

SiC 세라믹스의 균열치유거동 및 부식특성

황진량* · 김대웅* · 남기우**

*부경대학교 학연협동기계공학과

**부경대학교 재료공학과

Crack-healing Behavior and Corrosion Characteristics of SiC Ceramics

Jin Ryang Hwang*, Dae Woong Kim* and Ki Woo Nam**

*Interdisciplinary Program of Mechanical Engineering Graduate School, Pukyong Nat'l Univ., Busan, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Pukyong Nat'l Univ., Busan, Korea

KEY WORDS: Crack-healing 균열치유, Strength 강도, Optimum heat-treatment temperature 최적 열처리온도, Corrosion resistance 내식성, Sulphuric acid solution 황산용액, Sodium hydroxide solution 나트륨용액

ABSTRACT: The crack-healing behavior and corrosion resistance of SiC ceramics were investigated. Heat treatments were carried out from 900 °C to 1300 °C. A corrosion test of SiC was carried out in acid and alkaline solutions under KSL1607. The results showed that heat treatment in air could significantly increase the strength. The heat-treatment temperature has a profound influence on the extent of crack healing and the degree of strength recovery. The optimum heat-treatment temperature was 1100 °C for one hour at an atmospheric level. In the two kinds of solutions, the cracks in a specimen were reduced with increasing time, and the surface of the crack healed specimen had a greater number of black and white spots. The strength of the corroded cracked specimen was similar to that of the cracked specimen. The strength of the corroded crack healed specimen decreased 47% and 75% compared to that of the crack healed specimen in the acid and alkaline solutions, respectively. Therefore, the corrosion of SiC ceramics is faster in an alkaline solution than in an acid solution.

1. 서 론

탄화규소 소재는 고온 특성과 내방사선 특성이 우수하여 제4세대 원자로의 하나인 초고온가스로 노심 부품과 핵연료 피복재, 핵융합로 블랭킷 구조재와 절연체와, 에너지 산업 및 항공우주 산업용 고온부품 소재로 연구되고 있다(Snead et al, 1996; Giancarli et al, 1998; Raffray et al, 2001). 탄화규소 복합재는 구조용 소재로 우수한 성능을 나타내고 있어 일반 산업분야 뿐 아니라 원자력계에서도 많은 연구가 진행되고 있다(Saddow et al, 2004). 그러나 세라믹스의 저인성 문제가 적용에 한계를 가지나, 극복할 수단으로 재료의 미시조직제어 및 섬유강화 등에 의하여 재료의 파괴인성을 대폭 향상시킨다. 사용 전에 비파괴검사를 실시하여 위험한 균열을 검출하고 보수한다. 재료에 자기균열치유능력을 부여하여 위험한 균열을 전부 치유한다(Ando et al, 1998). 만약 균열을 가진 재료가 자기치유능력을 발휘한다면, 고효율의 기계가공을 실시한 후, 존재하는 균열을 자기치유하면 가공효율 및 가공 단계에서 이점이 상당히 크고, 표면균열이 전부 치유되

기 때문에 신뢰성이 대폭 향상된다(Lee et al, 2005).

이와 같은 관점에서 구조용 세라믹스의 자기치유능력을 부여하기 위한 연구가 활발하게 수행되고 있으며, 세계적으로 선도적인 역할을 하고 있다(Takahashi et al, 2007). 자기균열치유능력 부여한 구조용 세라믹스 연구는 비커스압입으로 도입된 균열을 열처리로를 이용하여 치유하고 있으며, 치유된 세라믹스는 모재보다 뛰어난 기계적특성을 가지고 있다(Nam et al, 2009; Nam et al, 2010a; Nam et al, 2010b; Nam et al, 2010c). 특히 탄화규소 세라믹스는 핵융합로의 블랭킷에 적용하기 위하여 검토되고 있으며(Nam et al, 2011a; Nam et al, 2011b), 이러한 플라즈마는 부식성이 강하여 금속재료로서는 적용할 수 없다. 이와 같이 내식성 및 내화확성에 관한 세라믹스의 연구는 일부 있으나(Sembokuya et al, 2002; Sydow et al, 2010), 균열 치유제의 내식성에 관한 연구는 전혀 찾아 볼 수 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 탄화규소 세라믹스의 균열 치유 강도, 산 및 알칼리 용액에서의 부식 특성을 평가하여 구조물 적용의 신뢰성 확보에 기여하고자 한다.

Received 3 May 2013, revised 20 August 2013, accepted 10 October 2013

Corresponding author Ki Woo Nam: +82-51-629-6358, namkw@pknu.ac.kr

© 2013, The Korean Society of Ocean Engineers

It is noted that this paper is revised edition based on proceedings of KSOE 2013 in Jeju.

2. 재료 및 실험방법

평균입자의 크기가 $0.27\mu\text{m}$ 인 SiC(Ibiden, Ultra fine, Japan)를 사용하였으며, 소결 첨가제는 Al_2O_3 ($0.1\mu\text{m}$, AKP700, Sumitomo chemical, Japan), Y_2O_3 (31 nm, CI chemical, Japan)를 사용하였다. 분말들은 이소프로판올과 Si_3N_4 불($\phi 5$)을 사용하여 24시간 동안 혼합하였다. 혼합한 슬러리는 90°C 의 로에서 24시간 건조하여 용매를 제거하였다. 건조된 분말은 분쇄하고 $106\mu\text{m}$ 망으로 체질하여 소결에 사용하였다.

소결은 고온가압소결(Hot-press) 방식으로, 35MPa의 압력의 N_2 분위기에서 $1,780^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 유지시킨 후 로냉하여 $60 \times 36 \times 3\text{mm}$ 의 소결체를 얻었다. 소결체는 $3 \times 4 \times 18\text{mm}$ 의 크기로 절단하여, Polishing plate를 이용하여 연마를 실시하였다. 시험편(스팬길이 16mm)은 JIS규격에 따라 제작하였다. 시험편의 모서리 부분은 가공 시에 미세균열이 발생할 수 있으므로 45° 의 각도로 모따기 가공을 실시하였다. 표면 균열은 비커스 경도시험기(5030TKV, INDENTEC)를 이용하여 29.4N의 하중으로 비커스 압자를 압입하여, 시험편 표면의 중앙부에 약 $125\mu\text{m}$ 의 반타원형의 균열을 만들었다. 29.4N의 하중은 $125\mu\text{m}$ 균열의 최적 균열 치유 온도 조건을 결정하기 위한 것이며, SiC 세라믹스는 약 $450\mu\text{m}$ 까지 치유 가능하다.

경면 시험편의 상온 강도를 평가하기 위한 균열 치유 열처리 온도는 승온 속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 대기 중, $900 \sim 1300^\circ\text{C}$ 의 범위에서 1시간 동안 실시하였다. 굽힘강도 평가는 실온에서 3점 굽힘 시험으로 실시하였으며 스패(Span)는 16mm이다. 이 때, 크로스헤드 속도(Cross head speed)는 $0.5\text{mm}/\text{min}$ 으로 실시하였다.

부식실험은 KSL1607의 파인세라믹스의 산 및 알칼리 부식 시험방법에 의하여 실시하였다. 사용한 용액은 H_2SO_4 3mol/L 및 NaOH 6mol/L이다. 모체에 균열을 도입한 시험편과 균열도입 후 1100°C 에서 1시간 치유 처리한 시험편을 각각 균열재, 균열치유재라 한다. 균열재와 균열치유재는 이물질들을 초음파 세척하고, 110°C 항온건조기에서 30분 건조한 후, 부식용액에 400시간 침지 실험을 진행하였다. 부식실험은 상온에서 실시하였으며, 50시간마다 흐르는 물에 세척 및 건조하여 부식상태를 확인하였다.

균열 치유 전·후의 시험편 표면 관찰은 광학현미경(Optical microscope), SEM(Scanning electron microscopy)을 사용하였으며, 표면의 성분 분석은 EDX(Energy dispersed X-ray)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상온 굽힘 강도

Fig. 1은 상온 굽힘 강도에 미치는 균열치유온도의 영향을 나타내었다. 모체시험편에 29.4N의 하중으로 약 $125\mu\text{m}$ 의 균열길이 생성시킨 후, 대기 중의 $900 \sim 1300^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 각각 1시간 동안 열처리를 실시하여 상온 굽힘 시험을 실시하였다. □, ▽, △ 및 ○는 각각 모체, 균열재, 열처리모체 및 균열치유재의 굽힘 강도를 나타낸다. 모체의 평균 굽힘 강도는 674MPa 이고, 균열재의 평균 굽힘 강도는 337MPa 로 모체강도의 절반 수준을 나타내었다. 균열치유재는 1100°C 에서 최대 굽힘 강도를 나

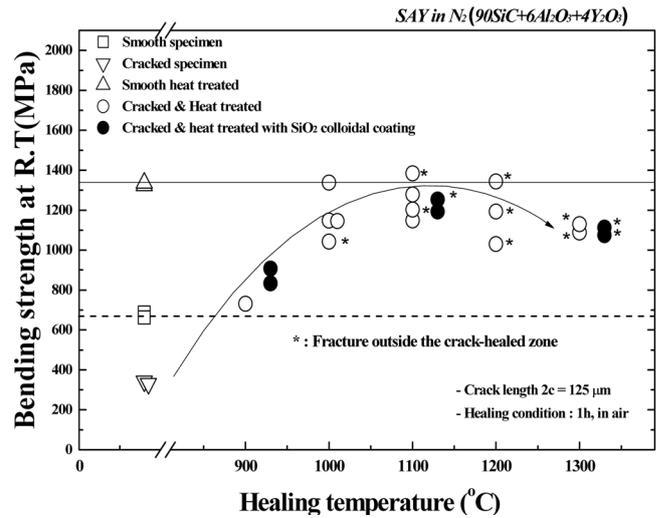


Fig. 1 Effect of healing temperature on the strength of crack-healed specimen

타내었고, 1100°C 에서 열처리한 모체(△)의 강도와 비슷한 강도를 나타내었다. 즉, 시험편의 최적의 균열치유온도는 1100°C 임을 알 수 있었고, 이 온도에서 모체 강도보다 86% 증가하였다. 그림에서 *는 균열치유부 이외에서 파단하였다. 균열치유는 산소의 공급에 의한 산화에 의하여 균열이 치유된다고 알려져 있다. 따라서 $125\mu\text{m}$ 의 균열은 최적 온도와 시간에서 치유하면, 산소가 균열 내부까지 침투하여 완전하게 치유된다고 판단된다.

3.2 부식특성

Fig. 2와 3은 균열재의 부식을 광학현미경으로 관찰한 것이다.

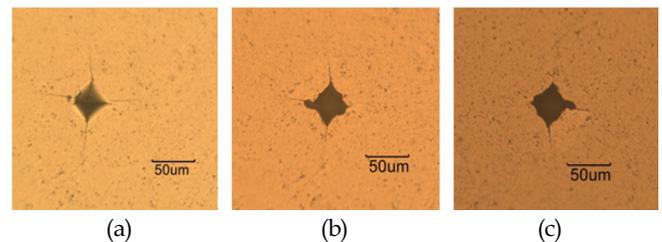


Fig. 2 Appearance of optical microscope. (a) Cracked specimen, (b) Cracked specimen of 70 hour in acid solution, (c) Cracked specimen of 400 hour in acid solution

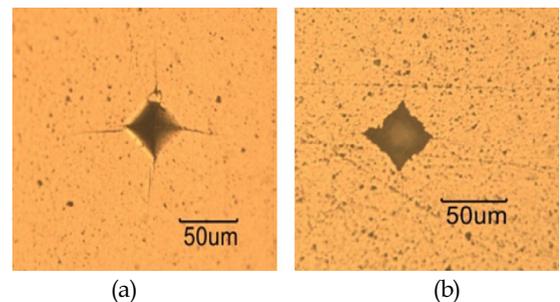


Fig. 3 Appearance of optical microscope. (a) Cracked specimen, (b) Cracked specimen of 400 hour in alkaline solution

Fig. 2는 산 용액에서 얻어진 것이고, Fig. 3은 알칼리 용액에서 얻어진 것이다. Fig. 2와 3의 (a)는 균열재, Fig. 2(b)는 70 시간 동안 산용액에 침지한 균열재, Fig. 2(c)와 3(b)는 400 시간 동안 산 및 알칼리 용액에 침지한 균열재를 나타낸다. Fig. 2와 3에서 부식 용액에 관계없이 400시간의 부식 환경에서 균열이 희미해지는 것을 알 수 있다. 반면 압흔부는 부식 용액에서 압흔의 형상이 변형되어 있는 것을 알 수 있다. 이것은 압입에 의한 잔류응력이 부식 환경에서 소멸되면서 미세한 균열이 부식된 것이라 판단된다.

Fig. 4와 5는 균열치유재의 부식을 광학현미경으로 관찰한 것을 나타낸다. Fig. 4는 산 용액에서 얻어진 것이고, Fig. 5는 알칼리 용액에서 얻어진 것이다. Fig. 4와 5에서 (a)는 균열재, (b)는 균열 치유재, (c)는 산 및 알칼리 용액에서 400시간 침지한 균열 치유재를 나타낸다. Fig. 4와 5에서 균열 치유재(b)는 치유에 의하여 균열이 완전하게 치유되어, 균열을 관찰 할 수가 없었고, 압흔 부도 약간 작아졌다. 한편, 400h 동안 산 용액과 알칼리 용액에 침지한 균열 치유재는 부식액에 의하여 표면이 약간 검은 것을 관찰 할 수 있었다. 이것은 부식용액에 의한 영향이라 판단된다.

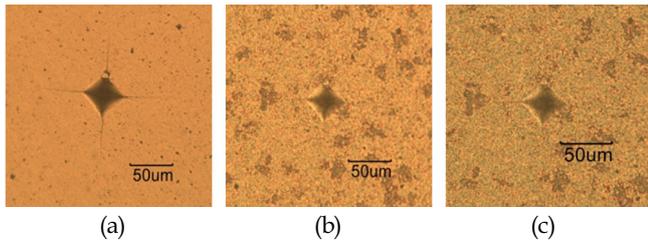


Fig. 4 Appearance of optical microscope. (a) Cracked specimen, (b) Crack-healed specimen, (c) Crack-healed specimen of 400 hour in acid solution

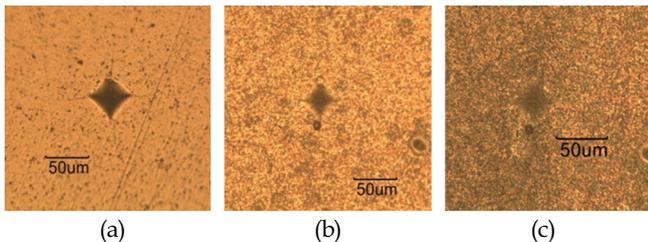


Fig. 5 Appearance of optical microscope. (a) Cracked specimen, (b) Crack-healed specimen, (c) Crack-healed specimen of 400 hour in alkaline solution

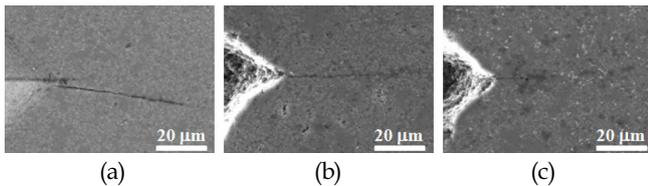


Fig. 6 Appearance of SEM. (a) Cracked specimen, (b) Cracked specimen of 70 hour in acid solution, (c) Cracked specimen of 400 hour in acid solution

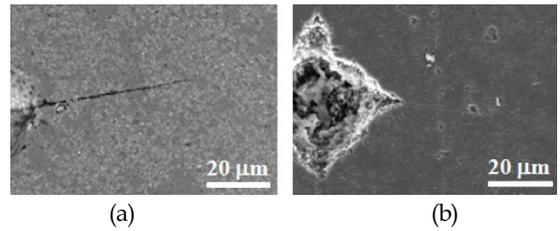


Fig. 7 Appearance of SEM. (a) Cracked specimen, (b) Cracked specimen of 400 hour in alkaline solution

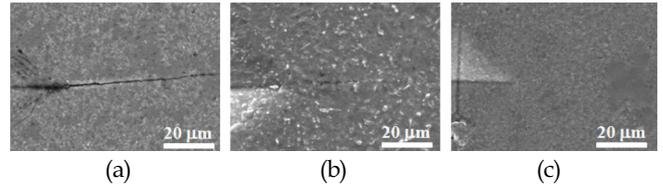


Fig. 8 Appearance of SEM. (a) Cracked specimen, (b) Crack-healed specimen, (c) Crack-healed specimen of 400 hour in acid solution

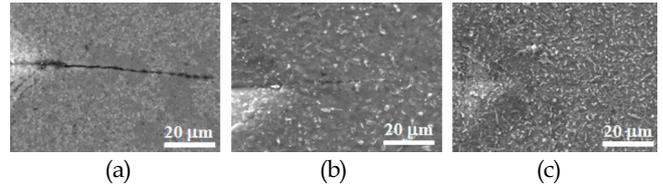


Fig. 9 Appearance of SEM. (a) Cracked specimen, (b) Crack-healed specimen, (c) Crack-healed specimen of 400 hour in alkaline solution

Fig. 6와 7의 (a), (b) 및 (c)는 Fig. 2와 3의 균열재의 부식을 SEM으로 관찰한 것이다. 금속현미경과 마찬가지로 부식 시간이 경과함에 따라서 균열이 희미해지고, 표면은 검고, 흰 반점이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 그리고 압흔부는 (b), (c)와 같이 부식에 의하여 움푹패인 것을 볼 수 있다.

Fig. 8와 9의 (a), (b) 및 (c)는 Fig. 4와 5의 균열치유재의 부식을 SEM으로 관찰한 것을 나타낸다. Fig. 8와 9 (b)에서 균열 치유재는 희미하게 균열을 관찰 할 수 있지만, 강도 특성에서 모재보다 약 186%의 강도를 나타내므로 균열은 전부 치유된 것으로 판단된다. Fig. 8(c)의 표면은 (b)와 다르게 매끈한 모양을 나타내었고, Fig. 9(c)의 표면은 (b)보다 흰점이 많으며 거칠어졌다. 이것은 부식에 의한 것이라 판단된다. 특히 압흔부는 Fig. 6, 7과 다르게 아무런 변화가 없었다. 이것은 압입에 의한 잔류응력이 소멸되고, 미세 균열이 치유되었기 때문이라 판단된다.

3.3 부식 표면 성분 분석

3.2절에서와 같은 표면의 부식 영향을 관찰하기 위하여 EDS (Energy dispersive spectroscopy)를 사용하여 표면 성분을 분석하여 Fig. 10에 나타낸다. (a)는 균열재, (b)는 산 용액에 400시간 침지한 균열재, (c)는 균열 치유재 (d)는 산 용액에 400시간 침지한 균열 치유재, (e)는 알칼리 용액에 400시간 침지한 균열

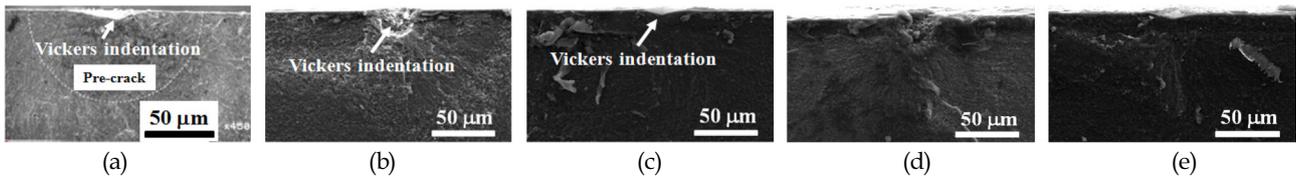


Fig. 12 SEM photograph of fracture surface. (a) Cracked, (b) Cracked in H_2SO_4 , (c) Crack healed in H_2SO_4 , (d) Cracked in $NaSO_4$, (e) Crack healed in $NaSO_4$

Fig. 12는 균열재 및 균열치유재를 산 및 알칼리 용액에 침지한 후, 파단면을 나타낸다. (a)는 균열재이고, (b)와 (c)는 산용액에 침지한 것이고, (d)와 (e)는 알칼리용액에 침지한 것이다. 균열재 (a)는 반타원형 균열을 나타내었다. 부식된 균열재(b)와 (d)는 비커스 압입부에 부식이 많이 진행된 것을 확인 할 수 있으며, 균열 부에도 부식을 확인할 수 있었다. 그러나 부식된 균열치유재(c)와 (e)는 치유에 의하여 비커스 압입의 형상이 유지되어, 외관상으로 부식을 거의 확인 할 수 없었다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄화규소 세라믹스의 균열 치유 강도, 부식 특성을 평가하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) SiC 세라믹스 시험편의 최적의 균열치유온도는 $1100^{\circ}C$ 에서 1시간이고, 균열치유제의 강도는 모재보다 86% 증가하였다.
- (2) 산 및 알칼리 용액에 관계없이 광학현미경 및 SEM으로 관찰한 균열재는 부식 시간이 경과함에 따라 균열이 희미해지는 것을 알 수 있었고, 균열 치유제는 표면이 검고, 흰 반점이 증가하였다.
- (3) 산 용액 및 알칼리 용액의 균열재는 균열재보다 O가 각각 9% 및 106% 증가하였다. 산 용액 및 알칼리 용액의 균열 치유제는 균열 치유제보다 O가 각각 19% 및 25% 증가하였다. O 성분의 증가는 부식에 의한 산화물이며, O 증가량은 산성 용액보다 알칼리 용액에서 더 많다.
- (4) 부식 균열재는 균열재와 비슷한 강도를 나타내었으나, 부식 균열 치유제는 산 및 알칼리 용액에서 균열 치유제의 강도보다 각각 47% 및 70% 감소하였다. 따라서 SiC 세라믹스는 산 용액보다 알칼리 용액에서 부식이 더 빠르다.

후 기

본 연구는 2011학년도 부경대학교의 지원(PK-2011-2-24)을 받아 수행된 연구임.

References

- Ando, K., Ikeda, T., Sato, S., Yao, F. and Kobayasi. A., 1998. A Preliminary Study on Crack Healing Behavior of Si_3N_4/SiC Composite Ceramics. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 21, 119-122.
- Giancarli, L., Bonal, J.P., Caso, A., Marois, G. Le., Morley, N.B., Salavy, J.F., 1998. Design Requirements for SiC/SiC Composites Structural Material in Fusion Power Reactor Blankets. *Fusion Engineering and Design*, 41, 65-171.
- Lee, S.K., Ishida, W., Lee, S.Y., Nam, K.W., Ando, K., 2005. Crack-healing Behavior and Resultant Strength Properties of Silicon Carbide Ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 569-576.
- Nam, K.W., Lee, K.C., Kohyama, A., 2009. A Feasibility Study on the Application of Ultrasonic Method for Surface Crack Detection of SiC/SiC Composite Ceramics. *KSNT*, 29, 479-484.
- Nam, K.W. and Kim, J.S., 2010a. Critical Crack Size of Healing Possibility of SiC Ceramics. *Materials Science and Engineering A*, 527, 3236-3239.
- Nam, K.W., Kim, J.S., Park, S.W. 2010b. The High Temperature Strength of SiC Ceramics Based on SiO_2 Nanocolloidal Employed. *Materials Science and Engineering A*, 527, 5400-5404.
- Nam, K.W., Kim, J.S., Park, S.W., 2010c. Crack-Healing Behavior and Bending Strength Properties of SiC Ceramics Based on the Type of Additive SiO_2 Employed, *International Journal of Modern Physics B*, 24, 2869-2874.
- Nam, K.W., Kim, J.W., Hinoki, T., Kohyama, A., Murai, J., Murakami, T. 2011a. Application of Ultrasonic Inspection to Characterization of Advanced SiC/SiC Composites. *Journal of Nuclear Materials*, 417, 353-355.
- Nam, K.W., Moon, C.K. Seo, I.S., 2011b. A Fundamental Study for the Crack Healing of SiC Ceramics and SiCf/SiC Composite Ceramics. *Journal of Ceramic Processing Research*, 12, 646-649.
- Raffray, A.R., Jones, R., Aeill, G., Billone, C., Giancarli, L., Golfer, H., Hasegawa, A., Katoh, Y., Kohyama, A., Nishio, S., Riccardi, B., Tillack, M.S., 2001. Design and Material Issues for High Performance SiCf/SiC-based Fusion Cower Cores. *Fusion Eng. Des.*, 55, 55-95.
- Saddow, S.E., Agarwal, A., 2004. *Advances in Silicon Carbide Processing and Applications*. Artech House, Inc., Boston.
- Sembokuya, H., Kubouchi, M., Oshida, Y., Tsuda, K., 2002. Corrosion Behavior of Alumina or Silicon Carbide Filled Epoxy Resin Immersed in Alkaline Solution", *Journal of Network Polymer (Japan)*, 23, 72-80.
- Snead, L.L., Jones, R.H., Kohyama, A., Fenici, P., 1996. Status of Silicon Carbide Composites for Fusion. *J. Nucl. Mater.*,

- 233-237, 26-36.
- Sydow, U., Schneider, M., Herrmann, M., Kleebe, H.J., Michaelis, A., 2010. Electrochemical Corrosion of Silicon Carbide Ceramics. Pt.1: Electrochemical Investigation of Sintered Silicon Carbide (SSiC). *Materials and Corrosion*, 61, S.657-664.
- Takahashi, K., Uchiide, K., Kimura, Y., Nakao, W., Ando, K., 2007. Threshold Stress for Crack Healing of Mullite Reinforced by SiC Whiskers and SiC Particles and Resultant Fatigue Strength at the Healing Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 2159-2164.