

Infiltration 공정으로 제조한 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료

김민수* · 김영욱 · 한경섭 · 박정현*

KIST 구조세라믹스 연구실

*연세대학교 공과대학 세라믹공학과

(1993년 6월 18일 접수)

Nicalon-Fiber-Reinforced SiC Composites Via Infiltration

Min-Soo Kim*, Young-Wook Kim, Kyong-Sop Han and Jeong-Hyun Park*

Structural Ceramics Lab., KIST

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received June 18, 1993)

요 약

Polymer solution infiltration/chemical vapor infiltration(PSI/CVI) 공정과 CVI 공정으로 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료를 제조하였다. 그리고 두 공정으로 제조된 복합재료의 격입 강도, 파괴인성, infiltration 시간을 비교하였다. 두 공정으로 제조된 복합재료는 기계적 물성에 있어서 유사한 값을 나타내었고, 따라서 PSI/CVI 공정이 infiltration 시간을 단축하는 장점이 있다는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Nicalon-fiber-reinforced SiC composites were fabricated via polymer solution infiltration/chemical vapor infiltration (PSI/CVI) and CVI. Specifically, data were taken and compared for flexural strength, fracture toughness, and processing time. The two process resulted in comparable mechanical properties, and PSI/CVI process resulted in significantly reduced infiltration time.

1. 서 론

탄화규소(SiC)는 내열성, 내마모성, 내식성 등이 우수하고 비중이 낮으며 고온에서 높은 강도를 유지하는 등 여러가지 장점을 가지고 있으나, 세라믹스 고유 특성인 취성 파괴로 인하여 낮은 신뢰도 때문에 구조재료로서의 응용에 많은 제한이 있다. 이러한 단점을 개선하여 신뢰도를 향상시킬 수 있는 가장 효과적인 방법이 복합재료의 제조이며, 특히 섬유를 이용한 SiC 복합재료가 가장 뛰어난 비취성파괴 특성을 나타낸다¹⁾.

일반적인 세라믹스 제조 공정으로 섬유강화 복합재료를 제조 할때 가장 문제가 되는 것은 공정중 섬유 보강재가 기계적, 화학적으로 손상되는 것이다. 예를 들면 가압(pressing) 공정은 섬유를 뿌러트릴 것이며, 높은 소결 온도는 섬유를 열적으로 손상시키거나 또는 섬유와 기지상 간에 화학적 반응을 일으킬 것이다. 이러한 문

제점을 극복 할 수 있는 가장 일반적인 공정은 infiltration 공정에 의하여 복합재료의 기지상을 형성 시키는 방법이다. 이 chemical vapor infiltration(CVI) 공정은 세라믹 섬유 preform에 기지의 세라믹 precursor를 infiltration 시킴으로서 복합재료를 제조하는 방법으로 섬유를 손상시키지 않는 가장 효과적인 방법이다²⁾.

CVI 공정은 몇가지로 분류할 수 있다. 첫째, 등온 등압하의 CVI³⁾는 현재 상업적으로 널리 사용되는 방법이나 공정시간이 오래 걸리는(100~300시간) 단점을 가지고 있다. 둘째, 온도 압력 구배하의 CVI⁴⁻⁶⁾로서 미국의 Oak Ridge National Lab.에서 개발하여 공정 시간을 12~13 시간으로 단축했으나, near-net-shape은 만들지 못하는 단점이 있다. 셋째, PSI/CVI 공정^{7,8)}이 있으며 공정시간을 단축하고 near-net-shape의 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 등온 등압하의 CVI와 PSI/CVI 공정

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
Nicalon woven fabric	Nippon Carbon Co., Ltd.	NL-202-12HS NL-202-PL
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%

으로 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료를 제조하여 두 공정으로 제조된 복합재료의 기계적 물성을 비교하였다. 또한 일방향 섬유강화 복합재료와 이방향 섬유강화 복합재료를 등은 등압하의 CVI 공정으로 제조하여 기계적 물성을 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료

사용한 원료의 특성은 Table 1에서 보여주며 Nicalon yarn과 woven fabric의 미세조직 형태를 Fig. 1에서 보여준다.

2.2. 실험장치

등온 등압하의 CVI와 carbon coating을 위한 공정장치의 대략적인 도식은 Fig. 2에서 보여준다. CVI의 경우 SiC의 precursor로서 methyltrichlorosilane(MTS, CH₃SiCl₃)을 사용하였고, MTS의 운반 가스로 수소를 사용하였다. 이때 유입되는 수소 가스내 불순물로 존재하는 산소 및 수분을 제거하기 위하여 oxygen remover(model no. 64-1015A, Matheson Gas Products)와 gas purifier(model no. 461 Matheson Gas Products)를 사용하였다. 입력가스의 유량은 mass flow controller(MFC)를 사용하여 조정하였고, MTS reservoir의 온도를 0°C로 유지하므로써 MTS의 분압을 일정하게 유지하였다. 반응로 내의 압력을 저압으로 유지하기 위하여 rotary vacuum pump를 사용하였으며 metering valve와 bellows valve를 사용하여 반응로 내부와 MTS reservoir 내의 압력을 조정하였다. Carbon coating의 경우 동일 장비에서 CH₄와 H₂ 가스를 사용하여 행하였다.

2.3 제조공정

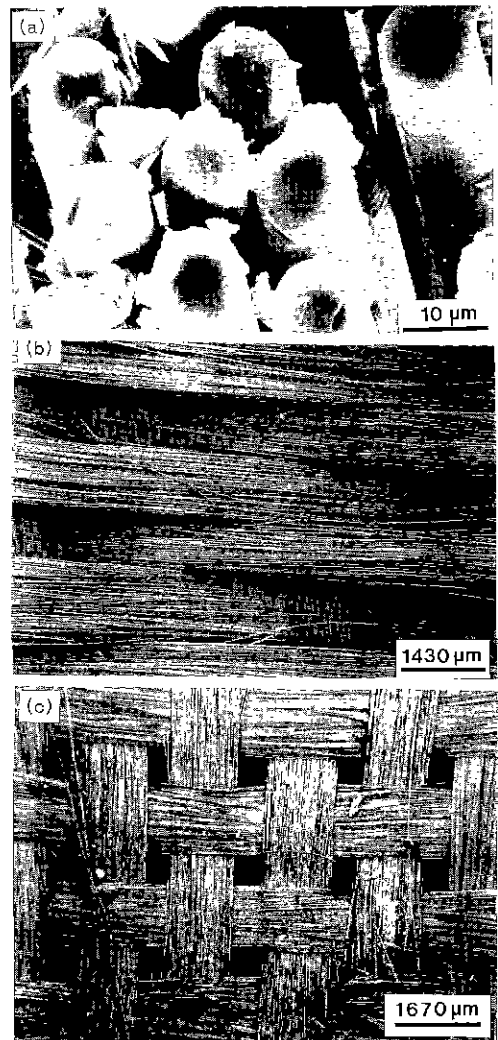


Fig. 1. Scanning electron micrographs of as-received (a) NL-302(Nicalon fiber), (b) NL-202-12HS(woven fabric), and (c) NL-202-PL(woven fabric).

Gas Flow Schematic

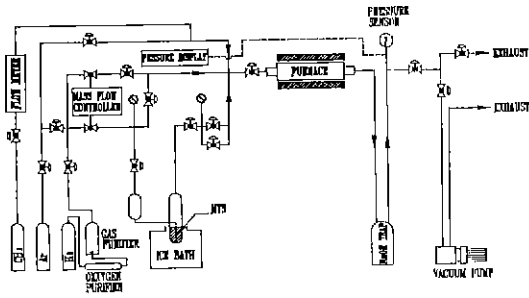


Fig. 2. Schematic of CVI equipment.

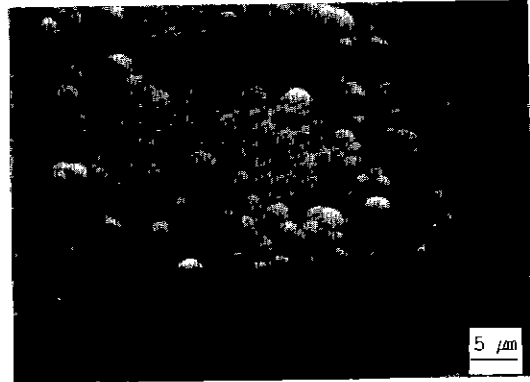


Fig. 4. Scanning electron micrograph of the surface of carbon coating deposited at 1100°C, 1 atm. CH₄/H₂ ratio=2, and total flow rate 3×10⁻⁴ m³/min.

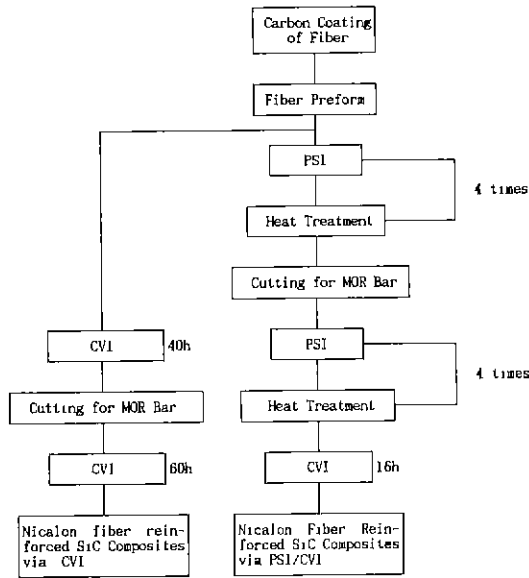
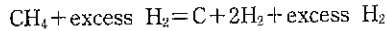


Fig. 3. Process flow chart for the Nicalon-fiber-reinforced SiC composites via CVI and PSI/CVI.

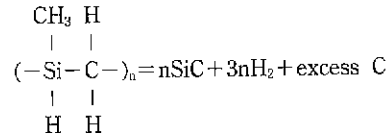
일방향(1D) 섬유를 사용한 경우 Nicalon 섬유를 6 cm 길이로 절단한 뒤 양면이 트인 흑연 보트 위에 하중을 가하지 않은 상태로 적층하고 반응관에 넣어 carbon을 coating하였다. Coating 한 섬유는 Nicalon 섬유로 단단히 묶어 preform을 만든 뒤 PSI/CVI 공정과 CVI 공정을 실시하였다. Woven fabric(2D)을 사용한 경우, woven fabric을 4×5 cm 넓이로 절단한 뒤 흑연 기판위에 적층하고 반응관에 넣어 carbon을 coating하였다. Coating한 fabric을 Nicalon 섬유로 묶어 preform을 만든 뒤 CVI 공정을 실시하였다. 두 공정의 제조 공정도를 Fig. 3에 나타내었고, 각 공정의 주요 공정내용 및 반응식은 다음과 같다.

2.3.1. Carbon Coating



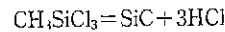
CH₄ 기체를 열분해하여 SiC 섬유에 carbon을 1 μm 두께로 증착시켰고, 이때 C/H 농도비를 조정하기 위하여 H₂ 기체를 사용하였다.

2.3.2. PSI



SiC 기지는 polycarbosilane(PCS)을 hexane에 용해시킨 뒤, 이 용액에 시편을 넣고 2시간 동안 끓여서 함침한 다음 800°C에서 열분해하여 형성하였고, 시편의 밀도를 높이기 위하여 이 과정을 8회 반복하였다. PCS의 열분해 특성 및 열분해 잔유물의 화학 조성에 대한 분석은 Kim 등⁹⁾에 의해서 보고되어졌다.

2.3.3. CVI



CVI 공정을 이용한 SiC 기지의 증착은 MTS를 사용하여 Kim 등⁷⁾이 보고한 1150°C, 30 torr, H₂/MTS비=10, 총유량 1.25×10⁻³ m³/min의 조건에서 실시하였다. 이때 CVI 공정은 4시간을 1주기로 하였고 매번 시편의 표면을 연마하여 표면이 막혀서 반응가스가 내부로 들어가지 못하는 현상을 방지하였다.

2.4. 특성 조사

복합재료의 밀도는 Archimedes의 원리를 사용하여

Table 2. Properties of Nicalon-fiber-reinforced SiC Composites Via CVI and PSI/CVI

Process (infiltration time, h)	Fiber type	Density (g/cm ³)	Flexural strength* (MPa)	Fracture toughness* (MPa·m ^{1/2})
CVI(100 h)	1D(NL-302)	2.15	268.8± 15.7	12.5± 0.8
PSI/CVI(16 h)	1D(NL-302)	2.31	296.0± 35.0	10.9± 0.7

*Average of 5 samples

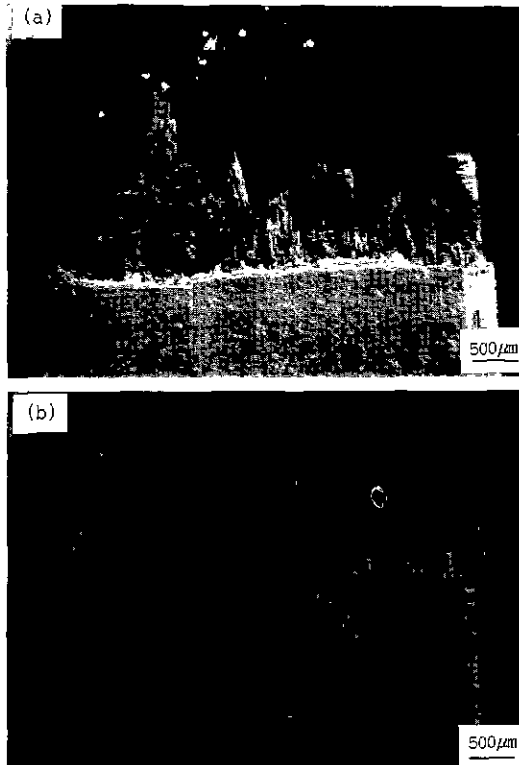


Fig. 5. Scanning electron fractographs of unidirectional Nicalon-fiber-reinforced SiC composites via (a) CVI and (b) PSI/CVI.

측정 하였고, 복합재료의 pullout 정도는 복합재료의 꺾임강도 측정후 하중을 더 가하여 완전히 파괴된 시편의 단면을 SEM으로 조사하여 측정하였다. 꺾임강도는 3×4×40 mm 시편에 대하여 span을 30 mm로 하여 3점 꺾임 방법으로 구하였으며, 파괴 인성은 single edge notched beam(SENB) 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Carbon coating

CH₄와 H₂ 기체를 사용한 carbon의 화학증착시 가장

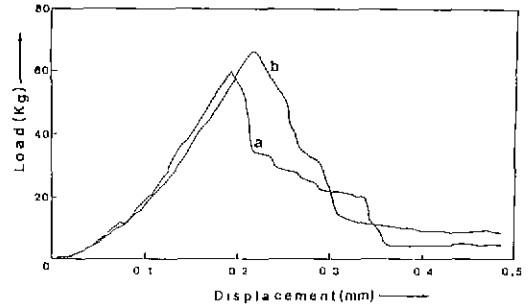


Fig. 6. Load-displacement curves for the unidirectional Nicalon-fiber-reinforced SiC composites via (a) CVI and (b) PSI/CVI.

적절한 조건을 찾기 위하여 SOLGASMIX-PV program¹⁰⁾을 사용하여 C-H계에서 온도, 압력, 조성을 변수로 carbon의 수율을 계산하였다. 이때 온도는 500~1200℃, 압력은 0.1~1.0 atm, CH₄/H₂비=1/8~8의 범위에서 계산하였다. 여기서 온도 범위를 최대 1200℃로 제한한 이유는 1200℃ 이상에서 Nicalon 섬유내에 존재하는 불순물의 반응과 섬유내의 β-SiC 입자의 성장으로 섬유가 degradation되는 것을 고려했기 때문이다¹¹⁾. 그 결과 온도 1000℃ 이상, CH₄/H₂ ratio=1 이상, 압력 0.1~1.0 atm에서 carbon의 열역학적 수율이 98% 이상임을 알 수 있었다.

한편 Kerans¹²⁾에 의하면 섬유 표면의 roughness가 커지면 계면에서 compressive stress가 증가하여 계면 전단응력이 커지므로, 증착된 표면의 미세조직이 작고 균일한 carbon coating의 조건을 찾기위하여 열역학 계산의 결과를 참고로 하여 흑연기관을 사용한 carbon 증착의 예비실험을 실시하였다. 온도, 압력, 조성, total flow rate를 변수로 하여 carbon을 증착시켜 그 미세구조와 증착속도를 조사하였고, 그 결과 온도 1100℃, 압력 1 atm, CH₄/H₂ ratio=2, 총유량 3×10⁻⁴ m³/min의 조건에서 가장 균일하고 미세한 표면조직을 얻을 수 있었다. 따라서 SiC 섬유의 coating은 이 조건에서 수행하였고, 이 조건에서 증착된 carbon coating층의 미세구조를 Fig. 4에서 보여준다.

Table 3. Properties of Nicalon-fiber-reinforced SiC Composites Via CVI for 100 Hours

Fiber type	Density (g/cm ³)	Flexural strength* (MPa)	Fracture toughness* (MPa·m ^{1/2})
1D(NL302)	2.15	268.8±15.7	12.5±0.8
2D(NL-202-12HS)	2.18	161.4±11.1	6.1±0.9
2D(NL-202-PL)	2.44	190.6±16.2	9.0±1.8

*Average of 5 samples

3.2. CVI와 PSI/CVI 공정으로 제조한 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료

공정 시간을 단축하기 위하여 CVI 공정을 실시하기 전에 PSI 공정을 실시하고 추가로 CVI 공정을 16시간 실시하여 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료를 제조하였고, 등은, 등압하의 CVI 100시간으로 제조한 시편과 비교하여 보았다. CVI와 PSI/CVI 공정으로 제조한 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료에서 섬유의 파괴분율은 58~62%이었고, 복합재료의 밀도는 CVI 공정으로 제조한 경우 2.15 g/cm³, PSI/CVI 공정으로 제조한 경우 2.31 g/cm³이었다.

Fig. 5는 일방향 Nicalon 섬유를 사용하고 CVI 및 PSI/CVI 공정으로 제조한 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료의 강도 측정후 파단면을 보여주며, Fig. 6는 CVI 및 PSI/CVI 공정으로 제조한 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료의 하중-변형 곡선을 보여준다. 두 그림에서 보듯이 두 공정 모두 delayed fracture를 나타내고, 섬유의 pullout 현상이 파괴인성 증진에 크게 기여했음을 알 수 있다. Table 2에 두가지 공정으로 제조한 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료의 특성을 나타내었다.

Table 2에서 보듯이 CVI 공정과 PSI/CVI 공정으로 제조한 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료는 유사한 기계적 물성을 나타내는 것을 알 수 있고, PSI/CVI 공정은 CVI 공정에 비하여 infiltration 시간을 현저히 단축할 수 있는 장점을 갖고 있음을 알 수 있다.

3.3. CVI 공정으로 제조한 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료

CVI 공정을 100시간 실시하여 제조된 1D 및 2D Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료의 밀도, 꺾임 강도 및 파괴인성은 Table 3에서 보여준다.

CVI 공정을 100시간 실시하여 제조한 Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료의 강도 측정후 파단면을 SEM으로 관찰한 사진을 Fig. 7에 보여준다. 일방향 Nicalon 섬유를

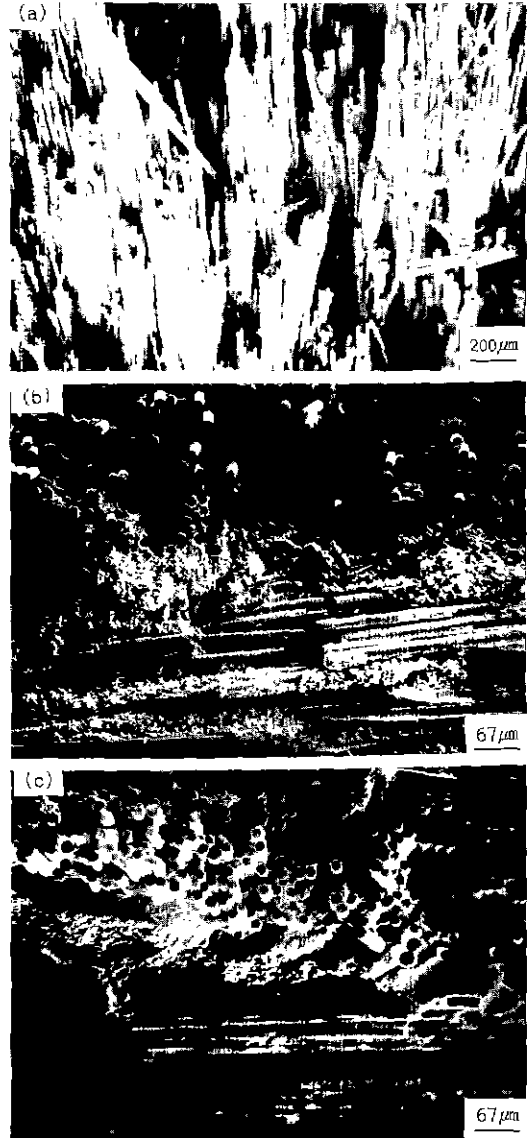


Fig. 7. Scanning electron micrographs of fracture surface for the Nicalon-fiber-reinforced SiC composites via CVI for 100 hours: (a) 1D composite using NL-302, (b) 2D composite using NL-202-12HS, and (c) 2D composite using NL-202-PL.

사용한 복합재료에서 가장 많은 pullout 현상이 발생한 것을 볼수 있는데 이는 2D 복합재료의 경우에 섬유의 50% 정도가 강도 측정시 crack의 진행방향에 평행하게 배열되어 있기 때문이라고 생각된다. 또한 미세구조에서 보듯이 3가지 복합재료에서 모두 섬유의 pull-out이 파괴인성 증진에 크게 기여했음을 알 수 있다.

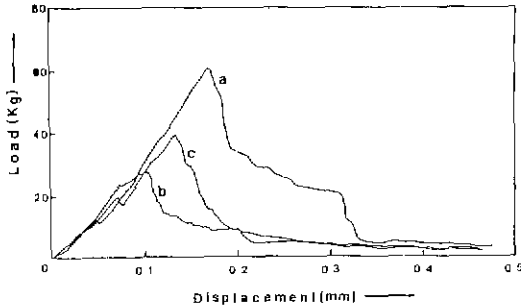


Fig. 8. Load-displacement curves for the Nicalon-fiber-reinforced SiC composites via CVI for 100 hours: (a) 1D composite using NL-30Z, (b) 2D composite using NL-202-12HS, and (c) 2D composite using NL-202-PL.

Fig. 8에 다른종류의 Nicalon 섬유로 제조한 SiC 복합재료의 하중-변형 곡선을 나타내었다. 각 시편의 파괴 거동을 살펴 보면 3가지 복합재료 모두 delayed fracture를 나타내었고, 2D 복합재료의 경우 PL 형태로 직조된 섬유를 사용한 복합재료가 HS 형태로 직조된 섬유를 사용한 복합재료보다 우수한 기계적 특성을 나타내었다. 이는 Fig. 1에서 보듯이 PL 형태로 직조된 섬유의 경우에 precursor 기체가 infiltration될 수 있는 기공이 커서, 동일한 조건으로 infiltration하였을 때 더 효과적으로 SiC 기지상을 형성하였기 때문이라고 생각된다. 이러한 생각은 Table 3에서 보듯이 PL 형태로 직조된 섬유를 사용한 복합재료의 밀도가 2.44 g/cm^3 로서 HS 형태로 직조된 섬유를 사용한 복합재료의 밀도 2.18 g/cm^3 보다 매우 높은 것으로부터도 알 수 있다. 이러한 결과로부터 2D 복합재료 제조시 precursor 기체가 효과적으로 infiltration할 수 있는 구조로 직조된 섬유를 사용하는 것이 중요함을 알 수 있다.

4. 결 론

1. 섬유강화 복합재료 제조시 PSI/CVI 공정은 CVI 공정을 사용할 때와 유사한 기계적 물성을 나타내지만, CVI 공정에 비해서 infiltration 시간을 현저히 단축할 수 있는 장점이 있다.
2. HS 형태와 PL 형태로 직조된 woven fabric를 사용하여 2D Nicalon 섬유강화 SiC 복합재료를 제조하였을 때 PL fabric을 사용한 경우가 더 우수한 기계적 특성을

나타내었다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. K.M. Prewo, "Fiber-Reinforced Ceramics: New Opportunities for Composite Materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(2), 395-400 (1989).
2. P.F. Becher, "Microstructural Design of Toughened Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 255-269 (1991).
3. T.M. Besmann et al., "Chemical Vapor Infiltration," *Proc. Chem. Vapor Deposition*, 482-491(1990).
4. D.P. Stinton et al., "Synthesis of Fiber-Reinforced SiC Composites by Chemical Vapor Infiltration," *Ceram. Bull.*, **65**(2), 347-350 (1986).
5. A.J. Caputo et al., "Fiber-Reinforced SiC Composites with Improved Mechanical Properties," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(2), 368-372 (1987).
6. 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).
7. Y.W. Kim et al., "Nicalon-Fiber-Reinforced Silicon Carbide Composites via Polymer Solution Infiltration and Chemical Vapor Infiltration," *J. Mater. Sci.*, **28**, 3866-3868 (1993).
8. M.S. Kim et al., "Effect of Interlayer Thickness on Mechanical Properties of Nicalon-Fiber-Reinforced SiC Composites," *J. Kor Ceram. Soc.*, **30**(7), 549-556 (1993).
9. Y.W. Kim and J.G. Lee, "Effect of Polycarbosilane Addition on Mechanical Properties of Hot-pressed Silicon Carbide," *J. Mater. Sci.*, **27**, 4746-4750 (1992).
10. G. Erikson, "Thermodynamic Studies of High-Temperature Equilibrium," *Chemica Scripta*, **8**, 100-139 (1975).
11. T. Mah et al., "Thermal Stability of SiC Fiber(Nicalon)" *J. Mater. Sci.*, **19**, 1191-1201 (1984).
12. R.J. Kerans, "Theoretical Analysis of the Fiber Pull-out and Pushout Tests," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(7), 1585-1596 (1991).