

섬유강화 세라믹 복합재료의 크립 메카니즘

박 용환*
호서대학교 안전공학부

1. 서 론

최근 항공기, 자동차 및 각종 플랜트 설비의 고온용 경량 내열성 소재로서 구조용 세라믹스 재료가 큰 주목을 받고 있다[1]. 그러나, 이러한 구조용 세라믹스 재료도 어느 이상의 고온에서는 크지 않은 응력하에서도 크립에 의한 영구 변형이 일어나서 강도 저하 및 치수 변화로 이어지며, 이로 말미암아 정밀 부품으로서의 기능을 상실할 뿐 아니라 심한 경우에는 파손에까지 이를 수 있다.

따라서, 미국 등 선진국에서는 취성이 강한 monolith 세라믹스의 단점을 보완하고 크립 특성을 향상시키기 위하여, 세라믹 휘스커나 장섬유를 이용한 세라믹 복합재료가 많은 연구의 대상이 되고 있다[2]. 그러나 세라믹 복합재료의 고온 크립 거동에 대하여는 시편 제작 및 실험상의 기술적인 어려움과 실험에 소요되는 많은 시간적, 경제적 비용으로 말미암아 잘 알려져 있지 않다. 이에 본 연구에서는 최근 가스 터빈, 열기관의 부품용 소재로서 연구 개발되고 있는 섬유강화 SiC/Si₃N₄ 세라믹 복합재료에 대한 크립 시험을 수행하고 그 크립 변형 메카니즘을 유한

요소해석 모델링 기법을 이용하여 규명코자 하였다. 소결 후 냉각 과정에서 강화섬유와 기지간의 열팽창 특성 차이로 인하여 잔류 응력이 발생할 수 있다고 보고 그에 대한 영향도 아울러 조사하였다.

강화섬유로서는 우수한 고온 기계적 특성을 가진 CVD SCS-6 SiC 섬유를, 그리고 기지로서는 역시 고온 강도 및 열충격 특성이 우수한 hot press용 질화규소(silicon nitride)를 사용하였다.

2. 이론적 고찰

2.1 질화규소의 크립 메카니즘

세라믹스에 있어서의 크립 변형은 금속에서와 마찬가지로 보통 크립 속도(creep rate)의 급격한 증가 및 감소가 일어나는 primary stage, 크립 속도가 거의 일정한 steady-state stage, 그리고 크립 속도가 다시 급격히 증가하면서 파손에 이르는 tertiary stage의 3 단계로 구분될 수 있는데, 각 구간에서의 크립 속도는 응력, 온도, 시간의 함수로 나타내어 질 수 있다.

세라믹스의 경우에는 금속에 비해 총 크립 변형량이 매우 작고, 더우기 세라믹 복합재료의 경우에는 tertiary

영역이 극히 작게 나타나기 때문에 전체 크립 변형에 비하여 primary 영역이 차지하는 비중은 금속의 경우처럼 무시할 수 없다고 본다. 따라서, 세라믹스의 전체 크립 거동은 (1)식과 같이 primary 거동과 steady-state 거동이 모두 고려되는 것이 바람직하다.

$$\dot{\epsilon}_t = \dot{\epsilon}_p + \dot{\epsilon}_s \quad (1)$$

일정한 온도에서의 steady-state 크립 속도($\dot{\epsilon}_s$)는 금속에서와 마찬가지로 보통은 다음과 같이 작용 응력에 대한 power law로 표시될 수 있다.

$$\dot{\epsilon}_s = B \sigma^n \quad (2)$$

여기서 B 는 상수, σ 는 작용 응력, n 은 응력 지수(stress exponent)를 나타내는데, 응력 지수는 그 재료의 크립 메카니즘을 나타내는 지표가 된다.

고온에서의 높은 강도, 작은 열팽창, 우수한 열충격 및 내산화 특성 등으로 구조용 세라믹스로 각광을 받고 있는 질화규소는 소결 방법 및 소결을 위한 첨가제의 특성에 의하여 크립 특성이 달라지게 되는데, 대부분의 경우 n 은 1 ~ 2의 범위에 속하는 것으로 알려져 있다. 응력지수가 1에 가까우면 확산 크립 메카니즘을 나타내는데, 이러한 크립은 입자의 크기에 큰 영향을 받는다. 확산 크립은 응력 방향으로 입자가 늘어나 계면간 미끄럼(grain boundary sliding)이 발생하면서 공극이 자라나는 것으로 SiALON 등이 이에 속한다. 응력지수가 2에 가까운 경우는 대개 질화규소 소결시 사용되는 첨가제로 인하여 입자 경계면에 발생하는 glassy

phase에 의해 계면간 미끄럼이 더욱 증진되는 경우로서 hot-pressed 질화규소에서 주로 볼 수 있다. 그 외 응력지수 3 ~ 5를 보이는 경우도 있는데 이 경우에는 대개 전위 이동을 동반하는 경우로 알려져 있다.

2.2 기지 및 강화섬유의 크립 방정식

복합재료의 크립 거동을 예측하고 크립 메카니즘을 규명하기 위해 유한요소 모델링 기법을 사용하였는데 이를 위해서는 복합재료의 구성요소인 기지와 강화섬유 각각의 크립 방정식이 필요하다. HPSN의 steady-state 크립 특성은 대개 (2)식으로 표현되며[3], primary 크립 속도($\dot{\epsilon}_p$)는 다음의 실험식이 유효하다[4].

$$\dot{\epsilon}_p = C_1 \sigma^m \epsilon_p^{-p} (C_2 \sigma^m - \epsilon_p) \quad (3)$$

따라서, HPSN의 전체 크립 거동은 (2)식과 (3)식의 합으로 표현될 수 있다.

강화섬유로서는 고온 기계적 물성치가 매우 우수한 것으로 알려진 모노필라멘트 형태의 CVD SCS-6 SiC 섬유를 사용하였다. SCS-6 SiC 섬유의 크립 거동은 (1)식이나 (2)식으로 표시되는 보통의 세라믹스와는 달리 primary 거동과 steady-state 거동의 뚜렷한 구별이 나타나지 않는 비탄성(anelastic) 거동을 하며, 최고 온도 1,400°C, 최고 응력 600MPa 이내에서는 총 크립 속도는 다음의 식으로 표시될 수 있다[5].

$$\dot{\epsilon}_t = A \sigma^n t^m \quad (-1 < m \leq 0) \quad (4)$$

여기서 A 는 상수, n 은 응력 지수, m 은 시간 지수를 나타낸다.

3. 유한요소해석 모델링

본 섬유강화 세라믹 복합재료는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 일정한 직경을 가진 원통형 SiC 강화섬유가 HPSN 기지 내에 일방향으로 규칙적으로 배열되어 있는 형태를 하고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 실제 섬유 배열 형태는 Fig. 2와 같이 크게 rectangular 배열과 hexagonal 배열의 두 가지 기본 형태로 분류할 수 있다.

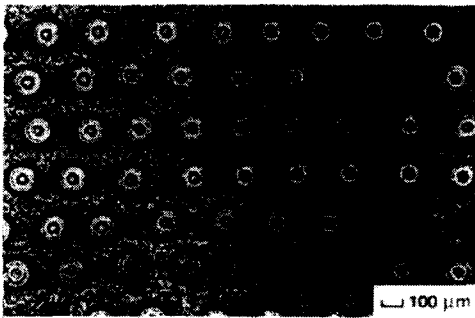


Fig. 1 Fiber distribution in a 30vol% CVD SiC/HPSN ceramic composite

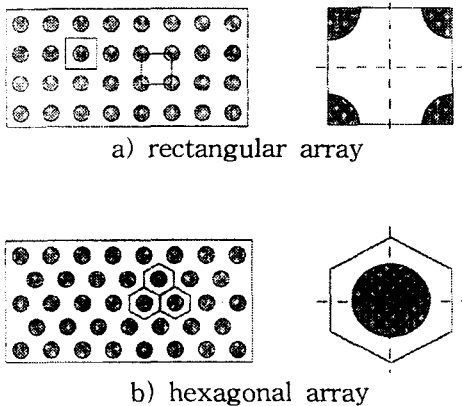


Fig. 2 Fiber arrays and geometric unit cells

본 연구에서는 복합재료의 크립 메카니즘을 설명하기 위한 유한 요소 해석 모델링 방법으로 기하학적 단위 셀 개념을 이용하여 재료 전체의 기계적 거동을 해석하는 방법을 도입하였는데 Fig. 2 우측에 각각의 기본 배열에 대한 단위 셀이 나타나 있다.

Fig. 2의 단위 셀에 대한 섬유 길이 방향의 기계적 거동은 rectangular 배열이나 hexagonal 배열 모두 3차원적인 유한 요소 모델로 해석할 수밖에 없으나, 일방향 강화섬유 복합재료에 있어서는 섬유 배열 방식이 섬유 길이 방향의 기계적 거동에 미치는 영향은 극히 미세한 것으로 알려져 있어, 본 연구에서는 해석의 편의상 Fig. 2의 3차원 유한 요소 해석 모델 대신에 동일한 fiber volume fraction을 갖는 중심원의 원통형 모델로 단순화함으로써 축대칭 요소를 이용한 2차원 해석으로 수행하였다.

본 연구에서는 비선형 유한 요소 해석에 매우 효과적인 것으로 알려져 있는 상용 ABAQUS code를 이용하였는데, 요소의 종류로서는 8-절점 quadri-lateral 축대칭 요소를 사용하였다. 각 요소의 물성치와 크립 방정식은 ABAQUS 해석 프로그램의 재질 물성치용 user subroutine을 통해 프로그래밍되도록 하였다.

해석의 경계 조건으로서는 섬유와 기지간에는 완전 결합 상태로 가정하였고 계면에서의 파단이나 slip은 발생하지 않는 것으로 가정하였으며, 또한 강화섬유의 세장비가 충분히 길어서

섬유 끝단에서의 end effect는 없는 것으로 가정하였다. 따라서, 기구학적 단위 셀의 특성에 근거하여 해석 모델의 끝단에서 섬유와 기지의 변형률은 동일하게 유지되는 것으로 가정하였다.

CVD SiC/HPSN 복합재료는 약 1700°C에서 hot-pressing되는 관계로 소결 후 상온으로 냉각될 경우에 섬유와 기지간의 열수축 정도 차이로 인하여 잔류 열응력이 발생할 수 있기 때문에 이에 대한 영향도 알아보았다. 이를 위하여 잔류응력 모델링시에는 소결 온도 1700°C에서 상온으로 냉각된 후 다시 크립 시험 온도인 1200°C까지 가열되는 것으로 가정하였다. 잔류응력을 고려한 모델을 CASE-A, 잔류응력을 고려하지 않은 모델을 CASE-B로 구분하였다.

4. 결과 및 해석

4.1 물성치 및 크립 방정식 도출

본 연구에서는 세라믹 복합재료의 크립 온도를 1200°C로 설정하였다. 이는 강화섬유로 사용되는 SCS-6 SiC 섬유는 기계적 특성이 1400°C 까지도 비교적 안정한 반면, 현재까지 기지용으로 개발되어 있는 HPSN 세라믹스의 경우 1,300°C 이상에서는 소결 첨가제로 인하여 입계면에 vitreous phase가 많이 형성되어 쉽게 tertiary creep에 이르는 것으로 알려져 있기 때문이다.

세라믹 복합재료를 구성하고 있는 CVD SiC 섬유와 HPSN 기지 각각에 대하여 이미 발표된 실험 결과들을 토대로 1200°C에서의 기본 물성치 및 해

당 크립 지배 방정식의 상수들을 도출하였다[3, 4]. Table 1은 도출된 각 구성 요소에 대한 1200°C에서의 기본 물성치 및 크립 지배 방정식을 나타낸 표이다.

Table 1 Material properties and creep equation of SiC Fiber and HPSN Matrix

Item	SCS-6 SiC Fiber	Hot-pressed Si ₃ N ₄ Matrix
Temperature	1200 °C	1200 °C
Young's Modulus	367 GPa	274 GPa
Poisson's Ratio	0.17	0.27
Coefficient of Thermal Expansion	$5.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$3.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Creep Equation when σ in Pa and t in second	Equation (4) $A = 7.2 \times 10^{-15}$ $n = 1$ $m = -0.667$	Equation (2) $B = 2.833 \times 10^{-25}$ $n = 2$ Equation (3) $C_1 = 0.556 \times 10^{-18}$ $n_1 = 2.5$ $p = 0.8$ $C_2 = 1.944 \times 10^{-16}$ $n_2 = 1.8$

4.2 실험 결과와의 비교

Fig. 4는 CVD SiC/HPSN 복합재료에 대한 실제 크립 실험 결과 곡선과 Case-B 모델에 대하여 같은 시험 조건 하에서 해석한 크립 변형 예측 곡선으로서 비교한 것인데, 두 곡선은 매우 잘 일치하는 것으로 나타났다.

4.3 잔류응력의 영향

Fig. 5는 본 유한 요소 해석 모델을 열수축에 의한 잔류 응력을 최대로 고려하고 있는 경우(Case-A)와 열수축

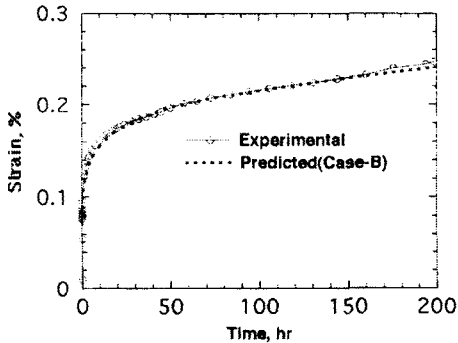


Fig. 4 Predicted and experimental creep curves of 30vol% SiC_i/HPSN (1200°C, 200 MPa)

잔류 응력을 전혀 고려하지 않은 경우 (Case-B)로 각각 가정하여 초기 잔류 응력이 복합재료의 향후 크립 거동에 미치는 영향을 나타낸 것이고, Fig. 6은 이때 각각 섬유 및 기지 내부에 발생하는 응력 크기 변화를 나타낸 그림이다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 Case-A 모델의 경우 Case-B 모델에 비해 총 크립변형률이 약 20% 정도 감소하는 것으로 나타나 잔류응력의 영향이 매우 큼을 나타내고 있다. 또 Case-B

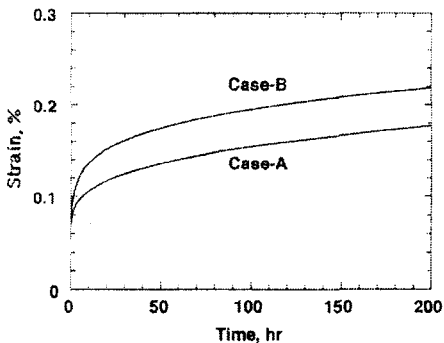


Fig. 5. The effect of initial residual stresses

모델에서는 초기의 primary 크립이 매우 크게 나타난 반면, post-primary 거동의 크립 속도는 Case-A 모델과 별 차이가 없었다.

이러한 차이는 Fig. 6의 내부 응력 상태로 설명될 수 있다. Case-A 모델에 있어서는 열팽창 계수 차이로 인하여 섬유에는 초기 인장 잔류 응력이 약 215MPa, 기지에는 초기 압축 잔류 응력이 약 91MPa의 크기로 나타났다.

복합재료에 180 MPa의 평균 인장 크립 응력이 작용할 경우 실제 섬유에 작용하는 응력은 약 450MPa로 Case-B 모델의 약 240MPa에 비해 훨씬 커지지만, 기지에서는 실제 작용응력의 크기가 약 73 MPa로 Case-B 모델의 약 163MPa에 비해 훨씬 작아지는 결과를 가져오게 된다.

따라서 Case-A 모델에서는 복합재료의 초기 크립 거동을 지배하는 기지의 크립 변형 속도가 상대적으로 작아짐으로써 전체 primary 크립 속도가 크게 감소하고, post-primary 크립 거동에서는 섬유의 크립 특성에 크게 지

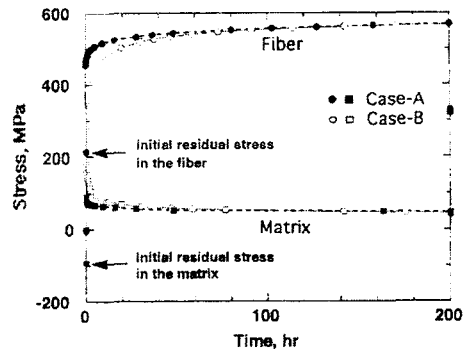


Fig. 6. The stress distribution in the SiC fiber and HPSN matrix

배를 받기 때문에 크립 속도가 별 차이가 없는 것으로 해석된다.

4.3 크립 메커니즘

섬유강화 SiC/HPSN 세라믹 복합재료에 있어서의 크립 메커니즘은 다음과 같이 각 구성 요소의 크립 특성 및 섬유/기지 내의 응력 분포에 의해 설명될 수 있다.

Fig. 6은 크립 진행시에 섬유 및 기지내에 분포하는 응력의 크기 변화를 나타낸 그림인데, Case-B 모델에서 보는 바와 같이 복합재료에 180MPa의 평균응력이 가해짐과 동시에 rule of mixture에 의해 섬유의 초기 실제 작용 응력은 215MPa로 평균 크립 응력에 비해 커지는 반면, 기지의 초기 실제 작용 응력은 163MPa로 평균응력보다 작아진다. 그러나 섬유는 215MPa의 높은 응력 하에서도 크립 속도가 상대적으로 매우 작으며, 기지는 163MPa의 낮은 응력 하에서도 섬유에 비해 상대적으로 크립 속도가 매우 크다. 때문에 섬유와 기지는 각각에 작용하는 실제 크립 응력에 의해 크립이 진행되고자 하나, 섬유와 기지의 변형률은 서로 동일한 크기로 진행되어야 하는 구속 조건으로 말미암아 기지로부터 섬유로의 응력 전달(stress transfer)이 일어나고 새로운 응력 분포를 맞이하게 된다. 이러한 응력 전달 현상은 크립이 진행됨에 따라 연속적으로 일어나게 되어, 기지에서는 응력 크기가 점점 작아지는 응력 완화(stress relaxation) 현상으로 나타나고, 상대적으로 섬유가 받는 응

력의 크기는 점점 커져서 점차 복합재료의 크립 거동을 지배하게 된다.

따라서 섬유 강화 세라믹 복합재료에서의 크립 변형 메커니즘은 각 구성 요소의 크립 특성 및 크립 속도 차이에 의한 연속적인 응력 전달과 그에 따른 섬유/기지의 응력 재분포(stress redistribution)로 해석될 수 있다.

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. K. M. Prewo, "Fiber-Reinforced Ceramics ; New Opportunities for Composite Materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 68 [2] 395-400 (1989).
3. R. Kossowski, D. G. Miller, and E. S. Diaz, "Tensile Creep Strength of Hot-Pressed Si₃N₄," *J. of Mater. Sci.*, 10 983-997 (1975).
4. T. Fett, G. Himsolt, D. Munz, "Cyclic Fatigue of Hot-Pressed Si₃N₄ at High Temperatures," *Advanced Ceramic Materials*, 1 [2] 179-84 (1986)
5. J. A. Dicarolo, "Creep of Chemically Deposited SiC Fibers," *J. of Mater. Sci.*, 21 217-224 (1986).