

Cyclohexene을 첨가한 PIP 공정 사용 C_f/SiC 복합재의 고밀도화

배진철* · 조광연*[†] · 김정일** · 임동원** · 박종규*** · 이만영*** · 이재열***

Densification of C_f/SiC Composite Using PIP with Adding of Cyclohexene

Jin-Cheol Bae*, Kwang-Youn Cho*[†], Jun-Il Kim**, Dong-won Im**, Jong-kyu Park***, Man-young Lee***, Jae-yeol Lee***

ABSTRACT: Carbon fiber-reinforced SiC matrix composites have good oxidation resistance and thermal shock resistance. These properties have allowed the composites to be applied to high-temperature structures. In this study, C_f/SiC composites were fabricated via precursor infiltration and pyrolysis (PIP) process, including liquid phase infiltration and chemical vapor curing using cyclohexene. The final C_f/SiC composites, which have gone through the PIP process five times, showed a density of 1.79 g/cm³, as compared to a density of 0.43 g/cm³ for pre-densified bare carbon fiber preform. As for the oxidation resistance characteristics, the weight of C_f/SiC composite was maintained at 81% at 1400°C in air for 6 hours. Chemical vapor curing (CVC) using cyclohexene has shown to be an effective method to achieve high densification, leading to increased oxidation resistance.

초 록: 탄소섬유강화 SiC기지상 복합재는 우수한 산화저항성과 우수한 열충격저항성을 가진다. 그리고 이런 특성들은 탄소섬유강화복합재가 고온구조재로서 응용케하였다. 본 연구에서는 C_f/SiC 복합재가 전구체 함침과 액상 함침이 동반된 열분해공정, Cyclohexene을 사용한 화학기상 경화공정을 통해 제조되었다. 최종 제조된 C_f/SiC 복합재는 5회 함침을 통해 0.43 g/cm³ 밀도를 갖는 탄소섬유 프리폼에서 1.76 g/cm³의 밀도값을 나타내고 있다. 그리고 산화저항성 특성면에서 C_f/SiC 복합재의 무게가 공기중 1400°C에서 6시간 유지 후에 81%가 남았다. 결과적으로 Cyclohexene을 사용한 화학기상 경화공정은 효과적으로 높은 치밀화와 증가된 산화저항성을 보이고 있다.

Key Words: C_f/SiC 복합재(C_f/SiC compoiste), 사이클로헥신(cyclohexene), 치밀화(densification), 화학기상안정화(chemical vapor curing)

1. 서 론

세라믹 기지 복합재(Ceramic Matrix Composites)는 오늘날 높은 내산화성과 내마모성 그리고 내열성으로 많은 관심을 받고 있다. 특히 탄소 섬유 프리폼(C_f-Preform)을 이용한 C_f/SiC Composites는 복합화 방법 중 장섬유 강화법으로

기지에 응력이 가해져 균열이 전파 될 때 섬유가 에너지를 흡수하는 역할 때문에 인성 증진에 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다[1]. 내열성, 내산화성, 내마모성이 우수한 소재로서 C_f/SiC Composites는 현재 일본, 미국을 포함하여 독일 중국 등 여러 나라에서 항공우주 산업 및 국방 산업에 주로 로켓, 우주왕복선, 미사일 등의 추진체나 브레이크 디

Received 8 July 2013, received in revised form 13 September 2013, accepted 5 October 2013

*한국세라믹기술원 나노융합지능소재팀

*[†]한국세라믹기술원 나노융합지능소재팀, Corresponding author (E-mail: kycho@kicet.re.kr)

**테크 주식회사

***한국국방과학연구소

스크 등 고급 고온 구조 재료로 사용된다[4]. 현재 전구체의 기상, 액상의 함침 공정을 이용한 CMCs의 제조 방식이 지속적으로 발전하고 있지만 오랫동안 유지해야 하는 확산 제어 처리와 섬유 코팅 과정 때문에 CMCs의 제조에는 높은 비용이 든다. 따라서 CMCs의 제조에는 간단한 C_f-preform의 선택과 낮은 비용, 그리고 빠른 프로세스의 선택이 필요하다[5]. CMCs를 제조하는 방식에는 고분자 함침 열분해(PIP)법[7], 화학 침착(CVI)법[8], 반응 결합(RB)법, 핫 프레싱(HP)법이 있다[9]. 여러 가지 제조 방식 중 고분자 함침 공정(PIP)은 낮은 제조 단가와 간단한 공정 절차로 C_f/SiC 복합재를 제조할 수 있다는 강점이 있다. 하지만 PCS를 직접 함침 하는 과정에서 경화 공정을 추가해야 하며 PCS 자체의 점도가 저온에서 매우 높기 때문에 상대적으로 높은 온도(200°C)를 필요로 하게 되고 이때의 점도가 C_f-preform에 침투 할 수 있는 충분한 점도가 되지 못하기 때문에 기공이 닫혀 밀도증진에 한계가 생긴다[12]. C_f/SiC Composites의 제조과정에서 고분자 함침 열분해(PIP)법은 PCS를 사용하여 경화 공정을 거치게 되는데 이 공정은 PCS가 용융되어 형상이 변하는 것을 방지하고 세라믹 수율을 증가시키기 위해 사용된다. 일반적인 경화 공정은 150°C 이상 가열하여 산소를 개입시켜 가교하는 열산화 경화법[18]이 적용된다. 열산화 경화법을 이용하여 제조되는 SiC 기지상은 PCS에 산소가 도입되어 PCS 내 Si-H 결합이 산화 되어 Si-OH나 Si-O-Si 형태로 가교 결합을 이루게 된다. 이 열산화 경화를 이용하여 1000°C 이상에서 PCS가 SiC 기지상으로 전환되면 산소는 기지상 내에서 이탈하지 않고 잔존하게 된다. 따라서 기지상의 조성은 Si-O-C를 가지며 1300°C 이상의 온도에서 산소에 의해 열분해 되는 단점을 가지게 된다[22]. 경화공정에 의한 산소 도입으로 인해 고온 결정화 과정시에 C_f/SiC Composites 제조의 복잡성과 물성이 저하를 야기시키게 된다. 따라서 일반적인 경화 공정을 따르지 않는 새로운 경화 공정이 필요하다. SiC 섬유를 제조하기 위한 경화 공정으로 유기용매인 Cyclohexene은 PCS를 가교 결합 시킬 수 있는 curing agent로서의 연구가 진행되었으며 Chemical vapor curing method 를 이용하여 PCS를 경화시키게 된다[25]. 이 방식은 PCS를 Cyclohexene에 용융시켜 함침 용액으로 사용하여 탄소 섬유 프리폼 내부에서 Cyclohexene과 PCS가 직접 경화 반응을 하는 방식으로 C_f/SiC composites 제조에 응용할 수 있는 가능성이 있다고 판단하여 이를 이용해 고분자 함침 열분해법을 시도했다. 본 연구에서는 경화 공정이 열처리 공정과 함께 이루어지는 공정의 단순화를 위하여 고안 된 Cyclohexene을 이용한 화학적 경화 공정을 연구하였다. Cyclohexene을 이용한 PIP 공정과 비교하기 위해 PIP 공정에서 일반적으로 사용되는 Xylene + PCS 용액으로 총 5회의 PIP 공정을 진행했으며 각 용액으로 C_f/SiC composites 제조 후 공정 횟수에 따른 미세 구조와 밀도(Density), 고온 내산화(Oxidation resistant) 특성

을 비교 분석 하였다.

2. 실험

2.1 C_f/SiC의 제조

Carbon fiber Pre-form은 니들펀칭 된 0/90° 구조이며 Polycarbosilane(PCS)은 국내 ToBeM tech에서 제조된 것을 사용하였으며 평균분자량(Mw)은 1400이며 녹는점은 161°C이다. Polycarbosilane(PCS)을 용해시키기 위해 용매로 Xylene(Aldrich)와 Cyclohexene(Aldrich)을 사용하였다. 함침액은 Xylene + PCS(30 wt%) 용액과 Cyclohexene + PCS(30wt%) 배합으로 제조하였다. Fig. 1은 함침공정 모식도를 나타낸다. C_f-Preform 함침 공정은 진공 분위기에서 진행하며, 함침된 C_f-Preform들은 250°C의 질소 분위기에서 건조시켰다. 250°C의 건조가 끝나면 함침-건조과정을 2회 반복한 후 650°C 열처리를 한 후에 아르곤분위기, 10°C/min의 승온속도로 1300°C에서 1시간 동안 열처리 하였다. 이와 같은 방식으로 C_f-Preform은 총 5회 함침-열처리하였다.

2.2 C_f/SiC의 물성평가

고분자 세라믹 전구체인 폴리카보실란(PCS)의 화학 기상 경화(CVC)법에 대한 특성 변화를 알아보기 위해 TG-DTA(METTLER)를 이용하여 불활성기체(아르곤) 중 1000°C 까지 분당 10°C의 속도로 감소되는 PCS의 질량을 측정하였다. 경화과정이 완료된 PCS의 구조적인 변화를 확인하

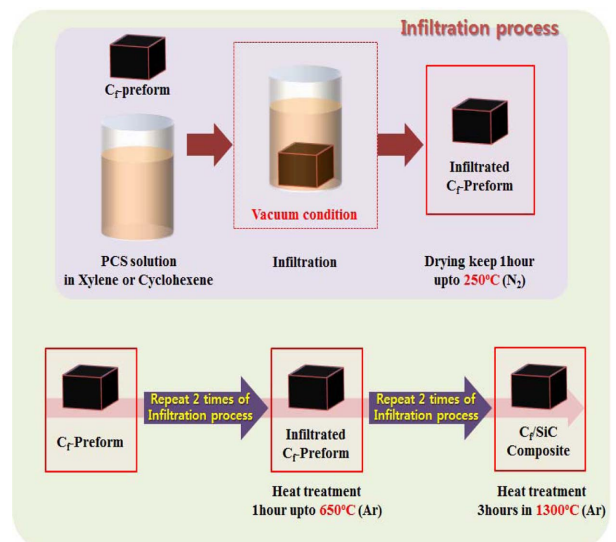


Fig. 1. Schematic diagram of PIP process

Table 1. Properties of Polycarbosilane (PCS)

| Materials | Mw | Melting Point (°C) | Ceramic Yield (%) | Company |
|-----------|------|--------------------|-------------------|---------|
| PCS | 1439 | 161 | 43 | ToBeM |

기 위해서 FT-IR(JASCO)를 이용하여 측정하였다. 총 5회 함침 공정을 하는 C_f/SiC 복합체는 각 공정 횟수마다 Archimedes 법을 이용하여 밀도와 기공률을 측정했고 FE-SEM(JEOL-1000) 분석을 통하여 PIP공정 횟수에 따른 복합체의 밀도화 정도를 확인하였다. 내산화 특성은 TG-DTA(METTLER)를 이용하여 산소 중 1400°C에서 6시간 동안 유지하고 무게 감소량을 측정하여 산화 분위기에서의 내열특성을 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 경화 공정에 따른 PCS의 변화

각각의 경화 공정에 대한 PCS 수율의 변화를 알아보기 위해 TG-DTA(METTLER)를 이용하여 각각 경화 된 PCS를 측정하였다. Fig. 2는 각각 제조된 PCS 용액을 250°C에서 경화한 후에 1000°C까지 분당 10°C의 속도로 열처리 하였을 때 감소하는 질량을 측정한 TGA 데이터이다. 전체적으로 250°C에서 550°C까지 1차적으로 열분해가 일어난다. PCS 내 저분자량의 PCS가 열분해 되는 것으로 이 과정에서 거의 대부분의 중량 감소가 일어난다. 1차 열분해 과정 후에는 550°C에서 800°C까지 PCS내 고분자량의 PCS가 열분해 되는 과정을 거치게 되어 열분해가 완료된다. PCS 원료의 세라믹 수율은 42%(c)이며 Xylene + PCS는 17%정도 상승한 59%(b)이다. 또한 Cyclohexene + PCS의 경우에는 37%가 상승한 79%(a)의 결과를 나타내는데 이는 Xylene + PCS 용액의 수율 보다 20% 더 증가한 결과다. Cyclohexene을 이용하여 PCS를 경화 시키면 PCS에 Cyclohexene이 직접 경화반응에 참여하여 수율을 증가시킨다. 이 결과로 42%의 세라믹 수율을 가지는 PCS가 79%까지 증가할 수 있는 것이다.

PCS의 세라믹수율 증가는 제조공정 횟수의 감소, 열분해시 Preform 내부의 섬유주위로 발생하는 압축응력에 의한 섬유 파괴의 억제 등 중요한 역할을 하게 된다.

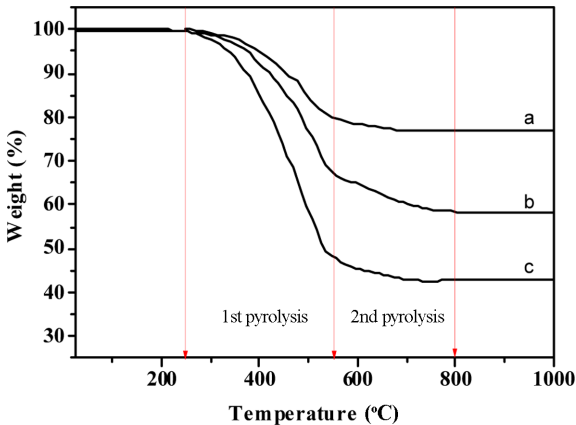


Fig. 2. Weight loss(%) changes of PCS according to temperature. (a) 250°C Cyclohexene + PCS, (b) 250°C Xylene + PCS, (c) As received PCS

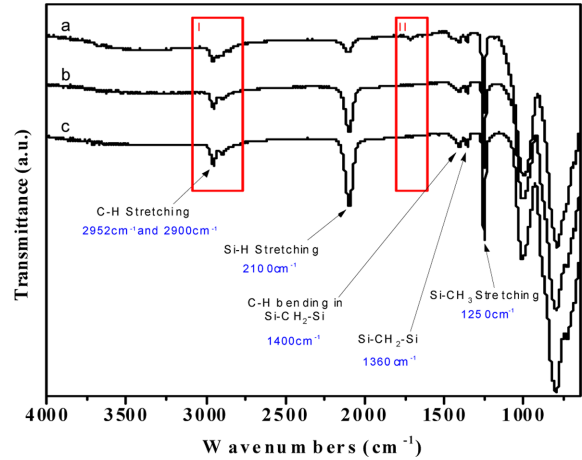


Fig. 3. FTIR graphs of PCS according to treatment

Fig. 3은 각공정별 PCS의 FT-IR 분석결과이다. Xylene + PCS 용액을 250도에서 열처리한 PCS의 경우에는 2100 cm⁻¹에서의 Si-H 피크가 소폭 감소함을 알 수 있다. 이는 PCS 내 Si-H 결합에서 H가 이탈하면서 경화를 위한 가교 결합이 일어났음을 알 수 있다. 그 외에 다른 Peak는 거의 변화가 없다. Cyclohexene + PCS 용액을 250도에서 열처리한 IR 데이터는 일반적인 PCS의 가교 결합과 다른 양상을 보이는데 이는 PCS의 경화에 Cyclohexene이 직접적으로 참여함을 알 수 있다.

3.2 C_f/SiC 복합체의 밀도, 기공률 변화

Fig. 4은 Xylene, Cyclohexene을 이용하여 함침 된 preform을 1300°C까지 열처리한 후 C_f/SiC 복합체의 밀도값이다. Xylene 용액을 이용하여 함침공정을 진행 했을 때 최종 5회에서 밀도값은 1.4 g/cm³이다. 반면 Cyclohexene을 용매로 제조한 C_f/SiC 복합체는 5회에서 밀도값은 1.76 g/cm³을 나타내었다. 이는 Xylene + PCS 용액은 650°C 이상의 온도에서

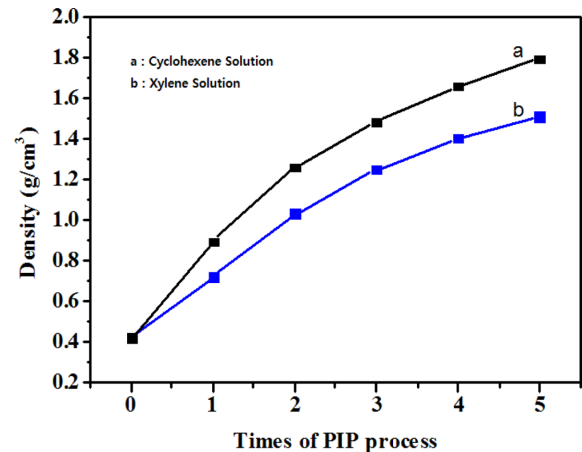


Fig. 4. Density of C/SiC Coposite according to times of PIP process

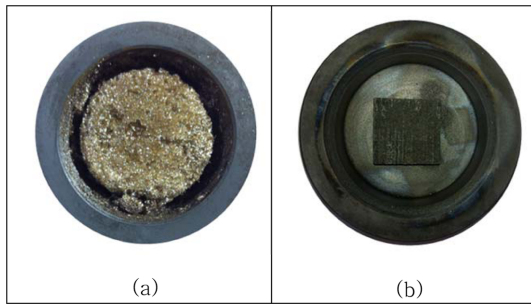


Fig. 5. Photographs of Crucible with PCS after 1300°C heat-treatment (a) Xylene + PCS (b) Cyclohexene + PCS

pre-form 내부의 경화되지 않은 PCS로 인하여 pre-form 밖으로 PCS가 방출되는 현상이 나타났다. 따라서 Xylene + PCS 용액을 이용하여 진행된 PIP 공정은 열처리 과정에서 PCS의 손실을 가져오게 되며 밀도 증가 폭이 감소하게 된다. 반면 Cyclohexene + PCS 용액의 경우에는 완전한 경화가 일어나서 함침된 용액이 preform 밖으로 나오는 현상이 거의 없었기 때문이다. 따라서 Cyclohexene 용액을 사용하여 PIP 공정을 진행한 C_f/SiC 복합재는 밀도가 현저히 높은 결과를 나타낸다.

Fig. 5은 각각 Xylene, Cyclohexene을 용매로 함침액을 제조한 후 열처리한 광학사진이다. Xylene을 용매로 사용한 함침공정은 bubbling 현상이 심하게 나타났다. 반면 Cyclohexene을 용매로 사용한 함침공정은 bubbling 현상이 전혀 나타나지 않았다. 이는 총 2회의 250°C 열처리 과정에서 침투되는 PCS가 경화되지 않았기 때문에 650°C 열분해 시 preform 내부에서 bubbling과 함께 외부로 이탈되는 현상이 나타난다. 이 결과는 preform 내부에 침투한 PCS까지 경화되어 나타난 현상으로써 PCS와 함께 침투한 Cyclohexene이 preform 내부 기공에서 PCS(고체)와 Cyclohexene(기체)로 분리가 되어 이때 분리된 Cyclohexene이 PCS를 경화시키게 되어 preform 내부의 PCS가 경화되는 것이다. C_f/SiC composite는 PIP 공정 횟수의 증가에 따라 밀도가 올라가며 기공률의 감소하게 된다.

3.3 C_f/SiC 복합재의 미세조직

Fig. 6와 Fig. 7은 각각의 PCS 용액으로 PIP 공정을 진행한 C_f/SiC 복합재의 FE-SEM 이미지이다. 각 용액 별로 총 5회의 PIP 공정을 진행한 복합재의 상태는 공정 횟수의 증가에 따라 preform 내 섬유를 중심으로 채워지는 형태를 보인다. Fig. 6은 Xylene + PCS 용액을 이용하여 함침시킨 composites의 함침 별 FE-SEM 이미지인데 1~5회까지 진행됨에 따라 탄소 섬유 사이로 SiC 기지상이 채워지는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 Fig. 5에서와 같이 Xylene을 이용한 함침은 열처리 시 경화되지 않은 PCS 원료가 bubbling 하여 pre-form 밖으로 나와 효율적인 밀도 상승은 어려웠으

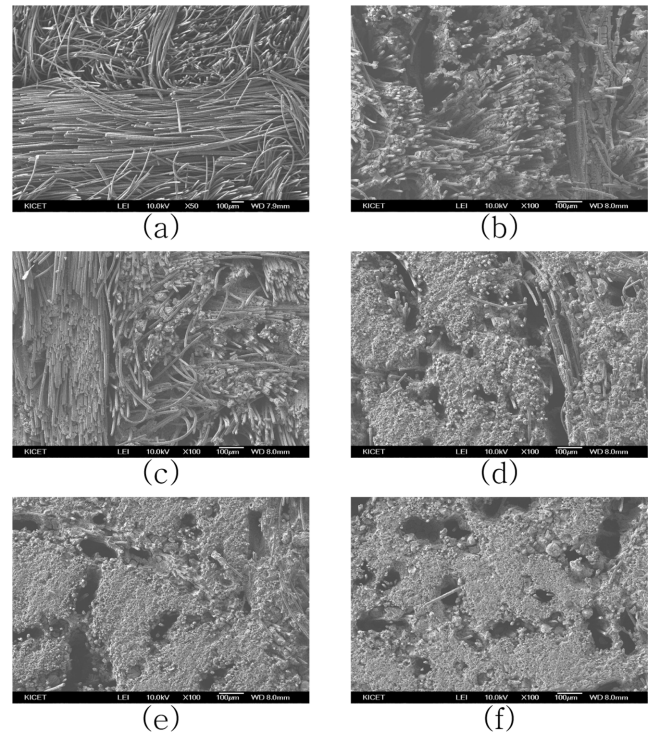


Fig. 6. SEM images of C_f/SiC using Xylene + PCS solution (a) as received, (b) 1ST PIP, (c) 2nd PIP, (d) 3rd PIP, (e) 4th PIP, (f) 5th PIP

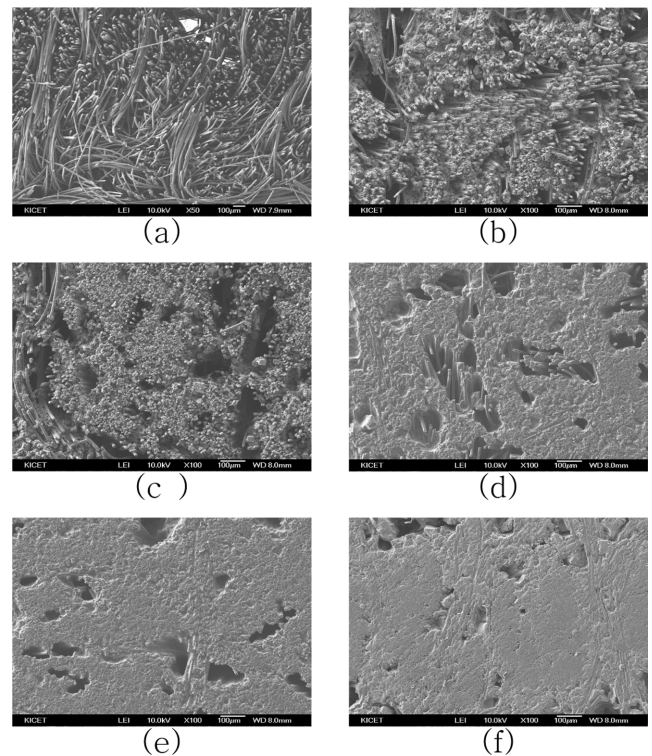


Fig. 7. SEM images of C_f/SiC using Cyclohexene + PCS solution (a) as received, (b) 1ST PIP, (c) 2nd PIP, (d) 3rd PIP, (e) 4th PIP, (f) 5th PIP

며 Fig. 6의 f)에서 기공 내부에 SiC로 전환되어 채워지는 형태가 기공 내부에서 독립적으로 채워지는 형태를 보인다. 이는 열처리 시 PCS가 SiC로 전환되는 과정에서 경화가 진행되지 않은 PCS의 영향으로 사료된다. 반면, Fig. 7은 Cyclohexene + PCS 용액을 이용하여 합침 한 composites의 결과로서 Xylene + PCS 용액을 이용한 composites 보다 더 치밀한 결과를 나타낸다. 이것은 Xylene과는 다르게 PCS가 preform 내에서 Cyclohexene과 경화 반응을 하여 bubbling으로 인한 PCS 배출없이 열처리 된 결과라고 볼 수 있다. 또한 Fig. 7의 f)에서 복합재 내 기공 내부에 독립적으로 전환된 SiC를 확인 할 수 없었는데 이는 preform 내부의 PCS가 완전히 경화가 되어 SiC 기지상으로 전환 시 기공 내벽에서부터 충전 되는 형태를 가지기 때문이다.

3.4 C_f/SiC 복합재의 산화특성

Fig. 8은 총 5회의 PIP 공정을 완료한 복합재의 공기 분위기에서의 산화감량 거동을 나타낸다. 그래프에서 보듯 C_f Preform은 약 600°C 이상에서 열분해가 시작되어 약 900°C 이상에서 시료가 거의 남지 않았으며 고온에서 상대적으로 낮은 산화감량 특성을 나타내었다. 반면 동일한 측정 조건에서 C_f/SiC 복합재는 1400°C까지의 온도에서 질량이 유지되는 결과를 보인다. Xylene + PCS 용액과 Cyclohexene + PCS 용액으로 합침되어 총 5회의 PIP 공정으로 제조된 각각의 C_f/SiC 복합재는 각각 69%, 81%의 잔류량을 보였다. 이는 C_f/SiC 복합재 표면의 탄소 성분이 산소와 반응하여 이산화탄소(Carbon dioxide) 혹은 일산화탄소(Carbon monoxide)로 열분해 되어 나타나는 결과로써 충전 된 기지상의 밀도에 따라 잔류량이 결정되어지는 것으로 생각된다. 1021°C, 1121°C에서 C_f/SiC 복합재 시료의 질량이 소폭 증가하는 것을 확인 할 수 있는데 이러한 질량 증가의 원인은 C_f/SiC 복합재 표면에 있는 탄화규소 기지상의 Si 성분이 공기 중 산소와 결합하여 이산화실리콘(Silicon dioxide)을 형성하여 C_f/SiC 복합재 표면에 막을 형성하게 되기 때문이다. 이러

한 산화막은 C_f/SiC 복합재의 산화작용을 억제 시켜 주는 역할을 하게 되어 C_f/SiC 복합재료의 열안정 특성을 증가 시키게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 유기 용매를 이용하여 고분자 전구체를 합침 시키는 LP PIP 공정의 시간적인 단축을 위해 진행 되었으며 PCS의 경화 반응에 직접 참여 하는 것으로 알려진 Cyclohexene을 이용하여 비교하는 실험을 진행하였다.

FE-SEM 분석을 통하여 Cyclohexene을 이용한 PIP 공정과 Xylene을 이용한 PIP 공정을 비교하였을 때 Cyclohexene을 이용한 PIP 공정이 보다 높은 밀도 증가 효율을 나타내는 것을 확인하였다. 이는 Cyclohexene을 이용하여 화학 기상 경화(CVC)법으로 경화된 PCS의 세라믹 수율이 42%에서 79%로 증가한 결과로 Xylene을 이용했을 때 보다 횡수 당 밀도 증가량이 높았기 때문이다. Cyclohexene을 이용하여 화학 기상 경화(CVC)법을 이용하여 경화과정이 진행되면 Preform 내부의 PCS까지 경화과정이 완료되기 때문에 loss 없이 PCS가 충전 되어 PIP 공정 횡수 당 높은 효율로 밀도가 증가할 수 있는 것이다.

고분자 함침 열분해(PIP)법과 화학 기상 경화(CVC)법을 이용하여 제조된 C_f/SiC 복합재의 공정 횡수 당 밀도 증가 효율이 Xylene을 이용하여 제조된 C_f/SiC 복합재보다 높은 것을 확인할 수 있었으며 결과적으로 동일한 횡수의 공정으로 제조된 복합재의 내산화 특성 또한 화학 기상 경화(CVC)법으로 경화과정이 진행된 C_f/SiC 복합재가 더욱 높은 고온 잔류량을 나타내는 결과를 얻을 수 있었다. 화학 기상 경화(CVC)법을 이용하여 PIP 공정을 진행할 경우 경화 공정의 단순화, 공정 시간의 단축이라는 장점을 가지게 되어 후에 양산공정으로 이용할 수 있는 가능성을 기대 할 수 있다.

후 기

본 연구는 핵심소재사업으로 연구과제가 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

참고문헌

1. Dong, S., Wang, Z., Zhou, H., Kan, Y.M., Zhang, X., Ding, Y., Gao, L., Wu, B., and Hu, J., "Research Progress in SiC-Based Ceramic Matrix Composites", *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 49, No. 4, 2012, pp. 295-300.
2. Camus, G., Guillaumat, L., and Baste, S., "Development of Damage in a 2D Woven C/SiC Composite under Mechanical Loading: I. Mechanical Characterization", *Composites Science and Technology* Vol. 56, 1996, pp. 1363-1372.
3. Colombo, P., Mera, G., Riedel, R., and Soraru, G.D., "Polymer-

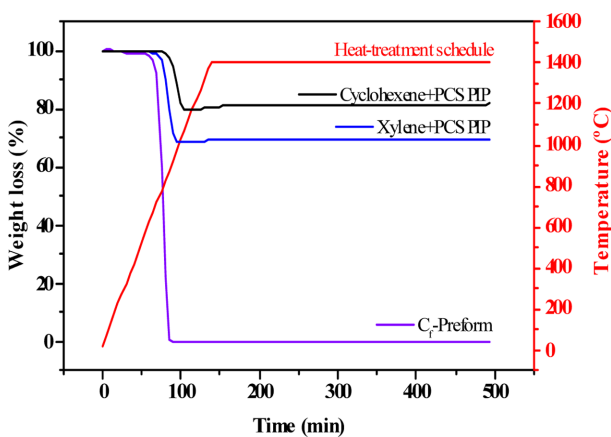


Fig. 8. Weight loss of C_f/SiC according to temperature and time

- Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 93, No. 7, 2010, pp. 1551-2916.
- Chen, S., Hu, H., Zhang, Y., He, X., and Mei, M., “Rapid Densification of C/SiC Composites by Joint Processes of CLVD and PIP”, *Materials Letters*, Vol. 65, 2011, pp. 3137-3139.
 - Ian, A., Davies, J., and Rees D. Rawlings, “Mechanical Properties in Compression of CVI-densified Porous Carbon/carbon Composite”, *Composites Science and Technology*, Vol. 59, 1999, pp. 97-104.
 - Taguchi, T., Hasegawa, Y., and Shamoto, S., “Effect of Carbon Nanofiber Dispersion of the Properties of PIP-SiC/SiC Composites”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 417, 2011, pp. 348-352.
 - Xingui, Z., Yua, Y., Changrui, Z., Boyun, H., and Xueye, L., “Effect of Carbon Fiber Pre-heat-treatment on the Microstructure and Properties of C_f/SiC Composites”, *Materials Science and Engineering*, Vol. 433, 2006, pp. 104-107.
 - Taki, T., Maeda, S., Okamura, K., Sato, M., and Matsuzawa, T., “Oxidation Curing Mechanism of Polycarbosilane Fibres by Solid-state ²⁹Si high-resolution NMR”, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 6, 1987, pp. 826-828.
 - Takeda, M., Sakamoto, J., Imai, Y., and Ichikawa, H., “Thermal Stability of the Low-oxygen-content Silicon Carbide Fiber, Hi-Nicalon™, Composites”, *Science and Technology*, Vol. 59, 1999, pp. 813-819.
 - Mao, X.H., Song, Y.C., Li, W., and Yang, D.X., “Mechanism of Curing Process for Polycarbosilane Fiber with Cyclohexene Vapor”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 105, 2007, pp. 1651-1657.