

## 폴리카보실란 전구체로부터 고온 산화성분위기서 기계적물성이 우수한 파일럿-규모의 탄화규소섬유 제조공정 개발

윤병일<sup>\*\*†</sup> · 최우철<sup>\*</sup> · 김정일<sup>\*</sup> · 김재성<sup>\*</sup> · 강홍구<sup>\*\*</sup> · 김명주<sup>\*</sup>

## Development of Pilot-Scale Manufacturing Process of SiC Fiber from Polycarbosilane Precursor with Excellent Mechanical Property at Highly Oxidation Condition and High Temperature

B.I. Yoon<sup>\*\*†</sup>, W.C. Choi<sup>\*</sup>, J.I. Kim<sup>\*</sup>, J.S. Kim<sup>\*</sup>, H.G. Kang<sup>\*\*</sup>, M.J. Kim<sup>\*</sup>

**ABSTRACT:** The purpose of this study is to develop silicon carbide fiber showing an excellent mechanical properties under highly oxidative conditions at high temperature. Polycarbosilane(PCS) as a preceramic precursor was used for making the SiC fiber. PCS fiber was taken by melt spinning method followed by melting the PCS at 300~350°C in N<sub>2</sub> gas. The Curing of PCS fiber was carried out in air oxygen chamber, prior to high temperature pyrolysis. Degree of cure was calculated by characteristic peak's ratio of Si-H to Si-CH<sub>3</sub> in FT-IR spectra before and after curing of PCS fiber. The properties of SiC fiber was affected greatly by the degree of cure. The SiC fiber produced by controlling fiber tension during heat treatment showed good properties. The SiC fiber exposed to 1000°C at air from 1 min. up to maximum 50 hrs showed around 60% reduction in tensile strength. We found that large amount of carbon content on the fiber surface after long-term exposure has resulted in lower tensile strength.

**초 록:** 본 연구의 목적은 고온 산화성 분위기하에서 기계적물성이 우수한 탄화규소섬유(SiC Fiber)를 파일럿-규모의 생산 제조공정을 개발하는 것이다. 프리세라믹 전구체로서 폴리카보실란(PCS)을 사용하여 탄화규소섬유를 제조하였다. 연속성의 PCS 섬유는 300~350°C에서 PCS를 용융한 후에 용융방사로부터 얻었다. 열처리 전에 섬유의 불용화를 위하여 공기 분위기하에서 경화를하였다. 경화 전, 후에 측정한 FT-IR 스펙트라 피크로부터 경화도를 계산하였다. 탄화규소섬유의 물성은 경화도에 따라 크게 영향을 받았다. 본 개발에서 열처리 중 섬유의 장력 조절로 우수한 물성을 갖는 탄화규소섬유를 얻었다. 탄화규소섬유의 화학조성과 기계적물성은 안정화섬유의 열처리시의 이송속도에 영향을 받았다. 탄화규소섬유를 공기분위기하 1000°C에서 1분부터 50시간까지 노출한 후에 인장시험을 수행하였다. 그 결과 인장강도는 약 60%까지 감소함을 보여주었다. 장시간 노출시험시 낮은 인장강도값을 나타내는 섬유는 화학성분 분석시 섬유의 표면에 많은 탄소량을 함유하고 있었다.

**Key Words:** 탄화규소섬유(SiC fiber), 폴리카보실란(PCS), 용융방사(Melt spinning), 공기산화(Air oxidation), 경화도(Degree of cure), 열처리(Heat treatment), 고온인장시험(High temperature tensile testing)

Received 22 February 2017, received in revised form 11 April 2017, accepted 20 April 2017

\*DACC Carbob Co., Ltd.

\*†DACC Carbob Co., Ltd., Corresponding author (E-mail: [ybiadd@hanmail.net](mailto:ybiadd@hanmail.net))

\*\*KCF Co., Ltd.

## 1. 서 론

오늘날 탄소섬유는 스포츠로분야로부터 시작하여, 국방, 우주항공, 해양 그리고 전기자동차의 전 구조물을 탄소섬유복합재료로 제작할 만큼 21세기에 있어서 가장 주목을 받고 있는 섬유강화재의 하나이다. 특히 항공기 분야에서 보잉사의 787Dreamliner는 무게비로 50%가 복합재료로 구성되어 있다. 이와 같이 탄소섬유는 비강도, 비강성, 내피로성이 우수한 특성을 갖고 있다. 그러나 탄소섬유 자체는 공기 분위기하에서 고온에 노출시에는 아주 빠른 속도로 산화가 발생하여 강도가 급속하게 감소하여 이와 같은 환경에서는 사용이 불가능하다. 따라서 탄소섬유의 문제점을 해결하기 위한 방안으로 세라믹섬유에 세라믹 매트릭스를 사용한 복합재료(CMC)가 개발되고 있고, 일부는 이미 실용화 되어 사용되고 있다. 일 예로 공기를 외부에서 흡입하여 압축과 가열로 고온의 가스를 배출하여 추력을 발생시키는 Gas turbine engine 같은 Air breathing engines들은 연소실에서 공기와 연료가 혼합되어 연소되고 이를 후미의 터빈 블레이드 방향으로 내보낸다. 이들 엔진에서 고온에 노출되고 있는 부품들은 대부분이 Ni 합금에 코팅을 하고 냉각 시스템을 갖추어 사용하고 있다. 그러나 엔진 제작 업체들은 엔진의 효율을 높이기 위해서는 연소실의 온도를 더 높이고, 기존의 부품들을 가벼운 소재로의 대체를 바라고 있다. 이의 한 예로서 2012년도에 미국의 GE사와 프랑스의 SAFRAN사는 탄화규소섬유(Silicon Carbide Fiber: SiC Fiber)를 생산하고 있는 일본의 Nippon Carbon사와 공동으로 NGS Advances Fibers사를 설립하였다[1]. 탄화규소 섬유를 사용하여 SiC<sub>x</sub>/SiC 복합재를 제작하여 보잉과 에어버스 항공기에 장착할 LEAP엔진에 적용을 시작하였다[2]. 이와 같은 세라믹 복합재를 적용시에는 무게를 1/3감소하고, 사용온도를 1500°C로 올리고, 사용수명은 10만시간 이상으로 증가되며, 냉각시스템 설치가 필요없으며, 질소산화물 배출가스를 20% 줄이고, 그리고 연료 효율을 15% 증가시키는 효과를 가져오는 것으로 알려져 있다.

탄화규소 섬유는 오늘날 일본이 세계시장을 주도하고 있으며, 이어서 미국, 중국이 생산을 하고 있다. 그리고 독일, 한국, 인도가 개발 중에 있다. 탄화규소섬유는 1975년도에 일본 동북대학교 Yajima 교수에 의해서 처음으로 개발되었다[3]. 그는 폴리카보실란(PCS: Polycarbosilane) 고분자 프리세라믹 전구체의 합성으로부터 탄화규소섬유를 제조하였다. 이 같은 고분자 전구체를 출발 물질로 하는 공정 방법 이외에 미국과 영국은 텅스텐 혹은 탄소섬유를 코어 물질로 하여 여기에 화학증기증착(CVD: Chemical Vapour Deposition) 기술을 사용하여 탄화규소섬유를 제조하였다. 전자와 후자의 제조공정에서 얻은 탄화규소섬유의 가장 큰 차이는 후자의 경우에는 섬유의 직경이 100  $\mu\text{m}$ 로서 유연성이 부족하여 복잡한 형상의 프리폼(Preform) 제작이 불

가능한 단점을 갖고 있다. 반면에 전자는 8~15  $\mu\text{m}$ 의 직경을 갖고 있어 직물형이나 다양한 형상의 프리폼 제조가 가능하고, 생산성이 우수한 장점을 갖고 있다[4-6].

탄화규소섬유의 제조 공정은 탄소섬유와 달리 잘 알려지지 않고 있다. 일본도 30년간의 장기 연구개발로 3종류급의 제품을 생산하고 있으나, 주요 기업인 Nippon Carbon와 UBE 사의 상세한 제조공정은 공개되지 않고 있다. 이는 이 소재가 탄소섬유와 같이 미래의 중요한 소재로서 역할을 할 수 있는 잠재력을 갖고 있다고 보기 때문이다.

본 연구는 파일롯-규모로의 탄화규소섬유 생산공정을 개발하면서 얻은 결과의 일부이다. 본 개발에서 사용한 공정은 Yajima 공정에 기반을 두고 있으며, 따라서 최종 탄화규소섬유는 Si-C-O의 구조를 갖는 섬유라 할 수 있다. 탄화규소섬유 제조에서 가장 중요한 고분자 전구체 합성은 (주) KCF에서 개발을 하였고, 이를 바탕으로 방사공정, 섬유의 불용화를 위한 안정화 공정, 그리고 신속한 열처리공정을 개발하였다. 본 연구에서는 각 공정단계에서 탄화규소 섬유의 기계적 물성에 영향을 미치는 공정인자가 무엇이며, 얼마나 영향을 미치는지에 대하여 살펴보았다. 특히 PCS 섬유의 안정화 후에 경화도의 영향과, 고온 열처리에 장력의 영향을 살펴보았다. 또한 제조된 섬유에 대하여 공기분위기하 1000°C에서 최대 50시간 노출한 후에 인장강도를 측정하였다. 탄화규소섬유의 표면에서의 화학성분 조성분과 파단상태, 그리고 결정성은 XPS, ONH, EPMA, XRD와 SEM을 사용하여 분석을 하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 PCS 전구체 합성

본 연구에서 사용한 PCS 전구체는 (주) KCF사에서 합성한 제품으로서, 이는 DMDCS(Dimethyldichlorosilane)으로부터 PDMS(Polydimethylsilane)을 합성하고, 그리고 PDMS로부터 최종 PCS를 합성하였다. 분자량 및 분자량분포도는 GPC(Gas Chromatography)로 분석하였다. 연화점은 Mettler Toledo Model 90을 사용하여 측정하였다.

### 2.2 용융방사 공정

방사온도는 연화점 측정 결과와 일정한 전단속도하에서 온도를 증가하면서 PCS의 고온 점도 거동을 측정하여 결정하였다[7]. 이들 결과를 토대로 먼저 Mono spinneret를 갖춘 방사장비를 사용하여 PCS 섬유를 제조하여 최종 방사조건을 확인하였다[8]. 이 결과로부터 Multi-Hole 방사를 하였다. PCS 파우더를 용융챔버에 넣고 질소 분위기하에서 온도를 320°C까지 올려 용융한 후 교반하면서 기포를 제거하였다[9]. 기어펌프를 가동하여 용융된 PCS를 스피닝 블록(Spinning block) 내로 일정하게 보내어 용융 PCS가 방사구를 통하여 토출하도록 하였다. 사용한 노즐의 직경은



Fig. 1. PCS green fiber

0.25 mm이었으며, 총 노즐의 홀 수는 200개이었다. 토출된 섬유는 가이드 롤러를 통과 한 후에 스틸 튜브에 6~8 m/sec의 속도로 권취하였다(Fig. 1).

### 2.3 PCS 섬유의 불용화 공정

PCS 섬유 자체는 분자량이 낮고 강도가 아주 약하고 대단히 취약하여, 이를 그대로 고온에서 열처리를 하면 섬유 자체는 용융이 일어나 섬유의 형상을 유지하지 못한다. 따라서 열처리 전에 섬유의 표면에 가교결합을 부여하는 경화공정을 하면 불용화가 이루어진 섬유를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 가장 경제적인 공기산화에 의한 경화 공정을 개발하여 사용하였다[10]. 이 공정은 Air Oven에서 이루어졌으며, 공기 흐름 속도는 약 1 m/sec이었다. 경화조건은 온도-시간을 스텝사이클 조건을 갖도록 하였으며, PCS의 연화점 측정결과를 토대로 하여 200°C 이하에서 이루어졌고, 가열속도는 상온에서 150°C까지는 1°C/min로 그리고 그 이후의 온도에서는 0.2°C/min로 처리하고, 4시간 유지하고 냉각을 하였다. 경화 공정 전, 후에 FT-IR 분석기(Model CsI configuration, Perkin-Elmar)로 4000~400 cm<sup>-1</sup> 범위에서 스펙트라 변화를 측정하였다. FFR-IR 결과로부터 아래 식에서 보듯이 1250 cm<sup>-1</sup> 피크의 Si-CH<sub>3</sub>와 2100 cm<sup>-1</sup> 피크의 Si-H 피크의 변화 비인 Si-H/Si-CH<sub>3</sub> 피크비를 계산하여 이를 경화도%로 사용하였다.

$$\frac{(A_{2100\text{cm}^{-1}}/A_{1250\text{cm}^{-1}})_{BC} - (A_{2100\text{cm}^{-1}}/A_{1250\text{cm}^{-1}})_{AC}}{(A_{2100\text{cm}^{-1}}/A_{1250\text{cm}^{-1}})_{BC}}$$

### 2.4 PCS 불용화섬유의 고온 열처리 공정

공기산화 공정에 의하여 불용화가 이루어진 PCS 섬유는 불활성 가스 분위기하에서 1350°C까지 열처리를 수행하였다. 열처리 전에 섬유는 4개의 번들을 합사로 800개의 필라멘트를 갖는 번들을 제조하였다. 열처리공정은 2가지 형으로 이루어졌다. 첫째는 배치형으로서 불용화 섬유를 퍼니스내에 넣고 질소분위기하에서 열처리를 하는 공정이다. 둘째는 연속형으로서 섬유를 연속적으로 가이드롤러를 통하여 관상로 내부로 이송하여 열처리를 수행하는 것이다. 관상로는 6개의 가열구역으로 구성되어 있으며, 각 가열구역은 각각 다른 온도를 갖도록 하였으며, 외부로부터의 공기 유입을 차단하기 위하여 Air curtain 장치를 설치하였다.

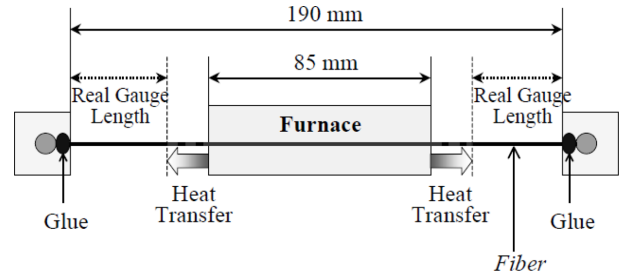


Fig. 2. Schematic illustration of fiber tensile test at high temperature



Fig. 3. High temperature test facility for single SiC fiber

열처리시에 섬유의 이송속도는 최대 1.0 m/min로 하였다. 열처리시에 섬유가 일정한 장력을 받도록 장력을 조절하는 시스템을 설치하여 열처리 한 섬유를 권취하였다.

### 2.5 탄화규소섬유의 기계적물성

탄화규소섬유 싱글 필라멘트섬유에 대하여 ASTM-D 3379 규격에 따라서 인장시험을 실온에서 수행하였다. 시험편의 게이지 길이는 25 mm, 인장속도는 0.5 mm/min로 하였다. 섬유의 양 끝을 금속 플레이트(10 × 10 mm) 위에 올려놓고 Loctite 순간접착제를 사용하여 고정하였다. 상온에서 시험편의 수는 25개로 하였다. 데이터는 평균값과 그리고 표준편차를 평균값으로 나눈 값인 변동계수(CV: Coefficient of Variable) 값을 구하여, 제조 섬유의 물성의 균일성을 평가하였다.

탄화규소섬유를 공기분위기하에 단,장시간 노출한 후에 고온시험도 수행하였다. 탄화규소섬유의 전체 길이는 190 mm로 하였으며, 고온의 열에 노출되는 길이는 85 mm로 하였고, 이 부분은 퍼니스 내부에 위치하도록 하였다(Fig. 2-3). 그리고 퍼니스 내의 열이 퍼니스의 양 끝의 홀로 나가서 접착제를 손상하지 못하도록 양편에 각각 52 mm의 길이를 두어 열 전달을 방지하도록 하였다. 시험 방법은 상온에서 시험편을 퍼니스 내부에 설치하고 온도가 가열되는 퍼니스 아래로부터 공기를 100CC/분 흘려보내면서 온도를 1000°C까지 올린 후에 1분부터 50시간 동안 노출 후에 0.5 mm/min 속도로 강도시험을 수행하였다. 본 실험에서 장시간의 시험의 경우에는 시험편의 숫자에 제한을 받아 일관성 있는 데이터를 얻지 못하였다. 이는 800수로 열처리한 섬유의 물성이 모두 동일하지 않기 때문이다.

## 2.6 탄화규소섬유의 표면 및 성분 분석

각종 열처리 조건으로 얻은 탄화규소섬유에 대하여 산소량과 실리콘, 탄소 함량은 EPMA, XPS, ONH와 EDAX로 섬유의 표면 혹은 단면을 분석하였으며, 결정성은 XRD로 측정하였다. 그리고 PCS 섬유에 대한 열 안정성 시험은 TGA-DSC로 분석하였다. 질소 분위기하에서 10°C/min로 승온하여 1000°C까지 열분해 거동을 살펴보았다. 또한 안정화 처리하여 경화된 PCS 섬유에 대해서도 동일한 조건에서 중량감소 거동과 열 거동을 살펴보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 폴리카보실란(PCS) 전구체 분석

Fig. 4는 PCS 전구체의 GPC 분석 결과이다. 평균중량분자량(Mw)은 2800~3500, 수평균분자량(Mn)은 1100~1300이었다. PDI(Mw/Mn) 값은 약 2.6을 나타내었다.

Fig. 5는 일정한 전단속도하에서 온도를 승온하면서 점도 변화를 측정한 결과이다(Fig. 5). 본 실험에서는 점도가 5~10 Pa.s 범위의 온도를 방사온도로 사용하였다[7]. 또한 빛 투과법을 이용하여 연화점을 측정하였다. 이들 결과로부터 방사온도를 결정하였으며, 본 실험에서의 방사온도는

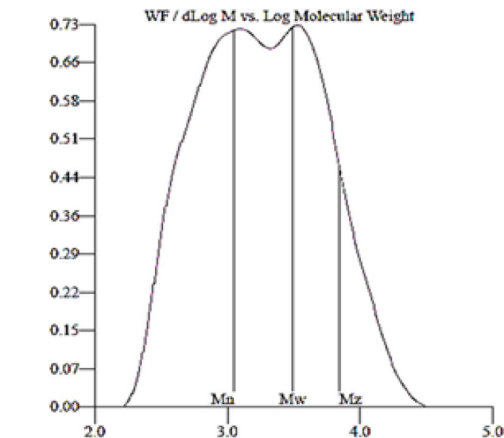


Fig. 4. Typical molecular weight distribution of PCS

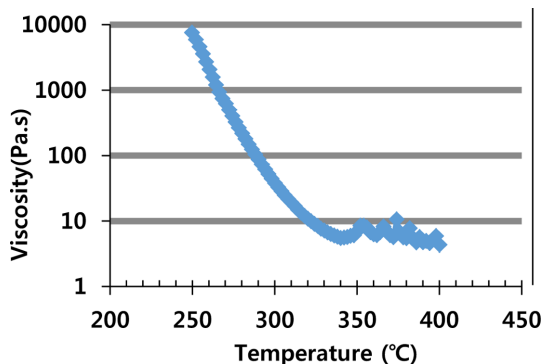


Fig. 5. Relationship between temperature and melt viscosity of PCS in N<sub>2</sub> gas atmosphere at constant shear rate

320~330°C 범위에서 이루어졌다.

### 3.2 폴리카보실란(PCS)의 용융방사

모노 홀을 갖춘 방사장비로 3.1서 결정한 방사온도가 적절한지를 판단하는 실험을 수행하였다. 용융PCS가 0.3 mm 노즐에서 토출될 때 낙하하는 속도를 보고 간접적으로 점도 상태를 일차 확인하였다. 그리고 권취튜브에서 6~8 m/s의 속도로 감아줄 때 최소 3분 이상 섬유가 절사없이 진행될 경우 이 온도 조건을 최종 방사조건으로 결정하였다. 모노 홀 방사장비에서 얻은 섬유에 대하여 본 실험에서 개발된 공정 조건에 따라서 SiC섬유를 제조하였다. 그리고 기계적 시험평가를 하여 공정 조건 데이터의 적절성을 확보하였다. 이 결과를 토대로 Multi-Hole 방사에 적용하였다[8]. PCS 방사섬유 샘플을 25개 채취하여 섬유의 직경을 현미경으로 측정하였으며, 평균 직경은 20  $\mu$ m이었다.

### 3.3 PCS 섬유의 불용화공정 실험

#### 3.3.1 PCS 섬유의 열안정성 실험

PCS 섬유에 대하여 질소 분위기하에서 TGA-DSC분석기를 사용하여 고분자물질에서 무기질로의 전환 거동을 살펴보았다(Fig. 6). 첫번째 단계에서의 질량감소는 PCS 섬유가 대기중에서 흡수한 수분의 증발로서 약 1.3 wt%의 감소를 보여주었다. 두번째 단계에서는 수소와 PCS내의 저분자량의 증발로 약 12%의 질량 감소를 나타내었다. 세번째 단계는 PCS의 측쇄(side chain)의 열분해로서 약 30 wt%의 감소를 보였다. 이는 Si-CH<sub>3</sub>, Si-H, 및 C-H 결합의 파단에서 오는 수소와 메탄 같은 저분자의 손실로 인한 것이다[11]. 800°C 이상에서는 PCS는 무기질 상태로 전환된다. 900°C에서의 세라믹 수율은 약 52 wt%이었다. DSC결과를 보면 1차로 200~300°C서 발열반응이 일어났으며, 이는 이 온도에서 경화과정에 의한 가교결합이 발생하는 것으로 본다. 그리고 300~700°C에서 급격한 발열반응이 다시 일어나는데, 이는 이 온도에서 열분해가 가장 활발하게 일어남을 의미한다.

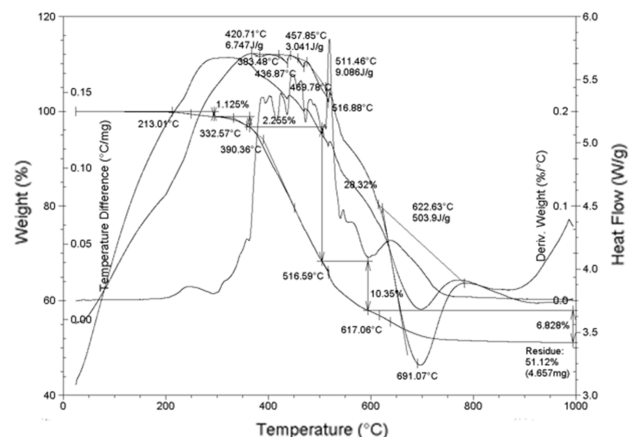


Fig. 6. TG-DSC traces of PCS fiber in N<sub>2</sub> gas



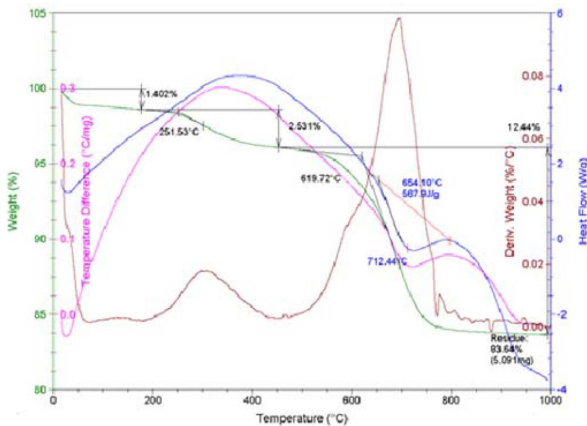


Fig. 7. TG-DSC traces of cured PCS fiber in  $N_2$  gas

이는 이 온도 범위에서 열처리 공정을 잘 조절하여야 함을 의미한다.

195°C에서 4시간동안 공기분위기하에서 안정화 처리로 경화된 PCS 섬유에 대해서 앞서의 미 경화 PCS 섬유와 동일 조건에서 TGA-DSC분석을 하였다(Fig. 7). 안정화된 섬유는 수분을 쉽게 흡수하기 때문에 분석 결과에서 보듯이 100°C 전에서 중량감소와 그리고 미 반응 저분자량의 휘발로 인하여 260°C까지 약 1.4 wt%의 중량 감소가 일어났다. 이어서 460°C까지는 섬유의 수축이 활발하게 일어나는 구역으로서 약 2.5 wt%의 중량감소가 발생하였다. 이후 1000°C까지 약 12 wt%의 중량감소가 일어나는데 이 구역은 고분자 물질이 세라믹화하여 결정화가 형성되는 단계이다. 특히 DSC 결과는 600~800°C 구간에서 활발한 발열반응이 일어나는 결과와 일치하고 있다. 특히 700°C에서 가장 강한 반응을 보여주고 있다. 1000°C까지의 세라믹 수율은 약 84%이었다.

### 3.3.2 PCS 섬유의 불용화에 의한 경화도 영향

PCS 섬유를 공기분위기하에서 경화공정을 하면 Fig. 8과 같이 PCS는 산소와 만나 일반적으로 4가지의 산화그룹이 발생 할 수 있는 것으로 알려져 있다[12,13]. 이들 그룹은 다시 결합하여  $-Si-O-Si-$ ,  $-Si-C-O-Si-$ , 혹은  $-Si-C-O-Si-O-C-Si$  구조로의 산화물이 일어나는 것으로 보고되고 있다.

본 실험에서 사용한 PCS는 200~220°C의 연화점을 나타내었다. 따라서 PCS 섬유의 공기 분위기하에서의 경화는 상온에서 195°C까지 승온하여 3~5시간동안 유지한 후 상온으로 냉각하였다. Fig. 9는 PCS 섬유의 안정화 전,후의 FT-IR 분석 결과를 보여주고 있다.

경화 후에 FT-IR 결과는 2100  $cm^{-1}$ 에서의  $-Si-H-$  피크와 그리고 1250  $cm^{-1}$ 에서의  $-Si-CH_3-$  피크가 감소함을 볼 수 있다. 이들 결과로부터 경화도값을 계산하였다[13].

경화 처리 조건인 온도와 유지시간에 따라서 경화도값은 50~80%를 나타내었다. 경화도 값이 크다는 것은 경화 중

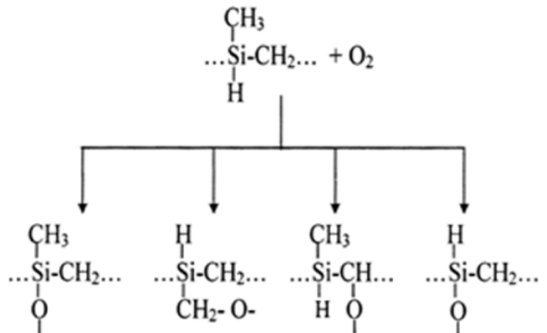
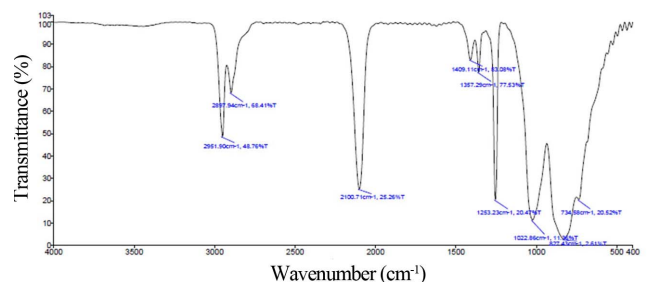
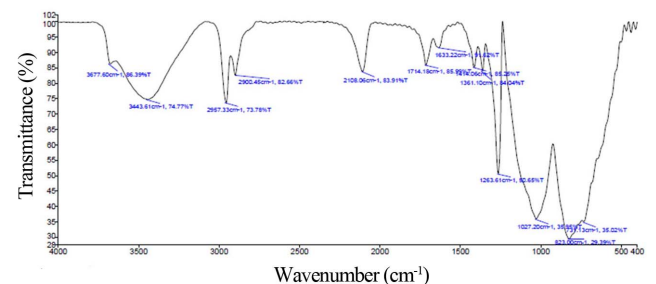


Fig. 8. Various oxidized groups of PCS after curing in air



(a) FT-IR spectra of PCS fiber before curing



(b) FT-IR spectra of cured PCS fiber after thermal curing

Fig. 9. FT-IR spectras of PCS fibers (a), before curing, (b) after curing

에  $-Si-O-Si-$  브릿지가 많이 발생함을 의미한다. 안정화 조건을 달리하여 경화도 값이 다른 섬유를 질소분위기하에서 1250°C에서 열처리를 하여 탄화규소섬유를 제조하였다.

제조한 섬유에 대하여 인장시험을 수행하여 경화도값에 의한 영향을 평가하였다. 경화도 값이 약 52%인 경우에 평균 인장강도값은 883 MPa이었고, 경화도 값이 약 67%인 경우에는 평균 인장강도 값은 1585 MPa이었으며, 또한 경화도 값이 80%에 달한 경우에는 평균 인장강도는 1250 MPa이었다. 이와 같이 탄화규소섬유의 인장강도는 경화도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 경화도 값이 낮은 경우는 미 경화 즉 가교결합이 덜 일어나 열처리 중에 저분자량의 물질이 많이 휘발하여 이로 인하여 결함이 발생하여 결국 강도가 감소하는 것으로 본다. 또한 경화도값이 높은 경우에는 실리콘 옥시 카바이드( $SiO_xC_y$ )의 과다 생성으로 인하여 CO 혹은 SiO 가스가 발생하면서 결함이 일어나 강도가 감소하는 것으로 판단된다[14]. 이 같은 결과는 탄화규

소섬유의 산소함량과 일치한다. EPMA 로 섬유의 단면을 분석한 결과 경화도값이 52% 경우에는 산소량은 9 wt%, 67%에서는 13 wt% , 그리고 80% 경우에 17 wt%로서 많은 산소가 유입되었음을 알 수 있다. 따라서 높은 인장강도값을 얻기 위해서는 안정화 조건을 최적화하여 최적의 경화도값을 얻도록 함이 중요하다.

### 3.4 고온 열처리 방법의 영향

본 실험에서 공기 분위기에서 불용화 처리한 섬유를 고순도 질소분위기하에서 1000°C까지 열처리하는 배치공정을 수행하였으며, 이 공정은 냉각까지 약 45시간의 장시간이 소요되었다. 반면에 직경 50 mm의 관상로를 사용하여 질소분위기하에서 연속적으로 불용화섬유를 1.0 m/min의 속도로 이송하면서 1000°C까지 열처리하는 연속 공정이다. 이 경우에 각 가열 구간은 300°C부터 1000°C까지 서로 다른 온도분포를 갖도록 하였다. 경제적 측면에서 후자는 전자에 비하여 제조 공정 시간을 크게 단축할 수 있는 장점을 갖고 있다. 위의 공정에서 얻은 섬유에 대하여 인장강도 시험을 하였다. 공정 방법에 관계없이 인장강도는 평균 1560 MPa로서 거의 동일한 값을 나타내었다. 또한 물성의 편차를 나타내는 변환계수(표준편차/평균값)인 CV값은 22~23%로서 동일하여 품질에 있어서도 차이를 보여주지 않았다. 따라서 연속 열처리 공정에 의하여 경제성있는 탄화규소 섬유를 얻을 수 있음을 확인하였다.

#### 3.4.1 섬유 장력 부여의 영향

열처리 공정 방법에 관계없이 1000°C까지 처리시에 거의 동일한 물성을 갖는 탄화규소섬유를 얻을 수 있었다. 본 실험에서는 경제성 측면에서 배치공정보다는 연속공정이 많은 장점을 갖고 있기 때문에 열처리 중에 안정화 처리한 섬유에 장력을 가 할 경우의 영향을 관찰하였다. 안정화 섬유가 고온에 노출시에 일반적으로 길이와 직경에 있어서 약 25~30% 감소함을 본 실험에서 확인하였다. 이때 섬유에 장력을 가하지 않으면 섬유의 직경은 위치에 따라서 불균일하고 섬유가 곧게 펴지지 않는 불균일 형상의 섬유를 갖게 된다. 본 실험에서는 195°C에서 4시간동안 공기 안정화 처리를 수행한 섬유에 대하여 1200°C까지 연속공정 방법으로 탄화규소섬유를 제조하였으며, 열처리 중에 안정화 섬유에 장력을 가하지 않는 방법과 장력을 가하는 방법 2가지를 사용하였다. 전자의 경우에 있어서 인장시험 결과 인장강도는 평균 1300 MPa이었고, 직경은 평균 18  $\mu\text{m}$ 이었다. 반면에 장력을 가하면서 처리한 섬유의 경우에서 인장강도는 평균 1900 MPa로서 전자에 공정 조건에 비하여 약 46%의 높은 값을 보여 주었으며, 또한 직경은 평균 14  $\mu\text{m}$ 로서 약 26% 감소한 섬유를 얻었다. 본 실험에서 섬유에 가해지는 장력을 수치적으로 나타내기 어려웠다. 상온에서 불용화 섬유의 인장강도는 약 30 MPa로서 낮은 강도를 나타

내고 있다. 열처리시 섬유가 불용화 온도 이상으로 노출되는 순간에 섬유의 열분해로 인하여 수축이 일어나며, 특히 강도는 30 MPa 이하로 급격히 감소할 것이다. 이후에 세라믹 구조로의 전환으로 다시 강도가 증가한다. 따라서 본 실험에서는 이 같은 섬유의 물성 변화를 고려하여 장력이 자동적으로 조절되도록 하였다. 결론적으로 장력 부여는 섬유의 강도를 증가시키고, 보다 작은 직경을 갖는 탄화규소 섬유 제조에 대단히 중요한 요소임을 확인하였다.

#### 3.4.2 산소량의 영향

열처리를 수행한 탄화규소 섬유에 대하여 ONH분석기로 산소량을 측정하였다. 산소량은 안정화 처리조건과 열처리 조건에 따라서 다르게 나타났다. 산소량이 13 wt% 경우 보다는 본 실험에서는 17 wt%의 산소함량을 갖는 탄화규소섬유의 인장강도가 46%가 높게 나타났으며, 탄성율은 약 4.7% 높았다(Table 1). 산소량에 의해서 기계적 물성이 영향을 뚜렷하게 받았다[14]. 따라서 공기 안정화 즉 경화 공정에서 적절한 산소량 조절이 기계적 물성을 향상시키는 데 중요함을 본 실험이 보여주었다.

#### 3.4.3 습윤의 영향

방사한 PCS 섬유를 대기중에서 장기간(약 3개월) 노출 후에 탄화규소섬유로 제조하여 환경 영향을 관찰하였다. PCS 섬유를 안정화 공정 처리 전에 100°C에서 2시간 동안 오븐에서 건조하고 무게 변화를 측정하였다. 약 6 wt%의 수분을 흡수한 것으로 나타났다. 본 실험에서는 PCS 섬유를 195°C서 4시간 동안 안정화 처리하고, 1200°C서 열처리를 수행하였다. 인장시험 결과 인장강도는 약 993 MPa, 탄성률은 112 GPa로 나타났다. 이 결과는 앞에서 얻은 여러 물성시험 결과에 비교시에 강도와 탄성률은 크게 감소함을 보여주었다. 이는 PCS 섬유가 안정화 전, 후에 대기에 노출하면 Si-H 결합이 H<sub>2</sub>O와 반응하여 Si-OH + H<sub>2</sub>로 변하고 이후 고온 열처리를 하면 -Si-O-Si- 구조를 갖는 탄화규소로 변한다. 따라서 본 실험결과 방사된 PCS섬나 안정화섬유는 수분 같은 환경에 의한 영향이 크므로 열처리 전에 공기와의 접촉을 억제하여야 한다.

### 3.5 최적 조건하의 탄화규소섬유 제조

앞에서 각 단계 공정별로 탄화규소섬유 제조에 영향을 미치는 공정인자들에 대하여 알아보았다. 본 실험에서는

**Table 1.** Effect of oxygen content on the mechanical properties of SiC fibers

Oxygen (wt%)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)
13	1523	148
17	2230	155

이와같은 결과를 분석하여 현 단계에서의 최적의 제조공정 조건을 선정하여 탄화규소섬유를 제조하였다. 구입한 PCS 프리커서를 GPC로 분자량 분포를 측정하고, 이를 토대로 저분자량 제거를 위한 정제공정을 수행하여 Mn은 1230, Mw는 3080의 분자량을 갖는 PCS를 얻었다. 이를 330°C서 용융방사를 하여 200수의 PCS 섬유를 제조하였다. 이어서 PCS 섬유를 공기 기분위기하의 챔버에서 경화온도 195°C서 4시간 유지하고 상온으로 냉각하였다. FT-IR 분석기를 사용하여 안정화 전,후의 스펙트라 변화를 측정하고 경화도 값을 계산하였으며, 그 결과 약 67%를 나타내었다. 안정화섬유는 800개의 필라멘트로 구성하도록 합사공정을 하고, 이를 질소 분위기하에서 관상으로 내부로 0.8 m/min의 속도로 이송하여 열처리를 하였다. 열처리의 최고 온도는 1250°C로 하였다. 열처리 중에 외부로부터의 공기 유입을 차단하기 위하여 관상 상,하에 Air curtain 장치를 여러 개 설치하였다. 열처리 전에 질소 흐름 상태에서 관상 내부의 산소함량을 산소량 측정기로 질소 유량에 따라 측정하여, 이 결과로부터 질소 유입량을 결정하였다. 또한 열처리에 섬유에 장력을 가하도록 조치하였고, 최종 권취하여 탄화규소섬유를 얻었다(Fig. 10).

탄화규소섬유의 인장시험은 여러 위치에서 시편을 채취하여 물성의 편차를 확인하였다. 시험은 ASTM-D 3379 규격에 의해서 수행하였다. 평균 인장강도는 2330 MPa, 평균 탄성율은 160 MPa, 그리고 섬유의 직경은 15  $\mu\text{m}$ 이었다. 인장강도값의 변동계수값은 18%이고 탄성율의 경우는 9.1%이었다(Table 2). 이들 물성의 변동계수는 일본 UBE사의 LoxM 제품을 자체 시험한 결과와 비교시에 유사한 변동율을 보여주었다. ONH 분석기로 측정한 산소량은 15 wt%를 나타내었다.

### 3.5.1 EPMA 분석

3.5에서 제조한 탄화규소섬유에 대하여 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)로 섬유의 표면과 단면을 분석하였다. 단면의 경우에는 세 위치에서 측정하였다. 첫째는 표면 가까이에서, 둘째는 섬유의 중심과 표면사이의 중간에서, 그리고 섬유의 중심에서 각각 분석하였다.

Table 3에서 보듯이 평균 Si 함량은 48.3 wt%이고, C는 36.7 wt% 그리고 O는 15 wt%로 구성되어 있다. Si는 표면에 다소 많이 존재하고 있으며, 탄소는 표면에 다소 적게 나타나고 있다. 산소량은 위치에 관계없이 거의 일정하게 나타났다. 본 실험에서 얻은 탄화규소섬유의 표면은 Si, C 및 O



Fig. 10. SiC fiber bobbin produced in this experiment

Table 2. Mechanical properties of SiC fiber at RT

Property	Avg.	Max.	Min.	STD Dev.	CV (%)
Tensile strength (MPa)	2330	3270	1780	410	18.4
Tensile modulus (GPa)	160	185	144	14.2	9.1

Table 3. Chemical composition analysis of SiC fiber by EPMA

	Surface (wt%)	Cross-Section (wt%)		
		Near to surface	Between surface to center	Center
Si	52	44	49	49
C	35	40	36	36
O	14	16	15	15

원소로 구성되어 있음을 알 수 있으며, 이는 제조한 섬유가 Si-C-O 즉 실리콘옥시카바이드(Silicon Oxycarbide) 구조를 갖고 있음을 나타내는 것이다.

### 3.5.2 XPS 분석

고온열처리시 섬유의 이송속도에 따라서 탄화규소섬유의 표면을 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy: Thermo VG Scientific)로 분석 비교하였다. Fig. 11은 SiC 섬유의 표면에 대한 XPS 스펙트럼으로서 Si2p, C1s 그리고 O1s 피크가 검출되었다. 이는 SiC 섬유의 표면이 Si, C 및 O로 구성되어 있음을 확인하는 것이다. Table 4는 PCS 섬유와 열처리 이송 속도에 따라 섬유의 표면을 XPS로 분석한 결과이다.

방사한 섬유에서 C/Si의 원소 비율은 1.05로서 이론적인 화학양론 비인 1:1에 가까움을 보여주었다. 그러나 열처리를 통하여 세라믹계 탄화규소섬유로 이루어지면 C/Si 비는

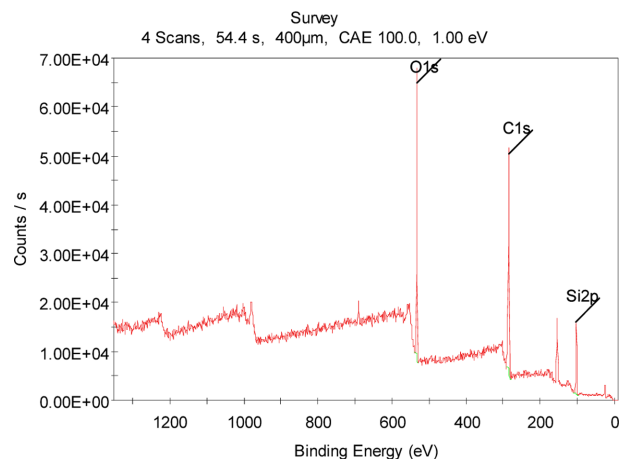


Fig. 11. XPS survey of SiC fiber



**Table 4.** XPS analysis results of SiC fiber at different fiber feeding speed during heat treatment

Feeding speed (m/min)	Chemical compositions (at%)			
	C	O	Si	C/Si
PCS Green fiber	45.3	11.4	43.3	1.05
0.3 m/min	44.3	23.13	32.5	1.36
0.9 m/min	40.0	28.12	31.8	1.26

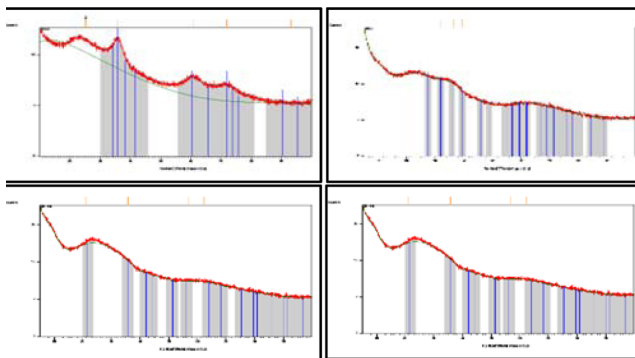
증가하고 있다. 이는 특히 산소량이 증가하기 때문이다. 이 비는 또한 열처리시 섬유유의 이송속도에 따라서도 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 특히 저속의 경우에는 섬유의 표면에서 탄소량이 증가하고 산소량은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 저속에서는 고온 환경에 많이 노출되므로써 열분해로 발생한 CO 혹은 SiO 가스가 분해되어 섬유 표면에 증착되어 탄소량은 증가하고,반면에 산소는 감소하는 것으로 본다[15].

### 3.5.3 XRD 분석

Fig. 12는 열처리 온도에 따른 XRD(X-Ray Diffraction) 회절 패턴을 보여준다. 열처리 온도가 1300°C(a)일 경우에  $\beta$ -SiC 구조를 나타내는 3개의 피크를 볼 수 있다. 첫번째 피크는  $2\theta = 35.62^\circ(111)$ ,  $d = 0.252$  nm, 두번째 피크는  $2\theta = 60.88^\circ(220)$ ,  $d = 1.524$  nm, 그리고  $2\theta = 71.8^\circ(311)$ ,  $d = 1.316$  nm의  $\beta$ -SiC 형성을 볼 수 있으나 폭이 넓은 상태로서 이는 결정량은 적고 무정형이 많은 상태를 보여주고 있다. 이는 공기산화에 의한 공정으로 탄화규소섬유에 산소량이 많이 존재하기 때문으로 본다[16]. 열처리 온도가 1250°C 이하의 열처리시에는 1300°C의 경우와는 달리 뚜렷한 피크가 나타나고 있으며, 특히 1000°C에서 더욱 뚜렷하다.  $2\theta = 22^\circ$ 에서는 SiO<sub>2</sub> 피크가 나타남을 볼 수 있다.

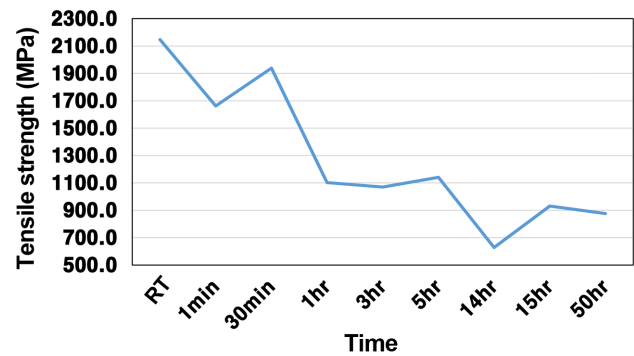
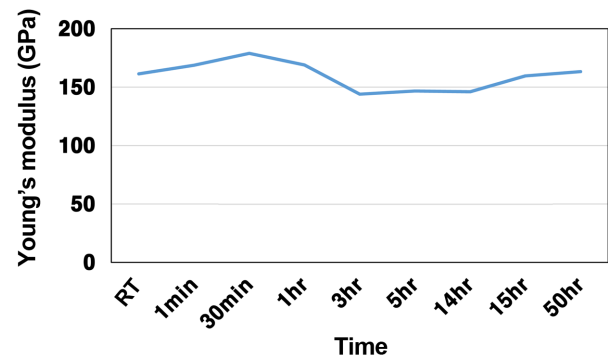
### 3.5.4 탄화규소섬유의 고온 공기분위기하 인장시험

Fig. 13은 1000°C 공기분위기하에서 1분부터 50시간 동안

**Fig. 12.** X-ray diffraction patterns for SiC fibers after different heat treatment temperatures (a) 1300°C, (b) 1250°C, (c) 1200°C, (d) 1000°C

노출 후에 인장시험을 수행한 결과이다. 인장강도값은 1시간 노출시에 상온 값에 비하여 약 50%까지 급격하게 감소하는 경향을 보였으며,이후 노출 시간부터는 완만한 감소를 나타내어 50시간 노출 후에는 약 60%가 감소하였다. 잔류 인장강도의 값이 일정한 변화를 나타내지 못하는 것은 시험 수량이 적어 데이터의 편차때문인 것으로 보인다. 한편 인장탄성률은 인장강도와는 달리 큰 감소 변화를 나타내지 않고 있음을 볼 수 있다. 노출시간 5시간 까지는 약 19%의 감소를 나타내고 있으며, 50시간 후에는 단지 9.3%의 감소 만을 보여주었다.

결론적으로 인장강도값은 본 조건에서 크게 감소를 하였으나, 탄성률은 큰 감소를 나타내지 않았다. 본 실험에서 개발한 섬유는 Si-C-O 구조를 갖는 섬유이기 때문에 공기 중에 노출시에 많은 산소량의 존재로 인하여 강도가 크게 감소하는 것으로 보인다. 많은 연구 결과에 의하면 SiO<sub>2</sub>와 free carbon이 반응하여 SiO와 CO가스를 발생하고 그리고 free carbon은 또한 산소와 반응하여 CO가스의 방출로 결합을 생성하여 강도가 감소하는 것으로 알려져 있다[16]. 따라서 SiC섬유를 공기분위기하에서 장시간 동안 노출시 물성의 큰 감소없이 사용하기 위하여는 산소량의 감소가 중요하다 하겠다.

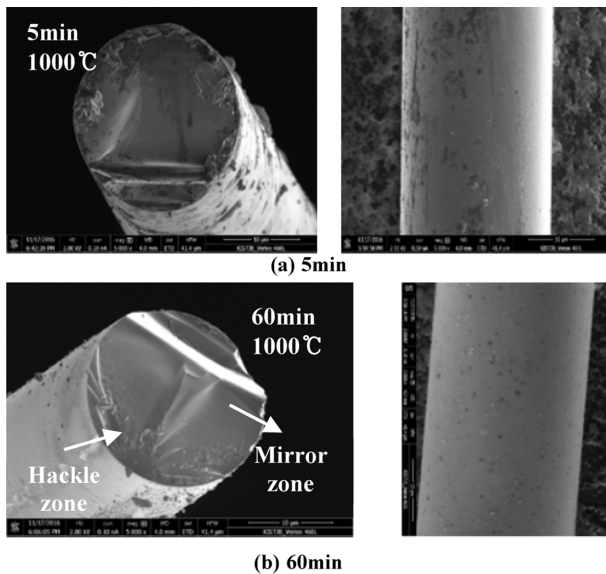
**(a) Tensile strength****(b) Tensile modulus****Fig. 13.** Tensile strength (a) and modulus (b) of SiC fiber exposed to air atmosphere for 1 min up to 50 hrs at 1000°C



### 3.5.5 주사전자현미경(SEM) 분석

SEM을 사용하여 SiC섬유의 파단면을 관찰하였으며, 또한 파단면을 EDAX로 성분분석을 하였다. Fig. 14는 5분(a)과 60분(b) 노출시에 탄화규소섬유의 파단면과 표면을 보여준다. 이 시험에 사용한 탄화규소섬유는 5분 노출시에 인장강도는 1800 MPa이었으며, 60분 노출의 경우에는 920 MPa로 강도가 크게 감소하였다. 5분 노출의 경우에 파단면의 가장자리에서는 파단에 저항하는 형태를 뚜렷하게 관찰할 수 있는데, 이는 파단강도가 높은 원인이라 보며, 반면에 60분 노출시에 파단면은 매끄러운 면을 나타내어, 파단이 쉽게 일어나 낮은 강도를 가져온 원인이라 할 수 있다.

Table 5는 EDAX 분석 결과로서 공기중에서 노출 시간이 길수록 섬유 단면에서의 C, O 및 Si의 함량이 변함을 알 수 있다. Outside는 섬유 단면의 외곽 부근을 의미하고 Inside는 섬유의 중심을 나타낸다. 노출시간이 길어지면 탄소함량이 크게 증가하는 것으로 볼 수 있으며, 반면에 산소는 노출시간이 길수록 표면서는 감소하나 60분 후에 내부서는 큰 변화가 없다. Si은 노출 시간이 길수록 감소를 하고 있



**Fig. 14.** Fracture surface of SiC fiber exposed to air at 1000°C for different period of time : 5 min (a) and 60 min (b)

**Table 5.** EDAX analysis of cross-section of SiC fiber exposed to air atmosphere for 5 min and 60 min

	High Strength Retention (5 min)		Low Strength Retention (60 min)	
	Outside	Inside	Outside	Inside
	At%	At%	At%	At%
C	56.6	41.4	74.1	61.9
O	38.3	20.9	13.7	20.3
Si	15.1	37.8	12.2	17.8

다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 SiO와 CO 가스의 방출로 인한 결과로 본다[17].

## 4. 결 론

본 연구는 폴리카보실란(PCS) 고분자 전구체를 합성하여, 이를 용융방사하고, 공기 분위기하서 불용화를 위한 경화 공정을 수행하고, 이어서 고온에서 열처리를 통하여 탄화규소섬유(SiC fiber)를 파이롯-규모로 개발하는 동안에 얻은 연구 결과의 하나이다. 본 연구를 통하여 제조공정 인자들이 탄화규소섬유 물성에 미치는 영향을 확인하였다. PCS 섬유의 불용화 공정시 FT-IR분석 결과로부터 경화도를 계산하였다. 경화도는 기계적 물성에 큰 영향을 미쳤다. 또한 열처리시에 섬유에의 장력 부여는 기계적 물성 향상을 위한 중요한 요소로 나타났다. 대기중에 장기간 환경에 노출시에도 강도가 크게 감소하였다. 본 개발에서 개발한 섬유는 Si-C-O 구조를 갖는 무정형의  $\beta$ -SiC 섬유임을 XRD, XPS, EPMA로 확인하였다. 각 단계별로 최적의 공정 조건을 찾아 이를 토대로 최종 탄화규소섬유를 연속적으로 제조하는 공정을 개발하였고, 이 섬유에 대한 기계적 물성 평가를 수행하였다. 개발한 섬유에 대하여 1000°C, 공기분위기하에서 1분부터 50시간까지 노출 후에 기계적 물성 평가를 수행하였으며, 실험결과 60%까지 인장강도가 감소하였으나, 탄성률은 강도와 같이 크게 감소하지 않았다. 상온과 고온 시험후에 탄화규소섬유의 화학성분 변화를 분석하였다. 고온 산화분위기에서 우수한 기계적 물성을 유지하기 위해서는 탄화규소섬유의 산소량을 현재 보다 대폭 감소함이 대단히 중요함을 확인하였다.

## 후 기

본 연구는 산업통상자원부가 지원하는 핵심소재원천기술개발사업에 의해서 수행된 결과로서 연구개발비 지원에 감사를 드린다.

## REFERENCES

1. www.geaviation.com(Feb. 27, 2012).
2. http://www.cfmaeroengines.com, LEAP-Engines-CFM International
3. S. Yajima, Y. Haseegawa, J. Hayashi, and M. Iimura, "Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber with High Tensile Strength and High Young's Modulus, Part 1. Synthesis of Polycarbosilane as Precursor", *Journal of Materials Science*, Vol. 13, 1978, pp. 2569-2576.
4. (www.coicceramics.com/pdfs/Sylramic.pdf
5. www.coicceramics.com/pdfs/Nicalon.pdf
6. www.ube-ind.co.jp

7. A. Idesaki, M. Narisawa, K. Okamura, M. Sugimoto, S. Tanaka, Y. Morita, T. Seguchi, and M. Itoh, "Fine SiC Fiber Synthesized from Organosilicon Polymers: Relationship between Spinning Temperature and Melt Viscosity of Precursor Polymers", *Journal of Materials Science*, Vol. 36, 2001, pp. 5565-5569.
8. T. Ouyang and C. Balan, "Modeling of Fiber Spinning Flows of Pre-ceramic Polymer Melts", *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 72, Iss. 4, 2010.
9. Y. Wang, Y. Song, C. Feng, Z. Zou, Y. Zhao, and J. Long, "Studies of Spinnability of Polycarbosilane and Spinning Technology of its Continuous Fibers", *Key Engineering Materials*, Vols. 164-165, 1999, pp. 33-38. Trans Tech Publications Switzerland.
10. H. Ichikawa, H. Teranishi, and T. Ishikawa, "Effects of Curing on Mechanical Properties of SiC Fiber(Nicalon)", *Journal of Materials Science Letters* Vol. 6, 1987, pp. 420-422.
11. H. Q. Ly, R. Taylor, and R. J. Day, "Conversion of Polycarbosilane(PCS) to SiC-based Ceramic Part 1. Characterisation of PCS and Curing Products", *Journal of Materials Science*, Vol. 36, 2001, pp. 4037-4043.
12. H. Wang, X. D. Li, X.-X. Li, B. Zhu, and D. P. Kim, "The Kinetics of Oxidation of Polycarbosilane Fibers", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 21, No. 4, 2004, pp. 901-904.
13. H. Suwardie, D. M. Kalyon, and S. Kovenklioglu, "Thermal Behavior and Curing Kinetics of Poly(carbosilane)", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 42, 1991, pp. 108701095.
14. Z. Chu, C. Feng, Y. Song, Y. Wang, X. D. Li, and J. Xiao, "Effect of Oxygen Content on Tensile Strength of Polymer-derived SiC fibers", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 12, No. 5, Oct. 2002.
15. G. Chollon, R. Pailler, and R. Naslain, "Thermal Stability of PCS-Derived SiC Fiber with a Low Oxygen Content(Hi-Nicalon)", *Journal of Materials Science*, Vol. 32, 1997, pp. 327-347.
16. G. D. Soraru, F. Babonneau, and J. D. Mackenzie, "Structural Evolutions from Polycarbosilane to SiC Ceramic", *Journal of Materials Science*, Vol. 25, 1990, pp. 3886-3893.
17. K. Morishita, T. Matsumoto, S. Ochiai, H. Okuda, T. Ishikawa, and M. Sato, "Degradation Mechanism of Amorphous Silicon Carbide Fiber due to Air-exposure at High Temperature", *Materials Transactions*, Vol. 48, No. 2, 2007, pp. 111-116.