

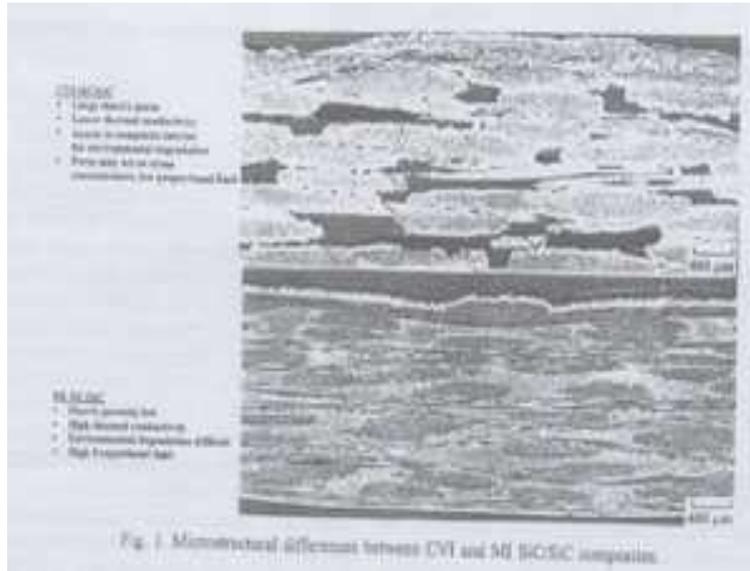
## 슬러리 성형후 용융침투시킨 SiC/SiC 세라믹복합체의 계면 특성

by J. J. Brennan ; Acta Materialia, 48, 4619-4628 (2000)

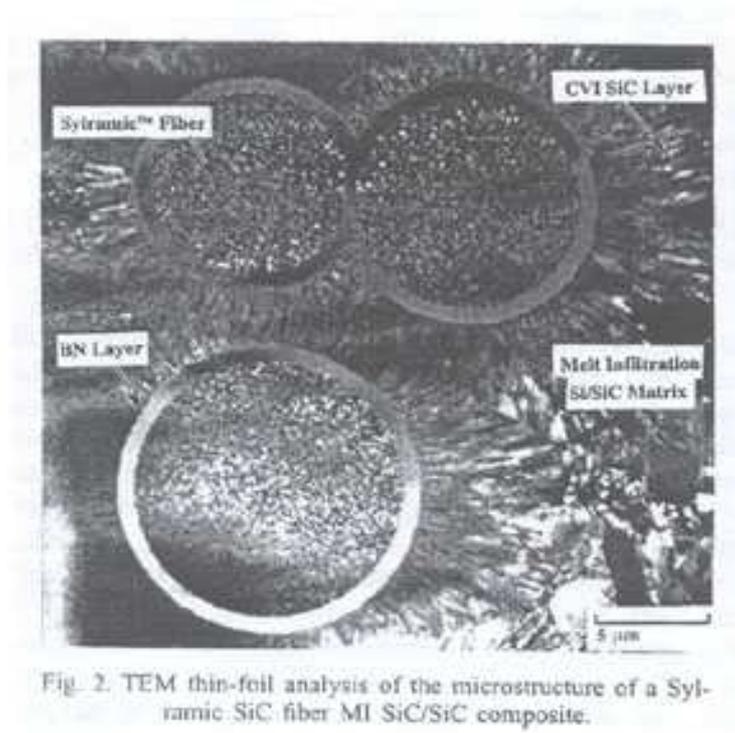
**서론 :** 고속 민간 수송(High Speed Civil Transport; HSCT) 항공기의 연소기에 사용할 목적으로 SiC 화이버에 SiC 입자와 실리콘-금속을 용융 침투시킨 매트릭스 복합체가 개발되었다. 화이버와 매트릭스의 경계면인 BN의 최적화와 특성화에 대해 연구하였다. 여기서 BN은 구조적으로 약한 특성이 주는 크랙 소멸능, CVI를 이용한 증착의 용이성, 상대적 환경적 안정성 때문에 선정되었다. 그리하여 EPM과 CVD에 의한 SiC/SiC 복합체들을 비교하였고, 두 개의 다른 SiC 화이버를 이용한 EPM 복합체들의 특성을 비교하였고, 고온 다습한 환경에서의 BN 계면층의 안정성을 연구하였다.

고속민간수송기(HSCT; High Speed Civil Transport) 연소기의 환경적, 열적, 구조적, 경제적, 내구성의 요구사항을 만족하는 재료를 만드는 목적으로 이 연구가 수행되었다. 그리하여 NO<sub>x</sub> 배출기준 <5g/kg, 100 MPa의 응력하에서 1,200 °C온도를 견디는 재료, 18,000 h 수명을 만족하는 것이어야 한다. 세라믹 매트릭스 복합체 (Ceramic-Matrix Composites; CMCs)가 이러한 요구 조건을 만족시킨다고 하겠다.

SiC-화이버 강화 SiC 매트릭스가 고온에서 잘 견디고, 높은 열전도도를 제공한다. CVD SiC는 325 W/m.k에 달하는 금속초합금보다 높은 열전도도를 가진다고 알려져 있다. 가장 일반적인 SiC/SiC CMC 시스템은 SiC-화이버 프리폼을 둘러싼 CVI 매트릭스로 구성되어 있다. 그러나 이것은 촘촘하지 않고, 매트릭스에 기공이 많다. 이러한 기공은 복합체의 열전도도를 HSCT 연소기에 부적절할 정도로 낮게 한다. 따라서 SiC/SiC합성의 밀집도를 높이는에 초점을 맞추었다. 그래서 옷감형태의 SiC 프리폼에 CVI에 의해 BN 화이버 계면을 입히고, 다음에 상대적으로 매우 얇은(1-4 μm) SiC 코팅을 입힌 SiC/SiC 복합체를 만드는 것에 연구가 집중되었다. 이 상대적으로 기공성인 단단한 프리폼을 SiC 입자의 slurry로 침투시키고 건조한 후에 다시 용융실리콘 금속으로 침투시켰다. 이 결과 Fig. 1과 같은 매우 단단한 MI SiC/SiC(melt Infiltration)가 얻어졌다. 기존의 CVI SiC/SiC가 고유의 기공을 갖고 있는 것과 대조된다 할 것이다.



두 복합체 모두 섬유 부피분율이 약 0.35이다. MI SiC/SiC 복합체는 높은 열전도도 외에, 매트릭스의 낮은 기공도 때문에 보다 좋은 환경적인 안정성과 높은 proportional limit stress를 갖게 된다. Fig. 2는 Sylramic SiC 화이버로된 MI복합체의 TEM 사진이다. 여기서 화이버의 결정성과 깃털모양의 CVD SiC 층을 볼 수 있다. 반면에 BN 계면코팅은 보다 비정질인 구조를 가진다.



복합체의 제조 방식이 선택되면, 이용할 SiC섬유의 구조, BN fiber/matrix 계면의 두께, 복합체의 열적 기계적인 특성을 고려해야한다. 두 종류의 SiC 섬유가 즉 일본 탄소 회사의 Hi-Nicalon SiC화이버와 Dow Corning사의 Sylramic SiC 화이버가 선택되었다. 두 섬유는 산소함유량이 낮으며, Hi-Nicalon SiC섬유는 탄소가 풍부한 반면, Sylramic 화이버는 양론적으로 SiC에 가깝다. Sylramic 화이버의 특성은 소성 SiC와 비슷한데 탄력계수가  $\sim 385\text{GPa}$  이고 열 팽창계수가  $\sim 5.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 이다. Hi-Nicalon화이버의 탄성계수, 열팽창계수, 열전도도는 Sylramic 화이버보다 상당히 낮다. Sylramic 화이버를 첫번째 후보로 선택하였다.

**실험 : MI SiC/SiC 복합체 제조 :** EPM프로그램에 이용된 MI SiC/SiC는 처음엔 Carborundum Inc, Niagara Falls, NY,에서 나중에 지금 Honeywell Advanced Composites, Inc, (HACI), Newark, DE로 불리는 Allied signal Composites사에서 제작되었다. 이 복합체는 2D SiC-fiber preform으로 CVI BN 코팅후에 CVI SiC코팅되었다. 그리고 큰 기공을 메우기 위해 SiC 입자 slurry로 침투시켰고, SiC grain 입자사이의 남은 미세 기공을 메우기 위해 규소 금속을 용융, 침투시켰다.

**복합체시험 :** 인장시험은 HSR/EPM 표준에 따라 수행되었다. 이 시험법은 ASTM 표준 C-1275-95와 비슷하다. 인장시험 시편은 전체 길이가 152 mm, 계기 쪽 폭이 10.16 mm로서, 굴곡이 있고, 면이 있는 구조이다. 모든 기계적 특성치의 의미는 ASTM 표준에서 찾을 수 있다. 가장 중요한 측정은 비례한계(proportional limit)이다. 비례한계는 offset 곡선이 하중 대 신장 곡선과 교차하는 점의 응력으로 정의된다.

자동제어 유압 기계가 장력 시험에 광범위하게 쓰였다. 상온에서부터 높은 온도까지 Test는 동일하게 하고 작은 전기로가 사용되었다.

피로도 시험은 하중을 조정하며 고온에서 실행되었다. 시험은 프로그래밍이 가능한 자동제어 유압기계를 사용하였다. 시험은 각 cycle의 끝에 5%의 hold load를 경감시킨 2시간의 dwell 피로도 시험이다. 대부분의 시험은 500 시간 동안 fatigue에 노출되거나 아니면 파괴될 때까지 계속되었다. 그런 후 시편을 상온에서 잔류 장력 특성을 시험하였다.

**결과 : Hi-Nicalon 화이버와 Sylramic 화이버의 MI 복합체 fracture 특성 비교**

Fig 3은 Sylramic과 Hi-Nicalon 화이버의 MI SiC/SiC복합체의 1200°C 인장 시편의 fracture 표면이다.

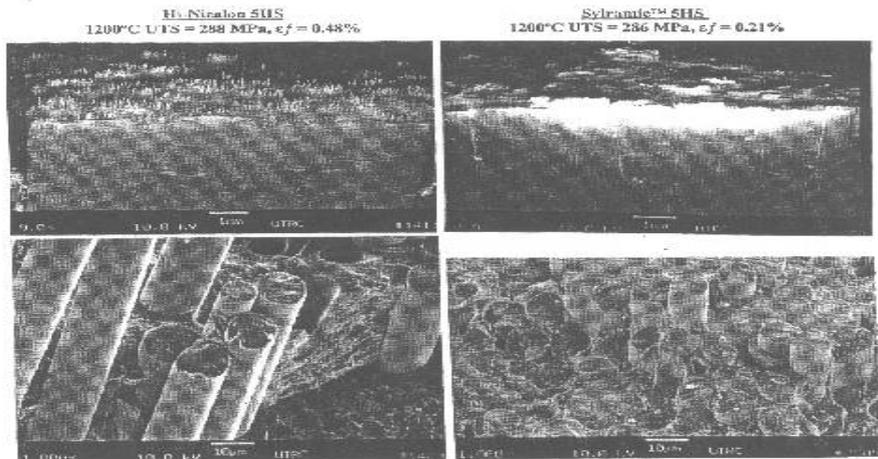


Fig. 3. Fracture surface comparison between MI SiC/SiC composites with Hi-Nicalon and Sylramic SiC fibers.

이 그림으로부터 Hi-Nicalon화이버 합성체의 fracture 표면이 Sylramic화이버 합성체의 것보다 화이버가 많이 노출되어 있는 것을 알 수 있다. 두 합성체의 장력은 비슷하다.(~286 MPa) 그러나 fracture를 주는 변형은 Hi-Nicalon 화이버 복합체의 값(0.48%)이 Sylramic화이버 복합체의 값(0.21%)보다 두 배 이상 크다. 따라서 질감도(toughness)나 고유한 매트릭스 균열 방지 능력은 복합체의 질감도에 의존하는 마찰있는 미끄러짐이나 화이버의 당겨지는 것 때문에 Hi-Nicalon 화이버 복합체가 Sylramic 화이버 복합체보다 더 크다. 이것은 Fig 4에서 보듯이 Sylramic 화이버가 Hi-Nicalon 화이버와 비교해 거친 표면을 가지고 있기 때문이다.

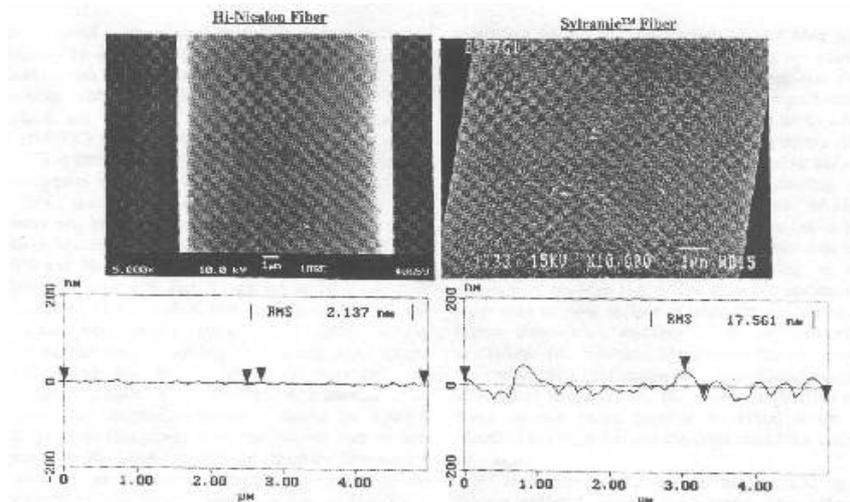


Fig. 4. Fiber surface roughness differences between Sylramic and Hi-Nicalon SiC fibers.

화이버의 표면 거칠기는 화이버의 SiC 입자 크기와 관계된 것으로 보인다. 거친 표면을 가진 화이버는 세라믹-매트릭스 합성체내 화이버 미끄러짐 현상에 큰 영향을 미친다고 볼 수 있다.

Hi-Nicalon MI SiC/SiC합성체가 Sylramic 화이버 합성체보다 더 나은 거칠기를 가진 반면에, 고온 피로도 시험에서는 좋지 않았다. Fig-5에서 보듯이 Hi-Nicalon fiber복합체는 1200°C 160 MPa의 응력과 2시간 hold-time 장력 피로도 시험에서 38 h과 19 cycle후에 파괴 되었다. 반면에 Sylramic 화이버 복합체는 같은 조건에서 1000 h과 500 cycle을 견뎠다. 이 시험중 응력은 proportional limit나 매트릭스의 미세crack 응력보다 높게 잡았다. 즉 Sylramic 화이버 복합체는 ~140MPa, Hi-Nicalon 화이버 복합체는 ~125MPa이었다.

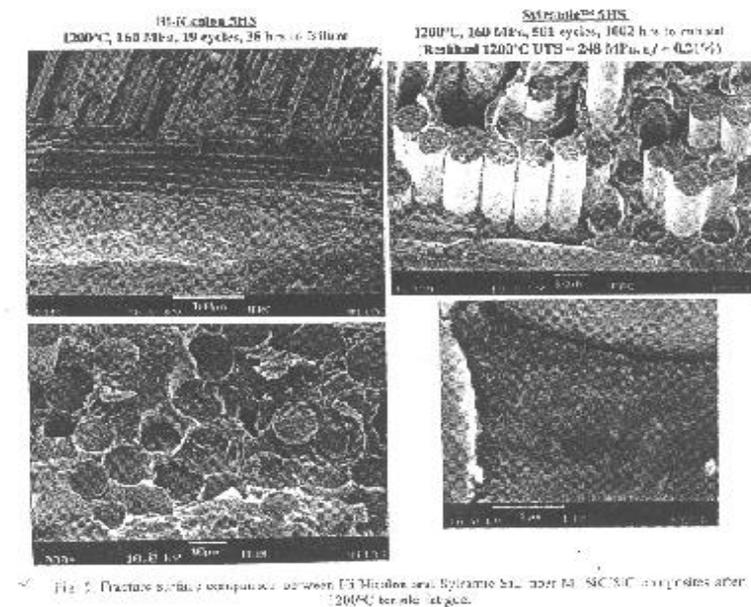


Fig. 5의 fracture 표면 사진으로부터 피로한 Sylramic 화이버 복합체의 화이버의 pull-out 정도는 1200 °C 장력 시료인 Fig. 3에서와 비슷해 보인다. 그러나 피로한 Hi-Nicalon 복합체는 Fig 6에서 보여주듯 시료 가장자리에 부서지기 쉬운 영역이 있다. 650°C의 낮은 온도에서 장력 피로 시험 후에 Hi-Nicalon 화이버 복합체의 깨지기 쉬운 정도는 더 분명하였다. Hi-Nicalon 화이버 복합체의 650 °C 잔류응력과 파괴를 견디는 특성은 현저히 낮아 졌고 반면 Sylramic 화이버 복합체는 그렇지 않았다.

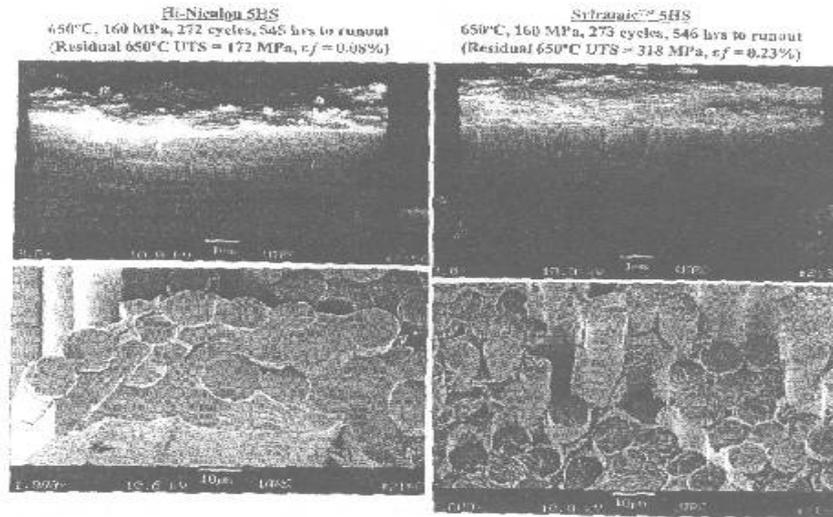


Fig. 6. Fracture surface comparison between Hi-Nicalon and Sylramic SiC fiber MI SiC/SiC composites after 650 °C tensile fatigue.

#### 화이버/매트릭스 계면특성 비교 [(Hi-Nicalon vs. Sylramic) SiC 화이버 MI 복합체]

Fig. 7은 Hi-Nicalon 화이버 MI 복합체의 계면의 TEM thin-foil 분석을 보여준다. 여기서 Fig. 3에서와 같이, 쉽게 분리되고, 이 복합체에서 긴 화이버가 뽑히는 그럴만한 이유를 알 수 있을 것이다. 1400 °C 이상의 MI 복합체 공정중 탄소부유층이 BN과 Hi-Nicalon 화이버 사이에 형성된 것이다. 탄소부유층의 생성원인은 BN층내의 산소와 Hi-Nicalon 층내의 탄소의 반응에 의한 것으로 사료된다.

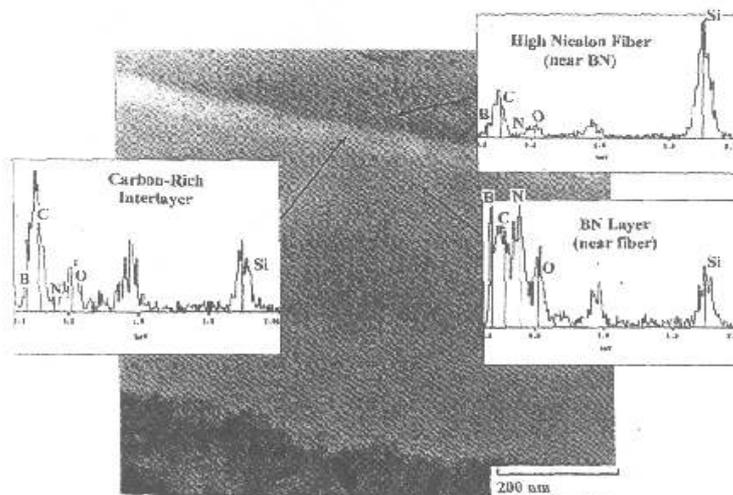


Fig. 7. TEM microstructure of Hi-Nicalon fiber/BN/MI SiC/SiC composite interfacial region (as-processed).

두꺼운 탄소층은 산소가 풍부한 Nicalon SiC 화이버를 포함하는 세라믹복합체에서 발견된다. 이러한 풍부한 탄소층은 MI 합성체보다 훨씬 낮은 온도(~1000°C)에서 조업된 Hi-Nicalon 섬유와 BN사이의 CVI SiC-매트릭스 합성체에서는 볼 수 없었다.

Fig 6은 650 °C에서 피로도 시험을 수행한 Hi-Nicalon 화이버 MI 복합체의 TEM thin-foil 분석을 한 것이다. 그래서 아주 약하고 깨지기 쉬운 복합체가 되었고, BN과 Hi-Nicalon 화이버 표면 사이에 탄소부유층이 매끄러운 실리카 층으로 바뀌었다.

Fig. 8의 매끄러운 Silica층은 carbon부유층의 산화, 그 다음엔 피로도 시험중 발생한 매트릭스 cracks에 의해 생긴 Hi-Nicalon 섬유의 산화 결과로 사료된다. 이러한 매끄러운 표면은 BN을 화이버에 강하게 붙게 하나, Hi-Nicalon 화이버를 약화시킬 수 있다. 1200 °C 의 고온 피로도 시험에서와 같이 이 매끄러운 층은 BN 층을 소모하기 시작하나, Fig 5의 1200 °C 피로도 시험의 균열 표면의 둘레에서 본 것처럼 화이버/매트릭스 계면을 강하게 결합한다.

앞에서 언급했듯이 Hi-Nicalon 화이버 MI합성체의 경우 화이버 형태가 많은 것과 달리, Sylramic 화이버 복합체의 균열면은 화이버 형태가 적고, 화이버가 뽑혀나온 부분도 적다. 그러나 고온 피로도 시험후에 균열형태는 변하지 않았고, 잔류장력도 크게 변하지 않았다. 제조된 상태 그대로와 고온에서 피로도 시험을 한 Sylramic 화이버 복합체에 대해 TEM thin-foil 분석 결과, 탄소 부유층이 생기지 않았고, 고온 피로도 시험 결과로서 매끄러운 Silica층도 생기지 않았다.

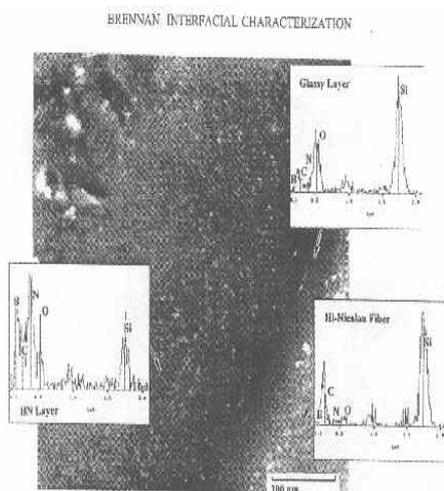


Fig. 8. TEM microstructure of Hi-Nicalon fiber/BN/MI SiC/SiC composite interfacial region (after 650°C tensile fatigue).

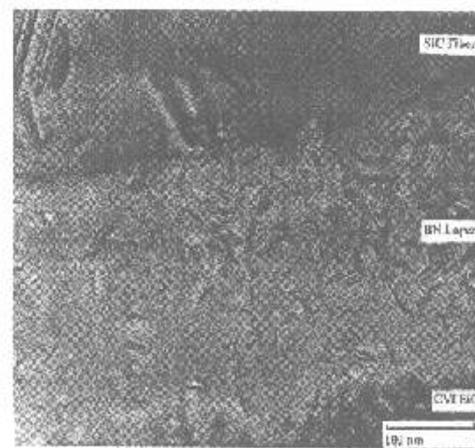


Fig. 9. TEM microstructure of Sylramic fiber/BN/MI SiC/SiC composite interfacial region (after 650°C, 129 MPa tensile fatigue).

Fig. 9는 650°C 장력 피로도 시험을 한 Sylramic 화이버 복합체 시료에 대한 것이다. 화이버 표면과 접해서 탄소부유층이 없는 것은 화학양론적으로 결정화한 SiC Sylramic 섬유와 고온 안정성 때문이다.

Fig. 10의 시료에서 보듯이 186 MPa 응력과 815 °C의 고온 장력 피로도 시험중의 높은 응력하에서 Sylramic 화이버 MI 복합체에는 균열이 생긴다. 시료는 154 h 후에 균열되었다. 제일 균열면은 약간의 산화 효과를 보였으나, 제 이 균열면은 균열 경로를 따라 BN 화이버 코팅의 제한적 산화를 보여 주었으나, 화이버/BN/매트릭스 계면까지는 산화를 일으키지 않았다. 매트릭스의 미소균열응력 보다 적은 응력하에서는 시험중 균열은 생기지 않고 단지 복합체의 표면에 산화가 일어났다. Sylramic 화이버 MI합성체는 1200°C, 117 MPa 응력에서 9870h동안 견디었다. 장력 시료표면부터 ~50 μm 영역을 제외하고는 화이버나 BN 계면의 산화는 보이지 않았다.

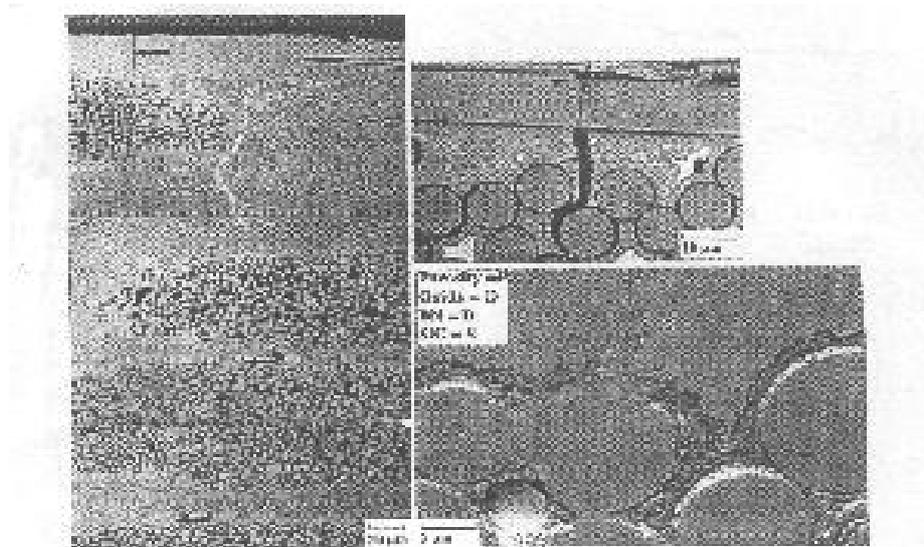


Fig. 10. Cross propagation and subsequent oxidation for 815°C tensile fatigue of Sylramic fiber/MI/SiC composite observed through cross-section area (186 MPa, 154 h to failure).

**Sylramic SiC 화이버/BN계면 MI SiC/SiC 합성체 :** Sylramic SiC 화이버/BN계면/MI SiC/SiC 복합체가 만들어 졌다. Sylramic 화이버 표면의 거칠기와, 그것이 합성체의 특성에 미치는 영향과, BN계면의 고온 습기 민감도에 대해 연구하였다.

어느 경우엔 제조된 시료가 보통의 합성체보다 약하고, 깨지기 쉬웠다. SEM 사진으로부터 확인한 결과 이 약하고 깨진 합성체는 밀하지 않았다. Fig. 11의 복합체 단면을 보면 화이버내 기공은 화이버 중심에 집적된 흑연 입자임을 알 수 있었

다. 이것은 탄소부유 전구체로부터 이 특수 화이버로의 반응이 완전히 진행되지 않는다는 것을 나타낸다. 그러나 장력 시험결과 흑연이 포함되지 않은 화이버와 비슷한 강도를 가지기 때문에 복합체의 약한 특성에는 또 다른 이유가 있을 것으로 사료된다.

화이버 표면의 Atomic force microscope(AFM)으로부터 흑연을 함유한 Sylramic SiC 화이버는 Fig. 12에서처럼 밀한 화이버보다[(RMS)~10nm] 더 거친 표면[(RMS)~34nm]를 가짐을 알 수 있다. 이 거친 표면은 부드러운 표면과 비교해서 매트릭스와 분리되고, 뽑아내기가 어려운 것이다. 즉 계면 미끄럼 응력(sliding stress)이 큰 것이다. 화이버 표면의 거친 문제를 해결하면 복합체의 빈약한 특성을 개선하는 효과가 있을 것이다.

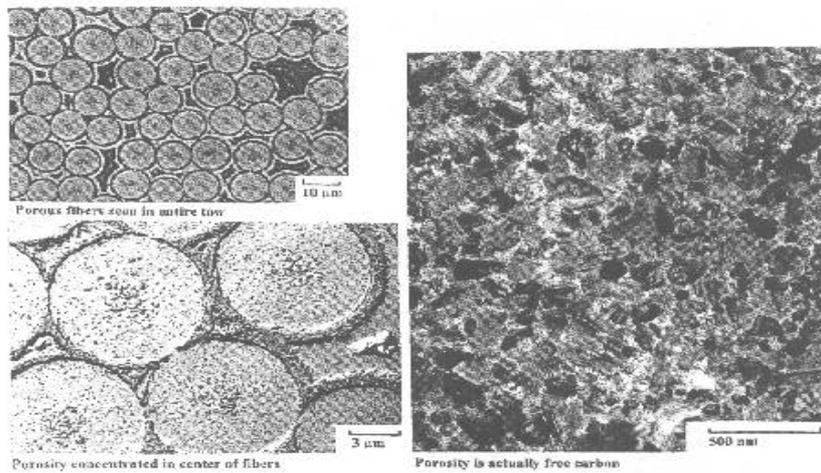


Fig. 11. Microstructural analysis of M1 SiC/SiC composite with porous Sylramic SiC fibers (porosity actually free carbon).

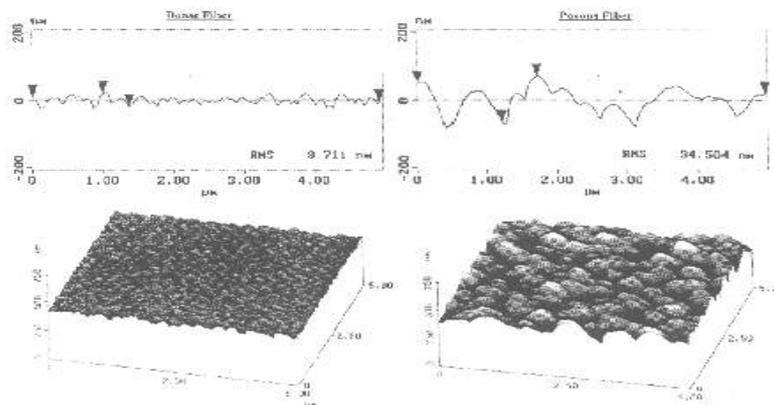


Fig. 12. AFM surface roughness analysis of dense versus porous Sylramic SiC fibers (porous fibers exhibit much rougher surfaces).

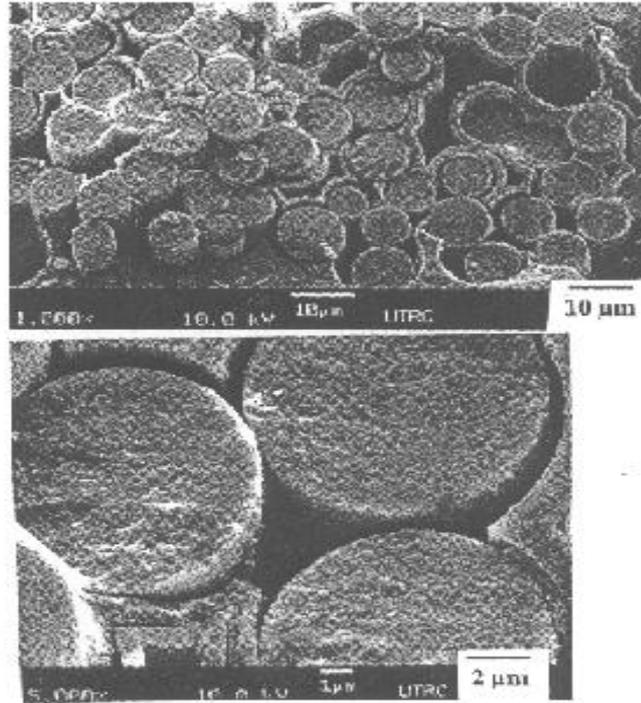


Fig. 13. Fracture surface 50  $\mu\text{m}$  MI SiC/SiC composite after tensile fatigue testing at 760°C in a 90% steam atmosphere (BN interfacial layer oxidized).

HSCT/EPM SiC/SiC 복합체의 용도는 고온 가스 터보 연소기 내부이기 때문에 고려할 점은 고온에서 Sylramic SiC섬유와 MI SiC 매트릭스 사이 BN계면의 수분 민감성이 중요하다. 고온 가스 터빈 연소기의 환경은 연료/공기 연소과정 때문에 고압하에서 매우 다습할 수 있기 때문이다. 물이 90%를 넘는 700-800°C 로에서 Hi-Nicalon SiC 화이버와 CVI 매트릭스 사이 BN 계면에는 산화와 recession이 있었다. 그러므로 Sylramic SiC 화이버/BN계면 MI SiC/SiC 복합체에 대해 고온 습도 실험이 수행되었다.

Fig. 13은 90%습도와 최대 117MPa응력, 760°C에서 장력피로도 시험 후 MI SiC/SiC 복합체의 균열면이다. 시료는 44h(22cycle)후에 파괴되었는데, 이것은 보통의 공기의 환경에서 수천 시간에 파괴되는 것보다 현저히 빠른 것이다. BN 화이버/매트릭스 계면 코팅이 습한 환경과 고온에서 형성될 수 있는 휘발성인 HBO상 때문에 산화되어 없어졌다.

이것을 방지하기 위해 Si-doped BN의 습기 안전성을 연구하였다. 이 과정으로 알아낸 것은 boron 대신 실리카 결정이 생성된다는 것이다. 이것은 계면을 감싸고 결과적으로 BN계면 감소를 줄일 수 있는 것이다.

Si-doped BN계면은 피로도 시험에서 수분에 대한 안정성은 저습(20% H<sub>2</sub>O)인 경우 개선되었지만 다습(90%H<sub>2</sub>O)인 경우는 눈에 띄게 개선되지 않았다.

**결론 :** HSCT/EPM세라믹 합성체 연소기에서 slurry-주조된 Si-용융침투된 SiC 화이버 강화 BN 계면을 가진 Si/SiC 매트릭스 복합체는 기존의 CVI SiC/SiC 복합체보다 열적 물리적인 특성이 개선되었다. Sylramic SiC는 탄소가 많은 Hi-Nicalon SiC 화이버와 비교해 MI를 만들었을 때 열적, 환경적 안정성이 우수했다. Hi-Nicalon MI 복합체의 불안정성은 제조시 화이버와 BN화이버 코팅 사이의 얇고 부유 탄소 계면의 형성과 관련이 있었다. Sylramic SiC 화이버 MI복합체의 큰 매트릭스 미소크랙응력과 높은 proportional limit 때문에 높은 장력 피로 한계가 얻어졌다.

고온 다습한 환경에서 품질 저하는 BN 화이버/매트릭스 계면의 가속화된 산화 때문이다. 이것은 SiC로 BN을 도핑함으로써 부분적으로 개선된다.