

SiC세라믹스 동종재 접합재의 전단강도 특성 평가[§]

윤한기^{*†} · 정헌채^{**} · T. Hinoki^{***} · A. Kohyama^{****}

* 동의대학교, ** 핵융합연구소, *** 교토대학교 에너지 이공학 연구소, **** 무로란 공과대학

Characteristics of Shear Strength for joined SiC-SiC Ceramics

Han Ki Yoon^{*†}, Hun Chea Jung^{**}, T. Hinoki^{***} and A. Kohyama^{****}

* Dept. of Mechanical Engineering, Dong-Eui Univ.,

** NFRI

*** IAE, Kyoto Univ.,

**** Muroran Institute Technology.,

(Received June 12, 2013 ; Revised January 6, 2014 ; Accepted January 6, 2014)

Key Words: SiC(탄화규소), Joining(접합), NITE Method(NITE법), Shear Strength(전단강도), Bonding Strength(접착강도), Bonding Layer Thickness(접합층 두께)

초록: SiC/SiC복합재료는 뛰어난 고온특성, 내산화성 및 크립(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(Di-vector) 등의 후보재료로 적용이 기대되고 있다. SiC/SiC복합재료 제조시 가장 큰 문제점은 높은 소결온도와 압력으로 인하여 탄화규소 함유가 손상되어 복합재료의 특성이 저하되는 것이므로 이들 재료의 전단강도 특성 평가는 매우 중요하다, 본 연구에서는 SiC제조특성과 소결온도에 대한 전단강도 특성의 평가한다.

Abstract: In this study, joining methods with SiC powder as the joining adhesives were studied in order to avoid the residual stresses coming from CTE (Coefficient of Thermal Expansion) mismatch between substrate and joining layer. The shear strength and microstructure of joined material between SiC substrates are investigated. The commercial Hexoloy-SA (Saint-Gobain Ceramics, USA) used in this work as substrate material. The fine β -SiC nano-powder which the average particle size is below 30 nm, Al_2O_3 , Y_2O_3 , and SiO_2 were used as joining adhesives. The specimens were joined with 20MPa and 1400-1900°C by hot pressing in argon atmosphere. The shear test was performed to investigate the bonding strength. The cross-section of the joint was characterized by using an optical microscope and scanning electron microscopy (SEM).

1. 서 론

SiC/SiC복합재료는 뛰어난 고온특성, 내산화성 및 크립(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(Di-vector) 등의 후보재료로 적용이 기대되고 있다.^(1,2) SiC/SiC복합재료 제조시 가장 큰 문제점은 높은 소결온도와 압력으로 인하여 탄화규소 함유가 손상되어 복합재료의 특성이 저하되는 것이다.⁽³⁾ 이 문제점을 해결하기 위하여 교토대학교 이공학 연구소에서는 NITE(Nano Infiltration Transient-Eutectic Phase)법을 개발하여 고강도·고인성 SiC/SiC복합재료의 개발에 성공하였다.⁽⁴⁻⁷⁾ NITE법은 30nm의 초미립자 SiC분말과 SiC첨유(TyrannoTM-SA)를 사용하여 종래의 액

§ 이 논문은 대한기계학회 부산지회 2013년도 춘계 학술대회(2013. 5. 3., 한국해양대) 발표논문임.

† Corresponding Author, hkyoon@deu.ac.kr

© 2014 The Korean Society of Mechanical Engineers

Table 1 Properties of Hexoloy-SA

Diameter (μm)	Density (g/cm ³)	Hardness (kg/mm ²)	3-point flexural strength (MPa)	4-point flexural strength (MPa)	Compression strength (MPa)	Modulus of Elasticity (GPa)
4~10	3.1	2800	380	550	3900	410

상소결법에서는 불가능하였던 저온(~1800°C)에서 섬유·계면의 손상없이 SiC매트릭스를 치밀화하는 것이다.

그러나 SiC/SiC복합재료를 실용화 시키기 위한 문제점 중 하나인 세라믹스 특유의 난가공성은 SiC/SiC복합재료의 실용화에 대한 발전을 저해하고 있으며, 이 문제를 해결하기 위하여 확산접합(Diffusion bonding)법, 반응소결(Reaction sintering)법, 활성금속(Active filler metal)법, 글래스접합(Glass bonding)법등과 같은 SiC재료간의 접합에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다⁸⁻¹⁰⁾. 하지만 이러한 접합방법에 의한 SiC접합재는 이중의 접합층(Different joining layer)의 존재에 의한 잔류응력의 발생, 반응에 의한 가스의 존재로 인한 기공의 발생으로 인하여 130MPa이하의 전단강도 특성을 나타내고 있으며, 200MPa 이상의 전단강도 특성을 요구하는 핵융합로에 사용하기에는 부적합한 것으로 생각되어진다.

2. 실험 방법

2.1 SiC 세라믹스의 접합

본 연구에서는 SiC접합재의 강도특성에 있어서 모재의 영향을 줄이기 위하여 시판되고 있는 Hexoloy-SA(Saint-Gobain Ceramics, USA)를 모재로서 사용하였으며, 그 특성을 Table 1에 나타내었다. 접합에 이용한 분말로서는 평균 입자 크기가 30nm인 β-SiC를 사용하였으며, Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂(High Purity Chemical, Japan)가 접합 첨가제로 사용되었다.

각각의 분말들은 이소프로판올이 담겨있는ZrO2 용기에 6시간동안 혼합과정을 거친 후 24이상 건조시켰다. 이렇게 얻어진 혼합분말을 이용하여 모재의 사이에 넣은 후 Hot press(핫 프레스)장비에 의한 접합을 실시하였다. 압력 20MPa, 온도 1400°C~1900°C에서 접합하였으며, 목표온도에서

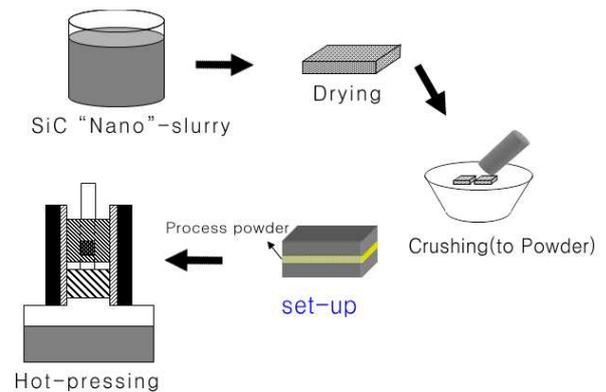


Fig. 1 Joining process of SiC ceramics

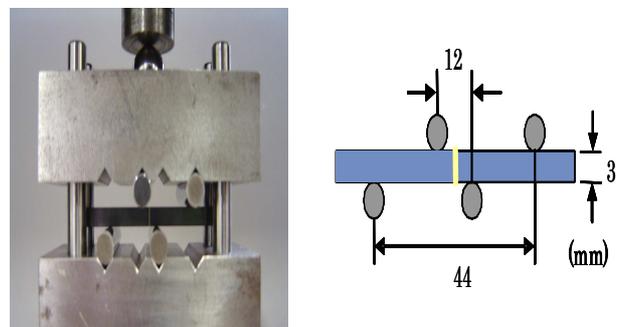


Fig. 2 Jig and schematic of asymmetric 4 point bending test

1시간을 유지하였다. SiC세라믹스의 접합과정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 SiC 접합재의 특성 평가

본 연구에서는 SiC세라믹스 접합재의 전단강도를 평가하기 위하여 ASTM C-1492에 규격화 되어 있는 비대칭 4점 굽힘시험을 실시하였다. 시험편은 2.6(W)×3.0(T)×46(L) mm의 크기로 가공하였으며, 실온, 대기중에서 INSTRON(Model 5581, USA)장비를 이용하여 실시하였다.

외측, 내측 스패ن(Span)길이가 각각 44mm, 12mm의 지그(Jig)가 사용되었으며, 지그와 개념도를 Fig. 2에

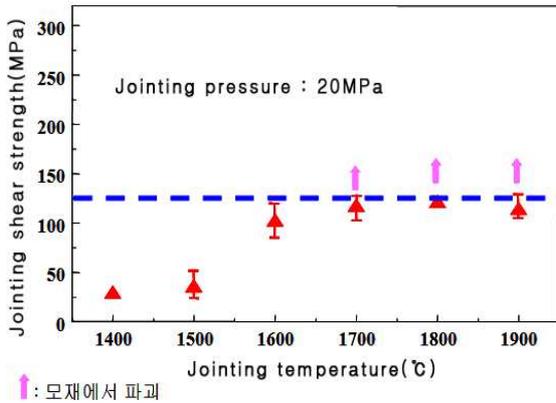


Fig. 3 shear strength of joined SiC

나타내었다. 크로스헤드 스피드는 0.3mm/min으로 설정하였다. 접합층과 그 결정은 주사전자현미경 (Model JSM-6700F, JEOL, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SiC 세라믹스 접합재의 전단강도 특성

본 연구에서는 1400~1900 °C의 접합온도, 20MPa의 접합압력으로 접합을 실시하여, SiC세라믹스 접합재의 전단강도에 미치는 접합온도의 영향을 조사하였다. Fig. 3은 각 접합온도에 따른 SiC세라믹스 접합재의 전단강도의 결과와 접합재간의 관계를 나타내었다.

이결과 접합온도에 따른 전단강도의 변화를 알 수 있으며, 접합온도에의 따른 파단면의 형상이 다르게 나타났다. 이때 파단위치 및 파면형상은 Fig. 4(a,b)와 같이 접합층에서 균열의 진전으로 인한 파단이 확인되었다. Fig. 4(a)는 접합부와 모재 외 소재에서 파단된 경우이며, Fig. 4(b)는 접합부에서 파단된 경우이다. 이결과를 파면 조직과 연계하여 관찰하기 위하여 실험온도와 SEM전자현미경 미세 조직 사진을 Fig. 5(a~c)에 나타내었다.

Fig. 5(a)는 1400°C에서는 낮은 30MPa의 전단강도를 나타냈으며 이것은 소결이 잘되지 않은 상태에서 조직사진이다.

Fig. 5(b)는 1600°C에서는 100MPa로 전단강도의 급격한 상승을 나타내며, 파단위치는 접합층에서 균열의 진전으로 인한 파단이 확인되었다.

이것은 공정온도 근처에서 액상의 상태로 된 접합첨가제에 의하여 원활한 소결이 이루어진 결과로 판단되어진다. Fig. 5(c)에서 1800 °C 접합온도에서는 약 120MPa의 전단강도를 나타내었으며,

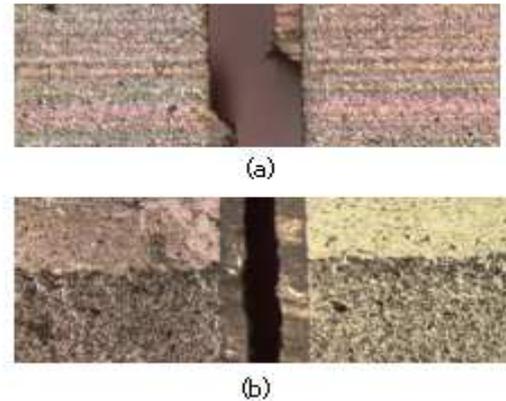


Fig. 4 Fracture of joined SiC ceramics

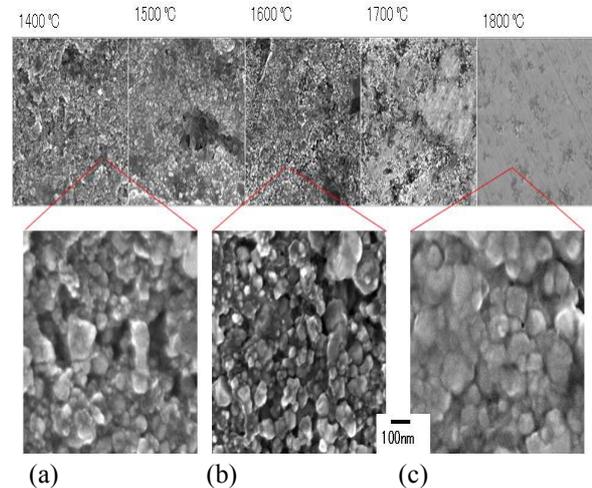


Fig. 5 Microstructure of joining layer on the joining temperature; (a) 1400C, (b) 1600 C, (c) 1800C

모재의 파단으로 인하여 정확한 접합재의 전단강도의 측정은 불가능한 경우를 해결하기 위하여 본 연구의 목적인 고강도 접합재의 제작을 달성하기 위하여 접합 방법을 개선하였다. 이결과 접합온도에 의해 접합재의 파단 위치가 다른 것을 확인하였으며, 접합층의 SiC입자의 소결이 접합강도에 영향이 있음을 확인할 수 있었다. 즉, 1400 °C, 1500 °C에서는 모재/접합층의 계면에서의 소결이 불충분하며, 1600 °C에서는 접합층 내부에서의 소결성보다 모재/접합층 계면에서의 소결이 촉진되어 1700 °C 이상의 접합온도에서는 모재 이상의 강도를 나타내는 것으로 판단되어진다. 각 접합온도에서 얻어진 접합재를 1 μm의 다이아몬드 연마기로 연마후, SEM를 이용하여 관찰하였다. 접합온도 1400 °C에서는 일부의 입자는 상당히 크게 성장한 반면 대부분의 입자가 소결이 이루어지지 않은 SiC분말과 동일한 크기를 유지하

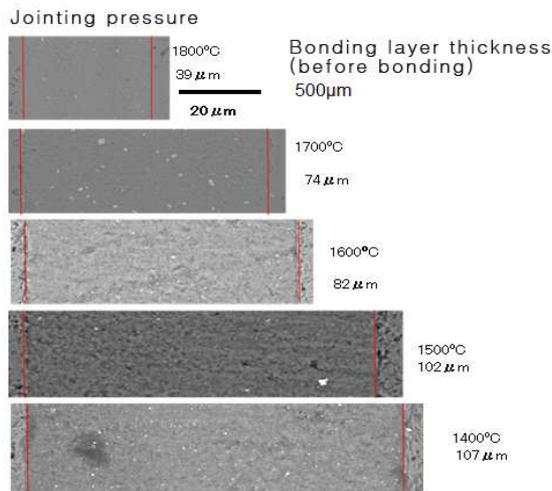


Fig. 6 Bonding layer thickness as the sintering temperature

고 있는 것이 관찰되었으며, 이것이 낮은 전단강도를 나타내는 주된 요인으로 판단되어진다. 접합온도 1600 °C의 경우 100MPa 전단강도를 나타냈다. 하지만 접합온도, 1700 °C, 1800 °C의 접합층의 경우, 입자가 50~100 μm 정도로 비교적 균일하게 성장하였으며, 낮은 접합온도에 비해 치밀한 조직이 관찰되었으며 이것이 높은 접합강도를 나타내는 주된 원인으로 판단되어진다.

3.2 접합층 제어 가능성 검토

Fig. 6에서는 각 접합온도에서 얻어진 접합층을 나타내고 있다. 1700 °C, 1600 °C, 1500 °C의 접합층내에는 1800 °C에서는 발견되지 않았다. 그리고 Al, Y에 의한 부화점이 확인되었으나, 모든 경우의 접합층에서는 접합첨가제에 의한 편석, 반응층은 발견되지 않았다. 또한, 접합온도에 따른 접합층 두께의 변화가 확인되었으며, 접합층의 치수, 구조, 특성이 접합온도에 의해 제어되는 것이 확인되었다.

4. 결론

본 연구에서는 Hexoloy-SA의 모재와 평균입자의 크기 30nm의 SiC분말과 Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂의 접합첨가제를 혼합한 접합체를 이용하여 NITE법에 의해 1400 °C~1900 °C의 온도에서 접합을 실시하였다. 제조된 SiC세라믹스 접합체의 전단강도에 미치는 접합온도의 영향과 접합체 치수의 제어가능성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수

있었다.

(1) 접합온도가 증가할수록 SiC접합체의 전단강도는 증가하였으며, 1700 °C이상의 접합온도에서는 모재보다 높은 강도 특성을 나타내어 본 연구의 목적인 고강도 접합체의 제작에 성공하였다.

(2) 접합온도에 따른 접합체의 파단 위치의 변화가 확인되었으며, 접합온도에 의한 SiC접합체의 소결성의 정도가 SiC세라믹스 접합체의 전단강도를 결정짓는 요인임을 확인하였다.

(3) 120MPa를 초과하는 고강도 SiC세라믹스 접합체의 경우 정확한 접합체의 전단강도의 평가는 불가능 하였으며, 고강도 접합체의 강도 평가법의 개발의 필요성을 확인하였다.

(4) 접합온도의 변화에 의해 접합층의 치수, 구조, 특성의 제어가 가능하였다.

후 기

이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구의 일부임.(No. 2008-0061900)

참고문헌 (References)

- (1) Fenici, P., Frias Rebelo, A. J., Jones, R. H., Kohyama, A. and Snead, L. L., 1998, "Current Status of SiC/SiC Composites R&D," *Nucl. Mater.* 215, pp. 258~263.
- (2) 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 Eng. Des.*, Volume 55, pp. 55~95.
- (3) Frias Rebelo, A. J., Scholz, H. W., Kolbe, H., Tartaglia, G. P. and Fenici, P., 1998, "Comparison of the Mechanical Behaviour of SiCf/SiC Composites Following Neutron Irradiation and Helium Implantation," *J. Nucl. Mater.* 258-263, pp.1582~1588.
- (4) Snead, L. L., Katoh, Y., Kohyama, A., Bailey, J. L., Vaughn, N. L. and Lowden, R. A., 2000, "Evaluation of Neutron Irradiated Near-Stoichiometric Silicon Carbide Fiber Composites,"

- J. Nucl. Mater.* 283-287, pp. 551~555.
- (5) 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," *Composites Science and Technology*, Volume 68, pp. 98~105.
- (6) Katoh, Y., Kohyama, A., Nozawa, T. and Sato, M., 2004, "SiC/SiC Composites Through Transient Eutectic-Phase Route for Fusion Applications," *J. Nucl. Mater.* Volumes 329-333, pp. 587~591.
- (7) Li, J. and Xiao, P., 2005, "Fabrication and Characterisation of Silicon Carbide/Superalloy Interfaces," *Journal of the European Ceramic Society*, 24, pp.2149~2156.
- (8) Colombo, P., Riccardi, B., Donato, A., Scarinci, G., 2000, "Joining of SiC/SiC Ceramic Matrix Composites for Fusion Reactor Blanket Applications," *J. Nucl. Mater.* 278, pp.127~135.
- (9) Lemoine, P., Ferraris, M., Salvo, M. and Appendino Montorsi, M., 1996, "Vitreous Joining Process of SiCf/SiC Composites," *Journal of the European Ceramic Society*, 16, pp. 1232~1236.
- (10) Yoon, H.-K., Lee, Y.-J., Park, Y.-H., 2008, "Application and Technology on Development of High Temperature Structure SiC/SiC Composite Materials" *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A*, Vol. 32, No. 11, pp. 1016~1021.