

액상소결 SiC_f/SiC 복합재료의 미세조직 및 강도특성

이문희[†]·조경서·이상필·이진경

Microstructure and Strength Property of Liquid Phase Sintered SiC_f/SiC Composites

Moon Hee Lee, Kyung Seo Cho, Sang Pill Lee, Jin Kyung Lee

Key Words: Liquid Phase Sintering (액상소결), SiC_f/SiC (탄화 규소 기지 복합재료), Microstructure (미세조직), Flexural strength(강도), Carbon Interfacial Coating Layer (탄소 코팅 경계층)

Abstract

The efficiency of fiber reinforced CMC(ceramic matrix composite) on the SiC materials have been investigated, in conjunction with the fabrication process by liquid phase sintering and the characterization. LPS-SiC_f/SiC composites was studied with the detailed analysis such as the microstructure, sintered density, flexural strength and fracture behavior. The applicability of carbon interfacial layer has been also investigated in the LPS process. Submicron SiC powder with the constant total amount and composition ratio of Al₂O₃, Y₂O₃ as sintering additives was used in order to promote the performance of the SiC matrix material. LPS-SiC_f/SiC composites were fabricated with hot press under the sintering temperature and applied pressure of 1820℃ and 20MPa for 1hr. The typical property of monolithic LPS-SiC materials was compared with LPS-SiC_f/SiC composites.

1. 서 론

탄화규소(SiC)는 고온에서 열적·화학적 안정성, 저방사화(low induced radioactivity), 크리프 저항성, 내식성, 내열충격성 등의 우수한 성질을 가지며 고온에서의 구조용 재료로써 사용이 기대되고 있다[1, 2]. 특히, SiC는 저방사화 철강재료, 바나듐 합금과 함께 차세대 에너지원인 핵융합로의 제 1벽(first wall), 냉각채널(coolant channel), 다이버터(divertor) 등의 블랭킷(blanket)재료로의 적용

에 대한 많은 검토가 이루어지고 있다 [3, 4]. 그러나 SiC는 전형적인 세라믹스의 파괴거동인 취성파괴를 나타내기 때문에 구조용 재료의 적용을 위해서는 복합화를 통한 인성의 극대화가 필요하다. 세라믹 기지 복합재료(ceramic matrix composite, CMC)의 한 분류인 장섬유 강화 SiC_f/SiC 복합재료를 제조함으로써 이러한 문제를 해결할 수 있다. 선행된 연구에 따르면 제조방법과 제조조건 등에 따라 SiC_f/SiC 복합재료의 기계적 특성의 차이가 크게 차이 나는 것으로 보고되고 있다[5]. 고성능 SiC_f/SiC 복합재료를 제조하기 위해서 CVI(Chemical Vapor Infiltration), PIP(Polymer Impregnation and Pyrolysis), RS(Reaction Sintering), LPS(Liquid Phase Sintering) 또는 여러 제조법을 혼합하는 하이브리드 프로세스 등의 제조방법이 사용되고 있다[5-8]. 그중 액상소결법(LPS)은 낮은 기공분률과 고결정성 SiC

[†] 학생회원, 동의대학교 기계공학과
E-mail : lynxlmh@nate.com
TEL : (051)890-2231 FAX : (051)890-2232

기지재를 성형할 수 있는 장점이 있어 많은 연구가 이루어지고 있다. 액상소결법은 소결 온도에서 소결첨가제의 액상으로 인하여 SiC 입자를 서로 연결시켜 주는 중요한 역할을 담당한다. 따라서 액상소결법에서는 소결첨가제의 종류, 첨가량, 첨가비율 등에 의해 재료의 특성에 큰 영향을 미치게 된다[9]. 최근에는 산업과 기술의 발달에 따라 sub-micron, nano 단위의 입자의 개발이 이루어지고 있다. 미립자의 SiC 분말은 폴리카보실란(polycarbosilane)의 열분해에 의하여 고순도의 형태로 얻어진다. 이러한 미세 입자를 사용함으로써 소결과정 중 입자 치밀화가 향상되어 높은 소결밀도를 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나 nano 단위의 고순도 입자는 높은 비용이므로 경제성 측면에서 고려해야 할 필요성이 있다. SiC 섬유 또한 많은 개발이 이루어졌으며, 요즈음에는 약 1700°C 이상의 고온에서도 우수한 기계적 특성을 유지하는 고결정성 Tyranno™ SA 섬유가 많이 사용되고 있다. 게다가 SiC 섬유 표면에 코팅층을 형성함으로써 SiC/SiC 복합재료의 연성적 성질과 같은 기능적 성질을 부여할 수 있다. 또 다른 제조상 중요한 공정은 SiC/SiC 복합재료의 소결밀도, 기계적 특성 등을 향상시키기 위한 섬유 번들(bundle)내부 기지재의 성형이다. 그러기 위해서는 SiC 혼합슬러리의 섬유 번들 내부로의 함침(infiltration)법의 선택 또한 중요하다.

본 연구에서는 액상소결법을 이용한 SiC/SiC 복합재료를 제조하고, 미세조직 및 기계적 특성을 조사하였다. 또한, SiC 재료에 대한 특성을 조사하여 액상소결법의 성형기술을 평가하였다.

2. 실험방법

액상소결 SiC 재료를 제조하기 위해서 평균 입자크기 0.3 μm의 상용 SiC 분말(Ibiden, Japan)은 사용하였다. 소결첨가제로는 Al₂O₃와 Y₂O₃(고순도 화학, 일본)로서, 평균 입자크기 2 μm, 99.99%의 고순도를 가지고 있다.

또한 우수한 미세조직을 가지는 SiC 세라믹스의 성형을 위해서는 SiC 분말과 첨가제의 균질한 혼합이 중요하다. 액상소결 SiC 세라믹스를 성형하기 위한 혼합분말은 아세톤 용액에 SiC 입자, Al₂O₃ 입자, Y₂O₃ 입자를 첨가하고 지르코니아 볼과 용기를 장착한 유성형 볼 밀러(Ball miller)

장비를 사용하여 배합한 후 건조하여 제조하였다. 혼합분말의 배합속도와 배합시간은 각각 160 rpm, 12 hr으로 하였다. 첨가제인 Al₂O₃와 Y₂O₃의 혼합물의 총량은 10 wt %로 일정하게 하였으며 Al₂O₃/Y₂O₃의 혼합비는 1.5로 일정하게 하였다.

LPS-SiC_f/SiC 복합재료의 성형을 위해서 고결정성 평직구조(plain woven)의 Tyranno-SA SiC섬유를 사용하였다. 파단시 기지재와 섬유와의 계면 박리와 섬유 pull-out을 유도하기 위하여 섬유 표면에 PIP를 이용한 탄소코팅을 실시하였다. 또한 사각구조물에 SiC 혼합슬러리와 SiC 섬유를 넣고 가스 압력을 작용하여 섬유 번들 내부에 혼합슬러리를 함침한 섬유 예비성형체(prepreg)를 제조하였다.

섬유 예비성형체와 SiC 혼합분말을 교대로 적층한 후 핫프레스법(Hot pressing)에 의해 고온 고압에서 소결 되었다. 소결 중 소결첨가제의 액상화와 SiC섬유의 안정적 유지를 위하여 1820°C의 소결온도에서 20MPa의 압력으로 1시간동안 유지시켰다. LPS-SiC_f/SiC 복합재료는 사각형상의 관형 재료로서 크기는 3×40×40 mm³로 하였다.

LPS-SiC_f/SiC 복합재료의 소결밀도는 시편의 치수로 만들어진 재료에 다이아몬드 연마기에 의한 표면연마 후 아르키메데스의 원리를 이용한 수중중량법을 사용하여 측정하였다. 액상소결 SiC 재료의 굽힘 시험편에 대하여 파단면을 관찰하고 pull-out 등의 현상을 조사하였다. 액상소결 SiC재료의 기계적 특성은 4점 굽힘시험을 통해 상온에서 평가 하였으며 시험편의 크기는 2×6×32 mm³이며, 상부와 하부의 스패의 길이는 16 mm, 32 mm이며, 하중의 부하속도는 0.5 mm/min으로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 LPS-SiC_f/SiC 복합재료의 미세조직

Table 1은 LPS-SiC_f/SiC 복합재료의 기지재로 사용되는 단체 LPS-SiC 재료의 특성을 정리하였다. 단체 LPS-SiC 재료의 성형에 사용된 SiC 초기 입자크기는 평균 0.3 μm이며, 소결첨가제는 Al₂O₃와 Y₂O₃의 2원계 상태도를 바탕으로 첨가하였다. 소결첨가제의 첨가비율(Al₂O₃/Y₂O₃)과 첨가량(Al₂O₃+Y₂O₃)은 각각 1.5, 10 wt%로 하였다. LPS-SiC 재료의 소결밀도와 기공분률은 각각 약

Table 1. Properties of monolithic LPS-SiC materials

SiC starting powder (μm)	Ratio of additives ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$)	Total amount of additives (wt%)	Sintered density (Mg/m^3)	Porosity (%)	Flexural strength (MPa)
0.3	1.5	10	3.12	5.5	725

3.12 Mg/m^3 를 나타내었으며, 기공분율은 약 5.5%에 해당하는 우수한 밀도특성을 의미한다. 또한 소결밀도에 따라 굽힘강도 역시 약 725 MPa의 높은 강도를 유지하고 있다. 액상소결을 통한 SiC 입자의 활발한 확산에 따른 기공채움과 그로 인한 치밀화, 가압력에 따른 추가적인 치밀화가 이러한 높은 소결밀도와 굽힘강도를 나타내었다고 판단된다.

Fig. 1은 단체 LPS-SiC 재료의 미세조직을 나타내고 있다. LPS-SiC 재료는 치밀한 미세조직을 가지며 SiC 입자 주위에 제 2차상과 미세기공으로 구성되어 있다. 불균일하게 퍼져있는 제 2차상은 일명 YAG(Yttrium Aluminum Garnet)상으로 불리어지며, XRD(X-Ray Diffraction 분석결과 $\text{Y}_2\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ 로 판명되었다[10]. 제 2차상의 불균일성은 소결과정 중 액상화된 소결첨가제가 무질서하게 형성되어 있는 기공을 채움으로써 발생하였다고 판단된다. 이로써 액상소결 공정에 의한 치밀한 미세구조와 우수한 강도 특성을 보유하고 있는 LPS-SiC 재료는 SiC_f/SiC 복합재료의 기지재로서의 적용에 적합하다는 것을 확인할 수 있다.

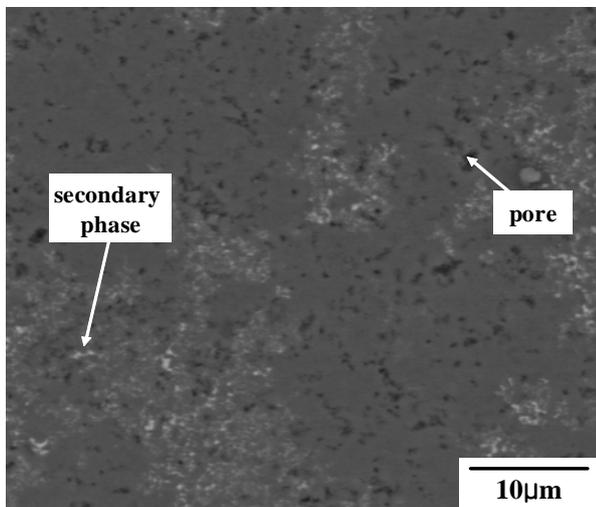


Fig. 1 Compo-micrographs of LPS-SiC materials.

Fig. 2는 LPS-SiC_f/SiC 복합재료의 미세조직을 나타낸다. 섬유 예비성형체와 혼합분말을 교대로 적층하여 성형한 LPS-SiC_f/SiC 복합재료는 치밀한 미세구조를 지니며 섬유 변들과 기지재 사이의 양호한 접착성을 관찰할 수 있다. 소결 전 가스 압력에 의한 섬유 변들 내부에 혼합슬러리의 함침은 미세조직 상에서 섬유 사이에 SiC 기지재의 생성으로 확인되고 있다. 또한 Tyranno-SA 섬유의 직경은 약 10 μm 이며, 표면의 PIP 탄소 코팅 결과 약 0.5 μm 의 코팅층이 존재하였다.

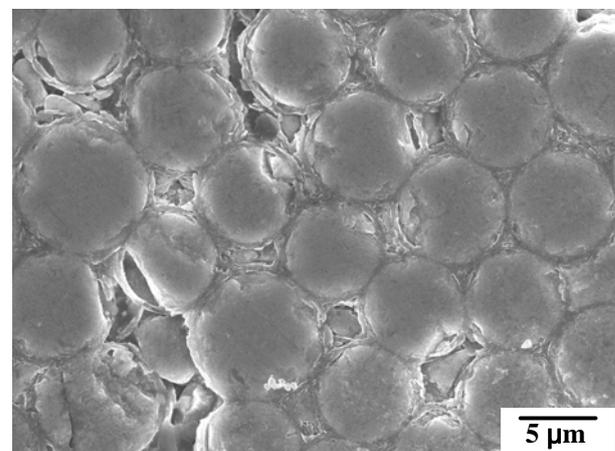
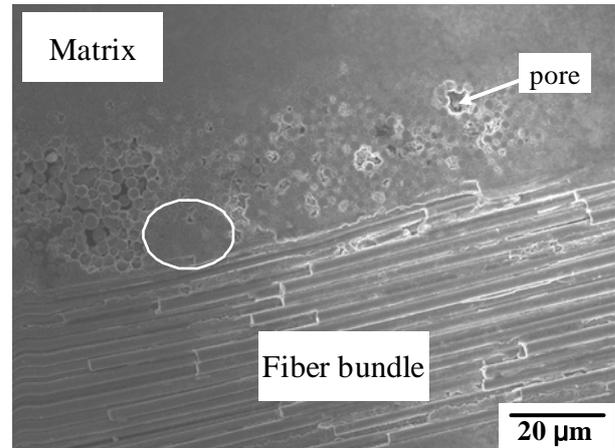


Fig. 2 Microstructure of LPS-SiC_f/SiC composites.

LPS-SiC_f/SiC 복합재료의 기지재 영역에서는 매우 치밀한 미세구조를 지니고 있으나 섬유 번들 내부에서는 혼합슬러리 함침의 부족으로 기공이 다소 존재하였다. 섬유 내부에 존재하는 기공은 기계적 특성의 저하에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

Fig. 3은 LPS-SiC_f/SiC 복합재료의 소결밀도와 상대밀도를 나타내고 있다. LPS-SiC_f/SiC 복합재료는 약 2.97 Mg/m³를 지니며, 약 10 %의 기공분율을 나타내고 있다. 단체 LPS-SiC 재료와 비교해 보면, 2배 가량 기공분율이 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 섬유 번들 내부에 SiC 기지

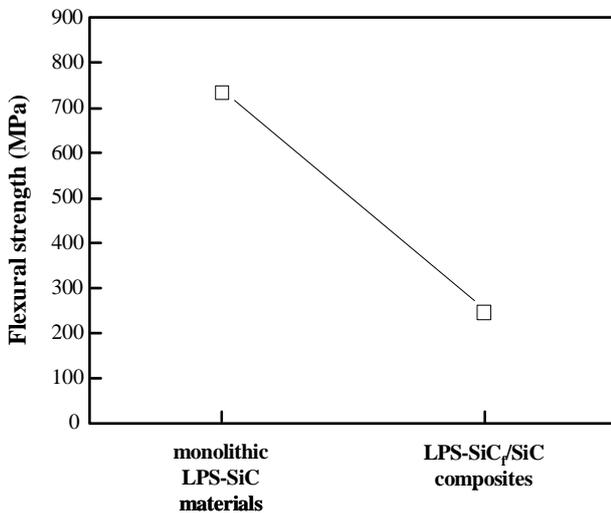


Fig. 4 Flexural strength of LPS-SiC_f/SiC composites.

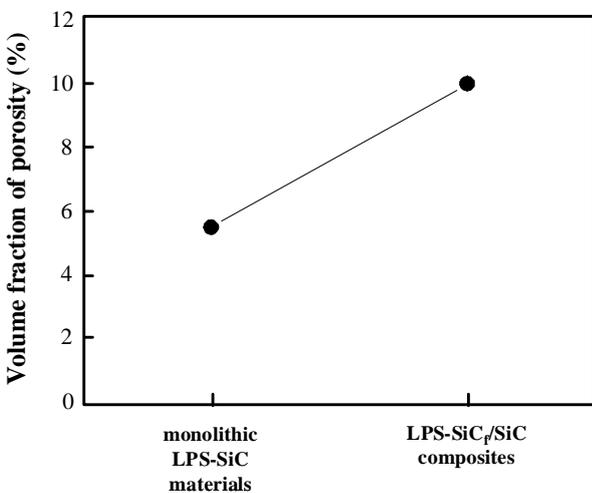


Fig. 3 Volume fraction of porosity of LPS-SiC_f/SiC composites.

재의 성형부족에 의하여 이 LPS-SiC_f/SiC 복합재료의 소결밀도를 감소시키는 원인이라고 생각된다.

3.2 LPS-SiC_f/SiC 복합재료의 기계적 특성

Fig. 4은 LPS-SiC_f/SiC 복합재료의 굽힘시험에 의한 강도를 나타내고 있다. LPS-SiC_f/SiC 복합재료의 굽힘강도는 약 245 MPa이며, 단체 재료의 굽힘강도에 비하여 급격한 강도 저하를 보여주고 있다. 이러한 강도 저하는 섬유 번들 내부에서 혼합슬러리 함침의 부족으로 발생한 기공의 존재와 절단면과 90°를 이루는 섬유 번들의 약한 계면에 의하여 발생된 것이라 판단된다.

Fig. 5에서는 굽힘시험을 실시한 LPS-SiC_f/SiC 복합재료의 파단면을 기지재 영역과 섬유 번들 영역을 나누어 살펴볼 수 있다. LPS-SiC_f/SiC 복

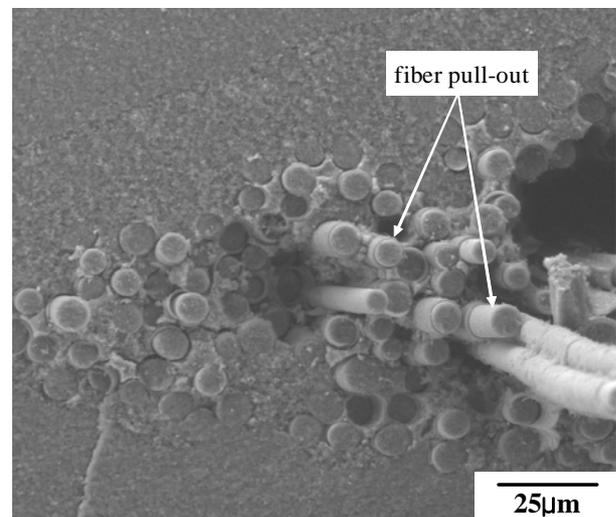
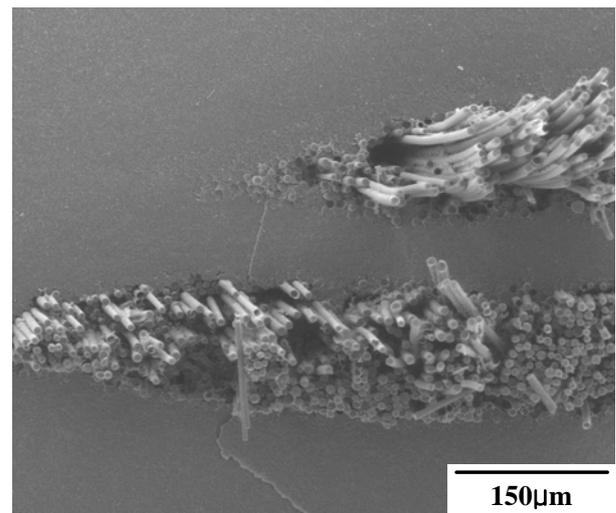


Fig. 5 Fracture surface of LPS-SiC_f/SiC composites.

합재료의 기지재 영역에서 세라믹스의 전형적인 취성파단을 나타내었다. 그러나 섬유 변들 내부에서는 섬유와 기지재 사이의 계면박리에 의한 섬유 pull-out이 관찰되었다. 계면박리에서 섬유 pull-out으로의 거동은 섬유 표면의 탄소 코팅층이 중요한 기능적 역할을 담당한다. 이러한 탄소 코팅층은 뛰어난 윤활 특성과 상대적으로 낮은 강도로써 크랙진전의 방향을 섬유와 기지재의 계면으로 유도하여 계면박리를 발생시켰다고 생각된다. 또한 섬유 변들 내부의 파단면에서는 섬유와 기지재의 약한 결합으로 인하여 섬유 다발의 일부분이 뭉쳐서 떨어져 나간 것을 확인할 수 있다. 이러한 문제는 섬유 다발 내부의 함침공정의 최적화를 통하여 해결될 수 있다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 LPS-SiC_f/SiC 복합재료의 미세조직, 소결밀도, 굽힘강도를 평가하고 파단면의 관찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 액상소결을 SiC 재료는 제 2차상의 형성과 함께 치밀한 미세구조, 높은 소결밀도, 우수한 굽힘강도를 나타내었다.
2. LPS-SiC_f/SiC 복합재료의 소결밀도는 약 2.97 Mg/m³로 단체에 비하여 낮은 밀도를 나타내고 있으며, 섬유 주위에 SiC 기지재의 형성의 부족에 따른 기공을 관찰되었다.
3. LPS-SiC_f/SiC 복합재료는 섬유 다발 내부의 기공의 존재와 섬유 계면의 약한 결합의 발생 때문에 약 245 MPa의 굽힘강도를 나타내었다.
4. LPS-SiC_f/SiC 복합재료는 섬유 표면의 탄소 코팅층에 의한 계면분리와 섬유 pull-out 을 동반하며 준연성 파괴거동을 나타내었다.

참고문헌

(1) Hasegawa A., Kohyama A., Jones R.H., Snead L.L., Riccardi B., Fenici P., 2000, "Critical issues and current status of SiC/SiC composites for fusion", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 283-287, Part 1, pp. 128-137.

(2) Ryazanov A.I., Klaptsov A.V., Kohyama A.,

Katoh Y., Kishimoto H., 2004, "Effect of helium on dislocation loop formation and radiation swelling in SiC", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 329-333, Part 1, pp. 486-491

(3) Hino T., Hayashishita E., Yamauchi Y., Hashiba M., Hirohata Y., Kohyama A., 2005, " Helium gas permeability of SiC/SiC composite used for in-vessel components of nuclear fusion reactor", *Fusion Engineering and Design*, Vol. 73, pp. 51-56.

(4) Jones R.H., Giancarli L., Hasegawa A., Katoh Y., Kohyama A., Riccardi B., Snead L.L., Weber W.J., 2002, "Promise and challenges of SiC_f/SiC composites for fusion energy applications", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 307-311, pp. 1057-1072.

(5) Kim Y.W., Chun Y.S., Park J.Y., Ryu W.S., Park D.S., 2007, "Process for dense 2D SiC fiber-SiC matrix composites", *Metals and Materials international*, Vol. 13, No. 3, pp. 197-200.

(6) Katoh Y., Kohyama A., Nozawa T., Sato M., 2004, "SiC/SiC composite through transient eutectic-phase route for fusion applications", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 329-333, pp. 587-591.

(7) Lee S.P., Jin J.O., Park J.S., Kohyama A., Katoh Y., Yoon H.K., Bae D.S., Kim I.S., 2004, "High temperature characterization of reaction sintered SiC based materials" *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 329-333, pp. 534-538.

(8) Zhu Yunzhou, Huang Zhengren, Dong Shaoming, Yuan Ming, Jiang Dongliang, 2008, "Manufacturing 2D carbon-fiber-reinforced SiC matrix composites by slurry infiltration and PIP process", *Ceramics International*, Vol. 34, Iss. 5, pp. 1201-1205.

(9) Lee S.P., Shin Y.S., Bae D.S., Min B.H., Park J.S., Kohyama A., 2006, "Fabrication of liquid phase sintered SiC materials and their characterization", *Fusion Engineering and Design*, Vol. 81, Iss. 8-14, pp. 963-967.

(10) 이상필, 이문희, 이진경, 2008, "Al₂O₃와 Y₂O₃ 입자를 함유한 액상소결 SiC 재료의 특성", *KSOE*, 제 22권, 4호, pp. 59-64.