

SiC_f/SiC 복합재료

글 _ 박지연
한국원자력연구원 원자력재료연구부

1. 서론

SiC_f/SiC 복합체는 SiC 소재의 열적 안정성, 고온에서 높은 강도, 산화/침식/부식에 대한 내화학적 안정성 및 우수한 열전도도와 낮은 열팽창계수와 같은 고온 극한환경 소재에서 요구되는 특성을 지니고 있다. 아울러 Fig. 1에서 보는 바와 같이 단미 세라믹스에서 갖는 단순 균열전파(a)에 의한 취성 거동을 장섬유, 섬유/기지상간 계면상 및 기지상을 복합화하여 복잡한 균열전파 및 강화제로 쓰인 장섬유의 기지상과 차별된 거동(b)으로 복잡 파괴양상을 지니므로 파괴인성을 향상시킬 수 있는 재료이다^{1,2)}. 또한 SiC_f/SiC 복합체는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 강도가 고온에서 열화되지 않고 잘 유지되므로 상대적으로 다른 금속재료에 비하여 고온강도가 높으며, 중성자 조사후 저방사화되는 원소인 Si와 C으로 구성되어 있고, 중성자 조사 후에 강도의 변화를 관찰한 Fig. 3에서 보는 바와 같이 화학양론비가 1로 유지되면 고온 조사 후에도 강도의 열화가 없는 우수한 내방사선 특성을

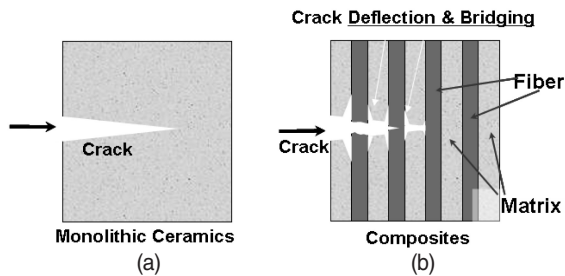


Fig. 1. Schematics of crack propagation behavior of monolithic ceramic (a) and ceramic fiber reinforced ceramic matrix composite (b).

지녀 원자력 산업에서도 적용을 위한 연구가 진행 중이다^{3,4)}. 그러나 SiC_f/SiC 복합체가 구조재로 쓰이기 위해서는 몇 가지 선행되어야 할 과제가 있다. 대표적인 예가 고온의 대형 구조물을 제작하려면 미국의 ASME와 같이 공인된 설계코드 확보가 요구된다. 이를 위해서는 신뢰성 있는 물성자료가 제공되어야 하며, 물성자료의 신뢰성을 높이려면 재현성 있는 제품의 생산과 표준화된 물성평가법이 확보되어야 한다. 그러나 SiC_f/SiC 복합체는 우수한 성능이 검증되기는 하였으나 아직도 제조공정의 개선, 물성 및 성능평가법의 표준화, 충분한 물성을 지닌 data base 확보 등이 부족하여 공식적인 설계코드가 없는 실정이다. 최근 SiC_f/SiC 복합체 관련 연구 및 필요성이 증대되어 ASME에서 섬유강화 복합체 코드 제정을 준비 중이다.

본 고에서는 SiC_f/SiC 복합재료의 특성, 제조방법, 응용 및 현안을 살펴보고 차세대 산업을 위한 적용성에 대하여 검토하고자 한다.

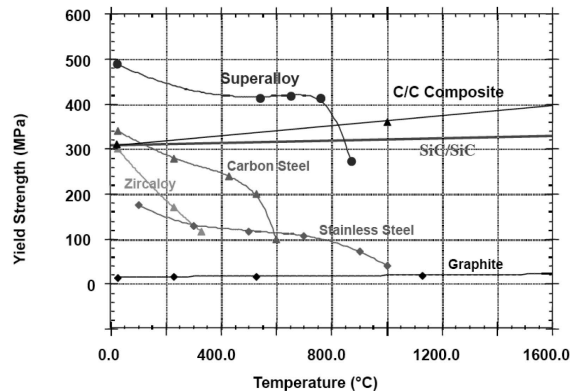


Fig. 2. Yield strength of various structural materials with temperatures.

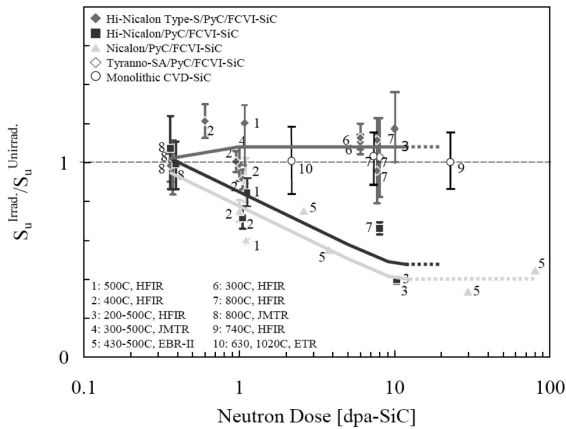


Fig. 3. Relative bending strength of irradiated SiCf/SiC composites with radiation dose⁹⁾.

2. 본론

SiC_f/SiC 복합재료는 장섬유, 계면상, 기지상으로 구성 되어 있다. 따라서 각각의 물성 및 각 성분간의 구성방법 이 복합재료의 물성 값 및 신뢰성에 영향을 미치게 된다.

SiC 장섬유는 강화재로 SiC_f/SiC 복합체에서는 중요한 역할을 하나 제조단가를 낮추고, Si와 C의 화학양론비가 1이며 결정화된 섬유를 위한 공정개선의 문제점을 극복 하여야 한다. 현재 상용화된 제품들 중에서는 Hi-Nicalon type-S, Tyranno SA, Sylamic과 같은 SiC 섬유가 불순 물 함량이 매우 적고, SiC의 화학양론비도 1에 가깝기 때문에 고성능 복합체에는 이 강화재들을 적용하여 복합체 개발이 연구되고 있으나, 산소와 같은 불순물이 많고, 화학양론비가 1에서 많이 벗어난 SiC 섬유에 비하여 영율이 상대적으로 크기 때문에 직조성이 떨어진다. 그러나 가격이 비쌌어도 불구하고 고온 구조재로 적용할 수 있는 우수한 성능을 지니고 있다. 복합체는 용도에 따라 다양한 요구조건이 있기 때문에 반드시 고성능의 SiC 섬유가 필요한 것은 아니며 목적에 따라 적당한 섬유를 선택하면 된다. 최근에 가장 많이 사용되는 SiC 섬유의 특성을 Table 1에 요약하였다. 국내에서는 한국세라믹기술원에서 지식경제부 소재원천기술개발사업의 일환으로 1400°C에서 2.5 GPa 이상의 강도를 갖는 SiC 섬유 개발을 목표로 증온용 SiOC 섬유뿐만 아니라 기상 안정화

공정을 이용한 고성능 SiC 섬유 제조공정을 개발 중에 있다⁵⁾.

Fig. 1(b)에 보았듯이 장섬유 강화 복합체에서는 섬유와 기지상 간에 계면상을 형성시켜 균열전파 경로를 복잡하게 만들 수 있다. 일반적으로 계면상은 섬유와 기지상보다는 연질의 재료를 사용하므로 균열이 섬유 원주방향으로 우회하거나 섬유와 기지상의 계면방향으로 전파되다가 섬유가 파괴되면 섬유를 pull-out 되게 하여 복합체의 파괴를 위한 에너지 요구량을 증가하게 한다. 이를 위하여 연질의 계면상 선택 외에도 Fig. 4에 나타난 바와 같은 다양한 구조의 계면상이 고려되고 있다⁶⁾. Fig. 4 (a)는 계면이 얇더라도 섬유의 표면 거칠기에 따른 강화효과를 의미하며, 실제 섬유를 제조할 때 섬유의 표면 거칠기도 중요한 요구사항 중에 하나가 된다. (b)는 일반적으로 연질의 계면상을 섬유에 코팅하는 경우이다. SiC_f/SiC 복합체는 PyC (pyrolytic carbon)나 BN가 대표적인 계면재료이다. 계면재료는 프리폼을 만든 뒤 화학증착 방법으로 코팅하면 균질한 층을 얻을 수 있고, 대량생산을 위해서는 섬유를 슬러리에 함침한 뒤 후 공정처리를 통하여 코팅된 프리폼을 제조하는 경우도 있다. (c)는 계면상을 다공질화하는 경우로 강화효과를 줄 수는 있으나 제조공정 상의 어려움이 있다. (d)는 다층구조의 계면으로 (PyC+SiC)의 두 층을 반복하여 코팅하는 경우가 대표적인 예이며, PyC가 기지상 채움공정 중이나 사용 중 열화될 경우에는 매우 효율적인 방법으로 알려져 있으며, 화학증착법을 이용하면 연속공정으로 원하는 반복층을 얻을 수 있다. 이외에도 계면상은 SiC 기지상을 화학침착공정으로 채울 때 출발원료로부터 발생하는 chloride에 의한 섬유 부식을 막아주며, 섬유와 기지상간의 열팽창계수 차이에 의한 응력에 대해 완충 작용을 할 수 있다.

기지상 채움공정은 매우 다양한 방법이 알려져 있다. 그러나 저자가 세라미스트지에 이미 기고^{7,8)}한 바 있기 때문에 본 고에서는 간략히 요약하고, 최근 진행 중이 방법에 대한 소개를 덧붙이고자 한다. 복합체를 치밀하게 제조하는 방법에는 슬러리 함침-(고온가압) 소결법 (slurry impregnation and high pressure sintering; SI-HPS)^{9,10)},

Table 1. Properties of Commercial SiC Fibers

| Trade name | Composition and structure | Dia. (μm) | Avg. strength (GPa) | Modulus (GPa) | Density (g/cm ³) | Thermal conductivity (W/mK) | Thermal expansion coeff. (10 ⁻⁶ /K) |
|--------------------------------|--|-----------|---------------------|---------------|------------------------------|-----------------------------|--|
| #Nicalon [®] -ceramic | 57w/o Si, 32 w/o C, 12w/o O (~3 nm β-SiC grains) | 14 | 3.0 | 210 | 2.55 | 2.97 (RT) 2.2 (500°C) | 3.9 |
| # Hi-Nicalon [®] | 62w/o Si, 37 w/o C, 0.5w/o O, (10-100 nm β-SiC grains) | 14 | 2.8 | 270 | 2.74 | 7.77 (RT) 10.1 (500°C) | |
| # Nicalon-type S [®] | 69w/o Si, 31 w/o C, 0.2w/o O, (10-100 nm β-SiC grains) | 12 | 2.6 | 420 | 3.1 | 18.4 (RT) 16.3 (500°C) | |
| # Dow-Sylramic [®] | 96% SiC, 3% TiB ₂ , 1% B ₄ C, 0.3% O | 10 | 2.6 | 420 | >2.95 | 40-45 | 4.6 |
| *Tyranno-S [®] | 50.4w/o Si, 32.4w/o C, 10.2w/o O, 2.0w/o Ti | 11 | 3.3 | 170 | 2.35 | 0.97 | 3.1 (RT - 500°C) |
| * Tyranno-LoxM [®] | 56.1w/o Si, 34.27w/o C, 8.7w/o O, 2.0w/o Ti | 11 | 3.3 | 187 | 2.48 | 1.35 | - |
| * Tyranno-ZMI [®] | 50.4w/o Si, 29.7w/o C, 17.9w/o O, 1.0w/o Zr | 11 | 3.4 | 200 | 2.48 | 2.52 | 4.0 (RT - 1000°C) |
| * Tyranno-SA [®] | 67.8w/o Si, 31.3w/o C, 0.3w/o O, <2w/o Al | 10 / 7.5 | 2.8 | 380 | 3.1 | 64.6 | 4.5 (RT - 1000°C) |

* : <http://northamerica.ube.com>, # : <http://www.coicermics.com>

슬러리 함침법(polymer impregnation and pyrolysis; PIP)¹¹⁾, 용융 함침법(melt infiltration method; MI)¹²⁾ 및 화학 기상 침착법 (chemical vapor infiltration; CVI)^{13,14)} 등과 이 방법들을 개선한 공정들로는 Nano Infiltration and Transient Eutectoid method (NITE)와 whisker enhanced chemical vapor infiltration; (W-CVI) 및 2~3가지 공정 (CVI+PIP, CVI+RS and PIP+RS)을 조합하여 적용하는 hybrid 공정이 보고되고 있다.¹⁵⁻¹⁹⁾ 슬러리 함침법은 polysilanes, polysiloxanes, polysilazanes계와 같은 pre-ceramic 유기화합물을 단독으로 혹은 SiC 분말과 혼합하여 슬러리를 만든 후 이 슬러리를 SiC 섬유 프리폼에 침투시킨 뒤 열분해하는 과정을 통하여 기지상이 치밀해질 때까지 침투-열분해 공정을 반복하여 복합체를 제조하는 방법이다. 열분해 온도가 낮은 유기물을 분해하므로 공정온도가 다른 공정에 비하여 낮고, 복잡한 형상도 만들 수 있으며, 제조비용이 상대적으로 적게 든다는 장점이 있으나, 화학정량비의 결정상 SiC를 얻기 어려워 열전도도가 낮고 열분해 공정 시 부피수축으로 균열이 발생하기 때문에 치밀한 복합체를 얻기 위해서는 반복된

공정을 되풀이하여야 한다. 용융 함침법은 섬유 프리폼에 SiC와 C 분말로 구성된 슬러리를 침투시킨 뒤 1450 °C 이상 온도에서 용융 Si를 침투시켜 C와 반응시켜 SiC 기지상을 치밀화하는 방법이다. 복잡하고 대형인 형상을 쉽고 치밀하게 만들 수 있으나, Si와 C가 완벽히 1:1로 반응하지 않고 미 반응 Si나 C로 잔류하여 내열 및 내방사선 특성에 문제가 되고 강화재로 사용된 섬유가 손상을 입을 가능성이 있는 단점이 있다. 슬러리 함침(고온 가압) 소결법은 SiC 분말과 소결조제로 이루어진 슬러리를 SiC 프리폼에 함침시킨 후, 고압가압법을 적용하여 치밀한 SiC/SiC 복합체를 제조하는 방법으로 짧은 시간에 높은 밀도를 가지는 복합체를 제조할 수 있는 장점을 가지고 있으나, 고온 가압공정에 따른 복합체의 크기와 형상에 제약이 있으며, 나노 SiC 분말을 사용하면 SiO₂ 성분의 제어에 어려움이 있고, 치밀화를 위하여 첨가된 소결조제가 고온 물성에 미치는 영향에 대하여 검증이 필요하다. 화학기상침착법은 MTS (methyltrichlorosilane, CH₃SiCl₃)와 같은 금속유기화합물을 열분해시켜 섬유 둘레에 증착시킴으로써 SiC 기지상을 제조하는 방법으로,

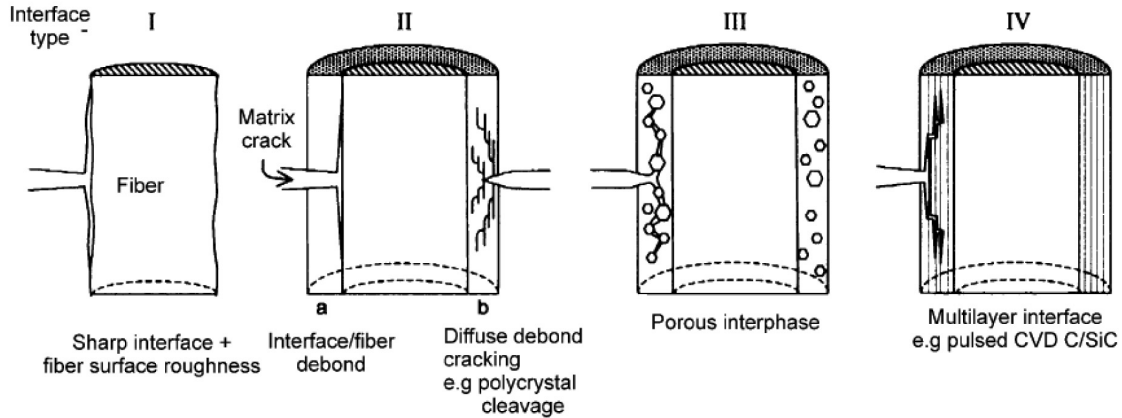


Fig. 4. Different types of interface structure.⁶⁾

공정온도가 상대적으로 낮고 우수한 화학양론성의 결정질 SiC 기지상을 얻을 수 있기 때문에 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 공정시간이 길고 잔류기공이 존재하며 제조단가가 비싼 문제점이 있으며, 화학침착 공정동안 장섬유 프리폼 표면부터 침착하려는 기지물질의 증착이 이루어지면서 반응물 내부로 기지상의 원료물질 침착이 원활하지 못하게 되어 닫힌 기공이 남게 되기 때문에 고밀도의 복합체를 얻기 어려운 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 기지상 채움 공정 전에 섬유에 휘스커나 nanowire를 성장시켜, 큰 void를 작게하고 또 다른 증착자리를 제공토록 하여 증착효율 높이려는 휘스커 이용 화학침착공정이 제안되었다.^{16,17)} 공정시간을 줄이고 휘스커에 의한 이차 강화효과를 높일 수 있는 개선점은 있으나, 고밀화를 위해서는 공정의 개선이 요구된다. 최근 한국원자력연구원에서는 영남대학교와 함께 화학침착, 휘스커 성장, 슬러리 함침 및 고온 가압공정을 모두 적용한 hybrid 공정을 개발하였다. 휘스커가 성장된 프리폼을 제조하고 전기영동법과 초음파 법을 이용하여 프리폼에 슬러리를 함침시킨 뒤 고온 가압소결하여 고밀도의 복합체를 제조하는 공정이다.^{18,19)} 아직은 개발이 진행 중이나 기공율을 1% 미만으로 줄일 수 있음을 확인하였다.

지난 20여년간 SiC/SiC 복합체 제조공정 기술은 위에서 언급하였듯이 계속하여 발전되어 왔으며, 복합체가 지닌 고유한 뛰어난 특성으로 인하여 방위산업이나 항공

우주산업 분야에서 꾸준히 적용되어 왔다. 그러나 향후 특수목적의 산업뿐만 아니라 일반산업에서 SiC/SiC 복합체를 대형 범용 구조물로 적용하기 위해서는 스케일업된 제조공정 기술 개발, SiC/SiC 복합체 적용 기기 설계 규칙 제정 및 이를 위한 물성 DB 확보와 물성평가 표준방법의 확보가 뒷받침되어야 한다. 최근 일본의 IEST사는 NITE 공정을 이용한 SiC/SiC 복합체를 상업적으로 판매하기 시작하였다. 또한 미국 ASME에서도 SiC/SiC 복합체를 포함한 복합체의 고온 구조물 설계 코드 개발을 위한 준비를 시작하였고, 많은 선진국들에서는 물성 DB 구축을 수행하고 있다. 일련의 이러한 동향들은 SiC/SiC 복합체의 상업적인 적용시기를 앞당길 수 있는 분위기가 성숙되었음을 의미한다.

3. 요약

극한환경용 소재기술의 발전은 새로운 기기의 설계 및 제작을 가능하게 하고, 이에 따른 고효율 시스템의 운전 실행할 수 있게 한다. 청정 에너지 확보, 에너지 전환 효율 극대화, 항공우주 기술의 확보 등 21세기 신성장 동력산업의 주요 이슈들은 시스템 운전여건을 고온의 극한 환경으로 처하게 한다. SiC/SiC 복합체는 우수한 고온 성능으로 고온 극한환경에 적용할 수 있는 잠재성을 지닌 소재로 항공우주 산업, 방위산업, 원자력 산업 및 에너지

산업에서 적용되고 있거나 적용이 검토되고 있다.

일본은 OASIS (Organization of Advanced Sustainability Initiative for Energy System/Material) 주도로 FEEMA 프로젝트에서 엔진부품용 SiC/SiC 복합체 개발을 추진 중이며, 유럽연합과 BA (Broad Approach) 프로젝트를 통하여 핵융합로 적용소재에 관한 연구를 수행 중이다. 또한 미국과 TITAN 공동프로젝트 내에서도 SiC/SiC 복합체에 대한 연구가 진행 중이다. 미국의 일본과의 TITAN외에도 일본원자력연구원 (JAEA) 및 프랑스 원자력연구소 (CEA)와도 공동연구를 수행하고 있다. 프랑스 CEA는 고온가스로의 피복재로 개발을 수행하고 있다. 이외에도 유럽연합은 RAPHAEL 프로그램과 EXTREMAT 프로그램에서 SiC/SiC 복합체 개발을 수행하고 있다. 또한 소규모이지만 SiC/SiC 복합체의 상업적인 판매가 일본에서 시작되었고, 가까운 미래에 범용적으로 적용할 상업적인 판매를 시작하는 단계로 발전할 수 있으리라 생각된다. 이외에도 미국 ASME는 고온 설계코드 개발을 위한 준비를 진행 중이다. 아울러 가속화된 제조공정 기술 개발과 설계코드 및 DB 구축과 같은 소재 적용역건의 성숙은 SiC/SiC 복합체가 상용소재로 적용될 가능성을 높이고 있으며, 개량 후보소재에서 현용재로 적용될 시기를 앞당길 수 있는 계기가 되리라 생각된다. 따라서 국내에서 이에 걸맞는 체계적인 투자와 연구가 진행되어야 하겠다.

감사의 글

본 고는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 지원을 받았음.

참고문헌

1. D.W. Freitag and D.W. Richerson, "Opportunities for Advanced Ceramics, to Meet the Needs of the Industries of the Future," DOE/ORO 2076 (1998).
2. W.A. Curtin, "4.03 Stress-strain behavior of Brittle Matrix Composite" in Comprehensive Composite Handbook, Vol. 4 Carbon/Carbon, Cement and Ceramic Matrix Composites, Ed. by A. Kelly and C. Zweben, published by Elsevier Science (2000).
3. R.H. Jones, L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, B. Riccardi, L.L. Snead and W.J. Weber, "Promise and Challenges of SiC/SiC Composites for Fusion Energy Applications," *J. Nucl. Mater.*, **307-311** 1057-1072(2002).
4. Y. Katoh, L.L. Snead, C.H. Henager Jr., A. Hasegawa, A. Kohyama, B. Riccardi, and H. Hegeman, "Current Status and Critical Issues for Development of SiC Composites for Fusion Application," *J. Nucl. Mater.*, **367-370** 659-671(2007).
5. 신동근, 조광연, 박은비, 김영희, 임효령, 조용륜, 강미숙, 홍준성, 류도형, "Vision and Current Development of SiC Fiber in Korea," Presentation in Korea Ceramic Society 2010 fall Meeting, Oct. 21-23, Jeju, Korea (2010).
6. M.H. Lewis, "Interfaces in Ceramic Matrix Composite," in Comprehensive Composite Handbook, Vol. 4 Carbon/Carbon, Cement and Ceramic Matrix Composites, Ed. by A. Kelly and C. Zweben, published by Elsevier Science, 2000.
7. 박지연, "SiC/SiC 복합체의 제조 및 응용," 세라미스트, **10** [4] 31-37(2007).
8. 박지연, 김원주, 윤당혁, "항공우주용 CMC 치밀화 기술," 세라미스트, **12** [1] 93-101(2009).
9. K-Y Lim, D-H Jang, Y-W Kim, J.Y. Park, and D-S Park, "Fabrication of Dense 2D SiC Fiber-SiC Matrix Composites by Slurry Infiltration and a Stacking Process," *Metal and Materials Int.*, **14** [5] 589-591 (2008).
10. Y. Katoh, A. Kohyama, T. Nozawa, M. Sato, *J. Nucl. Mater.*, **329-333** 587-591(2004).
11. M. Sugimoto, Y. Morita, T. Seguchi and K. Okamura, "Development of SiC fiber Reinforced SiC Composites by Radiation Cured Pre-ceramic Polymer", *Key Eng. Mater.*, **164-165** 11-14 (1999)
12. T. Kameda, S. Suyama, Y. Itoh and Y. Goto, "Development of Continuous SiC Fiber-reinforced Reaction sintered SiC Matrix Composite," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107** [4] 327-334 (1999).
13. T. M. Besmann, B. W. Shelton, R. A. Lowden, D. P. Stinton, "Vapor-Phase Fabrication and Properties of Continuous-Filament Ceramic Composites," *Science*, **253** 1104 (1991).
14. R. Naslain, R. Pailler, S. Jacques, G. Vignoles, F. Langlais, "CVI: A Versatile CMC-Processing Technique Revisited," in High Temperature Ceramic Materials and Composites, Edited by Walter Krenkel and Jacques Lamon, pp. 85~91, Pub. by AVISO Verlagsgesellschaft mbH, D-10117 Berlin (Germany), 2010.

15. Akira Kohyama, Yutaka Kohno, Hirotatsu Kishimoto, Joon Soo Park, Hong Che Jung, Recent Accomplishments in NITE-SiC/SiC Component R & Ds for Energy/Environmental Application," in High Temperature Ceramic Materials and Composites, Edited by Walter Krenkel and Jacques Lamont, pp. 85~91, Pub. by AVISO Verlagsgesellschaft mbH, D-10117 Berlin (Germany), 2010.

16. Ji Yeon Park, Seok Min Kang, Weon Ju Kim, Development of SiCf/SiC Composite by CVI with Whisker, in High Temperature Ceramic Materials and Composites, Edited by Walter Krenkel and Jacques Lamont, pp. 85~91, Pub. by AVISO Verlagsgesellschaft mbH, D-10117 Berlin (Germany), 2010.

17. W. Yang, H. Araki, A. Kohyama, Q. Yang, Y. Xu, T. Noda, "The effect of SiC Nanowires on the Flexural properties of CVI-SiC/SiC Composite," *J. Nucl. Mater.*, **367-370** 708-712(2007).

18. 정명훈, 정충환, 김원주, 윤당혁, 이채현, 박지연, "하

이브리드 공정으로 제조한 SiCf/SiC 복합체의 계면 손상 억제를 위한 SiC 층의 효과," Presentation in 2010 엔지니어링 세라믹스 심포지엄, Aug. 19~20, 경주 (2010).

19. Gun Young Gil and Dang Hyeok Yoon, "Densification of SiCf/SiC Composites by Electrophoretic Infiltration Combined with Ultrasonication," *J. Euro. Ceram. Soc.*, submitted.

●● 박지연



- 1982년 연세대학교 요업공학과 학사
- 1984년 한국과학기술원 재료공학과 석사
- 1987년 한국과학기술원 재료공학과 박사
- 1999년09월~2000년02월 일본금속재료연구소 STA fellow
- 1988년-현재 한국원자력연구원 선/책임연구원