

액상소결법에 의해 제조된 탄화규소 재료의 특성에 대한 연구

A Study on Properties of SiC material Fabricated by Liquid Phase Sintering

이상필¹, 곽재환², 이진경^{1*}

Sang-Pill Lee¹, Jae-Hwan Kwak², Jin-Kyung Lee^{1*}

〈Abstract〉

Ceramic materials have excellent material properties such as stability at high temperatures, chemical stability, corrosion resistance, and wear resistance, so they are applicable even in extreme environments of high temperature and pressure. In particular, silicon carbide can be applied in the field of structural ceramics due to its characteristics of high strength, hardness, corrosion resistance, and heat resistance even at high temperatures. In this study, considering the application of silicon carbide materials to next-generation turbines, silicon carbide materials were manufactured using a liquid phase sintering method. When manufacturing liquid phase sintered silicon carbide, sintering additives were added to lower the sintering temperature and densify the material. In $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, it was confirmed that the secondary product of the sintering additive was observed as a slightly dark area and was evenly distributed overall, and the fracture surface of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ was in the form of transgranular fracture in which cracks progressed along the crystal plane, and the flexural strength for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ was about 445.6 MPa.

Keywords : *Ceramic, Silicon Carbide, Liquid Phase Sintering, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Transgranular Fracture, Flexural Strength*

1 동의대학교 기계자동차로봇부품공학부

1 Division of Mechanical, Automotive, Robot Component Engineering, Dongeui University

1* 정회원, 동의대학교 기계자동차로봇부품공학부, 부교수, 공학박사, 부산대학교

1* Division of Mechanical, Automotive, Robot Component Engineering, Dongeui University

E-mail: leejink@deu.ac.kr

2 동의대학교 대학원

2 Graduate School, Dongeui University

1. 서론

최근 재료 분야에서는 고기능성, 고성능의 재료 개발 요구가 중요시되고 있다. 특히, 우주, 항공, 자동차, 에너지 등 다양한 분야에서 고기능성의 신소재 제조기술이 활발하게 진행되고 있다. 세라믹(ceramics) 재료는 고온에서 안정성, 화학적 안정성, 내식성, 내마모성 등의 우수한 재료적 특성을 가지고 있기 때문에 고온, 고압의 열악한 극한 환경에서도 적용 가능한 재료이다. 다양한 세라믹 재료 중 탄화규소(silicon carbide, SiC)는 1400°C 이상의 초고온에서도 강도, 화학적 안정성 등의 특성을 유지하고 있다[1-5]. 특히, 탄화규소는 고온에서도 높은 강도와 경도, 내식성, 내열성의 특성 때문에 구조용 세라믹 분야에 응용이 가능하다. 최근 항공분야의 부품으로 내열성이 우수한 Ti-Ne, Ni₃Al와 금속기지 복합재(MMC)와 같은 재료가 후보군으로 대두되고, 기존 니켈 초합금과 비교해 더욱 가벼운 고효율 세라믹 가스터빈의 부품이 개발되었다. 기존 Ni-Fe 합금과 같은 금속재료는 초고온고효율 가스터빈에는 내열성의 문제가 발생하기 때문에 사용되기에 한계가 있어 탄화규소와 같은 대체재료가 사용되어야 한다. 특히 세라믹의 적용으로 팬 블레이드(blade)가 경량화 되면, 원심력이 감소하여 베어링 및 기타 부품 또한 가볍게 설계하는 것이 가능하기 때문에 연비 절감 및 환경문제에도 좋은 영향을 가져온다. 또한 세라믹 엔진은 뛰어난 내열성으로 1200-1500°C의 고온에서도 성능을 유지할 수 있고, 냉각 공기가 필요 없기 때문에 냉각장치의 제거로 엔진에 높은 연료 효율성을 제공한다. 한편, GE사는 차세대 제트 엔진인 GE9X 엔진에 가볍고 열팽창과 변형이 적은 탄화규소 매트릭스 복합재를 채택하여 고압 터빈의 블레이드, 노즐(nozzle), 슈라우드(shroud), 연소기(combustor) 등에 적용하였고, 기존과 비교

하여 연비가 2%이상 향상되었다는 보고를 하였다 [6]. 본 연구에서는 차세대 터빈에 탄화규소 재료의 적용을 고려하여 액상소결법을 이용하여 탄화규소 재료를 제조하였으며 소결온도, 가압, 분위기 등의 소결조건은 동일하게 유지하였다. 소결첨가제는 Al₂O₃와 SiO₂를 혼합하여 소결조제로 사용하였다. 재료의 소결특성을 알아보기 위해 미세조직, 소결 밀도 및 굽힘강도를 조사하였다.

2. 재료 및 제조방법

액상소결법은 탄화규소분말에 첨가된 소결제가 액상이 되면서 치밀화가 이루어지고, 소결 중 생성되는 액상이 소결속도를 증가시켜 소결시간을 단축하는 소결방법이다. 액상소결은 표면에너지가 주요 치밀화 인자이고, 가열과 용융단계, 용해와 재석출 그리고 치밀화 단계로 세 개의 단계 과정을 거쳐 성형된다. 본 연구에 사용된 탄화규소분말은 β-SiC로써 평균입도가 30nm이며 소결조제는 알루미나(Al₂O₃)와 실리카(SiO₂)를 사용하였다. 알루미나분말은 α상이고 평균입도는 1.0μm, 101.977의 분자량이며 실리카 분말의 경우 평균입도가 1.0μm, 분자량은 60.08이다. 탄화규소, 알루미나, 실리카의 밀도는 각각 3.20 g/cm³, 3.98 g/cm³, 2.20 g/cm³이다. Table 1에서는 본 연구에서 사용한 재료들의 특성을 정리해서 나타낸 것이다.

본 연구에서는 탄화규소분말(β-SiC)과 소결첨가제를 혼합하여 쉽게 고밀도를 얻을 수 있는 액

Table 1. Properties of powders used in the study

Materials	Particle Size (nm)	Density (g/cm ³)	Purity (%)
SiC	30	3.20	99.10
Al ₂ O ₃	1000	3.98	99.99
SiO ₂	1000	2.20	

상소결법을 사용하여 탄화규소재료를 제조하였다. 액상소결법으로 제작한 탄화규소 재료의 제조에 있어서 Al₂O₃, SiO₂를 소결첨가제로 사용하였다. 소결 첨가제는 10wt.%의 일정한 양으로 탄화규소분말과 혼합하였다. Fig. 1은 소결조제로 사용되는 첨가제들의 상태도를 나타낸다. 조성비는 Al₂O₃-SiO₂의 경우 3:1(Al₂O₃-SiO₂)로 설정하였다. 소결 첨가제의 조성비를 고정 한 이유는 각 상태도를 살펴보았을 때 1850°C의 온도에서 첨가제의 화학반응에 의해 액상을 형성할 수 있는 배합조건이기 때문에 조성비를 결정하였다. 이러한 온도 설정은 보다 저온에서 액상을 형성할 수 있기 때문에 액상소결 탄화규소 제조 시 소결온도를 낮추고 재료의 치밀

화에 크게 기인할 것으로 판단된다. 또한 소결조제는 제 2차상을 형성하게 되는데 위 조성에 따르면 Al₂O₃와 SiO₂는 알루미나 실리케이트(Alumina silicate, Al₂SiO₂)를 형성할 것으로 판단된다.

Fig. 2는 액상소결 탄화규소 재료를 제조하기 위한 성형공정을 나타내었다. 먼저 β-SiC 나노파우더와 소결조제로 사용되는 Al₂O₃, SiO₂를 각각 조성에 맞게 혼합하여 볼 밀링 하였다. 볼 밀링 장비는 Planetary Mono Mill 장비를 사용하였다. 사용된 용기와 볼은 지르코니아로 제작되었다. 볼 밀링은 아세톤을 용매로 사용하였으며, 160rpm의 회전 속도로 12시간동안 혼합하였다. 이렇게 만들어진 슬러리(slurry)상태의 혼합물은 95°C의 건조기에서 충분히 건조하였으며 200μm의 mesh를 가지는 체에 걸러져 과립상태로 만들었다. 이렇게 만들어진 과립상태의 분말은 40×40mm²의 넓이를 갖는 사각 흑연몰드에 채워 넣고 핫프레스를 사용하여 고온 가압하였다. 탄소 발열체를 이용하여 온도를 상승시키고 온도는 열전대로 측정한다. 그리고 유압식 프레스가 흑연 몰드에 채워진 소결체를 가압하여 성형하는 방식이다. 핫프레스에 의한 액상소결 공정은 먼저 가열로 내를 고진공상태로 만든 다음 아르곤을 주입하여, 아르곤 분위기를 유지하였다. 이후 가열을 시작하여 1300°C까지 20°C/min의 속도로 가열하였으며, 소결목표온도인 1850°C까지는 10°C/min의 속도로 승온하였다. 목표 온도에서는 1시간동안 온도를 유지하면서 15MPa의 압력으로 가압하였고 이후 노내 냉각을 하였다[7-9].

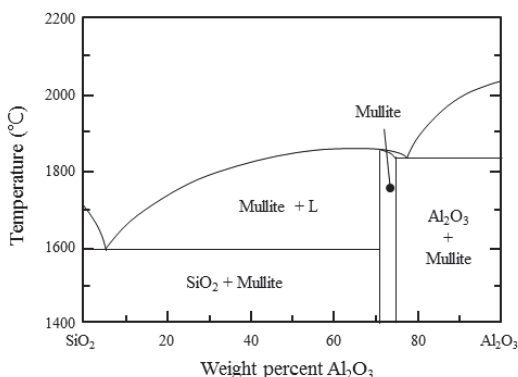


Fig. 1 Phase diagram of Al₂O₃-SiO₂

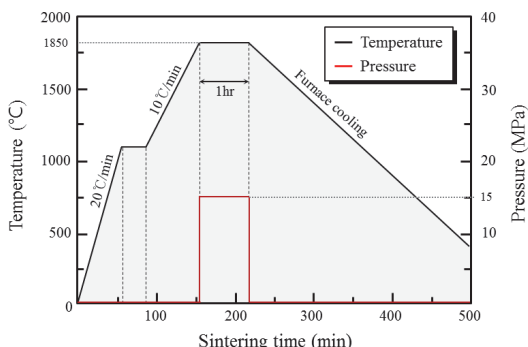


Fig. 2 Schematic of liquid phase sintering process by hot-press

3. 결과 및 토의

액상소결법으로 제조된 탄화규소 재료에 첨가된 소결첨가제는 2원계 액상점 이상의 온도에서 공용

상태로 모세관력에 의해 효과적으로 기공을 채우며, 이후 냉각시 공정상으로 석출한다. 특히 첨가물 중에 따라 표면 에너지나 입계 에너지가 변화하기 때문에 구동력에 영향을 미치게 된다. 이러

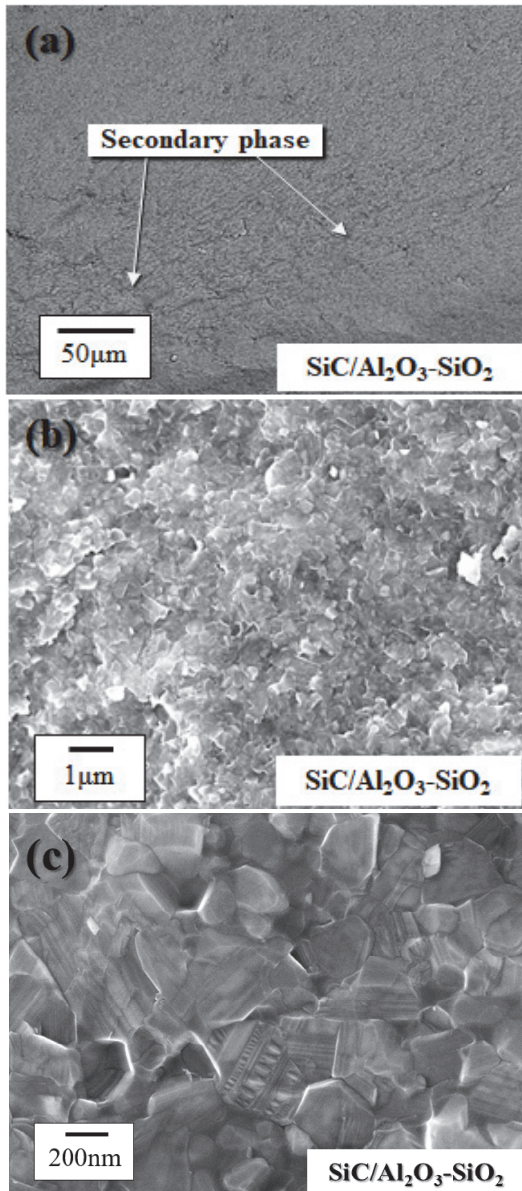


Fig. 3 Microstructure of liquid phase sintered silicon carbide materials

한 소결첨가제를 포함한 액상소결법은 탄화규소 재료의 소결온도를 크게 낮추어 치밀한 재료를 얻을 수 있는 장점을 가진다. 하지만 소결 중 액상량이 충분하지 않다면 치밀화가 충분하게 일어나지 않으며 소결후기단계에서 조대화가 가속된다. 반대로 액상량이 많다면 높은 밀도를 얻을 수 있으나 입자 간 상대적으로 기계적 특성이 낮은 소결첨가제의 편석으로 인해 좋은 물성을 바라기는 힘들다. 소결첨가제의 액상 형성은 상평형상태도를 이용하여 소결온도와 소결첨가제의 함량 그리고 혼합비를 결정하며, 그에 따라 재료의 특성 또한 크게 달라진다. Fig. 3은 소결 첨가제에 의해 제조된 액상소결 탄화규소 재료의 미세구조를 전자주사현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다. Fig. 3 (a)는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 의 단면을 SEM으로 300 배율에서 관찰한 이미지를 보여준다. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 는 소결첨가제의 제 2차 생성물이 약간 어두운 부분으로 관찰되었고 전체적으로 고르게 분포되어 있다는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 3 (b)는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 의 파단면을 10000 배율에서 관찰한 결과를 보여준다. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 재료는 고배율의 관찰사진에서도 기공을 드러내지 않으며 치밀한 미세구조를 가지고 있다는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 3 (c)는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 의 파단면을 50000 배율에서 관찰한 결과를 나타낸다. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 의 경우 측정된 결정립의 평균 크기는 약 197 nm이었다. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 는 충분한 액상 형성과 균일한 분포로 소결 기구 중 가장 큰 영향을 주는 요소로 고려되는 확산과정이 활성화되어 입자의 성장을 조장하고 치밀화에 유리한 영향을 준 것으로 판단된다. 또한 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 의 파단면을 살펴보면 결정면을 따라 균열이 진행되는 입내파괴(Transgranular fracture)의 형태를 주로 보인다.

Table 2는 본 연구에서 액상소결법으로 제조된 탄화규소 재료에 대하여 12개의 시험편에 대하여

소결밀도를 측정하여 그 결과를 보여주고 있다. 표에서 보여주는 바와 같이 상대밀도(ρ_{Re})는 소결된 재료를 사용하여 측정된 소결밀도(ρ)와 이론밀도(ρ_{th})의 비율(소결밀도/이론밀도)을 의미하며 이론밀도는 첨가제의 밀도 및 함량을 고려하여 복합법칙으로 산출하였다. $Al_2O_3-SiO_2$ 의 경우 계산된 이론 밀도는 3.29 g/cm^3 이며, 아르키메데스 법을 이용하여 측정된 평균 소결밀도는 3.14 g/cm^3 로, 약 95.5 %의 높은 상대밀도를 나타내었다.

Table 3은 액상소결법으로 제조된 $Al_2O_3-SiO_2$ 의 3점 굽힘 강도를 나타내고 있다. 액상소결 탄화규소 재료는 파단면에서 나타낸 바와 같이, 전형적

인 취성파괴 거동을 보였으며, $Al_2O_3-SiO_2$ 의 경우 평균 굽힘강도가 약 445.6MPa의 평균 굽힘강도를 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 액상소결법을 이용하여 탄화규소 재료를 제조하여 그 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) $Al_2O_3-SiO_2$ 는 소결첨가제의 제 2차 생성물이 약간 어두운 부분으로 관찰되었고 전체적으로 고르게 분포되어 있다는 것을 확인할 수 있었으며 $Al_2O_3-SiO_2$ 의 파단면을 살펴보면 결정면을 따라 균열이 진행되는 입내파괴(Transgranular fracture)의 형태를 주로 보인다.
- (2) $Al_2O_3-SiO_2$ 의 계산된 이론 밀도는 3.29 g/cm^3 이며, 아르키메데스 법을 이용하여 측정된 평균 소결밀도는 3.14 g/cm^3 로, 약 95.5 %의 높은 상대밀도를 나타내었다.
- (3) $Al_2O_3-SiO_2$ 에 대한 굽힘강도는 약 445.6MPa의 평균 굽힘강도를 나타내었다.

Table 2. Sintered density of as-received LPS-SiC materials

No	W ₁ (g)	W ₂ (g)	ρ (g/cm ³)	ρ_{th} (g/cm ³)	ρ_{Re} (%)
1	0.2431	0.1659	3.13	3.29	95.5
2	0.2492	0.1707	3.16		
3	0.2390	0.1636	3.15		
4	0.2457	0.1679	3.14		
5	0.2483	0.1697	3.14		
6	0.2283	0.1561	3.15		
7	0.2380	0.1633	3.17		
8	0.2396	0.1640	3.15		
9	0.2370	0.1622	3.15		
10	0.2332	0.1592	3.14		
11	0.2386	0.1623	3.11		
12	0.2241	0.1528	3.13		

Table 3. Flexural strength of as-received LPS-SiC materials

Specimen No.	Flexural strength (MPa)
1	472.9
2	418.2
3	321.9
Average strength(MPa)	445.6

참고문헌

- [1] H. Kleykamp, V. Schauer and A. Skokan, Journal of Nuclear Materials, 227, 1-2, 130-137, (1995).
- [2] S. Ding, Y. P. Zeng and D. Jiang, Materials Science and Engineering: A, 425, 1-2, 326-329, (2006).
- [3] T. Hino, E. Hayashishita, A. Kohyama, Y. Yamauchi and Y. Hirohata, Journal of Nuclear Materials, 367-370, 736-741, (2007).

- [4] T. Taguchi, N. Igawa, S. Jitsukawa and K. Shimura, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 242, 1-2, 469-472, (2006).
- [5] A. I. Ryazanov, A. V. Klaptsov, A. Kohyama, Y. Katoh and H. Kishimoto, Journal of Nuclear Materials, 329-333, 486-491, (2004).
- [6] Y. Uesaka, Nikkei Asia, (2017).
- [7] R. Chen, A. Bratten, J. Rittenhouse, H. Wen, ceramics International, 48, 21, 31679-31685, (2022).
- [8] H. Liang, X. Yao, J. Zhang, X. Liu, Z. Huang, Journal of the European Ceramic Society, 34, 12, 2865-2874, (2014).
- [9] M. H. Lee, S. W. Kim, J. H. Lee, J. H. Kwan, J. K. Lee, S. P. Lee, Journal of the Industry Convergence and Application, 23, 4, 669-674, (2020).

(접수: 2023.09.15. 수정: 2023.11.13. 게재확정: 2023.11.23.)