

액상소결법에 의한 탄화규소 제조시 소결조제와 온도의 영향

정헌채* · 윤한기**

*동의대학교 기계공학과 대학원

**동의대학교 기계공학부

Influence of Sintering Additives and Temperature on Fabrication of LPS-SiC

HUN-CHAE JUNG*, HAN-KI YOON**

*Department of Mechanical Engineering, Graduate school of Dong-Eui University, Busan, Korea

**Division of Mechanical Engineering, Dong-eui University, Busan, Korea

KEY WORDS: Liquid Phase Sintering 액상소결, Hot Press 핫 프레스, Sintering Temperature 소결온도, Additives Composition 소결 조제 조성비, Strength Property 강도특성

ABSTRACT: SiC materials have been extensively studied for high temperature components in advanced energy system and advanced gas turbine because it has excellent high temperature strength, low coefficient of thermal expansion, good resistance to oxidation and good thermal and chemical stability etc. However, the brittle characteristics of SiC such as low fracture toughness and low strain-to fracture still impose a severe limitation on practical applications of SiC materials. For these reasons, SiC/SiC composites can be considered as a promising for various structural materials, because of their good fracture toughness compared with monolithic SiC ceramics. But, high temperature and pressure lead to the degradation of the reinforcing fiber during the hot pressing. Therefore, reduction of sintering temperature and pressure is key requirements for the fabrication of SiC/SiC composites by hot pressing method. In the present work, monolithic Liquid Phase Sintered SiC (LPS-SiC) was fabricated by hot pressing method in Ar atmosphere at 1800°C under 20MPa using Al₂O₃, Y₂O₃ and SiO₂ as sintering additives in order to low sintering temperature and sintering pressure. The starting powder was high purity β-SiC nano-powder with an average particle size of 30nm. The characterization of LPS-SiC was investigated by means of SEM and three point bending test. Base on the composition of sintering additives-, microstructure- and mechanical property correlation, the compositions of sintering additives are discussed

1. 서 론

세라믹스는 금속재료에 비해 높은 강도와 용점을 지니는 물질로서 내열성 및 내마모성, 화학적 안정성, 우수한 기계적 특성 등을 지닌 구조용 세라믹스에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히 항공·우주, 자동차, 에너지등과 같은 산업이 발전함에 따라 초고온에서도 기계적 특성을 유지하고, 보다 열악한 환경에서의 적용이 가능한 구조용 세라믹스의 개발이 시급히 요구되고 있는 실정이다. 대표적인 구조용 세라믹스 중 하나인 탄화규소(SiC)는 1400°C 이상의 초고온에서도 강도와 강성이 다른 세라믹스에 비해서 우수하고 내마모성, 내산화성, 내식성, 크리프에 대한 저항성 및 고온에서의 화학적 안정성 등과 같은 특성이 아주 우수하여, 차세대에너지원인 핵융합로와 가스터빈 등의 구조재료로서 관심을 받아오고 있다(M. Ohring, 1995, Y. H. Pa가등, 2003).

그러나 대부분의 세라믹 재료와 마찬가지로 SiC 역시 파괴인성이 낮다는 단점을 가지고 있으므로 이를 보완하기 위해 SiC의

상변태 제어를 이용하는 미세조직적 연구, 제조 방법을 변화시키는 연구, 휘스커 또는 섬유를 첨가한 복합재료의 제조에 대한 연구들이 국내외적으로 활발히 이루어지고 있다(N. P. Padture, B. R. Lawn, 1994, S. P. Lee등, 2002). 특히 SiC/SiC(SiC섬유강화 SiC) 복합재료의 경우에는 중성자나 이온에 의한 조사손상이 다른 세라믹스에 비해서 적다는 장점을 가지고 있으므로 핵융합의 제1벽, 블랭킷 및 다이버터 등과 같은 구조용 부품에 적용이 가능한 재료이다(L. L. Snead등, 1996, A.R. Raffray등, 2001, A. Hasegawa등,2000).

SiC/SiC 복합재료는 주로 화학증착법(CVI), 고분자주입 및 열분해법(PIP), 반응소결법(RS)등으로 제조되고 있다(A. Koh yama등, 2000, S. Sharafat등, 1995). 하지만, 이러한 방법들은 제조시간이 길고, 고비용이 든다는 단점을 가지고 있으며, 또한 10~20 vol%의 높은 기공률로 인하여 낮은 기계적 특성과 열적 특성을 나타내고 있다(P. Fenici, H. W. Scholz, 1994). 반면에 핫 프레스법(HP)의 경우에는 온도와 압력이 동시에 주어지므로 높은 소결특성을 보이고 있다. 그러나 복합재료 제조시 높은 소결 온도와 압력은 강화제로 사용되는 SiC섬유가 손상을 입게 되어 복합재료의 특성을 저하시키는 원인이므로 낮은 소결온도에서 제조하는 것이 중요하다(Y. H. Park등, 2004).

제1저자 정헌채 연락처: 부산시 진구 가야동 업광로 995

051-890-2109 hun-chaе@deu.ac.kr

Table 1 Batch composition and processing condition of LPS-SiC materia

Specimen ID	Sintering Additives	Process Temperature (°C)	Process Pressure (MPa)	Maturing Time
A4Y6-1760	Al ₂ O ₃ : Y ₂ O ₃ =40 : 60	1760	20	1hr
A4Y6-1780	Al ₂ O ₃ : Y ₂ O ₃ =40 : 60	1780		
A4Y6-1800	Al ₂ O ₃ : Y ₂ O ₃ =40 : 60	1800		
A6Y4-1760	Al ₂ O ₃ : Y ₂ O ₃ =60 : 40	1760		
A6Y4-1780	Al ₂ O ₃ : Y ₂ O ₃ =60 : 40	1780		
A6Y4-1800	Al ₂ O ₃ : Y ₂ O ₃ =60 : 40	1800		
AYS-1760	Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃ + SiO ₂	1760		
AYS-1780	Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃ + SiO ₂	1780		
AYS-1800	Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃ + SiO ₂	1800		

본 연구에서는 SiC_f/SiC 복합재료의 기지재로 사용되는 SiC 세라믹스를 β-SiC 나노파우더와 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ 시스템을 소결조제로 첨가하여 소결온도 1760°C~1800°C에서 HP법을 이용하여 제조하고 평가하였으며, SiC 세라믹스의 기계적 특성에 미치는 소결조제의 조성비와 소결온도의 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시험편 제조

본 연구에서는 평균입자의 크기가 30 nm인 β-SiC (Marketch International Inc., USA)을 사용하였으며, Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂ (High Purity Chemical, Japan)가 소결조제로 사용되었으며, 소결조제의 조성비와 소결조건을 Table 1에 나타내었다. 각각의 분말들은 아세톤이 담겨있는 ZrO₂용기에서 12시간 동안 혼합과정을 거친 후 24시간 이상 건조시켰다. 이렇게 얻어진 혼합분말을 그래파이트 급형에 넣은 후 Hot Press를 이용하여 가압소결하였다. Fig.1은 본 연구에서 사용된 Hot Press 장비로서, 카본 발열체를 이용하여 가열하며, 상부 펀치를 이용하여 가압하는 형식을 취하고 있다. 소결온도는 1760°C, 1780°C, 1800°C에서 소결하였으며, Hot Press과정은 목표온도까지 10°C/min의 승

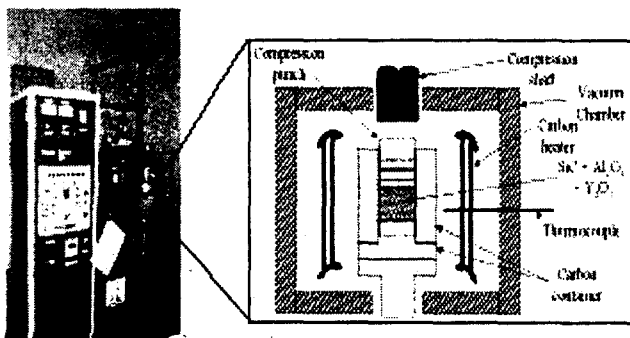


Fig.1 Picture and schematic diagram of hot-pressing machine

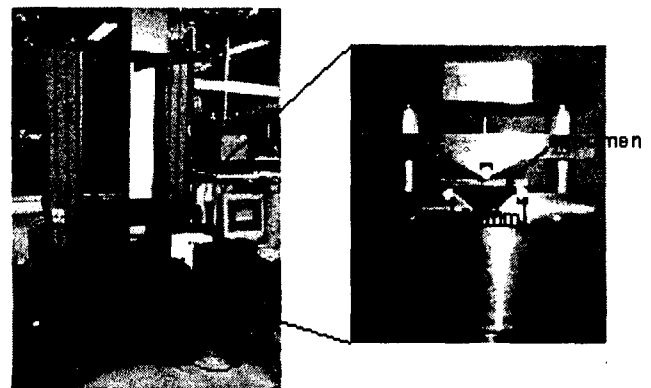


Fig. 2 Material test machine (INSTRON-5581) and 3-point bending jig

온속도로 가열하였으며, 목표온도에서 1시간을 유지하였다. 소결압력은 20 MPa로 가압하였으며, Ar분위기에서 실시하였다.

2.2 기계적 특성 평가

아르카메데스의 원리를 이용하여 소결밀도를 측정하였으며, 이론밀도에 대한 소결밀도의 비를 백분율로 환산하여 상대밀도를 계산하였다. 굽힘시험을 실시하기 위하여 소결된 시험편을 4^(w) mm×22^(L) mm×2.5^(T) mm의 크기로 가공하였으며, Fig. 2의 INSTRON (Model 5581, USA)장비를 사용하여 3점굽힘시험을 실시하였다. 아래쪽 지지대의 간격이 18 mm인 지그를 사용하였으며, 크로스헤드 스피드는 0.1 mm/min으로 설정하였다. 소결체의 파단면은 주사전자현미경 (Model JSM-6700F, JEOL, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 SiC 세라믹스의 소결밀도

SiC_f/SiC 복합재료 제조시 1800°C 이상의 소결온도에서는 SiC 함유가 손상을 일으키게 된다. 소결조제로서 Al₂O₃, Y₂O₃,

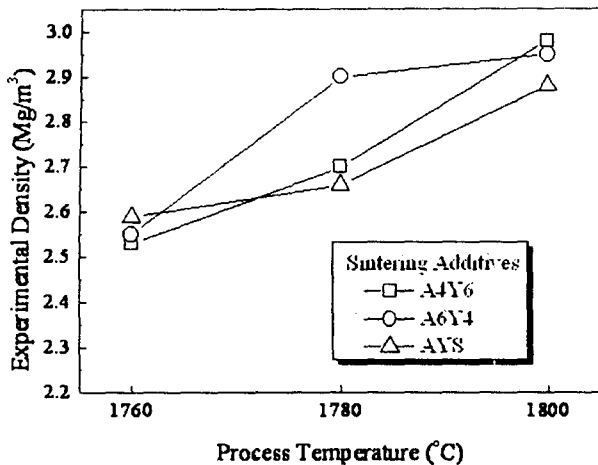


Fig. 3 Effect of sintering additives and process temperature on the densification for LPS-SiC

SiO₂를 사용할 경우 낮은 소결온도에서 SiC 소결체의 치밀화가 가능하다고 보고되고 있다. 하지만 기존의 연구에서 SiC 마이크 로 파우더를 사용할 경우 1800 °C이하의 소결온도에서는 치밀화 된 SiC 소결체를 얻지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 소결온 도를 낮추기 위하여 SiC 나노 파우더, 소결조제 Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂를 사용하였다. Fig. 3은 소결온도와 소결조제의 조성비에 따른 SiC 소결체의 밀도를 보여주고 있는 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이 일반적인 소결이론 중 하나인 소결온도가 증가함에 따라 소결밀도가 향상된다는 것에 부합하는 양상을 띠고 있다. 1800 °C에서 제조된 LPS-SiC의 경우 Al₂O₃-Y₂O₃시스템의 경우가 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂시스템의 경우보다 더욱더 치밀한 LPS-SiC 를 얻을 수 있었으며, 95%이상의 높은 상대밀도를 보이고 있다. 소결조제로 Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂를 첨가하여 LPS-SiC를 제조할 경우 최소한 1800 °C 이상의 온도에서 Hot Pressing 과정을 실시 하여야 치밀한 구조를 지니는 LPS-SiC를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

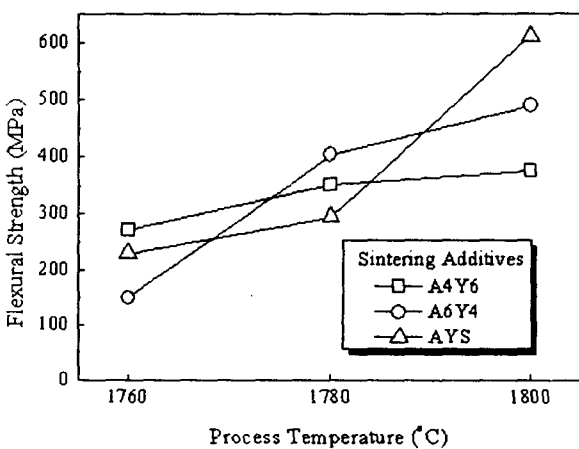


Fig. 4 Effect of sintering additives and process temperature on the flexural strength for LPS-SiC

3.2 SiC 세라믹스의 굽힘강도

Fig. 4는 각각 세 종류의 소결온도에서 제조한 LPS-SiC 세라 미스 시험편의 굽힘 강도를 나타내고 있는 그래프이다. 굽힘 강 도의 값은 각각 4번의 실험에서의 평균값을 계산하여 나타내었 다. 굽힘 강도의 경우 밀도와 마찬가지로 소결온도가 증가함에 따라 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 1760 °C에서 제조한 LPS-SiC의 경우 밀도와 마찬가지로 아주 낮은 굽힘 강도를 나타 내고 있으며, 특히 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂시스템의 경우 약 220 MPa의 낮은 값을 나타내고 있다. 소결온도 1780 °C의 경우 소결조제로 Al₂O₃-Y₂O₃시스템을 이용한 경우가 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂시스템의 경우보다 높은 굽힘 강도 값을 나타내었다. 그러나 소결온도 1800 °C의 경우 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂시스템을 이용하여 제조한 LPS-SiC의 굽힘 강도는 약 600 MPa로 Al₂O₃-Y₂O₃시스템보다 아 주 높은 값을 나타내었다. 이는 첨가된 소결조제들인 Al₂O₃, Y₂O₃, 그리고 SiO₂가 1800 °C의 온도에서 서로 액상을 형성 시켜 SiC 소결을 촉진시키는 이상적인 액상소결 메커니즘이 발 생되었다는 것을 알 수 있으며, 반면 1760 °C에서는 액상을 형성 시키지 못하여 SiC의 소결과정에서 아무런 영향을 미치지 않았 다는 것을 알 수 있다. 또한 이 값은 다른 연구의 결과보다 높 은 값으로 이는 본 연구에서 SiC 나노분말을 사용하여 치밀한 소결체를 얻은 것이 굽힘 강도의 향상에 도움이 되었다는 것을 알 수 있다. 따라서 SiC 나노분말을 Al₂O₃, Y₂O₃, 그리고 SiO₂를 소결조제로 첨가하여 1800 °C에서 Hot Pressing 작업으로 LPS-SiC 세라믹스를 제조할 경우 액상소결 과정이 비교적 양호 하게 이루어진다는 것을 알 수 있으며, 취성이 강하다는 SiC 세 라믹스의 단점을 보완하기 위하여 SiC첨유를 첨가해 복합재료를 이 온도에서 제조할 경우 SiC 함유가 소결과정에서 열에 의 해 받게 되는 손상을 줄일 수 있어 우수한 특성을 지니는 SiC/SiC 복합재료를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

3.3 SiC 세라믹스의 파단면 분석

본 연구에서는 Hot Pressing 과정을 통하여 제조된 LPS-SiC 세라믹스 소결체에 대해서 굽힘실험 후 시험편의 파단면을 주 사전자현미경을 통하여 분석하였다. Fig. 5는 1800 °C에서 소결 한 각각의 LPS-SiC 시험편의 3점 굽힘실험후의 파단면을 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. 모든 시험편의 경우 30nm의 입자크기를 가지는 초기 분말보다 성장하였으며, 이것이 다른 소결온도보다 우수한 굽힘 강도를 나타내는 이유로 사료되어 진다. 특히 AYS-1800의 시험편의 경우 입자크기 150nm의 각 형으로 성장한 것을 확인할 수 있었으며, 발생하는 균열은 입 자의 경계면을 따라서 진행되는 입계파괴의 양상을 띠고 있다 는 것을 알 수 있었다. 따라서 소결조제로 Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂를 첨가하여 LPS-SiC를 제조할 경우 1800 °C의 소결온도에서 소결 을 실시하여야 비교적 우수한 미세구조를 갖게 되어 소결밀도 와 기계적 특성이 뛰어난 LPS-SiC 세라믹스를 제조할 수 있다. 한편 Al₂O₃-Y₂O₃시스템의 두 가지 시험편을 비교한 결과 A4Y6-1800 (Fig. 3 (a))의 시험편이 A6Y4-1800 (Fig. 3 (b))의 시험편보다 입자의 성장이 더 큰 것을 확인할 수 있다. 하지만 A4Y6-1800의 시험편에서 유리상이 발견되었으며, 이것이

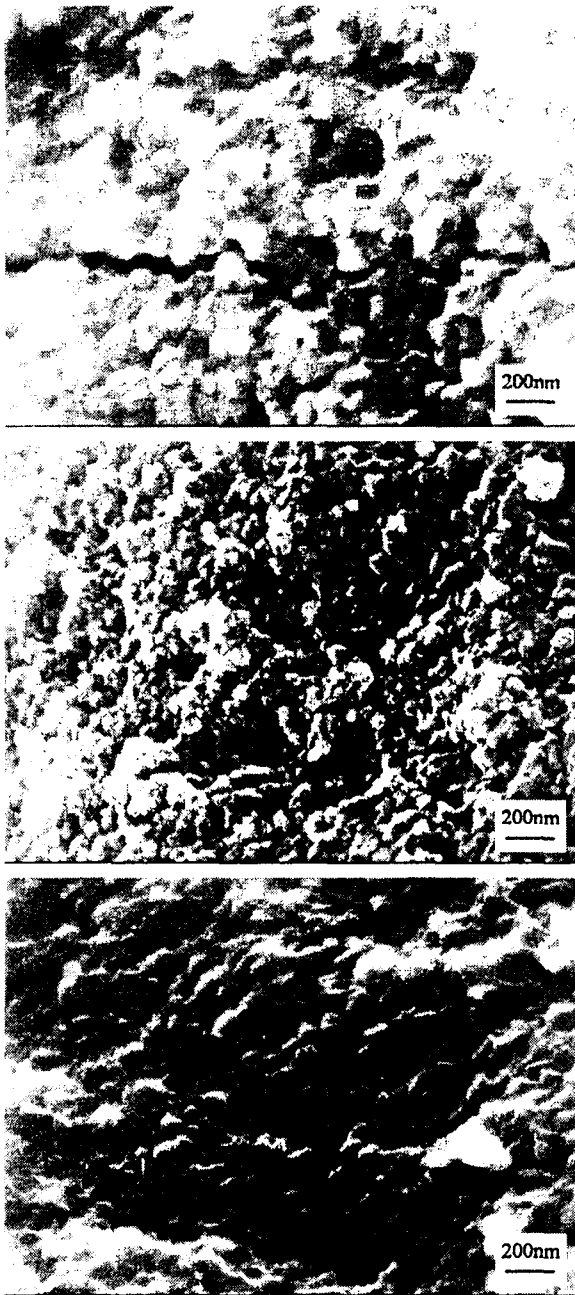


Fig. 5 SEM micrographs of the fracture surface of LPS-SiC after three-point bending test. (a) A4Y6-1800, (b) A6Y4-1800, (c) AYS-1800

A6Y4-1800의 시험편보다 입자가 더 크게 성장함에도 불구하고 낮은 기계적 특성을 나타내는 요인임을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 평균입자의 크기가 30 nm인 SiC 나노분말과 소결조제로서 Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 시스템을 이용해 LPS-SiC를 제조함에 있어서 소결특성 및 기계적 특성에 미치는 소결온도와 소결조제의 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었

다.

(1) 1800 °C에서 제조한 LPS-SiC의 경우 소결조제로서 Al_2O_3 - Y_2O_3 시스템을 사용한 경우가 Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 시스템을 사용한 경우보다 더욱 높은 밀도 값을 나타내었다. 본 연구에서 제조한 LPS-SiC의 경우 소결조제로서 Al_2O_3 - Y_2O_3 시스템을 사용하고 소결온도가 1800 °C인 경우 95%이상의 상대밀도를 가지는 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

(2) 1760 °C에서 제조한 LPS-SiC의 경우 아주 낮은 굽힘 강도를 나타내고 있으며, 소결온도 1800 °C의 경우 Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 시스템을 이용하여 제조한 LPS-SiC의 굽힘 강도는 약 600 MPa로 Al_2O_3 - Y_2O_3 시스템보다 아주 높은 값을 나타내었다.

(3) 모든 시험편의 경우 30 nm의 입자크기를 가지는 초기 분말보다 성장하였으며, AYS-1800의 시험편의 경우 입자크기 150 nm의 각형으로 성장한 것을 확인할 수 있었다. A4Y6-1800의 시험편에서 유리상이 발견되었으며, 이것이 A6Y4-1800의 시험편보다 입자가 더 크게 성장함에도 불구하고 낮은 기계적 특성을 나타내는 요인임을 알 수 있었다.

후 기

이 연구는 한일공동연구 과제번호 F01-2004-000-10014-0의 일부분이며 관계자에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

- M. Ohring (1995). "Engineering Materials Science", ACADEMIC PRESS, ISBN 0-12-524995-0.
- Y. H. Park, H. K. Yoon, G. G. Lee, J. G. Lee, Y. Katoh, A. Kohyama (2003). "Fabrication and High Temperature Flexural Strength Properties of Monolithic SiC Fabricated by Liquid-Phase Sintering Method", Proceedings of the KSME Busan Branch 2003 Springtime Annual Meeting, pp. 59~63.
- N. P. Padture, B. R. Lawn (1994). "Toughness Properties of a Silicon Carbide with and in Situ Induced Heterogeneous Grain Structure", Journal of American Ceramic Society, Vol. 77, No. 10, pp. 853~859.
- S. P. Lee, H. K. Yoon, J. S. Park, Y. Katoh, A. Kohyama, D. H. Kim, J. K. Lee (2002). "Reaction Sintering Process of Tyranno SA/SiC Composites and their Characterization", Fusion Engineering and Design, Vol. 61-62, pp. 717~722.
- L. L. Snead, R. H. Jones, A. Kohyama and P. Fencic (1996). "Status of silicon carbide composites for fusion", Journal of Nuclear Materials, Vol. 233-237, pp. 26~36.
- A. R. Raffray, R. Jones, G. Aiello, M. Billone, L. Giancarli, H. Golfier, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, S. Nishio, B. Riccardi and M. S. Tillack (2001). "Design and material issues for high performance SiCf/SiC-based fusion power cores," Fusion Engineering and Design, Vol. 55, pp. 55~95.

- A. Hasegawa, A. Kohyama, R. H. Jones, L. L. Snead, B. Riccardi and P. Fenici (2000). "Critical issues and current status of SiC/SiC composites for fusion," *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 283-287, pp. 128~137.
- A. Kohyama, M. Seki, K. Abe, T. Muroga, H. Matsui, S. Jitsukawa and S. Matsuda (2000). "Interactions between fusion materials R&D and other technologies", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 283-287, pp. 20~27.
- S. Sharafat, R. H. Jones, A. Kohyama and P. Fenici (1995). "Status and prospects for SiC-SiC composite materials development for fusion applications", *Fusion Engineering and Design*, Vol. 29, pp 411-420.
- P. Fenici and H. W. Scholz (1994). "Advanced low-activation materials. Fibre-reinforced ceramic composites", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 212-215, pp. 60-68.
- Y. H. Park, D. H. Kim, H. K. Yoon and A. Kohyama (2004). "Fabrication and Strength Properties of LPS-SiC Ceramics", *ISASC-2004*, June 20-23, 2004, Hotel Hyundai, Gyeongju, Korea.