

섬유강화 세라믹 복합재료의 크리프 손상 메카니즘 Creep Damage Mechanism in Fiber-reinforced Ceramic Composites

박 용 환

호서대학교 안전공학부

1. 서 론

최근 항공기나 자동차 분야에서 엔진의 경량화 및 출력 향상 등의 목적으로 고온 구조용 세라믹스가 큰 주목을 받고 있는 가운데, monolith 세라믹스의 인성 부족을 보완하기 위하여 세라믹 휘스커나 장섬유를 이용하는 새로운 세라믹 복합재료의 개발에도 많은 연구가 수행되고 있다[1-3].

그러나, 세라믹 복합재료도 1000℃ 이상의 높은 고온에서는 크지 않은 응력하에서도 크리프에 의한 영구 변형이 일어나서 치수 변화 및 강도 저하로 이어져 기능이 상실될 뿐 아니라 심한 경우에는 파손에까지 이르게 된다[4].

기능이 우수한 세라믹 복합재료를 개발하기 위해서는 고온에서의 실험적 평가를 통한 정확한 기계적 거동 규명이 필수적이다. 이러한 중요성에도 불구하고 국내에서의 구조용 세라믹스의 고온 크리프 거동에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 최근 가스 터빈, 열교환기, 로켓 노즐용 소재로서 관심을 끌고 있는 SiC/Si₃N₄ 세라믹 복합재료에 대한 고온 크리프 거동과 함께

크리프 변형에 따른 미세 손상의 형태를 규명하고자 하였다.

본 세라믹 복합재료의 강화섬유로서는 우수한 고온 기계적 특성을 가진 CVD SCS-6 SiC 섬유를, 그리고 기지로서는 기계적, 열적 특성이 우수한 hot press용 Si₃N₄(HPSN)를 사용하였다.

2. 세라믹스의 크리프 거동

대부분의 구조용 세라믹스 재료에 있어서의 크리프 변형은 금속에서처럼 primary region, steady-state region, 그리고 tertiary region의 3구간으로 나누어 지는데, 각 구간에서의 크리프 속도는 응력, 온도, 시간의 함수로 나타내어 진다. 이 때 일정 온도 하에서의 steady-state 크리프 속도 ($\dot{\epsilon}_s$)는 다음과 같이 작용 응력에 대한 power law로 표시될 수 있다[5].

$$\dot{\epsilon}_s = A \sigma^n$$

여기서 A는 상수, σ 는 작용 응력, n은 응력 지수를 나타내는데, 응력 지수 n은 재료에 있어서의 크리프 메커니즘을 나타내는 지표로 알려져 있다.

본 연구에서 기지로 사용된 hot-press용 Si₃N₄는 $n \sim 2$ 로서 계면 간의 아주 작은 공극이 공동(cavity)이나 크랙으로 발전됨에 따라 입계면에서 미끄럼이 발생하는 grain boundary sliding 메커니즘을 나타내고 있으며[6], 강화섬유인 CVD SCS-6 SiC 섬유는 $n \sim 1$ 을 나타내는 것으로 알려져 있다[7].

3. 실험

3.1 시험편 및 시험 장치

사용된 시험편의 재료는 30vol%의 일방향 SiC/Si₃N₄ 세라믹 복합재료인데, 강화 섬유로서는 약 142 μm 의 직경을 갖는 모노필라멘트 형태의 CVD SCS-6 SiC 섬유를 사용하였으며, 기지로서는 평균 직경 0.5 μm 의 silicon nitride stark powder를 사용하였다.

균일한 섬유 분포를 얻기 위하여 tape-casting 법에 의하여 1700°C 질소 분위기에서 hot-pressing으로 소결하였다.

본 연구에서는 고온 인장 및 크리프 시험을 위하여 Fig. 1과 같은 edge-loading 시험편을 사용하였으며, 시험 장치로서는 정밀한 하중 제어가 가능한 서보 유압피로시험기를 사용하였다. 또 시험편에 편심하중이 작용하지 않도록 self-aligning grip을 제작하여 사용하였다.

시험편을 가열하기 위해서는 시험편의 gage section부(약 25mm)만 1500°C까지 급속히 가열할 수 있는 induction heated susceptor 가열로를 제작하여 사용하였는데, 그립 부위는

가열이 되지 않도록 열차단벽 및 수냉각장치를 구성하였다.

시험편에 작용하는 하중은 로드셀에서, 그리고 변형률은 약 100mm 길이의 알루미늄 봉을 이용한 접촉식 extensometer를 사용하여 시험편의 표점거리 부분에 대한 변형률을 직접 측정함으로써 정확도를 꾀하였다.

Fig. 2는 고온 인장 및 크리프 시험 장치를 나타내는 사진이다.

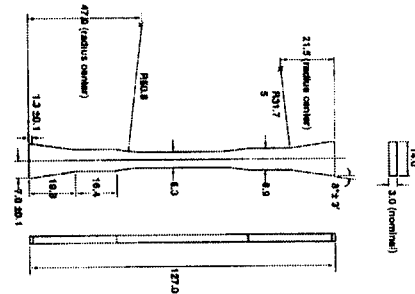


Fig. 1 Edge-loading specimen.

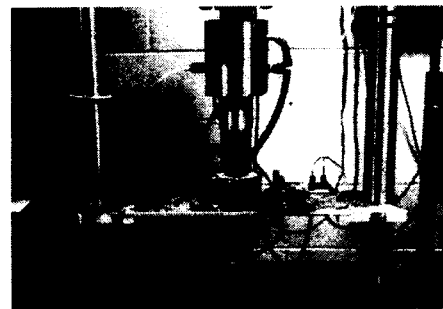


Fig. 2 Experimental setup for high temperature creep tests of ceramics.

3.2 시험 방법

고온 인장 및 크리프 시험은 본 재료의 실용화 온도로 예측되는 1200°C, 공기 중에서 실시하였다.

먼저 크리프 응력 범위를 결정하기 위하여 고온 인장시험을 실시하였는데, 인장시험은 저속 인장 시 발생할 수 있는 고온 크리프의 영향을 배제하기 위하여 약 100 MPa/s의 비교적 빠른 속도로 실시하였다.

크리프시험은 인장시험 결과에 따라 공칭 응력 기준 0, 60, 75, 90, 150, 200 MPa하에서 최고 200 시간 동안 실시하였는데, zero load(0 MPa) 시험은 외부 응력이 없는 고온 상태에서 혹 있을지도 모를 내부 잔류 응력에 의해 gage length의 변화가 발생하는지를 확인하기 위하여 실시하였다. 크리프 손상 메커니즘을 규명하기 위하여 크리프 시험 도중 파괴가 일어나지 않은 일부 시험편에 대하여 gage section 부를 절단하고 SEM 현미경 관찰을 하였다.

4. 실험 결과 및 해석

4.1 인장 시험

Fig. 3은 일방향 CVD-SiC_f/HPSN의 인장 시험 결과 얻어진 응력-변형을 곡선인데, 파괴에 이르기까지 대체적으로 직선 변화를 하고 있지만 약 300MPa 지점에서부터는 기울기가 조금씩 변화하고 있음을 알 수 있다.

이 복합재료의 극한강도는 약 380 MPa로 나타났으며, 기울기가 변화하기 시작하는 300MPa 지점을 이 재료

의 탄성한계(proportional limit)로 볼 수 있다. Fig. 3에서 탄성률은 약 290GPa로 계산되었는데, 이는 Rule of Mixture에 의한 이론적 계산값 301.9GPa와 거의 일치함으로써 시험편 제조 상태 및 섬유/기지간 결합상태가 상당히 양호함을 나타내고 있다.

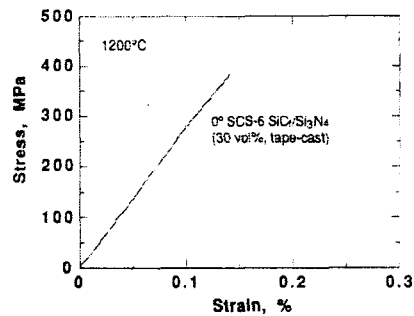


Fig. 3 Stress-strain curve of the 30vol% SiC_f/HPSN composite.

인장 시험 결과 나타난 이러한 선형적 거동은 인성(toughness)의 관점에서 보면 그렇게 바람직스러운 것은 아니라고 볼 수 있지만, 다른 세라믹 복합재료에 비해 높은 항복점과 파단 변형률을 나타내고 있어 크리프 특성은 우수할 것으로 예측된다.

4.2 크리프 시험

Fig. 4는 60, 90, 150, 200MPa의 인장 응력하에서의 크리프 시험 결과 곡선을 나타내고 있다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 200MPa 이하의 응력에서는 200시간 동안 primary 영역 및 steady-state 영역만이 관찰되었으며,

특별한 외형적인 파손의 징조는 나타나지 않았다.

60MPa 응력하에서는 약 20시간 동안은 primary creep이 진행되었고, 그 이후에는 creep rate가 거의 0에 가까워 더 이상 크리프가 진행되지 않는 것으로 나타났다. 이후 응력의 크기가 증가할수록 steady-state creep rate는 점차 증가하였다.

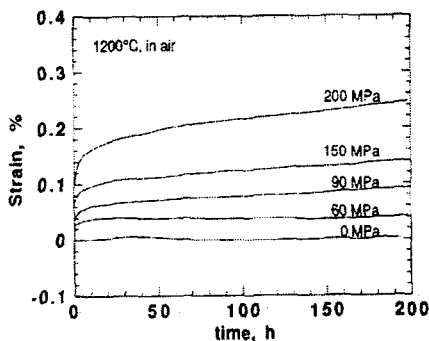


Fig. 4 Creep curves of 30vol% SiC_t/HPSN at various stresses.

Zero-load 에서의 크리프 시험 결과, 초기 표점거리의 변화는 일어나지 않았으며, 이로 미루어 시험편 내부에는 잔류응력이 거의 없는 것으로 추정되었다.

4.3 응력 지수

Fig 4에 나타난 바와 같이 일정 온도하에서 크리프 변형을 증가 속도는 응력의 크기에 직접적인 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 본 세라믹 복합재료에 있어서 크리프 속도의 응력

에 대한 의존도를 살펴보기 위하여 Fig. 4에 나타난 각 응력별 크리프 곡선으로부터 steady-state 영역으로 간주되는 100h~200h 사이의 크리프 거동에 대한 평균 크리프 속도를 구한 후 이를 해당 응력별로 Fig. 5에 나타내었다.

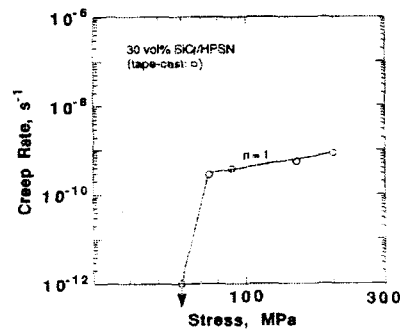


Fig. 5 Stress dependency of steady-state creep rates in 30vol% SiC_t/HPSN at 1200°C.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 본 세라믹 복합재료에서의 크리프 특성은 대략 75~200 MPa 사이에서는 응력 지수가 약 n~1로 나타났는데, 이는 CVD SiC 함유의 응력지수 n~1과 동일하였으며[7], HPSN 기지만의 응력 지수값 n~2보다 훨씬 작은 것으로 나타났다. 이는 30vol%의 함유 강화가 HPSN 기지의 응력에 대한 민감도를 크게 떨어뜨렸음을 나타내고 있다. 이러한 결과는, 함유강화 세라믹 복합재료의 크리프에 있어서 post primary 거동은 거의 강화 섬유의 크리프 특성에 지배받는다[8]의 연구 결과와도 일치하고 있다고 볼 수 있

다. 60MPa에서는 크리프가 거의 진행되지 않는 creep threshold가 존재함을 나타내고 있다.

4.4 크리프 손상 메카니즘

복합재료에 있어서 크리프에 의한 손상이 일어나게 되는 경우, 그 손상 형태는 섬유 및 기지의 특성에 따라 여러 가지로 나타날 수 있다. 본 재료의 크리프에 의한 손상 메카니즘을 파악하기 위하여 크리프 전 시험편과 크리프 진행중인 시험편에 대한 SEM 현미경 관찰을 수행하여 서로 비교하였다.

Fig. 6 a)는 크리프 시험전의 원 재료에 대한 절단면을 나타내는데 섬유나 기지에 손상 부위가 전혀 없으며 결합 상태도 양호한 것으로 나타났다. Fig. 6 b)는 응력 200MPa하에서 200시간 크리프 진행 후 시험편을 섬유 길이 방향으로 절단하여 현미경 관찰한 것으로 기지내 크랙은 전혀 관찰되지 않는 반면, 곳곳에 섬유 파단이 관찰되었다.

따라서 본 시험편의 크리프 손상 메카니즘은 크리프가 진행됨에 따라 섬유 파단이 먼저 진행되고, 크리프 파괴 시점에서 기지 파단이 일어날 것임을 예측할 수 있다. 섬유가 먼저 파단되는 원인으로서는 [8]에서 언급된 바와 같이 강화섬유와 기지간의 크립 속도 차이로 인하여 발생하는 응력 천이(stress transfer)로 인하여 크리프가 진행됨에 따라 섬유내 응력이 크게 증가하기 때문으로 추정된다.



Fig. 6(a) Fiber and matrix of the specimen before creep.

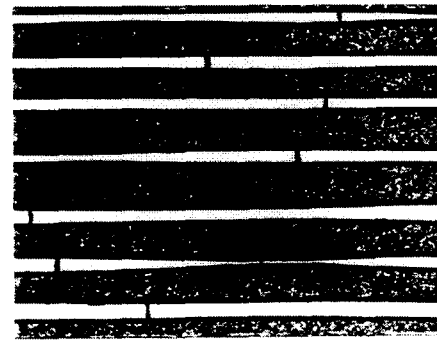


Fig. 6(b) Fiber failure and no matrix cracking after 200h creep at 200MPa.

5. 결론

본 연구를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) CVD SiC_f/HPSN 세라믹 복합재료의 크리프 손상 메카니즘이 실험적으로 규명되었으며, 그 결과는 크리프에 의해 섬유 파단이 먼저 일어나고 크리프 파단 시점에 기지 파단이 일어나는 것으로 나타났다.

2) 본 재료의 크리프 응력지수는 $n \sim 1$ 로 HPSN 기지만의 응력지수 $n \sim 2$ 보다 훨씬 작게 나타남으로써, 섬유 강화로 인하여 기지의 응력 민감도가 크게 감소하였음을 나타내었다.

3) 60MPa 부근에서는 일정 시간 후 크리프가 더 이상 진행되지 않는 creep threshold가 존재하는 것으로 나타났다.

of Mater. Sci., **10** 983-997 (1975).

7. J. A. Dicarolo, "Creep of Chemically Deposited SiC Fibers," *J. of Mater. Sci.*, **21** 217-224 (1986).

8. 박 용환, "고온용 복합재료의 크리프 거동에 있어서 구성요소의 영향에 대한 연구", *산업안전학회지*, **13** [2] 45-53 (1998).

참고 문헌

1. Vincent Smith, Bruce Deckman and David Brueck, "Advanced Ceramic : Where do we go from here?," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73** [12] 49-52 (1994).

2. "The status of the Global Ceramics Industry," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72** [7] 107-109 (1993).

3. L. J. Schioler, J. J. Stiglich, Jr., "Ceramic Matrix Composites ; A literature Review," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** [2] 289-292 (1986).

4. K. M. Prewo, "Fiber-Reinforced Ceramics ; New Opportunities for Composite Materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68** [2] 395-400 (1989).

5. W. R. Cannon, J. G. Langdon, "Review : Creep of Ceramics, Part 2 : An Examination of Flow Mechanics," *J. of Mater. Sci.*, **23** 1-20 (1988).

6. R. Kossowski, D. G. Miller, and E. S. Diaz, " Tensile Creep Strength of Hot-Pressed Si_3N_4 ," *J.*