

論文

탄소섬유/Si/SiC 및 탄소섬유/탄소/SiC 복합재의
기계적 물성

신동우* · 박삼식* · 김경도* · 오세민**

Mechanical Properties of Carbon Fiber/Si/SiC
and Carbon Fiber/C/SiC Composites

D.W. Shin*, S.S. Park*, K.D. Kim* and S.M. Oh**

ABSTRACT

Carbon woven fabric/C/SiC composites were fabricated by multiple impregnations of carbon woven fabric/carbon preform with the polymer precursor of SiC, *i.e.*, polycarbosilane. In addition, two kinds of low density carbon/carbon preforms which had different fiber volume fraction and fiber orientation, *i.e.*, a carbon woven fabric(≈ 55 vol%)/carbon and a chopped carbon fiber(≈ 40 vol%)/carbon composites, were reaction-bonded with a silicon melt at 1700°C in a vacuum to fabricate dense carbon fiber/Si/SiC composites. The reaction-bonding process increased the density to ~ 2.1 g/cm³ from 1.6 g/cm³ and 1.15 g/cm³ of a carbon woven and a chopped carbon preforms, respectively. All of the composites fractured with extensive fiber pull-out. The higher the density the higher the stiffness and proportional limit stress. The mechanical properties obtained from a three-point bend and tension tests were compared. The ratios of the peak tensile stresses to the bending strengths of a carbon woven and a chopped carbon composites were about one-third, respectively. The carbon woven fabric/Si/SiC composites with density of 2.06 g/cm³ showed ~ 120 MPa of ultimate strength and ~ 80 MPa of proportional limit in bend testing.

초 록

탄소직포/탄소/SiC 복합재는 탄소직포/탄소 프리폼을 SiC의 유기전구체인 polycarbosilane에 다중함침 열처리하여 제조하였다. 더불어 탄소 섬유 분율과 배열 형태가 다른 두 가지 종류의 저밀도 탄소/탄소 복합재 즉, 탄소 직포(≈ 55 vol%)/탄소 복합재와 chopped 탄소섬유(≈ 40 vol%)/탄소 복합재를 1700°C 진공 분위기에서 용융 실리콘과 반응결합하여 고밀도의 탄소섬유/Si/SiC 복합재도 제조하였다. 이 반응 결합 공정 이전 각 밀도가 1.6 g/cm³인 탄소직포/탄소 복합재와 1.15 g/cm³인 chopped 탄소섬유/탄소 복합재는 반응결합 후 그 밀도가 각각 2.1 g/cm³로 증가하였다. 제조한 복합재는 전형적인 섬유강화 복합재의 파괴거동을 보였으며 반응결합 후 밀도와 stiffness 그리고 탄성 한계 강도 등은 모두 현저히 증가하였다. 3점 곡강도와 인장 시험으로 기계적 물성을 비교 평가하였다. 탄소직포/탄소 복합재와 chopped 탄소섬유/탄소 복합재의 곡강도에 대한 인장 강도의 비는 약 1/3 이

* 경상대학교 재료공학부 무기복합재료 연구실

** 포항산업과학연구원 탄소재료 연구팀

었다. 탄소직포/Si/SiC 복합재의 밀도는 2.06 g/cm^3 , 최대 곡강도는 $\sim 120 \text{ MPa}$, 탄성한계 응력은 $\sim 80 \text{ MPa}$ 를 나타내었다.

1. 서 론

전통적인 탄소섬유 강화 탄소 복합재는 고분자 수지를 열분해 하거나 탄화수소를 이용한 화학증착법(CVI)으로 제조한다. 화학증착법은 시편의 수직방향으로 온도와 압력의 차이를 두어 적용함에도 불구하고 긴 반응 시간과 낮은 상대밀도 그리고 제한된 함침 깊이 등의 단점을 가지고 있다 [1-2]. 고분자 열분해법의 경우도 고분자 수지와 핏치의 낮은 탄화수율($\sim 50-60 \text{ wt\%}$) 때문에 여러 번 함침 탄화 공정을 거쳐야 하는 단점이 있다. 등방성 핏치로부터 mesophase를 형성함으로써 탄화수율을 높이고 함침 탄화 횟수를 줄일 수 있지만 저온에서 mesophase로 탄화할 때 팽창하는 것을 억제하기 위하여 고압 장치가 요구된다. 이와 같이 고분자 열분해법과 증기상 증착법은 $\sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ 이상의 밀도를 갖는 탄소/탄소 복합재를 얻는데는 한계가 있다.

반응결합 탄화규소 세라믹스는 진공이나 불활성 분위기에서 탄화규소와 탄소로 구성된 프리폼(preform)에 용융 실리콘을 침투시켜 제조한다 [4-5]. 이 공정은 탄화규소 분말 성형체의 소결에 비해 수축이 없는 근사기분형(near-net-shape)의 제품과 상대적으로 낮은 온도에서 완전 치밀화를 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다. 하지만 잔류 실리콘의($\sim 3 \text{ MPam}^{1/2}$) 낮은 파괴인성은 취성파괴의 원인이 된다.

반응결합 탄소섬유/Si/SiC 복합재는 탄소섬유에 의한 고인성과 반응결합 공정의 쉬운 치밀화의 장점을 결합시킨 복합재이다. 즉, 첫 번째 지지 균열 이후에도 높은 하중에 견딜 수 있을뿐 아니라 단 1회의 반응결합 공정으로 낮은 기공율이 예상된다. 실제로 Fitzer나 Gadow는 일축으로 배향된 다양한 탄소 또는 SiC 섬유강화 복합재를 반응결합법에 의해 제조하였다. 그러나 높은 탄성계수(high-modulus) 탄소섬유를 사용한 고밀도 프리폼을 제외한 모든 섬유 복합재는 단체(monolithic) 세라믹스와 같은 취성파괴 거동을 나타내었다. 낮은 탄성계수(low-modulus)를 나타내는 탄소섬유를 사용한 C/C 프리폼을 용융 실리콘과 반응시킬 경우, 상대적으로 짧은 반응시간에 큰 크기의 단체 Si/SiC를 제조할 수 있다 [7]. 이는 Si 용융물이 각 섬

유의 길이방향을 따라 이동함과 동시에 저탄성계수 탄소섬유를 SiC로 변화시켜 단체 Si/SiC를 형성하게 된다. Tani 등은 실리콘 분말과 페놀 수지를 여러비율로 혼합한 후 열처리하여 탄소섬유/SiC 복합재를 제조하였다 [8]. 1000°C 의 열처리로 수지가 반응성 높은 탄소로 전환되고 1430°C 에서 SiC로 전환되었다. 하지만 이 복합재의 상대밀도는 이론밀도 값의 약 60 % 밖에 미치지 못하는 단점을 보여주었다. 세라믹 섬유/RB-SiC 제조에 관한 현재까지의 연구는 주로 일방향으로 정렬된 탄소섬유 복합재에 집중되었다. 이는 1800°C 의 고온에서는 고탄성계수 탄소섬유만이 용융 실리콘을 반응시킨 전후에도 전형적인 섬유복합재의 파괴거동을 나타내었기 때문이다 [6].

본 연구의 목적은 높은 파괴에너지를 나타내는 고밀도의 탄소직포/Si/SiC 복합재와 chopped 탄소섬유/Si/SiC 복합재를 1회의 반응결합 공정을 통하여 제조하는데 있다. 일방향 탄소섬유가 아니라 탄소직포 및 chopped 탄소섬유를 사용한 이유는 비등방성의 특성을 줄이고 일축방향으로 정렬된 섬유 복합재에 비하여 큰 크기의 구조물을 제조하는데 용이하기 때문이다. 또한 탄소직포/탄소 프리폼을 SiC의 유기전구체(polycarbosilane : PCS)에 수회 함침 열분해하여 탄소직포/탄소/SiC를 제조하여 그 기계적 물성을 탄소섬유/Si/SiC 복합재와 비교하였다. 제조된 복합재의 기계적인 물성은 3점 곡강도와 인장 시험으로 측정하였으며 기지의 밀도 변화가 stiffness와 탄성한계 응력 그리고 인장특성과 각임 특성의 비에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 복합재의 제조

저밀도 탄소/탄소 프리폼의 제조방법과 Si 용융물과의 반응결합에 의한 치밀화 과정을 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다. 탄소 섬유는 태광산업(주)에서 제조한 직경 평균 $5.5 \mu\text{m}$, 밀도 1.8 g/cm^3 인 PAN계 탄소섬유를 사용하여 8배 주차직으로 짠 탄소직포 및 탄소섬유 다발을 10 mm 길이로 자른 chopped 탄소 섬유를 사용하였다. 섬유다발(yarn)은 3000가닥의 섬유로 구성되어

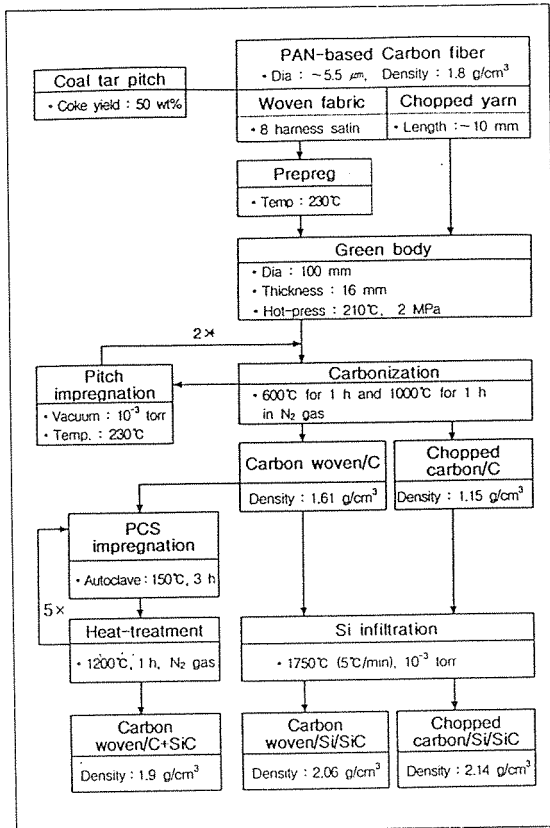


Fig. 1. Fabrication procedure of the C woven (≈ 55 vol%)/C and chopped C (≈ 40 vol%)/C preforms and the reaction-bonded C/Si/SiC composites by subsequent Si infiltration. The carbon woven/C+SiC composites were fabricated by five time impregnations of polycarbosilane into the C woven/C preform.

있다. 기지원료인 핏치(정우석탄화학(주))는 콜타르 핏치를 사용하였으며 핏치의 연화점은 111°C 이고 1000°C 까지 분당 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하여 열처리하였을 때 탄화수율은 약 50 wt%였다. 일정량의 핏치를 고르게 도포한 탄소직포를 230°C 로 유지된 가열로를 통과 함침시킨 핏치 프리프레그를 지름 100 mm의 원으로 자른 후 내경 100 mm의 몰드에 51층 적층하였다. 이 적층물을 2 MPa의 낮은 압력으로 210°C 에서 열처리하여 두께를 16 mm로 유지함으로써 섬유분율이 약 55 vol%인 성형체를 제조하였다. 성형체는 질소 분위기하에서 600°C , 1시간 열분해 시키고 다시 1000°C 에서 1시간 탄화시켰다. 2회의 함침탄화 공정으로 밀도가 1.61 g/cm^3 이고 지름이 100 mm, 두께가 16 mm인

탄소직포 프리폼을 제조하였다. Chopped 탄소섬유 복합재는 10 mm 길이로 자른 chopped 탄소섬유 안과 핏치 분말을 내경 100 mm인 몰드에 번갈아 적층한 후 일정 두께를 유지하면서 질소분위기에서 600°C , 1시간 열처리한 후 탈형하여 1000°C 에서 1시간 열처리하여 밀도가 1.15 g/cm^3 인 프리폼을 제조하였다.

탄소직포(≈ 55 vol%)/탄소 프리폼과 chopped 탄소섬유(≈ 40 vol%)/탄소 프리폼에 실리콘 분말을 덮은 후 10^{-3} torr의 진공에서 분당 5°C 로 1750°C 까지 승온시킨 후 곧바로 로냉하였다. 반응 생성물의 밀도는 프리폼의 종류 및 밀도에 상관없이 $\sim 2.1\text{ g/cm}^3$ 으로 증가하였다. Si 용융물과 반응결합 시켜 제조한 복합재와 비교하기 위하여 탄소직포 프리폼을 탄화규소 유기전구체(Polycarbosilane: PCS) 용액에 150°C 로 유지된 autoclave에서 3시간 동안 함침시켰다. 함침한 시편 역시 질소분위기하에서 600°C 에서 열분해하고, 1200°C 에서 1시간 열처리하여 탄소+SiC 기지 탄소직포 복합재를 제조하였다. 5회 PCS 함침 및 열분해를 반복하여 밀도가 1.9 g/cm^3 인 복합재를 얻을 수 있었다. 편의상 핏치를 함침탄화 시켜 만든 탄소섬유/탄소 복합재를 '프리폼'으로 이름짓고, 이 복합재를 용융 실리콘과 반응결합시켜 치밀화 시킨, 즉 탄소/Si+SiC를 'RB-복합재'로서 언급한다. 더불어 탄소/탄소 프리폼을 PCS 용액에 여러번 함침시켜 제조한, 즉 탄소/탄소+SiC는 'PCS 복합재'로 부른다.

2.2 특성 분석

X-선 분말 회절법(XRD)으로 반응생성물의 상분석을 하였으며 복합재의 부피밀도는 Archimedes법으로 측정하였다. 프리폼과 RB-복합재의 산화거동은 열중량분석기(TGA)(모델 SDT 2960, 미국 TA Instruments 사 제조)를 사용하여 실험하였다. 무게변화는 분당 10°C 의 가열속도로 1400°C 까지 공기를 흘려 보내주면서(100 ml/min) 측정하였다. RB-복합재의 중량 감소 역시 공기를 흘려 보내면서(100 ml/min) 분당 10°C 로 1300°C 까지 승온시켜 2시간 유지하면서 측정하였다.

반응결합 후 너비 4 mm, 길이 40 mm, 두께 3 mm 크기 시편을 절단한 후 실온에서 지지점 간의 거리를 35 mm로 하고 crosshead speed를 0.5 mm/min 조건으로 3점 곡강도를 측정하였다. 이때 하중은 탄소직포 층에 수직으로 가하였다. 하중-변위 곡선에서 직선적인 관계를 벗어나는 겉보기 응력을 첫 번째 지지 균

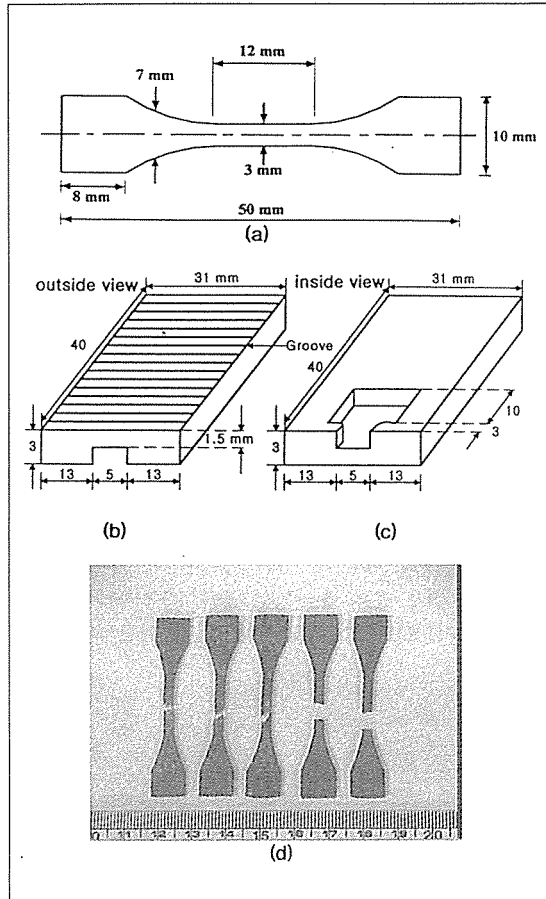


Fig. 2. Configurations of (a) tensile specimen and (b and c) aluminum fixture, and (d) a fracture occurred within the necked gauge-length in tension tests

열 강도로 하였다. 파괴에너지는 하중-변위 곡선에서 하중과 변위가 직선적인 비례관계에서 벗어나는 점부터 하중-변위 곡선 아래의 면적을 시험시편의 파괴단면적의 2배로 나누어 계산하였다. 인장시험은 복합재를 Fig. 2(a)에 도시한 grip에 맞게 가공하였다. 최대 2 mm 측정 가능한 strain gauge(Kyowa Electronic Instruments, 일본)를 시편의 각 표면 중앙에 부착하였다. 따라서 각 시편당 4개의 strain gauge를 부착한 다음 기지에 균열이 일어나지 않는 저하중인 40 N으로 인장하중을 준 다음 정렬을 확인하였다. 각 시편에 부착된 4개의 strain gauge로부터 얻어진 변위 값을 서로 비교하여 만약 인장하중 40 N에 대하여 각 strain gauge가 나타내는 변위의 차이가 2 %를 넘으

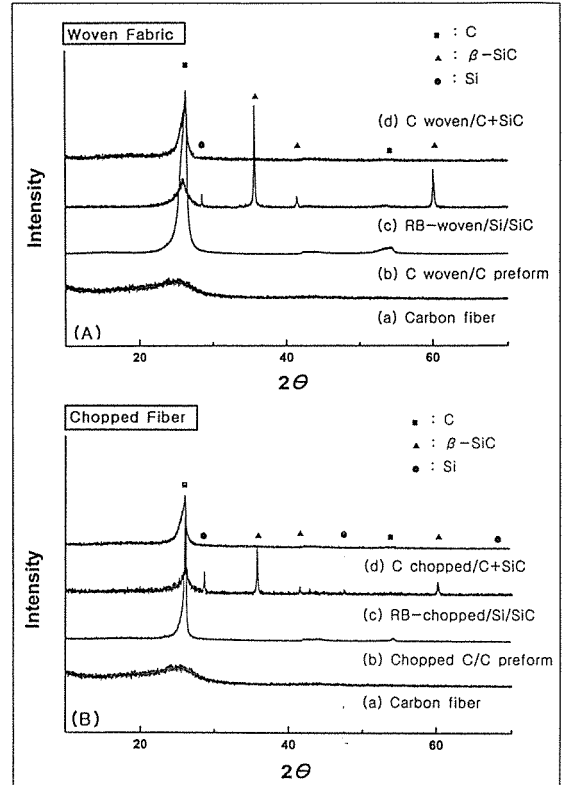


Fig. 3. XRD patterns of (a) as-received carbon fiber, (b) C/C preform and (c) reaction-bonded specimen and (d) impregnation of PCS specimen for (A) C woven fabric and (B) chopped C fiber composites, respectively. The constituents of reaction-bonded composites are β -SiC, Si and carbon.

면 시편 grip내의 여유공간에서 위치를 적절히 변화시켜 변위차를 2 %보다 작게 하였다.

이러한 방법으로 정렬이 확인되면 0.1 mm/min의 일정한 crosshead speed로 최고 파괴 응력까지 하중을 가하였다. 인장실험 후 파괴양상은 Fig. 2(d)에서 나타난 것처럼 시편의 gauge-length 사이에서 인장 파괴가 일어났다. 각 조건당 최소한 5개의 시편을 사용하여 평균값을 측정하였다. 보다 신뢰성 있는 인장 실험을 위한 grip의 디자인, 정렬방법 등은 이전의 논문에서 자세히 설명되어 있다 [10].

3. 결과 및 토의

3.1 반응 생성물과 산화거동

RB-복합재, PCS 복합재와 탄소/탄소 프리폼 그리고 탄소섬유의 상분석 결과를 Fig. 3에 비교하였다. 탄소/탄소 프리폼은 비정질 탄소 내지는 미세 결정질 탄소상으로 구성되어 있으나, 반응결합 복합재는 β -SiC, 잔류실리콘, 탄소가 혼재되어 있음을 알 수 있다. 반응결합 후 나타난 탄소 피크는 미반응 기지 탄소에 의한 것이라기 보다는 탄소섬유에 의한 것으로 생각된다. 실제로 핏치를 열분해하여 얻은 비정질의 탄소는 탄소섬유에 비해 Si 용융물과 반응성이 크므로 탄화규소는 기지탄소와 Si 용융물이 반응하여 형성될 가능성이 크다.

이와 유사하게 저온에서 비정질 탄소와 용융 Si의 반응에 의해 β -SiC이 Tani 등에 의해서도 관찰되었다 [8]. 이 경우 수지를 출발원료로 하여 열분해 과정을 거쳐 얻은 비정질 탄소는 1320℃에서 실리콘 분말과 반응하기 시작하였으며 1420℃에서는 탄소가 모두 Si와 반응하여 SiC로 전이되었으며 보강된 탄소섬유와

Si과는 반응이 일어나지 않았다 [8]. Fig. 3A(c)에 나타난 Si 피크는 과잉의 용융 실리콘으로부터 기인한 것이다. 결국 RB-복합재 경우는 Si+SiC(Si/SiC)기지과 Si과 반응하지 않은 탄소 섬유로 구성되어 있으며 PCS-함침 복합재 경우(Fig. 3A(d))는 PCS로부터 생성된 β -SiC와 탄소섬유와 탄소기지에 의한 탄소 피크를 보여준다. 따라서 탄소직포/탄소 프리폼을 PCS로 함침시킨 후 1200℃부근에서 열처리하는 경우 탄소직포/C+SiC 복합재를 만들 수 있음을 알 수 있다.

탄소직포 및 chopped 탄소/탄소 프리폼과 그들의 반응결합 후의 밀도, PCS 함침 후의 밀도를 Table.1에 나타내었다. 탄소직포/탄소 프리폼의 밀도 (1.6 g/cm³)에 비해 chopped 탄소섬유/탄소 프리폼의 밀도 (1.15 g/cm³)가 낮은 것은 chopped 탄소 프리폼의 낮은 섬유분율 (≈ 40 vol%)과 1회 함침으로 인한 다공질의 기지 때문이다. 탄소직포/탄소 프리폼의 SEM 현미경 사진 (Fig. 4)은 섬유와 섬유사이에 다수의 미세 기공(a)과 직포 층과 층사이의 조대 기공(b)이 존재함을 보여주며, RB-Si/SiC 기지에서는 이러한 기공이 효

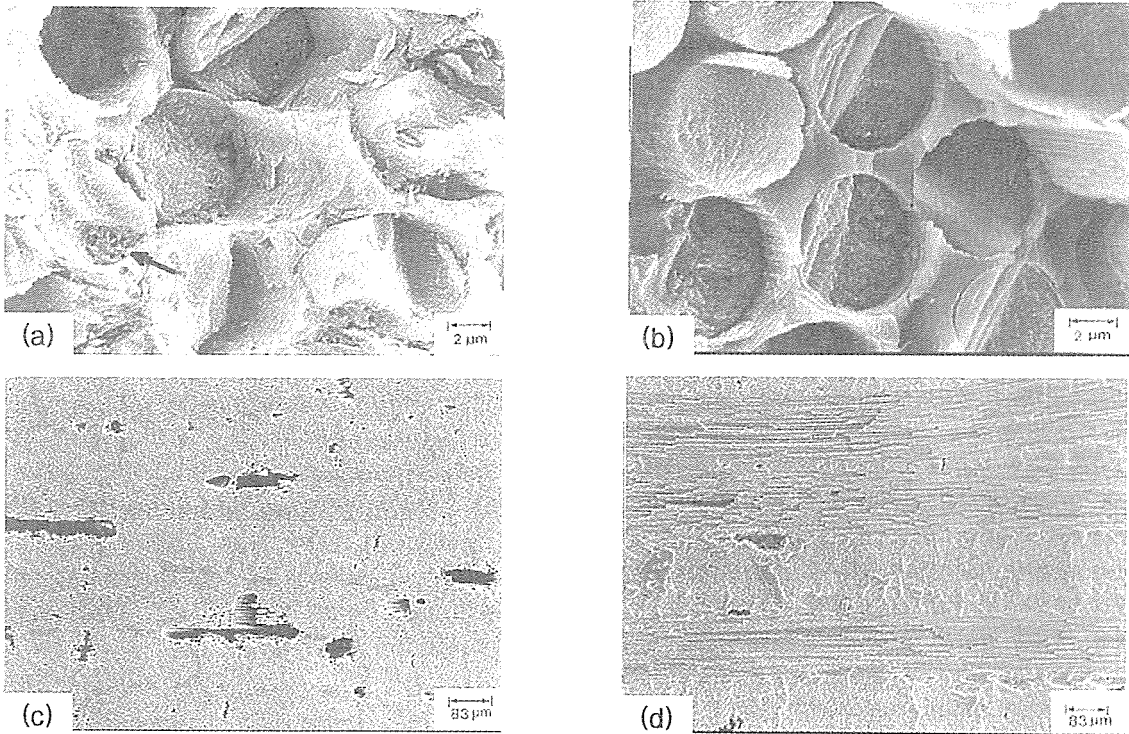


Fig. 4. SEM micrographs of (a and c) C woven/C preform and (b and d) reaction-bonded C woven/Si/SiC composites showing the efficient filling of both micro-pores (arrow mark in (a)) and macro-pores during the infiltration of Si melt.

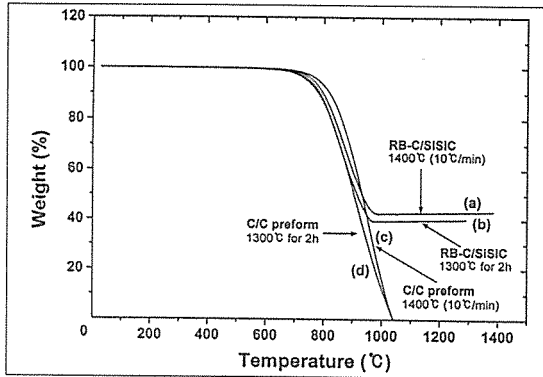


Fig. 5. TGA curves obtained from two different heating conditions in flowing air atmosphere, i.e., (a and d) heating up to 1400°C with a rate of 10°C/min and (b and c) maintaining at 1300°C for 2h upon heating up to 1300°C with same heating rate. The weight residue of reaction-bonded C woven/Si/SiC composites is about 45%

과적으로 반응생성물에 의해 채워진 것을(c, d) 알 수 있다.

반응결합 과정 후 밀도 증가는 주로 탄소가 SiC로 전이되는 양과 잔류 실리콘이 기공에 채워지는 정도에 의존한다. 각 공정 단계별로 복합재의 이론 밀도를 계산함으로써 RB-복합재의 밀도에 기여한 SiC와 잔류 실리콘의 양을 알 수 있다. 탄소섬유의 밀도를 1.8 g/cm³으로 하고 1000°C에서 콜타르로부터 얻어진 탄소 기지의 이론 밀도를 ~2.0 g/cm³이라 가정하면 탄소직포(~55 vol%)/탄소와 chopped 탄소섬유(~40 vol%)/탄소 프리폼의 이론 밀도는 각각 1.89 g/cm³와 1.92 g/cm³이다. 그러므로 탄소직포/탄소 프리폼과 chopped 탄소섬유/탄소 프리폼은 이론밀도 값의 약 85%와 60%의 상대밀도를 나타내게 된다. 각 프리폼에서 기공을 제외한 탄소기지만의 부피 분율은 상대밀도로부터 섬유/탄소 프리폼의 부피 분을 만큼을 제거하여 얻을 수 있다. 탄소직포/탄소 프리폼의 경우 탄소기지의 분율은 30%이고 chopped 탄소섬유/탄소 프리폼 경우 그 값은 20%이다. RB-복합재의 이론 밀도는 반응결합 공정 중에 부피 변화 없이 탄소/탄소 프리폼의 탄소기지가 모두 β-SiC (3.21 g/cm³)로 전이되고 모든 기공은 실리콘(2.33 g/cm³)에 의해 채워진다는 가정 하에서 계산된다. RB-탄소직포와 RB-chopped 탄소섬유 복합재의 이론밀도는 ~2.30 g/cm³으로, 실제 밀도값의 이론밀도에 대한 상대 값은 RB-탄소직포/Si/SiC 복합재 경우 89%, RB-chopped 탄소섬유/Si/SiC 복합재

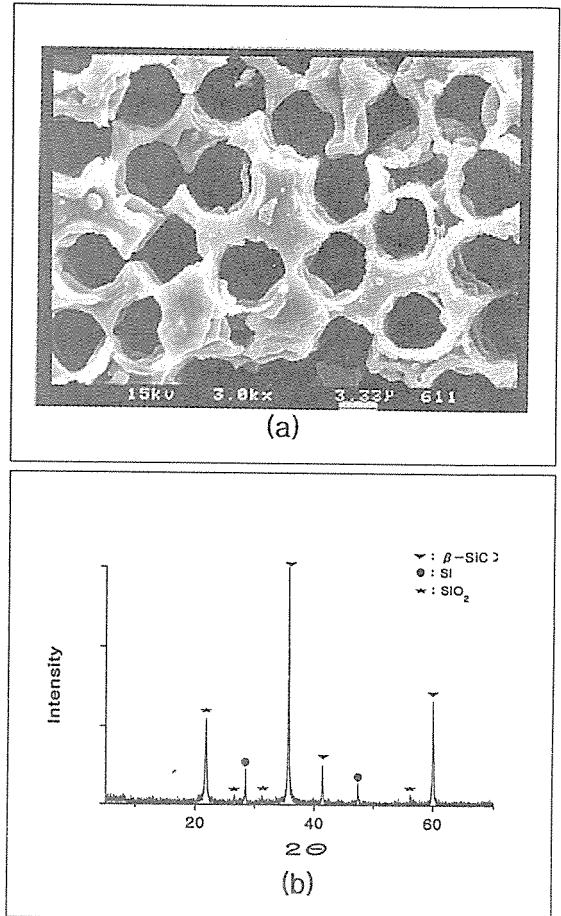


Fig. 6. SEM micrograph and XRD pattern taken for the reaction-bonded C woven/Si/SiC specimen after heat-treating at 1300°C for 2 h in air atmosphere showing a number of spherical holes left by carbon fibers decomposed and the peaks of crystalline SiO₂

는 93%였다. 탄소직포/Si/SiC에 비해 chopped 탄소섬유/Si/SiC의 밀도가 1.15 g/cm³에서 2.14 g/cm³로 반응결합 후 밀도 증가분이 큰 이유는 적은 양의 탄소기지가 SiC로 전이되었음에도 불구하고 용융 실리콘에 의해 보다 효과적으로 기공이 채워진 결과라고 볼 수 있다. PCS 복합재의 이론밀도를 위와 같은 방법으로 계산하면 PCS-탄소직포/탄소+SiC 복합재의 이론 밀도는 2.07 g/cm³이고 5회 함침한 후 실제 밀도는 이론밀도의 ~92%에 해당한다.

탄소직포/탄소 프리폼과 RB-탄소직포/Si/SiC의 TGA 곡선 (Fig. 5)은 600°C에서 처음으로 무게감소

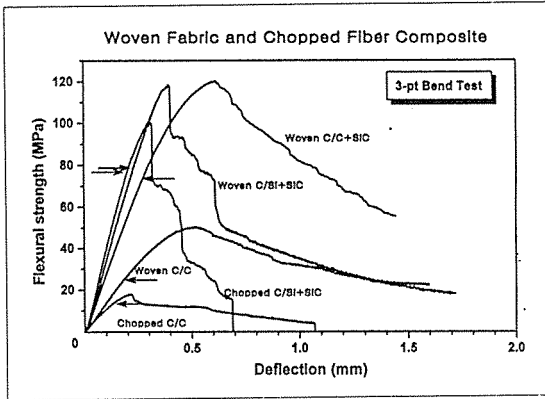


Fig. 7. Flexural strength-deflection curves of C/C preform, reaction-bonded and PCS impregnated composites showing the increase of proportional limit (arrow mark) and stiffness with increasing the density

가 일어나고 770℃ 부근에서부터 현저한 무게감량이 일어남을 보여주고 있다. 탄소/탄소 프리폼은 흐르는 공기 분위기 하에서 1040℃까지 승온 시켰을 때 완전히 산화되는데 비해 RB-탄소직포/Si/SiC는 1400℃까지 승온시킨 이후에도 잔류무게가 45 wt%이며, 이 잔류 무게는 Si/SiC 기지재료에 기인함을 알 수 있다.

1300℃에서 2시간 열처리 후의 SEM 현미경 사진 (Fig. 6(a))과 XRD 패턴 (Fig. 6(b))은 각각 원래 탄소섬유가 차지하고 있던 곳이 산화되어 빈 공간으로 남아있음과 기지의 SiC와 실리콘의 일부가 산화되어 SiO₂ 생성하였음을 나타낸다. 이의 사실로 미루어 RB-복합재에서 내산화성이 큰 Si/SiC 기지가 탄소섬유의 산화를 지연시키지 못하는 것을 알 수 있다.

3.2 기계적 물성

탄소/탄소 프리폼과 RB-복합재 그리고 PCS 복합재에 대한 3점 곡강도 하중-변위 곡선을 Fig. 7에 도시하였다. 모든 복합재가 전형적인 섬유 복합재의 파괴거동을 나타냄을 보여준다. 즉, 처음의 탄성거동 후 기지 및 탄소섬유의 파괴에 따른 소성변형 구간을 나타낸다. 3점 곡강도 측정시 시편의 측면 방향 (Fig. 8(b))에서 광범위한 fiber pull-out이 일어났음을 광학현미경 사진으로 알 수 있다. 전체적으로 탄소섬유 복합재의 탄성한계 응력과 stiffness는 밀도의 증가와 일치되게 증가한다. 이것은 이 실험에서 연구된 탄소 복합재의 탄성적인 특성이 주로 기공의 채워짐 정도와 기지의 조성에 의해 결정된다는 것을 보여준다. 탄소직포 시편의 경우, 탄소 직포 ~55 vol%와 탄소 기지 ~30 vol%

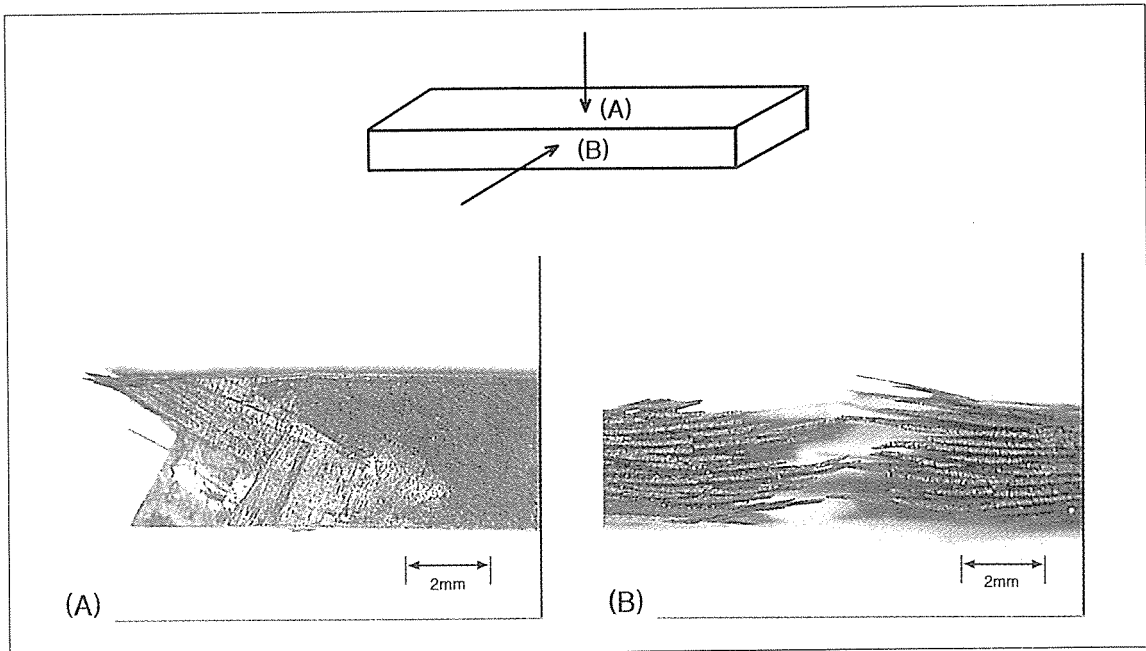


Fig. 8. Typical fracture surfaces of bending specimen showing extensive fiber pullout

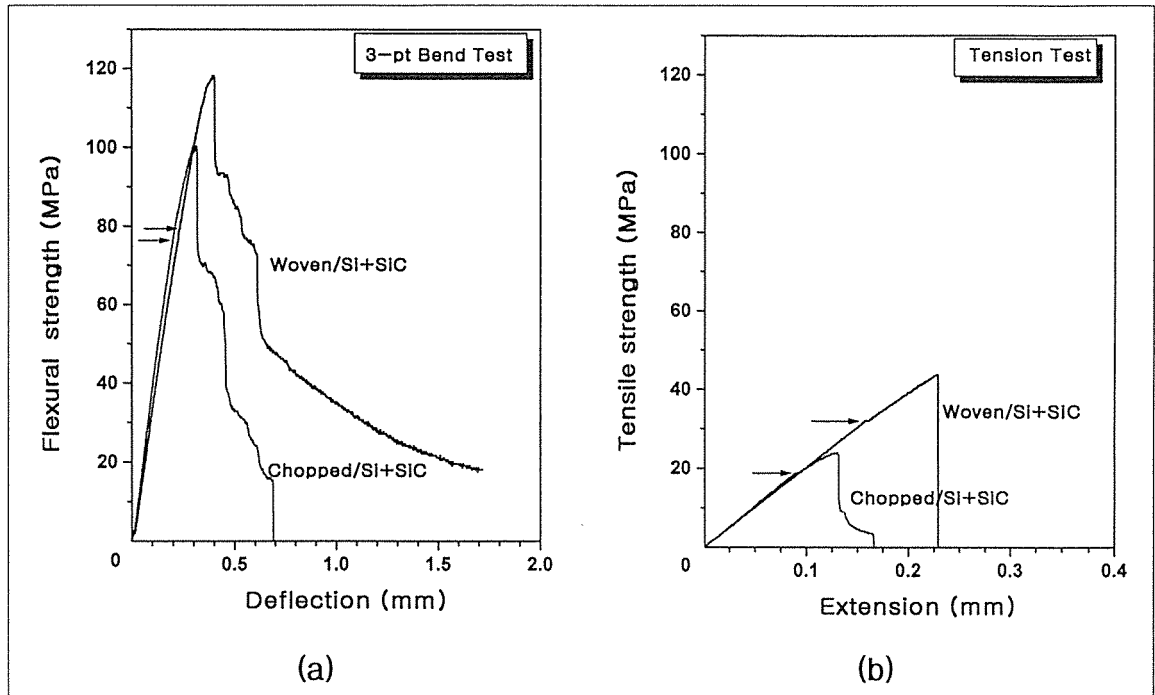


Fig. 9. Comparison of (a) flexural strength-deflection and (b) tensile strength-extension curves for the reaction-bonded C woven and chopped C composites showing a significant decrease of tensile strength and tensile proportional limit (arrow mark)

Table 1. Flexural and Tensile Properties of the Carbon Woven Fabric and Chopped Carbon Fiber Composites

Property Carbon Fibre Composite		Processing	Ave. density (g/cm ³)	Flexural Properties			Tensile Properties	
Fibre	Matrix			Peak stress σ_b (MPa)	Proportional limit σ_{pl} (MPa)	Work of fracture (KJ/m ²)	Peak stress σ_{us} (MPa)	Proportional limit σ_{pl} (MPa)
Woven (≈ 55 vol%)	C	Pitch Impreg.	1.61	50 ± 2	27 ± 2	1.15 ± 0.09	—	—
	Si+SiC	Si Infiltration	2.06	118 ± 9	78 ± 5	1.65 ± 0.22	44 ± 3	32 ± 2
	C+SiC	5 \times PCS Impreg.	1.90	120 ± 8	73 ± 4	6.40 ± 0.65	—	—
Chopped (≈ 40 vol%)	C	Pitch Impreg.	1.15	18 ± 3	13 ± 3	0.24 ± 0.04	—	—
	Si+SiC	Si Infiltration	2.14	102 ± 7	76 ± 5	0.73 ± 0.21	24 ± 3	18 ± 2

The standard deviation of density is about ± 0.02 . The data from at least five specimens were averaged for each value of mechanical property.

그리고 기공 15 vol%로 구성된 탄소/탄소 프리폼은 탄성한계 응력이 ~ 27 MPa였으나 동일한 섬유분율로 구성된 RB-C/Si/SiC 복합재의 탄성한계 응력은 약 78 MPa로 증가하였다. RB-복합재의 탄성한계 응력이 프리폼에 비하여 증가한 것은 낮은 기공률과 더불어 탄소 기지에 비하여 강도가 큰 Si/SiC 지지 때문이다. 최대 응력 역시 RB-복합재는 탄소/탄소 프리폼에 비

해서 현저히 높다. 섬유의 배열이 무질서한 chopped 탄소 섬유 복합재 보다 탄소직조 복합재가 더 높은 최대강도 값을 나타내었다. RB-탄소직조 복합재와 같은 섬유분율을 가지는 PCS 복합재는 120 MPa의 최대강도를 나타내었다.

3점 곡강도와 인장 시험으로 측정된 기계적 물성을 Table. 1에 정리하였으며 RB-복합재의 곡강도와 인장

강도를 Fig. 9에 비교하였다. 인장 시험은 하중강하에 의해 보다 확실히 탄성한계 응력을 보여주지만 3점 곡강도 곡선에 비하여 취성파괴 현상을 나타낸다. 곡강도 실험 도중에는 시편의 중앙평면(neutral plane)이 압축응력을 받는 위쪽 평면으로 돌아가면서 휨 모멘트는 증가하게되어 겉보기 곡강도는 인장강도에 비해 큰 값을 나타내게 된다. 더불어 3점 곡강도 시험의 경우 인장 시험에 비하여 응력을 받는 시편의 부피가 현저히 작음으로서 파괴를 일으키는 임계균열이 발견될 확률도 줄어들게 된다. 이러한 이유로 인장강도는 곡강도에 비하여 낮은 값을 보여 준다. RB-탄소직포 복합재와 RB-chopped 탄소섬유 복합재의 곡강도에 대한 인장강도의 비는 약 1/3이다.

4. 결 론

다공성의 탄소/탄소 프리폼을 용융 실리콘과 반응시켜 고밀도($\sim 2.1 \text{ g/cm}^3$)의 탄소직포($\approx 55 \text{ vol\%}$)/Si/SiC 복합재와 chopped 탄소섬유($\approx 40 \text{ vol\%}$)/Si/SiC 복합재를 제조하였다. 탄화규소 전구체인 polycarbosilane을 탄소/탄소 프리폼에 5회 함침시켜 반응결합 복합재와 동일한 기공율(10%)의 탄소직포($\approx 55 \text{ vol\%}$)/탄소+SiC 복합재를 제조하였다. 탄소기지에 비하여 밀도와 내산화성이 큰 Si/SiC 기지는 탄소섬유의 내산화성 증진에 기여하지 못하였음을 알 수 있다. 제조한 모든 복합재는 전형적인 섬유 복합재의 파괴거동을 나타내었으며 반응결합 탄소직포 복합재와 chopped 탄소섬유 복합재의 최대 강도는 각각 120 MPa과 100 MPa이었다. 탄소/탄소 프리폼에 비해 반응결합 복합재가 높은 탄성한계 응력과 stiffness를 갖는 것은 Si 용융물이 기공을 효과적으로 채움과 동시에 탄소기지에 비하여 상대적으로 강도가 큰 Si/SiC 기지를 형성하였기 때문이다. 본 연구로부터 1회 반응결합 공정으로 높은 파괴에너지를 가진 고밀도의 탄소섬유/Si/SiC 복합재 제조를 확인하였다.

참고문헌

1. Pierson, H.O., "Development and Properties of Pyrolytic Carbon Felt Composites," Advanced Techniques for Material Investigation and Fabri-

cation, National Symposium and Exhibit, Soc. of Aerospace Materials and Process Engineers, Vol.14, 1968, Paper II -4B-2

2. Kotlensky, W.V., "A Review of CVD Carbon Infiltration of Porous Substrate," SAMPE J, Vol.16, 1971, pp257

3. White, J.L. and Sheaffer, P.M., "Pitch-Based Processing of Carbon-Carbon Composites," Carbon, Vol.27, No5, 1971, pp697-707

4. Hillig, W.B., Mehan, R.L., Morelock, C.R., DeCarlo V.J. and Laskow W., "Silicon/Silicon Carbide Composites," Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.54, No.12, 1975, pp1054-1056

5. Lim, C.B. and Iseki, T., "Transport of Fine-Grained β -SiC on SiC/Liquid Si System," Adv. Ceram. Mater., Vol.3, 1988, pp291.

6. Fitzer, E. and Gadow, R., "Fiber-Reinforced Silicon Carbide," Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.65, No.2, 1986, pp326-335

7. Luthra, K.L., Singh, R.N. and Brun, M.K., "Toughed Silcomp Composites-Process and Preliminary Properties," Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.72, No.7, 1993, pp79-85

8. Tani, E. and Shobu, K., "Fabrication of Carbon Fiber-reinforced SiC/C Composites by Reaction-Bonding," J. Ceram. Soc. Jpn, Vol.105, No.8, 1997, pp703-706

9. Shin, D.W. and Tanaka, H., "Low-Temperature Processing of Ceramic Woven Fabric/Ceramic Matrix Composites," J. Am. Ceram. Soc., Vol.77, No.1, 1994, pp97-104

10. Shin, D.W., Auh, K.H. and Tanaka, H., "Tensile Properties of Ceramic Matrix Fiber Composites," J. Am. Ceram. Soc., Vol.78, No.11, 1995, pp3137-3141

11. Laws, V., "Deviation of the Tensile Stress-Strain Curve from Bending Data," J. Mat. Sci., Vol.16, 1981, pp1299-1304

12. Steif, P.S. and Trojanacki, A., "Bend Strength versus Tensile Strength of Fiber-Reinforced Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., Vol.77, No.1, 1994, pp221-229