

금속간화합물과 복합재료

韓 昌 錫

호서대학교 산학협력육성사업단

Intermetallic Compounds and Composite Material

Chang-Suk HAN

Fostering Project Corps of Industrial-Academic Cooperation, Hoseo University
San 21-1 Sechul-Ri, Baebang-Myun, Asan City, Chungnam 336-795, KOREA

1. 서 론

금속간화합물의 복합재료 개발을 구분하면, Nb_3Sn 이나 V_3Ga 를 포함하는 초전도 복합재료와 같이 화합물의 기능성을 목적으로 하는 방향과 화합물이 갖는 고온역학 특성을 목적으로 하는 두 가지로 구별할 수 있다. 본 기술자료에서는 강도를 목적으로 하는 화합물 복합재료에 집중하여 기술하도록 하겠다.

금속간화합물 복합재료의 강도특성을 유용하게 활용하는 분야로서는, 우주·항공기나 jet engine 등을 우선 생각할 수 있다. 미국에서는 초음파 여객기나 space plan용으로 금속간화합물 복합재료의 연구개발이 이미 오래 전에 착수되어 진행되어 왔으며, 그

성과의 일부가 발표 및 보고 되어 있다[1-17]. 온도 측면에서는, 773 K까지 온도영역을 갖는 부분에는 알루미늄계 복합재료가, 1073 K까지의 부분에는 Ti 합금 및 Ti-Al계 금속간화합물 복합재료가, 또, 1373 K까지의 부분에는 Ni-Al계 금속간화합물이나 super alloy를 matrix로 하는 복합재료가 후보재료로서 활용되고 있다. 1373 K을 넘는 부분에 대해서는 세라믹 복합재료나 경사기능재료 등이 활용되고 있다[18].

금속간화합물 복합재료가 이상적으로 제작된다면, 종래의 재료에 비해서 상당히 높은 비강도·비탄성률을 고온까지 유지할 수 있을 것이다. 하나의 예로써, 그림 1에 SiC 연속섬유로 강화한 경우의 이론적

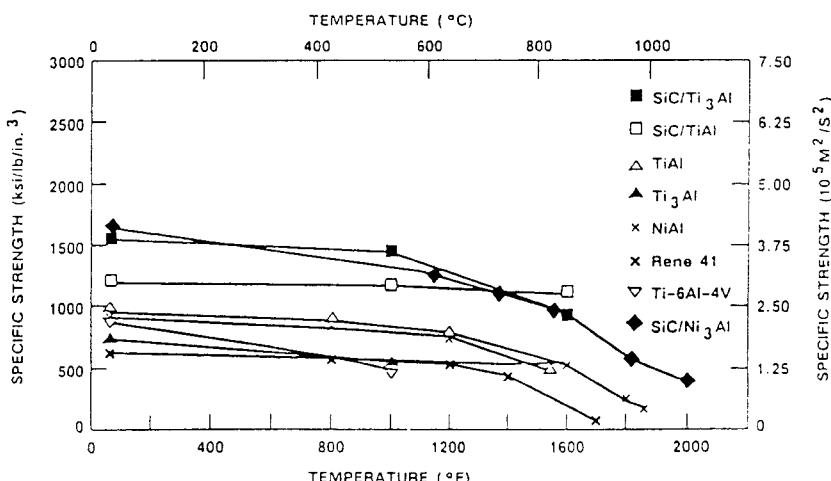


그림 1. SiC 연속섬유로 강화한 금속간화합물기 복합재료의 비강도 온도의존성(이론치).

표 1. 금속간화합물 복합재료의 제작법과 적용 예 .

방 법	적 용 예	비 고
Hot Press 법	Al_2O_3 단섬유 / Ni_3Al	1500~1600 K, 20 MPa, 3.6 ks 합체, 반응 없음.
	SiC 연속섬유 / $\text{TiAl}(\text{Ti}_3\text{Al})$	저온에서는 합체하지 않으며, 고온에서는 반응 격렬함.
	Nb 입자 / TiAl	약간 반응하지만, 입자의 연성은 보존된다.
가압주조법	Al_2O_3 단섬유 / Ni_3Al	1673~1973K에서 가능 .
HIP 법	Al_2O_3 단섬유 / Ni_3Al	1373K, 172MPa, 3.6ks.
RHIP 법 *	Al_2O_3 단섬유 / Ni_3Al	1073K, 104MPa, 1.8ks.
고온 압출법	TiC 입자 / Ni_3Al Al_2O_3 입자 / Ni_3Al	HIP 후 1423K에서 압출 .
Mechanical Alloying 법	Y_2O_3 , Al_2O_3 , ThO_2 입자 / Ni_3Al	MA 후 HIP(또는 Hot Press)로 합체 .
급냉응고 plasma 용착법 : RSPD 법 **	SiC 연속섬유 / $\text{TiAl}(\text{Ti}_3\text{Al})$ TiB_2 , TiC 입자 / $\text{TiAl}(\text{Ti}_3\text{Al})$	RSPD 후 Hot Press 또는 HIP로 합체 .
XD-Process	TiB_2 입자 / $\text{TiAl}(\text{Ti}_3\text{Al})$ TiB_2 입자 / NiAl	접착양호, 주조 후 Hot Press나 고온압출하여 치밀화 .
진공 arc 용해	Nb_5Si_3 / Nb	연성 Nb와 고강도 Nb_5Si_3 의 in-suit 혼합복합체 .

* RHIP : Reactive Hot Isostatic Pressing

** RSPD : Rapid-Solidification Plasma Deposition

으로 예측되는 비강도의 온도의존성[10]을 나타내었다. 금속간화합물 복합재료 제작방법에는, Ni_3Al - Ni_3Nb 와 같이共晶조성합금의 일방향 응고에 의한 방법, 정출한 금속간화합물을 고온에서 소성변형 시켜 섬유상으로 제작하는 방법[19], 인공 강화재를 금속간화합물에 삽입하여 제작하는 방법 등이 있지만, 어떠한 방법도 이론강도에 가까운 복합재료를 제작하여 응용하기까지에는 해결되어야 할 문제가 상당수 남아 있다.

본 기술자료에서는 금속간화합물 복합재료의 현상을 소개하는 것과 함께, 차후의 연구방향과 연구가 진행된 금속간화합물 복합재료의 연구 성과를 참고로 하여 기술하도록 하겠다. 그리고, 금속기 복합재료에 대해서는 문헌자료[20,21]을, 우주·항공 관련분야의 응용에 대해서는 문헌자료[1,18,22,23]을, 자동차 관련분야의 응용에 대해서는 문헌자료[24]를 참조하기 바란다.

2. 금속간화합물 복합재료의 연구 예

2.1 Matrix 및 강화재

Matrix재료로서는 주로 NiAl , Ni_3Al , Ti_3Al 및

TiAl 이 활용되고 있다. 강도나 creep 특성을 향상시키기 위한 강화재로서는 SiC, B_4C 를 피복한 B, Al_2O_3 등의 섬유나 TiB_2 , TiC, Y_2O_3 등의 hard한 입자가 활용되며, 또, 화합물의 인성을 개선하기 위한 인화재로서는 Nb나 Ti_6Al_4 등의 soft한 입자가 활용되고 있다. 섬유나 입자가 금속간화합물 복합재료용으로 개발된 것은 특별히 없지만, matrix는 종류별로 개선이 진행되고 있다. Ni_3Al 을 예로 들면, 연성을 개선하기 위해서는 B [25]가, 고온·산화분위기 중에서 취화를 감소시키기 위해서는 Cr이, 고온 강도를 고용체강화에 의해 개선시키기 위해서는 Zr 또는 Hf을 첨가시킨다고 보고 되어 있다[5].

2.2 복합재의 제작 방법

복합재의 제작방법과 적용 예를 표 1에 나타내었다. 각종 제작방법의 특징은 하기와 같이 요약할 수 있다.

(1) Hot Press법

예비 성형체를 진공 또는 불활성 gas 중에서 한축 방향으로 가압하여 복합화 하는 방법이다. 이 방법은 강화재-matrix의 계면반응을 어느 정도 제어할 수 있으며, 예비 성형체의 적층방법이나 형태를 고안한

다면 복잡한 형상물의 제작도 가능한 장점을 가지고 있다.

(2) 가압 주조법

용해한 matrix를 가압에 의해 강화재 틈새로 침투시키는 방법으로, 금속기 복합재료의 제작에 자주 이용되는 방법이다. 공업적으로 양산이 가능한 장점이 있으며, 이 방법은 강화재와 matrix가 서로 잘 젖어야 하는 것이 필요하며, 젖음성이 나쁜 경우에는 양질의 복합재를 얻기는 힘들다. 젖음성을 좋게 하기 위해서는 온도를 상승시키거나 시간을 길게 할 필요가 있는데, 이 경우에는 계면반응이 일어나기 쉽기 때문에 역시 양질인 복합재를 얻기는 힘들다. 즉, 젖음성과 계면반응제어의 두 가지 사항이 요구된다. 열역학적으로 두 가지 조건을 만족시키지 못하는 계에는 섬유에 coating 처리를 한다.

(3) HIP(Hot Isostatic Pressing)법

예비 성형체를 capsule에 진공 봉입하여, 고온·고압 gas 상태에서 靜水壓가압에 의해 강화재와 matrix를 복합화 하는 방법으로, 금속기 복합재료의 제작에 활용되고 있다. 이 방법으로는 밀도를 높일 수 있으며, 또한 압력은 靜水壓으로서 증가되기 때문에 실린더를 고안하는 것에 의해 복잡한 형상 부품의 성형이나 부분 보강, 복합재와 금속과의 접합 등에 적용할 수 있는 특징이 있다[21].

(4) RHIP(Reactive Hot Isostatic Pressing)법

RHIP법은 발열반응을 이용하면서 HIP처리를 하여 복합재를 제작하는 방법이다. 예를 들면, Ni과 Al을 화학양론적 조성으로 혼합하여 CIP 후, stainless steel에 진공 봉입하여 HIP처리를 하면, 적절한 온도에서 1차 반응이 시작되어 반응열에 의하여 저융점 구성물을 액체로 되며, 급속하게 치밀화가 일어난다. 이 방법의 특징은, HIP 도중에 금속간화합물의 융점보다 상당히 낮은 온도에서 화합물 형성 반응이 일어나는 것이다[6]. 이 process는 반응 선단의 온도와 온도의 지속시간이 계면의 적합성을 결정하기 때문에 결정온도, 가열속도, 입자 size, 복합재 size, 반응환경 등이 복합재의 품질을 결정하는 중요한 인자가 된다.

(5) 고온압출법

고온압출법은 粒子계 혹은 短纖維(whisker)계의 복합재 제작에 유용하게 이용되고 있다. 대부분의 경우,

HIP 등으로 1차 복합재를 제작한 후, 이 방법이 적용된다. 고온압출을 직접 분말혼합체에 적용하는 실험도 보고 되어 있다[4].

(6) Mechanical Alloying법

Mechanical Alloying법은 고 에너지 ball mill 등을 이용하여 異種분말의 한 종류를 다른 종류의 분말에 기계적으로 분산 혹은 일부 반응시키는 것이 가능하여 분산강화 복합재료의 제작에 이용되고 있다 [9]. 일반적으로 이 방법으로 제작한 분말혼합체는 제작 후 HIP법이나 Hot Press법으로 치밀화 시킨다.

(7) RSPD(Rapid-Solidification Plasma Deposition)법

RSPD법은 matrix 분말을 plasma arc 용해하여 진공용기 중에서 drum에 감은 섬유에 용착시켜 급랭하여 응고시킨다. 그 다음, 이와 같이 하여 얻은 mono-tape를 Hot Press법으로 합체시켜 복합재를 제작한다.

(8) XD-process법

이 방법은 Martin Marietta Lab.에서 개발되었다 [1,12,15]. 분산입자는 기계적으로 혼합하는 것 아니라 “in-situ”로 형성·성장 시킨다. 기본적으로는 주조공정을 이용하지만, 주조 후, Hot Press나 고온 압출 등의 방법을 이용하여 치밀화 시킨다. 이 방법을 이용하면, 계면은 깨끗하며 정합성도 우수하다. 인공복합재료에서 커다란 문제로 되어 있는 계면반응이 일어나지 않는 점이 특징이라 할 수 있겠다.

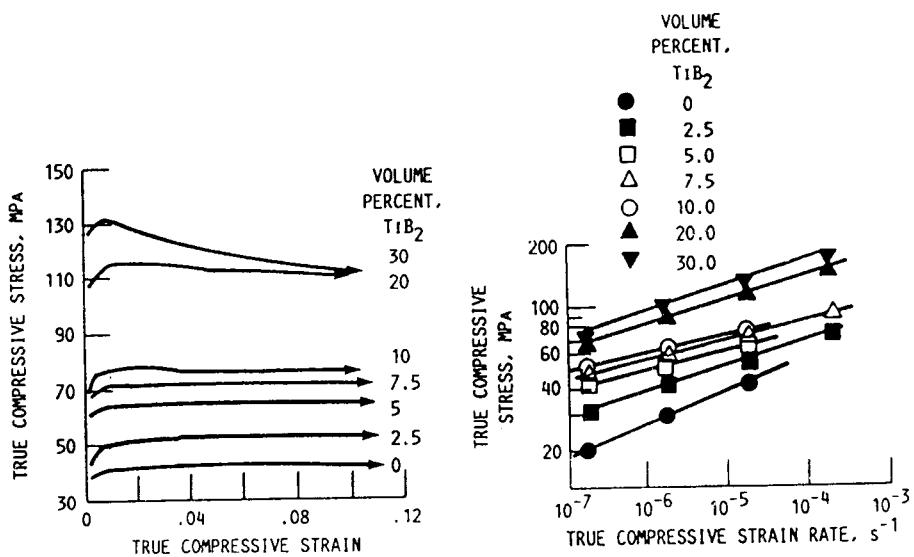
(9) 진공 Arc 용해법

고융점 금속의 용해에 유용한 방법으로, 금속-금속간화합물(예를 들면, Nb-Nb₅Si₃) 복합재료를 제작할 수 있다.

2.3 복합재료의 역학적 성질

2.3.1 Ni₃Al 및 NiAl 복합재료

Ni₃Al 복합재료의 경우에는 Al₂O₃ 단섬유나 Y₂O₃ 입자를 분산시킨 복합재의 항복응력, 인장강도 및 연신율 등에 관하여 보고 되어 있지만[2,7], 복합화에 의한 효과는 명백하지 않다. 항복응력은 matrix와 같거나 그 이하이며, 연신율 및 인장강도는 matrix 값 이하이다. 이 원인으로서는 섬유 배향성의 부족, 섬유의 불균일 분포, 계면접착이 약한 점 등을 들 수 있다. 그러나, 20% 알루미나 단섬유로 강화한

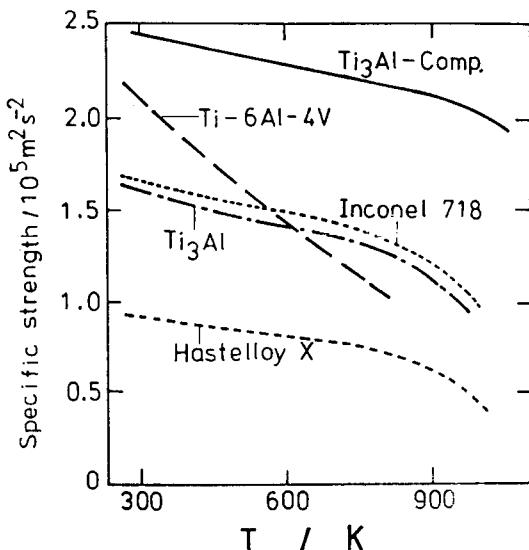
그림 2. TiB₂ 입자/NiAl 복합재료의 고온특성(1300 K).

복합재에서 10%의 연신율을 나타낸다는 보고[4]가 있다. 이 복합재의 경우, 섬유파단에 의해 발생하는 crack의 진전에 대하여 방지하는 능력을 matrix가 가지고 있는 것이 실험적으로 관찰되고 있다. 적절한 matrix를 선택하고 적절한 process를 설정한다면, 높은 강도·연성을 실현할 수 있는 가능성을 나타낸다고 말할 수 있겠다.

XD-process법을 이용하여 제작한 TiB₂ 입자강화 NiAl 복합재의 고온특성(1300 K, 대기중)에 대한 결과가 그림 2와 같이 보고 되어 있다[15]. TiB₂ 입자의 size는 평균 1 μm이다. 용적율이 높아지는 것에 따라 특성이 향상하여 약 10%이며, matrix의 약 2배에 달하는 강도를 나타낸다. 용적율 10% 이하에서는 정상 응력상태로 되지만, 그 이상에서는 가공연화현상이 일어나는 특징이 있다. 유동응력과 변형속도 의존성을 $\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-Q/RT)$ 의 식으로 정리하면, matrix에서는 $n = 6$, $Q = 350$ kJ/mol인 것에 대하여, 복합재에서는 $8 < n < 12$, $Q = 400$ kJ/mol이다. Matrix재에 비하여 복합재의 전위밀도가 높은 것이 TEM 관찰에 의하여 명백하게 되었다.

2.3.2 TiAl 및 Ti₃Al 복합재료

그림 3에 금속 Ti 복합재료용으로 개발된 복합재료를 CVD법으로 제작한 SiC 연속섬유(SCS-6)로 강화한 Ti₃Al 복합재료의 고온특성을 나타내었다. 이 복합재는 RSPD법으로 제작하였으며, 섬유 용적율은

그림 3. SiC 연속섬유/Ti₃Al 복합재료의 고온특성.

33%이다. 기존의 INCONEL, HASTELLOY, Ti-6Al-4V 등의 내열합금에 비하여, 또, Ti₃Al matrix 재에 비하여 상당히 높은 비강도를 고온까지 유지한다. 그림 4에 XD-process법을 이용하여 제작한 TiAl 복합재의 압축 및 인장 항복응력의 온도의존성을 나타내었다. 복합재는 matrix재에 비하여 높은 항복응력을 온도 전영역에서 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

Soft한 입자의 도입에 의해 금속간화합물의 인성을

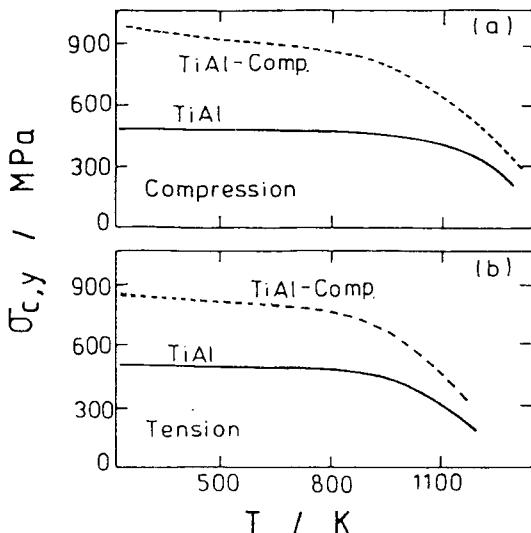


그림 4. TiB_2 입자/TiAl 복합재료의 압축 및 인장항복응력의 온도의존성.

개선될 수 있으며, 이것은 입자에 의한 bridge효과 때문이라고 생각한다. TiAl의 파괴인성은, 873 K 이하에서는 $12 \text{ MPa} (\text{m})^{1/2}$ 이하인 것에 반하여, Nb 입자를 약 10% 첨가한 복합재에서는 $16 \text{ MPa} (\text{m})^{1/2}$ 으로 상승한다는 연구보고가 있다[16].

3. 금속간화합물 복합재료의 해결 과제

3.1 제작 process 및 소재의 개선

화합물기 복합재료의 제작에는 기본적으로 금속기 복합재료 개발과정에서 제안된 아이디어를 이용하는 것이 가능하다. 예를 들면, RSPD법은 B/AI 복합재의 mono-tape를 plasma spray법으로 제작하는 것과 동일하며, 강화재-matrix의 고온접촉을 최소한으로 하는 것에 의한 계면반응 방지를 하나의 목적으로 하고 있다. 또, 복합재를 mono-tape의 형태로 만들고, 그것들을 합체시키는 것에 의해 제작하는 방법도 종래의 복합재료 연구를 통해 나온 지혜라고 할 수 있겠다. 이와 같이, 종래의 복합재료 연구성과를 분석하고, 화합물의 성질에 맞추어 수정을 해 가는 것이 process 최적화를 이를 수 있는 것이라고 생각한다. 단지, 온도, 시간, 압력, 환경 등과 같은 process parameter에 대한 data의 축적도 적으며, 체계적인 연구도 요구된다. 또, 목적에 대응 할 수

있는 matrix재로서의 금속간화합물의 개발도 요구되고 있다. 예를 들면, 강도를 목적으로 하는 경우와 인성을 목적으로 하는 경우에는, 요구되는 matrix의 성질이 변화하는 경우가 있다. B/AI 복합재를 예로 들면, 높은 항복응력을 가진 matrix는 복합재 강도는 높이지만, 인성은 저하 시킨다[26]. 화합물기 복합재에서도 높은 인성이 필요한 경우는 soft한 화합물 혹은 연성입자를 첨가하여 인성을 높일 수 있는 화합물이 요구된다. 이와 같이, 목적에 대하여 선택이 가능한 여러 가지 type의 화합물을 matrix재로서 개발하는 것이 바람직하다고 생각한다. 특히, 사용되고 있는 강화재(섬유&입자)는 금속·합금용으로 개발된 것이 많고, 화합물에 적용하기에는 한계가 있기 때문에, 화합물과 화학적·역학적으로 정합성이 좋은 강화재의 개발도 요구된다. 또, 실용적인 측면에서 볼 때, 금속기 복합재료의 문제는 cost이다. Cost를 저감시키는 것도 반드시 해결해야 할 과제라고 생각한다.

3.2 계면의 최적화

In-situ형 복합재에서는 일반적으로 계면결합은 강하고, 계면반응도 일어나지 않는다. 계면상태가 문제로 되는 것은 인공 강화재와 matrix 화합물을 조합한 인공형 복합재인 경우이다. 이 복합재는 강화재와 matrix를 열역학적으로 비평형 상태에서 결합시키기 때문에, 고온 영역에서는 계면상태가 변하게 된다. 이하에 기술한 것은 섬유강화형 복합재를 예로 들어 고찰하였지만, 입자분산형에서도 기본적으로는 같은 형식의 고찰이 가능하다. 인공형 복합재의 계면 최적화에 대해서는, 계면 접착강도와 계면반응의 두 가지 관점에서 생각할 필요가 있다.

3.2.1 계면 접착강도의 최적화

섬유 강화재를 예로 들면, 이상적인 계면이란 (A) 섬유로의 응력전달 능력이 높고, 또한 (B) 섬유파단에 의하여 형성된 crack의 진전을 저지할 수 있는 능력을 겸비한 계면이라고 할 수 있겠다. (A)의 능력은 임계길이 L_c (섬유가 강도를 발휘하는 것에 필요한 길이)가 길면 낮고, 짧으면 높다는 형식으로 표현할 수 있으며, (B)의 능력은 파단섬유가 인접섬유에 미치는 응력집중계수 K 가 낮으면 높고, 높으면 낮다는 형식으로 표현할 수 있다. 이와 같은 임계길

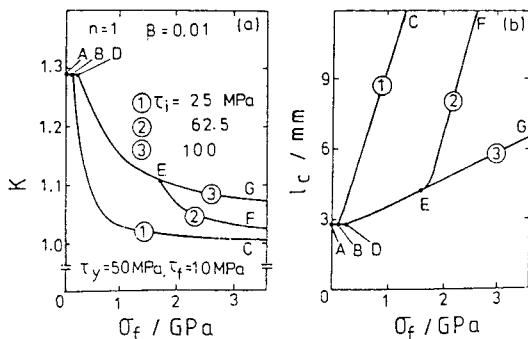


그림 5. Shear-lag-analysis법으로 계산된 각종 계면 접착강도 τ_i 의 응력집중계수 K 와 임계길이 l_c , 섬유 응력 σ_f 의 관계.

이나 응력집중계수는 Shear-lag-analysis법이라고 하는 계산방법[29,32]으로 구할 수 있다. 그림 5에 하나의 예를 나타내었다. 그림 5로부터 명백한 것은, 임계길이가 길면 응력집중계수는 낮아지고, 반대로, 임계길이가 짧으면 응력집중계수는 높아진다. 즉, (A)(B) 중의 어느 한쪽의 능력을 부여하면 다른 한 쪽의 능력은 상실된다. 그러나, 이 두 가지 능력을 모두 겸비시키는 것은 불가능하다. 접착강도와의 관계에서는 접착강도를 상승시키면 임계길이는 짧아지게 된다. 이 효과는 복합재 강도를 상승시키는 방향으로 작용한다. 그러나, 응력집중은 높게 되며, 이 효과는 복합재 강도를 저하시키는 방향으로 작용하게 된다.

위에 기술한 계산결과는 섬유강화 복합재로는 본질적으로 이상적 계면의 실현은 어렵다는 것을 시사하고 있다. 따라서, 복합재 계면의 최적화란 (A)(B)의 능력을 어떻게 하면 균형 있게 할 수 있을까?라는 문제로 귀착하게 된다. 한쪽이 너무 높아도, 또, 너무 낮아도 좋은 성능을 얻을 수는 없다. 이 문제를 복잡하게 하고 있는 것은 구성재의 Young율, 강성을 등의 물성정수, 섬유용적율, 섬유강도, matrix의 항복응력, 가공경화율, 인성 등 많은 인자에 의하여 균형 정도가 다르게 되는 것이다. 이러한 모든 인자를 조절할 수 있는 일반식은 없으며, 계산기 simulation 등의 방법[27,28,33-36]으로 얻은 결과를 토대로 최적조건을 추정할 수밖에 없다. 복합재 강도가 계면접착강도, matrix의 항복응력 및 인성에 얼마나 많은 영향을 받을까에 대하여 계산기 simulation으로 예측한 결과를 종합한 그림 6을 이용하여, 화합물기

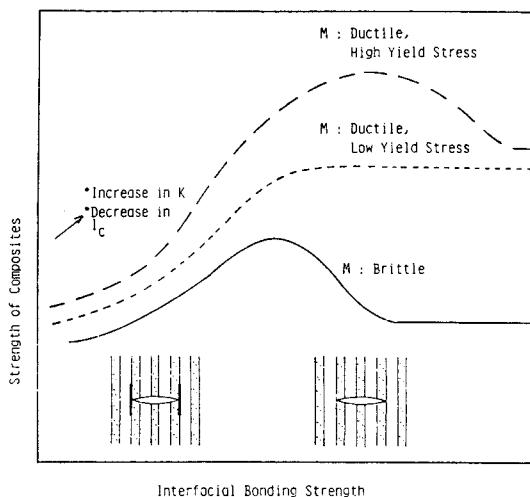


그림 6. 복합재의 인장강도에 미치는 계면접착강도, matrix의 항복응력, matrix의 인성의 영향.

섬유강화 복합재로 요구되는 계면접착강도를 정성적으로 논의하여 보자.

복합재 강도는 접착강도에 대하여, (i) matrix에 인성이 있으며, 항복응력이 높은 경우는 파선, (ii) matrix에 인성이 있으며, 항복응력이 낮은 경우는 점선, (iii) matrix에 인성이 없는 경우는 실선과 같이 변화한다. (i)(iii)의 경우는 복합재 강도를 최고로 하는 최적강도가 존재하며, (ii)의 경우는 복합재 강도는 접착강도 상승과 함께 상승한 후, 일정한 값을 나타낸다. 이러한 결과를 종합하면, 금속간화합물기 복합재의 적절한 접착강도로서 이하의 제안이 가능할 것이다.

(a) 화합물 matrix의 인성이 높은 경우의 접착강도는, 화합물이 비교적 soft한 경우에는 높은 것이 요망되고, 또, hard한 경우에는 계면박리에 의해 응력집중을 감소시킬 수 있게 약간 낮은 것이 요구된다. 후자의 경우, 최적 접착강도의 정량적인 예측은 곤란하다. 단지, simulation 결과에서는 단단한 금속을 matrix로 한 복합재료의 조건에도 좌우되지만, matrix의 전단항복응력의 1~2배 정도의 전단접착강도가 높은 강도를 부여하는 경우가 많고, 금속간화합물을 matrix로 한 경우도 거의 이 정도의 접착강도가 바람직 할 것이다.

(b) 인성이 높지 않은 경우의 복합재 강도는 최적 접착강도에서 최고치를 나타낸다. 최적 접착강도는

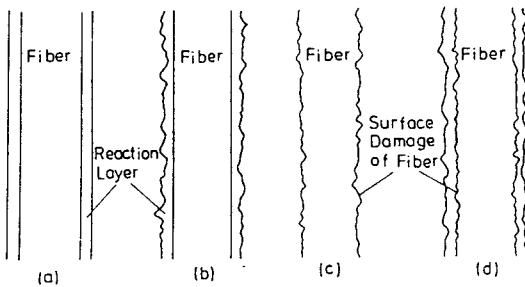


그림 7. 계면반응에 의하여 형성된 반응층과 섬유의 손상.

구성재의 물성정수, matrix의 인성값, 섬유용적율 등에 의해 변화한다. 금속기 복합재료에 대한 simulation 결과[36]는, 구성재의 물성정수가 부여된 경우에는 matrix의 인성이 높을수록, 또, 섬유용적율이 낮을수록 최적 접착강도는 높아지게 된다. 화합물기 복합재료에 관해서는, 차후 data가 축적되어 파괴거동의 해석이 진전된다면 최적 접착강도의 예측도 가능할 것이라고 생각되지만, 현재로서는 불명확하다.

Matrix의 인성이 낮은 경우는, 임시로 최적 접착강도를 부여하였다고 하여도, 도달 가능한 복합재 강도는 낮다. 특히, 섬유용적율이 높아지게 되면 낮아진다. 높은 값을 얻기 위해서는 인성이 높은 금속간화합물의 개발이 필요하다.

이상과 같은 설명은, 강도에 대한 최적 접착강도에 관한 것이며, 인성이나 creep특성에 대한 최적 접착강도와는 다르다. 목적으로 하는 특성에 대한 최적 값을 예측하는 것에 대한 것은 더욱더 연구가 필요하다고 생각한다.

3.2.2 계면반응

계면반응이 일어나면 그림 7에 나타낸 것과 같이 반응층이 형성되기도 하고, 섬유표면이 손상을 입기도 한다. 계면반응에 의한 열화에 대해서는 반응층의 조기 파단에 의한 crack의 형성·진전이나, 섬유표면의 요철이나 pit 등의 손상부에서의 응력집중 효과 등 여러 가지 mechanism을 생각할 수 있다[27,37-41]. 실용 혹은 실용에 가까운 carbon fiber(탄소섬유)/Al, B/Al, B/Ti 등의 금속기 복합재료의 반응에 의한 열화는 전자의 mechanism에 의한 것이다[40].

화합물기 복합재료에 대해서도 위에 서술한 것 중에서 어떠한 mechanism에 의하여 역학적 성질은 저하한다고 생각된다. 화합물과 여러 종류의 강화재

(섬유, 입자)와의 반응이 연구보고 되어 있다[4-7,11,13,14]. 비교적 상세하게 보고 되어 있는 Ni_3Al 복합재를 예로 들면 Ni_3Al 은, Al_2O_3 와는 제작 중에 반응하지 않지만, SiC 섬유, B_4C 괴복 B 섬유, TiC 입자, TiB_2 입자와는 격렬하게 반응한다[4,5,7].

화합물기 복합재료에서 계면반응에 의한 열화를 방지하기 위해서는 금속기 복합재료에 사용되고 있는 이하의 3가지 개념의 적용이 효과가 있을 것이라고 생각한다.

(1) 허용온도 · 시간범위 내에서의 제작과 사용

계면반응에 의한 열화는 반응에 의해 도입된 결함의 크기(또는 반응층의 두께)가 섬유 고유의 결함보다 크게 되었을 때 발생하는 것이기 때문에, 결함의 크기가 섬유 고유의 결함 크기로 되기 전에 반응을 멈추게 한다면 실질적인 저하는 저지할 수 있다[39-41]. 이것을 위해서는, 섬유와 matrix가 접촉하는 온도 · 시간을 허용되는 범위 내로 조절하여야 한다. Space shuttle 등에 이용되고 있는 B/Al 복합재는 이것에 대한 하나의 예이다. 단지, 이 방법으로는, 복합재가 허용온도 · 시간범위 내에서 제작되었다고 하여도, 고온에서 사용 중에 반응이 진행하기 때문에 사용온도를 낮게 조절할 필요가 있다.

(2) Coating

(1)의 개념으로 목적하는 특성을 얻지 못하는 경우에는, 섬유상에 coating을 하여 사용하는 경우가 많다. Coating재로서는 계면반응을 방지하고, 특히, 섬유와 matrix와의 젖음성을 개선할 수 있는 물질을 선정할 필요가 있다. 금속기 복합재의 경우를 보면, C섬유에 대하여 TiB_2 coating, B섬유에 대해서는 B_4C 나 SiC coating 등을 하여[20,21], 우수한 특성을 갖는 복합재 제작에 성공하였다. 화합물기 복합재 제작은 금속기 복합재에 비하여 보다 고온에서 제작되어야만 하기 때문에, 계면반응을 방지하는 것과 섬유(입자)와 matrix를 결합시키는 것, 이 두 가지를 모두 만족시키는 것은 어렵다고 생각되어, coating의 필요성은 더욱 높다.

확산을 저지시키기 위해서는, 강화재 · matrix의 원소의 확산을 조절하는 원소나 화합물이 효과가 있을 것이다. Ni_3Al 에 대해서는 Ni기 초합금의 섬유강화 test의 경험으로부터, Al_2O_3 , Y_2O_3 , HfC 등의 산화물이나 탄화물이 효과가 있다고 생각된다[7]. TiAl 이

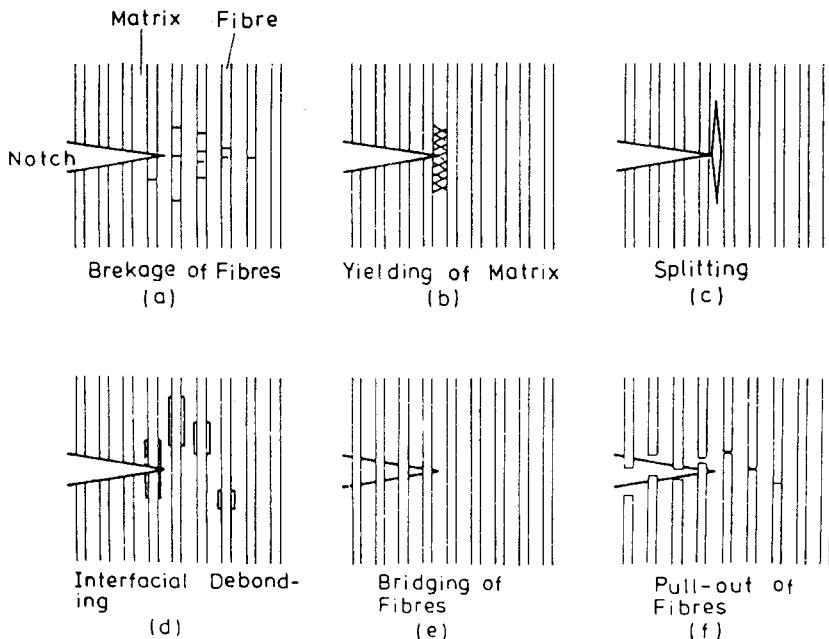


그림 8. 섬유강화복합재료의 notch(혹은 변형중에 형성된 crack) 선단에 나타나는 현상.

나 Ti_3Al 에 대해서는 화학적인 안정성으로부터 TiB_2 가 효과가 있다는 보고가 있다[5,17].

(3) 섬유의 표면개질

또 하나의 방법은 섬유의 표면개질이다. CVD로 제작한 SiC섬유는 표면이 C-rich층으로 개질되어, 표면반응에 의한 열화가 적게 되었다. 또, 개질의 정도를 변화시키는 것에 의해 Al용(SCS-2), Ti용(SCS-6)과 matrix 금속에 적용시키고 있다. 이 중에서, Ti matrix용으로 제작된 SCS-6섬유는, $TiAl$ 이나 Ti_3Al 에도 적용이 가능하다. 그럼 3에 나타낸 Ti_3Al 복합재는 이 섬유를 이용한 것으로, 높은 강도를 나타내고 있다. 이와 같은 표면개질을 섬유에 적용시키는 것도 효과 있는 방법이라고 생각한다.

3.3 역학특성의 해석과 개선

복합재료의 변형·파괴거동은 많은 인자와 관련되어 있기 때문에 복잡하며, 미해결 문제가 역시 많이 남아 있다. 예를 들면, 금속기 섬유강화복합재료에서 notch(혹은 변형 중에 형성된 crack) 선단에 나타나는 현상에는, 그림 8[37]에 모식도로 나타낸 것과 같이, 섬유파단, matrix 항복, splitting, 계면박리, 섬유의 bridging, 섬유의 pull-out 등이 있다. 이러한

현상 때문에, 파괴거동을 정량적으로 기술하는 것은 어렵기 때문에, 본 기술해설에서는 인장강도나 파괴인성에 대한 문제점 및 과제에 대해서 논하기로 하겠다.

3.3.1 인장강도 · 항복응력

短섬유강화재에 대해서는, 섬유의 배열이 일방향인 경우는 Kelly[43]의 모델이 이용되지만, 이 식으로는 구성재의 물성정수, 섬유용적율, 계면접착강도, 부하응력 level의 효과가 포함되어 있지 않고, 제한된 조건일 때(응력 level이 충분히 높고, matrix는 계면에서 넓은 범위에 걸쳐 전단항복이 발생한다)만 적용할 수 있는 점[44,45]에 유의하여야 한다. 특히, 화합물기 복합재료의 matrix의 항복응력은 금속에 비하여 높기 때문에, 응력 level에 의해서 matrix는 전단항복하지 않는 경우가 발생하는 것에 대한 주의가 필요하다. 또, 섬유방향이 random한 경우의 응력전달이나 인장축 방향으로 섬유응력이 기여하는 것에 대하여 여러 가지 방안이 제안되고 있지만, 아직 실험치와 비교하기에는 충분하지 않다. 또, 섬유 단변부의 영향에 대해서도 더 많은 연구가 필요하며, 특히 화합물 matrix의 인성이 높지 않은 경우에는 응력집중원으로서 심각한 문제를 일으킬 가능성성이 있다.

입자 강화재에 대해서는 입자가 아주 미세하여, 전 위론 적용이 가능한 경우에는 Orowan기구로 설명할 수 있을 것이다.

3.3.2 파괴인성

복합재의 파괴인성을 어떻게 평가할지는, 이하에 서술하는 문제에 대한 생각 · 대처법에 따라 달라질 것이다. 문제 중의 하나는, notch 선단에 형성되는, 그림 8에 나타낸 것과 같은 손상영역(Damage zone)을 어떻게 수학적으로 해결해야 하는 것이다. 또 다른 하나의 문제는 복합체를 강화재와 matrix 구별 없이 평균적인 물성을 갖는 균일체에 가깝게 할 수 있을까이다. 만약, 손상영역은 금속에서 notch 선단의 소성영역과 같은 역할을 한다고 가정 하면, 복합체 전체를 균일체에 가깝게 할 수 있다면, J 적분, R curve법을 포함한 종래의 파괴역학을 적용하여 해석할 수 있을 것이다. 그러나, 복합재의 손상영역이 금속의 소성영역과 다른 거동을 하거나 복합재에서 섬유와 matrix를 구별하여야 할 필요가 있다면 복합재 특유의 새로운 파괴인성 이론이 필요하게 될 것이며, 또, 복합체 전체는 균질체에 가깝고, 손상영역에서 섬유와 matrix를 구별하여 파괴역학을 적용하려고 하는 입장도 있다. 각각의 입장에서 여러 가지 파괴인성에 대한 이론이 제안[42] 되어 있으나, 전체적인 의견의 일치는 형성되어 있지 않기 때문에, 이러한 문제를 해결하기 위한 기초연구의 진행이 필요하다고 생각한다.

3.3.3 최적 조직 설계

강도와 인성을 겸비한 복합재의 조직을 설계할 수 있는 것이 요망되지만, 이것을 위해서는 우선, 강도나 인성을 결정하는 mechanism을 정량적으로 명백하게 할 필요가 있다. 그러나, 상세한 mechanism은 확립되어 있지 않으며, 조직 설계의 단계에 아직 도달되어 있지 못하며, 단지, 보고 되어 있는 자료를 정리하면, 정량적으로는 섬유(whisker)나 입자는 경도나 size에 의해 이하와 같은 역할을 할 것은 명백하다. (a) 섬유나 whisker는 외력을 부담하여, 강도나 creep특성 향상에 효과가 있다. (b) 미세입자는 전위의 운동을 방해하여 강화에 기여한다. (c) soft한 입자는 인성 향상에 기여한다. 이러한 결과를 종합하면, 예를 들어, 그림 9[12]에 모식적으로 나타낸 조직을 실현한다면 우수한 특성을 나타내는 복합재를

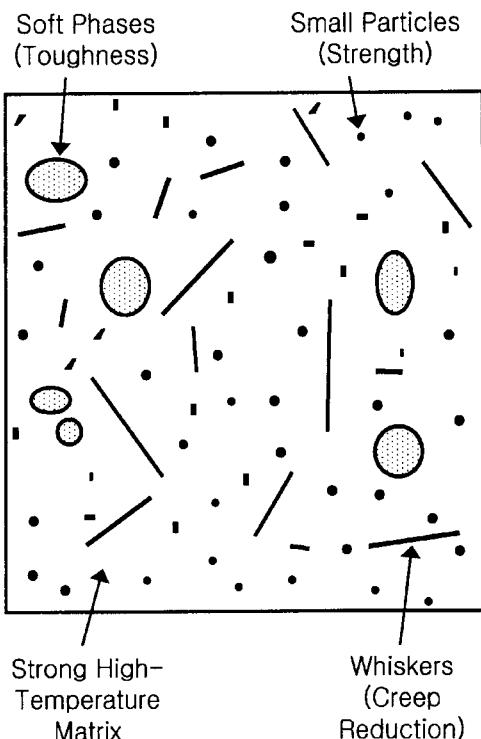


그림 9. 최적 조직설계의 모식도.

얻을 수 있을 것이다. 최종적으로는 섬유(whisker)나 입자 size, 양, 형태를 어떻게 설계하여 성능이 우수한 복합재를 제작할까가 문제이다. Mechanism 연구와 함께 조직제어 기술의 개발이 요망된다.

역학특성으로서는 특히, creep 특성, 동적 특성, 열응력의 해명이 요구된다. 또한, 위에 서술한 사항 이외에

- (1) 고온에서의 내산화성, 내식성, 내마모성의 개선
- (2) 가공성, 접합성의 개선
- (3) 시험방법의 확립
- (4) 신뢰성 향상과 평가법의 확립 등이 해결해야 할 과제라고 생각한다.

4. 결 론

금속간화합물 복합재료의 연구개발은 지속적으로 연구되어 발전되어 왔지만, 양질인 복합재를 제작하기 위한 process의 연구가 대부분이었으며, 역학특성에 관한 상세한 mechanism의 해석은 차후의 과제였다는 생각이다. 복합재료가 높은 가능성 가지고 있는 것은 우주 · 항

공분야에 밀접한 관계가 있기 때문이라고 생각한다. 금속간화합물 복합재료 연구가 재료 혁신에 커다란 역할을 완수할 것이라고 기대한다.

참고문헌

1. T. M. F. Ronald : *Adv. Mater Proc.*, **5** (1989) 29.
2. A. Bose, B. Moore, R. M. German and N. S. Stoloff : *J. Metals*, **40** (1988) 14.
3. D. M. Bowden, P. J. Meschter, L. H. Yu, M. A. Mayers and N. N. Thadhani : *J. Metals*, **40** (1988) 18.
4. G. L. Povirk, J. A. Horton, C. G. McKamey, T. N. Tiegs and S. R. Nutt : *J. Mater. Sci.*, **23** (1988) 3845.
5. J. M. Yang, W. H. Kao and C. T. Liu : *Mater. Sci. Engn.*, **A107** (1989) 81.
6. R. M. German and A. Bose : *Mater. Sci. Engn.*, **A107** (1989) 107.
7. J. M. Yang, W. H. Kao and C. T. Liu : *Met. Trans.*, **20A** (1989) 2459.
8. S. Nourbakhsh, S. L. Liang and H. Margolin : *Adv. Manuf. Prog.*, **3** (1988) 37.
9. C. C. Koch, J. S. C. Jang and S. G. Donnelly : Oak Ridge National Lab., Contract report **19X-43368C**, (1987).
10. T. G. Nieh, J. J. Stephens, J. Wadsworth and C. T. Lim : *Interfaces in Polymer, Ceramics and Metal Matrix Composites*, ed. by H. Ishida, Elsevier, (1988) 215.
11. C. Persad, S. Raghunathan, B. H. Lee, D. L. Bourell, Z. Eliezer and H. L. Markus : *High Temperature/High Performance Composites*, Mat. Research Society, Pittsburgh, (1988) 23.
12. L. Christodoulou, P. A. Parrish and C. R. Crowe : *ibid.*, 29.
13. B. Moore, A. Bose, R. M. German and N. S. Stoloff : *ibid.*, 51.14.D. L. Anton : *ibid.*, 57.
15. R. K. Viswanadham, J. D. Whittenberger, S. K. Mannan and B. Sprissler : *ibid.*, 89.
16. C. K. Elliott, G. R. Odette, G. E. Lucus and J. W. Scheckherd : *ibid.*, 95.
17. J. J. Lewandowski, D. Dimiduk, W. Kerr and M. G. Mendiratta : *ibid.*, 103.
18. 坂本 昭 : 日本国屬學會會報, **27** (1988) 860.
19. 山口 正治, 馬越 佑吉 : 金屬間化合物, 日刊工業新聞社, 제 7 장 (1984).
20. 落合 庄治郎, 長村 光造 : 輕金屬, **38** (1988) 685.
21. 複合材料 Hand Book : 日本複合材料學會編, 日刊工業社, 제 3 장 및 제 5 장.
22. P. Cannon : *J. Metals*, **40** (1988) 10.
23. W. Bunk, P. Esslinger and H. Kellerer : *Materials and Processing-Move into the 90's*, Elsevier Science, Amsterdam, (1989) 327.
24. J. Krestchmer : *Mater. Sci. Technol.*, **4** (1988) 757.
25. K. Aoki and O. Izumi : *J. Jap. Inst. Metals*, **43** (1979) 38.
26. R. B. Pipes, R. C. Wetherhold and J. W. Gillespie Jr : *J. Comp. Mater.*, **12** (1979) 148.
27. S. Ochiai and K. Osamura : *Interfaces in Polymer, Ceramics and Metal Matrix Composites*, Elsevier, (1988) 413.
28. S. Ochiai and K. Osamura : *J. Mater. Sci.*, **23** (1988) 886.
29. J. M. Hedgepath : NASA TN **D-882** (1961).
30. J. G. Goree and R. S. Gross : *Eng. Frac. Mech.*, **13** (1980) 563.
31. S. Ochiai, K. Abe and K. Osamura : *Z. Metallkde.*, **76** (1985) 299.
32. J. A. Narin : *J. Comp. Mater.*, **22** (1988) 561.
33. S. Ochiai and K. Osamura : *Met. Trans.*, **19A** (1988) 1499.
34. 落合 庄治郎, 長村 光造 : 鐵釗 鋼, **75** (1989) 1730.
35. S. Ochiai and K. Osamura : *J. Mater. Sci.*, **24** (1989) 3536.
36. S. Ochiai and K. Osamura : *Met. Trans.*, **20A** (1991) 1121.
37. A. G. Metcalfe and M. J. Klein : *Interface in Metal Matrix Composites*, Academic Press, (1974) 125.
38. P. W. Heitman, L. A. Shepard and T. H. Courtney : *J. Mech. Phys. Sol.*, **21** (1973) 75.
39. S. Ochiai and Y. Murakami : *Met. Trans.*, **12A** (1981) 1155.
40. S. Ochiai, K. Osamura and Y. Murakami : Proc. ICCM-IV, JSCM, (1982) 1331.
41. S. Ochiai, K. Osamura and Y. Murakami : *Z. Metallkde.*, **74** (1983) 33.
42. S. Ochiai : *Application of Fracture Mechanics to Composite Materials*, Elsevier, (1989) 491.
43. A. Kelly and W. R. Tyson : *J. Mech. Phys. Sol.*, **13** (1965) 329.
44. S. Ochiai and K. Osamura : *Z. Metallkde.*, **77** (1986) 255.
45. S. Ochiai and K. Osamura : *J. Mater. Sci.*, **21** (1986) 2735.