

방사선을 이용한 SiC 복합체 제조
공정 연구

Development of the fabrication process
of SiC composite by radiation beam

KAERI

한국 원자력 연구소

제 출 문

한국원자력연구소장 귀하

본 보고서를 2004/05년도 “방사선을 이용한 SiC 복합체 제조 공정 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2006. 1. .



연구 책임자 : 박 지 연

연구 원 : 김 원 주

정 충 환

우 창 현

류 우 석

요 약 문

I. 제 목

방사선을 이용한 SiC 복합체 제조 공정 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 2004년부터 GEN-IV 원자력 시스템 개발이 VHTR을 중심으로 국제공동연구로 추진되고 있음. 고온에서 운전되는 원자로의 개발은 고온에서 내방사선 특성이 우수한 노심구조재의 필요성을 요구함. SiC 복합체는 내방사선성 우수한 고온 구조재 후보소재의 하나로 원자력 선진국에서 연구개발이 진행되고 있음.
- 2010년대 ITER의 건설, 2030년 이후 Demo Reactor의 실현을 목표로 하는 핵융합로 관련 분야에서도 고온, 저방사화 특성을 지닌 블랭킷 소재의 개발이 요소기술로 그 중요성이 크게 대두되고 있으며, SiC 복합체가 유망한 후보소재로 연구되고 있음.
- SiC 복합체를 제조하는 방법들 중에서 고분자 원료물질로부터 SiC 복합체를 제조하는 방법인 PIP 공정에서는 수율 향상을 위하여 경화공정이 필수적으로 요구됨. 그런데 열산화 경화법을 사용하면 공정 중 산소 농도 제어가 어렵고, 휘발성 물질이 발생하며, 이로 인한 내열성 감소와 균열발생 등 특성 저하가 발생됨. 이러한 단점을 극복하고 공정시간 단축 및 개선된 특성을 지닌 복합체를 제조하는 방안의 하나로 방사선 이용 복합체 제조 기술이 신기술로 대두되고 있음.
- RT 기술은 국가 6T 기술의 하나로서 전자빔이나 감마선을 이용하는 기술이 소재개발을 위한 새로운 tool로 활용이 증가되고 있으며, 방사선을 이용한 세라믹스 복합소재 제조공정 개발은 방사선 이용 신소재 개발 기술의 하나로 다양한 활용이 기대됨.
- 원자력 선진국에서는 기술 고도화, 개발비용 저감 등을 이유로 국제 공동연구 추진을 위한 infra 구축을 꾀하고 있음. 이에 한 축이 되기 위해서는 소재 개발 및 평가와 관련된 기반 기술의 확보가 매우 중요함
- 방사선 이용 SiC 복합체 제조 기술은 원자력 분야뿐만 아니라 일반 산업에 다양한 용도를 갖고 있기 때문에 타 산업의 소재 개발에도 요소기술을 제공할 수

있으며, 소재기술 G5에 진입하려는 국가적인 과제에도 기여할 수 있음.

III. 연구개발의 내용 및 범위

최종목표 : 전자선을 이용한 SiC 복합체 제조 공정 개발

연구개발내용 및 범위

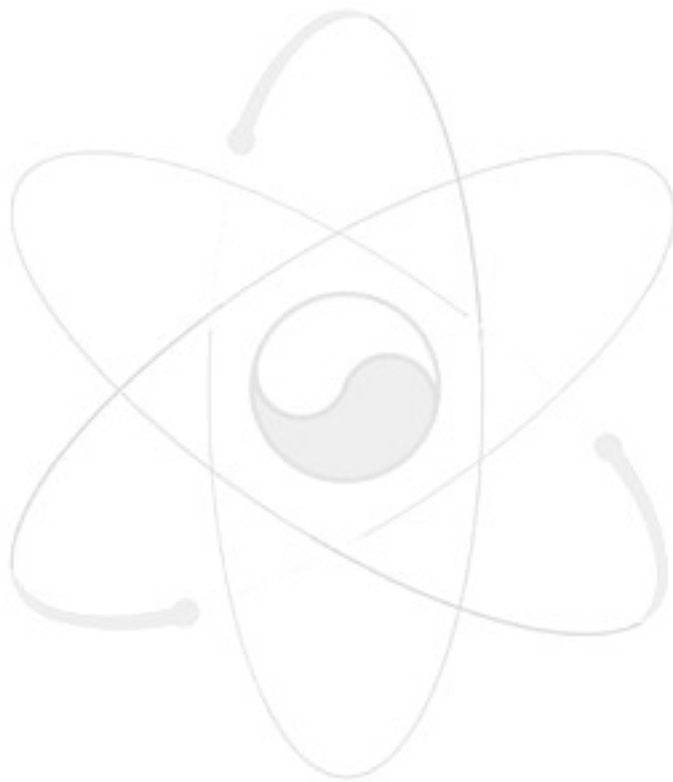
- 전자빔을 이용한 경화(curing) 공정 개발 및 특성 평가
 - . 자료 수집 및 조사용 치구 설계 및 제작
 - . 슬러리 함침 장치 설계 및 제작
 - . PCS(Polycarbosilane)등의 고분자 원료를 이용한 슬러리 제조 특성 평가
 - . 슬러리 침투(impregnation) 공정 개발
 - . 전자선을 이용한 고분자 슬러리 경화 공정변수 비교
- 전자빔 이용 SiC 복합체 제조 공정 최적화
 - . 전자빔을 이용한 고분자 슬러리 경화 공정 최적화
 - . 복합체 치밀화 거동 평가

IV. 연구개발 결과

- SiC fabric 함침장치와 적층장치 설계 및 제작 완료
 - ▶ 외형 및 치수는 본문 사진 및 도식적 그림 참조
- 전자빔 조사를 위한 시편 holder 설계 및 제작 완료
 - ▶ 실제 모습은 본문 사진 참조
- PCS의 온도에 따른 반응 거동 분석 :
 - ▶ 약 200°C에서 무게 증가와 동시에 발열반응 발생 및 약 500°C에서 organic side group의 분해와 Si-C 골격의 형성에 의한 무게 감소 관찰
- PCS의 승온속도 변화에 따른 열간 거동 평가 :
 - ▶ 승온 속도가 증가함에 따라 점차적으로 수율이 다소 감소하는 경향을 보이지만, 66~72 wt% 정도의 수율을 보이고 있으며, 60°C/h 이상의 빠른 승온 속도로 승온을 하였을 경우는 foam의 형성과 함께 급격한 수율 감소 발생
- PCS의 열산화 경화 효과 분석
 - ▶ 열산화를 통한 경화 처리 공정 후의 SiC 세라믹스는 경화 처리를 하지 않은 경우에 비해 높은 수율(82%)을 나타내나, 산소함량이 상대적으로 많음

- PCS의 열산화 경화 공정과 전자빔 경화 공정 효과 비교
 - ▶ 열산화에 의한 경화 처리와 전자빔에 의한 경화 처리를 행한 PCS의 수율은 모두 82 wt% 정도로 높은 수율을 나타냄.
- PCS의 전자빔 조사량 특성 비교
 - ▶ 전자빔 조사량을 10 MGy와 15 MGy로 차이를 두었지만 수율은 비슷함.
- SiC/PCS 슬러리 조성에 따른 슬러리의 특성
 - ▶ SiC 분말의 첨가량이 많을수록 점도는 높아지며, 본 연구에서는 평균입경이 1 μm 인 SiC 분말을 사용하였는데 SiC/PCS가 0.5 일 때 점도의 상승폭이 컸으며, 0.75이상에서는 상승폭이 감소하였음. 복합체 내에 침투되어 들어가는 슬러리의 양은 슬러리의 점도와 같은 경향을 나타내는 것을 볼 수가 있었음.
- SiC/PCS 슬러리 조성 변화에 따른 수율 및 밀도 변화
 - ▶ 전 조성에서 약 80% 이상의 높은 수율을 얻었으며, 특히, SiC/PCS의 비를 5이상 유지하면 86~90%의 수율을 얻을 수 있었음. 앞의 PCS만 전환시킨 공정에서 얻어진 수율을 고려하면 슬러리에 첨가된 PCS가 대부분 전환되었다고 판단됨
- 경화 방법에 따른 SiC 복합체의 수율 및 밀도 비교
 - ▶ 복합체 제조를 위하여 사용된 슬러리의 모든 조성에서 전자빔 경화 공정을 행하였을 경우가 열산화 경화 공정을 행하였을 경우보다 더 높은 수율과 밀도 값을 얻을 수가 있었음.
- 경화 방법에 따른 SiC 복합체의 산소 함량 비교
 - ▶ 전자빔 경화 방법을 사용하였을 경우가 열산화 경화 방법을 사용하였을 때보다 산소 함량이 적은 것을 알 수 있었음.
- 전자빔 에너지 량에 따른 복합체의 특성
 - ▶ 수율은 조사량 (2, 10, 15 MGy)에 관계없이 모두 95% 이상으로 높았고, 산소의 함량은 열분해 온도를 1500°C 이상으로 유지하면 0.5 wt% 이하도 가능하였음.
- 열분해 온도 변화에 따른 수율 및 산소량 변화
 - ▶ 전자빔 경화를 이용하면 열분해 온도(1300, 1400, 1500°C)에 상관없이 모든 경우에서 90% 이상의 수율을 얻을 수 있었으며, 열산화 경화의 경우는 85% 이상 값을 나타내었음. 산소함량은 열분해 온도를 1400°C 이상으로 하면 급격히 줄어들었으며, 두 경화공정 모두가 1 wt % 이내로 매우 적은 양만 관찰되었음.

- 국외 학술대회 발표 3편, 국내 학술 대회 발표 6편, 연구소 기술보고서 (KAERI/TR-2851/2004) 1건, 국내 학회지 게재 1편



SUMMARY

I . Project Title

Development of the fabrication process of SiC composite by radiation beam

II. Objective and Importance of the Project

Objective : Development of the fabrication process of SiC composite using electron beam

Importance :

- GEN-IV program was launched for development of the next generation nuclear energy system in 2004 as an international work. In order to operate the nuclear system at higher temperatures, core materials with a good irradiation resistance at high temperatures must be developed. SiC composite is one of candidates for high temperature structural materials.
- Among several fabrication processes for SiC composite, the PIP process includes the curing and pyrolysis process. During the PIP process, the thermal oxidation curing method was generally applied. But this process has some disadvantages; difficulty in the control of oxygen contents and volatilization of many constituents. Therefore, degradation of high temperature properties could be taken place. To overcome these disadvantages and reduce the process time, a new method using radiation beam has been proposed as one of the effective methods for the fabrication of SiC composite.
- The beam technology using electron beam or gamma ray beam belongs to the radiation technologies which is one of intensive national research programs . This technology is applying to develop the various kinds of new and improved materials. The development of the fabrication process of ceramic composite using beam irradiation is

expected to be one of important beam applied technologies for the development of new materials.

- Establishment of the development technologies of materials included composites can be applied to the nuclear industry as well as the various industries such as defense, space, energy industries, etc.

III. Scope and Contents of Project

- Development of the curing process using electron beam and characterization of the converted products
 - . Literature review
 - . Design and manufacture of the test fixtures for electron beam irradiation
 - . Design and manufacture of the slurry impregnation apparatus
 - . Characterization of slurry prepared using polymer precursor like PCS (Polycarbosilane)
 - . Development of the slurry impregnation process
 - . Development of the electron beam curing process for the conversion of polymer precursor slurry
- Optimization of the fabrication process for SiC composite by electron beam
 - . Development of the optimum curing method
 - . Evaluation of the densification behaviors of SiC composite by the PIP process

IV. Result of Project

- Design and manufacture of the impregnation and stacking apparatus for SiC fabric
 - ▶ Addition of the drawing and the photos of the manufactured apparatus in the main text
- Design and manufacture of the specimen test fixtures for electron beam irradiation.
 - ▶ Addition of the photo of the manufactured fixture
- Analysis of the reaction behaviors of PCS with temperatures :

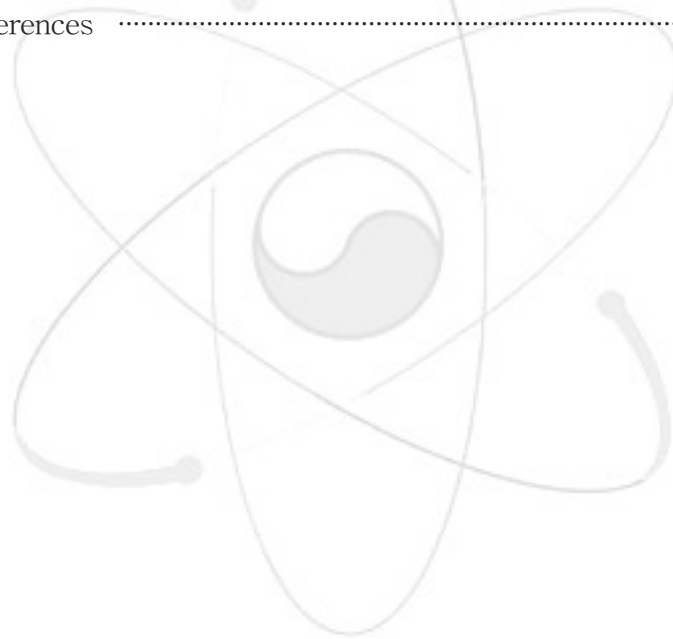
- ▶ A weight gain with an exothermic reaction around 200°C and a weight loss from a decomposition of organic side group and a formation of S-C bonds around 500°C were observed.
- Analysis of the reaction behaviors of PCS with heating rates :
 - ▶ The yields were gradually decreased with increase of the heating rates. The yields of 66~72 wt%, were obtained. But, the yield was stiffly decreased and a porous foam was formed at the heating rates of faster than 60°C/h
- Analysis of oxidation curing effects of PCS
 - ▶ The yield of SiC ceramics cured by the thermal oxidation process was 82%, which was more than those by the non curing process. But larger oxygen contents was produced by the thermal oxidation curing process.
- Comparison of effects of the curing methods on the conversion of PCS
 - ▶ The thermal oxidation and the electron beam curing methods resulted in similar yields of PCS, about 82 %.
- Comparison of effects of the full dose of electron beam on the conversion of PCS
 - ▶ The conversion of PCS was performed using the electron beam curing with the full doses of 10 MGy and 15 MGy. The yields were similar irrespective of the full doses.
- Characterization of SiC/PCS slurry with the compositions
 - ▶ The viscosity of slurry increased with increasing the amounts of SiC powders in SiC/PCS slurry. The amounts of slurries impregnated into the preform were increased with increasing of the amounts of SiC powder.
- Yield and density variations with the compositions of SiC/PCS slurry
 - ▶ The yields were more than 80% irrespective of the compositions of SiC/PCS slurry. Especially, larger yields of 86~90% were obtained above the SiC/PCS ratio of 5.
- Comparison of yield and density of SiC composite with the curing methods
 - ▶ The yields and densities of composites prepared by electron beam curing were higher than those by thermal oxidation curing through all compositions of slurries.

- Comparison of oxygen contents of SiC composite with the curing methods
 - ▶ The oxygen contents of composites prepared by electron beam curing were less than those by thermal oxidation curing.
- Characterization of composite with the full doses of beam energy
 - ▶ The yields were more than 95% irrespective of full doses of electron beam (2, 10, 15 MGy). The oxygen contents were less than 0.5 wt% at the pyrolysis temperature of above 1500°C.
- Variations of yield and oxygen contents with the pyrolysis temperatures
 - ▶ The yields of composite prepared by electron beam curing were more than 90% irrespective of the pyrolysis temperatures (1300, 1400, 1500°C). Using thermal oxidation curing, the yields were larger than 85%. The oxygen contents were abruptly decreased at the pyrolysis temperatures of above 1400°C. The oxygen contents were less than 1 wt % in both curing processes.
- presentation paper : 9,
technical report (KAERI/TR-2851/2004) : 1,
published paper : 1

Contents

Summary (in Korean)	2
Summary (in English)	6
Contents	10
List of figures	14
List of tables	16
Chapter 1. Introduction	17
Chapter 2. A state of the Art	19
Section 1. Fiber reinforced SiC based composite	19
Section 2. Fabrication method of fiber reinforced SiC composite	23
1. Polymer impregnation and pyrolysis method	23
2. Liquid metal impregnation method	23
3. Chemical vapor infiltration method	24
4. Hot pressing method	24
Section 3. Polymer impregnation and pyrolysis process	25
1. Curing process and reaction mechanism	26
2. Pyrolysis	28
Chapter 3. Workscopes and results	30
Section 1. Experimental methods	30
1. Characterization and thermal behaviors of PCS	30
2. Fabrication of slurry and preform	32
3. Experimental apparatus	33
A. Fabrication apparatus for composite	33
B. Electron beam irradiation apparatus	34
4. Characterization of composite	35
Section 2. Results and discussion	36
1. Formation of SiC with the types of the PCS conversion process	36
2. High temperature stability of SiC with the types of the PCS conversion process	39
3. Comparison of curing behaviors of PCS between the thermal oxidation and the electron beam methods	41

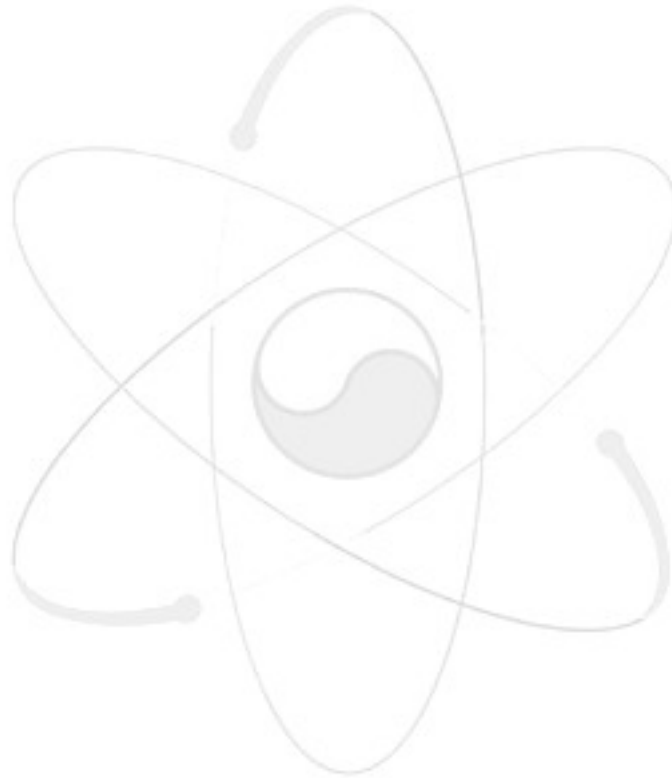
4. Characterization of composite with the composition of slurry	42
A. Characterization of slurry with the compositions	42
B. Variations of yields and densities with the composition	44
5. Characterization of composite with the curing methods	45
A. Comparison of yields and density with the curing methods	46
B. Comparison of oxygen contents with the curing methods	48
6. Characterization of composite with the electron beam energy	49
7. Variations of yields and oxygen contents with pyrolysis temperatures	51
Section 3. Conclusion	55
Chapter 4 Degree of Achievements and Impacts	57
Chapter 5 Application Plans of R & D Results	58
Chapter 6 References	59



목 차

요약	2
목차	12
그림 목차	14
표 목차	16
제 1 장 서론	17
제 2 장 국내외 기술 개발 현황	19
제 1 절 장섬유 강화 SiC계 복합재료	19
제 2 절 장섬유 강화 탄화규소 복합재료의 제조법	23
1. 고분자 함침 열분해(PIP) 법	23
2. 액상함침(LSI) 공정	23
3. 화학침착(CVI) 법	24
4. 고온가압 소결법	24
제 3 절 고분자 함침 열분해법	25
1. 경화(curing) 공정 및 반응기구	26
2. 열분해	28
제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과	30
제 1 절 실험 방법	30
1. PCS 특징 및 열간 거동 변화	30
2. 슬러리 및 preform 제조	32
3. 실험 장치	33
가. 복합체 제조 장치	33
나. 전자빔 조사 장치	34
4. 복합체 특성분석	35
제 2 절 결과 및 고찰	36
1. PCS의 전환공정에 따른 SiC의 형성	36
2. PCS의 전환공정에 따른 SiC의 고온 안정성	39
3. PCS의 산화경화와 전자빔 경화 비교	41
4. 슬러리 조성 변화에 복합체의 특성	42
가. 조성에 따른 슬러리의 특성	42
나. 슬러리 조성 변화에 따른 수율 및 밀도 변화	44

5. 경화방법에 따른 복합체의 특성	45
가. 경화 방법에 따른 수율 및 밀도 비교	46
나. 경화 방법에 따른 산소 함량 비교	48
6. 전자빔 에너지 량에 따른 복합체의 특성	49
7. 열분해 온도 변화에 따른 수율 및 산소량 변화	51
제 3 절 결 론	55
제 4 장 연구 개발목표 달성도 및 대외 기여도	57
제 5 장 연구개발 결과의 활용 계획	58
제 6 장 참고 문헌	59



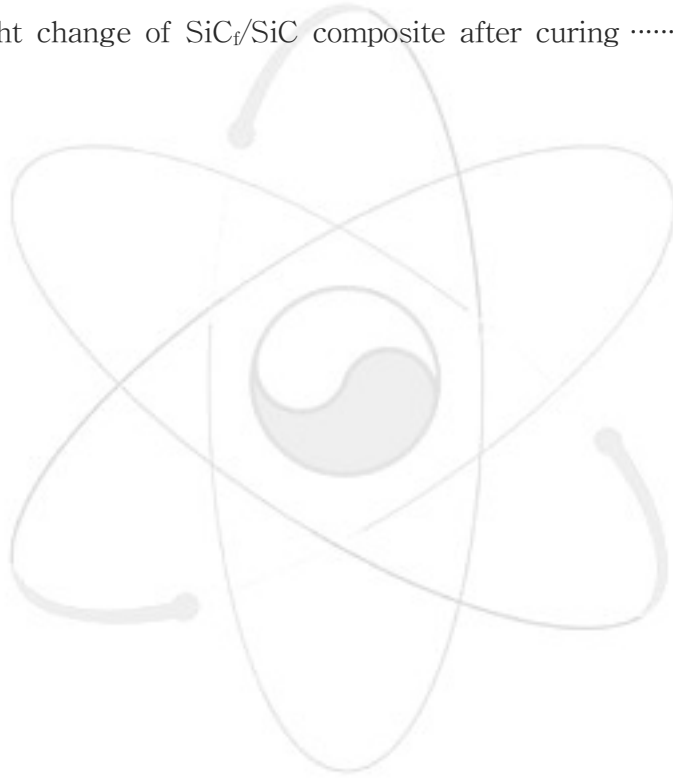
그림목차

Fig. 1. Typical stress-strain curve for fiber-reinforced composite	22
Fig. 2. Schematic of crack propagation	22
Fig. 3. Block diagram of the fabrication of SiC fibers by oxidation curing and electron beam curing	26
Fig. 4. FT-IR spectra of PCS and cured PCS fibers	27
Fig. 5. Chemical structural model of polycarbosilane cured by electron irradiation (above) and oxidation (below)	28
Fig. 6. FT-IR spectra of Polycarbosilane, NIPUSI™ type A	31
Fig. 7. Hot-forging system for stacking of slurry infiltrated fabrics	33
Fig. 8. Electron beam irradiation facility ; (a) electron beam accelerator, (b) irradiation room and (c) specimen holder	34
Fig. 9. TG-DTA trace of as-received PCS in air	36
Fig. 10. Yield of SiC-based ceramics with conversion process	37
Fig. 11. Oxygen contents of obtained SiC-based ceramics with the conversion processes	38
Fig. 12. FT-IR spectra of SiC-based ceramic	38
Fig. 13. XRD patterns of obtained SiC-based ceramics	39
Fig. 14. XRD patterns of heat treated SiC-based ceramics at 1600°C in vacuum	40
Fig. 15. Weight loss of SiC-based ceramics after heat treatment	40
Fig. 16. Yield of PCS prepared by different curing methods	41
Fig. 17. Viscosity of slurry with slurry compositions	42
Fig. 18. Content of slurry in composite with slurry compositions	43
Fig. 19. Yield of PCS with a ratio of SiC/PCS of slurry	44
Fig. 20. Density of SiC _f /SiC composite with a ratio of SiC/PCS of slurry	45
Fig. 21. Yield of SiC _f /SiC composite with different curing methods	47

Fig. 22. Density of SiC _f /SiC composite with different curing methods	47
Fig. 23. Oxygen content of SiC-based ceramics with different curing method	48
Fig. 24. FT-IR spectra of PCS with different curing method	49
Fig. 25. FT-IR spectra of SiC _f /SiC composites with different curing method	50
Fig. 26. Yield of SiC _f /SiC composite with the full dose of electron beam	50
Fig. 27. Oxygen content of SiC _f /SiC composite prepared by EB curing with different full doses with pyrolysis temperature	51
Fig. 28. Yield of SiC _f /SiC composite prepared by EB curing with pyrolysis temperature	52
Fig. 29. Yield of SiC _f /SiC composite prepared by thermal oxidation curing with pyrolysis temperature	52
Fig. 30. Oxygen content of SiC _f /SiC composite prepared by EB curing with pyrolysis temperature	53
Fig. 31. Oxygen content of SiC _f /SiC composite prepared by thermal oxidation curing with pyrolysis temperature	54

표목차

Table 1. Advantages and disadvantages of C_f/C , C_f/SiC and SiC_f/SiC composite	20
Table 2. Toughening mechanisms of ceramic matrix fiber composite	21
Table 3. Characteristics of Polycarbosilane, NIPUSI™ type A	30
Table 4. Composition of slurry mixed with SiC powder and PCS dissolved hexane solution	32
Table 5. Weight change of SiC_f/SiC composite after curing	46



제 1 장 서 론

2002년부터 GEN-IV 원자력 시스템 개발이 초고온 가스냉각로 (VHTR)를 중심으로 국제공동연구로 계획되어 추진되고 있다. 고온/ 고방사선 환경에서 운전되는 원자로의 개발은 고온에서 내방사선 특성이 우수한 노심 구조재를 필요로 하며, 이러한 요구조건을 만족시킬 수 있는 후보소재의 하나로 SiC 복합체가 원자력 선진국에서 연구/개발되고 있다. 또한, 2010년대 ITER의 건설, 2030년 이후 실증로의 실현을 목표로 하는 핵융합로 관련 분야에서도 고온, 저방사화 특성을 지닌 블랭킷 소재의 개발이 요소기술로 그 중요성이 크게 대두되고 있으며, SiC 복합체가 유망한 후보소재로 연구되고 있다.

SiC와 같은 구조용 세라믹스 재료는 내열성, 내마모성, 내식성 및 고온 특성 등이 우수하기 때문에 기존 금속재료로는 사용이 곤란한 분야에 다양하게 응용될 수 있다. 그러나 세라믹스의 취약점인 취성 파괴로 인해 응용에 제한을 받고 있다. 이러한 세라믹스의 취성과파괴 거동 특성을 개선하고자 복합체 개발에 대한 연구가 진행되고 있다. 복합화 방법에는 입자분산 강화법, 층상구조 강화법 및 장섬유 강화법으로 크게 분류해 볼 수 있으며, 특히 장섬유 강화법은 인성 증진에 가장 효과적인 것으로 알려져 있다. 대표적인 장섬유 강화 세라믹스로는 산화물 섬유 강화 산화물 및 비산화물이 있고, 또한 C_f/C , C_f/SiC , SiC_f/SiC 가 있다.

SiC 장섬유 강화 SiC 복합체의 제조공정으로는 CVI (Chemical Vapor Infiltration)법, RS(reaction sintering) 법, PIP (Polymer impregnation and pyrolysis) 법 및 hot pressing 법 등이 있다. CVI 법은 Si와 C가 화학정량비를 이루고, 불순물이 적은 성능이 우수한 복합체를 만들 수 있다. 그러나 원료기체가 복합체 내로 침투하는 동안 반응경로를 막는 canning 효과로 인하여 잔류기공이 남는 문제점이 있으며, 이를 극복하기 위하여 반응속도를 제어하려는 다양한 기술적인 제안이 시도되고 있다. RS법은 용융 함침법(melt infiltration method)이라고도 하며, 반응소결 SiC법으로 SiC 기물을 만드는 방법을 적용한 것으로 섬유 강화재 preform에 SiC와 C 분말로 구성된 슬러리를 침투시킨 뒤 용융 Si와 1450°C 이상에서 반응시켜 C와 Si가 반응하여 SiC를 만들므로 SiC 기지상이 얻어지는 방법이다. 이 방법은 복잡하고 대형인 형상을 쉽게 치밀하게 만들 수 있으나, 미 반응 규소나 탄소가 남아 있게 되고 강화재로 사용된 섬유가 손상을 입을 가능성이 있는 단점이 있다. PIP 법은 슬러리 함침법 (slurry infiltration method) 이라고도 하며, polysilanes, polysiloxanes, polysilazanes와 같은 pre-ceramic 고분자

체를 섬유 강화재 preform에 침투시킨 뒤 열분해하는 과정을 통하여 기지상이 치밀해 질 때까지 침투-열분해 공정을 반복하여 복합체를 만드는 방법이다. 이 방법에서는 열분해 온도가 낮은 유기물을 pre-ceramic 내에서 분해하므로 공정 온도가 1200°C 정도로 다른 공정에 비하여 낮고, 복잡한 형상의 기물도 만들 수 있는 장점은 있으나, 열분해 공정을 거쳐야 하므로 치밀한 복합체를 얻기 위해서는 반복된 공정을 되풀이하여야 하며, 아직까지는 공정 반복횟수가 너무 많아 경제적인 측면에서 실용화에 어려움이 있다. PIP 공정은 고분자 원료물질로 SiC를 제조하는 동안 열산화 경화법을 사용하면 공정 중 산소 농도 제어가 어렵고, 휘발성 물질이 발생하며, 이로 인한 내열성 감소와 균열발생 등 특성 저하가 발생된다. 이러한 단점을 극복하고 공정시간 단축 및 개선된 특성을 지닌 복합체를 제조하는 방안의 하나로 방사선 이용 복합체 제조 기술이 신기술로 대두되고 있다.

본 연구에서는 미래형 원자력 에너지 시스템에 적용할 고순도 SiC_f/SiC 복합체 제조공정들 중의 하나인 PIP 공정을 개발하고자 하였다. PIP 공정은 고분자를 열분해하여 무기물을 얻는 대표적인 공정으로, SiC_f/SiC 복합체의 경우는 원료 고분자 물질로 polycarbosilane (PCS)을 이용하며, 1300°C 이상에 열분해시키므로 무기물인 SiC를 만든다. 이 공정을 고분자 전환공정이라 하며, 공정 수율을 높이기 위하여 전환공정 중 경화공정이 필수적으로 요구된다. 경화공정은 일반적으로 열산화 공정이 적용되나, 비산화물계 무기물을 전환시키고자 할 때는 산소의 개입에 따른 순도의 저하와 고온 안정성 손상이 큰 문제로 대두된다. 이를 극복하는 방법의 하나가 전자빔을 이용한 고분자 경화공정을 개발이며, 본 연구에서도 전자빔 경화공정을 최적화하여 산소성분이 낮은 고순도 복합체 제조공정을 개발하고자 하였다. 1차년도 연구에서는 복합체 전환공정 개발을 위한 전초로 고분자 원료물질인 PCS 전환공정 이해와 전자빔 경화공정 확립에 초점을 맞추어 연구를 진행하였다. 이를 위하여 전자빔 조사용 치구설계 및 제작, 슬러리 함침 장치 설계 및 제작, 고분자 원료물질인 polycarbosilane (PCS)를 이용한 슬러리 제조 특성 평가, 슬러리 함침 공정 개발 및 열산화 경화공정과 전자빔 경화공정을 슬러리의 경화 특성을 비교하여 고분자 전구체를 이용한 복합체 제조를 위한 기반기술을 확보하였다. 2차년도 연구에서는 SiC 복합체 제조 공정에 초점을 맞추어 전자빔을 이용한 고분자 슬러리 경화공정 확립과 복합체 치밀화 거동 평가를 통하여 고순도 SiC_f/SiC 복합체를 제조하고자 하였다.

제 2 장 국내외 기술 개발 현황

제 1 절 장섬유 강화 SiC계 복합재료

C 및 SiC 계 세라믹스는 열적, 기계적, 화학적 안정성이 우수하며 중성자 조사에 의한 유도 방사능이 매우 낮기 때문에 제4세대 원전 중 가스냉각형 원자로나 상용 핵융합로의 노내 구조물 후보재로 고려되고 있다. C 및 SiC 의 우수한 고온 기계적 특성, 화학적 안정성은 높은 냉각재 온도를 달성할 수 있고 이에 따라 열효율이 45~60%에 이르는 우수한 성능의 원자로 설계를 가능하게 한다. 그러나 단일상(monolithic) 세라믹스가 원전용 소재로 사용되기 위해서는 취성 파괴로 인한 응용의 제약이 극복되어야만 한다. 이를 위한 방법의 하나로 강화재(reinforcing material)와 강화재를 결합해 주는 기지(matrix)상으로 구성되는 복합재료의 개발과 관련된 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 세라믹 복합재료는 기계적 물성이 우수한 보강재를 입자, 휘스커, 또는 섬유를 분산시켜 복합화 한 것으로서, 입자 또는 휘스커 강화 세라믹 복합재료는 단일상 세라믹스의 파괴에너지 범위를 크게 벗어나지 못하지만, 섬유 강화 세라믹 복합재료는 기지에 응력이 가해져 균열이 전파될 때 섬유가 에너지를 흡수하는 역할을 하여 세라믹스의 파괴인성을 향상시킬 수 있는 소재로 알려져 있다[1,2]. C 또는 SiC 계의 장섬유 강화 세라믹 복합재료는 섬유와 기지상의 종류에 따라 다양한 조합이 가능하지만 가장 대표적인 것으로는 C_f/C , $C_f/C-SiC$, C_f/SiC , $C_f/SiC-SiC$ 등을 들 수 있다. 1950년대 말부터 개발이 시작된 이래 C/C 복합재료는 항공기와 자동차의 브레이크 디스크에서 우주왕복선의 단열타일에 이르기까지 광범위하게 응용되고 있으나, 공기 중에서 사용할 경우 500℃ 이상에서 산화가 일어난다는 취약점을 가지고 있다. 이러한 내산화성의 문제 등을 개선하기 위해 기지상의 일부($C_f/C-SiC$) 또는 전체(C_f/SiC)를 SiC로 대체하는 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 1970년대 중반에 SiC 섬유가 개발된 이후 섬유와 기지상이 모두 SiC로 이루어진 SiC_f/SiC 복합재료와 관련된 연구도 지난 20여 년간 폭넓게 진행되고 있다. C_f/SiC 및 SiC_f/SiC 복합재료는 1500℃ 정도의 고온에서 구조재료로 사용할 수 있기 때문에 차세대 엔진 부품, 열병합 발전용 가스터빈 부품, 열교환기 등 비원자력 분야뿐만 아니라 핵융합로 블랭킷 구조재료, 가스냉각형 4세대 원자로의 노심 구조재료 등 원자력 산업용으로 응용하기 위해 연구개발이 진행되고 있

다. Table 1은 C_f/C , C_f/SiC 및 SiC_f/SiC 복합체들의 장점과 약점을 비교한 것이다[3].

Table 1. Advantages and Disadvantages of C_f/C , C_f/SiC and SiC_f/SiC Composites.

Advantage	disadvantage
SiC_f/SiC Composites	
<ul style="list-style-type: none"> • Good oxidation resistance • Stronger than C_f/C Composites • Greater radiation damage resistance than C_f/C Composites • Less change-out, lasts longer 	<ul style="list-style-type: none"> • Higher cost than C_f/C Composites • Many have boron coated interface • Free silicon (not desired) • Lack of manufacturing/infrastructure • Qualification-different weaves require a new qualification • ASME specification issue
C_f/SiC composites	
<ul style="list-style-type: none"> • Higher thermal conductivity than SiC_f/SiC Composites • Higher strength • Higher moderation power 	<ul style="list-style-type: none"> • Possible radiation damage • Qualification-different weaves require a new qualification • ASME specification issue
C_f/C composites	
<ul style="list-style-type: none"> • Good material for accident situation • Flaking is less likely than SiC_f/SiC Composite • Eliminates metal from the core • Good residual properties (e.g., strength) 	<ul style="list-style-type: none"> • Poor oxidation resistance • More radiation damage/shrinkage than SiC_f/SiC Composites • Qualification-different weaves require a new qualification • ASME specification issue

장섬유강화 세라믹 복합재료의 주된 목적은 파괴인성의 증가이다[4]. Fig. 1은 대표적인 단일 세라믹스와 섬유강화 복합재료의 응력-변형 곡선을 나타낸 것이고, Fig. 2는 섬유강화 복합재료에서의 파괴인성 증진기구를 나타낸 것이다. 하중이 복합체에 가해지면 변형되기 시작하고 하중은 탄성계수(elastic modulus)의 비에 비례하여 복합체에 전달된다. 이 과정은 복합체의 탄성계수의 기울기로 탄성변형이 계속된다. 응력이 집중되는 결합에서 미세한 균열이 생기기 시작하고 결국 기지 물질의 파괴가 일어나며 하중-변형 곡선의 기울기가 감소한다. 균열이 섬유상으로 전파되어 하중이 섬유로 전달되면서 섬유의 pull-out과 섬유의 파괴

에 의해서 많은 양의 에너지가 소비된다. 섬유 pull-out이 진행되는 동안 하중을 지지할 섬유 수가 감소됨에 따라 복합재료에 걸리는 하중은 줄어들게 된다. 이와 같은 과정으로 복합체는 단일 세라믹에서의 취성 파괴를 방지할 수 있게 된다. 섬유 강화 복합재료에서 일어나는 인성증진 기구는 Table 2에 요약하였다

Table 2. Toughening mechanisms of ceramic matrix fiber composite.

Mechanism	Basic requirements
Load transfer, matrix to fibers	$E_f > E_m$, preferably by a factor > 2
Prestressing of fibers and matrix	$\alpha_f > \alpha_m$ to generate compressive stress in matrix
Crack-Impeding second phase	Fracture toughness of fibers greater than local matrix
Crack deflection or multiplication	Weak interface to provide attractive alternate crack paths
Fiber pullout	Optimum interfacial shear strength to permit loading of fibers and long pull-out lengths
Microcracking	Appropriate property mismatch especially thermal expansion between matrix and fiber.

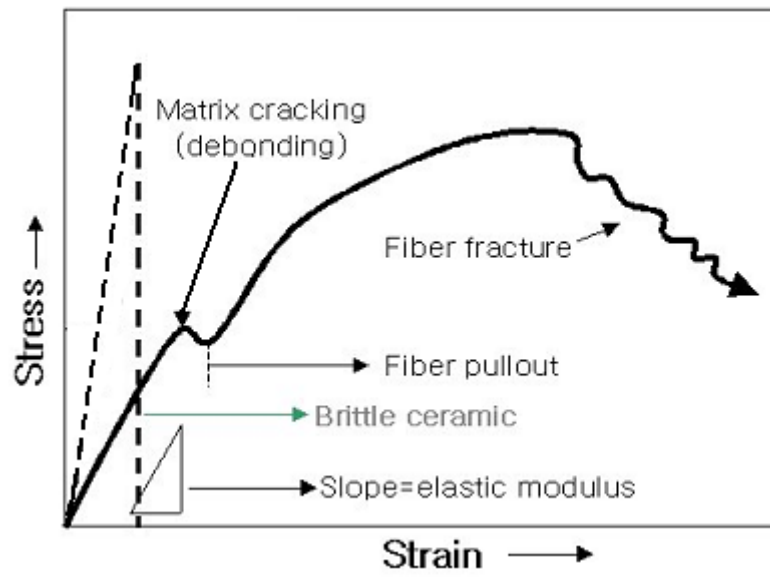


Fig. 1. Typical stress-strain curve for fiber-reinforced composite.

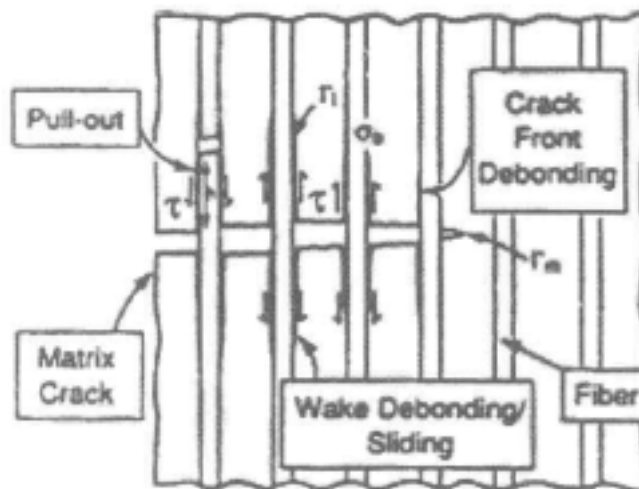


Fig. 2. Schematics of crack propagation.

제 2 절 장섬유 강화 탄화규소 복합재료의 제조법

C_f/SiC 및 SiC_f/SiC 등의 SiC 기지상 복합재료의 제조는 C 또는 SiC 섬유로 직조된 preform에 계면상을 제조한 후 preform 내부에 SiC 기지상을 형성시켜 치밀화하는 단계로 이루어진다. 여기서 SiC 기지상의 주요 제조방법으로는 고분자 함침 열분해(PIP)[5] 및 액상함침(LSI) 법[6]등의 액상법, 화학침착(CVI) 방법[7]과 같은 기상법, 고온가압 소결법[8]등이 있다.

1. 고분자 함침 열분해(PIP) 법

슬러리 함침법 (slurry infiltration method) 이라고도 하며, polysilanes, polysiloxanes, polysilazanes와 같은 pre-ceramic 유기화합물을 SiC 분말과 혼합하여 슬러리를 만든 후 이 슬러리를 SiC 섬유 강화재 preform에 침투시킨 뒤 열분해하는 과정을 통하여 기지상이 치밀해 질 때까지 침투-열분해 공정을 반복하여 복합체를 만드는 방법이다. 이 방법에서는 열분해 온도가 낮은 유기물을 pre-ceramic 내에서 분해하므로 공정온도가 $1200^{\circ}C$ 정도로 다른 공정에 비하여 낮고, 복잡한 형상의 기물도 만들 수 있으며, 제조비용이 상대적으로 낮다는 장점은 있으나, 화학정량비의 결정상 SiC 를 얻기 어려워 열전도도가 낮고 열분해 공정 시 부피수축으로 균열이 발생하기 때문에 치밀한 복합체를 얻기 위해서는 반복된 공정을 되풀이하여야 한다. 최근에는 Tyranno-SATM와 같이 내열성이 우수한 섬유가 개발됨으로써 열분해 온도를 높여 결정성 및 화학양론비가 우수한 SiC 기지상을 제조할 수 있고, AHPCS와 같은 새로운 유기화합물이 개발되어 PIP 방법도 특성 개선이 기대되고 있다. PIP 공정은 고분자 원료물질로 SiC 를 제조하는 동안 열산화 경화법을 사용하면 공정 중 산소 농도 제어가 어렵고, 휘발성 물질이 발생하며, 이로 인한 내열성 감소와 균열발생 등 특성 저하가 발생된다. 이러한 단점을 극복하고 공정시간 단축 및 개선된 특성을 지닌 복합체를 제조하는 방안의 하나로 방사선 이용 복합체 제조 기술이 신기술로 대두되고 있다[9].

2. 액상함침(LSI) 공정

액상함침 공정은 SiC 기물을 만드는 방법을 적용한 것으로 섬유 강화재

preform에 SiC와 C 분말로 구성된 슬러리를 침투시킨 뒤 용융 Si와 1450°C 이상에서 반응시켜 C와 Si가 반응하여 SiC를 만들므로 SiC 기지상이 얻어지는 방법이다. 이 방법은 복잡하고 대형인 형상을 쉽게 치밀하게 만들 수 있으나, Si와 C가 완벽히 1:1로 반응하지 않고 미 반응 Si나 C의 잔류로 인해 내열 및 내방사선 특성에 문제가 되고 강화재로 사용된 섬유가 손상을 입을 가능성이 있는 단점이 있다.

3. 화학침착(CVI) 법

화학침착 방법은 MTS(methyltrichlorosilane, CH_3SiCl_3)와 같은 금속유기화합물을 열분해 시켜 섬유 둘레에 증착시킴으로써 SiC 기지상을 제조하는 것으로, 공정온도가 상대적으로 낮고 내열성 및 내방사선 특성이 우수한 화학양론성의 결정질 SiC 기지상을 얻을 수 있기 때문에 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 공정시간이 길고 제조단가가 비싸며, 원료기체가 복합체 내로 침투하는 동안 반응 경로를 막는 canning 효과로 인하여 잔류기공이 남는 문제점이 있다. 이를 극복하기 위하여 반응속도를 제어하려는 다양한 기술적인 제안이 시도되고 있다. 화학침착 방법에서 preform의 양단에 압력(F-CVI) 또는 온도구배(TG-CVI)를 줌으로써 공정시간을 단축할 수 있으나 이 경우 제품의 형상에 제약이 따르며 많은 양의 제품을 동시에 제조하기 곤란하다.

4. 고온가압 소결법

SiC 분말과 소결조제가 혼합된 슬러리를 preform에 침투시킨 후 고온가압 하에서 소결하는 방법으로 SiC의 소결이 어려워 섬유의 손상이 문제가 되어 왔다. 그러나 최근 SiC 나노분말을 이용하여 소결온도를 낮추고 Tyranno-SATM와 같이 내열성이 우수한 섬유가 개발됨으로써 섬유의 손상 없이 95% 이상의 상대밀도를 갖는 SiC_f/SiC 복합재료를 제조할 수 있게 되었다. 하지만 이 방법은 다차원으로 직조된 preform에 적용하는데 문제가 있고 섬유의 부피 분율이 상대적으로 낮아 연구개발의 여지가 많다.

이상의 방법 이외에 MER 사에서는 C_f/C 복합재료를 SiC 가스와 반응시켜 SiC_f/SiC 복합재료를 제조하는 CVR 방법을 개발하였는데 50~70 W/m·K의 상대적으로 높은 열전도도를 얻을 수 있고 내열성이 우수하지만 미반응의 C가 존

재하는 문제점이 있다[10].

제 3 절 고분자 함침 열분해법

고분자 함침 열분해법은 탄화규소 섬유에 기재가 되는 전구체 폴리머를 함침시킨 뒤 소성하여 세라믹화 하여 탄화규소 복합체를 만드는 방법이다[5]. 이 방법은 세라믹 복합체 제조가 간편하고, 기지상이 균일한 미세조직으로 형성되어 응력집중 등에 의한 파괴를 억제할 수 있는 이점이 있다. 그러나 규소계 고분자는 복합체를 제조하는 동안 산화 분위기 속에서 경화를 하기 때문에 탄화규소 복합체로 중에 산소가 포함되어 복합체의 내열성이 크게 저하되는 결점이 있고, 소성에 의하여 무기질화 하여 세라믹스가 될 때 처음 폴리머 체적에 비하여 1/2 정도로 수축한다. 이 때문에 일반적으로 폴리머 함침에 의해 탄화규소 복합체를 만드는데 7~10 회 정도 "함침-소성" 공정을 되풀이할 필요가 있으며, 이에 따라 제조 공정이 복잡하게 된다.

고분자 전구체로 탄화규소를 제조하는 공정은 탄화규소 섬유 제조를 위하여 먼저 도입되었다[11]. 탄화규소의 전구체로는 Polyvinylsilane (PVS) 나 Polycarbosilane (PCS) 등이 주로 사용되고, 탄화규소 섬유를 제조 하는데 있어서 경화 공정을 거치지 않으면 탄화규소의 수율이 62 wt% 정도로 낮은 수율을 보이기 때문에 경화하는 공정이 필수가 되었다. 경화를 할 경우 수율은 81 wt% 정도로 증가하게 된다. 그러나 이러한 경화 공정을 산소분위기 하에서 하면, 최종 복합체에 다량의 산소가 포함되어 고온특성의 현격히 저하시키는 문제점이 나타난다. 산소함량을 줄이는 방법으로 전자빔, 이온빔 또는 감마선을 이용한 경화 공정이 개발되었다. 열산화 경화와 전자빔 조사 경화 공정의 공정도를 Fig. 3 에 나타내었으며, Nippon Carbon 사의 상용화된 탄화규소 섬유가 NicalonTM과 Hi-NicalonTM이다.

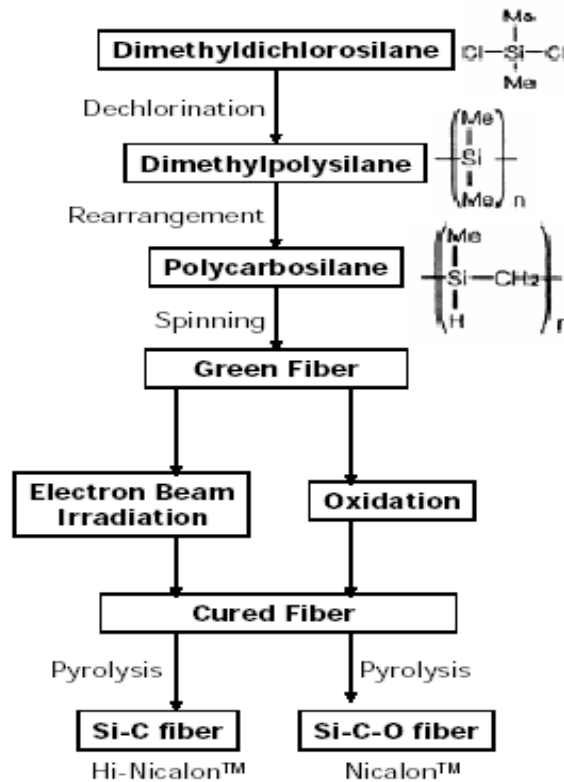


Fig. 3. Block diagram of the fabrication of SiC fibers by oxidation curing and electron beam curing.

1. 경화(curing) 공정 및 반응기구

PCS를 전구체로 하는 SiC의 제조 공정 중 PCS가 용융되어 형상이 변하는 것을 방지하고, 높은 수율의 SiC 세라믹스를 얻기 위해 PCS를 열분해 하기 전에 경화 공정을 거치게 된다. 경화 공정을 수행하는 방법은 공기 중에서 PCS 섬유를 약 200℃로 가열해 산소를 개입시켜 가교하는 열산화 방법과 불활성 분위기에서 전자빔이나 감마선 또는 이온빔 등을 조사하여 가교시키는 방법이 있다. 산화분위기와 전자빔을 이용한 curing 전 후의 IR 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 산화분위기의 curing에서는 Si-H 결합의 흡수가 감소하고 O-H결합의 흡수가 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 PCS의 가교가 Si-O 결합이나 Si-O-Si 결합을 위해 Si-H 결합이 산화되어 일어난다는 것을 알 수 있다. 반면, 전자빔 조사에 의한 경화에서는 Si-H 결합이 줄어들었는데도 O-H 결합은 거의 찾아보기 어렵

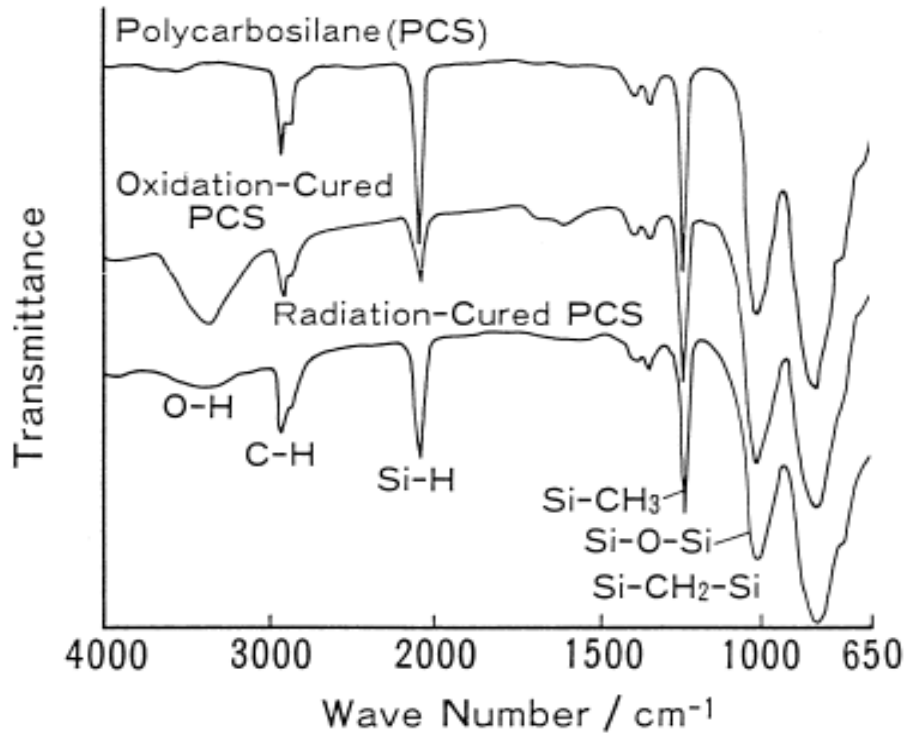


Fig. 4. IR spectra of PCS and cured PCS fibers.

다. 열산화에 의한 경화 공정에서는 다량의 산소가 PCS 섬유에 도입되어 Si-H 결합이 산화되어 Si-OH 결합이나 Si-O-Si의 가교를 이루어 경화가 이루어지게 된다. 이렇게 섬유 속에 도입된 산소는 소성공정에서도 이탈되지 않고 SiC 섬유 속에 잔존하게 된다. 따라서 이러한 공정으로 만들어진 섬유는 Si-C-O 섬유로, 1300°C 이상이 되면 산소가 원인이 되어 열분해 되고 역학적 특성을 잃게 된다. 이러한 문제점의 해결을 위해 전자빔이나 이온빔 또는 자외선 등을 조사하여 가교시키는 방법이 있으나, 조사 공정의 추가로 인한 공정상이나 비용 면에서 어려움이 따른다. Fig. 5에 산화분위기와 전자빔 조사에 의해 경화된 화학적 구조의 모델을 제시했다.

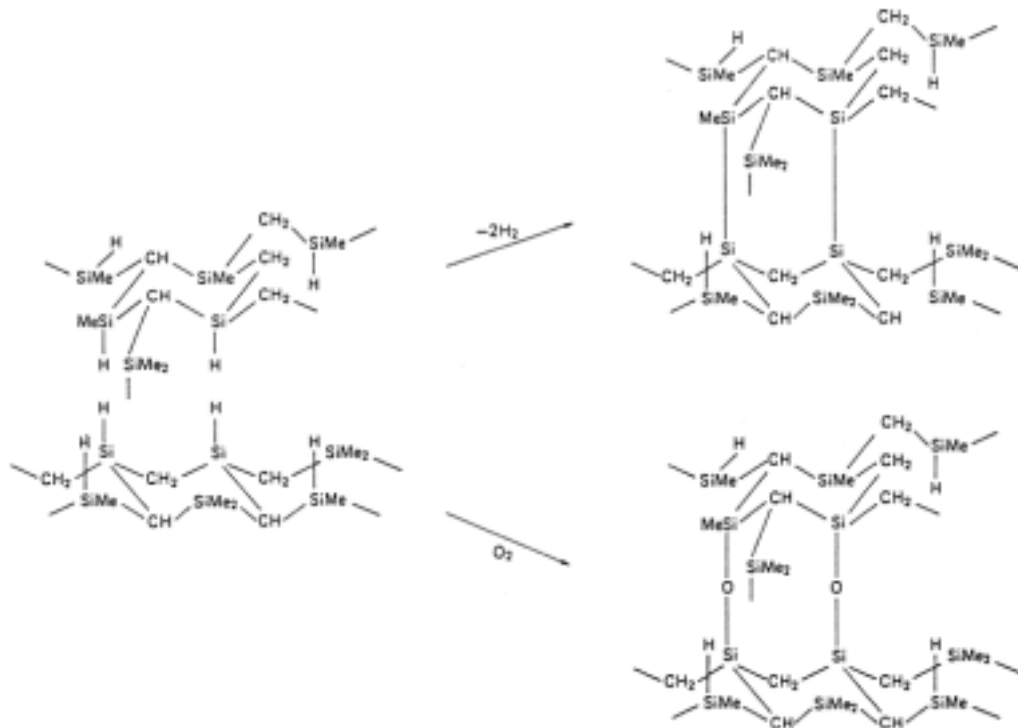


Fig. 5. Chemical structural model of polycarbosilane cured by electron irradiation (above) and oxidation (below).

2. 열분해

PCS의 세라믹스로의 전환 공정은 일반적으로 불활성 분위기에서 1000°C 이상의 온도로 고분자 전구체를 가열해 줌으로써 이루어진다. PCS의 열분해 전환 공정은 많은 단계를 포함한다. 평균 800°C 로 가열되는 동안 저분자물의 감소와 유기 기의 분해가 일어난다. H_2 와 CH_4 의 가스 발생과 많은 무게 감소는 이 반응들과 연관이 있다. Si-H와 C-H 결합은 쉽게 분해가 된다. 온도가 증가함에 따라 Si-C-Si 결합의 결합 가능성이 증가하고 CH_4 와 CH_3 기의 축합 반응을 거쳐 망상 구조를 형성할 수 있다. 700°C 이후 열분해 잔류물에서는 C=C 결합의 존재가 확인되었으며 이것은 아마 $-CH-CH-$ 기의 탈수소화로부터 일어난 것으로 보고되고 있다. 밀도의 증가는 유기 기의 PCS가 무기 고분자 상태로 변화는 500°C 에서 800°C 사이에서 가장 빠르게 나타난다. 800°C 에서 이 변환은 완료되고 비정

질상의 잔류물이 얻어진다. 이 잔류물에는 CH 기로써 수소가 존재한다고 보고되고 있다. 또 산화 경화에서 개입된 산소는 이 단계에서 제거되지 않는다. 잔류물의 CH 또는 CH₂ 기는 온도가 증가하면서 분해되지만 1000°C 이하에서는 비정질 상으로 남는다. 경화 되지 않은 PCS는 1000~1200°C 사이의 열분해하여 H₂ 가스의 방출에 의해 수반된 비정질의 Si, C, O와 H로부터 β-SiC 결정이 성장하기 시작하지만, 과도한 수소의 존재는 이 공정을 지연시킨다. 1200°C 이상에서 경화 되지 않은 PCS는 결정 성장이 천천히 진행되고, 경화된 PCS는 결정화가 시작된다. 이 때 경화 된 PCS는 수소의 방출 대신에 carbothermal reduction에 의한 CO 가스를 방출한다. SiO와 CO는 비정질의 Si(C,O)상이 분해되어 생성된 결과이다. β-SiC의 결정 성장은 β-SiC 입계면에서 Si-O 종과 C의 반응에 의해 일어난다. C가 많은 Si(C, O) 상으로부터 C 입자의 석출은 Si-O와의 반응에 의한 C의 손실과 대응된다. 1400°C에서는 석출되는 속도가 손실되는 속도보다 빠르고, 평균 1500°C가 되면 손실되는 속도가 더 빠르게 되어 온도가 증가함에 따라 free C의 양이 감소를 한다[12]

제 3 장 연구 개발 수행 내용 및 결과

제 1 절 실험 방법

1. PCS 특징 및 열간 거동 변화

SiC 복합체 제조를 위한 고분자 전구체로 Nippon Carbon사의 무기 고분자인 PCS (NIPUSI™) Type A를 사용하였다. NIPUSI™ Type A PCS는 polydimethylsilane을 질소분위기, 500°C에서 열처리하여 제조하였다고 알려져 있으며, 공급사에서 제공한 NIPUSI type A의 특징은 Table 3과 같고, FT-IR 분석 결과는 Fig. 6과 같다.

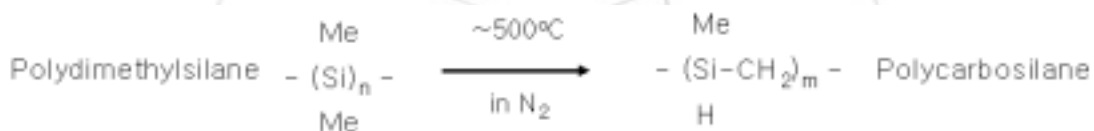


Table 3. Characteristics of Polycarbosilane, NIPUSI™ type A.

Density (g/cm ³)	1.1
Appearance	Clear yellow blocks
Melting point (°C)	232
Mean molecular weight	1290
Chemical composition (general lot) wt.%	50 Si, 40 C, 0.5 O, 0.7 N
Impurity (general lot) ppm	Na, K, Ca (이상) <2, Mg, Al, Fe, Ni, Cr, Cu, Zn (이상) <1
Solvent with good solubility	Hexane, Xylane, Toluene, Tetra-hydrofuran

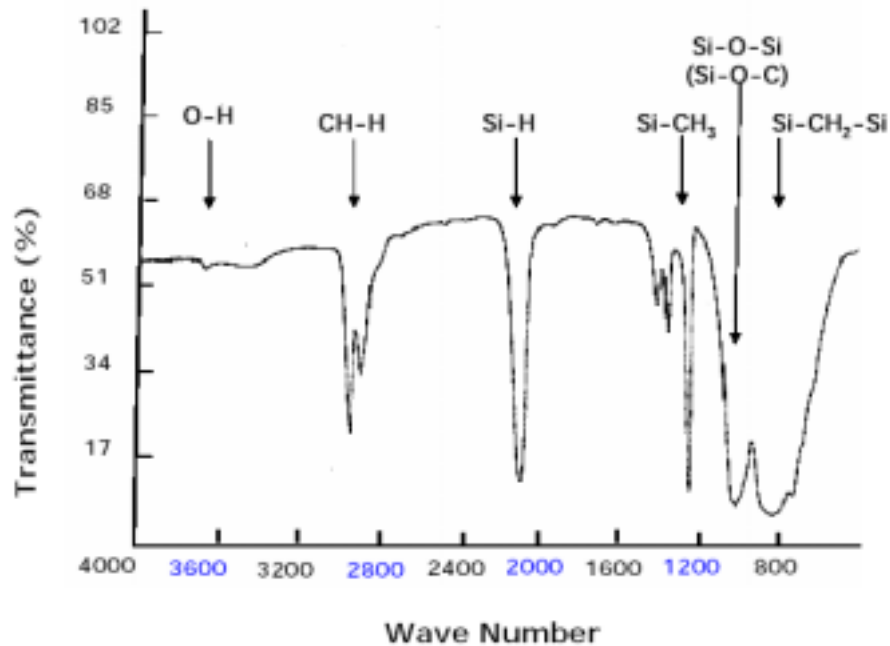


Fig. 6. FT-IR spectra of Polycarbosilane, NIPUSI^{1M} type A

공기 중에서 NIPUSI는 150°C 이상에서 산화되며, Si-O-Si 가교를 통한 경화가 발생하며, 경화가 발생하면 일반적인 용매에는 녹지 않으며 용융되지도 않는다. NIPUSI는 비활성 분위기에서 열처리 할 때, 약 500°C에서 분해가 시작되며, 800°C에서는 유기 기를 상실하며 검은 비정질 무기 고분자체로 바뀌고, 1200°C 이상에서는 SiC로 변한다. 경화시키지 않은 NIPUSI는 1000°C에서 60 wt% 수율을 얻을 수 있으며, 산화-경화시키면 수율을 10% 더 높일 수 있다.

PCS를 SiC 세라믹스로 전환하는 공정은 PCS의 열산화를 통해 경화 처리를 한 후 열분해를 하여 SiC 세라믹스를 얻는 공정과 경화 처리를 하지 않고 PCS의 열분해를 통해 SiC 세라믹스를 제조하는 두 공정으로 나누어 실험하였다. 열산화를 통한 경화 처리는 공기 중에서 10°C/h의 승온속도로 240°C까지 승온 후 2시간 동안 PCS에 산소를 개입시켜 가교하였다. 그 후 60°C/h의 승온속도로 1300°C까지 Ar 분위기에서 가열 후, 2시간 동안 열분해 하여 SiC 세라믹스로 전환하였다. 경화 처리를 하지 않는 공정에서는 500°C이하에서 5, 10, 30°C/h의 승온속도로 나누어 각각 500°C까지 승온을 한 후 1시간 동안 유지 하였다. 그 후 60°C/h의 승온 속도로 1300°C까지 가열 하여 2시간 동안 열분해 하였다. 이 때, 모든 공정은 Ar 분위기 하에서 행하여졌다.

2 슬러리 및 preform 제조

PCS를 헥산(Hexane)에 녹인 후 SiC 분말을 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 탄화규소 복합재료 제조 시 슬러리에 포함되어 있는 SiC 분말의 영향을 알아보기 위해 SiC 분말의 첨가량을 SiC/PCS=0.25, 0.5, 0.75, 1의 무게 비율로 변화시켰다. 이때 PCS/헥산의 무게 비율은 1로 고정시켰다. 여기서 사용한 PCS는 SiC 세라믹스의 전구체로 Nippon Carbon사의 NIPUSI™ Type A를 사용하였고, SiC 분말은 β 상을 사용하였다. 실험에 사용한 슬러리의 조성을 Table 4 에 나타내었다.

Table 4. Composition of slurry mixed with SiC powder and PCS dissolved hexane solution.

슬러리	composition
	Hexane : PCS : SiC 분말
1H1P	1 : 1 : 0
1H1P25S	1 : 1 : 0.25
1H1P50S	1 : 1 : 0.5
1H1P75S	1 : 1 : 0.75
1H1P100S	1 : 1 : 1

실험에 사용한 fabric은 2D-Tyranno-SA™ 으로 파괴인성의 증진을 위해 섬유 표면에 계면으로써 열분해 탄소(PyC)를 200 ~ 250 nm 코팅을 한 후 그 위에 SiC를 코팅을 하여줌으로써 실험에 필요한 preform을 제조하였다.

섬유 강화 복합재료의 기계적 특성 및 고온에서의 응용 가능성은 섬유 강화재의 고온 안정성 및 고온 특성, 그리고 가장 중요한 요인으로 세라믹 기지와 섬유 강화재 사이에서의 계면 현상(계면 결합정도, 잔류응력, 계면 반응물의 형성)에 의해 결정된다. 섬유 강화 복합재료의 파괴거동은 섬유 강화재와 세라믹 기지 상 사이의 계면 결합강도에 따라 다르게 나타난다. 즉, 약한 계면 결합을 갖는 섬유 강화 복합재료는 섬유의 pull-out 등에 의해 파괴인성이 증가되지만, 강한 계면 결합을 갖는 복합재료는 단일 세라믹스와 비슷한 취성 파괴(brittle fracture)가 일어난다. 섬유와 기지상의 계면 전단 응력을 조절할 수 있는 방법이

섬유를 코팅(coating)하여 섬유 강화재와 기지 물질 사이에 중간층(interphase or interlayer)을 형성시키는 것이다. 이러한 중간층의 대표적인 물질로는 열분해 탄소(pyrolytic carbon, PyC)와 질화 보론(boron nitride, BN)이 사용되고 있으며, 최근에는 SiC/C의 multilayer에 관한 연구도 이루어지고 있다. Preform 제조 시에는 CVD 장비를 사용하였으며, 메탄(Methane, CH₄)을 열분해하여 열분해 탄소를 코팅하였고, SiC 층은 온도에 따른 증기압이 알려져 있고, Si : C의 함량비가 1 : 1로 되어 있어서 코팅층의 조성을 화학양론적으로 제어하기 쉬운 MTS (methyltrichlorosilane, CH₃SiCl₃)를 사용하여 코팅하였다.

3. 실험 장치

가. 복합체 제조 장치

조성별 slurry를 침투시킨 날장의 Tyranno-SA™ fabric을 5장씩 적층하여 대기압과 진공에서 12시간씩 각각 건조한 후, 고온가압을 위하여 mold에 장입하였다. 적층된 fabrics가 장입된 mold를 press에 놓고 7.5 kg/cm²의 압력을 가한 채 5°C/min의 승온 속도로 300°C까지 가열하였다. 300°C에서 30분간 유지 후 상온까지 냉각 하였으며, 상온에서 press의 압력을 해제하였다. Fig. 7은 고온가압에 사용된 장치이다. 직경 2 inch의 mold 주위를 가열하며 압력을 가할 수 있도록 고안되었으며, 장치 전체를 비닐 glove box로 감싸고 공정을 수행하여 공기와 접촉을 차단하였다.

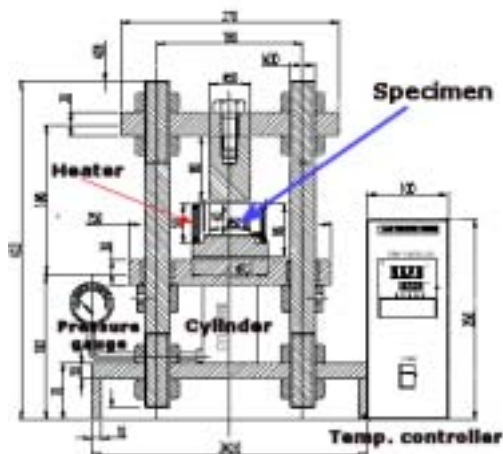


Fig. 7. Hot-forging system for stacking of slurry infiltrated fabrics.

나. 전자빔 조사 장치

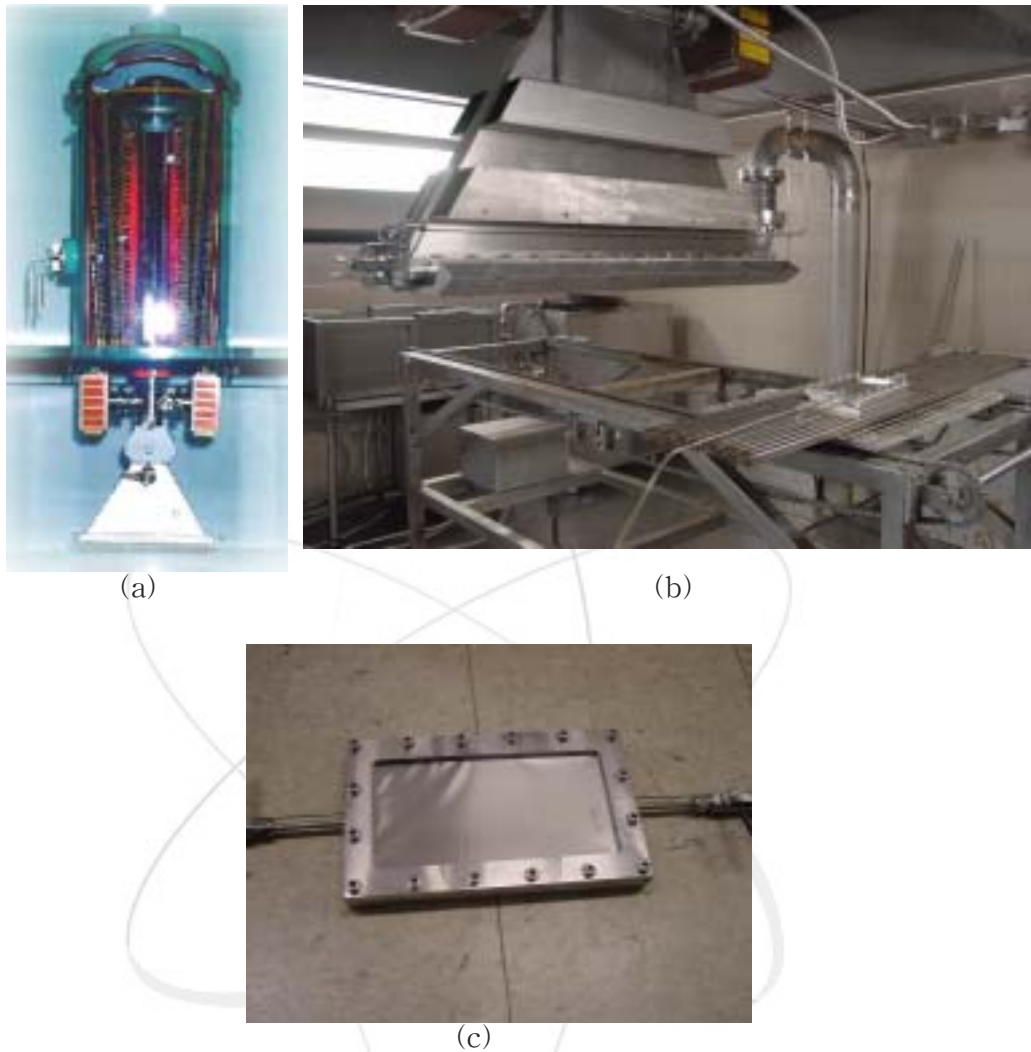


Fig. 8. Electron beam irradiation facility ; (a) electron beam accelerator, (b) irradiation room and (c) specimen holder.

Fig. 8(a) 와 (b)는 전자빔 경화에 사용한 전자빔 조사장치의 모형도와 장치의 관을 각각 나타낸 것이다. Fig. 8(c)는 시편을 장착하기 위한 홀더를 나타낸 것으로 조사빔이 입사되는 부위에 티타늄 호일을 덮고 밀봉한 것이다. 조사 도중 시편의 온도증가 및 산화를 방지하기 위해 시편홀더는 냉각판 위에 올려 놓았으며 홀더내부로 He 기체를 흘려주었다. 전자빔의 가속전압은 1 MeV, 빔전류는 28 mA, 전자빔의 scanning 속도는 5 m/min으로 하여 반복 조사하였다. 조사 속은 95 kGy/s로 하였고 총조사량은 2, 10, 15 MGy가 되도록 하였다.

4. 복합체 특성분석

산화경화와 전자빔 경화를 이용한 고분자 전구체 전환공정으로부터 얻어진 SiC 세라믹스의 수율 및 산소 함량을 비교하였고, 또한 두 공정으로 제조한 SiC 세라믹스의 고온 거동을 평가하고자 각 공정으로 제조한 SiC 세라믹스를 1600°C의 진공분위기에서 3시간 동안 열처리를 행하였다.

얻어진 SiC에 대한 상분석은 X선 회절 분석법을 이용하였으며, X선 회절 분석기는 Rigaku Co.의 D/MAX-3C이고, 분석에는 Ni filtered Cu K_α radiation을 이용하였다. X-ray tube의 인가전압 및 전류는 각각 30kV, 15mA이며, 20~80° 범위에서 측정하였고, scanning speed는 4°/min, scanning step은 0.02°로 하였다. 열처리된 반응물과 복합체의 표면형상(surface morphology)은 육안검사를 행하였다. PCS와 PIP 공정에 의한 복합체는 TG-DTA, FT-IR 및 화학분석을 통하여 열간 반응거동과 산소 결합 및 존재 양을 분석하였고, 수율은 무게변화를 측정하여 구하였다. 복합체에 침투시킬 PCS+SiC 슬러리의 점도특성은 점도계를 이용하여 분석하였다.

제 2 절 결과 및 고찰

1. PCS의 전환공정에 따른 SiC의 형성

Figure 9 에 사용 원료인 PCS의 TG-DTA결과를 나타내었다. 측정 조건은 6°C/min의 승온속도로 공기 중에서 행하였다. 약 200°C에서 무게 증가와 동시에 발열반응이 일어나는 것을 볼 수 있다. 이는 PCS에 산소가 개입되어 가교반응이 일어나고 있음을 보여주며, 이 결과로부터 열산화를 통한 PCS의 경화 처리온도를 240°C로 선택하였다. 약 500°C에서 organic side group의 분해와 Si-C 골격의 형성에 의한 무게 감소를 볼 수 있다. Hasegawa는 550과 750°C 사이의 온도에서 Si-H와 Si-CH와 같은 side chains의 분해가 일어나고 급격한 밀도 증가와 함께 망상구조와 삼차원 구조를 갖는 무기물 구조로 전환이 일어난다고 설명하고 있다. 따라서, 500°C 이상에서 PCS가 무기물로 전환이 일어나는 것을 알 수 있다. 이로부터 경화 처리를 하지 않았을 경우 승온속도의 영향을 500°C이하에서 고찰하였다. 더 이상의 승온에 따른 뚜렷한 무게 변화를 볼 수 없다.

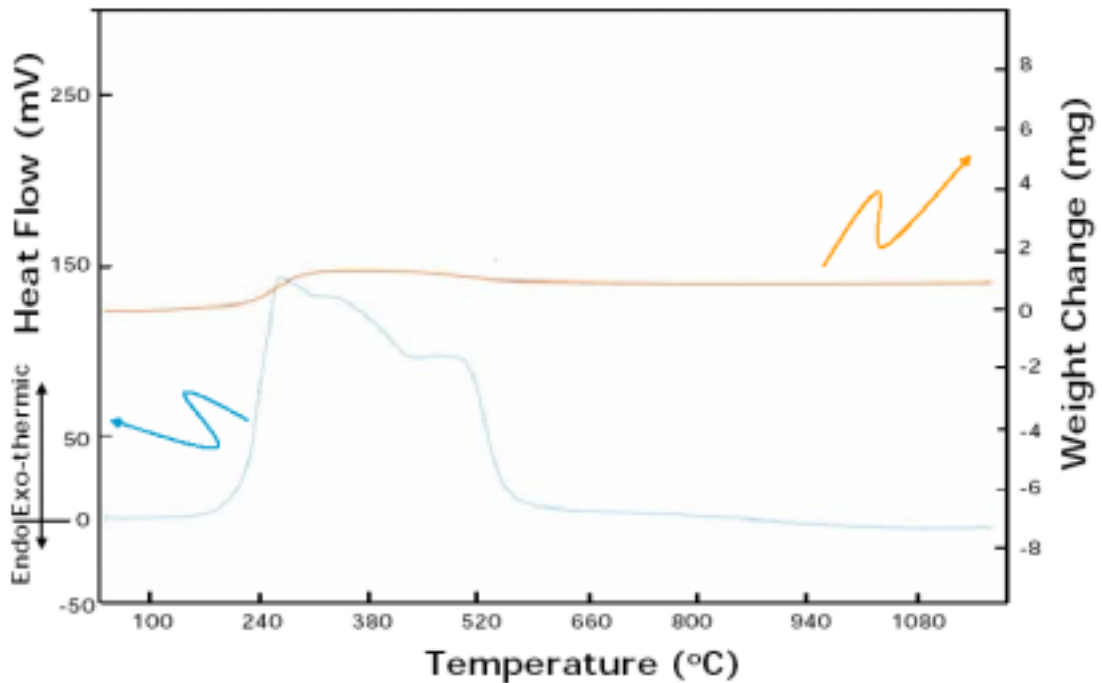


Fig. 9. TG-DTA trace of as-received PCS in air.

열산화를 통한 경화 처리를 한 후 열분해하여 얻어진 SiC 세라믹스와 경화 처리를 하지 않고 500°C 이하에서 승온속도를 변화시킨 후 열분해 하여 제조된 SiC 세라믹스의 수율을 Fig. 10에 나타내었다. 열산화를 통한 경화 처리 공정 후의 SiC 세라믹스가 다른 경화 처리를 하지 않은 시편들에 비해 높은 수율을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 산소의 개입에 의해 산화물이 형성되고, 이에 의해 경화 처리를 하지 않은 시편보다 수율이 증가된 것으로 여겨진다. 경화 처리를 하지 않은 경우, 승온 속도가 증가함에 따라 점차적으로 수율이 다소 감소하는 경향을 보이지만, 66~72 wt% 정도의 높은 수율을 보이고 있다. 60°C/h 이상의 빠른 승온 속도로 승온을 하였을 경우는 foam의 형성과 함께 급격한 수율 감소를 볼 수 있었다. Ly 등은 경화 공정을 거치지 않은 PCS는 열분해 도중 oligomer들의 급격한 기화로 인해 foam이 형성된다고 설명하고 있다 [12]. 따라서, 30°C/h이하의 승온 속도에서는 경화 처리를 하지 않더라도 약 70 wt% 정도의 높은 수율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 제조공정에 따른 산소의 함량을 알아보기 위해 각 공정으로 만들어진 SiC 세라믹스의 화학분석을 통해 산소함량을 분석하여 Fig. 11에 도시하였다. Fig. 10에 나타낸 수율 변화 경향과 유사한 산소 함량 변화 경향을 보이고 있으며, 특히 열산화에 의한 경화 처리 시편의 경우 가장 높은 산소 함량을 나타내는 점을 고려하면, Fig. 10의 높은 수율은 산화물에 의한 영향이 컸으리라 예상할 수 있다.

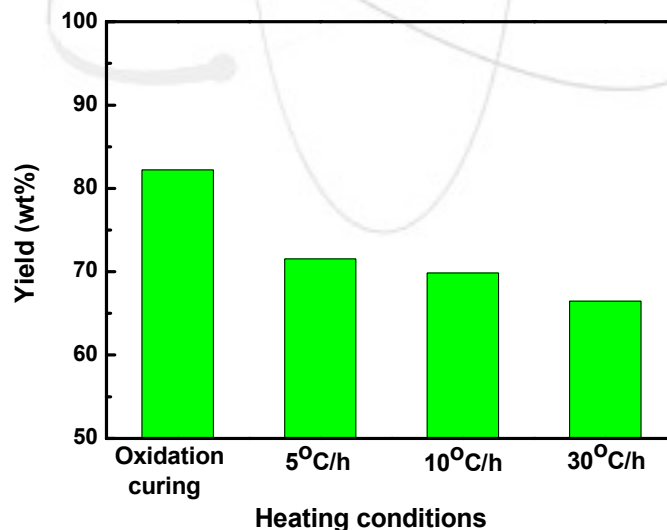


Fig. 10. Yield of SiC-based ceramics with conversion process

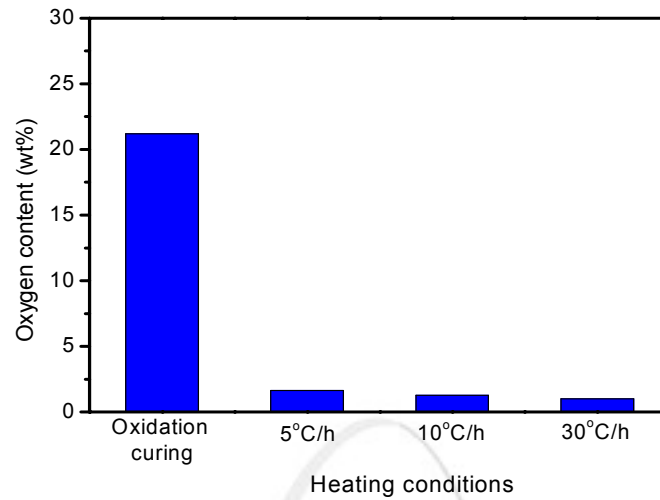


Fig. 11. Oxygen contents of obtained SiC-based ceramics with conversion processes.

이러한 산화물의 결합 형태를 알아보기 위해 FT-IR 분석을 행하였고, 이의 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 열산화에 의한 경화 처리 시편의 경우 $480\sim 456\text{ cm}^{-1}$ 와 $1100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si 나 Si-O-C 결합의 Si-O 신축의 진동 흡수 스펙트럼과 $845\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 에서 SiC 결합의 Si-C 신축의 흡수 스펙트럼을 관찰할 수 있다. 이러한 결과로부터 열산화에 의한 경화 처리 시 SiC 외에도 산소의 가교로 인한 Si-O, Si-O-Si, Si-O-C와 같은 산소가교 결합이 형성됨을 알 수 있다. 경화 처리를 하지 않은 시편에서는 이러한 산화물 흡수 스펙트럼이 거의 관찰되지 않았다. 각 공정에 따라 제조된 분말들의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 모든 공정에서 β -SiC상의 분말이 제조 되었으며, 열산화에 의해 경화 처리를 한 시편은 Fig. 12에서 관찰된 산화물들이 공존하면서 다소 결정성이 떨어지는 것으로 여겨진다. Ly 등은 열산화에 의해 경화 처리를 할 경우 β -SiC의 결정화를 억제하는 결과를 가져 온다고 설명하고 있다 [12].

2. PCS의 전환 공정에 따른 SiC의 고온 안정성

열산화에 의한 경화 처리 후 열분해 해서 얻어진 SiC 세라믹스에서 산소를 제거 했을 때의 경향 및 경화 처리를 하지 않은 시편과 수율을 비교하기 위해 1600°C 의 진공분위기에서 고온 열처리를 행하였다. Fig. 14는 열처리 후 상변화

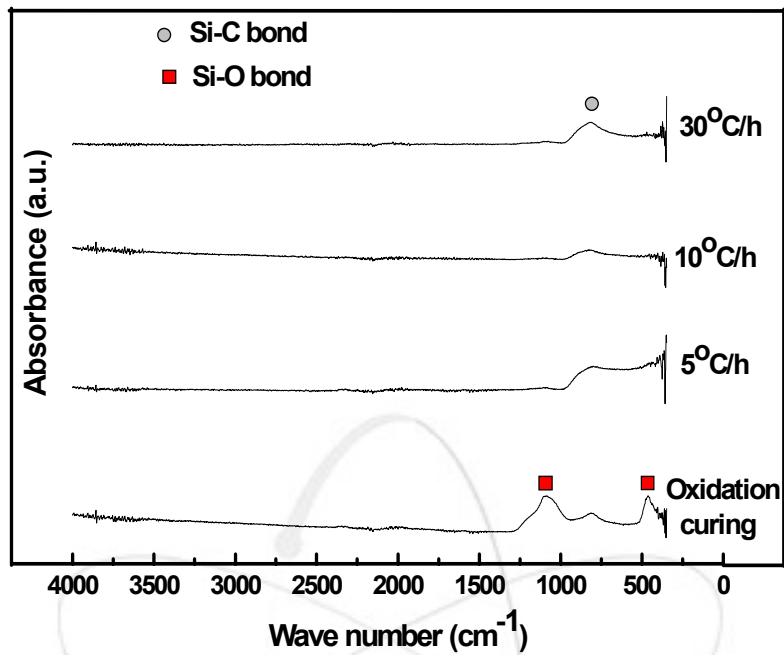


Fig. 12. FT-IR spectra of SiC-based ceramic

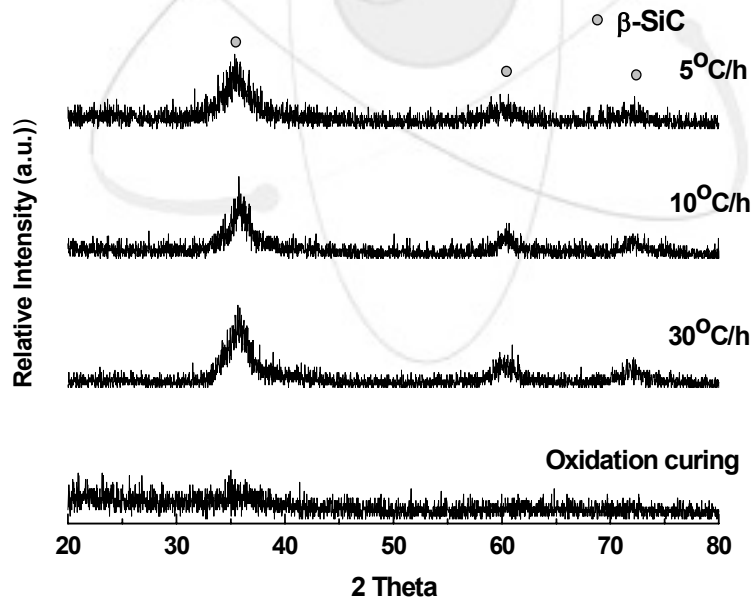


Fig. 13. XRD patterns of obtained SiC-based ceramics.

를 나타낸 것으로 두 공정에서 만들어진 Fig. 13에서 보여진 열처리 전의 분말보다 뚜렷한 결정성의 증가를 볼 수 있다. Fig. 15에 이들의 무게 변화를 도시하였

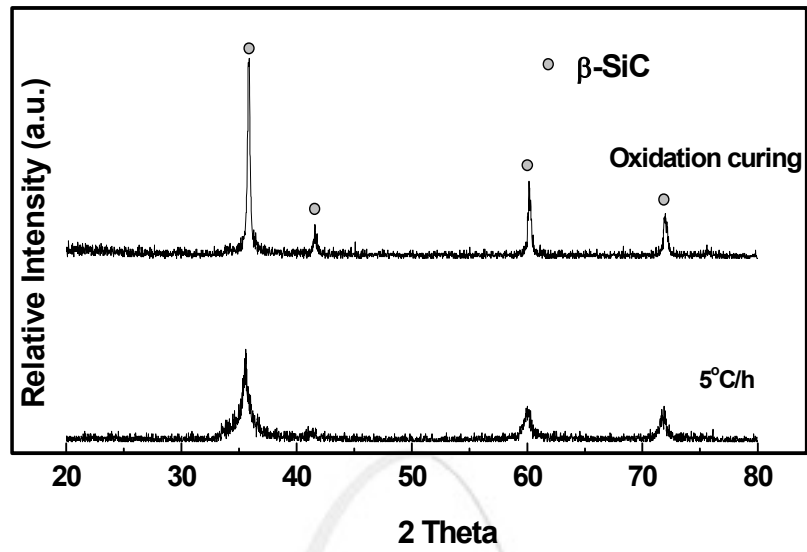


Fig. 14. XRD patterns of heat treated SiC-based ceramics at 1600°C in vacuum.

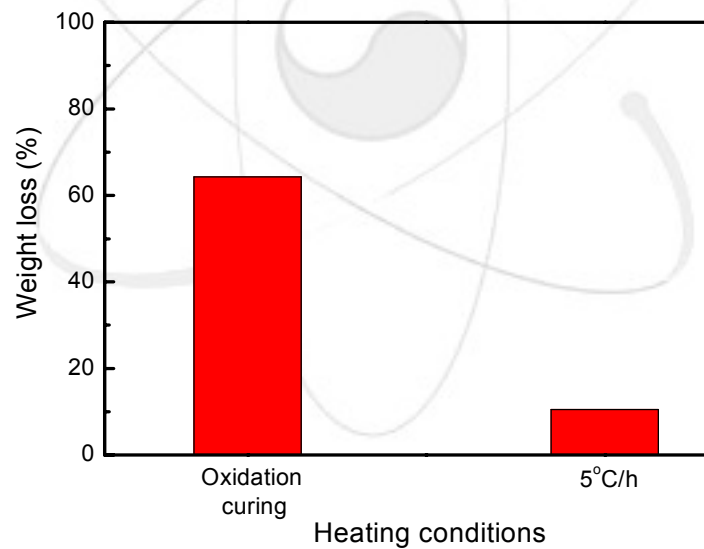
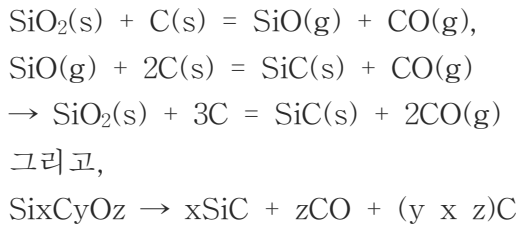


Fig. 15. Weight loss of SiC-based ceramics after heat treatment.

다. 1600°C의 진공분위기에서 열처리를 하여 산소를 제거하였을 경우 열산화에 의해 경화 처리를 한 분말의 무게 감량이 경화 처리를 하지 않은 분말에 비해 6 배 이상 큰 것을 알 수 있다. 이는 다음과 같은 반응들



에 의한 무게 감량으로 여겨진다. 이로부터 열산화에 의한 경화 처리 공정에서는 산소의 가교에 의한 산화물 형성으로 1300°C에서는 높은 수율을 보이지만, 이러한 산소로 인해 보다 고온인 1600°C의 진공분위기에서는 큰 무게 감량을 보이는 것을 알 수 있다. 따라서 고온 응용을 위한 SiC 복합체 제조에서 기지를 채울 때 PCS를 경화 처리를 하지 않고 바로 열분해 하여 기지를 채우는 공정이 열산화에 의한 경화 처리를 하여 기지를 채우는 복합체보다 더 높은 고온 특성을 보일 것으로 여겨진다.

3. PCS의 산화 경화와 전자빔 경화 비교

열산화에 의한 경화 처리와 전자빔에 의한 경화 처리를 행한 PCS의 수율을 Fig. 16에 나타내었다. 두 공정 모두 82 wt%정도로 높은 수율을 나타내는 것을

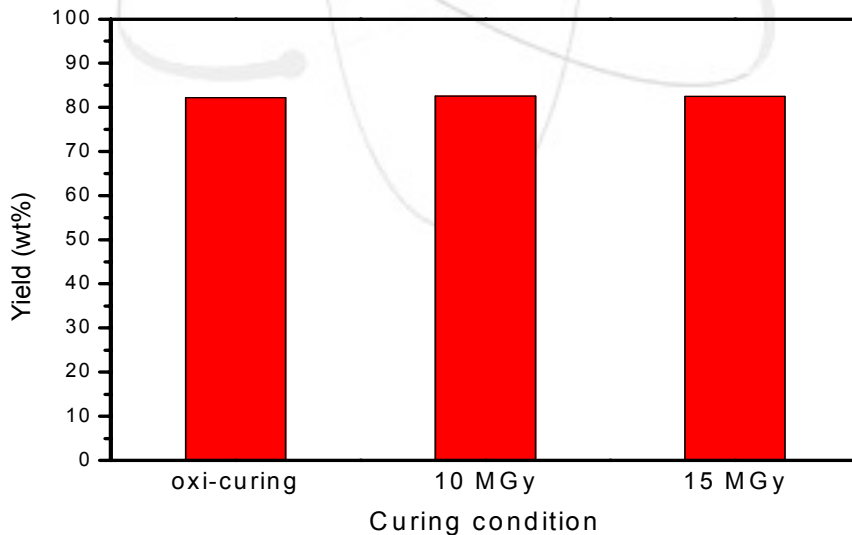


Fig. 16. Yield of PCS prepared by different curing methods.

알 수 있으며, 특히 전자빔에 의한 경화 처리의 경우는 산소의 개입을 방지하여 행해졌으므로 산화물이 아닌 SiC 세라믹스의 높은 수율을 얻을 수 있으리라 생각 된다. 각각 10 MGy와 15 MGy를 조사한 시편에 대해서는 수율상에서 별다른 차이를 보이지 않았다.

4. 슬러리 조성 변화에 복합체의 특성

가. 조성에 따른 슬러리의 특성

고분자 전구체를 이용하여 SiC_f/SiC 복합체 제조 시 그 수율이 낮기 때문에 이들의 부피수축이 커지게 되어 응력집중이나 기공 등을 야기하게 된다. 따라서 이러한 수축을 줄이고 치밀한 복합체를 제조하고자 filler로써 SiC 분말을 PCS와 혼합하여 preform에 함침시킨다. 따라서 SiC와 PCS의 첨가량은 슬러리의 특성에 영향을 미치게 된다. 슬러리의 조성은 앞의 실험 방법에 나타낸 바와 같이 준비 하였으며, 각 조성별 슬러리의 점도를 측정하여 Fig. 17에 나타내었다. 또 함침 전, 후의 무게 변화를 측정하여 각 슬러리의 조성에 따른 함침 정도를 알아보았다.

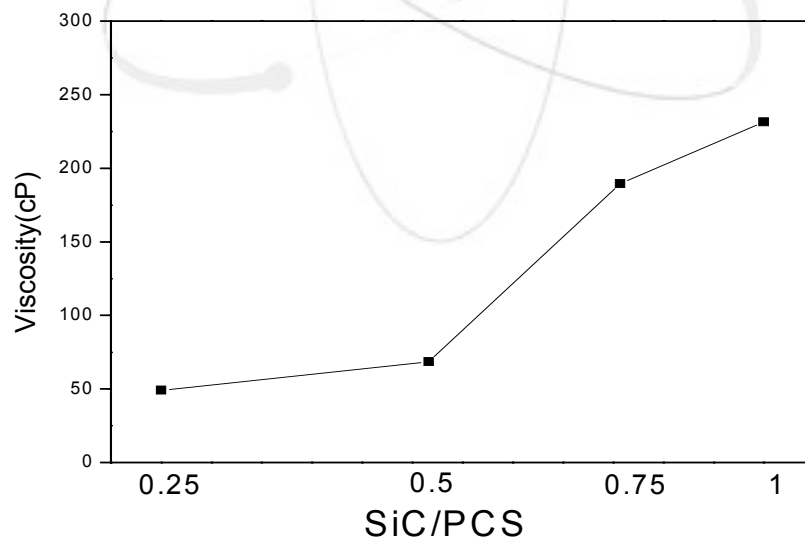


Fig. 17. Viscosity of slurry with slurry compositions.

Fig. 17을 보면 SiC/PCS의 비가 증가할수록 점도가 높아지는 것을 알 수가 있다. 다시 말해 SiC 분말의 첨가량이 많을수록 점도는 높아지는 것으로 보여진다.

Fig. 18은 슬러리를 침투 시킨 전, 후의 무게 차이로 복합체 내에 침투되어 들어간 슬러리의 양을 계산한 것이다. Fig. 17의 슬러리 점도와 비교를 해 볼 때, 복합체 내에 침투되어 들어가는 슬러리의 양은 슬러리의 점도와 같은 경향을 나타내는 것을 볼 수가 있다. SiC/PCS=0.5 이하의 슬러리 조성에서는 침투되는 슬러리의 양이 적고, 그 이상의 조성에 대해서는 침투되는 슬러리가 상대적으로 많은 것을 알 수가 있다. 이것은 점도의 영향으로 SiC/PCS=0.5 이하에서는 점도가 너무 낮아 preform의 습윤성이 안 좋아져서 침투되어 들어간 슬러리의 양이 적은 것으로 보여지고, 0.5 이상에서는 어느 정도의 점도가 유지가 되어 preform의 습윤성이 좋게 되어 상대적으로 침투된 슬러리의 양이 많은 것으로 보여진다. 그러나 SiC/PCS=1인 경우를 보면 그 변화 폭이 줄어드는 것을 볼 수가 있다. 따라서 과도한 양의 SiC 분말이 첨가가 되면 점도가 너무 커져 preform 내부로의 침투 거동에 악영향을 주는 것으로 보인다. 측정 결과로 보아 침투 거동도 좋고 습윤성도 좋은 200 Cp 정도의 점도를 가지는 SiC/PCS=0.75의 슬러리가 적당할 것으로 생각된다.

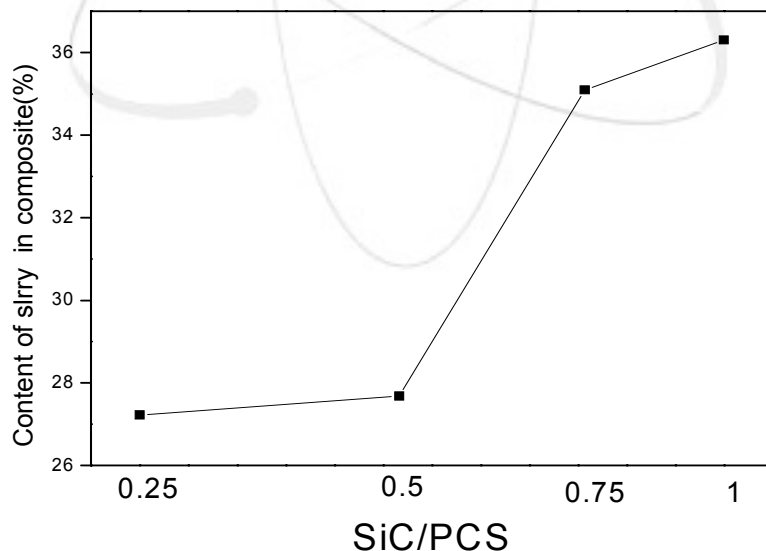


Fig. 18. Content of slurry in composite with slurry compositions.

나. 슬러리 조성 변화에 따른 수율 및 밀도 변화

슬러리를 침투시켜 복합체를 만든 후 전, 후 무게 차이를 이용하여 침투된 슬러리의 무게를 구하였다. 슬러리 제조 시 PCS와 SiC 분말을 사용하여 제조를 하게 된다. 용매로 사용된 헥산은 건조 공정 후 모두 제거되어 복합체 내에 침투된 슬러리는 PCS와 SiC 분말로만 이루어져 있다. 슬러리 제조 시 무게 비로 조성을 변화시켰으므로 슬러리의 무게를 아래와 같이 구하게 되면 침투된 PCS와 SiC 분말의 무게를 구할 수 있었다. 이 때, 슬러리는 충분한 시간 동안 교반을 시켜주어 균질한 슬러리가 되게 하였고, 또 열분해 공정 시 생기는 무게 감소량은 preform이나 SiC 분말에 의한 것보다는 출발원료인 PCS의 영향이 대부분일 것이라는 전제 조건 하에 계산을 하였다. 따라서 열분해 공정 후 생기는 무게 감소량을 PCS만의 무게 감소량으로 생각을 하고, 열분해 전, 후의 PCS의 무게 변화를 구함으로써 PCS의 수율을 구하였다.

- * Amount of slurry(g) : composite weight(g) - fabric preform weight(g)
- * Amount of PCS(g) : amount of slurry(g) × {PCS/(SiC+PCS)}
- * Yield of PCS(%) : PCS after pyrolysis / PCS before pyrolysis

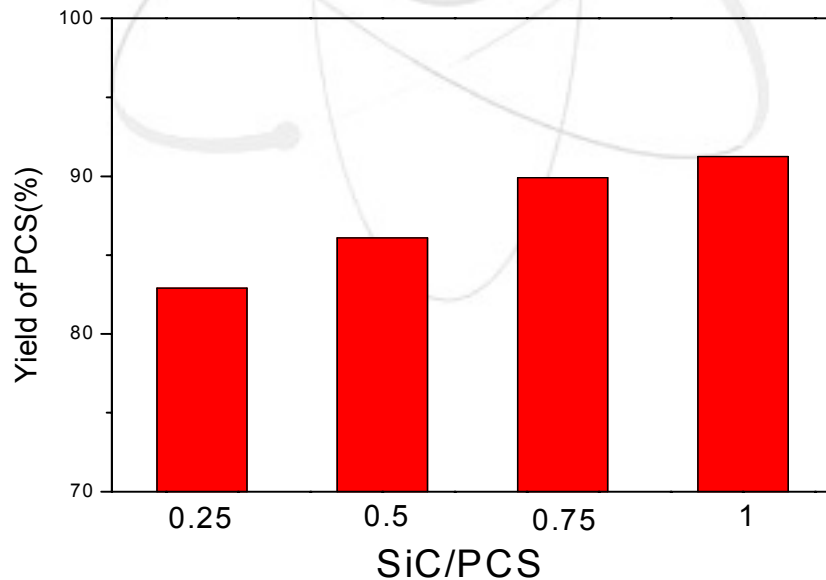


Fig. 19. Yield of PCS with a ratio of SiC/PCS of slurry.

Fig. 19는 열분해 공정에 의한 PCS의 수율을 나타낸 것이다. 모든 조성에서 약 80 % 이상의 높은 수율을 얻고 있음을 알 수 있었으며, 특히, SiC/PCS의 비를 5이상 유지하면 86~90 %의 수율을 얻을 수 있다. 앞의 PCS만 전환시킨 공정에서 얻어진 수율을 고려하면 슬러리에 첨가된 PCS가 대부분 전환되었다고 판단된다. 이렇게 준비된 복합체의 밀도를 측정하여 Fig. 20에 나타내었는데, 전 조성에 걸쳐 유사한 경향을 보였고, 반복 공정의 횟수를 증가시켜 밀도를 향상시킬 필요가 있다.

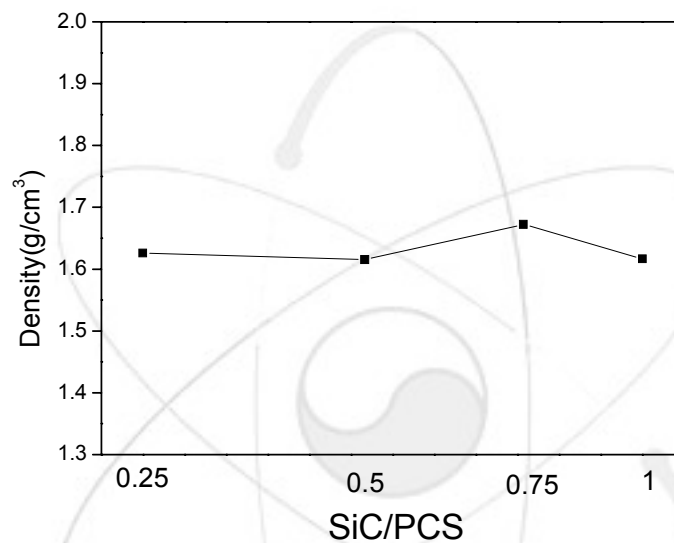


Fig. 20. Density of SiC_f/SiC composite with a ratio of SiC/PCS of slurry.

5. 경화 방법에 따른 복합체의 특성

조성이 SiC/PCS = 0.75와 1인 슬러리를 사용하여 복합체를 제조하였다. 슬러리의 제조 공정이나 슬러리 침투 후 열간 가압까지의 모든 공정은 동일한 조건으로 행하였다. 열간 가압 후 열산화 경화 공정 처리는 공기 중에서 10°C/h의 승온속도로 240°C까지 승온 후 2시간 동안 PCS를 공기 중에서 가교하였다. 그 후 60°C/h의 승온속도로 1300°C까지 Ar 분위기에서 가열 후, 2시간 동안 열분해 하여 SiC 세라믹스로 전환하였다. 전자빔 경화 처리는 산소의 개입을 피하기 위해 He 분위기에서 조사를 하였고, 조사 후 500°C에서 1시간 동안 Ar 분위기에

서 열처리를 하여 free radical 을 제거하여 줌으로서 후 공정에서 발생할 산소와의 결합을 방지하는 열처리 공정을 행하였다. 이 후 1300℃에서 2시간 동안 Ar 분위기에서 열분해 하여 전환 공정을 행하였다.

가. 경화 방법에 따른 수율 및 밀도 비교

Table 5에 경화 방법에 따른 경화 공정 전, 후의 무게 변화를 나타내었다.

Table 5. Weight change of SiC_f/SiC composites after curing.

경화 방법	열산화 경화		전자빔 경화	
	1H1P0.75S	1H1P1S	1H1P0.75S	1H1P1S
슬러리 종류	1H1P0.75S	1H1P1S	1H1P0.75S	1H1P1S
경화 공정 전 무게(g)	3.1304	3.3011	3.8855	3.8647
경화 공정 후 무게(g)	3.1509	3.3132	3.8526	3.8307
경화 공정에 의한 수율(%)	1.006549	1.003665	0.9915403	0.9912102

열산화 경화 방법에서는 경화 공정을 거치면서 가교 반응이 일어날 때 산소가 함께 반응을 하여 산소에 의한 무게가 증가하고, 전자빔 경화에서는 산소의 개입을 막아주면서 경화 공정을 수행하여 줌으로써 가교 반응에 의해 발생된 H₂, CH₄의 가스 방출에 무게 감소가 발생한다. 이 같은 영향은 일반적으로 알려진 경화 반응기구로 본 실험에서도 변화된 무게의 양은 미소하지만 열산화 경화 방법의 경우 무게 증가가 발생했으며, 전자빔 경화 방법의 경우 무게가 감소하였으므로 경화 공정이 제대로 수행되고 있음을 알 수 있다.

서로 다른 경화 방법에 의해 제조된 복합체의 수율과 밀도를 각각 Fig. 21과 Fig. 22에 각각 나타내었다. 슬러리의 조성은 SiC/PCS=0.75와 1인 두 가지 조성을 사용하였다. 사용된 슬러리의 모든 조성에서 전자빔 경화 공정을 행하였을 경우가 열산화 경화 공정을 행하였을 경우보다 더 높은 수율과 밀도 값을 얻을 수가 있었다. 전자빔을 사용하여 경화 공정을 수행하였을 경우에는 산소의 개입을 방지하여 수행하였으므로 산화물이 아닌 SiC의 세라믹스 수율이 비교적 높을 것으로 예상된다. 따라서 열산화 경화 방법보다는 전자빔 경화 방법을 행하였을 경

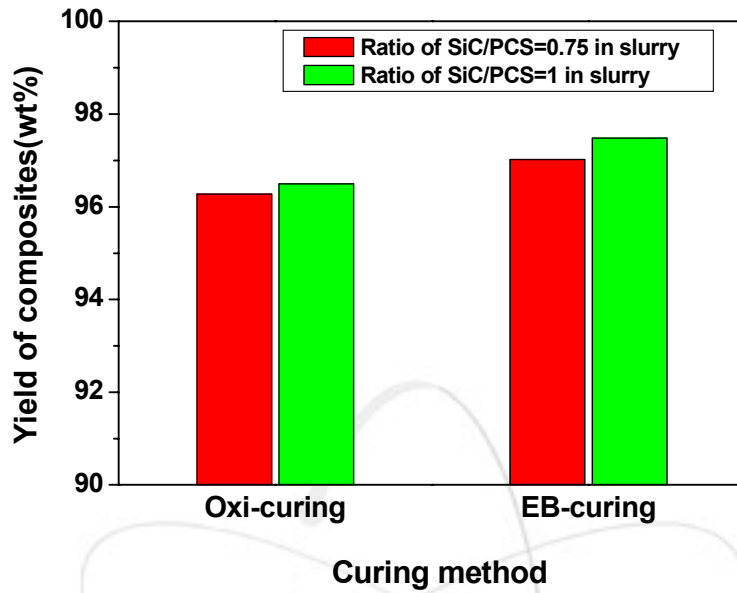


Fig. 21. Yield of SiC_f/SiC composite with different curing methods.

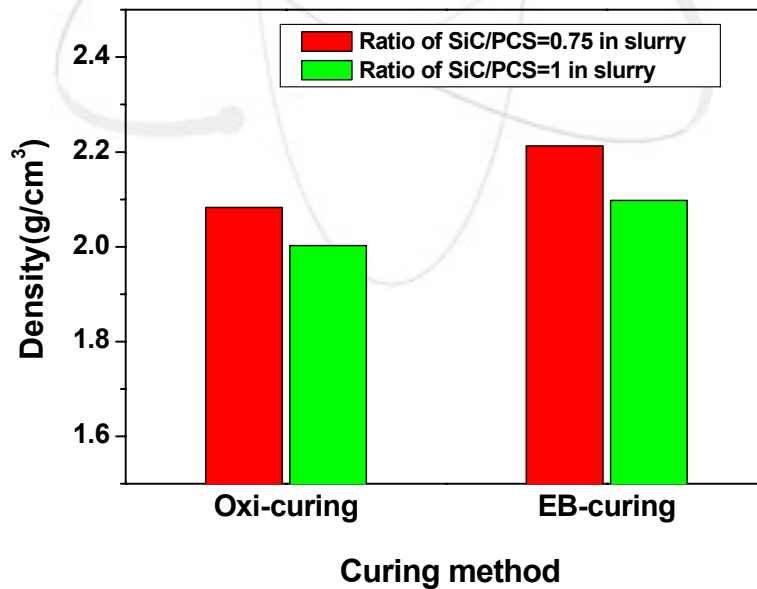


Fig. 22. Density of SiC_f/SiC composite with different curing methods.

우에 비교적 높은 밀도를 얻을 수 있었다. 조성에 따른 결과를 살펴보면 앞에서 기술했던 바와 같이 수율은 SiC/PCS = 1인 경우가 더 높지만 SiC 분말의 비율이 커질수록 슬러리의 침투 거동에 악영향을 주어 복합체의 치밀화에 있어서는 좋지 않은 영향을 주게 된다. 따라서 SiC/PCS = 0.75인 경우가 1의 경우보다 슬러리 침투 거동이 상대적으로 우수해서 밀도가 비교적 높은 것으로 생각된다.

나. 경화 방법에 따른 산소 함량 비교

Fig. 23은 경화 방법에 따른 제조된 복합체의 산소 함량을 나타낸 것이다. 전자빔 경화 방법을 사용하였을 경우가 열산화 경화 방법을 사용하였을 때보다 산소 함량이 적은 것을 볼 수 있다. 앞에서 다루었듯이 경화 공정의 반응기구를 고려하면 열산화 경화 공정 시에는 산소의 개입에 의해 Si-O-Si 또는 Si-O-C로 가교반응이 일어나는 반면 전자빔 경화 공정을 행하게 되면 Si-C로 가교반응이 일어나게 된다. 이와 같이 산소의 개입에 의해 열산화 경화 공정을 수행하였을 경우에는 산화물이 형성이 된다. Fig. 24는 경화 공정에 따른 PCS의 FT-IR을 분석한 결과이다. 열산화 경화에 의한 시편의 경우 $480\sim 456\text{cm}^{-1}$ 와 $1100\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si 또는 Si-O-C 결합의 Si-O신축의 진동 흡수 스펙트럼을 관찰 할

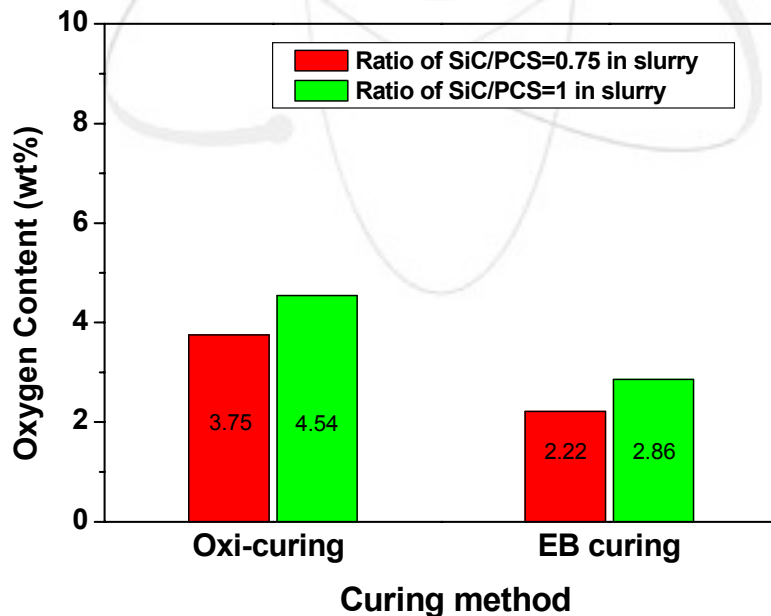


Fig. 23. Oxygen content of SiC-based ceramics with different curing methods.

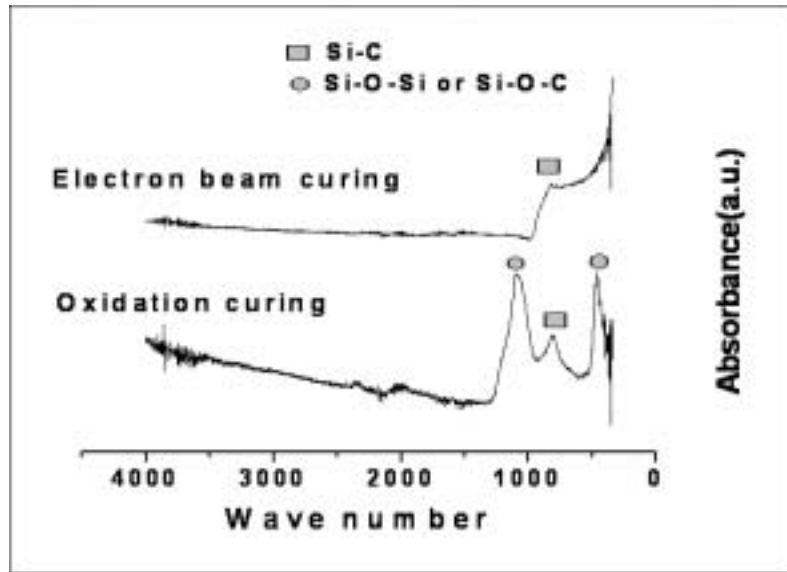


Fig. 24. FT-IR spectra of PCS with different curing methods.

수 있는 반면, 전자빔 경화에 의한 시편의 경우는 $845\sim 800\text{cm}^{-1}$ 에서 SiC 결합의 Si-C 신축 흡수 스펙트럼만 관찰된다. FT-IR 결과에서도 알 수 있듯이 열산화 경화 방법의 경우에서 산소가 결합이 생성되는 것을 알 수 있었고 이런 산소가 결합의 생성에 의해 복합체 내의 산소 함량이 증가하는 것을 알 수 있었다.

복합체 제조 시에도 PCS만 사용하여 전환공정을 행한 경우와 마찬가지로 같은 경화 mechanism이 발생할 것이다. 제조된 복합체의 FT-IR 결과를 Fig. 25에 나타내었다. 열산화 경화 방법에서 PCS의 결과와 달리 preform과 SiC 분말의 영향으로 산화물의 뚜렷한 peak은 찾아볼 수는 없지만 PCS의 경우를 비교해 보면, 전자빔 경화 방법을 거치는 것이 산소함량이 적을 것으로 기대가 되고 실험 결과 또한 전자빔 경화 방법의 산소 함량이 열산화 경화 방법보다 적게 얻어짐을 알 수 있었다. 비슷한 수율이 얻어질 때 산소의 함량이 적은 쪽이 상대적으로 SiC의 세라믹스 수율이 좋을 것이다. 따라서 산소의 개입을 방지하여 수행한 전자빔 경화 방법을 거친 공정이 SiC 세라믹스의 수율이 비교적 더 높을 것이라 생각된다.

6. 전자빔 에너지 량에 따른 복합체의 특성

전자빔의 에너지 량에 따른 복합체의 전환 양상을 고찰하기 위하여 전자빔의 full dose를 2, 10, 15 MGy로 변화시키며 전자빔 경화를 수행하고 수율을 살펴보

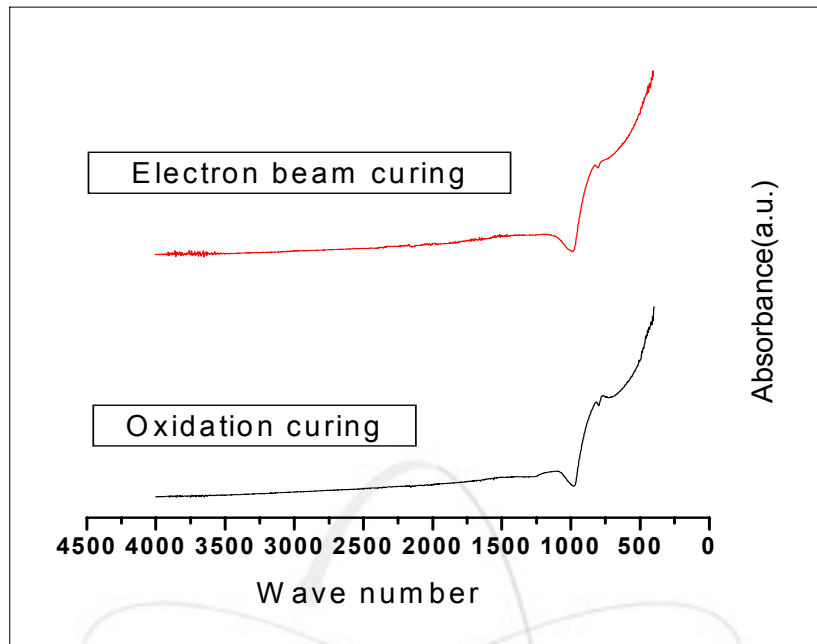


Fig. 25. FT-IR spectra of SiC_f/SiC composites with different curing methods.

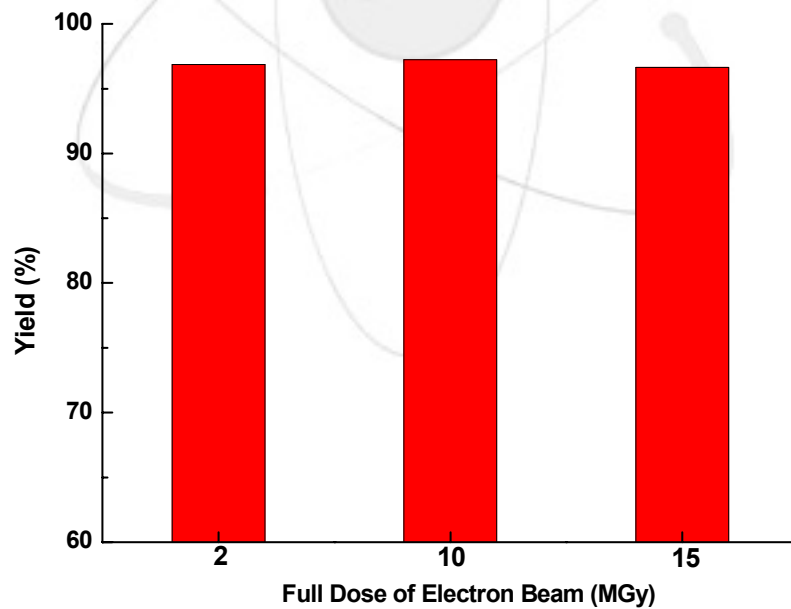


Fig. 26. Yield of SiC_f/SiC composite with the full dose of electron beam.

왔고, 그 결과를 Fig. 26에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 수율은 조사량에 관계없이 모두 95 % 이상으로 높았다. 산소의 함량은 Fig 27에서 볼 수 있듯이 열분해 온도를 1400°C 이상으로 유지하면 1 wt% 이하를 유지할 수 있으며, 1500°C 이상으로 유지하면 0.5 wt% 이하도 유지할 수 있다.

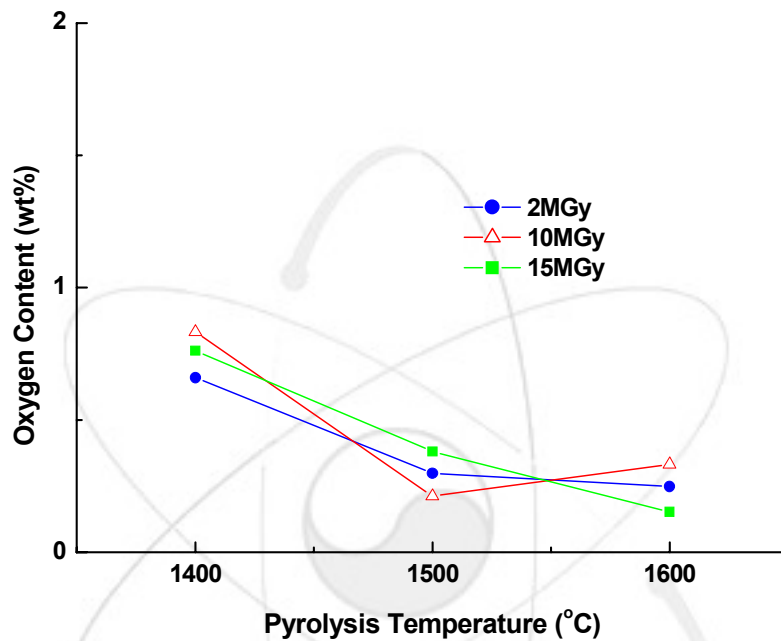


Fig. 27. Oxygen content of SiC_f/SiC composite prepared by EB curing with different full doses with pyrolysis temperature.

7. 열분해 온도 변화에 따른 수율 및 산소량 변화

앞의 PCS 고온 안정화 실험 결과에서 볼 수 있듯이 많은 양의 산소가 존재하면 고온에서 사용할 때 물성저하를 유발하기 때문에 적절한 열분해 온도를 선택하여 효과적으로 잔류하는 산소량을 제어할 필요가 있다.

열분해 온도에 따른 수율변화를 살펴보기 위하여 full dose 2 MGy로 전자빔 경화한 경우와 열산화 경화한 경우에 대하여 1300, 1400, 1500°C에서 열분해 공정을 각각 거친 뒤 수율 분석 결과를 Fig. 28과 29에 각각 나타내었다. 전자빔 경화를 이용하면 열분해 온도에 상관없이 모든 경우에서 90 % 이상의 수율을

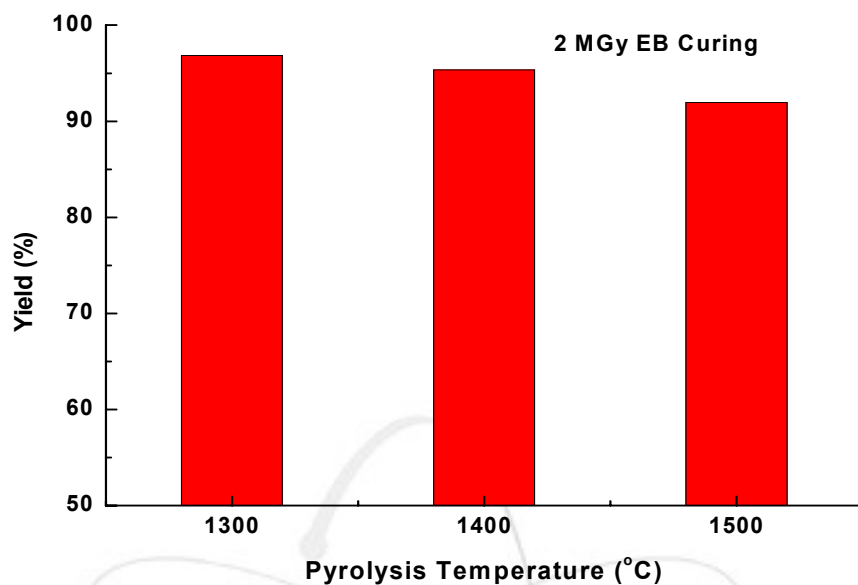


Fig. 28. Yield of SiC_f/SiC composite prepared by EB curing with pyrolysis temperature

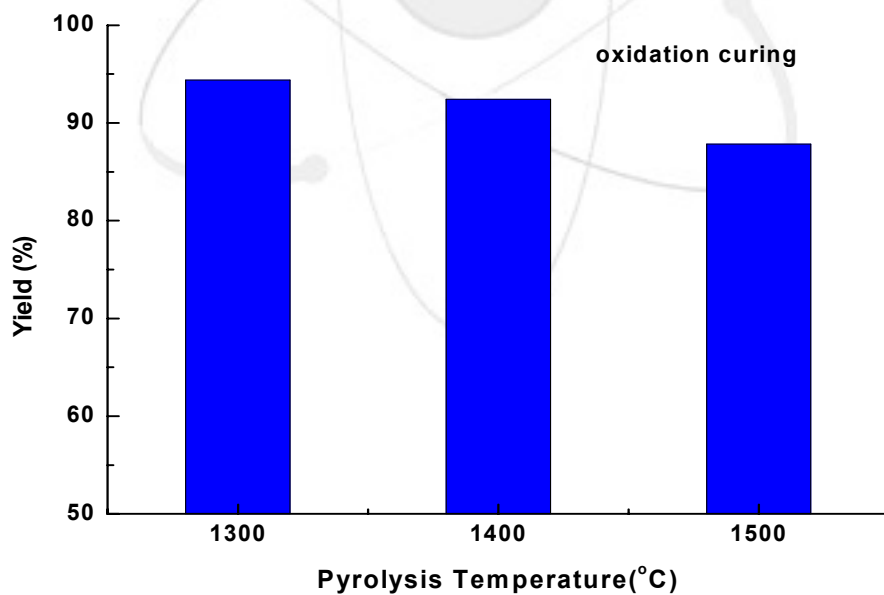


Fig. 29. Yield of SiC_f/SiC composite prepared by thermal oxidation curing with pyrolysis temperature

얻을 수 있었으며, 열산화 경화의 경우는 열분해 온도가 올라갈수록 수율의 감소 폭이 전자빔 경화 경우에 비하여 상대적으로 컸으며, 90% 이하 값도 나타내었다. 이는 앞의 PCS 만을 고온 열처리한 경우에서 고찰되었듯이 공정 중, 특히 경화공정 중에 개입되는 산소가 1300°C 이상의 고온에서 연속적으로 SiO 혹은 SixCyOz 상태로부터 열분해되어 발생하는 무게감량과 연관이 있다고 판단되며, 열산화 경화 공정을 이용하면 상대적으로 산소성분이 더 많이 존재함을 간접적으로 판단할 수 있다.

Fig. 30과 31에 전자빔 경화와 열산화 경화를 통하여 얻어진 SiC_f/SiC 복합체의 열분해 온도에 따른 산소성분의 양을 나타내었다. 전자빔 경화를 하면 열분해 온도에 관계없이 열산화 경화를 한 경우에 비하여 상대적으로 산소의 양이 적었으며, 열분해 온도를 1400°C 이상으로 하면 산소의 양이 급격히 줄어들었으며, 두 경화공정 모두가 1 wt % 이내로 매우 적은 양만 관찰되었다. 앞의 PCS의 경우에 비하여 열분해를 마친 복합체의 산소 양이 매우 적게 관찰되었는데, 이는 산소량을 분석하는 방법상 복합체 제조에 포함되는 SiC fabric, filler로 첨가된 SiC 분말 및 고분자 전환공정으로 비롯된 SiC 반응물을 별도로 분리하지 않고 제조된 복합체 전체로부터 산소함량을 분석하였기 때문에 전환시키고자 하는 PCS

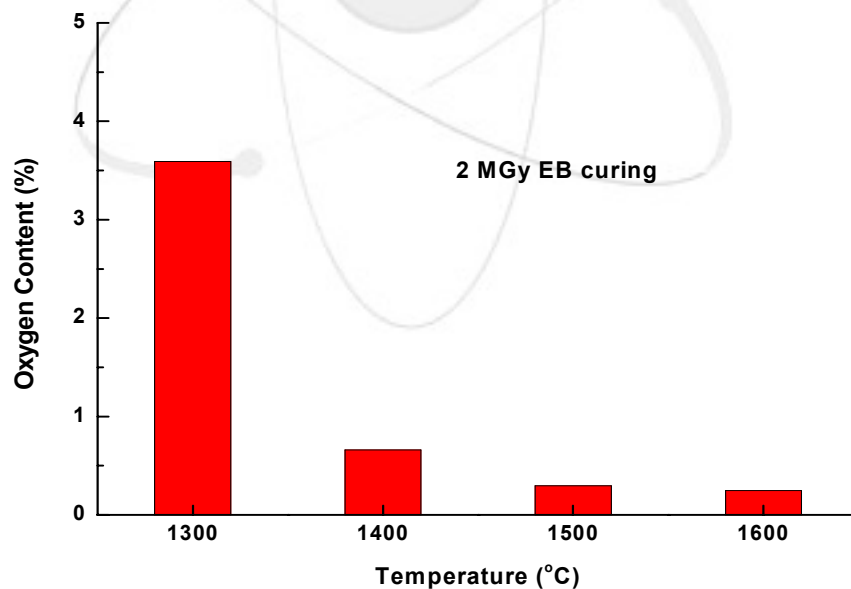


Fig. 30. Oxygen content of SiC_f/SiC composite prepared by EB curing with pyrolysis temperature.

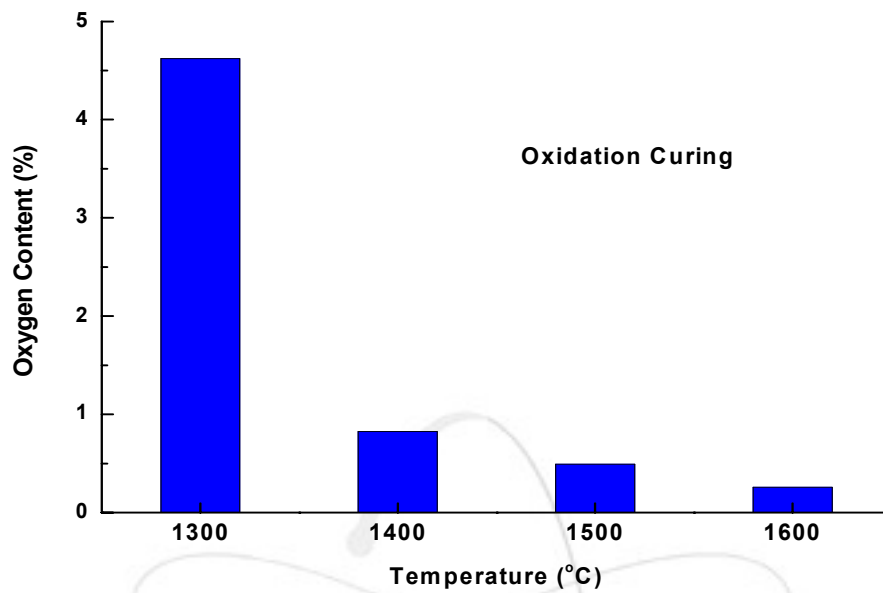


Fig. 31. Oxygen content of SiC_f/SiC composite prepared by thermal oxidation curing with pyrolysis temperature

초기량이 상대적으로 적었기 때문이다. 그러나 열분해 온도에 따른 두 공정의 상대적인 산소 존재량은 유사한 경향을 나타내고 있었다.

따라서 열분해 온도를 1300°C 이상에서 적절히 조절하면 1 wt% 이내의 산소량을 갖는 복합체를 제조할 수 있다고 판단된다.

제 3 절 결 론

1. PCS에 대한 열간 거동 변화를 평가하고, PCS+SiC 슬러리의 특성을 분석하였으며, 열산화 경화와 전자빔 경화를 이용한 PIP법으로 Tyranno SA/SiC 복합체를 제조하였다.
2. 1300°C의 열분해 온도에서 PCS의 열산화를 통한 경화 처리 공정 후에 얻은 SiC 세라믹스가 경화 처리를 하지 않은 SiC 세라믹스에 비해 높은 수율을 나타내었다. 열산화에 의한 경화 처리 시편의 경우 가장 높은 산소 함량을 보이는 것으로부터 이러한 높은 수율이 산소가 고 결합에 의한 영향이라는 것을 알 수 있었고, 경화 처리를 하지 않았을 경우에는 승온속도의 조절로 oligomer의 급격한 기화를 방지하므로 경화 처리를 한 SiC 세라믹스 보다는 낮지만 약 70 wt%의 높은 수율을 얻을 수 있었다.
3. 열산화 경화/열분해 공정과 열산화 경화 공정을 배제한 열분해 공정에 의해 전환된 SiC 세라믹스를 1600°C의 진공분위기에서 열처리를 하여 산소를 제거하였을 경우에는 열산화에 의해 경화 처리를 한 SiC 세라믹스의 무게 감량이 경화 처리를 하지 않은 경우에 비해 6배 이상 큰 것을 알 수 있다. 따라서 고온 응용을 위한 SiC 복합체 제조에서 기지를 채울 때는 PCS를 경화 처리를 하지 않고 바로 열분해 하여 기지를 채우는 공정이 열산화에 의한 경화 처리를 하여 기지를 채우는 복합체보다 더 높은 고온 특성을 보일 것으로 생각된다.
4. 열산화에 의한 경화 처리와 전자빔에 의한 경화 처리를 행한 PCS의 수율은 82 wt%정도로 높은 수율을 나타내는 것을 알 수 있었으며, 전자빔의 조사량이 10 MGy와 15 MGy로 차이가 두었지만 수율은 비슷하였다.
5. 제조된 PCS+SiC 슬러리의 SiC와 PCS의 비율에 따라 preform 내로의 침투 거동이 달랐다. SiC/PCS=0.5 이하의 슬러리 조성에서는 침투되는 슬러리의 양이 적고, 그 이상의 조성에서는 침투되는 슬러리가 상대적으로 많았다. 이것은 점도의 영향으로 SiC/PCS=0.5 이하에서는 점도가 너무 낮아 preform의 습윤성이 안 좋아져서 침투되어 들어간 슬러리의 양이 적은 것으로 생각되며, 0.5 이상에서는 어느 정도의 점도가 유지가 되어 preform의 습윤성이 좋게 되어 상대적으로 침투된 슬러리의 양이 증가한 것으로 생각된다. 그러나 SiC/PCS=1인 경우를 보면 그 변화 폭이 줄어드는 것을 볼 수가 있다. 따라서 과도한 양의 SiC 분말이 첨가가 되면 점도가 너무 커져 preform 내부로의 침

투 거동에 악영향을 주는 것으로 보인다. 측정 결과로 보아 침투 거동도 좋고 습윤성도 좋은 200 Cp 정도의 점도를 가지는 SiC/PCS=0.75의 슬러리가 적당할 것으로 생각된다.

6. SiC 복합체 제조를 위하여 사용된 슬러리의 모든 조성에서 전자빔 경화 공정을 행하였을 경우가 열산화 경화 공정을 행하였을 경우보다 더 높은 수율과 밀도 값을 얻을 수가 있었다. 전자빔을 사용하여 경화 공정을 수행하였을 경우에는 산소의 개입을 방지할 수 있으므로 산소가 결합을 배제한 SiC 세라믹스 수율이 비교적 높을 것으로 예상된다. 따라서 열산화 경화 방법보다는 전자빔 경화 방법을 행하였을 경우에 비교적 높은 밀도를 얻을 수 있었다.
7. SiC 복합체를 제조할 때에도 PCS만의 전환공정의 경우와 마찬가지로 전자빔 경화 방법을 사용하였을 경우가 열산화 경화 방법을 사용하였을 때보다 산소 함량이 적은 것을 볼 수 있었다.
8. 전자빔의 full dose를 2, 10, 15 MGy로 변화시키며 전자빔의 에너지 량에 따른 복합체의 전환 양상을 살펴보면 수율은 조사량에 관계없이 모두 95% 이상으로 높았고, 산소의 함량은 열분해 온도를 1400°C 이상으로 유지하면 1 wt% 이하를 유지할 수 있으며, 1500°C 이상으로 유지하면 0.5 wt% 이하도 유지할 수 있었다.
9. 열분해 온도에 따른 수율변화를 살펴보기 위하여 full dose 2 MGy로 전자빔 경화한 경우와 열산화 경화한 경우에 대하여 1300, 1400, 1500°C에서 열분해 공정을 각각 거친 뒤 수율을 분석한 결과 전자빔 경화를 이용하면 열분해 온도에 상관없이 모든 경우에서 90% 이상의 수율을 얻을 수 있었으며, 열산화 경화의 경우는 열분해 온도가 올라갈수록 수율의 감소폭이 전자빔 경화 경우에 비하여 상대적으로 컸으며, 90% 이하 값도 나타내었다.

이상을 종합하면, 2~10 MGy의 전자빔을 이용한 경화공정과 1300~1400°C에서 열분해 공정을 수행하면 산소함량이 1%이하인 SiC 복합체를 제조할 수 있으며, 슬러리 침투공정의 반복을 통하여 치밀한 복합체를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

제 4 장 연구 개발목표 달성도 및 대외 기여도

연구목표	연구결과	달성도(%)
전자빔을 이용한 curing 공정 개발 및 특성 평가	<ul style="list-style-type: none"> - PCS 산화 및 전자 경화 공정 확립 및 승온속도에 따른 열분해 특성 평가 - PCS+SiC slurry 특성 평가 및 침투 최적 조건 규명 - 산화 및 전자빔 경화 SiC 복합체 제조공정 확립 및 열분해 특성 평가 - 국내학술대회 논문 2편 발표 및 국외학술대회 논문 1편 발표 	100 %
방사선 이용 SiC 복합체 제조 공정 최적화	<ul style="list-style-type: none"> - 고분자 전구체로부터 전자빔을 이용한 SiC 복합체 전환공정용 치구 및 복합체 제조 장치 완성 - 전자빔을 이용한 SiC/SiC 복합체 제조 PIP 최적공정 도출 - SiC 복합체 산소함량 및 수율 평가 및 슬러리 반복 침투에 의한 치밀화 방법 확립 - 산소함량이 2% 이하인 복합체 제조공정 확립 - 국내학회지 논문 1편 게재 - 국내학술대회 논문 4편, 국외학술대회 논문 2편 발표 	100 %

제 5 장 연구개발 결과의 활용 계획

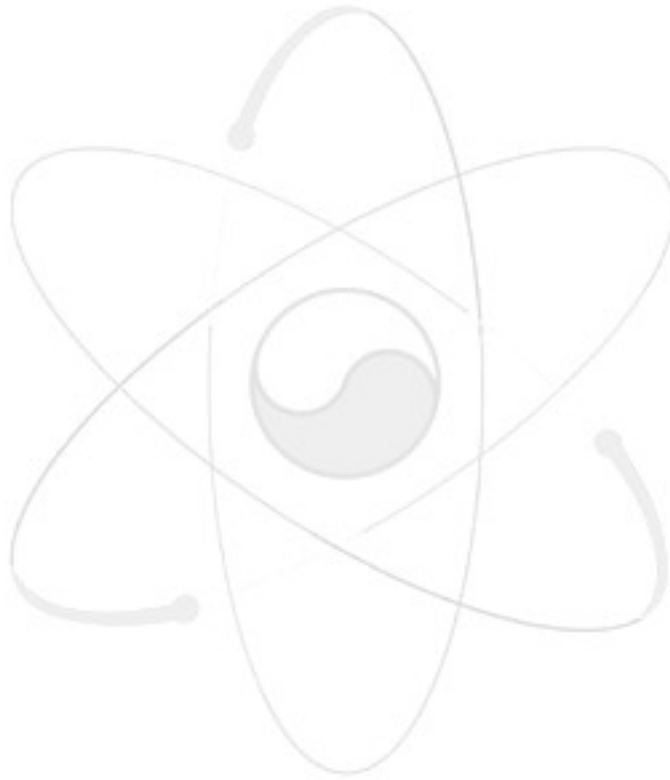
- 추가연구의 필요성은 있으나 자체과제와 같은 소규모의 연구로서는 개발 및 실용화 연구는 불가함. 따라서 아래와 같은 복합체 개발을 위한 소재부품 연구를 추진하고자 기획안에 반영 중에 있음.
- 탄화규소 복합체 개발은 국가원자력기술지도(NuTRM)의 아래 항목에 해당되는 기술임.
 - 1) 원자력 수소생산 기술 (A2-1)의 초고온가스/원자로기술/고온재료기술에 세부기술들 중 하나로 포함됨
 - 2) 방사선 산업기술 / 기능성 고분자 개발(B3-1)의 세부기술들 중 하나로 포함됨
 - 3) 원자력 혁신재료(D2-1)의 고온 내방사성 재료 기술의 세부기술들 중 하나로 포함됨
- GEN-IV VHTR에 적용할 SiC 복합체 타당성 검토를 위한 선행연구 수행 중
선행연구제목 : VHTR용 탄화물 피복재와 복합재 소재의 적용 타당성 연구
연구기간 : 2005년 10월 19일~2006년 6월 18일
연구책임자 : 박지연
- 2005년 4월 한국에서 개최예정인 GEN-IV VHTR components and materials PMB에서 GEN-IV 수행연구 item 도출 예정
- 원자력연구개발 중장기 계획(07~16) 수립 기획에 반영 중임.
미래원자로시스템 분야 (혹은 기초기반연구) 중 원자력 혁신재료의 연구 items에 반영
방사선 기술 분야 중 방사선 이용 신소재 개발 연구의 한 item에 해당
- 소재부품 원천기술 개발 사업(2006년 6월 추진목표)의 개발 item으로 기획안에 반영 중임.

제 6 장 참고 문헌

- [1] H. H. Moeller, W. G. Long, A. J. Caputo, and R. A. Lowden, "Fiber - Reinforced Ceramic Composites", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 8(7-8) 977-984 (1987).
- [2] R. H. Jones, L. L. Snead, A. Kohyama, And P. Fenici, Recent Advances in the Development of SiC/SiC at a Fusion Structural Material, *Fusion Engineering and Design*, 41 15-24 (1998).
- [3] T. Burchell, VHTR Materials R&D Collaboration Meeting, Gen-IV Forum, INEEL, Idaho, 2004.
- [4] 이지환, 문창권, 박상보 편저, 복합재료, 원창출판사, pp 158-160 (1994).
- [5] R. Jones, A. Szweda, D. Petrak, "Polymer derived ceramic matrix composites," *Composites : part A* 30, 569-575 (1999).
- [6] S.P. Lee, Y. Katoh, T. Hinoki, M. Kotani, A. Kohyama, S.S uyama and Y. Itoh, "Microstructure and bending properties of SiC/SiC composites fabricated by reaction sintering process," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 21[3] 339-346 (2000).
- [7] T. M. Besmann, B. W. Shelon, R. A. Lowden, D. P. Stinton, "Vapor - Phase Fabrication and Properties of Continuous-Filament Ceramic Composites," *Science*, 253 1104 (1991).
- [8] Y. Katoh, S. Dong and A. Kohyama, "A Novel Processing Technique of silicon carbide-based ceramic composites for high temperature application," in *Advanced SiC/SiC ceramic composites: Developments and applications in energy systems*, *Ceram. Trans.* vol. 144, edited by A.Kohyama et al., pp77-86, pub. by ACS, USA (2003).
- [9] M. Sugimoto, Y. Morita, T. Seguchi and K. Okamura, "Development of SiC fiber rein reinforced SiC composites by radiation cured preceramic polymer", *Key Eng. Mater.*, 164-165, 11-14 (1999)
- [10] W. Kowbel, J. C. Withers, R. O. Loutfy, C. Bruce and C. Kyriacou, J. *Nucl. Mater.*, 219, 15-25 (1995).VI process," *International Symposium of Carbon*, Tokyo, 166-167 (1998).
- [11] M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, N. Kasai, T. Seguchi, K. Okamura,

"Thermal stability of SiC fiber prepared by an irradiation-curing process,"
Composites Sci. & Tech, 59 793-99 (1999).

- [12] H. Q. Ly, R. Taylor, R. J. Day, F. Heatley, "Conversion of Polycarbosilane (PCS) to SiC-Based Ceramic Part II. Characterisation of PCS and Curing Products," J. Mater. Sci. 36 4045-57 (2001).



서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드		
AERI/RR-2631/2005					
제목 / 부제	방사선을 이용한 SiC 복합체 제조 공정 연구				
연구책임자 및 부서명	박지연 (원자력재료기술개발부)				
연구자 및 부서명	김원주, 정충환, 우창현, 류우석				
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소	발행년	2006
페이지	p.60	도표	있음(o), 없음()	크기	21x29 Cm.
참고사항					
공개여부	공개(o), 비공개()		보고서종류	연구보고서	
비밀여부	대외비 (), ___ 급비밀				
연구위탁기관		계약 번호			
초록 (15-20줄내외)					
<p>2004년부터 GEN-IV 원자력 시스템 개발이 VHTR을 중심으로 국제공동연구로 추진되고 있다. 원자로가 고온에서 운전되려면 고온에서 내방사선 특성이 우수한 노심구조재가 필요하며, SiC 복합체가 후보소재의 하나로 원자력 선진국에서 개발이 진행되고 있다. SiC 복합체를 고분자 원료물질로부터 제조하는 동안 열산화 경화법을 사용하면 공정 중 산소 농도 제어가 어렵고, 휘발성 물질이 발생하며, 이로 인한 내열성 감소와 균열발생 등 특성 저하가 발생된다. 이러한 단점을 극복하고 공정시간 단축 및 개선된 특성을 지닌 복합체를 제조하는 방안의 하나로 방사선 이용 복합체 제조 기술이 신기술로 대두되고 있다. 본 연구에서는 전자빔 경화공정을 최적화하여 산소성분이 적은 고순도 SiC 복합체 제조공정을 개발하고자 하였다. 2~10 MGy의 전자빔을 이용한 경화공정과 1300~1400°C에서 열분해 공정을 수행하면 산소함량이 1%이하인 SiC 복합체를 제조할 수 있었으며, 슬러리 침투공정의 반복을 통하여 치밀한 복합체를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.</p>					
주제명 키워드 (10단어내외)	탄화규소 복합체, 고분자 슬러리 함침 공정, 전자빔 경화공정,				
고온 구조재, 폴리카본실레인					

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.	
KAERI/RR-2631/2005					
Title / Subtitle		Development of the fabrication process of SiC composite by radiation beam			
Project Manager and Department		Ji Yeon Park, Nuclear Material Technology Development Division			
Researcher and Department		Weon Ju Kim, Choong Hwan Jung, Chang Hyeon Woo, Woo-Seog Ryu			
Publication Place	Daejon	Publisher	KAERI	Publication Date	2006
Page	p.60	Ill. & Tab.	Yes(o), No ()	Size	21x29 Cm.
Note					
Open	Open(o), Closed()		Report Type	Research Report	
Classified	Restricted(), ___Class Document				
Sponsoring Org.				Contract No.	
Abstract (15-20 Lines)					
<p>In order to operate the nuclear system at high temperatures, core materials with a good irradiation resistance at high temperatures must be developed. SiC/SiC composite is one of candidates for high temperature structural materials. Among the several fabrication processes, the PIP process includes the curing and pyrolysis process. Generally, the thermal oxidation curing method has some disadvantages; difficulty in the control of oxygen contents and volatilization of many constituents. To overcome these disadvantages and reduce the process time, a new and improved method like the beam curing process has been proposed as one of the effective methods for the fabrication of SiC composite. In this study, the electron beam curing method in the PIP process was optimized to develop SiC_f/SiC composite with low oxygen contents. Using the electron beam curing method with full doses of 2~10 MGy and the pyrolysis process at 1300~1400°C, composite with the oxygen content less than 1 wt% could be obtained. Additionally, if the slurry impregnation and curing/pyrolysis processes were repeated several times, dense composite could be produced.</p>					
Subject Keywords (About 10 words)		SiC _f /SiC composite, Polymer impregnation pyrolysis process,			
Electron beam curing, High temperature structural material, Polycarbosilane					

주 의

1. 이 보고서는 한국원자력연구소에서 시행한 자체연구개발사업의 연구 보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 한국원자력연구소에서 시행한 자체연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가 과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개 하여서는 아니됩니다.

