

# 脆化材料의 耐脆化 構造

申 東 佑 · 洪 清 石\*

## 요 지

금속이나 고분자 재료에 비하여 세라믹스는 우수한 내열성과 고온 물성을 가지고 있음에도 불구하고, 잘 깨지는 특성과 제조시 많은 열량을 필요로 하는 단점 때문에 그 동안 고온 구조용 부품으로서 광범위하게 사용되지 못하였다.

본 연구에서는 polycarbosilane을 이용하여 C/C 복합체를 포함한 산화물 및 비산화물 세라믹 복합체의 저온 치밀화 제조 공정을 확립하였다. polymer precursor를 열처리하여 얻은  $Al_2O_3$ 와 SiC 장섬유를 대표적인 산화물, 비산화물 세라믹스인 알루미늄과 탄화규소에 각각 보강하여 파괴에너지가 기존의 단체 세라믹스에 비하여 10배 이상 향상된 세라믹 복합체를 제조하였다. 복합체 제조시 polycarbosilane을 결합제로 첨가하였으며 polycarbosilane이 SiC로 전이되는  $1150^\circ C$ 에서 열처리하여 이론 밀도의 73% 이상을 얻었다.

## 1. 서 론

세라믹스의 취성파괴를 극복하기 위하여 기계적 물성이 우수한 지름 약  $8\sim 15\mu m$ 의 세라믹 섬유를 보강하는 시도가 수 년 전부터 활발히 연구되고 있다<sup>1-7)</sup>. 이러한 세라믹 섬유들은 대부분 polymer precursor를 비산화 분위기에서 열처리하여 얻게 되며, 대표적인 섬유로서는 Si-Ti-C-O를 주성분으로 하는 Tyranno 섬유이다. Tyranno 섬유는 polycarbosilane과 titanium tetrabutoxide로부터 polytitan-carbosilane(PTC)를 합성하여 공기 분위기에서  $200^\circ C$  이하에서 열처리한 다음  $800\sim 1500^\circ C$ 의 온도에서  $N_2$  gas 분위기에서 pyrolysis하여 제조된다<sup>8)</sup>. 이러한 섬유들을 세라믹 기지 재료와 결합하여  $1300^\circ C$  이상에서 열처리하게 되면 섬유중의 Carbon 성분의 증발 또는 섬유표면에  $SiO_2$ 층의 생성등으로 인하여 기계적 물성이 급격히 저하된다<sup>8-9)</sup>. 따라서 세라믹 섬유를 보강한 복합체의 제조시 가장 먼저 고려되어야 할 조건은  $1200^\circ C$  이하의 낮은 온도에서 제조 가능한 공법의 개발이다.

대부분의 세라믹서는  $1500\sim 2000^\circ C$ 의 고온에서만 치밀화가 가능하므로, 일반적인 소결 공법으로는 세라믹 섬유의 보강 효과를 얻을 수 없게 된다. 그 동안

慶尙大學校工科大学 無機複合材料研究室

\* 정화특수고무공업(株)技術理事

화학 증착법(Cheical Vapour Deposition) 등으로 1300℃ 부근에서 섬유와 섬유 사이 또는 섬유 표면에 비산화물 세라믹스 재료의 증착을 시도하였으나 고가의 장비 및 원료 물질이 필요하고, 이론 밀도의 약 70%의 치밀화를 획득하는데 1주일 이상의 시간이 요구되는 등 많은 단점 때문에 상용화 되지 못하였다<sup>10)</sup>.

본 연구에서는 polycarbosilane을 결합제로 사용하여 세라믹 섬유의 물성이 저하되지 않는 1200℃ 이하의 온도에서 이론 밀도의 70% 이상의 세라믹 복합체를 획득할 수 있는 새로운 제조 공법을 개발하였다.

최적화된 제조 공정을 각종 산화물, 비산화물 세라믹 단체 및 복합체에 적용하여 그 기계적, 물리적 물성을 평가하였다. 더불어 C/C 복합체를 polycarbosilane에 함침, 열처리하여 기계적 물성을 측정하였다.

## 2. 실험 방법

polycarbosilane(PCS) 함침에 의한 세라믹 단체(monolith) 및 복합체의 제조 공정은 Fig. 1에 도시하였으며, 출발 원료의 특성은 Table 1에 나타내었다.

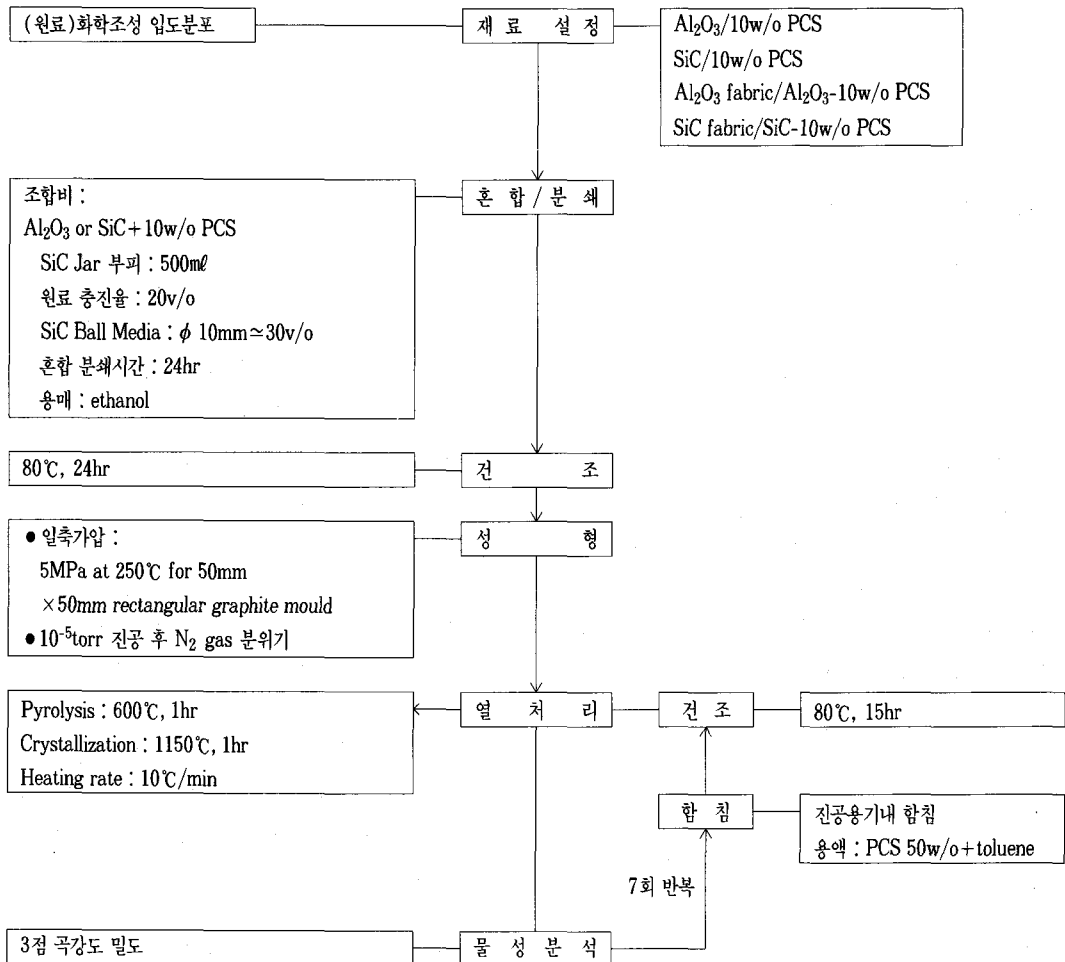


Fig. 1. PCS 함침 세라믹 단체 및 복합체 제조 공정 Flow Chart

Table 1. Raw Materials

|         | Materials  | Manufacturing company  | Characteristics   |
|---------|--|--|---|
| Binder  | Polycarbosilane  | Shinetou Chemical Co. Japan  | Mn <sup>(1)</sup> ;1400-2000, M.P.;210-250°C, After heating up to 1200°C in N <sub>2</sub> gas; weight loss : 40-45wt%, chemical compositions : Si 60w/o, C 40w/o and O(<1w/o), density : 3.2g/cm <sup>3</sup>  |
| Matrix  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>SiC<br>SiC whisker   | Alcoa, USA.<br>Mitsui Toatsu Chemical Co. Japan<br>American Matrix Inc. USA. | SG-16<br>Ave. particle size : 0.15μm Impurity : ~0.02w/o,<br>Density : 3.21g/cm <sup>3</sup><br>β-SiC, Dia. : 1-3mm, Length : 20-300μm,<br>Density : 3.21g/cm <sup>3</sup>  |
| Fabrics | SiC(Tyranno)<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Almax) | Ube Industries Japan<br>Mitsui Mining Co. Ltd. Japan.                        | Plane fabric, 1600 fibres/yarm, Fibre;density : 2.3-2.4g/cm <sup>3</sup> , dia. : 8.5μm, Weave density;warp : 15 yarns/inch, werb : 15 yarns/inch, weight : 260g/m <sup>2</sup><br>Pane fabric, 1000 fibres/yarn, Fibre;density : 3.6g/cm <sup>3</sup> , 99.5% of α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , dia. : 10μm. Weave density;warp : 15 yarns/inch, werb : 15 yarns/inch, weight : 300g/cm <sup>2</sup> . |

(1) A number of average molecular weight.

산화물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 SiC 단체의 경우, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 SiC 무게에 대하여 10w/o가 되게 PCS를 혼합하였다. PCS의 무게 분율을 10w/o로 택한 이유는, 10 w/o 이상으로 PCS를 혼합한 경우 열처리 후 과량의 PCS 조성 물질의 휘발로 인하여 균열이 생성되었으며, 10w/o 이하로 혼합한 경우 열처리 후 시편이 부서지는 경향이 있었기 때문이다. Fig. 2는 PCS와 SiC 분말을 혼합/분쇄한 slurry와 약 5cm×5cm 크기로 자른 SiC fabric, fabric을 slurry에 담근 뒤 적층하여 1축 가압한 후의 prepreg, 1차 열처리한 후의 복합체를 제조 공정의 순서로 보여 주고 있다.

SiC fabric/SiC 복합체의 자세한 제조 공정은 다음과 같다. 먼저 SiC+10w/o PCS를 SiC jar에 넣고 ethanol을 용매로하여 SiC ball을 이용하여 24시간 분쇄/혼합하였다. 혼합 slurry에 5cm×5cm 크기로 자른 SiC fabric을 담근후, 4~5층을 적층하여 1축 가압 성형하였다. 이때 점도가 낮은 SiC+PCS는 fabric로 고루 침투하게 된다.

성형한 복합체 시편은 PCS 산화 온도 이하인 80°C에서 24시간 건조후 50cm×50cm 단면적을 가진 graphite mould에 넣고 graphite induction hot

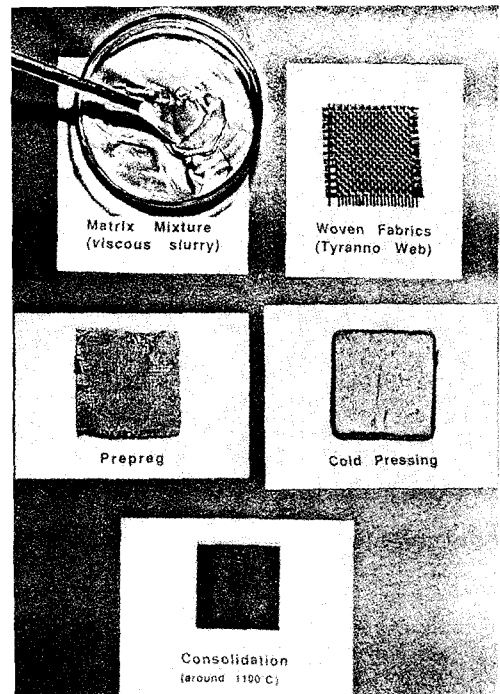


Fig. 2. PCS 첨가 및 함침에 의한 세라믹 織布 강화 복합체 제조 공정, PCS를 10wt% 혼합한 세라믹 slurry(좌측 상단)에 SiC 織布(우측 상단)를 담근후 4~5층을 적층하여 1축 성형한다(우측 중앙), 이를 건조한후(좌측 중앙) 제조 열처리하여 복합체를 얻는다.

press로에서 가열하였다. 로는 가열전 diffusion pump를 사용하여  $10^{-5}$  torr 이하의 진공 상태로 압력을 낮춘 후  $N_2$  gas를 주입하여 대기압을 유지시켰으며 1기압 상태를 유지하는 조건에서  $N_2$  gas를 흘려주고, 방출하였다. 가열이 시작되면서  $N_2$  gas는 일정한 속도로 주입, 방출되었다. 250°C 부근에서 약 5MPa 압력

을 가하여 성형체의 부피를 줄임과 동시에 PCS를 복합체내에 고르게 분산시켰다. PCS의 유기 물질 성분 증발이 가장 활발한 600°C에서 한 시간 유지시켜 pyrolysis 하였고, 10°C/min의 가열 조건으로 1150°C 부근에서 1시간 열처리하여 PCS를 SiC로 전회시켰다. Fig. 3은 최적화된 열처리 과정을 보여준다.

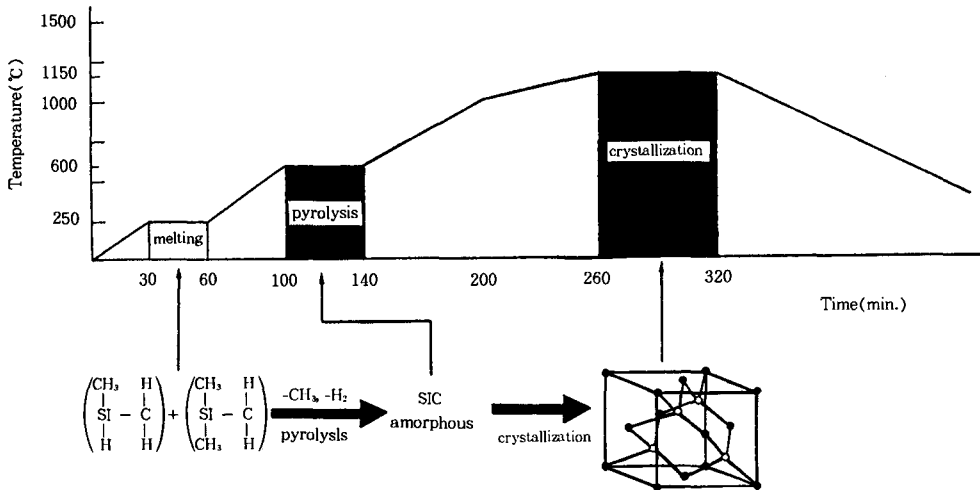


Fig. 3. PCS 함침 ZTA의 열처리 고장. 상압  $N_2$  gas 분위기에서 PCS는 250°C 부근에서 용융되고, 600°C에서 급속한 열분해가 일어난다. 1150°C에서 약 1시간 열처리하여 microcrystalline SiC로 전이된다.

Pyrolysis 온도(600°C) 및 PCS→SiC 전환온도(1500°C)는 Fig. 4와 Fig. 5에 나타낸 PCS의 TGA 곡선과 시편 열처리 온도와 동일한 온도(1150°C)에서 열처리한 PCS의 XRD분석 결과로부터 결정되었다. Fig. 4에서  $N_2$  gas 분위기 하에서 10°C/min으로 가열한 경우 PCS는 약 213°C부터 중량감소가 일어나면서 1150°C까지의 가열 후 냉각 고장에서 최종적으로 남은 중량은 원래 중량의 약 62%이다.

Fig. 5는 Fig. 3에서 보여준 열처리 조건에 따라 질소 분위기에서 graphite substrate위의 PCS 분말을 두고 1150°C까지 가열한 분말의 XRD결과이다. SiC 분말의 XRD peak와 비교해 보면 결정이 잘 발달하지는 않았으나 microcrystalline상태의  $\beta$ -SiC상으로 PCS가 전이 되었음을 알 수 있다. 26.6°C의 peak는

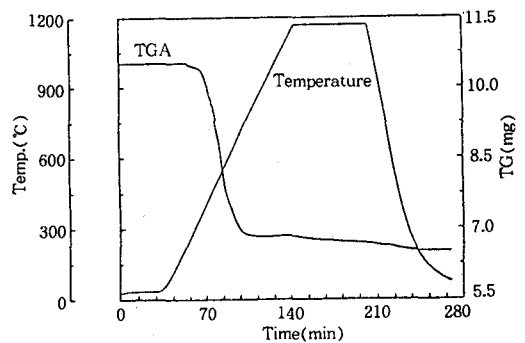


Fig. 4. PCS의 함침 TGA의 거동. PCS를  $N_2$  gas 분위기에서 10°C/min로 가열시 213°C 부근에서 중량감소가 시작되어 350°C에서 750°C 사이에서 대부분의 중량감소가 일어나며, 1150°C에서 1시간 열처리한후 원래 중량의 약 62%가 남는다.

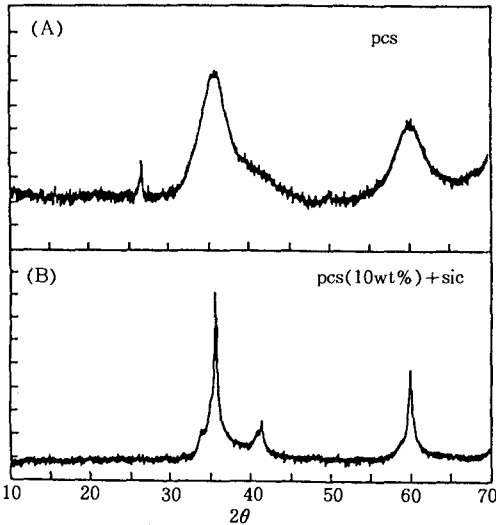


Fig. 5. 1150℃에서 1시간 열처리한 PCS의 XRD 결과 (A)와 SiC 분말의 XRD Peak(B)와의 비교, PCS는 열처리 과정에서 microcrystalline SiC로 전이된다.

분말 수집 과정을 graphite substrate에서 유입된 carbon peak임을 확인하였다.

1차 열처리한 시편(50mm×50mm×~3mm)의 밀도를 측정하고 다음 두께 3mm×넓이 4mm×길이 40mm의 사각 시편으로 절단한 후 Fig. 6과 같은 진공용기를 이용하여 함침하였다. rotary pump를 이용하여 용기내의 진공도를 10<sup>-3</sup>torr로 유지시킨후 톨루엔에 녹인 PCS 용액을 주입시켜, 복합체내의 개기공으로 PCS를 함침시켰다.

함침 후 약 80℃에서 15시간 건조하여 남아 있는 톨루엔을 휘발시킨 다음 Fig. 3에서 보여준 열처리 조건에서 가열하였다. 단 함침한 시편의 경우 250℃에서 압력을 가하지 않고 곧 바로 600℃에서 pyrolysis 한 후 1150℃에서 SiC로 전이 시켰다. 매 함침 후 밀도를 측정하여 밀도 증가율을 계산하였고, 이러한 함침, 열처리 과정을 7회 반복한 후 두께 3mm×폭 50mm×길이 50mm의 세라믹 복합체 타일을 두께 3mm×폭 4mm×길이 40mm로 절단하여 3곡점 강도 및 밀도 등을 측정하였다.

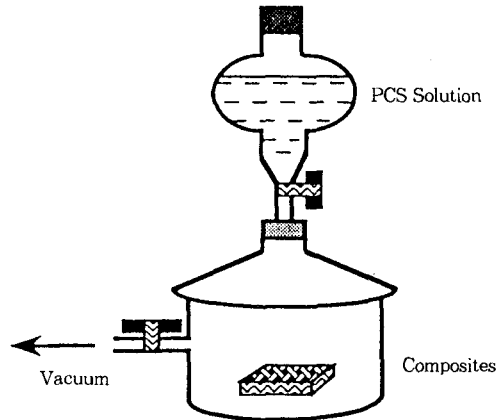


Fig. 6. 1차 열처리한 복합체의 PCS 용액 함침을 위한 진공용기. 10<sup>-3</sup>torr 이하의 진공상태로 유지한 뒤 PCS 용액을 용기내로 주입시켜 복합체로 함침시켰다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fabric/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합체의 경우도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w/o PCS slurry를 제조한 다음 위와 같은 공정으로 열처리 함침을 반복하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 SiC 단체의 경우는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10w/o PCS, SiC/10w/o를 각각 혼합/분쇄한후 건조하여 건조분말을 직접 graphite mould에 넣고 250℃에서 5MPa로 가압한후 같은 온도(1150℃)에서 열처리하여 시편을 제조하였다. 1차 열처리한 시편을 7회 반복 PCS 함침과 열처리를 통하여 밀도 증가 양상을 관찰하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

1차 열처리한 복합체는 섬유의 종류와 기지 재료에 관계없이 이론 밀도의 54% 정도의 밀도를 나타내었으며, 1차 열처리한 단체는 복합체보다 약간 밀도가 높은 55%에서 59%사이를 보여주었다. Fig. 7은 SiC fabric/SiC 단체의 PCS 함침 횟수에 따른 상대 밀도의 변화를 보여주고 있다. 7회 함침 열처리후 SiC fabric/SiC 복합체의 상대 밀도는 약 73%로 향상되었다. Fig. 8은 7회 함침한 SiC fabric/SiC 복합체의 주사전자 현미경(SEM) 사진으로서 기지 보다

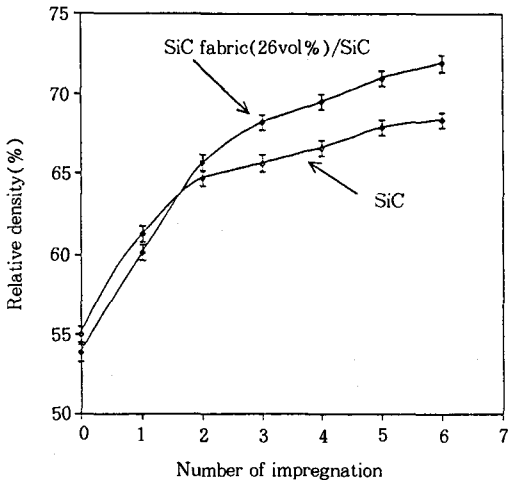


Fig. 7. 함침횟수에 따른 복합체와 단체의 상대밀도의 변화. 처음 두번의 함침은 밀도 증진에 상당히 효과적이거나 함침횟수가 거듭될수록 함침에 의한 밀도 증가율은 둔화된다.

는 fabric내에 다량의 개기공이 존재하고 있음을 보여 주고 있다. 함침된 PCS는 SiC로 전이되어 SiC 섬유 표면에 잘 wetting되어 있음을 알 수 있다. 함침 횟수를 증가하여 상대 밀도가 향상됨에도 불구하고 시편의 파괴 수축이 일어나지 않는 것은 함침된 PCS가 개기공을 메꾸어 나가기 때문이다. Fig. 9은 SiC 단체의 주사 현미경 사진으로서 PCS 함침이 표면에서 내부로 이루어지기 때문에 단체 시편의 표면은 비교적 치밀화되고 있으나 내부는 아직 큰 개기공이 상당량 존재하고 있음을 알 수 있다. 5회 함침한 경우는 1회 함침한 시편에 비하여 개기공의 크기는 상당히 줄었으나 아직 시편 내부에는 큰 기공이 남아 있음을 알 수 있다.

Graphite와 C/C 복합체의 경우도 PCS 함침 횟수에 따라 지속적인 밀도 증가를 보여 주었다. Fig. 10은 graphite와 C/C 복합체의 함침 횟수에 따른 밀도 증가를 나타내고 있으며 Fig. 11은 함침하지 않은 시편에 대한 밀도 증가율을 보여준다. C/C 복합체가 graphitite보다 밀도 증가율이 높았으며 5회 함침후의 밀도는 함침전과 비교하여 graphite는 12.5%, C/C

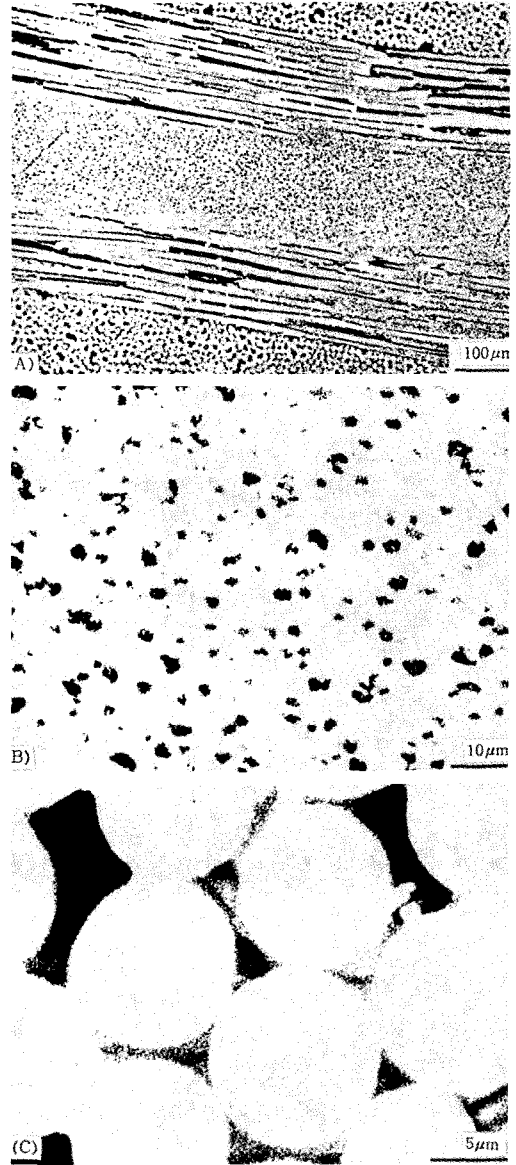


Fig. 8. SiC woven fabric/SiC 복합체의 단면 사진. (a) 평면과 수직으로 배열된 섬유다발사이 많은 개기공이 존재함을 보여준다. (b) 지지 내에서는 작은 크기의 기공들이 다량 존재한다. (c) PCS로부터 전이된 SiC가 섬유표면에 잘 wetting 되어 있다.

복합체는 25%의 밀도 증진이 있었다.

약 7회 함침 후 본 연구에서 시도한 단체( $Al_2O_3$ ,

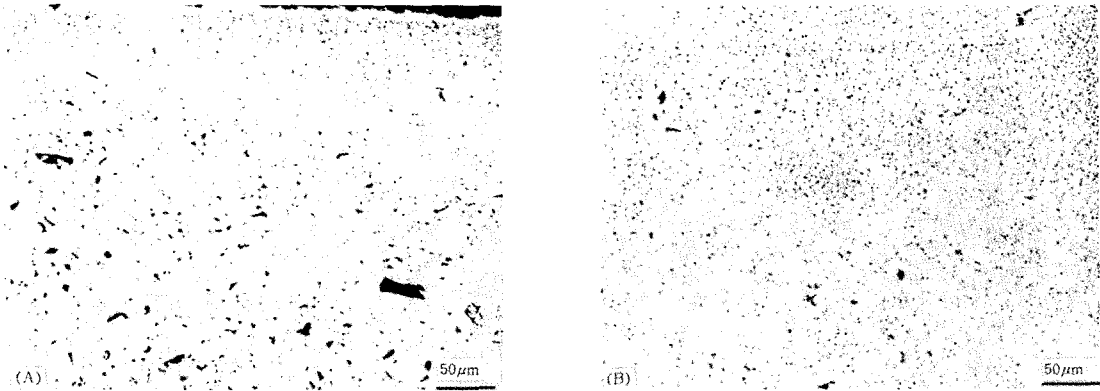


Fig. 9. SiC 단체의 1회 함침후 단면 (a). 5회 함침후 단면 (b). 함침횟수가 증가 될수록 기공의 크기, 숫자 등은 급격히 줄어든다. 그림 (a)는 함침이 표면에서 내부로 이루어짐에 따라 내부기공의 소멸이 용이하지 않음을 보여준다.

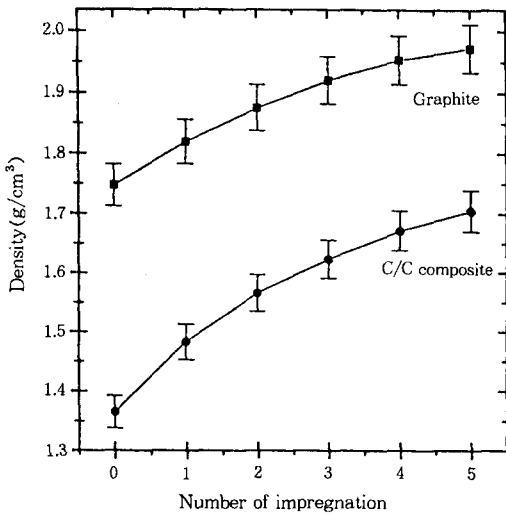


Fig. 10. graphite와 C/C 복합체의 함침횟수에 따른 밀도증가

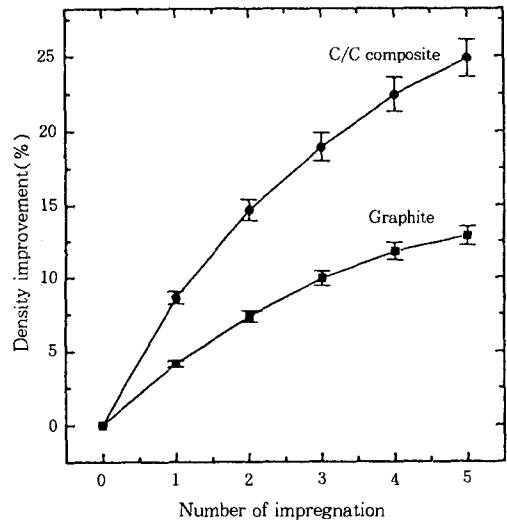


Fig. 11. graphite와 C/C 복합체의 함침하지 않은 시편의 밀도에 대한 상대밀도의 변화율

Table 2. Mechanical properties of monolithic materials and composites

| Material                                |  | T.D.    | No. of  | Ave. density | $\epsilon_{mu} \times 10^{-3}$ | $\sigma_{cr}$ | E(GPa)      | $\sigma_{ul}$ |
|---|--|---------|---------|--------------|--------------------------------|---------------|-------------|---------------|
| Fabric                                  | Matrix                                   | (g/cm³) | impreg. | to T.D( %).  |                                | (MPa)         |             | (MPa)         |
| —                                       | SiC                                      | 3.21    | 7       | 68.5         | $1.30 \pm 0.12$                | —             | $128 \pm 3$ | $166 \pm 15$  |
| —                                       | SiCw+SiC                                 | 3.21    | 7       | 68.5         | $1.97 \pm 0.10$                | —             | $112 \pm 3$ | $220 \pm 13$  |
| SiC(27vol%)                             | SiC                                      | 2.96    | 7       | 72.6         | $0.76 \pm 0.01$                | $77 \pm 2$    | $102 \pm 4$ | $297 \pm 22$  |
| —                                       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiC      | 3.58    | 7       | 65.7         | $3.20 \pm 0.25$                | —             | $86 \pm 2$  | $275 \pm 18$  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20vol%) | SiCw+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiC | 3.68    | 4       | 69.0         | $0.90 \pm 0.13$                | $80 \pm 3$    | $95 \pm 4$  | $116 \pm 16$  |

SiC) 및 복합체의 밀도 및 기계적 물성을 Table 2에 정리하였다.

3점 곡강도 측정시 인장 응력을 받는 시편의 표면 중앙에 strain gauge를 부착하여 응력-변형률 거동에서 초기 직선 관계를 벗어나는 재료의 변형률을 측정하였다. 표에서  $\epsilon_{mu}$ 는 복합체의 강도 측정시 탄성 영역을 벗어나는 변형률을 나타내고  $\sigma_{cr}$ 은 그 때의 복합체의 강도, 즉 proportional limit를 의미한다. Fig. 12는 SiC 단체와 복합체의 응력-변형률 거동을 보여주고 있으며, 복합체의 탄성 영역 강도( $\sigma_{cr}$ )는 단체의 강도( $\sigma_{ul}$ ) 보다 낮으나 복합체의 최종 강도( $\sigma_{ul}$ )는 단체보다 훨씬 높음을 알 수 있다. 더불어 섬유 강화 세라믹 복합체는 단체에 비하여 상당량의 소성 변형후에 파괴됨으로서 파괴에너지가 크게 향상되었다. C/C 복합체의 경우도 초기 기지 균열 강도( $\sigma_{cr}$ , first-matrix cracking stress)값과 최종 파괴 강도( $\sigma_{ub}$ , ultimate strength)값이 함침 횟수에 따라 증가하였으며, 특히 밀도에 대해서도 거의 직선적으로 증가함을 확인하였다(Fig. 13, 14).

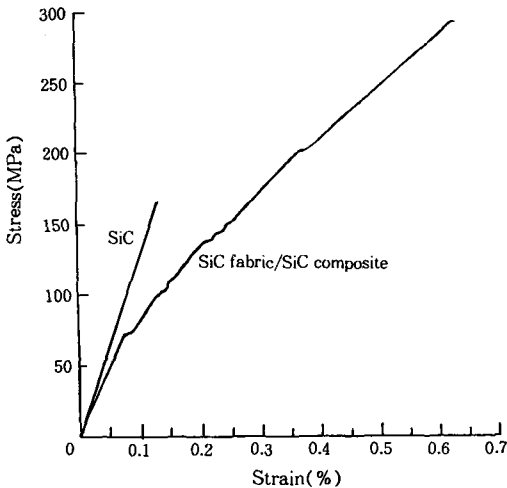


Fig. 12. 7회 함침한 SiC 단체와 fabric 복합체의 응력-변형률 거동의 비교

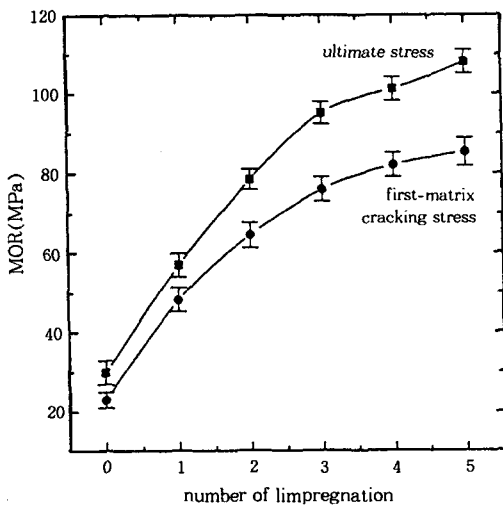


Fig. 13. C/C 복합체의 PCS 함침횟수에 따른 강도 변화

역을 벗어나는 변형률을 나타내고  $\sigma_{cr}$ 은 그 때의 복합체의 강도, 즉 proportional limit를 의미한다. Fig. 12는 SiC 단체와 복합체의 응력-변형률 거동을 보여주고 있으며, 복합체의 탄성 영역 강도( $\sigma_{cr}$ )는 단체의 강도( $\sigma_{ul}$ ) 보다 낮으나 복합체의 최종 강도( $\sigma_{ul}$ )는 단체보다 훨씬 높음을 알 수 있다. 더불어 섬유 강화 세라믹 복합체는 단체에 비하여 상당량의 소성 변형후에 파괴됨으로서 파괴에너지가 크게 향상되었다. C/C 복합체의 경우도 초기 기지 균열 강도( $\sigma_{cr}$ , first-matrix cracking stress)값과 최종 파괴 강도( $\sigma_{ub}$ , ultimate strength)값이 함침 횟수에 따라 증가하였으며, 특히 밀도에 대해서도 거의 직선적으로 증가함을 확인하였다(Fig. 13, 14).

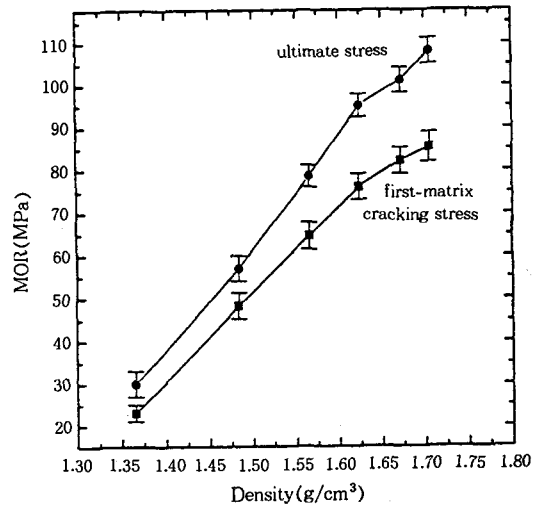


Fig. 14. C/C 복합체의 PCS 함침에 의한 밀도변화에 따른 강도변화

#### 4. 결 론

대표적인 산화물 및 비산화물 세라믹 단체 및 섬유 강화 복합체에 PCS를 반복 함침-저온 열처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. polycarbosilane은 산화물 및 비산화물 세라믹스의 저온(1150℃) 치밀화를 가능케하며, 특히 세라믹



섬유 강화 복합체의 높은 기계적 물성을 유지하는데 효과적이었다.

2. C/C 복합체의 경우도 polycarbosilane에 5회 함침함으로써 밀도는 25% 향상되었고, 강도는 5배 이상 증진되었다.

3. PCS를 7회 함침한 경우 함침전 55% 상대밀도를 갖는 세라믹스가 함침후 약 75%로 향상되었으며, 복합체의 최종 파괴 강도는 300MPa까지 증진되었다.

4. PCs 함침법을 이용하여 산화물 및 비산화물 세라믹 단체 및 섬유 복합체의 near-net-shape 제조가 가능하며, 열처리 과정중 섬유의 물성 저하를 일으키지 않는 저온에서 대형의 2D 또는 3D 섬유 복합체의 염가 제조가 가능하다.

### 참 고 문 헌

1. Dong-Woo Shin, "SiC Fibre/Borosilicate Glass Composite ; I. Matrix Devitrification", *Journal of Ceramic Society of Japan*, 103[4], 314-324, (1995)
2. Dong-Woo Shin, "SiC Fibre/Borosilicate Glass Composite ; II. Factors Controlling the Mechanical properties", *Journal of Ceramic Society of Japan*, 103[5], 409-417, (1995)
3. Dong-Woo Shin, "SiC Fibre/Borosilicate Glass Composite ; III. Thermal-Shock Behavior", *Journal of Ceramic Society of Japan*, 103[6], 533-540, (1995)
4. Dong-Woo Shin, "Effect of the Chemistry of Interfacial Layer on the Interfacial Stress in the Ceramic Fibre Composite", *Journal of Ceramic Society of Japan*, 103[3], 311-314, (1995)
5. Dong-Woo Shin, "Electron Microscopy and Analysis of Fibre-Reinforced Glasses and Glass-Ceramics", *Journal of Royal Microscopical Society*, 119 261-266, (1991)
6. Dong-Woo Shin, "Low Temperature Processing of Ceramic Woven Fabric/Ceramic Matrix Composites", *Journal of American Ceramic Society*, 77[1], 97-104, (1994)
7. Dong-Woo Shin, "Tensile Properties of Ceramic Matrix Fibre Composites", *Journal of American Ceramic Society*, 78[11], 3137-3141, (1995)
8. V. S. R. Murthy et. al. "Structure and Degradation of Tyranno Fibre", *Materials Letters*, 8 [8], 263-268, (1989)
9. T. Mah et. al. "Thermal Stability of Sic Fibers (Nicalon)", *J. Mater. Sci.*, 19, 1191-1201, (1984)
10. A. J. Caputo et. al. "Development of a new, Faster, Process for the Fabrication of Ceramic Fibre-Reinforced Ceramic Composites by Chemical Vapour Infiltration", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 6[7-8], 694-706, (1985)