

論文

세라믹스 복합재의 기계적 물성 및 파괴거동에 대한 탄소섬유 보강재 형태의 영향

이영석* · 오복진** · 이보성*

Effects of Carbon Fibers Reinforcement Type on the Mechanical Properties and Fracture Behavior of Ceramics Composites

Y. S. Lee*, B. J. Oh** and B. S. Rhee*

ABSTRACT

In this study, the effects of carbon fibers reinforcement on the mechanical properties and fracture behavior of ceramics composites were investigated to make practical ceramics composites. Ceramics composites were fabricated by hot press method using the 15vol % of carbon fibers which are round, C and SiC deposited C type as reinforcement and the Si_3N_4 as a matrix. The flexural strength of carbon-fiber reinforced Si_3N_4 composites is found to be lowered with the addition of carbon fibers. The flexural strengths of circular and C-type carbon fibers reinforced composites are similar to each other, and the flexural strength of SiC-deposited C-type carbon fibers reinforced composite was higher by 15% than the previous ones. The fracture toughness of carbon fiber reinforced composites was increased with the addition of carbon fiber. The fracture toughness of SiC-deposited C-type carbon fiber reinforced composite was increased by 50%.

초 록

각각 15%의 원형, C형 및 SiC가 증착된 탄소섬유와 Si_3N_4 매트릭스를 사용하여 고온 가압법으로 탄소섬유 보강 세라믹스 복합재를 제조할때 실용적인 세라믹스 복합재를 만들기 위하여 그 기계적 물성과 파괴거동에 대한 탄소섬유 보강재의 영향을 연구하였다. 탄소섬유가 보강된 세라믹스 복합재의 곡강도 측정결과 탄소섬유가 첨가되면 전반적으로 강도가 저하되었다. 원형과 C형 탄소섬유의 경우에는 비슷하며 SiC가 증착된 C형 탄소섬유의 경우 이들보다 15% 정도 강도값이 컸다. 또한 탄소섬유가 보강된 세라믹스 복합재의 파괴인성 측정결과 탄소섬유가 첨가될수록 인성값이 증가되었으며, 원형, C형 및 SiC가 증착된 C형 탄소섬유일수록 증가하고 SiC가 증착된 C형 탄소섬유의 경우 50%까지 증가되었다.

* 충남대학교 공과대학 화학공학과

** 쌍용양회(주) 신소재사업본부

1. 서 론

세라믹스는 금속이나 플라스틱등 다른 재료에 비하여 이온 결합 및 공유결합성이 크고 경도가 높으며 화학적으로 안정하여 부식이나 산화가 쉽게 발생하지 않는등의 많은 장점을 가지고 있기 때문에 산업용 부품등에 이용이 확대되고 있다. 특히 1,000°C 이상이거나 마찰에 의해 마모가 발생하는 등의 가혹한 환경에서는 내열성과 내마모성이 우수한 세라믹스 재료의 사용이 필연적이라고 할 수 있다. 그러나 세라믹스가 이러한 우수한 장점을 가지고 있는데도 불구하고 구조재료등에 아직까지 다른 재료를 보다 적게 이용되고 있는 것은 세라믹스 자체의 취성파괴(brittle fracture) 특성으로 파괴 인성이 낮기 때문이다.

이와 같이 세라믹스의 인성이 낮은 원인이 주로 세라믹스 자체의 고유 특성인 결합성에 기인되는 것이기 때문에 최근에는 세라믹스의 복합화 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이들 연구는 세라믹스에 2차 입자를 분산시켜 분산된 입자가 균열(crack)과 상호작용하여 파괴인성을 증진시키는 입자강화법(particulate reinforcement)[1,2]과 장경비(aspect ratio)가 큰 섬유를 보강재료 사용하는 섬유보강법(fiber reinforcement)이다[3~6]. 특히 whisker나 섬유를 보강재료 이용하는 섬유보강 세라믹스 복합재 연구가 활발한데 이는 이 방법이 입자 강화법에 비해 파괴인성을 획기적으로 증가시킬 수 있고 표면층격이나 열충격에 의한 열화에 저항이 높은 재료로 전망되기 때문이다. 일반적으로 세라믹스 복합재용 섬유로는 Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 , BN등의 섬유나 탄소섬유등이 주로 이용되고 있다[3,6]. 특히 탄소섬유는 이들에 비해 가격이 저렴하며 밀도가 낮고 탄성율이 높기 때문에 보다 유망한 보강재료로 전망되고 있다[5].

그러나 탄소섬유는 우수한 특성에도 불구하고 표면에 관능기가 부족하여 복합재료 사용할 때 매트릭스와의 결합력이 약한 단점을 가지고 있다. 또한 지금까지 수행된 연구에서 보강재료 이용한 탄소섬유는 종래의 원형 탄소섬유이고 더우기 피막을 하지 않은 상태로 사용한 경우가 대부분이다.

따라서 탄소섬유는 자체의 특성인 비강도와 비강성률등을 향상시키는 노력과 함께 탄소섬유 표면을 얇은 막으로 피복하는 방법이 연구되었으며 특히 다른 재료에 비해 탄소섬유와 열팽창계수가 비슷하여 피복층과 기질과의 접착경계가 매우 안정하고 고온에서 기계적 강도와 내산화성이 우수한 SiC피복이 많이 연구되었다[8,9]. 최근 이[10]등은 핏치계 C형과 탄소섬유를 개발하였으며 이 탄소섬유는 종래의 원형 탄소섬유에 비해 복합재의 보강재로 이용시 보강효과가 2배가 된다고 하였다.

본 연구에서는 세라믹 매트릭스로 Si_3N_4 를 선택하여 원형, C 및 SiC가 증착된 C형 탄소섬유를 보강한 세라믹스 복합재를 제조하고 기계적 물성, 미세구조, 파괴거동등을 고찰하였으며, 아울러 세라믹스 복합재의 보강재료로서 원형, C형 탄소섬유 특히 SiC가 증착된 C형 탄소섬유의 영향을 검토, 상호 비교 평가하였다.

2. 실험

2-1. 세라믹스 복합재의 제조

2-1-1. 실험재료

보강재료는 메조페이스계 핏치로 자체 제조[11]한 원형 및 C형 탄소섬유와, C형 탄소섬유에 LPCVD장치를 이용(Fig.1)하여 SiC를 증착한 탄소섬유를 사용하였다.

이들의 주요한 물성치는 Table 1과 같으며 Fig.2와 같이 SEM 사진 관찰에서 SiC 증착층은 300nm 정도 두께로 균일하였다.

Table 1. Properties of carbon fibers for ceramics composites.

	Round type	C type	SiC coated C type
Tensile strength[kgf/mm ²]	130	162	122
Tensile modulus[ton/mm ²]	17	20	17.7
Torsional Rigidity[Gn/m ²]	6.2	12.3	11.6
Density[g/cm ³]	1.80	1.80	1.81
Diameter[μm] (outside/inside)	130	162	122

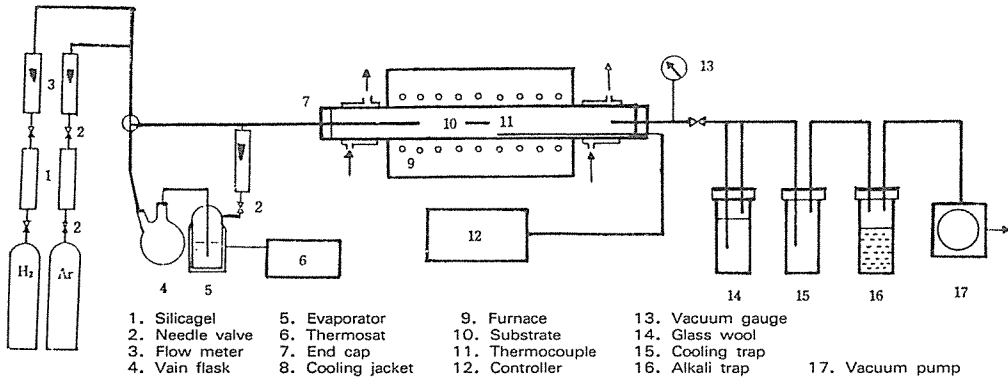


Fig. 1. Schematic diagram of the CVD apparatus.

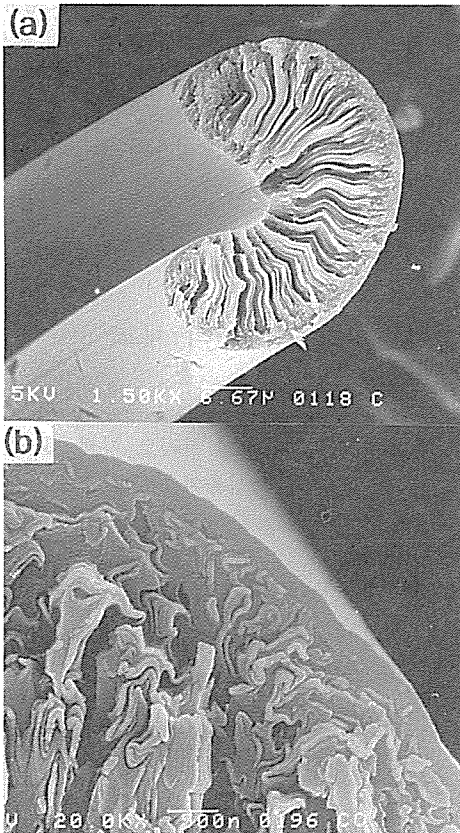


Fig. 2. SEM photos of SiC coated carbon fiber for ceramics composites.
(a) shape (b) coated layer

세라믹스 매트릭스는 일본 UBE사의 α - Si_3N_4 (SN-E-10) 92wt%에 독일 Herman C, stack사의 Y_2O_3 (HCST-Fine) 5wt% 및 미국 Reynold사의

Al_2O_3 (RCHP DBM) 2wt%를 소결 조제로 첨가한 후 고순도 알루미나 불필에서 메탄을 용매로 하여 24시간 균일 혼합한 후, 건조오븐에서 건조하고 해쇄한 분말을, 유기금속고분자는 일본 Chisso사의 polysilazane(NCP-200)을 사용하였다.

2-1-2. 성형체 제조 및 열분해

함침용 슬러리는 앞에서 준비된 세라믹스 매트릭스 원료와 유기금속 고분자인 polysilazane, 결합제 및 용매들을 Table 2와 같은 조성으로 조합하고, 고순도 알루미나 불필에서 20시간 균일하게 혼합하여 제조하였으며 사용하기 전에 진공 탈포기로 분말에 부착된 기포를 제거하였다.

탄소섭유가 강화된 세라믹스 예비 성형체는 먼저 일정한 틀에 각각의 탄소섭유를 소형 브러쉬를 이용하여 균일하게 배열되게 하고 슬러리를 골고루

Table 2. The composition of slurry for the impregnation of carbon fibers.

	Material	wt(%)
Power	Si_3N_4	33.0
	Polysilazane	20.0
Solution	Toluene	24.0
	IPA	16.0
	MEK	4.0
Binder	PVB 98	2.0
	DBP	1.0

* NOTE) IPA : Isopropyl alcohol
MEK : Methylene ketone
PVB 98 : Polyvinyl buthyl 98
DBP : Dibuthyl phthalate

함침시켜 제작하였다. 탄소섬유는 최종 소결체에서 15 vol%가 되도록 첨가하였다. 이렇게 만들어진 예비 성형체를 상온에서 48시간 건조하여 일정한 두께로 적층한 후 건조 오븐에서 24시간 건조하여 최종 성형체로 제작하였다. 한편 첨가된 유기금속 고분자인 polysilazane을 열분해시켜 비정질의 Si₃N₄와 SiC로 무기화하기 위해 성형체를 미국 FCT-Bowers사의 가압로(WRT-2)에서 N₂ 분위기로 압력 5kgf/cm², 승온속도 3℃/hr로 650℃까지 증온하고 이 온도에서 6시간 유지한 후 로내에서 자연 냉각하였다.

2-1-3. 소결체의 제조

성형체에 첨가된 유기금속고분자인 polysilazane 으로부터 열분해 과정을 통해 생성된 비정질의 Si₃N₄와 SiC를 결정화하고 복합체를 치밀화시켜 충분한 밀도 값을 얻을 수 있도록 Fig.3과 같은 고온·가압 소결장치인 hot press로 처리하였다.

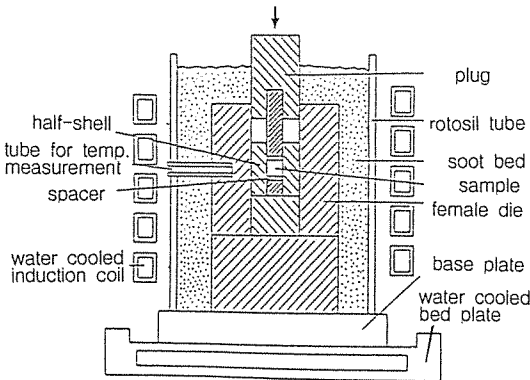


Fig.3. Schematic diagram of hot-press apparatus.

이 장치는 미국 Astro Industries사의 hot press (HP20-3560-pp20)로 Si₃N₄와 SiC 분해를 방지하기 위해 N₂ 분위기, 승온속도 5℃/min로 1,750℃까지 가열하고 2시간 유지한 후 로내에서 자연 냉각하였으며 가압속도는 승온속도에 따라 조절하여 최고 온도에서 최고 압력 300kgf/cm²가 되도록 하였다. 한편 가압 몰드(mold)인 흑연과 소결체와의 반응을 억제하기 위해 몰드 표면에 BN을 도포하였다. 이렇게 처리하여 얻어진 소결체가 탄소섬유 보강 세라믹스 복합체이며 적절히 가공하여 각종

분석 및 물성 실험용 시편으로 사용하였다.

2-2. 분석 및 물성 실험

2-2-1. 곡강도 측정

각 시편의 곡강도는 ASTM D790의 3점 곡강도 법으로 측정하였다. 먼저 소결체가 30×4×3mm 정도의 크기가 되도록 절단 가공하여 각 면을 1μm 다이아몬드 페이스트(diamond paste)로 연마하고 정확한 칫수를 측정하였다. 이렇게 만들어진 각각 5개의 시편을 미국 Instron사의 만능 시험기(Instron 1361)를 사용하여 상부 span은 20mm, cross head speed는 0.5mm/min를 유지하여 시편이 파괴될 때의 하중을 측정하고 다음식으로 곡강도를 계산 하였다.

$$Flexural\ strength\ [MPa] = \frac{3WL}{2bd^2}$$

- 여기서 W : load at failure [N]
- b : 시편의 폭 [mm]
- d : 시편의 두께 [mm]
- L : Span length [mm]

2-2-2. 파괴인성 측정

각 시편의 파괴인성은 vickers indenter를 이용한 indentation법으로 측정하였다. 복합체의 파괴인성 값(K_{1c}) 측정은 indentation법으로 다소 부적절하지만 상대적 비교값으로 이용하였다. 각각 5개의 시편을 연마한 후 indenter에 20kg의 하중을 가하고 생성되는 압흔의 모서리에서 전파된 균열(crack)의 길이를 측정하여 다음 식으로 파괴인성 값(K_{1c})를 계산하였다.

$$K_{1c}[MPa/m^{1/2}] = \frac{W}{\pi^{3/2} \tan \theta \cdot D^{3/2}}$$

- 여기서 W는 시편에 가해진 하중 [MPa],
- θ는 indenter 모서리 각의 1/2(68°)
- D는 균열의 길이 [mm]이다.

2-2-3. 밀도 및 흡수율 측정

각 시편의 겉보기 밀도 및 흡수율은 ASTM C-20에 의해 측정하였으며 상대 밀도는 이론 밀도와

겉보기 밀도 값으로 계산하였다.

2-2-4. 현미경 관찰

각 시편의 보강재 분포 상태는 광학 현미경(Optical microscope, Leitz Co.)로 관찰하였으며 복합체의 미세구조는 주사현미경(SEM, Topcon Co., Japan)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 세라믹스 복합 소결체 분석 및 고찰

고온·가압 소결방법으로 제작되어진 탄소섬유 보강 세라믹스 소결체의 물리적 특성의 분석 결과는 Table 3과 같다.

Table 3. The physical properties of ceramics composite with various type carbon fibers.

	Round type	C type	SiC coated C type
Bulk density[g/cm ³]	2.93	2.92	2.96
Relative density[%]	95.12	94.81	96.10
Water absorption[%]	1.4	1.4	1.3
Crystalline phase of matrix	α -Si ₃ N ₄ β -SiC	α -Si ₃ N ₄ β -SiC	α -Si ₃ N ₄ β -SiC

탄소섬유 형태에 따른 표면적 차이를 고려할 때 C형이 R형보다 소결 밀도가 높게 나타날 것으로 예상했으나, 전 시료가 비슷하였으며 이는 탄소섬유 형태에 따른 영향보다는 탄소섬유와 함침 슬러리 사이의 젖음특성 및 성형체 제조시 적층 등 제조 공정에서 기인되는 영향이 더 크게 미친 것으로 생각된다. 그러나 상대밀도가 95~96%으로 높은 것으로 보아 소결체는 세라믹 복합체의 특성을 충분히 나타낼 정도로 치밀화 되었다고 할 수 있다.

각 시료의 횡부분을 절단하여 연마한 후 광학 현미경으로 관찰한 결과를 Fig.4에 나타내었으며 세라믹 매트릭스에 분산된 탄소섬유의 분산 상태가 전 시료 모두 그리 양호하지 않음을 알 수 있다. 이러한 탄소섬유의 불균일한 분산 상태는 소결체의 기계적 물성치에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

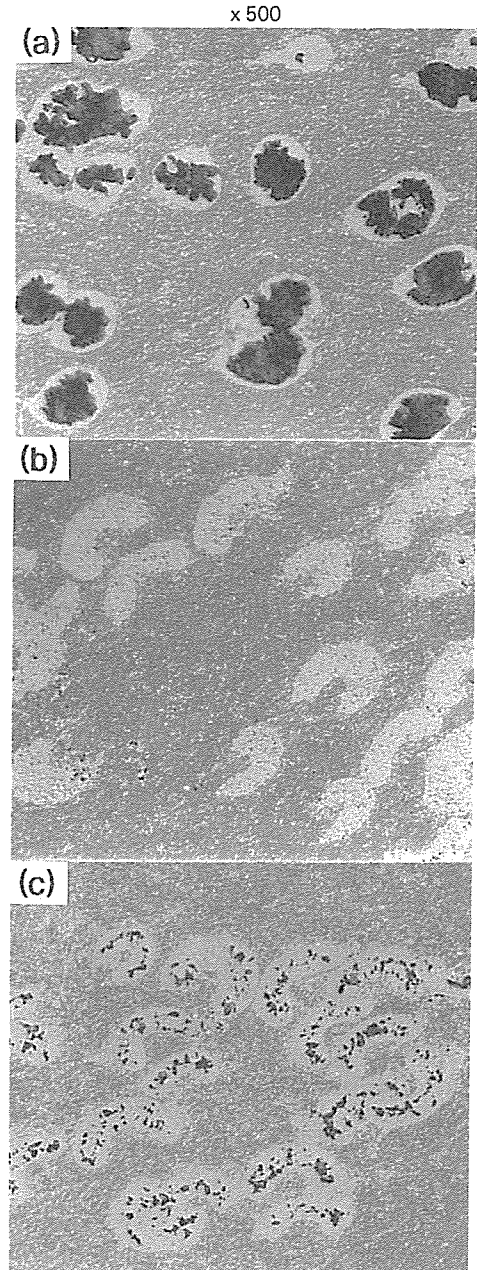


Fig.4. The polished cross sectional surface of ceramics composites with various carbon fibers.

(a) R type (b) C type (c) SiC coated C type

그러나 분산된 탄소섬유는 원형을 비교적 잘 유지하고 있다. 특히 C형 탄소섬유의 경우 고온·고압

소결 중 섬유 축을 따라 쪼개지는 현상이 발생될 것으로 예상했으나 초기 원형을 잘 유지하고 있었으며 세라믹 매트릭스와의 계면에서 접합 상태도 양호하다.

3-2. 기계적 물성 및 미세구조 고찰

각 시료의 상온 곡강도 측정 결과를 Fig.5에 나타내었다.

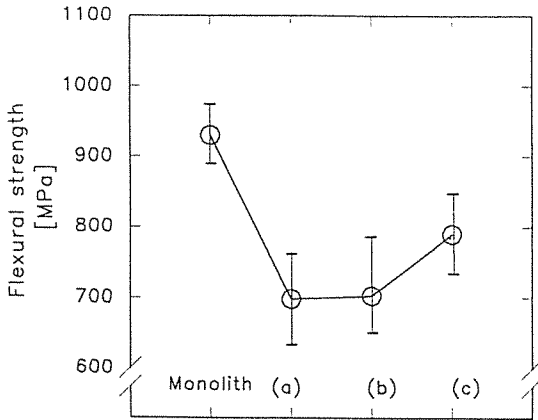


Fig. 5. Comparison of flexural strength of ceramics composites with various carbon fibers.
(a) R type (b) C type (c) SiC coated C type

그림으로부터 세라믹스 복합재의 강도는 탄소섬유 형태에 따라 변화한다는 것을 알 수 있다. 탄소섬유를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우에 비해 전반적으로 강도가 저하되었으나 원(Round)형, C형 및 SiC가 증착된 C형 탄소섬유를 보강제로 사용할수록 강도값이 증가하며 SiC가 증착된 C형 탄소섬유를 첨가한 경우에는 세라믹스 단독일 때의 85% 수준을 나타내고 있다.

탄소섬유가 보강된 세라믹스 복합재의 곡강도 값이 세라믹스 단독일 경우에 비해 저하되는 이유는 세라믹 매트릭스인 α - Si_3N_4 와 탄소섬유를 혼합할 때 도입되는 결함, 불순물, 재료간의 열적 부조화(thermal mismatch) 차이에 기인한 결함등에 의한 영향이라고 생각된다. Lundberg는 Si_3N_4 -SiC 섬유 복합재료의 제조에 있어 각 재료간의 적절하지 못한 혼합과 SiC 섬유 첨가에 따라 발생하는 결함(flaws)

때문에 강도가 감소한다고 하였다[7]. Griffith는 임계 파괴강도인 곡강도와 파괴인성과의 관계는 다음 식과 같다고 하였다[12].

$$K_{Ic} = \sigma_f \cdot Y \cdot C^{1/2}$$

여기서 C는 임계결함의 크기, σ_f 는 곡강도값, K_{Ic} 는 재료의 파괴인성값, Y는 상수이다.

윗 식에서 C가 일정하다면 $\sigma_f \propto K_{Ic}$ 의 관계를 만족하지만 제조시 발생하는 결함에 의해 C값이 변화한다면 반드시 만족한다고 할 수 없을 것이다. 다시말하면 $\sigma_f \propto K_{Ic}$ 의 관계를 만족시켜 주지 못하는 이유중의 하나가 C값이 변화하기 때문이라고 볼 수 있다는 것이다.

본 실험에서도 다음에서 고찰할 σ_f 와 K_{Ic} 의 상관관계가 선형적이지 못한 결과를 보였는데, 이 결과로 보아도 복합재 제조시 발생하는 결함들이 곡강도 값에 영향을 주었다는 반증으로 볼 수 있다. 또한 이러한 경향은 원형 탄소섬유가 보강된 Si_3N_4 복합재에서 K_{Ic} 값은 크게 증가하지만 곡강도 값은 오히려 Si_3N_4 단독인 경우보다 저하된다고 보고한 결과와도 일치하고 있다[3,4].

한편 원형 탄소섬유에 비해 C형 탄소섬유로 보강한 경우가 보다 접촉면적이 크므로 큰 강도 값을 나타낼 것이라는 예상과는 달리 비슷한 강도 값을 보이고 있는 이유도 바로 제조시 발생하는 결함의 영향이라고 말할 수 있다. 즉 불균일한 혼합등에 의한 결함으로 접촉면적 증대 효과가 상쇄되어 버리므로 예상보다 낮은 강도 값을 나타낸 것으로 생각된다.

이에 반해 SiC가 증착된 C형 탄소섬유를 보강한 경우에는 세라믹 매트릭스와의 계면이 안정하여 결함이 발생할 가능성이 적고 세라믹 매트릭스와의 열팽창 계수 차이가 적어 열적 부조화를 줄일 수 있기 때문에 C형의 접촉면적 증대효과를 유지할 수 있어 다른 형태의 탄소섬유를 보강한 경우보다 강도값이 높은 것으로 생각된다. 이러한 고찰 결과는 Fig.6에 나타낸 SEM 관찰결과로 그 타당성을 확인할 수 있다.

Fig.6의 원형 탄소섬유(a)와 C형 탄소섬유(b)에서 A, B는 각각 탄소섬유와 세라믹 매트릭스를

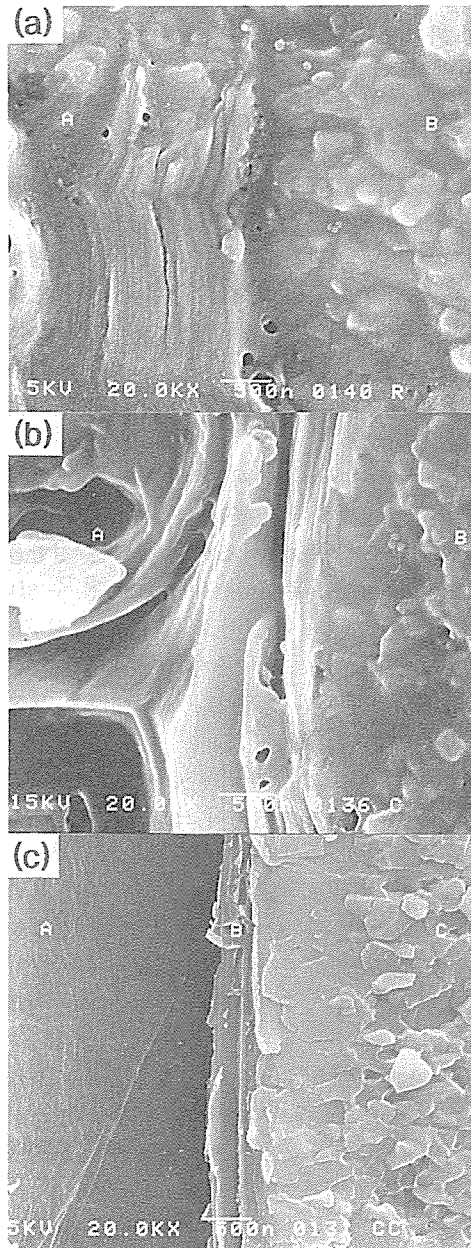


Fig. 6. SEM photos of interface between ceramic matrix and various carbon fiber.

(a) R type (b) C type (c) SiC coated C type

나타내며, SiC가 증착된 C형(c)에서 A, B, C는 각각 탄소섬유, 증착된 SiC 및 세라믹 매트릭스를 나타낸다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 원형 및

C형 탄소섬유로 보강한 경우에는 세라믹 매트릭스의 계면 주위에 결합이 존재하는 반면, SiC가 증착된 탄소섬유를 보강한 경우에는 이러한 결합을 관찰할 수 없다. 따라서 탄소섬유를 세라믹 복합재의 강화재로 이용할 경우 탄소섬유의 표면에 SiC 증착을 하면 곡강도가 증가하고 특히 C형의 경우가 효과가 크다는 결론을 얻을 수 있다.

각 시료의 파괴인성 값을 Fig.7에 나타내었는데 그림에서 알 수 있듯이 탄소섬유를 보강재로 사용한 경우가 세라믹스 단독인 경우에 비해 파괴인성값이 크게 증가하였으며, SiC가 증착된 C형 탄소섬유의 경우에는 50% 정도 향상되었다. 탄소섬유 보강에 따른 이러한 파괴인성의 증가효과는 장경비는 크고 물성이 우수한 탄소섬유를 세라믹스에 보강시킴으로서, 섬유의 pull-out, 균열편향(crack deflection) 메카니즘에 의한 것이라고 할 수 있다.

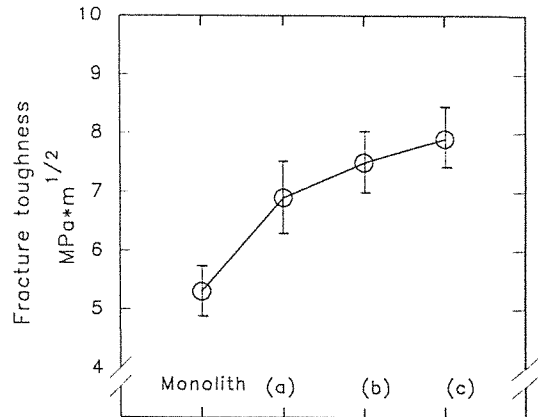


Fig. 7. Comparison of fracture toughness of ceramics composites with various carbon fibers. (a) R type (b) C type (c) SiC coated C type

또한 본 실험에서 사용한 C형 메조페이스 탄소섬유는 섬유의 구조가 축을 중심으로 folded-sheets 되어 있기 때문에 파괴인성 값이 증가되었다고 할 수 있다. 본 실험에서는 어떤 메카니즘에 의해 인성이 증진되었는지 알아보기 위해 각 시료의 파단면을 SEM으로 관찰하여 Fig.8에 나타내었다.

사진에서 균열의 진행에 의해 파괴가 일어나면서 섬유가 pull-out된 것(a, b)와 C형 탄소섬유가 축을 중심으로 벗겨지며(a) 축 방향으로 파괴된 양상

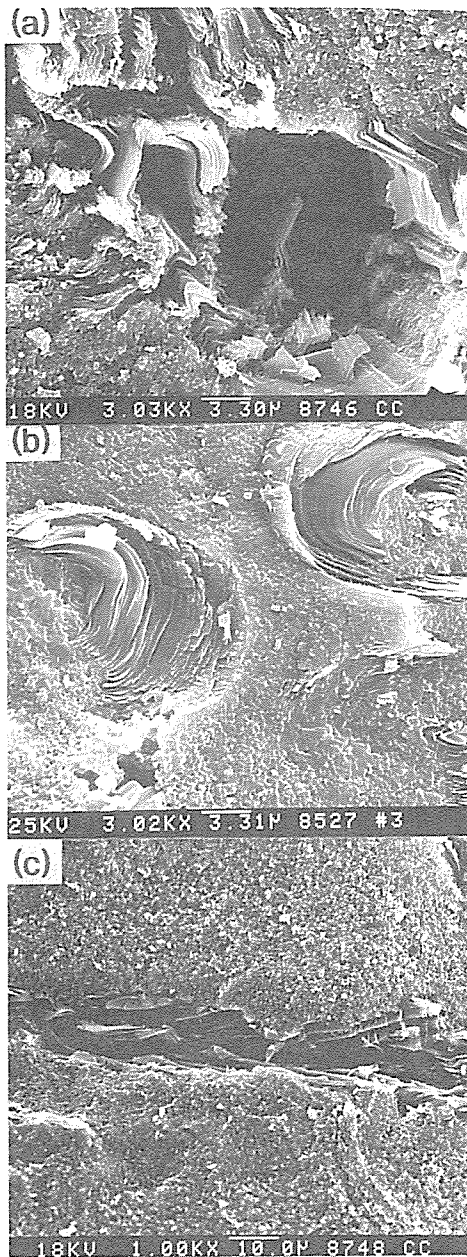


Fig.8. SEM photos of typical fracture surface showing fiber pull-out and folded sheets structure.

- (a) parallel to hot press direction, C type
- (b) parallel to hot press direction, SiC coated type
- (c) perpendicular to hot press direction, SiC coated type

(c)을 알 수 있다. 또한 사진 (a)와 (b)는 소결 가압 방향에 평행인 파단면이고 (c)는 소결 가압방향에 수직인 파단면을 관찰한 것이다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 탄소섬유가 pull-out된 것을 확인할 수 있으며 이런 현상은 원형 탄소섬유에도 관찰할 수 있었다.

한편 C형 탄소섬유는 원형 탄소섬유와는 달리 섬유가 축 중심으로 folded sheets 되어 있어 파괴 하중이 걸리면 중심 방향으로 벗겨지고 축방향으로 쪼개지는 현상을 뚜렷이 관찰할 수 있다. 이러한 모든 탄소섬유의 pull-out 현상과 C형 탄소섬유의 중심방향으로 벗겨지는 현상으로 균열이 진행될 때 필요한 에너지를 흡수하므로써 파괴인성값이 증가하였다고 생각된다.

Fig.9는 SiC가 증착된 C형 탄소섬유에서 균열 편향 현상을 나타낸 것으로 사진(a)에서 균열이 진행하다 탄소섬유 선단부에서 경로가 바뀌는 것을 알 수 있고 사진(b), (c)에서 탄소섬유 계면 주위를 따라 균열이 진행되는 현상을 관찰할 수 있다.

이러한 현상은 보강재인 탄소섬유와 세라믹 매트릭스의 열팽창계수 차이등에 의해 계면에서 형성되는 잔류응력이 균열의 진행방향에 영향을 주기 때문인 것으로 볼 수 있다. Fig.10은 이러한 현상을 복합재를 구성하고 있는 재료의 열팽창 차이로 해석하기 위한 모식도이다.

그림에서 Si_3N_4-SiC 와 Si_3N_4-C 두가지 계에서 Si_3N_4-SiC 계의 열팽창계수 차이와 Si_3N_4-C 계의 열팽창계수 차이로부터 Si_3N_4 매트릭스에 잔류응력이 걸리는 것은 SiC 소제임을 알 수 있다. 따라서 이 계에서는 균열이 진행될 때 균열 선단에 응력이 집중될 것이고, 이러한 에너지를 낮추기 위해서는 압축응력이 잔류된 부분으로 균열이 진행될 것이기 때문에 Si_3N_4 와 SiC의 계면을 따라 균열이 굴절되어 진행될 확률이 Si_3N_4-C 계보다 높은 것으로 판단된다.

이와 같이 탄소섬유가 보강된 세라믹스 복합재의 파괴인성 값의 증가는 탄소섬유의 pull-out 메커니즘에 기인하며, C형 탄소의 경우에는 축방향 쪼개짐으로 원형에 비해 파괴인성 값이 더 높으며,

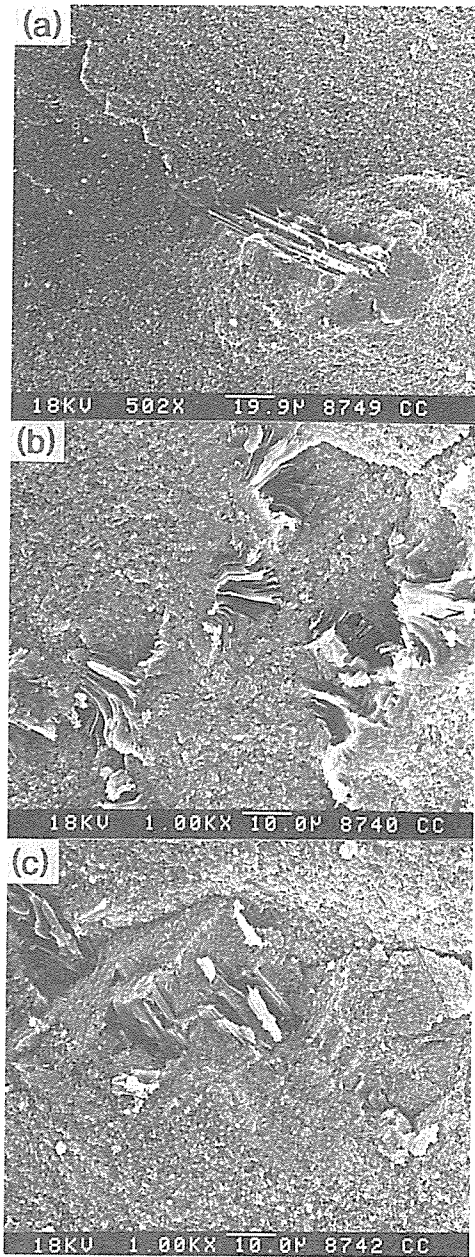


Fig.9. SEM photos of fracture surface showing crack deflection.

SiC가 증착된 C형 탄소섬유는 여기에 균열 편향 메카니즘이 더 작용하여 파괴인성 값이 SiC가 증착되지 않은 C형 탄소섬유보다 높다는 것을 알 수 있다.

System	Therm. exp. coeff. of matrix phase	Therm. exp. Coeff. of fiber phase	Residual stress
(a)	Si ₃ N ₄ matrix 3.0×10 ⁻⁶ /°C	Si ₃ N ₄ matrix 4.8×10 ⁻⁶ /°C	Si ₃ N ₄ matrix 1.8×10 ⁻⁶ /°C
	SiC	+ SiC	= SiC
(b)	Si ₃ N ₄ matrix 3.0×10 ⁻⁶ /°C	Si ₃ N ₄ matrix -1.6×10 ⁻⁶ /°C	Si ₃ N ₄ matrix 4.6×10 ⁻⁶ /°C
	C	+ C	= C

Fig. 10. Schematic diagram of thermal mismatch. (a) Si₃N₄-SiC system (b) Si₃N₄-C system

한편 본 실험에서는 탄소섬유의 첨가량이 15 vol%이고 분산 상태도 균일하지 않았던 점을 고려할 때 탄소섬유의 첨가량을 많게 하고 분산 상태를 개선한다면 파괴인성 값은 더욱 증가시킬 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

Si₃N₄ 매트릭스에 15vol%의 조성비가 되도록 메조페이스 핏치로 자체 제조한 원형, C형 및 SiC가 증착된 C형 탄소섬유를 첨가하여 제조한 세라믹스 복합체를 분석, 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 탄소섬유의 분산상태는 비교적 양호하지 않았으나 탄소섬유가 첨가된 모든 복합제에서 치밀한 소결체를 얻을 수 있었는데, 이는 함침용 슬러리에 유기금속고분자인 polysilazane을 사용하고 hot press로 고온·가압소결하여 세라믹스 복합체를 만들었기 때문이다.
- 제조된 복합제를 XRD로 분석한 결과 세라믹스 주 결정상은 α-Si₃N₄이었으며 β-SiC가 혼재되어 있었다. 이러한 β-SiC 결정은 첨가된 유기금속고분자인 polysilazane이 열분해와 소결공정중에 결정화된 것이다.

- 3) 곡강도 측정 결과 탄소섬유가 첨가되면 전반적으로 강도값은 감소되었으나, 원형, C형의 강도값은 비슷하였으며 SiC가 증착된 탄소섬유는 이들보다 강도값이 15%정도 컸다. 미세구조 관찰결과 이들 탄소섬유와 세라믹스 계면에서 결합의 존재를 확인할 수 있으며 이러한 현상으로 C형 탄소섬유의 보강효과가 뚜렷하지 않았다고 생각된다. 그러나 SiC가 증착된 탄소섬유에서는 이러한 결합이 관찰되지 않고 매트릭스와 결합상태도 치밀하였으며, 이것이 다른 탄소섬유를 보강한 경우보다 강도값이 높은 원인이라고 생각된다.
- 4) 파괴인성 측정결과 탄소섬유가 첨가될수록 인성값이 증가되었고, 원형, C형 및 SiC가 증착된 C형 탄소섬유일수록 증가하였으며, SiC가 증착된 탄소섬유의 경우 50%까지 증가되었다.

후 기

본 연구는 1994년도 한국과학재단 국제공동연구 지원에 의해 이루어진 결과의 일부이며 관계자 여러분께 감사드립니다.

References

1. Lange, F.F., "The Interaction of a crack front with a second phase dispersion," *Phil. Mag.*, Vol.22, 1970, pp.983-992.
2. Gregor'ev, O.N., Chugunova, S.I., Shatkhin, A.M., and Yaroshenko, V.P., "Mechanical Properties of Silicon Nitride Composite Materials," *Porosh Metall.*, Vol.7, 1981, pp.73-77.

3. Iwata, M., Fabrication of continuous Fiber Reinforced Ceramics and Improvement of Mechanical Properties, *粉滯および粉末冶金*, Vol.37, 1990, pp.200-204.
4. 岩田 美佐男 外, "炭素纖維補強 セラミック複合材," *フラインセラミック*, Vol.10, 1989, pp.162-169.
5. Kikuchi, S., et al, "Reactivities of carbon fibers in hat pressed carbon fiber reinforced SiC ceramic composite," *J. of ceramic Society of Japan*, Vol.102, 1994, pp.456-461.
6. 香川 豊 外, *セラミック基 複合材料*, アグネ承風社, 1990.
7. Lundberg, R., "SiC Whisker Reinforced Si₃N₄ Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.* 66 (2), 1987, pp.330-333.
8. Sufe, J.R., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 67(2), 1988.
9. Sheehan, J.E., "Oxidation Protection for Carbon Fiber Composites," *Carbon*, Vol.27, 1989, pp.709-716.
10. Rhee, B.S., *Advanced Composites Material*, '93, Wollongong University, Australia, Feb., 1993, pp.771-777.
11. Rhee, B.S., "A Comparison of Pressure and Reflux in Two-Stage Production of Mesophase," *Carbon*, Vol.29, 1991, pp.343-350.
12. Davidge, R.W., "Mechanical Behavior of Ceramics," Cambridge University Press, London, 1979, p.38.