

초고온 세라믹스의 발전 동향

이세훈[†] · 박민성 · 저우원

Development of Ultra-High Temperature Ceramics

Sea Hoon Lee[†], Min-Sung Park, Yun Zou

ABSTRACT: Ultra-high temperature ceramics (UHTC) such as ZrB_2 , ZrC , HfB_2 , HfC and TaC have been recently investigated for the application to hyper-sonic systems such as nose-cone, rocket nozzle and leading edge. In this paper, the recent research results about UHTC have been reviewed. Domestic and international research results about UHTC mainly during the last 5 years were briefly summarized. Also, the results of C³HARME project, which was one of the Horizon 2020 program in EU, to get over the problems of UHTC such as brittleness through the fabrication of ultra-high temperature ceramic matrix composites (UHTCMC) were briefly introduced.

초 록: ZrB_2 , ZrC , HfB_2 , HfC 및 SiC 등의 초고온 세라믹스(UHTC, ultra-high temperature ceramics)들은 최근 주목 받고 있는 극초음속 체계 및 차세대 우주왕복선 등에 적용하기 위하여 최근 활발한 연구가 진행되고 있다. 본 논문에서는 한국, 중국, 미국, 일본 및 EU 등지에서 최근 5년간 발표된 주요 연구 결과들을 위주로 간략히 소개하였다. 또한 초고온 세라믹스의 단점인 취성 문제를 극복하기 위한 세라믹 섬유강화 복합재료 제조를 목적으로 Horizon 2020 프로그램의 일환으로 범 유럽차원에서 공동연구로 수행된 C³HARME 프로젝트의 내용 및 결과를 간략히 보고하였다.

Key Words: 초고온 세라믹스(Ultra-high temperature ceramics), 세라믹 섬유강화 복합재료(Ceramic matrix composites), 세라믹 공정(Ceramic processing), C³HARME

1. 서 론

최근 우크라이나 전쟁에서 러시아의 극초음속 미사일 킨잘이 실전 사용되어 우크라이나의 지하시설을 파괴한 것으로 보고되고 있다[1]. 이는 극한환경에서 사용되는 첨단 무기체계가 미래에 전투의 주요 수단이 될 수 있다는 좋은 예시가 되고 있다. 미사일이 마하 5 이상의 극초음속으로 순항할 때 미사일의 첨두부와 날개 및 노즐부는 초고온, 극초음속의 극한환경에 노출되며, 체계가 이러한 환경에서 파괴되지 않고 제 성능을 발휘하기 위해서는 초고온 세라믹을 비롯한 극한환경용 소재의 적용이 필요하다. 초고온 세라믹(UHTC, Ultra-high temperature ceramics)은 초고온

혹은 초고온과 초고속이 함께 적용되는 극한 환경에서 우수한 내열 및 내삭마 특성을 갖는 세라믹 소재이다[2].

Fig. 1은 Mach 속도 증가에 따른 초음속 체계 표면의 공력가열에 의한 온도 증가를 보여준다. SR-71 Black bird 정찰기의 운항 속도인 Mach 3 이하일 경우 공력가열에 의한 체계 표면온도가 500°C 이하로 티타늄 등의 금속소재 적용이 가능하나 속도가 Mach 4로 증가할 경우 표면 온도는 1000°C 내외로 초내열 합금의 적용 온도범위를 넘어서게 되고 극초음속 영역인 Mach 5에서는 체계 표면 온도가 1500°C 이상으로 초고온 세라믹스 등 고내열 소재의 적용이 요구된다.

Fig. 2에 다양한 고용점 소재의 녹는점을 정리하였다. 단

Received 27 June 2022, received in revised form 12 July 2022, accepted 12 August 2022

*Department of Space and Defense Materials, Korea Institute of Materials Science

[†]Corresponding author (E-mail: seahoon1@kims.re.kr)

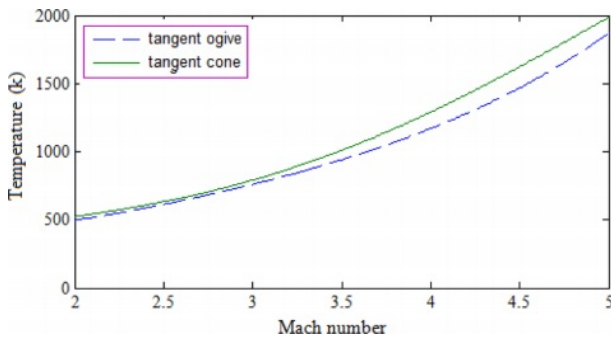


Fig. 1. Surface temperature increase by aerodynamic heating with the increase of speed [3]

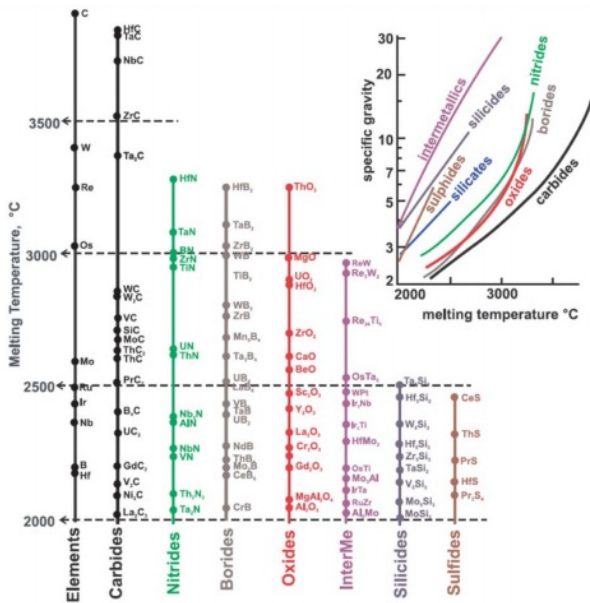


Fig. 2. Melting temperature of refractory materials [4]

일상으로 높은 녹는점을 갖는 소재들로는 탄소와 텅스텐이 있고 탄화물 중 HfC, TaC 및 ZrC가 3,500°C 이상의 녹는점을 갖는다. 이외에 질화물, 붕화물, 산화물 등의 고융점 소재들은 3,300°C 이하의 녹는점을 갖는다. 이들 중 초고온 세라믹으로써 활발한 연구가 진행중인 소재들로는 ZrC, ZrB₂, HfC, HfB₂ 및 SiC 등이 있다.

초고온 세라믹스의 적용을 통해 종래에는 불가능했던 극초음속 환경에서의 내구성을 시스템에 구현하기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 국방 분야에서 초고온 세라믹의 중요성을 알려주는 예로는 최근 우크라이나 전쟁에서 실제 사용된 극초음속 미사일의 개발과정이 알려져 있다. 러시아는 마하 7이상의 극초음속 미사일인 지르콘 및 우크라이나 전쟁에서 실제 사용된 Kh-47M2 킨잘 시스템의 개발을 2010년대 후반에 이미 성공하여 실전 배치한 반면(Fig. 3) 미국은 2000년대 초반부터 극초음속 체계의 개발을 지속적으로 실패하였으며 2022년 5월에야 극초음속



Fig. 3. Hypersonic missile "Kinzhal" [7]

미사일 실험에 성공한 것으로 보고되고 있다[5,6]. 미국이 극초음속 미사일 개발에 어려움을 겪은 원인들 중 한가지는 극한 환경에서 장시간 체계를 보호할 수 있는 내열/내삭마 소재의 개발 실패로 알려져 있다.

민간 분야에서 적용된 초고온용 세라믹스의 예로는 2018년 NASA(미)에서 태양 탐사 프로젝트의 일환으로 개발된 탐사선 파커가 알려져 있다. 파커호는 탄소/탄화물계 복합재료 열보호 시스템을 장착하여 태양 표면 1300만 km 지점인 코로나 내부까지 접근하여 태양의 특성을 정밀하게 측정하였다[8].

초고온 세라믹스는 크게 탄화물, 붕화물 및 질화물계로 구분된다. 탄화물계 소재인 탄화규소 관련 연구는 1980년대부터 지금까지 활발히 이루어지고 있으며 일본의 Yajima 교수가 고내열성 SiC 섬유를 제조하면서 시작된 CMC 관련 연구도 이 시기에 시작되었다. 2000년대 이후에는 탄화규소 이외의 탄화물 및 붕화물 관련 초고온 세라믹 관련 연구가 진행 중이다. 유럽에서는 2014년부터 7년간 102조원을 투입하는 유럽연합의 연구혁신분야 재정지원 프로그램인 Horizon2020 프로그램의 일환으로 C³HARME (Next Generation Ceramic Composites for Combustion Harsh Environments and Space) 프로젝트가 2016-2020년 사이에 진행되었다. 이 프로젝트에는 이태리, 영국, 포르투갈, 스페인, 독일, 아일랜드 등 6개국의 참여국가에 소속된 10개 대학교, 연구소 및 기업이 참여하였다[9].

초고온용 세라믹은 초음속 비행체 선단부, 우주 왕복선의 열보호 타일 및 방열판, 로켓의 엔진 챔버 및 노즐 등 항공, 우주 분야에 적용되어 왔으며 최근 그 적용이 증가하고 있다. 2010년대 중반까지 초고온 세라믹 관련연구는 주로 소재 물성 및 성형공정 개선 등 기초 연구였다면 C³HARME 프로젝트 등 최근의 연구는 개발된 성과물을 극초음속 환경에 적용하기 위한 소재 및 부품의 개발이 활발히 진행되고 있다.

본 논문에서는 극초음속 세라믹 분야의 최근 세계적 연구동향을 소개하겠다.

2. 탄화규소(SiC)

탄화규소는 초고온 세라믹스의 일원으로 포함될 수 있으나 다른 초고온 세라믹스와 달리 1,500°C 이하의 온도에서 우수한 내산화성을 나타내는 반면 1,600°C 이상의 고온에서 산화물 층의 열분해에 의하여 내산화 특성이 감소하는 특성을 갖는다. 이 때문에 보호코팅 등의 기술이 적용되지 않는 경우 대기중 사용온도가 1,600°C 이하로 한정된다는 점에서 아래 기술된 다른 초고온 세라믹스와 차이점을 갖는다. 또한 다른 초고온 세라믹스들에 비하여 상대적으로 저렴한 가격, 낮은 밀도 및 우수한 열전도도 특성 등을 바탕으로 반도체용 치구, 메카니칼 쉴, 탄화규소 섬유 등에 활발히 적용되고 있다. 특히 최근 군사용 로켓 및 항공기용 가스터빈 엔진의 고온부 부품으로 C/SiC와 SiC/SiC 섬유 강화 복합재료 적용이 확대되면서 새로운 신규시장이 빠르게 열리고 있는 소재이다[10].

국내 초고온용 SiC 소재 연구는 서울시립대, 재료연구소, 원자력연구원, 에너지기술연구원 및 세라믹기술원 등에서 활발히 이루어지고 있다. 서울 시립대에서는 Lu_2O_3 -AlN계 소결조제를 적용하여 액상 소결한 SiC 시편을 2000°C에서 6시간 열처리 한 경우 1600°C에서 596 MPa의 강도를 얻을 수 있음을 보고하였으며, 소량의 Y_2O_3 를 소결조제로 적용하여 1800°C에서도 강도를 유지하는 소재를 보고하였다[11]. 또한 소결조제 최적화를 통한 탄화규소의 열전도성 및 전기전도성 등의 물성 제어 연구를 수행하고 있다[12,13].

재료연구원에서는 기계적 합금법(Mechanical alloying, MA법) 및 방전 플라즈마 소결법(Spark plasma sintering, SPS법)을 이용한 SiC의 치밀화에 대한 연구를 진행하였다. MA법으로 제조한 순도 99.9% 이상의 고순도 Si, C 및 SiC 혼합 원료 분말을 2300°C, 60 MPa의 조건으로 15분간 SPS 소결하여 97%의 상대밀도를 갖는 치밀한 탄화규소 소결체를 제조하였다. 또한 MA 공정을 이용하여 탄화규소 분말을 합성할 때 소량의 Al, B 및 C를 소결조제로 첨가할 경우 40 MPa 가압소결 온도를 1525°C까지 낮출 수 있음을 보고하였다[14]. 재료연구원에서는 탄화규소 분말의 수계 분산 최적화 연구도 수행하고 있다. 평균입도 150-170 nm의 미세한 SiC 분말을 이용하여 최대 66 vol%의 수계 고농도 슬러리를 제조하였으며 여기에 10 μm 크기의 조립분말을 25% 혼합할 경우 최대 70 vol%의 초고농도 슬러리를 제조할 수 있음을 보고하였다[15].

한국세라믹기술원에서는 탄화규소계 전구체 합성 및 이를 이용한 탄화규소 섬유 합성과 관련된 연구를 진행 중이다. 특히 2021년부터 탄화규소계를 포함한 다양한 세라믹스 섬유 제조와 이를 이용한 복합재료 제조 및 특성평가를 위한 세라믹 섬유 융복합센터를 운영중이다[16].

또한 폴리카보실란계 탄화규소 전구체의 합성과 분자량 조절 및 정제를 통한 전구체의 물성 조절과 이들 전구체를

이용한 탄화규소계 섬유 및 코팅 제조가 보고되었다[17,18]. 이외에 탄화규소 단결정 성장을 위한 조립의 탄화규소 분말 제조 관련 연구를 수행하였다[19].

한국 에너지기술연구원은 LSI(liquid silicon infiltration) 공정을 적용한 SiC계 세라믹스 제조에 강점을 갖고 있으며 최근에는 LSI 공정의 단점인 비교적 낮은 작동 가능온도를 올리고 작업 공정을 개선하기 위하여 Si-Cr계 합금을 적용한 제조 공정을 연구하였다[20].

해외의 경우 NASA에서는 기존에 우주왕복선의 하부에 적용되었던 고온용 내삭마 소재인 RCC(Reinforced-carbon carbon) 소재를 대체하는 신소재 개발을 위한 연구가 진행되었다. RCC 소재는 기존 C/C 소재의 단점인 낮은 산화저항성을 개선하기 위하여 C/C 소재 표면에 SiC 및 carbo-silicate 층을 각각 내산화 및 자가치유 성능 개선을 위하여 형성시킨 것으로 1500°C까지 우수한 내열성 및 내삭마성을 나타내는 것으로 보고되었다. 그러나 소재의 밀도가 우주용 소재로는 비교적 높고(>2 g/cm³) 내충격 저항성이 불량하다는 단점을 개선하기 위하여 높은 내충격성 및 신뢰성을 갖는 TUFROC(Toughened uni-piece fibrous reinforced oxidation-resistant compo-site)이라는 섬유상의 경량 단열재가 개발되었는데 해당 소재의 내열층에는 고용점 실리사이드(silicide), SiC 및 초고온 세라믹스 소재 등이 적용되고 있다.

일본에서는 Yamamoto 등이 Si와 C 원료분말을 기계적 합금법(mechanical alloying, MA)으로 처리하여 제조한 SiC 분말을 사용한 결과 난소결성인 SiC 분말에 소결조제를 첨가하지 않고도 1700°C, 40 MPa의 저온소결 조건으로 방전 플라즈마 소결을 (SPS) 통하여 치밀한 소결체를 제조할 수 있음을 보고하였다[22]. Ito 등은 레이저로 추가적인 에너지를 공급하여 탄화규소의 증착속도를 획기적으로 개선한 화학기상증착공정(CVD, Chemical vapor deposition) 공정을 개발하였다[23].

중국에서는 탄화규소의 우주 및 국방분야 적용을 위한 연구가 진행 중이다. Sun 등은 TEOS(tetra-ethoxysilane) 및 페놀레진을 이용한 졸겔법과 실리콘 분말과 글루코스를 이용한 신공정으로 SiO_2 /SiC 나노 입자를 합성하였으며 합성 후 나노체인이 형성됨을 관찰하였는데 이는 구형의 SiO_2 분말이 막대형의 SiC에 의해 연결된 형태로 나타남을 보고하였다[24].

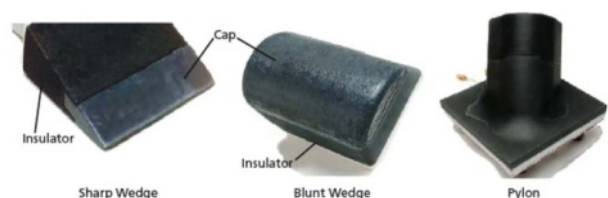


Fig. 4. Various configurations of TUFROC samples [21]

3. 초고온 세라믹스(UHTC)

2004년 미국에서 군사적 목적에 의해 ZrB_2 , ZrC , HfB_2 , HfC , HfN , SiC , Graphite 및 $Y_3Al_5O_{12}$ 등을 초고온 세라믹으로 구분하였다. 이들은 산화물인 $Y_3Al_5O_{12}$ 를 제외하고 녹는 점이 3000°C 이상인 소재들로 적용온도 2000°C 이상을 목표로 하고 있다[25]. Zr- 및 Hf-계 초고온 세라믹 소재들은 $1,800^\circ\text{C}$ 이상에서 우수한 산화 저항성을 나타내며 $2,000^\circ\text{C}$ 내외의 온도까지 우수한 기계적 특성을 유지한다. 이들 중 Zr-계 소재들은 상대적으로 낮은 밀도 및 저렴한 가격의 장점이 있으며 Hf-계 소재들은 더 우수한 내산화 및 내열특성을 갖는다[26].

UHTC는 2000년대 이후 극초음속 체계에 적용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있으나 C³HARME이라는 대형 과제를 공개적으로 진행중인 EU를 제외할 경우 미국, 중국 및 러시아 등 많은 국가에서 국방 분야의 보안 과제 형태로 진행 중이다.

국내 UHTC의 연구는 KAIST, 세라믹기술원, 서울대 및 한양대 등에서 ZrB_2 계 시스템의 소결 및 미세구조 분석에 관한 연구가 수행되었다. KAIST에서는 oxy-acetylene torch를 이용한 초고온 세라믹스의 삭마거동 분석을 수행하였다[27]. 서울대학교에서는 기계적 합금법으로 제조된 초고온 세라믹 분말의 저온 소결 특성을 연구하였으며, 세라믹 기술원은 항공우주연구원과 함께 한국형 TUFROC 내열소재 개발 관련 연구를 수행하고 있다. 재료연구원 및 전북대학교에서는 VPS(vacuum plasma spray) 공정으로 시편 표면에 다양한 초고온세라믹 내삭마 코팅을 형성하는 연구를 수행하였다[28]. 또한 전북대학교에서는 VPS로 코팅된 초고온 세라믹 코팅의 아크젯 플라즈마 터널 내에서의 내삭마 거동을 측정하였으며 HfC-TiC 계 코팅의 내삭마 특성이 가장 우수함을 관찰하였는데 이는 TiC 층의 역할이 큰 것으로 보고하였다[29].

재료연구원은 Zr, Hf 및 Ta계 UHTC 관련 연구를 수행하고 있으며, 원료분말 합성, 분쇄, 습식공정, 저온소결, 섬유 강화 복합체 제조 및 극한환경에서의 특성 평가에 관한 연구를 수행하고 있다. 또한 항공우주연구원의 공동연구로 RCC(reinforced carbon-carbon) 타입의 우주 재돌입체용 열보호 시스템(Thermal protection system, TPS) 개발 과제를 수행하고 있다.

미국에서는 NASA와 공군, Univ. of Missouri-Rolla 등이 UHTC 소재에 대한 연구를 수행하고 있다. 특히 2019년 국방부에서 극초음속 미사일을 최우선 개발 과제로 정함에 따라 노즈콘 및 엔진부 소재 개발을 위한 과제들이 진행 중이며 신소재 적용에 의하여 마하 5급의 극초음속 미사일 시험 발사에 성공하였다. Florez 등은 방사선 조사가 ZrC 표면에 형성된 산화물의 형상 및 미세구조에 미치는 영향을 조사하였다[30]. 방사선 조사 시 산화물 석출물의 용해 거

동이 관찰되었고 조사강도가 $2.5(\text{dpa})$ 이상인 경우 나노미터 크기의 cavity가 산화물 표면에 형성됨을 보고하였다.

고엔트로피 초고온 세라믹스의 합성 및 분석 관련 연구도 미국 주도로 활발히 진행되고 있다. Feng 등은 boro/carbothermal reduction 및 고용체 형성의 2단계 공정으로 고엔트로피 붕화물 초고온 세라믹스를 제조하는 공정을 제안하였다[31]. Gild 등은 붕화물계 고엔트로피 초고온 세라믹스 제조를 수행하였으며 고엔트로피 붕화물들이 기존의 단일 조성 붕화물들에 비하여 우수한 특성을 나타냄을 보고하였다[32]. Sarker 등은 5성분계 탄화물 고엔트로피 초고온 세라믹스를 합성하였으며 기존의 단상 탄화물에 비하여 경도가 50% 정도 증가함을 보고하였다[33].

유럽에서는 다양한 소결조제를 적용할 경우의 소결성 및 고온 특성 개선에 대한 연구들이 진행되었다. Monteverde 등은 $MoSi_2$ 를 소결 조제로 적용한 ZrB_2 의 액상 소결 후 core-shell 고형상이 발생함을 보고하였다[34]. Failla 등은 아크 멜팅으로 용해시켜서 합성한 5성분계 및 6성분계 붕화물계 초고온 세라믹스 제조를 보고하였다[35]. Simonenko 등은 HfB_2 -30 vol% SiC 를 아음속 및 초음속 환경의 고온에 노출시킬 경우 두 경우 모두 2600°C 부근에서 표면온도가 급격히 증가함을 보고하였다. 이는 고온에서 표면의 보로실리케이트 유리상의 부분적인 기화 때문에 표면의 박리가 생기기 그 영역에 에너지가 집중되기 때문으로 보고하였다[36]. Tallarita 등은 SHS(Self-propagating high-temperature synthesis) 공정으로 1차 합성된 고엔트로피 초고온 세라믹 분말을 방전플라즈마 소결법으로 치밀화하는 2단계 고엔트로피 초고온 세라믹 제조 방법을 제안하였으며 이 방법은 기존의 불밀법을 이용한 고엔트로피 제조법에 비하여 시간 및 효율이 크게 개선됨을 보고하였다[37].

최근 중국에서는 Shanghai Institute of Ceramics, Institute of Metal Research, Harbin Institute of ceramics, Northwest polytechnical university 등을 중심으로 초고온 세라믹 관련 연구가 활발히 이루어지고 있다. Zeng 등은 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26}$ 조성 소재가 산화 환경에서 $3,000^\circ\text{C}$ 까지도 내삭마 거동을 나타냄을 보고하였다[38]. Ma 등은 ZrB_2 분말 표면에 형성된 산화물이 소결에 미치는 영향을 분석하였고 그 제거방법을 제안하였다[39]. Hu 등은 ZrB_2 - SiC 계에 다양한 탄화물을 첨가하여 소결할 때 발생하는 고형체의 발생 및 이로 인해 형성되는 core-rim 구조 발생에 대하여 연구하였다[40]. Wang 등은 입자강화 초고온 세라믹에서 온도 변화에 따른 파괴인성 거동을 관찰하였으며 초고온 세라믹의 고온 강도를 측정하였다[41]. Zhao 등은 2차상인 SiC 의 크기를 0.45, 3.5 및 $10\text{ }\mu\text{m}$ 로 변화시키면서 소결된 ZrC 의 물성 변화를 조사하였다[42]. SiC 의 크기가 감소할수록 굽힘강도 및 경도는 증가하였고 열전도율은 감소하였다. 파괴인성은 SiC 입자의 크기가 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 일 때 가장 크게 나타났다.

4. 초고온 세라믹 섬유강화 복합재료(UHTCMC)

세라믹스의 낮은 파괴인성, 열충격 저항성 및 신뢰성 등의 단점을 개선하기 위하여 탄소섬유 등 내열성 세라믹 섬유를 적용하여 물성을 개선한 소재인 세라믹 섬유강화 복합재료(CMC, Ceramic matrix composites)는 1990년대 C_f/SiC 및 SiC_f/SiC , 2000년대 산화물/산화물 복합재료 개발을 거쳐 최근에는 $C_f/UHTC$ CMC(UHTCMC) 개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

2017년 이전까지 UHTC의 연구는 주로 세라믹 원료 합성, 저온 소결조제 탐색, 소결체 제조 및 특성평가 위주로 이루어졌으나 2017년경부터 러시아 및 중국의 극초음속 무기체계 개발이 활발해지고 EU의 C³HARME project 등 대형 UHTCMC 프로젝트들이 진행되면서 2017년부터 UHTCMC 관련 논문 발표가 증가하고 있다.

세라믹 섬유 강화 복합재료의 기지상을 치밀화 하는 공정은 그 내부에 포함되어 있는 섬유나 섬유 코팅의 변형이나 분해가 일어나지 않는 최대한 낮은 온도 및 압력의 조건에서 이루어 지는 것이 바람직하다. 이 때문에 세라믹스의 치밀화에 일반적으로 사용되는 상압소결 및 가압소결의 적용은 드물고 일반적으로 화학 기상 침착법(Chemical vapor infiltration, CVI), 전구체 함침 및 열분해법(precursor impregnation and pyrolysis method, PIP) 및 용융 함침법(melt infiltration method, MI) 등이 활발히 연구되고 있다.

한국원자력연구원 및 세라믹기술원에서는 CVD(Chemical vapor deposition) 공정으로 탄소섬유 및 초고온 세라믹 소재 표면에 ZrC, HfC 등 초고온 세라믹 코팅을 형성하는 연구를 수행하고 있다.

한국재료연구원에서는 슬러리 함침 및 가압소결법과 전구체 함침 및 열분해법(PIP)으로 탄소섬유로 강화된 ZrB_2 및 HfC 기지상의 세라믹 섬유강화 복합재료를 제조하였으며(Fig. 6), 아크젯 플라즈마풍동 및 HVOF(high velocity oxygen fuel) 토치를 사용한 1700~2000°C에서의 삭마거동을 분석하였다.

미국에서는 UHTCMC 소재의 특성평가에 관한 연구가 보고되고 있다. Brenner 등은 Sm이 3-8% 도핑된 ZrB_2/SiC 코

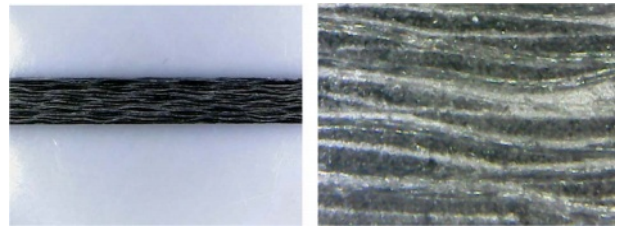


Fig. 6. C_f/ZrB_2 UHTCMC prepared by slurry infiltration and Spark plasma sintering in KIMS

팅이 높은 emissivity와 우수한 내삭마 특성을 나타내며 특히 산화 후 형성된 ZrO_2 의 상 안정성이 개선되어 반복 사용성이 개선됨을 보고하였다[44].

우주 및 국방분야가 급격히 성장하고 있는 중국에서는 다양한 UHTCMC 관련 연구가 진행 중이다.

Chen 등은 PIP 공정으로 제작한 C_f/ZrB_2-SiC UHTCMC를 2400°C까지의 다양한 온도조건 하에서 장기간 삭마 거동을 평가하였으며 삭마율 $1.8 \times 10^{-4} mm/s$ 의 우수한 내삭마 거동을 보고하였다[45]. Xie 등은 니들펀칭으로 적층된 2D 프리폼의 표면 구조가 C/C-ZrC-SiC 복합재료의 미세구조 및 삭마거동에 미치는 영향을 관찰하였으며 2D 표면에 수평 및 수직 방향으로 삭마할 경우 삭마율 등에 차이가 발생함을 보고하였다[46]. Chen 등은 개선된 MI 공정을 적용하여 제조된 $C_f/ZrC-SiC$ 계 복합재료의 삭마거동을 분석하였으며 PIP 공정으로 제조된 UHTCMC에 비하여 열유속 $4.02 MW/m^2$ 조건에서 삭마율이 98.07% 감소함을 보고하였다[47].

유럽에서는 이태리의 Institute of Science and Technology for Ceramics (ISTEC) 및 영국의 Imperial College London, University of Birmingham에서 주도적인 연구가 이루어지고 있다. 이외에도 Airbus, Avio 등 대형 업체에서도 다양한 탄화물, 질화물 및 silicide계 소재의 제조 및 특성평가를 수행 중이다.

C³HARME 프로젝트의 주관기관인 이태리의 ISTEC에서 Vinci 등은 C_f/ZrB_2-SiC 복합재료에서 SiC의 함량이 1500-1650°C 영역에서의 대기중 산화 거동에 미치는 영향을 조사하였으며 SiC의 함량이 15 vol% 이상일 때 균일한 보로실리케이트 보호층이 형성됨을 보고하였다[48]. Servadei 등은 수계 ZrB_2 슬러리 함침 및 PIP 공정을 적용하여 UHTCMC를 제조하는 공정을 보고하였다[49]. Zoli 등은 핫프레스 공정과 SPS 공정으로 치밀화한 UHTCMC의 물성을 비교하였으며 SPS 공정으로 소결한 경우 섬유 손상이 더 쉽게 발생하기 때문에 공정 최적화가 필요하고 강도는 약간 감소하나 파괴인성이 증가하여 SPS 공정은 UHTCMC 치밀화에 적합한 공정임을 보고하였다[50]. Failla 등은 UHTC 복합재료에서 섬유가 불규칙하게 배열될 경우의 파괴인성 증가 거동에 대해 관찰하였다[51].

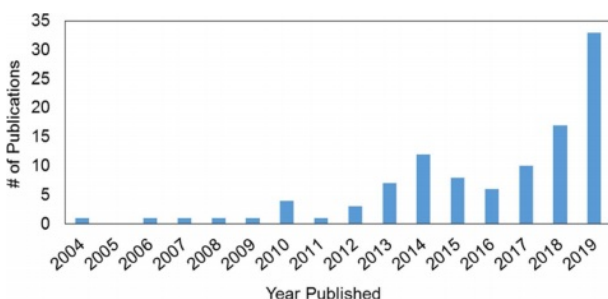


Fig. 5. Annual publication of UHTCMC papers [43]

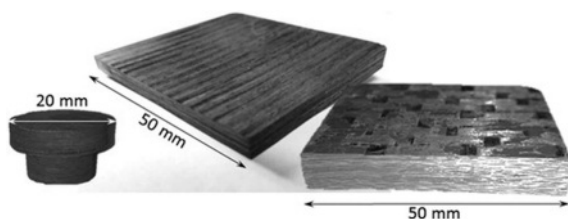


Fig. 7. C_f/ZrB_2 UHTCMC fabricated from C³HARME project [52]

C³HARME 프로젝트의 참여기관인 버밍햄 대학의 Patra 등은 PIP 법으로 제조된 C_f/HfC 및 $C_f/HfC-SiC$ 복합재료의 열팽창계수, 열전도도 등 고온 특성을 분석하였고 Baker 등은 주사기로 섬유 내에 슬러리를 직접 주입하는 새로운 공정으로 기존 공정보다 섬유 내 슬러리 함침을 개선시키는 장섬유강화 초고온 세라믹 복합재료 제조 공정을 보고하였다[53]. Rubio 등은 CVI 공정으로 제조된 $C_f/UHTC$ 복합재료의 특성 및 기계적 특성을 조사하였으며 대기중 1,000°C에서도 상온과 유사한 기계적 특성을 나타냄을 보고하였다[54].

4. 결 론

러시아의 극초음속 체계 개발에는 수십년간 정부로부터의 연구 지원이 초고온 극한 소재 분야에 지속적으로 이루어진 결과로부터 얻어진 우수한 성능의 소재 개발이 큰 역할을 담당하였다. 이에 비하여 미국 및 EU에서의 극초음속 체계 개발은 러시아에 비하여 늦어졌는데 주된 원인 중 한 가지는 극한 환경에서 견딜 수 있는 내열/내식마 소재의 성능 부족이다. EU의 극한환경 소재 개발 거대 프로젝트인 C³HARME 프로젝트 및 중국의 극한소재 관련 대형 과제들로부터 최근 새로운 성과들이 활발히 보고되고 있다. 따라서 우리나라도 내열/내식마 세라믹스가 세계적인 경쟁력을 갖고 향후 우주, 항공 및 군수 분야의 발전에 기여하기 위해서는 정부로부터의 일관되고 지속적인 지원이 반드시 필요할 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 2022년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 국가과학기술연구회 창의형 융합연구사업(No. CAP22021-000)의 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

1. <https://www.yna.co.kr/view/AKR20220319040251009>
2. Nisar, A., Hassan, R., Agarwal, A., and Balani, K., "Ultra-high Temperature Ceramics: Aspiration to Overcome Challenges in Thermal Protection Systems," *Ceramics International*, Vol. 48, No. 7, 2022, pp. 8852-8881.
3. Hussein, E.Q., Rashid, F.L., and Azziz, H.N., "Aerodynamic Heating Distribution for Temperature Prediction of Fast Flying Body Nose Using CFD," *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, Vol. 64, No. 2, 2019, pp. 183-195.
4. Winder, S.L., *Mechanical Testing of Ultra-High Temperature Ceramics at 1500 C in Air - Development of an Experimental Facility and Test Method*, Materials Science, Dissertation, Air Force Institute of Technology, 2015.
5. <https://www.reuters.com/business/aerospace-defense/us-air-force-says-it-conducted-successful-hypersonic-weapon-test-2022-05-17/>
6. <https://www.yna.co.kr/view/AKR20220321044300009>
7. <https://www.yna.co.kr/view/AKR20220320043701009>
8. <https://www.dongascience.com/news.php?idx=51098>
9. <https://c3harme.eu/>
10. <https://www.aerospacemanufacturinganddesign.com/article/ge-tests-ge9x-cmc-components-012417/>
11. Maity, T., and Kim, Y.W., "High-temperature Strength of Liquid-phase-sintered Silicon Carbide Ceramics: A Review," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 19, 2022, pp. 130-148.
12. Malik, R., and Kim, Y.W., "Effect of AlN Addition on the Electrical Resistivity of Pressureless Sintered SiC Ceramics with B_4C and C," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 104, No. 12, 2021, pp. 6086-6091.
13. Rajpoot, S., Malik, R., and Kim, Y.W., "Low Thermal Conductivity in Porous SiC-SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ Ceramics Induced by Multiphase Thermal Resistance," *Ceramics International*, Vol. 47, No. 14, 2021, pp. 20161-20168.
14. Yoon, B.L., Lee, S.H., Zhao, L., and Lee, H.S., "Nanostructured SiC Prepared by Ultra Low Temperature Densification Using Amorphous/nano-crystalline Bimodal Si-Al-C Powder," *Ceramics International*, Vol. 44, No. 13, 2018, pp. 15176-15180.
15. Vu, V.H., Gu, J., Kim, J.S., Lee, S.H., and Lee, H.S., "Highly Concentrated Aqueous SiC Slurry Containing Fine SiC Powder-a New Approach for Ultra-dense Green Body," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 17, No. 2, 2020, pp. 468-475.
16. <https://m.yna.co.kr/view/PYH20210826112300052>
17. Shin, D.K., Jin, E.J., Lee, Y.J., Kwon, W.T., Kim, Y.H., Kim, S.R., and Riu, D.H., "TiO₂-SiO₂ Nanocomposite Fibers Prepared by Electrospinning of Ti-PCS Mixed Solution," *Korean Chemical Engineering Research*, Vol. 53, No. 3, 2015, pp. 276-281.
18. An, S.B., Lee, Y.J., Bang, J.W., Shin, D.G., and Kwon, W., "Preparation of Silicon Carbide Oxidation Protection Film on Carbon Thermal Insulator Using Polycarbosilane and Its Characterization," *Korean Journal of Materials Research*, Vol. 27, No. 9, 2017, pp. 471-476.
19. Shon, D.G., Kim, B.S., Son, H.R., and Kim, M.S., "Study on the Growth of 4H-SiC Single Crystal with High Purity SiC Fine Powder," *Journal of Korean Crystal Growth Technology*, Vol. 29, No. 6, 2019, pp. 383-388.
20. Kim, S., Han, I.S., Seong, Y.H., and Kim, D.K., "Mechanical

- Properties of C-SiC Composite Materials Fabricated by the Si-Cr Alloy Melt-infiltration Method,” *Journal of Composite Materials*, Vol. 49, No. 24, 2015, pp. 3057-3066.
21. <https://www.techbriefs.com/component/content/article/tb/pub/briefs/materials/2292>
 22. Yamamoto, T., Kitaura, H., Kodera, Y., Ishii, T., Ohyanagi, M., and Munir, Z.A., “Consolidation of Nanostructured β -SiC by Spark Plasma Sintering,” *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 87, No. 8, 2004, pp. 1436-1441.
 23. Ito, A. Kanno, H., and Goto, T., “2H-SiC Films Grown by Laser Chemical Vapor Deposition,” *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 35, No. 16, 2015, pp. 4611-4615.
 24. Sun, Z., Qiao, X., Ren, Q., Li, W., and Wan, X., “Comparison of Two Methods for the Synthesis of SiO_2/SiC Nanoparticles,” *International Journal of Nanotechnology*, Vol. 12, No. 10, 2015, pp. 896-908.
 25. Wuchina, E., Opila, E., Opeka, M., Fahrenholtz, B., and Talmy, I., “UHTCs: Ultra-high Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications,” *The Electrochemical Society Interface*, Vol. 16, No. 4, 2007, pp. 30-36.
 26. Zhang, G.J., Guo, W.M., Ni, D.W., and Kan, W.M., “Ultrahigh Temperature Ceramics (UHTCs) based on ZrB_2 and HfB_2 Systems: Powder Synthesis, Densification and Mechanical Properties,” *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 176, No. 1, 2009, 012041.
 27. Seong, Y.H., and Kim, D.K., “Oxidation Behavior of ZrB_2 -xSiC Composites at 1500°C under Different Oxygen Partial Pressures,” *Ceramics International*, Vol. 40, No. 9, 2014, pp. 15303-15311.
 28. Yoo, H.I., Kim, H.S., Hong, B.G., Shin, I.C., Lim, K.H., Lim, B.J., and Moon, S.Y., “Hafnium Carbide Protective Layer Coatings on Carbon/carbon Composites Deposited with a Vacuum Plasma Spray Coating Method,” *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 36, No. 7, 2016, pp. 1581-1587.
 29. Chinnaraj, R.K., Hong, S.M., Kim, H.S., Oh, P.Y., and Choi, S.M., “Ablation Experiments of Ultra-high-temperature Ceramic Coating on Carbon-carbon Composite Using ICP Plasma wind Tunnel,” *International Journal of Aeronautical and Space Sciences*, Vol. 21, No. 4, 2020, pp. 889-905.
 30. Florez, R., Crespillo, M.L., He, X.Q., White, T.A., Hilmas, G., Fahrenholtz, W.G., and Graham, J., “Early Stage Oxidation of ZrC under 10 MeV Au^{3+} Ion-irradiation at 800 °C,” *Corrosion Science*, Vol. 169, 2020, 108609.
 31. Feng, L., Fahrenholtz, W.G., and Hilmas, G.E., “Two-step Synthesis Process for High-entropy Diboride Powders,” *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 103, No. 2, 2020, 724-730.
 32. Gild, J., Zhang, Y.Y., Harrington, T., Jiang, S., Hu, T., Quinn, M. C., Mellor, W.M., Zhou, N., Vecchio, K., and Luo, J., “High-entropy Metal Diborides: A New Class of High-entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics,” *Scientific Report*, Vol. 6, No. 1, 2016, 37946.
 33. Sarker, P., Harrington, T., Toher, C., Oses, C., Samiee, M., Maria, J.P., Brenner, D.W., Vecchio, K.S., and Curtarolo, S., “High-entropy High-hardness Metal Carbides Discovered by Entropy Descriptors,” *Nature Communications*, Vol. 9, No. 1, 2018, pp. 4980-4989.
 34. Monteverde, F., Grohsmeyer, R.J., Stanfield, A.D., Hilmas, G.E., and Fahrenholtz, W.G., “Densification behavior of ZrB_2 - MoSi_2 Ceramics: The Formation and Evolution of Core-shell Solid Solution Structures,” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 779, No. 1, 2019, pp. 950-961.
 35. Failla, S., Galizia, P., Fu, S., Grasso, S., and Sciti, D., “Formation of High Entropy Metal Diborides Using Arc-melting and Combinatorial Approach to Study Quinary and Quaternary Solid Solutions,” *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 40, No. 3, 2020, pp. 588-593.
 36. Simonenko, E.P., Simonenko, N.P., Gordeev, A.N., Kolesnikov, A.F., Lysenkov, A.S., Nagornov, I.A., Sevasyanov, V.G., and Kuznetsov, N.T., “The Effects of Subsonic and Supersonic Dissociated Air Flow on the Surface of Ultra-high-temperature HfB_2 -30 vol% SiC Ceramics Obtained Using the Sol-gel Method,” *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 40, No. 4, 2020, pp. 1093-1102.
 37. Tallarita, G., Licheri, R., Garroni, S., Orrù, R., and Cao, G., “Novel Processing Route for the Fabrication of Bulk High-entropy Metal Diborides,” *Scripta Materialia*, Vol. 158, No. 1, 2019, pp. 100-104.
 38. Zeng, Y., Wang, D.N., Xiong, X., Zhang, X., Withers, P.J., Sun, W., Smith, M., Bai, M., and Xiao, P., “Ablation-resistant Carbide $\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{C}_{0.74}\text{B}_{0.26}$ for Oxidizing Environments up to 3,000°C,” *Nature Communication*, Vol. 8, No. 1, 2017, 15836.
 39. Ma, H.B., Zou, J., Lu, P., Zhu, J.T., Fu, Z.Q., Xu, F.F., and Zhang, G.J., “Oxygen Contamination on the Surface of ZrB_2 Powders and Its Removal,” *Scripta Materialia*, Vol. 127, No. 1, 2017, pp. 160-164.
 40. Hu, D.L., Gu, H., Zou, J., Zheng, Q., and Zhang, G.J., “Core-rim Structure, Bi-solubility and a Hierarchical Phase Relationship in Hot-pressed ZrB_2 -SiC-MC Ceramics (M = Nb, Hf, Ta, W),” *Journal of Materiomics*, Vol. 7, No. 1, 2021, pp. 69-79.
 41. Wang, R.Z., Li, W.G., Ji, B.H., and Fang, D., “Fracture Strength of the Particulate-reinforced Ultra-high Temperature Ceramics Based on a Temperature Dependent Fracture Toughness Model,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 107, 2017, pp. 365-378.
 42. Zhao, J., Xue, J.X., Liu, H.T., Wang, X.G., and Zhang, G.J., “ZrC Ceramics Incorporated with Different-sized SiC Particles,” *Advances in Applied Ceramics*, Vol. 117, No. 7, 2018, 383-388.
 43. Rueschhoff, L.M., Carney, C.M., Apostolov, Z.D., and Cinibulk, M.K., “Processing of Fiber-reinforced Ultra-high Temperature Ceramic Composites: A Review,” *Ceramic Engineering & Science*, Vol. 2, No. 1, 2020, pp. 22-37.
 44. Brenner, A.E., Peña, A.A., Phuah, X.L., Petorak, C., Thompson, B., and Trice, R.W., “Cyclic Ablation of High-emissivity Smdoped ZrB_2/SiC Coatings on Alumina Substrates,” *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 38, No. 4, 2018, pp. 1136-1142.
 45. Chen, B.W., Ni, D.W., Liao, C.J., Jiang, Y.L., Lu, J., and Dong, S.M., “Long-term Ablation Behavior and Mechanisms of 2D- C_f/ZrB_2 -SiC Composites at Temperatures up to 2400°C,” *Cor-*

- rosion Science*, Vol. 177, No. 9, 2020, 108967.
46. Xie, J., Li, K.Z., Sun, G.D., Li, H., Su, X., Han, Y., and Li, T., "Effects of Surface Structure Unit of 2D Needled Carbon Fiber Preform on the Microstructure and Ablation Properties of C/C-ZrC-SiC Composites," *Ceramics International*, Vol. 45, No. 9, 2019, pp. 11912-11919.
 47. Chen, B.W., Ni, D.W., Wang, J.X., Jiang, Y.L., Ding, Q., Gao, L., Zhang, X.Y., Ding, Y.S., and Dong, S.M., "Ablation Behavior of C_f/ZrC-SiC-based Composites Fabricated by an Improved Reactive Melt Infiltration," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 39, No. 15, 2019, pp. 4617-4624.
 48. Vinci, A., Zoli, L., and Sciti, D., "Influence of SiC Content on the Oxidation of Carbon Fibre Reinforced ZrB₂/SiC Composites at 1500 and 1650°C in Air," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 38, No. 11, 2018, pp. 3767-3776.
 49. Servadei, F., Zoli, L., Galizia, P., Vinci, A., and Sciti, D., "Development of UHTCMCs via Water Based ZrB₂ Powder Slurry Infiltration and Polymer Infiltration and Pyrolysis," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 40, No. 15, 2020, pp. 5076-5084.
 50. Zoli, L., Vinci, A., Galizia, P., Gutiérrez-Gonzalez, C.F., Rivera, S., and Sciti, D., "Is Spark Plasma Sintering Suitable for the
Densification of Continuous Carbon Fibre-UHTCMCs?," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 40, No. 7, 2020, pp. 2597- 2603.
 51. Failla, S., Galizia, P., Zoli, L., Vinci, A., and Sciti, D., "Toughening Effect of Non-periodic Fiber Distribution on Crack Propagation Energy of UHTC Composites," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 777, No. 3, 2019, pp. 612-618.
 52. Sciti, D., Silvestroni, L., Monteverde, F., Vinci, A., and Zoli, L., "Introduction to H2020 project C3HARME – Next Generation Ceramic Composites for Combustion Harsh Environment and Space," *Advances in Applied Ceramics*, Vol. 117, 2018, pp. s70-s75.
 53. Patra, N., Nasiri, N., Jayaseelan, D.D., and Lee, W.E., "Thermal Properties of C_f/HfC and C_f/HfC-SiC Composites Prepared by Precursor Infiltration and Pyrolysis," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 38, No. 5, 2018, pp. 2297-2303.
 54. Rubio, V., Binner, J., Cousinet, S., Page, G.L., Ackerman, T., Hussain, A., Brown, P., and Dautremont, J., "Materials Characterization and Mechanical Properties of CrUHTC Powder Composites," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 39, No. 4, 2019, pp. 813-824.