

# LPS-SiC 세라믹스 제조특성에 미치는 소결온도의 영향

박이현<sup>†</sup> · 정헌채\* · 김동현\* · 윤한기\*\* · A. Kohyama\*\*\*

## Effects of Sintering Temperature on Fabrication Properties of LPS-SiC Ceramics

Yi-Hyun Park, Hun-Chae Jung, Dong-Hyun Kim, Han-Ki Yoon, Akira Kohyam

**Key Words:** Liquid Phase Sintering(액상소결), SiC(탄화규소), SiC<sub>f</sub>/SiC Composite(탄화규소 섬유 강화 탄화규소 복합재료), Sintering Temperature(소결온도), Monolithic(단일체)

### Abstract

SiC materials have been extensively studied for high temperature components in advanced energy system and advanced gas turbine. 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<sub>f</sub>/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<sub>f</sub>/SiC composites by hot pressing method.

In the present work, Monolithic LPS-SiC was fabricated by hot pressing method in Ar atmosphere at 1760 °C, 1780 °C, 1800 °C and 1820 °C under 20 MPa using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system as sintering additives in order to low sintering temperature. The starting powder was high purity β-SiC nano-powder with an average particle size of 30 nm. Monolithic LPS-SiC was evaluated in terms of sintering density, micro-structure, flexural strength, elastic modulus and so on. Sintered density, flexural strength and elastic modulus of fabricated LPS-SiC increased with increasing the sintering temperature. In the micro-structure of this specimen, it was found that grain of sintered body was grown from 30 nm to 200 nm.

### 1. 서 론

금속결합이 아닌 공유결합으로 이루어진 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, 에너지 등과 같은 산업이 급속도로 발전함에 따라 초고온에서도 기계적 특성을 유지하고, 보다 열악한 환경에서의 적용이 가능한 구조용 세라믹스의 개발이 시급히 요구되고 있는 실정이다. 대표적인 구조용 세라믹스 중 하나인 SiC(탄화규소)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 많은 연구자들로부터 관심을 받아오고 있다<sup>(1-3)</sup>.

1970년대에 S.Prochazka<sup>(4)</sup>에 의해 보론 및 카본을 첨가한 상압소결 SiC가 제조되었으나 2000 °C 이상의 높은 소결온도를 요구하며 소결체가 우수

† 동의대학교 대학원 기계공학과  
E-mail : 02gm086@deu.ac.kr  
TEL : (051)890-2109 FAX : (051)890-2232

\* 동의대학교 대학원 기계공학과

\*\* 동의대학교 기계공학부

\*\*\* 교토대학 에너지이공학 연구소

한 기계적 특성을 지니지 못하여 구조용 재료로서의 적용이 제한되었다. 그 후 M. Omori<sup>(5)</sup>에 의해서 SiC의 액상소결법이 처음 개발되면서 자동차 엔진용 부품 및 초고온용 가스터빈 부품 등과 같은 구체적인 SiC의 적용분야에 대해서 현재 많은 연구들이 진행되고 있다.

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 있는 실정이다<sup>(6, 7)</sup>. 특히, SiC섬유를 강화재로 사용하여 인성을 부여한 SiC<sub>f</sub>/SiC 복합재료의 경우에는 중성자나 이온에 의한 조사손상이 다른 세라믹스에 비해서 적다는 장점을 가지고 있으므로 대체에너지원으로 개발되고 있는 핵융합로의 제1벽, 블랭킷 및 다이버터 등과 같은 구조용 부품에 적용을 하고자 한다<sup>(8, 9)</sup>.

현재까지 분말소결법을 이용하여 SiC<sub>f</sub>/SiC 복합재료를 제조할 경우 드러나는 가장 큰 문제점으로는 높은 소결온도와 압력에 의해서 강화재로 사용되는 SiC섬유가 손상을 입게 되어 복합재료의 특성을 저하시키는 것이므로 낮은 소결온도에서 복합재료를 제조하는 것이 중요한 과제 중 하나이다.

따라서 본 연구에서는 SiC<sub>f</sub>/SiC 복합재료의 기지재로 사용되는 SiC 세라믹스의 제조조건 최적화를 위해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>시스템을 소결조제로 첨가해 여러 온도에서 소결하고 평가하여 기계적 특성에 미치는 소결온도의 영향을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시험편 제조

본 연구에서는 평균입자의 크기가 30 nm이하인 β-SiC분말(Marketech International, USA)을 사용하였으며, Fig. 1은 SiC나노분말을 주사전자현미경을 통하여 관찰한 사진을 보여주고 있다. 소결조제로 사용된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(High Purity Chemicals, Japan)와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(High Purity Chemicals, Japan)의 입자크기는 각각 0.3 μm와 0.4 μm이며, 60 : 40의 질량비로 첨가되었다. 각각의 분말들은 아세톤이 담겨 있는

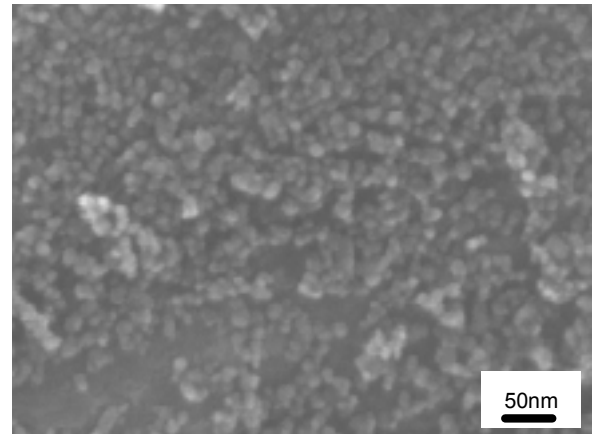


Fig. 1 Scanning electron micrograph of SiC starting powder

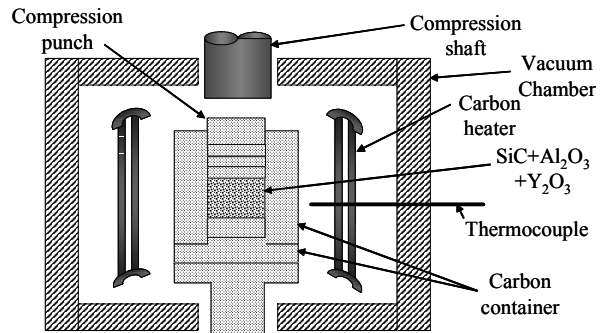


Fig. 2 Schematic diagram of hot pressing machine

ZrO<sub>2</sub> 용기에서 12시간 동안 혼합과정을 거친 후 건조기를 이용하여 24시간 이상 건조시켰다.

이렇게 얻어진 혼합분말을 그라파이트 금형에 넣고 Hot Pressing 과정을 거치게 되었다. Hot Pressing 장비는 Fig. 2의 개략도에서 볼 수 있듯이 카본 발열체를 이용하여 가열하며, 상부 펀치를 이용하여 가압하는 형식을 취하고 있다. 온도는 1760 °C, 1780 °C, 1800 °C 및 1820 °C의 네 가지 조건에서 소결하였으며, Hot Pressing 과정은 목표한 온도까지 10 °C/min의 승온속도로 가열하여 1시간을 유지하였으며, 압력은 20 MPa로 가압하고 Ar 분위기에서 실시하였다.

이렇게 제조된 소결체는 3점 굽힘시험을 실시하기 위해서 dicing saw (DAD522, DISCO, Japan) 장비를 이용해 3 × 4 × 22mm<sup>3</sup>의 크기로 절단하여 굽힘시험편을 가공하였다.

### 2.2 소결 특성 평가

아르키메데스의 원리를 이용하여 소결밀도를 측정하였으며, 이론밀도에 대한 소결밀도의 비를

백분율로 환산하여 상대밀도를 계산하였다.

굽힘강도를 평가하기 위해서 Instron (Model 5581, UAS) 장비를 이용하여 3점 굽힘시험을 실시하였으며, 아래쪽 지지대의 간격이 18 mm인 지그를 사용하였고, 시험기의 크로스헤드 스피드는 0.5 mm/min으로 설정하였다.

소결체의 미세구조 및 파단면 관찰은 주사전자현미경 (Scanning Electro Microscope)을 이용하였으며, 다이아몬드 연마기를 이용하여 표면을 0.1  $\mu\text{m}$ 까지 연마한 후 미세구조를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 소결밀도에 미치는 소결온도의 영향

Fig. 3은 각 소결온도에서 제조된 SiC 소결체의 측정된 소결밀도 및 복합법칙에 의해서 계산된 이론밀도에 대한 소결밀도의 비를 백분율로 나타낸 상대밀도를 보여주고 있는 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이 일반적인 소결이론 중 하나인 소결온도가 증가함에 따라 소결밀도가 향상된다는 것에 부합하는 양상을 띠고 있다. 1760 °C에서 1800 °C로 소결온도가 높아질수록 밀도가 큰 폭으로 상승하는 것을 알 수 있으나 1800 °C에서 1820 °C로 소결온도가 증가했을 경우에는 밀도에 대한 변화가 거의 일어나지 않는 것을 볼 수 있다. 또한 1800 °C 이상의 온도에서 소결한 시험편의 경우에는 95 % 이상의 높은 상대밀도를 보이고 있으며, 1800 °C 이하의 소결온도에서 제조된 시험편의 경우에는 90 % 이하의 상대밀도를 보이

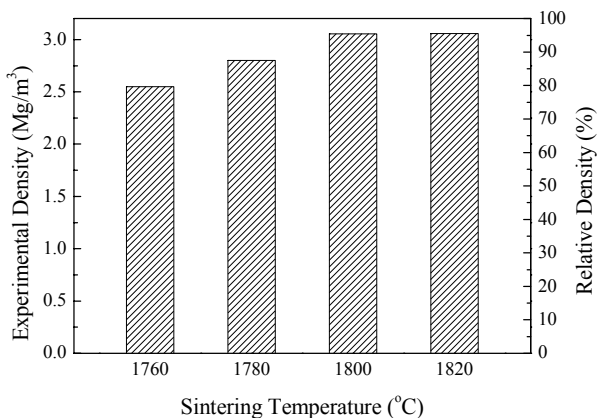


Fig. 3 Experimental and relative density of SiC sintered body

고 있다. 즉, 소결조제로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 60 : 40의 비율로 첨가하여 LPS-SiC를 제조할 경우 최소한 1800 °C 이상의 온도에서 Hot Pressing 과정을 실시하여야 치밀한 구조를 지니는 LPS-SiC를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

그리고 1760 °C에서 소결한 시험편은 약 83 %의 낮은 상대밀도를 보이고 있는 것을 볼 수 있는데, 이것은 LPS-SiC를 제조할 경우 액상이 생성되는 메커니즘을 살펴보면 SiC 입자의 표면에 존재하고 있는  $\text{SiO}_2$ 와 소결 조제로 첨가한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 가 서로 반응을 하여 적절한 온도에서 액상을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 액상은 SiC 입자들의 소결을 촉진시키는 역할을 하게 되어 소결특성을 향상시킨다. 그러나 1760 °C의 온도에서는 액상소결에 반드시 필요한 소결조제들에 의해 형성되는 액상이 생성되지 못하여 결국 SiC의 소결을 촉진시키지 못한 것으로 보여진다. 이러한 현상은 3.3절의 미세구조에서도 확인을 할 수 있었다.

#### 3.2 기계적 특성에 미치는 소결온도의 영향

Fig. 4와 Fig. 5는 각각 네 종류의 소결온도에서 제조한 LPS-SiC 세라믹스 시험편의 굽힘강도와 탄성계수를 나타내고 있는 그래프이다. 먼저 Fig. 4의 굽힘강도를 살펴보면 밀도와 마찬가지로 소결온도가 증가함에 따라 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 소결밀도가 아주 낮았던 1760 °C에서 제조한 LPS-SiC의 경우 굽힘 강도에서도 약 150 MPa의 아주 낮은 값을 나타내고 있다. 특이한 사항은 1820 °C에서 소결한 시험편의 경우에는 일반적인 Hot Pressing법으로 제조된 SiC 소결체의 굽힘강도가 약 600 MPa인 것에 비해서 아주 높은 값인 약 900 MPa의 굽힘강도를 가지는 것으로 나타났다. 또한 Fig. 5에서 탄성계수를 살펴보면 탄성계수 역시 소결온도가 증가함에 따라서 값이 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 1760 °C에서 소결된 시험편의 탄성계수는 약 60 GPa로 낮은 반면 가장 높은 온도인 1820 °C에서 제조한 LPS-SiC의 경우가 약 220 GPa로 우수한 탄성계수 값을 보이고 있다. 이는 첨가된 소결조제들인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Y}_2\text{O}_3$  그리고 SiC 표면에 존재하고 있는  $\text{SiO}_2$ 가 1820 °C의 온도에서 서로 액상을 형성시켜 SiC 소결을 촉진시키는 이상적인 액상소결 메커니즘이 발생되었다는 것을 알 수 있으며, 반면

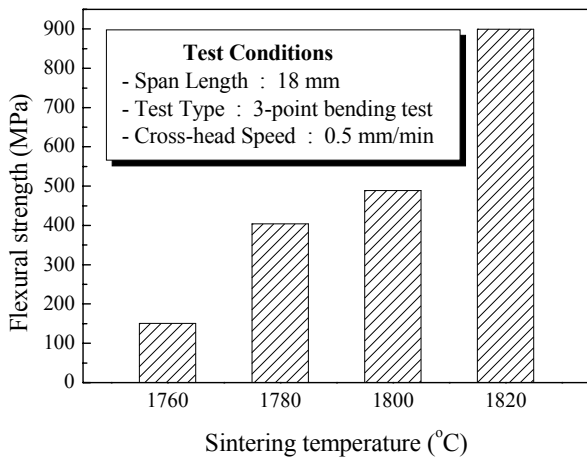


Fig. 4 Flexural strength of LPS-SiC ceramics

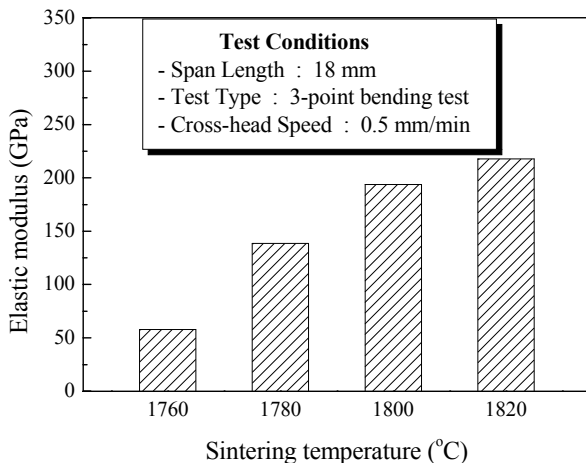


Fig. 5 Elastic modulus of LPS-SiC ceramics

1760 °C에서는 액상을 형성시키지 못하여 SiC의 소결과정에서 아무런 영향을 미치지 않았다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5의 탄성계수 그래프에서 1800 °C에서 소결한 시험편과 1820 °C의 소결온도에서 제조한 시험편의 탄성계수를 비교하였을 때 1800 °C의 온도에서 제조한 시험편은 약 200 MPa이며, 1820 °C의 온도에서 제조한 시험편은 약 220 MPa로 큰 차이가 나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 소결하기 어려운 물질인 SiC 분말을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 소결조제로 첨가하여 1800 °C에서 Hot Pressing 작업으로 LPS-SiC 세라믹스를 제조하여도 액상소결 과정이 비교적 양호하게 이루어진다는 것을 의미하는 것이며, 취성이 강하다는 세라믹스의 단점을 보완하기 위하여 SiC 첨유를 첨가해 복합재료를 이 온도에서 제조할 경우 SiC 첨

유가 소결과정에서 열에 의해 받게 되는 손상을 줄일 수 있어 우수한 특성을 지니는 SiC<sub>f</sub>/SiC 복합재료를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

### 3.3 미세구조 및 파단면 해석

본 연구에서는 Hot Pressing 과정을 통하여 제조된 LPS-SiC 세라믹스 소결체에 대해서 미세구조 관찰 및 굽힘실험 후 시험편의 파단면을 주사전자현미경을 통하여 분석하였다. Fig. 6은 시료의 성분을 구분할 수 있는 주사전자현미경의 선택사양을 이용하여 얻은 사진이다. 1820 °C의 온도에서 20 MPa의 압력으로 1시간동안 유지를 하면서 소결한 시험편의 중앙부를 나타내고 있다. 사진에서 어두운 회색 영역이 SiC를 나타내는 것이며, 밝은 회색 영역이 소결조제들과 SiC 분말의 표면에 존재하고 있는 SiO<sub>2</sub>가 반응하여 생성된 물질이다. 즉, 이러한 밝은 회색의 영역이 존재한다는 것으로 보아서 본 실험에서 사용된 소결조제인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 전체적으로 많이 첨가됨으로 인해서 SiC의 소결에 필요한 액상의 양보다 과다한 액상이 형성되었다고 볼 수 있다.

Fig. 7은 1760 °C, 1780 °C, 1800 °C 및 1820 °C에서 각각 소결한 LPS-SiC 시험편의 3점 굽힘실험 후의 파단면을 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. 먼저, Fig. 7의 (a)를 살펴보면 평균 입자의 크기가 30 nm인 SiC 나노 분말이 1760 °C에서 소결과정을 거치더라도 입자의 성장이 거의 일어나지 않았다는 것을 확인할 수 있으며, (b)에서도 마찬가지로 입자가 소결과정에 의해서 성장한 것을 관찰할 수 없었다. 또한 입자들이 (c)와 (d)에 비해서 초기 분말과 마찬가지로 원형을 띄고 있으며

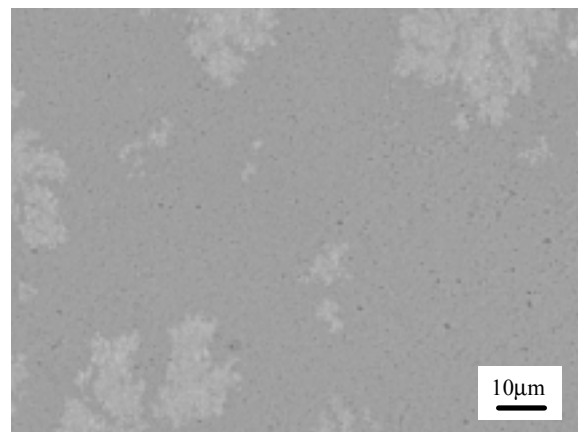
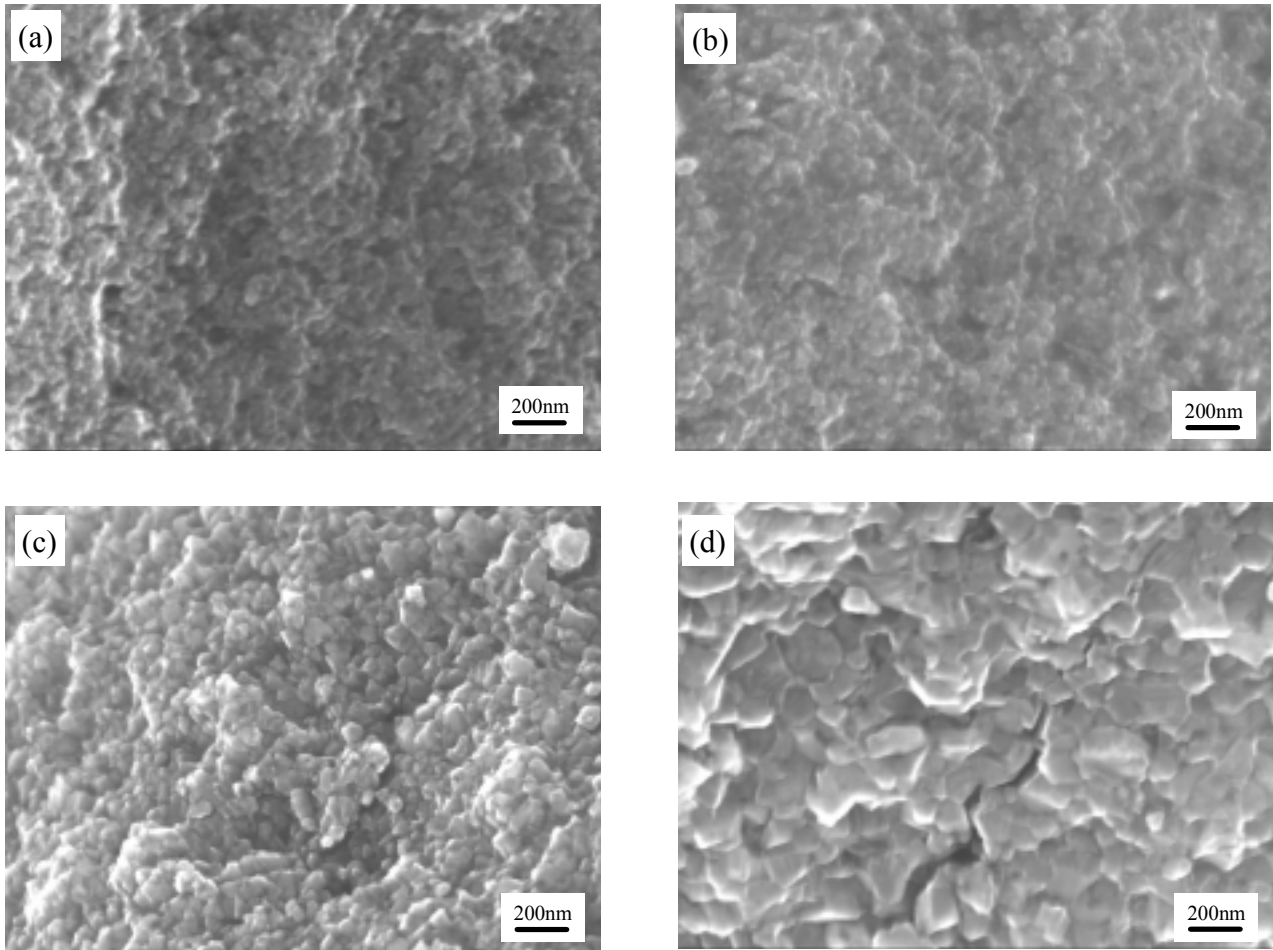


Fig. 6 Composition picture of LPS-SiC sintered at 1820 °C



**Fig. 7** Fracture surface of LPS-SiC ceramics after 3 point bending test  
Sintering temperature (a) 1760 °C (b) 1780 °C (c) 1800 °C (d) 1820 °C

로 치밀하게 이루어지지 못하고 있는 것을 확인할 수 있는데, 이것이 (a)와 (b) 소결체에서는 90% 이하의 상대밀도를 보이는 것과 비교적 낮은 굽힘강도를 보이고 있는 원인이라 할 수 있다. 특히, (a)의 시험편은 (b) 시험편에 비해서 더더욱 입자들이 엉성하게 배열하고 있는 것을 볼 수 있는데 이것이 200 MPa 이하의 낮은 굽힘강도와 100 GPa 이하의 낮은 탄성계수를 나타내는 원인이다. 즉, SEM 사진을 통해서 확인할 수 있듯이 소결조제로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 60:40의 비율로 첨가하여 LPS-SiC 소결체를 제조할 경우에 1780 °C 이하의 온도에서는 소결과정이 이루어지지 않는다는 것을 알 수 있었다.

그리고 Fig. 7의 (c)와 (d)의 사진을 살펴보면 (a)와 (b)의 사진에 비해서 SiC 입자들이 밀도를 높일 수 있는 각형으로 변형되어 치밀하게 배열하고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 비

교적 안정적인 미세구조를 가지고 있기 때문에 95% 이상의 높은 상대밀도와 500 MPa 이상의 굽힘 강도, 200 GPa 이상의 탄성계수를 가질 수 있다는 것을 알 수 있다. 특히, (d)와 같이 1820 °C의 온도에서 제조한 LPS-SiC의 경우에는 30 nm의 크기를 가지는 초기 분말이 약 6배에 달하는 최대 200 nm까지 성장한 것을 확인할 수 있었으며, 발생하는 균열은 입자의 경계면을 따라서 진행되는 입계파괴의 양상을 띄고 있다는 것을 알 수 있었다.

따라서 소결조제로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 60:40의 질량비로 첨가하고 20 MPa의 소결압력으로 LPS-SiC를 제조할 경우 1800 °C 이상의 온도에서 소결을 실시하여야 비교적 우수한 미세구조를 갖게 되어 소결밀도와 기계적 특성이 뛰어난 LPS-SiC 세라믹스를 제조할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 평균 입자의 크기가 30 nm인 SiC 나노분말을 이용해 LPS-SiC를 제조함에 있어서 소결특성 및 기계적 특성에 미치는 소결온도의 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 소결온도가 증가함에 따라서 소결밀도가 증가하여 1800 °C 이상의 온도에서 LPS-SiC를 제조하였을 경우 95 % 이상의 상대밀도를 가지는 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

(2) 1800 °C 이상의 온도에서 제조한 LPS-SiC의 경우에 비교적 높은 굽힘 강도와 탄성계수를 가지는 소결체를 얻을 수 있었다. 특히, 1820 °C에서 제조한 LPS-SiC는 굽힘 강도가 약 900 MPa, 탄성계수가 약 220 GPa로 아주 우수한 강도특성을 보였다.

(3) 1800 °C 이하의 온도에서 제조한 시험편은 초기 SiC 분말의 입자 크기와 형태가 크게 변함이 없으므로 소결 및 기계적 특성이 양호하지 못하였고, 1800 °C 이상의 온도에서 제조한 소결체의 경우에는 SiC 입자들이 이상적인 형태인 각형으로 변형되어 비교적 안정된 미세구조를 지니며, 입자의 크기 또한 최대 200 nm까지 성장하는 것을 확인할 수 있었다.

(4) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 소결조제로 이용하여 LPS-SiC/SiC 복합재료를 제조할 경우 1800 °C에서 소결하는 것이 소결온도에 의한 SiC 섬유의 손상을 줄일 수 있게 되어 우수한 특성을 지니는 복합재료를 제조할 수 있는 조건이라 할 수 있다.

#### 후 기

본 연구는 동의대학교 두뇌한국21(BK21) 지역 대학 육성사업단과 일본 교토대학 에너지이공학 연구소의 지원으로 이루어졌으며, 이에 관계자 여러분께 깊은 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

(1) Y. H. Park, H. K. Yoon, A. Kohyama, 2003, "Fabrication of Monolithic LPS-SiC by the Hot

Pressing Method," *Proceedings of the KSME Busan Branch 2003 Autumn Annual Meeting*, pp. 39~44.

(2) 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.

(3) Y. H. Park, H. K. Yoon, S. P. Lee, W. J. Park, Y. B. Choi, S. C. Huh, 2003, "Sliding Wear Characteristics and Processing of MoSi<sub>2</sub> Composites," *Ceramic Transactions*, Vol. 153, Advances in Ceramic Matrix Composites IX, The American Ceramic Society, pp. 309~316.

(4) S. Prochazka, 1975, "The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide," *Special Ceramics 6*. Edited by P. Popper, British Ceramic Society, pp. 171~181.

(5) M. Omori, H. Takei, 1982, "Pressureless sintering of SiC," *Journal of American Ceramic Society*, Vol.65, No.6, p. 92.

(6) N. P. Padture, B. R. Lawn, 1994, "Toughness Properties of a Silicon Carbide with an in Situ Induced Heterogeneous Grain Structure," *Journal of American Ceramic Society*, Vol.77, No.10, pp. 853~859.

(7) 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.

(8) A. Kohyama, M. Seki, K. Abe, T. Muroga, H. Matsui, S. Jisukawa, S. Matsuda, 2000, "Interactions between fusion materials R&D and other technologies," *Journal of Nuclear Materials*, Vol.283-287, pp. 20~27.

(9) A. Kohyama, Y. Katoh, T. Hinoki, W. Zhang, M. Kotani, 1998, "Progress in the Development of SiC/SiC composites for Advanced Energy Systems : CREST-ACE Program," *Proceeding of Eighth European Conference on Composites Materials*, Vol.4, pp. 15~22.