

Ceramic 섬유에 강도 평가에 대한 Weibull 이론의 적용

이지환·김현수·한상훈

인하대학교 금속공학과

(1990년 8월 27일 접수)

Application of Weibull's Theory to Evaluation of Strength for Ceramic Fibers

Chi-Hwan Lee, Hyun-Soo Kim and Shang-Hoon Han

Dept. of Metallurgical Eng., Inha Univ.

(Received August 31, 1990)

요 약

본 연구에서는 β -SiC 섬유(Nicalon)와 γ -Al₂O₃ 섬유, 그리고 이들 단섬유 복합재료의 강도를 Weibull의 통계학적 이론을 적용하여 평가하였다.

β -SiC 섬유와 γ -Al₂O₃ 섬유 모두 길이가 증가할 수록 평균인장강도는 직선적으로 감소하였다. β -SiC 섬유의 경우 6-50mm 일 때 Weibull 계수가 약 3.5, 100-200mm 일 때 2.8 정도이고 γ -Al₂O₃ 섬유의 경우 20-50mm 일 때 6.5, 100mm 일 때 6 정도였다. Ceramic 섬유에 Al을 피복한 단섬유 복합재료의 상온 인장강도는 400°C까지는 변화가 없으나 600°C 고온가열 후에는 계면반응에 따른 섬유표면에 취약한 반응층의 생성에 의해 현저하게 저하되었다. 또한 600°C 고온가열 후의 단섬유복합재료의 Weibull 계수는 피복 전 ceramic 섬유에 비해 낮은 값을 나타내었다 즉 섬유의 표면에 결함이 현저해 질수록 더욱 취성적인 파괴현상을 나타내었다.

ABSTRACT

In this work, strength of ceramic fibers and monofilament composites were evaluated on the basis of Weibull's theory. The fibers used were β -SiC and γ -Al₂O₃ monofilament composites was fabricated by coating Al on the fiber surface by the use of vacuum evaporation method.

Average tensile strength of ceramic fibers showed the tendency to linearly decrease with increasing gauge length. Also, Weibull moduli of ceramic fibers were decreased with increasing gauge length, Weibull modulus of β -SiC was 3.5 for 6-50mm, 2.8 for 100-200mm Weibull modulus of γ -Al₂O₃ was 6.5 for 20-50mm, 6 for 100mm. Fibers in monofilament retained their original as-produced strength to exposure temperature of 400°C. However, tensile strength of both monofilament composites approved to remarkably degrade due to interfacial reaction-induced flaws on the fiber surface after thermal exposure of 600°C. In this case, Weibull modulus of monofilament composites was 2.7 for β -SiC and 5.2 for γ -Al₂O₃, respectively.

1. 서론

SiC 나 Al₂O₃와 같은 내열성 세라믹 섬유는 고온용 섬유강화 복합재료의 강화소재로서 널리 이용되고 있다. 그러나 이와 같은 섬유는 큰 강성과 강도를 가지고 있으나 파탄스트레인이 작고 파괴에 이르기까지 취성적인 거동을 나타내는 재료이다. 따라서 이와 같은 강화섬유로 보강된 복합재료에서는 섬유의 취성적인 거동이 복합재료의 거동에 반영되며 이 경향은 섬유의 취적율이 커질수록 현저해진다. 또한 이와 같은 재료의 경우 재료중에 생긴 섬유의 파단이 원인이 되어 재료전체가 파단하는 파괴양식을 취하는 경향이 크다. 따라서 이와같은 재료에 종래의 금속 재료에서 생각되어지는 평균강도를 적용해서 평가하는 것은 곤란하고 통계학적인 사고를 도입하여 평가가 행하여져야 한다. 이전 연구결과에 의하면 복합재료의 시험편의 형상에 따른 Weibull 이론의 적용예와 SiC 섬유에 대해 Weibull 이론을 적용한 예는 있으나 단원적이고 체계적인 연구는 아직 이루어지지않는 실정이다^{1,2)}.

따라서 본연구에서는 섬유강화 복합재료를 개발하기에 앞서 세라믹섬유의 강도를 통계적으로 평가하는 방법으로서 β-SiC 와 γ-Al₂O₃ 등의 연속섬유를 이용하여 유효한 Weibull 이론을 적용하여 강도를 평가하고자 한다. 그리고 상기섬유를 Al 에 복합한 복합재료의 계면반응에 따른 인장강도의 평가도 Weibull 이론을 적용하여 행하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 강화용 ceramic 섬유

사용된 강화섬유는 내열성이 있는 β-SiC(Nicalon) 과 γ-Al₂O₃(Sumitomo 화학) 이며 그 대표적인 특성은 Table 1과 같다.

2.2. 단섬유 복합재료의 제작

시료 제작전 예비처리로서 SiC 섬유의 표면에 있는 유기

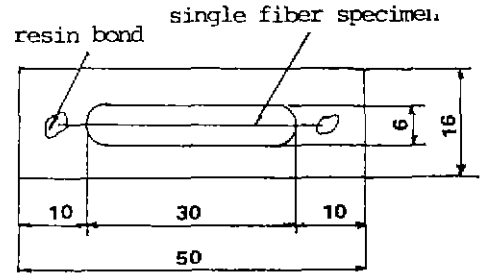


Fig.1. Mounting tab for tensile testing.

물을 제거한 후 진공 중 700°C에서 1시간 가열한 후 아세톤에 의한 초음파세척을 30분간 행하였다. 시편은 SiC 섬유와 γ-Al₂O₃ 섬유표면에 pure Al 을 5×10⁻⁵ torr 의 진공 분위기에서 진공증착하여 표면에 3μm 두께로 피복하여 단섬유복합재료의 상태로 제조하였다.

2.3. 인장시험

ceramic 섬유의 인장강도는 SiC 섬유의 경우 5-200 mm, γ-Al₂O₃의 경우 10-200mm의 범위내의 소정의 게이지길이에서 Weibull 이론을 이용하여 평가하였다. ceramic 섬유강화고속복합재료의 계면반응이 인장강도에 미치는 효과를 알아보기 위하여 model 실험으로서 단섬유 복합재료를 2×10⁻² torr 진공분위기와 R.T-600°C의 온도구간에서 1-2시간 소정시간 가열한 후 상온에서 인장 실험을 행하였다. 인장실험은 Toyo-Baldwin 사의 tensilon(UTM-III-500)을 이용하였다. 이때 cross head speed는 20mm/min, gauge length는 30mm, load cell 은 100g 을 사용하였다 또 정확한 단섬유복합재료의 인장 강도는 단섬유복합재료의 섬유지름을 Olympus의 Micrometer Eyepiece(모델명 : OSM-D2)를 이용해 구하였다. Fig.1은 monuting lab 을 나타낸 것이다.

2.4. 계면관찰 및 분석

고온가열 후의 계면반응 거동은 고온가열 후 10%

Table 1. Typical Properties of SiC and Al₂O₃ Fiber

Properties	SiC	Al ₂ O ₃
Tensile Strength	250-300 kg f/mm ²	150-180 kg f/mm ²
Tensile modulus	18-20×10 ³ kg f/mm ²	20-21×10 ³ kg f/mm ²
Density	2.55 gr/cm ³	3.25 gr/cm ³
Filament diameter	10-15 μm	15-17 μm
Coefficient of thermal expansion	3.1×10 ⁻⁶ /°C (Parallele to fiber)	8.8×10 ⁻⁶ /°C (Parallele to fiber)

NaOH 용액을 사용하여 Al 합금의 지지금속을 제거한 다음 SEM 을 이용하여 강화섬유의 포면을 관찰하였다. 계면분석은 ESCA 를 이용하여 분석하였다.

3. Weibull 이론⁽³⁻⁵⁾

3.1. 배경

섬유강화 금속기 복합재료의 강화섬유로써 C, SiC, Al₂O₃와 같은 무기섬유가 많이 사용되고 있는데, 이러한 섬유는 큰 강성과 강도를 갖지만 연신율이 작고, 파괴에 도달할 때까지 취성적인 거동을 나타내는 재료들이다. 취성 재료는 미세한 균열이나 결함에 의해서 파괴가 일어나기 쉬우며, 재료내에 이러한 가장 약한 부분에서 파괴가 일어나고, 그 부분의 강도가 전체의 강도를 결정하게 된다. 따라서, 섬유의 길이나 체적이 증가하면 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 될 때에는 이러한 현상이 현저하게 된다. 이러한 경우에는 재료 중에 생긴 섬유의 파단과 동시에 재료전체가 파단하는 파괴양상을 나타내게 된다. 따라서, 평균강도로서 그 재료를 평가하는 것은 곤란하고 통계적인 방법을 도입한 평가 방법이 타당하다 즉, 최악 link 개념과 size effect 를 고려하면 강도는 가장 약한 부분이 존재할 확률로써 나타낼 수 있는데, 이러한 개념들을 사용한 이론을 Weibull 이론이라 한다.

3.2. 파괴될 확률

가정;(1) 재료는 이방성이며 통계적으로 균일하다.
(2) 어떤 결함에 의해서 파괴가 일어나면 그와 동시에 전체가 파괴된다.

파괴가 일어날 확률; 어떠한 결함을 link 라고 표현하고, N 개의 link 를 갖는 재료의 파괴가 일어날 확률은 다음과 같다.

1개의 link 일때, F₁(σ)는 σ의 응력하에서 파괴가 일어날 확률이고, 1-F₁(σ)는 σ의 응력하에서 파괴가 일어나지 않을 확률이다.

n 개의 link 일 때는, σ의 응력하에서 파괴가 일어나지 않을 확률은 multiplication rule [P(A and B)=P(A) P(B)]을 이용하면 [1-F₁(σ)]ⁿ이 된다.

즉, σ의 응력하에서 파괴가 일어날 확률 F_n(σ)는,

F_n(σ)=1-(n 개의 link 일 때 σ의 응력하에서 파괴가 일어나지 않을 확률)

$$=1-[1-F_1(\sigma)]^n$$

여기서, n 값이 충분히 크다면

$$1-F_n(\sigma) = \{[1-nF_1(\sigma)]/n\} \\ = \exp[-nF_1(\sigma)]$$

으로 나타낼 수 있다. 여기에서 F₁(σ)는 1개의 link 일 때의 함수이므로 단지 σ의 함수이며, link 의 갯수는 무관하다. 또한 link 의 수(n)는 재료의 체적(V)에 비례하므로 윗식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$F_n(\sigma) = 1 - \exp[-V\phi(\sigma)]$$

F_n(σ)를 P(f)로 코쳐쓰면

$$P(f) = 1 - \exp[-V\phi\sigma]$$

윗식에서 ϕ(σ)는 미지함수이며, Weibull 은 이를 실험적으로 다음과 같이 나타내었다.

$$\phi(\sigma) = [(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0]^m \text{이다.}$$

여기서, σ : applied stress
σ₀ : threshold stress (P(f)=0)
σ₀ : normalizing stress (P(f)=0.632)
m : weibull modulus

즉, σ의 응력을 가할때 파괴가 일어날 확률 P(f)는

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

이다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. Ceramic 섬유와 Weibull 계수

Fig.2와 3은 각각 β-SiC 섬유와 γ-Al₂O₃ 섬유의 길이와 인장강도와의 관계를 나타낸 것이다. 섬유의 길이가 증가하면 평균인장강도는 직선적으로 감소하였다. Weibull 이론의 식(1)에서 σ₀는 0으로 하고 양변에 log 함수를 두 번 취하면,

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

이 된다 섬유에 결함이 표면에 있다고 가정하면, 체적(V)는 표면적(S)로 대체 할 수 있으며 섬유의 길이와 평

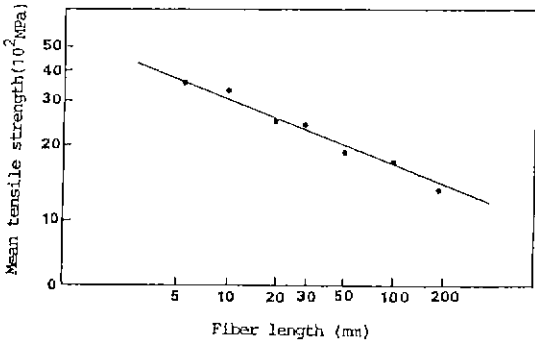


Fig. 2 Relation between mean tensile strength and SiC fiber length.

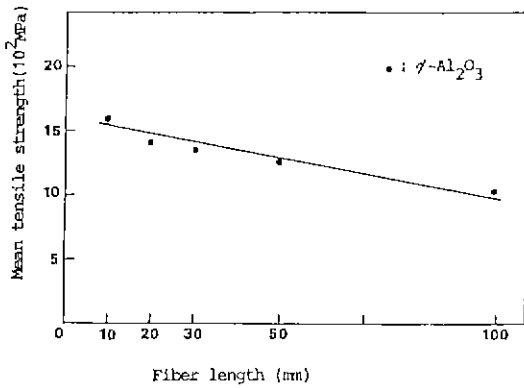


Fig. 3. Relation between mean tensile strength and Al₂O₃ fiber length.

균인장강도는 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, 섬유 길이와 평균 인장강도와의 $-(1/m)$ 의 기울기를 갖는 직선관계가 성립한다. 섬유의 길이가 증가하면 평균 인장강도가 감소하는 원인은 유효체적이 증가하기 때문이다. 같은 종류의 재료에 있어서 체적 $V(1)$ 과 $V(2)$ 를 갖는 경우에 있어서는 응력 $\sigma(1)$ 과 응력 $\sigma(2)$ 는,

$$\sigma(1)/\sigma(2) = V(2)/V(1) \dots\dots\dots(3)$$

의 관계가 성립하며, 유효체적이 $V(1)$ 에서 $V(2)$ 로 증가하면 평균인장강도는 $\sigma(1)$ 에서 $\sigma(2)$ 로 감소한다. 즉, 유효체적이 증가하면 그 재료내에 결함을 함유할 확률이 증

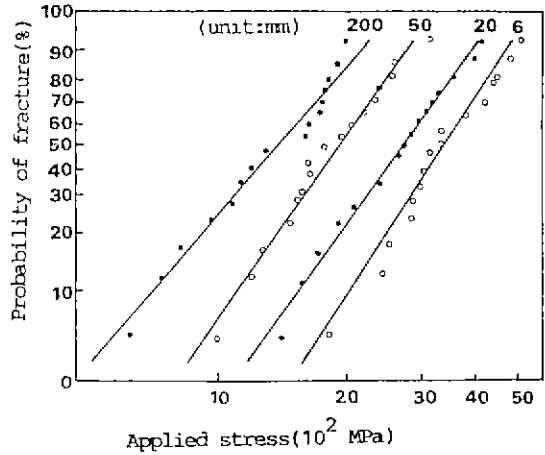


Fig. 4. Weibull plots of SiC fiber samples with different length.

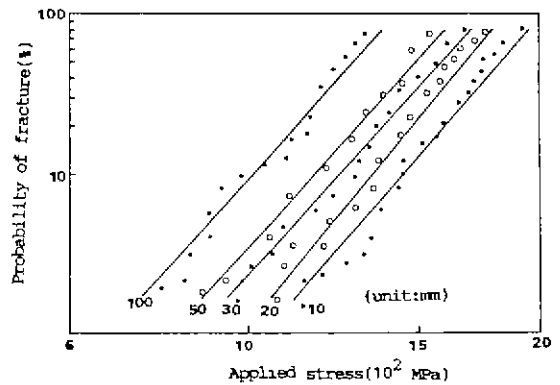


Fig. 5. Weibull plots of Al₂O₃ fiber samples with different length.

가하게 되어 평균인장강도는 감소하게 되는 것이다. 따라서 이러한 취성인 섬유를 금속에 강화시킨 복합재료도 취성적인 파괴거동을 나타내기 때문에 평균강도로서 그 재료를 평가하는 것은 곤란하고 통계적인 방법을 도입한 Weibull 이론을 사용하여 평가하는 것이 타당하다.

Fig. 4와 5는 β -SiC와 γ -Al₂O₃ 섬유의 길이에 따른 Weibull 분포를 나타낸 것이다. Weibull 이론의 식에서 σ_0 를 0으로 하고 양변에 log 함수를 두번 취하면,

$$\ln \ln [1/(1-P(f))] = \ln V + m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \dots\dots(4)$$

즉 $\ln \sigma$ 와 $\ln \ln [1/(1-p(f))]$ 를 plot 하면 직선이 되며 그

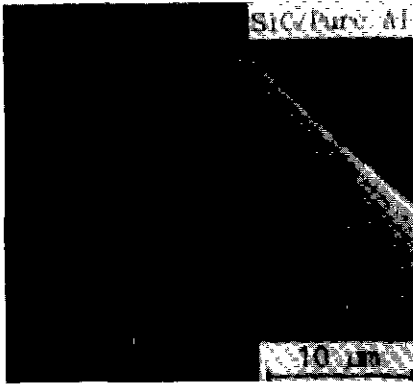


Fig. 6. Scanning electron micrographs of SiC/pure Al composites after thermal exposed at 300°C for 60 min.

기울기가 weibull 계수 m 이 된다. 여기에서 파괴될 확률 $p(f)$ 는 N 개의 시편 중에서 σ 의 응력하에서 n 개가 파괴되면 $p(f) = n / (n + 1)$ 이며, m 이 감소할수록 더 취성재료임을 나타내게 된다. SiC 섬유와 Weibull 계수는 섬유와 길이가 6mm 에 50mm 까지는 약 3.5였으며 100mm 에서 200mm 까지는 약 2.8 정도로 감소하였다. 그리고 γ -Al₂O₃ 섬유와 Weibull 계수는 10mm 일 때 8이고 20-50mm 까지는 6.5, 100mm 에서는 6으로 감소하였다. 이와 같은 연구결과를 Boron 섬유와 강도평가를 Weibull's theory 를 이용하여 평가한 Smith⁸⁾ 등의 평균섬유와 강도는 길이 지름이 짧을수록 증가한다는 연구보고와도 일치한다. 즉 크기가 작은 결함이 섬유내에 존재하는 동시에 크기가 큰 결함도 존재하여 섬유와 길이가 증가하면 이러한 큰 결함이 존재할 확률이 커지기 때문에 m 값이 감소하는 것이다. 이와 같은 섬유와 길이가 길어지면 Weibull 계수가 작아지는 이유에 대해서 J.W. Hitchon⁹⁾ 의 설이 유력하다. 그의 설에 의하면 탄소섬유와 경우 어느 일정한 길이에서 m 값이 변화한다고 하였다. 즉, 탄소섬유내에는 크기가 작은 결함들이 균일하게 분포되어 있고 그보다 큰 결함을 소량 함유하고 있어서 어느 길이 이상이면 보다 큰 결함이 존재할 확률이 증가하기 때문에 m 값은 감소하는 것으로, ceramic 섬유와 인장강도를 결정하는 중요한 인자라고 지적하였다. 그밖에 m 값이 감소하는 원인의 하나로서는 인장시험상의 문제로 섬유와 gauge 길이와 길어질수록 setting 시 섬유와 disalignment 의 영향도 작용하리라 믿어진다.

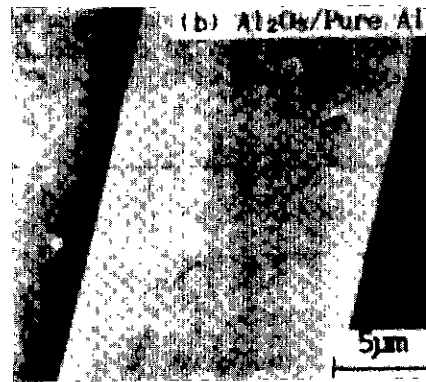
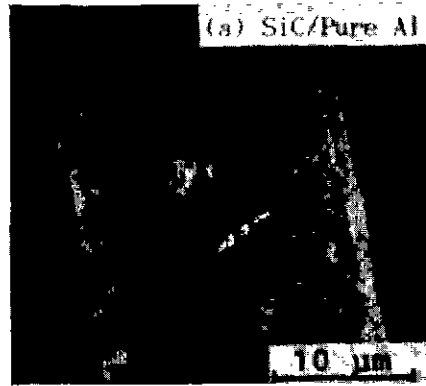


Fig. 7. Scanning electron micrographs SiC/pure Al and Al₂O₃/pure Al composites after thermal exposed at 300°C for 60 min.

4.2. Al 피복된 ceramic 섬유와 강도

고온가열 후 ceramic 섬유와 기지 Al 금속간의 계면반응에 따른 Ceramic 섬유표면의 조직변화를 알아보기 위해 가열 후 Al 기지 금속을 제거하여 섬유와 표면을 SEM 을 이용하여 관찰하였다. 300°C 의 고온 가열 후 섬유표면은 Fig.6에서와 같이 매끄러운 표면상태로 계면반응이 일어나지 않은 것으로 Al₂O₃/Al 복합재료에 있어서도 같은 표면상태를 나타내었다 그러나 600°C 에서 가열한후 섬유와 표면은 Fig.7에서와 같이 매우 거칠어져 있는 상태를 나타내었다 특히 γ -Al₂O₃ 섬유보다도 SiC 섬유와 경우 Al 과의 반응에 의해 섬유와 표면손상이 심한 것으로 나타났다. 특히 SiC 섬유와 표면에 생성된 반응층은 Fig.8의 ESCA 의 분석결과와 이전의 연구결과⁹⁾에서 알 수 있듯이 Si 와 Al₄C₃ 의 혼합된 반응생성물로 구성되어 있는 것으로 확인되었다. 이와 같이 계면반응에 따른 ceramic 섬유와

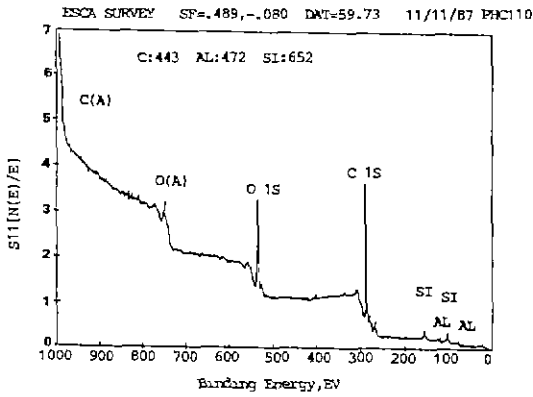


Fig.8. Electron spectroscopy for chemical analysis profiles of SiC/pure Al composites thermal exposed at 600°C for 60 min.

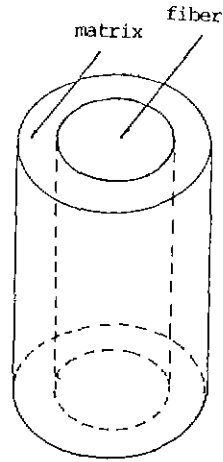


Fig.10. Monofilament composites.

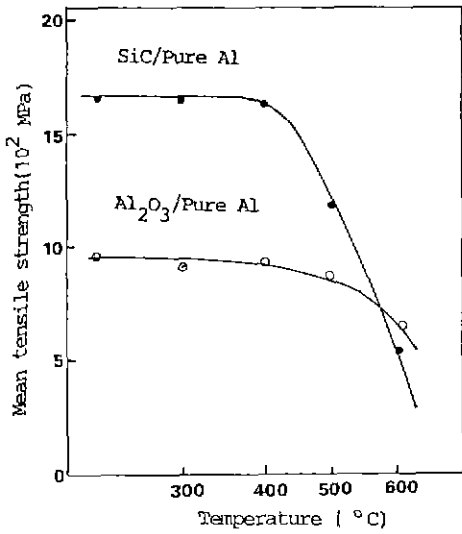


Fig.9. -Variation in tensile strength of SiC and Al₂O₃ monofilament composites exposed at various exposed temperature for 60 min.

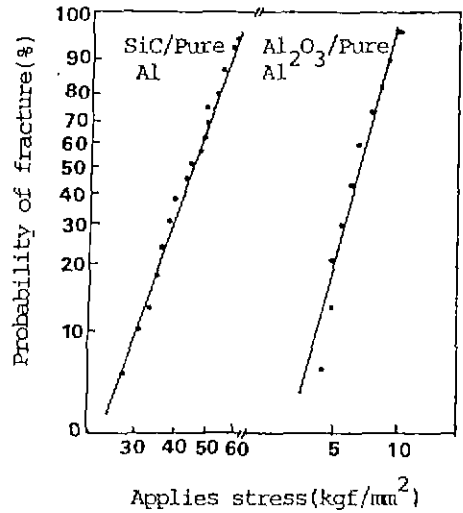


Fig.11. Weibull plots of SiC/Al and Al₂O₃/Al composites thermal exposed at 600°C for 60 min.

상온에서의 인장강도 변화를 Fig.9에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 β-SiC 섬유와 γ-Al₂O₃ 섬유를 보강한 Al 단섬유 복합재료의 경우 계면반응이 일어나지 않은 온도에서는 강도저하가 없으나 계면반응이 심한 600°C의 고온가열 후 상당히 심한 강도저하를 나타내었다. Fig.10과 같이 Al 층을 피복된 β-SiC이나 γ-Al₂O₃를 단섬유 복합재로 간주하면 복합재의 인장강도는 rule of

mixture(복합층)에 의하여 다음과 같은 식으로 표현된다

$$\sigma_c = V_f \sigma_f + (1 - V_f) \sigma_{Al} \dots \dots \dots (5)$$

σ_c : 복합재의 강도, σ_f : 섬유의 인장강도,

σ_{Al} : Al 층의 인장강도 V_f : 섬유의 체적비,

β-SiC 섬유나 γ-Al₂O₃는 평균직경이 약 15μm에 대하여 Al 층의 두께는 약 3μm 이므로 단섬유복합재료내의 섬유의 체적율은 약 57%정도에 달한다. 따라서 β-SiC 섬유

의 인장강도 250kg/mm^2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 섬유의 인장강도는 150kg/mm^2 , Al섬유의 인장강도는 10kg/mm^2 라고 가정하면 단섬유 복합체의 강도는 거의 섬유의 강도에 의존하게 되므로 인장강도의 저하는 계면반응에 의해 섬유의 유효 단면적의 감소와 섬유표면의 요철에 의한 응력집중효과에 의한 것으로 사려된다. 특히 Metcalfe와 Bonfield^{10,11)}는 반응층의 두께가 증가하면 복합재료의 강도는 반응층의 두께에 비례하여 감소한다고 하였고 Ochiai¹²⁾등은 ceramic 섬유가 취약한 반응층에 의해 둘러싸여 있고 섬유와 취약한 층이 서로 강한 결합을 이루고 있는 경우 복합재료의 강도는 취약한 층의 두께에 의존하게 된다고 지적했다. 따라서 본 연구에 관찰된 단섬유 복합재료의 계면에 생성된 반응층은 취약하고 가열온도에 따라 두께가 두꺼워지므로 강도 저하가 크게 일어난다고 사려된다. Fig.11은 단섬유 복합재료의 Weibull 계수가 계면반응에 따른 섬유표면의 손상에 의해 표면에 큰 결함이 생성되어 고온가열 전의 값보다도 전반적으로 작게 나타났다. 이와 같은 결과는 J.A. Dicarol¹³⁾의 고온가열 후 B/Al 복합재료에 대한 고온가열 후의 인장실험결과 가열 전 보다 Boron 섬유의 Weibull 계수가 작아지는 것과 일치하고 있다.

5. 결 론

이상과 같이 ceramic 섬유($\beta\text{-SiC}$ 와 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)와 단섬유 복합재료의 강도평가에 대한 Weibull 이론을 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) $\beta\text{-SiC}$ 섬유와 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 섬유 모두 길이가 증가할 수록 평균인장강도는 직선적으로 감소하였다. $\beta\text{-SiC}$ 섬유의 경우 6-50mm 일 때 Weibull 계수가 약 3.5, 100-200mm 일 때 2.8 정도이고 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 섬유의 경우 20-50mm 일 때 6정도였다.

2) ceramic 섬유에 Al을 피복한 단섬유 복합재료의 상온 인장강도는 400°C 까지는 변화가 있으나 600°C 고온가열 후에는 계면반응에 따른 섬유표면에 취약한 반응층의 생성에 의해 현저하게 저하되었다.

3) 600°C 고온가열 후의 단섬유 복합재료의 Weibull 계수는 피복전 Ceramic 섬유에 비해 낮은 값을 나타내었다. 즉 섬유의 표면에 결함이 현저해 질수록 취성적인 파괴현상을 나타냈다.

REFERENCES

1. Shiro Kohara and Norio Muto, *J. Japan. Inst. Metals*, **45** (4) 411 (1981).
2. Yutaka Kaga and Eiich Nakata, *J. of the Materials Society of Japan*, **21** p.60 (1984).
3. W. Weibull, *Ing. Vetenscaps Akad Handi (Roy. Swedish Inst. Eng. Res. Proc)*, NR 151 (1939).
4. N.A. Weil and I.M. Daniel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** 268, (1964).
5. W. Weibull, *J. Appl. Mecham.*, **18** p.293, (1951).
6. J.A. Dicarol and R.J. Smith, SNA TM-82806, (1982).
7. H.T. Corten, L.V. Broutman and R.H. Krock, "Modern Composite Materials," Addison-Wesley, Reading, Mass, p.27, (1967).
8. J.W. Hicheon and D.C. Phillips, "Fiber Science and Technology", **12**, p.217. (1979).
9. S. Yajima and K. Okamura, *Nature*, **279**., p706. (1979).
10. A.G. Metcalfe, *Composite Materials, Vol.1, Academic Press, Newyork and London*, p.125, (1974).
11. S.J. Baker, et al, *J. Mater. Sci.*, **13** p.1329, (1978).
12. S. Ochiai, et al: *J. Mater. Sci.*, **14** p.831, (1979).
13. J.A. Dicarol, *Pro. of Sym. Sponsored by the Composite Materials Comm ttee of the Metallurgical Society of AIME, Feburary*, p.1, (1982).