

산화된 탄화규소소재의 기계적 특성에 대한 연구

A Study on Mechanical Properties of Oxygenated SiC Material

이상필¹, 곽재환², 이진경^{3*}

Sang Pill Lee¹, Jae Hwan Kwak², Jin-Kyung Lee^{3*}

〈Abstract〉

Silicon carbide materials undergo an oxidation reaction in a high-temperature oxidizing environment and show different characteristics depending on the test temperature and time. In particular, the added oxides form a secondary phase within the sintering process and exhibit different oxidation characteristics depending on the added sintering materials. Therefore, to evaluate the oxidation characteristics, the weight of the test piece and the thickness of the oxidation layer were observed, and the structure and oxidation characteristics of the material were analyzed using SEM. SEM observation showed that an oxide layer was formed on the surface of the liquid sintered silicon carbide material after it was oxidized at 1200 °C, 1300 °C, and 1400 °C for 10 hours, respectively. Then, a bending test was performed at each temperature on the test piece with the oxidation layer formed to evaluate the change in flexural strength. The strength was 466.6 MPa at 1200 °C, 363.1 MPa at 1300 °C, and 350.8 MPa at 1400 °C. Al₂O₃-SiO₂ oxidized at 1200 °C for 10 hours showed an increase in strength of about 21.0 MPa compared to the data before the oxidation test.

Keywords : Silicon Carbide, Oxidation reaction, Secondary Phase, Sintering Process, SEM, Flexural Strength

1 동의대학교 기계공학과

2 동의대학교 대학원

3* 정회원, 동의대학교 기계공학과, 부교수, 공학박사, 부산대학교

E-mail: leejink@deu.ac.kr

1 Department of Mechanical Engineering, Donggeui University

2 Graduate School, Donggeui University

3* Department of Mechanical Engineering, Donggeui University

E-mail: leejink@deu.ac.kr

1. 서론

탄화규소(Silicon Carbide, SiC)는 초고온에서도 높은 강도, 높은 경도, 우수한 내열성과 내식성 때문에 고온구조용 분야에서 다양한 활용이 기대되는 재료이다.[1-3] 이와 같은 장점에도 불구하고 고온 환경에서 탄화규소는 표면부에 산화반응이 가장 많이 발생하고, 복합재료 제조시 기지재료 탄화규소가 사용될 경우 재료표면에서 활발하게 반응이 이루어진다. 또한 첨가된 소결조제의 종류 및 특징에 따라 산화반응에 많은 영향을 미친다. 순수한 탄화규소는 고온 대기 중에서 산소와 반응하여 SiO_2 및 CO 가스와 SiO 가스가 생성된다. SiO_2 는 고상으로 재료 표면에서 반응하여 산화층을 형성한다.[4] 특히 이와 같이 생성된 SiO_2 는 산화환경으로부터 재료를 보호하는 피막으로서 역할을 한다. 산화에는 크게 활성산화(Active oxidation)와 수동산화(Passive oxidation)로 나눌 수 있다. 활성산화는 탄화규소와 산소의 반응에 의해 생성된 SiO 가스와 CO 가스는 대기 중으로 흩어지기 때문에 전체적인 중량을 감소시키는 역할을 한다. 수동산화는 탄화규소와 대기 중 산소와 반응하여 생성된 SiO_2 가스는 표면에 고상으로 남아 중량을 증가시키고 SiO_2 가스를 남기는 산화반응을 말한다. 한편, SiO 가스에 대한 산화거동이 짧은 시간에 발생할 경우 계면제어나 산화물의 변형 때문에 확산에 의해 선형적인 경향을 보인다는 연구결과가 있다.[5-6] 반면 오랜 기간 동안 산화거동은 산화층 두께성장 속도가 일반적으로 포물선 형태로 나타나고, 산화물을 통한 확산이 속도결정단계(Rate Determining Step, RDS)로서 나타난다.[7] 속도결정단계란 반응시간을 결정하는 화학반응이 몇 개의 과정으로 이루어질 때 그 중 가장 느린 과정에 의해 화학반응속도를 결정하는 단계를 말한다. 따라서 본 연구에서는 액상소결법으로 제조

된 탄화규소의 경우 첨가된 소결제의 산화까지 고려하였으며, 소결첨가제는 두 가지 종류 Al_2O_3 와 SiO_2 를 혼합하여 소결조제로 사용하였다. 탄화규소 재료는 고온 산화환경에서 산화반응을 하며 시험온도와 시간에 따라 다른 특성을 보인다. 특히 첨가된 산화물들은 소결공정 내에서 제 2차상을 형성하고, 첨가된 소결조제에 따라 다른 산화특성을 나타낸다. 따라서 산화특성을 평가하기 위해 시험편의 무게와 산화층 두께를 관찰하였으며, SEM을 이용하여 재료의 조직 및 산화특성을 분석하고 각각의 시험온도 및 산화층이 형성된 시험편에 대하여 굽힘시험을 실시하여 굽힘강도 변화를 평가하였다.

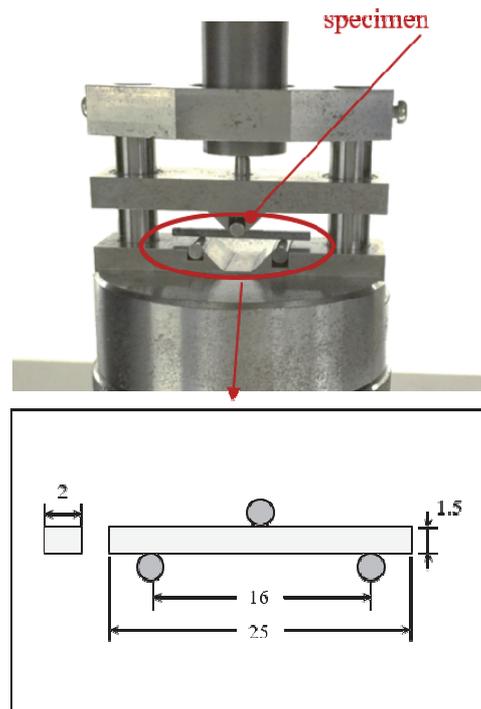
2. 이론 및 시험방법

소결제를 함유한 탄화규소는 재료 내에 존재하는 소결제와 불순물에 의해 산화거동은 영향을 받게 된다. 액상소결법으로 제조된 소결된 탄화규소의 경우 제조과정에서 소결첨가제를 혼합하여 성형하는 방법이기 때문에 재료 내부에 존재하는 첨가물은 산화 거동에 영향을 미치게 된다. 매트릭스 입계에 존재하는 첨가물은 양이온 형태로 표면에 형성된 산화층(SiO_2)으로 빠져나가게 되는 것이 일반적이며 산화층 내에 존재하는 SiO_2 및 O_2 등과 반응을 하여 실리케이트(Silicate)를 형성하게 된다. 첨가된 소결 조제의 종류와 산화반응에 의해 생성된 실리케이트들은 산화속도에 영향을 미친다. 한편, 탄화규소에 첨가된 하나의 소결제 뿐만 아니라 두 종류의 소결첨가제를 혼합한 경우 2차상의 존재를 고려해야 된다. 두 가지 소결첨가제를 혼합하면 액상소결과정에서 혼합물의 제 2차상이 나타나게 되는데 제 2차상 또한 산화반응을 일으키는 경우가 있어 산화 거동에 영향을 미치게

된다. 본 연구에서는 액상소결 탄화규소 재료를 제조하기 위해 먼저 β -SiC 나노파우더와 소결조제로 사용되는 Al_2O_3 와 SiO_2 를 각각 조성에 맞게 혼합하여 볼 밀링 하였다. 볼 밀링 장비는 Planetary Mono Mill 장비를 사용하였으며 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 200 μ m의 mesh를 가지는 체에 걸러져 과립상태로 만들었다. 이렇게 만들어진 과립상태의 분말은 40×40 mm²의 넓이를 갖는 사각 흑연몰드에 채워 넣고 핫프레스를 사용하여 고온 가압하였다. 한편, 액상소결 탄화규소 재료의 성형을 위한 핫프레스 장비는 Fig. 1(a)에 나타내고 있다. 탄소 발열체를 이용하여 온도를 상승시키고 온도는 열전대로 측정하고 유압식 프레스가 흑연 몰드에 채워진 소결체를 가압하여 성형하는 방식이다. 핫프레스에 의한 액상소결 공정은 먼저 가열로 내를 진공상태로 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 15 MPa의 압력으로 가압하였고 이 후 노내 냉각을 하였다.[8-9] 또한 각 온도에서 시간에 따라 탄화규소 재료의 표면에 형성되는 산화층의 두께에 미치는 영향을 연구하기 위해서, 표면이 1 μ m까지 연마된 관찰용 시험편을 제작하여 열처리를 시행하였다. 관찰용 시험편은 1200 °C, 1300 °C, 1400°C의 온도에서 5시간, 7.5시간, 10시간의 세조건으로 열처리를 하였다. 마찬가지로 정제된 대기 중에서 산화 열처리를 실시하였다. 목표시간에 맞추어 공냉된 관찰용 시험편은 명확한 산화층의 관찰



(a) Hot press devices



(b) Dimension of specimen for three point bending test

Fig. 1 Hot press devices(a) and dimension of specimen for three point bending test(b)

을 위해 마운팅을 실시하였다. 그리고 선형정밀톱으로 절단하여 단면을 다이아몬드 연마로 $1\mu\text{m}$ 까지 연마하였고 전자 주사현미경으로 관찰하였다. 한편, 시험편은 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 10시간동안 열처리를 하였고 시험편의 질량변화를 측정된 이후에 3점 굽힘시험을 실시하였다. 질량 변화는 굽힘시험을 이용하여 측정하였고, 0.1 mg 단위로 측정 가능한 저울을 사용하여 질량을 측정하였다.

3. 결과 및 토의

액상소결 탄화규소 재료의 고온산화환경 구조용 재료로서 활용하기 위해서는 고온산화거동 및 특성에 대한 연구는 매우 중요하다. 일반적으로 구조용 소결 재료는 고온에서 매우 빠른 속도로 산화되며 재료에 치명적인 손상을 일으킨다. 본 연구에서는 대기(Air)상태에서 열처리를 통해 고온에서 액상소결 탄화규소 재료의 질량 변화와 산화거동을 평가함으로써 고온 환경에서의 부품의 재료 또는 구조용 재료로서의 적용성을 검토하였다. 액상소결 탄화규소는 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서

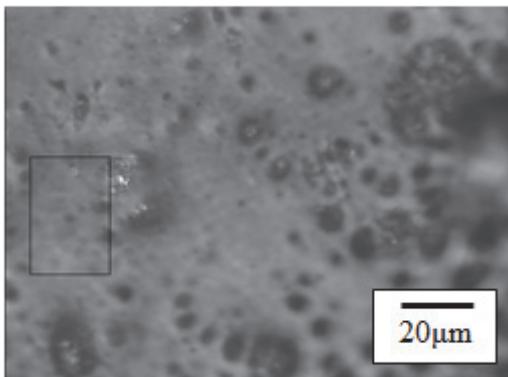


Fig. 2 Surface of the oxidized LPS-SiC materials ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) observed with optical microscope

산화반응을 일으키면서 재료의 표면에 산화층을 형성한 것이 관찰되었다. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 의 경우 육안상 얇은 막 형태로 산화층이 형성되었다. Fig. 2는 산화된 액상소결 탄화규소 재료의 표면을 광학현미경으로 관찰한 사진이다. 이 때 시험편은 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 10 시간동안 산화된 시험편으로 비교하였다. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 재료의 경우 표면에 형성된 산화층에 버블이 비교적 많이 생성된 것이 확인되었다. 열처리 이후 생성된 탄화규소 재료 산화층 내의 버블의 경우 산화반응에 의해 CO , CO_2 , SiO 와 같은 가스에 의해 생성된 것으로 사료된다. 또한 산화반응은 산화이후의 무게증감에 결정되는 것이 아닌 동시다발적으로 반응이 일어난다. 한편, Fig. 3은 액상소결 탄화규소 재료가 각각 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 10시간 동안 산화된 이후 표면에 형성된 산화층을 나타낸 것이다. 액상소결 탄화규소 재료는 재료의 표면에 명확하게 산화층이 형성되었음을 알 수 있다. 표면에 형성

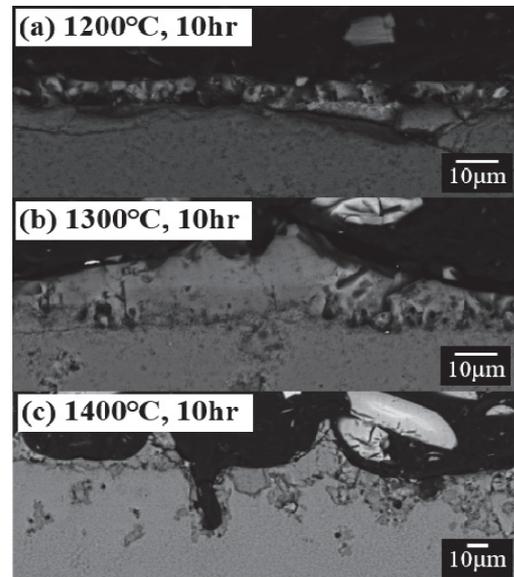


Fig. 3 Oxide layer of the LPS-SiC materials with $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. (a) $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c) $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ in air

된 산화층에 의한 산화생성물(SiO₂)이 남은 것으로 판단된다. 특히 Fig. 2에서 관찰되어진 산화층 내에서의 버블이나 분화구 모양을 띄는 산화막이 명확하게 관찰되었다.

본 연구에서 실시한 산화실험은 10시간 이하의 산화시간으로 설정하였다. 이는 비교적 짧은 산화시간을 가지는 경우이고 선형적인 속도관계를 가지는 것으로 사료되었다. 이와 같은 실험결과를 통하여 Fig. 4에서 Al₂O₃-SiO₂에서 열처리 온도에 따라 산화시간과 산화층 두께에 대한 관계를 나타내었다. 점선의 기울기는 산화층이 성장하는 속도를 나타내었다. 성장속도는 산화환경 열처리 온도 조건이 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C로 온도가 증가함에 따라 각각 1.053 μm/hr, 1.542 μm/hr, 2.936 μm/hr으로 계산되었다. Al₂O₃-SiO₂ 재료는 열처리 온도가 상승할수록 산화층 성장 속도가 더욱 빨라졌다. 하지만 측정된 값에 의하면 1400 °C의 경우 산화시간이 10시간일 때 그 이전의 시간조건과 비교하여 오히려 산화층 두께가 감소하였다. 이는 Al₂O₃-SiO₂ 재료는 1400 °C에서 반응가스가 다량으로 생성되어 산화층 내에서의 가스 확산이 활발하여 표면에 형성된 SiO₂ 층이

시간이 지나며 재료 표면의 보호피막으로서 작용을 하지 못했기 때문이다. 이는 1400 °C의 온도에서는 산소의 확산 기구가 변화하여 속도제어단계가 변화된 확산 기구에 의해 의존한다는 것을 의미한다.

Fig. 5는 1200-1400 °C에서 10 시간동안 산화된 Al₂O₃-SiO₂의 3점 굽힘강도를 나타내고 있다. 1200 °C에서는 466.6 MPa, 1300 °C에서는 363.1 MPa, 1400 °C에서는 350.8 MPa의 강도를 나타내었다. 1200 °C에서 10 시간동안 산화된 Al₂O₃-SiO₂는 산화실험하기 이전의 굽힘강도(445.6 MPa)보다 21.0 MPa의 강도 상승, 즉 산화되기 이전의 굽힘강도에 비하여 산화된 재료는 약 4.7%의 굽힘강도 증가를 나타내었다. 이와 같은 결과는 Al₂O₃-SiO₂가 1200 °C의 온도에서 균열치유효과를 받은 것으로 사료된다. Hwang 등은 900 °C-1400 °C의 온도범위에서 탄화규소 재료의 균열치유거동에 대하여 조사하였는데, 이 문헌에 따르면 탄화규소재료는 1100 °C-1200 °C의 온도 범위에서 균열치유효과가 가장 우수하였고 더 높은 온도범위에서는 오히려 감소하는 결과를 보였다.[10] 본 연구에서도 위와 비슷한 결과를

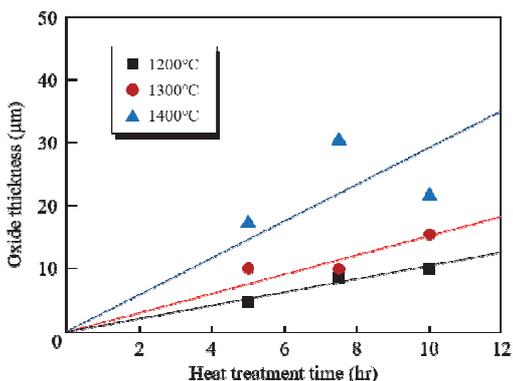


Fig. 4 The thickness of the oxide layer according to the oxidation time and heat treatment temperature in Al₂O₃-SiO₂ system

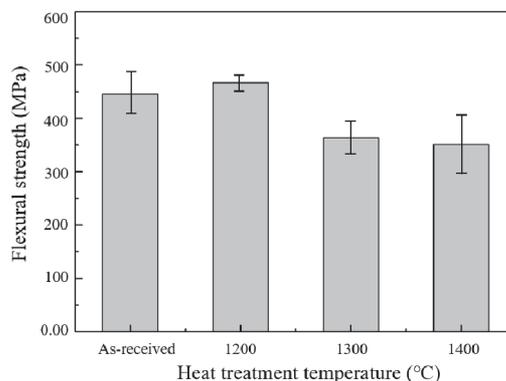


Fig. 5 Flexural strength of LPS-SiC material with Al₂O₃-SiO₂ system after heat treatment

나타내었는데 1300 °C, 1400 °C에서는 산화실험 이전의 굽힘강도에 비하여 감소하였음을 알 수 있었다.

4. 결론

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

- (1) SEM 관찰 결과 액상소결 탄화규소 재료가 각각 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C에서 10 시간동안 산화된 이후 표면에 산화층이 형성되었음을 알 수 있었으며 산화층 내에서의 버블이나 분화구 모양을 띄는 산화막이 명확하게 관찰되었다.
- (2) 산화층 성장속도는 산화환경 열처리 온도 조건이 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C으로 온도가 증가함에 따라 각각 1.053 $\mu\text{m/hr}$, 1.542 $\mu\text{m/hr}$, 2.936 $\mu\text{m/hr}$ 으로 나타났다. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 재료는 열처리 온도가 상승할수록 산화층 성장 속도가 더욱 빨라졌다. 반면 1400 °C의 경우 산화시간이 10시간 일 때 그 이전의 시간조건과 비교하여 오히려 산화층 두께가 감소하였다.
- (3) 1200 °C에서는 466.6 MPa, 1300 °C에서는 363.1 MPa, 1400 °C에서는 350.8 MPa의 강도를 나타내었다. 1200 °C에서 10 시간동안 산화된 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 는 산화실험하기 이전 데이터보다 약 21.0 MPa의 강도 상승을 나타내어 산화되기 이전에 비하여 약 4.7 %의 굽힘강도가 증가하였다.

참고문헌

- [1] W. Du, B. Ma, J. Thomas, D. Singh, *Journal of the European Ceramic Society*, 43, 6, 2345-2353, 2023.
- [2] N. Amirkhanyan, H. Kirakosyan, M. Zakaryan, A. Zurnachyan, M. A. Rodriguez, *Ceramics International*, 49, 15, 26129-26134, 2023.
- [3] S. G. Bae, M. K. Oh, Y. J. Lee, S. H. Kim, Y. G. Jeong, J. M. Lee, J. G. Kim, D.G.Shin, *Ceramics International*, 48, 9, 13295-13303, 2022.
- [4] N. A. Nasiri, N. Patra, N. Ni, D. D. Jayaseelan, W. E. Lee, *Journal of the European Ceramic Society*, 36, 14, 3293-3302, 2016.
- [5] B. E. Deal and A. S. Grove, *Journal of Applied Physics*, 36, 12, 3770-3778, 1965.
- [6] R. H. Doremus, *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface*, 17-23, 1988.
- [7] J. A. Costello and R. E. Tressler, *Journal of The Electrochemical Society*, 131, 8, 1944-4947, 1984.
- [8] S .P. Lee, J. K. Lee, *Journal of Industry Convergence and Application*, 25, 4, 621-626, 2022.
- [9] S. P. Lee, J. H. Kwak, J. K. Lee, *Journal of Industry Convergence and Application*, 26, 6, 1019-1024, 2023.
- [10] J. R. Hwang, D. W. Kim and K. W. Nam, *Journal of Ocean Engineering and Technology*, 27, 5, 10-15, 2013.

(접수: 2024.03.07. 수정: 2024.04.04. 게재확장: 2024.04.09.)