

## MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계를 이용한 상압소결 SiC의 접합

이홍림 · 남서우 · 한봉석 · 박병학\* · 한동빈\*

연세대학교 세라믹공학과

\*포항산업과학연구원 구조세라믹스팀

(1997년 6월 30일 접수)

## Joining of Pressureless Sintered SiC Ceramics using MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System.

Hong Lim Lee, Seo Woo Nam, Bong Seok Hahn,  
Byung Hark Park\* and Dongbin Han\*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

\*Structural Ceramics Team, Resereach Institute of  
Industrial Science and Technology at Pohang

(Received June 30, 1997)

### 요 약

MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(MAS)계를 접합재료 사용한 brazing법을 통하여 상압소결 SiC에 대한 접합연구를 하였다. MAS 용액과 SiC는 1480°C이상의 온도에서는 충분한 wetting이 이루어졌으며, 이러한 wetting거동은 분위기의 영향을 받았다. 접합은 1500°C와 1600°C에서 각각 30분씩 Ar 분위기 중에서 행하였다. 접합층은 매우 치밀하고 균열이 없었으며, 접합시편의 꺾임강도는 800°C까지는 342~380 MPa로서 접합하지 않은 모재 SiC 시편의 강도인 352 MPa과 비슷하거나 그 이상의 강도를 얻을 수 있었고, 900°C이상의 온도에서는 급격히 감소하여 80 MPa 정도의 강도값을 나타내었다. 이와같이 높은 접합강도를 얻을 수 있었던 것은 접합층에 MAS와 SiC의 반응에 의하여 고강도이면서 고온 안정성인 oxycarbide glass가 생성한 때문이었다.

### ABSTRACT

Pressureless sintered SiC specimens were joined using MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (MAS) glass which has a thermal expansion coefficient similar to that of SiC. MAS melt showed excellent behavior of wetting on the SiC substrate over 1480°C, and the wettability was much influenced by the joining atmosphere. The joining was conducted at 1500°C for 30 min in Ar atmosphere. The flexural strength of the joined specimen shows 342~380 MPa up to 800°C, which is almost the same as that of as-recieved SiC specimen. However, the flexural strength of the joined specimen decreased to about 80 MPa at 900°C due to softening of the glass melt. The analyses od XRD and WDS show that the reaction between the SiC specimen and the MAS melt produces the oxycarbide glass, which has a high strength and a good stability at high temperatures.

**Key words :** *Joining, Flexural strength, Oxycarbide glass, MAS glass*

### 1. 서 론

Silicon을 base로 하는 비산화물 세라믹스 중 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>나 SiC는 뛰어난 내산화성과 고온 물성으로 고온엔진이나 열교환기의 응용에 많은 주목을 받아왔다.<sup>1,2)</sup> 이러한 세라믹스를 열기관이나 열교환기에 응용할 수 있을 정도의 크기와 복잡한 모양을 가지는 시편을 만든다는 것은 성형과 소결 공정을 거쳐야 하는 세라믹스의 특성상 불

가능하기 때문에, 현재는 원하는 크기와 형태를 지니는 소결체를 비슷하게 만들어 가공하는 방법으로 만들어 사용하고 있지만, 이는 많은 비용이 들며 대량생산에 적합하지 않는 방법이다.

그러므로, 작고 단순한 모양의 세라믹스를 만들어 접합하여 좀더 크고 복잡한 성형체를 만드는 방법으로 이를 극복해 나가는 것이 최상의 방법이라고 생각되어지며, 이러한 이유로 접합이라는 공정은 복잡한 형상 또는

대형 세라믹스 제품을 저렴한 가격으로 만들기 위해 반드시 필요한 방법이다.

이러한 SiC를 비롯한 세라믹스의 접합연구는 선진국들에서 다양한 방법을 이용하여 활발하게 연구하고 있으며<sup>3-10)</sup>, SiC는 주로 열교환기나 고온엔진에 사용되는 경우가 많으므로 SiC의 접합시 특히 주의해야 할 점은 접합체의 상온 및 고온강도와 접합계면이 유체의 leaking을 방지할 수 있는지의 여부이다. 이때, 액상의 형성을 통한 brazing을 이용한 접합법이 위의 사항을 극복할 수 있는 가장 좋은 방법으로 생각되어지고 있다. 즉, 액상의 응고과정에서 치밀한 접합층을 생성시킬 수 있으므로 leaking 방지에 뛰어난 성능을 발휘할 뿐만 아니라, wettability가 좋은 액상과 세라믹스간의 wetting에 의한 물리적인 접합과 액상과 피접합체간에 반응이 일어나 발생하는 물질이동의 결과인 화학적인 접합의 두 가지 효과를 예상할 수 있다. 또한, 대부분의 brazing 법의 연구결과에 따르면 열처리시의 가압이라는 공정이 필요없어도 접합이 가능하다는 장점이 있다.

이러한 brazing material의 선택시 그 기준이 되는 것은 wettability, 재료 자체의 강도, 열팽창계수 등이며 이러한 기준에 비추어 본 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계의 특징은 다음과 같다. Yurkov등<sup>11)</sup>의 연구에 의하면 SiO<sub>2</sub>계 glass 대부분은 SiC에 좋은 wetting을 보여주고 있는데, 본 연구에서 사용한 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계의 조성과 비슷한 조성을 가지는 경우에서도 역시 1300°C 이상의 온도에서 10도 이하의 대단히 작은 wetting angle을 보여주는 것으로 보고한 바 있다. 또한 oxycarbide glass는 매우 큰 강도값과 고온안정성, 침상의 결정성장등의 특성이 있으며<sup>12)</sup> 이러한 성질은 silicon carbide의 접합에 응용하는 경우 좋은 강도의 접합체를 만들 수 있는 가능성이 있다고 생각된다.

또한, 이 연구에서 시도한 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(MAS)계 glass는 비교적 silicon carbide와 비슷한 열팽창 계수를 가질뿐만 아니라, 유리의 전이영역이 냉각중 발생하는 열응력을 완화시키는 역할을 할 수 있으므로 silicon carbide의 접합에 응용하기 좋은 재료로 생각 된다.<sup>13-17)</sup> 따라서, 본 연구에서는 MAS계 glass를 사용하여 SiC와 SiC를 접합하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 시편의 제조원 및 물성은 Table 1에 나타난 바와 같으며 또한 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 접합체를 만들기 위하여 사용한 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 분말의 종류와 특성을 Table 2에 나타내었다.

접합재 분말의 조성은 SiC와 비슷한 열팽창 계수를

요약화하지

Table 1. Properties of SiC Specimen

Manufacturer	Korea Tungsten Co.
Density	3.15 g/cm <sup>3</sup>
Thermal conductivity	0.15 cal/cm.S.°C
Thermal expansion coefficient	4.5 × 10 <sup>-6</sup> /°C
Flexural strength	370 MPa
Hardness	2500 GPa

Table 2. Properties of Powders Used in This Study

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
Manufacturer	High Purity Chemicals. Japan	Sumitomo Chemical Co. Ltd., Japan	Junsei Chemical Co. Ltd., Japan
Purity	>99.9%	>99.99	>99%
Size	0.8 μm	0.1~0.3 μm	0.5 μm
	quartz	AKP50	

가질 것으로 예상되는 15MgO-25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-60SiO<sub>2</sub>(wt%)의 조성으로 하였다. 이 조성의 분말을 사용하여 SiC 시편의 접합을 하기 위한 실험은 4 가지 단계, 즉 1) MAS melt-SiC간의 wetting 거동의 관찰, 2) MAS와 SiC의 온도에 따른 열팽창거동 측정, 3) MAS를 이용한 SiC의 접합, 4) 접합 시편의 분석 및 특성평가 등으로 나누어서 행하였다.

### 2.1. SiC에 대한 MAS 용액의 wetting 거동 관찰

MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>의 각 성분을 15:25:60의 무게비로 칭량하고 이들을 ethyl alcohol을 사용하여 습식으로 24 시간동안 ball milling으로 혼합 및 분쇄한 후, 이를 건조기에서 24시간 동안 건조시켰다. 해당 조성의 액상과 SiC 사이의 wetting을 알아보기 위해서 접합재 분말을 pellet 상으로 성형하여 SiC 표면위에 올려놓고 1350°C 부터 1530°C까지의 온도 범위에서 열처리한 다음에 냉각시켜 SiC와의 wetting 거동을 관찰하였다. 또한, 이때 이루어진 접합층의 유리화 정도를 알아보기 위하여 위의 SiC 시편 표면에 형성된 젖음층(wetted layer)에 대하여 XRD분석을 행하였다.

### 2.2. MAS와 SiC의 온도에 따른 열팽창거동 측정

SiC시편과 MAS glass간의 열팽창 계수 차이가 최소화 될 것으로 예상되는 MAS의 조성인 MgO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>=15:25:60의 무게비를 선택하고, 이에 대한 열팽창 거동을 실제로 측정하기 위하여 열팽창 측정장치(Electric Dilatometer 402EP, NETZSCH, Germany)를 사용하여 SiC와 MAS glass의 열팽창 거동을 측정하여 비교하였다. 3×4×50 mm의 크기를 가지는 SiC와 MAS 시편

을 상온에서 1000°C까지의 범위에서 MAS glass의 열팽창비가 극대점을 이룰 때 까지 10°C/min의 승온속도로 공기 분위기 중에서 측정하였다.

이때, 열팽창용 MAS glass 시편의 제조를 위해서 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>의 분말을 각각 15:25:60 무게비 조성으로 칭량하여 혼합하고 ethyl alcohol을 사용하여 습식으로 24시간 동안 ball mill로 혼합하였다. 이 혼합물을 건조하여 Pt도가니에 넣고 1700°C, 30 min, 공기 분위기 중에서 용융하였으며, 이를 1700°C에서 용융로에서 바로 꺼내어 quenching시킨 다음 잔류응력을 제거하기 위하여 600°C로 승온하여 annealing하였고 이를 정밀 절단기(Isomet, Buhler, U.S.A)를 이용하여 측정에 적합한 3×4×50 mm 규격의 시편으로 가공하여 사용하였다.

### 2.3. MAS를 이용한 SiC 접합

접합실험을 위하여 15×25×20 mm의 크기의 SiC 시편을 준비하고 이 시편을 20 μm의 diamond 연마포를 사용하여 접합할 15×25 mm 면을 연마하였다. 또한 불순물을 제거하기 위해서 acetone 중에서 15분간 ultrasonic cleaner 로 시편을 세척한 다음, alcohol 중에서 다시 5분간 세척하여 건조하였다.

위에서 언급한 방법으로 제조한 접합용 MAS 분말을 1 mm 정도의 두께를 가지는 판상으로 만들기 위하여 pressing 하였으며, 이것을 표면연마한 두 SiC시편 사이에 삽입하여 graphite 진공로에서 가열하였다. 열처리 조건은 10<sup>-5</sup> torr의 진공으로 유지한 채 1000°C까지 승온한 후, 그 이상의 온도에서는 Ar gas를 내부에 주입하여 열처리 온도까지 승온하고 30분간 유지한 후 냉각하였다. 열처리 온도는 앞서 행한 wetting 실험을 참고하여 1500°C와 1600°C로 하였으며 열처리 과정에서는 시편 자체의 무게 이외에는 별다른 압력을 가해 주지 않았다.

접합한 시편을 정밀 시편가공기(MX-833, Maruto, Japan)를 이용하여 표준 강도측정 시편인 3×4×35 mm의 크기로 절단하였으며, 이렇게 제작한 시편을 사용하여 원소 분석 및 특성평가 등을 행하였다.

### 2.4. 접합 시편의 분석 및 특성평가

접합한 시편의 접합층을 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope) (S-4200, Hitachi, Japan)과 optical microscope(ML-MET, Meiji, Japan)를 이용하여 관찰하였으며, EPMA(electron probe microanalysis)와 WDS(wavelength dispersive spectrometer) (JXA-8600, Jeol, Japan)를 이용하여 산소원소를 제외한 Si, C, Al, Mg 등의 각 원소의 확산정도와 함량을 분석하였다.

먼저 상온과 700°C 이상의 고온에 대한 꺾임 강도를 조사하였다. span의 길이를 30 mm, crosshead speed는 5 mm/min로 하여 3점 꺾임강도를 만능 재료 시험기(Instron 6025, Instron Co. USA)를 이용하여 측정하였다. 꺾임강도를 측정된 시편의 파단면을 FE-SEM과 optical microscope을 이용하여 온도에 따른 파괴 성향을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. SiC에 대한 MAS의 wetting 거동

접합 모재인 SiC에 대한 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 접합재의 wetting 거동을 알아보기 위한 실험 결과를 Table 3에 나타내었다. wetting 거동의 관찰 결과, graphite 발열체를 사용하지 않은 알루미나 튜브(alumina tube) 가열로에서는 carbon이 존재하지 않으므로 1480°C 이상에서 대단히 좋은 wetting을 보여주었으나 graphite 발열체를 사용한 가열로에서는 carbon이 존재하므로 carbon에 의한 분위기의 영향을 받아서 1480°C의 온도에서 접촉각(contact angle)이 약 45도 정도의 부분젖음(partial wetting)거동을 보여주었다. 즉 공기중에서 carbon이 존재하지 않는 경우에는 완전 젖음(wetting) 거동인 spreading을 나타내었으나 graphite 가열로 중에서 Ar 분위기에서는 접촉각이 약 45도인 부분 젖음 거동을 나타내었다. 이와같이 열처리 과정에서 분위기가 wetting 거동에 영향을 미친 이유는 carbon의 존재 여부에 의해서 분위기의 기체종이 달라져서 이로 인한 고상과 기상

Table 3. Wetting Behavior of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Filler on SiC Substrate

Condition	1350°C	1400°C	1430°C	1450°C	1480°C	1500°C	1530°C
In an Alumina tube furnace	×	×	×	△	○	○	○
In a Graphite furnace	×	×	×	△	□	□	

× : not melted, □ : fully melted, but partially wetted, \*contact angle ( $\theta \leq 45$ )  
 △ : partially melted, ○ : perfect wetted(spreading), \*contact angle ( $\theta = 0$ )

간의 접촉각이 변화하기 때문으로 생각된다.

즉, graphite 발열체를 사용하는 가열로에서는 Ar 분위기 중에 존재하는 미량의 산소가 발열체 graphite와 반응하여 발생시키는  $CO_x$  기체로 인한 분위기 변화에 의해서 liquid-gas 계면 에너지가 달라지기 때문인 것이다.

따라서 carbon이 존재하는 경우에 대하여 열역학적인 해석을 통하여 정성적으로 분석하여 보면 다음과 같이 설명할 수 있다.

첫째로, 위와 같은 열처리 system에서 graphite 가열로에 공급한 Ar gas의 순도는 99.9%이므로 나머지 0.1%를 공기 성분이라고 가정하면 산소는 공기중 20%의 분량을 차지하므로 이 gas 분위기 중의 산소분압은 약  $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$  기압 정도라 할 수 있다. 이러한 미량의 산소가 carbon과 고온에서 공존하는 경우에 이에 상당하는 양의  $CO_x$  기상종을 생성시키므로<sup>2)</sup> 이로 인하여 기상과 액상간의 표면장력의 크기가 변화되어 wetting 거동이 질 것으로 생각된다.

둘째로, Ar 분위기 중에서 graphite 발열체를 사용하는 가열로에서  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 계의 유리를 열처리 하는 경우에 분위기로부터 carbon의 혼입을 예상할 수 있다. 실제로 graphite로에서 glass를 제조할 때 SiC를 함유하지 않은  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  batch를 1600°C로 가열하였을 때, 0.015 wt%정도의 carbon이 검출되었다는 보고가 있다.<sup>18)</sup> 이와같은 이유로 glass melt의 조성이 변화하게 되어 접촉각이 달라질 수 있게 된다. 따라서, 분위기에 따른 wetting 거동의 설명은 위의 2가지 모두 가능한 분위기의 영향으로 작용할 것으로 생각된다. 그러나 대부분의 접합 공정시 사용되는 액상의 wetting각이 30~50 도 이상임을 비추어 볼 때, 본 연구에서 graphite 가열로에서 측정된 45 도 정도의 partial wetting은 역시 접합에 응용하기에 좋은 조건이라 생각된다.

한편, 각 온도별로 제조한 SiC 시편위의 melt가 wetting되어 응고된 부분의 XRD(X-ray diffraction analysis)분석 결과 2θ가 20~40 도 부근에서 halo를 관찰할 수 있었으며, 이는 전형적인 glass 임을 보여주고 있는 것이다. 이때 결정상을 나타내는 peak를 관찰할 수는 없었고 이를 통하여 접합층은 비정질구조로 예상할 수 있다.

### 3.2. MAS-SiC간의 온도에 따른 열팽창거동

Fig 1에는 SiC 시편과 MAS 시편의 열팽창 거동을 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 700°C까지는 두 시편이 거의 일치하는 열팽창 거동을 나타내었으며, 700°C~900°C의 범위에서는 MAS시편의 경우 전형적인 유리의 열팽창 거동을 나타내고 있다. 이러한 분석 결과를 통하여 800°C 부근의 온도에서 유리의 전이 영역( $T_g$ )이 존재함을 알 수 있으며, 900°C 부근에서 본

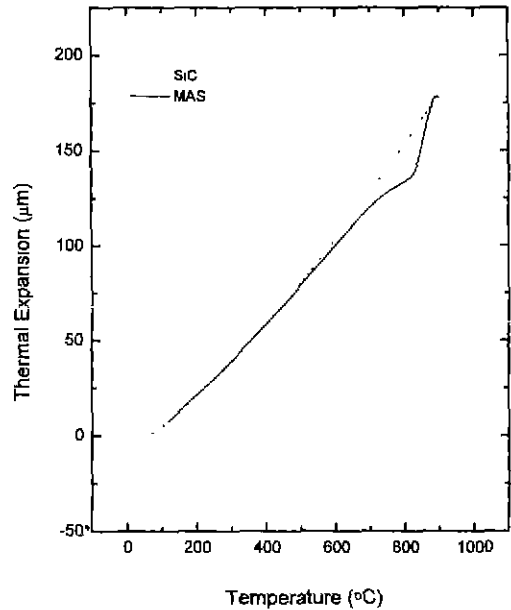


Fig. 1. Thermal expansion behavior of SiC and MAS specimens.

격적인 연화가 시작되므로 급격한 강도저하가 일어남을 예측할 수 있다.

따라서, MAS 접합재로써 접합시킨 SiC/SiC 접합체는 800°C에 이르기 까지는 thermal expansion mismatch에 의한 강도저하를 일으키지 않을 것으로 기대할 수 있다.<sup>19)</sup>

### 3.3. 접합층의 관찰

접합층을 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 1500°C 및 1600°C에서 30분간 열처리한 결과 각각 약 14 μm와 약 8 μm의 두께를 가지는 접합층이 각각 형성되어 있음을 관찰할 수가 있었다. optical microscope를 이용하여 전 접합층을 관찰해 보았지만 접합층 어디에서도 균열은 찾아볼 수 없었다. 접합층은 짙은 검정색을 띠고 있었고 SiC 시편과는 확연하게 구분이 되었다.

이때, 1500°C와 1600°C의 열처리 조건에서 접합층 두께의 차이는 온도에 따른 glass 상의 점도와 SiC와의 wetting angle 변화로 설명할 수 있다. 즉, 대부분의 system에서 wetting 거동은 온도가 높을수록, 또한 유지 시간이 길수록 wetting angle이 감소하며, 이로 인한 높은 모세관압에 의하여 더욱 얇은 접합층을 나타내게 된다.

또한 optical microscope로 확인할 수 있는 접합층의 짙은 검정색은 wetting 과정에서 형성되는 oxycarbide glass와 같은 색으로 생각되며 접합층에서 oxycarbide glass가 형성되었음을 암시해 주고 있다. 또한 접합층의 전역을 관

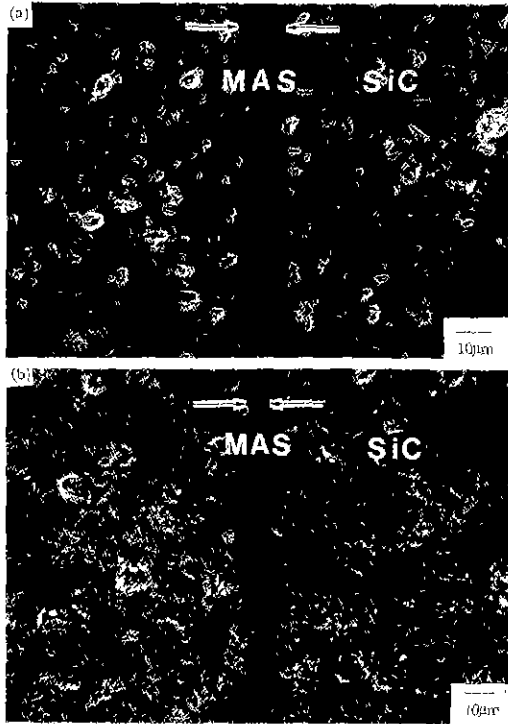


Fig. 2. SEM photographs of the joined layer of SiC with MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at (a) 1500°C and (b) 1600°C.

찰한 결과 균열이 전혀 발견되지 않았는데 이것은 열처리와 냉각과정에서 thermal expansion mismatch에 의한 심각한 열응력이 발생하지 않았음을 의미하며 이는 생성된 oxycarbide glass와 SiC의 열팽창 계수가 거의 일치하는 것으로부터 예측할 수 있다. 즉, 이는 위의 열팽창 거동을 관찰한 결과와 일치하는 것이며, 이를 통하여 고강도의 접합체를 만들 수 있을 것으로 예상할 수 있다.

SEM을 이용하여 접합층을 좀 더 높은 배율로 관찰한 결과, SiC와 glass 상은 활발한 반응을 통하여 치밀한 접합층을 형성하였음을 확인할 수 있었다. 이것으로부터 접합층과 SiC의 계면 사이에는 단지 wetting에 의한 물리적인 결합 뿐만이 아니라 물질이동과 일부 화학 반응을 통한 화학적 결합이 존재함을 알 수 있다. 이러한 화학적 결합은 접합층과 접합 모재를 더욱 단단히 결합시켜 강도 향상에 좋은 효과를 가져올 것으로 기대할 수 있다. Fig. 3에는 SEM을 이용하여 접합 계면을 확대 관찰한 사진을 보여주고 있다. SEM 사진에서 알 수 있는 바와 같이 SiC 모재와 glass 접합체 사이의 접합 계면은 전혀 구분이 되지 않을 만큼 치밀하게 접합되어 있다.

EPMA line scanning 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 접합체를 구성하고 있는 Si, Mg, Al의 원소는 접합 계면에

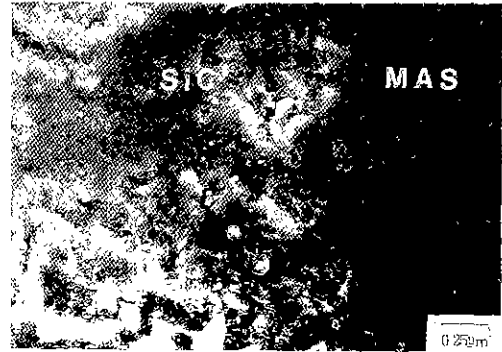


Fig. 3. SEM photograph of the joined layer of SiC with MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at 1500°C.

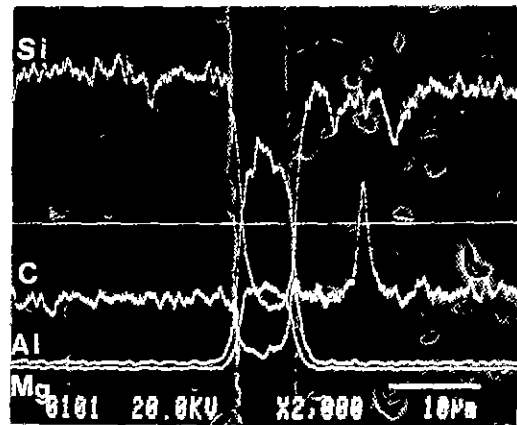


Fig. 4. EPMA line scanning analysis of Si, C, Al, Mg elements across the joined layer of SiC with MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at 1500°C.

서 접합 모재인 SiC 방향으로 2~3 µm 정도 확산되어 있으며 이와 반대로 SiC 모재로부터 Si와 C의 원소 역시 glass 접합층으로 그 농도의 구배를 보여주고 있다. 이것은 SiC가 접합층 중의 MAS glass 층으로 확산하여 가면서 위치에 따라 그 농도가 연속적으로 변하는 MAS-SiC<sub>0.21-0.3</sub>로 표현되는 MAS oxycarbide glass를 형성하고 있으며 또한 접합층으로부터 oxycarbide glass 성분의 일부가 SiC 내부로 침투해 들어가 있음을 나타내고 있다. 접합층 내부를 WDS를 통하여 정량분석한 결과, O 원소를 제외한 금속 원소들 중 약 30 at% 이하의 carbon이 용해되어 있었으며, 이 결과를 Table 4에 나타내었다. 이때, 접합층 정중앙부의 다섯 부위에서 각 원소의 농도를 측정하였으며, 이를 평균하여 계산하였다. 또한 위의 3.1 항에서 MAS 접합체를 XRD로 분석하여 glass 상이 생성되었음을 확인한 결과와 비교해 보면, 접합층 내부에서 carbon이 용해되어 있고 또한 이것

**Table 4.** WDS Analysis for the Joint Interlayer

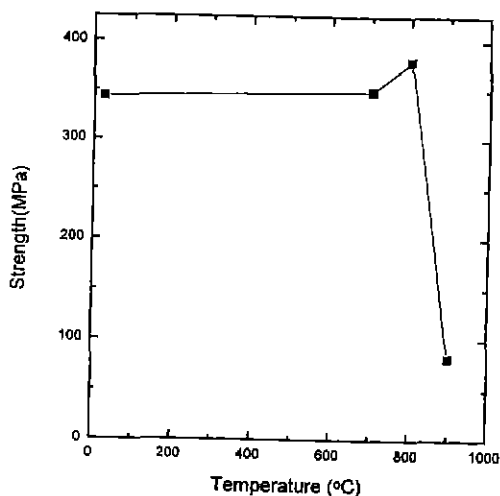
Elements	Molar Ratio (Excluding O atom)	Molar Ratio* (Including O atom)
Si	53.2	29.0
C	25.1	13.7
Al	11.4	6.2
Mg	10.3	5.6
O		45.5

\*Calculated Values

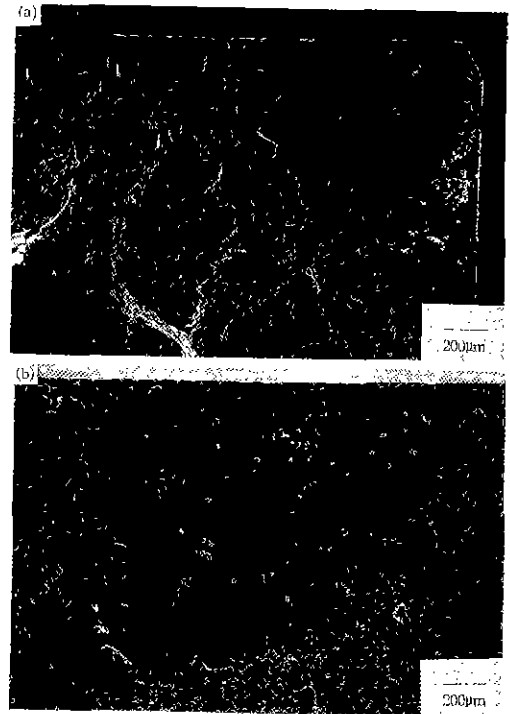
이 glass 상이라는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  계 접합재의 성분에 모재중의 Si와 C 성분이 용해되어 MAS oxycarbide glass를 형성하였다는 것을 의미하고 있다.

### 3.4. 강도 시험 및 파단면 분석

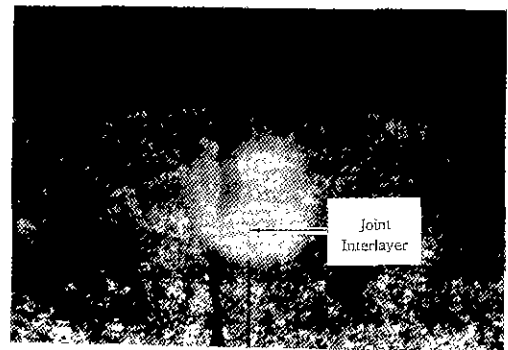
Fig. 5에는 1500°C에서 접합한 SiC/MAS/SiC 시편에 대한 상온과 고온의 꺾임강도 측정결과와 평균치를 나타내었다. 1600°C에서 접합한 시편은 꺾임강도 측정을 할 수 있을 만큼 충분한 수의 시편을 제조하지 못하였다. 그러나 측정 가능한 경우에 대해서는 1500°C에서 접합한 시편의 경우와 거의 비슷한 꺾임강도값을 나타내었다. 또한 Fig. 6은 1500°C와 1600°C에서 열처리하여 접합한 시편을 상온에서 꺾은 파단면을 각각 SEM으로 관찰한 사진이며 Fig. 7은 optical microscope를 이용하여 Fig. 6(a)의 시편의 파괴 형태를 시편의 측면에서 관찰한 사진이다.



**Fig. 5.** Flexural strength of the SiC/MAS/SiC specimen joined at 1500°C as a function of temperature.



**Fig. 6.** SEM photographs of the fracture surfaces of the specimens joined at (a) 1500°C and (b) 1600°C.



**Fig. 7.** Optical microphotograph of the side view of the fractured specimen across the joined layer of SiC with  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  at 1500°C.

상온 꺾임강도를 측정할 결과 Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 상온에서는 원래의 SiC의 강도인 352 MPa와 비슷한 강도값인 342 MPa를 보였으며, 고온강도를 측정할 결과, 700°C와 800°C의 강도 시험에서는 상온강도와 동일하거나 그 이상인 약 380 MPa의 강도값을 나타내었다.

Fig. 6과 Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 상온의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과, fracture origin은 접합

층 내부의 glass 상에서 발생하였으나 균열발생이 일어난 이후에는 모재인 SiC 상으로 균열이 파급된 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 3점 꺾임강도를 측정할 때에 꺾임 인장의 중심이 시편의 중심인 접합부가 되도록 하였기 때문에 최대 인장응력이 걸리는 접합층의 중심에서 파괴의 시작인 fracture origin이 발생할 가능성이 높지만 접합층의 강도가 모재인 SiC의 강도와 거의 비슷하거나 오히려 약간 더 큰 접합층으로부터 균열의 전파는 SiC 모재 내부로 향하고 있음을 보여주고 있다. 또한 Fig. 7에서는 optical microscope로써 파단면을 측면에서 관찰한 것인데 균열의 출발은 접합층에서 시작되었지만, 일정한 길이 이상의 균열이 성장한 후에는 접합 모재인 SiC시편 내부로 전파된 것을 확실하게 잘 보여주고 있다. 이것은 접합층의 강도가 접합 모재인 SiC의 강도에 비해 낮지 않음을 의미한다. 그러나 3점 꺾임 강도 측정시에 인장하중의 중심이 접합층의 내부에 걸리는 이외에, 접합층내부에 생성되는 oxycarbide glass의 조성이 위치에 따라 다른 불균질성으로 인하여 파괴의 원인이 되는 fracture origin이 접합층 내부에 존재할 가

능성이 높을 것으로 추정된다. 이러한 파괴 형태는 접합 온도 1500°C와 1600°C의 시편에서 모두 동일하게 나타나고 있다.

한편, 고온강도 측정결과, Fig. 5에서 알 수 있듯이 700°C와 800°C에서는 상온강도와 동일하거나 그 이상인 강도값을 나타내었으며 900°C에서는 82 MPa로 강도값이 현저하게 감소하였다. Fig. 8과 Fig. 9에는 700°C와 900°C에서 꺾임강도를 각각 측정한 시편의 파단면을 SEM으로 관찰한 SEM 사진과 optical microscope로 시편의 측면을 관찰한 현미경 사진을 각각 나타내었다. Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 700°C의 경우에는 SiC/MAS/SiC 접합시편이 접합층에서 꺾이지 않고 모재인 SiC 시편에서 파단이 발생한 것을 볼 수 있으며 Fig. 8(a)에서 알 수 있듯이 fracture origin을 SiC 시편 가운데서 발견할 수 있었다. 800°C에서도 이와 유사한 결과가 관찰되었다. 또한 900°C의 경우인 Fig. 9에서는 SEM을 이용한 파단면 관찰에서 fracture origin을 발견할 수 없었으며 전영역에 걸쳐 분화구(crater) 모양의 무늬와 그 내부에 있는 작은 gran 들을 관찰할 수 있었

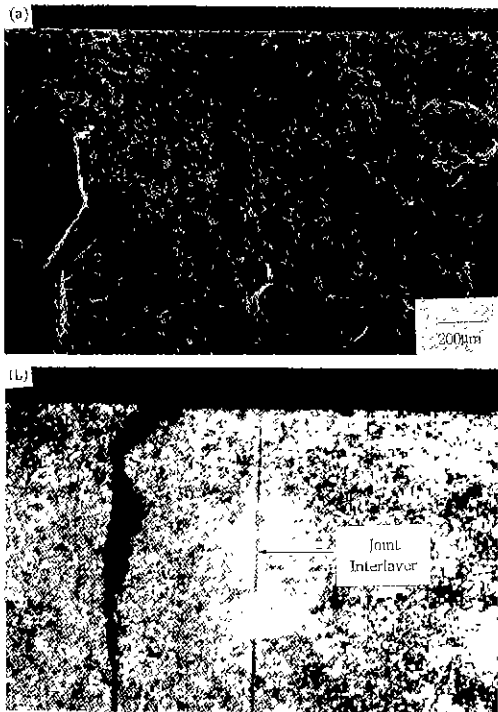


Fig. 8. Microphotographs of the specimen fractured on three point bending test at 700°C. (a) fracture surface(SEM image) and (b) side view of the fractured specimen(Optical Microscope image)

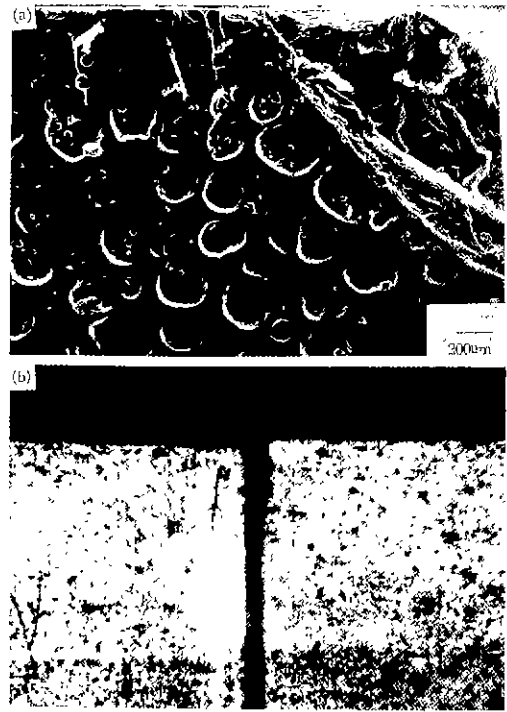


Fig. 9. Microphotographs of the specimen fractured on three point bending test at 900°C. (a) fracture surface(SEM image) and (b) side view of the fractured specimen(Optical Microscope image)

다. Fig. 1에서 열팽창 거동을 측정한 결과, 900°C 내에서 급격한 연화가 시작됨을 알 수 있었고, 또한 비슷한 조성을 가지는 MAS 결정화 유리를 제조하는 경우의 핵생성 온도는 850°C 내외로 알려져 있으므로 Fig. 8(a)에서 관찰되는 분화구 모양의 무늬 내부에 발견할 수 있는 gram 들은 모재인 SiC 시편의 grain size 보다 훨씬 더 큰 10 μm 정도의 grain 들로서 고온강도 측정시에 연화된 후 냉각되는 동안 핵생성-결정화 과정을 통하여 생성된 것으로 생각된다.

따라서, 900°C에서 꺾임강도의 값이 현저하게 감소하는 현상은 접합층의 glass의 연화에 기인되어 파괴가 발생한 것으로 추정된다. 이때, 시편의 파괴는 접합층 전역에 걸쳐 일어났으며 접합한 두 개의 SiC 시편이 별다른 SiC 시편 내부의 파괴 없이 접합층을 따라 정확하고 깨끗하게 분리되었다. 이 결과로 머루어 접합재로 사용한 조성으로 형성된 oxycarbide glass는 900°C 정도에서 연화온도를 가질 것으로 생각되며 Fig. 1에 나타난 열팽창 거동 측정 결과와 잘 일치하고 있음 알 수 있다. 이때의 꺾임강도는 1500°C에서 열처리하여 접합한 시편의 경우에 82 MPa로서 유리상의 연화가 이루어졌음에도 불구하고 82 MPa 정도의 접합강도가 유지되고 있음을 알 수 있었다.

또한, 800°C에서 꺾임강도의 값이 상온보다 약간 더 높은 380 MPa의 값을 보인 것은 강도의 실험 오차범위 이내인 것으로 생각되나, 열팽창 거동을 관찰한 Fig. 1에서 알 수 있듯이 800°C 근처에서 유리의 전이영역이 존재하므로 이 온도에서 접합층과 SiC 사이에 응력완화(stress relaxation)와 균열둔화(crack healing) 현상이 발생하여 접합층의 강도가 다소 높아져서 접합층 보다는 오히려 모재인 SiC 시편에서 파단이 일어난 것으로도 추정된다.

#### 4. 결 론

MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계를 접합재로 사용하여 상압소결 SiC의 접합에 관한 연구를 수행하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 용액은 1480°C 이상의 온도에서 SiC와 좋은 wetting 현상을 나타내었으며 이러한 wetting 거동은 분위기의 영향을 받았다.
2. 상압소결 SiC 시편 사이에 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 분말을 넣고 Ar 분위기 중에서 1500°C와 1600°C에서 각각 30분간 열처리 하였을 때, 견고하고 치밀한 검정색의 MAS oxycarbide glass 상의 접합층이 생성되었다.
3. 1500°C에서 접합한 SiC/SiC 접합시편의 꺾임강도는 800°C까지는 접합하지 않은 모재 SiC 시편의 강도인

352 MPa와 거의 비슷하거나 약간 더 높은 342~380 MPa의 강도를 나타내었으며, glass 상인 접합재의 연화 온도인 900°C 이상의 온도에서는 급격한 강도저하를 보여 82 MPa를 나타내었다. 또한, fracture origin은 접합층에서 시작되지만 모재 SiC 시편 내부로 crack이 전파하는 경향을 보여주었다.

4. MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계의 접합재를 SiC/SiC 사이에 삽입하여 고온 처리함으로써 접합한 후에는 상온강도가 높고 또한 800°C의 고온에 이르기 까지 안정한 oxycarbide glass 접합층이 형성되었다.

#### REFERENCES

1. 이홍림 譯, 山口喬 著, "엔지니어링 세라믹스," 반도체판사, 1990.
2. 이홍림 譯, 山口名良 著, "고온재료의 과학과 응용," 반도체판사, 1991.
3. T. J. Moore, "Feasibility Study of the Welding of SiC," *J. Am. Cer. Soc.*, **68**(6), C151-C153 (1985).
4. C. H. Bates, H. R. Foley, G. A. Rossi, G. L. Sundberg and F. J. Wu, "Joining of Non-Oxide Ceramics for High Temperature Applications," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**(3), 350-56 (1990).
5. T. Iseki, K. Arakawa and H. Suzuki, "Joining of Dense Silicon Carbide by Hot Pressing," *J. Mat. Sci. Lett.*, **15**, 1049-50 (1980).
6. S. Yajima, K. Okamura, T. Shishido, Y. Hasegawa and T. Matsuzawa, "Joining of SiC to SiC Using Polyborosiloxane," *Am. Cer. Soc. Bull.*, **60**(2), 253 (1981).
7. Barry H. Rabl, "Joining of Silicon Carbide/Silicon Carbide Composites and Dense Silicon Carbide Using Combustion Reactions in the Titanium-Carbon-Nickel System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 131-35 (1992).
8. J. K. Boadi, T. Yano and T. Iseki, "Brazing of Pressure Sintered SiC Using Ag-Cu-Ti Alloy," *J. Mater. Sci.*, **22**, 2431-34 (1987).
9. S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi and K. Hamajima, "Bonding Mechanism between Silicon Carbide and Thin Foils of Reactive Metals," *J. Mater. Sci.*, **20**, 3976-82 (1985).
10. Joseph R. McDermid and Robin A. L. Drew, "Thermodynamic Brazing Alloy Design for Joining Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1855-60 (1991).
11. A. L. Yurkov and B. I. Polyak, "Contact Phenomena and Interactions in the System SiC-SiO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Condensed Matter, Part 1, Wetting Behaviour of Silicate Glasses on the Surface of Silicon Carbide at Elevated Temperatures," *J. Mat. Sci.*, **30**, 4469-78 (1995).
12. G. D. Soraru, Elisabetta Dallapiccola and Gennaro D'Andrea, "Mechanical Characterization of Sol-Gel Derived Silicon Oxycarbide Glasses," *J. Am. Ceram.*



- Soc.*, **79**(8), 2074-80 (1996).
13. J. Homeny and S. H. Risburd, "Novel Multianion Mg-Si-Al-O-C Oxycarbide Glass," *Mater. Lett.*, **3**(11), 432-34 (1985).
  14. J. Homeny, G. G. Nelson, S. W. Paulik, and S. H. Risburd, "Comparison of the Properties of Oxycarbide and Oxynitride Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(5), C114-C116 (1987).
  15. R. E. Loehman, "Oxynitride Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 433-45 (1980).
  16. D. N. Coon, J. G. Rapp, R. C. Bradt, and C. G. Pantano, "Mechanical Properties of Silicon-Oxynitride Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, 161-66 (1983).
  17. J. Homeny and D. L. McGarry, "Mg-Al-Si-O-N Glasses; Preparation and Mechanical Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(11), C225-C27 (1984).
  18. J. Homeny, G.G. Nelson, S.H. Risburd, "Oxycarbide Glasses in the Mg-Al-Si-O-C System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(5), 386-90 (1988).
  19. K. Suganuma, T. Okamoto and M. Koizumi, "Effect of Interlayers in Ceramic-Metal Joints with Thermal Expansion Mismatches," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(12), C256-57, (1984).