한국해양공학회 2006년도 추계학술대회 논문집 pp. 158~161

# NITE-SiC 복합재료의 미세구조 특성에 미치는 섬유배열방향 영향

이영주* · 윤한기** · 박준수*** · A. Kohyama***
* 동의대학교 일반대학원 기계공학과
** 동의대학교 기계공학과
*** 교토대학 에너지이공학연구소

# Effects of Fiber Arrangement Direction on Microstructure Characteristics of NITE-SiC Composites

YOUNG-JU LEE*, HAN-KI YOON**, 'JOON-SOO PARK*** and A. Kohyama***
*Department of Mechanical Engineering, Graduate School, Dongeui University, Busan, Korea
**Department of Mechanical Engineering, Dongeui University, Busan, Korea
***Institute of Advanced Energy, Kyoto University, japan

**KEY WORDS:** nano-powder infiltration and transient eutectic method NITE법, SiCf/SiC composites 섬유강화 실리콘 카바이드 복합재료, Tyranno SA fiber 티라노 섬유,

**ABSTRACT:** *SiC materials have been extensively studied for high temperature components in advanced energy conversion system and advanced gas turbine. However, the brittle characteristics of SiC such as low fracture toughness and low strain-to fracture impose a severe limitation on the practical applications of SiC materials. SiC$_f$/SiC composites can be considered as a promising candidate in various structural materials, because of their good fracture toughness. In this composite system, the direction of SiC fiber will give an effect to the mechanical properties. It is therefore important to control a properdirection of SiC fiber for the fabrication of high performance SiC$_f$/SiC composites.*
*In this study, unidirection and two dimension woven structures of SiC$_f$/SiC composites were prepared starting from Tyranno SA fiber. SiC matrix was obtained by nano-powder infiltration and transient eutectoid (NITE) process. Effect of microstructure and density on the sintering temperature in NITE-SiC$_f$/SiC composites are described and discussed with the fiber direction of unidirection and two dimension woven structures.*

## 1. 서 론

SiC 재료는 우수한 고온 강도, 열역학적 안정성 및 중성자 조사에 대한 저항성이 매우 뛰어난 재료이다. 특성이 뛰어나 핵융합로의 제 1벽이나 가스 냉각식 블랑켓(blabket) 주고재료의 후보재료로 평가되어 연구 중에 있다 (Y. H. Park 등, 2003). 그러나 재료 특유의 취성으로 인해 그 사용이 제약을 받고 있는 실정이다. 이러한 단점을 위해 강화섬유를 이용한 복합재료의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고성능 SiC 섬유강화 복합재료(SiC$_f$/SiC)의 개발을 위해서는 고순도의 결정성 SiC 기지재의 성형 및 기기재와 강화섬유 사이의 치밀화가 매우 중요하다 (Y. Kotoh 등, 2004, S. P. Lee 등, 2006.).

SiC의 공유 특성 때문에 소결첨가재와 소결시에 외부압력이 없으면 치밀화된 소결 SiC를 얻기 어렵다. 수년동안 연구되어지고 보고되어진 결과 소결첨가재로 보론 또는 카본을 사용해 2100℃에서 고체 상태의 소결을 실시하였다 (S. Prochazka 등, 1973.). 그러나 Omori와 Takei 등에 의해 용융 금속으로 알루미나 - 이트리아 ($Al_2O_3$ - $Y_2O_3$)를 사용하여 액상을 형성시켜 2000℃이하에서 빠르게 소결이 되는 방법이 개발되어졌다 (M. Omori 등, 1982). $Al_2O_3$ 또는 boron 분말을 혼합해 소결한 밀도보다 소결첨가재 $Al_2O_3$ 와 $Y_2O_3$를 사용해서 소결한 밀도가 항상 높게 나타난다는 보고가 있다 (Tor Grande 등, 1997).

SiC 섬유를 사용한 복합재료에서는 SiC 기지재와 같은 성분의 SiC 혼합 분말을 섬유 다발 사이의 공간에 침투시켜 소결시에 섬유와 섬유를 이어주는 기지재 역할을 하게 해야 한다. 이때, 평균 직경 10μm인 섬유들이 약 800개가 한 다발이므로 그 사이의 공간은 매우 작다. 섬유 다발 사이의 공간에 기지재와 같은 SiC 혼합분말을 제어하는 것이 SiC$_f$/SiC의 특성에 크게 기여 한다. 혼합분말 제어를 위한 하나의 방법으로 주재료인 SiC 분말을 평균 크기가 30nm인, 나노 SiC 분말을 사용함으써 섬유 사이의 작은 공간에 침투가 될 수 있도록 한다. 이러한 방법을 nano-powder infiltration and transient eutectic method, NITE 법이라 한다(A. Kohyama 등, 2002).

따라서 본 연구에서는 소결첨가재 $Al_2O_3$ 와 $Y_2O_3$ 을 첨가하여 NITE법을 사용하여 일방향 섬유와 이방향 섬유의 SiC$_f$/SiC

교신저자 윤한기 연락처: 부산시 진구 가야동 엄광로 995
051-890-1642 hkyoon@deu.ac.kr

를 만들었다. 섬유 배열 방향이 $SiC_f/SiC$ 에 미세구조 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실 험 방 법

### 2.1 시험편제조

본 연구에서는 평균 입자의 크기가 30nm인 Nono SiC 분말 (Marketech international, USA)과 소결 첨가재인 $Al_2O_3$ (High Purity Chemicals) 와 $Y_2O_3$ (High Purity Chemicals)를 60:40의 질량비로 첨가하였다. 각각의 분말들을 아세톤이 담겨있는 지르코니아 용기 속에 넣은 후 지르코니아 볼과 함께 160rpm의 속도로 12시간동안 Ball-Milling으로 혼합과정을 실시하였다. 혼합과정이 끝난 후 슬러리상태의 부말을 24시간 이상 건조시켰다. 이렇게 얻어진 분말을 그라파이트에 반을 넣고 섬유를 위에다 올린다음 남은 분말의 반을 넣었다. 일방향과 이방향 섬유 두 가지 경우를 실시하였다. 섬유에 혼합분말을 침투시키는 과정은 슬러리 상태의 분말 안에 섬유를 완전히 적게 한 뒤에 상온에서 자연건조를 시켰다. 슬러리 상에 아세톤 성분이 완전히 없어지고 건조 분말이 되는데 48시간이상이 소요되었다. 이때 사용된 섬유는 C코팅이 된 Tyranno SA 섬유이다. 이번 연구에서 섬유는 체적분율 15%로 하였다. 채워진 그라파이트 금형을 Ar 분위기속에서 Hot-Press 과정을 실시하였다. 압력 20 MPa를 지속적으로 가하면서 1150℃까지는 20℃/min으로 1780℃까지는 10℃/min으로 승온을 시킨 후 1780℃에서 1시간 유지시간은 가졌다. 유지가 끝난 후에 로안에서 자연냉각을 시켰다.

### 2.2 소결 특성 평가

제조된 시험편은 아르키메데스의 원리에 의해 밀도를 측정하였다. 미세구조의 특성을 확인하기 위해 Feild Emission Gun Scanning Electron Microscope System (전계방출형 주사전자현미경시스템, Quanta 200 FEG )을 이용하였다. 미세구조의 특성을 확인하기 위하여 섬유의 수평방향, 섬유의 수직방향으로 각각의 2가지 방향에 대해서 측정하였다. 섬유의 수직면을 확인하기 위해서 선형정밀톱을 이용하여 시험편을 절단하였다. 또한 시편의 정성, 결정성 물질의 구조 분석의 측정을 위해 Multi-Purpose High Resolution X-ray Diffractiometer (3차원 X선 회절 분석기, X'Pert PRO MPD)를 이용하였다. 시험편의 크기는 10mm×10mm×2mm의 크기로 가공하였다.

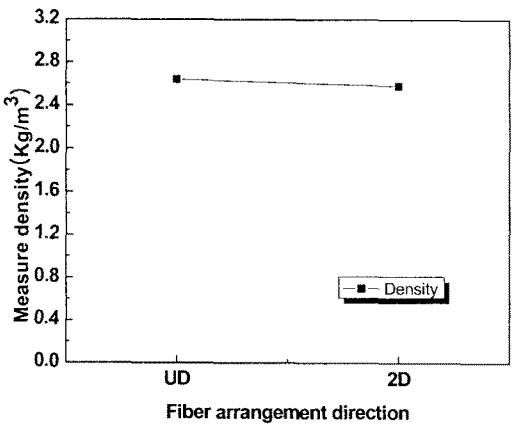



Fig. 1 Measure density of fiber arrangement direction, respectively.

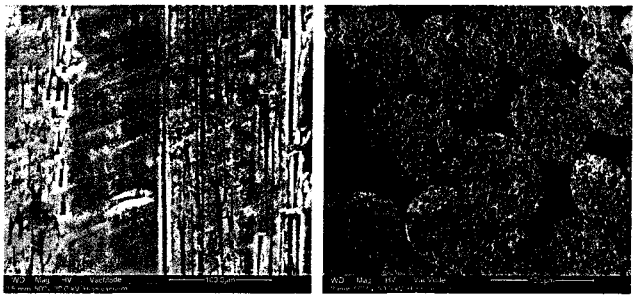
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 시험편 소결 밀도 측정

선행된 연구로 Monolithic SiC의 치밀화 기구를 해석하였다. 그 결과 Monolithic SiC의 경우에는 소결온도 1900℃와 1800℃에서의 치밀화는 100℃가 상승하여도 상대밀도는 단지 1%의 증가만 이루어졌다. Monolithic SiC를 제조시에 액상형성을 위해 소결첨가재 $Al_2O_3$ 와 $Y_2O_3$ 를 첨가하게 되는데 이 소결첨가재가 액상을 형성하여 SiC 입자의 공극으로 흘러 들어가 시험편의 밀도와 특성에 영향을 미친다. 결과로부터 1800℃에서 1900℃로 온도가 상승하여도 이 액상들의 영향을 적었다고 생각된다 (Y. J. Lee 등, 2006). 그래서 이번에는 1800℃를 기준으로 20℃가 더 낮은 1780℃에서 시험을 실시하였다. 이유로는 온도가 올라갈수록 섬유의 손상이 있기 때문에 섬유 강화 복합재료에서는 소결온도를 낮추는 것이 중요한 문제이기 때문이다. Fig. 1은 섬유배열 방향에 따른 밀도를 나타낸 그림이다. UD방향의 소결밀도는 2.64kg/m$^3$, 2D방향의 소결밀도는 2.58kg/m$^3$로 측정되었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 UD방향의 소결밀도가 2D방향의 소결밀도 보다 0.06 kg/m$^3$ 높은 것을 알 수 있다. 이러한 이유로는 2D방향의 섬유는 짜여진 구조로 되어있기 때문에 UD방향의 섬유보다 혼합분말을 섬유 사이의 공간에 침투가 어려웠기 때문이라고 생각된다. 또한 2D 방향의 섬유는 UD방향의 섬유보다 자체 공극을 더 많이 가지고 있었기 때문이라 생각된다. 하지만, UD방향 섬유가 2D방향 섬유보다 밀도가 더 높다고는 하나 상대밀도가 82.5%를 나타났다. Kohyama등은 항침액 및 항침방법에 따라 밀도가 달라진다고 보고하였다 (A. Kohyama 등, 2003). 따라서 향후 개선방법으로 연구를 진행 할 예정이다.

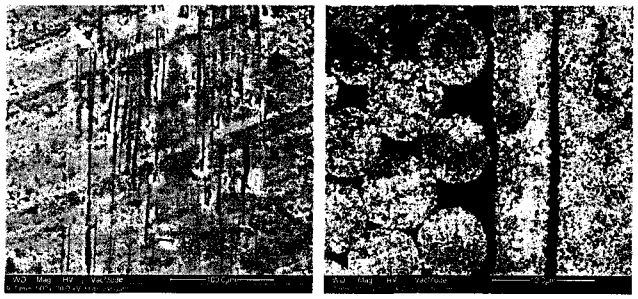
### 3.2 미세구조 특성

밀도에 미친 영향을 조사하기 위하여 $SiC_f/SiC$를 절단하여 미세구조 특성을 조사하였다. 조사는 섬유방향으로 수평한 방향과 수직의 방향, 2가지로 특성을 확인하였다. Fig 2.는 1780℃에서 UD방향의 섬유를 사용하여 소결한 시험편의 수평방향과 수직방향의 절단면 사진이다. (a)그림에서 보이듯이 양쪽의 섬유 사이의 가운데 기지재 부분은 대체적으로 소결이 일어난 것으로 보인다. (a)그림에서 보이는 구멍은 섬유가 있었던 자리로서 절단을 실시 할 때 절단 공구에 의해 섬유의 탈락이나 소결된 SiC 혼합분말의 입자의 파쇄가 있었던 것으로 생각된다. 따라서, 섬유부분을 제외하고는 치밀화가 되었다는 것으로 생각된다. 그러나 (b)의 그림에 보이는 섬유 주변을 확인한 결과 섬유와 섬유 사이에는 치밀화가 이루어지지 않았다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 알 수 있듯이 상대밀도가 80%가 되는 이유로는 기지재 부분에서는 치밀화가 일어났었더라도 섬유부분에 있는



(a) (b)

**Fig. 2** microstructure of unidirection at sintering temperature 1780℃



(a) (b)

**Fig. 3** microstructure of two dimension woven structures at sintering temperature 1780℃

공극 때문에 완전 치밀화가 이루어지지 못하였다는 것으로 생각된다. Fig. 3은 1780℃에서 2D방향의 섬유를 사용하여 소결한 시험편의 수평방향 및 수직방향의 절단면 사진이다. 역시 UD방향의 미세구조 결과와 비슷한 경향을 나타내었다. 그림의 미세구조에서도 확인이 가능하듯이 상대밀도가 80%정도의 값을 가지는 원인으로 기지재에서는 치밀화가 일어났더라도 짜여진 섬유자체의 공극에 SiC 혼합분말의 침투가 거의 일어나지 않았기 때문이라고 생각된다. 따라서, 섬유 배열 방향에 대한 밀도의 차이는 섬유 구조에 있다고 할 수 있겠다. 매우 작은 크기의 공극이기 때문에 여기에 혼합분말을 제어하는 것은 어렵겠지만, $SiC_f$/SiC가 고성능 특성을 가지기 위해서는 무엇보다도 섬유 사이에 공극을 채울 수 있는 연구가 진행되어야 한다고 생각한다. 이번연구에 이용된 방법인 슬러리상에 혼합분말을 자연건조 시키면서 침투를 기대했던 방법은 SiC섬유 사이의 공극에 전혀 침투되지 않았던 것으로 생각된다. 또한 이번연구에서 슬러리 상에 혼합분말을 섞을 때 슬러리의 농도부분에 문제가 있었던 것으로 생각된다.

### 3.3 XRD관찰 결과

소결된 시험편의 시편의 정성, 결정성 물질의 구조 분석의 측정을 위해 Multi-Purpose High Resolution X-ray Diffractiometer (3차원 X선 회절 분석기, X'Pert PRO MPD)를 이용하였다. Fig. 4는 2가지 섬유 배열방향에 대한 정성분석을 나타낸다. 정성분석의 결과 섬유 배열 방향에 따라서는 차이가 없었다. 이러한 결과로부터 소결된 화학 조성에는 섬유 배열방향의 차이는 없었다. 소결된 시험편에서 나타난 성분으로는 Moissanite 3C, â-$SiO_2$, Yttrium Carbide, Sillimanite등의 물질이 나타났다. 나타난 물질은 SIC 분말과 소결첨가재인 $Al_2O_3$ 와 $Y_2O_3$를 사용했을 때 나타나는 결과이다.

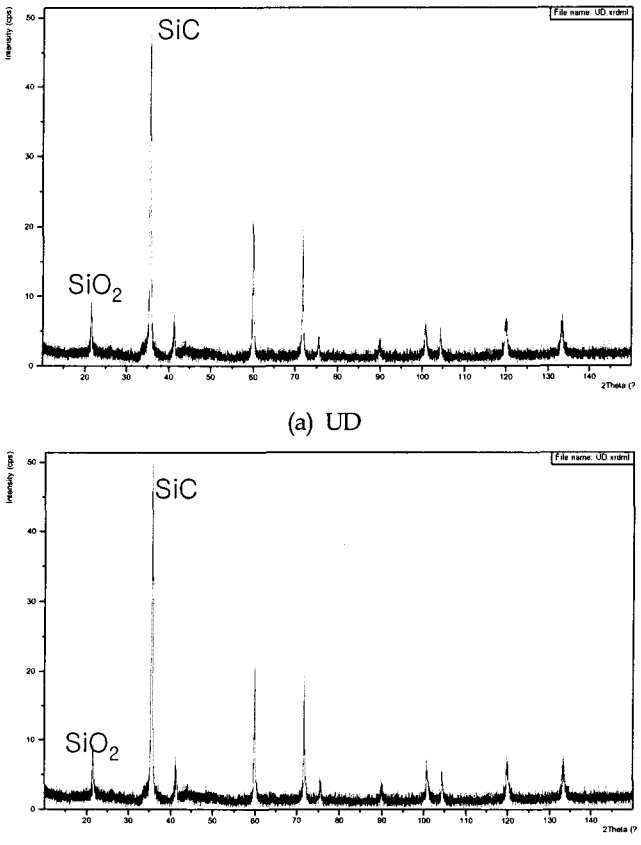
식 (1), (2)는 SiC가 소결첨가재인 $Al_2O_3$ 와 $Y_2O_3$ 를 각각 만났을 때의 화학반정식을 나타낸다.

$$SiC + Al_2O_3 = Al_2O + SiO + CO \quad (1)$$

$$SiC + Y_2O_3 = Y_2O + SiO + CO \quad (2)$$

화학방정식에서 확인할 수 있듯이 SiO와 CO가 나타난다. CO는 가스형태로 존재하여 소결시에 거의 다 소멸이 되기 때문에 소결된 시험편에는 크게 영향을 미치지 못한다. 실리카라고 불리는 SiO는 SiC의 산화에 의해서 일어나게 되는데, SiC의 산화는 표면에서만 일어나고 끝이 나게 된다 (Tor Grande 등, 1997).

이 때, 내부의 입자 성장이나 확산보다 산화가 빠르게 되면 표면에서 유리막 같은 산화층을 형성시키게 되는데, 이러한 영향은 내부의 입자 성장이나 확산의 속도를 지연시키게 된다. 이러한 SiO가 나타나는 결과에서 소결첨가재가 액상 형성하여 SiC입자의 성장이나 확산을 시키는데 시간이 오래 걸리기 때문에 섬유사이에 치밀화가 되지 않은 원인 중에 한가지라고 생각된다.




(a) UD

(b) 2D

Fig. 4 Result of XRD analysis

## 5. 결 론

본 논문에서는 소결첨가재 $Al_2O_3$ 와 $Y_2O_3$를 첨가하여 NITE 법을 이용하여 unidirection 과 two dimension woven structures 구조를 가지는 Tyranno SA 섬유를 사용하여 SiCf/SiC를 만들었다. Monolithic SiC를 만들 때, 사용되었던 소결첨가재의 비를 적용하여 섬유 방향에 대한 $SiC_f$/SiC의 미세구조 특성을 조사하였다.

(1) UD와 2D 방향의 소결밀도는 각각 2.64kg/$m^3$, 2.58kg/$m^3$ 이었다. 소결밀도가 낮은 이유는 2D방향의 섬유는 짜여진 구조로 되어있기 때문에 UD방향의 섬유보다 혼합분말을 섬유 사이의 공간에 침투가 어려웠기 때문이라고 생각된다.

(2) 섬유 배열 방향에 대한 밀도의 차이는 크게 나타나지 않았다. 이유는 섬유 사이의 매우 작은 크기의 공극이기 때문에 여기에 혼합분말을 제어하는 것은 어렵다. 그래서 $SiC_f$/SiC가 고성능 특성을 가지기 위해서는 무엇보다도 섬유 사이에 공극을 채울 수 있는 연구가 진행되어야 한다고 생각한다.

(3) XRD 실험 결과에서 나타난 SiO는 SiC의 산화에 의해서 일어나므로 본 실험온도에서 소결체의 표면에 얇은 산화막을 형성되었다. 이 때문에 내부의 입자 성장이나 확산의 속도를 지연시키게 되었다. 이러한 원인으로 섬유 사이 치밀화가 어려워서 밀도 저하가 일어났다.

## 후 기

본 연구는 2005 년도 한일 공동연구 (KOSEF F01-2004-000-1--14--)의 일부분이며, 이에 관계자 여러분께 깊은 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

Y. H. Park, H. K. Yoon, K. K. Lee, J. K. Lee, Y. Katoh and 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.

Y. Kotoh, A. kohyama, T. Nozawa, M. Sato (2004). "SiC/SiC Composites Through Transient Eutectic-Phase Route for Fusion Applications", J. Nucl. mater, Vol. 329-333, pp. 587-591

S. P. Lee, Y. S. Shin, D. S. Bae, B. H. Min, J. S. Park, A. kohyama (2006). "Fabrication of Liquid Phase Sintered SiC Materials and Their Characterization", Fusion Engineering and Design, Vol. 81, pp. 963-967

S. Prochazka, J. J. Burke, A. E. Gorum and M. Kata (1973). "sintering of Silicon Carbide", Proceeding of the Conference on Ceramic of High-Performance Applications", pp. 239-252

M. Omori and H. Takei (1982). "Pressureless Sintering of SiC", J. Am. ceram. SoC.,65, C-92

Tor Grande, Hakon Sommerest, Eirilk Hagen, Kjell Wiik and Mari-Ahn Einarsrud (1997). "Effect of Weight Loss on Liquid-Phase-Sintered silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc, Vol. 80, No. 4, pp. 1047-1052

Y. Katoh, S. M. Dong, and A. Kohyama (2002), "Thermo-mechanical properties and microstructure of silicon carbide fabricated by nano-infiltrated transient eutectoid process", Fusion Engineering and Design, pp.723~731

Y. J. Lee, H. K. Yoon, Y. H. Park, J. S. park and A. Kohyama (2006), " Mechanism on Densification of NITE-SiC Ceramics", Proceedings of the KSME 2006 Springtime Annual Meeting, pp. 1130-1135