

# 일본에서의 탄화규소장섬유세라믹스강화 복합재료 연구개발

## Recent Research Activities for Continuous SiC Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composites in Japan

小笠原 俊夫 || 宇宙航空研究開発機構 総合技術研究所 複合材料技術開発センター

Toshio Ogasawara || Advanced Composite Technology Center, Institute of Aerospace Technology,  
Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA)  
ogasawara.toshio@jaxa.jp

### Abstract

In this article, the present activities regarding research and development of continuous SiC fiber reinforced ceramic matrix composites (CFCC) in Japan are reviewed. The key technologies in SiC fiber composites are interphase between fiber and matrix and its oxidation resistance. To improve oxidation resistance of interphase, various kinds of technologies such as environment barrier coating, high dense matrix, anti-oxidation matrix, multi-layered interphase have been developed.

It is suggested that high performance, affordable processing cost, and excellent reliability will be important factors to be in practical use of CMCs in future.

### 1. 머리말

세라믹스의 우수한 내열성과 역학특성을 살리면서 신뢰성이 향상되고 뛰어난 손상허용성을 가진 재료가 장섬유세라믹강화복합재료(CFCC or CMC; Continuous Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composites)이다. CFCC는 세라믹스의 단점인 취성파괴 거동, 강도편차, 결합면감

성, 이물질충돌저항 등이 개선됨과 동시에 주변 부품과의 결합성이 향상되어 대형 부품도 단일체로 제조할 수 있게된 획기적인 재료로, 고신뢰성 내열재료로서의 응용이 기대되고 있다.

일본은 Nicalon™, Tyranno™이라는 세계적으로 쌍벽을 이루는 SiC계 세라믹 섬유를 독자적으로 개발한 기술을 보유하고 있고, 또한 SiC계 CFCC에 관련해서도 우수한 기술을 보유하고 있다. 그러나 일본 국내의 민간시장 규모가 작기 때문이기도 하지만, CFCC 연구개발은 경제산업성이나 문부과학성에 의한 국가프로젝트가 주도적인 역할을 했던 것이 현실이다. 최근 10년 동안의 프로젝트를 살펴보면, 과학기술진흥기구의 CREST program “저환경부하 에너지용 복합기능구조재 개발 연구 (R & D of Environment Conscious Multi-functional Structural Materials for Advanced Energy Systems)” (연구책임자 京都대학 香山晃 교수, 1997-2002), 경제산업성의 “초음속운송기용추진시스템개발 프로젝트(HYPR Project; Super/Hypersonic Transport Propulsion System Research)” (1991-1998) 그리고 “환경 적합형 차세대 초음속 추진 시스템 개발 프로젝트 (ESPR project; Environmentally Compatible Propulsion System for Next Generation Supersonic Transport)” (1999-2003), 경제산업성의 “선진

재료 이용 가스제너레이터 연구 프로젝트 (AMG project; Research Institute of Advanced Material Gas-Generator)” 등이 있다. 이들 프로젝트에서는 SiC계 CFCC 재료 개발과 더불어 부품제조기술 개발이나 적용기술 개발에 관해서도 연구를 진행하고 있다. 예를 들면, ESPR 프로젝트에서는 SiC계 CFCC를 사용한 연소기와 태일 콘 시작품을 제조하여 실제 제트엔진에 장착하여 연소시험을 수행하였다.

본고에서는 장섬유세라믹스강화 복합재료 중에서도 특히 SiC계 CFCC에 초점을 두고, 일본을 중심으로 한 최근의 연구개발 동향에 대해서 소개한다.

## 2. 장섬유세라믹스강화 복합재료(CFCC)란

SiC계 CFCC의 최근 개발 동향에 대해서 기술하기 전에 CFCC의 일반적인 특징에 관하여 계면, 섬유, 기지상의 관점에서 간단히 설명하겠다.

전술한 바와 같이 CFCC는 단순히 고강도를 지향한 재료가 아니고 손상허용성이 뛰어난 높은 신뢰성을 가지는 세라믹스로 위치지어 진다<sup>1)</sup>. Fig. 1은 세라믹스와 CFCC의 인장시험에 있어서의 응력/변위 곡선의 모식도이다. 세라믹스는 파괴될 때까지 직선적인 거동을 보이다가 갑자기 취성적으로 파괴된다. 파괴강도는 시험 시편의 치수, 표면조도, 시험 정밀도, 시험편 파지 방법 등에 크게 의존하며, 본질적으로 편차를 가지고 있다. 이것에

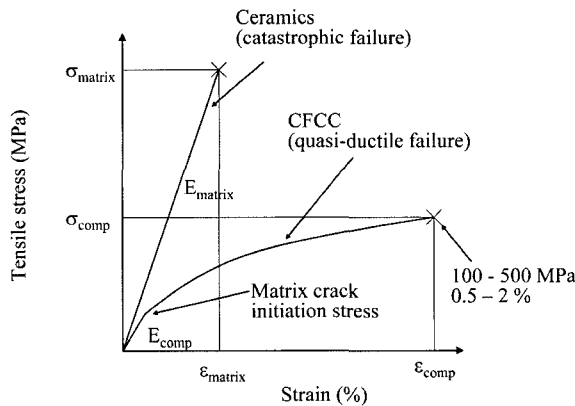
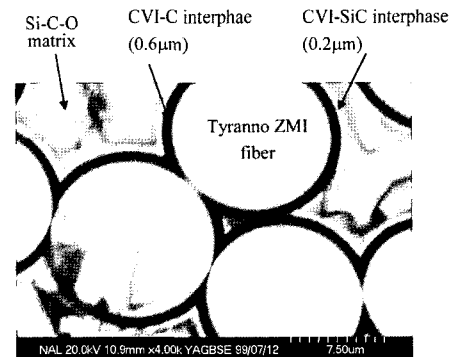


Fig. 1. Typical stress strain curves of monolithic ceramics and CFCC.

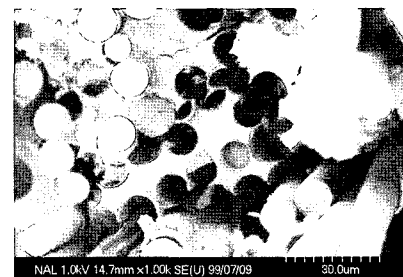
반하여 CFCC의 응력/변위 곡선은 마치 소성변형을 하는 것 같은 비선형 거동을 보이며, 파단연신율이 1%를 넘는 경우도 있다. 파괴강도의 편차와 시험편 치수의 영향은 상대적으로 적고, 가공 결함이나 시험 정밀도에도 민감하지 않다.

CFCC의 기계적 특성이 섬유/기지상 계면특성에 크게 좌우된다는 것은 잘 알려져 있다<sup>2,3)</sup>. CFCC에서는 기지상에 균열이 발생했을 때 섬유와 기지상이 적절히 박리하여 기지상과 섬유가 동시에 파괴되지 않고 섬유가 균열의 전파를 억제하는 역할을 해야 한다. 이를 위해서 섬유/기지상 계면에서의 고착을 방지하고 게다가 잘 미끄러지게 하기 위해서 Fig. 2에서와 같이 두께가 수십 nm~수 μm 정도의 계면층을 개재시킨다. 이러한 계면의 미시적인 역학특성을 이용함으로써 기지상이나 섬유에 발생하는 미시적 파괴나 다중파괴의 축적을 유도하여 결과적으로 우수한 손상허용성을 발휘할 수 있게 한다.

SiC계 CFCC에 관하여 특기할 사항은, 세계적으로 쌍



(a) Tyranno ZMI fiber / (C-SiC) interphase / Si-C-O matrix composites



(b) Fracture surfaces after tensile testing

Fig. 2. Example of interphase layer of SiC/SiC composites (JAXA).

벽을 이루는 우수한 SiC계 섬유인 Nicalon™ (일본카본(주))과 Tyranno™ (宇部興産(주))가, 모두 일본의 독자적 기술로 탄생하였다는 것이다<sup>4)</sup>. 이것은 1975년 동북대학의 矢島聖使 교수가 발명한 'polycarbosilane계 전구체의 열산화에 의한 불용화 공정'에 의한 비정질 Si-C-O 섬유 제조기술(矢島法)이 실마리가 되었다. 矢島法은 Nicalon과 Tyranno 라는 비정질 SiC 섬유로 우선 실용화되었고, 그 후 전자선조사불용화에 의한 저산소함유 섬유, 그리고 화학양론 조성의 결정성 SiC 섬유 (Hi-Nicalon Type-S, Tyranno SA)를 탄생시켰다. 최근 미국의 NASA에서 미량의 B를 함유한 결정성 SiC 섬유 Sylramic™과 Silramic-iBN이 개발되어<sup>5)</sup>, Hi-Nicalon Type-S와 Tyranno SA의 강력한 경쟁자가 되려고 하지만, 이들 섬유도 역시 矢島法으로 제조된 것이다.

SiC계 CFCC의 일반적인 기지상 성형 공정으로는, (1) 슬러리함침법, (2) PIP법(폴리머함침소성법, Polymer Impregnation and Pyrolysis), (3) CVI법(화학기상침투법, Chemical Vapor Infiltration), (4) MI법(반응소결법, Metal Infiltration) 등이 있다. 각각은 단가나 신뢰성에서 일장 일단이 있고 또한 만들어진 복합재의 기계적/열적성질도 서로 다르다.

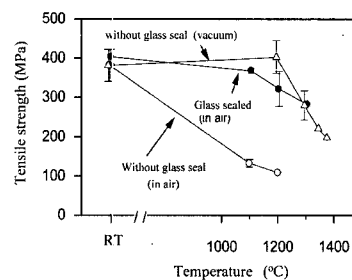
### 3. SiC 계 CFCC의 최근 연구개발 동향

SiC계 섬유를 강화체로 이용한 CFCC는 25년에 이르는 연구개발 실적이 있으며, CFCC 중에서도 가장 실용화에 가까운 재료이다. 대부분의 SiC계 CFCC에서는 탄소 또는 BN을 계면층으로 이용하고 있으나 중온도 영역(600-1000°C)에서의 섬유/기지상 계면에서의 산화가 큰 문제이다. 탄소인 경우는 산화에 의해서 계면층이 소실되며<sup>6)</sup>, BN에서는 유리상 층이 형성되면서 계면이 융착되며<sup>7)</sup>, 결과적으로 복합재의 역학특성이 크게 저하된다. 따라서 SiC계 CFCC의 연구개발에 있어서는 계면의 내산화성 향상이 가장 중요한 기술적 과제로 되어 있다. 계면의 산화를 억제하기 위해서, (1) 내환경 표면코팅, (2) 기지상의 내산화성 향상, (3) 계면층의 내산화성 향상, (4) 기지상의 치밀화/고강도화에 의한 산화확산 경로의

Tyranno Lox-M fiber / Si-Ti-C-O matrix composites  
SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O glass coating layer



(a) Fracture surface after tensile testing



(b) Ultimate tensile strength at elevated temperature

Fig. 3. Effect of glass coating layer on tensile strength of SiC/SiC composites (Tyranno Lox-M fiber/Si-Ti-C-O matrix composite, JAXA).

억제 등의 방법이 연구되고 있다. 아래에 최근의 연구 사례를 간단히 소개한다.

#### 3.1 내환경 표면코팅

SiC계 CFCC에 행하는 내환경 코팅(EBC, Environmental Barrier Coating)으로, 종래는 CVD-SiC가 일반적이었으나, 최근에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, ZrSiO<sub>4</sub>, BAS (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), BSAS(0.75BaO-0.25SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>) 등 산화물계 재료 연구가 적극적으로 수행되고 있으며<sup>8-10)</sup>, 그 중에서도 SiC와 유사한 열팽창계수를 가지는 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>와 ZrSiO<sub>4</sub> 등은 열응력의 관점에서 유망시 되고 있다. 코팅방법으로는, CVD법, 플라즈마용사법, 졸겔법, MO-CVD법, PDV법 등 다양한 방법이 검토되고 있다. 일본에서는 상술한 HYPR이나 ESPR 프로젝트에서 제트엔진 부품에의 적용을 목표로 연구개발이 적극적으로 수행되었다<sup>9)</sup>.

유사한 방법으로 고온에서 연화 또는 용융하는 유리를



코팅층으로 이용하려는 시도도 있었다 (Fig. 3을 참조). 유리층은 CFCC 내부로의 산소 확산을 크게 억제하여 우수한 내산화성을 나타낸다고 보고되고 있으나 장기 내구성이나 중온도 영역에서의 내산화성, 재사용성 등의 과제가 남아 있어 적용 가능한 분야는 제한될 수밖에 없는 것이 현실이다<sup>1)</sup>.

### 3.2 내산화 기지상의 적용

내산화 기지상으로는 Dupont Lanxide (당시)가 개발한 Enhanced SiC 섬유/SiC 복합재가 알려져 있다<sup>2)</sup>. 이것은 Fig. 4에서 보는 바와 같이, 기지상에 유리상을 분산시켜 고온에서 유리상이 연화 또는 용융되는 성질을 이용하여 내산화성을 향상시킨 재료이다. SiC계 기지상 대신에 유리 또는 산화물계 재료 ( $Al_2O_3$ ,  $3Al_2O_3-2SiO_2$ , BAS, BSAS 등)를 기지상으로 사용한 CFCC 연구도 다수 행하여졌으며, 예를 들면 BSAS 기지상에서 우수한 역학특성이 보고되었다<sup>3)</sup>. 또한 알루미늄 섬유계 CFCC의 계면으로 널리 이용되고 있는 모나사이트 ( $LaPO_4$ )를 기지상으로한 SiC계 CFCC의 연구도 보고되었다<sup>4)</sup>.

### 3.3 계면층의 내산화성 향상

계면층 자체의 내산화성을 향상시키기 위해서 다층계면층에 대하여 이전부터 검토되고 있다<sup>5)</sup>. 예를 들면, SiC 섬유의 표면에 C와 SiC를 교대로 여러 층 코팅함으로써 탄소계면층에서의 산화를 억제할 수 있다는 것이 관찰되었다<sup>6)</sup>. 또한, 산화물인  $SiO_2/ZrO_2/SiO_2$  다층 계면에 관한 연구도 보고되어, 강도의 절대값은 낮으나 중온도 영역에서 내산화성 향상이 확인되었다<sup>9)</sup>.

### 3.4 기지상의 치밀화/고강도화

기지상을 치밀화함으로써 계면으로의 산소의 확산을 억제할 수 있다. 가장 대표적인 재료는, 섬유결합형 CFCC인 치라노헥구스™ (宇部興産(주))이다<sup>7)</sup>. 이것은 치라노 섬유의 표면을 열산화 시킨 후 핫프레스 성형으로 섬유 표면에 형성된 실리카를 소결함으로써 섬유를 결합시킨 재료이다. 섬유 표면을 산화시킬 때 매우 얇은 과탄소층이 형성되고, 이것이 계면층으로의 역할을 한다.

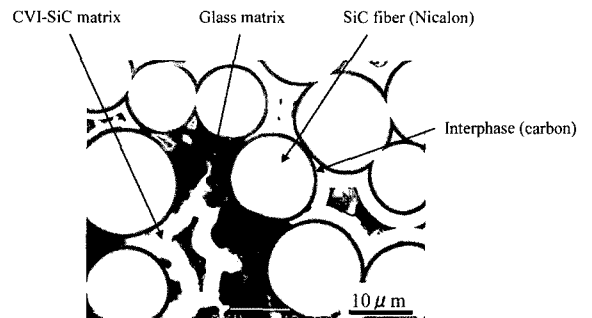


Fig. 4. SiC fiber / glass phase dispersed SiC matrix composites (Enhanced SiC/SiC composite, Dupont Lanxide (present COI Ceramics, Inc., USA).

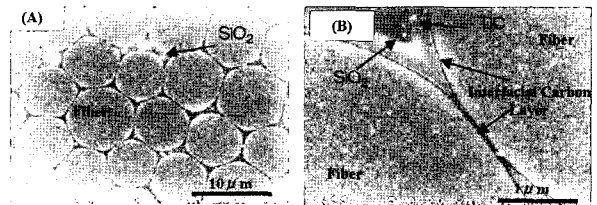
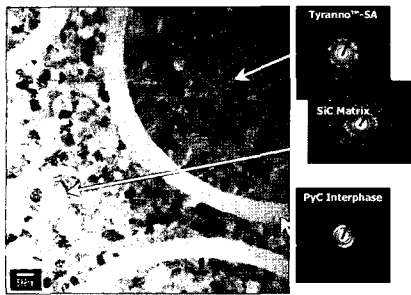


Fig. 5. SEM photographs of Tyranno-hex™ (UBE Industries, Ltd., [www.upilex.jp/catalog/pdf/tyranno\\_hex.pdf](http://www.upilex.jp/catalog/pdf/tyranno_hex.pdf)).

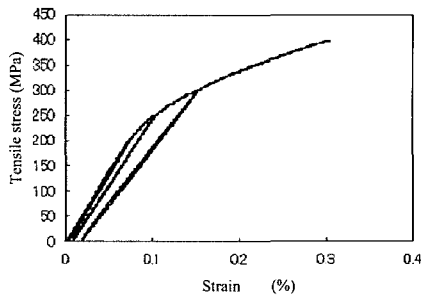
매우 독창적인 아이디어에 기초한 재료이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 치라노헥구스 계면 탄소층은 매우 얇기 때문에 적절한 사용조건을 설정함으로써 산소확산경로를 산화물로 봉쇄하여 계면으로의 산소 확산을 억제할 수 있다.

한편, 반응소결법을 이용하여 치밀한 CFCC를 개발하였다는 예도 보고되었다<sup>8)</sup>. 이것은 BN과 SiC를 코팅한 Nicalon 섬유직물에 SiC 분말과 C 분말의 슬러리를 함침/건조시킨 후, 용해 Si를 함침하여 반응소결형 CFCC를 만든 것이다. 기지상이 치밀하기 때문에 내산화성이 우수한 것이 확인되었다.

최근에는 나노인필트레이션 遷移共晶相소결법 (NITE법; Nano-powder Infiltration and Transient Eutectoid Method)라는 방법이 주목을 받고 있다<sup>9)</sup>. 소량의 소결조제를 혼합한 SiC 나노입자를 SiC 섬유 성형체 또는 적층체가 서브마이크로 크기의 기공을 가질 때까지 침투시킨 후 핫프레스하여 소결하여 복합재료를 제조하는 공정이다. 이 방법으로 Fig. 6과 같이 제어된 결정입경을 가지

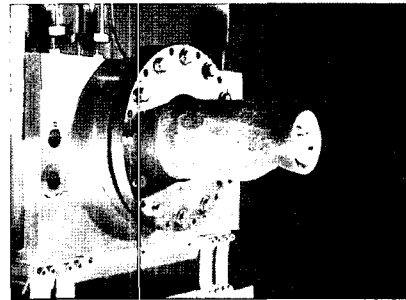


(a) TEM micrographs

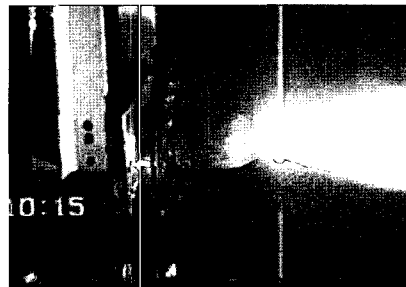


(b) Stress / strain curves

Fig. 6. Microstructures of Tyranno SA/SiC composite processed by NITE method (Y. Katoh et al.).



(1) Combustion chamber (SiC/SiC composite)



(2) Combustion testing in progress

Fig. 7. Combustion chamber for reaction control system (RCS) thruster (JAXA).

는 SiC와 아주 소량의 결정성 산화물로 이루어진 기지상을 만들 수 있다. 만들어진 CFCC는 우수한 인장강도, 높은 탄성한계강도, 높은 섬유직교방향 열전도율을 가짐과 동시에 He에 대한 우수한 기밀성을 가지고 있어 핵융합 로용 SiC/SiC 계 복합재료로 기대되고 있다.

이렇게 SiC계 CFCC의 특성을 향상시키려는 노력은 계속되고 있으며, 느리기는 하나 착실하게 진보하고 있다. 중온도 영역에서의 내산화성을 향상시킬 수 있으면 1200~1500°C의 온도 영역에서 장시간 사용 가능한 포텐셜을 갖기 때문에 여러 분야에서의 응용이 기대된다.

#### 4. 로켓엔진 적용 연구 예

마지막으로 저자 등이 진행하고 있는 SiC계 CFCC의 항공우주분야에서의 적용 연구의 한 예를 소개한다. 우주왕복선이나 인공위성에는 우주공간에서 궤도제어 및 자세제어를 하기 위한 로켓엔진(thruster)이 탑재되어 있다. 대부분의 스러스터는 연료의 저장성, 시스템의 간편

성, 경량성, 고신뢰성 등을 고려하여, 모노메틸하이드로 자인(MMH)/사산화질소 (NTO) 등의 자기착화형 연료계 로켓엔진이다. 스러스터는 연료, 구조 그리고 중량의 제약 때문에 재생 냉각을 할 수 없고 연소기와 노즐에는 필연적으로 초내열재료를 사용해야 한다. 현재 가장 널리 사용되는 재료는 코발트계 내열합금이다. 연소가스의 온도는 재료의 사용한계 온도 이상이기 때문에 스러스터는 연소되지 않게 연료의 일부를 연소기 내벽에 분사함으로써 벽면을 냉각(필름냉각)하고 있다. 가능한 한 내열성이 높은 재료를 사용함으로써 필름냉각에 소모되는 연료를 절감하는 것은 스러스터의 효율을 향상시키는 데 매우 효과적이기 때문에 C/C 복합재료나 세라믹계 복합재료가 차세대 스러스터의 유망한 후보재료로 기대되고 있다.

Fig. 7는 JAXA와 민간기업이 공동으로 개발한 SiC계 CFCC 연소기로, MMH/NTO 를 연료로 사용한 스러스터엔진을 가지고 추진력 1.5kN, 연소압 1MPa, 연소시간 30초, 최고온도 1500°C에 달하는 연소시험에 성공하였다<sup>20)</sup>.

## 5. 맺음말

본고에서는 지면 관계상 산화물계 CFCC에 대해서는 기술하지 않았으나 알루미늄나 섬유를 강화체로한 산화물 CFCC 연구가 미국에서 적극적으로 수행되고 있고, SiC 계 CFCC의 취약 온도인 1000°C 정도까지의 온도영역에서 유망한 재료로 기대되고 있다. 산화물계 CFCC에 관해서는 미국 세라믹학회지에 Kerans 등이 훌륭한 총설<sup>21)</sup>을 발표하고 있으므로 관심 있는 독자는 읽어보기 바란다.

개인적인 이야기이지만, 필자는 10년 이상 전에 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 자동차 엔진 부품에 적용하기 위한 기술 개발에 종사하였다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 in-situ 복합조직제어기술이 확립되어갈 시기로, 역학특성이 비약적으로 향상되었지만 강도의 편차, 이물충돌손상, 접촉과피, 결합민감성 등 세라믹스가 본질적으로 가지는 약점을 극복한다는 것이 매우 어렵다는 것을 통감하였다. CFCC는 단일체 세라믹스가 가지는 단점을 단번에 해결할 수 있는 훌륭한 특성을 가지고 있으나, 큰 결점은 단가가 높고 생산성이 낮다는 것이다. 고가인 세라믹스 섬유와 계면/기지상 형성 공정을 사용하기 때문에 아쉽지만 단가의 벽을 극복하기는 쉽지 않다. 그러나 에너지분야, 환경보존분야, 항공우주분야 등 부가가치가 높은 기술 시스템의 고도화에 CFCC가 크게 공헌할 것으로 기대해마지 않는다.

## 참고문헌

1. N. Okabe, Bull. of the Ceram. Soc. Jpn, **34** [4] 253-258 (1999).
2. A. G. Evans and F. W. Zok, *J. Mater. Sci.*, **29** 3857-96 (1994).
3. R. R. Naslain, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **351** 485-96 (1995)
4. H. Ichikawa, and T. Ishikawa, *Comprehensive Composite Materials Vol.1*, Edited by A. Kelly, C. Zweben, T-W Chou, Elsevier, pp107-44 (2000).
5. H. M. Yun and J. A. DiCarlo, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **20** [3] 259-72 (1999).
6. C. F. Windisch Jr et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**[3] 569-74 (1997).
7. G. N. Morscher et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**[6] 1441-49 (2000).
8. M. Aparicio and A. Duran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**[6] 1351-55 (2000).
9. Y. Fujitsuna, Proceedings of the International Gas Turbine Congress 2003 Tokyo, TS-104 (2003).
10. D. Zhu et al., *Ceramic Eng. And Sci. Proc.*, **22**[4] 443-52 (2001).
11. T. Ogasawara et al., *J. Mater. Sci.*, **35** 785-93 (2000).
12. S. Zhu et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**[9] 2269-77 (1998).
13. N. P. Bansal, and J. A. Setlock, NASA/TM-2000-210216, NASA (2000).
14. M. Asayama et al., *Key Eng. Mater.*, **164-165** 121-24 (1999).
15. S. Bertrand et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**[4] 787-794 (2001).
16. W. Y. Lee et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**[3] 717-20 (1998).
17. T. Ishikawa, *Bull. Cerami. Soc. Jpn*, **34**[4] 289-293 (1999).
18. T. Kameda et al., *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**[4] 327-34 (1999).
19. Y. Katoh et al., *Fusion Engineering and Design*, **61-62** 723-31 (2002).
20. T. Ishikawa, *Bulletin of the Ceramic Society of Japan*, **36**[1] pp27-31 (2001).
21. T. Ogasawara et al., Proceedings of the 5th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC 5), Edited by Singh et al., American Ceramic Society pp507-512 1993.
22. R. J. Kerans et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**[11] 2599-632 (2002).

### ◎◎ 小笠原 俊夫 (오가사와라 토시오)



● 1987년 동경공업대학대학원석사과정수료. 공학박사(동경공업대학, 1994년). نيسان자동차(주) 종합연구소 및 우주항공사업부를 거쳐, 1998년부터 과학기술청 항공우주기술연구소. 2003년 10월 조직 개편으로, 현재 독립행정법인 우주항공연구개발기구. 내열 CFCC, C/C 복합재료, 나노복합재료, 내마모재료 등의 연구개발과 항공우주시스템으로의 적용 연구에 종사.