

SiC_f/Si₃N₄ 세라믹 복합재료의 크리프 거동 및 파손 메카니즘에 관한 연구

A Study on the Creep Behavior and Failure Mechanism of the SiC_f/Si₃N₄ Ceramic Composite

박 용 환*

Yong-Hwan Park

(1998년 9월 26일 접수, 1998년 11월 25일 채택)

ABSTRACT

The creep behavior and failure mechanism of the 30 vol% hot-pressed SiC_f/Si₃N₄ ceramic composite was experimentally investigated at 1200°C and at various stress levels in air. The creep threshold stress for zero creep rate after 100 hr was found to be approximately 60 MPa. The stress exponent was estimated to be $n \sim 1$, which suggests that fiber-reinforcement reduced the stress sensitivity of the HPSN matrix with the stress exponent of 2. The tertiary stage leading to creep rupture was found at 250 MPa but was very short. The microstructure of the crept specimen showed random fiber fracture and no matrix cracking. Interfacial debonding was absent.

1. 서 론

최근 항공기나 자동차 분야에서는 엔진의 경량화와 함께 출력 향상 등의 목적으로 내열성 구조용 세라믹스가 큰 주목을 받고 있다. 또한 monolith 구조세라믹스의 인성 부족을 보완하기 위하여 세라믹 휘스커나 장섬유를 이용하는 새로운 세라믹 복합재료의 개발에도 많은 노력을 기울이고 있다¹⁻³⁾.

그러나, 인성이 크게 향상된 세라믹 복합재료도 1000°C 이상의 높은 고온에서는 크지 않은 응력하에서도 크리프에 의한 영구 변형으로 치수 변화 및 강도 저하로 이어져 기능 상실 뿐 아니라 심한 경우에는 파손에까지 이르게 된다⁴⁾.

따라서, 크리프 특성이 우수한 세라믹 복합재료를 개발하기 위해서는 이들 재료에 대한 고온에서의 실험적 평가를 통한 정확한 거동 규명이 필수적이다. 이러한 중요성에도 불구하고 국내

* 호서대학교 안전공학부

에서의 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 거동을 살펴 보고, 크리프 변형에 따른 미세 손상의 형태를 규명하고자 하였다. 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 세라믹스나 세라믹 복합재료에 있어서의 크리프 변형도 급속과 마찬가지로 primary stage, steady-state stage, 그리고 tertiary stage의 3단계로 진행되는데, 각 구간에서의 크리프 속도는 응력, 온도, 시간의 함수로 나타내어진다. 이 때 일정 온도하에서의 steady-state 크리프 속도($\dot{\epsilon}_s$)는 다음과 같이 작용 응력에 대한 power law로 표시될 수 있다⁵⁾.

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

여기서, B 는 상수, σ 는 작용 응력, n 은 응력 지수를 나타내는데, 응력 지수 n 은 재료에 있어서의 크리프 메커니즘을 나타내는 지표로 알려져 있다. 본 연구에서 기지로 사용된 hot-press용 Si₃N₄는 $n \sim 2$ 로서 계면간의 아주 작은 공극이 cavity나 크랙으로 발전됨에 따라 입계면에서 미끄럼이 발생하는 grain boundary sliding 메커니즘을 나타내는 것으로 알려져 있다⁶⁾.

3. 실험

3.1 시험편 및 시험 장치

사용된 시험편의 재료는 30 vol%의 일방향 CVD SCS-6 SiC/Si₃N₄ 세라믹 복합재료이다. 강화 섬유로서는 약 142 μ m의 직경을 갖는 모노 필라멘트 형태의 CVD SCS-6 SiC 섬유를 사용하였으며, 기지에는 평균 직경 0.5 μ m의 silicon nitride stark powder를 사용하였다. 섬유의 균일한 분포를 얻기 위해서 tape-casting법에 의

하여 1700°C 질소 분위기에서 hot-pressing으로 소결하였다. Fig. 1은 제조된 30 vol%의 일방향 SiC/Si₃N₄ 세라믹 복합재료 시험편의 단면을 나타내는 SEM 사진이다.

본 연구에서는 고온에서의 인장 시험 및 크리프 시험을 위하여 Fig. 2와 같은 edge-loading 시험편을 사용하였으며, 시험 장치로서는 정밀한 하중 제어가 가능한 서보 유압 피로 시험기를 사용하였다. 또 시험편에 편심하중이 가해지지 않도록 self-aligning grip을 제작하여 사용하였다.

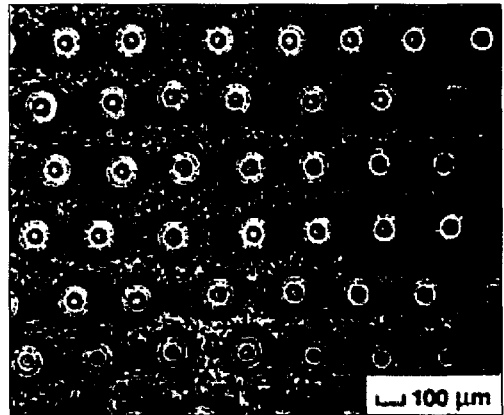


Fig. 1 SEM photograph showing fiber distribution in a CVD-SiC/HPSN ceramic composite

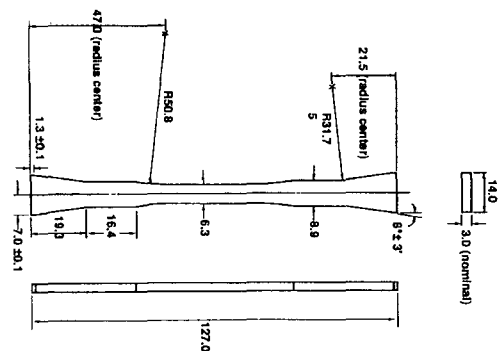


Fig. 2 Edge-loading tensile and creep specimen

시험편을 가열하기 위하여 시험편의 gage section부만 1500°C까지 급속히 가열할 수 있는 induction heated susceptor 가열로를 제작하여

사용하였고, 그림 부위는 가열이 되지 않도록 열 차단벽 및 냉각 장치를 설치하였다.

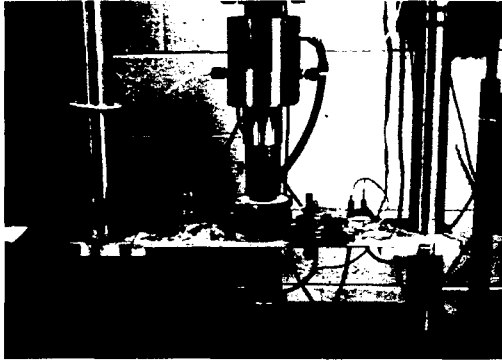


Fig.3 Experimental setup for high temperature creep tests

시험편의 변형률을 정확하게 측정하기 위하여 알루미늄 봉을 이용한 접촉식 extensometer로 시험편의 표점거리 부분에 대한 변형률을 직접 측정하였다. Fig. 3은 고온 크리프 시험 장치를 나타내는 그림이다.

3.2 시험 방법

인장 및 크리프 시험 온도는 1200°C, 공기 중에서 실시하였다. 인장 시험은 저속 인장시 발생하게 되는 고온 크리프의 영향을 배제하기 위하여 하중제어방식에 의해 약 100 MPa/s의 비교적 빠른 속도로 실시하였다. 크리프 시험은 공칭 응력 기준 0, 60, 75, 90, 150, 200, 250 MPa의 인장응력하에서 최고 200시간 동안 실시하였다. Zero load(0 MPa) 시험은 외부 응력이 없는 고온 상태에서 있을 수 있는 내부 잔류 응력에 의해 gage length가 변화하는지를 확인하기 위하여 실시하였다. 또 크리프 손상 메카니즘을 규명하기 위하여 크리프 시험 도중 파괴되지 않은 시험편에 대하여 gage section 부를 섬유 방향으로 절단하고 SEM으로 관찰하였다.

4. 실험 결과 및 해석

4.1 인장 시험

Fig. 4는 일방향 CVD-SiC₁/HPSN의 단순 인장 시험 결과 얻어진 응력-변형률 곡선으로, 파괴에 이르기까지 기울기가 대체적으로 직선 변화를 하고 있지만 약 300 MPa 지점에서 부터는 기울기가 조금씩 변화하고 있음을 알 수 있다. 이 복합재료의 극한강도 및 파괴강도는 약 380 MPa로 나타났으며, 기울기가 변화하기 시작하는 300 MPa 지점을 이 재료의 탄성한계로 볼 수 있다. 그림에서 탄성률은 약 300 GPa로 계산되었는데, 이는 Rule of Mixture에 의한 이론적 계산값 301.9 GPa와 거의 일치함으로써 시험편 제조상태 및 섬유/기지간 결합상태가 상당히 양호함을 나타내고 있다.

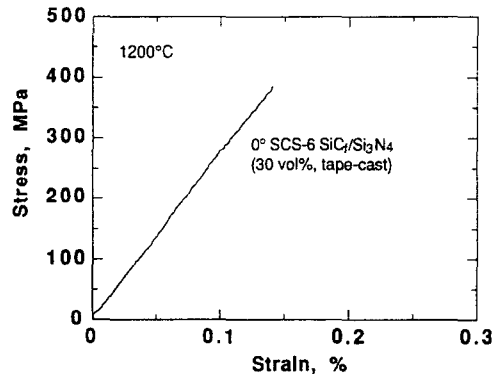


Fig.4 Tensile behavior of 30 vol% CVD SiC₁/HPSN composites

인장 시험 결과 나타난 이러한 선형적 거동은 인성의 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. 5는 60, 90, 150, 200 MPa의 인장 응력하에서, Fig. 6은 250 MPa의 인장 응력하에서의 각각의 크리프 시험 결과를 나타내고 있다. 그림에서 200 MPa 이하의 응력에서는 200시간 동안 primary 영역 및 steady-state 영역만이 관찰되었으며, 특별한 파손의 징조는 나타나지 않았다.

60 MPa 응력에서는 약 20시간 동안은 primary creep이 진행되었고, 그 이후에는 creep rate가 거의 0에 가까워 더 이상 크리프가 진행되지 않는 것으로 나타났다. 이후 응력의 크기가 증가할수록 총 크리프 변형률과 steady-state creep rate는 점차 증가하여 steady-state creep rate가 응력의 함수임을 나타내고 있다.

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

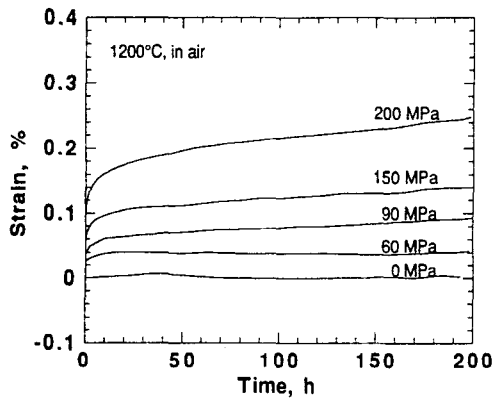


Fig. 5 Creep curves of 30 vol% SiC/HPSN at various stress levels

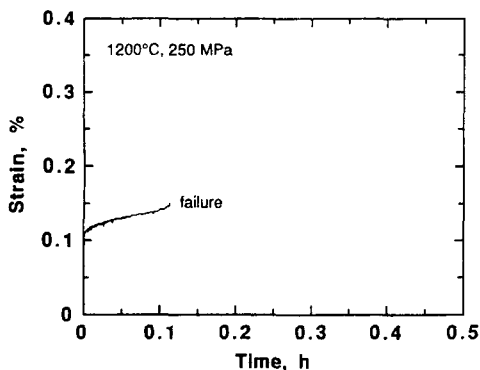


Fig. 6 Creep curve of 30 vol% SiC/HPSN at 250 MPa

250 MPa의 인장응력하에서는 응력이 작용한 지 약 7분만에 크리프 파괴가 일어났으며, 매우 짧은 구간의 tertiary stage가 관찰되었다. 총 크

리프 변형률은 약 0.15%로 나타났으며, 크리프 응력 200 MPa일 때의 크리프 곡선과 비교해 볼 때 steady-state 영역은 거의 나타나지 않았고, primary stage에서 바로 tertiary stage로 천이된 것으로 관측되었다. 이러한 원인으로는 높은 응력으로 인하여 기지나 섬유에 파손이 조기에 일어났기 때문으로 추측된다.

4.3 응력 지수

Fig. 5에서 나타난 바와 같이 일정 온도하에서 크리프 변형률은 응력의 크기에 직접적인 영향을 받고 있다. 따라서 Fig. 7은 크리프 속도의 응력에 대한 의존도를 살펴보기 위하여 Fig. 5에 나타난 각 응력별 크리프 곡선으로부터 steady-state 영역으로 간주되는 100 h~200 h 사이의 크리프 거동에 대한 평균 크리프 속도를 구한 후 이를 해당 응력별로 나타낸 것이다.

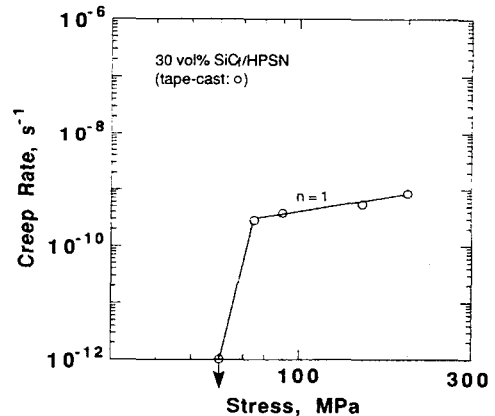


Fig. 7 Stress dependency of creep rates in 30 vol% SiC/HPSN at 1200°C

그림은 75 MPa를 경계로 두 개의 직선 기울기로 표시되는 bilinear 곡선을 나타내고 있다. 75 MPa 미만에서는 상대적으로 매우 작은 크리프 속도를 나타내고 있으며, 60 MPa 부근에서는 크리프가 거의 진행되지 않는 creep threshold가 존재함을 나타내고 있다. 75~200 MPa 사이에서는 응력 지수가 약 $n \sim 1$ 로 나타났는데, 이는 HPSN 기지의 응력 지수값 $n \sim 2$ 보다 작은 것으로 30 vol%의 섬유 강화로 인하여 응력에 대한

민감도가 크게 감소되었음을 나타내고 있다. 이러한 결과는 CVD SiC 섬유에 대한 응력지수가 약 1 이고⁷⁾, 섬유강화 세라믹 복합재료 크리프에 있어서 post primary 거동은 거의 강화 섬유의 크리프 특성에 지배받는다는 연구 결과와도 일치하고 있다고 볼 수 있다⁸⁾.

4.4 크리프 파손 메카니즘

복합재료에서 크리프로 파손이 되는 경우, 그 파손 형태는 섬유 및 기지의 특성에 따라 여러 가지로 나타날 수 있다. 본 재료의 크리프에 의한 파손 메카니즘을 파악하기 위하여 크리프 진행 중인 시험편을 SEM으로 관찰하였다.

Fig. 8은 144시간 크리프 진행 중인 시험편을 섬유 길이 방향으로 절단하여 SEM 관찰한 것으로 기지내 크랙은 전혀 관찰되지 않는 반면, 곳곳에 섬유 파단이 관찰되었다. 따라서 본 시험편의 크리프 파손 메카니즘은 크리프가 진행됨에 따라 섬유 파단이 먼저 진행되고, 크리프 파괴 시점에서 기지 파단이 일어나는 것으로 예측될 수 있다.



Fig. 8 SEM photograph of fiber failure and no matrix cracking during 144 h creep at 200 MPa

5. 결 론

30 vol% CVD SiC/HPSN 세라믹 복합재료에 대하여 1200°C에서 인장시험 및 여러 응력 크기 별 크리프 거동을 실험적으로 규명한 결과 다음

과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 파괴시까지 거의 선형적 거동을 하였으며 인장강도는 약 380 MPa, 탄성률은 약 300 GPa로 나타났다.
- 2) 60 MPa 부근에서 creep threshold가 존재하는 것으로 나타났다.
- 3) Steady-state 영역은 200 MPa까지는 나타났으나, 250 MPa에서는 나타나지 않았다.
- 4) Steady-state 영역에서의 응력지수는 $n \sim 1$ 로 HPSN 기지의 응력지수 $n \sim 2$ 보다 작아 응력 민감도가 크게 감소하였으며, 또한 강화 섬유의 응력지수 $n \sim 1$ 과 비슷하여 이 영역에서의 크리프는 거의 강화 섬유에 지배받는 것으로 추정되었다.
- 5) 크리프 손상 메카니즘은 크리프에 의해 섬유 파단이 먼저 일어나고 기지 파단은 크리프 파단 시점에 일어나는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 1) Vincent Smith, Bruce Deckman and David Brueck, "Advanced Ceramic: Where do we go from here?", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 73, No. 12, pp. 49~52, 1994.
- 2) "The status of the Global Ceramics Industry", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 72, No. 7, pp. 107~109, 1993.
- 3) L.J. Schioler, J.J. Stiglich, "Ceramic Matrix Composites; A literature Review", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 65, No. 2, pp. 289~292, 1986.
- 4) K.M. Prewo, "Fiber-Reinforced Ceramics; New Opportunities for Composite Materials", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 68, No. 2, pp. 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., Vol. 23, pp. 1~20, 1988.
- 6) R. Kossowski, D.G. Miller, and E.S. Diaz, "Tensile Creep Strength of Hot-Pressed Si₃N₄", J. of Mater. Sci., Vol. 10, pp. 983~

- 997, 1975.
- 7) J.A. Dicarolo, "Creep of Chemically Deposited SiC Fibers", J. of Mater. Sci., Vol. 21, pp. 217~224, 1986.
- 8) 박용환, "고온용 복합재료의 크립 거동에 있어서 구성요소의 영향에 대한 연구", 산업안전학회지, Vol. 13, No. 2, pp. 45~53, 1998.
-