

## 論文

## SiC 섬유강화 Al 기 복합재료의 계면반응과 인장강도에 관한 연구

이지환\* · 김현수\*\* · 박홍철\*\*

## Study on Interfacial Reaction and Tensile Strength of SiC Fiber Reinforced Al Matrix Composites

Chi-Hwan Lee\*, Hyun-Soo Kim\*\* and Heung-Chul Park\*\*

## ABSTRACT

In this work, tensile strength of SiC fiber reinforced Al matrix composites have been studied in relation to interfacial reactions and weibull modulus.

After thermal exposure of 500°C, interfacial reaction layer of  $Al_4C_3$  was found to be formed at the interface of SiC/Al and SiC/Al 7075 composites and it became rough with exposure temperature and time, whereas no interfacial reaction was observed in SiC/Al-Pb alloy composites. However, reaction layer which consists of needle-like shape Si rich compound and fine granular  $Al_4C_3$  compound was formed at the interface of SiC/Al-Pb composites exposed at 600°C for 60 min.

Tensile properties showed the tendency to decrease with interfacial reaction. In particular, the tensile strength of all the specimens exposed at 600h approved to decrease significantly up to one third of that of as-fabricated specimen. Also, weibull modulus was largely decreased with remarkerable interfacial reaction.

## 초 록

본 연구에서는 SiC 섬유강화 Al 합금기 복합재료의 계면반응에 따른 인장 특성의 변화를 통계적 수법인 weibull 이론을 도입하여 분석 검토하였다.

500°C의 고온가열후 SiC/Al 과 SiC/Al 7075 복합재료는 계면반응에 의해 모두  $Al_4C_3$  화합물층이 생성되었다. 이 화합물층은 가열온도와 시간에 따라 더욱 성장되었다. 그러나 SiC/Al-Pb 복합재료는 500°C에서는 계면반응이 일어나지 않았으나 600°C이후에는 칩상의 Si rich의 화합물과 극히 미세한 입상의  $Al_4C_3$  화합물이 계면조직에서 나타났다.

\* 정회원, 인하대학교

고온가열후 인장특성은 계면반응의 정도에 따라 크게 저하되었다. 특히, 600°C에서 가열한 후의 모든 시편의 인장강도는 제조후 시편의 인장강도의 1/3까지 저하되었다. Weibull 계수도 계면반응이 현저해질수록 크게 감소하였다.

## 1. 서 론

금속기 복합재료(Metal Matrix Composites: MMC)는 비강도, 비탄성, 내열성, 내마모성 등의 특성이 뛰어나 항공, 우주, 방위산업, 자동차 등의 부품으로서 응용개발되고 있다.

금속기 복합재료(MMC)의 강화재는 입자, whisker, 그리고 연속섬유 등으로 크게 대별된다. 이중 연속섬유로 강화한 MMC는 섬유방향에 있어서 강도와 강성이 뛰어나 이방성을 살린 설계에 의해서 최대의 중량경감 효과를 얻을수 있어 항공, 우주산업 등의 용도에 주로 많이 이용된다. 특히, SiC 연속섬유는 고온에서의 인장강도와 탄성율이 뛰어나고, 비중이 작으며 내산화성이 뛰어난 고온용 복합재료의 강화용 섬유로서 사용되고 있다[1-4]. 이러한 SiC 연속섬유를 보강한 Al 합금 복합재료는 제조와 사용시에 섬유와 기지금속간의 계면반응에 따른 강도저하가 일어나는 문제점이 있어 현재까지 많은 연구가 이러한 계면반응 현상에 대하여 행하여져 왔다[5-10].

그러나 이러한 계면반응이 Al기 복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향에 대한 정확한 보고는 거의 없다. 그리고 취성적인 파괴거동을 나타내는 SiC 섬유로 강화한 Al기 복합재료의 강도 평가는 종래의 금속재료에서 사려되는 평균 강도 등을 적용해서 평가하는 것은 곤란하고 통계적인 방법을 도입해 평가해야만 한다. 현재까지 이에 대한 연구가 거의 없는 실정이다[11].

따라서, 본 실험에서는 진공증착 장치를 이용하여 SiC 연속섬유를 강화한 Al기 단섬유 복합재료를 제조한 후 고온가열시 일어나는 계면반응 거동을 기지금속에 따라 비교 관찰함과 동시에 이러한 계면반응 거동이 인장특성에 미치는 영향에 대하여 weibull 이론을 이용하여 상세히 고찰하고자 한다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. Weibull 이론[12, 13]

섬유강화 금속기 복합재료의 강화섬유로서 Carbon, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 무기섬유가 많이 사용되는데, 이러한 섬유는 큰 강성과 강도를 갖지만 연신율이 작고, 파괴에 도달할때까지 취성적인 거동을 나타내는 재료들이다. 취성재료는 미세한 균열이나 결함에 의해서 파괴가 일어나기 쉬우며, 재료내에 이러한 결함이 미시적으로 불균일하게 분포되어 있기 때문에 하중을 증가시키면 이러한 가장 약한 부분에서 파괴가 일어나고, 그 부분의 강도가 전체의 강도를 결정하게 된다.

따라서, 섬유의 길이나 체적을 증가시키면 그 중에 분포하는 결함의 수도 증가하고, 보다 약한 부분이 존재할 확률이 증가하므로 파괴강도는 감소하게 된다. 따라서, 이러한 섬유를 강화시킨 경우에는 취성적인 거동이 복합재료의 파괴거동에 반영되어 섬유의 체적율이 크게 될때에는 이러한 현상이 현저하게 된다. 이러한 경우에는 재료중에서 생긴 섬유의 파단과 동시에 재료 전체가 파단하는 파괴양식을 나타내게 된다. 따라서, 평균강도로써 그 재료를 평가하는 것은 곤란하고 통계적인 방법을 도입한 평가방법이 타당하다. 즉, 최약 link 개념과 size effect를 고려하면 강도는 가장 약한 부분이 존재할 확률로써 나타낼 수 있는데, 이러한 개념들을 사용한 이론을 weibull 이론이라하며 다음식과 같이 표현된다.

가정 ; (1) 재료는 이방성이며 통계적으로 균일하다.

(2) 어떤 결함에 의해서 파괴가 일어나면 그와 동시에 전체가 파괴한다.

$\sigma$ 의 응력을 가할때 파괴가 일어날 확률  $P(f)$ 는

$$P(f)=1-\exp[-V((\sigma-\sigma_u)/\sigma_0)^m] \dots\dots\dots (1)$$

이다.

여기서  $\sigma$ : applied stress

$\sigma_u$ : threshold stress( $P(f)=0$ )

$\sigma_0$ : normalizing stress( $P(f)=0.632$ )

$m$ : weibull modulus

$V$ : volume

### 3. 실험방법

#### 3-1. 강화섬유와 시편 제작

사용한 섬유는 일본 Carbon 사 제품의  $\beta$ -SiC 섬유(상품명: Nicalon)를 사용하였다. 섬유는 표면에 있는 유기물을 깨끗이 제거한후 Al 합금을 진공 증착 장치를 이용하여  $2 \times 10^{-5}$  torr의 진공중에서 각 섬유의 표면에 기지금속을 3-4 $\mu$ m 정도의 두께로 피복하여 단섬유 복합재료의 상태로 제조하였다. 기지금속은 순 Al, Al-Pb, 7075 Al 합금 등을 사용하였다.

#### 3-2. 계면반응 거동관찰 및 분석

고온 가열후의 시편의 계면반응 거동은 300, 400, 500, 600 $^{\circ}$ C의 각 온도에서 진공분위기로 60분간 가열한 후, 10% NaOH 용액을 사용하여 Al 합금의 기지금속을 제거한 다음 섬유의 표면을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였으며, 계면반응층의 성분은 EDS(KEVEX 사, Micro-X7000, condition; Preset time: 50 sec., Full-scale energy range: 10 KEV.)와 ESCA를 이용하여 분석을 행하였다.

#### 3-3. 인장시험

계면반응이 인장강도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 인장시험을 행하였는데 이는 Toyo Baldwin사의 Tensilon(모델명: UTM-III-500)을 이용하였다. 이때 Cross Head Speed는 각시편 공히 2mm/min, Gauge length는 30mm로 하였

다. 또한 정확한 인장강도를 얻기 위하여 시편의 지름을 측정하였는데 이는 Olympus사의 Micrometer Eyepiece(모델명: OSM-D2)를 이용하였다.

그리고, 각 시편은 고온가열에 따른 강도의 변화를 측정하기 위하여 각 시편을  $5 \times 10^{-2}$  torr의 진공분위기 중에서 300, 400, 500, 600 $^{\circ}$ C의 온도로 60분간 가열한후, 상온에서 각 조건당 30개의 시편에 대하여 인장시험을 행하였다. Fig. 1은 인장시험에 사용한 인장시편의 mounting tab을 나타낸 것이다.

### 4. 실험결과 및 고찰

#### 4-1. SiC 장섬유의 인장특성

Fig. 2는 SiC 섬유의 길이와 평균 인장강도와의 관계를 나타낸 것이다. 섬유의 길이가 증가하면 평균 인장강도는 직선적으로 감소하였다. Weibull 이론식의 식(1)에서  $\sigma_u$ 는 0으로 하고 양변에 log 함수를 두번 취하면,

$$\ln \ln(1/1-P(f)) = \ln V + m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \dots (2)$$

이 된다. SiC 섬유에는 결함이 섬유의 표면에 있다고 가정하면, 체적(V)는 표면적(S)로 대체할 수 있으며 섬유의 길이와 평균 인장강도와의 관계는 다음과 같다.

$$\ln \ln(1/0.5) = \ln L + m \ln \sigma - m \ln \sigma_0$$

$$\ln \sigma = -(1/m) \ln L + (0.3665/m) + \ln \sigma_0$$

따라서, 섬유의 길이와 평균 인장강도와는  $-(1/m)$ 의 기울기를 갖는 직선관계가 성립한다. 섬유의

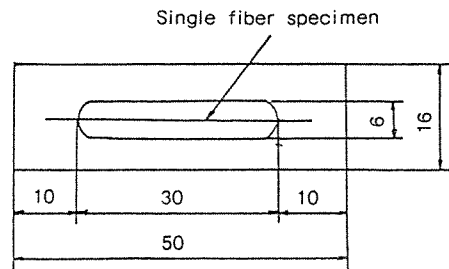


Fig. 1 Mounting tab for tensile-testing. (unit: mm)

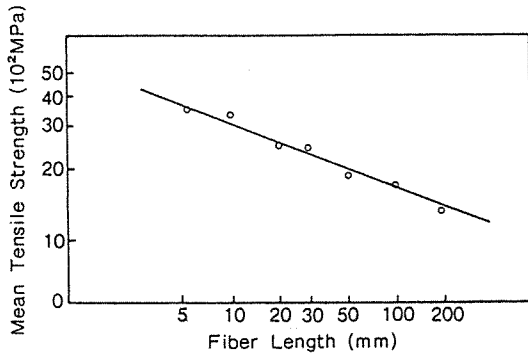


Fig. 2 Relation between mean tensile strength and SiC fiber length.

길이 증가하면 평균 인장강도가 감소하는 원인은 유효체적이 증가하기 때문이다. Fig. 3은 SiC 섬유 길이에 따른 weibull 분포를 나타낸 것이다. Weibull 이론의 식 (2)에서  $\ln \sigma$  와  $\ln \ln [1/(1-P(f))]$ 를 plot 하면 직선이 되며, 그 기울기가 weibull 계수  $m$  이 된다. 여기에서 파괴될 확률 ( $P(f)$ )은  $N$  개의 시편중에서  $\sigma$  의 응력하에서  $n$  개가 파괴하면  $P(f) = n/(N+1)$ 이며,  $m$  이 감소할수록 더 취성재료임을 나타내게 된다. SiC 섬유의 weibull 계수는 섬유 길이가 6mm 에서 50mm 까지는 약 3.5였으며 200mm 에서는 약 2.8 정도로 감소하였다. SiC 섬유는 50mm 이상에서는  $m$  값이 감소하며, 50mm 이하에서는 약간 증가하였다.

즉, 크기가 작은 결함이 SiC 섬유내에 존재하는 동시에 크기가 큰 결함도 존재하며, 섬유의 길이가 증가하면 이러한 큰 결함이 존재할 확률이 커지기 때문에  $m$  값이 감소하는 것이다.

4-2. 계면반응 거동관찰 및 분석결과

고온 가열후의 계면반응 거동을 관찰하기 위하여 300-600°C의 온도범위에서 60분간 가열한 후 Al 합금의 기지금속을 제거하여 SiC 섬유의 표면을 SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 4는 SiC 섬유의 표면상태와 진공증착으로 제조한 SiC/순 Al 단섬유 복합재료의 표면상태를 나타낸 것이다. SiC 섬유의 표면과 진공증착으로 제조한 단섬유 복합재료 시편의

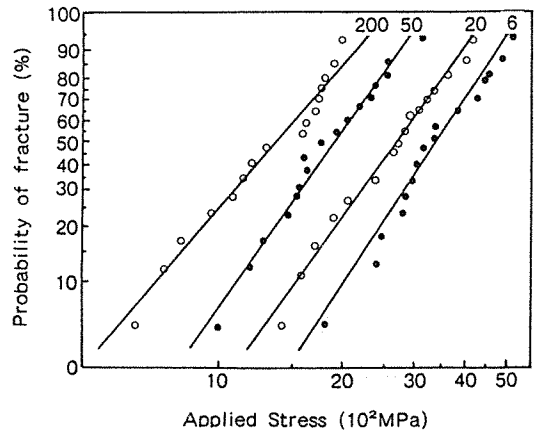


Fig. 3 Weibull plots of SiC fibers with different gage length.

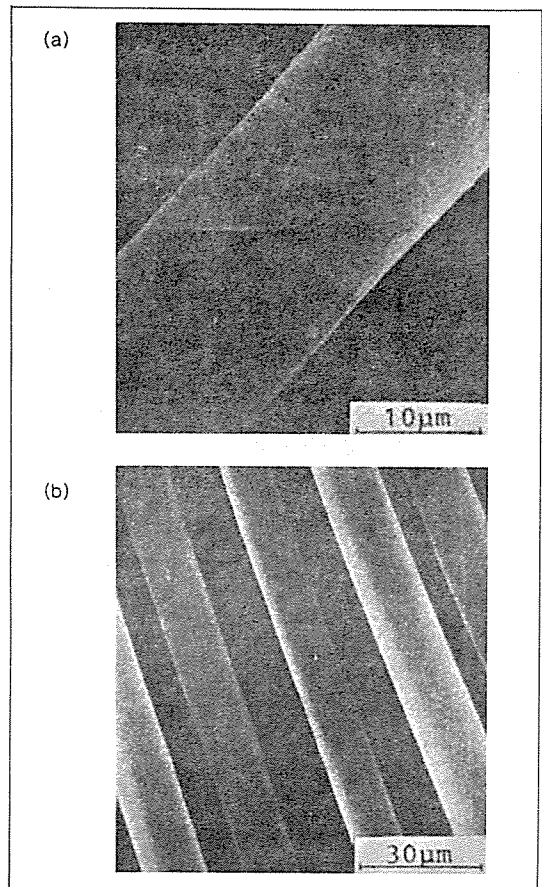


Fig. 4 Scanning electron micrographs of SiC fiber and SiC/pure Al composites. (a) SiC fiber (b) SiC/pure Al

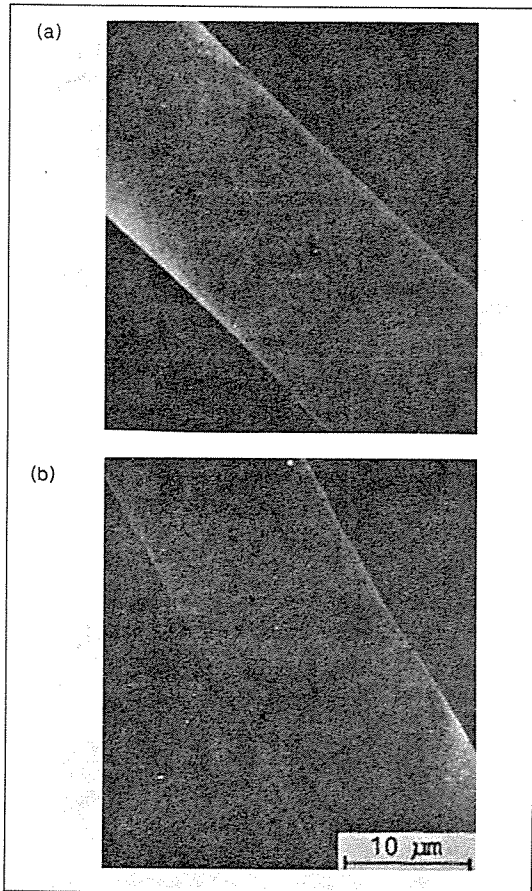


Fig. 5 Scanning electron micrographs of SiC /pure Al composites after thermal exposure. (a) at 300°C (b) at 400°C

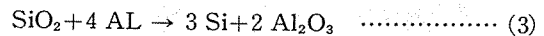
표면은 모두 매끄러운 상태이었다.

Fig. 5는 SiC/순 Al 복합재료를 각각 300, 400°C에서 60분간 가열한 후에 Al의 지지금속을 제거하고, SiC 섬유 표면상태를 SEM으로 관찰한 결과이다. 이 때의 SiC 섬유의 표면은 매끄러운 상태로 보아 400°C까지는 계면반응이 일어나지 않은 것으로 사료된다.

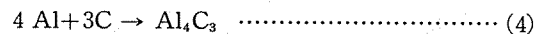
Fig. 6은 500°C에서 가열한 후의 SiC 섬유의 표면 상태를 나타낸 것이다. 지지금속이 Al-Pb 합금의 경우에는 계면반응층이 전혀 관찰되지 않았으며, 순 Al과 7075 Al 합금의 경우에는 계면반응층이 관찰되었다.

Fig. 7은 600°C에서 60분간 가열한 후의 SiC 섬유의 표면상태를 나타낸 것으로서, 계면반응은 더 심하게 일어났다. 지지금속이 순 Al과 7075 Al 합금인 경우에는 균일하고 전체적으로 계면반응이 일어난 반면에 Al-Pb 합금의 경우에는 침상형태의 반응층이 불규칙하게 생성되었다. 이러한 생성물의 성분은 EDS를 이용하여 분석한 결과는 Fig. 8과 같다. 지지금속이 순 Al의 경우에는 Al과 Si 성분이 검출되었으며, Al-Pb 합금의 경우에는 a 부분에서는 Al 성분이, 침상형태의 b 부분에서는 Si 성분만이 검출되었으며, 그림에서 Au, Pd 성분은 substrate의 성분이 검출된 것이다.

SiC 섬유에는 SiC와 Carbon 그리고 SiO<sub>2</sub>의 물비가 1 : 0.78 : 0.22로 다량의 SiO<sub>2</sub>와 잉여탄소가 함유되어 있기 때문에 고온에서는 이러한 SiO<sub>2</sub>와 잉여 탄소가 Al과 반응하여 Si이 생성되며,



이와 동시에 잉여탄소와 Al이 다음 식과 같이 반응하여



Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>가 생성된다[14]. 따라서, 순 Al의 지지금속에서는 계면반응에 의해 생성된 Si와 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>가 서로 혼합되어 계면반응층을 형성하며, Al-Pb 합금인 경우에는 계면반응에 의해 생성된 Si는 침상으로 조대하게 성장하며, 극히 미세한 구상형태의 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>가 생성되는 것으로 사료된다.

Fig. 9는 지지금속이 7075 Al 합금인 경우의 계면 반응층을 분석한 결과이며, Mg, Si, Al 성분이 검출되었다. Fukunaga 등[15]에 따르면 SiC/Mg-Al 합금 복합재료를 고압응고법으로 제조하면 섬유의 주변에 α상과 Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 등의 혼합조직이 관찰된다고 하였으며, Towata 등[16]은 Al의 지지금속에 소량의 Mg를 첨가하면 계면반응은 더 촉진되며, Mg의 첨가량을 더 증가시키면 제조시에 생성되는 Mg<sub>2</sub>Si 등의 화합물이 섬유와 지지금속간에 일어나는 계면반응에 대한 diffusion barrier로서 작용하기 때문에 계면반응은 더 고온에서 일어난다고 하였다. 이는 약 2.5%의 Mg를 함유한 7075 Al

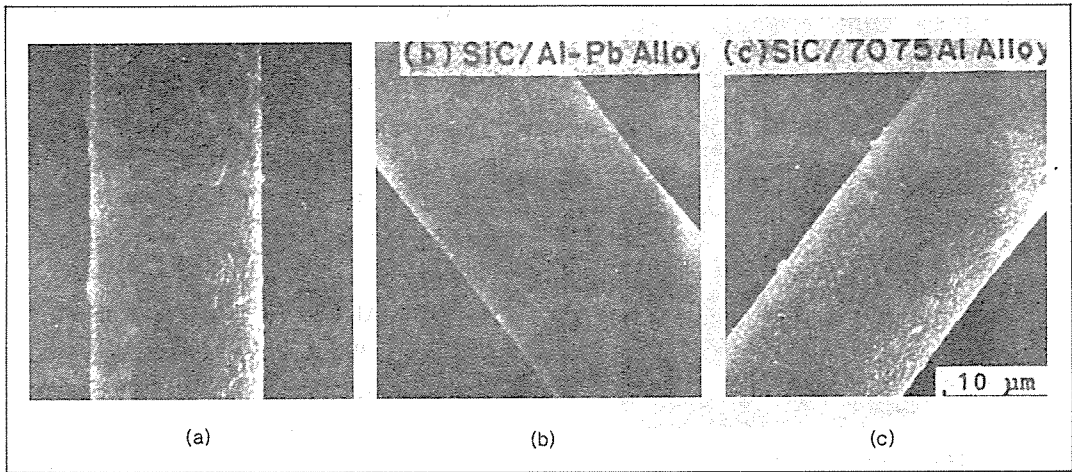


Fig. 6 Scanning electron micrographs of SiC fiber surfaces in SiC monofilament composites thermal-exposed at 500°C for 60 min.

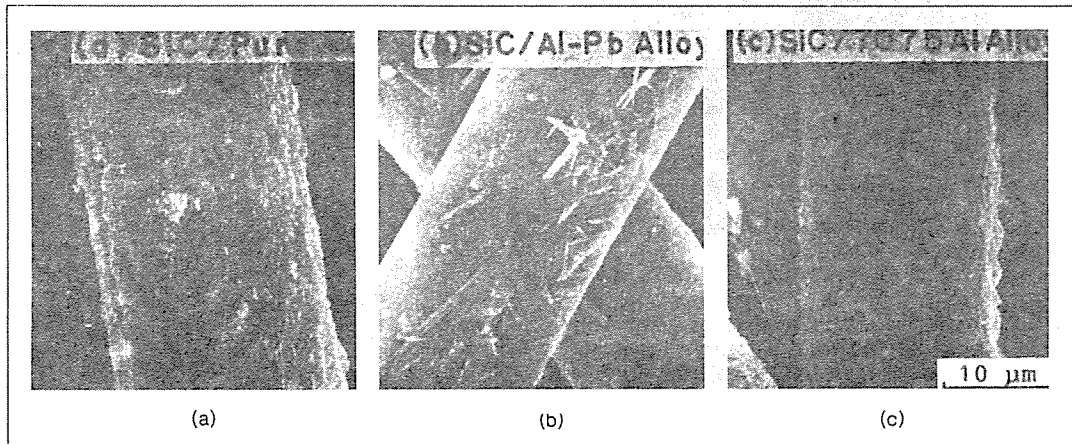


Fig. 7 Scanning electron micrographs of SiC fiber surfaces in SiC monofilament composites thermal-exposed at 600°C for 60 min.

합금의 기지금속에서는 위와 같은 계면 반응에 의해 Si와  $Al_4C_3$ 가 생성하는 동시에 Mg은 계면반응에 의해 생성된 Si이나 기지금속인 Al과 반응하여 각 SiC 섬유 주변에 화합물의 형태로 편석되어지는 것으로 사료된다.

Fig. 10은 기지금속이 순 Al인 경우에 계면반응층의 성분을 ESCA를 이용하여 분석한 결과이다. Al, C, Si, O 등의 성분이 검출되었다. 계면반응에 의해 (4)식과 (5)식에 따라  $Al_4C_3$ , Si 그리고  $Al_2$

$O_3$ 가 생성하는 것으로 사료되며 이러한 결과는 Towata[16] 등의 결과와도 일치하고 있다.

#### 4-3. 인장시험

앞에서 고찰한 계면반응이 인장강도에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위하여 인장시험을 행하였는데 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 기지금속이 Al

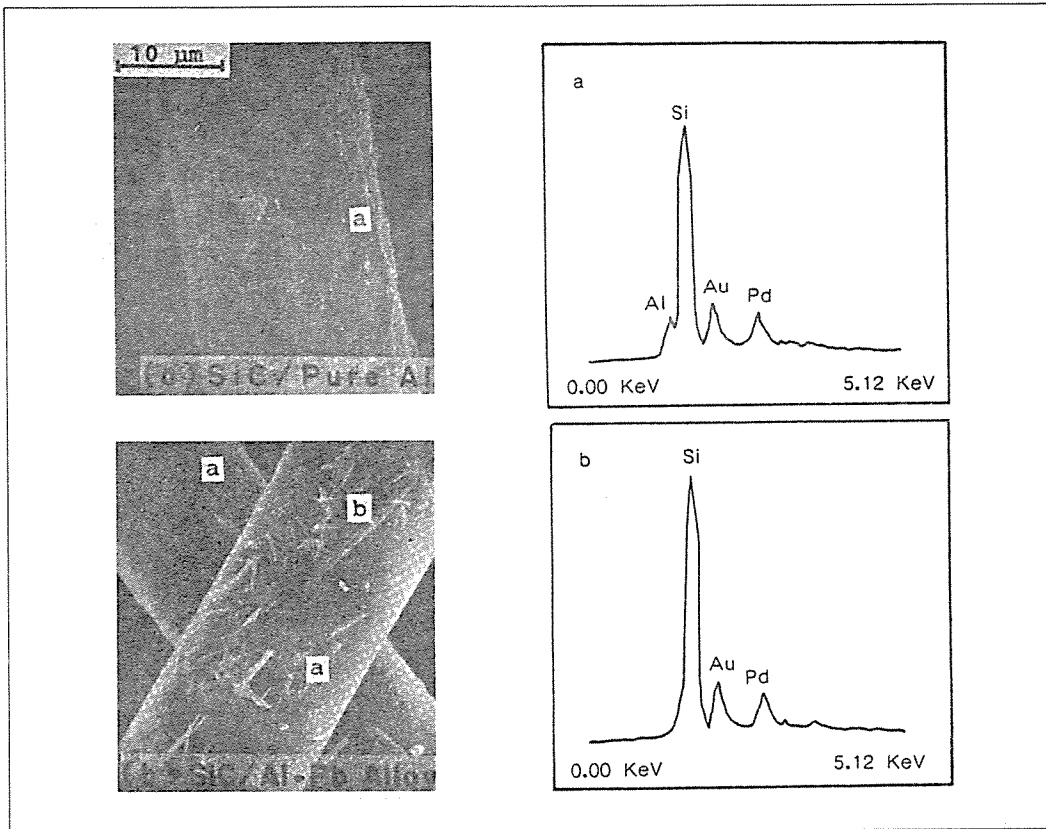


Fig. 8 Profiles of energy dispersive spectroscopy analysis and micrographs of SiC monofilament composites thermal-exposed at 600°C for 60 min.

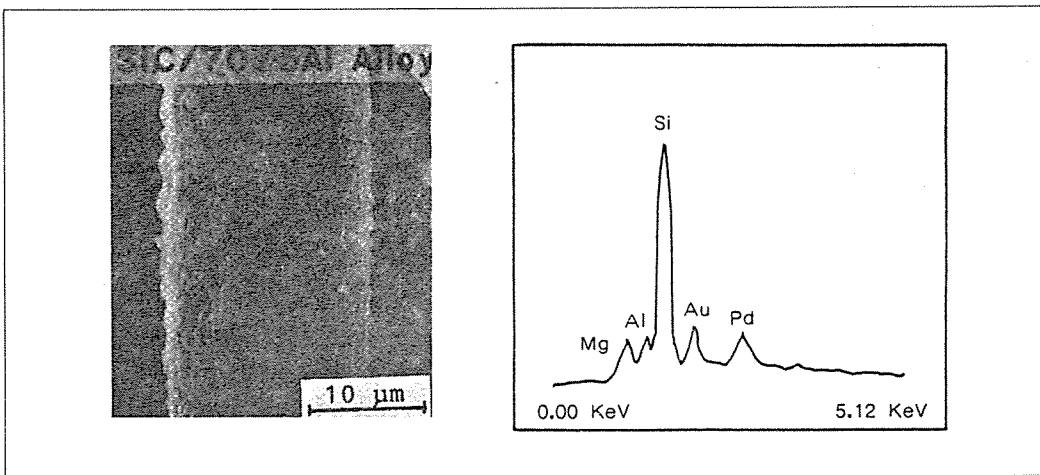


Fig. 9 Profiles of energy dispersive spectroscopy analysis and micrographs of SiC/7075 Al alloy composites thermal-exposed at 600°C for 60 min.

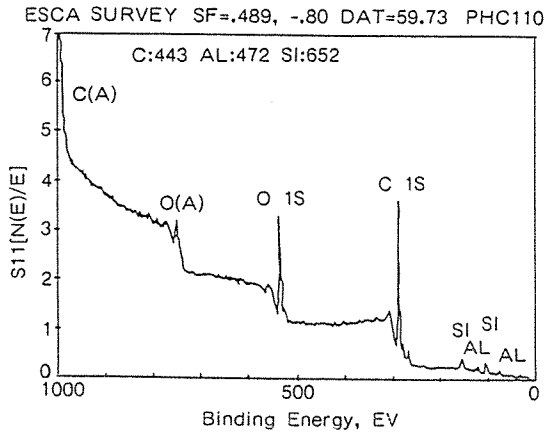


Fig. 10 Electron spectroscopy for chemical analysis profile of SiC/pure Al composites thermal-exposed at 600°C for 60 min.

-Pb 합금인 경우에는 계면반응이 거의 일어나지 않았던 500°C에서 강도 저하가 거의 없었으며, 침상의 석출물이 크게 성장한 600°C에서는 급격한 강도저하를 나타내었다. 또한, 순 Al과 7075 Al 합금의 경우에는 계면반응이 일어나는 500°C에서 강도 역시 저하하였으며, 계면반응이 더욱 심하게 일어나는 600°C에서는 현저한 강도의 저하를 나타내었다.

Fig. 12는 계면반응에 의해 인장강도가 현저하게 저하하는 600°C에서 weibull 분포를 비교한 것이다. 기지금속이 순 Al과 7075 Al 합금에 비해 Al-Pb 합금의 weibull 계수가 작은 값을 나타내었다. 이는 계면반응 거동에서 고찰했던 반응층의 형태와 관련이 있는 것으로 사료된다. 즉, 균일하게 전체적으로 생성된 계면반응층 보다 Al-Pb 합금에서와 같이 침상형태의 계면반응층이 인장특성에 더 해로운 영향을 미치는 것으로 사료된다.

### 5. 결 론

이상에서의 SiC 섬유 강화 Al 합금기 복합재료의 계면반응과 인장강도에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

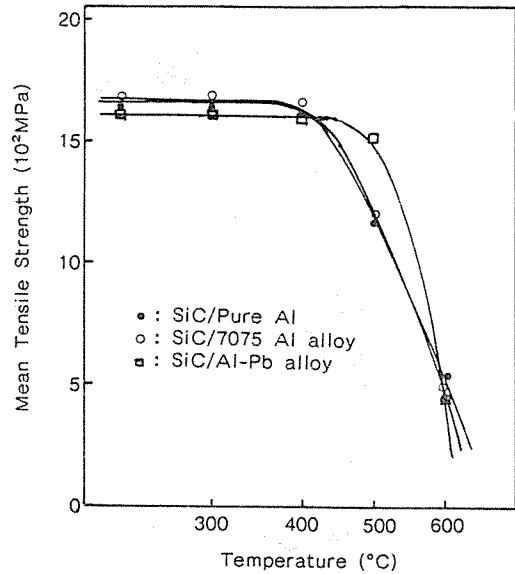


Fig. 11 Variation in tensile strength of SiC monofilament composites exposed at various exposure temperature for 60 min.

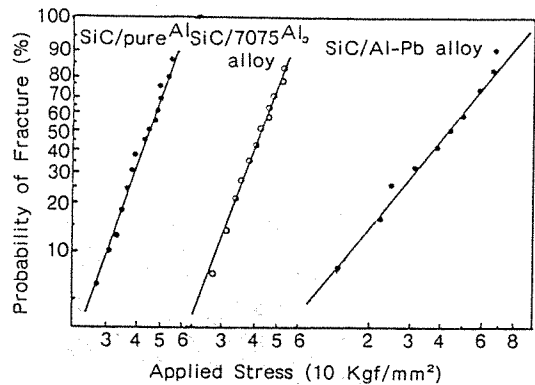


Fig. 12 Weibull plots of SiC/Al alloy composites thermal-exposed at 600°C for 60 min.

(1) SiC 섬유의 길이가 증가하면 인장강도는 직선적으로 감소하였다. SiC 섬유의 길이가 6-50mm 일 때의 weibull 계수는 약 3.5, 200mm에서는 약 2.8 정도로 감소하였다.



(2) 기지금속이 순 Al과 7075 Al 합금인 경우에는, 500°C에서 계면반응이 일어났으며, 600°C에서 더욱 심하게 일어났다. 한편 기지금속이 Al-Pb 합금인 경우 600°C에서 계면반응이 심하게 일어났다.

(3) 고온 가열후 인장강도는 저하하였다. 특히 600°C의 고온가열후 모든 시편의 상온 인장강도는 제조후 시편의 인장강도의 1/3 정도로 저하되었다.

(4) 계면반응이 현저해 질수록 weibull 계수도 감소하였으며, 600°C에서는 SiC/Al-Pb 합금 복합재료의 weibull 계수가 가장 작은값을 나타내었다.

## 후 기

본 연구는 1988년도 과학재단의 목적 기초연구의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. T. Hayashi: "複合材料 工學," 日科技聯, 1971.

2. L.J. Broutman and R.H. Krock: "Composite Materials," Vol. 1, Academic Press, New York and London, 1974.

3. S. Yajima, J. Hayashi, et al.: Nature, 261, June, 24(1976), 683

4. S. Yajima, et al.: Nature, 279, 21, June(1979), 706

5. S. Yajima, et al.: J. Amer. Cerm. Soci., 59, 7-9(1976), 324

6. S. Yajima, et al.: J. Mater. Sci., 18(1983), 3633

7. 小原嗣朗, 武藤範雄: 日本金屬學會誌, Vol. 45, 4(1981), 411

8. S. Kohara, et al.: Proc. Japan-U.S. Conference, Tokyo(1981), 224

9. 砥綿鎮一, 山田銑一: 日本金屬學會誌, Vol. 47, 2(1983), 159

10. S. Yajima, et al.: J. Mater. Sci., 16(1981), 3033

11. 砥綿鎮一, 山田銑一: 日本金屬學會誌, Vol. 51, 3(1987), 248 12.