

Effects of Carbon Fiber Arrangement on Properties of LSI C_f-Si-SiC Composites

Young-Hwa Ji, In-Sub Han[†], Seyoung Kim, Doo-Won Seo, Ki-Seog Hong, and Sang-Kuk Woo

Convergence Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research (KIER), Daejeon 305-343, Korea
(Received August 20, 2008; Revised August 26, 2008; Accepted August 28, 2008)

탄소섬유 배열이 LSI C_f-Si-SiC 복합체의 특성에 미치는 영향

지영화 · 한인섭[†] · 김세영 · 서두원 · 홍기석 · 우상국

한국에너지기술연구원 용복합재료연구센터

(2008년 8월 20일 접수 ; 2008년 8월 26일 수정 ; 2008년 8월 28일 승인)

ABSTRACT

Carbon fiber fabric-silicon carbide composites were fabricated by liquid silicon infiltration (LSI) process. The porous two-dimensional carbon fiber fabric preforms were prepared by 13 plies of 2D-plain-weave fabric in a three laminating method, [0/90], [±45], [0/90/±45] lay-up, respectively. Before laminating, a thin pyrolytic carbon (PyC) layer deposited on the surface of 2D-plain weave fabric sheets as interfacial layer with C₃H₈ and N₂ gas at 900°C. A densification of the preforms for C_f-Si-SiC matrix composite was achieved according to the LSI process at 1650°C for 30 min. in vacuum atmosphere. The bending strength of the each composite were measured and the microstructural consideration was performed by a FE-SEM.

Key words : Carbon fiber composite, LSI, Fabric laminating, Pyrolytic carbon, Reaction sintering

1. 서 론

제철, 제강 산업의 공업용 요로, 열처리로, 발전소 연소로 등과 같은 에너지 다소비 산업기기에서 에너지절약을 달성하기 위해서는 고온에서 사용이 제한적이고, 내열, 내식 특성이 낮아 장기적으로 사용할 수 없는 금속 재료를 세라믹 재료로 대체하여 산업용 기기의 고성능화, 고효율화를 이루어야 한다. 특히 이를 위해서는 고효율 라디언트 튜브(radiant tube)나 라디언트 튜브용 고온형 버너 노즐 등과 같은 요로의 핵심부품을 신기능 세라믹스 재료로 개발, 대체함으로써 연소 시스템의 효율 향상에 의한 에너지자원을 절약할 수 있다.

현재 제철제강 산업 가운데 금속의 가스 가열이나 간접식 분위기 열처리에서 금속의 침탄(carburization), 경화(hardening), 서냉(annealing)을 위해 이용되고 있는 라디언트 튜브나 버너 노즐은 대부분 Ni-Cr계, Inconel 합금이나 일부 몰라이트(mullite) 세라믹스 재료로 사용되고 있다. 그러나 금속 재질은 900~950°C 이하의 낮은 온도영역에서 사용이 가능하며, 침탄과 creep, 변형 및 튜브 끝단 내벽으로부터의 화공(burn-through)으로 인해 그 수명

이 6~8개월 정도인 문제점이 있다. 또한 몰라이트 세라믹스 재질은 금속 재질에 비해 사용온도는 다소 높으나 열충격에 의해 쉽게 취성파괴(brittle fracture)를 일으키는 단점이 있어 작업량의 손실, 열처리로의 손상 및 부품교체를 위한 예상치 않은 비가동 시간의 증가로 인해 상당량의 에너지 낭비를 초래하고 있는 실정이다.

이에 따라 금속 제품이나 몰라이트 세라믹 제품에 비해 사용온도가 높고, 열전달 성능이 우수하며, 부식성 분위기에서 내식 특성을 나타낼 뿐만 아니라 우수한 내크리프성(creep resistance)과 열충격저항성을 갖는 고효율, 고성능 라디언트 튜브나 버너 노즐 제품의 개발이 제철·제강 분야에서 지속적으로 요구되어 왔다. 이를 위해 미국, 독일, 일본 등의 선진국에서는 탄화규소 모노리스 재질을 섬유강화에 의한 탄소섬유-탄화규소(C_f/C-SiC) 복합재료를 금속 실리콘 용융침투법(LSI Process) 공정으로 개발하여 사용온도를 약 1350°C까지 증가시키고, 내구성이 금속 제품에 비해 3배 이상인 제품을 개발하여 에너지절약을 달성하고 있다.¹⁻⁷⁾

따라서 본 연구에서는 LSI 공정에 의한 탄소섬유-탄화규소 복합재료의 제조기술은 적용하여 모노리스 세라믹스의 단점인 취성 및 낮은 손상저항성을 보완한 인성이 강화된 복합체를 제조하여 이의 기계적 및 열적 특성을 평가하고자 하였다.

[†]Corresponding author : In-Sub Han

E-mail : ishan@kier.re.kr

Tel : +82-42-860-3147 Fax : +82-42-860-3133

2. 실험 방법

2.1. 탄소섬유 열분해 탄소 (Pyrolytic Carbon) 코팅

탄소섬유에 열분해 탄소 (이하 PyC라 명명함)를 코팅하는 목적은 LSI 소결 시, 용융된 실리콘 금속에 의한 탄소섬유의 침식을 방지하고, 탄소섬유가 갖는 기계적 강화 효과의 발휘를 위하여 탄소섬유와 탄화규소 기지상간의 계면물성을 제어하기 위함이다.

이를 위해 PAN계 3K-yarn (Toray, Japan) 탄소섬유를 약 10 mm 길이로 절단하여 관상로에 세팅한 후, 프로판 (C_3H_8) 가스와 질소(N_2) 가스를 반응가스로 하여 $900^\circ C$ 로 유지하여 프로판 가스를 열분해시킴으로써 PyC 코팅 효과를 분석하였다. 이때 반응가스의 유량은 $C_3H_8:N_2$ 의 비율을 14:140 ml/min. 유량으로 MFC를 통하여 정량공급하였다. 이때 반응온도에서 유지시간은 3시간, 5시간 및 7시간으로 변화를 주어 코팅하지 않은 섬유와 비교하여 최적 코팅조건을 확립하고자 하였다.

2.2. 탄소섬유 직포 배열간 탄소섬유-탄화규소 복합체 제조

탄소섬유-탄화규소 복합체 제조를 위해 PAN계 3K-yarn 2D carbon fabric (이하 3K-직포라 명명함)을 사용하여 직조되어 있는 탄소섬유의 배향을 달리하여 적층시킨 성형체를 만든 후, 액상 반응소결에 의한 소결체를 제조함으로써 섬유배향에 따른 기계적, 열적 특성을 평가하고자 하였다.

이를 위해 3K-직포를 40 mm×40 mm 크기로 절단하고,

이를 전술한 PyC 코팅방법으로 관상로에서 코팅처리 하였다. 코팅된 3K-직포는 14장을 적층함에 있어 적층 배열을 [0/90], [± 45] 및 [0/ ± 45 /90] 세 가지 종류로 하고, 또한 적층 시 14장의 직포간 결합을 위한 함침재 슬러리를 페놀 수지+알코올 (이하 PA라 명명함)로 변화시킨 후, 각각의 적층된 섬유를 vacuum bagging 처리하여 성형체를 제조하였다. 이때 함침재 슬러리는 각각의 원료 혼합 비율은 동일한 부피비로 첨가하여 제조하였다.

제조된 성형체는 $80^\circ C$ 로 유지된 건조기에서 페놀 수지를 완전히 경화시킨 후, $1000^\circ C$ N_2 가스 분위기에서 페놀 수지의 탄화과정을 거치고, 로 내의 분위기를 진공 (3×10^{-1} torr)으로 전환하여 금속 실리콘을 용융침투 시키는 LSI 공정으로 탄소섬유-탄화규소 복합체를 제조하였다.

2.3. 특성 평가

3K-직포 배향별 및 함침 슬러리별 LSI 소결이 완료된 시편은 40 mmL×4 mmW×3 mmH 크기로 가공하여 3점-굽힘강도를 만능강도시험기(Hounsfield, U.K)를 사용하여 각각의 조성별 시편에 대해 10개의 시편을 제조하여 측정하였으며, Archimedes법을 이용한 소결밀도 및 기공률 측정과 파단면에 대한 미세구조 분석을 전계방사형 주사 전자현미경(FE-SEM, S-4700, Hitachi, Japan)으로 수행하였다. 한편 25 mmL×5 mmW×5 mmH 크기로 가공된 시편을 공기중 상온에서 $1500^\circ C$ 까지 Dilatometer (DIL 402C, Netzsch, Germany)를 이용하여 선간열팽창계수를 측정하였다.

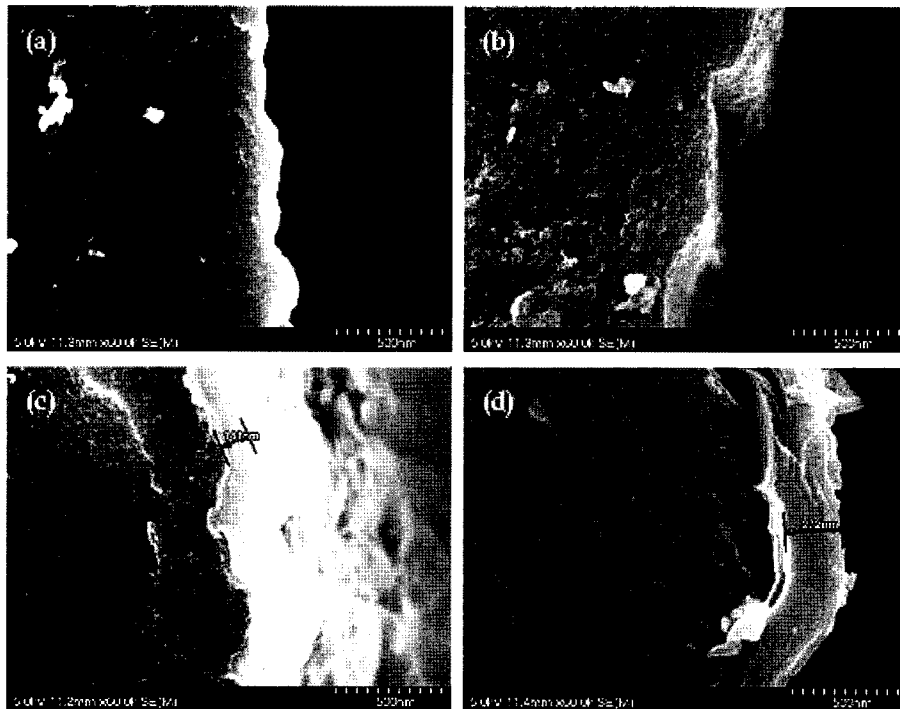


Fig. 1. FE-SEM images of the cross-section of PyC-coated carbon fiber monofilament ($\times 60000$). Each sample is coated at $900^\circ C$ for 0 h, 3 h, 5 h, and 7 h, respectively.

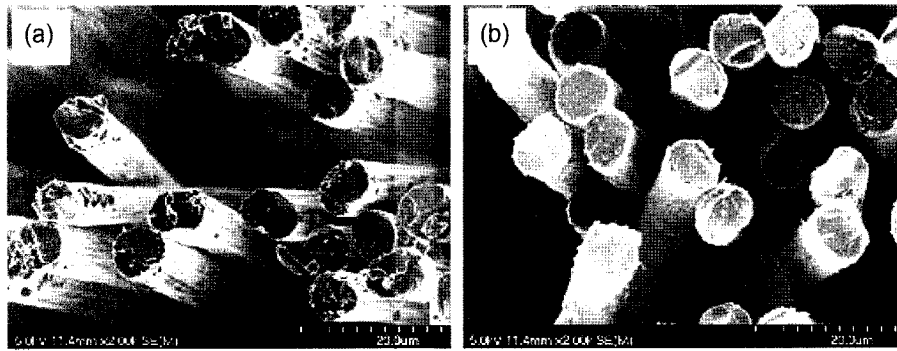


Fig. 2. FE-SEM images of the cross-section of PyC-coated carbon fiber bundle ($\times 2000$). Each sample is coated at 900°C for 0 h, and 7 h, respectively.

3. 결과 및 고찰

3.1. PyC 코팅 효과

Fig. 1은 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$ 반응가스의 유지시간에 따른 PyC 코팅 상태를 섬유단면에 대해 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. 그 결과, 900°C 반응온도에서 프로판 가스의 열분해 시간이 증가됨에 따라 코팅층 두께가 두꺼워지고 있음을 알 수 있으며, 7시간 열분해 코팅한 경우 272 nm의 PyC 코팅층이 형성되었음을 확인할 수 있다. 특히 PyC 코팅 전과 7시간 후의 섬유를 저배율로 관찰한 사진인 Fig. 2를 보면 코팅 전 탄소섬유는 매우 거친 표면 상태를 나타내고 있으나, 7시간 PyC가 코팅된 경우에 있어서는 PyC가 탄소섬유 표면에 증착됨에 따라 균일하면서 고른 표면 상태를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

3.2. 탄소섬유 직포 배열간 탄소섬유-탄화규소 복합체 특성

3.2.1. 기계적 특성 및 미세구조

함침 슬러리로 PA를 사용한 복합체의 소결밀도 및 기

공률은 각각 Fig. 3에 나타내었다. 소결밀도는 $[0/\pm 45/90]$ 배열인 S4590, $[\pm 45]$ 배열인 S45, $[0/90]$ 배열인 S090 순으로 높게 나타났으며, 기공률은 이의 역순으로 높게 나타났다. 여기에서 S45와 S4590의 소결밀도는 2.19 g/cm^3 정도로 동일하나, 기공률은 각각 7.1%와 4.9%로 큰 차이를 보이고 있다. 이러한 결과는 S4590 소결시편이 매트릭스 내에 폐기공으로 존재하는 부분이 상대적으로 많다는 것을 의미하고 있다.

한편 이들 시편에 대한 3점-굽힘강도 측정 결과인 Fig. 4의 결과에서도 알 수 있듯이 S090 시편이 가장 낮은 강도 값을 나타내고 있으며, S45와 S4590 소결시편이 각각 70 MPa와 80 MPa의 유사한 값을 갖고 있음을 알 수 있다. 이에 따라 S45와 S4590 소결시편이 소결밀도와 굽힘강도 측정값이 유사함에도 불구하고 Fig. 3(b)의 기공률 결과에서는 큰 차이를 보이고 있는 것이다. 이는 소결체 매트릭스에 존재하는 기공 상태, 즉 기공 형태, 크기 또는 분포에 차이가 있기 때문에 나타나는 현상임을 예측할 수 있다.

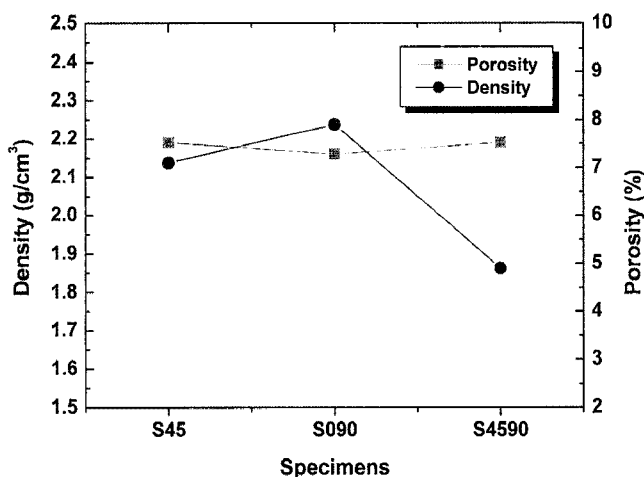


Fig. 3. Sintered density and porosity of the $\text{C}_f/\text{C-SiC}$ composite as laminating direction of 3K-yarn 2D carbon fabric in PA resin impregnant.

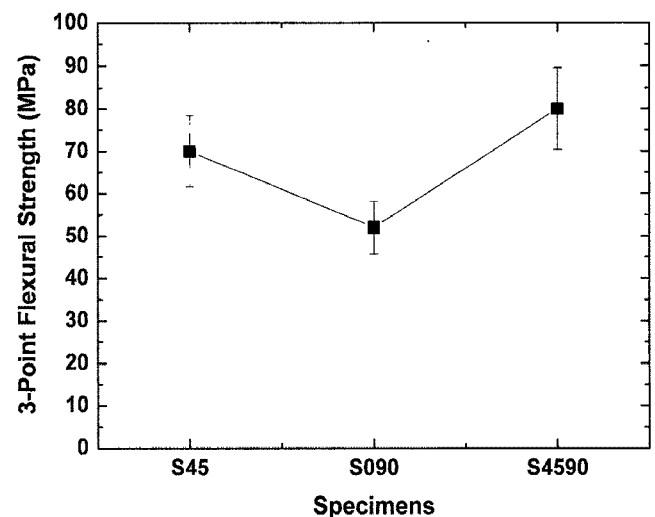


Fig. 4. 3-point flexural strength of the $\text{C}_f/\text{C-SiC}$ composite as laminating direction of 3K-yarn 2D carbon fabric in PA resin impregnant.

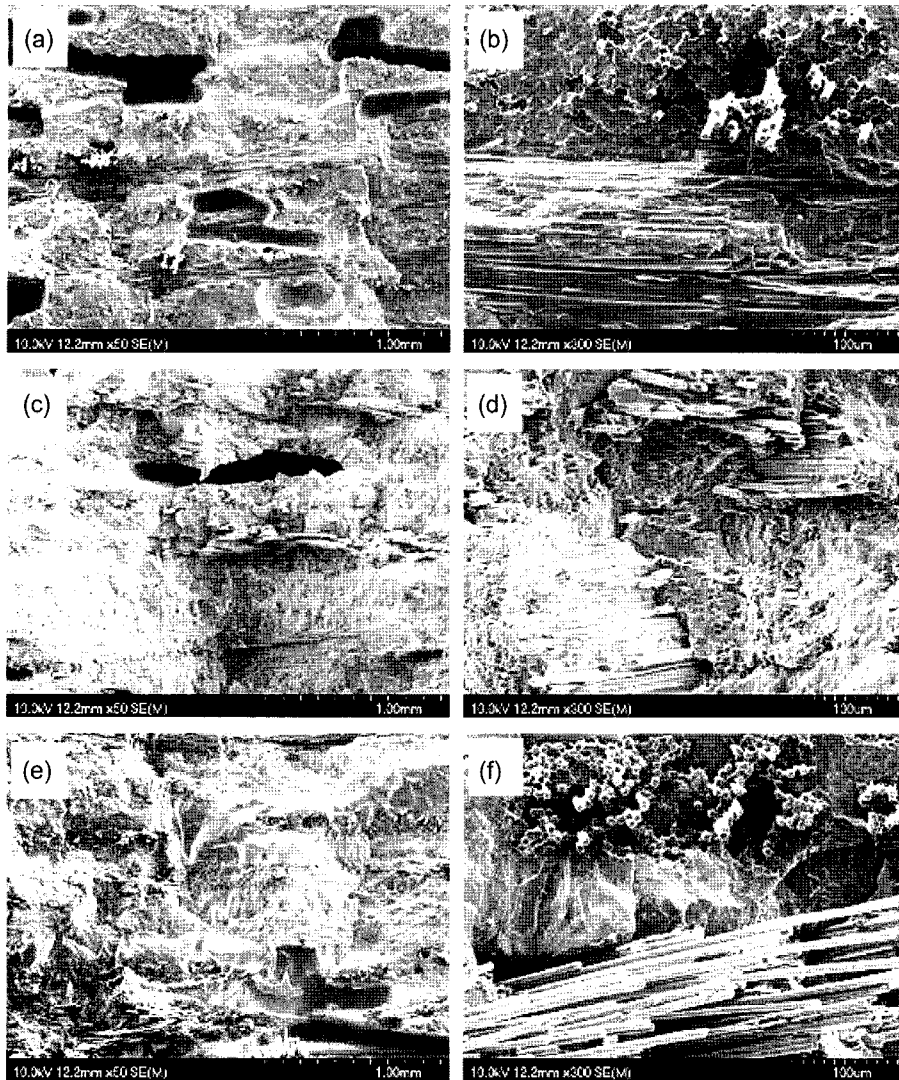


Fig. 5. FE-SEM images of the C_f/C -SiC composite as laminating direction of 3K-yarn 2D carbon fabric in PA resin impregnant: (a) S090, (b) S090, (c) S45, (d) S45, (e) S4590, and (f) S4590.

Fig. 5는 굽힘강도 측정 후 파단면에 대한 미세구조 사진이다. 그림에서 (a), (c) 및 (e)는 각각 S090, S45 및 S4590 소결시편 각각에 대한 매트릭스 저배율 ($\times 50$) FE-SEM 사진이며, (b), (d) 및 (f)는 고배율 ($\times 300$) FE-SEM 사진이다.

S090, S45, S4590의 순으로 매트릭스 내의 기공이 감소하고 있음을 확인할 수 있어 전술한 기공률 측정 결과를 잘 뒷받침하고 있으며, S4590의 경우에는 저배율 사진에서는 상대적으로 큰 기공은 관찰되지 않고 있음을 볼 수 있다. 또한 상대적으로 기공률이 높게 측정되었던 S090과 S45 시편의 기공을 보면 모노리스 세라믹스에서 작은 기공이 매트릭스 내에 산재하고 있는 일반적인 형상이 아니라 매우 큰 결함 형태의 기공으로 존재하고 있어 이러한 결함이 기계적 물성 저하의 원인이 되고 있음을 알 수 있었다.

또한 그림 (b), (d) 및 (f)의 미세구조 사진을 보면 파괴양상이 다르게 나타나고 있음을 알 수 있다. 즉, S090의

경우, $[0/90]$ 의 각도로 적층된 구조를 확인할 수 있으나, 탄소섬유 강화에 의한 파괴거동을 보이지 않고 planar fracture surface를 갖는 취성파괴 양상을 보이고 있다. 이에 비해 S45나 S4590 시편의 경우에는 planar fracture 파괴도 진행되지만 일부 탄소섬유 번들에서 계단식 파괴 (stepwise fracture)와 pull-out에 의한 파괴양상이 나타나고 있어 상대적으로 높은 강도 값을 갖는 요인이 되고 있음을 알 수 있었다.

일반적으로 취성을 갖는 섬유강화 복합체에서의 파괴는 매트릭스의 미세균열 (micro-cracking)로부터 발생하게 되며, 이러한 미세균열은 매트릭스에 우선적으로 존재하고 있던 결함에 의해 발생한다고 보고하고 있다. 매트릭스에 미세균열이 존재할 때, 파괴하중은 매트릭스로부터 섬유 계면에서의 전단응력을 통해 섬유로 전달된다. 이때 매트릭스/섬유 계면간 파괴, 즉 debonding이 발생하게 되면 복합체의 계면에서 발생하는 균열 성장 (crack propaga-

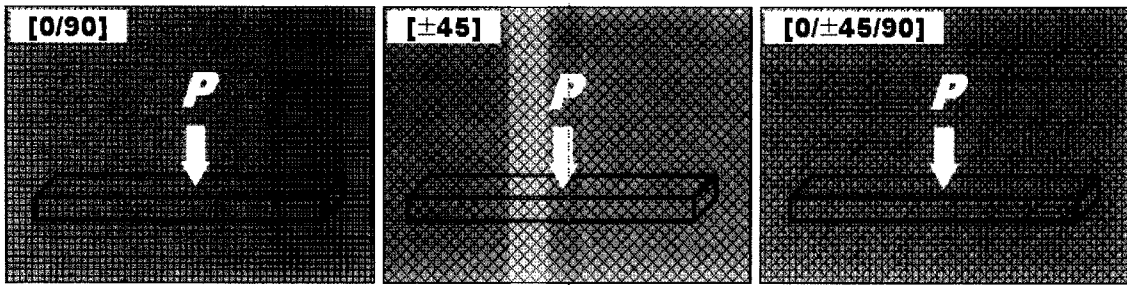


Fig. 6. Differences of the carbon fiber arrangement as laminating direction of 3K-yarn 2D carbon fabric in PA resin impregnant.

tion)을 억제하기 위한 균열 편향(crack deflection)이나 균열 가교(crack bridging), 섬유 파괴나 pull-out과 같은 파괴 에너지를 흡수하는 메커니즘이 필수적으로 필요하게 된다고 보고^{8,9)}하고 있어 이러한 현상을 전술한 Fig. 5 결과에서도 확인할 수 있었다.

한편 씨실(weft)과 날실(warp)로 직조된 2차원 탄소섬유 적층 배향, 즉 [0/90], [±45], [0/±45/90] 배향별 섬유의 적층 구조를 도식화하여 보면 Fig. 6에서와 같이 적층 배향에 따라 교차하는 섬유배열에 차이가 발생하고 있음을 알 수 있다. 또한 이러한 적층 구조를 갖는 상태에서 굽힘강도 측정을 위한 사각시편을 제조하였을 경우에는 3점-굽힘강도 측정 시, 상부에서 하중이 인가될 때, 인장하중을 받는 바닥 면에서 섬유 배향에 따른 매트릭스의 변형-응력 방향이 달라지고 있음을 예측할 수 있다.

따라서 이와 같이 섬유 적층에 따라 매트릭스 내에서 배향과 분율이 달라지고, 하중을 받는 섬유의 배열 상태가 달라지는 도식화 된 결과를 볼 때, Fig. 4의 굽힘강도 결과에서 [0/90] 배열인 S090 소결시편의 경우, 인가하중과 수평 방향인 0° 방향의 섬유 분율이 가장 높아 파괴에너지 흡수에 기여하지 못함에 따라 가장 낮은 강도 값을

나타내었음을 알 수 있다. 또한 강도 값은 [0/90]<[±45]<[0/±45/90]의 적층 배열 순으로 크게 나타나고 있어 매트릭스와 섬유계면 간의 파괴에너지를 흡수할 수 있는 적층 구조는 [0/±45/90] 배열이 가장 우수함을 알 수 있었다.

3.2.2. 열적 특성

한편 이들 세 가지 시편에 대한 열팽창계수의 측정 결과, Fig. 7과 같은 선간열팽창 특성을 나타내고 있었다. 즉, [0/90]<[0/±45/90]<[±45]의 적층 배열 순으로 열팽창계수 값이 크게 나타났으며, 상온에서 1500°C까지의 평균값은 각각 $3.00 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $3.46 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 및 $3.73 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 계산되었다. 이러한 결과는 강화재인 탄소섬유(C fiber) 소재와 매트릭스인 탄화규소-금속 실리콘(SiC-Si) 소재 간의 열팽창계수 차이에 의한 것으로 설명할 수 있다. 즉, PAN계 탄소섬유의 일반적인 열팽창계수는 $-0.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이고, 액상 반응소결에 의한 탄화규소-실리콘 매트릭스는 $4.0 \pm 0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로서 탄소섬유는 선간열팽창 특성을 거의 보이지 않는 소재임을 알 수 있다.

그러므로 본 연구에서와 같이 5 mm×5 mm×25 mmL 형태로 가공된 섬유강화 복합체 시편의 열팽창계수 측정에서 탄소섬유와 같이 선간열팽창을 일으키지 않는 소재나 상대적으로 낮은 열팽창계수 값을 갖는 소재가 열전달 방향과 평행한 방향으로 더 많이 배열하고 있는 내부조직이 낮은 열팽창계수를 갖게 됨을 알 수 있었다.

따라서 본 연구의 세 가지 배열을 갖는 소결체에서도 [0/90], [0/±45/90], [±45]의 순으로 열전달 방향과 평행한 방향으로 탄소섬유가 많이 배열하고 있기 때문에 Fig. 7과 같은 선간열팽창 특성 결과가 나타나고 있으며, [±45] 배열의 소결체에서는 상대적으로 열팽창이 큰 매트릭스 소재의 열팽창계수 특성에 더 지배를 받기 때문에 가장 높은 값을 나타내었다고 판단된다. 그러나 이들 값들은 순수한 액상 반응소결의 Si-SiC 소결체의 열팽창계수 값에 비해서는 낮은 값이기 때문에 탄소섬유 강화에 의한 열팽창계수 보상 효과는 충분한 것으로 사료된다.

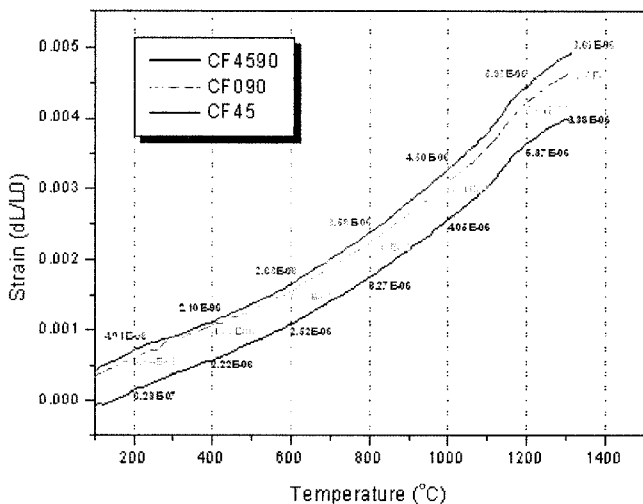


Fig. 7. Coefficient of thermal expansion (CTE) of the C_f/C-SiC composites as laminating direction of 3K-yarn 2D carbon fabric in PA resin impregnant.

4. 결 론

탄소섬유-탄화규소 복합체 제조를 위해 PAN계 3K-yarn

2D carbon fabric을 사용하여 직조되어 있는 탄소섬유의 배향을 달리하여 적층시키고, 페놀수지+알코올 수지슬러리를 함침하여 성형체를 만든 후, 액상 반응소결(LSI) 공정에 의한 소결체를 제조함으로써 섬유배향에 따른 기계적, 열적 특성을 평가 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 탄소섬유에 PyC 코팅을 위한 최적화 조건을 900°C에서 C₃H₈:N₂의 반응가스 비율을 14:140 ml/min로 하여 7시간 유지하는 조건에서 272 nm의 코팅층을 형성할 수 있었다.

2. 소결밀도는 [0/±45/90] 배열인 S4590, [±45] 배열인 S45, [0/90] 배열인 S090 순으로 높게 나타났으며, 기공률은 이의 역순으로 높게 나타났다.

3. 3점-굽힘강도 측정 결과, S090 시편이 가장 낮은 강도 값을 나타내었으며, S45와 S4590 소결시편이 각각 70 MPa과 80 MPa의 유사한 값을 갖고 있었다.

4. 굽힘강도 측정 후, 파단면에 대한 파괴거동 관찰 결과, S090의 경우, 섬유강화에 의한 파괴거동에 비해 planar fracture surface을 갖는 취성파괴 양상을 보이고 있으나, S45나 S4590의 경우에는 평면 일부 탄소섬유 번들에서 stepwise fracture) pull-out에 의한 파괴양상을 관찰할 수 있었다.

5. 섬유 적층배열에 따른 굽힘강도 값 분석 결과, 매트릭스와 섬유 계면 간의 파괴에너지를 흡수할 수 있는 적층 구조는 [0/±45/90] 배열이 가장 우수함을 알 수 있었다.

6. 열팽창계수의 측정 결과, [0/90]<[0/±45/90]<[±45]의 적층 배열 순으로 열팽창계수 값이 크게 나타났으며, 이들의 상온에서 1500°C까지의 평균값은 각각 $3.00 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $3.46 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 및 $3.73 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 계산되었다.

Acknowledgments

본 논문은 「지경부 소재원천기술개발사업」의 일환으로

진행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W. Krenkel and R. Renz, "C/C-SiC Components for High Performance Application," pp. 1-7, European Conference on Composite materials (ECCM), June 3-6, Naples, Italy, 1998.
2. R. Kochendörfer, "Low Cost Processing for C/C-SiC Composites by Means of Liquid Silicon Infiltration," *Key Eng. Mat.*, **164-165** 451-56 (1999).
3. Walter Krenkel, "From Polymer to Ceramics: Low Cost Manufacturing of CMC Materials," **354** 353-64 Fifth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM), Poznan, June 21-25, Poland, 1999.
4. Walter Krenkel, "Cost Effective Processing of CMC Composites by Melt Infiltration (LSI-Process)," *Ceram. Eng. And Sci. Proc.*, **22** [3] 443-54 (2001).
5. J. Schmidt, S. Seiz, and W. Krenkel, "Microstructure and Properties of Biomorphic SiSiC Ceramics Derived from Prolysed Wooden Templates," pp. 414-19, Proceedings of the 4th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC4), 1-3 Oct., München, 2001.
6. J. Schmidt, M. Scheiffle, and W. Krenkel, "Engineering of CMC Tubular Components," pp. 826-31, Proceedings of the 4th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC4), 1-3 Oct., München, 2001.
7. J. Schulte-Fischedick, A. Zern, J. Mayer, M. Rühle, M. Frieß, W. Krenkel, and R. Kochendörfer, "The Morphology of Silicon Carbide in C/C-SiC Composites," *Mat. Sci. and Eng.* **A332** 146-52 (2002).
8. S. S. Tzeng and W. C. Lin, "Mechanical Behavior of Two-Dimensional Carbon/Carbon Composites with Interfacial Carbon Layer," *Carbon*, **37** 2011-19 (1999)
9. Yongdong Xu, Lifei Cheng, Litong Zhang, Hongfeng Yin, and Xiaowei Yin, "Mechanical Properties of 3D Fiber Reinforced C/SiC Composites," *Mat. Sci. and Eng.* **A300** 196-202 (2001).