한국에너지공학회(2003년도)
추계 학술발표회 논문집 P91-99

금속 용융침투 공정에 의한 탄소섬유-탄화규소 복합체 제조

한 인섭, 이 시우, 서 두원, 이 기성, 홍 기석, 우 상국, 정 용희*, 임 병훈*, 임 광현*
한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터
*대양산업

Preparation of Carbon Fiber-Silicon Carbide Composite by Melt Infiltration Process

In-Sub Han, Shiwoo Lee, Doo-Won Seo, Kee-Sung Lee, Ki-Seog Hong,
Sang-Kuk Woo, Yong-Hee Chung*, Byung-Hoon Lim*, Kwang-Hyun Lim*
Energy Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research
Dai Yang Industrial Company

1. 서 론

탄소섬유 재료는 고강도, 고탄성률, 높은 열전도도, 낮은 열팽창계수 및 고온에서의 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 전기전도성, 전자차폐성, 내부식성 등 여러 우수한 물성을 갖고 있는 첨단 복합재료이다. 이러한 우수한 물성으로 인하여 현재 우주 항공분야, 자동차나 항공기의 브레이크 디스크 재료 및 미래의 우주정거장 구조물로 사용이 기대되는 재료이다. 그러나 탄소섬유가 이와 같은 우수한 성질을 갖고 있음에도 불구하고, 섬유만으로 응용이 불가능하기 때문에 고분자나 세라믹 물질을 함침시켜 복합체의 형태로 사용되고 있다.

본 연구에서 개발하고자 하는 용융침투법에 의한 탄소섬유-탄화규소 복합재료 제조방법은 액상 반응소결법에 의한 탄화규소 소결체 제조방법에 기초를 둔 기술이다. 이러한 반응소결 탄화규소는 소결조제 없이 1500~1600℃의 낮은 온도에서 다공성 성형체에 용융된 금속을 모세관력에 의해 침투시켜 소성하고, 소결 후 수축이나 팽창없이 소성되는 특징이 있다. 이에 따라 복잡형상 제품의 제조가 용이할 뿐만 아니라, 상압소결 등에 비해 소성온도가 낮은 데에 따른 에너지 비용이 절약되는 공정상의 장점을 갖고 있다.[1,2)]

본 연구에서 시도하고자 하는 용융침투법에 의한 탄소섬유-탄화규소 복합재료 제조기술은 열경화성 수지의 함침/탄화 공정을 1-cycle로 하여 성형체를 제조한 후, 반응소결에 의한 복합재료를 제조함으로써 제조공정을 단순화시키고, 섬유강화에 의한 고인성과 반응소결 탄화규소 공정에 의한 치밀화 공정을 결합[3,4)]시킴으로써 기존 제조기술의 단점을 보완해 주는 탄소섬유-탄화규소 복합재료 제조공정 확립과 그 실용화를 목표로 하고 있다.

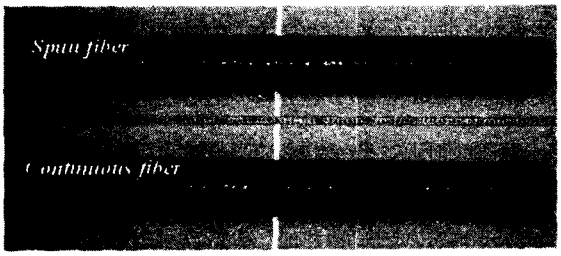
2. 실험방법 및 결과

2.1. Filament winding에 의한 성형체 구입 및 함침, 탄화 실험

Filament winding에 의한 튜브 성형체는 국내의 D사에 의뢰하여 두 가지 종류로 제작, 구입하였다. 성형체 제조에 협조한 D사는 탄소섬유나 직포를 이용하여 탄소-탄소 복

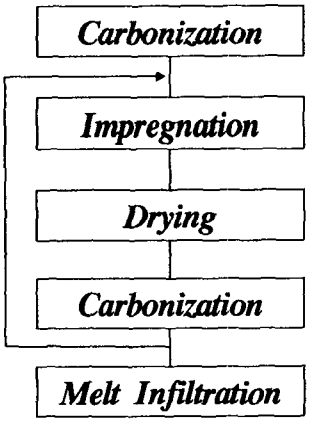
합체를 제조하여 항공기용 부품으로 공급하는 업체로서 탄소를 이용하여 성형체를 제조하거나 가압 열처리하여 최종 제품을 제조할 수 있는 장비를 갖추고 있으며, 본 연구에서 적용하고자 하는 filament winding 장치도 보유하고 있다.

[그림 1]은 D사에서 제조된 두 가지의 성형체 사진이다. 성형체는 외경 110mm, 내경 100mm, 길이 1000mm로 각각 제조되었으며, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 spun fiber filament와 continuous fiber filament로 제조된 것이었다. Spun fiber 성형체는 3000개의 carbon monofilamentr로 구성된 3K fiber를 나선형으로 엮은 번들(bundle)을 이용하여 filament winding 한 것이며, continuous fiber 성형체는 3K fiber 번들을 바로 winding 한 것이었다. 이때 두 가지 성형체 모두 winding drum에 감기기 전에 순수한 페놀수지 (Model KC 98, 강남화성, 국내)를 통과시켜 제조한 것이다.



[그림 1] Filament winding에 의한 튜브형 탄소섬유 성형체(D사 제조)

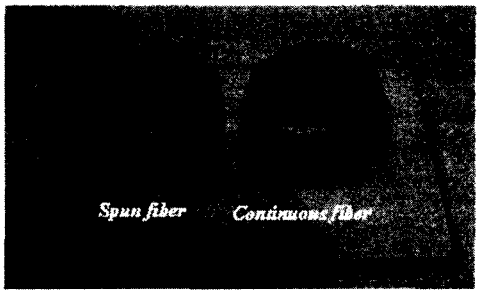
성형체의 소결은 D사로부터 구입한 성형체를 약 100mm의 폭으로 절단하여 페놀수지 함침 및 탄화처리 회수에 따른 소결특성을 살펴보고자 하였다. 즉, 절단한 성형체를 [그림 2]의 공정도에서 보는 바와 같이 N_2 가스 분위기에서 1100℃까지 탄화한 후, 페놀수지를 함침시키는 과정과 탄화 후 페놀수지를 재함침하는 과정 또는 공기압을 가하여 페놀수지를 함침시키는 압력에 변화를 줌으로써 이들 각각의 공정 변화에 따른 용융침투 반응소결 특성을 살펴보고자 하였다.



[그림 2] 탄소섬유 성형체의 페놀수지 탄화, 함침 공정도

[그림 3]은 D사의 성형체를 1100℃에서 1차로 탄화시킨 상태의 사진이다. 탄화 후의 무게변화는 spun fiber 성형체의 경우 평균 초기무게의 85%, continuous fiber의 경우 평

균 88%를 나타내어 성형체 내의 수지함량이 약 12~15% 정도 포함되어 있음을 알 수 있었다.

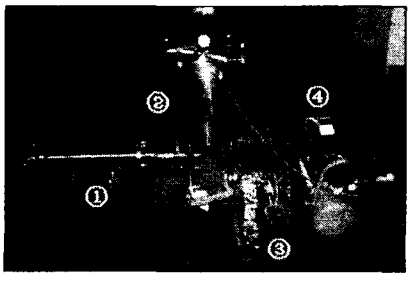


[그림 3] Filament winding에 의한 튜브형 탄소섬유 성형체의 탄화 후 외관

<표 1>은 탄화 및 함침 조건에 따른 소결 특성을 살펴보기 위해 선정한 조건을 요약한 것이며, [그림 4]는 페놀수지를 함침하기 위해 제작한 소형의 함침장치를 나타낸 것이다. 함침방법은 ①번으로 표기한 함침조에 절단한 성형체, ②번 수지저장조에는 페놀수지를 넣고, 각각의 장치에 달려 있는 밸브를 잠근 상태에서 함침조는 진공 분위기, 수지저장조는 2~3kg/cm^{2}의 압력으로 가압 분위기가 유지된 상태에서 함침조와 수지저장조의 밸브를 열어 수지저장조의 페놀을 함침조로 이송시켜 성형체 내에 페놀수지를 함침시키고, 설정한 압력에서 1시간 유지하여 함침을 마치는 방법으로 하였다. 이때 사용한 페놀수지는 국내의 코오롱유화(주)에서 판매되는 수지로서 <표 2>에 수지의 기본특성을 나타내었다. 페놀수지의 함침 시에는 수지와 알코올의 비율을 3:1의 비율로 혼합하여 함침하였다. 페놀수지를 알코올에 희석하는 이유는 <표 2>에서 나타낸 바와 같이 순수한 페놀은 약 200cps 정도의 점도를 갖고 있기 때문에 점도를 낮추어 탄소섬유 번들 사이의 기공에 균일하게 함침될 수 있도록 하기 위한 것이었다.

<표 1> Filament winding에 의한 튜브형 탄소섬유 성형체 탄화 및 함침 조건

시편 구분	탄화 회수 (회)	함침 회수 (회)	함침 압력 (kg/cm^2)	함침시간 (min.)
Sample 1	1	1	2	60
Sample 2	1	1	3	60
Sample 3	2	2	2	60



[그림 4] 페놀수지 함침용 소형 함침장치
① 수지함침조 ② 수지저장조 ③ 진공펌프 ④ 컴프레셔

<표 2> 함침용 페놀수지의 특성

Type	Solid Contents (%)	Viscosity (cps)	Density (g/cm^3)
KRD-HM2	58~60	160~200	1.4

페놀수지가 함침된 성형체는 탄화공정에 들어가기 전에 손으로 취급할 수 있는 정도인 B-stage 상태가 되도록 건조와 경화공정을 거쳐야 한다. 건조와 경화공정은 함침된 성형체를 약 60℃의 온도가 유지되는 열풍발생 건조기에 넣고 24시간 동안 건조함으로써 B-stage 상태를 만들었으며, 이때 온도가 60℃를 넘거나 급속한 승온속도로 조할 경우에는 함침된 수지가 성형체 밖으로 흘러나오거나 기포가 생기게 되므로 주의가 필요하다.

탄화공정은 B-stage 상태가 된 성형체를 진공이나 가스 분위기가 자동으로 조절되는 저항가열로에 넣고 승온속도를 주의 깊게 조절하여야 하며, 본 연구에서는 0.5℃/min.의 매우 느린 속도로 다단계 스케쥴로 조절하여 탄화시켰다. <표 3>은 $2kg/cm^2$에서 1, 2회 함침 및 탄화 후 무게증가율을 측정한 결과이다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 각각의 성형체에서 함침회수 증가에 따른 함침 후 무게증가율은 $2kg/cm^2$의 동일한 압력을 받기 때

<표 3> $2kg/cm^2$ 함침압력에서 1, 2회 함침, 탄화 회수에 따른 무게증가율

성형체 종류	1회 탄화 후 (g)	1회 함침 후 (g)	증가율 (%)	2회 탄화 후 (g)	2회 함침 후 (g)	증가율 (%)
Spun Fiber	53.84	65.94	122	59.22	72.42	122
Continuous Fiber	66.67	74.11	111	69.52	77.98	112

문에 일정하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 한편 성형체 종류에 따른 무게증가율은 spun fiber로 제조된 성형체가 무게증가율이 상대적으로 크게 나타나고 있음을 알 수 있으며, 이는 spun fiber 성형체의 경우가 성형체 내에서 winding 처리된 번들 사이의 기공면적이 더 크게 형성되기 때문에 동일한 압력을 받을 경우, 함침되는 수지량이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

한편 수지함침 회수를 1회로 고정하고 함침압력에 변화를 주어 이에 따른 무게증가율을 살펴보았다. <표 4>는 그 결과로서 함침압력이 $2kg/cm^2$에서 $3kg/cm^2$으로 증가한 경우가 무게증가율이 큰 것을 알 수 있으며, spun fiber 성형체가 상대적으로 큰 증가율을 갖고 있음을 확인할 수 있다. 또한 이 결과를 <표 2>의 결과인 $2kg/cm^2$, 2회 함침 후의 결과와 비교해 보면 무게증가율은 성형체 종류, 즉 winding fiber의 종류에 관계없이 함침압력의 증가가 더욱 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

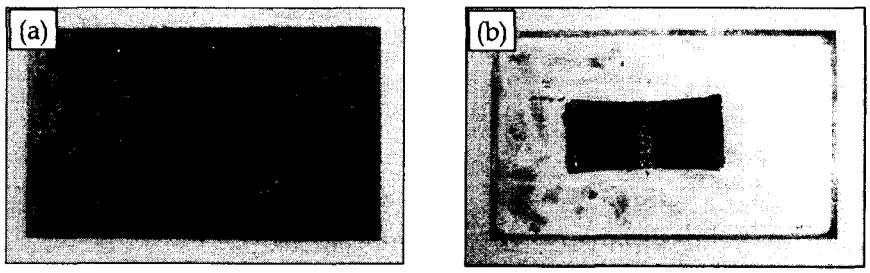
<표 4> 1회 함침에서 $3kg/cm^2$으로 함침압력 증가에 따른 무게증가율

성형체 종류	1차 탄화 후 (g)	1회 함침 후 (g)	증가율 (%)	2차 탄화 후 (g)
Spun Fiber	40.12	51.86	129	46.12
Continuous Fiber	56.86	67.26	118	61.72

2.2. 탄화성형체 용융침투 반응소결 실험

금속 실리콘의 용융침투에 의한 반응소결체 제조는 탄화된 각각의 성형체를 흑연 판에 놓고, 1~2mm 입자 크기를 갖는 금속 실리콘 분말을 탄화 성형체의 무게에 대한 일정비율로 성형체와 접촉되도록 놓고 반응시킨다. 이때 흑연 판에는 금속 실리콘이 용융되었을 때, 흑연 판과의 반응을 방지하기 위해 코팅용 BN(Boron Nitride) 분말로 만든 슬러리를 도포한 후 사용하였다. 반응소결을 위한 온도설정은 탄화공정 종료 온도인 1100℃ 이상에서는 1650℃까지 5℃/min.의 빠른 속도로 승온하여 10분 유지시키는 조건으로 하였다.

소결 결과, continuous fiber 성형체와 spun fiber 성형체의 소결 양상이 크게 다르게 나타났다. 즉, [그림 5]에 나타낸 바와 같이 continuous fiber 성형체는 초기 형상을 완전히 잃어버려 터진 상태로 소결되었으나, spun fiber 성형체의 경우에는 성형체 형상을 그대로 유지한 상태로 소결되었음을 알 수 있다. Continuous fiber 성형체의 파괴는 탄소섬유가 winding 될 때, spun fiber에 비해 번들과 번들 사이의 간격이 상대적으로 매우 치밀하게 감아질 뿐만 아니라, 페놀수지 함침시 3K minofilament 사이에까지 수지가 함침되기 때문에 최종 반응소결 온도에서 페놀수지의 탄화에 의해 번들 사이에 존재하는 탄소와 용융침투된 금속 실리콘이 반응하면서 나타나는 심한 발열반응에 의해 폭발하는 것으로 생각된다. 따라서 continuous fiber를 이용하여 성형체를 제조할 경우에는 winding tension을 신중히 조절해야 할 것으로 판단된다. 따라서 D사 제품에 대한 소결체의 특성은 spun fiber 소결체에 대한 평가만을 수행하였다.

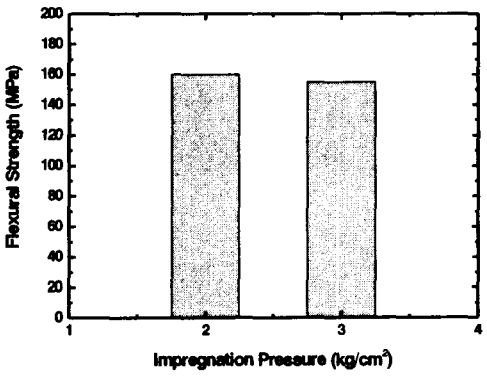


[그림 5] 탄소섬유 종류에 따른 용융침투 반응소결 후 상태
(a) Continuous fiber 성형체 (b) Spun fiber 성형체

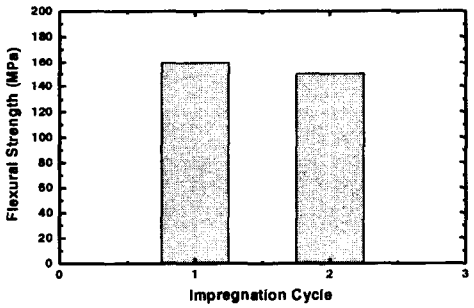
[그림 6]과 [그림 7]은 각각 1회 함침 조건에서 함침압력을 2kg/cm^{2}과 3kg/cm^{2}으로 변화시킨 성형체의 반응소결 후와 2kg/cm^{2}의 함침압력에서 함침회수를 변화시킨 후 꺾임강도를 측정한 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 꺾임강도는 2kg/cm^2~3kg/cm^{2}의 함침압력 변화나 2kg/cm^{2}의 저압에서 함침회수의 변화에 크게 영향을 받지 않고 있음을 알 수 있다. 따라서 함침회수나 압력에 변화를 줄 경우에는 탄화, 함침 공정을 여러 번 반복하거나 5kg/cm^2 이상으로 압력을 증가시켜야 기계적 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

[그림 8]은 이들 소결시편에 대한 X-ray 회절분석 패턴을 나타낸 것이다. 이 결과에서 주목해야 할 사항은 함침회수나 압력에 관계없이 모든 시편에서 출발원료에 포함되어 있지 않은 SiC의 결정상 peak가 나타난다는 것이다. 이러한 새로운 결정상의 존재는 페놀수지의 탄화에 의해 생성된 탄소성분이 용융되어 성형체 내로 침투된 금속 실리콘과 반하여

SiC가 생성되었음을 의미하는 것으로서 peak intensity가 큰 것으로 보아 결정상 생성이 완전하게 진행되었음을 알 수 있다. 한편 2θ 28.4도에서 나타나는 금속 실리콘의 주 peak가 조건의 변화에 따라 intensity가 다르게 나타나고 있는 것으로 보아 소결체 내에 Si 함량이 다르게 존재하고 있음을 예측할 수 있다. 이러한 금속 실리콘 peak는 탄소와 반응하고 남은 잔류 실리콘이 소결체 내의 기공에 어느 정도 채워지는가에 따라 intensity가 다르게 나타날 수 있다.



[그림 6] 페놀수지 1회 함침에서 함침압력에 따른 꺾임강도 변화

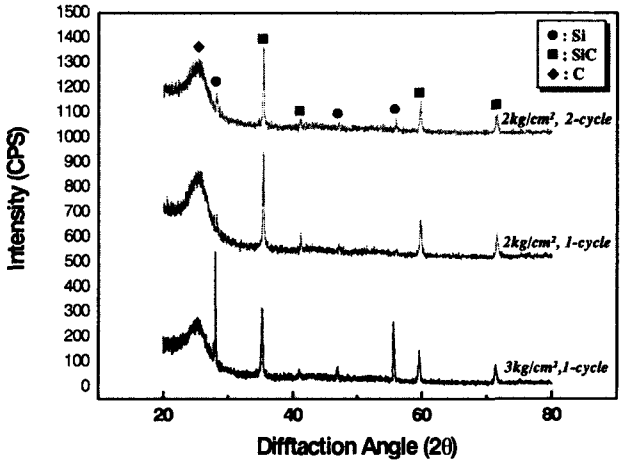


[그림 7] 2kg/cm^2 함침압력에서 함침회수에 따른 꺾임강도 변화

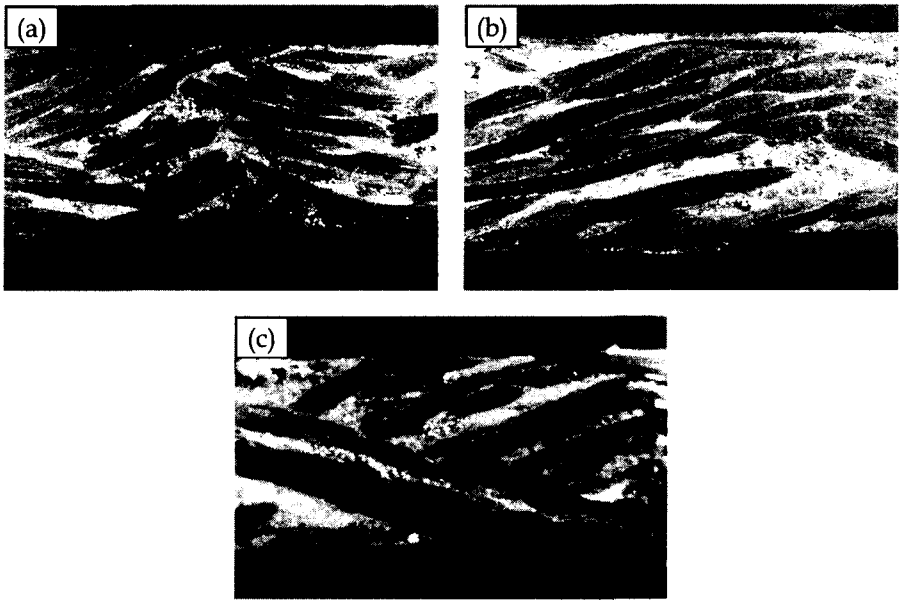
[그림 9]와 [그림 10]은 페놀수지 함침회수와 압력에 따른 절단면의 내부조직과 파단면 미세구조를 video microscope와 SEM을 이용하여 관찰한 사진이다. [그림 9]의 저배율에 의한 video microscope 분석 결과를 보면 함침회수보다는 함침압력이 증가된 3kg/cm^{2}의 소결시편이 전체적으로 탄소섬유 번들 사이에 기공이 적게 분포되어 있는 것으로 보여지지만 큰 차이는 없다 할 수 있다. 한편 [그림 11]의 2kg/cm^{2}에서 2회 함침한 소결시편의 섬유와 직교방향면의 연마면에 대한 video microscope 미세구조 사진을 보면 탄소섬유 번들 사이를 잔류 실리콘이 잘 채우고 있는 부분도 있으나, 국부적으로 큰 기공이 산재하고 있어 이러한 결함들을 보완할 필요성이 대두되었다.

한편 [그림 12]의 2kg/cm^2, 2회 함침한 소결체의 파단면에 대한 SEM의 고배율 사진을 보면 그림에서 흰색 실선원으로 표시한 바와 같이 탄소섬유 번들 사이에 많은 결정입자들이 존재하고 있는 것을 볼 수 있다. 이들은 전술한 바와 같이 탄화에 의해 생성된 탄소성

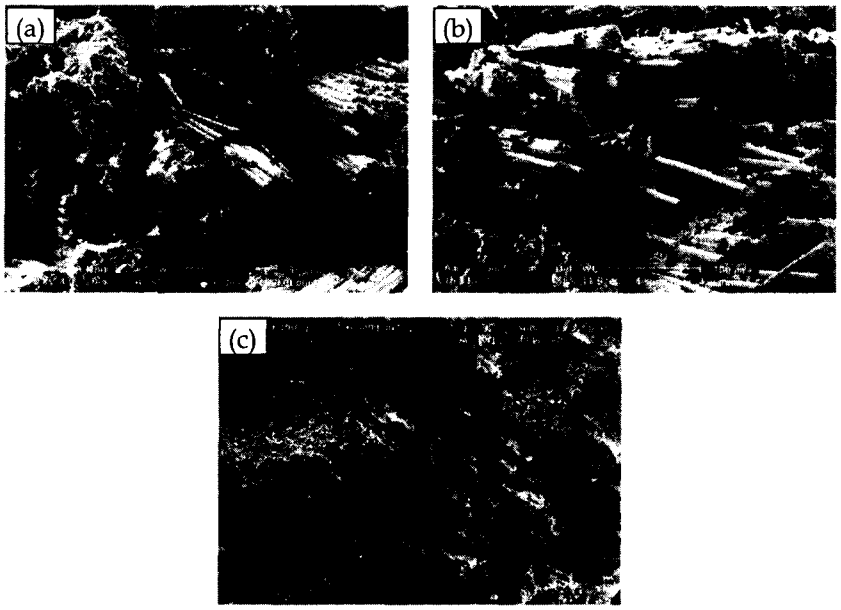
분과 용융된 금속 실리콘과 Si+C→SiC의 반응을 통하여 새롭게 생성된 SiC 입자들로서 탄소섬유 사이에 분포하여 번들을 감싸고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 전술한 [그림 11]에서 설명한 바와 같이 새로 생성된 입자가 번들 사이를 완전하게 채우지 못하여 부분적으로 큰 기공들이 분포하고 있어 이러한 문제점들이 해결될 경우, 강도와 인성을 함께 보유한 탄소섬유-탄화규소 복합체 제조가 성공적으로 개발될 것으로 판단되었다.



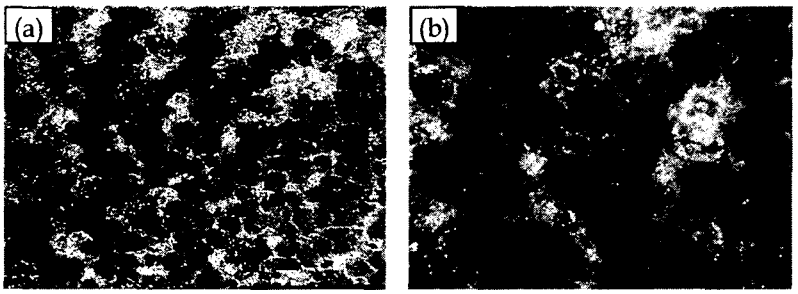
[그림 8] 페놀수지의 함침회수와 함침압력에 따른 X-ray 회절분석 패턴



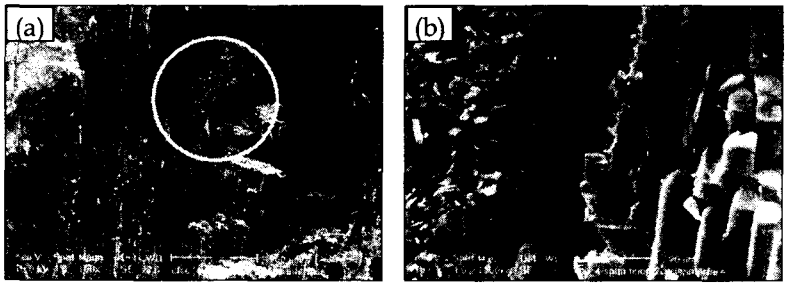
[그림 9] 페놀수지의 함침회수와 함침압력에 따른 연마표면 video microscope 사진 (×40)
(a) 2kg/cm^2, 1-cycle (b) 3kg/cm^2, 1-cycle (c) 2kg/cm^2, 2-cycle



[그림 10] 페놀수지의 함침회수와 함침압력에 따른 파단면 SEM 사진 (×200)
(a) 2kg/cm^2, 1-cycle (b) 3kg/cm^2, 1-cycle (c) 2kg/cm^2, 2-cycle



[그림 11] 2kg/cm^2, 2-cycle 함침한 소결체의 섬유직교 방향에 대한 연마면 video microscope 사진
(a) ×40 (b) ×100



[그림 12] 2kg/cm^2, 2-cycle 함침한 소결체에서 탄소섬유 사이에 존재하는 SiC 입자들의 SEM 사진

3. 결 론

Continuous fiber와 spun fiber로 이루어진 탄소섬유 성형체에 탄화와 페놀수지 함침 공정을 반복하여 금속의 용융침투 반응소결 기술에 의한 탄소섬유-탄화규소 복합체 제조 연구를 수행한 결과, continuous fiber로 구성된 성형체의 경우에는 carbon monofilament 사이로 페놀수지가 과다하게 침투됨으로써 금속 실리콘과 탄소와의 반응시 진행되는 극심한 발열반응에 의해 성형체가 파괴되는 결과를 나타내었다.

반면 spun fiber 성형체의 경우에는 성형체 형상이 그대로 유지된 반응소결체를 얻을 수 있었으며, 상온에서의 최고 꺾임강도 160MPa을 갖는 소결체를 얻을 수 있었으며, X-ray에 의한 결정상 분석 결과, SiC가 주 결정상으로 존재하는 것으로 보아 페놀수지의 탄화에 의해 생성된 탄소 성분과 용융침투 된 금속 실리콘이 잘 반응하여 SiC 결정상을 형성하고 있음을 알 수 있었다. 또한 꺾임강도 측정 후 파단면을 관찰한 결과, 탄소섬유 번들 사이에서 반응에 의해 새롭게 생성된 SiC 결정들이 존재함으로써 섬유들을 보호하고 있음을 확인할 수 있었다.

따라서 이와 같은 세롭게 생성된 SiC 결정들이 탄소섬유 번들 사이에서 이들을 완전하게 shield-off시켜 기공이 없이 치밀하게 소성된 조건을 확립하면 꺾임강도가 200MPa 이면서 탄소섬유의 인성과 열전도도를 보유한 탄소섬유-탄화규소 복합체가 제조될 수 있음을 알 수 있었다.

4. 참고문헌

1) G. R. Sawyer and T. F. Page, J. Mater. Sci. **21**(1986) 885.

2) J. N. Ness and T. F. Page, J. Mater. Sci. **21** (1986) 137

3) V. K. Srivastava, K. maile, K. Bothe, A. Udoh, mat. Sic. Eng. A354 (2003) 292-297

4) J. Schulte-Fischedick, A. Wern, J. Mayer, M. Rühle, M. Freiß, W, Krenkel, R. Kochendörfer, Mat. Sic. Eng. A332 (2002) 146-152