

<학술논문>

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-A.2016.40.9.767>

ISSN 1226-4873(Print)
2288-5226(Online)

산 및 알칼리 용액에 부식된 SiC의 기계적 특성에 대한 와이블 통계 해석[§]

안석환* · 정상철** · 남기우***†

* 중원대학교 메카트로닉스학과, ** 부경대학교 학연협동기계공학, *** 부경대학교 재료공학과

Weibull Statistical Analysis on the Mechanical Properties of SiC by Immersion in Acidic and Alkaline Solutions

Seok-Hwan Ahn*, Sang-Cheol Jeong** and Ki-Woo Nam***†

* Dept. of Mechatronics, Jungwon Univ.,

** UR Interdisciplinary Program of Mechanical Engineering, Pukyong Nat'l Univ.,

*** Dept. of Materials Science and Engineering, Pukyong Nat'l Univ.

(Received January 19, 2016 ; Revised July 21, 2016 ; Accepted July 21, 2016)

Key Words: Weibull Statistical Analysis(와이블 통계 해석), Bending Strength(굽힘강도), Vickers Hardness(비커스 경도), SiC(탄화규소), Corrosion Resistance(내식성), Acidic and Alkaline Solution(산 및 알칼리 용액), Weibull Distribution(와이블 분포)

초록: 산 및 알칼리 용액 속에 침지한 SiC 세라믹의 기계적 특성은 와이블 통계로 해석하였다. 시험편은 1373K에서 열처리를 행하였다. SiC의 부식은 KSL1607 방법에 의한 산 및 알칼리 용액 속에서 수행하였다. 부식된 균열치유재의 굽힘 강도는 부식되지 않은 균열치유재의 굽힘강도보다 산 및 알칼리 용액 속에서 각각 47% 및 70% 감소하였다. SiC 세라믹의 부식은 산 용액 속에서보다 알칼리 용액 속에서 더 빨랐다. 척도 파라미터 및 형상 파라미터는 모재와 부식재에서 평가하였다. 산 및 알칼리 용액에서 부식된 모재의 형상 파라미터는 산용액에서 크게 나타났다. 그러나 열처리재는 산용액에서 크게, 알칼리 용액에서 작게 나타났다. 모재 및 열처리재의 척도 파라미터는 산 및 알칼리 용액에서 모두 작게 나타났다.

Abstract: A Weibull statistical analysis of the mechanical properties of SiC ceramics was carried out by immersion in acidic and alkaline solutions. The heat treatment was carried out at 1373 K. The corrosion of SiC was carried out in acidic and alkaline solutions under KSL1607. The bending strength of corroded crack-healed specimens decreased 47% and 70% compared to those of uncorroded specimens in acidic and alkaline solutions, respectively. The corrosion of SiC ceramics is faster in alkaline solution than in acid solution. The scale and shape parameters were evaluated for the as-received and corroded materials, respectively. The shape parameter of the as-received material corroded in acidic and alkaline solutions was significantly more apparent in the acidic solution. Further, the heat-treated material was large in acidic solution but small in alkaline solution. The shape parameters of the as-received and heat-treated materials were smaller in both acidic and alkaline solutions.

1. 서 론

탄화규소 소재는 고온 특성과 내방사선 특성이

우수하여 제4세대 원자로의 하나인 초고온가스로 노심 부품과 핵연료 피복재, 핵융합로 블랭킷 구조재와 절연재와, 에너지 산업 및 항공우주 산업용 고온부품 소재로 연구되고 있다.⁽¹⁻³⁾ 탄화규소 복합재는 구조용 소재로 우수한 성능을 나타내고 있어 일반 산업분야 뿐 아니라 원자력계에서도 많은 연구가 진행되고 있다.⁽⁴⁾ 그러나 세라믹스는

§ 이 논문은 대한기계학회 창립 70주년 기념 학술대회 (2015. 11. 10.-14., ICC제주) 발표논문임.

† Corresponding Author, namkw@pknu.ac.kr

© 2016 The Korean Society of Mechanical Engineers

인성이 낮아서 적용에 한계가 있다. 이것을 극복할 방법으로 세라믹스에 자기균열치유능력을 부여하여 신뢰성을 대폭 향상시킬 수 있다.⁽⁵⁾

이와 같은 관점에서 구조용 세라믹스의 자기치유능력을 부여하기 위한 연구가 활발하게 수행되고 있다.⁽⁶⁾ 자기균열치유능력을 부여한 구조용 세라믹스 연구는 비커스압입으로 도입된 균열을 열처리로를 이용하여 치유하고 있으며, 치유된 세라믹스는 모재보다 뛰어난 기계적특성을 가지고 있다.^(7,8) 특히 탄화규소 세라믹스는 핵융합로의 블랭킷에 적용하기 위하여 검토되고 있으며,^(9,10) 이러한 블랭킷에 흐르는 플라즈마는 부식성이 강하여 금속재료로 적용할 수 없다. 이와 같이 내식성 및 내화학성에 관한 세라믹스의 연구는 일부 있으나,^(11,12) 균열 치유제의 확률 해석에 관한 연구는 저자들이 연구를 수행하였다.^(13,14) 경도 등과 같은 기계적 성질의 평균치나 분산 등의 통계적 특성뿐 아니라 그들의 정량적 확률분포 특성을 파악하고 평가하는 것은 재료의 설계, 제조 및 개발의 기초 데이터로 아주 중요하다.⁽¹⁵⁾

따라서 본 연구에서는 균열 치유 능력을 가지는 탄화규소 세라믹스의 모재 및 균열 치유제(열처리제)를 산 및 알칼리 용액에 부식시켜 굽힘 강도를 평가하고, 비커스 경도를 측정하여 확률 통계적 성질을 고찰하였다. 즉, 굽힘강도나 비커스 경도는 일반적으로 소수의 측정 데이터로부터의 평균치가 사용되고 있으나, 본 연구에서는 비커스 경도 측정 데이터의 신뢰성을 평가하기 위하여 와이블 통계 해석을 수행하여 결과를 보고한다.

2. 재료 및 실험방법

사용한 시험편은 SiC 90 wt.%(0.27 μm , Ividen, Japan), Al₂O₃ 6 wt.%(0.1 μm , Sumitomo chemical, Japan), Y₂O₃ 4 wt.%(31 nm, CI chemical, Japan)를 사용하여, 2053 K, 35 MPa에서 1시간 고온가압(Hot-press)으로 소결하였다. 열처리는 최적의 균열치유를 나타내는 1373 K에서 1시간 실시하였다.^(7,8)

굽힘 강도를 측정하기 위한 표면 균열은 비커스 경도시험기(5030TKV, INDENTEC)를 이용하여 29.4 N의 하중으로 비커스 압자를 압입하여, 시험편 표면의 중앙부에 약 125 μm 의 반타원형의

균열을 만들었다. 모재에 균열을 도입한 시험편과 균열도입 후 1373 K에서 1시간 치유 처리한 시험편을 각각 균열재, 균열 치유제라 한다. 균열재와 균열 치유제는 이물질을 초음파 세척하고, 383 K 항온건조기에서 30분 건조한 후, 상온의 부식용액에 400시간 부식시켰다. 부식은 KSL1607의 파인세라믹스의 산 및 알칼리 부식 시험방법에 의하여 실시하였다. 산 용액은 H₂SO₄ 3 mol/L 및 알칼리 용액은 NaOH 6 mol/L이다. 이후 부식 시험편은 3점 굽힘 시험으로 강도를 평가하였다.

경도는 비커스 경도기(HV-114, Mitutoyo)를 사용하여 측정하였다. 경도 측정을 위한 열처리제는 경면 연마 후에 1373 K에서 1시간 열처리하였다. 모재 및 열처리제는 9.8 N 및 29.4 N의 압입하중으로 10초간 측정하였다. 와이블 통계 해석은 각 시험편에서 측정된 20개의 경도 데이터를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부식제의 굽힘 강도

산 용액(H₂SO₄)과 알칼리 용액(NaOH)에서 부식시킨 부식제의 굽힘 강도를 평가하여 Fig. 1에 나타낸다. 그림에서 검은 기호(■, ●, ▲)는 각각 모재, 균열재 및 1373 K에서 1시간 균열 치유제의 평균 강도를 나타낸다. 모재의 강도는 674 MPa를 나타내고, 균열재는 337 MPa로 절반을 나타내었으나, 균열 치유제는 1,254 MPa로 균열재보다 약 270% 강도가 증가하였다. 한편 부식액에 부식시킨 균열재는 산 및 알칼리 용액에서 각각 310 및 314 MPa를 나타내어, 균열재보다 약간 낮은 강도를 나타내었다. 그러나 부식액에 부식시킨 균열 치유제는 산 및 알칼리 용액에서 각각 661 및 384 MPa를 나타내어, 균열 치유제의 강도보다 각각 47 및 70% 감소하였다. 산 용액의 균열 치유 부식제는 모재의 강도와 비슷하였으나, 알칼리 용액의 것은 균열재의 강도와 비슷하게 나타났다. 따라서 SiC 세라믹스는 산 용액보다 알칼리 용액에서 부식이 더 빠르다고 판단된다.⁽¹²⁾

Fig. 2는 균열재 및 균열치유제를 산 및 알칼리 용액에 부식시킨 후, 파단면을 나타낸다. (a)는 균열재이고, (b)와 (c)는 산 용액에 부식시킨 것이고, (d)와 (e)는 알칼리 용액에 부식시킨 것이다.

균열재(a)는 반타원형 균열을 나타내었다. 부식된 균열재(b)와 (d)는 비커스 압입부에 부식이 많이 진행된 것을 확인할 수 있으며, 균열부에도 부식을 확인할 수 있었다. 그러나 부식된 균열 치유재(c)와 (e)는 치유에 의하여 비커스 압입의 형상이 유지되어, 외관상으로 부식을 거의 확인할 수 없었다.

3.2 비커스 경도의 와이블 통계 해석

Fig. 3(a), (b)는 각각 모재와 부식 조건에 따르는 시험편에 압입 하중 9.8 N 및 29.4 N에서 얻어진 비커스 경도를 나타낸다. 모재와 부식제는 압입 하중에 의하여 모두 정도의 차이는 있으나, 산포를 나타내고 있음을 알 수 있다. 취성재료인 세라믹스의 강도평가에 있어서 평가 정도의 향상

을 위하여 산포 분포를 고려한 확률론적 평가가 중요시되고 있다. 또한 비커스 경도의 경우도 확정치가 아니라 통계적으로 변동하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 관점에서 해석의 편의성과 최약 링크 가설을 고려하여, 아래와 같은 2-파라미터 와이블 분포를 적용하여 와이블 통계 해석을 행하고자 한다.

$$F(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\beta}\right)^\alpha\right]$$

여기서 α 는 확률변수의 변동성을 의미하는 형상 파라미터(shape parameter)이며, β 는 고장확률이 63.2%가 되는 특성수명을 나타내는 척도 파라미터(scale parameter)이다.

Fig. 4는 Fig. 3의 모재와 부식제에 압입 하중 9.8 N 및 29.4 N에 의한 비커스 경도의 데이터를 와이블 확률지에 나타낸 것이다. 확률지상에서 직선으로 표현되고 있으므로 와이블 확률분포에 잘 따르고 있다고 볼 수 있다.

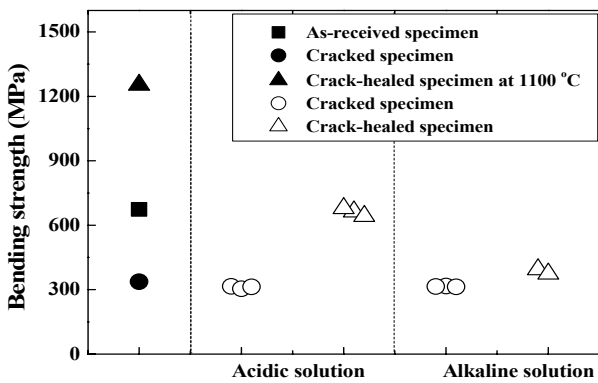


Fig. 1 Bending strength of the corroded SiC in both solutions

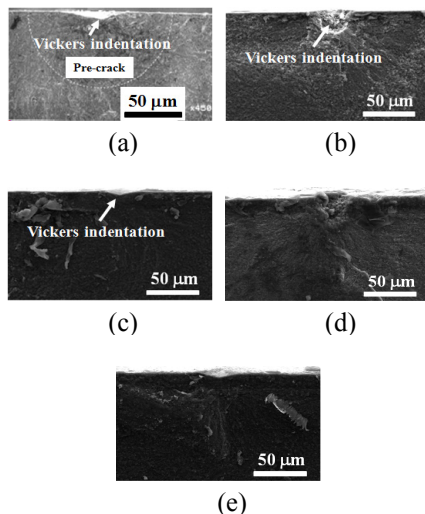


Fig. 2 SEM photograph of fracture surface; (a) Cracked, (b) Cracked in acidic, (c) Crack healed in acidic, (d) Cracked in alkaline, (e) Crack healed in alkaline

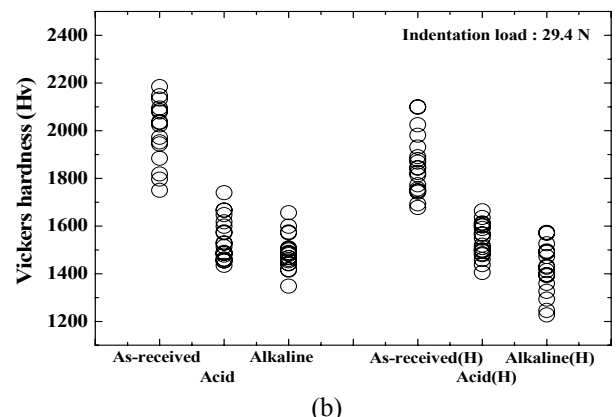
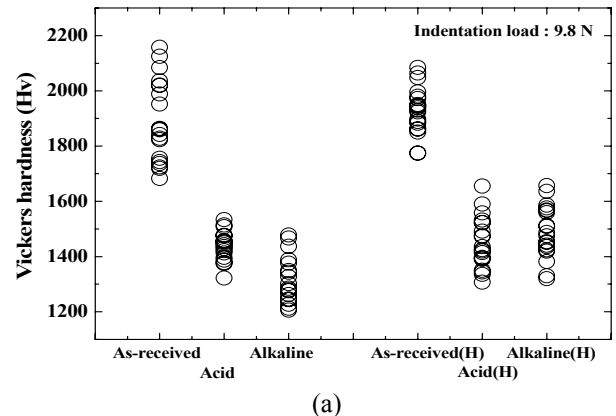
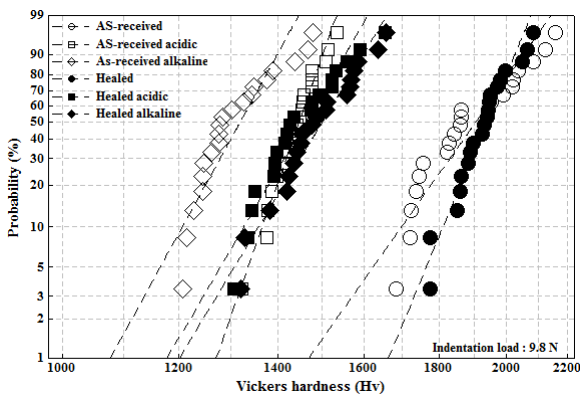


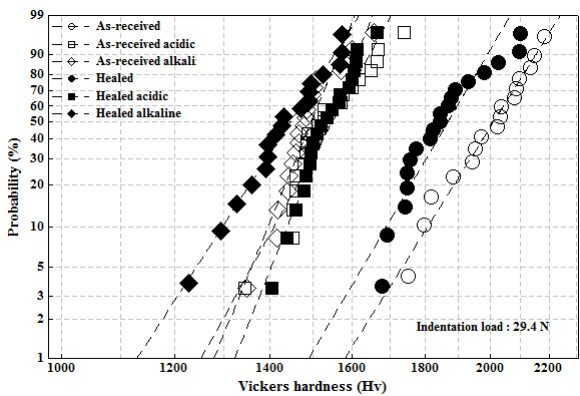
Fig. 3 Vickers hardness values according to indentation load for specimen conditions

9.8 N에서 얻어진 산과 알칼리 용액에 부식된 모재(□, ◇)의 경도는 모재(○)보다 훨씬 낮은 확률 분포를 나타내었다. 그리고 알칼리 용액에 부식된 모재(◇)는 산 용액 부식된 모재(□)보다 확률 분포가 낮은 것을 알 수 있다. 이러한 것은 산 및 알칼리 용액의 부식에서 외관상으로 확실하게 부식은 구분되지 않지만, 부식에 의하여 열화가 되었다는 것을 의미한다. 또한 알칼리 용액에서 산 용액보다 더 낮게 나타나는 것은 SiC 세라믹스가 알칼리 용액에서 더 많은 부식이 발생한다는 것과 일치한다. 한편 열처리재(●, ■, ◆)의 경도는 각각의 모재(○, □, ◇)보다 약간 높은 확률 분포를 나타내었다. 그리고 산과 알칼리 용액에 부식된 열처리재(■, ◆)의 경도는 역시 열처리재(●)보다 낮은 확률 분포를 나타내었다. 그러나 근소하지만 알칼리 용액에 부식된 열처리재(◆)의 경도는 산 용액에 부식된 열처리재(■)보다 확률 분포가 높게 나타났다.

29.4 N에서 얻어진 결과는 역시 9.8 N에서 얻



(a) 9.8 N



(b) 29.4 N

Fig. 4 Weibull plot of Vickers hardness values

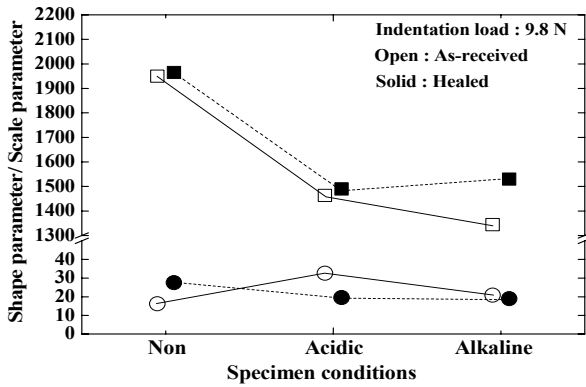
어진 것과 유사하다. 산과 알칼리 용액에 부식된 모재(□, ◇)의 경도는 모재(○)보다 훨씬 낮은 확률 분포를 나타내었다. 그러나 알칼리 용액에 부식된 모재(◇)의 경도는 산 용액 부식된 모재(□)와 비슷한 확률 분포를 나타내었다. 이것은 산 및 알칼리 용액에서 열화가 되었다는 것을 의미한다. 한편 열처리재(●, ■, ◆)의 경도는 각각의 모재(○, □, ◇)보다 낮은 확률 분포를 나타내거나, 거의 비슷한 확률 분포를 나타내었다. 그리고 산과 알칼리 용액에 부식된 열처리재(■, ◆)의 경도는 역시 열처리재(●)보다 낮은 확률 분포를 나타내었다. 그러나 산 용액에 부식된 열처리재(◆)의 경도는 알칼리 용액에 부식된 열처리재

Table 1 The estimated Weibull parameters by 9.8 N of indentation load

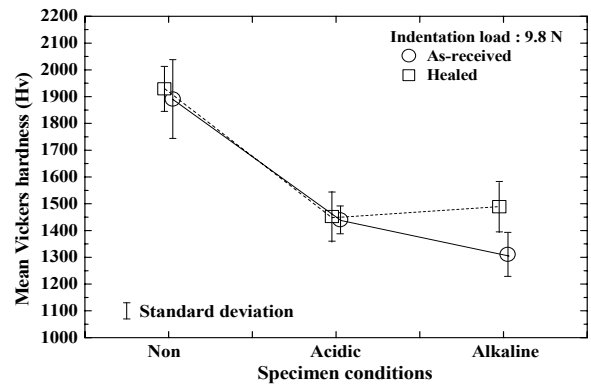
Parameter Specimen	Shape parameter	Scale parameter	Std/Mean COV
As-received	16.18	1950	147/1891 0.078
As-received acidic	32.59	1463	52/1440 0.036
As-received alkaline	20.83	1344	82/1311 0.063
Healed	27.52	1965	84/1929 0.044
Healed acidic	19.52	1490	92/1452 0.063
Healed alkaline	18.93	1530	94/1489 0.063

Table 2 The estimated Weibull parameters by 29.4 N of indentation load

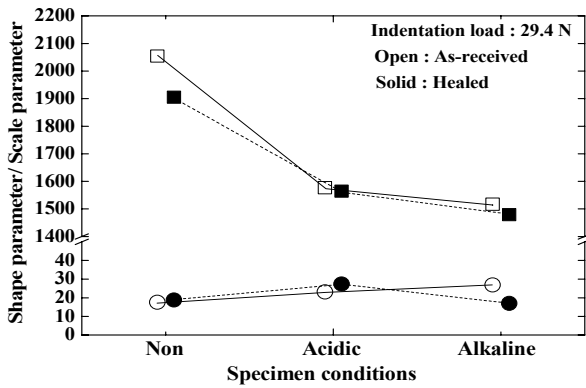
Parameter Specimen	Shape parameter	Scale parameter	Std/Mean COV
As-received	17.55	2054	130/1996 0.065
As-received acidic	23.10	1577	96/1538 0.062
As-received alkaline	26.89	1517	70/1488 0.047
Healed	18.79	1905	126/1855 0.068
Healed acidic	27.35	1564	67/1534 0.044
Healed alkaline	17.01	1479	98/1436 0.068



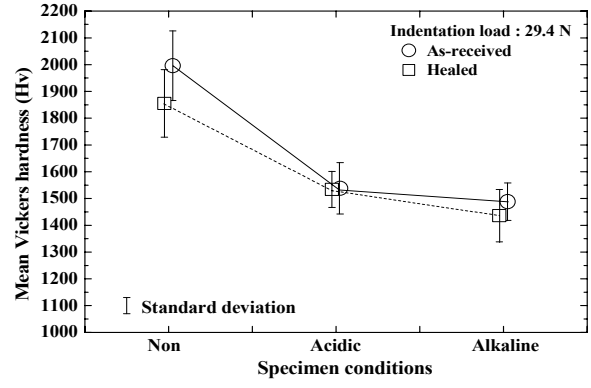
(a) 9.8 N



(a) 9.8 N



(b) 29.4 N



(b) 29.4 N

Fig. 5 Shape parameter and scale parameter from Weibull probability (square symbol : scale parameter, circle symbol : shape parameter)

Fig. 6 Mean Vickers hardness values according to specimen conditions

(■)보다 높은 확률 분포를 나타내었다. 이것은 열처리재에 의하여 표면부에 형성된 산화층⁽¹⁶⁾이 큰 압입 하중에 의하여 파괴되었기 때문이라 판단한다.

모재 및 열처리재의 비커스 경도에 대하여 추정된 와이블 분포 함수의 형상 파라미터 및 척도 파라미터를 Table 1과 2에 나타낸다. 표에는 산술 통계에 의한 평균, 표준편차 및 변동계수(COV)도 함께 나타내었다.

Fig. 5(a), (b)는 Table 1과 2의 형상 파라미터와 척도 파라미터를 그래프로 나타낸 것이다. 사각형 기호(□, ■)는 척도 파라미터, 원형 기호(○, ●)는 형상 파라미터를 나타낸다. 그리고 흰 기호는 모재이고, 검은 기호는 열처리재를 나타낸다.

(a)에서 모재의 형상 파라미터는 산 및 알칼리 용액의 부식에 의하여 각각 약 100% 및 30% 크게 나타났다. 그러나 열처리재는 산 및 알칼리 용액의 부식에 의하여 약 30% 작게 나타났다. 한편 모재의 척도 파라미터는 산 및 알칼리 용액의

부식에 의하여 각각 약 25% 및 31% 작게 나타났으며, 열처리재는 24% 및 22% 작게 나타났다. (b)에서 모재의 형상 파라미터는 산 및 알칼리 용액의 부식에 의하여 각각 약 32% 및 53% 크게 나타났다. 그러나 열처리재는 산 용액의 부식에 의하여 약 46% 크게 나타났으나, 알칼리 용액의 부식에 의하여 약 10% 작게 나타났다. 한편 모재의 척도 파라미터는 산 및 알칼리 용액의 부식에 의하여 각각 약 23% 및 26% 작게 나타났으며, 열처리재는 18% 및 22% 작게 나타났다. 따라서 SiC 세라믹스는 산 용액보다 알칼리 용액에서 부식이 더 많이 발생한다고 판단된다.

Fig. 6은 Table 1과 2의 평균 경도를 나타내었으며, 표준편차도 함께 나타내었다. 9.8 N 및 29.4 N의 압입 하중에 의한 모재 및 열처리재의 평균 비커스 경도는 산 및 알칼리 용액에 부식됨으로서 각각 20~24%, 22~31% 작게 나타났다. 평균 경도의 저하는 알칼리성 용액에 부식된 것이 조금 더 크게 나타났다. 그리고 표준 편차는 모재

및 열처리재가 크게 나타났으며, 알칼리 용액 부식재, 산 용액 부식재로 나타났다. 즉, 모재 및 열처리재는 소결된 상태의 표면 미세 결합 또는 입자간의 결합 특성에서 나타나는 것이고, 산 및 알칼리 용액의 부식재는 표면 미세 결합 및 입자 사이의 부식에 의한 것이라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 산 및 알칼리 용액에서 부식시킨 탄화규소 세라믹스의 굽힘 강도를 평가하고, 비커스 경도 측정 데이터의 신뢰성을 평가하기 위하여 와이블 통계를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 부식 균열재는 균열재와 비슷한 강도를 나타내었으나, 부식 균열 치유재는 산 및 알칼리 용액에서 균열 치유재의 강도보다 각각 47 및 70% 감소하였다. 따라서 SiC 세라믹스는 산 용액보다 알칼리 용액에서 부식이 더 빠르다.

(2) 모재, 열처리재 및 부식재의 비커스 경도는 2-파라미터 와이블 확률 분포를 잘 따랐다.

(3) 산 및 알칼리 용액에서 부식된 모재의 형상 파라미터는 30~100% 크게 나타나지만, 열처리재는 산 용액에서 46% 크게, 알칼리 용액에서 10% 작게 나타났다. 모재 및 열처리재의 척도 파라미터는 산 및 알칼리 용액에서 18~31% 작게 나타났다.

(4) 산 및 알칼리 용액 부식재의 평균 비커스 경도는 모재 및 열처리재보다 20~31% 작게 나타났으며, 알칼리 용액은 산 용액보다 더 낮게 나타났다.

참고문헌

(References)

- (1) 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.
- (2) Giancarli, L., Bonal, J. P., Caso, A., Marois, G. Le., Morley, N. B. and Salavy, J. F., 1998, "Design Requirements for SiC: SiC Composites Structural Material in Fusion Power Reactor Blankets," *Fusion Engineering and Design*, Vol. 41, pp. 165~171.
- (3) Raffray, A. R., Jones, R., Aeill, G., Billone, C., Giancarli, L., Golfer, H., Hasegawa, A., Katoh, Y., Kohyama, A., Nishio, S., Riccardi, B. and Tillack, M.S., 2001, "Design and Material Issues for High Performance SiC_f/SiC-based Fusion Power Cores," *Fusion Eng. Des.*, Vol. 55, pp. 55~95.
- (4) Sadow, S. E. and Agarwal, A., 2004, "Advances in Silicon Carbide Processing and Applications," Artech House, Inc., Boston.
- (5) Ando, K., Ikeda, T., Sato, S., Yao, F. and Kobayasi, A., 1998, "A Preliminary Study on Crack Healing Behavior of Si₃N₄/SiC Composite Ceramics," *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, Vol. 21, pp. 119~122.
- (6) Takahashi, K., Uchiide, K., Kimura, Y., Nakao, W. and 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.*, Vol. 90, pp. 2159~2164.
- (7) Nam, K. W. and Kim, J. S., 2010, "Critical Crack Size of Healing Possibility of SiC Ceramics," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 3236~3239.
- (8) Nam, K. W., Kim, J. S. and Park, S. W., 2010, "The High Temperature Strength of SiC Ceramics Based on SiO₂ Nano-colloidal Employed," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 5400~5404.
- (9) Nam, K. W., Kim, J. W., Hinoki, T., Kohyama, A., Murai, J. and Murakami, T., 2011, "Application of Ultrasonic Inspection to Characterization of Advanced SiC/SiC Composites," *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 417, pp. 353~355.
- (10) Nam, K. W., Moon, C. K. Seo, I. S., 2011, "A Fundamental Study for the Crack Healing of SiC Ceramics and SiC_f/SiC Composite Ceramics" *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 12, pp. 646~649.
- (11) Sembokuya, H., Kubouchi, M., Oshida, Y. and Tsuda, K., 2002, "Corrosion Behavior of Alumina or Silicon Carbide Filled Epoxy Resin Immersed in Alkaline Solution," *Journal of Network Polymer (Japan)*, Vol. 23, pp. 72~80.
- (12) Sydow, U., Schneider, M., Herrmann, M., Kleebe,

- H. J. and Michaelis, A., 2010, "Electrochemical Corrosion of Silicon Carbide Ceramics. Pt.1: Electrochemical Investigation of Sintered Silicon Carbide (SSiC)," *Materials and Corrosion*, Vol. 61, pp. S.657~664.
- (13) Nam, K. W., Kim, S. J. and Kim, D. S., 2015, "Weibull Statistical Analysis on Mechanical Properties in ZrO₂ with SiC Additive," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A*, Vol. 39, No. 9, pp. 901~907.
- (14) Kim, S. J., Kim, D. S. and Nam, K. W., 2015, "Determining Mechanical Properties of ZrO₂ Composite Ceramics by Weibull Statistical Analysis," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A*, Vol. 39, No. 10, pp. 955~962.
- (15) Kim, S. J., Kong, Y. S. and Lee, S. Y., 2009, "Weibull Statistical Analysis of Micro-Vickers Hardness Using Monte-Carlo Simulation," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A*, Vol. 33, No. 4, pp. 346~352.
- (16) Houjou, K., Ando, K., Chu, M. C., Liu, S. P. and Sato, S., 2005, "Effect of Sintering Additives on the Oxidation Behavior of Si₃N₄ Ceramics at 1300 °C," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, pp. 559~567.