

LPS-SiC 세라믹스의 제조특성에 미치는 SiO₂ 입자크기의 영향

김성훈* · 윤한기** · 김부안***

*동의대학교 기계공학과 대학원

**동의대학교 기계공학과

***부경대학교 신소재공학부

Effects of SiO₂ Particle-size on Fabrication Properties of LPS-SiC Ceramics

SEONG-HOON KIM* , HAN-KI YOON** and BU-AN KIM***

*Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Dong-Eui University, Busan, Korea

**Department of Mechanical Engineering, Dong-Eui University, Busan, Korea

***Division of Materials Science and Engineering, Bukyong National University, Busan, Korea

KEY WORDS: LPS 액상소결, SiC 탄화규소, SiO₂ 실리카, Particle Size 입자크기, Hotpress 핫프레스, Fabrication property 소결특성

ABSTRACT: In this study, Liquid Phase Sintered SiC (LPS-SiC) was fabricated by hot pressing method with β -SiC powder whose a particle size is 30nm and less on the average in argon condition at 1780 and 1800°C under 20MPa. Alumina (Al₂O₃), yttria (Y₂O₃) and silica (SiO₂) were used for sintering additives. To investigate effects of particle-size and temperature on SiO₂, LPS-SiC was fixed Al₂O₃, Y₂O₃ and then particle-size of SiO₂ were changed as two kinds. The system of particle-size and temperature on sintering additives which affects a property of sintering as well as the influence depending on particle-size and temperature of sintering additives were investigated by measurement of sintering properties. Such as measurement of sintering density, vickers hardness and observing of microstructure were investigated to make sure of the optimum condition which is about matrix of SiC/SiC composites. Base on the composition of sintering additives, microstructure and sintering property correlation, the effect of particle-size of sintering additives are discussed. An experimental method to investigate the dynamic characteristics of buoys in extreme environmental condition is established.

1. 서 론

금속원소와 비금속원소들이 이온결합(Ionic bonding) 및 공유결합(Covalent bonding)을 하고 있는 세라믹스(Ceramics)는 금속재료, 고분자재료 등에 비하여 강도, 경도, 내식성, 내열성 및 내마모성이 매우 크며, 이러한 우수한 특성으로 인하여 공업용 내열재료에서 관심이 점점 높아지고 있는 물질이다. 최근 항공·우주, 에너지 등의 산업이 급속히 발전함에 따라 초고온에서도 기계적 특성을 유지하고, 열악한 환경에서도 적용이 가능한 구조용 세라믹스의 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 이러한 구조용 세라믹스로서 주로 탄화규소(SiC), 질화규소(Si₃N₄), 알루미늄(Al₂O₃) 및 지르코니아(ZrO₂) 등이 사용되고 있다. 특히, 탄화규소는 질화규소에 비해 상온에서의 강도와 인성은 낮지만, 1400°C 이상의 초고온에서도 강도와 강성이 다른 구조용 세라믹스에 비해 우수하고, 내마모성, 내산화성, 내식성 및 크리

프에 대한 저항성 및 고온에서의 화학적 안정성 등과 같은 특성이 매우 우수하여 고온용 구조재료로서의 주목을 받고 있다(M. Ohring, 1995, Y. H. Park 등, 2003). 하지만 이러한 탄화규소의 우수한 기계적 특성에도 불구하고 대부분의 세라믹스와 마찬가지로 취성이 강하여 파괴인성이 낮다는 단점을 가지고 있어, 구조용 세라믹의 적용이 제한되고 있다. 따라서 탄화규소의 상변태 제어를 이용하는 미세조직적 연구, 제조 방법을 변화시키는 연구, 휘스커 또는 섬유를 첨가한 복합재료의 제조에 대한 연구들이 국내외적으로 활발히 이루어지고 있다(N. P. Padture, B. R. Lawn, 1994, S. P. Lee 등, 2002). 특히 SiC/SiC복합재료의 경우에는 중성자나 이온에 의한 조사손상이 다른 세라믹스에 비해서 적다는 장점을 가지고 있으므로 핵융합의 제1벽, 블랑켓 및 다이버터 등과 같은 구조용 부품에 적용이 가능한 재료이다(L. L. Snead 등, 1996, A.R. Raffray 등, 2001, A. Hasegawa 등, 2000). SiC/SiC복합재료는 주로 화학증착법(CVI), 고분자주입 및 열분해법(PIP), 반응소결법(RS)등으로 제조되고 있다(A. Koh yama 등, 2000, S. Sharafat 등, 1995). 하지만, 이러한 방법들은 제조시간이 길고, 고비용이 든다는 단점을 가지고 있으며, 또한 10~20 vol%의 높은 기공률로 인하여 낮은 기계적 특성과 열적특성을 나타내고 있다(P. Fenici, H. W. Scholz, 1994). 반면에 핫프레스법(HP)의 경우에는 온도와 압력이 동시에 주어지르

제1저자 김성훈 연락처: 부산광역시 진구 가야동 엄광로 995

051-890-1642 pupuri79@hotmail.com

교신저자 윤한기 연락처: 부산광역시 진구 가야동 엄광로 995

051-890-1642 hkyoon@deu.ac.kr

Table 1 processing condition of LPS-SiC ceramics

Specimen ID	Condition		
	Process Temperature (°C)	Process Pressure (MPa)	Maturing Time (Hr)
AIYS643a-1	1780		
AIYS643a-2	1800		
AIYS643b-1	1780	20	1
AIYS643b-2	1800		

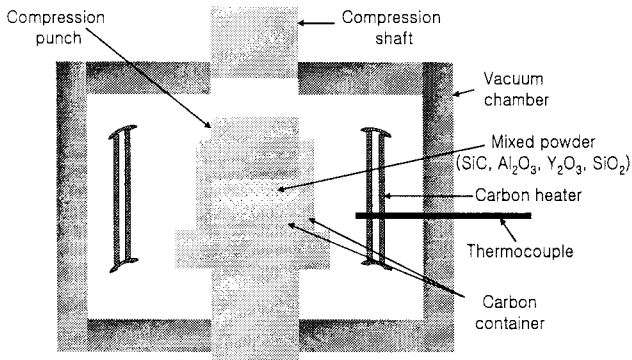


Fig. 1 Schematic diagram of hot-pressing machine

로 높은 제조특성을 보이고 있다. 그러나 복합재료 제조시 높은 소결온도와 압력은 강화재로 사용되는 SiC첨유가 손상을 입게 되어 복합재료의 특성을 저하시키는 원인이므로 낮은 소결온도에서 제조하는 것이 중요하다(Y. H. Park 등, 2004).

본 연구에서는 SiC/SiC 복합재료의 기지재로 사용되는 탄화규소 세라믹스를 β -SiC 나노파우더와 Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 시스템을 소결조제로 첨가하여 소결온도 1780~1800°C에서 HP법을 이용하여 제조하고 평가하였으며, SiC 세라믹스의 제조특성에 미치는 SiO_2 의 입자크기의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편의 제조

본 연구에서는 평균입자의 크기가 30 nm인 β -SiC (Marketch International Inc., USA)을 사용하였으며, Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 (High Purity Chemical, Japan)가 소결조제로 사용되었으며, 소결조제의 소결조건을 Table 1에 나타내었다. 각각의 분말들은 아세톤이 담겨있는 ZrO_2 용기에서 12시간 동안 혼합과정을 거친 후 24시간이상 건조시켰다. 이렇게 얻어진 혼합분말을 그래파이트 금형에 넣은 후 Hot Press를 이용하여 가압소결하였다. Fig. 1은 본 연구에서 사용된 Hot Press 장비의 내부모식도로서, 카본발열체를 이용하여 가열하며, 상부 펀치를 이용하여 가압하는 형식을 취하고 있다. 소결온도는 1780, 1800°C에서 소결하였으며, Hot Press과정은 목표온도까지 10°C/min의 승온속도로 가열하였으며, 목표온도에서 1시간을 유지하였다. 소결압력은 20 MPa로 가압하였으며, Ar분위기에서 실시하였다.

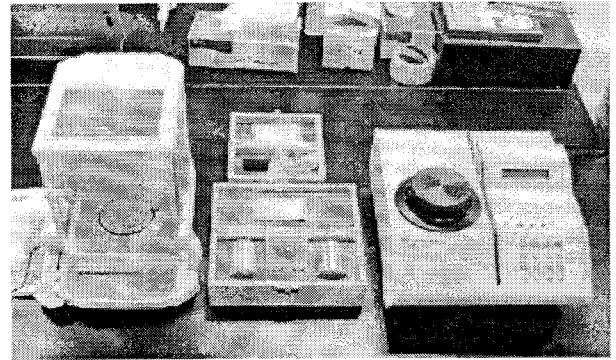


Fig. 2 Automatic Density Measurement System



Fig. 3 Field Emission Gun Scanning Electron Microscope System

2.2 제조특성 평가

밀도는 물체의 질량에 부피를 나눈 값으로 나타낸다. 일반적인 밀도 측정법은 물이나 수은 등의 액체에 물체를 넣어 부피를 측정하고 질량을 저울로 측정하여 구한다. 본 연구의 밀도측정은 Fig. 2는 자동밀도측정기로서, 부피를 He Gas를 이용하여 정밀하게 측정하는 방식으로 물체의 Open Pore까지 측정할 수 있는 장점이 있으며, 동작원리는 Cell Chamber와 Expansion Chamber 사이의 압력 차이를 이상기체상태방정식($PV = nRT$)으로 계산하여 실제 물체가 장입되는 Cell Chamber 내부의 부피를 계산하여 소결밀도를 측정하였다. 소결체의 파단면은 Fig. 3의 주사전자현미경(SEM)을 이용하여, 챔버 내부에 시료를 넣고 Application에 따라 고진공, 저진공 또는 ESEM을 선택하여 챔버를 진공 상태로 만든 후, 빔을 켜게 되면 FEG Source로부터 나오는 전자빔이 컬럼을 관통하여 시료에 맞게 되고 그로부터 발생하는 2차 전자 및 후방 산란 전자를 검출기에서 검출하여 시료의 표면 이미지(SE)를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 탄화규소 세라믹스의 소결밀도

SiC/SiC 복합재료 제조시 1800°C 이상의 소결온도에서는 SiC 첨유가 손상을 일으키게 된다.

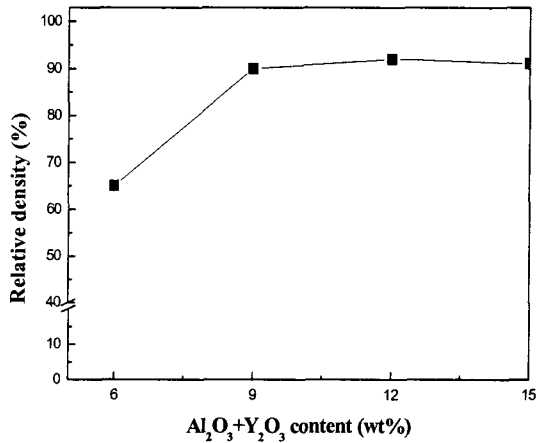


Fig. 4 Relative density on content of Al₂O₃+Y₂O₃ sintering additives

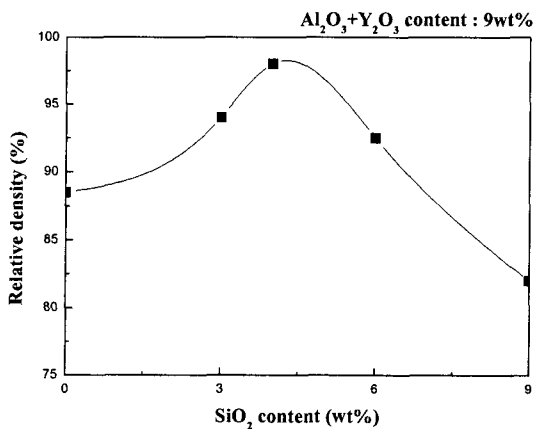


Fig. 5 Relative density on content of Al₂O₃+Y₂O₃+SiO₂ sintering additives

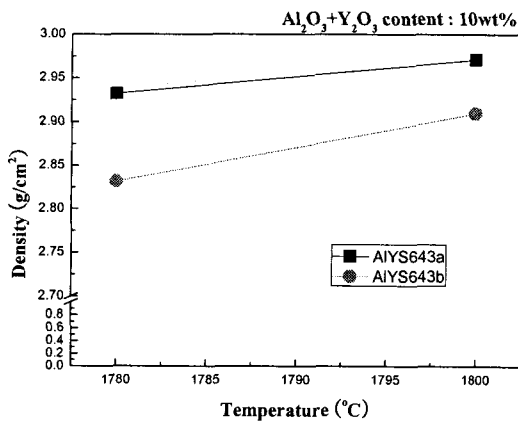


Fig. 6 Density of sintered LPS-SiC on temperature and Particle size

소결조제로서 Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂를 사용할 경우 낮은 소결온도에서 SiC 소결체의 치밀화가 가능하다고 보고되고 있다. 하지만 기존의 연구에서 SiC 마이크로 파우더를 사용할 경우 1800 °C이하의 소결온도에서는 치밀화된 SiC 소결체를 얻지 못하였다.

Fig. 4와 Fig. 5는 선행연구에서의 소결조제비에 대한 밀도를 나타낸 결과이다. 이 결과에서 보듯이 Al₂O₃, Y₂O₃의 함유량이 9wt% 이상에서는 90% 이상의 높은 소결밀도를 보여주고 있으며, Al₂O₃, Y₂O₃의 함유량을 9wt% 고정시키고 SiO₂를 소결조제로 첨가시킨 LPS-SiC에서는 SiO₂가 4wt% 첨가되었을 경우 가장 좋은 밀도 값을 보여주었으나, 그 이상의 첨가는 밀도 값을 저하시키는 특성이 나타났다.

따라서 본 연구에서는 선행연구를 통해 밀도부분에서 안정된 구간인 Al₂O₃, Y₂O₃을 10wt%로 고정시키고 소결온도를 낮추기 위하여 기존의 방식으로 SiC 나노 파우더, 소결조제 Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂를 사용하였고 그중 SiO₂의 입자크기를 변화시켜 제조특성에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig. 6는 소결온도와 소결조제의 조성비에 따른 소결체의 밀도를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 소결온도가 증가함에 따라 소결밀도가 증가함을 알 수가 있었다. 그중 SiO₂의 입자크기는 작은 입자보다 큰 입자의 밀도가 비교적 좋은 밀도 값을 나타내었다.

3.2 탄화규소 세라믹스의 미세조직 관찰

LPS-SiC의 제조 특성을 평가하기 위하여 각 시험편의 미세조직을 FE-SEM으로 관찰하였다. Fig. 7는 소결온도 1780°C~

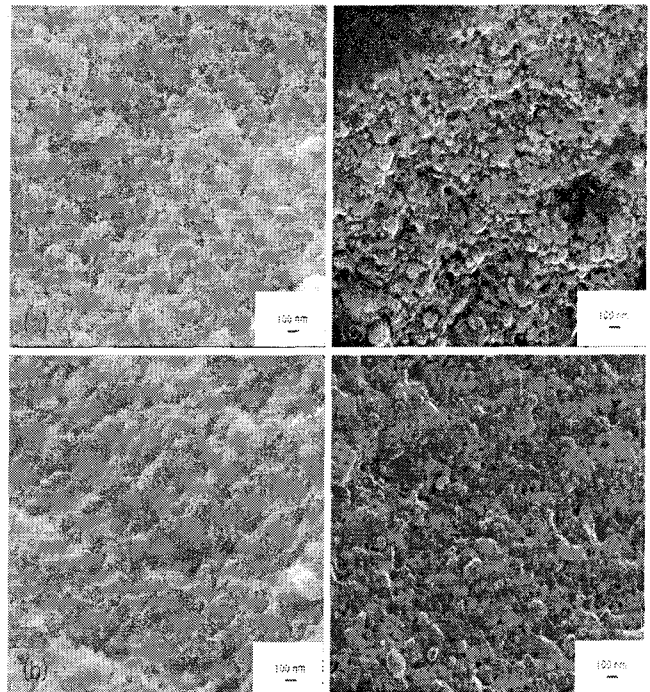


Fig. 7 SEM micrographs of the surface on LPS-SiC (a)AIYS643a-1, (b)AIYS643a-2, (c)AIYS643b-1, (d)AIYS643b-2

1800°C에서 실리카의 입자크기가 다른 시험편의 미세조직을 관찰한 결과를 나타낸다. Fig. 7의 (a), (c)와 (b), (d)를 살펴보면 소결온도가 증가할수록 입자의 성장이 일어남을 관찰할 수 있었으며, 이는 큰 입자가 작은 입자를 소멸시키거나 고상확산에 의해 일어난 현상이라 여겨진다.

또한 입자의 성장에 따라 입자의 모양이 구형에서 변화된 것을 관찰할 수가 있었다. 입자의 성장은 입자의 크기와 상관없이 최대 50-150nm정도까지 입자가 성장한 것을 확인할 수 있으나, Fig. 7의 (c)와 (d)는 작은 입자의 크기로 인하여 입자의 표면에 너지가 작거나, 냉각 시 가스발생과 수축현상으로 인해 치밀화되지 못하고 많은 기공의 발생된 것으로 보여지며, 가열은 LPS-SiC의 외부로부터 이루어지기 때문에 표면에서는 초기 용융이 일어나고, 제조하는 과정에서 급속가열의 경우 원심방향의 수축응력으로 인하여 균열이 또는 기공이 발생한 것으로 보여진다.

이러한 결과로부터 알 수 있듯이 SiO₂의 입자크기가 작으면 액상의 불균일한 분포 또는 기공발생으로 인하여 제조특성이 저하되는 것으로 판단되어진다.

4. 결 론

본 연구에서는 평균입자의 크기가 30 nm인 SiC 나노분말과 소결조제로서 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂시스템을 이용해 LPS-SiC를 제조함에 있어서 제조특성에 미치는 SiO₂의 입자크기의 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Al₂O₃, Y₂O₃의 함유량이 9wt%이상에서는 90%이상의 높은 소결밀도를 보여주고 있으며, Al₂O₃, Y₂O₃의 함유량을 9wt%로 고정시키고 SiO₂를 소결조제로 첨가시킨 LPS-SiC에서는 SiO₂가 4wt% 첨가되었을 경우 가장 좋은 밀도 값을 보여주었으나, 소결에 필요한 액상보다 과다한 액상이 형성되어 입자들의 접촉을 방해하여 4wt% 초과 첨가는 밀도 값을 저하시키는 특성이 나타났다.

(2) 1780~1800°C에서 제조한 LPS-SiC의 경우 소결조제로서 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂시스템을 사용하여 SiO₂의 입자크기를 조절할 경우 입자크기가 작은 것보다 큰 입자가 더욱 높은 밀도 값을 나타내었으며, 온도의 영향에서도 고온일수록 다소 높은 밀도 값이 보여, 큰 입자크기와 보다 높은 온도에서 좋은 밀도 값을 가질 수 있었다.

(3) 모든 시험편의 경우 30 nm의 입자크기를 가지는 초기 분말보다 성장하였으며, 각각의 시험편은 입자크기가 50~150 nm의 각형으로 성장한 것을 확인할 수 있었다. AIYS643b-1과 AIYS643b-2의 시험편에서 다수의 기공이 발견되었으며, 이것은 SiO₂의 입자크기가 영향으로 AIYS643a의 시험편들보다 치밀화가 잘 이루어지지 않아 제조 특성을 저하시키는 요인임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- M. Ohring (1995). "Engineering Materials Science", ACADEMIC PRESS, ISBN 0-12-524995-0.
- Y.H. Park, H.K. Yoon, G.G. Lee, J.G. Lee, Y. Katoh, A. Kohyama (2003). "Fabrication and High Temperature Flexural Strength Properties of Monolithic SiC Fabricated by Liquid-Phase Sintering Method", Proceedings of the KSME Busan Branch 2003 Springtime Annual Meeting, pp. 59~63.
- N.P. Padture, B. R. Lawn (1994). "Toughness Properties of a Silicon Carbide with and in Situ Induced Heterogeneous Grain Structure", Journal of American Ceramic Society, Vol. 77, No. 10, pp. 853~859.
- S.P. Lee, H.K. Yoon, J.S. Park, Y. Katoh, A. Kohyama, D.H. Kim, J.K. Lee (2002). "Reaction Sintering Process of Tyranno SA/SiC Composites and their Characterization", Fusion Engineering and Design, Vol. 61-62, pp. 717~722.
- L.L. Snead, R.H. Jones, A. Kohyama and P. Fenici (1996). "Status of silicon carbide composites for fusion", Journal of Nuclear Materials, Vol. 233-237, pp. 26~36.
- S. Sharafat, R.H. Jones, A. Kohyama and P. Fenici (1995). "Status and prospects for SiC-SiC composite materials development for fusion applications", Fusion Engineering and Design, Vol. 29, pp 411-420.
- P. Fenici and H.W. Scholz (1994). "Advanced low-activation materials. Fibre-reinforced ceramic composites", Journal of Nuclear Materials, Vol. 212-215, pp. 60-68.
- Y.H. Park, D.H. Kim, H. K. Yoon and A. Kohyama (2004). "Fabrication and Strength Properties of LPS-SiC Ceramics", ISASC-2004, June 20~23, 2004, Hotel Hyundai, Gyeongju, Korea.