

## 우주선용 고온 절연체 상의 Silica 표면 코팅 재료 개발

이진혁, 김영채  
한양대학교 화학공학과, 서울, 133-791

### Development of the Silica Surface Protection Coating Material on the Insulation Tiles of Space Vehicle

Jean Hyouc Lee, Young Chai Kim.  
Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791

#### 서론

과거 비행선은 그 표면과 기체와의 반응으로 인한 높은 표면온도 때문에 한번 밖에 사용할 수 없었지만, SSO와 같은 우주왕복선은 동체의 재사용이 가능하다[1]. SSO의 타일 표면에서 원자들의 재결합으로 인한 표면온도 증가는 재진입시 발생하는 열의 약 50%를 차지한다. 따라서 동체의 재사용을 위해서는 이러한 온도 증가에 견딜 수 있는 coating material을 개발하는 것이 중요하다. SSO에 사용된 coating material은 90% silica로 된 reaction cured glass(RCG)[2]와 Fe, Co, Cr oxide의 혼합물로 된 Spinel(C742)이다. 재진입 조건에서, C742의 표면온도(1400K)는 RCG(1150K)보다 높게 나타나 반응성이 높은 것으로 추정된다.

이 실험에서는 측정된 재결합 가능성  $\gamma$ (표면에 부딪혀 재결합하는 원자의 수/표면에 부딪히는 원자의 수)를 실제 SSO의 재진입시 측정된 표면온도로부터 계산한 재결합 가능성과 비교, 검토 하였다.

#### 실험

타일 표면에서 산소와 질소 원자들의 재결합 가능성은 Smith[3]에 의한 확산 반응기에서 측정되었다. Microwave를 통과한 원자들은 한쪽 끝이 막힌 확산반응기에서 확산한다.(Fig.1) 반응기 벽에서의 원자 재결합으로 인한 원자들의 감소는 반응기의 축을 따라 움직일 수 있게 제작된 Pt/Pt-10% thermocouple probe로 측정하였다. Probe의 온도증가는 기상에서 원자 농도에 비례한다고 가정한다[3]. 원자 재결합 속도가 기상에서 원자 농도에 대해 1차라면,  $\Delta T$ 는 거리에 따라 exponential하게 감소한다.  $\ln \Delta T$  대 거리의 그래프로부터 재결합 가능성을 구할 수 있다[4]. 실험은 확산 반응기 주위에 heater와 cooling bath를 사용하여 194K에서 1250K까지 행하였다.

coating material 중 RCG의 표면은 SSO의 절연 타일의 제조에 사용된 것과 같은 방법으로 제조되었다. RCG[2]는 94% glass(Corning 7930, 96% silica), 4% boron oxide와 2% SiB<sub>4</sub>의 혼합물로 되어 있으며, C742[5]는 RCG 표면의 얇은 spinel 층으로 준비되었다. 이들 coating material이 Quartz tube 내벽에 부착되고, 공기 중에서 1.5시간 동안 1500K에서 가열되었다. 반응에 쓰인 기체는 산소(Liquid Carbonic, 99.995%)와 질소(Liquid Carbonic, 99.999%)로 molecular sieve를 거치면서 순도를 더욱 높였고, 공기는 정화된 산소와 질소를 혼합하여 합성했다.

## 결과 및 고찰

Fig.2에서 보듯이 모든 실험에서  $\ln \Delta T$  대 plasma로부터의 거리는 직선이므로 원자 재결합 속도는 원자 농도에 관해 1차 의존성을 갖는다. 외관상의 재결합 가능성  $\gamma_A$ 는 이 직선들의 기울기로부터 계산되었다.  $\gamma_A$  값 측정을 위한 상세한 장치와 기술은 문헌[4]에 잘 나타나 있다. 실제 원자 재결합 가능성  $\gamma$ 는  $\gamma_A$  값을 surface roughness factor F(기하학적인 표면적에 대한 실질 표면적의 비)로 나눔으로써 얻어진다. 이번 연구에서 F는 2.4로 가정하였다[6].

194~1250K에서의 산소의 재결합 가능성은 Fig.3에 나타내었다.  $\gamma$ 는 온도가 증가함에 따라서, 낮은 온도(194K)에서는 증가하였고, 중간 온도(300~700K)에서는 조금씩 감소했다. 그리고 높은 온도(700~1000K)에서는 다시 증가하였고, 1000K 이상에서는 감소했다. 모든 온도에서 C742에서의 재결합 가능성은 RCG보다 큰 값을 나타냈다. Fig.4에서 보듯이 질소 원자에 대한  $\gamma$ 의 온도 의존성은 산소와 비슷했고, 공기 중에서 측정된  $\gamma$  값은 산소와 질소의 중간값을 나타냈다.

### ◎ 실제 비행 실험과의 비교

실제 재진입시 표면 온도로부터 계산한 재결합 가능성과 확산반응기에서 얻어진 재결합 가능성을 비교해 보았다. 재결합 가능성은 물질 전달, 운동량 전달, 에너지 전달, 그리고 화학 물질의 농도를 포함하는 SSO[3]의 경계층과 유체층을 분석함으로써 표면 온도로부터 계산되었다. Rakich 등[2]은 RCG(850~1150K)와 C742(1000~1400K)에서 계산된 표면온도와 측정된 표면온도 사이에 큰 차이가 없음을 알았으며, 그때  $\gamma$  값은 약  $5 \times 10^{-4}$ 과  $1 \times 10^{-2}$ 이었다. Fig.4에서처럼, RCG와 C742에 대한 확산반응기에서 산소의  $\gamma$  값들은 실질적인 비행 결과와 일치한다. 재진입 상태에서 질소 분자의 열분해 에너지가 산소 분자보다 2배 정도 크기 때문에 질소 원자의 농도는 산소 원자의 농도보다 훨씬 적다.

Stewart 등[7]은 NASA Ames Research Center에서 arc-jet wind tunnel을 이용한 재진입 모형 실험으로 산소와 질소에 대한 RCG와 C742의 재결합 가능성을 1000K 이상의 실험 온도에 한하여 측정하였다. 결과는 Fig.4에 나타내었다.

### ◎ 원자 재결합 mechanism

RCG와 C742의 반응성 차이를 이해하기 위해서는 원자 재결합에 대한 mechanism을 이해하는 것이 필요하다. 실리카 표면에서의 원자 재결합 연구[6]에서,  $\gamma$ 의 복합적인 온도 의존 관계를 설명하는 표면에서의 원자 재결합에 대한 mechanism이 제안되었다.

표면의 일부는 원자들이 강하게 화학 흡착할 수 있는 active site로 되어 있다. 표면에 부딪히는 원자들은 active site에 직접 반응하거나, 표면 확산에 의해 반응한다. 충분히 낮은 온도(LT)에서, 표면에 부딪히는 모든 원자들은 탈착되기 전에 active site로 확산하거나 흡착된다. 높은 온도(HT)에서, 흡착된 원자들의 표면 확산 효과는 흡착된 원자들이 active site에 도달하기 전에 탈착되기 때문에 무시할만 하다. 즉, 확산에 의한 효과는 거의 없고, active site에 직접 부딪히는 원자들만이 반응한다. HT에서 원자 재결합 가능성  $\gamma$ 는 다음과 같다.

$$\gamma = \phi \exp(-E/RT)$$

여기서  $\phi$ 는 active site로 된 표면의 fraction이고, E는 재결합에 필요한 활성화 에너지이고,  $\exp(-E/RT)$ 는 화학 흡착된 원자들과의 반응 가능성이다.  $\phi$ 와 E의 값을 Table 1에 나타내었다. C742( $5 \times 10^{-2}$ )가 RCG( $3 \times 10^{-3}$ )보다 높은  $\phi$  값을 가지는데, 이는 C742가 단위 면적당 더 많은 양의 active site를 가짐을 의미한다. 활성화 에너지는  $16 \text{kJmol}^{-1}$ 로 실리카 위에서의 값과 거의 비슷하다.

RCG와 C742에서  $\gamma$  값이 1000K 이상에서 감소한다는 것은 흥미로운 일이다. 높은 온도에서  $\gamma$ 의 fall-off 현상은 화학흡착된 원자들이 active site로부터 열적으로 탈착되기 때문에 일어난다. 높은 온도에서 active site는 화학 흡착된 원자들로부터 뒤덮여 있지 않다. 그 결과 두 원자들이 표면에서 만날 가능성은 줄어든다. Arc-jet 실험(Fig.4)에서도 두 coating material의 fall-off 현상이 나타났다. 보다 낮은 온도에서 active site로부터 화학흡착된 원자들의 탈착을 촉진시켜 보다 반응성이 적은 coating material을 만들 수 있을 것이다.

HT에서  $\gamma$ 가 active site의 밀도에 비례하기 때문에, active site의 identification과 elimination은 반응성이 작은 표면을 개발하는데 중요하다. C742은 RCG보다 반응성이 강한 것으로 나타났다.

## 결론

이전의 arc-jet와 비행 data는 재진입 기구의 개선된 설계와 비행 궤도 계산에는 유용하나, 향상된(반응성이 적은) coating material을 설계하는 데는 별로 유용하지 않다. 확산 반응을 사용함으로써 광범위한 온도 범위에서 재결합 가능성을 정확히 측정할 수 있다. Mechanism에 관한 지식은 표면의 원하지 않는 active site를 줄여 보다 반응성이 작은 coating material의 설계에 도움이 된다.

이 반응의 특징은 높은 온도에서 재결합 가능성의 급격한 감소이다. 재진입 온도에서 coating 표면의 원자 재결합 속도를 줄일 목적으로 사용한 RCG의 성분을 변화시켜 보다 나은 표면 재료를 개발할 수 있다. Alumina, nickel oxide, molybdenum oxide와 같은 산화물이 coating material로 사용될 가능성이 있다.

## 참고문헌

1. Howe, J. T., J. Spacecraft, 22, 19 (1985)
2. Rakich, J. V., Stewart, D. A., and Lanfranco, M. J., AIAA Paper, 82-0944 (1982)
3. Smith, W. V., J. Chem. Phys., 11, 110 (1943)
4. Kim, Y. C., Ph.D Thesis, Stanford University (1991)
5. Stewart, D. A., Rakich, J. V., and Lanfranco, M. J., NASA CP-2283, Part 2 (1983)
6. Kim, Y. C., and M. Boudart, to be submitted to "Industrial and Engineering Chemistry Research."
7. Stewart, D. A., Rakich, J. V., and Lanfranco, M. J., AIAA Paper, 248 (1982)

Surface	E /kJ mol <sup>-1</sup>	$\phi$
C742	17±5	5.3×10 <sup>-2</sup>
RCG	15±2	2.9×10 <sup>-3</sup>

**Table 1.**

Activation energy and pre-exponential factor of atom recombination  
(Error bars of  $\phi$  are shown in Fig.1.)

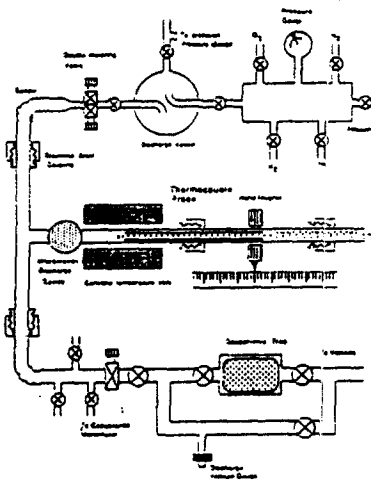


Fig. 1. Gas delivery, pressure control, and diffusion reactor

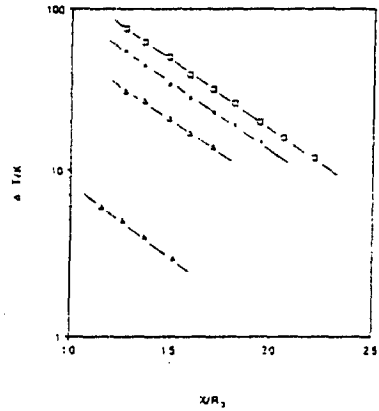


Fig. 2. Same  $\gamma_A$  observed regardless of atom concentration: nitrogen recombination on fused silica at room temperature ( $\gamma_A \times 10^4$ ) calculated from the straight lines: 6.0(□), 5.7(■), 5.4(△), and 6.1(▲)

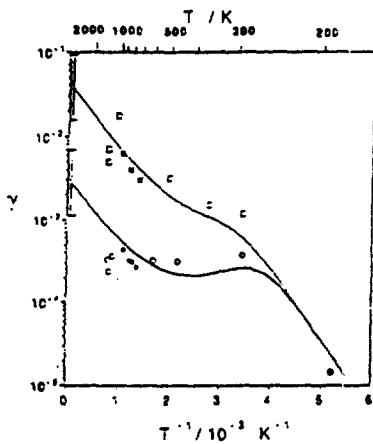


Fig. 3. Plot of recombination probability,  $\gamma$ , versus  $1/T$  for the oxygen atom recombination. □ C742, ○ RCG. Data points at HT are filled.

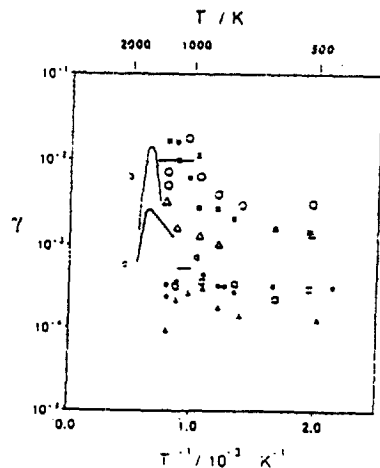


Fig. 4. Recombination probability,  $\gamma$ , on the surfaces of materials used on the Space Shuttle Orbiters(SSO)  
 a : Flight experiment on C742  
 b : Arc jet experiment on C742  
 ○ : Oxygen recombination on C742  
 △ : Nitrogen recombination on C742  
 ■ : Recombination in air on C742  
 c : Flight experiment on C742  
 d : Arc jet experiment on C742  
 ● : Oxygen recombination on RCG  
 ▲ : Nitrogen recombination on RCG  
 □ : Recombination in air on RCG