

Characterization of crack self-healing of silicon carbide by hot press sintering

Seong-Hoon Kim^{*,**}, Kyung-Hun Kim^{*}, Hwan-Soo Dow^{*}, Joo-Seok Park^{*}, Kyung-Ja Kim^{*} and Kwang-Bo Shim^{*,**†}

^{*}Business Cooperation Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

^{**}Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

(Received March 31, 2016)

(Revised April 15, 2016)

(Accepted April 19, 2016)

Abstract In this study, it was investigated that characteristic of crack-self-healing of hot-pressed SiC. SiC ceramics was sintered with Al₂O₃ and Y₂O₃ sintering additive by hot press. Sintering was performed in hot-press furnace in flowing argon (Ar), holding for 3 hr under 1950°C and 50 MPa. The sintered SiC was machined into 3-point bending strength specimen of 3 × 4 × 40 mm, and introduced pre-crack by Vickers indentation at 49.6 N. Specimens were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), 3-point bending strength after heat treatment at 1200~1400°C for 1~10 hr. The best crack-self-healing ability was achieved 770 MPa 3-point bending strength by heat treatment at 1300°C for 5 hr.

Key words Silicon carbide, Silicon oxide, Crack-self-healing, Hot press, Oxidation

열간가압소결법으로 제조한 탄화규소의 균열자기치유 특성

김성훈^{*,**}, 김경훈^{*}, 도환수^{*}, 박주석^{*}, 김경자^{*}, 심광보^{*,**†}

^{*}한국세라믹기술원 기업협력센터, 진주, 52851

^{**}한양대학교 신소재공학과, 서울, 04763

(2016년 3월 31일 접수)

(2016년 4월 15일 심사완료)

(2016년 4월 19일 게재확정)

요약 본 연구에서는 열간가압소결법으로 SiC를 소결하여 균열자기치유 특성을 분석하였다. SiC는 Al₂O₃와 Y₂O₃를 소결조제로 1950°C, 50 MPa, 아르곤(Ar) 분위기에서 소결하였다. 소결된 시편을 3 × 4 × 40 mm로 절단 및 가공하고, Vickers 경도기를 이용하여 49.6 N으로 예비균열을 생성하였다. 1200~1400°C, 1~10시간 산화분위기에서 열처리한 후 XRD, SEM, 3점 굽힘강도를 측정하였다. 1300°C 1시간에서 741 MPa, 5시간에서 770 MPa로 가장 우수한 균열자기치유 효과를 나타내는 것으로 분석되었다.

1. 서론

탄화규소(SiC)는 엔지니어링 세라믹 가운데 높은 경도와 강도, 내부식성, 내마모성 및 열 충격 저항성을 가진 재료이다[1-5]. SiC의 우수한 기계적, 열적 물성으로 반도체 RTP(Rapidly thermal process) 공정의 Edge ring의 재료로 이용되고 있다. 하지만 공정 중 지속적으로 발생하는 물리적 및 열적 충격으로 인해 SiC 내·외부에 균열이 발생한다.

재료 내·외부의 미세한 균열을 제어하기 위해 세라믹 재료의 균열자기치유가 연구되고 있다[6-13]. 균열자

기치유를 이용하면 (1) 공정재료로서 세라믹 재료의 적합성이 상승하고, (2) 가공 및 연마 비용이 감소하며, (3) 재료의 유지보수 비용 감소 및 수명연장을 기대할 수 있다[14-16]. Gupta는 Al₂O₃를 열처리하면 균열이 치유된다고 보고하였다[7]. Choi와 Tikare는 Si₃N₄를 열처리하면 산화 생성물이 균열부위를 치유한다고 보고하였다[8].

RTP 공정의 Edge ring의 재료로 SiC 소결체를 이용한 균열자기치유 거동에 대해서 최근 많은 보고가 이루어지지 않고 있어 우수한 균열자기치유 특성을 갖는 RTP 공정의 SiC Edge ring을 확보하기 위하여, 고온 산화반응 연구가 필요하다. 본 연구에서는 열간가압소결법을 이용하여 Al₂O₃, Y₂O₃를 소결조제로 SiC 소결체를

[†]Corresponding author

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

제조하였으며, 소결된 시편들의 균열자기치유 특성을 온도와 시간 조건의 변화시켜 비교분석하였다.

2. 실험 방법

혼합분말 제조를 위해 SiC(purity 99%, average particle size 0.70 μm , Saint gobain, France) 95 wt%를 사용하였고, 소결조제로 Y_2O_3 (purity 99%, average particle size 45 μm , Cerac, USA) 2.5 wt%와 Al_2O_3 (purity 99%, average particle size 0.50 μm , Sumitomo, Japan) 2.5 wt%를 사용하였다. 균일한 혼합을 위해 Ethanol 용매에 Al_2O_3 Ball을 사용하여 24시간 Ball milling 후 24시간 건조하였다. 소결체는 아르곤(Ar) 분위기, 50 MPa, 1950°C 온도에서 3시간 유지하여 열간가압소결법으로 제조하였다.

소결된 시편은 Fig. 1과 같이 강도 측정을 위해 3 × 4 × 40 mm로 절단 가공하였다. 가공된 시편은 Vickers 경도기(Zwick, Germany)를 이용하여 49.6 N으로 압입 후 예비균열을 생성하였다. 예비균열 시편들을 1200~1400°C 온도, 1~10시간 산화분위기에서 열처리하였다. 소결체 및 열처리 시편의 밀도는 아르키메데스(Archimedes)법으로 측정하였고, 결정구조 분석을 위해 XRD(Rigaku, Japan), 미세구조 관찰을 위해 SEM(TOPCON, Japan)을 이용하여 분석하였다. 또한, 균열자기치유 후 기계적 물성변화를 살펴보기 위해 만능시험기(R&B, Korea)를 이용하여 열처리 시편의 3점 굽힘강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정구조

소결체는 이론밀도 대비 상대밀도가 99.6 %로 소결이

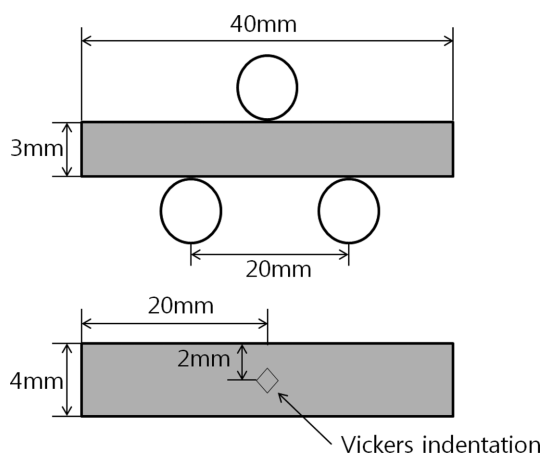


Fig. 1. Schematic drawing of hot-pressed SiC specimen.

잘된 것으로 판단된다. Fig. 2에 나타난 것과 같이 열처리 전 시편의 경우 α 상인 6H-SiC를 주 peak으로 SiO_2 , Mullite와 같은 2차상의 peak을 보였다. 1200°C와 1300°C 1시간 열처리한 시편의 경우 열처리 전 시편과 같은 경

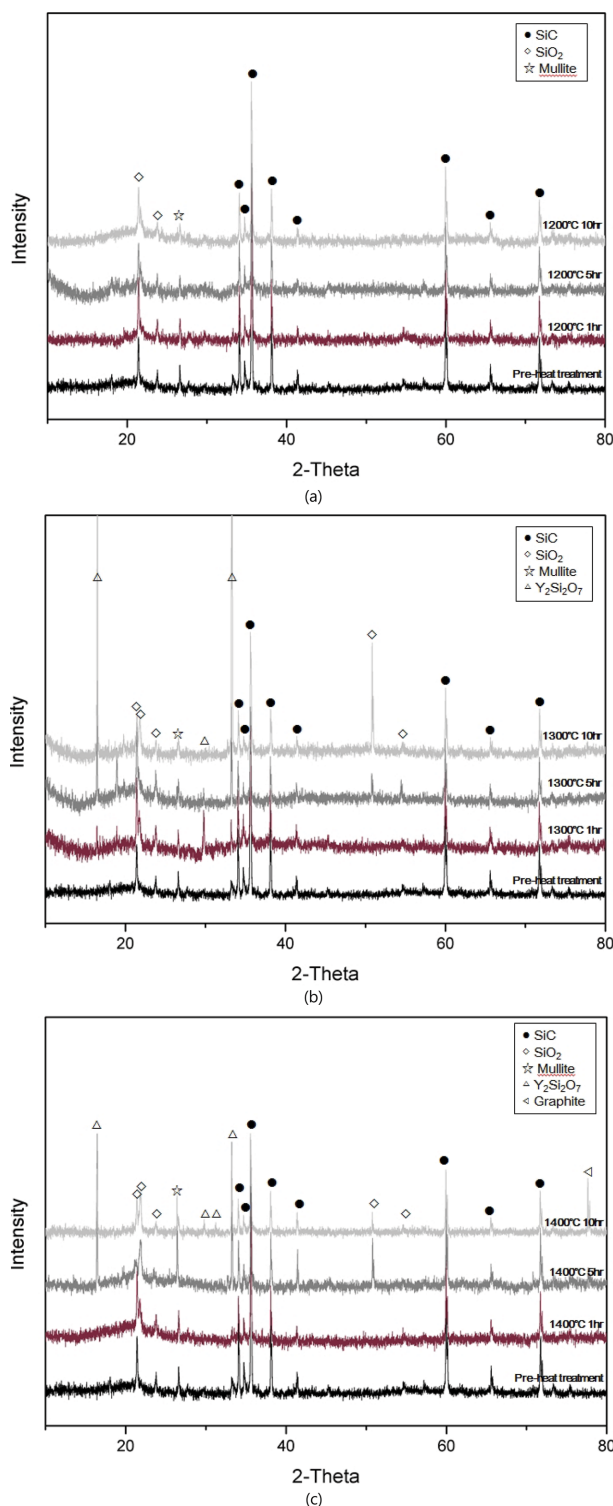


Fig. 2. XRD patterns of pre-heat treatment SiC and heat treatment SiC: (a) 1200°C heat treatment, (b) 1300°C heat treatment, (c) 1400°C heat treatment.

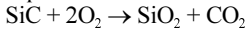
향성을 보였으나, 1300°C 5시간, 10시간 열처리 시편의 경우 SiO₂의 intensity가 강해지고 Y₂Si₂O₇의 peak이 나타나는 것으로 분석되었다. 1400°C 열처리 시편은 SiO₂와 Y₂Si₂O₇의 peak의 intensity가 더욱 강해지는 것으로 분석되었다.

일반적으로 SiC를 열처리하면 표면에 산화막이 형성된다. 이러한 산화막이 미세한 균열을 회복하여 균열자기치유 특성이 나타난다. SiC의 균열자기치유 반응식은

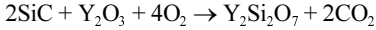
Table 1
Density of hot pressed SiC specimen

Sample	Theoretical density	Measured density	Relative density
SiC1		3.09	98.3 %
SiC2		3.15	100.2 %
SiC3	3.14	3.13	99.6 %
SiC4		3.13	99.7 %
SiC5		3.14	100 %
SiC average	3.14	3.13	99.6 %

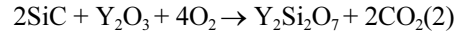
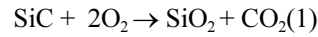
Equation 1



Equation 2



다음과 같다[17-19].



SiC의 경우 800°C부터 산화가 시작되어 SiO₂가 생성된다[20]. 1200°C, 1300°C 1시간 열처리 시편의 경우 비정질의 산화물이 생성된 것으로 판단되며, 1300~1400°C 열처리 샘플의 경우 식(1)과 식(2)와 같은 결정질의 SiO₂, Y₂Si₂O₇과 같은 산화물이 생성된 것으로 분석되었다.

3.2. 미세구조

열처리한 시편의 산화막의 두께를 측정하기 위해 절단면의 미세구조를 분석해 Fig. 3에 나타내었다. 1200°C 열처리 시편에서는 산화막이 생성되지 않았으나, 1300°C 열처리 시편은 51 nm, 1400°C 열처리한 시편은 323 nm의 산화막이 생성된 것으로 나타났다. 산화막의 두께를 측정된 결과 열처리 온도가 높아질수록 산화막이 두껍게 생성되는 것으로 분석되었다. 또한 결정구조 분석 결과 열처리 온도와 시간이 상승할수록 결정질의 산화물이 증가하는 것으로 분석되었다.

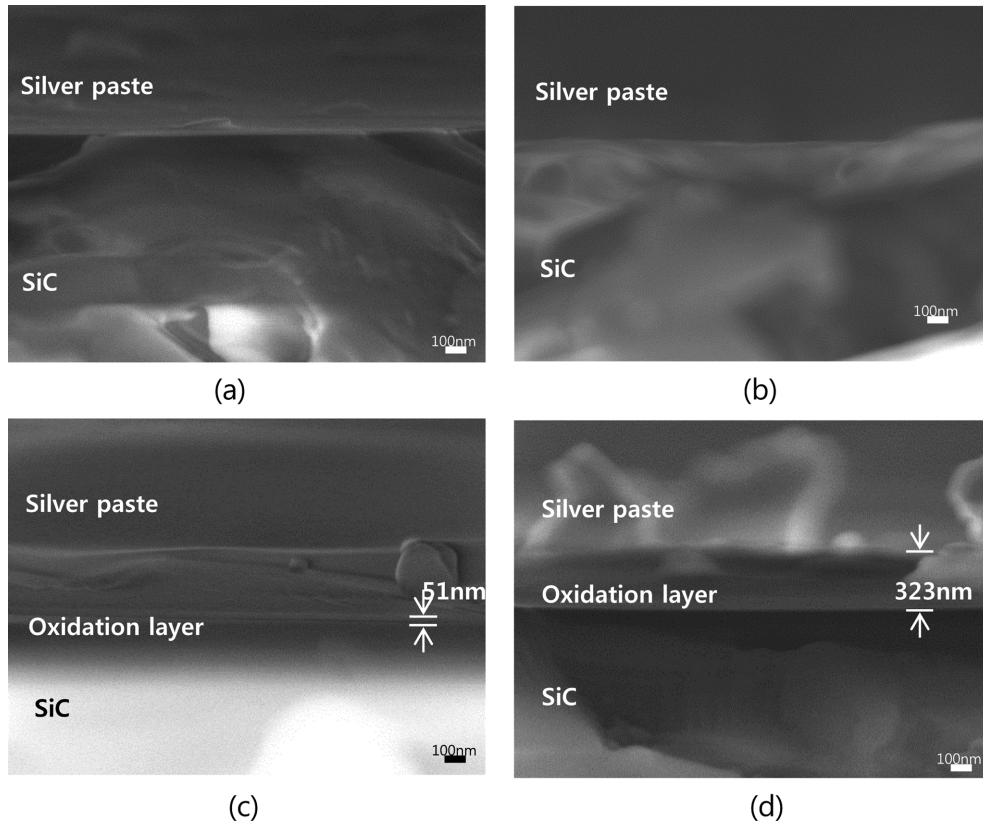


Fig. 3. SEM image of cross section of SiC: (a) Pre-heat treatment, (b) 1200°C heat treatment specimen, (c) 1300°C heat treatment specimen, (d) 1400°C heat treatment specimen.

3.3. 3점 굽힘강도

Fig. 4에서 보이는 바와 같이 예비균열 시편은 383 MPa의 강도로 측정되었다. 1200°C 열처리 시편의 경우 1시간에서는 415 MPa로 열처리 전과 유사한 값을 보였으나 5시간 591 MPa, 10시간 600 MPa로 각각 208 MPa, 217 MPa 강도가 상승한 것으로 분석되었다. 1300°C 열처리 시편은 1시간 741 MPa, 5시간 770 MPa로 강도가 각각 358 MPa, 387 MPa로 크게 상승한 것으로 분석되었다. 1300°C 10시간 열처리 시편은 486 MPa로 1~5시간에 비해 강도 상승폭이 감소하였다. 이러한 경향은 1400°C 열처리 시편에도 나타나 1시간 582 MPa, 5시간 534 MPa, 10시간 467 MPa의 강도를 보였다.

1300°C 1시간, 5시간 열처리 시편에서 가장 높은 강도 값을 나타내다가 1400°C 열처리 시편에서 강도 값이 감소하는 것은 결정질과 비정질의 SiO₂의 열팽창계수 차이로 인해서 발생한다[21]. SiC의 열팽창계수는 $4.9 \times 10^{-6}/K$ [22]이며, 비정질 SiO₂의 열팽창계수는 $0.4 \times 10^{-6}/K$ [22]이다. 비정질 SiO₂의 열팽창계수가 SiC의 열팽창계수보다 작기 때문에 Fig. 5와 같이 균열 부위로 압축응

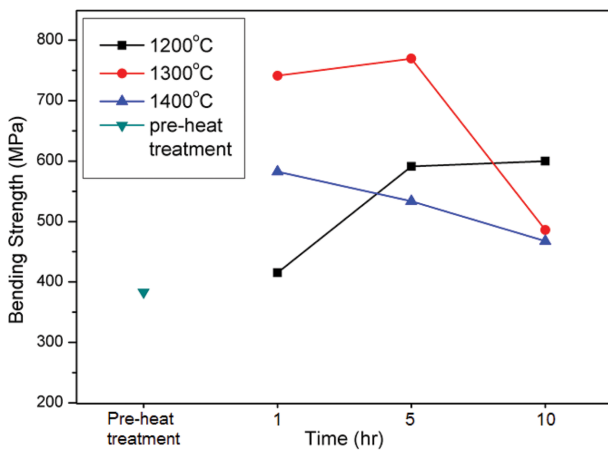


Fig. 4. 3-Point bending strength of pre-heat treatment SiC and heat treatment SiC.

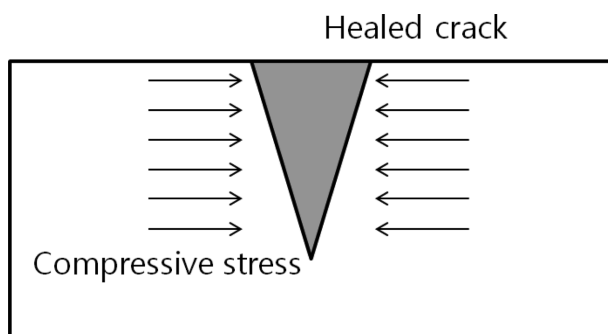


Fig. 5. Schematic illustration of the compressive stress produced within healed crack.

력이 작용한다[20]. 이렇게 발생한 압축응력은 잔류응력으로 남아 SiC의 강도를 상승시킨다. 반면 결정질의 SiO₂의 열팽창계수는 $10.3 \times 10^{-6}/K$ [22]로 SiC의 열팽창계수보다 높다. 이 경우 균열 부위로 압축응력이 작용하지 않는다. 그러므로 1400°C 열처리 시편의 경우 강도 상승폭이 크지 않았다.

비정질의 산화막이 생성된 1300°C 1시간, 5시간 열처리한 시편에서 균열자기치유 효과가 가장 우수했다.

4. 결 론

열간가압소결법을 이용하여 탄화규소를 제조하고 예비균열을 생성시켜 열처리하였다. 열처리 전후 시편의 3점 굽힘강도를 측정하여 균열자기치유 특성을 분석하였다. Fig. 4에서 나타낸 것과 같이 1200°C 열처리 시편에서 600 MPa, 1300°C 열처리 시편에서 770 MPa, 1400°C 열처리 시편에서 582 MPa로 모든 열처리 샘플에서 열처리전보다 상승된 강도가 측정되었다. 1300°C 1시간, 5시간 열처리했을 때 열처리 전 시편보다 각각 93%, 101% 상승되어 가장 높은 강도를 보였다. 비정질 SiO₂와 SiC의 열팽창계수 차이로 인해 균열 부위에 발생한 압축응력이 강도를 상승시키는 것으로 분석되었다.

References

- [1] G.A. Slack, "Thermal conductivity of pure and impure silicon, silicon carbide, and diamond", J. Appl. Phys. 35 (1964) 3460.
- [2] D.L. Barrett and R.B. Campbell, "Electron mobility measurements in SiC polytypes", J. Appl. Phys. 38 (1967) 53.
- [3] L.H. Ford, N.S. Hibbert and D.G. Martin, "Recent developments of coatings for GCFR and HTGCR fuel particles and their performance", J. Nucl. Mater. 45 (1972) 139.
- [4] L.L. Sneada, T. Nozawaa, Y. Katoha, T.-S. Byuna, S. Kondoa and D.A. Pettib, "Handbook of SiC properties for fuel performance modeling", J. Nucl. Mater. 371 (2007) 329.
- [5] J.-W. Seo, J.-W. Kim, Y.-S. Hahn, K. Choi and J.-H. Lee, "Improvement of uniformity in chemical vapor deposition of silicon carbide using CFD", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 24 (2014) 242.
- [6] J.J. Petrovic and L.A. Jacobson, "Controlled surface flaws in hot-pressed SiC," J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 34.
- [7] T.K. Gupta, "Crack healing and strengthening of thermally shocked alumina", J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 259.
- [8] S.R. Choi and V. Tikare, "Crack healing behaviour of hot pressed silicon nitride due to oxidation", Scr. Metall. Mater. 26 (1992) 1263.
- [9] J.E. Moffatt, W.J. Plumbridge and R. Hermann, "High

- temperature crack annealing effect on fracture toughness of alumina and alumina-SiC composite”, *Br. Ceram. Trans.* 95 (1996) 23.
- [10] M.C. Chu, S. Sato, Y. Kobayashi and K. Ando, “Damage healing and strengthening behaviour in intelligent mullite/SiC ceramics”, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 18 (1995) 1019.
- [11] M.C. Chu, S. Sato, Y. Kobayashi and K. Ando, “Study on strengthening of mullite by dispersion of carbide ceramics particles (in Jpn.)”, *Jpn. Soc. Mech. Eng.* 60 (1994) 2829.
- [12] K. Ando, T. Ikeda, S. Sato, F. Yao and Y. Kobayashi, “A preliminary study on crack healing behaviour of Si₃N₄/SiC composite ceramics”, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 21 (1998) 119.
- [13] Y.Z. Zhang, L. Edwards and W.J. Plumbridge, “Crack healing in a silicon nitride ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 34.
- [14] K. Ando, S. Sato, Y. Kobayashi and M.C. Chu, “Crack healing behaviour of Si₃N₄ ceramics and its application to structural integrity”, in *Fracture from Defects*, EFC-12., M.W. Brown, E.R. de los Rios and K.J. Miller, (Engineering Materials Advisory Services, Sheffield, U.K., 1998) p. 497.
- [15] K. Ando, K. Tsuji, M. Ariga and S. Sato, “Fatigue properties of crack healed mullite/SiC composite ceramics (in Jpn.)”, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.* 48 (1999) 1151.
- [16] K. Ando, M.C. Chu, S. Sato, F. Yao and Y. Kobayashi, “The study on crack healing behavior of silicon nitride ceramics (in Jpn.)”, *Jpn. Soc. Mech. Eng.* 64 (1998) 1936.
- [17] G. Magnani, L. Beaulardi and A. Brentar, “Crack healing in liquid-phase-pressureless-sintered siliconcarbide-aluminum nitridecom-posites”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 769.
- [18] K.W. Nam and J.S. Kim, “Critical crack size of healing possibility of SiC ceramics”, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 3236.
- [19] W. Nakao, S. Abe and K. Ando, “SiC nanometer sizing effect on self healing ability of structural ceramics”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* (2009) 137.
- [20] P.J. Jorgensen, M.E. Wardsworths and I.B. Cuter, “Oxidation of silicon carbide”, *J. Am. Cer. Soc.* 42 (1959) 613.
- [21] M.C. Chu, S.J. Cho, Y.C. Lee, H.M. Park and D.Y. Yoon, “Crack healing in silicon carbide”, *J. Am. Cer. Soc.* 87 (2004) 490.
- [22] *Ceramic Source*, Vol. 6 (American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990) p. 352.