

다양한 표면처리에 의한 SiC/SiC 복합체의 기계적 특성 개선

T. Hinoki, W. Yang, T. Nozawa, T. Shibayama, Y. Katoh
J. of Nuclear Materials, 289, 23-29 (2001)

화이버의 표면처리에 의해 탄소층 같은 계면전단력 제어층(Interfacial Shear Strength Control Layer; ISSCL)을 효과적으로 만들기 위해 낮은 농도의 산소가 있는 Ar 흐름하에서 1500 °C에서 열처리하거나, CVI에 의한 SiC 코팅을 Hi-Nicalon SiC 화이버에 행했다. 화이버와 매트릭스 사이의 계면을 SEM과 TEM으로 관찰하였다. 화이버의 산화는 ISSCL을 잘 만들었지만, 화이버의 기계적 특성을 떨어뜨렸고, 복합체를 brittle하게 만들었다. SiC 화이버코팅은 화이버와 ISSCL 사이의 결합을 강하게 만들었고, crack 경로를 화이버와 ISSCL 사이로부터 ISSCL내부로 바꾸는 효과가 있었다. 계면마찰응력은 증가하였고, 기계적 특성은 개선되었다.

화이버와 매트릭스 사이의 계면 균열거동과 계면의 미세구조 사이의 관계는 중요한 관계가 있다고 하겠다. SiC/SiC의 경우, 거의 내면의 균열이 화이버와 C층과 같은 ISSCL사이의 경계면에서 진행되는 것을 보여준다. ISSCL의 기능은 Fig. 1에서와 같이 균열확산을 화이버 매트릭스 경계면에서 ISSCL 내부로 진행하게 하는 역할을 한다. 이 기능을 위해 적당한 계면 clamping stress가 필요하고, 분리된 다음에는 큰 계면 마찰력이 필요하다.

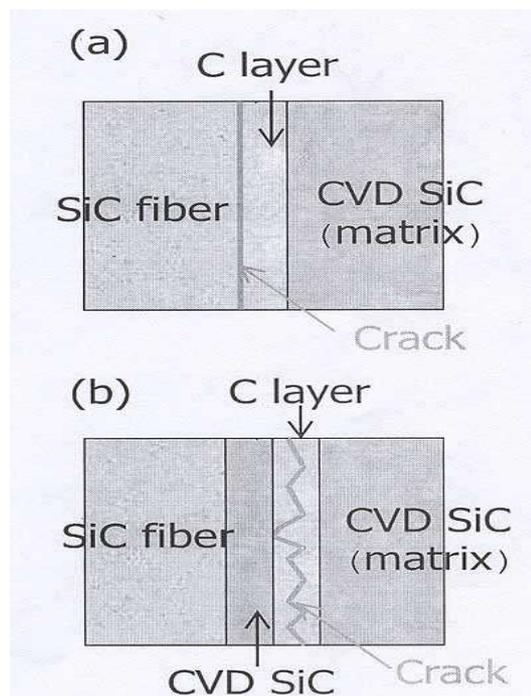


Fig. 1

실험 : 사용된 재료는 평평하게 짤 Hi-Nicolon SiC-fiber강화 SiC matrix 복합체이다. SiC/SiC복합체는 CVI법에 의해 제조되었다. MTS가 SiC증착에 사용되었다.

(1) CVI에 의한 SiC coating(0.25 μ m)후 0.13 μ m두께 탄소의 ISSCL의 증착, 그런 후에 matrix SiC증착

(2) 산소함유량 0.1 ppb이하에서 아르곤 흐름 하에서 100 $^{\circ}$ C/hr로 가열후 1500 $^{\circ}$ C에서 1 시간동안 열처리. 열처리후 0.4 μ m두께의 pyrolytic C와 matrix SiC 증착

복합체의 미세구조는 광학현미경, SEM, TEM에 의해 관찰했다. TEM조사를 위한 얇은 막은 FIB(focused ion beam)로 준비했다. 기계적인 시험후의 균열표면은 SEM으로 관찰했다. pull-out fiber의 표면은 SEM이 장착된 EDS와 roughness 측정을 위한 optical interferometric profilometry에 의해 분석되었다.

계면 전단특성은 단섬유 pull-out tests에 의해 얻어졌다. 시료는 500 μ m두께의 시료로 잘라졌다. 기계적 연마 후에 시료는 거의 50 μ m로 두께가 얇아졌다. 시료들을 50 μ m폭의 groove을 가진 받침 위에 놓았다. 그리고 최대 1N의 힘을 가진 Berkovich형 피라미드형 다이아몬드 indenter tip에 의해 밀려나갔다. 밀려나가고 밀려들어온 양쪽면은 pull-out test후에 SEM에 의해 관찰되었다.

3 point bend test와 인장시험은 상온에서 행해졌다. 복합체의 strain은 bonded strain gauge를 이용하여 측정하였다.

결과 :

중간면 미세구조:

Fig.2는 SiC 코팅 샘플섬유의 중간면 미세구조의 TEM이미지를 보여준다. SiC코팅섬유와 C층 사이의 계면은 C층과 SiC 매트릭스 사이의 계면만큼 거칠었다. C와 SiC의 혼합층이 관찰되었다. 이러한 층들은 SiC 증착에 앞서 증착되었다. 왜냐하면 MTS가스가 free C를 약간 포함하고 있고, C는 SiC보다 반응에 더 민감하기 때문이다. Hi-Nicolon섬유(1500 $^{\circ}$ C에서 1시간동안의 열처리후의)와 그 복합체의 계면의 미세구조는 Fig. 3에 있다. 상당히 낮은 O₂ 분압에서 SiC섬유의 분해가 일어났다. 이 공정동안에 SiC결정이 섬유표면에서 바깥으로 성장했고 거친 C층이 만들어졌다.

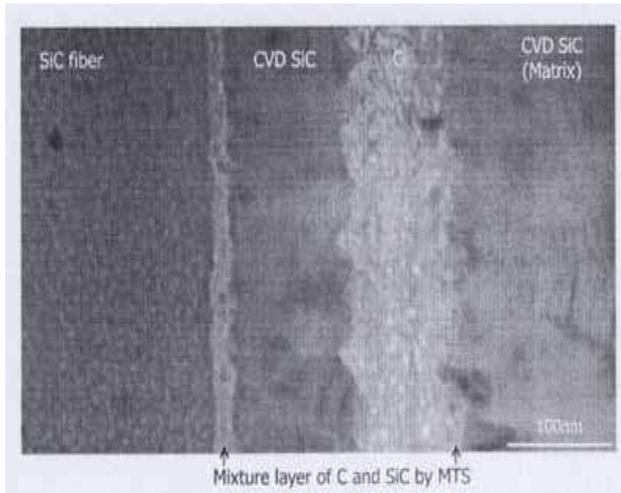


Fig.2

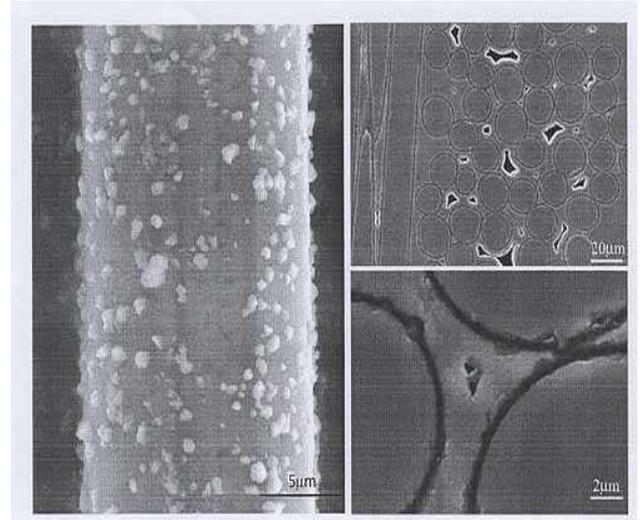


Fig.3

중간면 전단력 특성 : 단섬유 pull-out 시험의 loading curve가 Fig. 4이다. SiC/C를 나타내는 곡선은 SiC코팅 화이버 샘플이다. 다른 하나는 표면처리되지 않은 샘플이다. 부가곡선들은 처음에는 섬유속으로 톱니모양의 침투로서 포물선형이다. pull-in 이라고 가리키는 지점의 기울기 변화는 표면에서 중간면의 탈착의 개시를 나타낸다. 섬유와 matrix사이의 균열이 확산되었고 섬유는 유연하게 변형되고 밀어 넣어졌다. 그 후 전체 중간면은 변형되었고 섬유는 밀려 나왔다. pull-in load는 샘플의 두께에 관계없다. 그것은 섬유지름에 의존한다. 왜냐하면 비록 'pull-in'에서 변형되는 부분의 깊이를 측정하는 것은 불가능할지라도 pull-in load는 표면 가까이의 중간면을 변형시키곤 하기 때문이다. Push-in load는 데이터를 일반화하기 위해 화이버지름으로 나누어졌다. 변형된 부분에 의해 나누어진 Push-in load 는 다음 식으로 표현된다.

$$\tau_{is} = P/\pi Dt \quad (1)$$

(τ_{is} = interfacial shear stress, P= the load at push out, D= fiber diamiter, t= 샘플 두께)

중간면 전단특성 위에서 섬유의 표면처리 영향은 Table 1에 요약되어 있다. SiC 코팅된 샘플의 Push-in load가 SiC코팅이 안 된 대조샘플의 그것보다 약간 작다고 하더라도 SiC코팅된 물질의 Push-out load가 SiC코팅이 안된 대조샘플의 그것보다 컸다. 섬유지름에 의해 나누어진 Push-in load의 값은 중간면의 clamping stress에 의존한다. 중간면전단력은 변형지역에서 clamping stress와 frictional stress를 포함

한다. 이러한 결과들은 SiC섬유 코팅샘플의 clamping stress가 표면처리 안된 대조 샘플의 그것보다 약간 낮다고 하더라도 중간면의 frictional stress가 SiC섬유코팅에 의해 증가됨을 의미한다. 두 개의 중간면 특성들은 섬유의 열처리에 의해 감소되었다.

Table 1

Effect of the fiber surface treatments on interfacial mechanical properties		
Interphase	Push-in load/diameter	ISS ^a (MPa)
SiC/C	3.01	280
Heat treat./C	2.23	89
C	3.32	212

^a Interfacial shear stress (push-out load/interfacial area).

Table 2

Effect of the fiber surface treatment method on bend properties ^a			
ID	Modulus (GPa)	Proportional limit stress (0.01%, MPa)	Bend strength (MPa)
SiCB1	112	438	645
SiCB2	116	319	635
HTB1	153	186	195
HTB2	186	153	167

^a SiCB: SiC coating; HTB: heat treatment.

표면 열처리가 굽힘특성(bend properties)에 미치는 영향 : 섬유표면처리 시료의 굽힘특성은 Table 2에 있다. Table 2의 proportional limit stress는 0.01% strain offset로부터 얻어졌다. 섬유 열처리 샘플들은 매우 부서지기 쉬운 균열거동을 보인다. modulus가 증가될지라도 proportional limit stress와 bend strength(굽힘력)은 상당히 감소하였다. 섬유 SiC 코팅 시료 안에서 기울기의 결정적인 변화는 proportional limit stress에서는 나타나지 않았다.

화이버 Sic코팅이 인장특성에 미치는 영향 : SiC섬유 코팅 시료와 섬유 표면처리되지 않은 대조샘플의 인장시험이 행해졌다. 시료로서 크기가 작고 평평한 직물 섬유가 사용되어 데이터의 분산도가 크긴 하지만 tensile properties, modulus, proportional limit stress, tensile strength가 Fig. 5에서 보이듯이 섬유 SiC코팅에 의해 향상되었다. 섬유 SiC코팅 시료들에 대한 곡선들은 SiC/S로 나타내었다. 나머지 것들은 표면처리 안 된 시료들에 대한 것이다.

SiC 섬유 코팅시료와 대조시료가 현격히 다른 것을 Fig. 6, 7의 SEM사진에서 볼 수 있다. SiC 섬유 코팅 샘플과 표면처리 안 된 대조샘플사이의 pull out표면에서의 차이는 SEM사진으로 명확하지 않다. 그러나“pull out 섬유표면”의 EDS분석은 섬유와 matrix(Fig.8)사이의 중간층변형에서의 명확한 차이를 보여주었다. C와 SiC모두 표면처리 안 된 대조샘플의 경우 섬유표면으로부터 관찰되었다. 그리고 C와 SiC의 원자 비는 Hi-Nicalon섬유의 원자비와 동일하다. SiC섬유 코팅샘플의 경우에서 표면에서 발견된 거의 모든 성분은 C였다. 섬유표면처리 안된 대조샘플의 경우 섬유와 C층 사이에서 균열이 중간층으로 전달되었다 할지라도 섬유SiC코팅샘플의 경우에 균열은 C층내에서 전파했다. pull-out섬유표면 거칠음은 optical

interferometric profilometry에 의해 측정되었다. SiC 코팅 샘플의 측정된 표면높이의 RMS(root mean square)는 9.0nm 로 대조시료의 2.5nm 와 비교되었다. SiC 함유 코팅 샘플의 pull out 섬유 표면은 대조 샘플보다 더 거칠었다.

Fig.5

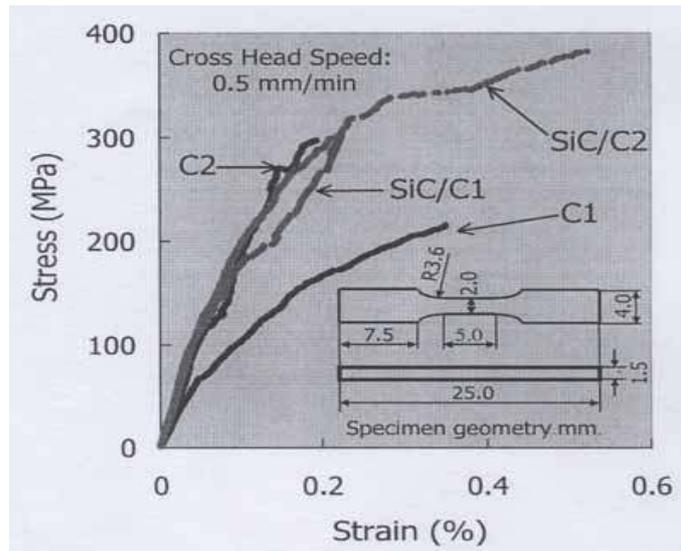


Fig.6

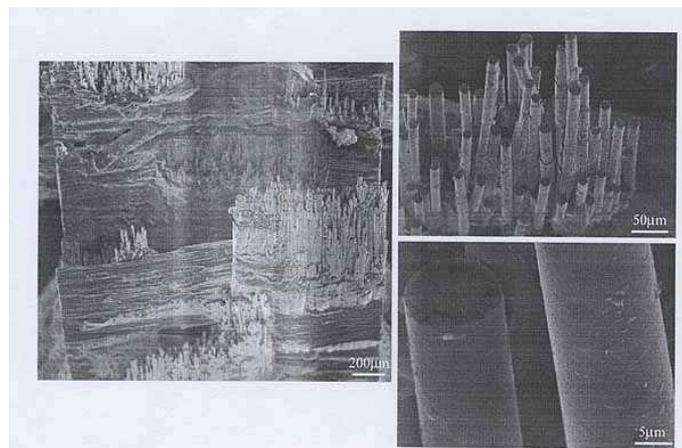


Fig.7

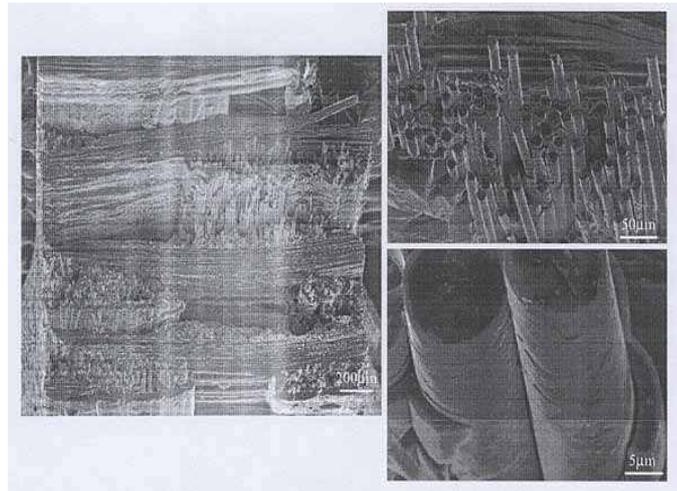
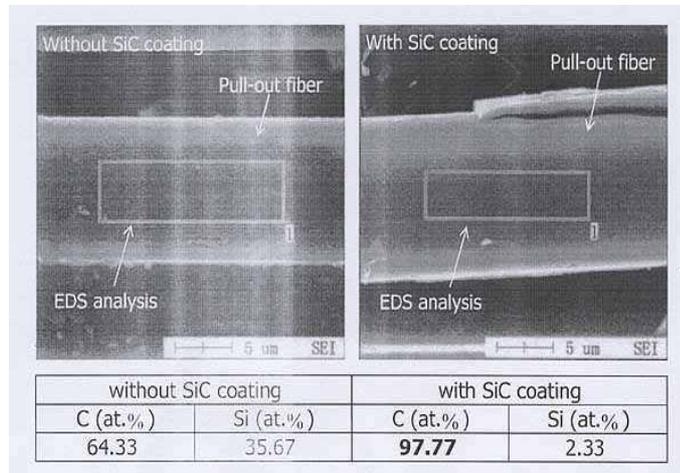


Fig.8



화이버 열처리 효과 :: Hi-Nicalon화이버 섬유표면은 상당히 낮은 산소분압하에서 가열되는 동안 섬유의 자기분해에 의해 성공적으로 변형되었다. 섬유와 matrix사이의 거친 탄소층이 생성되었다. 그러나 이러한 섬유들로 생산된 복합체는 매우 깨지기 쉬운 행동을 보이며 기계적 특성도 현저히 감소한다. 이런 퇴화는 자기분해에 의한 섬유의 퇴화 탓일 것이다. 섬유 열처리에서 예비실험은 섬유표면이 거칠고 섬유가 그 강도를 지니고 있는 열처리상태를 결정하기 위해 행해졌다. 그러나 이러한 실험들은 열처리 상태를 최적화하는데에 실패했다.

화이버 Sic코팅의 효과 :: 섬유열처리와는 반대로 화이버 코팅은 확실하게 기계적 특성과 잘 깨지는 거동을 향상시켰다. 이 코팅은 섬유와 C층의 결합을 강화시켰고 균열은 섬유와 C사이의 중간면에서가 아니라 C층안에서 전파되었다. 복잡한 중간면 균열은 탈결합된 중간면을 거칠게 만들었고 중간면 마찰력을 증가시켰다. 큰

중간면 마찰력은 뚜렷한 proportional limit stress을 증가시킨다고 고려되어진다. 왜냐하면 높은 계면력(interfacial strength)은 중간면이 탈결합 이후에도 유지 될 수 있기 때문이다. 섬유와 섬유묶음의 pull-out길이가 짧을수록 pull-out길이의 분산도 줄어든다. 장력은 섬유의 강도와 회고치의 가중에서 견디는 섬유의 수치에 의존한다. pull-out길이의 더 작은 분산은 많은 섬유들이 같은 시간에 깨어졌다는 것을 의미한다. 이것은 인장강도가 증가한 이유중 하나이다. SiC섬유 코팅의 또 다른 기능은 섬유를 보호한다는 것이다. 이 보호는 복합체에서 유지되는 섬유인장강도를 증가시킴에 의해 복합체 인장강도들 또한 증가시킬 것이다.