

## Polycarbosilane 전구체가 탄소섬유/SiC 복합재료의 물성에 미치는 영향

김진구 · 이명천<sup>†</sup> · 김홍범\*

동국대학교 화학공학과, \*화학과  
(1997년 12월 29일 접수, 1998년 2월 27일 채택)

## The Effects of Polycarbosilane Precursor on the Properties of Carbon-Fiber/SiC Composites

Jin Goo Kim, Myung Cheon Lee<sup>†</sup> and Hong Bum Kim\*

Department of Chemical Engineering, \*Department of Chemistry, Dongguk University  
(Received 29 December 1997; accepted 27 February 1998)

### 요 약

섬유강화 세라믹 복합재료의 바인더로서 갖추어야 할 물성으로는 소결후 세라믹수율과 밀도가 높아야 하며 섬유사이로 잘 침투해 들어갈 수 있어야 한다. 이를 위하여 본 연구에서는 비닐형 polycarbosilane(VPS) 전구체를 합성하여 탄소 섬유/SiC 복합재료의 바인더로 사용하였다. 또한 이 바인더의 효과를 알아보기 위해 기존의 바인더인  $\beta$ -polycarbosilane( $\beta$ -PCS) 전구체를 사용하여 물성을 비교하여 보았고 최적의 바인더를 만들기 위해 VPS와  $\beta$ -PCS가 혼합된 바인더를 사용하여 또한 물성을 비교하여 보았다. 이 결과 본 연구에서 합성한 VPS는 용매에 잘 녹아 슬러리침투(slurry infiltration) 공정에 유리하고 섬유사이로 잘 스며들어 기존의 용융침투형  $\beta$ -PCS 바인더에 비해 굴곡강도, 굴곡탄성률, 최종굴곡연신율 그리고 밀도면에서 높은 값을 보였다. 그러나 VPS는  $\beta$ -PCS보다 세라믹수율이 낮은 문제점이 있어 이를 보완하기 위해  $\beta$ -PCS를 적당량 혼합하여 제조한 결과 VPS만을 사용했을 때보다 더 좋은 물성을 보였다.

**Abstract**—The binder for the fiber-reinforced ceramic composites should have high ceramic yield and density after sintering and should penetrate into the fibers easily. For this purpose, vinyl polycarbosilane precursor was synthesized for the carbon-fiber/SiC composite as a binder. To investigate the effects of VPS, the traditional  $\beta$ -PCS was also used to compare material properties. And also, to find the optimum properties of binder, VPS was blended with  $\beta$ -PCS. Because the synthesized VPS is soluble in solvent well, it has advantages in slurry infiltration process and can penetrate into fibers easily as well as it has high ceramic density because of its cross-linkable side-chain. As a result, the composites made using VPS have higher flexural strength, flexural modulus, ultimate flexural strain and density compared to those made using  $\beta$ -PCS. VPS, however, has a lower ceramic yield than the  $\beta$ -PCS. Therefore, better material properties were earned when we used VPS mixed with proper quantities of  $\beta$ -PCS.

Key words : Carbon-Fiber/SiC, Polycarbosilane, Composite, Ceramic

### 1. 서 론

최근의 고내열성, 고성능 재료로 탄소/탄소 복합재료가 많이 연구되고 있으나, 제조 공정이 까다롭고 600 °C 이상에서는 공기 중의 산소에 의해 산화가 일어나 그 이상 온도에서의 사용에는 제약이 되고 있다. 산화방지법으로는 silicon carbide(SiC)와 silica glass를 이용한 코팅법이 이용되고 있는데 1,400 °C까지 좋은 방지효과를 보이고 있다. 그러나 SiC 그리고 silica glass는 카본과 열팽창계수가 다르고 충격강도가 낮기 때문에 고온에서 표면에 균열이 생길 가능성이 크며, 균열이 생길 때 균열을 통해서 들어온 산소와 카본간의 산화반응

이 생길 수 있다. 그러므로 최근에는 외부코팅보다는 탄소섬유/SiC 복합재료 형태가 많이 연구되고 있다. 탄소섬유로 보강하게 되면 무게를 줄일 수 있는 효과 외에도 충격강도를 높일 수 있다. SiC는 고온에서의 내산화성 및 물성유지력, 그리고 내마모성이 뛰어난 재료이므로 주로 내열부품재료로 쓰이고 있다.

탄소섬유/SiC 복합재료의 제조공정은 대표적으로 화학적 증기침투법[1]과 액상침투법이 있는데 화학적 증기침투법의 경우 고가의 장비, 긴 운전시간, 그리고 제품의 높은 기공성 등의 단점이 있는데 반해, 액상침투법은 제조공정이 단순하다는 장점이 있다. 두 방법 모두 섬유사이에 매트릭스물질을 얼마만큼 잘 침투시키느냐가 관건인데 액상침투법의 경우 기존에는 입자형태의 SiC와 바인더를 용매에 분산시킨 슬러리형태로 침투시키고 있다. 이때 쓰이는 바인더는

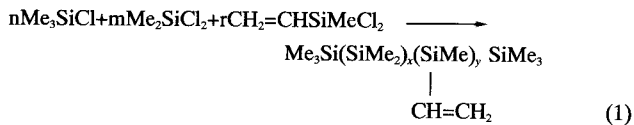
<sup>†</sup>E-mail : leemc@cakra.dongguk.ac.kr

용매나 고온에서 녹아야 섬유사이로 잘 침투시킬 수 있는데 지금까지는 Yajima 등[2]이 개발한  $\beta$ 형 polycarbosilane( $\beta$ -PCS) 전구체를 가장 많이 사용하여 왔다. 그러나 이  $\beta$ -PCS는 직쇄형이기 때문에 세라믹수율이 낮아 제조 후 세라믹의 밀도가 낮은 단점이 있다. 세라믹의 밀도가 낮을 때에는 반복적으로 공정을 수행하여 원하는 밀도를 얻게 된다. 그러나 세라믹 수율이 높은 전구체를 이용하게 된다면 이러한 반복적인 공정을 줄일 수 있다. 최근에는 세라믹 수율이 높은 전구체를 만들기 위해 많은 연구가 이루어지고 있는데[3-7] 연구결과, 직쇄형보다는 결사슬이 있거나 가교결합을 할 수 있는 전구체가 높은 세라믹 수율을 나타내는 것으로 알려져 있다[8]. 그러나 세라믹 수율이 높다고 하여 아무 전구체를 사용할 수는 없으며 보강 섬유사이로 액상침투가 잘 이루어지게 하기 위해서는 고온에서 혹은 용매에 녹아야 한다.

본 연구에서는 가교결합이 가능한 결사슬형 PCS 전구체를 합성한 후, 이를 탄소섬유/SiC 복합재료제조에 바인더로 사용하였다. 또한, SiC 기지재에는 바인더 외에  $\alpha$ -SiC와  $\beta$ -PCS가 들어가는데 그 조성비를 조절하여 성형 후의 밀도, 굴곡강도 그리고 굴곡탄성률값의 변화를 분석하였다.

## 2. 실험

본 실험에서 사용한 세라믹 전구체는 vinylpolysilane(VPS)인데 비닐단량체인 dichloromethylvinylsilane(DCMVS)를 포함하고 있으며 이것 외에 trimethylchlorosilane(TMCS)와 dimethyldichlorosilane(DMDCS)을 공중합하였다. 반응식은 아래와 같다.



이때  $n$ ,  $m$ ,  $r$ 의 값은 임의로 조절할 수 있는데 본 연구에서 사용된 세라믹전구체는  $n$ ,  $m$ ,  $r$ 의 값의 비율 0.25:1.0:1.0으로 한 것을 사용하였다.

실험에서 사용한 재료는  $\alpha$ -SiC로서 H.C. Starck, UF-05를 사용하였고,  $\beta$ -PCS로는 Nippon Carbon Co. LTD의 제품을 사용하였다. 소결조제로는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 3wt% 첨가하였다. 강화제로 사용되는 탄소섬유는 매트형태인데 Hercules사의 AS4이다.

제조방법은 우선  $\alpha$ -SiC,  $\beta$ -PCS 그리고 소결조제를 ball-mill로 혼합하고 이것을 PCS가 녹아있는 THF용액에 섞어 슬러리상태로 만들었다. 이 슬러리를 탄소섬유매트 7장에 각각 도포하고 이를 다시 적층한 후 THF를 건조시키기 위하여 진공오븐속 60°C의 온도에서 1시간 정도의 건조과정을 거쳤다. 건조된 예비성형체는 압축프레스를 사용하여 2,000 psi 정도로 압축을 하고 다시 상온에서 2시간정도 건조시켜 THF를 완전 건조시켰다. 이를 다시 압축 프레스에서 3,500 psi의 압력으로 3회 압축한 후 흑연몰드에 넣어 가열로에서 소결시켰다. 소결은 Ar분위기, 1,200°C에서 한시간 동안 행하였다.

소결후 밀도는 ASTM C373-88의 Archimedes 방법을 사용하였으며, 굴곡강도, 굴곡탄성률, 연신율은 Instron을 사용하여 3점 굴곡강도시험법으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

중합된 물질은 고체분말물질과 끈끈한 액체물질로 분리수거되는 데 분말과 액체의 IR 흡수스펙트럼은 비슷한 모습이지만 1,400  $\text{cm}^{-1}$  근처와 3,060  $\text{cm}^{-1}$  근처의 피크로 보아 액체의 경우 분말보다 -CH=

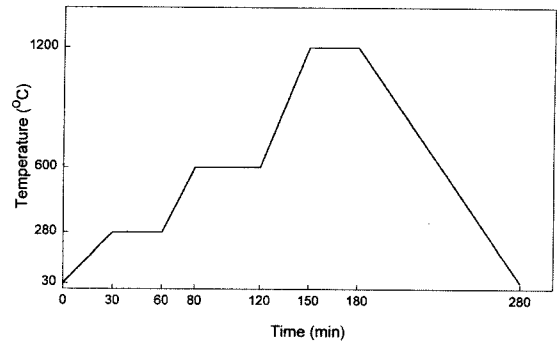


Fig. 1. Temperature schedule of sintering process.

$\text{CH}_3$  속에 있는 이중결합이 더 많아 상대적으로 분말에는 이중결합이 가교결합에 더 많이 참가했음을 알 수 있다. 이러한 이중결합의 양적 차이는 NMR로도 확인하였는데 액체형태의 경우 6 ppm 근처에서 이중결합의 피크를 보였다. 자세한 합성법 및 분석자료는 참고 문헌에 나타내었다[9].

두 물질의 세라믹수율을 측정해본 결과 고체물질은 60%정도, 액체물질은 40%정도로 액체형태가 낮은 세라믹수율을 보이고 있다. 이 액체물질은 용매에 쉽게 녹았지만 고체물질은 용매나 열에 녹지 않았다. 따라서, 액체물질은 GPC(Gel Permeation Chromatography)로 분자량을 측정할 수 있었으나 고체형태의 경우 분자량을 측정할 수 없었다. 액체물질의 분자량은 약 1,100정도이었고 세라믹수율은 44%였다. 세라믹수율의 측정은 열중량분석기(Thermal Gravimetric Analyser)를 이용하였으며 Ar분위기에서 10°C/min의 속도로 1,200°C까지 올린 후 남은 양을 재어 값을 구하였다.

$\alpha$ -SiC,  $\beta$ -PCS 그리고 VPS의 양을 100으로 하였을 때  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 양은 3wt%로 고정하였다. 이때  $\alpha$ -SiC는 기지재를 이루는 주 물질이고  $\beta$ -PCS와 VPS는 바인더의 역할을 한다고 할 수 있다. 우선  $\alpha$ -SiC의 양을 70 wt%로 고정시킨 후 VPS와  $\beta$ -PCS 혼합비를 변화시켜 가며 물성 변화를 조사하여 보았다. Fig. 2에는 VPS/ $\beta$ -PCS 전구체의 혼합비를 0/30에서 30/0로 늘림에 따라 밀도는 증가하였는데 10 wt%에서 최대값인 1.41을 나타내었고 이후 VPS/ $\beta$ -PCS 전구체의 혼합비를 20/10과 30/0으로 증가시키에 따라 약간 감소하여 1.34정도의 값을 나타내었다. 공극률(porosity)은 이와 반대의 경향을 나타내었다. Fig. 3과 4에서 나타낸 바와 같이 VPS/ $\beta$ -PCS 전구체의 혼합비를 0/30에서 30/0로 늘림에 따라 굴곡강도는 15에서 36 MPa로 약 2배, 굴곡탄성률은 3,300에서 9,000 MPa로 약 2.7배 증가하였다. 한편 최종

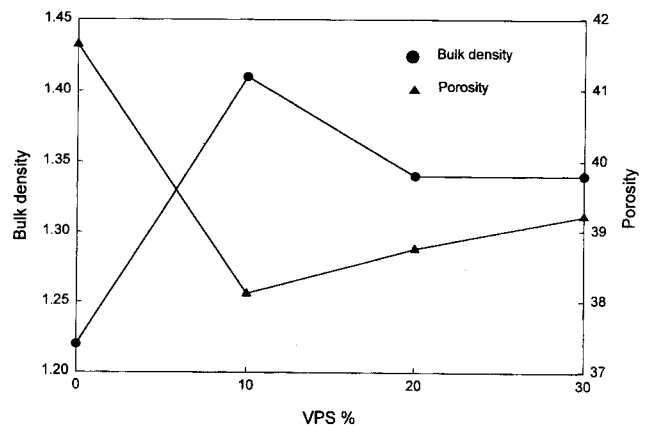


Fig. 2. The changes of bulk density and porosity of SiC/C composite as a function of VPS contents at 70%  $\alpha$ -SiC.

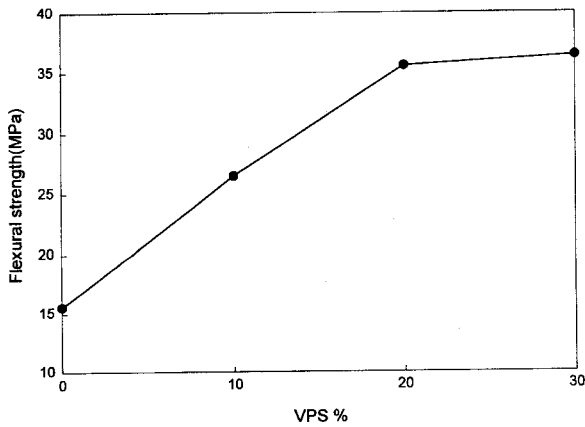


Fig. 3. Flexural strength change of SiC/C composite as a function of VPS contents at 70 %  $\alpha$ -SiC.

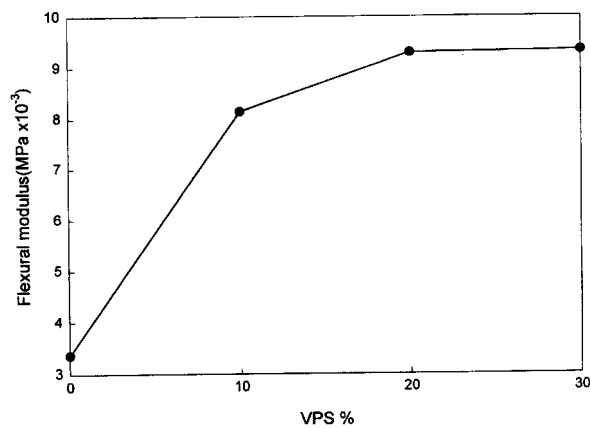


Fig. 4. Flexural modulus change of SiC/C composite as a function of VPS contents at 70 %  $\alpha$ -SiC.

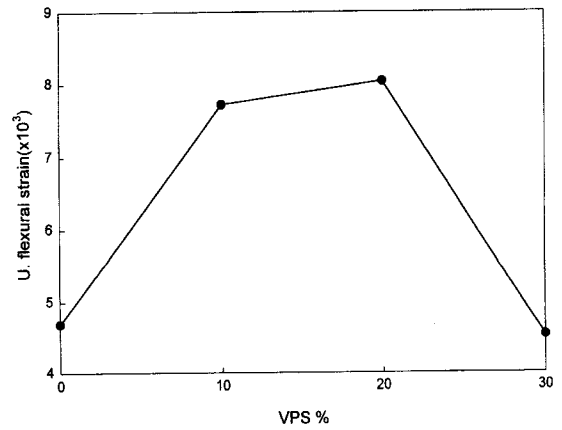


Fig. 5. Ultimate flexural strain change of SiC/C composite as a function of VPS contents at 70 %  $\alpha$ -SiC.

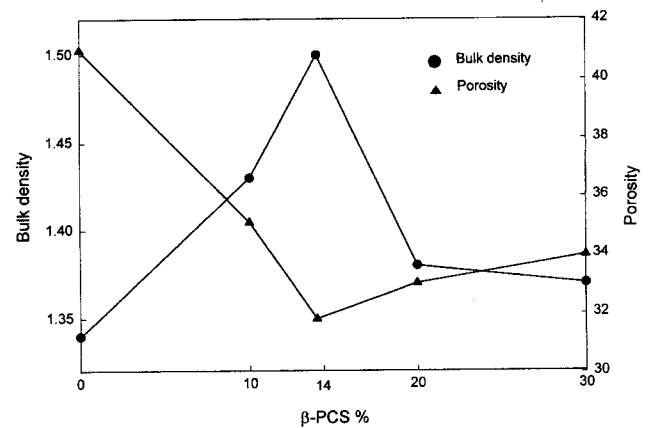


Fig. 6. The changes of bulk density and porosity of SiC/C composite as a function of  $\beta$ -PCS contents at 30 % VPS.

굴곡연신율(ultimate flexural strain)의 경우 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 10/20의 조성비에서 최대값을 보였는데 0/30때의 값에 비해 1.7배 가량 증가하였고 30/0에서는 0/30때의 값으로 다시 급격히 감소함을 볼 수 있다.

섬유강화복합재료의 경우 섬유층 사이로 기지재가 얼마만큼 잘 스며 들어가는냐가 물성을 좌우하는 중요한 관건이다. VPS는 끈끈한 액체 형태로 THF 용매에 잘 녹기 때문에 용액상태로 섬유사이로 침투해 들어갈 수 있어 기존의 바인더인  $\beta$ -PCS가 250  $^{\circ}$ C에서 용융상태로 침투해 들어가는 것보다는 더 용이하다. 따라서 우선 Fig. 2에서 VPS의 양이 증가함에 따라 밀도가 높아지는 것은 바인더가 섬유층 사이를 잘 침투해 들어갔기 때문으로 판단된다. 또한 VPS는 결사슬에 이중결합이 있어 소결과정에서 가교결합을 하게 되는데 가교결합을 하면 일반적으로 치밀한 세라믹을 얻을 수 있기 때문에 강도와 탄성률이 높아지게 된다. Fig. 3과 4에서 굴곡강도와 굴곡탄성률이 VPS의 양이 증가함에 따라 증가하는 것은 이 가교결합밀도가 높아지기 때문으로 판단된다. 그러나, VPS의 세라믹수율을 보면 약 44%이므로  $\beta$ -PCS의 세라믹수율 55%와 비교해 보면 낮은 수치이다. 따라서, VPS의 양을 증가시키기에 따라 가교밀도가 증가하여 굴곡강도와 굴곡탄성률은 증가하나 낮은 세라믹수율 때문에 어느 정도 이상으로 많을 때는 증가율이 떨어지고 소결 후 밀도의 경우 Fig. 2에서 보는 바와 같이 20 wt% 이상에서는 다시 약 10%가량 감소함을 볼 수 있다. 최종굴곡연신율의 경우 VPS의 양이 어느 정도 증가하면 굴곡연신율은 증가하지만 30 wt%에서는 밀도감소와 굴곡탄성

률의 증가로 인해 급격히 감소함을 볼 수 있다. 한편 본 복합재료의 공극률이 0%일 때의 이론적인 밀도는 2.75인데 VPS의 혼합량이 10 wt%일 때 1.42로 이론적 밀도의 52%를 차지하고 있다. 이렇게 밀도가 이론적 밀도보다 낮은 이유는 본 실험에서는 압력을 가하지 않은 상태에서 소결을 하였기 때문이다.

이상의 실험결과를 보면 밀도, 굴곡강도, 굴곡탄성률 그리고 최종 굴곡연신율의 경우 VPS의 혼합량에 따라 많은 영향을 받고 있음을

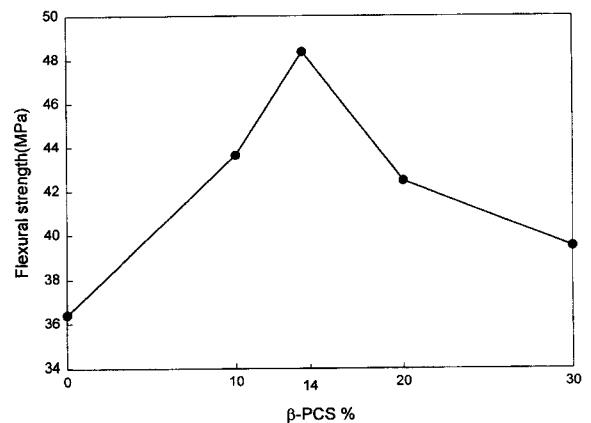


Fig. 7. Flexural strength change of SiC/C composite as a function of  $\beta$ -PCS contents at 30 % VPS.

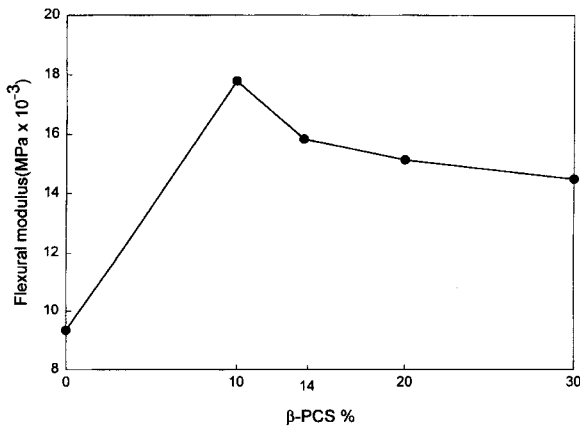


Fig. 8. Flexural modulus change of SiC/C composite as a function of  $\beta$ -PCS contents at 30 % VPS.

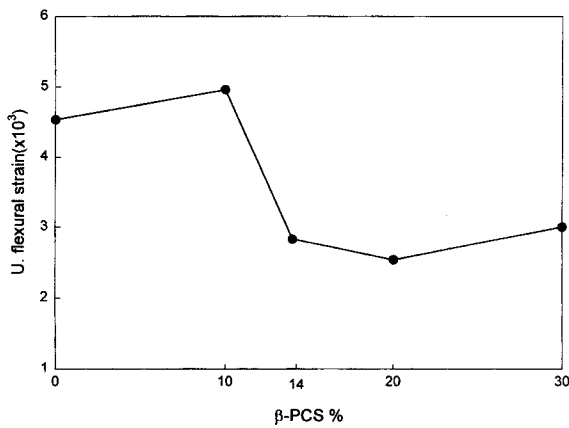


Fig. 9. Ultimate flexural strain change of SiC/C composite as a function of  $\beta$ -PCS contents at 30 % VPS.

알 수 있는데 이번에는 VPS의 양을 30 wt%로 고정시킨 후 각 물질 별 혼합량을 변화시켜 물성변화를 관찰하여 보았다. 즉 VPS의 양을 30 wt%로 고정시킨 후  $\beta$ -PCS/ $\alpha$ -SiC의 비를 변화시켜 보았다. Fig. 6에서 보면 밀도값은  $\beta$ -PCS/ $\alpha$ -SiC=14/56일 때 최대값을 가지며 이때의 밀도값은 약 1.50으로 Fig. 2에서 보인 최대값 1.42보다 6%가량 증가된 값이며 이론적 밀도값의 55%에 해당하는 값이다. 굴곡강도의 경우 이 비값에서 역시 최대값 48.5 MPa를 보임을 Fig. 7에서 볼 수 있는데 이 값은 Fig. 3에서의 최대값 35 MPa보다 13.5 MPa이 증가된 값이다. 즉 Fig. 3에서 최대 굴곡강도값을 주는 혼합비인  $\alpha$ -SiC/VPS=70/30 보다는 Fig. 6에서의  $\alpha$ -SiC/ $\beta$ -PCS/VPS=56/14/30 혼합비에서 더 큰 굴곡강도값을 보임을 알 수 있다. 굴곡탄성률의 경우 Fig. 8에서 보면  $\beta$ -PCS/ $\alpha$ -SiC=10/60의 혼합비에서 최대값을 가짐을 볼 수 있는데 이 혼합비는 밀도와 굴곡강도를 최대로 하는 혼합비인 14/56 값과 비슷한 값이다. 이때 최대 굴곡탄성률값은 약 18 GPa인데 이 값은 바인더로서  $\beta$ -PCS만 30%를 사용했을 때 얻은 값

인 3.3 GPa 보다 훨씬 큰 값이며 바인더로서 VPS만 30% 사용했을 때 얻은 9.3 GPa보다도 약 2배 큰 값이다. 한편 Fig. 9에서 최종굴곡연신율의 변화를 보면 VPS를 30%로 고정시키고  $\beta$ -PCS 혼합량을 10% 증가시킬 때는 약간의 상승을 보이지만 이후 값이 적어지는 것을 관찰할 수 있고 최대값의 경우도  $\alpha$ -SiC 혼합량을 70%로 고정한 Fig. 5의 경우보다 낮은 값이다. 이는 기지재를 이루는  $\alpha$ -SiC의 절대혼합량이 줄면 최종굴곡연신율이 줄어들기 때문으로 판단되며 바인더의 혼합량은 30% 이하로 하여야 함을 의미한다.

따라서 지금까지의 결과를 종합해 보면 바인더로서 VPS와  $\beta$ -PCS가 적당량의 혼합비로 혼합되어 있을 때 굴곡강도, 굴곡탄성률 그리고 밀도가 최대값을 가짐을 알 수 있다. 이는 앞에서도 언급한 바와 같이 VPS가 섬유사이로 잘 침투해 들어가기는 하지만 세라믹수율이 낮고  $\beta$ -PCS는 섬유사이로 잘 침투해 들어가기 쉽지만 세라믹수율이 높아 이 두 바인더가 적당량 혼합될 때 최적의 효과를 발휘하는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

섬유강화 세라믹복합재료의 바인더로서 갖추어야 할 물성으로는 소결후 세라믹수율과 밀도가 높아야 하며 섬유사이로 잘 침투해 들어갈 수 있어야 한다. 본 연구에서 합성하여 사용한 VPS는 용매에 잘 녹아 slurry infiltration공정에 유리하며 섬유사이로 잘 스며들고 가교결합형이기 때문에 소결 후 세라믹밀도가 높다. 그러므로 탄소 섬유/SiC 복합재료의 바인더로 사용하였을 때 기존의 용융침투형  $\beta$ -PCS 바인더에 비해 굴곡강도, 굴곡탄성률, 최종굴곡연신율 그리고 밀도면에서 높은 값을 보였다. 그러나 VPS는  $\beta$ -PCS보다 세라믹수율이 낮은 문제점이 있어 이를 보완하기 위해  $\beta$ -PCS를 적당량 혼합하여 제조한 결과 VPS만을 사용했을 때보다 더 좋은 물성을 보였다.

#### 참고문헌

1. Cho, M. S., Kim J. W. and Chung G. Y.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 515(1996).
2. Yajima, S., Okamura, K., Hayashi, J. and Omori, M.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 324(1976).
3. Rice, R. W.: *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 889(1983).
4. Wills, R. R., Markie, R. A. and Mukherjee, S. P.: *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 904(1983).
5. Walker, B. E., Rice, R. W., Becher, P. F., Bender, B. and Coblenz, W.: *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 916(1983).
6. Wynne, K. and Rice, R. W.: *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **14**, 297(1984).
7. Wesson, J. P. and Williams, T. C.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **17**, 2833(1979).
8. Michalczyk, M. J. and Davidson F.: *Monatshefte für Chemie*, **125**, 895(1994).
9. Kim, H. B. and Lee, M. C.: *Chem. Bulletin*, Submitted.