance)를 제어하여 그의 영향을 고찰하였다.

또한 본 연구에서는 탄화규소 섬유강화 탄화규소 복합

재료가 고온에서 장시간 유지될 때와 열충격이 작용하는 환경 하에서의 기계적 특성 열화정도를 평가하였다. 최근의 연구결과들에 의하면 고온노출 시 내환경 코팅층과 모재간의 열팽창계수 차이에 의해 코팅층에 균열이 발생한다는 보고가 일반적이며[23], 이를 방지하기 위해 균열의 거동에 대한 이해가 중요하다고 할 수 있다. 따라서 앞서 보고한 제조방법에 의하여 제작한 Mullite과  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ 의 복합재를 1100~1200°C의 온도에 노출시킨 후 그 균열의 발생 여부를 고찰하였고, 구형압흔법(spherical indentation)에 의해 기계적 거동에 상대적인 변화가 있는지를 평가하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 내환경 코팅

내환경 코팅을 하기 위한 모재(substrate)로써 직경 1인치(25.4 mm), 두께 약 3 mm의 Si 액상침투후 반응 소결에 의하여 제작한 LSI(Liquid silicon infiltration) SiC 섬유강화 SiC 복합재 또는 대양산업에서 액상 소결에 의해 제작한 다결정 탄화규소(SiC)를 가공, 준비하였다. 또한 내환경 코팅재와 모재의 중간정도의 열팽창계수를 갖는 본드 코트재(bondcoat)의 실리콘 분말(Si, 입도 40  $\mu\text{m}$ , Saint Gobain, Belgium)을 준비하였다. 열차폐 코팅을 위한 탑 코트재(topcoat)는 세원하드 페이싱에서 분무공정(spray drying)에 의한 몰라이트와 이터븀 실리케이트의 혼합분말(Mullite + 12 wt%  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ )을 제작하였다. 몰라이트는 평균입도 43  $\mu\text{m}$  (Mullite,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , Yichang Kebo Refractories Co., Ltd., KB-M-003)의 분말을 사용하였고, 이터븀산화물( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )은 순도 99.9%의 분말(Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., submicron, Japan)으로 부터, 실리카( $\text{SiO}_2$ , Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., Japan)와 고온합성하였다.

탄화규소 섬유(Ube Industry, SA grade, Japan)를 [0, 90]으로 배열 적층하여 preform을 제조한 후 페놀레진을 충전하여 먼저 섬유강화 플라스틱을 제조하였고, 이 때 섬유분율을 40 vol%로 유지되도록 제어하였다. 제조된 프리폼을 진공 백 함침(bagging)을 통해 압착한 상태에서 일정 온도인 180°C의 온도에서 경화시켰다. 제조된 경화체는 질소가스 분위기 내에서 1000°C의 온도에서 페놀수지의 탄화과정을 거쳤다. 이후 진공 분위기 내에서 금속 실리콘을 1450°C의 온도로 상승시켜 용융 침투시키는 LSI 공정으로 탄화규소 섬유 강화 복합재를 제조하였다.

$\text{Yb}_2\text{O}_3$  분말과  $\text{SiO}_2$  분말로부터  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  분말을 합성하기 위하여 각각의 분말을 몰비로 1:1이 되도록 무게를 측량하여 알코올에 분산시킨 후, 지르코니아 볼과 함께 24시간 동안 혼합(ball milling)해 주었다. 혼합 후에는 대기중에서 48시간, 80°C의 오븐에서 4시간 이상 건조한 후 60  $\mu\text{m}$ 의 체(sieve)를 이용하여 체가름해 주었다. 체가름한 분말을 알루미늄 도가니에 넣고 1400°C, 20시간동안 열처리를 하였

다. 열처리 분말을 다시 분쇄, 체가름한 후 물라이트 분말과 함께 알코올에 분산시킨 후 분무건조(spray drying)를 위한 분말을 제조하였다. 이 때 mullite 분말과 합성된  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  분말의 무게비가 88:12가 되도록 하였다. 분무건조에 의한 내환경 코팅재용 분말의 제조공정은 본 연구팀에서 제작한 방법과 동일하며, 이전 논문에서 보고한 바 있다[24].

이와 같이 제작한 내환경 코팅재용 분말을 모재와 본드 코트 및 탑 코트재 간의 접합력을 향상시키기 위해서 알루미늄 샌드로 샌드블라스팅(sand blasting)을 해 주었다. 본드 코트재는 고속화염 코팅법(HVOF)으로 약 100~200  $\mu\text{m}$  두께로 코팅하였으며, 탑 코트재는 대기 플라즈마 용사법(APS, 9MB, Sulzer Metco Holding AG, Switzerland)으로 약 400  $\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅해 주었다.

내환경 코팅용 구형분말을  $\text{Ar}/\text{He} = 55/5$ 의 혼합비로 섞은 기체와 함께 일정한 공급속도 60 g/min로 플라즈마 기류에 공급하였고, 이 때 전류는 475, 전압은 105 V의 일정한 값이 유지되도록 하였다. 본 연구에서는 분무 건(spray gun)과 코팅할 모재간의 거리를 100, 120, 그리고 140 mm로 변화시켜 각 조건당 10개씩 샘플을 제조하였으며, 일정한 두께에 이르기까지 300 mm/sec의 속도로 각각 18회, 21회, 24회 건을 이송시켜 내환경 코팅용 분말을 일정한 두께로 코팅해 주었다.

## 2.2 열 및 기계적 내구성 평가

내환경 코팅층의 기공과 균열 관찰을 위해 표면을 16  $\mu\text{m}$ 로 연마 후, 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  다이아몬드 서스펜션으로 경연 연마하였다. 각 연마 단계마다 두께를 측정하여 연마된 정도가 같도록 제어하였다.

고온에서 연마된 시험편들을 장시간 유지시키는 등온 시험에는 박스형 로(Muffle Box Furnace, (주)아전 가열 산업)를 사용하였고 밀폐된 공간에 코팅층이 상부에 위치하도록 각 시험편을 배치한 후 열이 공기 중으로 코팅층에 가해지도록 하였다. 5°C/min의 속도로 1100°C까지 승온시켰고 최종 온도에 도달한 후 100시간 동안 유지하여 각 시험편들의 열내구성을 평가하였다.

추가적으로 열 내구성을 평가하기 위한 열충격 시험을 수행할 때는 이전 시험과 동일한 조건의 시험편들을 사용하였고, 챔버(chamber)가 모터에 의해 이동이 가능한 수평형 열충격기(아전가열산업)를 사용하여 시험하였다. 고정된 하부의 Hot plate에 각 시험편들을 배치할 때 모재는 하부 Hot plate의 열을 받도록 배치하였고, 코팅층은 상부에 노출시켜 챔버의 열을 받도록 하였다. 처음에 Hot plate위에 올려진 시험편들을 SiC 챔버로 밀폐시킨 상태에서 하부 모재에는 900°C, 상부 코팅층에는 1200°C까지 5°C/min 속도로 온도를 올려주었다. 승온 이후에 유지 시간없이 상부 챔버를 이동시켜 코팅층을 상온에 노출시켰다가 다시 1200°C 상부 챔버로 코팅층에 밀폐하기를 반복하여 이 주기를 1 사

이클로, 총 3000사이클 동안 열충격을 가해주었다.

모든 열 내구성 평가 시험 전·후에 광학현미경을 이용해 표면을 관찰하여 기공과 균열을 분석하였고, 이미지 분석기로 균열을 표시하였다. 그 후에 코팅 거리에 따른 기계적 특성을 비교, 평가하기 위해 열 내구성 시험 전 후의 샘플들을 구형압흔법(spherical indentation)을 이용하여 압흔 하중에 따른 변위를 구했다. 만능 시험계(Instron 5567, UK)의 지그에 반경 3.18 mm의 구형 초경(tungsten carbide)볼을 부착하여 코팅층에 3 N/min 속도로  $P = 10$  N까지 하중을 가한 후 본 시험을 바로 이어서 시행하였다. 본 시험에는 0.1 mm/min의 속도로  $P = 500$  N까지 하중을 가하고 최종 하중 도달 시 같은 속도로 하중을 제거해 주었으며 시험 동안 각 하중마다 신장계(extensometer)로 변위를 측정하였다. 시험편들의 코팅층 내 5개 이상의 영역에 시험하였고 압흔 하중과 변위 결과 값들을 평균 계산하였고 얻어진 그래프들의 데이터를 통해 상대 탄성계수(Relative Elastic modulus)와 상대 경도(Relative hardness)를 계산하여 비교 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 내환경 코팅 결과

내환경 코팅분말을 코팅하기 위해 분무건조(spray drying)법에 의해 제조한 구형의 출발 분말(granule)들을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 내환경코팅층은 일반적으로 열차폐코팅층과는 다르게 고온에서의 수증기 침투를 막기 위해 치밀질의 코팅층을 제작하는 것이 바람직하다. 따라서 가능한 한 입도 분포가 좁은 것이 유리하며 균일한 치밀질의 분말 제조가 필요하다. 본 연구에서 제작한 출발분말들은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 치밀하며, 거의 구형에 가까운 분말을 제작함으로써 플라즈마 코팅장비에서 수송 기체와 함께 출발 원료가 원활히 이동될 수 있도록 하였다.

모재로 사용한 탄화규소 복합재의 미세구조 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 실리콘의 용융 침투와 급속한 반응에 의

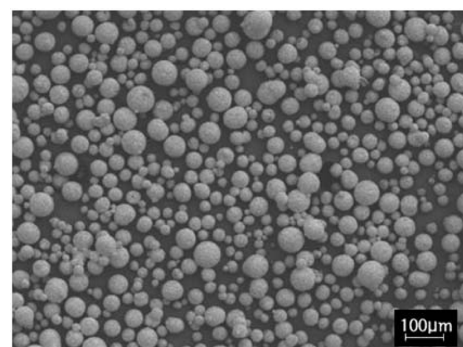
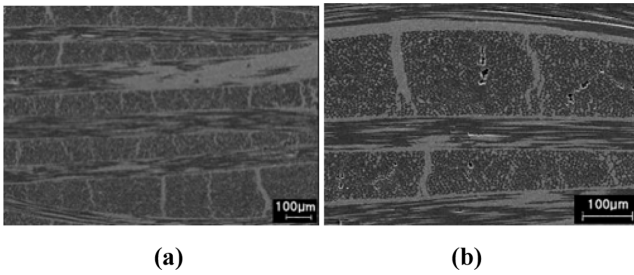


Fig. 1. SEM micrograph of Mullite + 12 wt% $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  powder for EBC





**Fig. 2.** SEM images of SiC<sub>f</sub>-SiC showing cross-section with different magnification. (a) x100 and (b) x200



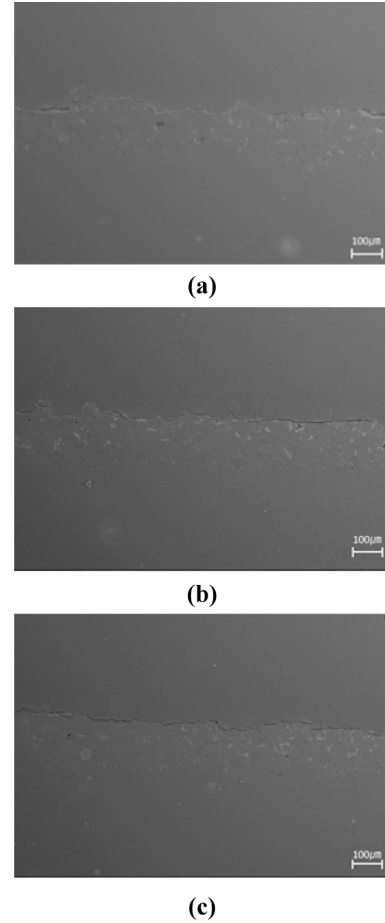
**Fig. 3.** Optical micrograph of EBC surface after coating process at spray distance of 100 mm with different magnification (a) x50 and (b) x200

하여 Fig. 2(b)와 같이 일부 기공들은 있으나, Fig. 2(a)와 같이 전반적으로 탄화규소 모재가 비교적 치밀하게 형성된 것을 볼 수 있고, 적층에 의하여 탄화규소 섬유가 수평으로 배열된 것을 확인할 수 있다. 탄화규소 섬유와 모재 간의 밀도와 열팽창계수 차이로 섬유의 배열방향에 수직하게 균열이 형성되었으나, 이러한 균열은 열과 냉각에 노출되었을 때 변형(strain)을 완화시킬 수 있는 변형저항성에 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 3은 분무 거리 100 mm로 코팅한 Mullit와 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>를 12 wt% 첨가한 복합재의 표면을 경면 연마한 후 광학현미경으로 관찰한 사진이다. 사진에서와 같이 밝은 상에 다소 어두운 상이 분산되어 있는 것을 알 수 있는데, 이는 기공상이 아니고 Fig. 3(b)에서 관찰할 수 있는 바와 같이 분산된 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>상이다. Fig. 3(a) 사진에서와 같이 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>가 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있으며, 따라서 주어진 플라즈마 용사의 성형 조건 하에서 기공이 거의 없는 치밀질로 코팅된 것으로 생각된다.

SiC 모재 위에 Si로 본드코팅(bondcoat)을 하고, 그 위에 내환경코팅용 분말을 대기플라즈마 용사한 후, 절단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 사진에서 중간 정도에 위치하는 것이 본드 코팅층이며, 그 위에 치밀하게 코팅된 층이 내환경 코팅층(EBC)이다.

사진에서와 같이 탑 코팅층 모두 분무 거리에 상관없이 매우 치밀하게 코팅된 것을 확인할 수 있었다. 탑 코팅층과 본드 코팅층 간의 계면에 존재하는 균열(cracks)이 관찰되



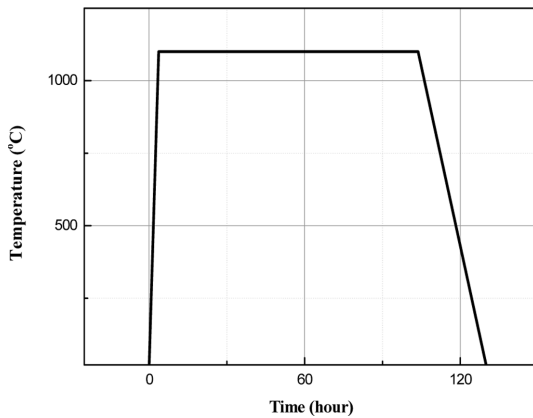
**Fig. 4.** SEM micrographs showing cross-section of SiC<sub>f</sub>-SiC with EBC (a) coated at 100 mm away from spray gun, (b) 120 mm and (c) 140 mm, respectively

었는데, 이는 플라즈마 용사 후 형성된 균열은 아니며 미세 조직 관찰을 위해 시험편을 절단하는 공정 도중 형성된 것이다. 왜냐하면 이후에 기술할 바와 같이 열 내구성평가 시 이러한 계면균열을 따라 진행될 가능성이 높은 계면박리 현상이 관찰되지 않았기 때문이다. 분무 거리에 관계없이 내환경 코팅층이 모두 치밀한 층을 형성한다는 결과는 고온에서 수증기와 반응 효과를 효과적으로 차단할 수 있을 것으로 기대되는 결과이다.

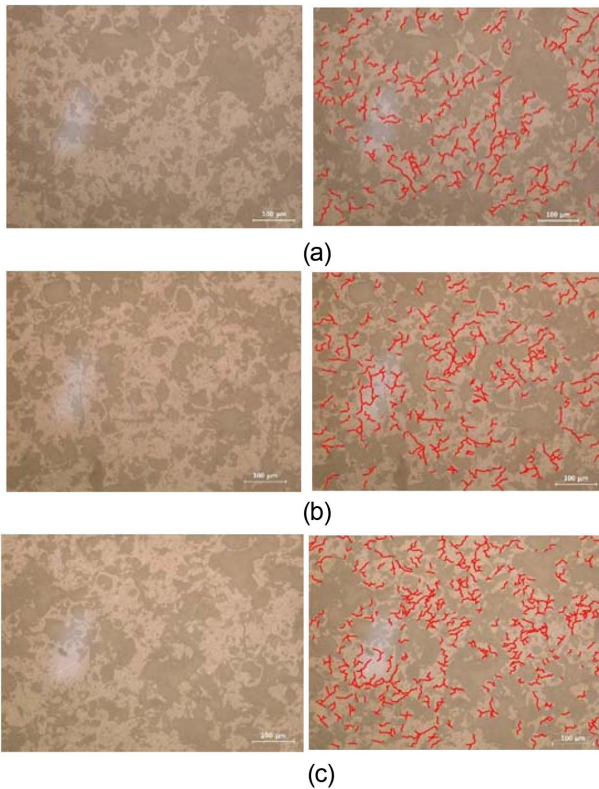
### 3.2 열 및 기계적 내구성 평가 결과

서로 다른 분사 거리 조건에서 제조한 시험편 1개씩을 선정하여 1100°C의 온도에서 100시간동안 열처리한 후 상온에서 자연 냉각시킨 실험 과정을 온도-시간 그래프로 Fig. 5에 나타내었다. 또 열처리 실험 후 내환경 코팅층의 표면을 관찰한 광학 현미경 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 그림의 (a), (b), (c)에 100, 120, 140 mm 분사 거리에 따른 코팅층 표면의 광학 현미경 사진을 각각 나타내었다.

모든 표면은 치밀질로서 기공상들은 발견할 수 없었다.



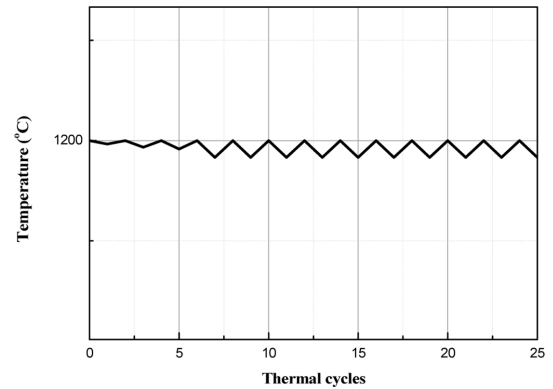
**Fig. 5.** Temperature-Time graph for heat treatment at after 1100°C for 100 hr



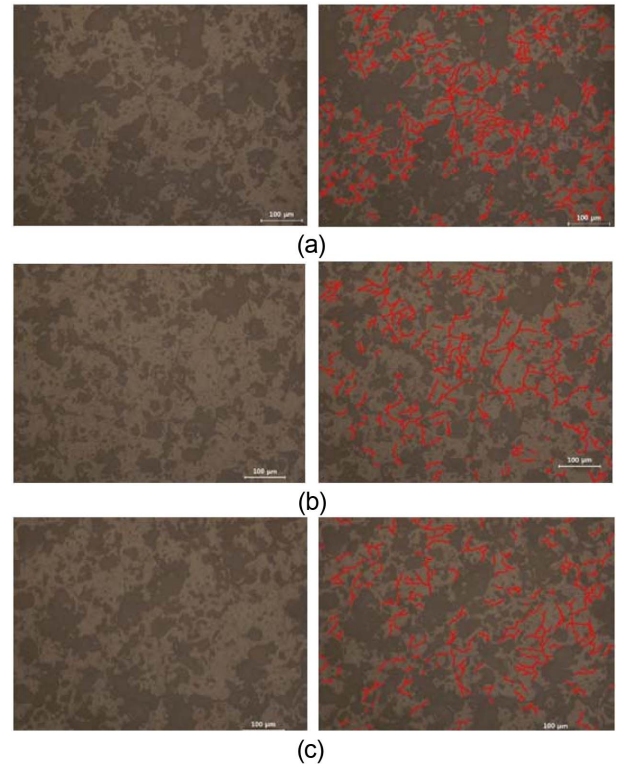
**Fig. 6.** Optical micrographs of surface after 1100°C for 100 hr heat treatment, (a) spray distance 100 mm, (b) 120 mm and (c) 140 mm

반면 열처리 이후 모든 표면에서 미세한 균열(cracks)들이 형성되었음을 발견하였는데, 이러한 균열들을 이미지 분석기를 이용하여 관찰한 후 도시한 그림을 각 사진의 우측에 나타내었다. 그림에서와 같이 큰 차이는 없었으나 분무 거리가 클수록 균열의 밀도가 다소 증가하는 것을 알 수 있다.

각 분무거리에서 제조한 코팅재들에 대하여 1200°C의 온도에서부터 주기적으로 상온에 노출시켰을 때 표면온도의 실측치를 Fig. 7에 나타내었다. 상온노출에 의해 100°C의 감



**Fig. 7.** Temperature-Time graph for thermal shock at 1200°C for 3000 cycles



**Fig. 8.** Optical micrographs of surface after 1200°C for 3000 cycles thermal shock test, (a) coating spray distance 100 mm, (b) 120 mm and (c) 140 mm

소가 일어나는 것으로 계속되었으며 이 온도 차에서 3000 사이클까지 열충격 시험을 가하였다.

열충격 실험 후에 그 코팅표면을 광학현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 역시 모든 표면에 기공상들이나 거시균열(macroscopic cracks)은 관찰되지 않았지만, 미세한 균열(microcracks)들이 형성되었다. 그러나 균열 밀도들은 등온에서 장시간 열을 가한 경우보다는 열충격을 가한 경우가 감소함을 Fig. 6과 비교하여 알 수 있었다. 이는 열충격 시 주기적인 냉각이 가해지기 때문으로 생각된

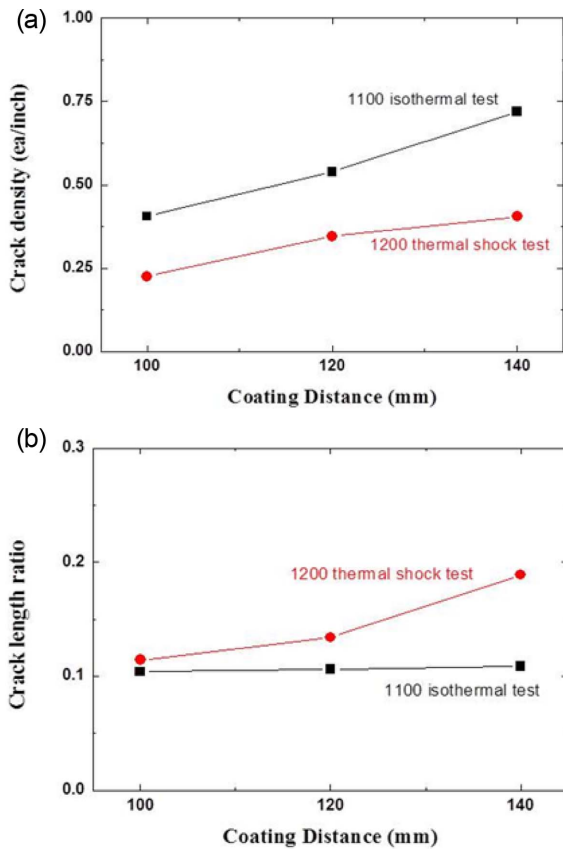


Fig. 9. (a) Crack density and (b) crack length ratio on the surface of EBC layer as a function of coating distance

다. 즉 1100°C의 온도에서 100시간 노출된 경우에 비하여, 1200°C의 보다 고온이라 하더라도 고온에 노출된 시간은 상대적으로 적는데 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 6과 Fig. 8의 표면에 형성된 균열의 밀도와 균열의 길이 등을 이미지 분석기로 분석한 결과를 Fig. 9에 도시하였다.

균열 밀도와 균열 길이는 시험편끼리 상대 비교를 하기 위해 사진 가로 길이를 기준으로 각각의 비율을 계산하였으며, 균열 밀도는 사진의 가로 1 inch에 걸쳐지는 균열 개수를 나타내고 균열 길이 비는 사진 가로 1 cm에 걸쳐지는 균열들의 평균 길이를 나타낸다. Fig. 9(a)는 내환경 코팅층에 열적 내구성을 평가한 결과로서 1100°C에서 100시간 장시간 노출한 후와, 1200°C에서 3000 cycles 동안 열충격시험을 수행한 후 표면에 발생한 균열 밀도를, 분무 거리의 함수로 나타낸 결과이다. 그래프에서와 같이 분무 거리가 증가함에 따라 균열 밀도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 분무 거리가 증가하면 1회 패스된 코팅층의 두께가 감소하므로, 정해진 총 두께에 이르도록 패스(pass)된 횟수를 증가시켰기 때문에 증가된 코팅층 밀도에 의해 응력차가 증가함에서 오는 결과로 생각된다[25]. 또한 1100°C에서 100시간동안 장시간 평가한 경우가, 1200°C에서 3000 cycles 동안 열충격 시험을 수행한 경우보다 균열 밀도가 증가하였

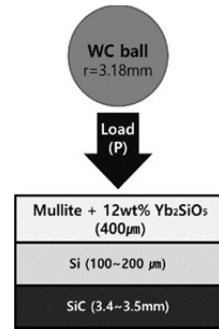


Fig. 10. Schematic illustration of indentation for indenter WC ball and sample size comparison

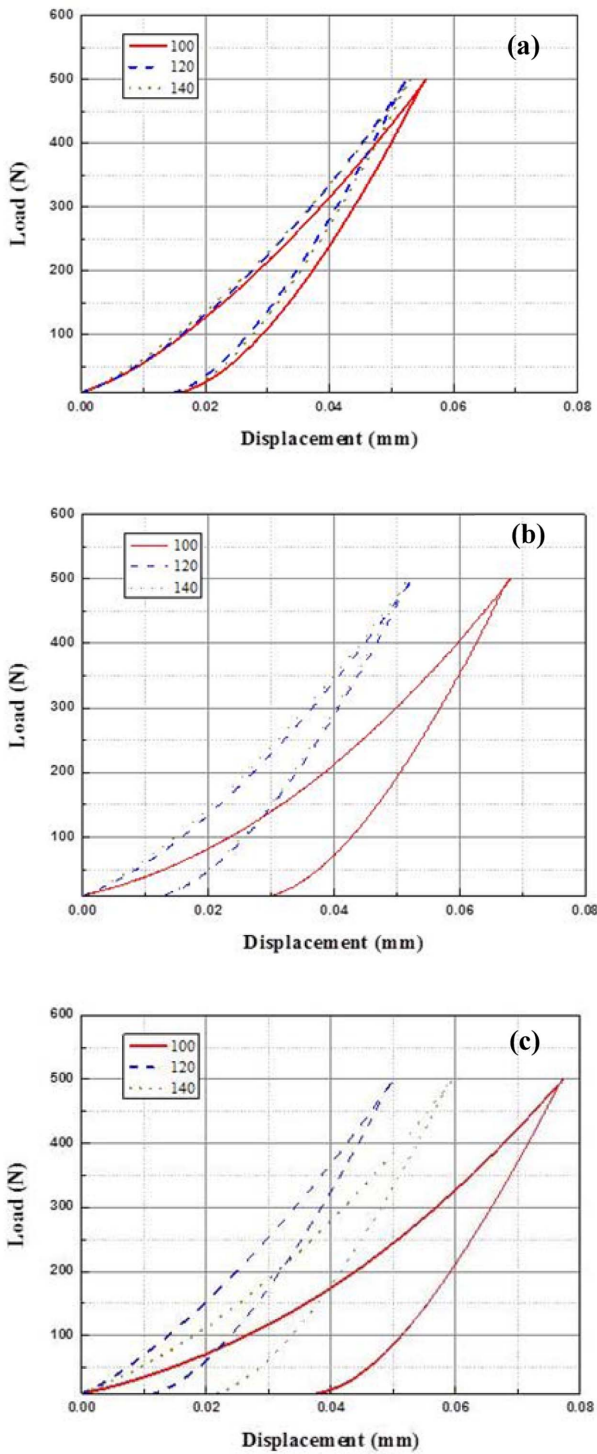
는데, 그 이유는 앞 단락에서 고찰한 바와 같이 열충격을 가할 때 주기적인 냉각이 가해지기 때문으로서 열에 노출된 시간의 차이에 의한 결과라고 여겨진다. 한편, 동일한 조건 하에서 열적 내구성 평가를 수행한 후 내환경 코팅층에 형성된 균열의 상대적 길이를 측정하여 Fig. 9(b)에 나타내었다. 1100°C에서 100시간 동안 장시간 평가한 경우에는 균열의 길이 비가 분무 거리에 따라 큰 차이를 보이지 않았으며, 1200°C에서 3000 cycles 동안 열충격 시험을 수행한 경우는 분무 거리에 따라 균열의 평균 길이가 증가하였다. 이는 열충격 수행 동안 열변화에 의해 균열이 성장하였기 때문으로 생각되며, 분무 거리 변수는 열충격 시험의 경우가 균열 길이 변화에 더 큰 영향을 미친다는 것을 의미한다.

서로 다른 분무거리에서 제조된 EBC 시험편들에 대해 열적 내구성 평가를 수행하기 전, 후의 각 1개의 시험편들의 표면 위에 반경 3.18 mm의 초경 구(WC sphere)로 압흔 시험을 총 5회 이상 수행하였고, 그 모식도는 Fig. 10과 같다.

압흔 시험 도중의 변위를 하중에 대해 측정한 결과를 평균 값으로 계산한 후 그래프로 도시하여 Fig. 11에 나타내었다. 그림의 Fig. 11(a)는 열적 내구성 평가를 수행하기 전 각각 분사 거리 100, 120, 140 mm에서 코팅한 코팅재의 표면에 초경 구를  $P = 500$  N까지 압입한 후 제거 시까지의 압흔 하중-변형을 곡선을 도시한 것이며, Fig. 11(b)는 1100°C에서 100시간동안 장시간 열처리한 시험편들에 대해 같은 조건에서 압흔 시험하여 곡선을 얻은 결과이다. 또 Fig. 11(c)는 1200°C에서 3000 cycles 동안 열충격 시험을 수행한 시험편들에 대한 압흔 시험 시의 하중-변형을 곡선이다.

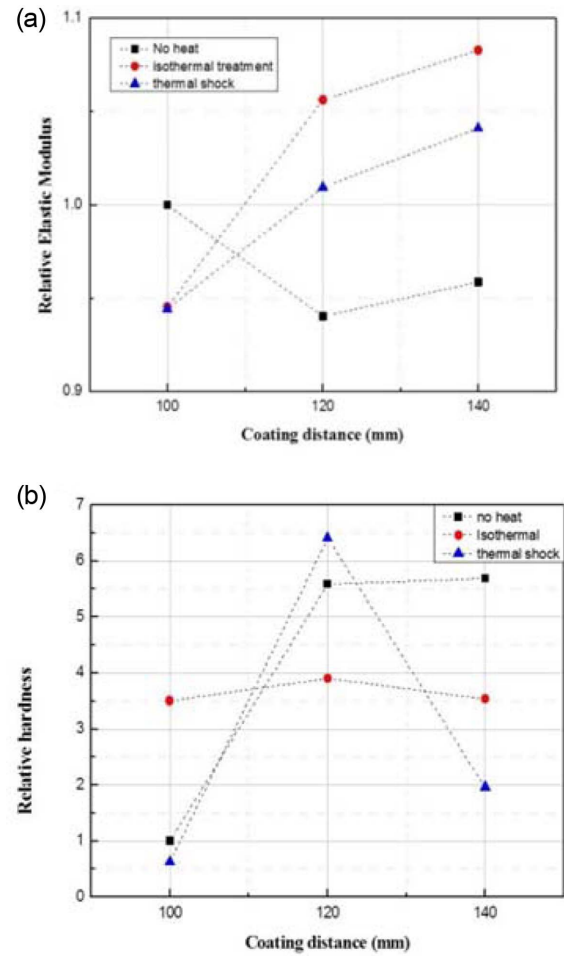
열 내구성 시험 전에는 Fig. 11(a)에서와 같이 100 mm에서 분사한 코팅층이 상대적으로 소성거동을 나타내었으며, 140 mm에서 분사한 코팅층이 상대적으로 탄성 거동을 나타내었다. 이러한 결과는 분무 거리가 증가함에 따라 일정한 두께에 이르도록 패스(pass)된 횟수를 증가시켰기 때문에, 이에 의해 증가된 코팅층 밀도에 기인한 결과로 생각된다. 1100°C에서 100시간 장시간 노출한 후에는 Fig. 11(b)와 같이 가해진 열에 의해 분무 거리에 상관없이 코팅재가 탄성적으로 변화하는 것을 알 수 있다. 한편 1200°C에





**Fig. 11.** Indentation load-displacement curves at  $P = 500$  N using WC sphere radius  $r = 3.18$  mm for EBC with (a) no heat treatment, (b) heat treatment at  $1100^{\circ}\text{C}$  for 100 hr and (c) thermal shock from  $1200^{\circ}\text{C}$  to air for 3000 cycle

서 3000 cycles 동안 열충격 시험을 수행한 후의 기계적 거동은 Fig. 11(c)에서와 같이 140 mm에서 분사한 코팅재에서 큰 열화가 발생하였는데 이는 증가된 균열의 길이에 기



**Fig. 12.** (a) Relative elastic modulus set standard the elastic modulus of specimen coated EBC at 100 mm without heat treatment and (b) Relative hardness based on the hardness of the same standard as relative elastic modulus

인한 것으로 생각된다. Fig. 11의 결과를 종합해보면 열 내구성 평가 전·후의 그래프 분석을 통해 120 mm의 분사거리에서 코팅한 내환경 코팅재의 거동 변화가 가장 적기 때문에 120 mm의 분사 거리가 최적 거리라는 결론을 도출하였다.

압흔 시험에서 contact stiffness라고 할 수 있는 데이터는 Fig. 11에서 볼 수 있는 변위(displacement)와 관련 있으며, 각 하중에서의 변위 값을 다음 식 (1)에 대입할 수 있다[26].

$$P = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} (h - h_f)^{3/2} \quad (1)$$

여기서  $h$ 는 각 변위,  $E$ 는 탄성 계수이며  $h_f$ 는 잔류 변위 값으로 하중 제거 시 탄성 정도를 알 수 있고,  $R$ 은 압자의 반경을 의미한다. Unloading시 각 하중  $P$  값에 대해 변위 값을  $h$ 에 대입한 후 탄성 계수  $E$  값을 계산하였고, 그 중에서 최대 하중의 절반보다 큰 임의의 하중 280 N일 때의 탄성 계

수 값을 상대적으로 비교하여 Fig. 12(a)에 나타내었다. 이때 상대적인 탄성 계수 값은 실험 전 분무 거리 100 mm 시험편의 탄성 계수 값을 기준으로 모든 시험편들의 탄성 계수 값을 환산하였다. Fig. 12(a)를 보면 탄성 계수 값들은 차이가 있으나 대체적으로 서로 미소한 차이를 보였다. 식 (1)에서 알 수 있듯이 탄성 계수 값은  $h$ 와  $h_p$ 의 차이 값에 반비례하기에 열 내구성 시험 전에는 분무 거리 100 mm가 가장 큰 탄성 계수 값을 가졌다. 하지만 모든 열 내구성 시험 후에는 그 탄성 계수 값이 감소하였고, 반면에 분무 거리 120 mm와 140 mm인 시험편의 탄성 계수 값은 시험 전에 비해 값이 증가하였다. 이 중 분무 거리 140 mm가 가장 큰 탄성 계수 값을 가지지만 분무 거리 120 mm 시험편과 큰 차이는 없었다.

경도 값은 가해진 하중을 하중이 가해지는 면적으로 나눈 값으로서 식 (2)으로 구하고, Oliver와 Pharr 이론에 의한 식 (3)으로 하중이 가해지는 면적  $A$ 를 구할 수 있다[26].

$$H = \frac{P}{A} \quad (2)$$

$$A = 24.5h_p^2 \quad (3)$$

여기서  $h_p$ 는 소성 깊이(plastic depth)이고, 압흔 시험 후 잔류 변위(residual displacement)와 연관되어 도출할 수 있는 값이다. 이러한 나노역학(nanomechanics) 이론에 근거해 볼 때, 시험편의 경도 값은 unloading시 변위가 원점으로 되돌아 오지 못하여 발생하는 잔류변위(residual displacement)값과 관련이 있게 된다. 따라서 Fig. 11(a)을 보면 열 내구성 시험 전에는 분무 거리가 100 mm일 때 잔류 변위가 가장 크므로 가장 작은 경도 값을 가지고, 모든 열 내구성 시험 후에는 분무 거리 120 mm일 때 잔류 변위가 가장 작으므로 가장 큰 경도 값을 가진다는 것을 알 수 있다. 식 (2),(3)을 통해 열 내구성 시험 전의 분무 거리 100 mm 시험편의 잔류변위의 제곱 값의 역수치를 1.0으로 두고 나머지 결과들을 상대 경도 값으로 환산할 수 있고, 이를 Fig. 12(b)에 비교하여 나타내었다. Fig. 12(b)를 보면 분무 거리 120 mm 시험편은 다른 분무거리보다 모든 열 내구성 시험한 후에 경도가 증가하였음을 알 수 있는데 120 mm에서 시험편의 상대적 경도 값이 증가한 이유는, 고온에 의해 소결이 일어나 밀도가 증가하였기 때문인 것으로 보인다. 그러나 분무 거리 140 mm일 때는 시험편의 경도 값은 열 내구성 시험 이후에도 120 mm에 비하여 감소하였다. 이는 균열에 의해 탄성 거동에 제한을 받았기 때문인 것으로 생각된다[28,29]. 즉 열에 노출되는 시간에 따라 또는 균열에 의한 영향들이 탄성 거동에 영향을 주기 때문인 것으로 판단된다[27-29]. Fig. 12의 결과를 통해 분무 거리 120 mm에서 코팅한 시험편이 등온 열화 이후나 열충격 이후에 경도 값이 상대적으

로 가장 크고, 탄성계수 역시 시험 전에 비해 증가한다는 것을 알 수 있다. 따라서 분무 거리 120 mm에서 코팅하는 것이 고온의 환경에서 전반적으로 안정적이고, 특히 장시간 고온에 노출되는 환경에서 가장 적합하다고 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

고온에서 탄화규소 복합재의 산화와 수증기와의 반응을 방지하기 위해 사용되는 내환경 코팅재의 열 내구성과 기계적 특성을 비교 평가하였다. 시험편은 SiC<sub>f</sub>/SiC 복합재에 각각 Si로 본드 코팅하고 Mullite 88 wt% + Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 12 wt%를 대기 플라즈마 용사법(air plasma spray, APS)으로 코팅하였으며, 이 때 분사 거리(spray distance)를 100, 120, 140 mm로 서로 다르게 제어하여 코팅재들을 제조하였다. 열 내구성을 평가하기 위해 1100°C에서 100시간동안 장시간 유지하는 시험과 1200°C에서 열충격을 가하여 3000사이클 동안 시험하였다. 열 내구성 시험 전, 후에 표면 균열을 관찰하고 압흔 시험법으로 시험편의 대한 하중-변위 곡선을 얻어 기계적 특성을 평가하였으며, 코팅 거리에 따라 그 결과들을 상호 비교하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 시험편을 1100°C에서 100시간동안 유지하는 등온 열화 시험과 1200°C에서 3000사이클 열충격 시험한 후에 경면 연마한 표면을 관찰하여 상대적인 균열 밀도와 길이 비를 분석하였다. 모든 시험편의 균열 밀도가 열 내구성 시험 후에 증가하였으며 분무 거리가 코팅 두께나 밀도에 미치는 영향 때문에 분무 거리가 멀수록 균열 밀도가 증가하는 경향을 나타내었다. 균열 길이 비는 등온 열화 시험에서는 변화가 거의 없었으나 열충격 시험에서는 분무 거리에 따라 증가하는 경향을 보였다. 하지만 계면 박리나 거시 균열은 생기지 않았다.

2) 구형 압흔 시험을 수행하여 열 내구성 시험 전, 후에 따른 하중-변위 거동을 분석하고 그 결과를 분무 거리에 따라 비교하였다. 분무 거리 120 mm 시험편은 열 내구성 시험 후에도 대부분 탄성적인 거동을 보였는데, 이는 고온 노출에 의한 소결현상에 의한 것으로 생각되었다. 반면 열충격 시험 후에 분무 거리 140 mm인 시험편은 균열에 의해 열화가 발생하였다.

3) 열 내구성 시험 후의 하중-변위 데이터를 통해 상대적인 탄성 계수와 경도를 비교하였을 때, 분사 거리 120 mm에서 코팅한 시험편이 열 내구성 시험 이후에 경도 값이 상대적으로 가장 크고, 탄성계수도 시험 후에 증가하는 것을 알 수 있다.

4) 이상으로 본 연구에서 내환경 코팅재는 120 mm의 코팅 거리 조건에서 코팅했을 때 열에 노출되는 환경에서 비교적 안정적이며, 특히 장시간 고온의 환경에서 사용되기 적합한 조건으로 평가된다.



## 후 기

This work was supported by the IT R&D program of MOTIE/KEIT [NO. 10043819, Development of Highly Reliable SiC Fiber-Reinforced Ceramic Composite for High Efficiency Jet Engine and Micro Gas Turbine].

## REFERENCES

1. Bansal, P. N., *Handbook of Ceramic Composites*, Springer Science & Business Media, USA, 2006.
2. Kowbela, W., Brucea, C.A., Tsoua, K.L., Patela, K., Withersa, J.C., and Youngbloodb, G.E., "High Thermal Conductivity SiC/SiC Composites for Fusion Applications", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 283-287, 2000, pp. 570-573.
3. Kowbel, W., Bruce, C.A., Tsou, K.L., Patel, K., Withers, J.C., and Youngblood, G.E., "High Thermal Conductivity SiC/SiC Composites for Fusion Applications", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 283-287, Part 1, 2000, pp. 570-573.
4. Yamada, R., Igawa, N., and Taguchi, T., "Thermal Diffusivity/Conductivity of Tyranno SA Fiber- and Hi-Nicalon Type S fiber-reinforced 3-D SiC/SiC Composites", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 329-333, 2004, pp. 497-501.
5. Levine, S.R., Opila, E.J., Halbig, M.C., Kiser, J.D., Singh, M., and Salem, J.A., "Evaluation of Ultra-high Temperature Ceramics for Aero Propulsion Use", *J. European Ceramic Society*, Vol. 22, 2002, pp. 2757-2767.
6. Park, H.J., Kim, H.E., and Niihara, K., "Microstructure and High-temperature Strength of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SiC Nanocomposite", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, 1998, pp. 907-914.
7. Poortemana, M., Descamps, P., Cambiera, F., Plisnierb, M., Canonneb, V., and Descampsb, J.C., "Silicon Nitride/silicon Carbide Nanocomposite Obtained by Nitridation of SiC: Fabrication and High Temperature Mechanical Properties", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, 2003, pp. 2361-2366.
8. Ashby, M.F., and Jones, D.R.H., *Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures and Processing*, Butterworth-Heinemann, UK, 2012.
9. Larochele, K.J., and Morscher, G.N., "Tensile Stress Rupture Behavior of a Woven Ceramic Matrix Composite in Humid Environments at Intermediate Temperature Y Part I", *Applied Composite Materials*, Vol. 13, 2006, pp. 147-172.
10. Shao, J., Li, W., Deng, Y., Ma, J., Zhang, X., Geng, P., Kou, H., Chen, L., and Wu, X., "Theoretical Models and Influencing Factor Analysis for the Temperature-dependent Tensile Strength of Ceramic Fibers and Their Unidirectional Composites", *Composite Structures*, Vol. 164, 2017, pp. 23-31.
11. Denga, Y., Li, W., Wangb, R., Shaoa, J., Genga, P., Koua, H., Zhanga, X., and Maa, J., "Temperature Dependent First Matrix Cracking Stress Model for the Unidirectional Fiber Reinforced Ceramic Composites", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 37, 2017, pp. 1305-1310.
12. Robinson R., "SiC Recession Caused by  $\text{SiO}_2$  scale Volatility under Combustion Conditions: I, Experimental Results and Empirical Model", *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, pp. 1817-1825.
13. Fang, X., Liu, F., Su, H., Liu, B., and Feng, X., "Ablation of C/SiC, C/SiC-ZrO<sub>2</sub> and C/SiC-ZrB<sub>2</sub> Composites in Dry Air and air Mixed with Water Vapor", *Ceramics International*, Vol. 40, 2014, pp. 2985-2991.
14. Xu, J., Sarin, V.K., Dixit, S., and Basu, S.N., "Stability of Interfaces in Hybrid EBC/TBC Coatings for Si-based Ceramics in Corrosive Environments", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 49, 2015, pp. 339-349.
15. Lee, K.N., and Miller, R.A., "Development and Environmental Durability of Mullite and Mullite/YSZ Dual Layer Coatings for SiC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramics", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 86-87, 1996, pp. 142-148.
16. Ueno, S., Lin, H.T., and Ohji, T., "Corrosion and Recession Mechanism of  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ /mullite Eutectic", *J. European Ceramic Society*, Vol. 28, 2008, pp. 2359-2361.
17. Lee, K.N., Fox, D.S., and Bansal, N.P., "Rare Earth Silicate Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC Composites and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramics", *J. European Ceramic Society*, Vol. 25, 2005, pp. 1705-1715.
18. Xu, Y., Hu, X., Xu, F., and Li, K., "Rare Earth Silicate Environmental Barrier Coatings: Present Status and Prospective", *Ceramics International*, Vol. 43, 2017, pp. 5847-5855.
19. Lee, K.H., and Byeon, U.S., "Current State and Application of Carbon Composites", *Prospect of Industrial Chemistry*, Vol. 17, 2014, pp. 40-47.
20. Richards, B.T., Zhao, H., and Wadley, H.N.G., "Structure, Composition, and Defect Control During Plasma Spray Deposition of Ytterbium Silicate Coatings", *Journal of Materials Science*, Vol. 50, 2015, pp. 7939-7957.
21. Richards, B.T., Zhu, D., Ghosn, L.G., and Wadley, H.N.G., "Mechanical Properties of Air Plasma Sprayed Environmental Barrier Coating (EBC) Systems: Preliminary Assessments", *Developments in Strategic Ceramic Materials : Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol. 36, 2015, pp. 219-237.
22. Kucuk, A., Berndt, C.C., Senturk, U., Lima R.S., and Lima, C.R.C., "Influence of Plasma Spray Parameters on Mechanical Properties of Ytria Stabilized Zirconia Coatings. I: Four Point Bend Test", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 284, 2000, pp. 29-40.
23. Franco, A., and Royer-Carfagni, G., "Contact Stresses in Adhesive Joints due to Differential Thermal Expansion with the Adherents", *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 87, 2016, pp. 26-38.
24. Feng, F.J., Moon, H.S., Kwak, C.W., Park, J.Y., and Lee, K.S., "Fabrication and Characterization of Environmental Barrier Coatings by Spray Drying and Atmospheric Plasma Spraying for Protection of Silicon Carbide Ceramics", *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 51, 2014, pp. 481-486.
25. Ali, A.A., and Bhatt, R.T., "Thermal Residual Stress in Environmental Barrier Coated Silicon Nitride-Modeled", *Advanced Ceramic Coatings and Interfaces IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol. 30, pp. 105-111.
26. Oliver, W.C., and Pharr, G.M., "Measurement of Hardness and

- Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology”, *Journal of Materials Research*, Vol. 19, 2004, pp. 3-20.
27. Lee, K.S., “Initiation in Hard Ceramic Coating Layer”, *KSME International Journal*, Vol. 17, 2003, pp. 1928-1937.
28. Hutchinson, J.W., and Suo, Z., “Mixed Mode Cracking in Layered Materials”, *Advances in Applied Mechanics*, Vol. 29, 1992, pp. 63-191.
29. Bermejo, R., and Danzer, R., “High Failure Resistance Layered Ceramics Using Crack Bifurcation and Interface Delamination as Reinforcement Mechanisms”, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 77, 2010, pp. 2126-2135.