

Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료에서 섬유 Coating층의 두께가 기계적 성질에 미치는 영향

김민수* · 김영욱 · 이준근 · 정덕수

*연세대학교 공과대학 세라믹공학과

KIST 구조세라믹스연구실

(1993년 5월 27일 접수)

Effect of Interlayer Thickness on Mechanical Properties of Nicalon-Fiber-Reinforced SiC Composites

Min-Soo Kim*, Young-Wook Kim, June-Gunn Lee and Deock-Soo Cheong

*Dept. of Ceramics, Yonsei Univ.

Structural Ceramics Lab., KIST

(Received May 27, 1993)

요 약

섬유강화 세라믹 복합재료에서 섬유(fiber)와 기지(matrix) 사이의 계면 전단응력은 복합재료의 기계적 성질을 결정하는데 중요한 역할을 한다. 본 연구에서는 polymer solution infiltration/chemical vapor infiltration(PSI/CVI) 공정으로 제조한 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료에서 섬유 coating층의 두께가 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 복합재료의 꺾임강도와 파괴인성은 섬유 coating층의 두께 증가에 따라 증가하였고, coating층의 두께가 0.66 μm 일 때 최대값을 나타내었다. Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료의 대표적인 꺾임강도와 파괴인성값은 섬유 coating 층의 두께가 0.66 μm 일 때 $391.7 \pm 34.6 \text{ MPa}$ 및 $15.1 \pm 1.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이었다.

ABSTRACT

Interfacial shear strength plays an important role in determining the mechanical properties of a fiber-reinforced ceramic composites. In this study, the effect of interlayer thickness on mechanical properties of Nicalon-fiber-reinforced SiC composites fabricated via polymer solution infiltration/chemical vapor infiltration (PSI/CVI) was studied. It was found that the flexural strength and fracture toughness of the composites were increased with the interlayer thickness and showed maximum value at the interlayer thickness of 0.66 μm . Typical flexural strength and fracture toughness of Nicalon-fiber-reinforced SiC composites with interlayer thickness of 0.66 μm were $391.7 \pm 34.6 \text{ MPa}$ and $15.1 \pm 1.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, respectively.

1. 서 론

SiC는 고온 안정성, 내회화성, 내마모성, 높은 열충격 저항성 등의 우수한 물성을 가지고 있으나 취성파괴 때문에 실제 응용에 많은 제한을 받고 있다. 최근 이 문제를 해결하기 위해서 SiC를 기지(matrix)로 하는 복합재료(composites)를 제조하는 방법이 제시되고 있으며¹⁾, 복합재료의 보강재로서 입자(particulate), 휘스커(whisker), 섬유(fiber) 등이 이용되고, 이중 섬유강화 복

합재료가 가장 뛰어난 비취성파괴 특성을 나타낸다^{2,3)}.

섬유강화 복합재료의 기계적 성질중 비취성 파괴를 나타내기 위하여 가장 중요한 인자로 작용하는 것은 섬유 보강재와 기지 사이의 계면 전단응력(interfacial shear strength)이다. 즉 계면 전단응력이 적당할 때 섬유와 기지 사이의 계면에서 섬유의 pullout, crack deflection, crack bridging과 같은 파괴인성 증진기구(toughening mechanism)로 파괴 에너지를 흡수하여 파괴인성이 증진되며 비취성 파괴를 나타내게 된다^{4,5)}. 따라서 섬유

보강재와 기지 사이의 계면 전단응력을 조절하기 위하여 섬유층의 coating이 요구되며, 이 coating층의 미세구조와 안정성이 계면의 특성을 결정한다⁹⁾.

섬유를 coating하는 방법으로는 CVD, sol-gel, polymer pyrolysis, electrodeposition & electroless plating 등이 사용되고 있는데, 이중 CVD법이 두께조절이 용이하다는 장점을 가지고 있으므로 가장 널리 사용되고 있다¹⁰⁾.

한편, 일반적인 세라믹 제조 공정으로 섬유강화 복합 재료를 제조할 경우, 보강제로서 사용되는 섬유가 가혹한 공정조건으로 인해서 기계적, 열적, 화학적으로 손상되어 그 특성과 기능이 상실되기 쉽다. 이런 섬유 보강재의 손상을 피하기 위하여 섬유 preform내에 반응 가스를 infiltration시켜 기지를 형성시키는 CVI(Chemical Vapor Infiltration) 방법이 널리 사용되고 있다. 그리고 CVI 방법중 가장 많이 사용되고 있는 등온, 등압하에서의 CVI 방법은 공정시간이 매우 길다는(100시간 이상) 단점이 있으므로 이를 개선하기 위하여 압력 및 온도 구배하에서 CVI를 함으로서 공정시간을 단축시키는 연구가 많이 수행되고 있다⁸⁻¹¹⁾. 그러나 이 방법은 공정시간을 단축할 수는 있지만, 복잡한 형상의 복합재료는 만들기 어렵다는 단점을 갖고 있다. 최근 Kim 등¹²⁾은 PSI/CVI 방법으로 짧은 공정시간내에 복잡한 형상의 복합재료를 제조할 수 있다고 보고하였다. 본 연구에서는 PSI/CVI 방법에 의해 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료를 제조하였고, 이때 섬유의 carbon coating층의 두께를 변화시켜 이에 따른 기계적 성질의 거동으로부터 섬유강화 복합재료의 기계적 성질에 결정적인 역할을 하는 섬유와 기지 사이의 계면 현상을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료

사용한 원료의 특성은 Table 1에서 보여준다.

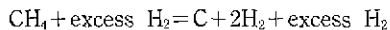
2.2. 실험장치

등온 등압하의 CVI와 carbon coating을 위한 공정장치의 대략적인 도식은 Fig. 1에서 보여준다. CVI의 경우 SiC의 precursor로서 methyltrichlorosilane(MTCS, CH₃SiCl₃)을 사용하였고, MTCS의 운반 가스로 수소를 사용하였다. 이때 유입되는 수소 가스내 불순물로 존재하는 산소 및 수분을 제거하기 위하여 Oxygen Remover(model no. 64-10 15A, Matheson Gas Products)와 Gas Purifier(model no. 461 Matheson Gas Products)를 사용하였다. 입력가스의 유량은 mass flow controller(MFC)를 사용하여 조정하였고, MTCS reservoir의 온도를 0°C로 유지하브로서 MTCS의 분압을 일정하게 유지하였다. 반응로 내의 압력을 저압으로 유지하기 위하여 rotary vacuum pump를 사용하였으며 metering valve와 bellows valve를 사용하여 반응로 내부와 MTCS reservoir내의 압력을 조정하였다. Carbon coating의 경우 동일 system에서 CH₄와 H₂ 가스를 사용하여 행하였다.

2.3. 제조공정

Nicalon 섬유를 6 cm 길이로 절단한 뒤 양면이 트인 흑연 보트 위에 하중을 가하지 않은 상태로 적층하고 반응관에 넣어 carbon을 여러가지 두께로 coating하였다. Coating한 섬유는 Nicalon 섬유로 단단히 묶어 preform을 만든 뒤 PSI/CVI 공정을 실시하였다. PSI/CVI의 각 공정을 Fig. 2에 나타내었고, 각 공정의 주요 공정내용 및 반응식은 다음과 같다.

2.3.1. Carbon Coating



CH₄ 가스를 열분해하여 SiC 섬유에 carbon을 증착시켰고, 이때 C/H 농도비를 조정하기 위하여 H₂ 가스를 사용하였다.

2.3.2 PSI

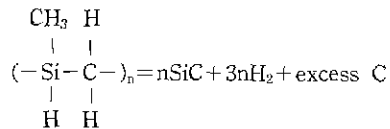


Table 1. Characteristic of Raw Materials

Material	Supplier	Remarks
Nicalon Yarn	Nippon Carbon Co., Ltd.	NL-302, density: 2.55 g/cm ³ tensile strength: 2.8 GPa
Polycarbosilane	Nippon Carbon Co., Ltd.	mean molecular weight: 1390
Hexane	J.T. Baker	purity: 97.00%
Methane	Matheson Gas Products	purity: 99.97%
Methyltrichlorosilane	Alfa Products	purity: 98.00%

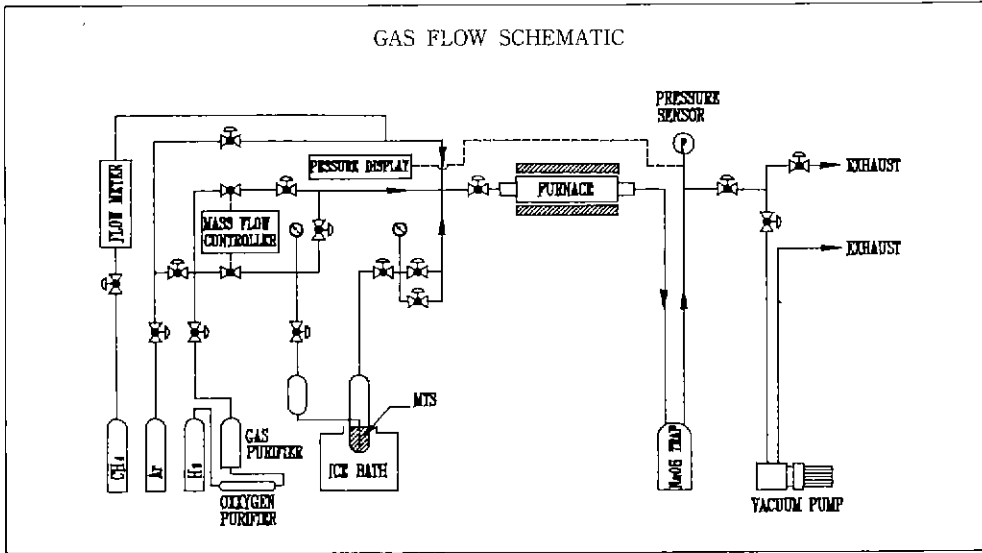


Fig. 1. Schematic of the CVI system.

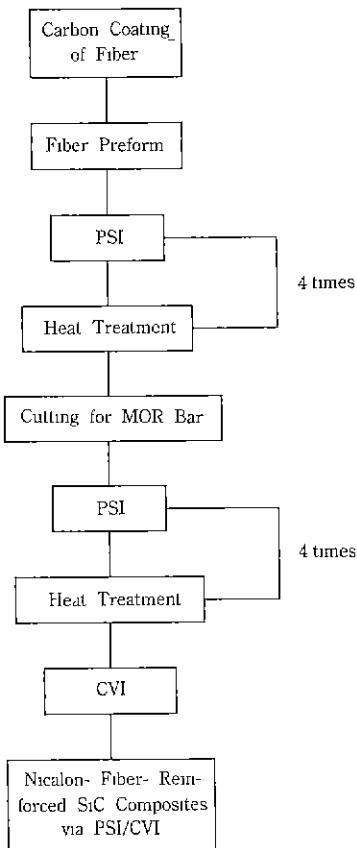
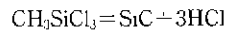


Fig. 2. Process flow chart for the Nicalon-fiber-reinforced SiC composites via PSI/CVI.

SiC 기지는 polycarbosilane(PCS)을 hexane에 용해시킨 뒤, 이 용액에 시편을 넣고 2시간 동안 끓여서 함침한 다음 열분해하여 형성하였고, 시편의 밀도를 높이기 위하여 이 과정을 반복하였다. PCS의 열분해 특성 및 열분해 잔유물의 화학 조성에 대한 분석은 Kim 등¹³⁾에 의해서 보고되어졌다.

2.3.3. CVI



CVI 공정을 이용한 SiC 기지의 증착은 MTS를 사용하여 Kim 등¹²⁾이 보고한 1150°C, 30 torr, H₂/MTS비=10, total flow rate=1250 sccm의 조건에서 실시하였다.

2.4. 특성 조사

복합재료의 밀도는 Archimedes의 원리를 사용하여 측정하였고, 섬유의 부피분율은 제조된 복합재료를 섬유방향에 수직으로 절단하여 연마한 뒤 SEM으로 관찰하여 섬유와 기지의 면적을 계산하여 구하였다. 증착조건에 따른 carbon의 미세구조와 증착시간에 따른 carbon coating층의 두께는 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 관찰, 측정하였다. 복합재료의 pullout 정도는 복합재료의 적임강도 측정후 하중을 더 가하여 완전히 파괴된 시편의 pullout된 섬유의 길이를 SEM으로 조사하여 측정하였다. 적임강도는 3점 적임 방법으로 구하였으며, 파괴 인성은 single edge notched beam(SENB) 방법으로 측정하였다.

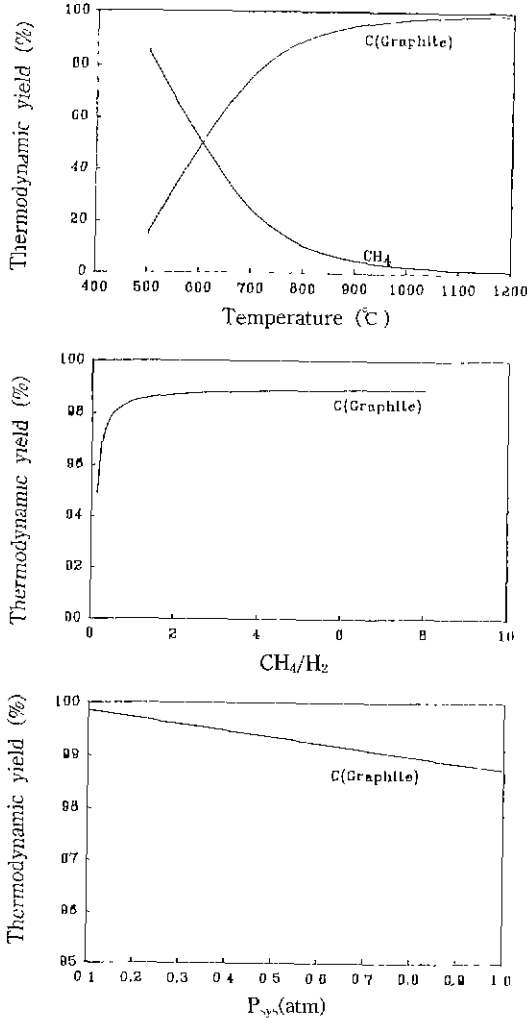


Fig. 3. Thermodynamic yields of carbon in C-H system at various thermodynamic conditions: (a) as a function of temperature at CH_4/H_2 ratio=2 and 1 atm, (b) as a function of CH_4/H_2 ratio at 1100 °C and 1 atm, and (c) as a function of pressure at 1100 °C and CH_4/H_2 ratio=2.

3. 결과 및 고찰

3.1. Carbon coating

CH_4 와 H_2 기체를 사용한 carbon의 화학증착시 가장 적절한 조건을 찾기 위하여 SOLGASMIX-PV program¹⁴⁾을 사용하여 C-H계에서 온도, 압력, 조성을 변수로 carbon의 수율을 계산하여 보았다. 이때 온도는 500~1200 °C, 압력은 0.1~1.0 atm, CH_4/H_2 비=1/8~8의 범위에서

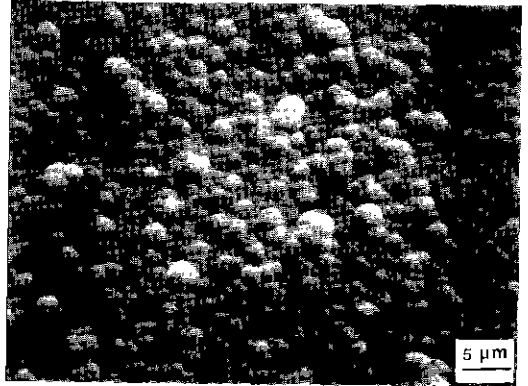


Fig. 4. Scanning electron micrograph of the surface of carbon coating coated at 1100 °C, 1 atm, CH_4/H_2 ratio=2, and total flow rate=300 sccm.

계산하였다. 여기서 온도 범위를 최대 1200 °C 까지로 제한한 이유는 1200 °C 이상에서 Nicalon 섬유내에 존재하는 불순물의 반응과 섬유내의 β -SiC 입자의 성장으로 섬유가 degradation되는 것을 고려했기 때문이다¹⁵⁾. Fig. 3은 대표적인 계산결과를 보여주며, 온도 1000 °C 이상, CH_4/H_2 ratio=1 이상, 압력 0.1~1.0 atm에서 carbon의 열역학적 수율이 98% 이상임을 알 수 있었다.

한편 Karans¹⁶⁾는 섬유의 roughness에 의한 계면에서의 radial stress(σ_R)에 대하여 다음과 같이 정리하였다.

$$\sigma_R = \frac{E_m E_f}{E_f(1+\nu_m) + E_m(1-\nu_f)} (-A/r) \quad (3)$$

여기에서, E_m, E_f : 기지와 섬유의 영률

ν_m, ν_f : 기지와 섬유의 poisson's ratio

A : roughness의 높이

r : 섬유의 반지름

이 식에 따르면 섬유 표면의 roughness가 커지면 계면에서 compressive stress가 증가하여 계면 전단응력이 커질 것이다. 따라서 증착된 표면의 조직이 작고 균일한 carbon coating의 조건을 찾기 위하여 열역학 계산의 결과를 참고로 하여 흑연기판을 사용한 carbon 증착의 예비실험을 실시하였다. 온도, 압력, 조성, total flow rate를 변수로 하여 carbon을 증착시켜 그 결과를 조사하였고, 그 결과 온도 1100 °C, 압력 1 atm, CH_4/H_2 ratio=2, total flow rate=300 sccm의 조건에서 가장 균일하고 미세한 표면조직을 얻을 수 있었다. 따라서 SiC 섬유의 coating은 이 조건에서 수행하였고, 이 조건에서 증착된 carbon coating층의 표면을 Fig. 4에 나타내었다.

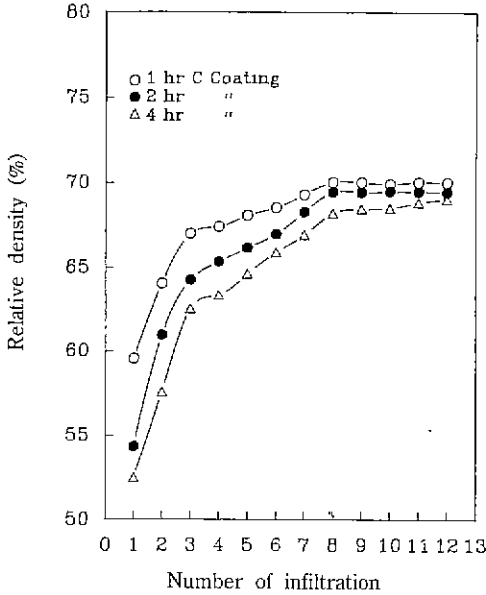


Fig. 5. Relative density of the Nicalon-fiber-reinforced SiC composites as a function of polymer infiltration time.

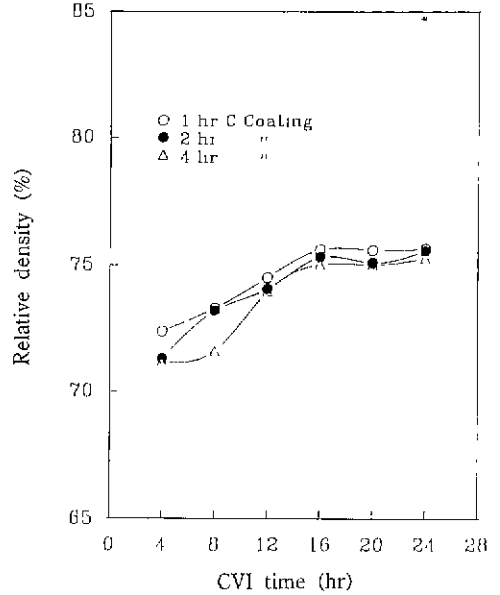


Fig. 6. Relative density versus CVI time for the Nicalon-fiber-reinforced SiC composites prepared by 8 times of PSI process.

Table 2. Effect of Coating Time on Thickness of Carbon Coating layer for Nicalon Fiber

Coating time (h)	Thickness (μm)
0.5	0.07
1	0.10
2	0.25
4	0.66
8	1.00

3.2. PSI/CVI 공정횟수의 결정

PSI/CVI 공정중 PSI와 CVI 의 공정횟수를 결정하기 위하여 Nicalon 섬유를 각각 1시간, 2시간, 4시간 carbon coating한 뒤, preform을 제조하고 PSI/CVI 공정으로 복합재료를 제조하였다. 실험결과 PSI 공정의 반복에 따른 밀도의 증가는 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 8회 이상에서는 완만하였는데 이것은 PSI 공정이 반복될수록 SiC 형성이 증가하면서 표면의 기공이 점점 작아지기 때문으로 생각된다. 따라서 PSI 공정횟수는 8회로 고정하였다. PSI 8회 실시 후 복합재료에서 섬유의 부피분율은 57~62%였으며, 복합재료의 밀도는 1.91~1.97 g/cm³(상대밀도 68.2~70.0%)이었다. Fig. 6에 8회 PSI 실시한 시편으로 CVI를 할 때 CVI 시간에 따른 복합재료의



Fig. 7. Scanning electron micrograph of the Nicalon fiber coated with carbon for 4 hours.

밀도증가를 나타내었다. 복합재료의 밀도는 CVI를 16시간 행할 때까지는 증가하였고 그 이후부터는 증가하지 않았는데 이는 CVI 공정중 표면의 기공이 막혀서 더 이상의 치밀화가 이루어지지 않았기 때문으로 생각된다. 이렇게 제조된 시편의 밀도는 2.10~2.12 g/cm³(상대밀도 75.0~75.6%)이었다. 위의 결과로부터 PSI/CVI 공정으로 복합재료 제조시 PSI 공정은 8회, CVI 공정은 16시간으로 하여 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료를 제조하는 것이 최적임을 알 수 있었다.

3.3. 기계적 성질

섬유 강화 복합재료의 기계적 성질에 가장 중요한 인자인 계면 전단응력을 최적화하기 위해 섬유 보강재에 carbon을 시간별로 coating하여 그 두께를 측정하였다. Table 2에 공정 시간에 따른 carbon층의 두께를 나타내었고, Fig. 7은 4시간 실시하여 약 0.66 μm 의 두께로 coating된 섬유의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 이 결과에서 Nicalon 섬유에 carbon이 증착되는 속도는 약 0.13 $\mu\text{m}/\text{h}$ 임을 알 수 있었다. Fig. 8, 9에 각각 다른 두께로 carbon coating된 섬유로 제조한 복합재료의 적임

강도와 파괴인성값의 변화를 나타내었다. carbon coating층의 두께가 증가함에 따라 적임강도와 파괴인성이 증가하며, 0.66 μm 의 두께에서 최대의 적임강도값 391.7 \pm 34.6 MPa 및 파괴인성값 15.1 \pm 1.8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 을 나타내었고 그 이후 감소하였다. Fig. 10에 각각 다른 carbon coating층을 갖는 시편의 파괴인성을 측정한후, 하중을 더 가하므로서 완전히 파괴된 시편의 pullout된 섬유의 길이를 비교한 SEM 사진을 나타내었고, carbon coating층의 두께가 증가함에 따라 pullout된 섬유의 길이가 길어짐을 확인하였다. 이러한 결과는 Fig. 8, 9와 잘 일

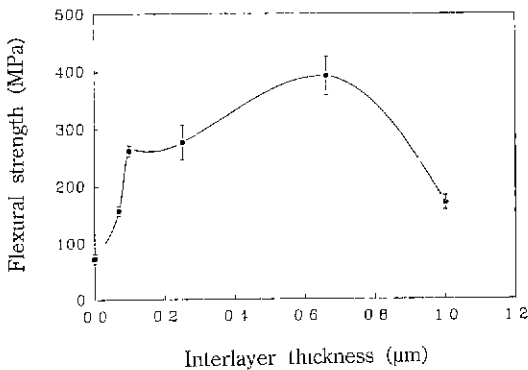


Fig. 8. Flexural strength of the Nicalon-fiber-reinforced SiC composites as a function of interlayer thickness.

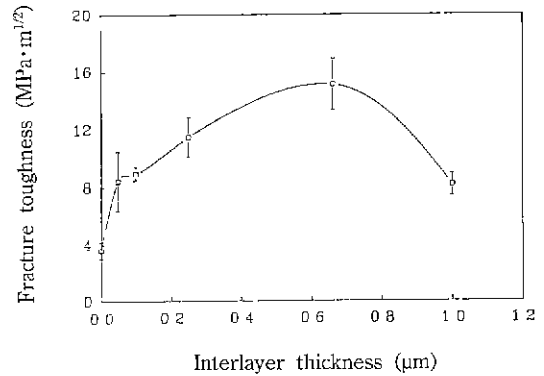


Fig. 9. Fracture toughness of the Nicalon-fiber-reinforced SiC composites as a function of interlayer thickness.

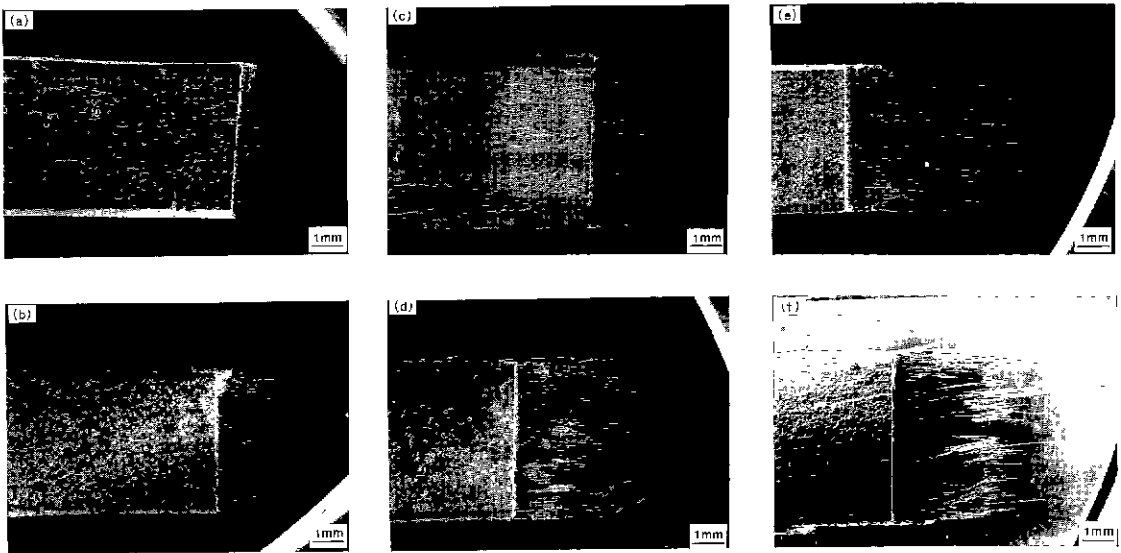


Fig. 10. Scanning electron fractographs of Nicalon-fiber-reinforced SiC composites with various interlayer thickness: (a) 0 μm , (b) 0.07 μm , (c) 0.1 μm , (d) 0.25 μm , (e) 0.66 μm , and (f) 1.0 μm .

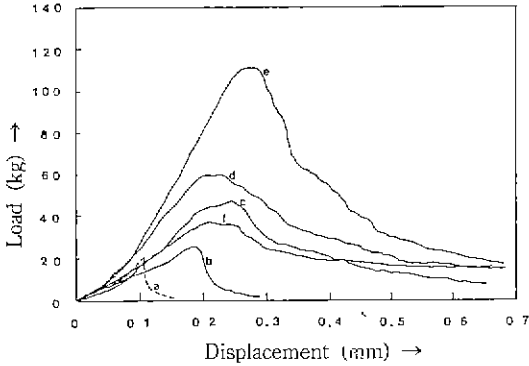


Fig. 11. Load-displacement curves for the Nicalon-fiber-reinforced SiC composites with various interlayer thickness: (a) 0 μm , (b) 0.07 μm , (c) 0.1 μm , (d) 0.25 μm , (e) 0.66 μm , and (f) 1.0 μm .

치함을 알 수 있고, Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료의 경우에 주요 인성강화 기구가 섬유의 pullout임을 보여 준다. 이상의 결과로부터 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료는 섬유의 coating층의 두께가 증가함에 따라 썩임강도와 파괴인성이 증가함을 알 수 있었고, 그 원인은 섬유강화 복합재료에서 섬유 coating층의 두께가 증가함에 따라 계면 전단응력이 낮아졌기 때문이라고 생각되며, 낮아진 계면 전단응력은 복합재료 파괴시 계면에서 Fig. 10에서 보는 바와 같이 섬유의 pullout을 증가시켜 파괴 에너지 흡수를 증가시키며, 이로 인해 기계적 물성이 향상되었다고 생각된다. 이것은 Fig. 11에 나타낸 응력-변형 곡선에서도 잘 알 수 있다. 한편, 본 실험에서 임계 coating 두께(0.66 μm)보다 carbon coating층이 두꺼워지면 기계적 물성이 감소하는 결과가 나타났다. 이것은 coating층이 임계 두께 이상으로 증가하게 되면 계면 전단응력이 너무 작아져서 pullout은 많이 발생하지만, 강도와 파괴인성은 감소하게 되기 때문이다. 예를들면 계면에서의 결합력이 전혀 없다면 섬유의 pullout은 많이 일어나지만 섬유가 차지하는 부분이 기공으로 거동하여 강도와 파괴인성은 매우 작게 될 것이다.

PSI/CVI 방법을 사용하고 섬유 coating층의 두께를 최적화한 SiC 복합재료의 강도 및 파괴인성은 일반적인 방법으로 소결한 SiC^{17,18)}가 나타내는 강도 300~500 MPa 및 파괴인성 3~4 MPa·m^{1/2}과 온도 및 압력구배 방법을 사용한 CVI 공정으로 제조한 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료가^{8,11,19)} 나타내는 강도 300~450 MPa 및 파괴인성 6.7~10.3 MPa·m^{1/2}에 비하여 강도값은 비슷하지만 파괴인성에서 상당히 높은 값을 갖는 것을 알 수 있다.

그리고 이와 같은 파괴인성의 증가는 섬유 coating층의 두께변화로 pullout 등의 파괴인성 증진기구를 최적화시켰기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

1) PSI/CVI 공정으로 섬유강화 복합재료를 제조시 PSI 공정은 8회가 최적이었고 이때 상대밀도는 68.2~70.0%이었다. PSI를 8회 실시한 후 CVI 공정은 16시간이 최적이었으며 이때 상대밀도는 75.0~75.6%이었다.

2) PSI/CVI 방법으로 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료를 제조시 복합재료의 기계적 물성 증진을 위한 carbon coating층의 최적 두께는 0.66 μm 이었고, 이때 썩임강도와 파괴인성은 각각 $391.7 \pm 34.6 \text{ MPa}$ 및 $15.1 \pm 1.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 이었다.

감사의 글

본 연구는 KIST에서 지원하는 1992년도 기본연구(E 12190) 및 국민은행에서 지원한 중소기업 기술개발 지원사업의 일부로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. E. Fitzer and R. Gadow, "Fiber-Reinforced Silicon Carbide," *Am Ceram Soc Bull.*, **65**(2), 326-335 (1986).
2. K.M. Prewo, "Fiber-Reinforced Ceramics: New Opportunities for Composite Materials," *Am. Ceram. Soc Bull.*, **68**(2), 395-400 (1989).
3. P.F. Becher, "Microstructural Design of Toughened Ceramics," *J Am Ceram Soc*, **74**(2), 255-269 (1991).
4. T.M. Besmann *et al.*, "Chemical Vapor Infiltration," *Proc Chem. Vapor Deposition*, 482-491(1990).
5. R.L. Lehman and C.A. Doughan, "Carbon Coated Alumina Fiber/Glass Matrix Composites," *Composite Sci. and Tech.*, **37**, 149-164 (1990).
6. R.J. Kerans *et al.*, "The Role of the Fiber-Matrix Interface in Ceramic Composite," *Am. Ceram Soc Bull.*, **68**(2), 429-442 (1989).
7. D.C. Cranmer, "Fiber Coating and Characterization," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **68**(2), 415-419 (1989).
8. A.J. Caputo and W.J. Lackey, "Fabrication of Fiber-Reinforced Ceramic Composites by Chemical Vapor Infiltration," *Ceram. Eng Sci Proc.*, **5**(7-8), 654-667 (1984).
9. A.J. Caputo *et al.*, "Development of a New, Faster Process for the Fabrication of Ceramic Fiber-Reinforced Ceramic Composites by Chemical Infiltration."

- Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **6**(7-8), 694-706 (1985).
10. D.P. Stinton *et al.*, "Synthesis of Fiber-Reinforced SiC Composites by Chemical Vapor Infiltration," *Ceram. Bull.*, **65**(2), 347-350 (1986).
 11. A.J. Caputo *et al.*, "Fiber-Reinforced SiC Composites with Improved Mechanical Properties," *Am Ceram Soc Bull.*, **66**(2), 368-372 (1987).
 12. Y.W. Kim *et al.*, "Nicalon Fiber-Reinforced Silicon Carbide Composites via Polymer Solution Infiltration and Chemical Vapor Infiltration." to be published in *J. Mat. Sci.* (1993).
 13. Y.W. Kim and J.G. Lee, "Effect of Polycarbosilane Addition on Mechanical Properties of Hot-pressed Silicon Carbide," *J Mat. Sci.*, **27**, 4746-4750 (1992).
 14. G. Erikson, "Thermodynamic Studies of High-Temperature Equilibrium," *Chemica Scripta*, **8**, 100-139 (1975).
 15. T. Mah *et al.*, "Thermal Stability of SiC Fiber (Nicalon)," *J Mat Sci.*, **19**, 1191-1201 (1984).
 16. R.J. Kerans., "Theoretical Analysis of the Fiber Pul-out and Pushout Tests," *J. Am Ceram Soc.*, **74**(7), 1585-96 (1991).
 17. Hexoloy, Caborundum Company, Niagra Falls, NY, USA, October, 1982.
 18. J.A. Cornie *et al.*, "Processing of Metal and Ceramic Matrix Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(2), 293-304 (1986).
 19. R.D. Veltri *et al.*, "Chemical Vapor Deposited SiC Matrix Composite," *J Am. Ceram. Soc.*, **72**(3), 478-80 (1989).