

세라믹 섬유 복합체의 제조 및 물성 향상

김법진, 신재혁, 신동우*, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

*경상대학교 무기재료공학과, 진주, 660-701

Fabrication of ceramic fibre composite and improvement of its property

Bub Jin Kim, Jae Hyeg Shin, Dong Woo Shin* and Keun Ho Auh

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**Department of Inorganic Materials Engineering, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea*

요 약 본 연구에서는 탄소/탄소 복합체의 내산화성을 증진시키기 위하여 CVD법에 의한 SiC 코팅과 PCS 함침법을 응용하여 실험을 행하였다. 전자현미경으로 시편의 미세구조를 관찰한 결과 CVD법에 의해서는 표면에 SiC가 고르게 증착되었으며, 함침법에 의해서는 각 탄소 섬유의 표면에 PCS가 wetting된 후 SiC로의 전이가 잘 일어났음을 확인하였고, 이로 인하여 각 섬유들의 결합력을 증대시키고 기계적물성에 증진을 가져왔음을 확인하였다. PCS 함침된 탄소/탄소 복합체 시편은 함침되지 않은 시편에 비해 밀도는 25%, 곡강도 값은 3.5배, 내산화성은 2.8배가 증가하는 현격한 기계적 물성이 증가함을 보였다. 이러한 증가는 CVD법에 의해 코팅된 탄소/탄소 복합체 시편보다도 우수한 기계적 성질을 나타내었다.

Abstract Applicability of SiC coating through CVD process and PCS (polycarbosilane) impregnation for the oxidation resistance and mechanical properties of C/C composite was studied. The SiC layer coated by CVD was deposited uniformly on the C/C composite, whereas the SiC converted from PCS impregnation wetted around individual carbon fiber. The PCS-impregnated C/C composite exhibited a significant increase of bending strength in comparison with as-received C/C composite. This increase in the mechanical property could be attributed to the high bonding strength between fibers due to an impregnated SiC phase. The PCS-impregnated

C/C showed 25 % improvement in density, 3.5 times higher MOR and 2.8 times higher oxidation resistance compared to the as-received C/C. The increments due to PCS impregnation were more effective than CVD process.

1. 서 론

탄소섬유로 보강된 탄소/탄소 복합체는 비강도, 비탄성율이 높고, 내열충격성, 마찰 및 마모 특성이 우수하고 화학적으로 안정하기 때문에 구조세라믹으로서 광범위하게 연구되어 왔다[1]. 그러나 탄소/탄소 복합체는 이러한 우수한 성질에 비해 고온(500°C 이상)의 산소분위기 하에서는 산소와 결합으로 인하여 기계적 성질이 현저히 감소하므로 응용 분야에 큰 제약을 가지고 있다[2].

본 연구에서는 탄소/탄소 복합체의 내산화성 증진을 목적으로 SiC 코팅을 행하였다. 그 방법으로는 화학기상증착법(CVD)[3]과 유기출발물질인 polycarbosilane(PCS) 함침법(impregnation)[4]을 이용하여 각각 시편의 표면과 내부에 탄화규소를 증착, 함침시켰다. 그에 따른 탄소/탄소 복합체의 밀도 변화와 미세구조 변화, 그리고 내산화성과 기계적물성에 있어서의 증진에 관하여 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 시편

본 실험에 사용된 탄소/탄소 복합체는 보강재로 태광산업에서 제조한 TZ-307 PAN계(Acelan TZ-307) fabric(3K 8Harness/satin)과 수지로는 코오롱유화의 KRD-HM2 페놀수지를 사용하여 수지함침법에 의해 디

스크 형태로 제조되었다. 시편을 곡강도 시험을 위하여 두께 3 mm, 폭 4 mm, 길이 40 mm의 크기로 절단하고 SiC 연마지 #1000, #1500, #2000의 순서로 표면을 연마한 후, 모서리 부분에 발생할 수 있는 결함을 방지하기 위하여 모서리를 연마하였다.

2.2. CVD법에 의한 SiC 코팅

2.2.1. 출발 원료

SiC 증착을 위한 C-source로는 CH₄(99.99 %, Air Prod. & Chem., USA)를 Si-source로는 SiCl₄(99 %, Fluka Chem., Japan)를 사용하였고, 반응로내의 atmospheric gas와 purging gas로는 H₂와 Ar(99.999 %, Hankook Gas Com., Korea)을 사용하였다.

2.2.2. 실험 조건

CH₄-SiCl₄-H₂계에서 SiC의 증착조건으로 온도의 영향과 압력의 영향, 입력수소비의 영향과 반응가스 입력비의 영향은 이미 보고된 바 있다[5].

이 조건을 토대로 최적 증착조건하에서 실험을 행하였다. 최적 증착조건은 다음과 같다.

증착온도 : 1300°C 증착압력 : 10 torr
H₂/CH₄+SiCl₄ : 20 CH₄/CH₄+SiCl₄ : 4.5

2.2.3. 실험 방법

세척, 건조된 시편을 graphite susceptor 위에 올려 놓고 반응관내로 장입한 후 반응

관내의 외부잔류기체를 없애기 위해 Ar과 H₂로 수분간 purging하였다. 분위기 가스로 Ar을 사용하여 가열을 행한 후 목적온도(1300°C)에 도달하였을 때 시편 표면에 남아 있는 hydrocarbon계 불순물을 제거하기 위하여 H₂를 수분간 흘려주었다.

By-pass line을 통해 얼음을 채워 온도를 0°C로 고정시킨 bubbler에 carrier gas(H₂)를 불어넣어 SiCl₄가 bubbling 되게 한 후 내부 압력을 360 torr로 고정시키고 SiCl₄-CH₄-H₂의 흐름이 안정화된 후 by pass line을 닫고 main valve를 열어 증착을 시작하였다. 증착동안의 반응관 내부의 압력은 needle valve를 이용하여 10 torr로 고정하였다.

100분간의 증착을 마친 후 H₂로 반응관 내에 남아있는 잔류 기체와 반응물들을 제거한 후 가열할 때와 마찬가지로 냉각동안 분위기 가스로 Ar을 사용하였고, 탄소재료의 산화가 거의 일어나지 않는 온도인 500°C까지 냉각을 한 후 다시 Ar과 H₂를 이용하여 purging한 다음 반응관을 배기시켰다.

본 실험에 사용한 CVD 장치의 개략도를 Fig. 1에, SiC 증착을 위한 일련의 과정을 가스의 종류, 온도, 압력에 따라 Fig. 2에 나타내었다.

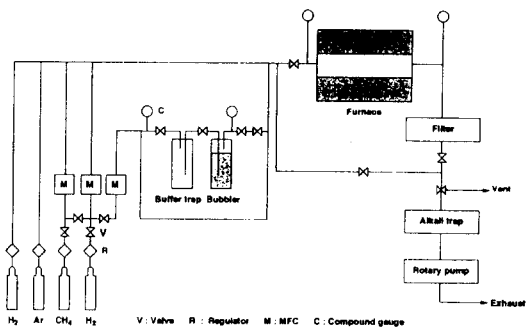


Fig. 1. Schematic diagram of the hot-wall type CVD apparatus.

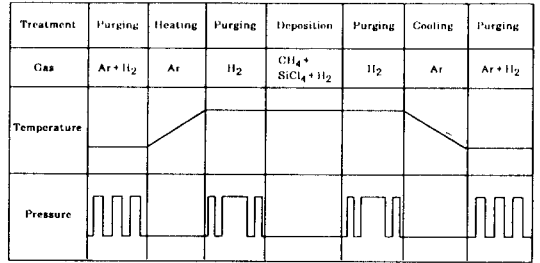


Fig. 2. Experimental procedure of SiC deposition by CVD.

2.3. PCS 함침

2.3.1. PCS 함침 개요

유기출발물질로부터의 세라믹스 제조공정은 저온과 무가압 소결로 인하여 매우 효과적이다. 이 점은 특히 세라믹 복합체를 제조하는데 유용하다. 현재 실제적으로 이용되고 있는 산화물, 비산화물계 섬유들은 1000~1300°C 사이에서 강도를 잃어버리기 때문에 [6] 작업온도를 낮춤으로써 여러 종류의 섬유를 적용시키는 것이 가능하고, 고압소결 대신에 무압 열분해를 행함으로써 여러가지 형상의 제품의 제조가 쉽게 가능해진다[7]. 하지만 저온에서 무압 열분해를 하므로 아직까지는 고강도 복합체의 개발은 이루어지지 않고 있으며, 따라서 제품의 기공을 줄이고 치밀화하기 위해서는 반복적인 공정이 필요하다.

2.3.2. 출발 원료

유기출발물질인 polycarbosilane(PCS ; Shinetou Chemical Co., Japan)을 마노유발을 이용하여 미세한 분말로 만들어 사용하였고, PCS를 녹이기 위한 용매로는 toluene (C₆H₅CH₃; 99.5%, Junsei Chemical Co., Japan)을 사용하였다. PCS는 평균분자량이 1200~1400이고, 녹는점은 210~250°C이며,

밀도는 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 이며, 화학조성은 Si : 60 wt%, C : 40 wt%, O : <1 wt%로 이루어졌다. 질소 분위기하에서 가열될 때 210~250°C 사이에서 melting 되고, 1200°C까지 40~45%의 중량감소가 일어나면서 β -SiC 결정질로 전이한다[8].

2.3.3. 실험 방법

Toluene을 끓는점(110.8°C) 이상의 온도로 가열한 후 분말 상태의 PCS를 약 50 wt% 가량 녹인 후, 가공한 teflon($\phi 50 \times 100$ mm)에 탄소/탄소 복합체 시편과 가열된 PCS 용액을 넣은 후, magnetic stirrer 위에서 150°C의 온도로 5시간 가열을 하여 내부 증기압을 이용하여 PCS 함침을 하였다. 함침을 마친 시편을 건조시킨 다음, graphite susceptor 위에 시편을 올려 놓고 진공로에 장입한 후 외부 잔류기체를 제거하기 위해 Ar과 H₂로 수분간 purging한 후, N₂를 5ℓ/min로 흘려주면서 Fig. 3의 순서로 가열과 냉각을 행하였다.

Fig. 3은 PCS의 melting과 pyrolysis 과정에 의한 열분해 후 결정질 SiC로의 전이과정과 구조가 가열온도에 따라 변해 나가는 과정을 나타내었다. 열처리를 마친 후 SiC 연마지 #1000, 1500, 2000으로 표면에 남아 있는 비정질 상태의 탄화규소를 제거한 후

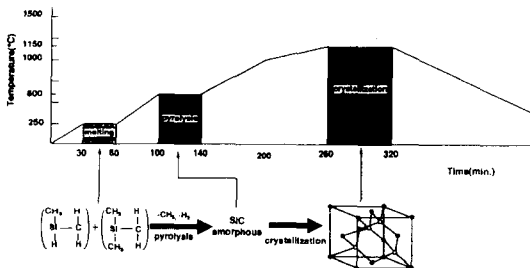


Fig. 3. PCS impregnation and pyrolysis with heating condition.

세척과 건조를 한 다음 밀도를 측정하였다. 위와 같은 과정을 5회 반복하여 시행하였고, 이 과정을 Fig. 4에 도시하였다.

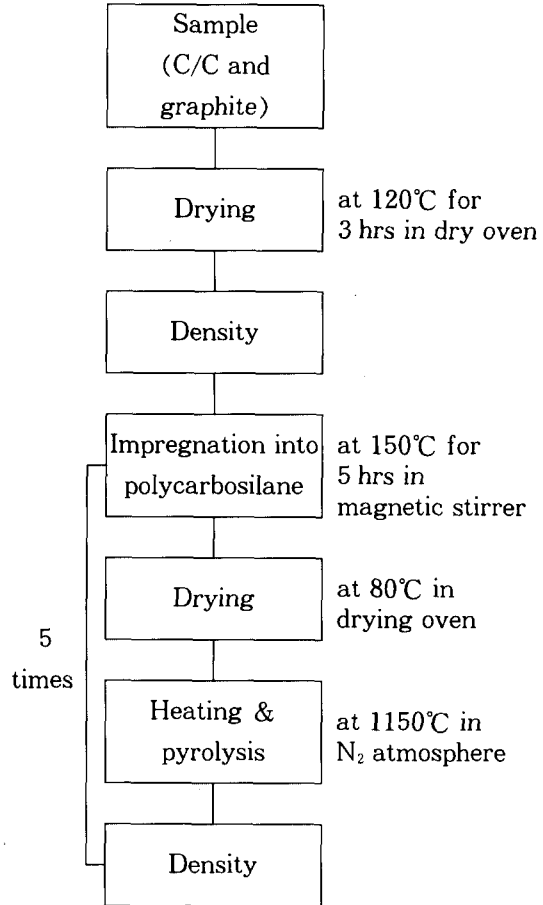


Fig. 4. Flow chart of PCS impregnation and pyrolysis.

3. 결과 및 고찰

3.1. 밀도 증진

탄소/탄소 복합체의 함침 횟수에 따른 밀도 증진 효과를 알아보기 위하여 각 함침 횟

수에 따른 밀도를 측정하였다. 시편에 대한 밀도 측정 방법으로는 부피법을 사용하여 겉보기 기공을 포함한 시편의 밀도를 측정하였다. 밀도는 함침 횟수에 따라 각 시편에 대하여 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\rho = \frac{W_1}{(W_2 - W_3)/Sp_1 - W_1/Sp_2}$$

W_1 : 건조무게

W_2 : 건조무게 + 락카무게

W_3 : 물속에서의 시편과 락카의 무게

Sp_1 : 물의 밀도 at 20°C (0.9982g/cm³)

Sp_2 : 락카의 밀도 (0.89g/cm³)

밀도 측정 결과 함침 횟수에 따라 지속적으로 밀도가 증진되었으며 함침을 거듭함에 따라 밀도 증가율은 감소하였다. 5회 함침한 후의 시편의 밀도는 함침전 밀도에 대비하여 25%의 밀도 증진이 있었다. 탄소/탄소 복합체의 함침 횟수에 따른 밀도 증가를 Fig. 5에 나타내었다.

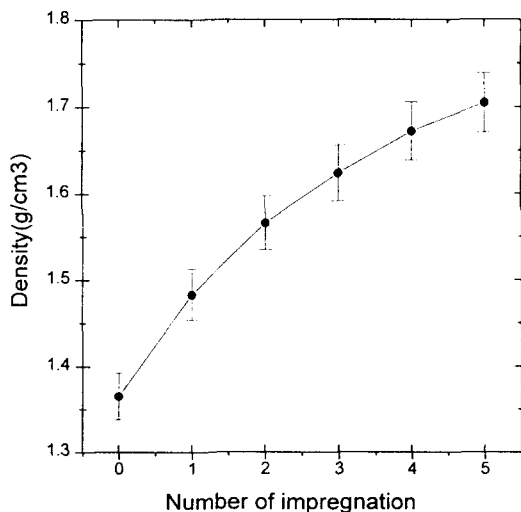


Fig. 5. Improvement of the densities with the number of the impregnation.

3.2. 입체현미경 분석

각 시편의 표면을 관찰하기 위하여 열처리나 polishing을 행하지 않은 채 40배의 배율로 입체현미경(SZ40, Olympus, Japan)을 통해 관찰하였다. 각각의 탄소/탄소 복합체의 길이방향과 단면의 입체현미경 사진을 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6의 (a)와 (b)에서는 5회 함침한 탄소/탄소 복합체의 matrix에 존재하는 빈 공극을 PCS가 SiC로 전이되어 상당 부분을 메운것을 확인할 수 있었다. (c)에서는 CVD법에 의해 탄화규소를 표면에 코팅한 탄소/탄소 복합체의 경우에 있어서, CVD SiC와 탄소/탄소 복합체간의 열팽창계수 차이로 인한 열응력에 의하여 시편의 표면에 균열이 생김을 보여주고 있고, (d)에서는 탄소/탄소 복합체의 표면이 평활하지 못하여 탄화규소가 완전히 표면에 증착되지 못했음을 보여주고 있다.

3.3. 전자현미경 분석

탄소/탄소 복합체의 표면 코팅 정도와 내부 함침 정도를 관찰하기 위하여 표면과 단면을 SEM(JSM-35CF, JEOL, Japan)을 통해 관찰하였다. Fig. 7의 (a), (b), (c), (d)는 각각 표면과 단면의 SEM 사진으로 (b)에서는 길이 방향으로 고르게 탄소섬유에 PCS가 잘 함침된 양상을 보여주고 있고, (d)에서는 단면을 통해 각 탄소섬유 사이의 공극을 PCS가 채워주고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 7의 (e)와 (f)는 CVD에 의해 SiC가 코팅된 면의 SEM 사진으로 (e)에서는 입체현미경에서 관찰하였던 균열을 보다 확실히 확인하였고, (f)는 코팅된 단면을 보여주고

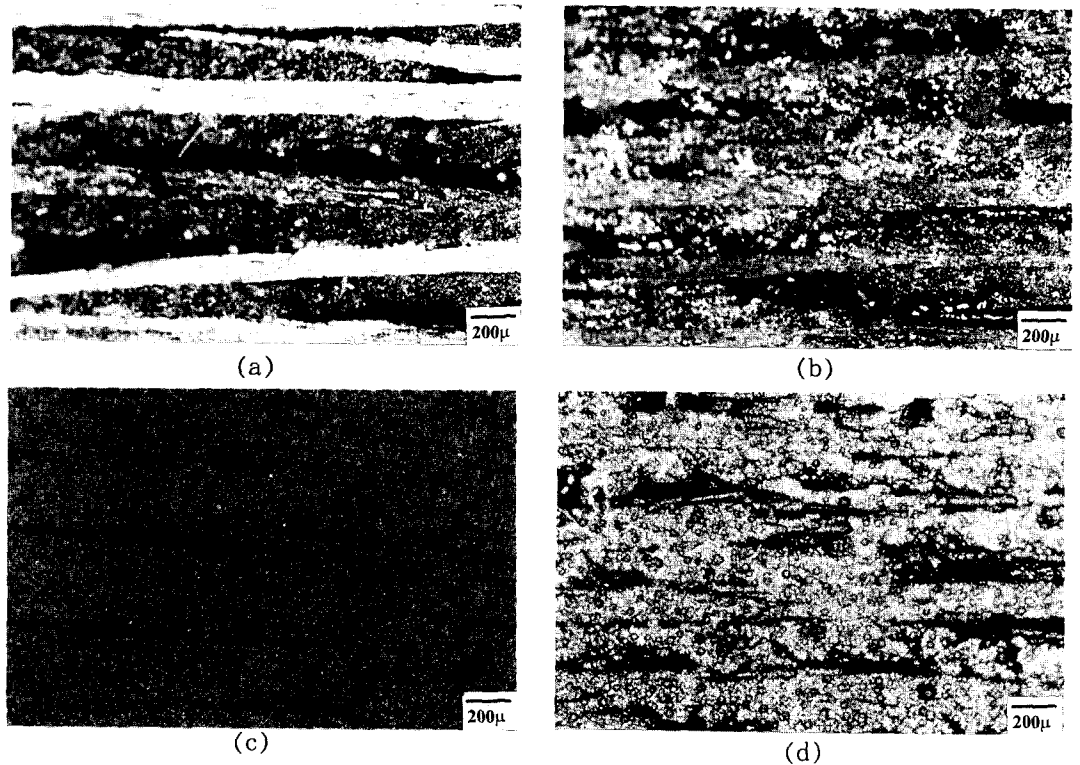


Fig. 6. Stereo micrographs of C/C composites. (a) as-received fractured surface, (b) impregnated fractured surface, (c) CVD coated surface and (d) CVD coated fractured surface.

있는데, 코팅된 탄화규소 층은 전체적으로 약 $80 \mu\text{m}$ (증착속도 $0.8 \mu\text{m}/\text{min}$)이었으나, 탄소/탄소 복합체는 박리현상으로 인하여 표면의 연마가 잘 이루어지지 않기 때문에 표면이 평활하지 않아 코팅층이 균일하지 못하며, 그로 인하여 일부는 아주 얇은 코팅층을 지니고 있음을 확인하였다.

3.4. 내산화성 증진

탄소/탄소 복합체의 함침하지 않은 시편, 5회 함침한 시편과 CVD로 양면 코팅된 시편에 대하여 내산화성 실험의 한 방법으로 1000°C , air 분위기 하에서 1시간, 2시간, 3시간, 4시간, 6시간 동안 유지시킨 후 중량

감소를 측정하였다. 중량 감소를 측정한 결과, 원시편의 경우에 있어서는 단시간에 모두 산화되었다.

CVD법에 의해 시편의 양면에 탄화규소를 코팅한 경우에는, 시편의 표면이 평활하지 못하여 완전한 코팅이 이루어지지 않았다는 점에도 그 영향이 있지만 그보다는 균열로부터 산화가 급격히 일어났다고 여겨진다.

5회 함침한 탄소/탄소 복합체는 1시간이 지난후 45%의 중량감소가 일어났으며, 일정 시간(150분)이 지난 후에는 더이상 중량감소가 일어나지 않았다. 이는 탄소/탄소 복합체의 matrix와 fiber간의 공극에 PCS 함침이 잘 이루어져서 나타난 결과로 여겨진다.

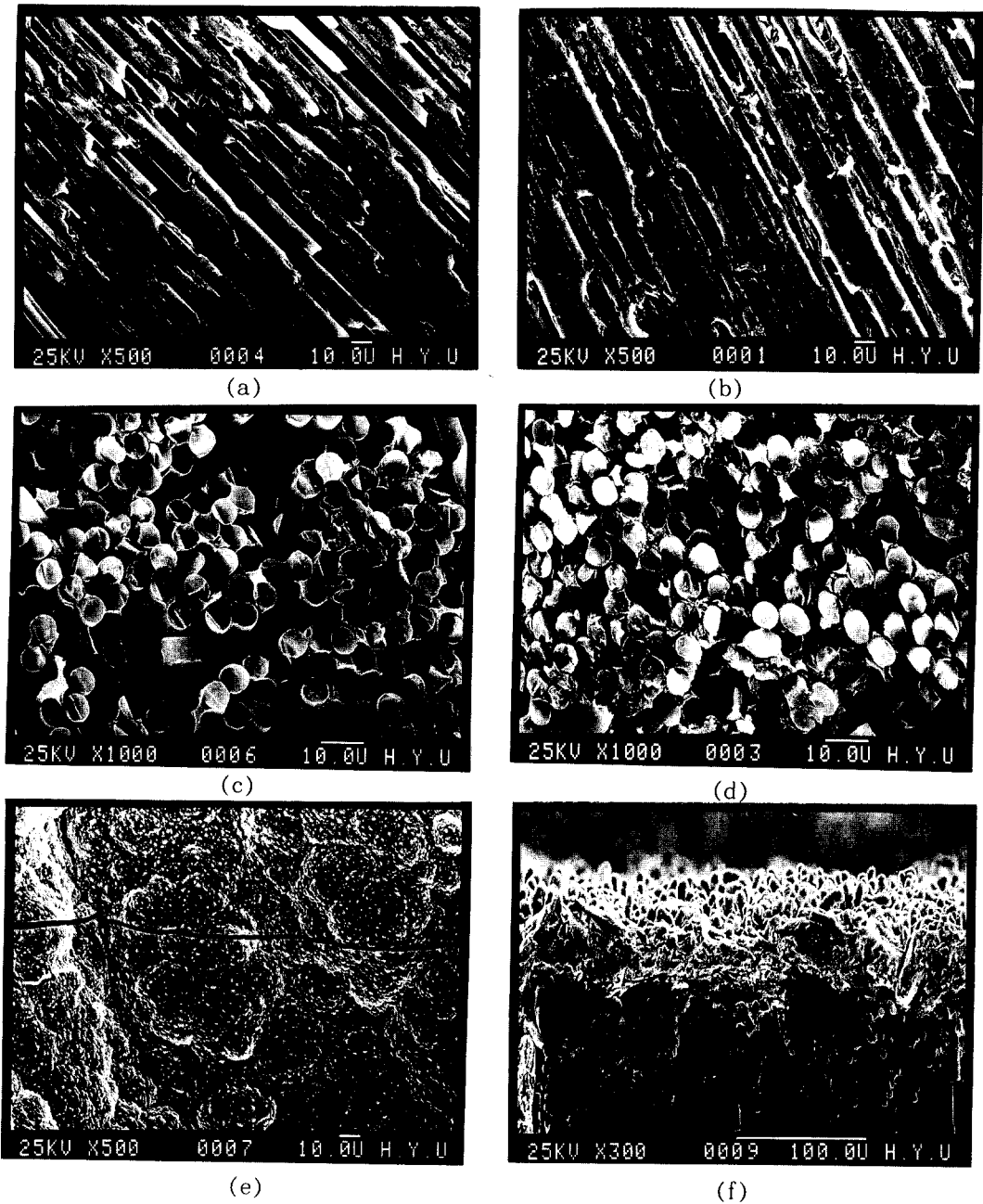


Fig. 7. SEM micrographs of C/C composites. (a) as-received surface, (b) impregnated surface, (c) as-received fractured surface, (d) impregnated fractured surface, (e) CVD coated surface and (f) CVD coated fractured surface.

탄소/탄소 복합체에 대한 내산화성 실험 후, 각각 5개의 시편에 대한 평균치를 중앙 감소의 측면에서 Fig. 8에 나타내었다.

3.5. 기계적 물성 증진

각 시편을 SiC 연마지 #1000, #1500, #2000의 순서로 표면을 연마한 후, 모서리

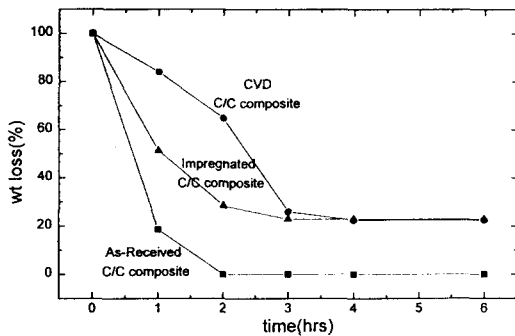


Fig. 8. Weight loss of three types of C/C composites with the oxidation condition of 1000°C in air.

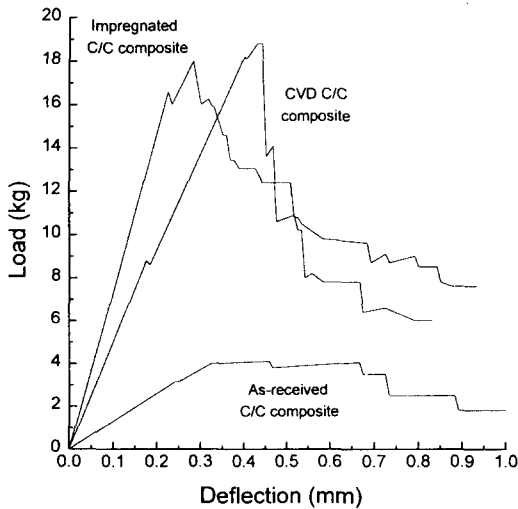


Fig. 9. Load-deflection curves of three types of C/C composites.

부분에 발생할 수 있는 결함을 방지하기 위하여 모서리를 연마하였다. 이렇게 준비된 시편을 MOR 시험기(Model 4202, Instron, U.S.A)를 이용하여 4점 곡강도 시험을 행하였다. KS L 1591-1994에 규정된 바와 같이 L값은 30 mm, l 값은 10 mm로 하여 곡강도 시험을 하고, recorder로 출력하여 그래프를 그렸다. Fig. 9에 탄소/탄소 복합체의 곡강도 시험 결과를 load-deflection curve로 나타내었다.

함침횟수에 따른 탄소/탄소 복합체의 실제 사용 가능한 한계인 초기기지균열강도(first-matrix cracking stress) 값과 파괴강도(ultimate stress) 값을 측정하였으며 이 값과 밀도와의 관련성을 조사한 결과 함침횟수에 따라 강도값이 증가하였으며, 특히 밀도에 대해서는 거의 직선적으로 강도값이 증가함을 확인하였다. Fig. 10과 Fig. 11에 곡강도 시험결과를 함침 횟수와 밀도와의 관계로 각각 나타내었다. CVD법에 의해 탄소/탄소 복합체의 표면에 SiC를 코팅하는 경우에는 표면

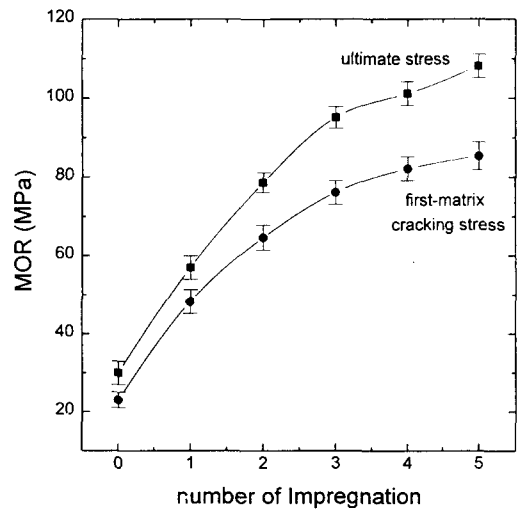


Fig. 10. Increase in MOR of C/C composite with the numbers of impregnation.

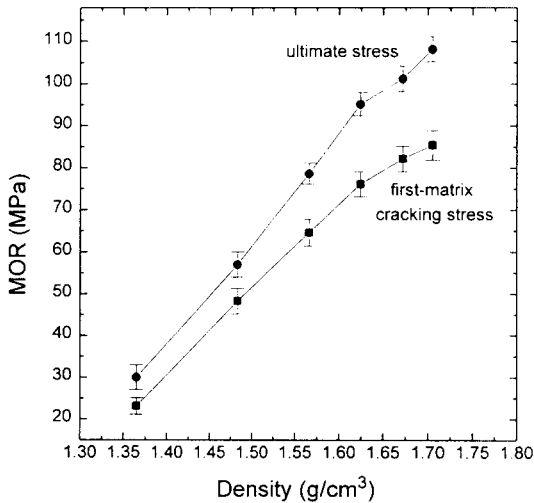


Fig. 11. Increase in MOR with the densities of the impregnated C/C composites.

에 열응력에 의해 발생된 crack의 영향에 의해 특히 초기균열강도 값이 저하됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

탄소/탄소 복합체에 PCS 함침과 CVD법에 의하여 탄화규소를 코팅하여 시편의 밀도와 내산화성, 기계적물성을 조사하였다. 그 결과 CVD법은 코팅층의 표면에 균열이 생겨남으로 인하여 탄소/탄소 복합체의 물성증진에 큰 제약을 가져왔으며, PCS 함침은 밀도, 내산화성, 기계적물성의 증진에 우수한 효과를 나타내었다.

1) CVD법에 의하면 표면에 탄화규소를 0.8 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 속도로 증착되었다.

2) PCS 함침법에 의한 밀도 증진을 조사한 결과 5회 함침후 25%의 밀도 증진이 있었다.

3) 내산화성 시험결과 함침법보다는 CVD

법이 내산화성을 증진시키는데 큰 역할을 하였다.

4) 곡강도 측정결과 함침법에 의해 강도 증진 효과가 우수하였다.

5) CVD법에 의한 SiC 코팅의 경우에 있어서는 CVD SiC와 탄소/탄소 복합체간의 열팽창계수의 큰 차이로 인한 열응력에 의하여 표면에 균열이 생기고 이로 인하여 내산화성이나, 기계적물성에 상당한 저하를 가져왔다.

6) 함침법은 비교적 간단한 공법으로서, 저가로 시편의 크기에 관계없이 내산화성과 기계적물성을 증진시킬 수 있는 방법임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재 분야(복합재료)의 연구 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] A.J. Klein, Adv. Mater. Proc. 130(5) (1986) 64.
- [2] J.E. Sheelhan, Carbon 27(5) (1989) 709.
- [3] F.J. Buchanan and J.A. Little, Surf. Coat. Tech. 46(2) (1991) 217.
- [4] C.L. Schilling, Jr., J.P. Wesson and T. C. Williams, Ceram. Bull. 62(8) (1983) 912.
- [5] 최준태, 화학기상증착법에 의한 SiC/C 경사기능재료에 관한 연구, 석사학위논문, 한양대학교, 12 (1995).
- [6] T.J. Clark, R.M. Arones and J.B.

- Stamatoff, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 6(1)
(1985) 576.
- [7] D.W. Shin and H. Tanaka, *J. Am.*
Ceram. Soc. 77(1) (1994) 97.
- [8] S. Yajima, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 62
(8) (1983) 893.