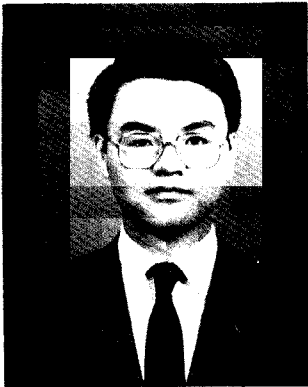


세라믹 복합재료의 연구개발 동향



김 신 (요업재료실 선임연구원)

- '78 서울대학교, 학사
- '80 한국과학기술원, 석사
- '80-'84 한국원자력연구소, 연구원
- '91 University of Illinois, 박사
- '91-현재 한국기계연구원, 선임연구원

1. 머릿말

고기능의 구조용 세라믹스는 치열한 차후의 세계 산업경제에서 경쟁력을 결정하는 중요한 기술의 하나이다. 고온 또는 부식성 분위기 등의 악조건에서도 견딜수 있고 강도와 인성이 더 우수하고, 좀더 가벼운 재료의 필요가 이같은 고기능성 구조 세라믹스 기술 개발을 촉진하고 있다.^[1-2]

구조 세라믹스 물질은 금속이나 고분자 재료와 비교하여 내마모성, 고온 특성, 내화학성 등이 우수하여 기계적, 열적응력과 내화학성이 요구되는 부분에 사용되어 현저한 성능향상을 줄 수 있다. 그러나 상당한 수준의 인성이 요구되는 곳에서는 세라믹스 자체의 취성(brittleness)때문에 구조 세라믹스 물질을 실제 응용에 사용할때에는 많은 제한이 있다. 따라서 최근의 구조세라믹스 재료의 연구의 목표는 재료의 조성이나 설계, 또는 제조 공정등을 통하여 세라믹스의 성질을 개선함으로써 취성파괴를 없애거나 최소화하고 동시에 다른 좋은 성질들은 그대로 유지시키고자 하는 것이다. 세라믹 기지 복합재료(ceramic matrix composites : CMC)의 개발은 세라믹 기지에 여러가지 다른 모양의 강화재를 이용하여 균열전파 거동을 개선시키기 위하여 시작되었다.

인류는 오래 전부터 벽돌을 만들 때에 짚을 섞어 일종의 복합세라믹스를 사용하여 왔으나 다른 복합재료, 즉 금속기지나 고분자기지 복합재료에 비하여 세라믹스 복합재료는 아직 초보적인 단계에 있다. 지난 1960년대 부터 복합 세라믹재료의 성질에 관한 과학적인 원리가 밝혀짐에도 불구하고 구조용 공업 부품으로서 실제 세라믹 복합재료의 개발은 느리게 진행되었다. 비싼 강화재

표 1) 세라믹 복합재료에 사용되는 강화재(섬유 제외)

형태	이름	화학적식	크기
입자	silicon carbide	SiC	0.5-5 μ m
	silicon nitride	Si ₃ N ₄	
	titanium diboride	TiB ₂	
	titanium carbide	TiC	
	zirconia	ZrO ₂	
휘스커	β -silicon carbide	β -SiC	직경 : 0.1-3 μ m 길이 : 5-20 μ m
	α -silicon nitride	α -Si ₃ N ₄	
	β -silicon nitride	β -Si ₃ N ₄	
platelet	α -silicon carbide	α -SiC	hexagonal platelets 두께 : 3-10 μ m 폭 : 30-100 μ m

원료의 가격, 비싸고 복잡한 제조 장비, 복잡한 형상을 제조하기 어려운 점, 그리고 한정되어 있는 시장등이 주된 원인이었다. 현재에도 상업적으로 생산되는 세라믹 복합재료는 니켈계 초합금의 가공에 사용되는 SiC 휘스커 강화 알루미늄으로 만든 절삭공구 팁과 지르코니아로 강화된 알루미늄으로 제조한 칼, 가위등이다. 그러나 세라믹 복합재료가 장래에 사용될 수 있는 시장은 매우 넓다. 절삭공구, 압출 다이와 같은 내마모 부품, 항공엔진 부품, 우주 기술에 필요한 저팽창 구조물 그리고 세라믹 장갑재료 등이 일부의 예이다. 구조 세라믹스의 년 시장 증가율은 기타 세라믹스에 비해 아주 높아 매년 급속히 성장하고 있다. 미국의 경우 1990-2000년 사이에 구조 세라믹스의 년 시장 증가율이 전체 세라믹스 예상 시장 성장률인 9.9% 보다 두배인 18.1%로 조사되었으며 세라믹 복합재료의 시장도 매년 14.6%씩 성장할 것으로 예상된다.^[3]

2. 세라믹 복합재료의 종류와 고인성화 기구

세라믹 복합재료는 강화재에 따라 크게 두종류로 구분할 수 있다. 즉, 연속섬유 강화 복합재료 (continuous fiber ceramic composite : CFCC)와 짧은 강화재인 휘스커, 단섬유, platelet, 그리고

입자등에 의하여 강화되는 복합재료이다. 세라믹 복합재료에 사용되는 길이가 짧은 강화재를 표1에 나타내었으며 표2에는 세라믹 복합재료에 사용되는 연속섬유의 성질을 나타내었다. 표3은 기지로 사용되는 세라믹 재료를 종류별로 분류하였다.

짧은 강화재인 입자, 휘스커, 그리고 platelet등으로 강화된 세라믹 복합재료는 그림1에 보여준 것과 같은 여러가지 고인성화 기구에 의하여 파괴인성을 증진시킬 수 있다. 이 모든 메카니즘들은 균열이 성장하기 전에 또는 성장하는 도중에 균열의 에너지 소모를 증대시킴으로써 재료의 인성을 증가시킨다. 짧은 강화재를 이용한 세라믹 복합재료는 주로 인성과 강도를 증대시키고자 함이 목적이고 이에 수반되어 내마모성, 충격강도와 열충격저항성을 향상시킬 수 있다.^[4] 표 4에 각각의 인성화기구에 의하여 현재까지 보고된 가장 높은 파괴인성값들을 나타내었다.

그림 2에 CVD법으로 제조된 SiC 섬유 (SCS-6)의 단면을 나타내었다. 미국의 Textron Specialty Materials사에서 제조한 이 섬유는 중앙에 직경 37 μ m되는 탄소 substrate가 있고 섬유의 외경은 142 μ m정도되며 표면에는 약 2 μ m깊이로 탄소 코팅이 되어 있다. 이 연속섬유를 이용하여 같은 회사에서 제조한 질화규소 기지 복합체는(그림 3)가압소결과 HIP으로 제조되었으며, 표5에 나타난 것처럼 1350 $^{\circ}$ C에서도 높은 강도값을 유지하고 있다. 그림4

표 2) 세라믹 복합재료에 사용되는 섬유의 특성

Fiber	ρ (g/cm ³)	σ (GPa (ksi))	E (GPa (Msi))	Diameter (μ m)	Maximum-use temp (°C)
Alumina					
Fiber FP*	3.9	1.38 (200)	380 (55)	21	1316
PRD166 [†]	4.2	2.07 (300)	380 (55)	21	1400
Sumitomo	3.9	1.45 (210)	190 (28)	17	1249
Mullite					
Nextel 440 [‡]	3.1	2.7 (250)	186 (30)	12	1426
Mullite/Gls					
Nextel 312	2.7	1.55 (225)	150 (22)	12	1204
β -SiC					
Multifilament					
Nicalon [§]	2.55	2.62 (380)	193 (28)	10	1204
SiTiCO					
Tyranno ^{**}	2.5	2.76 (400)	193 (28)	10	1300
Si ₃ N ₄					
TNSN ^{**}	2.5	3.3 (362)	296 (43)	10	1204
SiC whisker					
VLS ^{**}	3.2	8.3 (1200)	580 (84)	4-7	1400
SiC Monofilament					
SCS-6 ^{§§}	3.05	3.45 (500)	410 (60)	140	1299
Sigma ^{§§}	3.4	3.45 (500)	410 (60)	100	1259
Pure fused silica					
Astroquartz ^{***}	2.2	3.45 (500)	69 (10)	9	993
Graphite					
T300R ^{†††}	1.8	2.76 (400)	276 (40)	10	>1648
T40R ^{***}	1.8	3.45 (500)	276 (40)	10	>1648

*E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE. [†]E. I. du Pont de Nemours and Co. [§]3M Co., St. Paul, MN, ^{§§}Nippon carbon Co., Tokyo, Japan. ^{**}UBE Industries, Ltd., Tokyo, Japan. ^{††}Toa Nenryo Kogyo K. K., Tokyo, Japan, ^{**}Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico. ^{§§}Avco Speciality Materials/Textron, Lowell, MA. ^{§§§}Berghof, Tübingen, Federal Republic of Germany. ^{***}J. B. Stevens, Greenville, SC. ^{†††}Amoco Performance Products, Ridgfield, CT. ^{***}Amoco Performance Products.

표 3) 세라믹 기지 재료

Group	Matrix materials	Composition
Glass	Borosilicate	$B_2O_3-SiO_2$
	Lithium aluminosilicate	$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$
	Black glass	carbon modified SiO_2
Oxides	Alumina	Al_2O_3
	Cordierite	$4(Mg, Fe)O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 10SiO_2$
	Mullite	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
Carbides	α -silicon carbide	$\alpha-SiC$
	β -silicon carbide	$\beta-SiC$
	Boron carbide	B_4C
	Titanium carbide	TiC
	Hafnium carbide	HfC
Nitrides	Silicon nitride	Si_3N_4
	Boron nitride	BN
	Aluminum nitride	AlN
Other	Titanium diboride	TiB_2
	SiAlON	$Si_{3-x}Al_xO.N_{4-x}$ *

*Note: Value of x is between 0 to 2. (Source: Ceramic-Matrix Composites Technology Development Plan, U.S. Aerospace Industries Association.)

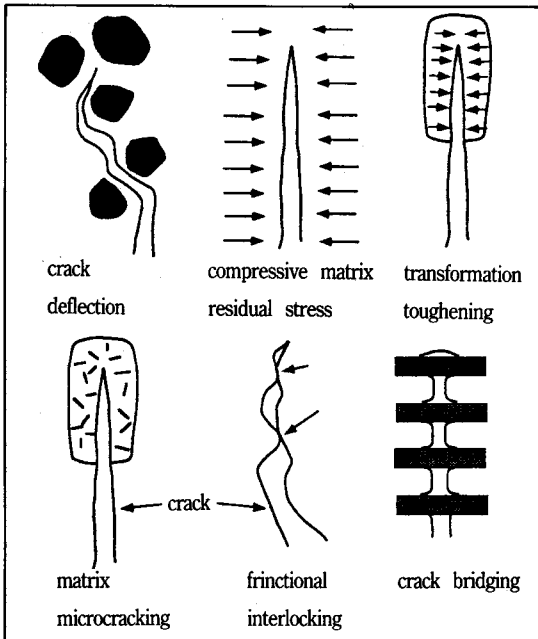


그림 1) 짧은 보강재에 의한 세라믹 복합재료의 고인성화 기구

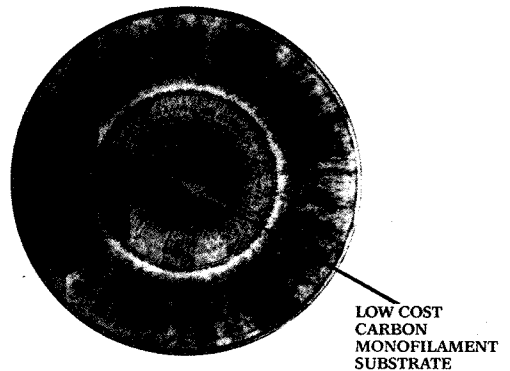


그림 2) CVD 방법으로 제조한 SiC 연속섬유의 단면 (Textron사 제품)

에서는 미국 Lanxide사에서 개발한 가스터빈 및 열교환기용 부품들을 보여준다.^[5]

섬유강화 세라믹 복합재료는 일반적인 레진 또는 유리기지에 섬유로 강화하는것과는 주된 목적이 다르다. 즉 레진의 경우는 주 목적이 섬유의 강도와 높은 탄성율을 이용하고자 하는 것이며

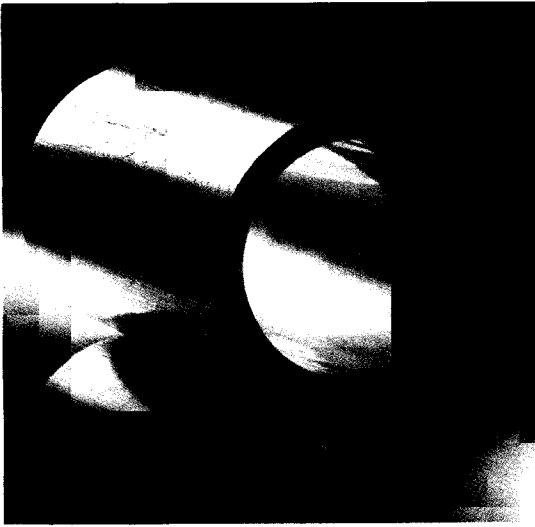


그림 3) 산업용 및 항공용으로 개발된 SiC섬유강화 질화규소 제품

기지는 하중을 섬유에 전달시키고 섬유끼리의 접촉과 degradation을 방지하며 섬유를 주위의 환경으로부터 보호하는 것이다. 세라믹 재료는 이미 높은 강도와 탄성율을 갖고 있으며 이 경우 섬유의 목적은 인성을 증대시키기 위함이다. 즉 균열의 성장을 막는 역할을 하거나 어느정도의 결합이

있어도 견딜 수 있는 재료가 되게 함으로써 급격한 (catastrophic) 파괴를 방지하고자 하는 것이다.

연속섬유강화 세라믹 복합재료의 인성증가는 그림 5에 보인바와 같이 균열이 지나간 뒷부분 (wake)에서 섬유의 pull-out에 의하여 주로 일어나며 이과정에서 에너지를 흡수하게 된다. 연속 섬유강화 세라믹 복합재료의 파괴된 모습과 pull-out된 섬유가 그림 6에 나타나 있다. 섬유강화 세라믹 복합재료의 성질은 계면에 의하여 결정 지어진다. Pull-out에 의한 고인성화는 섬유와 기지사이의 미끄럼 저항성(sliding resistance)과 섬유의 성질, 특히 섬유강도 데이터의 통계적 분포에 의하여 크게 영향을 받게된다. 세라믹 복합재료의 성질이 이와 같이 계면의 기계적 성질에 의하여 영향을 받기 때문에 섬유의 코팅이나 계면에서의 반응생성물층이 매우 중요하다. 열팽창계수의 차이에서 오는 잔류응력도 또한 매우 중요하다. 계면의 인성(파괴 에너지: Γ)과 기지의 인성(Γ_m)의 상대적값(Γ/Γ_m)과 debond된 계면의 마찰계수(μ) 값이 모두 작을 경우, 그림 7(a)에서 보여주는 응력-변형곡선을 보여준다. 이 그림에서 세가지 과정이 중요하다. 즉, 응력 σ_0 에서 일어나는 기지의 균열발생과 응력 σ_1 에서 일어나는 섬유의 파손,

표 4) 고인성화기구와 파괴인성값

Toughening mechanisms	Highest Toughness [MPam ^{1/2}]	Composite System Matrix/Reinforcement
Microcracking	~10	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂
Transformation	~20	ZrO ₂ (MgO)
Particle	~8	Si ₃ N ₄ /SiC
Platelet	~8 ~14	RBSN/SiC Si ₃ N ₄ /SiC
Whisker	~8.5 ~11	Al ₂ O ₃ /SiC Si ₃ N ₄ /SiC
Fibers	>30 >25 >30	Glass/SiC Glass-ceramic/SiC SiC/SiC
Metal dispersion	~16 ~25	Si ₃ N ₄ /SiC Al ₂ O ₃ /Al, Al ₂ O ₃ /Ni

표 5) SiC 섬유로 강화된 질화규소 복합재료의 특성(Textron사 제품)

TYPICAL PROPERTIES		TEST TEMPERATURE		
		RT	1200°C (2200°F)	1350°C (2500°F)
Measured in Air				
FLEXURAL	Ultimate Strength (psi)	90,000		53,000
	Strain to Failure (%)	0.4		0.4
	Modulus-Initial (msi)	46		
TENSILE 1-D	Ultimate Strength (psi)	60,000	45,000	40,000
	Strain to Failure (%)	0.4	0.25	0.25
	Modulus-Initial (msi)	49	38	37
TENSILE 2-D	Ultimate Strength (psi)	50,000	35,000	20,000
	Strain to Failure (%)	0.4	0.15	0.25
	Modulus-Initial (msi)	36	28	21
FATIGUE	10 Hz σ min/ σ max = .1			
	At 60% Ultimate (cycles)		>10 ⁶	
SHEAR	Interlaminar (psi)	17,000		
THERMAL SHOCK	Water Quench			
	Room Temp Strength Retention (%)	100	85	
DENSITY	%Theoretical	99+		

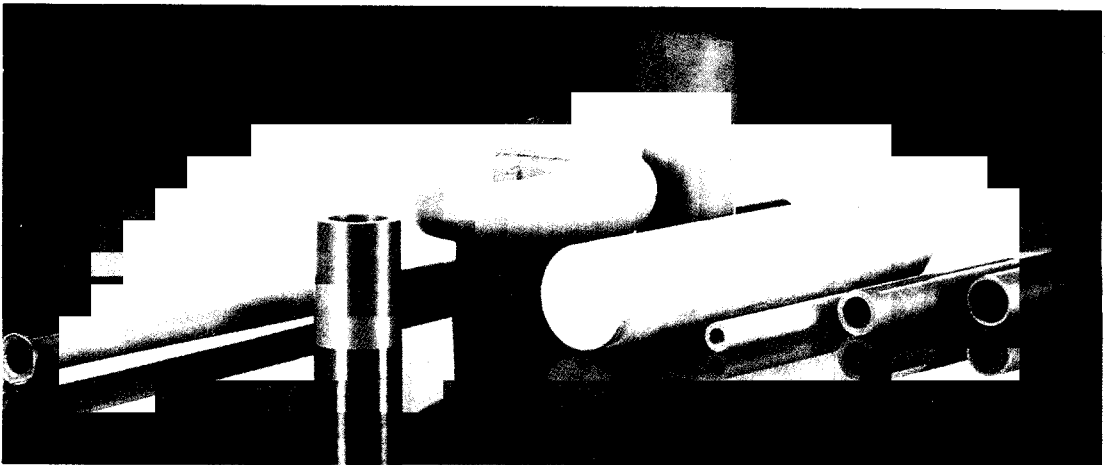


그림 4) Lanxide사에서 개발중인 가스터빈 및 열교환기용 세라믹 복합재료 부품들

그리고 마지막으로 섬유의 pull-out이다. 반대로 만일 Γ_i/Γ_m 와 μ 값이 크다면 응력-변형 곡선은 그림 7(b)와 같은 직선이 되며 원하는 기계적 성질을 얻지 못하고 취성파괴를 일으키게 된다.^[6]

3. 세라믹 복합재료의 제조 및 문제점

3.1 짧은 보강재로 강화된 세라믹 복합재료

휘스커를 사용할 때 주된 문제점은 직경 0.1-2 μ m되는 미세한 휘스커에 의한 인체의 유해성이다. 또한 기지내에 휘스커를 잘 분산시켜 hard agglom-

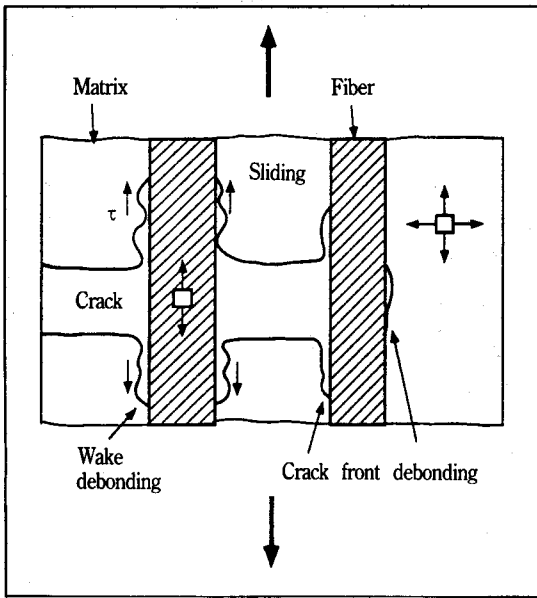


그림 5) 균열의 앞끝과 뒷부분에서의 debonding과 섬유 미끄러짐

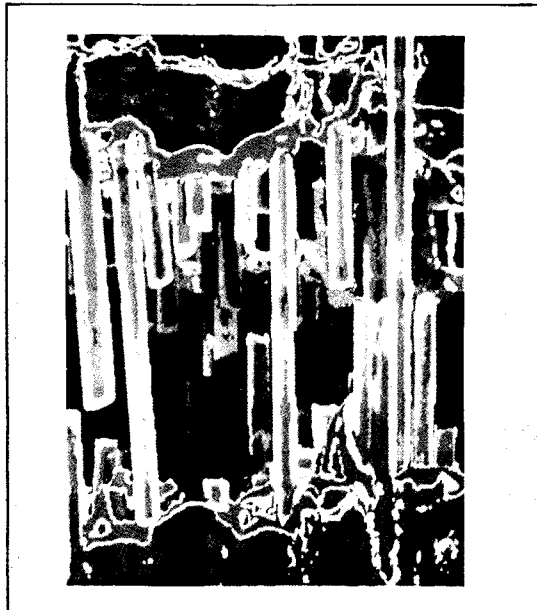


그림 6) 연속섬유로 강화된 세라믹 복합재료의 파괴된 모습

merate를 형성하는 것을 방지하고 커다란 입계 결합에 의한 강도의 저하를 방지하는 것이 중요하다. 제조과정에서 휘스커에 기계적 손상을 입

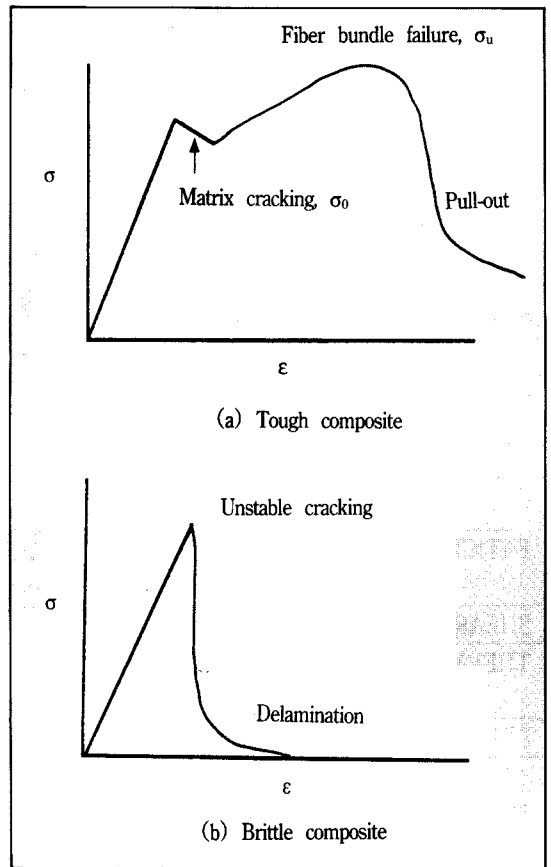


그림 7) 연속섬유로 강화된 세라믹 복합재료의 응력-변형 곡선

히지 않고 소결과정에서 휘스커의 열역학적 안정도를 유지시키며 압력을 가하지 않고 상압소결하는 방법등이 연구되고 있다. 예로서 기계적 분산방법을 화학적 방법으로 바꾸어 표면이나 코팅부위의 손상을 방지하고 동시에 휘스커의 aspect ratio를 줄이지 않도록 해야 한다.^[7-8] 휘스커의 대안으로 단섬유나 platelet을 사용할 수 있다. 이 경우에도 기계적 손상을 피하기 위하여 화학적 처리가 중요하다.

Chopped fiber의 경우 주 문제는 강화에 필요한 만큼 충분히 많은 양의 chopped fiber를 결합이 발생하지 않도록 알맞게 분산시키는 것이다. 섬유가 균열이 전파되는 방향에 수직인 방향으로 배열될 경우, 효과를 볼 수 있다고 예상된다.

아직까지는 platelet에 의한 효과는 그리 크지

아니하였다. 작은 인성증진이 있었으나 종종 강도의 감소가 동반되었다.^[9] 아직까지는 비교적 불순물 함량이 많은 커다란 platelet만이 생산되는 문제점이 있다. 이 분야에서도 platelet의 morphology와 크기가 최적화되어야 한다.

입자강화된 세라믹 복합재료에서는 내마모성과 파괴인성에서 좋은 결과를 얻을수 있었다. 입자강화 복합재료의 커다란 장점은 제조공정이 쉽다는 것이다. 한편 최근에 발표된 나노 복합재료(nano-composite)는 매우 작은 이차상 입자(직경 $0.1\mu\text{m}$)를 기지의 입내 또는 입계에 알맞게 분산시킨 새로운 복합재료로서 약 1400°C 의 고온에서도 강도를 증대시킬 것으로 기대되며 현재 활발한 연구가 되고 있다.^[10-11]

3.2 연속섬유강화 세라믹 복합재료

연속섬유강화는 응력-변형관계와 damage tolerance를 개선시키기에는 가장 적합하지만 한편으로는 제조가 가장 힘들고 가격이 비싸게 되는 문제점이 있다. 연속섬유 강화 세라믹 복합재료 제조에서 심각한 문제는 섬유의 고온 안전성 문제이다. 예로서 현재의 SiC섬유는 1100°C 이상의 온도에서 처리하게 되면 강도의 저하를 가져온다. 오직 탄소섬유만이 1400°C 이상의 온도에서도 강도를 유지하나 이 경우는 산소가 없는 분위기에서만 가능하다. 또한 가지와의 반응 혹은 소결과정에서 기체와의 반응으로 인한 섬유의 화학적 침식도 고려되어야 한다. 탄소나 SiC섬유로 만든 preform을 액체 규소로 infiltration시킬 때 일어나는 화학반응이 대표적인 예이다.

또한 제조과정에서 섬유에 기계적 손상을 입히지 않아야 한다. 특히 계면특성을 최적화하기 위하여나 탄소섬유를 보호하기 위하여 코팅되어 있는 섬유의 경우 이 문제가 더욱 중요하다. 앞에서 기술한바와 같이 비교적 약한 계면을 형성시키는 것이 중요하므로 고온 제조과정에서 일어날수 있는 계면에서의 화학반응을 피하고자 많은 연구가 되고 있다. 즉 분말을 기지의 원료로 사용하지 아니하는 화학적인 방법에 의한 제조방법이 점점 중요시 되고 있다. 예로서 유럽의

Societe Europeenne de Propulsion에서 개발한 화학증착에 의한 침투법(chemical vapor infiltration : CVI), 고분자 precursor의 열분해 방법, sol-gel 방법, 및 Lanxide사에서 개발한 방향성 용융산화법(directed melt oxidation : Dimox)등이 있다.^[12] 이와 같은 화학적 방법을 사용할 경우, 많은경우에 치밀화가 완전히 되지 않아 기지내에 잔류 기공을 남기게 된다. 이 문제는 상온에서는 복합재료의 높은 인성으로 인하여 단일 세라믹스의 경우보다 심각하지는 않지만 고온에서는 산화로 인하여 심각한 문제가 될 수 있다.

현재의 SiC 섬유강화 세라믹 복합재료에서는 기지와 섬유사이에 탄소함량이 많은 얇은($\sim 25\text{nm}$)층이 관찰된다. 이 재료를 오랫동안 산화분위기에서 사용하면 계면의 탄소가 산화되어 없어지게 되어 완전히 debond된 계면이 되거나 또는 기지와 섬유사이의 화학반응으로 강한 접합을 형성하게 될 수 있다. 이렇게 되면 그 어느경우든지 복합재료로서의 쓸모가 없어지고 만다. 따라서 섬유강화 세라믹 복합재료 연구에서는 기지와 섬유사이의 계면을 탄소 코팅이외에 다른 방법을 사용하여 고온에서 안정한 계면으로 만드는 것이 커다란 연구 목표가 되고 있다.

4. 맺음말

섬유강화 유리와 glass-ceramics는 고기능성 세라믹 복합재료의 무한한 잠재력을 처음으로 실증으로 보여주었다. 그 이후 현재의 세라믹 복합재료의 개발 속도는 아주 고무적이며 그들의 잠재력이 가까운 장래에 실현될 것이 기대된다. 그러나 이를 위해서는 수많은 문제들이 해결되어야 한다. 먼저 세라믹 복합재료의 기계적 물리적 성질들을 이해하고 그들과 섬유, 기지 그리고 계면 특성과의 상관관계를 명확히 이해하여야 할것이다. 세라믹 복합재료는 금속이나 고분자 재료가 사용되는 범위를 벗어난 환경에서 사용되는 경우가 많고 반응이 심하게 일어날 수 있는 고온에서 제조하며 또한 고온에서 사용하는 경우가 많으므로 고온에서 기지와 섬유와의 상호작용 그리고 주위환경과의 화학적 상호작용에 영향을 주는

많은 요인들이 밝혀져야 한다.

현재 미국이 세라믹 복합재료 개발에서는 우위를 차지하고 있으나 일본과 유럽이 원료분말과 강화재의 주 공급원이다. 프랑스는 1970년대 후반부터 국가적으로 R&D에 노력하고 야심적인 우주 항공 프로그램에 힘입어 세라믹 복합재료에서 상당한 발전을 이루었다. 일본은 현재 고분자와 금속기지 복합재료에 더 많은 노력을 기울이고 있는 형편이나 점차적으로 세라믹 복합재료에 많은 R&D를 투자해가고 있다.

국내의 구조 세라믹 연구현황은 대학, 연구소, 산업체 등에서 일부 진행되고 있으나 세라믹 복합재료에 대한 연구는 KIST등의 연구소에서 수행하고 있는 것외에는 극히 미약하다. KIMM에서는 산화물 및 비산화물 세라믹 재료의 입자 강화 세라믹 복합재료에 대한 연구를 수행하였으며 휘스커, 나노 복합재료 및 섬유 강화 세라믹 복합재료의 연구를 수행중이다.

참고문헌

[1] Katz, R. N., "High Performance Structural Ceramics Prepare for the 1990's", *Industrial Ceramics*, 11 [4] 199-204(1991)
 [2] Schwartz, M. M., "Handbook of Structural Ceramics," McGraw-Hill, (1992)
 [3] *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70 [2] 176, 212 (1991)
 [4] Ziegler, G., "Development of Ceramic-Matrix Composites-A Challenge to Chemistry," *Ceramics toward the 21st Century*, Soga, N. and Kato, A., eds. p. 448-464 The Ceramic Society of Japan, 1991

[5] Leonard, L., "Ceramic Matrix Composite : Mettle for the Nasty Jobs," *Advanced Composites*, Vol.5 No.4, p. 37-43, July-Aug, 1990
 [6] Evans, A. G., "Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [2]187-206 (1990)
 [7] Lehmann, J., Ziegler, G., *Proc. Fourth European Conference on Composite on Composite Materials ECCM-4*, Sept 26-28, 1990, Stuttgart, p. 425-434 (1990)
 [8] Lehmann, J., Muller, B. and Ziegler, G., "Optimization of Slip-casting Techniques for Short-Fiber and Whisker-Reinforced Ceramic Composites," in : *Euro-Ceramics*, Vol. 1., Processing of Ceramics, de With, G., Terpstra, R. A., and Metselaar, R. (eds), 1196-1200 (1989)
 [9] Claussen, N., "Ceramic Platelet Composites," *Proc. 11th Riso Int. Symp. on Metallurgy and Materials Science, 'Structural Ceramics, Processing, Microstructure and Properties'*, p. 1-12, Sept 1990
 [10] Niihara, K., Izaki, K., and Nakahira, A., *J. Japan Soc., of Powder and Powdermetallurgy*, 37 (2), 352-356 (1990)
 [11] Niihara, K., Sukanuma, K., Nakahira and Izaki, K., "Interfaces in Si_3N_4-SiC Nano-composite," *J. Mater. Sci. Lett.*, 9, 598-599(1990)
 [12] Strife, J. R., Brennan, J. J., and Prewo, K. M., "Status of Continuous Fiber-Reinforced Ceramic Matrix Composite Processing Technology," *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 11 [7-8], 871-919 (1990)