

섬유 표면 코팅 및 침윤 분위기가 탄화규소 섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향

박용국 · 박상환* · 최성철

한양대학교 무기재료공학과

*한국과학기술연구원 복합기능 세라믹스 연구센터

(1999년 3월 16일 접수)

Effect of Coating on the Fiber and Reaction Sintering Atmosphere on Mechanical Properties of SiC Fiber Reinforced RBSC Composites

Yong Kook Park, Sang Whan Park* and Sung Churl Choi

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Multi-functional Ceramics Research Center, Korea Institute of Science and Technology,

Seoul 136-791, Korea

(Received March 16, 1999)

초 록

진공 분위기 하에서 용융 Si 침윤 방법으로 제조된 SCS-6 탄화규소 섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합재료에서 섬유 표면 코팅층이 섬유상과 기지상간의 계면반응 및 복합재료의 기계적 특성에 직접적인 영향을 미치는 것으로 나타났다. SiC/C 코팅층은 섬유상과 용융 Si 간의 계면반응을 최소화시켜 복합재료의 파괴인성을 증가시키는데 효과적이었다. 진공 분위기 하에서 제조된 25 vol.% 탄화규소 섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합재료의 최대 파괴강도 및 파괴인성은 각각 540 MPa 및 12.4 MPa·m^{1/2} 이었다. 그러나, Ar 분위기 하에서 반응소결 된 복합재료에서는 섬유 표면 코팅층이 산화되어 어떠한 코팅층도 섬유상과 용융 Si 간의 계면반응을 억제하지 못하는 것으로 나타났다.

ABSTRACT

For SCS-6 SiC/RBSC composites fabricated by the Si melt infiltration in vacuum atmosphere, it was found that the coating layer on SiC fiber directly affected the interfacial reaction between fiber and matrix as well as the mechanical properties of composites. SiC/C double coating layer on SiC fiber was found to be most effective to improve the fracture toughness of SiC/RBSC composites by minimizing the interfacial reaction between fiber and molten Si. The maximum fracture strength and toughness of 25 vol.% SiC/RBSC composites fabricated in vacuum was 540 MPa and 12.4 MPa·m^{1/2} respectively. However, for the composites fabricated by the Si melt infiltration in Ar atmosphere, it was found that any type of coating layer on SiC fiber could not retard the interfacial reaction between fiber and molten Si due to the oxidation of the applied coating layer.

Key words : SiC fiber, Reaction bonded SiC, Coating layer, Composites, Interfacial reaction

1. 서 론

탄화규소는 고온강도, 열충격 저항, 고온 내부식성 및 내마모 특성이 우수하기 때문에¹⁾ 에너지 관련 산업체, 금속 소재의 고온 열처리 설비, 차세대 발전 설비 및 고효율 열기관에 고온용 핵심 부품 소재로 사용되고 있으며, 또한 응용될 예정이다. 반응소결 탄화규소는¹⁻³⁾ 1850°C 이상의 높은 온도에서 제조되는 탄화규소 소결체와 비교하여 상대적으로 낮은 온도 영역에서 치밀한 소결체를

제조할 수 있고, 소결 후 성형체의 원래 치수와 형상을 유지하는 특성(near-net-shape)을 갖기 때문에 경제성이 높은 구조용 소재로 알려져 왔다. 반응소결 탄화규소는 탄화규소 소결체의 응용온도인 1300°C 이하의 온도에서는 기계적 특성, 고온 내부식성 및 내마모 특성이 현재 산업체에 응용되고 있는 탄화규소 소결체와 큰 차이가 없는 것으로 알려져 있기 때문에⁴⁾ 반응소결 탄화규소는 대부분의 탄화규소 소결체의 응용을 대체할 수 있을 것으로 생각된다. 반응소결 탄화규소 및 탄화규소 소결체

의 낮은 파괴인성이 구조용 부품 소재로 응용함에 있어 가장 큰 문제점으로 지적되고 있기 때문에 최근에는 미세구조 제어를 통한 고인성 탄화규소 소결체 및 탄화규소 섬유 강화 복합재료의 개발⁵⁾이 이루어지고 있으며, 특히 반응소결 탄화규소는 높은 경제성 때문에 파괴인성을 향상시키기 위하여 탄화규소 섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합재료^{6,7)}의 연구개발이 활발히 이루어지고 있다. 섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합재료의 제조는 용융 Si와 탄소와의 반응에 의한 반응소결로 이루어지며, 반응소결시 SiC 반응생성열에 의한 극부적인 온도 상승(>2000°C)^{8,9)} 및 용융 Si와 탄화규소 섬유와의 반응 때문에 탄화규소 섬유의 기계적 특성이 감소되며 섬유상과 기지상 사이에 강한 계면이 형성되게 된다. 따라서, 용융 Si 침윤에 의한 고인성 섬유강화 반응소결 탄화규소 복합재료를 개발하기 위해서는 계면 반응을 제어할 수 있는 섬유 코팅층의 개발이 요구되고 있으나 아직까지 본격적인 연구는 이루어지고 있지 않다. 본 연구에서는 SCS-6 탄화규소 섬유^{10,11)}를 사용하여 용융 Si 침윤 방법으로 탄화규소 섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합재료를 제조하였으며, 반응소결 탄화규소 기지상과 탄화규소 섬유상 사이의 계면반응을 제어하기 위하여 CVD 방법으로 Carbon 및 SiC로 코팅된 탄화규소 섬유를 사용하여 섬유 표면 코팅층 및 반응소결 분위기에 따른 용융 Si와 탄화규소 섬유 사이의 계면반응을 조사하였다. 또한, 계면 반응층의 미세구조 및 섬유상의 부피분율 변화가 복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 원료 및 원료의 특성을 Table 1에 나타내었다. SiC 분말은 평균 입경이 7.9 μm 인 α -SiC 입자를 사용하였으며, carbon source로는 99.5% 이상 결정성을 갖는 graphite 입자(SGP-5, SEC, Japan) 및 phenolic resin(KSP 5010, Kolon Chemical)을 사용하였다. 용융 Si 침윤에 사용된 Si는 반도체용 고순도 Si를 사용하였으며, 탄화규소 섬유는 SCS-6 탄화규소 섬유(Textron Industry)를 사용하였다. SiC/graphite 성형체 조성은 Table 2에서 보여주는 것과 같으며, 성형체에 사용된 SCS-6 탄화규소 섬유의 부피 분율은 15 및 25 vol.%이었다.

반응소결시 용융 Si와 SCS-6 탄화규소 섬유 사이에 화학적 반응을 억제하고 섬유상과 반응소결 탄화규소 기지상 사이의 계면강도를 감소시키기 위하여 SCS-6 탄화규소 섬유 표면에 CVD 방법으로 Carbon 및 SiC 층을 코팅하여 사용하였다. Carbon 및 SiC 코팅층은 각각 CH_4 및 $\text{MTS}(\text{CH}_3\text{SiCl}_3)$ 를 사용하여 증착시켰으며,

Table 1. Characteristics of Materials Used

Materials	Supplier	Remarks
α -SiC	Showadenko	Av. particle size : 7.9 μm
Graphite	SEC, Japan	Av. particle size : 5 μm
Phenolic resin (KSP 5010)	Kolon chemical	
Avco SCS-6 SiC fiber	Textron	Av. diameter : 143 μm
Si		Semiconductor grade

Table 2. Compositions of the SiC/C Preform Used

RBSC/SiC _f	α -SiC/graphite/fiber=51 vol. : 34 vol. : 15 vol.
	α -SiC/graphite/fiber=45 vol. : 30 vol. : 25 vol.

Table 3. Processing Parameters for CVD Carbon and SiC Coating

Carbon coating	SiC coating
· $\text{CH}_4/\text{H}_2=2$	· $\text{MTS}(\text{CH}_3\text{SiCl}_3)/\text{H}_2=0.1$
· Total flow rate=300 sccm	· Total flow rate=1100 sccm
· $T = 1,100^\circ\text{C}$	· $T=1,150^\circ\text{C}$
· Time=1 h	· Time=1 h
	· Pressure<5 torr

Table 3은 Carbon과 SiC 코팅층의 CVD 코팅조건을 보여준다. 섬유강화 반응소결 탄화규소 복합재료의 코팅층 종류에 따른 기계적 특성을 조사하기 위하여 사용된 코팅층은 SiC 및 SiC/C double layer 이었으며, SiC와 Carbon 코팅층의 두께는 각각 3 μm 및 0.1 μm 이었다.

SCS-6 탄화규소 섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합재료를 제조하기 위하여 먼저 SCS-6 탄화규소 섬유를 사용하여 3차원 배열한 후 SiC/graphite 슬러리를 함침한 뒤 건조시켜 성형체를 제조하였다. SiC/graphite 슬러리는 계타 전위 및 점도 측정 결과에 따라 최적의 분산조건을 갖는 분산제 및 결합제의 양을 사용하여 제조하였으며, 슬러리내 고상 함량은 25~30 vol% 이내로 하였다. SiC/graphite 슬러리 제조시 stirring 및 ultrasonification을 동시에 행하여 SiC나 graphite 입자들의 응집이나 비중차에 의한 분리를 억제하였다. 용융 Si의 침윤은 진공 분위기 하에서 기존의 용융 Si 침윤 공정 및 Ar 분위기 하에서 용융 Si의 연속 침윤 공정으로 이루어졌다.¹²⁾ 진공 분위기하(10^{-1} torr)에서 용융 Si의 침윤은 정지된 성형체에 1,550°C에서 5분간 이루어졌으며, Ar 분위기를 사용한 용융 Si의 연속 침윤 공정은 1,550°C에서 Ar(99.9999%)을 반응로 내부로 주입하여 대기압 보다 높은 압력을 유지한 상태에서 연속적으로 이송되는 성형체에 용융 Si의

침윤이 이루어졌으며, 이때 성형체 이송통로를 통하여 미량의 산소의 유입이 일어나게 된다.

섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합재료의 미세구조는 반응소결 된 시편을 침윤 방향에 평행하게 절단하여 소결체의 단면을 diamond paste 1 μm 까지 polishing한 후, silica sol을 사용하여 final polishing을 하였다. 표면 연마된 시편은 SEM을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. SEM을 이용한 미세구조 관찰에서는, 소결체 내 출발원료 사용된 SiC와 새로 형성된 SiC를 구별하기 위하여 시편 표면에 전도성 피막 코팅을 하지 않고 secondary electron SEM image를 관찰하였다.¹³⁾ 반응 소결된 시편의 파괴강도는 3점 곡강도 측정방법으로 측정되었으며, 파괴강도 측정시 사용한 cross head speed는 0.5 mm/min., span 길이는 20 mm이었다. 파괴인성은 SENB(single edged notched beam) 방법^{14,15)}을 사용하여 측정하였으며, 시편을 같은 방법으로 준비한 후 시편 한면의 중앙에 폭 0.1 mm, 깊이 1 mm 크기의 노치를 만들고 3점 곡강도 측정방법으로 파괴인성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 진공 분위기 하에서 제조된 SCS-6 탄화규소 섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합재료에서 SCS-6 탄화규소 섬유상의 코팅층에 따른 SCS-6 탄화규소 섬유상/반응소결 탄화규소 기지상 계면의 미세구조를 보여준다. 반응소결 탄화규소 기지는 잔류 Si과 SiC로 구성되어 있으며 A 부분이 α -SiC, B 및 C 부분이 반응소결 후에 생성된 β -SiC이며, D 부분이 잔류 Si이다. Fig 1(a)는 코팅되지 않은 SCS-6 탄화규소 섬유상/반응소결 탄화규소 기지상 계면의 미세구조를 보여주며, 반응소결시 SCS-6 탄화규소 섬유 표면의 carbon-rich layer는 용융 Si에 용해 및 반응으로 형성된 SiC^{8,9)}에 의해 섬유 표면의 일부 carbon-rich layer가 침식되었으나, 섬유 표면의 carbon-rich layer의 많은 부분이 반응소결 후에도 유지되었다. SCS-6 탄화규소 섬유 표면 carbon-rich layer의 밀도가 높고, 반응소결 초기에 carbon rich layer의 용융 Si에 용해 및 반응으로 형성되는 SiC 층에 의해 용융 Si의 침윤이 carbon-rich layer 내부로 진행이 억제되었기 때문인 것으로 생각된다. CVD SiC 층으로 코팅된 SCS-6 탄화규소 섬유상/반응소결 탄화규소 기지상 계면의 미세구조는 Fig 1(b)에서 보여주는 것과 같다. 코팅 처리되지 않은 SCS-6 탄화규소 섬유를 사용한 복합재료와 비교하여 일정 두께를 갖는 SiC 층이 균일하게 형성되었으며, 섬유 표면의 carbon-rich layer 내부로 반응 생성되는 SiC 또는 Si에 의한 침식 현상은 심각하게 일어나지 않았다. SCS-6 탄화규소 섬유 표면의 SiC 코팅층은 용융

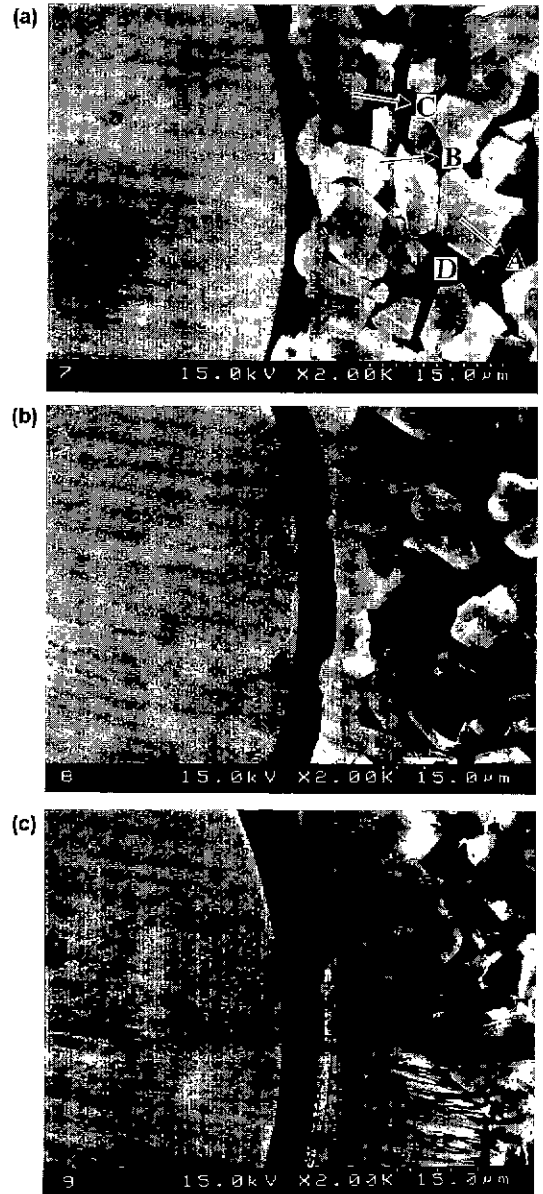


Fig. 1. Microstructures of SiC fiber/RBSC matrix interface for (a) SiC fiber without coating layer, (b) CVD SiC-coated SiC fiber and (c) SiC/C double layer-coated SiC fiber reinforced RBSC composites reaction sintered under vacuum atmosphere.

Si 침윤에 의한 반응소결 초기부터 섬유 표면의 carbon-rich layer 내부로의 용융 Si의 침윤을 억제하고 용융 Si과 탄소와의 반응에 의해 생성되는 SiC의 핵생성에 active site로 작용하여 균일한 두께의 SiC 층이 형성되는 것으로 생각된다.¹⁶⁾ Fig. 1(c)는 CVD로 SiC/C double layer가 코팅된 SCS-6 탄화규소 섬유강화 복합재료의 섬유

유상/기지상 계면의 미세구조를 보여주며, 섬유 표면 carbon-rich layer에 12~15 μm 두께의 치밀한 SiC 층이 형성되었다. 탄화규소 섬유 표면이 두껍게 형성된 SiC 층은 외부 코팅층인 carbon 코팅층이 반응소결시 우선적으로 용융 Si에 용해되어 많은 양의 SiC가 SiC 코팅층 표면에 우선적으로 성장되기 때문인 것으로 생각된다. 또한, carbon-rich layer에 두껍게 형성된 SiC 층에 의해 SiC층을 통한 Si의 확산이동이 억제되어 SiC 생성에 의한 carbon-rich layer의 침식 정도는 코팅 처리되지 않은 탄화규소 섬유와 비교하여 현저하게 감소되었다.

Fig. 2는 연속 반응소결 공정으로 산소가 유입될 수 있는 Ar 분위기 하에서 반응소결된 코팅되지 않은 SCS-6 탄화규소 섬유 및 SiC/C double layer로 코팅된 SCS-6 탄화규소 섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합재료에서 섬유상/기지상 계면의 미세구조를 보여준다. Ar 분위기 하에서 연속 반응소결 공정으로 제조된 복합재료의 미세구조는 진공 분위기 하에서 반응소결된 복합재료의 미세구

조와 비교하여 SCS-6 탄화규소 섬유 및 섬유상/기지상 계면의 미세구조가 다르게 나타났다. Ar 분위기에서 연속 반응소결 공정으로 제조된 복합재료 내 탄화규소 섬유는 etching 된 것과 같이 5 μm 정도 크기의 grain으로 구성되어 있음을 관찰할 수 있으나, 진공분위기에서 제조된 복합재료 내 탄화규소 섬유에서는 grain의 형상이 관찰되지 않았다. 또한, SiC/C double layer로 코팅된 SCS-6 탄화규소 섬유를 사용하여 반응소결 된 복합재료 내 탄화규소 섬유는 etching된 grain의 형상이 섬유 표면에 가까운 부분에서만 관찰되었다. 따라서, 대기중 산소 유입이 가능한 Ar 분위기 하에서 연속 반응소결 공정으로 제조된 복합재료에서 탄화규소 섬유의 etching 효과에 의해 나타나는 grain은 산소의 유입에 따른 입계의 선택적 산화에 의해 나타나는 것으로 생각되며, 이에 따라 탄화규소 섬유의 기계적 특성이 degradation되는 것으로 생각된다.¹⁷⁾ 탄화규소 섬유상/반응소결 탄화규소 기지상 계면의 미세구조는 계면 반응물인 SiC층의 형성에 있어서 큰 차이가 나타났다 코팅되지 않은 탄화규소 섬유를 사용한 복합재료에서 섬유상/기지상 계면은 진공 분위기 하에서 반응소결된 복합재료의 계면의 미세구조와는 달리 Si 및 SiC(A부분)로 이루어졌으며, 섬유 표면의 carbon-rich layer 내부는 반응소결시 산화되어 치밀한 층을 이루지 못하여 액상 또는 기상 Si의 확산 및 탄소와의 반응에 의해 잔류 Si 및 SiC 상의 형성(B부분)이 관찰되었다. SiC/C double layer로 코팅된 탄화규소 섬유를 사용한 복합재료에서도 섬유상/기지상 계면은 코팅되지 않은 탄화규소 섬유를 사용한 복합재료에서와 같이 균일한 SiC층 대신에 Si 및 SiC 층으로 이루어져 있으며, carbon-rich layer 내부층에서도 Si 및 SiC의 형성이 관찰되었다. 따라서, 탄화규소 섬유 표면의 SiC/C 코팅층은 Ar 분위기 하에서 연속 반응소결시 carbon 층은 우선적으로 산화되고, SiC 층은 SiO₂로 산화되어 용융 Si에 용해되기 때문에 용융 Si 침윤의 억제 역할을 충분히 하지 못하는 것으로 생각된다.

Table 4는 15 및 25 vol.% 정도의 SCS-6 탄화규소 섬유가 강화된 반응소결 탄화규소 복합재료의 섬유 표면 코팅층의 종류에 따른 3점 곡강도 및 파괴인성의 변화를 보여준다. 탄화규소 섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합재료의 파괴강도는 Table 4에 보이는 것과 같이 15 vol.% 및 25 vol.% 탄화규소 섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합재료에서 섬유 표면 코팅층에 따라서 큰 차이가 없는 것으로 나타났으며, 이는 탄화규소 섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합재료에서 섬유 표면 코팅층이 복합재료 파괴시 기지상에서 섬유상으로의 하중 전달 효과에 미치는 영향이 작기 때문인 것으로 생각된다. 탄화규소 섬유 부피 분율이 25 vol.%로 증가된 반응소결 탄

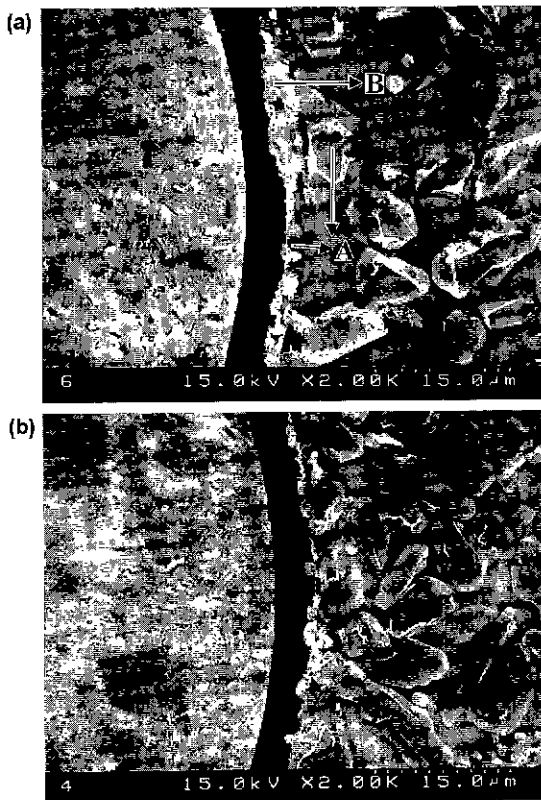


Fig. 2. Microstructures of SiC fiber/RBSC matrix interface for (a) SiC fiber without coating layer and (b) CVD SiC/C-coated SiC fiber reinforced RBSC composites reaction sintered using a continuous Si melt infiltration process

Table 4. Effects of Coating Layer on Flexural Strength and Fracture Toughness of SiC Fiber Reinforced RBSC Composites Reaction Sintered Under Vacuum Atmosphere

Volume fraction of the fiber	Coating on the fiber	Flexural strength (MPa)	Fracture toughness (MPa · m ^{1/2})
15 vol.%	Non-coated	358	6.3
	SiC/C-coated	336	8.6
25 vol.%	Non-coated	507.5	6.89
	SiC/C-coated	540	12.4

화규소 복합재료의 파괴강도는 복합재료 내 섬유 부피 분율의 증가에 의해 복합재료의 파괴강도가 증가된 것으로 생각된다. 15 vol.% 탄화규소 섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합재료의 파괴인성은 SiC/C double layer로 코팅된 탄화규소 섬유를 사용한 복합재료에서는 코팅되지 않은 탄화규소 섬유를 사용한 복합재료에 비해 탄화규소 섬유와 용융 Si 사이에서 반응이 억제되었으며, 그에 따라 섬유상과 기지상간에 약한 계면이 형성되어 복합재료 파괴시 섬유상의 crack bridging 및 pull-out에 의하여 복합재료의 파괴인성이 증진된 것으로 생각된다. 25 vol.% 탄화규소 섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합재료의 파괴인성은 코팅되지 않은 탄화규소 섬유를 사용한 복합재료에서는 반응소결시 형성된 섬유상과 기지상간에 강한 계면으로 인하여 섬유 부피 분율의 증가와 관계없이 파괴인성의 증가는 일어나지 않았으나, SiC/C double layer로 코팅된 탄화규소 섬유를 사용한 복합재료에서는 앞에서 설명한 것과 같이 섬유상과 기지상간의 약한 계면 형성과 섬유 부피 분율의 증가가 복합재료의 파괴인성을 증진시킨 것으로 생각된다.

Table 5는 Ar 분위기 하에서 연속 반응소결 공정으로 제조된 15 vol.% SCS-6 탄화규소 섬유 강화 반응소결 탄화규소 복합재료의 3점 곡강도 및 파괴인성을 보여준다. Ar 분위기 하에서 연속 반응소결 공정으로 제조된 SCS-6 탄화규소 섬유강화 반응소결 탄화규소 복합재료의 파괴강도 및 파괴인성은 탄화규소 섬유를 보강하지 않은 반응소결 탄화규소의 기계적 특성과 비교하여 향상되지 않은 것으로 나타났다. Ar 분위기 하에서 연속 반응소결 공정으로 제조된 SCS-6 탄화규소 섬유강화 복합재료에서는 연속 반응소결 공정시 유입되는 산소에 의해 Fig. 2에서 보여주는 것과 같이 탄화규소 섬유가 degradation될 뿐만 아니라 탄화규소 섬유 표면의 carbon-rich layer 및 섬유 표면 코팅층이 산화되어 carbon-rich layer 및 SiC/C 코팅층이 용융 Si의 침윤 및 반응을 억제하지 못하여 강한 결합을 갖는 탄화규소 섬유상/기지상 계면

Table 5. Effects of Coating Layer on Flexural Strength and Fracture Toughness of SiC Fiber Reinforced RBSC Composites Reaction Sintered Using a Continuous Si melt Infiltration Process

Volume fraction of the fiber	Coating on the fiber	Flexural strength (MPa)	Fracture toughness (MPa · m ^{1/2})
15 vol.%	Non-coated	286	3.7
	SiC/C-coated	324	4

반응층이 형성되어 파괴시 brittle한 파괴를 일으킨 것으로 생각된다.

Fig. 3(a)는 코팅처리 되지 않은 탄화규소 섬유를 15 vol.% 사용한 반응소결 탄화규소 복합재료의 3점 곡강도 측정시 나타나는 stress-displacement curve를 보여준다. Stress-displacement curve는 전형적인 brittle fracture와 delayed fracture의 중간 형태로 나타났다. 복합재료 기지상의 균열 발생 후 crack bridging 및 탄화규소 섬유의 pull-out에 의한 delayed fracture의 경향이 효과적으로 나타나지 않았다. SiC/C double layer로 코팅처리 된 탄화규소 섬유를 사용한 복합재료의 stress-displacement curve는 Fig. 3(b)에서 보여주는 것과 같이 섬유 강화 세라믹 복합재료에서 나타나는 delayed fracture behavior를 보여준다. 반응소결 탄화규소 기지상의 균열 발생 후 탄화규소 섬유의 crack bridging에 의하여 감소하였던 강도가 다시 상승하였으나, 복합재료의 ultimate fracture strength는 크게 증가되지 않았다. 또한, 탄화규소 섬유의 pull-out에 의해 delayed fracture 현상이 뚜렷하게 나타났으며, 탄화규소 섬유 표면의 SiC/C 코팅층이 반응소결시 용융 Si와 섬유상의 계면반응을 억제하여 debonding strength가 낮은 계면을 유지할 수 있었기 때문으로 생각된다. Ar 분위기 하에서 연속 반응소결 공정으로 제조된 SiC/C double layer로 코팅된 SCS-6 탄화규소 섬유강화 복합재료의 3점 곡강도 측정시 나타나는 파괴거동은 Fig. 3(c)에서 보여주는 것과 같이 전형적인 brittle fracture가 나타났다. Ar 분위기 하에서 반응소결된 복합재료에서는 탄화규소 섬유 표면의 carbon-rich layer가 반응소결시 산화 및 용융 Si의 침윤에 따른 반응으로 degradation되어 carbon-rich layer의 debonding layer 특성을 상실하였기 때문에 brittle fracture가 일어나는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 SCS-6 탄화규소 섬유를 사용하여 진공 분위기 하에서 제조된 반응소결 탄화규소 복합재료의 파단면의 미세구조를 보여준다. Fig. 4(a)의 코팅 처리되지 않은 SCS-6 탄화규소 섬유를 사용한 복합재료에서는 일부 섬유는 내부 graphite core와 함께 pull-out 되었으며,

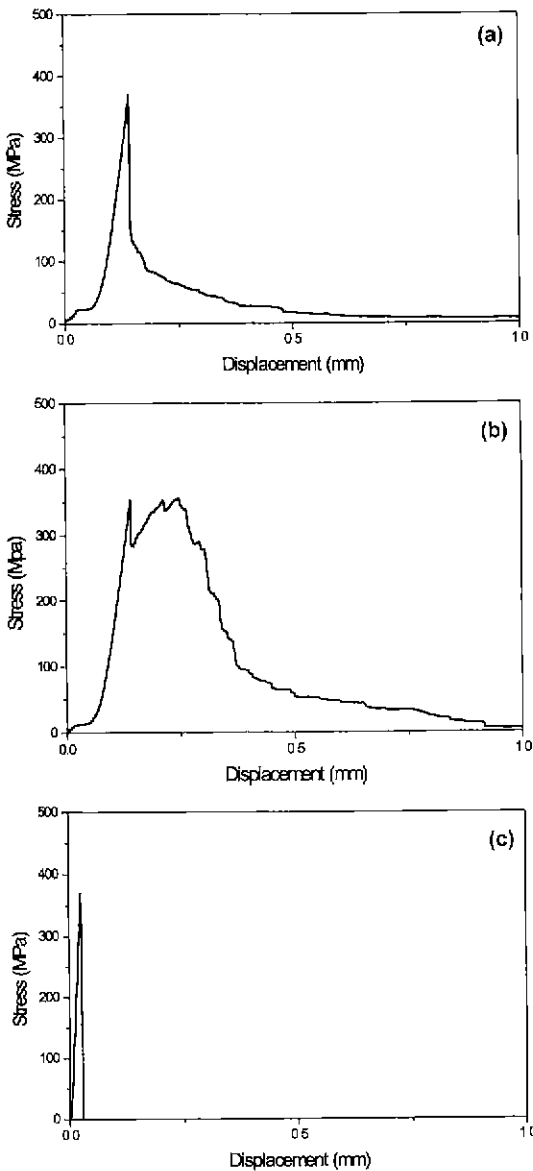


Fig. 3. Variation of stress-displacement curves of SiC fiber reinforced RBSC composites depending on sintering process and coating layer on SiC fiber. (a) without coating layer (b) with CVD SiC/C double coating layer reaction sintered under vacuum atmosphere and (c) with CVD SiC/C double coating layer reaction sintered using a continuous Si melt infiltration process.

pull-out된 탄화규소 섬유는 길이는 100 μm 정도였다. Pull-out된 탄화규소 섬유 표면에서는 계면 반응물 층이 관찰되지 않았으며, 복합재료의 파괴시 debonding이 섬유상 내 SiC상/carbon-rich layer 사이의 계면에서 일어났음을 알 수 있다. 이는 탄화규소 섬유의 carbon-rich

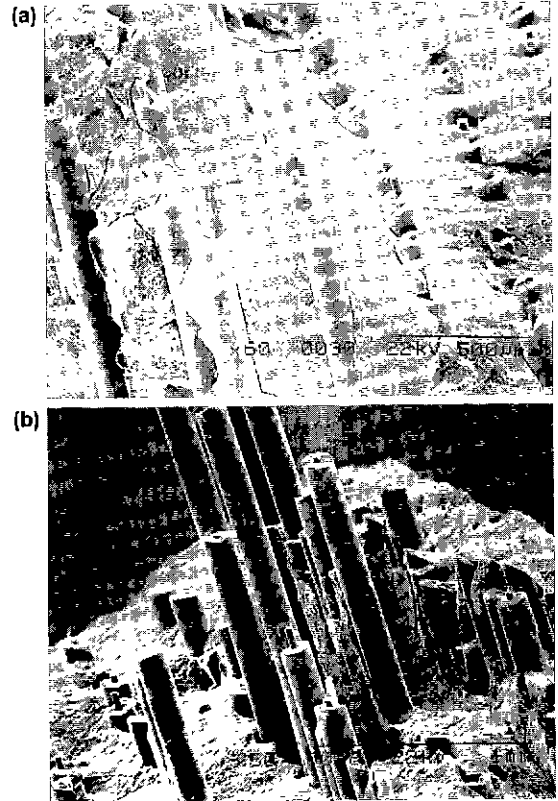


Fig. 4. Fracture surface of SiC fiber reinforced RBSC composites reaction sintered under vacuum atmosphere using (a) SiC fiber without coating layer and (b) SiC fiber with CVD SiC/C coating layer.

layer와 용융 Si가 반응하게 되었기 때문에 carbon rich-layer와 기지상의 계면보다는 섬유상 내 SiC상/carbon-rich layer 사이의 계면에서 debonding이 일어나게 되는 것으로 생각된다. 반응소결시 섬유의 carbon-rich layer의 일부가 용융 Si에 의해 침윤 및 반응으로 SiC/carbon-rich layer 계면 debonding strength를 높이기 때문에 파괴시 탄화규소 섬유의 pull-out이 충분히 일어나지 못한 것으로 생각된다. Fig. 4(b)는 SiC/C double layer로 코팅 처리된 탄화규소 섬유를 사용한 복합재료 파단면의 미세구조를 보여준다. 많은 양의 탄화규소 섬유가 pull-out 되었으며, pull-out된 섬유의 길이도 수 mm 정도이었다. Pull-out된 탄화규소 섬유 표면에서는 일부 코팅층 또는 계면 반응물 층이 관찰되었다. 탄화규소 섬유의 pull-out이 일어날 때 섬유상/기지상 계면에서 일어나는 multi-fracture path에 의해 복합재료의 파괴인성이 증가되는 것으로 판단된다. 그러나, 일부 탄화규소 섬유는 debonding에 의한 pull-out이 일어나지 않은 것으로 나타났다. 이러한 현상은 탄화규소 섬유 표면의 불균일한

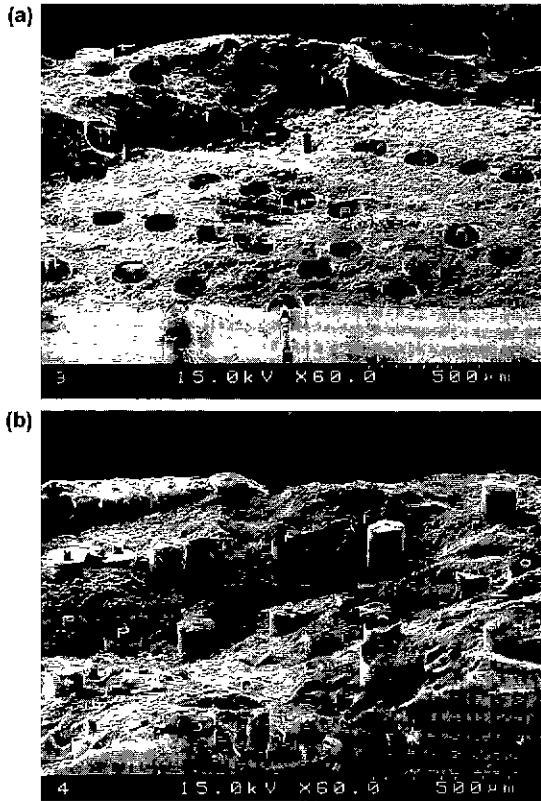


Fig. 5. Fracture surface of (a) SiC fiber without coating layer reinforced RBSC composites and (b) CVD SiC/C-coated SiC fiber reinforced RBSC composites reaction sintered using a continuous Si melt infiltration process.

코팅층에 의하여 강한 계면이 형성되었기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5는 Ar 분위기 하에서 연속 반응소결 공정으로 제조된 코팅 처리되지 않은 탄화규소 섬유 (Fig. 5(a)) 및 SiC/C double layer로 코팅된 탄화규소 섬유 (Fig. 5(b))를 사용한 복합재료의 파단면의 미세구조를 보여준다. 진공 분위기에서 반응소결 된 복합재료와는 달리 파단면에서 탄화규소 섬유의 pull-out 현상이 관찰되지 않았다. 산소가 유입될 수 있는 연속 반응소결 공정으로 제조된 복합재료에서는 탄화규소 섬유가 degradation되며, 섬유상 코팅층 또는 carbon-rich layer의 산화 및 용융 Si와의 반응으로 높은 강도를 갖는 계면이 형성되어 brittle fracture가 일어나는 것으로 생각된다.

4. 결 론

용융 Si 침윤에 의해 제조된 SCS-6 탄화규소 섬유 강

화 반응소결 탄화규소 복합재료에서 섬유 표면 코팅층의 종류 및 용융 Si 침윤 분위기가 섬유상/기지상 계면의 미세구조 및 기계적 특성에 직접적인 영향을 주는 것으로 나타났다. 진공 분위기하에서 제조된 복합재료에서는 섬유 표면의 SiC/C 코팅층이 용융 Si의 침윤시 섬유의 침식 및 반응을 최소화시켜 비교적 강도가 낮은 섬유상/기지상 계면을 유지할 수 있었다. SiC/C로 코팅된 탄화규소 섬유 강화 반응소결 탄화규소의 최대 파괴강도 및 파괴인성은 각각 540 MPa, 12.4 MPa·m^{1/2} 이었다. 연속 반응소결 공정을 이용하여 Ar 분위기에서 제조된 탄화규소 섬유 강화 반응소결 탄화규소에서는 섬유의 산화 반응에 의한 기계적 특성 감소 및 용융 Si 침윤시 섬유와 기지상 사이의 반응에 의해 강한 계면이 형성되어 복합재료의 기계적 특성이 향상되지 않았다. 또한, 섬유 코팅층은 연속 반응소결 공정시 산화되어 용융 Si의 침식을 억제하지 못하기 때문에 섬유상/기지상 계면의 미세구조 및 복합재료의 기계적 특성에 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다.

REFERENCES

1. J. B. Wachtman, Jr., Structural Ceramics. Vol 29, pp 99-160, Academic Press Inc., 1989.
2. P. Popper, "The Preparation of Dense Self-Bonded Silicon Carbide," Special Ceramics, pp. 207-219. Heywood London, 1960.
3. C. W. Forrest, P. Kennedy and J. V. Shennan. "The Fabrication and Properties of Self Bonded Silicon Carbides Bodies," Special Ceramics, Vol. 5, pp. 99-127, British Ceramic Research Association UK, 1972
4. J. Woodthorpe, "Industrial Applications for Reaction-Bonded Silicon Carbide," Ceramic Technology International. 52-54 (1994).
5. D. W. Richerson, Modern Ceramic Engineering, pp. 782-787, Marcel Dekker, Inc. New York, 1992.
6. K. L. Luthra, R. N. Singh and M. K. Brun, "Toughened Silcomp Composites-Process and Preliminary Properties," Am. Ceram. Soc. Bull., 72(7), 79-85 (1993).
7. E. Fitzer and R. Gadow, "Fiber-Reinforced Silicon Carbide," Am. Ceram. Soc. Bull., 65(2), 326-335 (1986).
8. R. Pampuch, E. Walasek and J. Bialoskorski, "Reaction Mechanism in Carbon-Liquid Silicon Systems at Elevated Temperatures," Ceramic International. 12, 99-106 (1986).
9. R. Pampuch, J. Bialoskorski and E. Walasek. "Mechanism of Reactions in the Si₃C₂ System and the Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Silicon Carbide." Ceramic International. 13, 63-68 (1987).
10. F. W. Wawner, A. Y. Teng and S. R. Nutt, "Microstructural Characterization of SiC (SCS) Filaments."

- Sampe Q.*, **4**(3), 39-45 (1983).
11. X J Nung and P. Pirouz, "The Microstructure of SCS-6 SiC Fiber," *J. Mater. Res.*, **6**, 2234-2248 (1991).
 12. S. W. Park et al, "Method for Continuous Manufacture of Reaction Bonded Silicon Carbide," US Patent 5770262, 1998.
 13. G. R. Sawyer and T. F. Page, "Microstructural Characterization of "REFEL"(Reaction-Bonded) Silicon Carbides," *J. Mater. Sci.*, **13**, 885-904 (1978).
 14. G. R. Antis et al, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness : I. Direct Crack Measurement. II. Strenth Method.," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(9), 533-543 (1981).
 15. 이 준근. 세라믹스의 기계적 특성, pp. 34-64, 반도출판사, 1994.
 16. J. N. Ness and T. F. Page, "Microstructural Characterization of Reaction-Bonded Silicon Carbide," *J. Mater. Sci.*, **21**, 1377-1397 (1986).
 17. R. T. Bhatt, "Strength-Degrading Mechanical for Chemically-Vapor-Deposited SCS-6 Silicon Carbide Fibers in an Argon Environment." *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(4), 957-964 (1998).