

Al₂O₃와 Y₂O₃ 입자를 함유한 액상소결 SiC 재료의 특성

이상필 · 이문희 · 이진경

동의대학교 기계공학과

Properties of Liquid Phase Sintered SiC Materials Containing Al₂O₃ and Y₂O₃ Particles

SANG-PILL LEE, MOON-HEE LEE AND JIN-KYUNG LEE

Department of Mechanical Engineering, Dong-Eui University, Busan, Korea

KEY WORDS: SiC 탄화규소, Liquid phase sintering 액상소결 Particle size 입자크기 Test temperature 시험온도 Mechanical property 기계적 특성, Microstructure 미세구조

ABSTRACT: The mechanical properties of liquid phase sintered (LPS) SiC materials, with the addition of oxide powder, were investigated, in conjunction with a detailed analysis of their microstructures. LPS-SiC materials were fabricated at a temperature of 1820 °C under an argon atmosphere, using three different starting sizes of SiC particles. The sintering additive for the fabrication of the LPS-SiC materials was an Al₂O₃-Y₂O₃ mixture with a constant composition ratio (Al₂O₃/Y₂O₃: 1.5). The particle sizes of the commercial SiC powders were 30 nm, 0.3 μm, and 3.0 μm. The flexural strength of the LPS-SiC materials was also examined at elevated temperatures. A decrease in the starting size of the SiC particles led to an increase in the flexural strength of the LPS-SiC materials, accompanying a highly dense morphology with the creation of a secondary phase. Such a secondary phase was identified as Y₃Al₂(AlO₄)₂. The flexural strength of the LPS-SiC materials greatly decreased with an increase in the test temperature, due to the creation of a large amount of pores.

1. 서 론

선박, 자동차, 항공기 등의 수송기계 분야 및 에너지 산업분야에서는 초고온에서 적용 가능한 고성능 고온재료의 개발에 대한 필요성이 대두되고 있다. 특히, 에너지 산업분야에서는 태양열, 풍력, 조력과 더불어 차세대 고효율 청정에너지의 확보를 위하여 핵융합로의 건설 및 실용화에 필요한 기반 데이터의 확보에 주력하고 있다(Riccardi et al., 2004; Jones et al., 2002). 핵융합로의 중추적인 기능을 담당하는 블랭킷(Blanket)의 구조 및 설계를 위해서는 제 1벽, 다이버터(Divert) 및 냉각 채널 등과 같은 핵심부품의 개발이 매우 중요하다. 세라믹스 중에서 SiC 재료는 고온에서 열적, 화학적 안정성이 우수할 뿐만 아니라 경량이면서 치수안정성이 우수한 초고온재료로서 인식되고 있다. 특히, SiC 재료는 중성자 조사에 대한 유도방사능 레벨이 극도로 작기 때문에 핵융합로의 발전시스템 구조용 재료로서 기대되고 있다(Katoh et al., 2007; Taguchi et al., 2006). 그러나 SiC 재료를 구조용 재료로 활용하기 위해서는 세라믹스가 가지고 있는 취성 성질의 개선이 반드시 필요하다. 이러한 관점에서 SiC 재료에 대한 연구는 고성능 SiC 함유의 개발과 함께 이들 함유를 이용한 SiC 함유 강화

SiC 기지복합재료(SiC_f/SiC)의 개발에 집중되어 왔다(Katoh et al., 2004; Yang et al., 2007; Zhu et al., 2008; Suo et al., 2005; Lee et al., 2004; Shimoda et al., 2008). 특히, 고성능 SiC_f/SiC 복합재료를 개발하기 위해서는 SiC 함유 사이에 SiC 기지재의 치밀화와 더불어 고순도의 SiC 기지재의 제조공정의 확립이 중요하다. SiC 재료의 성형공정 중에 액상소결법(Liquid phase sintering; LPS)은 SiC 입자 주위에 첨가조제의 액상화를 이용하여 치밀화하는 방법으로서 고밀도, 우수한 기밀성 및 제조 단가의 절감 등에서 전망 있는 제조법으로 인식되고 있다(윤한기와 정헌재, 2006; 노상훈 등, 2007). 또한 액상소결법은 첨가되는 소결조제의 종류에 의존하지만 일반적으로 고상소결에 비해 소결온도가 낮다는 장점을 가지고 있다. 선행연구에서는 Al₂O₃과 Y₂O₃를 배합한 첨가조제를 사용하여 액상소결법으로 SiC 재료를 성형하여 혼합분말의 성형공정 및 제조공정의 확립에 주안점을 두었다. 특히, 소결온도, 소결조제의 함유량과 배합비가 액상소결 SiC 재료의 미세조직 및 강도특성에 미치는 영향을 명확히 조사하였다(Lee et al., 2006). 최근에는 서브마이크로(Submicro) 또는 나노(Nano) 크기의 초미립 SiC 입자를 활용하는 방안이 대두되고 있다. 액상소결 SiC 재료의 특성을 고도화하기 위해서는 초기 SiC 입자의 변화를 통하여 미세조직을 개선하는 제조공정을 추가적으로 확보하는 것이 필요하다. 초기 SiC 분말의 입자크기의 감소는 액상소결 과정에서 소결조제에 의한 입자의 재배열 및 치밀화를 가속화하므로 액

교신저자 이상필: 부산광역시 부산진구 엄광로995

051-890-1662 splee87@deu.ac.kr

상소결 SiC 재료의 미세기공, 소결조제의 분포 및 결정의 크기 등에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 또한, 액상소결 SiC 재료의 적용성을 확대하기 위해서는 고온에서의 미세조직과 기계적 특성의 변화를 반드시 조사할 필요가 있다.

본 연구에서는 액상소결 SiC 재료의 특성을 고도화하기 위하여 SiC 분말의 입자크기를 변화시켜 액상소결 SiC 재료를 제조하여 미세조직을 면밀히 분석하고 굽힘강도를 평가하였다. 또한, 액상소결 SiC 재료의 고온안정성을 평가하기 위하여 시험온도의 변화에 따른 재료의 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 액상소결 SiC 재료의 제조

액상소결 SiC 재료는 SiC 분말에 Al₂O₃과 Y₂O₃분말을 소결 첨가제로서 혼합하여 고온에서 가압하여 제조하였다. 액상소결 SiC 재료의 미세조직의 균질성을 확보하기 위해서는 SiC, Al₂O₃, Y₂O₃의 혼합분말을 제조하는 것이 중요하다. 혼합분말은 SiC와 소결조제를 아세톤 용액에 넣고 유성형 볼 밀러(Ball miller)를 사용하여 160rpm의 속도로 12시간 동안 배합하여 조제하였다. 액상소결 SiC 재료의 제조에 사용된 SiC 분말은 3종류로서 평균입경은 각각 30nm, 0.3μm, 3.0μm로 변화시켰다. 또한, 소결조제로 사용한 Al₂O₃과 Y₂O₃입자의 평균입경은 각각 1.0μm와 2.0μm로 하였다. 혼합분말의 제조에 있어서 소결조제의 혼합비(Al₂O₃/Y₂O₃)는 1.5로 하였으며 소결조제의 양은 10wt%로 일정하게 하였다. 볼 밀러로 조제한 혼합분말을 사각형상의 판형 구조물로 성형하여 흑연금형에 넣고 고온프레스를 사용하여 1820℃의 온도에서 가압하여 액상소결 SiC 재료를 제조하였다. 액상소결 SiC 재료의 제조에 사용된 가압력과 압력유지시간은 각각 20MPa과 1시간으로 하였다.

2.2 액상소결 SiC 재료의 특성평가

액상소결 SiC재료는 강도의 측정과 미세조직의 관찰을 위해서 알맞은 시편의 크기로 가공하고 #1500의 연마지를 사용하여 연마한 후 다이아몬드 연마기로 최종적으로 표면을 연마하였다. 액상소결 SiC재료의 소결밀도는 아르키메데스의 원리를 이용한 수중중량법으로 측정하였다. 또한 미세조직은 전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하고 X선 회절분석법(XRD)을 이용하여 소결조제의 변화에 따른 상분석을 실시하였다. 액상소결 SiC재료의 강도특성은 5개의 시험편을 사용하여 4점 굽힘시험으로 상온에서 평가하였다. 굽힘 시험편은 0.3μm의 다이아몬드 입자를 사용하여 표면을 연마하여 두께 2mm, 폭 6mm, 길이 40mm로 제작하였다. 굽힘시험에 사용된 하부와 상부의 스펠 길이는 각각 32mm와 16mm로 하였으며 크로스헤드의 속도는 0.5mm/min로 하였다. 고온환경에 대한 액상소결 SiC재료의 특성을 조사하기 위하여 각각 1000℃, 1200℃의 온도에서 굽힘시험을 수행하였다. 고온 굽힘시험은 Ar 분위기의 시험온도에서 2시간 동안 시험편을 유지한 후 가열로의 내부에서 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

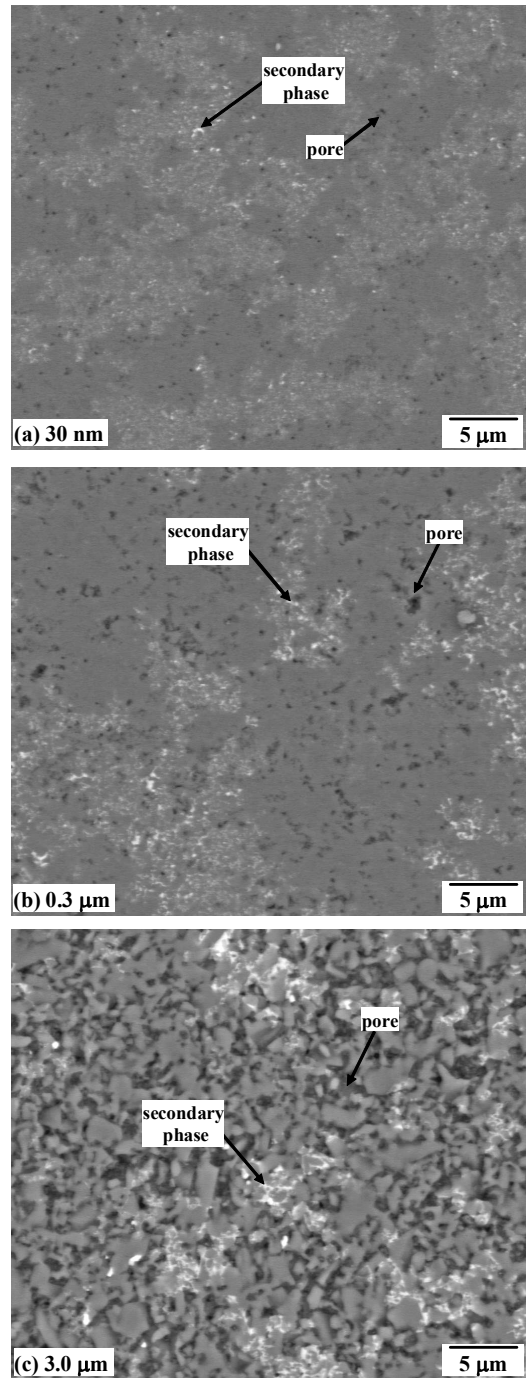


Fig. 1 Microstructure of LPS-SiC materials depending on the size of starting SiC particle

3.1 액상소결 SiC 재료의 미세조직

Fig. 1은 소결전의 혼합분말 성형에 사용한 초기 SiC 입자크기의 변화에 따른 액상소결 SiC 재료의 미세구조를 나타내고 있다. 액상소결법으로 제조한 SiC 재료의 미세조직은 초기 SiC

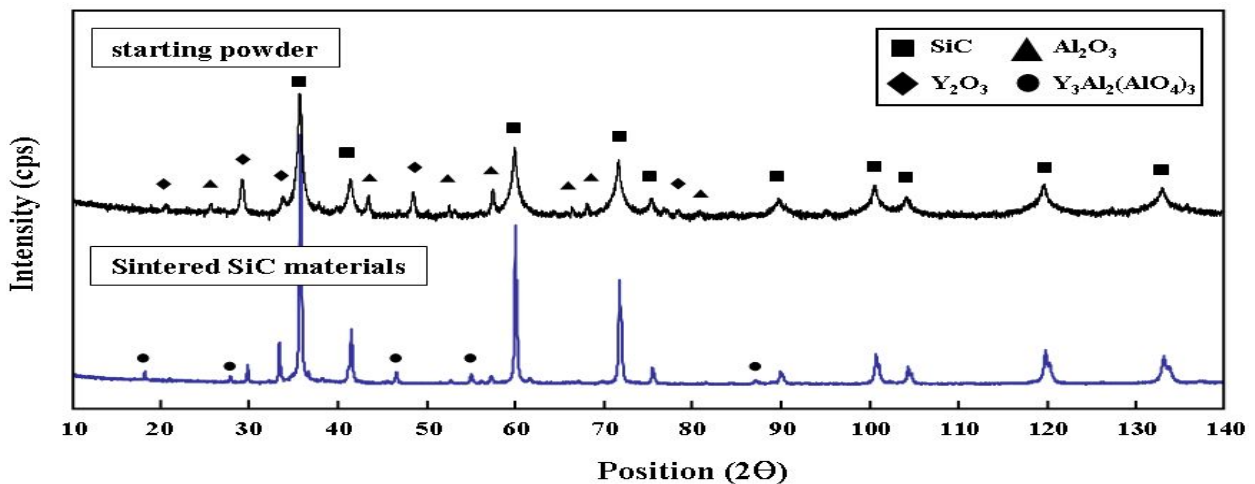
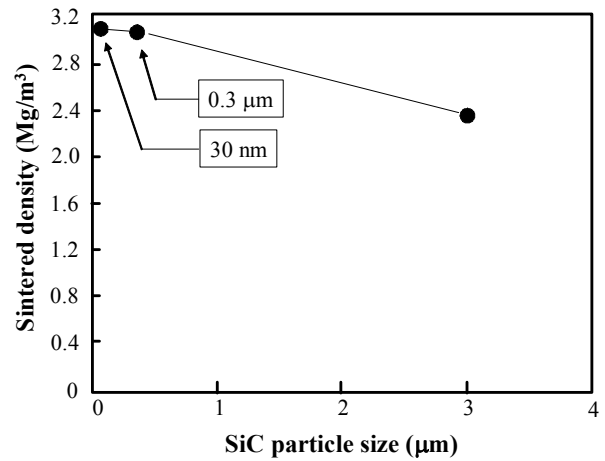


Fig. 2 XRD analysis results for LPS-SiC materials

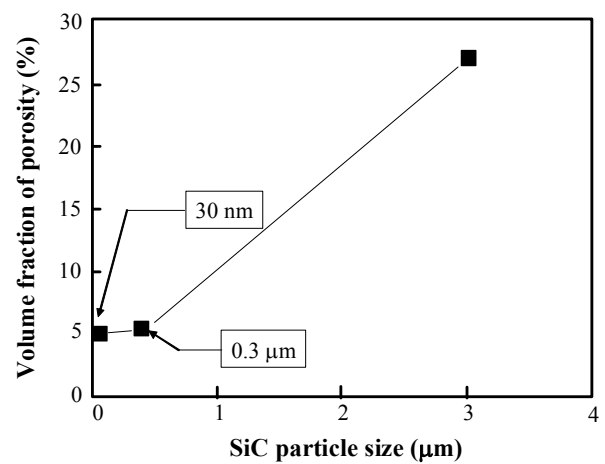
입자 크기에 상관없이 SiC상과 소결조제인 Al₂O₃과 Y₂O₃의 화학반응에 의한 새로운 2차상으로 구성되어 있다. 또한 2차상이 SiC 입자 사이에 다소 불균질하게 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 이러한 2차상의 불균질성은 초기 입자의 재배열 과정에서 SiC 입자의 고밀도 증진과 함께 액상이 무질서하게 형성된 잔류기공을 채움에 따라 발생한 것으로 생각된다. 또한 평균입경 30nm인 SiC의 입자를 사용하여 제조한 액상소결 SiC 재료는 다소 미세기공이 존재하지만 치밀한 미세조직을 형성하고 있다. 그러나 소결전의 혼합분말 제조에 사용한 초기 SiC 입자의 크기를 증가함에 따라 액상소결 SiC 재료의 미세조직에 존재하는 기공의 크기가 증가하고 있다. 특히, 초기 SiC 입자의 크기가 3.0μm 인 경우에는 기공이 많고 2차상이 부분적으로 응집된 미세구조를 형성하고 있다.

Fig. 2는 액상소결 SiC 재료의 미세조직에 대한 XRD 분석결과를 나타낸다. 액상소결 SiC 재료는 평균입경 0.3μm의 SiC 분말을 사용하여 제조하였다. 또한 액상소결 SiC 재료의 제조에 사용한 혼합분말에 대한 XRD 분석 결과를 나타내었다. XRD 분석에 따르면, 소결 전의 혼합분말은 SiC, Al₂O₃, Y₂O₃의 피크만을 나타내고 있다. 그러나, 액상소결 SiC 재료의 미세조직은 소결 전의 혼합분말과는 다르게 SiC, Al₂O₃, Y₂O₃ 뿐만 아니라 Y₃Al₂(AlO₄)₂와 같은 2차상이 검출되고 있다. 이러한 2차상은 혼합분말의 액상소결 과정에서 Al₂O₃과 Y₂O₃분말의 일부가 화학적으로 반응하여 생성된 것으로 생각된다.

Fig. 3은 액상소결 SiC 재료의 소결밀도와 기공률에 미치는 초기 SiC 입자 크기의 영향을 나타낸다. 액상소결 SiC 재료의 소결밀도는 소결전의 혼합분말 제조에 사용한 SiC 입자의 크기가 증가 할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 다시 말하면, 액상소결 SiC 재료의 제조에 평균입경이 30nm와 0.3μm인 SiC 입자를 사용한 경우에는 소결밀도가 거의 비슷한 수준을 나타내지만 평균 입경이 3.0μm인 SiC 입자를 사용한 경우에는 크게 감소하였다. 특히, 평균입경 30nm의 SiC 입자를 사용하여 소결된 액상소결 SiC 재료는 약 3.1Mg/m³의 우수한 소결밀도를 나타내었다. 이와 같이 소결전의 혼합분말 제조에 사용



(a) Sintered density



(b) Volume fraction of porosity

Fig. 3 Effect of starting SiC particle size on sintered density and porosity volume fraction of LPS-SiC materials

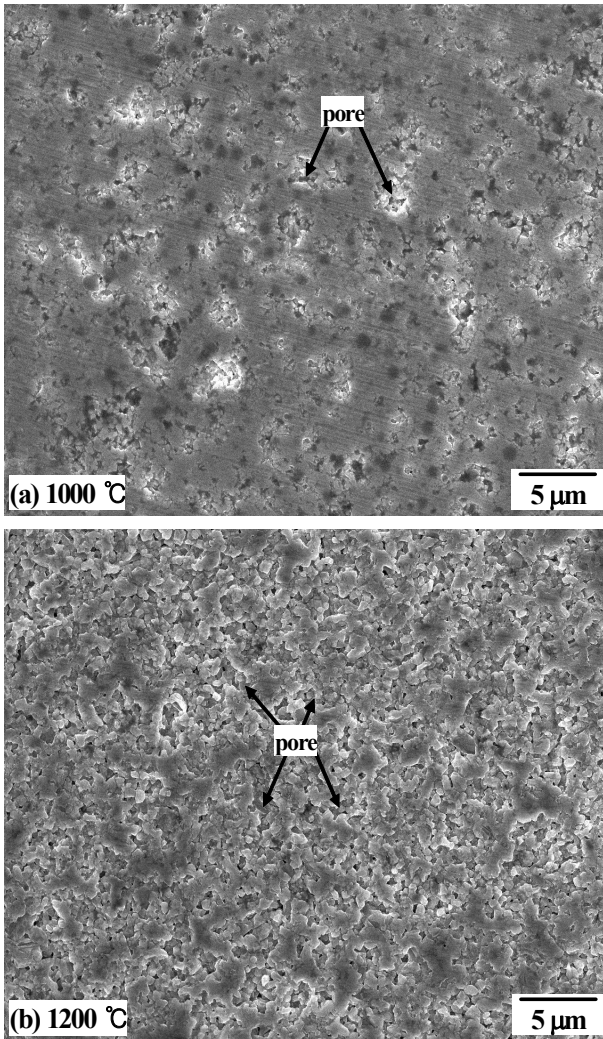


Fig. 4 Microstructures of LPS-SiC materials depending on test temperatures

한 초기 SiC 입자 크기가 증가함에 따라 액상소결 SiC 재료의 소결밀도가 감소하는 것은 Fig. 1에 나타난 것처럼 미세조직에 존재하는 미세기공이 증가하기 때문이다. 다시 말하면, 액상소결 SiC 재료의 미세조직에 존재하는 기공율은 혼합분말에 사용한 초기 SiC 입자 크기가 3.0 μm 인 경우에 약 27%로서 평균입경 30nm의 SiC 입자를 사용하는 경우에 비해 약 5배 이상 급격히 증가하고 있다.

Fig. 4는 굽힘시험의 온도에 따른 액상소결 SiC 재료의 미세조직을 나타낸다. 액상소결 SiC 재료는 평균입경이 0.3 μm 인 초기 SiC 입자를 사용하여 제조하였다. 굽힘시험 동안의 열이력을 받지 않은 Fig. 1(b)의 미세조직과 비교하면, 액상소결 SiC 재료의 미세조직은 굽힘시험 온도가 상승함에 따라 많은 기공들이 발생하고 있는 것을 알 수 있다. 특히, 1200 $^{\circ}\text{C}$ 의 굽힘시험 온도환경에서는 미세기공의 분포가 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 급격한 미세기공의 증가는 액상소결 SiC 재료의 밀도와 강도의 감소를 동반할 것으로 생각된다.

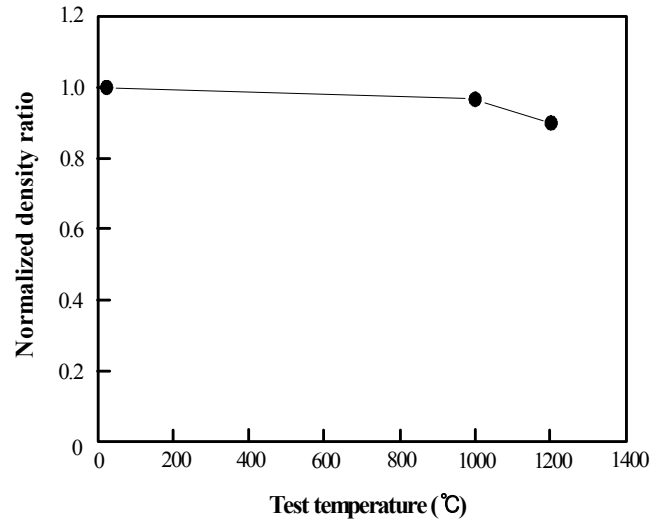


Fig. 5 Effect of test temperature on the normalized density ratio of LPS-SiC materials

Fig. 5는 굽힘시험 온도의 상승에 따른 액상소결 SiC 재료의 밀도변화를 나타낸다. 액상소결 SiC 재료는 평균입경이 0.3 μm 인 초기 SiC 입자를 사용하여 제조하였다. 또한, 액상소결 SiC 재료의 밀도변화는 굽힘시험과 동일한 열이력을 받은 시험편의 밀도를 측정하여 상온에서의 밀도에 대한 비율로서 표현한 것이다. 액상소결 SiC 재료의 밀도는 굽힘시험의 온도가 상승함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 다시 말하면, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 의 굽힘시험에서 액상소결 SiC 재료는 상온의 약 97%에 해당하는 밀도를 나타내었으며, 1200 $^{\circ}\text{C}$ 의 시험온도에서는 상온밀도의 약 89%로서 급격한 밀도 감소를 나타내었다. 이것은 Fig. 4에서 볼 수 있듯이, 시험온도가 상승함에 따라 미세조직에서 기공의 발생이 급격히 증가하기 때문이다. 이러한 기공의 증가는 SiO, Al₂O₃, CO 등과 같은 가스를 발생하면서 가속화되는 SiC와 소결첨가제의 화학반응 및 SiC의 산화에 기인한다(Park et al., 2004).

3.2 액상소결 SiC 재료의 강도특성

Fig. 6은 소결전의 혼합분말 제조에 사용한 초기 SiC 입자의 크기 변화에 따른 액상소결 SiC 재료의 상온 굽힘강도를 나타낸다. 액상소결 SiC 재료의 제조에 사용된 초기 SiC 입자 크기를 감소함에 따라 상온 굽힘강도가 크게 개선되는 것을 알 수 있다. 특히, 평균입경 30nm인 초기 SiC 입자를 사용하여 소결한 결과, 액상소결 SiC 재료는 약 750MPa의 우수한 상온 굽힘강도를 나타내었다. 이러한 강도 수준은 평균입경이 3.0 μm 인 초기 SiC 입자를 사용하여 제조한 경우(약 260MPa)의 약 3배에 해당한다. 초기 SiC 입자 크기의 증가에 따른 액상소결 SiC 재료의 상온 굽힘강도 감소는 미세조직의 치밀화 정도와 더불어 소결밀도의 감소와 기공률의 증가에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 액상소결 SiC 재료의 굽힘강도에 미치는 시험온도의 영향을 나타낸다. 액상소결 SiC 재료는 평균입경이 0.3 μm

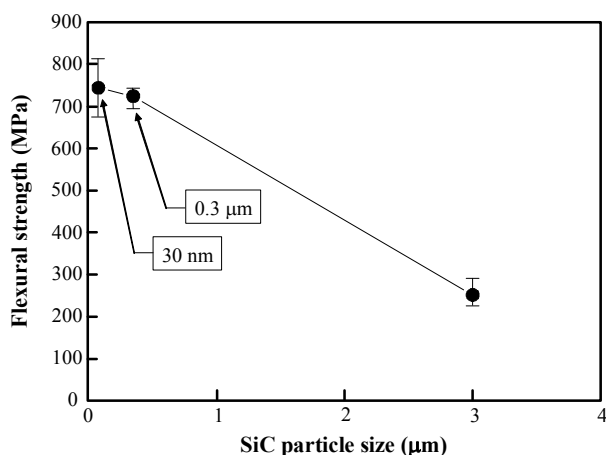


Fig. 6 Effect of SiC particle size on flexural strength of LPS-SiC materials

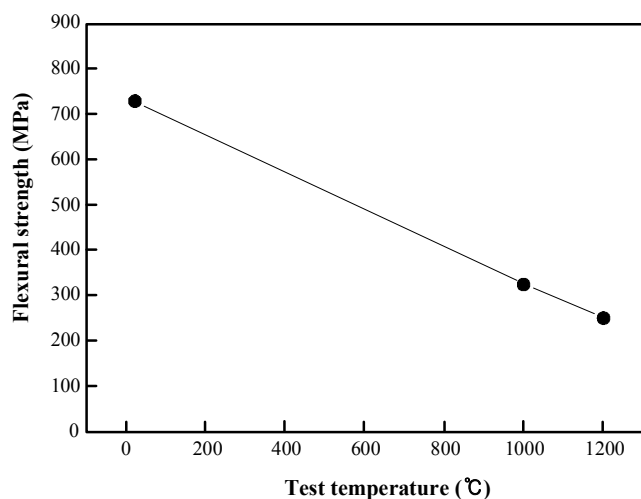


Fig. 7 Effect of test temperature on flexural strength of the LPS-SiC materials

인 SiC 입자를 사용하는 제조하였다. 액상소결 SiC 재료는 상온에서는 약 720MPa의 굽힘강도를 나타내고 있으나 시험온도가 높아짐에 따라 굽힘강도가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 특히, 1200°C의 시험온도에서 액상소결 SiC 재료의 굽힘강도는 약 250MPa로서 상온강도의 급격한 강도저하를 초래하였다. 이것은 Fig. 4와 Fig. 5에서 나타내었듯이 미세기공의 발생에 따른 액상소결 SiC 재료의 밀도 감소가 고온 굽힘강도의 저하를 초래한 요인이라고 생각된다.

5. 결 론

본 연구에서는 Al₂O₃과 Y₂O₃를 소결조제로 하여 액상소결 SiC 재료를 제조하여 초기 SiC 입자의 크기에 따른 미세조직과 굽힘강도를 조사하였다. 또한, 액상소결 SiC 재료의 고온특

성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 액상소결 SiC 재료는 소결전의 혼합분말 제조에 사용된 초기 SiC 입자의 크기가 감소함에 따라 치밀한 미세조직을 형성하였다. 또한, 미세조직에는 Al₂O₃과 Y₂O₃의 반응에 의해 Y₃Al₂(AlO₄)₂상과 같은 2차상이 생성되었다.

(2) 액상소결 SiC 재료의 제조에 사용된 초기 SiC 입자 크기의 감소는 소결밀도의 증가를 유발하였다. 특히, 평균입경이 30nm인 SiC 입자를 사용하는 경우에 액상소결 SiC 재료는 약 3.1Mg/m³의 소결밀도와 약 5%의 기공율을 나타내었다.

(3) 액상소결 SiC 재료의 상온 굽힘강도는 소결전의 혼합분말 제조에 사용된 초기 SiC 입자의 크기가 감소함에 따라 증가하였다. 특히, 초기 SiC 입자의 평균입경이 30nm인 분말을 사용하여 소결한 SiC 재료는 약 750MPa의 우수한 상온 굽힘강도를 나타내었다.

(4) 굽힘시험의 온도가 상승함에 따라 액상소결 SiC 재료는 미세조직에 급격한 기공의 증가를 동반하면서 상온의 굽힘강도가 크게 감소하였다.

후 기

본 논문은 2007년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었습니다(2007AA169).

참 고 문 헌

- 노상훈, 김부안, 문창권, 정해용, 서원찬, 윤한기 (2007). "Y₃Al₅O₁₂ 첨가가 질화규소 세라믹스의 제조 및 그 기계적 특성에 미치는 영향", 제21권, 제6호, 한국해양공학회지, pp 96-100.
- 윤한기, 정헌채 (2006). "LPS-SiC 세라믹스의 굽힘강도 특성에 미치는 미세조직 영향", 제20권, 제5호, 한국해양공학회지, pp 77-81.
- Jones, R.H., Hasegawa, A., Katoh, Y., Kohyama, A., Riccardi, B., Snead, L.L. and Weber, W.J. (2002). "Promise and Challenges of SiC/SiC Composites for Fusion Energy Applications", J. Nucl. Mater. Vol 307-311, pp 1057-1072.
- Katoh, Y., Kohyama, A., Nozawa, T. and Sato, M. (2004). "SiC/SiC Composites through Transient Eutectic-phase Route for Fusion Applications", J. Nucl. Mater Vol 329-333, pp 587-591.
- Katoh, Y., Snead, L.L., Henager, C.H. Jr., Hasegawa, A., Kohyama, A., Riccardi, B., and Hegeman, H. (2007). "Current Status and Critical Issues for Development of SiC Composites for Fusion Applications", J. Nucl. Mater. Vol 367-370, pp 659-671.
- Lee, S.P., Jin, J.O., Park, J.S., Kohyama, A., Katoh, Y., Yoon, H.K., Bae, D.S. and Kim, I.S. (2004). "High Temperature Characterization of Reaction Sintered SiC Based Materials", J. Nucl. Mater. Vol 329-333, pp 534-538.

- Lee, S.P., Shin, Y.S., Bae, D.S., Min, B.H., Park, J.S. and Kohyama, A. (2006). "Fabrication of Liquid Phase Sintered SiC Materials and their Characterization", *Fus. Eng. and Des.* Vol 81, Iss 8-14, pp 963-967.
- Park, J.S., Katoh, Y., Kohyama, A., Lee, J.K., Sha, J.J. and Yoon, H.K. (2004). "Tailoring the Microstructure of Hot-pressed SiC by Heat Treatment", *J. Nucl. Mater.* Vol 329-333, pp 558-561.
- Riccardi, B., Giancarli, L., Hasegawa, A., Katoh, Y., Kohyama, A., Jones, R.H. and Snead, L.L. (2004). "Issues and Advances in SiC_f/SiC Composites Development for Fusion Reactors", *J. Nucl. Mater.* Vol 329-333, pp 56-65.
- Shimoda, K., Park, J.S., Hinoki, T., Kohyama, A. (2008). "Influence of Pyrolytic Carbon Interface Thickness on Microstructure and Mechanical Properties of SiC/SiC Composites by NITE Process", *Compo. Sci. Tech.* Vol 68, pp 98-105.
- Suo, J., Chen, Z., Xiao, J. and Zheng, W. (2005). "Influence of an Initial Hot-press Processing Step on the Mechanical Properties of 3D-C/SiC Composites Fabricated via PIP", *Cera. Int.* Vol 31, Issue 3, pp 447-452.
- Taguchi, T., Igawa, N., Jitsukawa, S. and Shimura, K. (2006). "Effect of Implanted Helium on Thermal Diffusivities of SiC/SiC Composites", *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. (B)*. Vol 242, Issue 1-2, pp 469-472.
- Yang, W., Araki, H., Kohyama, A., Yang, Q. and Noda, T. (2007). "Effects of Heat Treatment on the Microstructure and Flexural Properties of CVI - Tyranno-SA/SiC Composite", *Cera. Int.* Vol 33, Issue 2, pp 141-146.
- Zhu, Y., Huang, Z., Dong, S., Yuan, M. and Jiang, D. (2008). "Manufacturing 2D Carbon-fiber-reinforced SiC Matrix Composites by Slurry Infiltration and PIP Process", *Cera. Int.* Vol 34, Issue 5, pp 1201-1205.

2008년 7월 23일 원고 접수

2008년 8월 7일 최종 수정본 채택