

Fracture Behaviors of SiC_f/SiC Composites Prepared by Hybrid Processes of CVI and PIP

Ji Yeon Park[†], Jangwon Han, Daejong Kim, Weon-Ju Kim, and Sea Hoon Lee*

Nuclear Materials Development Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, KOREA

*Department of Engineering Ceramics, Korea Institute of Materials Science, Gyeongnam 642-831, KOREA

(Received July 31, 2013; Revised September 10, 2013; Accepted September 11, 2013)

화학침착법과 고분자함침 열분해법의 복합공정으로 제조한 SiC_f/SiC 복합체의 제조 공정에 따른 파괴거동

박지연[†] · 한장원 · 김대중 · 김원주 · 이세훈*

한국원자력연구원 원자력소재개발부

*재료연구소 엔지니어링세라믹스부

(2014년 7월 31일 접수 ; 2014년 9월 10일 수정 ; 2014년 9월 11일 채택)

ABSTRACT

SiC_f/SiC composites were prepared using the hybrid process of chemical vapor infiltration (CVI) and polymer impregnation and pyrolysis (PIP). Before the application of PIP, partially matrix-filled preform composites with different densities were fabricated by control of chemical vapor infiltration time and temperature. The changes of the final density of the SiC_f/SiC composites had a tendency similar to that of preform composites partially filled by CVI. Composites with lower density after the CVI process had a larger increment of density during the PIP process. Three types of microstructures were observed on the fractured surface of the composite: 1) well pulled-out fibers and lower density, 2) slightly pulled-out fibers and higher density, and 3) only bulk SiC. The different fractions and distributions of the microstructures could have an effect on the mechanical properties of the composites. In this study, SiC_f/SiC composites prepared using a hybrid process of CVI and PIP had density values in the range of 1.05 ~ 1.44 g/cm³, tensile strength values in the range of 76.4 ~ 130.7 MPa, and fracture toughness values in the range of 11.2 ~ 13.5 MPa·m^{1/2}.

Key words : SiC_f/SiC composite, Chemical vapor infiltration, Polymer impregnation and pyrolysis, Hybrid process, Fracture, Matrix phase

1. 서 론

SiC_f/SiC 복합체는 단미 (monolith) 세라믹스가 지닌 취성을 보완하며, 고온 기계적 특성 및 화학적 안정성이 우수하여 항공우주, 고효율 에너지 분야의 고온 구조용 소재로 응용이 기대되고 있으며, 내방사선 특성이 우수하여 원자력 산업에서도 개량형 피복관이나 노심 부품 소재로 적용이 고려되고 있다.¹⁻⁶⁾ SiC_f/SiC 복합체를 제조하는 방법은 화학침착법 (Chemical Vapor Infiltration : CVI),⁷⁾ 고분자 함침 열분해법 (Polymer Impregnation and Pyrolysis : PIP),⁸⁾ 액상금속 함침법 (Liquid Metal Impregnation : LMI),¹⁾ 슬러리 함침 고온가압 소결법 (Slurry Impregnation

and Hot Press)^{9,10)} 등이 있다. 화학침착법은 고순도이며 고온 기계적 특성이 우수한 복합체를 얻을 수 있으나 공정시간이 길고 잔유 기공이 남는 단점이 있고, 고분자 함침 열분해 공정은 반복된 공정을 수행하여야 하고 탄소의 잔류나 기공을 남기게 된다. 이와 같은 단일 공정의 단점을 보완하기 위하여 2개 이상의 공정을 복합화한 하이브리드 (Hybrid) 공정이 제안되고 있다.^{11,12)}

본 연구에서는 화학침착 공정과 고분자 함침 열분해 공정을 복합화한 하이브리드 공정으로 SiC_f/SiC 복합체를 제조하여 각 공정에 의한 기지상 채움 거동을 살펴보고, 각 기지상이 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 이를 위하여 화학침착 공정 조건을 조절하여 밀도가 다른 부분 침착 SiC_f/SiC 복합체를 제조하고, 연속하여 동일한 고분자 함침 열분해 공정 조건으로 기지상 채움 공정을 수행하였다. 이렇게 얻어진 SiC_f/SiC 복합체들의 파단면의 미세구조 관찰, 밀도 변화 측정, 인장 강도 및 파괴인성

[†]Corresponding author : Ji Yeon Park

E-mail : jypark@kaeri.re.kr

Tel : +82-42-868-2311 Fax : +82-42-868-8549

평가를 통하여 상호 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

2. 실험 방법

SiC_f/SiC 복합체 프리폼은 평직 (plain weave)된 Tyranno-SA™ 직물을 직경 50 mm 크기로 13장을 준비하여 적층하고 메탄가스를 이용하여 1100°C에 증착하여 PyC 계면층을 코팅하였다. 증착된 PyC 층의 두께는 약 200 nm이었다. 연속공정으로 Methyltrichlorosilane (MTS : CH₃SiCl₃)를 이용하여 입력 기체비 (H₂/MTS)가 10이었고 압력은 0.07 kgf/cm²이었으며, 회석 및 운반기체로는 수소를 사용하였다. 침착온도는 1050~1150°C이었고, 침착시간은 2~4.5시간으로 달리하며 SiC를 부분 침착시켜 밀도를 달리한 SiC_f/SiC 복합체를 준비하였다. 후속 공정인 고분자함침 열분해 공정은 전구체로 미국 Starfire사의 SMP-370 폴리카보실란 (PCS : polycarbosilane)을 사용하였고, 20 kg의 하중을 가하며 전구체 슬러리를 함침 시켰으며, 열분해는 아르곤 기체를 흘리며 3 °C/min의 승온 속도로 승온하여 1400°C에서 수행하였다. 열분해는 예비시험을 통하여 SiC 결정상 생성이 확인된 온도로 선택하였다. 고분자 함침 열분해 공정은 5회를 반복하여 수행하였다. 이렇게 준비된 시편의 이름과 화학침착과 고분자 함침 열분해 공정 조건을 Table 1에 요약하였다.

화학침착과 고분자 함침 열분해법의 하이브리드 공정으로 제조된 SiC_f/SiC 복합체의 기계적 특성은 만능시험기를 이용하여 인장강도와 single edge notched beam (SENB)법을 적용하여 파괴인성을 평가하였다. 인장강도 평가용 시편은 길이가 41.3 mm, 게이지 부분이 15 mm, 두께가 1.80 mm, 폭이 2.96 mm이었으며, 하중 인가속도는 0.3 mm/min이었다. 변위 측정에는 2개의 변위계를 (KFG-5-120-C1-11L5M2R, Kyowa Co. Japan) 시편에 부착하여 평균값을 취하였다. 파괴인성 측정을 위한 시편은 다이아몬드 휠로 a/W (균열길이/시편 폭)가 0.3이 되도록 노치 가공을 하고, 면도날을 이용하여 a/w가 0.4가 되도록 미세 노치 가공을 하여 준비하였다. 이 때, 균열 팁 반경은 0.05 mm 이하이고, 각도는 20° 이하가 되도록 하였다. 하중 인가는 4점 굽힘 강도법을 이용하여 0.05 mm/min의 속도로 cross

head를 이동하며 시험을 수행하였다. 시편 길이는 40 mm, 두께는 3 mm, 폭은 6 mm이었다. 파괴인성은 식 (1)과 (2)를 이용하여 구하였다. 여기서, P는 최대 하중, S는 outer span 간격, S₀는 inner span 간격, a는 균열 길이, α는 a/W이고, W는 시편 폭, B는 시편 두께이다.

$$K_{IC} = \frac{3P(S-S_0)\alpha^{1/2}Y}{BW^{1.5} * 2(1-\alpha)^{1.5}} \quad (1)$$

$$Y = 1.9887 - 1.326\left(\frac{a}{W}\right) - 3.49 - 0.68\left(\frac{a}{W}\right) + 1.35\left(\frac{a}{W}\right)^2 \alpha(1-\alpha)(1-\alpha)^{-2} \quad (2)$$

미세구조 관찰은 주사전자현미경(Vega TS 5130MM, TESCAN, Czech)을 이용하였다. 한편, 밀도 측정은 고분자 함침 열분해 공정 전 시편은 무게와 치수를 측정하여 계산하였고, 고분자 함침 열분해 공정 후 시편은 아르키메데스법을 이용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

화학침착 공정만 수행하여 부분 침착된 복합체 시편 밀도는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 1.05~1.44 g/cm³ 범위이었다. 침착시간을 일정하게 하고 침착온도를 50°C 씩 증가시킨 시험 (Specimen 1, 2, 4)과 1100°C에서 침착시간을 늘린 시험 (Specimen 2와 3) 결과를 보면 침착온도의 영향은 부분 침착시간이 2시간으로 짧기 때문에 밀도 변화의 차이는 작았으며, 1050°C에서 1.05 g/cm³, 1150°C에서 1.21 g/cm³, 1100°C에서 1.27 g/cm³ 순서로 약간씩 증가하였다. 한편 1100°C에서 4.5시간 부분 침착한 시편의 밀도는 1.44 g/cm³로 침착온도 변화에 의한 밀도변화보다 상대적으로 영향이 컸다. 모든 침착온도에서 입자형상은 dome-top 구조를 나타내고 있어, 차이는 작지만 밀도의 변화가 고분자 함침 열분해 공정 효과를 평가는 유일한

Table 1. Summary of Fabrication Parameters and Fracture Toughness

Sample name	Process CVI Process	PIP Process	Fracture Toughness (MPa·m ^{1/2})
Specimen 1	1050°C, 2 h		11.2
Specimen 2	1100°C, 2 h	1400°C, Ar atmosphere,	13.5
Specimen 3	1100°C, 4.5 h	5 cycles	13.1
Specimen 4	1150°C, 2 h		12.4

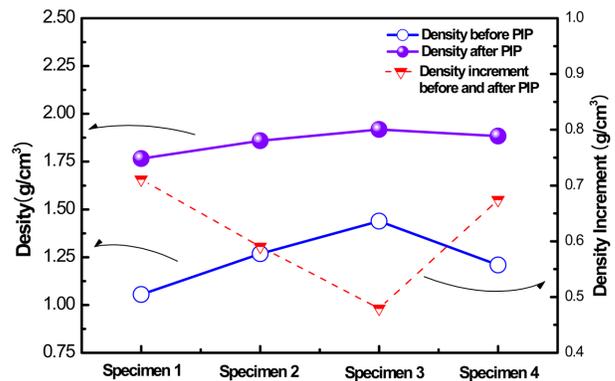


Fig. 1. Density changes and increment of SiC_f/SiC composites before and after PIP process.

변수가 되었다. 이렇게 화학침착 공정으로 부분 침착된 SiC_f/SiC 복합체를 20 kg 하중을 가하며 폴리카보실란을 5회 함침 및 열분해하는 고분자 함침 열분해 공정을 수행하여 기지상을 치밀화 시켰다. 고분자 함침 열분해 공정 후의 복합체 밀도와 고분자 함침 열분해 공정 전후의 밀도증분 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 이 변화들에서는 두 가지 특징을 관찰할 수 있다. 첫 번째는 전 처리공정인 화학침착 공정으로 부분 침착시킨 후의 밀도변화가 고분자 함침 열분해 공정 적용 후에도 유사한 경향성을 가지고 있음을 볼 수 있으며, 두 번째는 고분자 함침 열분해 공정 전후의 밀도 증분의 변화가 화학침착 공정 후의 밀도와 크게 연관성이 있는 점이다. 화학침착 공정만 수행한 시편들 (Specimen 1과 3)의 최대 밀도와 최소 밀도의 차이는 0.38 g/cm^3 이었고, 고분자 함침 열분해 공정까지 수행하면 두 밀도 차이는 0.15 g/cm^3 로 줄었다. 한편 화학침착 공정 후의 밀도가 최소인 Specimen 1의 고분자 함침 열분해 공정 후의 밀도 증가분은 0.71 g/cm^3 로 가장 많은 증분을 나타낸 반면, 밀도가 최대이었던 Specimen 3은 0.48 g/cm^3 로 가장 적은 증분을 나타내었다. 즉, 최종 밀도 값은 작지만 고분자 함침 열분해 공정을 통하여 화학침착 공정 후 밀도가 작았던 시편에 더 많은 양의 기지상이 채워졌음을 알 수 있다. 고분자 함침 열분해 공정 전후의 밀도 변화와 화학침착 공정과 고분자 함침 열분해 공정으로 각각 제조된 SiC_f/SiC 복합체는 서로 다른 파괴거동을 나타낼 수 있음을 고려하면, 화학침착과 고분자 함침 열분해를 복합화한 공정으로 우수한 기계적 특성을 지닌 고밀도 SiC_f/SiC 복합체를 제조하기 위해서는 두 공정간의 적정 밀도 조건 선정이 매우 중요하다 판단된다.

Fig. 2에 복합화 공정으로 제조된 Specimen 3의 파단면

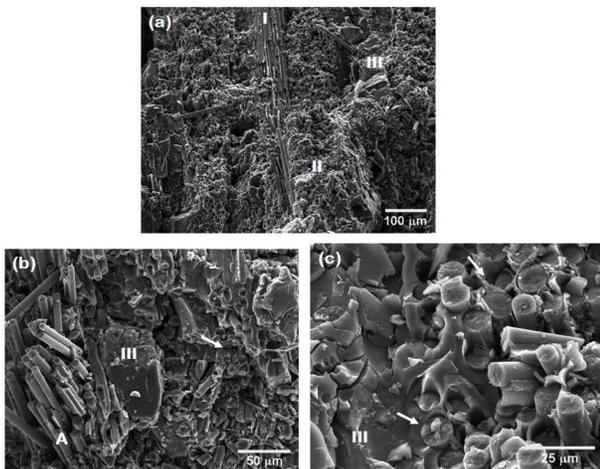


Fig. 2. Microstructures of SiC_f/SiC composite prepared by the hybrid process of CVI and PIP: (a) typical fracture surface and (b), (c) fiber pulled-out behaviors.

미세구조를 나타내었다. Fig. 2(a)는 대표적인 파면으로 크게 세 가지 유형의 미세구조 영역으로 구분할 수 있는 있다고 판단된다. I로 표시한 덜 치밀화 되었지만 섬유 pull-out이 뚜렷하게 관찰되는 영역, II로 표시한 치밀화 되었지만 섬유의 pull-out이 상대적으로 짧은 영역 및 III로 표시한 섬유는 존재하지 않으며 벌크(bulk)한 기지상으로 이루어진 영역으로 분류할 있다. 이는 배율을 높여 관찰한 Fig. 2(b)와 (c)에서 더 분명하게 관찰할 수 있다. Fig. 2(b)는 pull-out이 된 섬유와 벌크 SiC 기지상을 보여 주기 위한 미세구조이고, Fig. 2(c)는 고분자 함침 열분해 공정으로 치밀하게 채워진 부분을 관찰한 미세구조이다. I 영역은 화학침착 공정 중에 섬유간의 기지상이 조밀하게 침착되어 고분자 함침 열분해 공정 중에 전구체 슬러리의 함침이 어려워 치밀화가 덜 진행되어, 파단 시 섬유의 pull-out 원활하게 진행되어 복합체의 인성 증진에 기여하게 되리라 생각된다. II 영역은 고분자 함침 열분해 공정 중에 섬유나 섬유 번들(bundle)간에 슬러리가 잘 함침되어 치밀화 되었지만 상대적으로 섬유 pull-out 거동이 원활히 진행되지 못하였다고 생각된다. 한편 III 부분은 직조할 때 발생한 섬유 번들간 공간이 고분자 함침 열분해 공정 중에 슬러리가 잘 함침되어 벌크 SiC 로 채워진 결과로 판단되며, 번들간의 큰 빈 공간을 채우기 어려운 화학침착 공정의 단점을 보완할 수 있는 복합화 공정을 장점을 확인할 수 있는 예라고 생각된다. 따라서 섬유 pull-out 거동을 중심으로 생각해 보면, 화학침착 공정을 통한 기지상 채움이 인성 증진을 위하여 유리하다고 생각되며, 고분자 함침 열분해 공정을 통한 기지상 채움은 복합체의 큰 기공 감소나 기공의 분포를 보완하여 강도나 열적 물성의 증진효과를 유도하여 공정의 복합화 효과를 극대화하는 것이 바람직하다고 판단된다.

화학침착과 고분자 함침 열분해 공정을 복합화 한 공정으로 만들어진 SiC_f/SiC 복합체의 기계적 특성을 살펴보기 위하여 인장시험과 파괴인성 측정 시험을 수행하였다. Fig. 3은 Specimen 1, 2, 3에 대한 인장강도와 변위의 관계를 나타낸 곡선이다. 인장강도는 Specimen 3이 130.7 MPa, Specimen 1이 92.6 MPa, Specimen 2가 76.4 MPa의 순서로 큰 값을 나타내었다. 복합체의 밀도가 인장 강도에 영향을 미쳤다고 생각되나, Specimen 2는 밀도가 낮았던 Specimen 1보다 낮은 강도를 나타낸 것은 곡선에서 볼 수 있듯이 기지상 파단이 낮은 강도에서 이미 시작되었기 때문이라 생각되며, 정량적인 이해를 위해선 두 공정으로 채워진 기지상의 상태 및 분포에 대한 추가적인 분석이 필요하다고 판단된다. 한편 파괴인성은 SENB 법을 적용할 수 있도록 예비 균열을 가공하고 4점 굽힘 시험으로 최대하중을 구하고, 식 (1)과 (2)를 이용하여 계산하여 구하였다. Fig. 4에 각 시편에 대한 하중-변위 곡선을 나타내었다. Specimen 1, 2, 3, 4의 파괴인성은 각각 $11.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,

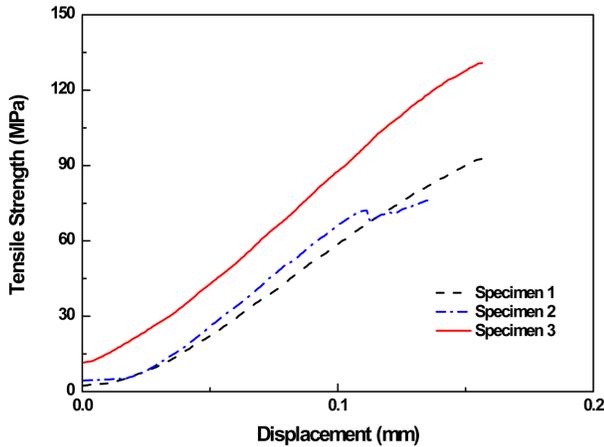


Fig. 3. Tensile strength of SiC_f/SiC composites prepared by the hybrid process of CVI and PIP.

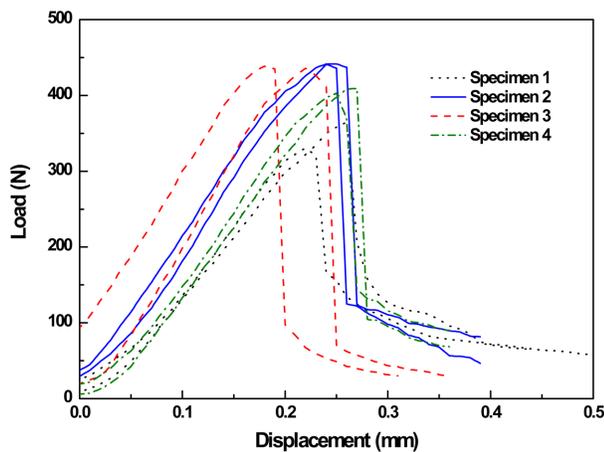


Fig. 4. Load-displacement curves of single edge notched beam tested SiC_f/SiC composites prepared by the hybrid process of CVI and PIP.

13.5 MPa·m^{1/2}, 13.1 MPa·m^{1/2}, 12.4 MPa·m^{1/2} 이었다. 파괴인성은 고분자 함침 열분해 공정에 의한 밀도 증분이 상대적으로 작은 시편, 즉 고분자 함침 열분해 공정에 의한 기지상 채움 양이 적은 시편이 큰 값을 나타내었다. 이는 파단면의 미세구조 관찰에서 언급하였듯이 고분자 함침 열분해 공정으로 채워진 기지상에서는 섬유 pull-out 거동이 상대적으로 원활치 못하였기 때문이라고 판단된다. 따라서 SiC_f/SiC 복합체의 화학침착 공정에 의한 기지상 채움과 고분자 함침 열분해 공정에 의한 기지상 채움 분율이 적당히 조절되어 밀도 증가와 기계적 특성 향상을 모두 얻을 수 있는 최적 복합공정이 요구된다.

4. 결 론

- 1) 화학침착과 고분자 함침 열분해 공정을 복합화한 공

정을 이용하여 SiC_f/SiC 복합체를 제조하였다. 복합체의 최종 밀도 변화는 고분자 함침 열분해 공정의 전 처리 공정인 화학침착 공정에서 얻어진 밀도 변화와 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 고분자 함침 열분해 공정에서 채워진 기지상은 화학침착 공정 후 밀도가 낮은 복합체에서 더 많은 양이 형성되었다.

2) 복합화 공정으로 제조한 복합체의 파단면은 밀도가 낮으나 섬유 pull-out이 원활한 영역, 고밀하며 섬유 pull-out이 잘 되지 않은 영역 및 섬유는 존재하지 않으며 별크한 기지상으로 이루어진 영역으로 구분할 수 있었으며, 고분자 함침 열분해 공정은 화학침착 공정 후 존재하는 큰 잔류 기공인 섬유 번들 간의 빈 공간들을 별크 SiC 기지상으로 채워 밀도를 높일 수 있는 장점이 있지만, 섬유의 pull-out을 상대적으로 제한하는 요소가 있다고 판단된다. 따라서 두 공정의 적절한 조절이 요구된다.

3) 본 연구의 복합화 공정 조건에서 얻어진 SiC_f/SiC 복합체의 밀도는 1.05~1.44 g/cm³의 범위이었고, 복합체의 밀도와 고분자 함침 열분해 공정에 의한 기지상 채움 분율에 의존하여 인장강도와 파괴인성이 변화하였으며, 인장강도는 76.4~130.7 MPa 이었고, 파괴인성은 11.2~13.5 MPa·m^{1/2} 이었다.

Acknowledgment

이 논문은 2013년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술평가관리원의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호 : 10043819). 파괴인성 측정을 위하여 도움을 주신 한국에너지기술연구원 김 세영님께 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. R. Naslain, "Design, Preparation and Properties of Non-oxide CMCs for Application in Engines and Nuclear Reactors: An Overview," *Composites Sci. & Tech.*, **64** 155-70 (2004).
2. Y. Katoh, K. Ozawa, C. Shih, T. Nozawa, R. J. Shinavski, A. Hasegawa, and L. L. Snead, "Continuous SiC Fiber, CVI SiC Matrix Composites for Nuclear Applications: Properties and Irradiation Effects," *J. Nucl. Mater.*, **448** [1-3] 448-76 (2014).
3. F. Carrea, P. Yvona, P. Anzieua, N. Chauvinb, and J.-Y. Malob, "Update of the French R&D Strategy on Gas-cooled Reactors," *Nucl. Eng. Design*, **240** [10] 2401-08 (2010)
4. W. J. Kim, D. J. Kim, and J. Y. Park, "Fabrication and Material Issues for the Application of SiC Composites to LWR Fuel Cladding," *Nucl. Eng. & Tech.*, **45** [4] 565-72 (2013) .
5. L. Hallstadius, S. Johnson, and E. Lahoda, "Cladding for High Performance Fuel," *Prog. Nucl. Energy*, **57** 71-76 (2012).
6. A. Ivekovic, S. Novak, G. Drazic, D. Blagojeva, and S. G. de Vicente, "Current Status and Prospects of SiC_f/SiC for

- Fusion Structural Applications,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33** [10] 1577–89 (2013).
7. R. Naslain, R. Pailler, S. Jacques, G. Vignoles, and F. Langlais, “CVI: A Versatile CMC-Processing Technique Revisited,” pp. 2-14, in Proc. of 7th Int. Conf. on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC 7), W. Krenkel and J. Lamon (Ed.), Sep. 20~22, 2010 in Bayreuth, Germany.
 8. Y. Zhu, Z. Huang, S. Dong, M. Yuan, and D. Jiang, “Manufacturing 2D Carbon-fiber-reinforced SiC Matrix Composites by Slurry Infiltration and PIP Process,” *Ceram. Inter.*, **34** [5] 1201–05 (2008).
 9. J. Y. Park, M. H. Jeong, and W.-J. Kim, “Characterization of Slurry Infiltrated SiC_p/SiC Prepared by Electrophoretic Deposition,” *J. Nucl. Mater.*, **442** [1-3] S390-93 (2013).
 10. A. Ivekovic, G. Drazic, and S. Novak, “Densification of a SiC-matrix by Electrophoretic Deposition and Polymer Infiltration and Pyrolysis Process,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31** [5] 833-40 (2011).
 11. C. A. Nannetti, A. Ortona, D. A. de Pinto, and B. Riccardi, “Manufacturing SiC-fiber-reinforced SiC Matrix Composites by Improved CVI/Slurry Infiltration/Polymer Impregnation and Pyrolysis,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** [7] 1205-09 (2004).
 12. T. Nakamura, H. Murata, and S. Masaki, Ceramic Based Composite Member and Its Manufacturing Method, U. S. Pat. 6,368,663 B1, 2002.