

# LPS - SiC 세라믹스의 굽힘강도 특성에 미치는 미시조직 영향

윤한기\* · 정헌채\*\*

\*동의대학교 기계공학과

\*\*동의대학교 대학원 기계공학과

## Microstructure Effects on Bending Strength Characteristics of LPS - SiC Ceramic

HAN-KI YOON\* AND HUN-CHAE JUNG\*\*

\*Department of Mechanical Engineering, Donggeui University, Busan, Korea

\*\*Graduate School of Mechanical Engineering, Donggeui University, Busan, Korea

**KEY WORDS:** Liquid phase sintered SiC 액상소결 탄화규소, Hotpress 핫프레스, Sintering temperature 소결온도, Sintering additives 소결조제, Flexural strength 굽힘강도, Microstructure 미시조직

**ABSTRACT:** In this study, monolithic liquid phase sintered SiC (LPS-SiC) was made by the hot pressing method with nano-SiC powder, whose particle size is 30 nm and less on the average. Alumina ( $Al_2O_3$ ), yttria ( $Y_2O_3$ ), and silica ( $SiO_2$ ) were used for sintering additives. To investigate the effects of  $SiO_2$ , the  $Al_2O_3/Y_2O_3$  composition was fixed and the ratio of  $SiO_2$  was changed, with seven different ratios tested. And to investigate the effects of the sintering temperature, the sintering temperature was changed, with 1760°C, 1780°C, and 1800°C being used with a  $SiO_2$  ratio of 3 wt%. The materials were sintered for 1 hour at 1760°C, 1780°C and 1800°C under a pressure of 20 MPa. The effects on sintering from the sintering system used, as well as from the composition of the sintering additives, were investigated by density measurements. Mechanical properties, such as flexural strength, were investigated to ensure the optimum conditions for a matrix of SiC/SiC composites. Sintered density and the flexural strength of fabricated LPS-SiC increased with an increase in sintering temperature. Particularly, the relative density of a sintered body at 1800°C with a non-content of  $SiO_2$ , a specimen of AYSO-1800, was 95%. Also, flexural strength was about 750MPa.

### 1. 서 론

세라믹스(Ceramics)는 무기재료를 주원료로 하는 산화물(Oxide), 질화물(Nitride), 탄화물(Carbide) 등과 같이 금속원소와 비금속원소들이 이온결합(Ionic Bonding) 및 공유결합(Covalent bonding)을 하고 있는 화합물을 의미한다. 금속재료, 고분자재료 등에 비하여 강도, 경도, 내식성, 내열성 및 내마모성이 매우 크며, 이러한 우수한 특성으로 인하여 공업용 내열재료에서 관심이 점점 높아지고 있는 물질이다. 최근 항공·우주, 에너지 등의 산업이 급속히 발전함에 따라 초고온에서도 기계적 특성을 유지하고, 열악한 환경에서도 적용이 가능한 구조용 세라믹스의 연구개발이 활발히 진행되고 있다. (Ohring, 1995; Park et al., 2003). 특히 탄화규소의 경우 질화규소에 비해 상온에서의 강도와 인성은 낮지만, 1400°C 이상의 초고온에서도 강도와 강성이 다른 구조용 세라믹스에 비해 우수하고, 내마모성, 내산화성, 내식성 및 크리프에 대한 저항성 및 고온에서의 화학적 안정성 등과 같은 특성이 매우 우수하여 고온용 구조재료로서의 주목을 받고 있다. 그러나 구조용 세라믹스의 단점인 낮은 파괴인성으로 인하여 탄화규소 또한 구조용 세라믹스의 적

용이 제한되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 결정 성장법, 화학증착법, 분말 소결법 등과 같은 탄화규소의 제조 방법을 변화시켜서 특성을 개선하는 연구와 휘스커(Whisker) 또는 섬유(Fiber)를 강화재로 첨가한 복합재료에 대한 연구들이 국내외적으로 활발히 진행되고 있다. (Padture and Lawn, 1994; Lee et al., 2002). 이 중 SiCf/SiC 복합재료는 경량이면서 고온특성, 내산화성 및 크리프(Creep)에 대한 저항성이 우수하고 또한 중성자에 의한 조사 손상이 다른 세라믹스에 비해서 적게 받는다는 장점으로 인하여 핵융합로의 블랭킷(Blanket), 제1벽(First-wall) 및 다이버터(Divertor) 등의 후보재료로 적용이 기대되고 있다. (Hasegawa et al., 2000; Raffray et al., 2001; Snead et al., 1996).

SiCf/SiC 복합재료 제조시 가장 큰 문제점은 높은 소결온도와 압력으로 인하여 탄화규소 섬유가 손상되어 복합재료의 특성이 저하되는 것이다. 이 문제점을 해결하기 위한 방법 중 하나는 낮은 소결온도와 압력으로 SiCf/SiC 복합재료를 제조하여 SiC 섬유의 손상을 줄이는 것이다. 하지만  $Al_2O_3-Y_2O_3$  시스템의 상평형도에서는 액상을 형성하는 가장 낮은 온도가 1760°C인 반면  $Al_2O_3-Y_2O_3-SiO_2$  시스템의 상평형도에서는 더욱 낮은 온도에서 액상을 형성하는 것으로 알려져 있으며 Fig. 1에 나타내고 있다. 따라서 본 연구에서는 SiCf/SiC 복합재료의 기지재로 사용되는 SiC 세라믹스를  $\beta$ -SiC 나노파우더와  $Al_2O_3-Y_2O_3-SiO_2$  시스템

교신저자 윤한기 : 부산시 부산진구 엄광로 995

051-890-1642 hkyoon@deu.ac.kr

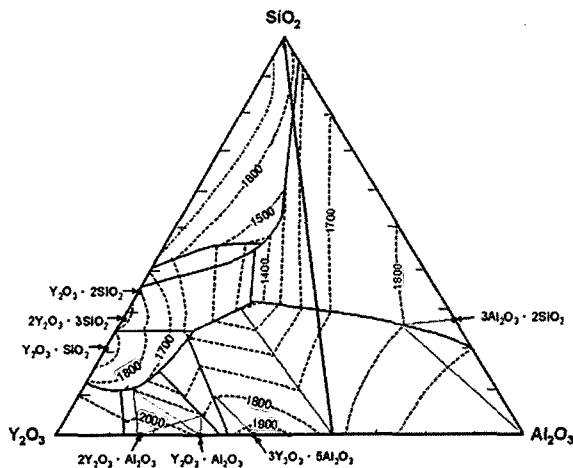


Fig. 1 Phase diagram of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> system

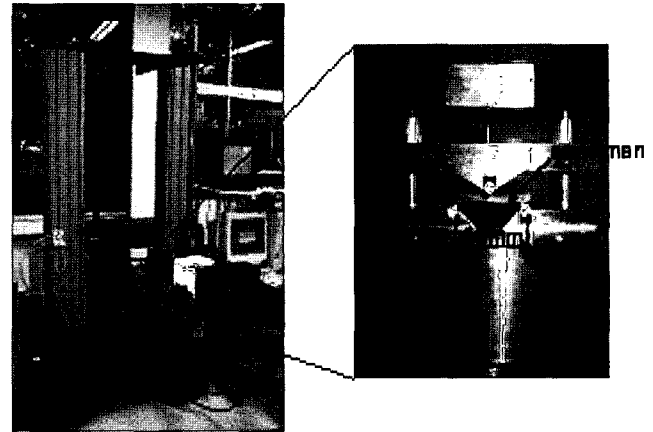


Fig. 2 Material test machine (INSTRON-5581) and 3-point bending jig

을 소결조제로 첨가하여 소결온도 1760 °C~1800 °C에서 핫프레스(Hot press)법을 이용하여 제조하고 평가하였으며, SiC 세라믹스의 기계적 특성에 미치는 SiO<sub>2</sub>의 영향과 소결첨가제 SiO<sub>2</sub>의 첨가량에 따라서 변화하는 미세구조를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 탄화규소 시험편 제조

본 연구에서는 평균입자의 크기가 30 nm인 β-SiC (Marketech International Inc., USA)을 사용하였으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (High purity chemical, Japan)가 소결조제로 사용되었으며, 소결조제의 조성비와 소결조건을 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서는 소결조제 SiO<sub>2</sub>의 영향을 조사하기 위하여 Fig. 1에서 보는바와 같이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비율을 5.4 : 3.6wt(%)으로 고정시키고 7가지의 SiO<sub>2</sub>의 비율을 변화시켜 LPS-SiC 세라믹스를 제조하였다. 또한 소결온도의 영향을 조사하기 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> = 5.4 : 3.6 : 3wt(%)에서 소결온도 1760 °C, 1780 °C 그리고 1800 °C에서 LPS-SiC 세라믹스를 제조하였다.

LPS-SiC세라믹스를 제조하기 위하여 우선 각각의 분말들을 아세톤이 담겨있는 ZrO<sub>2</sub>용기에서 12시간 동안 혼합과정을 거친 후 24시간 이상 건조시켰다. 이렇게 얻어진 혼합분말을 그라파이트 금형에 넣은 후 Hot press를 이용하여 가압소결하였다. Hot press과정은 목표온도까지 10 °C/min의 승온속도로 가열하였으며, 목표온도에서 1시간을 유지하였다. 소결압력은 20 MPa로 가압하였으며, 진공분위기에서 실시하였다.

### 2.2 기계적 특성 평가

아르키메데스의 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 3점 굽힘시험을 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.

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

No.	Specimen	SiO <sub>2</sub> contents (wt%)	Sintering temp. (°C)	Pressure (MPa)	Holding time (hr)
1	AYS0-1800	0	1800 °C	20	1
2	AYS1-1800	1			
3	AYS2-1800	2			
4	AYS3-1800	3			
5	AYS5-1800	5			
6	AYS7-1800	7			
7	AYS9-1800	9			
8	AYS3-1760	3	1760 °C		
9	AYS3-1780		1780 °C		

### 3. 실험 결과

#### 3.1 LPS-SiC의 소결밀도 특성

본 연구에서는 SiC 나노분말에  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  2원계 상평형 상태에서  $1760^\circ\text{C}$ 의 가장 낮은 온도에서 액상을 형성하는 6:4의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Y}_2\text{O}_3$  질량비를 가지는 소결조제의 조성에  $\text{SiO}_2$ 의 질량비를 7가지 경우로 변화시켜 첨가한 혼합분말을 이용하여 LPS-SiC를 제조하였으며, 그에 따른 소결조제의 조성비에 따른 영향을 조사하였다. Fig. 3은 SiC 나노 분말에 첨가된 소결조제들의 조성비에 따른 소결체의 밀도 (Fig.3(a))와 소결온도에 대한 소결체의 밀도 (Fig.3(b))를 나타내고 있다.  $\text{SiO}_2$ 의 질량비가 0wt%에서 98%의 상대밀도를 보이고 있다.  $\text{SiO}_2$ 의 첨가량이 증가할수록 탄화규소의 상대밀도는 증가를 하여  $\text{SiO}_2$ 가 2, 3wt%에서 90%를 넘는 값을 나타내었으나 3wt%이상  $\text{SiO}_2$ 가 첨가될수록 상대밀도는 감소하는 값을 나타내었다. 이것은  $\text{SiO}_2$ 의 양이 증가할수록 소결에 필요한 액상보다 과다한 액상이 형성되어 입자들의 접촉을 방해하고 냉각 시 가스 발생과 수축현상으로 인한 기공이 발생되어 소결을 방해하는 것으로 생각되어진다. 또한 (Fig. 3(b))에서 알 수 있듯이 소결온도가 증가할수록 상대밀도는 증가하여 소결온도  $1800^\circ\text{C}$ 의 경우 상대밀도가 90%가 넘는 것을 확인할 수 있다.

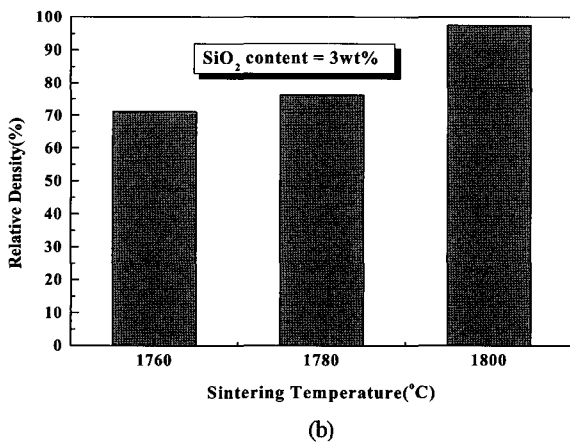
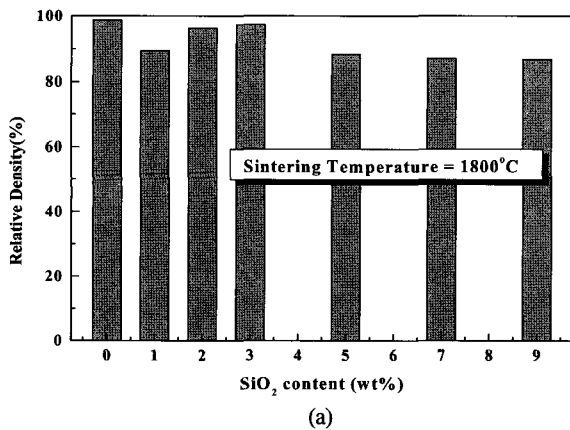


Fig. 3 Relative density of sintered body with additive composition(a) and sintering temperature(b)

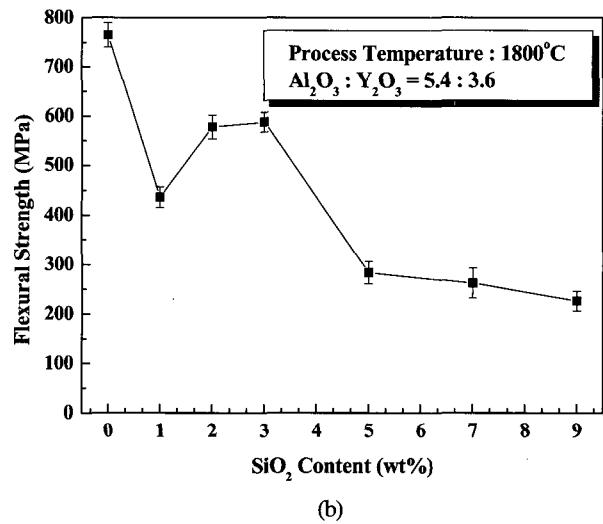
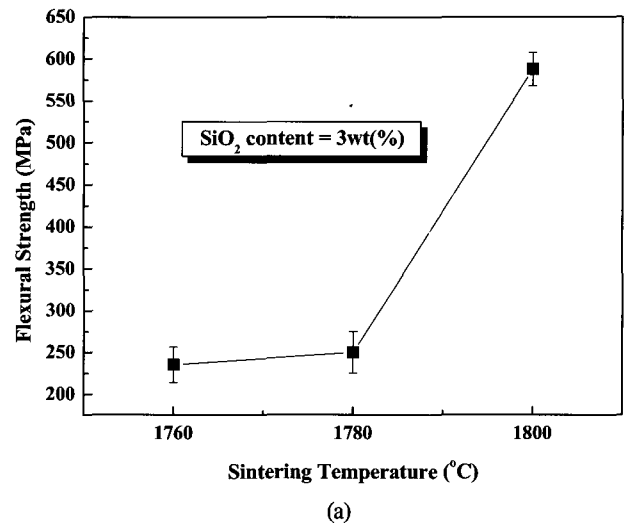


Fig. 4 Flexural strength of sintered body with sintering temperature(a) and additives composition(b)

#### 3.2 LPS-SiC의 굽힘강도 특성

본 연구에서는 제조된 LPS-SiC 소결체의 굽힘강도를 평가하기 위하여 3점 굽힘시험을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 우선 (Fig. 4(a))를 살펴보면, 모든 소결첨가제의 조성비는 소결온도가 증가할수록 우수한 기계적 특성을 나타내었다. 소결온도  $1800^\circ\text{C}$ ,  $\text{SiO}_2$ 의 첨가량 3wt%에서 굽힘강도는 약 600 MPa정도로 아주 우수한 특성을 나타내었다. 그러나 1wt%에서는 430MPa로 낮게 나타났다. 이유는  $\text{SiO}_2$ 의 첨가량이 적은 경우 반응소결시 입자의 치밀화가 3wt% 보다 잘 된 것으로 생각되며, 이러한 결과는 Kohyama등의 보고의 경향과 같다. (Park et al., 2003). 그리고  $\text{SiO}_2$ 를 첨가하지 않은 시험편의 경우 약 750 MPa로 가장 높은 값을 나타내었다.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  2원계 상태에서  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3 = 5.4:3.6$ 의 조성비가 액상을 형성하는 온도는  $1760^\circ\text{C}$ 이다. 따라서  $\text{SiO}_2$ 를 첨가하지 않은 시험편은 충분히 액상을 형성하여 이와 같이 우수한 특성을 나타내는 것으로 판단된다. 하지만 SiC/SiC 복합재료의 제조에 요구되는 온도는

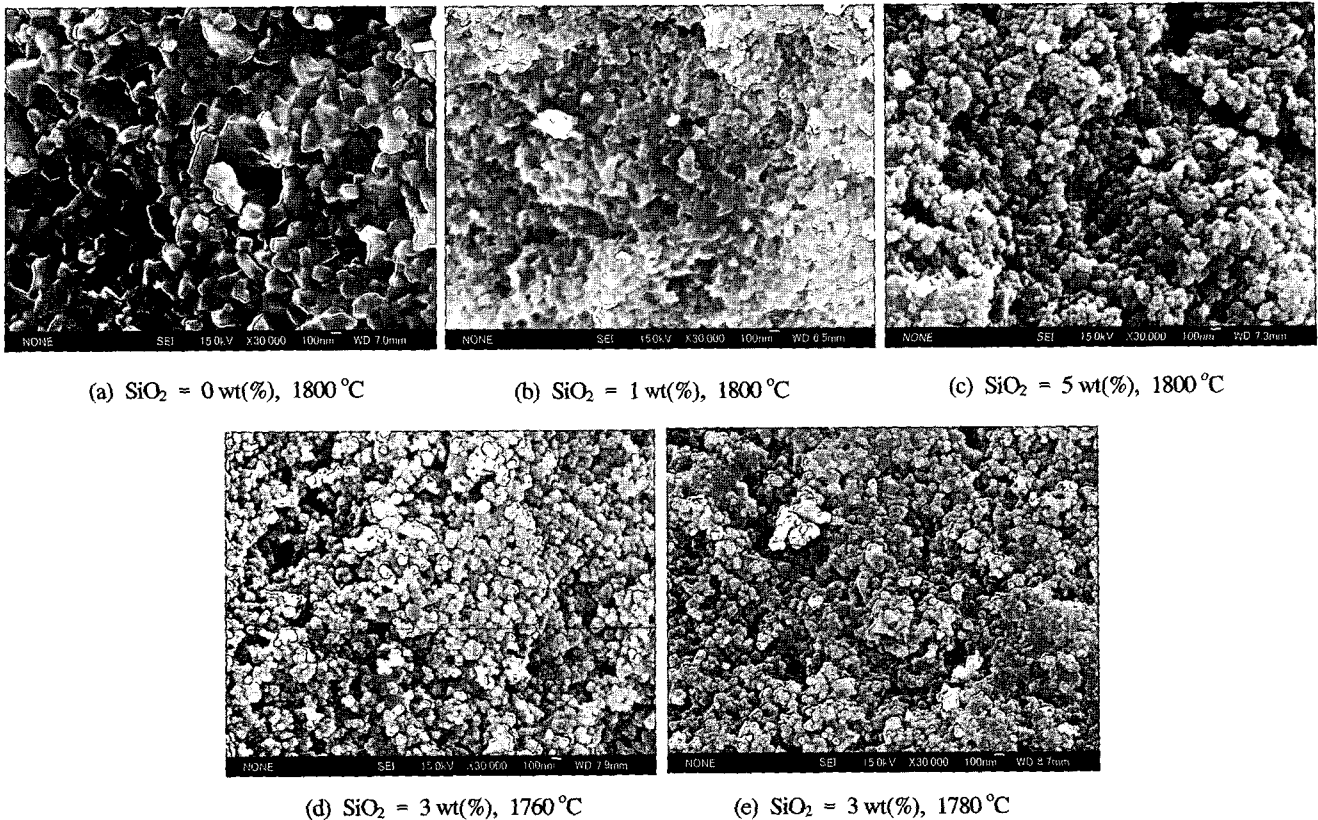


Fig. 5 Fracture surface of SiC sintered body

1760 °C 이하이므로 차후 낮은 온도에서 제조된 시험편의 보강 실험이 필요한 것으로 판단된다.  $\text{SiO}_2$ 를 첨가한 경우 밀도 특성과 유사한 경향으로 증가, 감소하였다. 이것은 앞 절의 소결특성에서 언급하였듯이  $\text{SiO}_2$ 의 첨가량이 증가할수록 과도한 액상으로 인한 기공의 형성으로 밀도가 낮아질 뿐 아니라  $\text{SiO}_2$ 의 첨가량이 높을수록 유리상 계열의 물질의 형성이 굽힘강도를 떨어뜨리는 원인이라 판단된다.

### 3.3 미세조직 관찰

LPS-SiC의 강도 특성을 평가하기 위한 3점 굽힘 실험을 실시한 후 각 시험편의 파단면을 FE-SEM으로 관찰하였다. Fig. 5는 각각의 조건에서 제조된 LPS-SiC 시험편의 파단면을 나타낸 그림이다. 사진을 살펴보면 우선 굽힘강도가 가장 우수하게 나타난  $\text{SiO}_2$ 를 첨가하지 않은 경우 (Fig. 3(a)) 입자가 거의 100nm 이상 성장한 것을 확인할 수 있었으나,  $\text{SiO}_2$ 를 첨가한 경우 (Fig. 3(b), (c)) 입자는 성장하지 못하였다. 또한 그 영향으로 인해 많은 기공이 발생하였음을 확인할 수 있었으며, 이것이 상대밀도와 굽힘강도 특성을 저하시킨 원인이라 판단된다.  $\text{SiO}_2$ 를 첨가시킨 시험편 (Fig. 3(b, c))

를 비교해보면  $\text{SiO}_2$ 를 적게 첨가시킨 경우가 더욱 성장된 입자의 형상을 띄었으며, 이것은 앞 절에서 언급되었듯이 실리카의 첨가량이 증가할수록 과도한 액상이 형성되어 더욱 많은 기공이 형성되어 실리카의 첨가량이 많은 소결체에 비해 첨가량이 적은

소결체는 치밀화가 잘 이루어져 더 우수한 강도특성을 보이고 있는 것을 확인할 수 있었다. 소결온도의 영향을 살펴보면, 1760 °C, 1780 °C 두 가지 경우 (Fig. 3(d, e)) 모두 입자가 성장하지 못하고 처음 분말의 형태로 뭉쳐져 있음을 확인할 수 있었으며, 이것이 기계적 특성을 떨어뜨린 원인이라 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 평균입자의 크기 30 nm의  $\beta$ -SiC를 사용하고 소결첨가제로서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ 를 첨가하여 소결온도 1760 ~ 1800 °C에서 LPS-SiC를 제조하였다. 제조된 SiC 소결체의 소결특성 과 굽힘강도 및 미세조직 특성에 미치는  $\text{SiO}_2$ 의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1)  $\text{SiO}_2$ 의 첨가량이 적을수록 LPS-SiC의 밀도는 점점 증가하여 첨가량이 가장 작은 2, 3 wt% 첨가된 시험편의 경우는 90% 이상의 상대밀도를 나타내었다.

(2)  $\text{SiO}_2$ 의 첨가량이 가장 적은 3 wt%을 첨가한 혼합분말을 이용하여 소결온도 1800 °C에서 소결한 LPS-SiC의 경우 굽힘강도가 약 600 MPa로 아주 우수한 강도 특성을 나타내었으며,  $\text{SiO}_2$ 를 첨가하지 않은 시험편의 경우 약 750 MPa로 가장 높은 값을 나타내었다.

(3)  $\text{SiO}_2$ 를 첨가하지 않은 경우, 입자가 거의 100nm 이상 성장한 것을 확인할 수 있었으나,  $\text{SiO}_2$ 를 첨가한 경우에는 입자의 성

장을 확인하지 못하였다. 실리카의 첨가량이 증가할수록 과도한 액상이 형성되어 더욱 많은 기공이 형성되어 실리카의 첨가량이 많은 소결체에 비해 첨가량이 적은 소결체는 치밀화가 잘 이루어져 더 우수한 강도특성을 보이고 있는 것을 확인할 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 2005년도 한일 공동연구(F01-2004-000-10014-0)의 일 부분이며, 관계자 여러분께 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- Hasegawa, A., Kohyama, A., Jones, R.H., Snead, L.L., Riccardi, B. and Fenici, P. (2000). "Critical issues and current status of SiC/SiC composites for fusion," *Journal of Nuclear Materials*, Vol 283-287, pp 128-137.
- Lee, S.P., Yoon, H.K., Park, J.S., Katoh, Y., Kohyama, A., Kim, D.H. and Lee, J.K. (2002). "Reaction Sintering Process of Tyranno SA/SiC Composites and their Characterization", *Fusion Engineering and Design*, Vol 61-62, pp 717~722.
- Ohring, M. (1995). "Engineering Materials Science", ACADEMIC PRESS. ISBN 0-12-524995-0.
- Padture, N.P. and Lawn, B.R. (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.
- Park, Y.H., Yoon, H.K., Lee, G.G., Lee, J.G., Katoh, Y. and Kohyama, A. (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.
- Raffray, A.R., Jones, R., Aiello, G., Billone, M., Giancarli, L., Golfier, H., Hasegawa, A., Katoh, Y., Kohyama, A., Nishio, S., Riccardi, B. and Tillack, M.S. (2001). "Design and material issues for high performance SiCf/SiC-based fusion power cores," *Fusion Engineering and Design*, Vol 55, pp 55-95.
- Snead, L.L., Jones, R.H., Kohyama, A. and Fenici, P. (1996). "Status of silicon carbide composites for fusion", *Journal of Nuclear Materials*, Vol 233-237, pp 26-36.

2006년 8월 31일 원고 접수

2006년 9월 27일 최종 수정본 채택