

# 무기섬유 산업 기술과 응용

류도형, 신동근, 김영희, 김광진, 박홍식\*, 김광수\*

요업기술원, \*(주)테크

## 1. 서 론

무기섬유는 산화물 광물이 원료이거나 최종산물이 무기물이기 때문에 붙여진 이름이다. 암면, 석면, 바잘트 섬유 등과 같이 암석이 원료인 섬유, 유리 섬유, 알루미늄 섬유, 지르코니아 섬유, 몰리브덴 섬유 등의 산화물 섬유, 질화규소섬유, 탄화규소(SiC) 섬유 등의 비산화물 섬유, 그리고 탄소섬유 등이 무기섬유의 범주에 포함되고, 최근에 개발되고 있는 탄소나노섬유, GaN 나노 튜브 그리고 극단적으로는 극저온 섬유인 He 또는 Ar 섬유도 무기섬유에 포함될 수 있다[1]. 이들 중에서 암면, 금속섬유 그리고 극저온 섬유를 제외한 산화물 및 비산화물 섬유가 세라믹 섬유에 해당된다.

세라믹 섬유가 폴리에틸렌 섬유, 나일론 섬유 등의 화학섬유(유기섬유) 등과 다른 점은 주로 그 용도가 사람들의 의복이나 거주문화 등의 실생활에 사용되기 보다는 보이지 않는 곳이나, 보다 가혹한 환경적 조건에 견디어야 하는 부분에 사용되고 있는 산업용 섬유라는 점이다. 무기섬유에는 광통신 네트워크의 기반을 이루는 실리카 유리로 만들어진 광섬유처럼 반드시 고온의 환경에 사용되지 않더라도 자신의 특정한 기능이 이용되는 용도가 있다. 또한 무기섬유는 일반 화학섬유와 마찬가지로 다양한 bag, cloth, sheet, prepreg 등 다양한 형태로 가공이 가능하다.

세라믹 섬유는 세라믹의 장점과 섬유의 장점을

동시에 갖는 뛰어난 소재이다. 섬유형태이기 때문에 갖게 되는 넓은 비표면적, 높은 비강도의 특성이 그대로 응용되어 촉매담체, 필터소재 등으로 사용되며, 일반 섬유와 똑같이 직조가능하며 솜처럼 만들어서 쓸 수도 있고 보다 튼튼한 재료를 만들기 위한 강화재로도 이용된다.

무기섬유가 산업용 섬유로 쓰이는 가장 큰 장점은 내열성이다. 특히 세라믹 섬유는 일반 섬유와 다른 극한 환경용의 산업용 섬유로서, 1000 °C 이상의 초고온에서 고강도의 특성이 요구되는 곳에 사용될 수 있다(Figure 1).

세라믹 장섬유는 보통 복합재료의 강화재로 인식되고 있다. 산업적으로 탄소섬유와 유리섬유의 사용량이 가장 많다. 유리섬유는 약 800 °C 이하로 그 사용온도가 제한되며 섬유직조형태와 복합재로 많이 쓰여지고 있다. 초고온의 우주항공용 소재로 탄소섬유가 사용되고 있으나 내산화성이 부족하다.

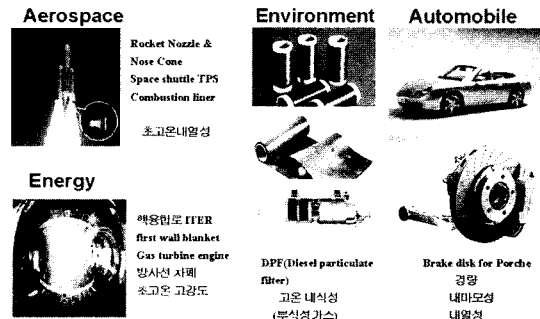


Figure 1. Application fields of high performance inorganic fibers.

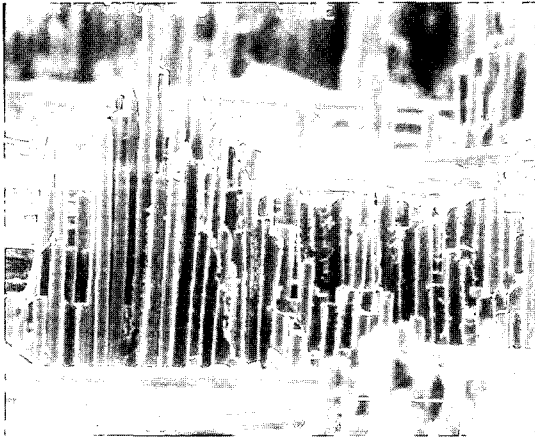


Figure 2. Fractured morphology of SiC<sub>f</sub>/SiC matrix composite structure.

나노기술의 발전과 더불어 작고 가벼우며 빨리 기능하는 소재, 소자, 그리고 고효율로 에너지가 절약되고 환경에 대한 부하가 적은 공정기술 및 부품 소재기술이 개발되고 있다. 예를 들어, 미온수성은 나노기술에 기초한 고강도 경량소재가 자동차, 항공기 등 운송수단의 효율, 안전기술 그리고 환경보전기술을 크게 혁신시킬 것으로 기대하는 VISION 2050을 제시한 바 있다[2]. 여기에는 초경량 고강도 소재에 대한 기대가 담겨 있다(Figure 3).

무기섬유에도 나노기술이 구현되기 시작하였고 카본 나노튜브가 가장 큰 예이나 본 고에서는 생략하겠다. 다만, 나노튜브가 초고강도 소재의 하나로 인식될 수 있으며 이러한 초고강도 소재가 여러 소재의 신뢰성과 안전성의 향상에 기여하며 초고기능을 발현하는 소재가 될 수 있다는 점이 예견되고 있다. 최근 Nature Materials에는 카본 나노튜브로 강화한

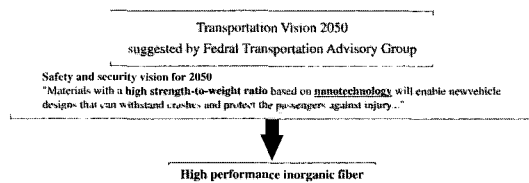


Figure 3. One of the concepts of Transportation Vision 2050 suggested by FTAG[2].

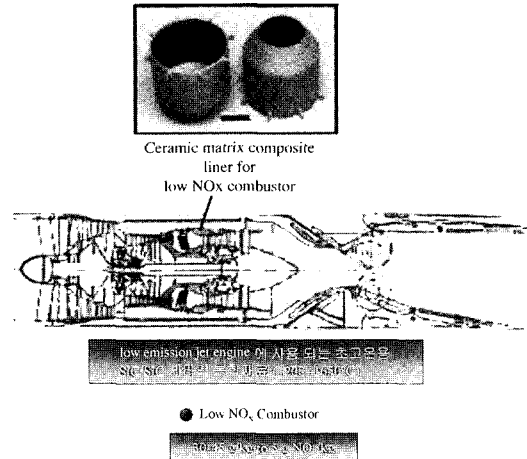


Figure 4. Low NO<sub>x</sub> combustor designed for High Speed Civil Transport(HSCT)[4].

알루미나 세라믹스의 파괴인성이 약 8 까지 증가하였다는 보고가 있었다[3]. 세라믹이 초고온에서도 강도가 높지만, 한번 균열이 생기면 깨어져 버리는 취성 때문에 응용에 제약이 있는데 약 두 배에 가까운 파괴인성의 개선은 놀라운 것이다. 고온에서도 장시간에 걸쳐 여러 번 사용할 수 있는 신뢰성 있는 소재와 가벼우면서도 그 강도가 기존의 고강도 소재보다 더 높고 파괴인성이 높다면 많은 새로운 응용산업이 생길 수 있다.

이미 탄소섬유/탄소 복합재료는 우주왕복선의 다양한 부위, 항공기의 브레이크 디스크 등에 사용되고 있고, 향후 SiC 섬유/SiC 복합재료가 NO<sub>x</sub>를 적게 배출하는 항공기 엔진의 부품으로 사용될 것이다(Figure 4).

2005년이면 규제가 시작될 디젤엔진의 미세입자 먼지제거 필터(DPF)에는 SiC 섬유로 만든 필터가 사용되기 시작하였다[5]. 또, 비중이 강철보다 훨씬 가벼운 알루미나 고강도 섬유가 고전압의 전력케이블에 사용되고 있다[6]. 이처럼, 세라믹 섬유는 우주항공, 스포츠, 환경 등 다양한 분야에 이미 실용화되고 있다.

세라믹 섬유의 특성 즉, 내열성과 탄성, 강도 등은 세라믹 섬유의 나노미세구조와 밀접한 관련이

있다. 예를 들면, 고온과 상온을 자주 오르내리는 내화단열재, 필터소재 등의 경우 고온에서 머무는 동안에 일어나는 섬유조직의 변화에 의해서 상온에서도 그 강도가 취약하게 된다. 무기섬유는 유기화 섬유와는 달리 고온에서 연소하지 않는다. 대신, 고온에서 늘어나거나(creep), 분해가 일어나서 섬유가 끊어지거나(예, Si-C-O 계 섬유에서 SiO 가스 발생), 섬유의 조직 내의 입자가 성장(grain growth)하여 강도가 급격히 저하하는 현상이 발생한다. 따라서 이러한 현상들을 해결하기 위해서 섬유 원료의 물성을 조절하고 섬유의 조직을 제어할 필요가 있다. 이러한 조성의 제어와 조직의 제어에 나노기술이 이용되어 왔다.

예를 들면, 알루미늄이나 세라믹 섬유는 알루미늄의 녹는점이 2000 °C 이상으로 높아서 초고온에서 사용될 수 있을 것으로 기대되지만, 1200 °C 이상의 온도에서는 섬유내의 입자들간의 입계(grain boundary)에서 입계 미끄러짐 현상이 발생하여 섬유가 늘어지거나 이와 동반하여 사용 중에 수 μm 크기의 결정들로 성장하기 때문에 그 사용온도가 1200 °C를 넘지 못한다[7]. 무기섬유의 강도는 섬유내의 결함의 크기에 반비례하여 감소한다. 따라서 최초 나노결정의 입자들로 이루어진 섬유일지라도 사용 중의 환경변화에 의해 조직중의 입자들이 거대성장하거나 분해에 의한 가스발생에 의해 기공이 형성되면 강도가 급격히 저하한다[7,8]. 이를 억제하기 위해서는 나노결정립이 환경변화에도 성장하지 않도록 안정화되어야 한다. 최근에는 이러한 고온 안정성을 확보하기 위하여 나노결정립이거나[9] 아예 고온까지 비정질 형태로 존재하도록 하거나[10] 혹은 상호 나노 복합화된 조직의 나노복합 섬유를[11, 12] 개발하는 단계로 발전하고 있다. 이러한 초고성능의 무기섬유의 개발이 첨단 복합재료의 개발을 이끌어 내면서 새로운 응용분야들이 개척될 것이다.

본고에서는 그간의 세라믹 장섬유의 제조방법과 특성에 대해서 기술하고 최근의 기술 발전 방향에

대해서 언급하고자 한다. 아울러서 무기섬유의 시장현황이나 전체적인 유행 그리고 산업에서 차지하는 중요성 및 미래기술에 거는 기대 등은 간략하게 기술하겠다. 보다 자세한 무기섬유의 응용분야와 복합재의 개발동향 등은 참고문헌을 참조하기 바란다 [1,7,13-17]. 무기섬유의 제조공정에 대한 자세한 부분은 Wallenberger[1]의 책을 미세구조와 물성은 Bunsell 및 Berger[7]의 책을 권한다. 시장상황과 산업상황에 대한 분석은 산업자원부 산업분석 보고서[18] 등을 참조할 것을 권한다.

## 2. 무기 섬유의 분류

무기섬유는 분류기준에 따라 여러 가지로 분류된다. Wallenberger[1]는 섬유가 제조되는 원료의 형태에 따라서 1) 기상으로부터 제조되는 섬유, 2) 액상으로부터 제조되는 섬유, 3) 고상 전구체 섬유로부터 제조되는 섬유로 분류하였다. 또한, 섬유의 굵기에 따라서 지름이 200 마이크로 이상, 100 마이크로 이상, 1 마이크로 이상 그리고 1 나노 이상의 네가지 그룹으로 분류하기도 하였다(Table 1). 길이와 형태에 따라서는, 나노튜브, 휘스커, 단섬유, 연속장섬유로 분류할 수 있다.

구조물 보강용으로 사용되는 무기섬유는 크게 나눠 탄소섬유, 유리섬유, 산화물 섬유, 비산화물 섬유로 나눌 수 있으며 그 사용온도와 용도에 따라서 다양한 섬유가 개발되어 있다. FRP로 대표되는 플라스틱 강화재로서는 비정질의 유리섬유(E-glass)가 많이 사용되고 있으며 이들의 사용온도는 플라스틱의 내열온도 이하이므로 고온환경에 노출되는 특성은 요구되지 않는다.

중온용 보강재로서는 S-glass 섬유가 사용되고 고온용 및 초고온용은 탄소 섬유, 알루미늄-실리카계 섬유, α-alumina 섬유, 그리고 SiC 섬유 등의 세라믹 섬유가 사용되어진다[1].

본고에서는 Table 1에 제시된 여러 무기섬유 중에서 서론에서 언급한대로 고온용 및 초고온에서

Table 1. Classification of inorganic fibers

분류기준	분 류	섬유 종류
원료	광물섬유	암면, 석면, 바잘트섬유
	유리섬유	A-glass, E-glass, S-glass 등
	산화물세라믹섬유	
	비산화물세라믹섬유	SiC 섬유, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 섬유
	탄소섬유	PAN 계, 피치계
제조방법	기상으로부터 제조	SiC whiskerwhisker, nano tube, nanowire, CVD-SiC fiber
	액상으로부터 제조	silicate fiber(E,A,D, s-glass), silica fiber, optical silica fiber
	고상전구체	ceramic oxide fiber(sol-gel), Carbon fiber form PAN and
	섬유로부터 제조	pitch, SiC fiber, SiCO fiber, Si-C-N-O fiber
결정성	비정질섬유	glass fiber
	반결정질	Si-C-O fiber (Nicalon CG type)
	결정질 섬유	, α-alumina fiber, YAG fiber, SiC fiber
굵기	> 1 nm	carbon nanotube, BN nanotube, Si nanowire
	> 1 μm	glass fiber, alumina fiber, SiC fiber 등 강화섬유
	> 100 μm	CVD-SiC fiber, Boron fiber, silica optical fiber
	> 200 μm	Superconductor rod, silicate glass rod, tube
용도 및 사용온도	상온	광섬유, FRP
	중온	유리섬유 < 600 ~ 1000 °C
	고온	산화물 세라믹섬유, 비정질 SiC 섬유 < 1200 °C
	초고온	결정질 SiC 섬유, 비정질 Si-C-B-N 계 섬유 > 1500 °C

내열특성이 요구되는 용도에 사용되거나 복합재료의 강화제로 사용되는 세라믹 장섬유에 한해서 다루었다.

### 3. 세라믹 장섬유

#### 3.1. 세라믹 장섬유의 개요

세라믹 섬유는 1960년대에 경량 금속(light alloy) 복합재료의 보강용 소재로 개발되었다. 제일 먼저 개발된 합성 세라믹 섬유는 CVD 방법으로 텅스텐 섬유 위에 Boron과 SiC를 증착하여 제조된 보론 섬유와 SiC 섬유이다. 탄소섬유도 이 시기에 개발되었으며, 탄소섬유로 강화된 알루미늄과 마그네슘 복합재료가 현재까지도 제조되고 있다. 그러나, 탄소와 금속간의 반응성의 문제점이 여전히 완전 해결되지 못하고 있는 상태이고 이를 극복하기 위한 연구가 계속 이루어지고 있다. 또한 400 °C 이상에서 산소가 존재하는 분위기 하에서 탄소섬유의 산화가 발생하므로 고온에서의 사용에는 제한이 따른다.

1970년대에 들어와서 알루미늄 계열의 단섬유인 Saffil(ICI)이 개발되면서 여러 경량금속의 강화제로 현재까지 널리 사용되고 있다. 비정질의 세라믹 장섬유가 생산된 것은 3M에서 Nextel 312를 생산하면서였고, α-alumina 섬유가 Du Pont에서 생산되었으나 현재는 중단되었다[7]. 3M에서 초고온용의 Nextel 720 fiber를 생산판매하고 있으며 여전히 보다 고품질의 섬유에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다[19, 21]. 1980년대에 들어와 일본의 Nippon Carbon에서 직조가능한 SiC 섬유가 개발되었다. Ube Industries에서도 Tyranno라는 이름의 Si-Ti-C-O계 고온 섬유를 거의 같은 시기에 개발하였다. 1990년대에는 1500 °C 이상의 고온에서 사용할 수 있는 섬유들이 개발되기 시작하여 Hi-Nicalon이 상품화되었다. 2000년대에 들어와서는 1700 °C 이상의 고온에서 사용가능한 섬유에 대한 기술개발이 지속적으로 이루어지고 있으며 Hi-Nicalon S와 Tyranno SA, Sylramic SiC fiber 등이 개발되었다[7].

고온물성이 우수한 장섬유의 개발에 대한 연구가

Table 2. Compositions and properties of structural silicate fiber[1]

Fibers	Typical E-glass variants			HS-glass	Oxynitride fibers	
	B-Containing silicate	Boron-and Zn-free silicate composition			Mg-Al Silicate	Y-Si-Al-O-N
SiO <sub>2</sub>	52-56	60.01	559.0	65.0	50.3	11.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12-16	12.99	12.1	25.0	7.6	2.2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	25.1	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-10	-	-	-	-	-
CaO	16-26	22.13	22.6	-	-	62.2
MgO	0-6	3.11	3.4	10.0	-	0.7
ZnO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	-	0.55	-	-	-	-
K <sub>2</sub> O	tr.	0.14	1.5	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	0-1	0.63	0.9	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1-0.4	0.35	0.2	-	-	-
F <sub>2</sub>	0-0.5	0.04	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	-	-	-	-	17.0	-
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	23.4
Liquidus T, °C	1050-1064	1200	-	1500	-	-
Strength, GPa	3.4-3.5	3.5	3.5	4.6	<9.0	<4.0
Modulus, GPa	72-74	81	-	88	213	248

활발히 진행되고 있다. 산화물 장섬유의 경우 고온에서 산화성 분위기에 사용되어 질 수 있다는 장점이 있으나 1,000 °C 이상의 고온에서 사용할 경우에 하중에 의해서 변형되는 크리프 특성이 개선되어야 하는 과제를 안고 있으며 연구의 방향도 주로 고온 크리프특성을 개선하는 방향으로 이루어지고 있다[7,19,20]. 또한 내산화성이 우수하며 고온에서의 크리프특성이 우수한 SiC 섬유에 대한 연구도 계속적으로 이어지고 있다[22-26]. Ishikawa 등은 2,000 °C에서도 강도를 잃지 않는 SiC 섬유를 제조하였다 고 Nature에 보고하였다[26].

초고온 섬유의 개발회사로는 일본의 Nippon Carbon, Ube Industries, Mitsui Mining, 그리고 Sumitomo가 있고 미국에는 3M, Textron Specialty, Dow Corning이 있으며, 연구기관으로는 NASA-Glenn, 프랑스의 Ecole des Mines de Paris, 영국의 DERA, 중국 국방대학원, 독일의 Fraunhofer Silicate 연구소 등이 있다.

이후의 절에서는 차례대로 유리섬유, 탄소섬유, 비정질 산화물계 세라믹 섬유, α-alumina 섬유, SiC

섬유 등에 대해 기술하였다.

### 3.2. 유리섬유

유리섬유는 점성이 있는 용액과 점성이 없는 용액으로부터 제조될 수 있다[1]. 두 경우 모두 바람직한 용융방사공정을 설계하기 위해서는 (1) 섬유 형성온도의 아래 위에서의 용액점도와 온도의 관계, (2) 결정이 형성될 수 있는 최고 온도 즉, 액상선 온도, (3) 액상선 온도 아래 위에서의 결정상의 특성과 결정성장속도의 세가지 주요 인자를 고려해야 한다[1]. 장섬유가 형성되기 위해서는 용액의 점도가 316 ~ 1,000 poise, (2) 상대적으로 높은 공정속도, (3) 액상선 온도보다 적어도 50 °C 이상의 섬유 형성 온도, 그리고 (4) 결정화가 일어날 때의 핵형성과 결정화속도가 느려야 한다. (5) 섬유형성온도와 액상선 혹은 결정화 온도사이의 온도차(ΔT)가 충분해서 공정 중에서 온도가 낮은 지점에서 국부적인 결정화가 유발되지 않아야 한다. (6) 연속 유리섬유는 액상선 아래의 과냉각된 용액으로부터 형성될 수 있다[1].

유리섬유는 일정비율의 원료를 용융로에 넣어 충분히 용해한 후 안정한 조성의 유리를 만들고 이 유리를 직경 0.5~3 mm 내외의 백금노즐을 통하여 필라멘트 상으로 뽑아내면서 연신하여 약 3~20  $\mu\text{m}$ 의 굵기로 만들어진다[1,15].

유리섬유는 특성에 따라 여러 가지 조성으로 나뉜다. E-glass, C-glass, S-glass가 가장 대표적인 유리 섬유이며 그 조성 및 특성을 Table 2에 나타내었다[1].

E-glass fiber는 전기절연성이 높고 방사성이 뛰어나며 내풍화성이 높은 등의 장점이 있으나, 비교적 강도가 낮으므로 고강도, 고기능성을 요하는 분야에의 응용에는 제한되고 있다. C-glass는 건물 보강용 또는 tank lining용으로 사용되며 국방용 또는 전기전자용으로 사용되는 D-glass fiber는 유전특성이 높은 특성을 갖고 있으며 안테나용이나 레이돔용, 함정용의 소나돔 등에 사용된다. S-glass 섬유는 Owens Corning에서 생산되며 보병전차용, 우주항공, FRP용 보강재로 사용되고 있다[14, 15](Figure 5).

### 3.3 실리카 섬유

실리카 섬유의 일반적인 제법은 유리섬유를 고온의 산(acid) 중에 침적하여 유리 중에 포함된 알칼

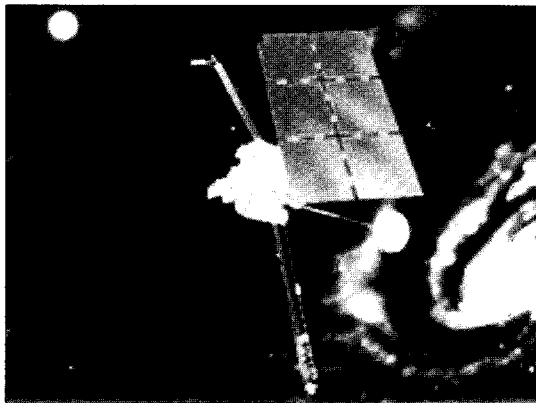


Figure 5. Light weight, heat and shock resistant S-glass fiber composite has been used as a reinforcement of space boom.

리 금속 등을 산으로 용출시켜  $\text{SiO}_2$  94% 정도 이상, 섬유직경 7  $\mu\text{m}$  정도의 섬유를 얻는 방법이 사용되고 있다. 또한, 이 섬유를 온도 약 700  $^\circ\text{C}$  정도에서 열처리함으로써 고온에서 수축률이 작고 내열성이 우수한 실리카섬유를 얻을 수 있다. 실리카 섬유는 유리섬유에 비하여 내열성이 높지만 일반적으로는 사용온도가 500  $^\circ\text{C}$ 를 넘으면 섬유인장강도가 급격히 감소한다. 또, 내열온도는 800  $^\circ\text{C}$  정도로, 이 온도보다 높은 조건에서 장기간 사용한 경우, 섬유는 결정화되어 부서지기 쉬워 손으로 다루기가 어렵게 된다. 용도는 내열전선피복, 내화스크린, 용접용 불꽃받이 천, 발전소 사이렌사, 고온실재, 반도체 제조 장치 단열부재 등이다[1,18].

고순도 실리카 섬유는 프랑스의 쟁고방사가 생산하고 있다. 순도 99% 정도 부터 99.99%의 실리카 유리를 용융시켜 백금노즐을 이용하여 방사하여 섬유직경 10 마이크로미터 정도의 섬유를 얻는다. 실리카 섬유는 레이더의 커버(레이돔) 등의 항공우주관련부재, 우주왕복선의 단열타일, 반도체 제조장치의 단열부재 등의 용도가 있으나 가격이 높기 때문에 소비량은 작다.

광섬유용 silica 섬유의 제조법은 위의 경우와 달리 solid preform으로부터 연신하여 제조한다. 광섬유에 대해서는 참고문헌을 참조하기 바란다[1,27].

### 3.4 탄소 섬유

탄소섬유는 가장 극적인 발전 과정을 거처온 무기섬유이다. 군사용, 스포츠용품, 자동차용으로 발전하여 이제는 민간용으로까지 폭넓게 이용되고 있다. 탄소섬유는 CVD-SiC 섬유가 개발되고 있던 1960 년대에 개발되기 시작하였으며 초기에는 kg당 300 만원을 초과하였으나 용도의 증가와 함께 가격이 하락하여 현재는 kg당 수만원에 판매되고 있다. 탄소섬유의 발전 과정을 보면, 앞으로 고기능 나노결정질 세라믹 섬유의 발전 과정이 어떻게 전개될 것인가를 미루어 짐작할 수 있게 된다(Figure 6).

탄소섬유의 대표적인 특징으로는 밀도가 낮으면

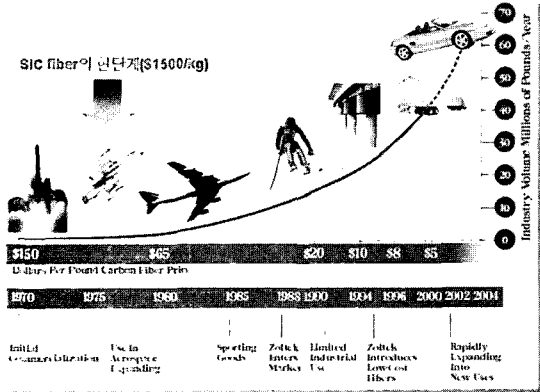


Figure 6. Development stage of carbon fiber with the increasing demand from to civil applications(Zoltek data). SiC fiber is still in the early stage of the industrial applications[27].

서(1.4 ~ 2.0 g/cc) 탄성계수(~100×10<sup>6</sup> psi) 및 인장강도 (>300×10<sup>3</sup> psi)가 매우 높을 뿐만 아니라 2500 °C 이상의 고온에서도 이러한 강도가 유지된다는 점이대[29]. 탄소섬유는 1897년 T.A. Edison이 천연고분자 섬유를 열분해시켜 백열전구의 필라멘트로 사용한 것이 시초이다. 이러한 탄소섬유는 방향성에 따라 혹은 출발물질에 따라 분류되고 있다. 방향성, 즉 결정화도가 높을수록 물성은 향상되나 가격이 비싸다는 단점이 있다[29,30]. 성분별로는 rayon계, PAN계, 그리고 pitch계로 구분된다. 출발물질에 관계없이 범용에서 고기능 분야까지 모두 제조될 수 있지만, PAN계가 가장 광범위하게 사용되며, Pitch계는 우수한 물성을 요구하는 분야에 많이 사용되는 특징이 있다[29,30]. 탄소섬유는 초기에 항공 우주 분야에만 적용되어 오다가 최근에는 자동차산업과 같은 민수용으로의 적용이 적극적으로 시도되고 있으며, 가장 큰 장벽은 역시 가격이라 할 수 있다. 전문가들은 섬유가격이 ~\$5/kg 정도에 도달한다면 자동차분야에 광범위하게 사용될 수 있을 거라는 예측을 하고 있다. 이러한 탄소섬유는 궁극적으로 탄소/탄소 복합재 혹은 탄소/세라믹 복합재의 형상으로 사용되고 있으며, 응용관점에서 구분하여 보면 내열분야, 마찰분야, 그리고 특수기능재료 분야로 구분되며, 아래에 간략하게 정

리하였다[29,30].

○ 내열분야

- 대체분야 : 내열강, 흑연재, 세라믹재 대체 적용 분야
- 적용분야 : 고온엔진부품, 열처리치구, 전극, 발열체 도가니, 내화 단열재 등

○ 마찰재

- 대체분야 : 금속계 마찰재 브레이크
- 적용분야 : 항공기, 고속전철, 경주용 브레이크 및 클러치 부분

○ 특수기능재료

- 대체분야 : 고내식분야, 고열전도부품, 초고온 내삭마 분야
- 적용분야 : 전극 및 화학장치, 원자로 감속재/핵융합로 용벽, 고집적 반도체 기판, 로켓노즐, 엑시트 콘

3.5. 알루미늄계 섬유(Alumina-based fibers)

알루미나 섬유는 보통 실리카와 혼합된 형태로 제조된다. 알루미나 섬유의 특징은 고온에서의 내열성과 내산화성이 뛰어난 점이다. 원래 내화물 형태로 사용하기 위해 제조되기 시작하였고, 경금속의 강화제로 사용되고 있으며 최근 개발된 고품위의 알루미나 섬유의 경우 세라믹 복합재료의 강화제로도 응용되고 있다.

알루미나계 섬유의 제조방법은 분말이 분산된 슬러리로부터 제조하거나 졸-겔법을 통하여 제조된다 [1,7]. 알루미나가 주성분으로서 실리카와 지르코니아, 이트리아 등이 첨가되거나 또는 결정화를 촉진시키고 입성장을 균일하게 하기 위해 첨가되는 소량의 종자정(seed)의 유무 등에 따라서 조금씩 그 조성이 달라진다. 초기 개발된 섬유들의 경우에는 실리카의 첨가량이 많거나 실리카 외에도 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 첨가된 형태로 개발되었다[21]. 섬유의 사용환경에 따라서 그 조성이 달라질 수 있으며 고온에서의 고강도를 유지하기 위해서는 비교적 순도가 높은 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 섬유가 요구된다[19,21]. 그러나, Nextel 720

과 같이 SiO<sub>2</sub>의 함량이 15%이지만 고온강도의 저하는 순수한 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 섬유인 610 보다 더 높은 온도에서 일어난대[20].

알루미나는 여러 종류의 결정구조를 갖고 있으나 현재 제조되고 있는 장섬유는 1000 °C 이상으로 가열하여 얻어지는 안정한 결정구조의 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> type 과 SiO<sub>2</sub>를 함유한 스피넬 구조의 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> type이 있다. 현재 알루미나 장섬유를 제조하고 있는 대표적인 메이커는 미국의 Du-pont, 3M, 그리고 일본의 스미토모화학공업(주), Mitsui Mining 등이 있다.

### 3.5.1. 알루미나-실리카 섬유

순수한 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 섬유를 얻는 것이 섬유개발의 초기에는 어려웠다. 알루미나는 저온상인 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 준안정상인 η, δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 있으며 1200 °C 이상의 고온에서는 α상이 안정하다[31,32]. 졸-겔법으로 제조되는 알루미나계 섬유는 약 1000-1100 °C 이하의 온도에서 유리질 실리카 기지상 내에 나노결정의 η, γ, δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성된다. 비정질상에서 결정질의 핵이 형성되고 이들이 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이하는 과정에서 대량의 기공이 포획되거나 조절되지 못한 급격한 입성장이 동반된다[7,31](Figure 7).



Figure 7. Microstructure of Almax fiber(Mitsui Mining) indicates the uncontrolled grain growth during the nucleation and growth of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during phase transformation[7].

이와 같은 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상전이에 따른 입성장과 기공의 형성은 두가지 방법(비정질 상의 도입과 종자정의 첨가)으로 제어될 수 있다[31,33]. 먼저 시도된 것은 실리카를 첨가하는 것이었다. 실리카는 알루미나와 반응하여 몰라이트(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>)를 만들고 이 몰라이트 나노결정이 알루미나 입자의 입성장 속도를 제어하므로써 급격한 알루미나의 입성장을 억제한다[8].

실리카가 첨가된 알루미나 섬유의 영률은 순수한 알루미나 섬유에 비해 낮으며 보다 저렴한 가격으로 생산된다. 또한 실리카의 첨가효과로 보다 stiffness가 낮은 섬유가 형성되므로 다루기가 쉬워 심한 하중이 걸리지 않는 단열용 섬유소재로 1,500 °C까지는 이용될 수 있다. 300~350 °C 영역의 온도에서 알루미늄합금을 강화하는데 사용될 수 있으며, 연속섬유는 탄성계수가 낮으므로 직조가 가능하다. 인장특성이 저하되는 온도 영역이 순수한 알루미나 섬유와 같지만 크리프속도가 순수한 알루미나에 비해 현저히 빠르다. 따라서, 고온에서의 강화제로서 사용되지 못한다[7].

Saffil fiber(ICI)는 약 5%의 실리카를 함유한 알루미나 섬유이다. 고속의 가스기류 속으로 부분적으로 가수분해된 액상의 알루미늄 전구체용액을 압출하여서 제조한다. 약 50 nm의 δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 100 nm 정도 크기의 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 이루어져 있으며 섬유 굵기는 1~5 마이크로정도이다. 매트 형태 등으로 쉽게 가공이 가능하며 용융금속을 함침하여 금속기지 복합재료를 만드는데 주로 사용된다. 단열재의 용도로 쓸 때에는, 1,000 °C 이상에서 델타 알루미나가 점진적으로 알파 알루미나로 전이한다. 약 1400 °C에서 두시간 정도이면 약 13%의 몰라이트가 형성되면서 상평형이 맞춰진다. 따라서, 1,500 °C 이상에서 섬유와 복합재료의 수축이 조절된 뒤에 사용되어야 한다[7].

Altex Fiber는 스미토모사에서 생산하는 알루미나계 섬유이다. 9 μm와 17 μm 굵기의 두 종류의 원형 단면을 가지는 섬유가 생산된다. 섬유는 유기



용매에 polyaluminoxane을 용해하고 실리카의 공급원으로 알칼 실리케이트를 첨가하여 만든 점성액체를 만들고 이를 방사하여 전구체 섬유를 제조한다. 760 °C 공기 중에서 전구체 섬유를 열처리하면 85%의 알루미늄과 15%의 실리카로 구성된 무기섬유가 되며 이를 970 °C로 열처리하면 비정질 실리카상에 분산된 작은  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 이루어진 미세조직을 갖는다. 이 섬유는 상온인장강도가 1.8 GPa 정도이고 탄성계수가 210 GPa이다. 이 섬유를 보다 높은 1100 °C에서 열처리하게 되면 몰라이트가 형성된다. 1400 °C에서 몰라이트화가 완료되고 나면 55wt%의 몰라이트와 45wt%의 알파 알루미늄으로 구성된다. Aletex 섬유에서 실리카가 있으므로 해서 저온강도가 감소되지는 않으나 크리프에 대한 활성화에너지가 낮아지는 단점이 있다[7].

3M에서는 Nextel이라는 상품명의 일련의 알루미늄 나계 섬유를 생산하고 있다[21]. 이들은 알루미늄 이외에 실리카,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 제품과  $\text{B}_2\text{O}_3$ 가 없는 제품으로 나뉘어진다. 이들 제품들은 모두 줄-겔법에 의해 제조되는 것으로 알려져 있다. 이들 제품은 주된 용도가 비구조적인 응용으로서 주로 단열이나 flame barrier로서 이용된다. 이에 비해 610, 650, 720 등은 하중을 견디는 응용분야에서 금속, 세라믹 폴리머 기지의 복합재료용으로 디자인된 섬유이다. 312, 440은 알루미늄에 실리카와  $\text{B}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 섬유이다.  $\text{B}_2\text{O}_3$ 가 첨가되어 있으므로 섬유는 결정질과 함께 비정질을 갖고 있다. 비정질이 있기 때문에 고온에서 결정질의 과도한 성장을 억제할 수 있어서 고온에 노출된 후의 상온강도의 유지가 가능한 장점이 있는 반면에 고온에서 하중이 걸린 상태에서는 비정질의 점성유동으로 인해 쉽게 약화되는 단점이 있다.

312 fiber는 1974년에 처음 개발되었으며 62%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 24%  $\text{SiO}_2$ 와 14 wt%의  $\text{B}_2\text{O}_3$ 로 되어 있고 주로 비정질이며 작은 aluminum borate 결정이 관찰된다 [33]. 알루미늄 나계 섬유중에서 최저가이며 널리 이용되고 있으나 1000 °C 이상에서  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 휘발로 인

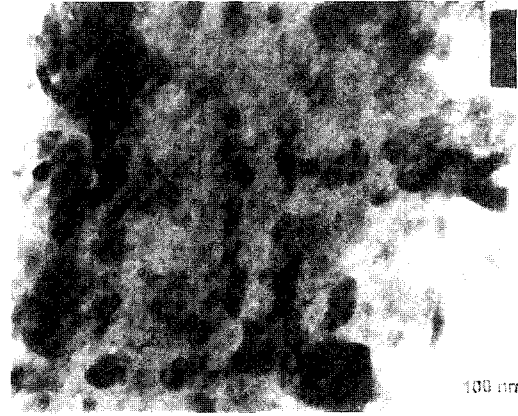


Figure 8. Microstructure of Nextel 720 fiber showing elongated mullite grains[7].

하여 열적 안정성이 결여된 점이 있다.

이러한 단점을 개선하기 위해  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 양을 감소시켜서 440 fiber가 개발되었다. 550의 경우  $\text{B}_2\text{O}_3$ 가 없으므로 비정질상이 없다. 그러나 1200 °C에서 노출되고 난 뒤의 550의 강도는 몰라이트 입자의 성장으로인해 440 fiber의 강도보다 낮다.

Nextel 610, 650, 720 fiber는 복합재료용으로 개발되었으며  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 되어 있으며 비정질상이 없다. 그러므로 고온에서의 강도유지가 가능하다[7,21] (Figure 8). 610 fiber의 경우에는 단일상의  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 이루어져 있으므로 상온에서의 강도는 최상을 유지한다. 그러나 단일상이므로 고온에서 입성장에 의해 강도가 급격히 감소한다[7].

650은  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ 가 첨가된 섬유이고 720 fiber는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에  $\text{SiO}_2$ 가 첨가된 섬유로서 입계미끄러짐(grain-boundary sliding)이 억제되어 고온강도가 뛰어난 장점을 지니고 있다. 또한 이들 첨가된 제2상에 의해서 형성된 2차 입자들이  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 입자성장을 억제하고 또 입계에 액상이 존재하지 않으므로 고온강도와 고온크리프 특성이 뛰어나다.

Nextel 720 fiber는 조성이 Altex fiber와 유사하게 85 wt%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 15 wt%의  $\text{SiO}_2$ 로 이루어져 있고, 원형단면이며 약 12  $\mu\text{m}$ 의 직경을 갖고 있다.

Table 3. 주요 알루미늄-실리카계 산화물 장섬유의 물성[7]

회 사	상품명	조 성	강도(GPa)	탄성계수(GPa)
Sumitomo	Altex	85%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15%SiO <sub>2</sub>	1.8	210
3M	Nextel-312	62%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -24%SiO <sub>2</sub> -14%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7	152
3M	Nextel-440	70%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -28%SiO <sub>2</sub> -2%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	190
3M	Nextel-550	73%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -27%SiO <sub>2</sub>	2.2	220
3M	Nextel-610	99%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2~0.3%SiO <sub>2</sub> -0.4~0.7%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9	370
3M	Nextel-720	85%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15%SiO <sub>2</sub>	2.1	260
Du Pont	Fiber FP	99.9%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2	414
Du Pont	PRD 166	80%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20%SiO <sub>2</sub>	1.46	366

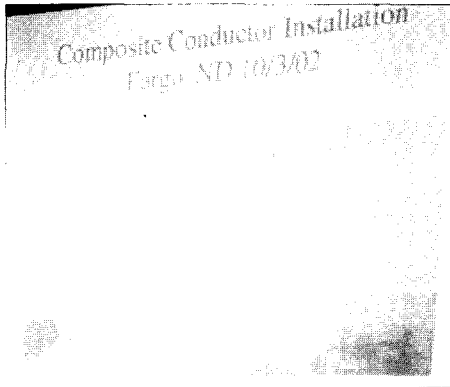


Figure 9. Nextel 720 fiber is used in the overhead power transmission lines. The standard cable made of steel core was replaced with aluminium reinforced composite to give an improved conductivity, lower thermal expansion and reduced line sag[6].

다른 알루미늄 실리카 섬유와 달리 Nextel 720 섬유는 특이한 미세구조를 갖고 있다[7,21]. 알루미늄 입자와 물라이트 입자가 서로 구불구불한 입계를 갖고 서로 분산되고 결합된 모양으로 존재하는 미세구조를 이루고 있으며 이러한 미세구조가 뛰어난 고온강도와 크리프특성을 낳는 원인으로 해석되고 있다[7]. 이들 섬유의 응용은 세라믹계 복합재료의 강화제로서 뿐만 아니라 강화한 알루미늄 프리폼 와이어의 복합전선으로의 응용된다. 이는 전력수요의 증가에 따라 송전선의 대용량화, 경량화 내열성을 증진시키고 경량 고강도이므로 자중에 의한 처짐현상이 적어서 전력선 지지용 대형철탑간의 이격거리를 확대할 수 있는 장점도 있다[6](Figure 9).

### 3.5.2. α-alumina 섬유

α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 고온에서 가장 안정한 알루미늄의 결정상이다. 모든 저온상의 알루미늄의 결정다형(polymorphism)들은 고온의 열처리 공정을 거치거나 혹은 고온에서의 사용중에 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 상전이가게 된다[31,32]. 따라서 1000 °C 이상의 고온에서의 사용이 목적이라면 반드시 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 섬유로 상전이한 안정한 상태의 섬유를 얻어야 할 것이다. 또한, 저품위의 알루미늄-실리카 섬유에 개재하여 부분적으로 저온에서의 가공성과 강도안정성에 좋은 역할을 담당하였던 비정질상이 고온에서는 크리프에 의한 급격한 강도저하로 큰 단점이 된다[7]. 따라서, 이러한 비정질상이 없이 결정상으로만 된 섬유조직을 얻는 것이 바람직하다. 이를 위해서 순수한 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 섬유를 얻는 것이 바람직할 것으로 판단된다. 그러나, 입자성장을 적절히 억제하면서 치밀한 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 섬유를 얻는 것은 쉽지 않다. 이는 전술한 바와 같이 졸-겔법에 의해 제조되는 섬유가 겪게 되는 감마에서 알파로의 상전이시에 급격한 입계이동의 구동력으로 인한 과도한 입성장과 이로 인한 기공의 포획 등의 문제가 있기 때문이다.

따라서, 이러한 상전이가 없거나 혹은 상전이 시의 핵형성 및 성장을 조절할 수 있는 공정으로 섬유를 제조할 수 있는 방법이 개발되었다. 그 중의 하나는 바로 α-alumina slurry를 이용하여 건식방사된 섬유를 열처리하는 방법이다.

Du Pont에서 1979년에 개발된 Fiber FP 섬유는 바로 이런 점에 착안하여 최초로 만들어진 α-

alumina 섬유이다[1,7]. Fiber FP는 0.5  $\mu\text{m}$  이하의 입경을 갖는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  분말을 이와 동량의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 함유한  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$  및 소량의  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로부터 구성된 슬러리를 건식방사하여 1000  $^\circ\text{C}$  이상에서 소성한 후 다시 1500  $^\circ\text{C}$ 의 가스불꽃 속을 수초 통과하여  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정입자로 소결시킨다[1].  $\text{MgCl}_2\text{H}_2\text{O}$ 는 열분해하며  $\text{MgO}$ 로 되고  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 입자성장을 억제하여 치밀한 소결체가 되게 한다. 마지막으로 실리카 층을 표면에 입히기 위해서 불꽃 속을 다시 한번 처리하면 강도가 높고 금속에 대한 젖음성이 좋은 섬유가 된다[7]. 섬유의 직경은 18 마이크로미터이고 99.9%의  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 구성되어 3.92  $\text{g}/\text{cm}^3$ 의 밀도와 0.5 마이크로미터 정도의 다결정 미세구조를 가지며 410 GPa의 높은 탄성계수와 1.55 GPa의 인장강도를 가지지만 파괴에 이르기까지의 strain이 단지 0.4% 정도로 brittle 하였다. 이로 인하여 직조에 적합하지 못하였고 비록 경량 합금의 강화재로 적용되기도 하였으나 파일롯 플랜트 단계를 넘어서 진보하지 못하고 상업생산이 중단되었다 [7].

Fiber FP에 대한 고온물성의 평가결과, 이 섬유가 1,000  $^\circ\text{C}$ 에서부터 크리프가 일어나며 이 크리프의 기구가 입계 미끄러짐에 의한 것이라는 것이 밝혀졌으며, 크리프 조건에서의 입계미끄러짐과 등방입성장(equiaxed grain growth)과 이로 인한 기공의 형성의 문제점 등이 발견되었으며 이러한 미세구조적 관찰은 이후 새로운 섬유의 미세조직의 디자인 및 제어기술의 개발에 단서를 제공하였다(Figure 10,12)[7].

Mitsui Mining과 3M에서 섬유경을 Fiber FP의 직경의 절반인 10  $\mu\text{m}$ 으로 줄여서 유연성을 증진시키고 직조가능한  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  섬유를 개발하였다. Mitsui Mining의 Almax fiber는 1990년도 초반에 처음 생산되어 지금까지 상업적으로 생산되고 있다. 섬유경이 10 마이크로미터이고 밀도가 3.6  $\text{g}/\text{cm}^3$ 으로 Fiber FP에 비해 낮으며 크리프특성 및 강도도 Fiber FP에 비해 낮다. 또, 열처리동안의 상전이에 의한

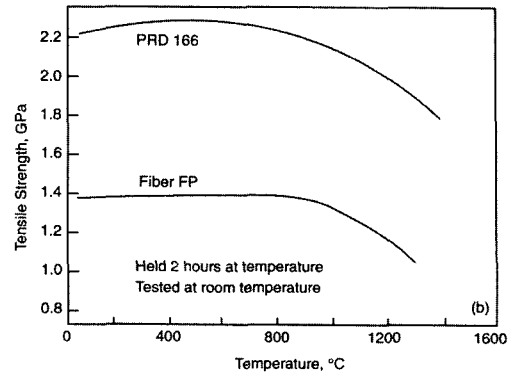


Figure 10. Effect of annealing temperature on the residual tensile failure strength at room temperature of alumina-based fibers[1].

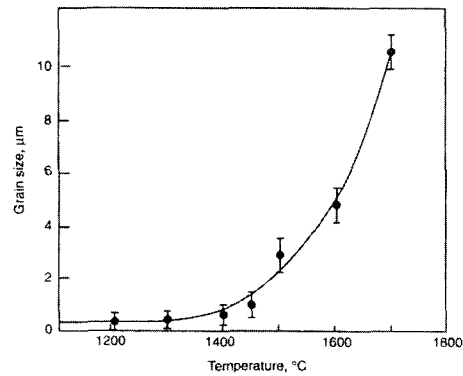
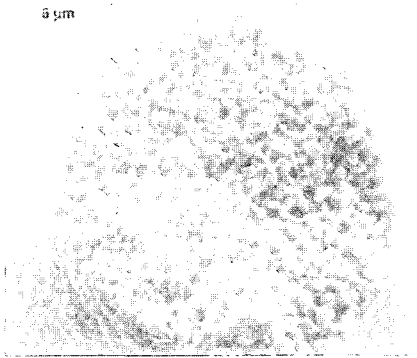


Figure 11. Variations of the grain size of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Almax fibers after 1 h annealing[1].

빠른 입성장으로 인해 기공이 약 8% 정도 입내외에 포획된 상태의 섬유로서 고온에서 입자성장 속도가 빨라 물성이 열화된다(Figure 11)[7].

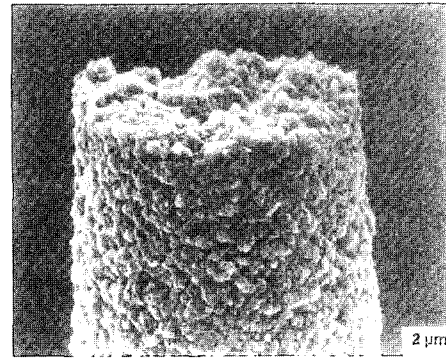
Nextel 610 fiber는 졸-겔법으로 만들어진  $\alpha$ -alumina 섬유라는 점이 Fiber FP와는 다르다. Fiber FP가  $\alpha$ -alumina 분말로 된 슬러리를 사용하여 상전이시의 문제점을 극복한 경우라면 610은 상전이에 급격한 핵형성 성장에 기인한 과격한 입성장을 제어하기 위하여 종자정을 사용하였다. 1990년대 초에 처음 생산되기 시작했으며 굵기는 10 마이크로미터이다[21]. 약 99%의  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 0.67%의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 0.35%의  $\text{SiO}_2$ 로 구성되어 있다.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는  $\alpha$ -



**Figure 12.** Microstructure of Fiber FP showing intergranular fracture and grain growth during 1,300 °C tension test[7].

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 결정구조를 가지면서 보다 저온에서 먼저 결정화하는 특성을 가진다. 따라서 소량의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 졸-겔 공정 중에 도입하게 되면 이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 종자점으로 하여 조절된 핵형성 및 성장을 통하여 급격한 상전이로 인한 다공성 조직형성을 피할 수 있다. 이 때 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 될 수 있는 Fe-precursor solute를 첨가하는 것으로 알려져 있다[34]. 한편, 소량의 SiO<sub>2</sub>는 입성장 억제제로서의 역할을 하는 것으로 추정되고 있다. 이 섬유는 강도가 2.4 GPa, 탄성계수가 380 GPa을 보였다. Fiber FP보다 훨씬 작은 입경의 α-alumina grain들로 이루어져있고 소량의 실리카와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 존재하는 이유로 크리프저항성이 저하 하였다.

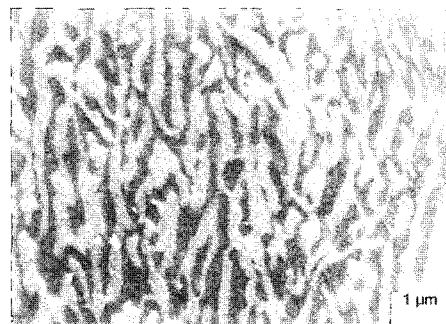
Fiber FP의 단점인 brittleness를 보완하여 직조 가능한 섬유를 제조하기 위하여 alumina에 20 wt%의 부분안정화 지르코니아 (PSZ)를 첨가하여 Du Pont에서 개발을 시도한 섬유가 PRD-166이다[7]. 섬유 경이 18 μm이고 밀도가 4.2 g/cm<sup>3</sup>이고 탄성계수가 Fiber FP보다 낮은 344 GPa 강도가 1.8 GPa였다. 여전히 직조하기에 충분하지 못하였으며 파일롯 생산 단계에서 더 나아가지 못하였다. 그러나, 섬유의 미세구조 조절과 물성과의 관계를 더 깊게 이해하는데 큰 역할을 하였다. 1,100 °C의 온도까지는 알루미나 입계에 분산된 지르코니아 입자에 의해서 크리프에 대한 저항성이 높아져서 Fiber FP에 비해



**Figure 13.** External surface of PRD-166 fiber after 1% deformation at 1,300 °C showing grain growth and intergranular microcracks are clearly[7].

서 더 높은 activation energy가 필요로 하였다. 그러나 1,200 °C 이상의 고온이 되면 지르코늄 이온의 빠른 입계확산에 기인한 지르코니아 입자의 성장과 합체에 의하여 더 이상 입성장의 저지점 역할을 하지 못하게 되고 1,300 °C에 이르면 Fiber FP보다 더 높은 크리프속도를 보였다(Figure 13)[7].

현재까지 개발된 알루미나계의 산화물 섬유는 고온에서 산화에 대한 저항성이 높으나 1200 °C 이상의 고온에서 역학적 물성을 잃어버린다는 단점을 갖고 있다. 이러한 현상은 산화물 섬유가 고온에서 입성장과 입계 미끄러짐 등을 동반한 크리프현상 등을 통하여 미세구조적인 변화를 겪게 되는 것과 관계된다. 따라서, 이러한 고온에서의 변형과 입자 성장 등에 따른 섬유물성의 열화를 극복하여 보다 고온고강도의 섬유를 개발하고자 하는 시도들이 계



**Figure 14.** Eutectic YAG fiber showing interpenetrated microstructure[8].

속되고 있다[6,11,20,35,36].

### 3.5.3. 기타 산화물 섬유(YAG fiber와 공융단 결정 세라믹 섬유)

산화물 섬유의 단점인 크리프 저항성을 대폭적으로 개선할 수 있는 3차원적으로 연결된 단결정 형태의 복합산화물 섬유의 제조법이 개발되었다[8,35]. 아주 특이한 점은 공융의 액상이 형성되는 온도 이상에서 용액을 형성시킨 후 이를 용융방사하는 공정에서 열처리 속도를 달리하여 미세구조와 물성이 다른 고강도 섬유를 제조하였다는 데에 있다(Figure 14). 아직 상용화에까지 이르지는 못하였으나 새로운 세라믹 섬유의 형태를 제시하였다는데에 큰 의미가 있다.

## 4. SiC 섬유의 연구개발 현황

탄화규소 섬유는 고온 내산화성이 요구되는 복합재료의 보강용 소재로서 개발되었다. 탄소섬유가 400 °C 이상의 고온에서 산화반응에 의하여 강도가 급격히 저하되는 점과는 달리 탄화규소 섬유는 1200 °C 이상의 고온에서도 강도저하가 일어나지 않는다. 또한 기존의 알루미늄계 산화물 섬유가 1200 °C 이상에서 입계미끄러짐에 의한 크리프에 의해 고온강도가 급격히 저하되는 것[7]과는 달리 탄화규소 섬유는 이 온도 범위에서 입성장과 크리프에 의한 강도의 저하가 일어나지 않는다.

탄화규소 섬유에는 CVD법[7,40], 고분자 전구체법(Yajima type)[37,38], extrusion 법(Carborundum)의 세 가지 제조법이 상업적으로 이용되어 왔다[41]. SiC 섬유는 녹는점이 높기 때문에 용융 방사법으로는 제조하기가 어렵다. Carborundum사에서는 서브마이크론 SiC 분말과 소결조제(B와 C)를 적절한 polymer와 함께 혼합하여 melt spinning 가능한 compound를 만들고 이를 extruding하여 원하는 직경으로 연신하고 2000 °C에서 소결하여 SiC 섬유를 제조하였다. SiC 입자의 평균크기가 1.7 μm로

성장하였으며 치밀한 섬유를 얻을 수 있었다. 현재까지 개발된 섬유중에서 크리프 저항성은 가장 뛰어난 섬유이다. 그러나 섬유내의 SiC 입자의 크기가 크고 또 간혹 기공이 존재하였기 때문에 강도가 낮고 쉽게 부서지며 다루기 어려운 특성을 갖고 있으므로 생산이 중단되었다[41].

상업적으로 생산되고 있는 SiC 섬유는 두가지 형태이다. 미국의 AVCO사에서 개발된 SCS-6 섬유와 일본의 Nippon Carbon의 Nicalon SiC 섬유로 대별하여 나눌 수 있다[40,42]. 이 중에서 일반 화학섬유와 같이 직조가능하며 섬유경이 10μm 수준까지 가능한 섬유는 Nicalon[42]과 Tyranno[43]와 같은 Yajima type의 섬유로서 각각 일본의 Nippon carbon과 Ube에서 생산된다. 이들 두 회사에서 생산되는 탄화규소계 연속섬유는 1970년대 중반에 유기규소 폴리머인 폴리카보실란(PCS)의 소성에 의한 유기-무기변환 방법에 의해서 개발되었다[37]. 1980년대 전반에 Nippon Carbon(주)이 공업화에 성공하여 현재 Nicalon의 상품명으로 제조 판매되고 있다[42]. 한편 Ube사에서는 유사한 공정으로 폴리티타노카보실란에서 Si-Ti-C-O계 섬유인 Tyranno를 개발하였다[43].

### 4.1. CVD SiC 섬유

유리 반응관내로 일정한 속도로 mercury contact를 통하여 심선(텅스텐 혹은 카본 섬유)을 이송하고 투입된 심선에 전류를 흘려 자기발열에 의해

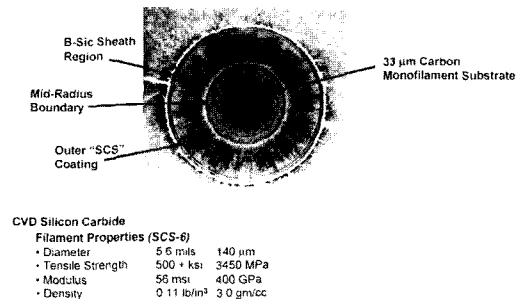


Figure 15. Cross section of SCS-6 fiber and its properties[40].

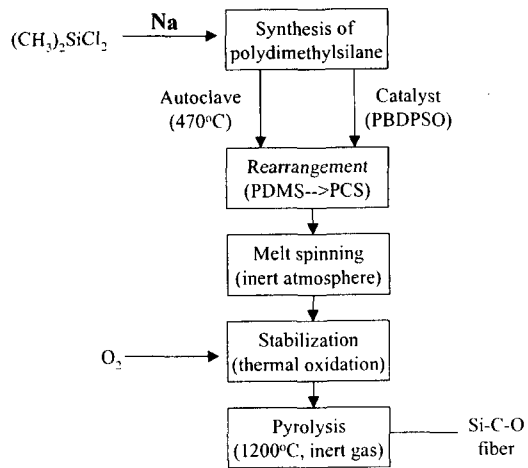


Figure 16. Schematic figures showing the process for Nicalon fiber[34].

1,000~1,300 °C 정도로 가열한 상태에서 원료인 메틸트라이클로로실란(MTS, methyltrichlorosilane) 등의 실란 가스와 분위기 가스인 Ar, H<sub>2</sub> 가스를 투입하여 SiC를 증착시켜서 제조한다[7]. 이 때 수은은 가스에 대한 밀봉과 저항가열 전극역할도 한다.

SCS-6는 탄소섬유 심선 위에 SiC를 CVD 코팅한 142 μm의 굵은 섬유로서 미국의 AVCO사가 개발을 시작하였고 현재는 Specialty Matirials에서 제조 판매하고 있다. SCS-6 섬유는 보론 섬유가 금속기지 복합재료의 강화재로 적합하지 않아서 개발되었다. 초기에는 텅스텐 심선위에 SiC를 CVD 코팅한 섬유가 제조되었으나, 현재는 탄소섬유를 심선으로 하여 제조되고 있으며 보다 고온강도가 우수한 것으로 알려져 있다[40](Figure 15).

#### 4.2. Yajima type SiC fiber

SiC 섬유의 전구체인 폴리카보실란의 개발은 주로 Yajima의 연구가 그 시초이다[37]. carboasilane의 개발과 이로부터의 전구체섬유의 합성에 관한 역사 등은 Emsley의 review를 참조로 하면 좋겠다. 여기서는 흥미를 돕기 위해 간략하게 폴리카보실란의 개발과정을 요약해서 서술하였다.

#### 4.2.1. 폴리카보실란의 합성기술의 개발

PCS는 [(CH<sub>3</sub>)HSiCH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>과 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>이 주골격으로 각각이 1:1의 비율로 혼재한 평면적인 분자구조를 갖고 있으며 이 중에서 Si-H 결합이 SiC계 재료의 특성과 밀접한 관련성이 있다. SiC계 섬유의 preceramic 전구체로 널리 사용되고 있는 폴리카보실란(PCS)의 일반적인 제조 방법은 폴리디메틸실란(PDMS)을 출발물질로 하여 autoclave를 사용한 고온 가압반응에 의한 Yajima 방법이 주로 이용된다(Figure 16).

Okamura 등은 autoclave의 반응온도를 470 °C로 함으로써 수율을 60%로 올릴 수 있는 방법을 개발하였으나 이 방법은 autoclave를 사용하기 때문에 반응중 CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, MeSiH<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>SiH, Me<sub>3</sub>SiH 등과 같은 열분해 부산물을 생성하여 반응중 autoclave 내부 압력이 100 atm 이상 올라가고, 특히 이들 기체 중 MeSiH<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>SiH, Me<sub>3</sub>SiH 등의 silane 계열 기체는 저온에서 점화가 되는 기체로서 반응 중 leak가 생기는 경우에 발화위험성이 있어 안전에 문제가 있다[37,44]. 이와 같은 현상은 전구체인 PCS의 가격을 상승시키는 요인이 되며 이러한 문제점 극복을 위해 1978년 Yajima는 polyborodiphenylsiloxane 촉매를 사용하여 상압에서 폴리카보실란을 합성하여 그 결과를 Nature지에 보고하였다[37]. 그 후 Birot은 tris(dimethylamino)borane, Me<sub>2</sub>BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, B(OMe)<sub>3</sub>, B(OPr)<sub>3</sub>, B(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, B(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>AlN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 등의 보론과 알루미늄 유기금속화합물을 사용하여 폴리카보실란을 합성하였다[45]. 최근 들어 Metallocene 또는 AlCl<sub>3</sub>와 같은 고체산 촉매를 폴리카보실란 합성에 사용한 예도 보고되고 있으나 아직은 촉매를 사용한 반응의 수율이 낮고 생성물의 분자량 조절에 어려움이 있다.

방사성이 좋고 수율이 높은 폴리카보실란을 합성하기 위해서는 반응공정변수의 제어가 필요하다[46]. 일반적으로 반응온도가 높고 반응시간이 길면 분자량이 높아진다. 반응온도가 높으면 지나치게 높은 분자량의 PCS가 합성되어 이들 초고분자량 PCS는

불용성이므로 방사가능한 PCS의 수율이 낮아진다. 반응온도가 낮을 경우 PCS의 수율이 높은 것으로 알려져 있다[46]. 또한, 폴리카보실란의 합성반응의 공정변수에 따라서 폴리머내의  $SiC_4$ ,  $SiC_3H$ ,  $SiC_xSi_{4-x}$ 의 비가 변화하므로 섬유의 안정화 특성과 최종 SiC 수율에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 보통 curing한 후 다루기가 좋고 방사성이 좋은 polycarbosilane의 분자량의 범위는 약 1500 내외로 알려져 있다. 촉매의 사용과 반응온도의 변화 및 반응시간의 조절 등을 통해서 최적의 방사특성을 갖는 경제적인 합성방법을 얻는 것이 폴리카보실란 합성기술의 지향 방향이다.

최근 요업기술원과 (주)테크는 ZSM-5를 촉매로 사용하여 수율 좋은 PCS 합성공정을 개발하였다[47]. 출발물질인 PDMS(polydimethyl silane)는 DMDS(dimethyldichlorosilane)를 원료로 하여 금속 Na와 xylene을 용매로 하여 140 °C에서 반응시킨 후 메탄올로 잔여 Na를 제거한 후 증류수와 아세트론으로 세척하여 진공하에서 건조하여 제조하였다. PDMS로부터 PCS 전환공정을 상압하에서 하기 위하여 새로운 촉매 공정을 개발하였다. Hasegawa[48] 등은  $AlCl_3$ 를 촉매로 사용하여 PCS를 제조하였으나  $AlCl_3$ 는 강산 촉매이기 때문에 제조된 PCS의 분자량 조절에 문제가 있어 이를 이용하여 PCS 섬유를 방사하는데 어려움이 따른다. 이에 비해 Kim 등

은 Si/Al 비를 조절함에 의하여 acidity를 조절한 ZSM-5를 촉매로 사용하여 분자량과 구조제어가 가능한 PCS를 제조하였고 이를 이용하여 200 °C에서 용융 방사법으로 PCS green fiber를 제조하였다[47,49]. 이 green fiber를 160 °C, 공기중에서 불용화처리하고 1,200 °C 질소 분위기하에서 열처리하여 최종 SiC fiber 섬유를 얻었다[50](Figure 17). 아직은 매우 초보적인 단계로 SiC 섬유의 기계적 강도를 증진시키기 위하여 C/Si ratio, 불용화 공정, 열처리 공정 등에 대한 연구가 요구된다.

#### 4.2.2. 폴리카보실란의 열분해 반응

폴리카보실란의 열분해 반응은 6단계로 나뉘어질 수 있다. 400 °C 이하에서 저분자량 폴리카보실란이 제거되고, 400 °C에서 550 °C 사이에서 PCS의 분자량이 증가하며 폴리머내의 가장 약한 결합인 Si-H 결합이 소진되고 Si-CH<sub>3</sub>과 농축되어 Si-CH<sub>2</sub>-Si 가교를 형성한다. 세번째 단계로서 550에서 850 °C 사이는 흡열반응으로서 H<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>가 발생하면서 Si-H, Si-CH<sub>3</sub>, 그리고 Si-CH<sub>2</sub>-Si 가교가 없어지면서 무기재료로 전환하는 단계이다. 폴리머 네트워크가 무기 SiC 네트워크로 전환되며 이 단계는 아직 재료가 비정질 상태에 있으며  $SiC_{1.6}H_{0.65}$ 식으로 표현되는 조성을 가진 수소화된 SiC로 나타낼 수 있으며 평균 Si 원자 하나에 두 개의 CH 그룹이 결합되어 있고 과잉의 탄소가 존재하는 단계이다. 네번째 단계인 850 °C에서 1,000 °C 사이는 중량저하와 가스 발생이 거의 없는 전이 단계이다. 다섯번째 단계는 1,000에서 1,200 °C 사이로서 결정화가 시작되는 단계로서, 1000 °C에서 XRD pattern 상에서 약 2 nm 정도 크기의 β-SiC 결정립이 형성되는 것이 관찰되며 aromatic carbon layer에 둘러싸인 모양을 갖고 있다. 이 단계 동안에 추가적으로 H<sub>2</sub> 가스가 발생하며 PCS가 무기 네트워크로 최종 전환하는 단계이다. 열분해공정의 마지막 단계는 1200 °C 이상에서 나타나는 단계인데 이 단계에서는 Si-O 결합이 과잉의 carbon과 반응하여 CO 가스가 발생하면서

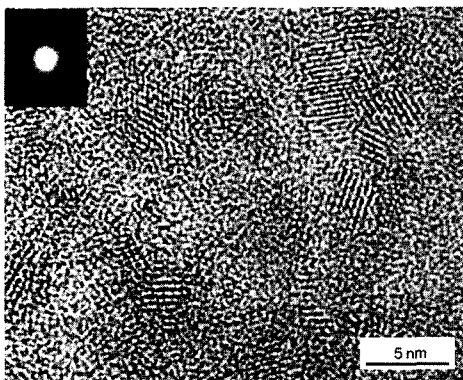


Figure 17. Microstructure of KICET-T5 SiC fiber pyrolyzed at 1200 °C under Ar atmosphere for 1h[50].

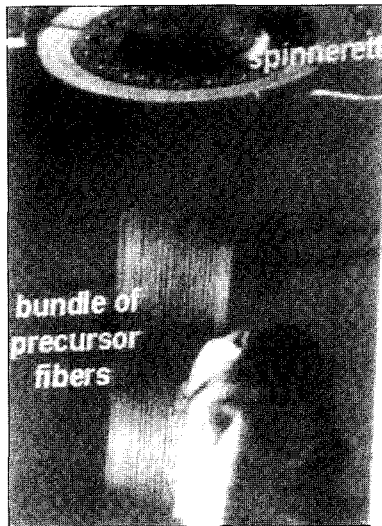


Figure 18. Photograph showing the melt spinning process done in UBE Industrie[54].

아울러 결정립 성장이 일어난대[51-53].

#### 4.2.3. 전구체 섬유의 방사

PCS도 일반 PE 섬유의 방사과 마찬가지로 용융 방사에 의해 방사된다. PCS 섬유를 방사하기 위해서는 공기 중의 분위기에서는 PCS가 산화되고 또 많은 양의 산소가 혼입되는 가능성이 있으므로 질소 혹은 아르곤 분위기가 조절되는 방사로와 노즐계를 갖춰야 한다. Figure 18은 Ube사에서 제조되고 있는 Tyranno 섬유의 전구체 섬유를 방사하고 있는 사진이다[54]. 방사로내의 PCS 용액은 약 300 °C 정도로 유지되고 약 100~200 μm의 노즐을 통하여 500~1500개의 multi-filament가 동시에 방사된다.

한편, 섬유의 내부에 마이크로 기공이 생성되는 경우 후열처리 공정에서도 없어지지 않고 섬유의 물성을 크게 저하시키는 원인이 된다. 이는 폴리카보실란의 용액 내에 발생하는 가스가 그 원인으로 방사에 적합한 점도를 유지하기 위해서 용액의 온도를 조절하는 공정과 탈포공정 등이 주의 깊게 선택되어야 한다.

폴리카보실란으로부터 제조되는 Yajima type의 SiC

섬유는 섬유의 원료인 PCS의 특성에 의해서 그 방사성과 섬유의 굵기 등의 섬유제조상의 특성이 좌우된다. PCS 섬유의 방사성을 개선하여 보다 연신성이 좋아서 섬유굵기가 10μm 미만의 섬유를 얻기 위해서 폴리카보실란에 polyvinylsilane을 첨가하여 방사시의 점도를 개선하여 섬유경을 줄이고자 하는 연구들이 진행되고 있다[55].

#### 4.2.4. SiC 섬유의 미세구조와 물성

한편, SiC 섬유는 최종적인 C/Si의 비가 1이 되는 stoichiometric SiC fiber가 최적의 섬유로 생각되고 있다[56]. Nicalon type의 섬유는 통상 탄소과잉으로 존재한다. C/Si 비를 1로 하기 위해서는 섬유의 원료인 PCS의 조성을 조절하는 방법과 열분해공정에서 열처리 분위기를 조절하여 선택적인 가스의 발생조건을 선택함으로써 그 비를 조절하는 두 가지 방법을 사용할 수 있다[56,57]. PCS에 PMS(polymethylsilane)을 첨가하여 Si/C 비를 조절하기 위한 방법이 제시된 바가 있으나 PMS가 첨가된 원료의 방사특성이 좋지 않은 것으로 알려져 있다[58].

SiC 섬유의 고온물성에 가장 큰 영향을 미치는 것은 섬유 내에 잔존하는 산소와 탄소이다. 산소는 폴리카보실란 섬유를 열산화 불용화하는 공정에서 SiC<sub>3</sub>H의 가교가 일어나는데 이때 Si-O-C로 약 10% 정도 혼입된다[51]. 혼입된 산소는 SiCO<sub>x</sub> 형태의 옥시카바이드 비정질을 형성하고 이는 고온에서 열분해에 의해 섬유의 물성을 크게 저하시키는 원인이 된다(4.3.1. 참조). 따라서, SiC 섬유의 고온물성을 개선하기 위해서는 산소의 혼입을 막는 불용화 방법을 사용하거나, 잘 조절된 결정화 및 치밀화 공정을 거쳐서 SiC 비가 1이되는 열처리 공정을 개발하는 것을 통해 해결될 수 있다. 또한, 보론이나 알루미늄 등의 소결조제의 첨가에 의해 SiC의 치밀화를 촉진하면서 기공의 형성과 입성장을 조절하여 나노결정화 섬유를 제조하는 것이 바람직한 방향으로 생각되고 있다[59-62].



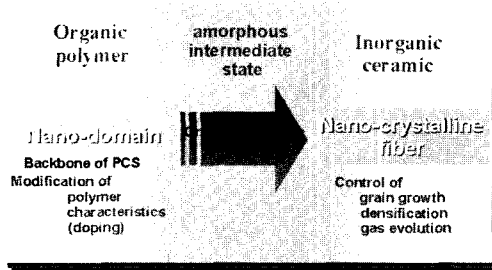


Figure 19. Schematic diagram showing the strategy for control of microstructure of SiC fiber.

4.3절에서는 상용화된 Yajima type의 SiC섬유의 제조공정 및 물성 등을 소개한다.

### 4.3. Nicalon 섬유(Si-C-O 계 섬유)

#### 4.3.1. Ceramic grade Nicalon

Nicalon계 SiC 섬유는 polycarbosilane을 전구체로 용융방사한 후 저온에서 열산화 공정에 의해 안정화된 다음 1200 °C에서 열분해하여 제조된다. 1970년대 후반 일본 동북대(토호쿠 대학)의 Yajima등에 의해 preceramic polymer로부터 multifilament SiC 섬유를 생산하는 방법이 발명되었으며[37], 이 기술을 Nippon carbon사에서 상업화하여 1983년 월 1 ton 규모의 양산이 가능하게 되었다[42].

용융방사한 PCS 섬유를 불용화하는 공정은 SiC 섬유화에 있어서 불가결한 공정인데 폴리머 섬유를 그 상태로 소성한 경우 용융에 의해 섬유형상이 유지되지 않지만 불용화에 의해 가교화된 불용 폴리머 섬유를 사용하면 소성에 의해 SiC 섬유화시 섬유형상을 유지하게 할 수 있다. 현재 Nippon Carbon에서 생산되고 있고 가장 널리 사용되고 있는 Ceramic grade의 Nicalon fiber(NL-200)는 열산화 불용화 공정을 거친 섬유로서 2~5 nm의 나노결정의 SiC 입자가 SiCO로 이루어진 비정질 기지상에 분포된 조직을 갖고 있으며, 약 3 GPa의 인장강도와 200 GPa의 탄성계수를 나타낸다[7]. 이러한 조직의 섬유를 진공중이나 불활성 분위기 중에서 1200 °C 이상으로 열처리하는 경우에 비정질 매트릭스로부터 CO

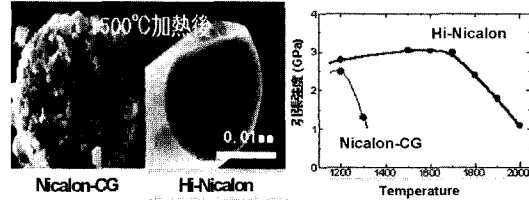


Figure 20. Degradation of Nicalon fiber after treatment at high temperature[62].

가스와 SiO 가스가 발생하여 다공성 조직으로 발달하며 이와 동시에 나노결정의 β-SiC는 결정 성장하게 되어 섬유의 물성이 급격히 저하된다[62](Figure 20).

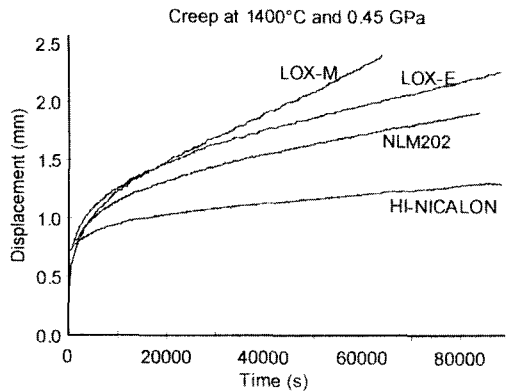


이는 열산화법에 의해 제조되는 SiC 섬유 내부에 다량의 O가 포함되어 있어 1,200 °C 이상의 고온에서는 열분해가 일어나기 때문이다. SiC계 섬유의 열분해 속도는 아브라미-에로페브(Avrami-Erofeev)의 식에 의해 정리되며 분해속도는 SiC 결정의 핵생성과 입성장과정에 의해 지배되고 확산율속으로 추정된다. 위 식에 의한 가스 발생으로 인하여 섬유형태의 변화가 일어나고 인장강도가 급속히 저하한다.

#### 4.3.2. Hi-Nicalon

Ceramic grade의 Nicalon SiC 섬유는 산화물 세라믹 섬유에 비해서 내열성이 뛰어나지만 내열한계가 1200 °C이기 때문에 초고온 내열구조재료로는 사용될 수 없다. 내열성을 개선하기 위하여 전자선 조사를 이용한 방법으로 초내열 탄화규소섬유 Hi-Nicalon이 1992년에 Nippon Carbon에 의하여 개발되었다. 열산화법에 비하여 방사선 조사법과 전자선 조사법에 의해 만들어진 SiC 섬유는 산소의 함량이 적어(0.5 % 이하) 1500 °C의 고온에서도 인장강도가 저하하지 않는 우수한 특성을 보인다[42](Figure 21).

Hi-Nicalon은 SiC 섬유이나 Si에 비해 C가 많이



**Figure 21.** Comparison of the creep curves for SiC-based fibers[8].

함유되어 있다[57](Table 6). 조성을 화학양론적인 SiC로 한 섬유 Hi-Nicalon type S가 개발되었는데 Type S는 내열성 뿐만 아니라 내고온 크리프성, 내산화성이 우수한 것으로 알려져 있다. 이 섬유는 전자선 불용화 폴리머 섬유를 SiC화할 때 소성상태의 분위기를 수소가스로 함으로써 고순도의 SiC 섬유가 개발되어 현재 Hi-Nicalon-S로서 개발되었다 [62].

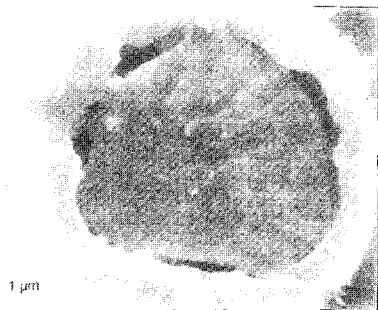
**4.3.3. Tyranno 섬유(Si-Ti-C-O 섬유)**

Yajima는 Nippon Carbon과는 별도로 1981년에 Ube Industries의 Iwai와 Yamamura와 공동으로 polycarbosilane에 titanium alkoxide를 첨가하여 polytitanocarbosilane(PTC)을 합성하는 공정을 개발하였다[63]. 1987년에 Ube사에서 이를 사업화하여

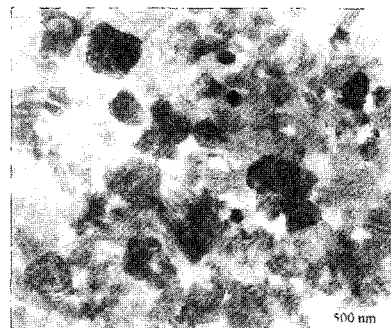
Si-Ti-C-O 섬유를 생산하여 Nicalon 섬유보다 우수한 특성을 보이게 되었음을 보고하였다[44,60]. 이 섬유는 Nicalon 섬유와 마찬가지로 용융방사한 PTC 섬유를 공기중에서 안정화시키고 질소분위기에서 열분해하여 제조된다. 그러나, Nicalon fiber와 마찬가지로 여전히 열산화 불용화 처리된 섬유이므로 섬유내에 산소함량이 약 11%로 높고 비정질 기지상의 고온 열분해로 인해 고온강도의 열화 현상이 나타난다[7](Figure 22).

또한 섬유의 고온특성의 향상을 위해 고분자 전구체에 Ti, Zr 혹은 Al 등과 같은 원소들을 부가적으로 첨가하여 내산화 특성과 고온특성을 향상시킨 섬유들이 개발되었다[63]. titanium modified PCS인 PTC의 세라믹 수율은 70% 이상으로 PCS의 50-55%보다 높다. 또한, 전구체에 소량의 알루미늄을 도핑하여 Si-Al-C-O 전구체를 제조하면 보론과 마찬가지로 소결조제로 작용하여 1800 °C에서 열처리하면 치밀한 소결 섬유가 얻어지는 것이 알려져 있다 [59,64](Figure 23).

Ishikawa는 Tyranno 섬유로 이루어진 소결 세라믹 Tyranno Hex를 개발하였는데 2000 °C 이상의 온도에서도 초고강도 고인성을 나타내는 것으로 알려져 있다[26]. 한편, Ti 첨가에 의해서 형성된 Si-Ti-C-O 섬유를 열처리 공정을 통하여 미세구조를 조절하고 조절된 TiO<sub>2</sub>의 형성을 통하여 표면이 광촉매의 특성을 발현하는 기능성 섬유도 개발하였다 [65].



**Figure 22.** Growth of a silica layer on a LOX-M fiber during a tensile test in air at 1,400 °C[7].



**Figure 23.** Microstructure of the Tyranno SA fiber[7].

**Table 4.** Key properties of near-stoichiometric SiC fibers for high-temperature CMC applications[24]

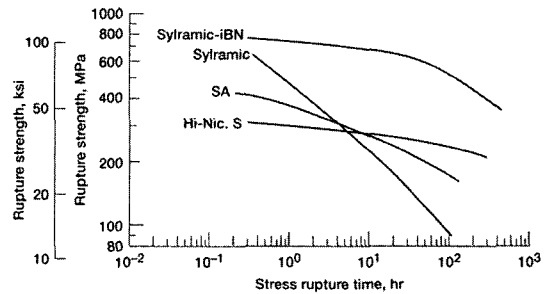
Trade name	Hi-Nicalon S	Tyranno SA	Sylramic	Sylramic(1,2)
Max. proces temp.	~1600 °C	>1700 °C	>1700 °C	>1700 °C
Average dia, μm	13	8-10	10	10
Second phases	trace O + C	trace Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	trace B + Ti	Reduced B, trace Ti
Average grain size, nm	<100	≥150	~100	>100
Avg. surface roughness, nm	>10	~10	~10	~27
Thermal cond. W/m <sup>2</sup> . °C at R.T	18	65	46	>46

polytitanocarbosilane은 열분해 과정중 500~800 °C 온도영역에서 Si-O 결합이 형성되고 800 °C 이상에서 TiC 입자가 형성된다. 1,000 °C 이상에서 Si-O 결합이 재배열하여 β-SiC 결정립으로 된다. PCS에 비해 결정화가 지연되나 일단 시작되면 결정성장이 PCS의 경우보다 보다 빠르게 일어난다. 문제점은 Ti이 결정화를 막기위해 도입되지만 Ti-alkoxide를 통해 산소가 동시에 혼입되어 고온에서 CO 가스를 형성하고 결정립성장을 촉진한다는 것이다[7].

**4.3.4. 초고온 나노결정형 SiC 섬유**

Hi-Nicalon S, Tyranno-S, Sylramic fiber 등의 3 종류의 섬유는 기존의 Yajima type의 비정질 SiC 섬유와는 차별화 된다. 이들 세 섬유의 공통된 특징은 1,600~2,000 °C 이상의 고온에서도 고강도의 특성이 발현된다는 점이다. 또한 이들 세 섬유 모두 과잉의 카본이나 산소 등이 존재하지 않는 Si/C의 비가 1인 stoichiometric SiC 섬유이다(Table 4). 이들의 특징을 요약하면 첫째, SiC 섬유내의 산소 함유량이 0.5 % 미만이다. 둘째, 모든 SiC가 나노 결정화되어 있다. 셋째, 특수한 열처리로 소결 과정을 거친 섬유이다. 넷째, 소량의 소결첨가제 등이 첨가되어 있다.

Tyranno-SA 섬유의 경우 1 % 미만의 Al이 소결 첨가제로 첨가되어 있으며 1 % 이상 첨가된 경우에는 액상의 출현으로 SiC 입자의 입성장이 촉진되어 물성이 급격히 저하되었다[26]. Sylramic fiber는 Dow Corning에서 생산되고 있는 섬유로서 그 제



**Figure 24.** Rupture strength behavior for various high-performance SiC fibers at 1400 °C in air. SA, Tyranno SA fiber from UBE Industries; Hi-Nic. S, Hi-Nicalon Type S fiber from Nippon Carbon[9,24].

조공정이 잘 알려져 있지 않은데, Nicalon 계열의 비정질 SiC 섬유를 고온에서 열처리하는 동안에 BCl<sub>3</sub> 가스 분위기 중에서 처리함으로써 보론이 소결조제로 doping되도록 하고 이를 제어된 열처리 분위기에서 소결하여 나노결정형의 SiC 섬유를 얻을 수 있다고 알려져 있다[22-24]. 한편, NASA Glenn Research Center에서는 Sylramic-iBN 섬유를 개발하였다[24].

**4.4. SiC 섬유의 산업에서의 응용**

SiC 섬유는 현재까지는 대부분의 응용제품이 우주항공용으로 국한되어 있으나 민수용으로의 응용 확대를 모색하기 위한 연구노력이 지속적으로 이루어지고 있어, 탄소 섬유가 갖지 못하는 우수한 고온 내산화성을 유용하게 이용하는 쪽으로 응용의 폭을 넓혀나가고 있다[66].

최초로 응용된 분야는 프랑스의 미라쥐 전투기의 제트엔진 플랩용 복합소재였으며 고온가스터빈 로켓엔진노즐 등의 응용분야, 디젤엔진 입자필터소재 등

으로 확대 응용되고 있다[67,68].

Nicalon SiC 섬유는 reheat resistance FRP의 섬유 강화제, 제트엔진의 고온부에 상용화된 세라믹 기지 복합재료의 강화제로서 사용된다. 미국에서는 SiC 섬유로 강화된 CMC 가스터빈이 개발되고 있으며, 2005년까지는 새로운 가스터빈이 상용화될 것으로 기대되고 있다[67,68].

미국 에너지성은 산업 가스터빈에서 냉각된 금속의 고온 부분을 세라믹으로의 선택적인 교체체를 입증하기 위한 프로그램을 진행하였다. SiC 섬유로 강화된 SiC Liner가 San Diego에 있는 Solar Turbines Inc.의 고정된 가스터빈에서 3000시간 이상 평가되었다. 1999년 4월에 시작된 이 시험에서 사용된 내부 liner 재료는 Allied Signal Composites Inc.에서 용침법으로 만든 Hi-Nicalon SiC 섬유 강화 SiC였다. 외부 liner는 화학기상침투법(chemical vapor infiltration)으로 제조되었으며, Liners의 작업면은 NASA에서 개발된 environmental barrier coating으로 코팅되었다[68].

SCS-6 섬유의 경우에는 Ti-6-2-4-2 금속과 복합재료 형태로 F/A-18E 전투기의 landing gear piston에 사용되고 있으며 기존 금속 소재에 비해 약 45% 정도의 중량이 감소되었다[40].

영국의 DERA(Defence Evaluation and Research Agency)는 1994년에 BP's Sunbury Research Centre가 개발해오던 기술을 이어 받아 비행기 엔진회사인 Rolls-Royce와 SNECMA의 지원으로 CVD SiC 섬유 기술을 개발하여 2000년 7월부터 Sigma란 이름의 CVD SiC on tungsten core 섬유가 만들어지고 있다. 2005년부터는 SiC 섬유로 강화한 타이타늄 금속기지복합재료(MMC)가 채용될 것으로 기대되고 있으며, 그전 중간단계로서 스포츠 용품 및 스포츠용(Formula one) 자동차용 엔진벨브 등에 복합재료로 이용을 준비하고 있다[75].

디젤엔진의 DPF에는 Tyranno SiC 섬유가 사용되어 ISUZU 자동차에서 시작품을 제작하여 동경에서 버스에 장착하여 운행하고 있다. 이러한 형태

**Table 5.** Applications and markets for ceramic matrix composites[71]

Industry	Applications	Potential annual market
Power generation	Combustion liners and vanes	\$1 billion
Aerospace	Military aircraft (nozzles and flaps)	\$250 million
Industrial products	Filtration, diesel engine liners	Varies by industry

의 DPF를 deep bed filter 형이라고 하는데 보통의 honey comb 형에 비해서 미세한 먼지까지 효율 좋게 제거하는 것으로 알려져 있다. 상업화까지는 이르지 못한 단계에서 하니컴형과 비용과 효율면에서 경쟁하고 있다[5,43].

이외에도 지난 1990년부터 10여년간 많은 분야에서 SiC/SiC 복합재료가 평가되어 왔다[68,71]. 이들 중에는 로켓, 제트엔진부품, 발전가스터빈 등의 일반산업과는 아직 거리가 있는 기간산업이나 국방 산업분야에 집중된 응용분야가 개척되어 왔다. 2000년을 기점으로 이러한 연구의 결실들이 현실화되어 시작품으로 제조되던 제품들이 실용화와 상용화로 이어지기 시작하였다[71]. 고기능 복합소재의 민수용으로의 수요의 확대는 급격한 시장의 팽창을 의미하므로 이러한 사항은 아래 시장동향에서 언급한다.

#### 4.5. SiC 섬유의 시장동향

현재까지는 SiC 섬유의 시장이 주로 고성능을 요구하는 로켓, 제트엔진부품, 발전용 가스터빈 부품과 핵융합발전의 벽재 등의 응용을 위주로 개척되었다. 그러나, 미국과 유럽 항공기 생산이 프로토타입에서 상업생산 단계로 넘어감에 따라 SiC 섬유의 수요가 증가하고 있다[67].

NCK의 SiC 섬유 생산은 2000년 기준 연간 15톤 정도 생산되었고, 2002년도에는 미국과 유럽의 항공산업에서의 수요로 2002년에는 2001년도 실적(350,000천엔)대비 약 40 %의 증가를 예상하였다. 이것은 미국의 항공기 대상 수요에 따른 것으로 Nicalon은 내열 FRP로서 항공기의 기체로 고온에

Table 6. Makers, prices and production quantity of ceramic fibers reported in the literatures[68]

회사명	생산품목 및 주요특징	강도/ 탄성계수 (GPa/GPa)	가격 (\$/lb)	생산량 (lbs/year)
Nippon Carbon, Japan	CG Nicalon: PCS, Si-C-O, C/Si = 1.31, O = 11.7 wt%, 14 μm, 500 fil/yarn	3/220	360	26,000
	HVR Nicalon: PCS, Si-C-O	2.4/210	420	1,000
	Hi-Nicalon (low oxygen): PCS, EB-cured Si-C-O, C/Si = 1.39, O = 0.5 wt%, 14 μm, 500 fil/yarn	2.8/270	6,360	50
	Hi-Nicalon Type S: EB-cured and sinterd fiber, C/Si = 1.05, O = 0.2 wt%, 12 μm, 500 fil/yarn	2.8/270	300-500 천엔/kg	NA
	Hi-Nicalon Type S: EB-cured and sinterd fiber, C/Si = 1.05, O = 0.2 wt%, 12 μm, 500 fil/yarn	2.6/420	1000천엔/kg	NA
Ube, Japan	Tyranno S: PTS Si-Ti-C-O fiber, O = 18 wt%, 8.5 μm, 1600 fil/yarn	3.3/180	370	15,000
	Tyranno Lox M: PTS, Si-Ti-C-O fiber, reduced oxygen content, O = 11 wt%, 11 μm, 800 fil/yarn	3.3/170	100천엔/kg	NA
	Tyranno Lox E: polymer, Si-Ti-C-O fiber, electron beam radiation cured	3.3/180	475	NA
	Tyranno Lox E: polymer, Si-Ti-C-O fiber, electron beam radiation cured	3.3/180	5,000	개발중
	Tyranno ZMI: Si-Zr-C-O, O = 9%, 11 μm, 800 fil/yarn	3.4/200	120-140 천엔/kg	NA
Tyranno SA: Si-Al-C, O = 0.5 wt%, 10, 7.5 μm 800, 1600 fil/yarn	2.8/380	600천엔/kg	NA	
Sumitomo Chemical, Japan	Altex : Alkoxide, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> fiber	1.8/210	250 [125]	30,000
Dow Corning, USA	HPZ: Polysilazane, Si-N-C fiber	2.9/220	5,000	개발중
	Stoichiometric SiC : Crystalline SiC(beta) fiber	2.7/380		Research
3M, USA	Nextel™ 312: sol-gel, 62% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 24% SiO <sub>2</sub> , 14% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7/152	77.4	Proprietary
	Nextel™ 440 : sol-gel, 70% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 28% SiO <sub>2</sub> , 2% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.06/186	146.10	Proprietary
	Nextel™ 550 : sol-gel, 73% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 27%SiO <sub>2</sub>	2/193	195	Proprietary
	Nextel™ 610 : sol-gel, >99% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4/380	1,200[<200]	
	Nextel™ 720 :sol-gel, > 85% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 15% SiO <sub>2</sub>			
MER, USA Textron Specialty Materials, USA	MER X-SiC conversion of graphite to SiC 50-70% SiC	1.2-1.8/320	400-4,000 [300]	
	SCS-6 CVD SiC-C monofilament	3.45/400	3,000 [1,200-600]	<1,500 [1,500-6,000]
Saphikon, USA	Sapphire : single crystal Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , EFG process	3.5/434	22,000	50

노출되는 부분에 사용되고 있고, CMC로서 제트엔진의 내열부 재료에 실용화되었기 때문이다[67].

한편, Hi-Nicalon Type S가 미국의 가스 터빈용 내열부 재료의 강화 섬유로서 초기평가에 합격했다. 이에 따라 항공기용도를 포함시킨 탄화규소 섬유의

수요가 급속히 증대되기 때문에, 이에 맞추어 SiC 섬유사업의 규모를 2005년까지 현재의 3배, 2010년에는 10배 이상 확대할 계획인 것으로 알려졌다. 이에, 월 2톤의 생산시설을 Toyama 공장에 건설하였고, Hi-Nicalon 섬유와, Hi-Nicalon Type S를 이 공

장에서 생산하고 있다[67]. 일본의 Ube Industry는 2000년도 기준 연간 7톤 정도의 Tyranno 섬유를 생산하고 있다[43].

Specialty Materials의 SCS-6 섬유는 연간 2,000 pound 생산되고 있으며 연간 10,000 pound의 생산력을 갖추고 있다. pound당 1,500 달러의 가격이며 연간 6,000 pound 이상 생산되면 약 600달러 수준으로 될 것으로 기대되고 있다[40].

한편, 이 세계의 주 생산기업 외에도 많은 종류의 새로운 고품위 세라믹 섬유들이 개발되고 있다. 독일과 중국이 그 대표적인 예이다. 독일의 경우 Si-C-B-N계의 독자적인 섬유개발을 위한 프로젝트가 Fraunhofer 연구소를 중심으로 추진되고 있으며 2004년 7월에 25kg/ batch의 PCS 합성시설에 대한 공사가 완료될 예정이다[10]. 중국의 경우도 국방대학을 중심으로 SiC 섬유개발을 활발히 진행중인 것으로 알려져 있다[60].

Nicalon의 경우 kg당 가격이 160 만원정도이며 Hi-Nicalon S의 경우 kg당 가격이 1200만원을 능가한다[42](Table 6). 이처럼 가격이 높기 때문에 그 응용분야 또한 제한적인 특수 고기능 제품에 한하게 되어 우주항공용 소재로서 주로 이용되고 있을 뿐인 것이다. 이러한 현상은 현재 전세계적으로 연간 1만톤 이상 제조되어 범용 그레이드는 kg당 수 만원에 판매되고 있는 탄소섬유도 초기에는 kg당 300만원 이상을 능가하였다[27]는 사실을 생각해 볼 때 멀지 않은 장래에 폭넓은 응용분야가 개척되어 대량생산 체제가 구축되면 탄소섬유와 마찬가지로 보다 친밀한 소재가 될 것이다.

1990년대에 들어와서는 Nicalon 섬유의 문제점을 해결하고 보다 고품위의 고온고강도의 SiC 섬유들이 개발되어 현재 Hi Nicalon-S와 Tyranno-S라는 명칭으로 생산되고 있으며, 1500 °C 이상의 고온에서도 3 GPa 이상의 고강도 특성의 섬유가 개발되었다. 이들 섬유는 아직까지 대량생산을 통한 가격경쟁력을 확보하지 못하고 있으나 2006년을 기점으로 현재가격의 1/3 이하로 떨어질 것으로 전망되고

있다[67].

### 5. 무기섬유산업의 현황

세계 각국이 세라믹 섬유의 개발에 각별한 관심을 갖는 이유는 우주항공산업, 방위산업, 원자력산업 등의 특정 산업의 국가 전략적 중요성 때문이기도 하고, 한편으로는 이들 섬유가 내재하고 있는 잠재적인 경제적 가치 때문이기도 하다. 경량의 내열 충격성 고온 섬유강화 세라믹 복합체의 주요 응용 분야는 항공기 엔진, 자동차 및 발전기용 가스터빈 엔진 등이며 이외에도 디젤엔진의 고온 연소실 부품, 배기가스 정화용 필터, 소각로용 내화물 등 에너지 효율을 높이고 환경오염을 방지할 수 있는 고온용 부품에 적용 가능하다. 더불어 고온에서 내구성을 요구하는 기계 및 전자 부품으로 적용하여 고기능성 제품 개발에 필수적으로 쓰이게 될 것이다. 또한, 건설, 건축, 전기전자산업 뿐만 아니라 에너지 환경산업 등에서도 산업용 섬유소재의 수요가 증가하고 있다.

무기섬유를 이용한 일반 복합재료의 산업현황에 대해서는 다른 문헌[14,15,30]들을 참고하기 바라고 여기서는 고강도와 고온의 특성을 요구하는 금속기지 복합재료(metal matrix composite) 및 세라믹 기지 복합재료(ceramic matrix composite)에 한해서 서술한다.

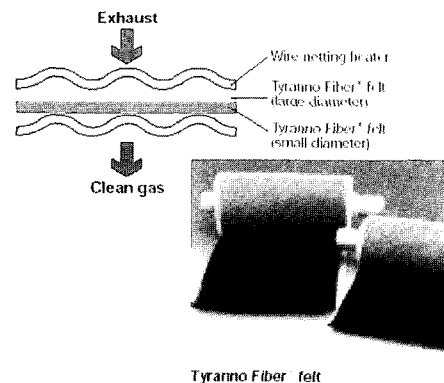


Figure 25. Tyranno fiber is used as DPF materials[5].

### 5.1. 우주항공산업

우주항공분야에서의 세라믹스에의 기본요구성은 내열성/내산화성과 경량 고강도를 겸비하는 것이다. 이외에도 큰 부품을 소성성형가능할 것, 손상 허용성이 우수할 것 등이 요구된다. 이와 같은 조건을 만족하는 것이 세라믹 장섬유를 이용한 CMC(ceramic matrix composite)이다[69].

우주항공기에 사용되는 CMC는 사용조건에 따라 크게 1500 °C 이상의 사용 온도 조건인 비행체의 선단 부분은 SiC가 코팅된 C/C composite, 하면·측면에는 SiC 휘스커를 소결하여 얻어진 다공질 내열타일이, 또 상면의 온도조건이 약간 낮은 부위에는 실리카 cloth로 구성되어 있다. 단열타일형 TPS(thermal protection system)로서, 저밀도 세라믹스가 사용되고 있다. SiC 섬유는 SiC/SiC 복합재료 형태로 1,500 °C 이상의 초고온에서도 고강도와 내산화성이 유지되어야하는 미라쥐 전투기의 엔진 노즐 등에 사용되고 있다[68,69].

항공기 분야에서도 터빈엔진 관련으로는 연속섬유강화 세라믹복합재(CMC)의 고온부품으로의 응용을 노려서 정력적인 연구개발이 계속되고 있다. 질화규소기 세라믹스와 섬유강화 복합재료는 제트 엔진의 고온부인 high speed civil transport의 combustor liner, nose cone 그리고 reentry vehicle의 leading edges 등에 사용되고 있다[66-68].

### 5.2. 자동차, 환경 그리고 에너지산업

미국은 1992년에 산·학·연·관의 공동연구체계로 10년에 걸친 장기프로젝트로 CFCC(Continuous Fiber Ceramic Composite)를 발족하였다. Allied Signal Aerospace Company, Dow Corning, Du Pont, General Electric 등의 회사와 Oak Ridge National Laboratory 등의 연구소 그리고 MIT 등 대학을 포함한 50개 기관이 공동으로 프로젝트를 수행하고 있다. 이러한 연구를 통하여 세라믹 섬유를 이용한 다수의 응용제품을 개발하는 성과를 올렸다. porous radiant burner, diesel engine valve guides,

hot gas filter, gas turbine combustor liners 등의 응용제품이 개발되었다[76].

빈약한 천연자원과 에너지원을 수입에 의존하는 일본은 에너지 효율을 획기적으로 향상시키면서 배기가스에 의한 환경오염 문제를 동시에 해결할 수 있는 방안으로 세라믹 가스터빈 엔진 개발을 적극적으로 추진하고 있다. 일본의 세라믹 가스터빈 엔진 개발 프로그램 중 터빈 입구온도 1350 °C 열효율 42%를 목표로 하는 300 kW급 2축식 산업용 CGT 302의 경우 약 4만기의 내수시장을 예견하고 있으며 12,000 MW 발전을 감당할 것으로 평가되고 있다[74]. 이러한 가스터빈 엔진 개발에는 고인성 장섬유 세라믹스가 응용되며 Nippon Carbon의 Nicalon fiber 혹은 Hi-Nicalon fiber 그리고 Ube사의 Tyranno fiber를 강화용 섬유로 사용하고 있다[69].

에너지 산업에서는 radiant heater tubes, heat exchangers, hear recuperators, gas filters 전력생산용 터빈의 부품 등에 사용된다[76]. 초대전력 수송용 전선의 강화재로는 알루미늄강과의 복합화에 필요한 고온안정성을 겸비하고 고강도이면서 크리프 저항성이 뛰어난 Nextel 720 fiber가 사용된다[6].

화석연료의 대량사용에 의한 CO<sub>2</sub> 가스 배출량의 증대나 NO<sub>x</sub>에 의한 대기오염과 지구온난화 등의 극히 심각한 환경문제가 발생하고 있다. 에너지효율

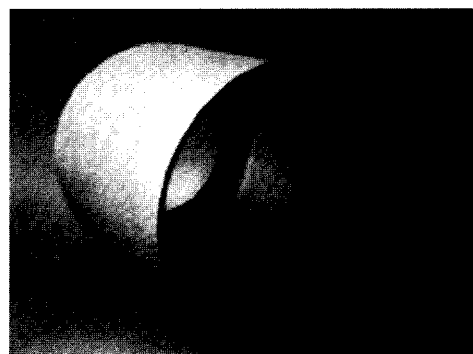


Figure 26. SiCf/SiC composite combustor liner developed for ultra-low NO<sub>x</sub> combustor at NASA: 9,000-hour life at 2,200 °F in lab test[4].

항상 뿐만 아니라 대기오염저감면에서도 무기 섬유  
의 활약은 점점 커질 것으로 예상된다. SiC 섬유는  
1,000 °C 이상의 고온이면서 동시에 부식성을 갖는  
배기가스에 포함된 디젤엔진 배기가스의 미세먼지  
를 제거하여 환경오염을 크게 줄일 수 있는 디젤  
엔진의 DPF(diesel particulate filter)의 경우 부식  
포 상태의 세라믹 섬유가 사용되고 있다[5,43]. 일  
본 이쓰즈세라믹연구소에 의해 개발된 DPF는 Ube  
사의 Tyranno fiber를 이용하여 디젤엔진의 배기가  
스 중의 흑연입자를 포집하여 연소 제거시키는 구  
조로 되어 있다. 배기가스 중에 포함된 Ca 등의 성  
분에 의해 섬유의 부식이 큰 문제가 되므로 내열  
칼리 부식성이 우수한 SiC 섬유가 사용된다. 내열  
필터로서 사용된 또 다른 예는 산업폐기물 소각로  
의 배기가스의 다이옥신 분해촉매의 보호 필터로  
서의 응용도 검토되고 있다[43]. 초고온에서 사용  
되는 PFBC(pressure fluidized bed combustion)에  
요구되는 고기능성 필터에는 Nextel fiber가 사용  
된다[77].

## 6. 국내 무기섬유산업의 동향

무기섬유는 40여년의 개발과 발전과정을 가진 산  
업용 섬유로서 우주항공, 자동차, 에너지, 환경, 스포츠 등의 다양한 분야에 초경량 고강도 복합재의 기초소재로서 다채롭게 응용될 기본 조건을 갖춘 섬유이다.

산업구조의 고도화와 더불어서 구조용 보강재료로서의 무기섬유의 역할은 더욱 중요하게 될 것으로 예상된다. 국내에서 생산되는 무기 장섬유는 저온용 유리섬유인 E-glass가 대부분을 차지하고 있으며, 중온용 산화물 단섬유가 개발되어 소성로의 로제용 마감재 등으로 사용되고 있다. 보다 고온용으로 사용될 섬유는 국내에서 개발 생산되고 있지 않다.

고기능 세라믹 복합재나 금속 복합재 등에 사용되는 무기 장섬유의 국내 생산은 전무한 실정이며, 소량씩 연구개발용으로 수입되는 것을 제외하고는

국내에 시장이 거의 형성되어 있지 않다. 특히, 폴리카보실란과 이를 이용한 섬유 및 복합재료 등은 미사일 비확산 체제관련 품목으로 묶여있어 수입이 허용되지 않는다.

그러나, 최근 고기능 고온 세라믹 가스필터, SiC/SiC, SiC/C 복합재료 등 고부가가치의 응용제품들이 등장하면서 민간용으로도 그 연구개발의 필요성이 커지고 있다. 또한, 우주항공, 국방, 자동차, 발전 등으로 시장의 확대가 기대되는 등 기간산업 전반에 미치는 효과가 크다고 하겠다.

국내에서는 졸-겔법을 이용한  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 섬유를 개발코자 (주)일진에서 시도한 바 있고, 민간겸용사업으로 고강도 S-glass 무기섬유사업이 (주)KCC와 ADD 그리고 서울대가 협력하여 추진중이며, KICET에서도 (주)테크와 공동으로 산자부 차세대 과제로 SiC 섬유개발을 추진하고 있다. 우리나라에서도 2020년이 되면 우리 별을 우리 손으로 쏘아 올릴 수 있는 기술을 갖게 될 것이다. 그러한 때에 우리가 만든 섬유소재가 쓰일 수 있도록 국내에서도 고온용 무기 장섬유의 개발에 관심을 가져야만 할 때이다.

## 7. 결 론

무기섬유의 고온 물성은 섬유 원료의 조성 및 최종 섬유의 미세구조와 밀접하게 관련이 있다. 따라서, 내열성과 고온 강도, 고온 크리프 특성을 향상시키기 위해서는 원료의 조성 개발과 아울러서 섬유화 방법 그리고 열처리 공정기술 등이 조화롭게 개발되어야 한다. 무기섬유 기술은 단순히 세라미스트들 만의 일은 아니다. 졸-겔법에 사용되는 각종 산화물 전구체, 폴리카보실란을 비롯한 고분자 전구체의 성능의 향상 및 보다 경제적인 합성방법의 개발이 여전히 과제로 남아 있으며, 방사 및 섬유의 코팅 공정과 같은 섬유전문가의 노력이 요구되고 또한 섬유의 초고온에서의 물성의 개선을 위한 섬유 미세조직의 설계 및 구현이 뒷받침되어야 한



다. 이러한 노력들은 결국 산업의 요구에 의해서 진행될 것이고, 그 결실이 다시 산업에 기여하는 메커니즘을 갖고 있다.

**감사의 글:** 본 연구는 산업자원부의 차세대 신기술개발 사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. F. T. Wallenberger *et al.* in "Advanced Inorganic Fibers: Processes, Structures, Properties, Applications"(F. T. Wallenberger Ed.), Kluwer Academic Pub., 2000.
2. Report of US Federal Transport Advisory Group, VISION 2050: An Integrated National Transport System, p.13, [www.aero-space.nasa.gov/library/FTAG/vision2050.pdf](http://www.aero-space.nasa.gov/library/FTAG/vision2050.pdf)
3. G.-D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan, and A. K. Mukherjee, "Single-wall Carbon Nanotubes as Attractive Toughening Agents in Alumina-based Nanocomposites", *Nature Materials*, **2**, pp.38-42(2003).
4. S. M. Armstrong, High Speed Research Lessons, Report to the NASA Advisory Council, 1999. [www.hq.nasa.gov/office/aero/library/hsrfinal/HSRfinal.ppt](http://www.hq.nasa.gov/office/aero/library/hsrfinal/HSRfinal.ppt)
5. UBE Business Highlights Research & Development from the [www.ube-ind.co.jp/english/contents/ar/ar2000\\_08.pdf](http://www.ube-ind.co.jp/english/contents/ar/ar2000_08.pdf)
6. D. W. Wilson, "High Temperature Oxide Fibers", Invited Presentation at 2003 Annual meeting of American Cermaic Society, Nashville, TN, USA.
7. A. R. Bunsell and M.-H. Berger, "Fine Ceramic Fibers", Marcel Dekker, Inc., 1999.
8. A. R. Bunsell and M.-H. Berger, "Inorganic Fibers", Surfactant Science Series, Vol. 94, Chap. 7, pp.161-202(2001).
9. H. M. Yun *et al.*, "Comparison of the Tensile, Creep, and Rupture Strength Properties of Stoichiometric SiC Fibers", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **20**(3), pp.259-272(1999).
10. D. Sporn, "Current Developments in Non-Oxide Fibers for Ceramic Matrix Composites", Invited Presentation at 2003 Annual Meeting of American Cermaic Society, Nashville, TN, USA.
11. A. Towata, H. J. Hwang, M. Yasuoka, and K. Niihara, "Fabrication of Fine YAG-Particulate-Dispersed Alumina Fiber", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(9), pp.2469-2472(1998).
12. D.-Y. Park, J.-M. Yang, and J. M. Collins, "Coarsening of Lamellar Microstructures in Directionally Solidified Yttrium Aluminate/Alumina Eutectic Fiber", *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(12), (2001).
13. V. I. Kostikov, "Fibre Sciece and Technology", Chapman & Hall, 1995.
14. 이지환, 문창권, 박상보 편저, "복합재료", 원창출판사, 2000.
15. 김윤해, "복합재료학", 효성출판사, 2001.
16. 탁정필, "무기섬유(Inorganic Fiber)의 종류와 그 응용", pp. 230-235, 섬유정보, 1997.
17. 유선희, "무기장섬유의 기술동향", pp.22-32, 신기술, 1991.
18. 산업분석보고서, "나노기술을 이용한 산업용 섬유", 산자부, 2001.
19. D. M. Wilson in "New High Temperature Oxide Fibers"(W. Drenke *et al.* Eds.), High Temperature Ceramic Matrix Composites, 4th Int. Conf. on High Temperature Ceramic Matrix Composites, Wiley-VCH, 2001.
20. D. M. Wilson and L. R. Visser, "Nextel 650 Ceramic Oxide Fiber. New Alumina-Based Fiber for High Temperature Composite Reinforcement", 2000 Ceramic Eng. Sci. Proc., 24th Annual Conference on Engineering Ceramics and Structures, January 2000.
21. 3M Nextel Ceramic Textiles Technical Notebook, [www.3m.com/market/industrial/ceramics/index.html](http://www.3m.com/market/industrial/ceramics/index.html)
22. J. Lipowitz *et al.*, "Structure and Properties of Sylramic Silicon Carbide Fiber: A Polycrystalline, Stoichiometric  $\beta$ -SiC Composition", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **18**(3), pp.147-157(1997).
23. H. M. Yun *et al.*, "Tensile Behavior of SiC/SiC Composites Reinforced by Treated Sylramic SiC Fibers", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **22**(3), pp.521-531(2000).
24. J. A. DiCarlo and H. M. Yun, "Overview of NASA Studies on High-Temperature Ceramic Fibers", NASA 2000 Seals/Secondary Air System Workshops Proceedings.
25. G. E. Youngblood, D. J. Senor, W. Kowbel, J. Webb, and A. Kohyama, "Thermal Conductivity of SiC and C Fibers", [www.ms.orn.gov/programs/fusionmatls/pdf/dec31199a/113-118.pdf](http://www.ms.orn.gov/programs/fusionmatls/pdf/dec31199a/113-118.pdf)
26. T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura, and T. Nagasawa, "High-strength Alkali-resistant SiC Fibre Stable to 2,200 °C", *Nature*, **391**, pp.773-775(1998).
27. 송국현, "광섬유 기술의 현황 및 향후 전망", *전기전자재료*, **16**(2), pp.20-28(2003).
28. Zoltek Report, Price of Carbon Fiber vs. Volume, [www.zoltek.com/images/price\\_vs\\_volume\\_big.jpg](http://www.zoltek.com/images/price_vs_volume_big.jpg)
29. P. J. Walsh, "Carbon Fibers", ASM Handbook, Vol. 21, pp.35-40(2001).

30. 김광수, “첨단 탄소 복합재료의 개발 및 응용에 관한 고찰”, *요업재료*, **12**(2), pp.91-100(1997).
31. M. Kumagai and G. L. Messing, “Controlled Transformation and Sintering of a Behmite Sol-Gel by  $\alpha$ -Alumina Seeding”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(9), pp.500-505(1985).
32. L. McArdle and G. L. Messing, “Transformation and Microstructure Control in Boehmite-Derived alumina by Ferric Oxide Seeding”, *Adv. Ceram. Mater.*, **3**(4), pp.387-392(1988).
33. H. G. Sowman, “Aluminum Borate and Aluminum Borosilicate Articles”, *US Patent*, 3,795,524(1974).
34. 모경화, Private Communications.
35. A. Yoshikawa, J.-H. Lee, M. Nakai, K. Sugiyama in “Growth of  $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}/ZrO_2$  Ternary Eutectic With Nano-Sized Composite for High Temperature Structural Applications: Fiber and Bulk Growth by the Modified Pulling Down Method”(D. Hui Ed.), Proc. ICCE/9 Ninth Annual International Conference on Composite Engineering, San Diego, pp.877-878, 2002.
36. Y. Liu, Z.-F Zhang, J. Halloran, and R. M. Laine, “Yttrium Aluminum Granet Fibers from Metalloorganic Precursors”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(3), pp.629-645(1998).
37. S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, and T. Matsuzawa, “Development of High Tensile Strength Silicon Carbide Fiber Using an Organosilicon Polymer Precursor”, *Nature*, **273**(15), pp.525-527(1978).
38. S. Yajima, J. Hayashi, and M. Imura, “Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber with High Tensile Strength and High Young’s Modulus”, *J. Mat. Sci.*, **13**, pp.2569-2576(1978).
39. F. W. Warner and A. R. Bunsell(Ed.), “Fiber Reinforcements for Composite Materials”, p.371, Amsterdam, Elsevier, 1988.
40. SCS SiC Fibers: Process, Properties, and Production, Technical Data from the Website of Specialty Materials [www.specmaterials.com/SCS.pdf](http://www.specmaterials.com/SCS.pdf)
41. Ceramic Fibers and Coatings (Advanced Materials for the Twenty-First Century), Committee on Advanced Fibers for High-Temperature Ceramic Composites, Publication NMA-494 National Academy Press, p.20, Washington, D. C., 1998. [print.nap.edu/pdf/0309059968/pdf\\_image/20.pdf](http://print.nap.edu/pdf/0309059968/pdf_image/20.pdf)
42. H. Ichikawa, “Silicon Carbide Fibers”, *Ceramics Japan(Bulletin of the Ceramic Society of Japan)*, Special Issue on the Price of Ceramic Raw Materials, **36**(4), pp.265-266(2001).
43. M. Shibuya, “Tyranno Fiber”, *Ceramics Japan(Bulletin of the Ceramic Society of Japan)*, Special Issue on the Price of Ceramic Raw Materials, **36**(4), pp.271-273(2001).
44. S. Yajima, *Japanese Patent*, JP54061299(1977).
45. M. Birot, E. Bacque, J.-P. Pillot, and J. Dunogues, “Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics”, *Chem. Rev.*, **95**, pp.1443-1477(1995).
46. R. J. P. Emsley in “Fine Cermic Fibers”(A. R. Bunsell and M.-H. Berger Eds.), Chap. 4, Marcell Dekker Inc, New York, 1999.
47. 김영희 등, 한국특허 출원번호 10-2003-0032502.
48. Hasegawa *et al.*, *US Patent*, 4,590,253
49. Y. H. Kim, D. H. Riu, S. J. Kim, D. G. Shin, and H. R. Kim, “Synthesis and Characterization of Polycarbosilane as a SiC Precursor”, submitted to JRM.
50. D. H. Riu, Y. H. Kim, D. G. Shin, and H. R. Kim, “Characterization of SiC Fiber Derived from Polycarbosilan”, will be published in *Cermic Transactions*(2003).
51. Y. Hasegawa, M. Imura, and S. Yajima, “Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre: Part 2, Conversion of Polycarbosilane Fibre into Silicon Carbide Fibres”, *J. Mat. Sci.*, **15**, pp.720-728(1980).
52. E. Bouillon, F. Langlais, R. Pailler, R. Naslain, and P. V. Huang, “Conversion Mechanisms of a Polycarbosilane Precursor into an SiC-based Ceramic Material”, *J. Mat. Sci.*, **26**, pp.1333-1345(1991).
53. G. Chollon, M. Czerniak, R. Pailler, X. Bourrat, and R. Naslain, “A Model SiC-based Fibre with a Low Oxygen Content Prepared from a Polycarbosilane Precursor”, *J. Mat. Sci.*, **32**, pp.893-911(1997).
54. M.-H. Berger, “Fine Ceramic Fibers: From Microstructure to High Temperature Mechanical Behavior”, Invited Presentation at 2003 Annual meeting of American Cermaic Society, Nashville, TN, USA.
55. M. Narisawa, S. Kitani, and K. Okamura, “Synthesis of Silicon Carbide Fiber from Blended Precursor of Organosilicon Polymers”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(12), pp.3405-3408(1995).
56. M. Takeda, A. Saeki, J.-I. Sakamoto, Y. Imai, and H. Ichikawa, “Properties of Polycarbosilane-Derived Silicon Carbide Fibers with Various C/Si Compositions”, *Composites Science and Technology*, **59**, pp.787-792(1999).
57. M. Takeda, J.-I. Sakamoto, Y. Imai, and H. Ichikawa, “Thermal Stability of the Low-oxygen Content Silicon Carbide Fiber, Hi-Nicalon TM”, *Composites Science and Technology*, **59**, pp.819-819(1999).
58. F. Cao, D.-P. Kim, and X.-D. Li, “Preparation of Hybrid Polymer as a Near-stoichiometric SiC Precursor by Simple Blending of Polycarbosilane and Polymethylsilane”, *J. Mat. Chem.*, **12**(3), pp.1213-1217(2002).
59. T. Ishikawa, Y. Harada, Y. Inoue, and H. Yamaoka, “Silicon

- Carbide Fiber Having Excellent Alkali Durability”, *US Patent*, 5,945,362.
60. F. Cao, X.-D. Li, C.-X. Feng, and Y.-C. Song, “Synthesis of Polyaluminocarbosilane and Reaction Mechanism Study”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**(2), pp.2787-2792(2002).
  61. X. Fan, C.-X. Feng, Y.-C. Song, and X.-D. Li, “Preparation of Si-C-O-N-B Ceramic Fibers from Polycarbosilane”, *J. Mat. Sci. Lett.*, **18**, pp.629-630(1999).
  62. M. Takeda, A. Urano, J. Sakamoto, and Y. Imai, “Microstructure and Oxidative Degradation Behavior of Silicon Carbide Fiber Hi-Nicalon Type S”, *Journal of Nuclear Materials*, **258-263**, Part 2, pp.1594-1599(1998).
  63. S. Yajima, T. Iwai, T. Yamamura, K. Okamura, and Y. Hasegawa, “Synthesis of a Polytitanocarbosilane and Its Conversion into Inorganic Compounds”, *J. Mat. Sci.*, **16**, pp.1349-1355(1981).
  64. T. Ishikawa, Y. Harada, Y. Inoue, H. Yamaoka, N. Sato, and M. Shibuya, “Silicon Carbide -based Inorganic Fiber”, *US Patent*, 5,948,714.
  65. T. Ishikawa, H. Yamaoka, Y. Harada, T. Fujii, and T. Nagasawa, “A General Process for In-situ Formation of Functional Surface Layers on Ceramics”, *Nature*, **416**(7), pp.64-67(2002).
  66. M. Eichner and D. W. Richerson, “Advanced Ceramics Technology Roadmap -Charting Our Course”, United States Advanced Ceramic Association U. S. DOE, 200.
  67. The Extension of the SiC Fibers Business in NCK, Topics in Nippon Carbon Co. 20/12, 2001. [www.carbon.co.jp/english/topics/topic\\_01\\_12\\_20.html](http://www.carbon.co.jp/english/topics/topic_01_12_20.html)
  68. R. A. Lowden and M. A. Kamitz, “A Survey of the Status of Ceramic Reinforcement Technology and Its Relationship to CFCCs for Industrial Applications”, CFCC Fiber Report, [www.ms.ornl.gov/cfcc/pro/fibre\\_p\\_f.htm](http://www.ms.ornl.gov/cfcc/pro/fibre_p_f.htm), 1995.
  69. T. Ogasawara, “Recent Research Activities for Continuous SiC Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composites”, *Ceramics*, **38**(4), pp.274-277(2003).
  70. D. W. Freitag and D. W. Richerson, “Opportunities for Advanced Ceramics to Meet the Needs of the Industries of the Future”, DOE/ORO 2076 Prepared by U.S. Advanced Ceramics Association and ORNL, 1998.
  71. Applications and Markets for Ceramic Matrix Composites from the Data of COI Ceramics Homepage, <http://www.coiceramics.com/coicnew.htm>
  72. 송현종, 이봉수, 장진식, 이재춘, “나노기공을 갖는 세라믹 섬유”, *세라미스트*, **4**(6), pp.63-68(2001).
  73. D. Banerjee, “Structural Materials in Aerospace System”, *MRS Bulletin*, **26**(3), p.223(2001).
  74. 김영욱, 세라믹가스터빈(Ceramic Gas Turbine), <http://diamond.kist.re.kr/cerapedia/product/ywk013.html>
  75. [www.engineeringnet.co.uk/features/eng092000009.htm](http://www.engineeringnet.co.uk/features/eng092000009.htm)
  76. OSTI Report, DOE Energy Resources R&D Portfolio: FY 1999.
  77. DOE Energy Resources R&D Portfolio: FY 1999-2001 2001, Chap. 9, Clean and Productive Industries, p.289, 2000.

약 력



**류도형**

1991. 서울대학교 무기재료공학과 (학사)  
 1993. 서울대학교 무기재료공학과 (석사)  
 1997. 서울대학교 무기재료공학과 (박사)  
 1997-1998. 오사카대학교 산업과학연구소 (Post-Doc)  
 1997-2000. 오사카대학교 산업과학연구소 비상근 연구원(강사)  
 2000-현재. 요업(세라믹)기술원 나노소재응용본부  
 (153-801) 서울시 금천구 가산동 233-5  
 전화:02-3282-2497, Fax:02-3282-2456  
 email:dhriu15@kicet.re.kr



**김광진**

1983. 동경공업대학 무기재료공학과 (학사)  
 1985. 동경공업대학 재료과학전공 (석사)  
 1988. 동경공업대학 재료과학전공 (박사)  
 1988-91. 삼성코닝 책임연구원, 구미공장 기술부장, 연구소장  
 1991-2001. 한국생산기술연구원 수석연구원, 신소재센터소장  
 2001-현재. 요업(세라믹)기술원 선임본부장



**신동근**

1996. 한양대학교 금속재료공학과 (학사)  
 1997. 한국가스공사연구개발원 가스이용연구팀  
 1998. 한양대학교 금속재료공학과 (석사)  
 1998-2000. 군북부  
 2001-현재. 요업(세라믹)기술원 나노소재응용본부



**박홍식**

1987. 한양대학교 무기재료공학과 (학사)  
 1990. 한국과학기술원 재료공학과 (석사)  
 2001. 한국과학기술원 재료공학과 (박사)  
 1999. 대우중공업 항공우주연구소  
 2001. 한국항공우주산업(주) 첨단복합재센터  
 2001 - 현재. (주)테크 기술담당 탄소복합재 개발팀장



**김영희**

1981. 고려대학교 화학과 (학사)  
 1983. 고려대학교 화학과 (석사)  
 1989. Polytechnic University of New York, 화학과 (박사)  
 1989-1991. State Univ. of New York, 화학과 (Post doc)  
 1991-1997. Center for High Pressure, NY Research (Researcher)  
 1997-2000. KIST (초빙과학자)  
 2000-현재. 요업(세라믹)기술원 세라믹.건재본부



**김광수**

1980. 서울대학교 기계공학과 (학사)  
 1982. 서울대학교 기계공학과 (석사)  
 1985. 한국과학기술원 기계공학과 (박사)  
 1986. 한국과학기술원 대우교수  
 한국과학기술연구원 생산기술연구원 선임연구원  
 1988. Washington Univ. & Pennsylvania State Univ.(박사후 과정)  
 1999. 대우중공업 첨단복합재 센터  
 2001. 한국항공우주산업(주) 첨단복합재센터  
 2001.11- 현재. (주)테크 대표이사