



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

SiC_f/SiC 복합 세라믹스의 균열 치유 거동과 강도 특성



2010년 8월

부경대학교 대학원

기계공학학연협동

서 임 술

공학석사 학위논문

SiC_f/SiC 복합 세라믹스의 균열 치유 거동과 강도 특성

지도교수 남 기 우

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함



2010년 8월

부경대학교 대학원

기계공학학연협동

서 임 술

서임술의 공학석사 학위논문을 인준함

2010년 6월



주심 공학박사 문창권 (인)
위원 공학박사 김현수 (인)
위원 공학박사 남기우 (인)

목 차

Abstract

1. 서 론	1
2. 재료 및 실험 방법	3
2.1 재료 및 시험편	3
2.1.1 분말의 혼합 및 함침	3
2.1.2 소결과 가공	4
2.2 실험방법	10
2.2.1 예균열의 도입	10
2.2.2 SiO ₂ nano colloidal 코팅 처리	10
2.2.3 열처리 조건	11
2.2.4 상온 굽힘 실험	11
2.2.5 파단면 관찰	11
2.2.6 AE 탄성과 분석	11
3. 결과 및 고찰	17
3.1 SiC _f /SiC의 균열 크기에 따른 상온 굽힘 강도	17
3.2 SiC _f /SiC의 정수압 코팅법에 따른 균열 치유 특성	23

3.3 SiC _f /SiC의 열처리 조건에 따른 균열 치유 특성	28
3.4 Tyranno-SA SiC 섬유에 열처리 조건에 따른 표면 변화	31
3.5 SiC의 정수압 단일 코팅법에 따른 균열 치유 특성	34
3.6 SiC의 정수압/롤 복합 코팅법에 따른 균열 치유 특성	36
3.7 SiC _f /SiC 복합 세라믹스의 AE 탄성과 분석	43
4. 결론	52
참고문헌	54

감사의 글



Crack healing behavior and bending strength properties of SiC_f/SiC composite ceramics

Im-Sul Seo

MR Interdisciplinary Program of Mechanical Engineering

Graduate School

Pukyong National University

Abstract

In this study, after sintering the SiC_f/SiC composite ceramics as material applied to blanket structure of fusion reactor, control the size of micro-crack which is created by conducting Vickers test on that. And, the refraction of crack was observed by using a Scanning Electron Microscope (SEM) and the relation between the bending strength and crack orientation were analyzed. The bending strength of Unidirectional Composite Specimen (UCS) and Cross Composite Specimen (CCS) was 313 MPa and 230 MPa as 1/3 of SiC matrix ceramics, respectively. And there is no relation between the bending strength of SiC_f/SiC composite ceramics and the size of pre-crack until the limited crack size.

Crack healing behavior was investigated on SiC_f/SiC composite ceramics and SiC matrix ceramics with coating SiO₂ nano colloidal on surface using various method such as rolling, dipping and Hydrostatic pressure. Although coating treatment with SiO₂ nano colloidal are conducted through the Hydrostatic pressure method, SiO₂ Oxide is not created until the base of crack, because the crack size of SiC_f/SiC composite ceramics are very large

and wide by the separation of interface of fiber/fiber or fiber/matrix, So, the recovery of bending strength is unable to be expected as usual. Also, it was conducted to investigate about limited surface crack size of SiC matrix ceramics generating the crack healing behavior. Considering that crack healing phenomenon relates to not the length but width of crack, in case that SiC ceramics has $1.4\ \mu\text{m}$ width of crack and less, it is possible to recover the bending strength, because the crack is healed completely. In case that SiC matrix has surface crack up to limited crack width ($1.4\ \mu\text{m}$), if repeat the Hydrostatic pressure coating treatment and the heat treatment until the limited count, it is possible to crack-heal the cracked part efficiently. But, if it is over the limited count, could not expect improvement of bending strength increases. And, nondestructively to research more fundamental properties of SiC_f/SiC composite ceramic, investigated the relation between the bending strength and the generated elastic wave by applying wavelet method.

1. 서론

세라믹스 기지상 복합체 (Ceramic matrix composite, 이하 CMC로 표기)는 세라믹스의 취약점인 취성 파괴 문제점을 개선하고자 개발되었다. 일반적으로 CMC는 기계적 물성이 우수한 보강재를 입자, 휘스커 또는 섬유 형태로 분산시켜 복합화한 것으로서, 입자나 휘스커 강화 세라믹 복합체는 단일상 세라믹스 (Monolithic ceramics)의 파괴 에너지 범위를 크게 벗어나지 못하지만, 섬유 강화 세라믹 복합체 (Continuous fiber reinforced ceramic composite, CFCC)는 기지상에 응력이 가해져 균열이 전파될 때 섬유가 에너지를 흡수하는 역할을 하여 세라믹스의 파괴인성을 향상시킬 수 있는 소재로 알려져 있다. 특히 본 연구에서 중점적으로 다루어질 SiC_f/SiC 복합 세라믹스는 고성능 반응기와 보다 우수한 안정성을 위한 잠재적 적용성 때문에 내열 구조 재료 중에서도 핵융합로에 적용될 후보 재료로서 세계적으로도 가장 활발한 연구가 이루어지고 있다.

SiC_f/SiC 복합 세라믹스에서 주목할 만한 특성은 단/중기간의 사용 환경에서의 고온 특성과 낮은 반응성이라 할 수 있다. 그럼에도 불구하고 핵융합 시 핵변환에 의한 현저한 가스 발생과 방사선 노출에 의한 특성 감소는 중대한 문제점으로 지적되고 있다. 하지만 최근에는 이러한 한계조차 첨단 섬유의 적용, 개선된 처리 방법, R&D의 지속적인 발전뿐만 아니라, 섬유/매트릭스 계면에 대한 연구에 의하여 향상된 열적, 기계적 특성 및 방사선 안정성을 갖는 복합체의 개발이 가능해지고 있다. 특히, SiC_f/SiC 복합 세라믹스의 파괴인성은 열분해 탄소가 코팅된 SiC 섬유의 함침을 통해 향상되었으며, 강도 평가 및 균열 치유에 관한 연구 또한 다양한 SiC 복합 세라믹스를 제조함으로써 활발히 진행되고 있다. 하지만 다양한 시도에도 불구하고 핵융합로의 제 1 노벽의 블랭킷에 적용될 SiC계 복합 세라믹스의 균열치유에 관한 연구는 아직 충분히 이루어지지 않은 실정이며, 특히 핵융합로의 블랭킷 재료 및 열차폐체의

적용을 위한 설계 및 기술의 기초 확립은 시급한 상황이라 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 NITE 법을 적용하여 SiC_f/SiC 복합 세라믹스를 제조하여, 이 SiC_f/SiC 복합 세라믹스에 있어서 보강재 Tyranno-SA SiC 섬유와 함침 방향 및 표면 균열 크기에 따른 굽힘 강도 특성, 열처리 조건에 따른 균열 치유 거동 및 굽힘 강도와와의 상관관계를 조사하였다. 그리고 치유 가능한 임계 균열폭 이상의 균열을 가지는 기지재인 SiC 단상 세라믹스의 균열에 SiO_2 나노 콜로이드를 다양한 방법으로 코팅 처리하여 균열 치유에 대한 최적 코팅 방법을 도출하였다. 또한 SiC_f/SiC 복합 세라믹스의 파괴 시 발생하는 탄성파의 중심 주파수를 Wavelet 해석하여 물성을 개선시키기 위한 자료를 제공하고자 하였다.



2. 재료 및 실험 방법

2.1 재료 및 시험편

2.1.1 분말의 혼합 및 함침

본 연구에서는 NITE법(Nano - powder Infiltration and Transient Eutectoid Process)을 이용하여 SiC_f/SiC 복합세라믹스(SiC fiber reinforced SiC matrix)를 제조하였다. 섬유 보강재로서 열분해탄소(PyC)가 코팅된 SiC 섬유(Tyranno SA, 단섬유직경 $7.5\ \mu\text{m}$, PyC층 두께 $500\ \text{nm}$, $1600\ \text{f/b}$)를 사용하였다. Fig. 2.1은 본 실험에 사용된 Tyranno-SA SiC 섬유의 단면을 나타내며, Fig. 2.2는 NITE법에 대한 모식도를 나타낸다.

원료 분말은 90 wt.% $\beta\text{-SiC}$ 나노입자(Hefei Kiln Nanometer Technology Development Co., Ltd, 평균 입경 $100\ \text{nm}$)에 소결보조제 6 wt.% Al_2O_3 (고순도 화학, 일본, 평균 입경 $0.3\ \mu\text{m}$) 및 4 wt.% Y_2O_3 (고순도 화학, 일본, 평균 입경 $0.4\ \mu\text{m}$)를 90:10의 비율로 에탄올과 혼합한 후 24시간 볼 밀링(Ball-milling)을 실시하여 슬러리를 제조하였다. 그리고 보강재로 사용된 1600f/b 의 Tyranno-SA SiC 장섬유는 소결체의 사이즈에 맞게 커팅한 후, 슬러리가 가능한 치밀하게 함침되도록 필라멘트를 분리하여 배향시켰다. 이때 섬유의 배향에 따른 특성을 분석하기 위하여 섬유를 일방향 및 직교 방향으로 배향하여 적층시켰으며, 이에 제조한 슬러리를 롤링 처리함으로써 섬유를 함침시켰고(섬유체적비율 40 ~ 50 %), 이를 통해 제작된 SiC_f/SiC 성형체를 자연 건조시킨 후, 소결을 진행하였다.

또한 본 실험에서는 SiC_f/SiC 복합 세라믹스의 기지재에 관한 연구를 위하여 단상체 SiC 세라믹스를 제조하였다. 원료 분말로서 평균 입자 크기가 $0.27\ \mu\text{m}$ 인 SiC (Ibiden, ultra fine, Japan)를 사용하였으며, 소결 첨가제로는 Al_2O_3 ($0.1\ \mu\text{m}$, AKP700, Sumitomo chemical, Japan), Y_2O_3 (31nm, CI chemical, Japan)를 사용하였다. 이들 분말 또한 SiC_f/SiC 복합 세라믹스의 제조 시와 동일하게 기초 분말 및 소결 첨가제의 비율을 90:10으로 혼합하여 24시간 동안

볼 밀링(Ball-milling)을 실시하였고, 혼합된 슬러리는 24시간 건조하여 용매를 제거하였다. 건조된 분말은 분쇄하고 106 μm 망으로 체질하여 소결에 사용하였다.

2.1.2 소결과 가공

SiC_f/SiC 복합 세라믹스의 소결은 고온가압소결(Hot-press)방식으로 실시하였으며, 건조된 성형체를 20 MPa의 압력 하의 아르곤 분위기에서 2,123 K, 1 시간 유지한 후 로냉을 실시하여, 40 × 40 × 3 mm의 소결체를 얻었다.

기지재인 SiC 단상 세라믹스 시험편의 소결은 35 MPa의 압력 하의 질소분위기에서 고온가압소결(Hot-press)방식으로 실시하였다. 소결은 1,473 K에서 15분간 유지 후, 2,053 K에 도달하여 1시간 동안 유지시킨 후 로냉하여 60 × 36 × 3 mm 크기의 소결체를 제작하였다. SiC/SiC 복합 세라믹스 및 SiC 단상 세라믹스는 3 × 4 × 18 mm 크기로 절단하여 3점 굽힘 시험편을 제작하였으며, 인장 응력이 작용하는 표면의 결함을 제거하기 위하여 연삭 가공한 후 경면 연마하였다. SiC_f/SiC 복합 세라믹스 및 SiC 단상 세라믹스의 소결 흐름도를 Fig. 2.3에 나타낸다.

Fig. 2.4은 SiC_f/SiC 복합세라믹스 및 SiC 단상 세라믹스 시험편의 형상과 치수를 나타낸 것으로서, (a)는 섬유를 일방향으로 함침시켜 소결한 일방향 복합재 시험편(Unidirectional Composite Specimen; 이후 UCS로 나타냄) 과 섬유를 0°와 90°방향으로 순차적으로 함침하여 소결한 직교복합재 시험편(Cross Composite Specimen; 이후 CCS로 나타냄)의 형상을 나타내며, (b)는 기지재인 SiC 단상 세라믹스 시험편을 나타낸다. 그리고 Fig. 2.5는 3점 굽힘 시험을 위한 치구 및 시험편의 치수를 나타낸다.

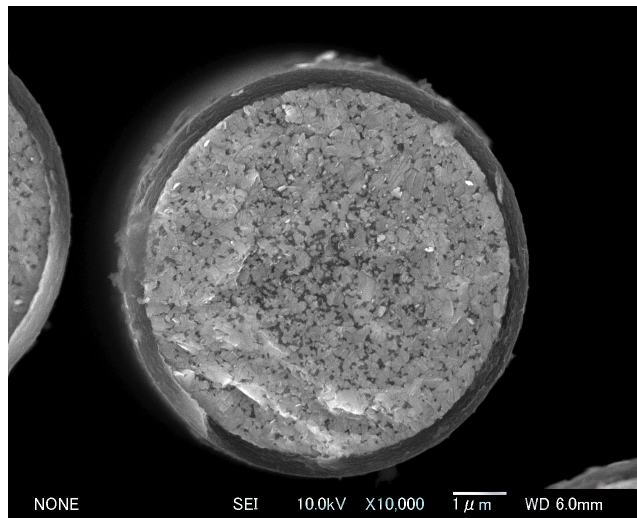


Fig. 2.1 Cross section of Tyranno-SA SiC fiber



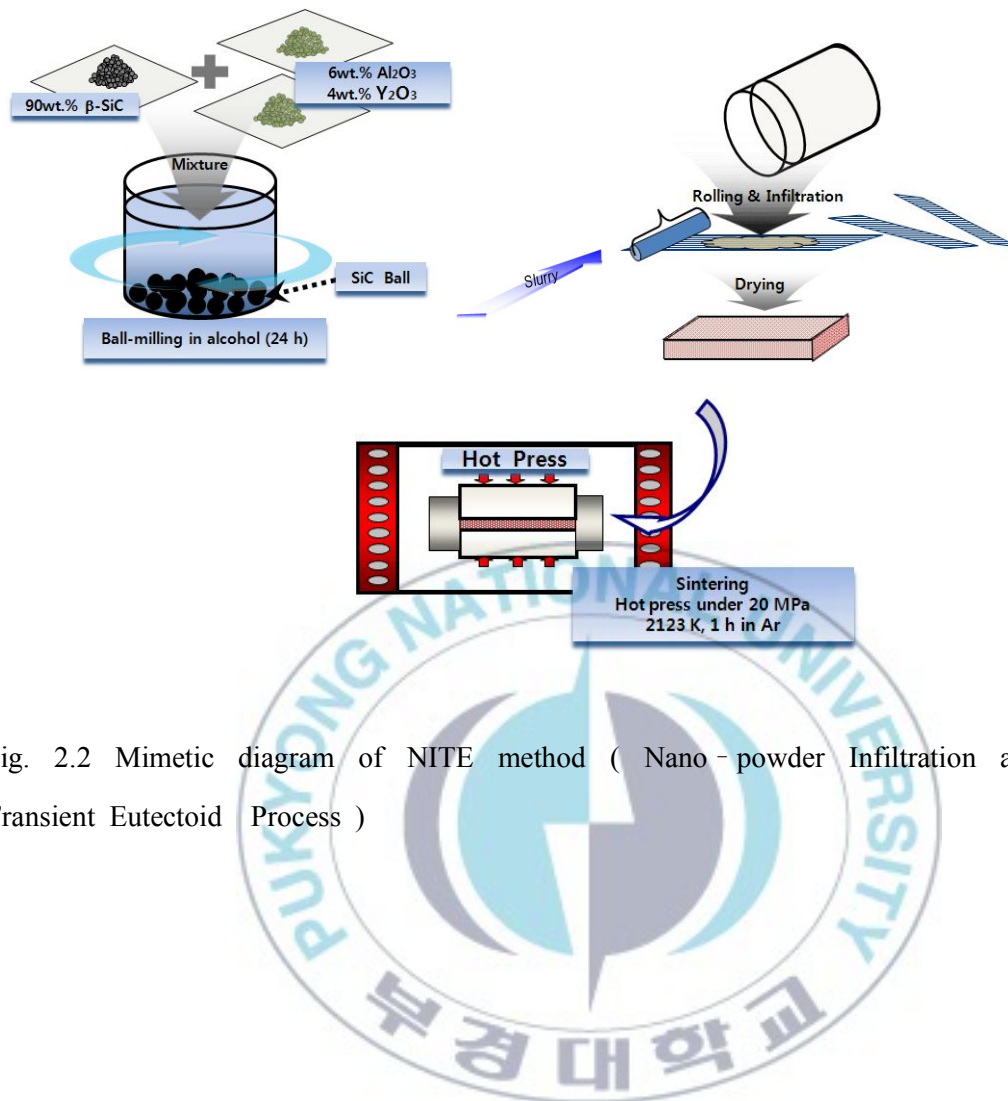
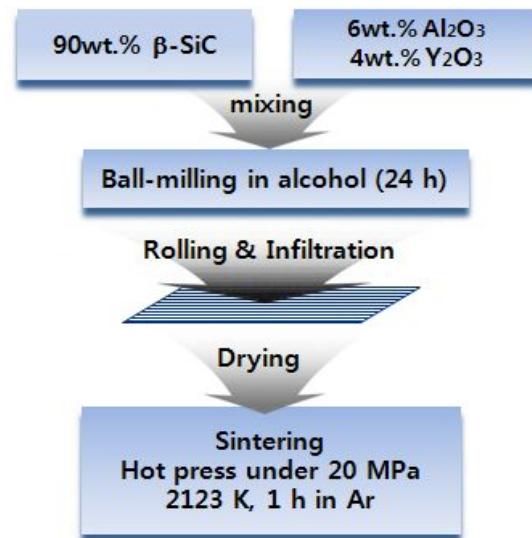
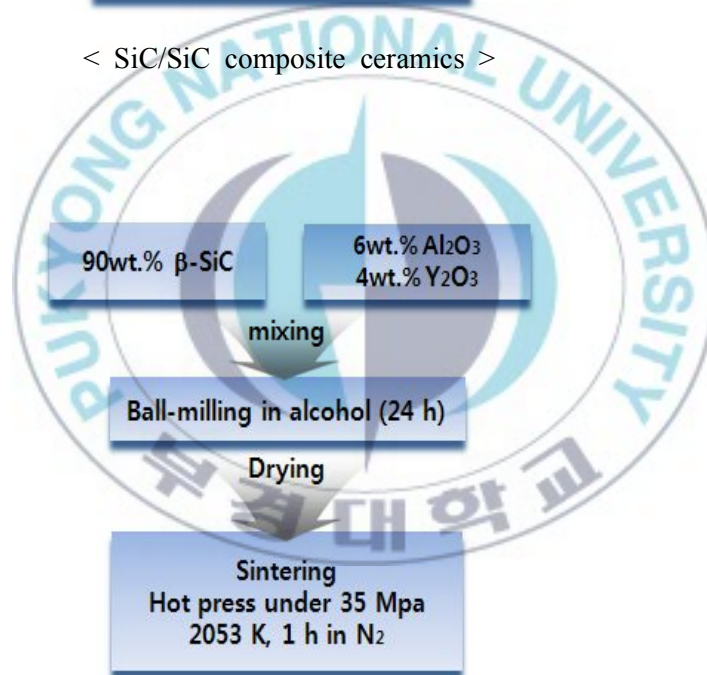


Fig. 2.2 Mimetic diagram of NITE method (Nano - powder Infiltration and Transient Eutectoid Process)

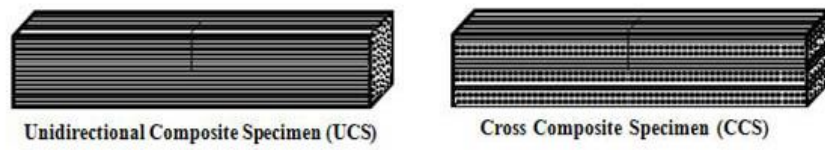


< SiC/SiC composite ceramics >



< SiC ceramics >

Fig. 2.3 Sintering flow chart



(a) SiC_f/SiC composite ceramics specimen



(b) Single Phase Specimen

Fig. 2.4 A shape of the specimen



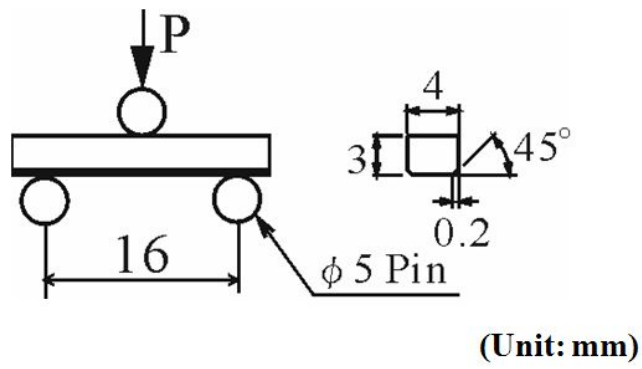


Fig. 2.5 Dimensions of the specimen and the three-point bending system



2.2 실험방법

2.2.1 예균열의 도입

시험편의 균열 치유 현상 및 강도 특성을 조사하기 위하여 3점 굽힘 시험 시 인장응력이 작용하는 경면 연마된 표면 중앙에 비커스 경도기를 이용하는 Indentation법으로 균열을 도입하였다. 특히 균열의 크기에 따른 파괴 양상을 조사하기 위하여 비커스 경도기를 이용하여 하중 24.5 N과 196 N 및 $\Phi 1$ mm 드릴로 예균열을 도입하였다. 이 때 비커스 압자 압입 조건은 하중 부하 시간 5 sec, 유지 시간 10 sec, 제하 시간 5 sec이었다. Fig. 2.6과 같이 하중 24.5 N의 경우는 평균 예균열 길이가 약 210 μm 이었고, 196 N의 경우는 약 400 μm , 그리고 $\Phi 1$ 드릴 가공의 경우는 깊이가 약 260 μm 이었다.

2.2.2 SiO₂ 나노 콜로이달 코팅 처리

본 실험에서는 SiO₂ 나노 콜로이달의 코팅 방법에 따른 표면균열의 강도회복을 알아보기 위하여 Fig. 2.7과 같이 담금(dip)코팅, 롤(roll)코팅 및 정수압(Hydrostatic pressure)코팅의 세 가지 방법으로 표면 코팅을 실시하였다. 담금 코팅은 시험편을 SiO₂ 나노 콜로이달 용액에 담그는 방법이고, 롤 코팅은 코터바를 이용한 롤링 처리를 통하여 표면의 용액을 코팅하는 방법이다. 정수압 코팅은 밀폐된 용기에 용액과 시험편을 넣고 58.8 MPa의 압력으로 10 분간 유지하는 방법으로 실시하였다. SiC_f/SiC 복합 세라믹스는 담금 코팅과 정수압 코팅법을 각각 적용하였다. SiC 단상 세라믹스는 담금 코팅, 정수압 코팅을 각각 적용하였으며, 정수압 코팅 후 롤 코팅하는 복합적인 방법도 적용하였다. 코팅 및 열처리의 반복 효과를 분석하기 위하여 코팅하고 열처리하는 과정을 3회까지 반복 실시하기도 하였다. 균열 치유에 대한 코팅 방법의 영향을 조사하기 위한 열처리는 1,373 K에서 1시간 동안 대기 중에서 실시하였다.

2.2.3 열처리 조건

SiC_f/SiC 복합 세라믹스에 대해 균열치유를 위한 열처리는 SiC 단상 세라믹스의 최적 균열 치유 조건인 1373 K에서 1시간 동안 대기 중에서 유지하는 방법을 적용하여 실시하였다. 그리고 SiC_f/SiC 복합 세라믹스 및 SiC 단상 세라믹스에 있어서 SiO₂ 나노 콜로이드의 코팅에 따른 균열 치유 효과를 확인하기 위하여 위와 최적 열처리를 적용하였다. 또한 SiC_f/SiC 복합 세라믹스의 열처리 온도에 따른 굽힘 강도의 상관성을 조사하기 위하여 대기 중에서 1373 ~ 1673 K의 온도 범위에서 각각 1시간 동안 유지하는 조건으로 열처리를 실시하였다.

2.2.4 상온 굽힘 시험

모재, 균열재 및 열처리재에 대한 굽힘 시험은 상온에서 스패(span) 길이 16 mm, Cross head speed 0.5 mm/min의 조건으로 3점 굽힘 시험을 실시하였다.

2.2.5 파단면 관찰

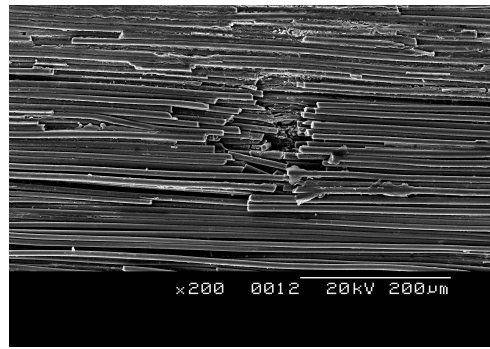
SiC_f/SiC 복합 세라믹스 및 SiC 단상 세라믹스의 균열부에 대한 열처리 전후의 표면 변화는 SEM을 통하여 관찰하였고, 이 때 표면의 성분 분석은 EDX를 사용하였다. 또한 SiC 단상 세라믹스에 있어서 반복된 코팅 열처리 후, 표면 균열 치유 상태를 3차원으로 조사하기 위하여 SPM(scanning probe microscope)을 이용하여 관찰하였다.

2.2.6 AE 탄성과 분석

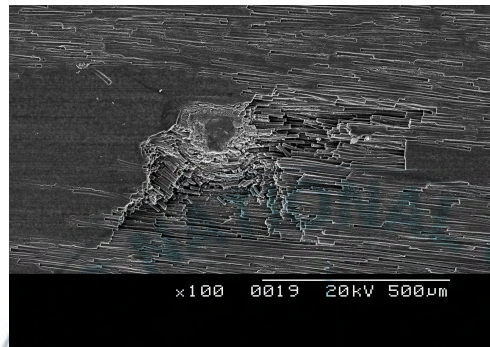
SiC 섬유 인장 시험의 경우, 탄소 섬유의 인장시험법을 적용하여 실시하였다. 즉, 섬유직경이 7.5 μm 와 10 μm 인 Tyranno-SA (SiC) 섬유는 매우 취성적이므로, Fig. 2.8에 나타내듯이, 일정 사이즈의 종이에 섬유를 고정시킨 후, 인장

지그에 물리고(19.6 N의 로드셀 사용) 양쪽의 종이를 자른 후, 섬유만 남도록 하였다. 0.5 mm/min의 속도로 인장시켜서, 파단 시에 발생하는 탄성과 신호를 부착한 AE 센서로부터 얻을 수 있도록 하였다. 그리고 소결체에 대한 탄성과 특성은 Fig. 2.9에서와 같이 펜슬리더법을 이용하여 분석하였다. 특히 UCS 시험편의 경우, 탄성파를 섬유 배향 방향과 일치하도록 발생시키는 방법 및 90° 방향으로 교차하여 발생시키는 방법, 두 가지로 진행하였다. 그리고 3점 굽힘 시험 시, UCS 및 CCS 시험편이 파단되면서 발생하는 탄성파를 검출하기 위하여 Fig. 2.10과 같은 방법으로 AE 센서를 부착하여 굽힘시험을 진행하였다.

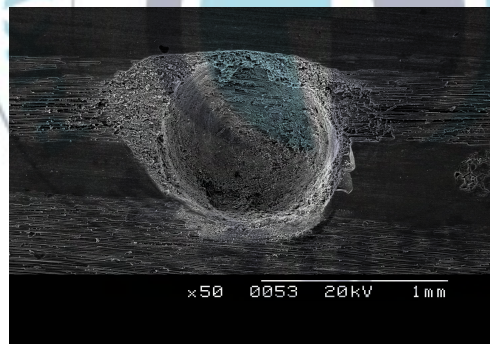




(a) Crack length 210 μm using 24.5 N



(b) Crack length 400 μm using 196 N



(c) Crack length using $\phi 1$ drill

Fig. 2.6 A shape of cracked part by the various load on the UCS specimen

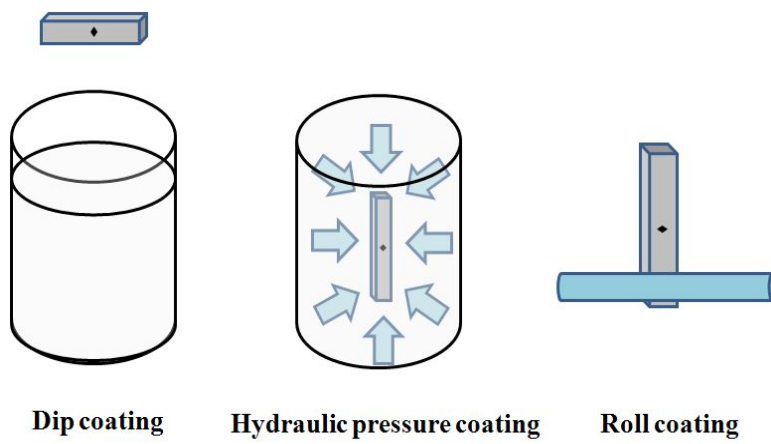
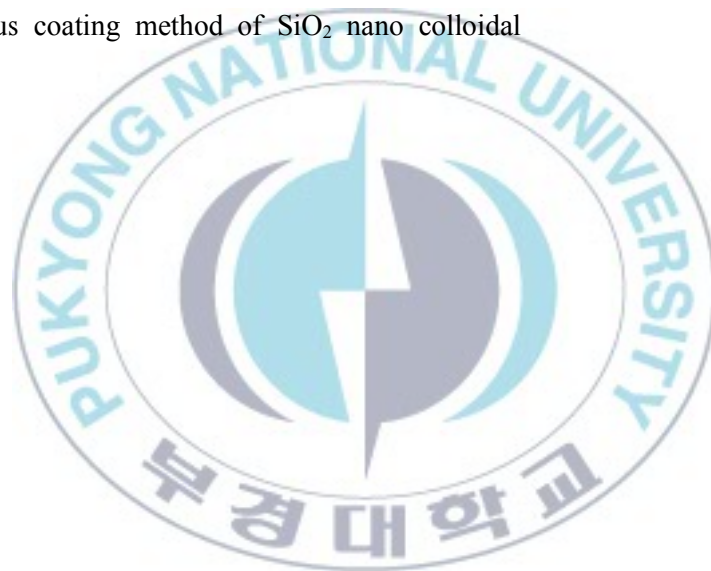


Fig. 2.7 The various coating method of SiO_2 nano colloidal



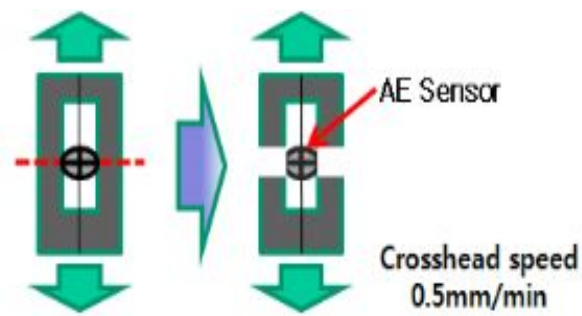


Fig. 2.8 AE sensor attachment method for the signal sensing of SiC single fiber

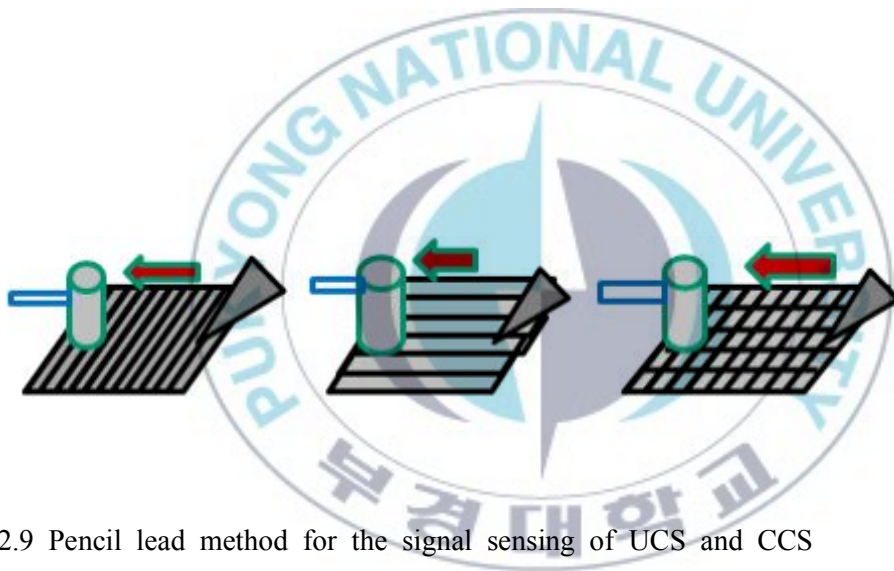


Fig. 2.9 Pencil lead method for the signal sensing of UCS and CCS

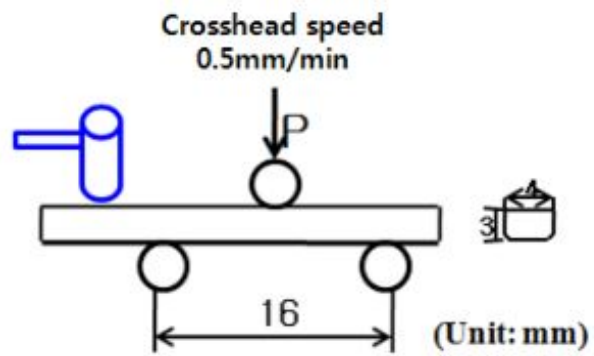


Fig. 2.10 AE sensor attachment method for the signal sensing of UCS and CCS during 3 point bending test



3. 결과 및 고찰

3.1 균열 크기에 따른 SiC_f/SiC 복합재의 상온 굽힘 강도

Fig. 3.1은 SPS, UCS 및 CCS의 응력-변위 곡선으로 최대 응력까지만을 나타낸 그래프이다. 섬유가 함침되어 있지 않은 SPS의 경우 약 0.3 mm의 변위에서 873 MPa의 응력에서 취성파괴가 일어났다. 강한 공유 결합으로 형성된 SPS이므로 섬유가 배향된 재료(섬유/매트릭스 사이의 계면이 결합으로 작용)에 비하여 강도값은 우수하나 파괴인성이 극히 낮아 취성 파괴를 일으킨다.

반면 UCS와 CCS의 경우는 각각의 강도가 313 MPa, 230 MPa로 SPS의 3분의 1정도에 지나지 않는 낮은 강도를 보이고 있다. 이는 섬유 함유율이 약 45 ~ 50 %로 체적의 절반 정도가 섬유로 이루어져 있기 때문에 매트릭스의 강한 공유결합 비율이 줄어들고, 그만큼 많은 섬유/매트릭스간의 계면이 형성되어 결합으로써 작용한 원인으로 볼 수 있다. 또한 소결체를 연삭할 때, 표면의 섬유와 매트릭스 형상이 연삭 정도에 따라 변하며, 표면에 드러나는 계면층의 위치와 비율도 동시에 변하게 되는데, 이러한 거시적인 계면의 형상 및 분포의 차이는 SiC_f/SiC 복합재의 굽힘강도에 다소 영향을 미칠 것으로 판단된다.

UCS와 CCS에 대한 배향 방법과 강도의 상관성을 살펴보면, 전자의 경우는 최대 하중이 걸리기까지 변위가 큰 반면, CCS의 경우는 이보다 변형량이 적은 상태에서 파단에 도달한다. 이것은 UCS는 길이 방향으로 SiC 섬유가 배향되어 있어, 섬유의 전체 단면적이 굽힘 하중을 받아 SiC_f/SiC 복합재의 인성에 기여하게 되는 반면, 섬유가 직교 배향된 CCS는 소결체 내부에서 가장 약한 결합인 섬유/매트릭스의 계면이 시험편의 길이방향과 굽힘 하중에 치명적인 수직방향으로 배향되어 있어 보다 낮은 응력에서 단시간에 파단한 것으로 판단할 수 있다. 단, 본 연구에서 사용한 시험편의 형상이 빔 형상이 아니라고 가정한다면 이와는 다른 강도 분포를 나타낼 수도 있을 것이다.

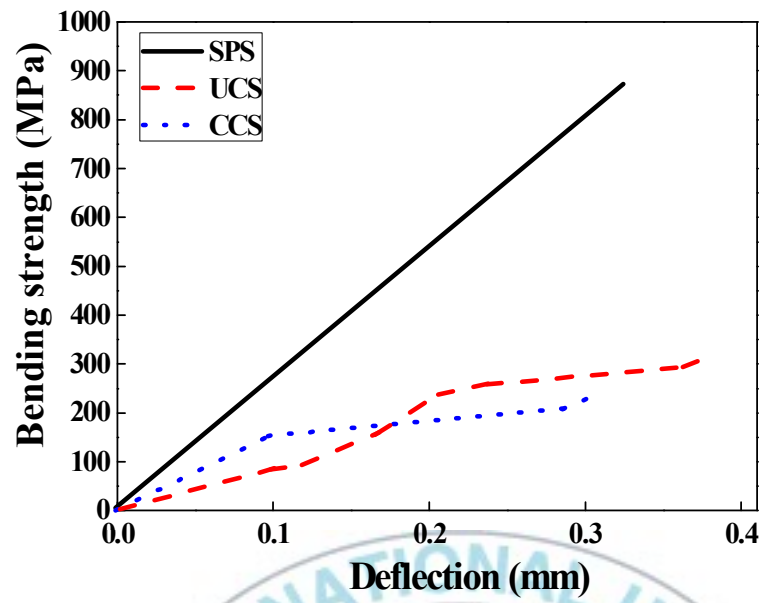


Fig. 3.1 Bending test curve of SPS, UCS and CCS

Fig. 3.2는 균열 크기에 따른 굽힘강도를 나타낸 그래프이다. ■는 예균열을 도입한 UCS, ○는 SPS의 모재시험편, △는 SPS 균열재(균열길이 약 100 μm), ▽는 SPS 모재열처리재(1373 K, 1h), ◁는 SPS 균열치유재(1373 K, 1h)를 나타낸다. SPS(○, △, ▽, ◁)의 결과는 문헌의 데이터를 인용하였다. 본 실험에서는 SiC_f/SiC 복합재의 UCS의 균열크기에 따른 굽힘강도 특성을 분석하였다. 비커스경도기의 24.5 N 하중으로 압자 압입을 하였을 때의 균열 길이는 약 210 μm , 196 N의 경우는 약 400 μm , 그리고 1 mm 드릴 가공 균열은 직경 1 mm, 깊이 약 260 μm 이었다. 각 균열재의 평균 굽힘강도는 502.4 MPa, 459.2 MPa 및 386.9 MPa이었으며, 모재의 평균강도는 338.1 MPa이었다. 이것은 SPS 모재의 평균강도 약 780 MPa에 대하여 절반정도를 나타낸다. 이는 섬유가 배향됨으로써 강한 공유결합으로 이루어진 매트릭스의 체적비율이 낮아지고 결함으로 작용할 수 있는 섬유/매트릭스 계면의 증가가 원인이라 할 수 있다. 그러나 SiC_f/SiC 복합재의 균열크기에 따른 굽힘 강도에서 주목할 점은 균열의 크기가 증가하더라도 굽힘강도에 큰 변화가 없다는 것이다. 즉 매트릭스/섬유 또는 섬유/섬유 계면층이 균열 굴절을 유도하기 때문에 어느 한계 균열 크기까지는 파괴의 원인이 균열 크기 인자만이 아닌 인장응력축 표면에 드러난 계면에서의 응력집중과 연관된다는 사실을 알 수 있다.

이러한 원인은 Fig. 3.3과 Fig. 3.4의 SEM이미지에서 알 수 있다. 24.5 N 압입부의 사진으로 비커스 압흔이 시험편 중앙에 있지만 굽힘 강도는 균열이 없는 UCS보다 약간 높다. 이것은 예균열 부분의 응력집중이 균열 발생 기점은 되지만, 균열진전은 재료의 결함인 계면을 따라 일어나고 균열 진전에너지는 풀아웃 현상과 같은 섬유/섬유 혹은 섬유/매트릭스의 접착강도를 극복하는데 소모되어 취성파괴의 양상은 띄지 않게 되는 것이다. 그리고 196 N 압입재도 모재와 비슷한 강도를 유지하고 있으며, 가장 큰 예균열을 도입시킨 1 mm 홈 균열재도 위와 같은 균열진전에너지의 소모 과정에 의하여 급격한 강도 하락없이 일정한 강도를 유지하고 있다. 따라서 본 연구에서 적용한 1 mm

이상의 임계 균열 크기까지는 SiC_f/SiC 복합재의 굽힘강도에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

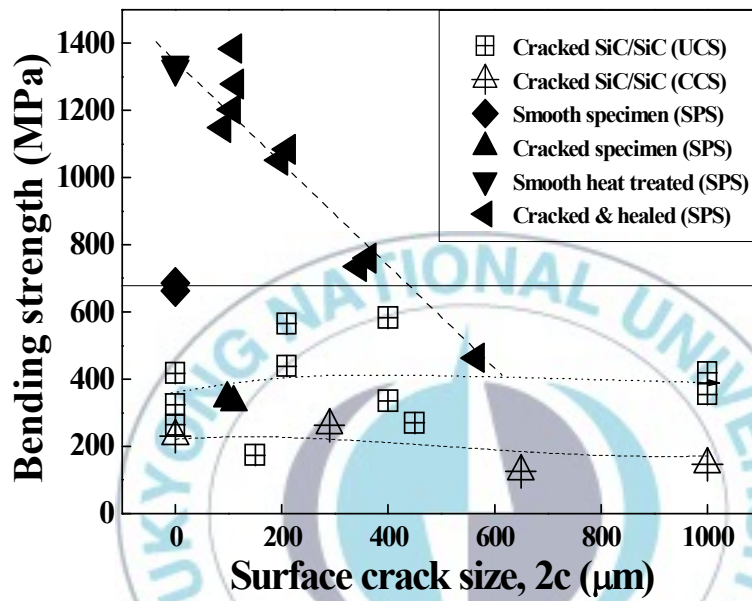


Fig. 3.2 Bending strength of UCS, CCS and SPS depending on the crack size

Fig. 3.3과 Fig. 3.4는 24.5 N 하중으로 균열을 도입한 UCS와 CCS의 균열진전 SEM 이미지이다. Fig. 3.3 (b)의 측면에서 섬유/매트릭스간의 계면을 따라 균열이 진전하였음을 알 수 있다. 특히 시험편의 길이방향으로 CCS보다 섬유/매트릭스 계면 분리가 상당히 발생하였다. 섬유 분리에 의한 균열의 진전도 길이 방향을 따라 더 넓은 영역에 걸쳐 일어나고 있으며, 섬유가 적층된 전 영역에서 박리가 일어나고 있다. Fig. 3.3 (a)의 표면에서 비커스 예균열(c)를 파괴 기점으로 섬유/매트릭스 계면을 따라 균열이 진전하고 있다. Fig. 3.3(c)에서 예균열이 표면의 섬유부분에 도입되어 섬유가 국부적으로 모두 끊어진 것을 확인할 수 있다. 이처럼 섬유가 모두 끊어져 응력집중원이 될 수 있는 균열임에도 불구하고, 균열은 주변의 섬유/매트릭스 계면을 따라 진전하고 있으며, 표면에 존재하는 매트릭스 부분에서의 균열 진전은 SPS와 같은 양상으로 최대인장응력이 작용하는 방향으로 진전하다가 섬유/매트릭스 계면에서는 균열진전방향이 굴절되어 박리가 발생하게 된다. 표면(a)는 CCS 측면에 비하여 넓은 영역에 걸쳐 박리가 일어남을 알 수 있다.

Fig. 3.4 (b)의 측면 관찰에서 인장응력축의 시편 길이 방향에 대하여 90°로 배향된 섬유들이 있다. 이 수직 방향의 계면이 가장 약한 결합을 하고 있고, 인장 응력축의 중앙에 위치하고 있기 때문에 파괴 기점이 되었음을 알 수 있다. 이와 같은 현상이 시험편의 중심을 따라 압축응력표면까지 같은 양상으로 일어나고, 시험편의 길이방향으로 박리도 UCS 측면(b)에 비하여 적게 일어났다. 표면(a)에서 소결체의 연삭 시 표면에 드러난 섬유/매트릭스 계면을 따라 균열이 진전하고 있다. 표면(a)의 확대 사진인 (c)는 표면에 도입된 예균열의 모습으로 압자가 압입된 부분의 섬유는 모두 끊어진 상태이며, 예균열이 표면의 매트릭스 부분에 도입되었지만, 섬유/매트릭스의 계면을 따라 진전하고 있다. 측면(b)와 마찬가지로 시험편의 길이 방향에 대하여 수직 방향의 섬유/매트릭스 계면에서 파괴가 일어나 압축축까지 진행되고 있음을 알 수 있다.

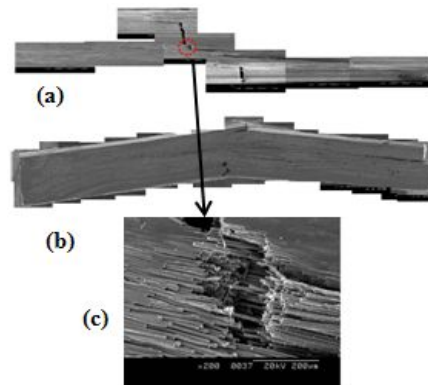


Fig. 3.3 SEM image of UCS after bending test; (a) surface, (b) side, (c) enlargement of circle (a)

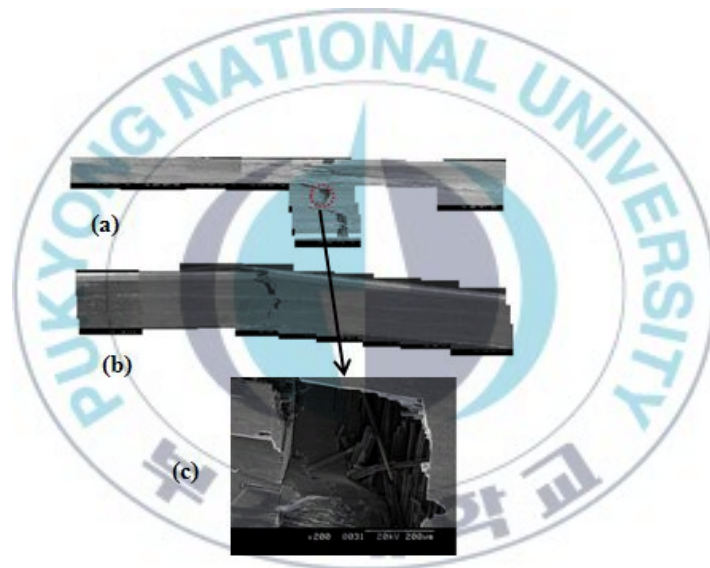


Fig. 3.4 SEM image of CCS after bending test; (a) surface, (b) side, (c) enlargement of circle (a)

3.2 SiC_f/SiC 복합체의 정수압 코팅법에 따른 균열 치유 특성

본 실험에서는 원료 분말인 SiC의 최적 열처리 조건을 SiC_f/SiC 복합 세라믹스에 적용하여 파괴 기점에서의 균열 치유 가능성을 조사하였다. 또한 효과적인 균열 치유를 위하여 SiO₂ 나노 콜로이달 용액에 담금 코팅하여 열처리를 실시하였다. Fig. 3.5에서 UCS 균열재의 굽힘강도는 약 390 MPa인데 반하여, CCS 균열재는 섬유 배향의 방향성으로 이보다 낮은 250 MPa의 평균 굽힘 강도를 나타내었다. 그리고 SiO₂나노 콜로이달 용액에 담금 코팅한 후 1,373 K에서 1시간 동안 열처리를 한 균열치유재의 경우, UCS 균열치유재는 약 221 MPa, CCS 균열치유재는 약 176 MPa로 더 낮은 굽힘 강도를 나타내었다.

Fig. 3.6은 SiO₂나노 콜로이달 용액에 담금 코팅한 균열재의 표면 치유 상태를 SEM으로 관찰한 것이다. (a)와 (b)는 균열의 길이가 215 ~ 600 μm 까지 증가하여도 압입부 및 균열 진전부에서는 SiC 단상재에서 관찰된 균열치유 현상이 없었으며, 섬유/섬유 계면 및 섬유/기지 계면에서도 균열이 치유된 모습을 관찰할 수 없었다. 그리고 $\phi 1$ 드릴의 균열재(c)도 균열이 치유되지 않았다. 이것으로부터 SiO₂ 나노 콜로이달을 도포하여 열처리를 하여도 섬유/매트릭스 계면 또는 섬유/섬유 계면과 같이 폭이 넓은 균열부를 치유하기 위한 SiO₂ 산화물과 같은 균열치유물질의 생성이 어렵기 때문에 굽힘 강도의 회복에는 크게 기여할 수 없음을 알 수 있다.

이에 계면에 더욱 효과적인 균열 치유 물질의 형성을 위하여 정수압을 가하여 SiO₂ 나노 콜로이달 용액을 침투시켰다. Fig. 3.7은 정수압 처리 후 동일한 조건에서 열처리를 실시한 SiC_f/SiC복합체의 표면 SEM이미지이다. 압입 하중이 커짐에 따라 균열의 크기가 증가하고 있으며, 표면에는 SiO₂ 콜로이달의 코팅에 의하여 생성된 산화물이 다량 관찰되었다. 그러나 담금(Dip) 방법으로 코팅한 Fig. 3.6의 표면과 유사한 형태로 산화물이 형성되어 있으며, (b)와 같이 섬유/섬유 사이 계면에서의 균열치유 또한 일어나지 않고 표면에만 불규칙적으로 생성되었음을 확인할 수 있다. 따라서 SiC_f/SiC 복합체에 대하여

SiO₂ 나노 콜로이달 용액을 정수압을 가하여 침투시켜도 계면과 같은 비교적 큰 균열의 치유에는 효과가 없는 것으로 판단된다.



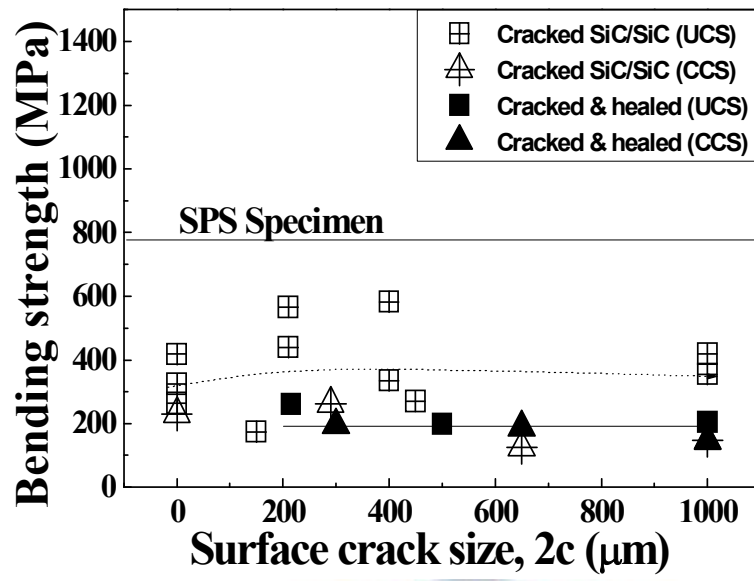
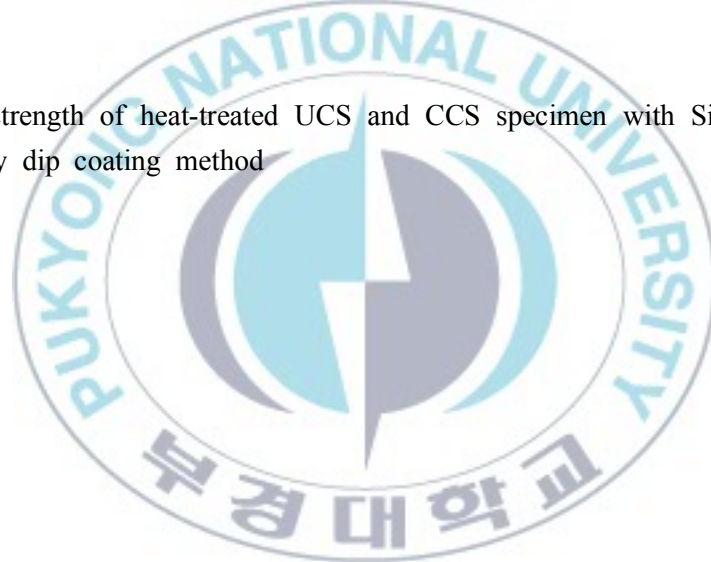
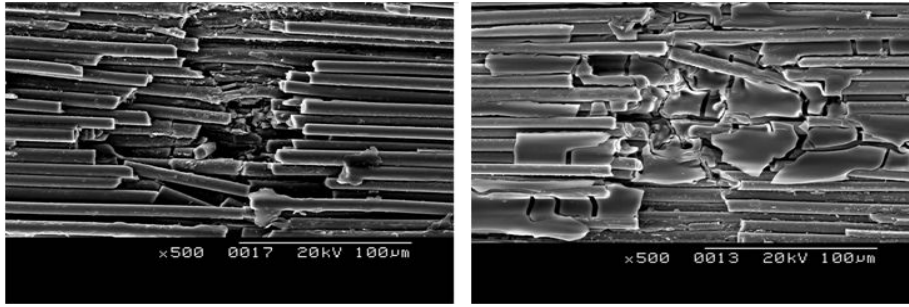
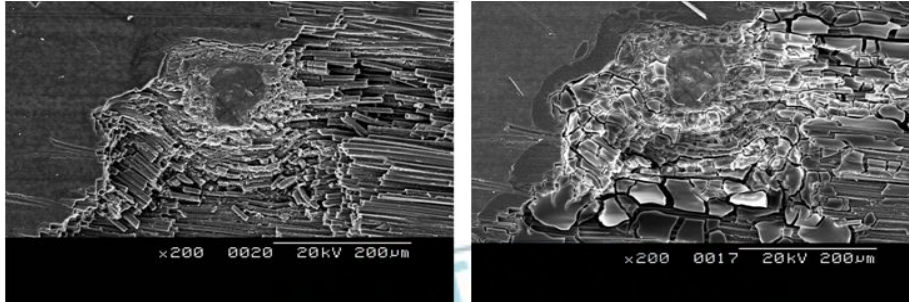


Fig. 3.5 Bending strength of heat-treated UCS and CCS specimen with SiO₂ nano colloidal coating by dip coating method

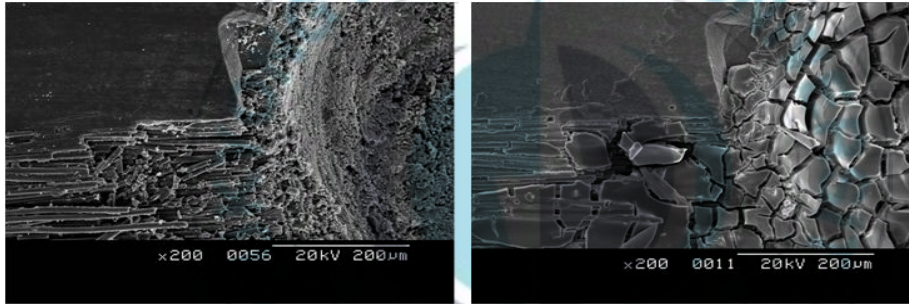




(a) Before and after crack-healing of length 215 μm

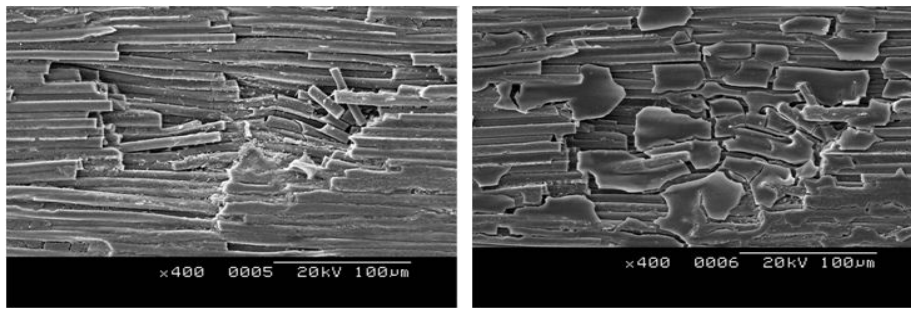


(b) Before and after crack-healing of length 500 μm

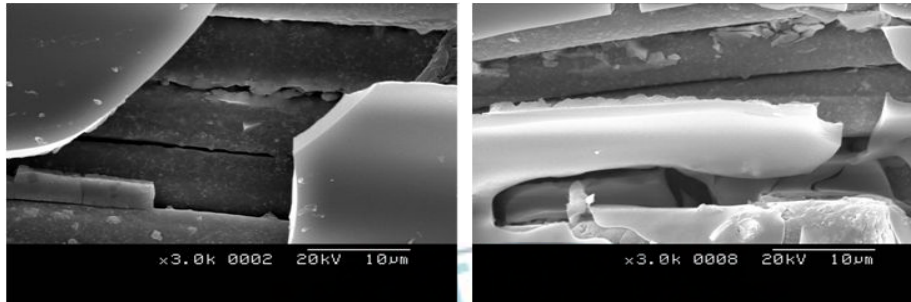


(c) Before and after crack-healing of diameter 1 mm using $\phi 1$ drill

Fig. 3.6 The surface before and after crack-healing with dip coating of SiO_2 nano colloidal on UCS cracked specimen.

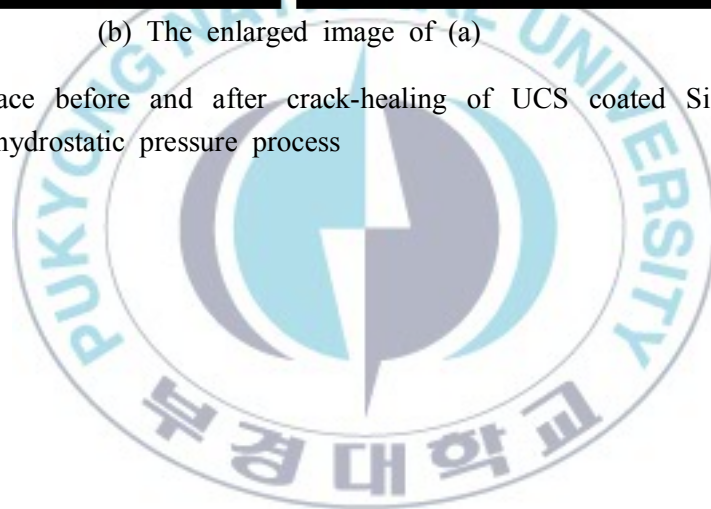


(a) Before and after crack-healing of length 280 μm



(b) The enlarged image of (a)

Fig. 3.7 The surface before and after crack-healing of UCS coated SiO_2 nano colloidal with the hydrostatic pressure process



3.3 SiC_f/SiC 일방향 복합재(UCS)의 열처리 조건에 따른 균열 치유 특성

Fig. 3.8은 SiC_f/SiC 일방향 복합재(UCS)를 각각 1,373 ~ 1,673 K의 온도 영역에서 1시간 동안 유지시킨 후, 로냉 한 시험편을 3점 굽힘 시험한 결과이다. 그리고 그래프상의 좌측 결과는 SiC 기지재의 모재, 모재 열처리재, 균열재 및 균열치유재의 굽힘 강도를 나타낸 선형 결과이다. 약 100 μm 길이의 비커스 예균열이 도입된 균열재만이 SiC_f/SiC 일방향 복합재의 굽힘 강도와 유사한 강도값을 나타내고 있다. 즉, SiC_f/SiC 일방향 복합재는 열처리 유무에 관계없이 모두 SiC 단상 세라믹스의 모재 평균 굽힘 강도의 절반정도에 해당하는 낮은 값을 나타냄을 알 수 있다. 특히, SiC 단상 세라믹스의 최적 열처리 조건이라 할 수 있는 1,373 K에서 1시간 유지하는 조건을 SiC_f/SiC 일방향 복합재에 적용시켜도 SiC 단상 세라믹스의 결과와 같은 현저한 강도의 회복, 균열 치유 거동은 관찰되지 않는다. 이는 섬유가 배향됨으로써 강한 공유결합으로 이루어진 매트릭스의 체적비율이 낮아지고 결함으로 작용할 수 있는 섬유/기지 계면이 증가한 원인이다. 굽힘 강도의 변화 양상에 있어서 주목할 점은 SiC 단상 세라믹스에서와 같은 균열 치유 거동이 SiC_f/SiC 일방향 복합재(UCS)에서는 일어나지 않는다는 점이다. SiC_f/SiC 일방향 복합재의 모재 평균 굽힘 강도가 약 334 MPa이지만, 열처리를 한 경우, 1,373 K에서 1시간 유지한 조건의 굽힘 결과는 약 244 MPa로 오히려 감소하고, 1,673 K의 고온 열처리 조건으로 갈수록 굽힘 강도는 모재수준으로 회복되나, Fig. 3.9의 응력-변위 그래프에서와 같이 모재시험편에서 보였던 준연성 파괴 거동은 열처리 조건이 고온이 될수록 나타나지 않고 취성파괴 거동을 보임을 확인할 수 있다. 즉, SiC_f/SiC 일방향 복합재(UCS)의 균열 치유를 위해 고온에서 열처리를 하면 계면 접착 강도가 감소하여 파괴 인성이 저하되는 것으로 판단된다.

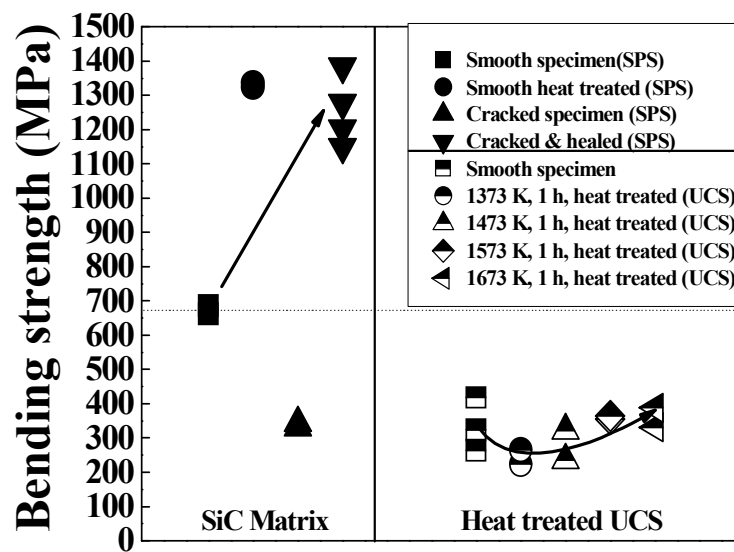


Fig. 3.8 Bending strength of unidirectional composite specimen(UCS) according to the heat-treatment temperature



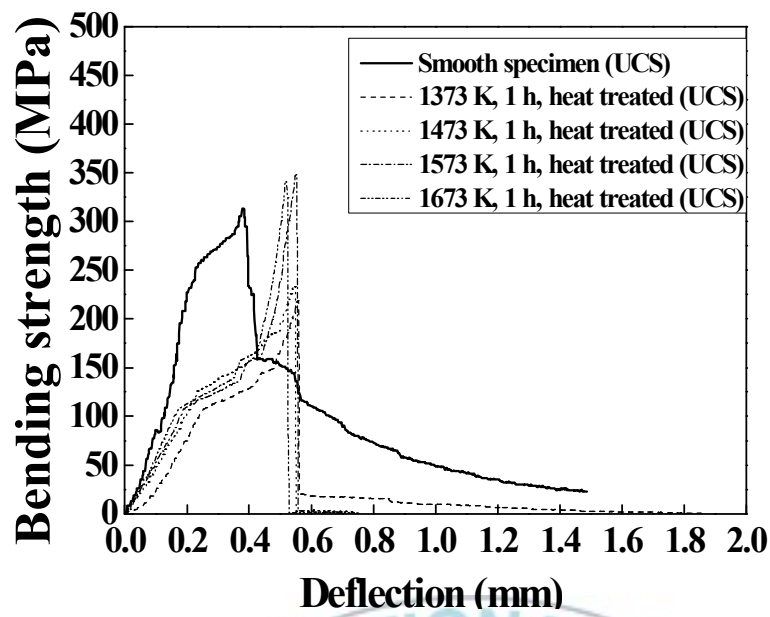
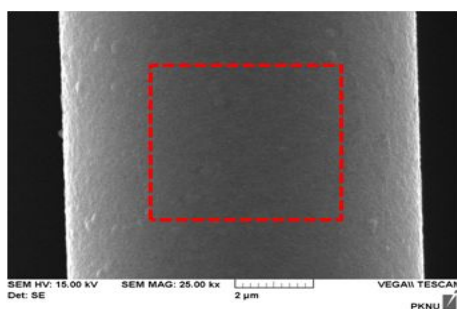


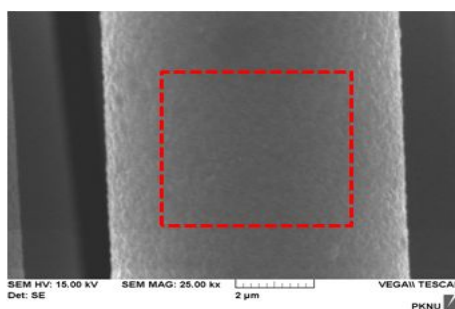
Fig. 3.9 Strength-deflection curve of unidirectional composite specimen(UCS) according to the heat-treatment temperature

3.4 Tyranno-SA SiC 섬유의 열처리 조건에 따른 표면 변화

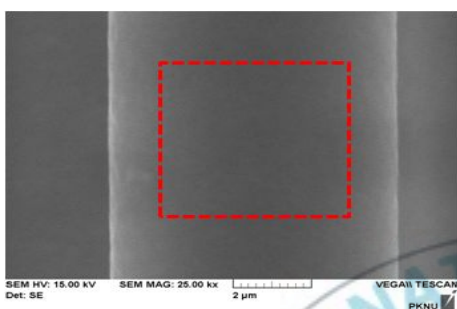
보강재로 사용된 Tyranno-SA 섬유(SiC 섬유)는 SiC 기지재와의 계면을 형성시키기 위하여 약 500 nm 두께의 열분해 탄소층이 코팅이 되어 있다. 본 연구에서 실시한 SiC_f/SiC 복합재의 균열 치유를 위한 고온 열처리가 계면에 어떠한 영향을 미치는지를 평가하기 위하여 앞선 SiC_f/SiC 복합재와 동일한 열처리 조건을 보강재 Tyranno - SA 섬유에 적용시킨 후 표면 형상 및 성분 분석을 SEM과 EDS를 통하여 실시하였다. Fig. 3.10은 섬유 모재와 SiC 세라믹스의 최적 열처리 조건(1,373 K, 1시간 유지)에서 373 K 간격으로 1,673 K까지 열처리한 섬유와 1,373 K에서 10시간 동안의 장시간 열처리한 섬유의 표면 SEM 관찰 사진이다. 고온 분위기가 될수록 섬유 표면의 요철이 사라지고 매끈해지는 것을 알 수 있다. 그리고 (f)와 같이 1,373 K에서 장시간 열처리를 하여도 표면 상태가 (e) 1,673 K보다 (b) 1,373 K, 1시간 조건과 유사하다는 것을 확인할 수 있다. 이것을 규명하기 위하여 EDS를 이용하여 표면 성분 분석하여 Table 3.1에 나타내었다. 모재인 SiC 섬유에서는 검출되지 않던 O의 양이 열처리 온도가 높아질수록 점차 증가함을 알 수 있고, 동시에 Si의 양이 증가하는 것으로 보아 고온 분위기가 될수록 SiO₂ 산화물이 점차 증가하는 것으로 판단할 수 있다. 또한, C의 양이 감소하는 것은 계면의 형성을 위하여 형성시켰던 C 코팅층이 고온 분위기에서 열처리됨에 따라 O와 반응하여 CO가 생성되고 그 결과 소멸된 것으로 판단된다. 그리고 (f)와 같이 1,373 K에서 10시간 동안 장시간 열처리한 경우가 1,573 K 및 1,673 K에서 1시간동안 열처리한 경우보다 C 코팅층이 덜 소멸되고 SiO₂ 산화물이 적게 생성된 것으로 보아 SiC_f/SiC 복합재의 계면인 C 코팅층은 열처리의 유지 시간 보다는 온도 인자에 더 취약한 것으로 판단할 수 있다.



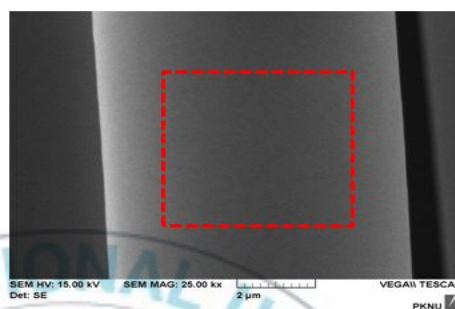
(a) Smooth specimen



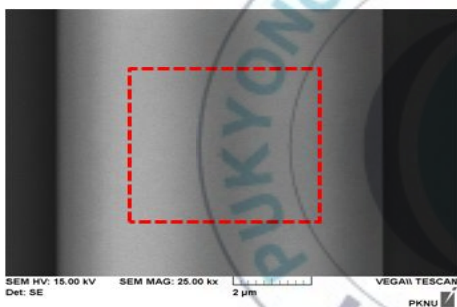
(b) 1,373 K, 1 h



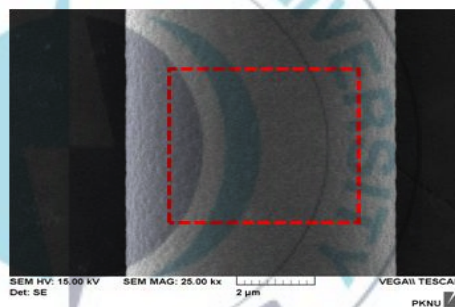
(c) 1,473 K, 1 h



(d) 1,573 K, 1 h



(e) 1,673 K, 1 h



(f) 1,373 K, 10 h

Fig. 3.10 Surface morphology of heat-treated Tyranno-SA SiC fiber.

Table 3.1 Surface element of heat-treated SiC fiber

element	C K (wt.%)	O K (wt.%)	Si K (wt.%)	total (wt.%)
(a)	66.93	–	33.07	100
(b)	27.01	7.66	66.33	100
(c)	18.70	16.59	64.71	100
(d)	12.04	22.85	65.01	100
(e)	10.88	27.43	61.69	100
(f)*	14.68	18.54	66.78	100

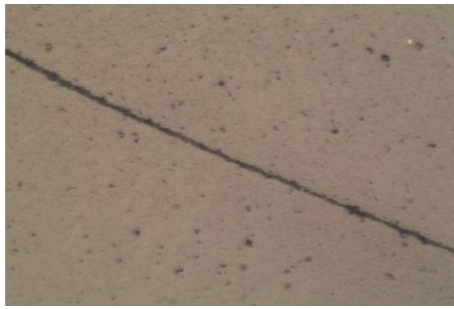
* Heat-treated SiC fiber for 1,373 K, 10 h



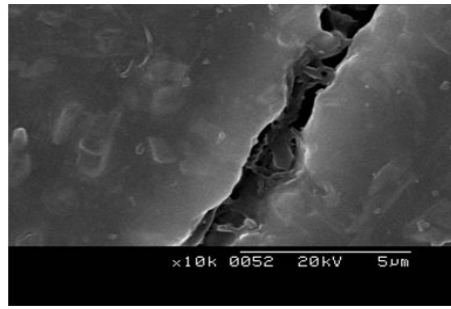
3.5 SiC 단상 세라믹스의 정수압 단일 코팅법에 따른 균열 치유 특성

본 절에서는 앞선 3.4절까지 진행했던 SiC_f/SiC 복합재 강도 회복에 관한 연구의 일환으로 기지재인 SiC 단상재의 균열 치유 특성에 관한 연구를 병행하였다. SiC 세라믹스의 치유 가능한 한계 균열크기는 길이 약 450 μm , 폭이 약 1.4 μm 이라는 선행 연구 결과를 토대로 이보다 폭이 넓은 균열에 대한 치유를 위하여 SiO_2 나노 콜로이드를 정수압으로 침투시키는 방법을 적용하였다. Fig. 3.11은 폭이 넓은 균열을 가지는 SiC 단상재에 정수압으로 SiO_2 나노 콜로이드를 침투시킨 후, 열처리를 하기 전후의 표면 균열 사진이다. 모재(a)의 균열 폭은 약 2~3 μm 정도로 아주 넓기 때문에 앞선 연구와 같이 1회의 코팅 후 열처리 조건을 적용할 경우 균열치유는 기대하기 어렵다. 따라서 균열치유를 촉진시키는 것으로 알려진 SiO_2 나노 콜로이드를 균열 저부까지 침투시키기 위하여 정수압으로 코팅과 열처리를 반복하였다.

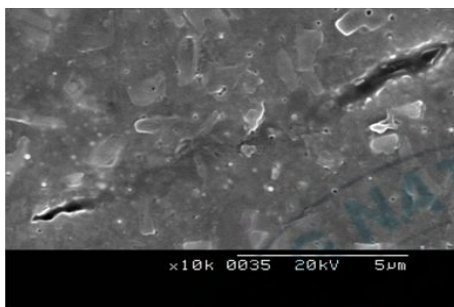
1회의 정수압으로 코팅 한 균열치유재의 균열 형상을 (b)에 나타낸다. SiO_2 산화물에 의한 균열폭의 감소는 크게 관찰되지 않지만, 균열 내부에는 가교가 형성되어 균열 공간이 감소되었다. (c)는 정수압 코팅을 2번 실시하여 균열 치유 처리 한 것이다. 여전히 균열은 남아있지만, (b)보다는 상당히 치밀하게 균열치유가 이루어졌음을 알 수 있다. 그러나 동일한 과정을 3회 실시한 (d)의 경우는 SiO_2 산화물의 양이 더 이상 증가하지 않으며 표면 상태가 상당히 거칠어진 형태임을 알 수 있다. 따라서 정수압으로 SiO_2 나노 콜로이드 코팅액을 침투시킨 후 열처리하는 과정을 임계 횟수까지만 반복하면 균열부위에 SiO_2 산화물을 치밀하게 형성시킬 수 있지만, 임계 횟수를 초과하면 더 이상 치밀한 균열 치유는 일어나지 않는 것으로 판단된다.



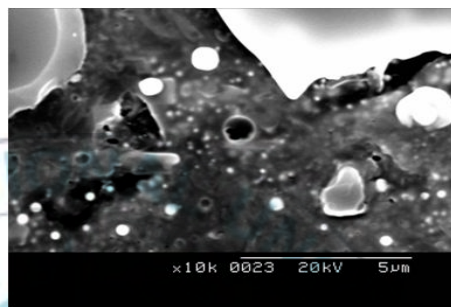
(a) before crack-healing (x 500)



(b) once crack-healing



(c) twice crack-healing



(d) 3 times crack-healing

Fig. 3.11 The surface image according to heat treatment times of SPS specimen with about $2 \sim 3 \mu\text{m}$ of crack width. (SiO_2 nano colloidal coating by the hydrostatic pressure process)

3.6 SiC 단상 세라믹스의 정수압 코팅 및 롤 코팅의 복합적인 방법에 따른 균열 치유 특성

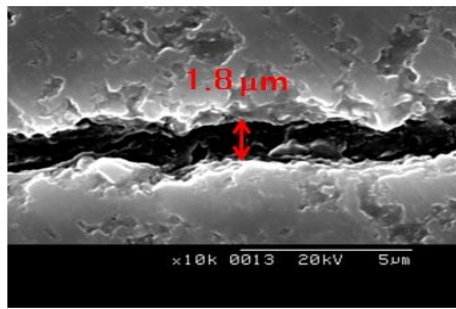
Fig. 3.12는 치유 가능한 한계 균열 폭($1.4\ \mu\text{m}$) 이상의 균열 폭(약 $1.8\ \mu\text{m}$)을 가지는 SiC 단상재에 대하여 정수압으로 SiO_2 나노 콜로이드를 침투시키고 코터바를 이용하여 롤링 처리한 후 열처리하는 과정을 3회까지 반복한 표면 균열 관찰 사진이다. 정수압으로 코팅액을 침투시키고 롤링 처리한 후 열처리하는 과정을 1회 진행한 균열치유재의 균열 형상은 (b)와 같다. SiO_2 산화물에 의한 균열폭의 감소는 크게 관찰되지 않지만, 균열 내부에는 가교가 형성되어 균열 공간이 감소되었다. (c)는 동일한 열처리를 한 번 더(총 2회) 실시한 표면 사진으로 여전히 균열이 잔존하고 있지만, 1회 열처리를 하였을 때보다 상당히 치밀하게 균열치유가 이루어졌음을 알 수 있다. 하지만 동일한 과정을 1회 더 반복(총 3회)한 (d)의 경우는 (c)와 비교하여 눈에 띄는 균열 치유가 이루어지지 않았음을 확인할 수 있다. 산화물이 형성된 상태를 보다 자세히 관찰하기 위하여 SPM 분석 결과를 Fig. 3.14에 추가하였다. 따라서 정수압으로 SiO_2 나노 콜로이드 용액을 침투시키고 롤링 처리를 하여도 균열폭이 넓은 경우, 반복된 열처리는 효과가 크지 않다고 판단할 수 있다.

Fig. 3.13과 Table 3.2는 Fig. 3.12의 균열보다 폭이 큰(약 $4\ \mu\text{m}$) 시험편에 대하여 동일한 열처리를 진행한 시험편에 대한 표면 형상과 균열 치유부와 모재 부분의 EDS 성분 분석표를 나타낸 것이다. 균열의 폭이 넓고 정수압으로 SiO_2 나노 콜로이드 용액을 침투시킨 후 롤링 처리까지 하였기 때문에 SiO_2 산화물의 양은 미처리재에 비해 상당히 증가하지만, 3회 열처리 시험편에서는 SiO_2 산화물이 더 이상 증가하지 않고 반복 처리를 하여도 균열부가 완전히 채워지지 않는 결과를 보인다.

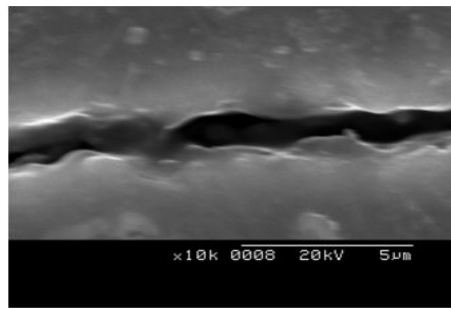
그리고 SiO_2 산화물이 균열저부에서 얼마나 치밀하게 형성되었는지를 관찰하기 위하여 SPM으로 3차원 형상을 관찰하여 Fig. 3.15에 나타내었다. 이 그림은 Fig. 3.13에서 관찰한 부분과 동일한 부분에 대한 3차원 사진으로서 2차

원의 SEM image로 관찰할 수 없었던 균열 저부의 산화물이 관찰되며 균열부에만 국부적으로 SiO_2 산화물이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 따라서 폭이 큰 균열을 가지는 SiC 세라믹스에 대한 정수압 및 롤링 처리의 적용은 균열을 완전히 치유시키는데 큰 효과가 없는 것으로 판단되며 큰 균열에 대한 보다 효과적인 치유를 위해 균열의 폭 뿐만 아니라 깊이에 관한 연구 및 SiO_2 나노 콜로이드 용액의 코팅법에 관한 연구가 추후에 진행되어야 할 사항이라 판단된다.

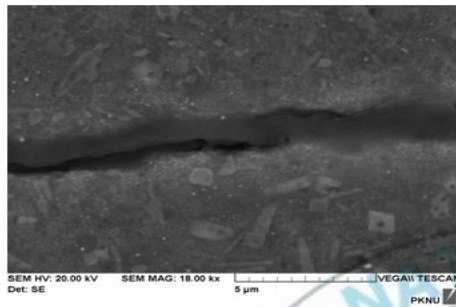




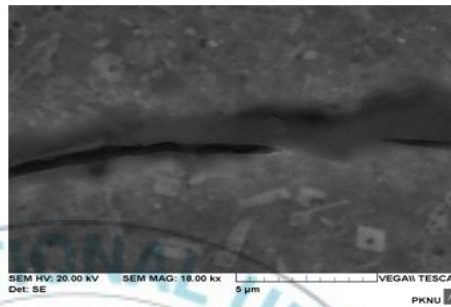
(a) before heat treatment



(b) once heat treatment



(c) twice heat treatment



(d) 3 times heat treatment

Fig. 3.12 The surface image according to heat treatment times of SPS specimen with about $1.8 \mu\text{m}$ of crack width. (SiO_2 nano colloidal coating by hydrostatic pressure and rolling coating method)

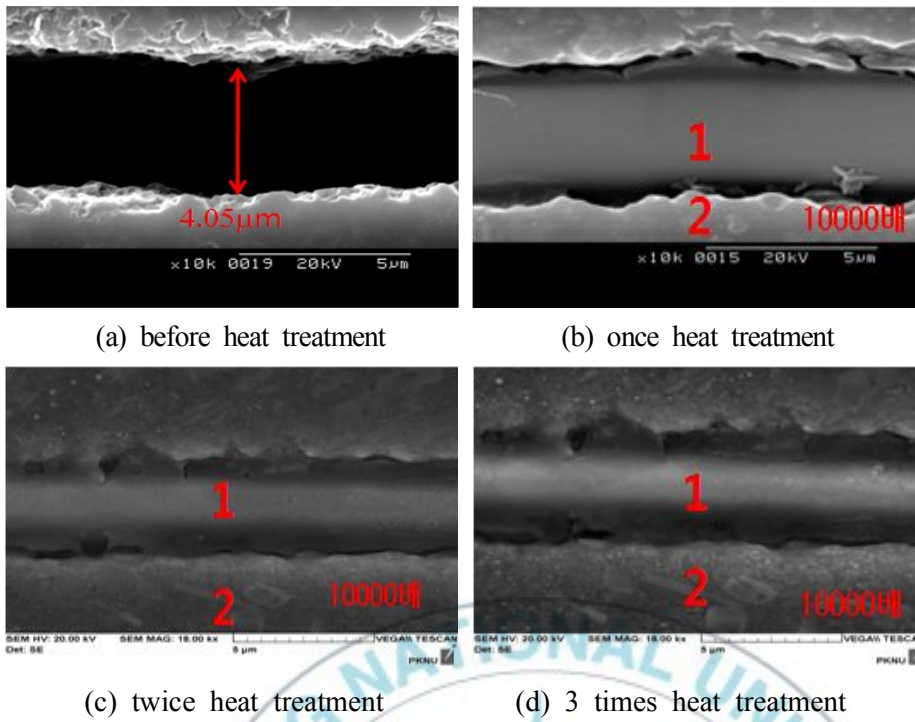
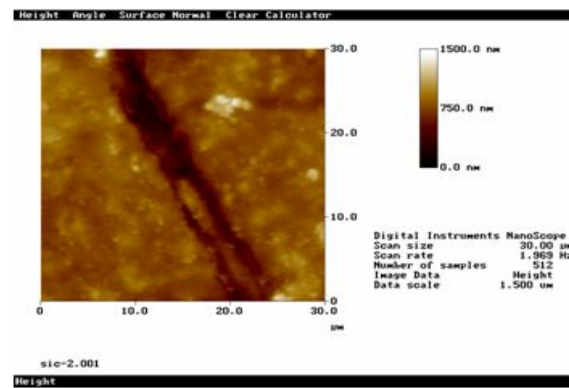


Fig. 3.13 The surface image according to heat treatment times of SPS specimen with about $4.05 \mu\text{m}$ of crack width. (SiO_2 nano colloidal coating by hydrostatic pressure and rolling coating method)

Table 3.2 The surface elemental analysis of Fig. 3.12

element		O K (wt.%)	Al K (wt.%)	Si K (wt.%)	Y K (wt.%)
(b)	1	24.91	2.32	72.54	0.24
	2	13.67	3.31	82.79	0.23
(c)	1	57.02	0.33	41.53	1.11
	2	34.92	2.72	59.66	2.69
(d)	1	56.54	0.40	42.02	1.04
	2	34.60	2.24	60.25	2.91



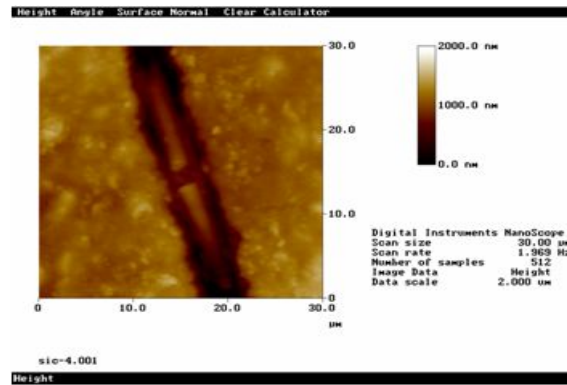


(a) 2-D image



(b) 3-D image

Fig 3.14 The SPM image of cracked part after 3 times heat treatment (crack width is about $1.8 \mu\text{m}$)



(a) 2-D image



(b) 3-D image

Fig 3.15 The SPM image of cracked part after 3 times heat treatment (crack width is about $4.05 \mu\text{m}$)

3.7 SiC_f/SiC 복합 세라믹스의 AE 탄성과 분석 (Wavelet을 통한 시간주파수 해석, WT 분석)

SiC 단섬유의 파단시험 시, 한 올씩 끊어질 때 발생하는 돌발형 AE 신호를 측정하고 이것을 웨이브릿 해석하여 얻어진 결과를 Fig. 3.16에 나타내었다. SiC_f/SiC 복합재료의 기계적 특성을 파악하기위해 미시적인 단섬유를 파단시켜, 탄성과 신호의 주파수 성분을 비교한 것이다. 직경이 7.5 μm 의 단섬유의 경우, 파단시의 주파수 발생영역은 약 468 kHz에서 498 kHz 범위에서 집중적이었으며, 추가적으로 322 kHz와 585 kHz 성분도 나타났다. 직경이 10 μm 의 단섬유의 경우도, 파단시의 주파수 발생영역은 약 468 kHz에서 478 kHz 범위에서 집중적인 특징을 나타내었다.

SiC 단섬유의 인장시험 결과, 파단순간의 발생 주파수 특성이 거의 비슷한 주파수 대역에서 집중하고 있는 것을 보이고 있으며, 양쪽 모두 중심주파수가 약 478 kHz인 것으로 판단된다.



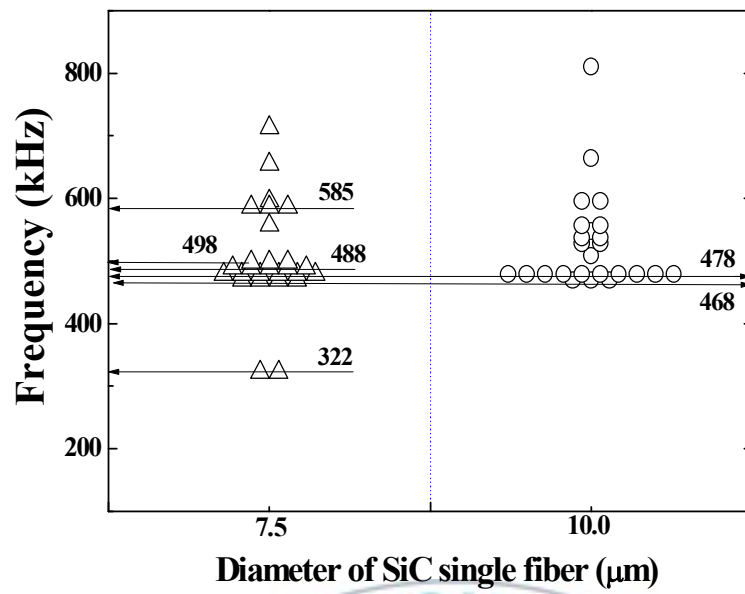
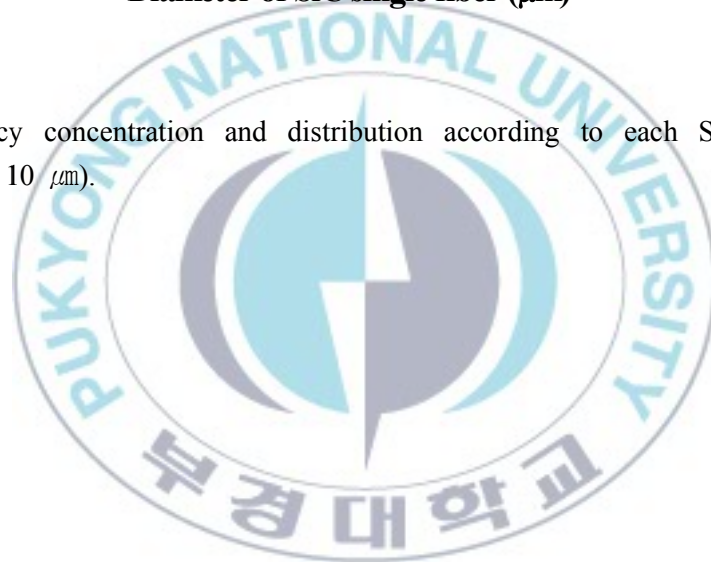


Fig. 3.16 Frequency concentration and distribution according to each SiC fiber diameter (7.5 μm / 10 μm).



펜슬리더법으로 UCS와 CCS에서 탄성파를 검출하였다. 대표적으로 CCS의 신호를 Fig. 3.17에 나타내었다. (a)는 시간응답, (b)는 주파수 분석, 그리고 (c)는 웨이브릿 해석의 결과를 나타낸다. Fig. 5(a)에서 가장 주목할만한 현상 중의 하나는 탄성파의 시간응답 속에서 맥노리(비트)현상을 발견할 수 있다는 점이다. 이것은 주파수 분석과 웨이브릿 해석 결과에서도 확인이 된다. 즉, 시간응답 (a)에서는 약 $50\ \mu\text{s}$ 와 $80\ \mu\text{s}$ 부근에서 맥노리의 노드가 반복되는 것을 볼 수 있다. 주파수 분석 (b)에서는 약 100 kHz와 200 kHz사이에서 상당히 서로 가까운 166 kHz와 146 kHz 성분이 상대적으로 큰 진폭 값으로써 존재하고 있다.

이러한 주파수 성분은 탄성파 신호의 상승 시간 초기에도 내재되어 있는 것을 확인 할 수 있다. (c)의 시간-주파수 해석에서는 약 $50\ \mu\text{s}$ 에서 $80\ \mu\text{s}$ 에 이르기까지 상대적으로 저주파수 대역을 나타내는 윤곽선과 동시에 비트의 근접 주파수의 합에 해당하는 156 kHz에서 붉고 짙은 색으로 표시되어, 주파수 스펙트럼의 밀도가 가장 높다는 것을 보이고 있다. SiC_f/SiC 복합재료의 구조적인 특성에서 기인하는 것으로 사료되는 이러한 응력파의 비트현상은 UCS 시험편에서는 발생되지 않았고 동일한 $7.5\ \mu\text{m}$ 직경의 단섬유를 서로 수직으로 교차시켜 적층한 CCS 시험편에서만 발생되었다. 돌발형 AE 신호 속에 비트주파수가 들어 있다는 것이 매우 주목할 만하며, 직경 등의 동일한 단섬유의 적층의 경우 나타날 수 있는 가장 진귀한 특징 중의 하나라고 생각된다.

Fig. 3.18은 SiC 단섬유를 일방향으로 적층한 UCS와 교차 방향으로 적층한 CCS에서 펜슬리더법으로 검출한 탄성파를 웨이브릿 해석으로 수행한 결과이다. UCS에 대해서는 단섬유의 배열방향인 축방향 UCS(Lon.)과 수직방향 UCS(Ver.)에서 탄성파를 측정하였다. UCS(Lon.)의 경우는 상대적으로 낮은 주파수인 117 kHz에서 263 kHz 까지 분포하고 있으나, UCS(Ver.)의 경우에는 거의 117 kHz의 주파수 군집만 뚜렷하다. 연구 결과에서 보면 117 kHz의 성분은 단섬유만의 특성이 포함되어서 전파된 주파수인 것 보다는 SiC 슬러리의

특성과 단섬유 사이의 공간적 형상과의 관계가 더 강하게 내포되어, 전파되는 SiC 슬러리의 특성주파수인 것으로 생각된다. 단, SiC 단섬유만의 특성주파수를 확인할 수 없는 것은 펜슬리더법의 한계라 생각된다. 7.5 μm 의 SiC 단섬유의 직경에 비하여 연필심은 매우 크다고 볼 수 있기 때문이다.

CCS(Lon.+Ver.)의 시험편의 경우는 UCS(Lon.)에서 나타난 상대적으로 낮은 117 kHz 성분은 없고 234 kHz에서 283 kHz까지의 상대적으로 높은 주파수의 군집을 나타내고 있음과 동시에 146 kHz와 166 kHz의 비트주파수의 성분이 나타나는 특성을 보이고 있다.



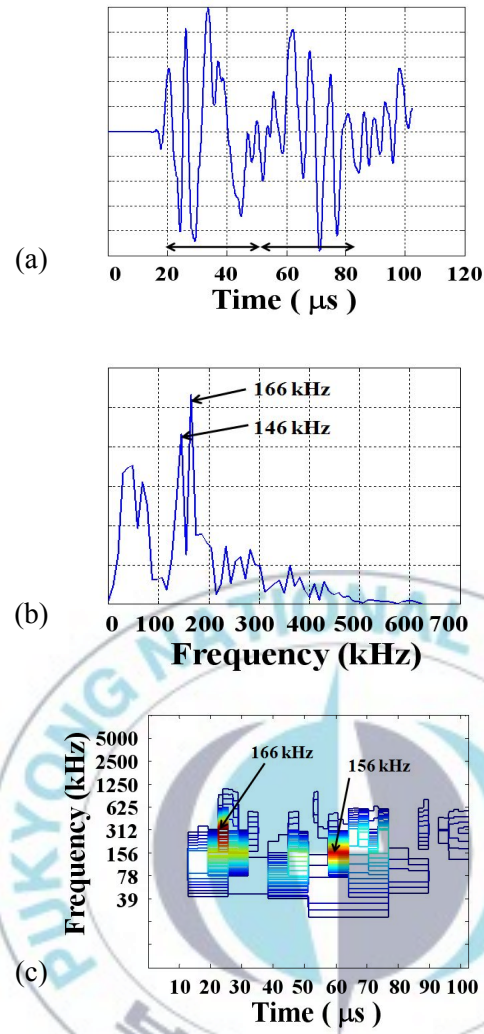


Fig. 3.17 (a) Time response of AE signal, (b) Frequency spectrum and (c) Contour map of WT analysis for CCS

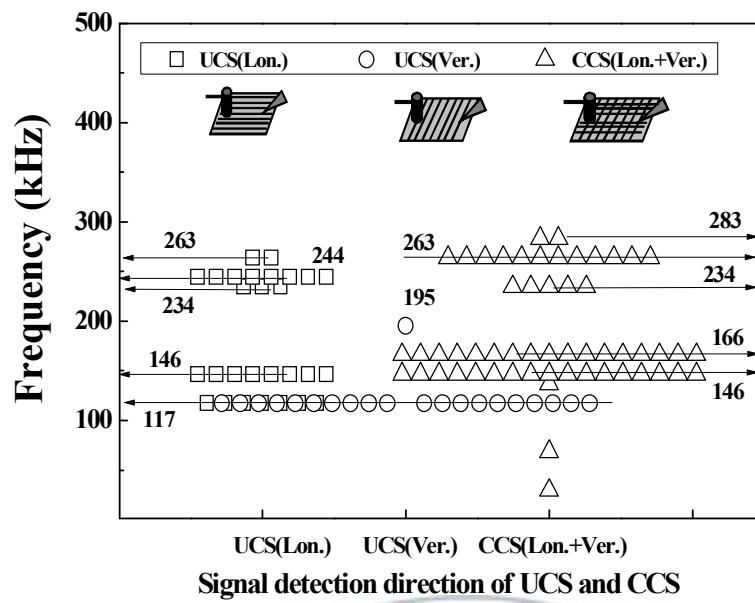


Fig. 3.18 Time-frequency analysis of signal from UCS and CCS

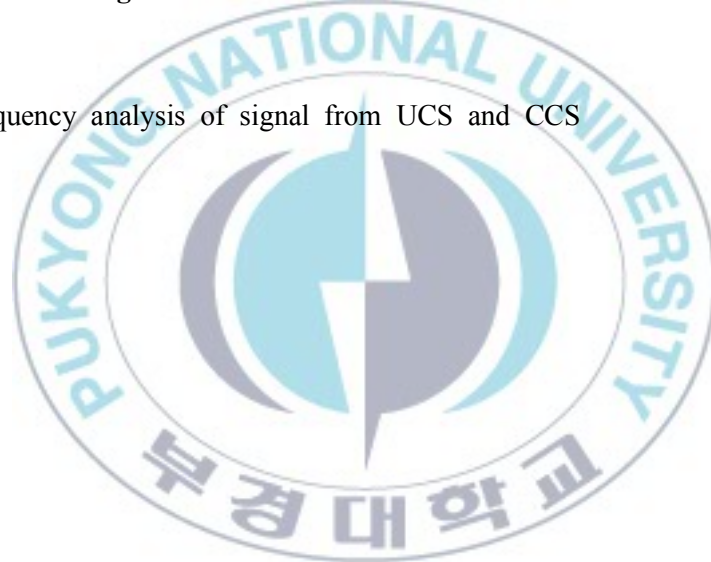


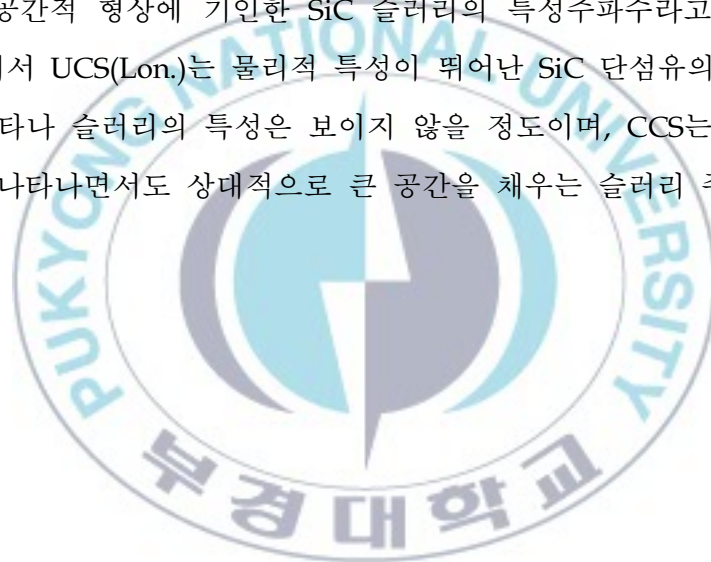
Fig. 3.19는 3점 굽힘 시험을 실시할 때, 균열이나 단섬유의 파단 발생 시 돌발형 신호를 웨이브릿 해석을 행하여 주파수의 스펙트럼 밀도가 가장 높은 하나의 주파수 성분을 붉은색의 윤곽선 범위 내에서 확인하고, 그 해당 주파수를 FFT 해석한 것으로부터 찾아서 정리한 것이다. 또한, 각각 한 개의 시험편에 대하여 굽힘시험 중에 하중을 가하는 속도에 따라 계속하여 발생하는 돌발형 신호를 검출하여, 그 신호에 대한 웨이브릿 해석 결과로 얻어진 주파수 군을 표시한 것이다.

먼저, 왼쪽의 UCS(Lon.)에 대한 결과를 살펴보면 가장 빈번하게 발생하는 주파수 성분은 화살표시선 위에 있는 것처럼 322 kHz, 498 kHz, 527 kHz, 그리고 703 kHz이다. 이들의 주파수 성분은 Fig. 3.16에서 직경 7.5 μm 의 SiC 단섬유가 파단할 때 발생한 주파수 성분과 일치하거나, 조금 높은 주파수 성분인 것으로 확인된다.

SiC 단섬유가 파단될 때의 주파수를 기준으로 비교하면, 기준보다도 주파수가 약간씩 높기도 하고 낮기도 한 것은 균열과 파단이 일어나는 미소 장소에서 SiC 단섬유와 SiC 슬러리의 충전율의 불균일로 인한 밀도변화나 단섬유의 고착조건이 일정하지 않기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 3.16과 Fig. 3.19로부터 시험편의 굽힘시험에서 파단시 발생하는 돌발형 AE의 주파수는 대체적으로 SiC 단섬유 가닥의 파단 시의 발생 주파수가 그 중심 주파수로서 내재되어 있는 것처럼 보인다.

그런데 오른쪽의 CCS(Lon.+Ver.)의 결과에서 가장 빈번하게 발생하는 주파수 성분은 화살표시선 위에 있는 것처럼 244 kHz, 283 kHz, 361 kHz, 그리고 605 kHz이다. 직경 7.5 μm 의 SiC 단섬유가 파단될 때에 발생한 주파수 성분과 일치하는 주파수 성분이 존재하지만, 많이 집중된 현상은 아니고 상대적으로 조금씩 낮은 주파수인 244 kHz와 283 kHz 성분 주위로 집중되어 있다. 244 kHz와 283 kHz 사이에 발생한 주파수의 성분은 단섬유의 배열방향을 수직으로 적층한 SiC 단섬유들 사이의 관계에서 발생하는 AE라고 생각된다. 이와

같이 생각되는 이유는 SiC 단섬유를 한 방향으로만 적층할 경우, 단섬유의 곡
율에 상당하는 만큼의 공간이 형성된다. 이 때 SiC 슬러리의 침투량이 일정하
다면, 교차 적층하는 경우는 적층 사이는 적어도 한 변은 직선이 되어 곡율이
없다. 따라서 SiC 슬러리의 침투량이 상대적으로 많아, 이것이 발생 주파수 대
역을 떨어뜨리는 원인 중의 하나가 된다. 이와 같이 UCS(Lon.)와 CCS는 SiC
단섬유의 배향이 다르므로, SiC 슬러리가 침투할 수 있는 공간은 원천적으로
UCS(Lon.)가 적고 CCS가 훨씬 크다. 즉, 공간이 적은 UCS(Lon.)는 SiC 단섬
유의 물리적 특성이 SiC 슬러리보다 지배적이고, 상대적으로 SiC 슬러리가 큰
공간을 채우는 CCS는 슬러리가 지배적일 수 있기 때문이다. 따라서 본 연구
결과를 참고할 때, 주파수가 244 kHz 이하에서 보이는 주파수 군집은 SiC 단
섬유와 그 사이 공간적 형상에 기인한 SiC 슬러리의 특성주파수라고 판단된
다. 즉, Fig. 3.19에서 UCS(Lon.)는 물리적 특성이 뛰어난 SiC 단섬유의 주파수
가 지배적으로 나타나 슬러리의 특성은 보이지 않을 정도이며, CCS는 SiC 단
섬유의 주파수가 나타나면서도 상대적으로 큰 공간을 채우는 슬러리 주파수가
훨씬 지배적이다.



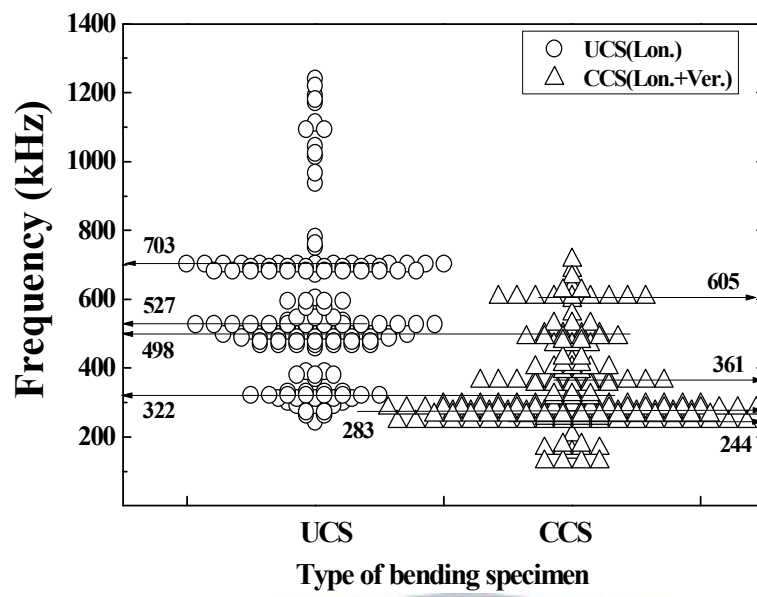
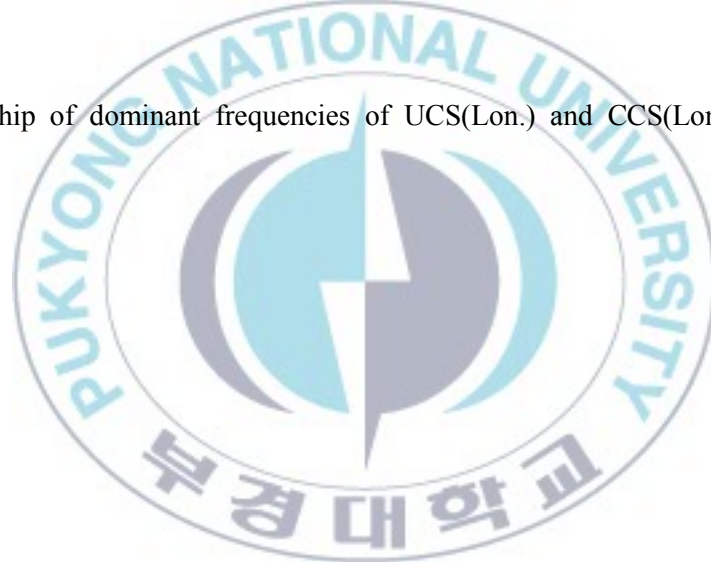


Fig. 3.19 Relationship of dominant frequencies of UCS(Lon.) and CCS(Lon.+Ver.)



4. 결 론

본 연구에서는 SiC_f/SiC 복합 세라믹스와 기지재인 SiC 의 상온 굽힘 강도 특성 및 열처리 조건에 따른 균열치유거동에 대하여 조사하였으며, 더욱 효과적인 균열 치유를 위하여 정수압으로 SiO_2 나노 콜로이드를 균열 저부까지 침투시키기 위한 다양한 코팅 방법을 적용시켰으며, 그에 따른 기계적 특성 및 표면의 변화를 SEM, EDS 및 SPM을 이용하여 관찰/분석하였다. 얻어진 결과는 다음과 같다.

- 1) UCS와 CCS의 강도는 각각 313 MPa, 230 MPa로 SPS의 3분의 1정도이었다. 이것은 45 ~ 50 %의 섬유 보강에 의하여 형성된 계면에서 균열 발생 및 매트릭스의 체적 감소가 원인이며, 빔 형상의 구조일 경우, 길이방향에 수직 배향된 섬유를 포함하고 있는 CCS는 더욱 낮은 굽힘 강도를 나타내었다. 또한 UCS 및 CCS 모두 임계 균열 크기까지는 예균열의 크기와 굽힘 강도값에 상관성은 없었다.
- 2) 균열을 가지는 SiC_f/SiC 복합재에 SiO_2 나노 콜로이드를 담금 코팅하여 열처리를 하여도 파단 기점이 되는 섬유/기지 계면 또는 섬유/섬유 계면과 같이 넓은 폭의 균열부는 SiO_2 산화물과 같은 균열치유물질이 생성되어도 굽힘 강도의 회복에는 기여할 수 없었다.
- 3) 균열 치유 가능한 임계폭 이상의 균열을 가지는 SiC 기지재의 경우, 정수압으로 코팅액을 침투시킨 후 열처리하는 과정을 적정 횟수로 반복하면 균열 부위를 치밀하게 치유할 수 있지만, 임계 횟수를 넘어가면 균열 치유 효과는 기대하기 어렵다.
- 4) SiC 단상 세라믹스의 최적 열처리 조건을 SiC_f/SiC 복합재에 적용시켜도 SiC 단상체와 같은 강도의 회복, 균열 치유 거동은 일어나지 않으며 오히려 계면 접착 강도가 감소하여 파괴 인성이 저하되는 것으로 판단된다.

- 5) 열처리 온도가 높아질수록 Tyranno-SA 섬유 표면에는 SiO_2 산화물이 증가하며 SiC_f/SiC 복합재의 계면인 C 코팅층이 점차 소멸되어 SiC_f/SiC 복합재의 계면이 감소하게 된다. 그리고 C코팅층은 열처리 시간 조건보다는 온도 인자에 더 취약한 것으로 판단된다.
- 6) 치유 가능한 임계균열폭 이상의 큰 균열을 가지는 SiC 세라믹스에 대해 SiO_2 나노 콜로이드를 정수압 및 롤링 처리하여도 균열의 완전한 치유에는 큰 효과가 없는 것으로 판단된다.
- 7) 직경이 다른 SiC 단섬유의 인장시험 결과, 파단순간의 발생 주파수는 공통적으로 약 478 kHz 주파수 대역에서 집중적이었고, 펜슬리더법으로 측정한 돌발형 AE 신호에서는 동일직경의 SiC 단섬유의 배향을 교차 적층한 시험재에서 비트특성의 주파수가 발생한다는 것을 확인할 수 있었다.
- 8) 파단 시에 UCS는 SiC 단섬유의 특성주파수가 지배적으로 나타나며, CCS는 SiC 단섬유의 특성주파수와, 슬러리의 주파수가 훨씬 지배적으로 나타났다. 따라서 SiC 슬러리의 주파수, 244 kHz~283 kHz, 를 소결조제 방법의 개선 등을 통하여 높일 수 있으면 더욱 우수한 재료를 만들 수 있을 것으로 기대된다.

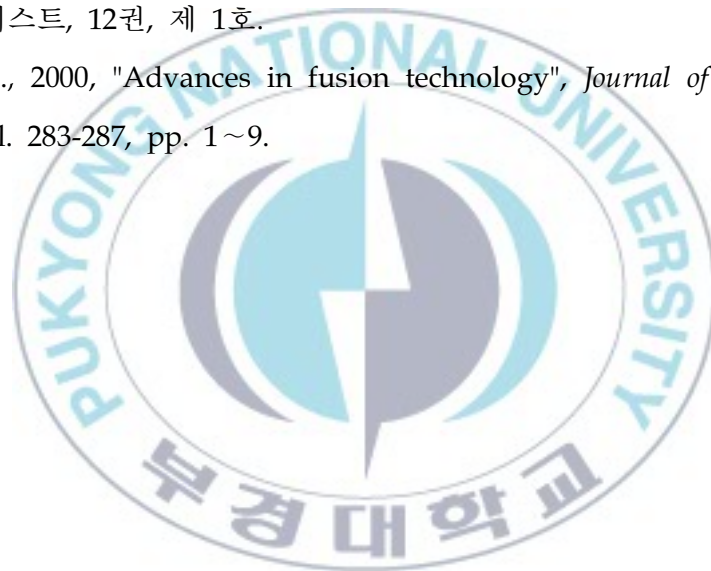
참 고 문 헌

- [1] 문창권, 타카꾸 아끼라, (2005) “고분자 복합재료”, 시그마프레스
- [2] Kohyama, A., Seki, M., Abe, K., Muroga, T., Matsui, H., Jitsukawa, S. and Matsuda S. (2000). "Interactions between fusion materials R&D and other technologies", *Journal of Nuclear Materials*, Vol 283-287, pp 20-27.
- [3] Katoh, Y., Kohyama, A., Nozawa, T. and Sato, M. (2004). "SiC/SiC composites through transient eutectic-phase route for fusion applications", *Journal of Nuclear Materials*, Vol 329-333, pp 587-591.
- [4] Lee, S.K., Ishida, W., Lee, S.Y., Nam, K.W. and Ando, K. (2005). "Crack-Healing Behavior and Resultant Strength Properties of Silicon Carbide Ceramic", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol 25, pp 569-576.
- [5] Nakao, W., Mori, S., Nakamura, Jun., Takahashi, K. and Ando, K. (2006). "Self-Crack-Healing Behavior of Mullite/SiC Particle/SiC Whisker Multi-Composites and Potential Use for Ceramic Springs" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 89, pp 1352-1357.
- [6] 김득중, 이재형, 김도경, (2001) “세라믹 강도학”, 사이텍미디어
- [7] Katoh, Y., Dong, S. M. and Kohyama, A. (2002). "Thermo-mechanical properties and microstructure of silicon carbide composites fabricated by nano-infiltrated transient eutectoid process", *Fusion Engineering and Design*, Vol 61-62, pp 723-731.
- [8] Hasegawa, A., Kohyama, A., Jones, R.H., Snead, L.L., Riccardi, B. and Fenici, P. (2000). "Critical issues and current status of SiC/SiC composites for fusion", *Journal of Nuclear Materials*, Vol 283-287, pp

128-137.

- [9] Park, S.W., Ahn, S.H. and Nam, K.W. (2008). "Crack-healing behavior and bending strength properties of SiC ceramics based on the type of additive SiO₂ employed", *International Conference on Advanced Materials, Development and Performance 2008 (AMDP2008)*, pp 157.
- [10] Yang, W., Araki, H., Kohyama, A., Suzuki, H. and Noda, T. (2005). "Effects of SiC sub-layer on mechanical properties of Tyranno-SA/SiC composites with multiple interlayers" *Ceramics International*, Vol 31, pp 525-531.
- [11] Lange, F. F., 1970, "Healing of surface cracks in SiC by oxidation", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 53, pp. 290.
- [12] Ando, K., Shirai, Y., Nakatani, M., Kobayashi, Y. and Sato, S., 2002, "(Crack - healing + proof test): a new methodology to guarantee the structural integrity of a ceramics component", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 22, pp 121~128.
- [13] 황선일, (2004) "일본의 시너지 세라믹스 개발전략 동향", 기술뉴스브리프, KISTI
- [14] Nam, K. W., Kim, H. S., Son, C. S., Kim, S. K., Ahn, S. H., 2007, "Cracked-Healing and Elevated Temperature Bending Strength of Al₂O₃ Composite Ceramics by an amount of Y₂O₃" *KSME(A)*, Vol. 31, pp. 1108~1114.
- [15] Kim, J. W., Park, B. W., Ahn, S. H. and Nam, K. W., 2005, "Elastic Wave Signal Characteristics of SiC Ceramics with Crack Healing Ability by Wavelet Analysis", *Key Engineering Materials*, Vol. 297-300, pp 2046~2051.
- [16] Hasegawa, A., Kohyama, A., Jones, R. H., Snead, L. L., Riccardi, B.

- and Fenici, P., 2000, "Critical issues and current status of SiC/SiC composites for fusion", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 283-287, pp. 128-137.
- [17] Newland, D. E., 1993, "An introduction to Random vibrations, spectral and wavelet analysis", *Wiley*, Third edition, pp. 348~353.
- [18] Nam, K. W., Park, S. H. and Kim, J. S., (2007) "Cracked-healing and the bending strength of Si₃N₄ composite ceramics with SiO₂ additions", *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 10, No. 1, pp. 0~00. (in printing)
- [19] 박지연, 김원주, 윤당혁, (2009) "계면 제어에 의한 초임계성능 세라믹스 기술", *세라미스트*, 12권, 제 1호.
- [20] Charles C. B., 2000, "Advances in fusion technology", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 283-287, pp. 1~9.



감사의 글

부경대학교 석사 과정에 진학하여 본 연구에 매진한지 어느덧 2년이 되어 이제 이 한편의 논문으로 결실을 맺으려 합니다. 지금의 논문이 있기까지 정말 많은 분들께서 주신 가르침과 관심, 그리고 사랑에 진심으로 감사드리며, 이 짧은 글로나마 감사의 마음을 전하고자 합니다.

가장 먼저 5년이 넘는 시간 동안 항상 지켜봐주신 남기우 교수님께 감사의 마음을 전합니다. 모든 면에서 부족함이 많았던 저에게 정말 많은 관심과 조언으로 가르침을 주시고, 학업 외적으로도 걱정과 사랑으로 아껴주신 점 너무나 감사드립니다. 앞으로도 교수님의 사랑과 가르침, 잊지 않고 더 나은 사람이 되도록 노력하겠습니다.

그리고 장비 사용에 있어서 부족한 부분이 있으면 기꺼이 가르쳐 주시며, 바쁘신 와중에도 저의 부족한 논문이 완성될 수 있도록 관심을 갖고 심사해주신 문창권 교수님과 김현수 박사님께 감사의 말씀드립니다. AE분야에 대해 모르는 것이 있으면 언제든지 자상히 가르쳐 주신 한국 기계 연구원의 김진욱 박사님께 감사드립니다. 제 실험에 필요한 부분이 있으면 아낌없이 지원해주신 김종순 선배님께도 감사의 말씀드립니다. 제가 학부생이던 때부터 여러 가지로 많은 도움을 주신 이승렬 선배님, 박창호 선배님, 노상훈 선배님께 많은 감사드립니다. 제가 실험실에 처음 들어왔을 때부터 곁에서 많은 도움을 준 박승원 선배님, 김미경 선배님, 김해숙 선배님께 감사드리며, 지금 타지에서 학업에 전념하면서도 변함없이 많은 도움을 주고 또 챙겨주는 박승원 선배님, 김미경 선배님에게 다시 한 번 감사드립니다. 또한 지난 5년간 실험실에서 늘 함께 생활하며 많은 도움을 준 박상현 선배님, 문희준군, 강봉규군, 이현재군에게 감사드리고, 실험뿐만 아니라 모든 부분에서 보이지 않는 큰 힘이 되어주는 제환일 선배님, 실험실 후배 권효성군, 황석환군, 김은선양, 서지연양, 이장원군, 황진량양, 김정량양, 서유경양에게도 감사드립니다. 다른 실험실에서의

실험에 있어서도 많은 도움을 준 김대운 선배님, 이정현 선배님, 이화수 선배님, 유경희양, 최정영군, 김태균군, 윤상호군, 장석현군, 최영민군, 안지섭군, 하유성양 이하 많은 후배님들께도 감사드립니다. 또한 동기이자 친구로서 항상 조언을 아끼지 않고 큰 힘이 되어준 문찬희군에게 감사하며, 언제나 잊지 않고 지켜봐준 구현화군, 장혜선양, 이충호군, 허훈자양, 정동민군, 김민형군, 오진수군, 이복희군, 문경태군, 노건호군을 비롯한 많은 친구들에게 감사드립니다.

마지막으로 지금의 저를 있게 해주시고, 언제나 한없이 믿고, 북돋아주시고, 용기를 가질 수 있도록 응원해주시는 아버지, 어머니께 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 언제나 가까이서 힘이 되어 주는 동생 서정화양에게도 감사드립니다.

이하 많은 분들께 진심으로 감사의 말씀을 전하며, 앞으로도 이 은혜 잊지 않고 최선을 다해 더욱더 발전하는 사람이 되도록 노력하겠습니다. 감사합니다.



2010년 6월
서임술