ZrB₂-SiC 복합세라믹스의 미세구조와 기계적 물성에 미치는 소결 공정, 첨가제 효과

권창섭 · 채정민 · 김형태 · 김경자 · 김성원*
한국세라믹기술원 이천분원 엔지니어링세라믹센터

The Effect of Sintering Processes and Additives on the Microstructures and Mechanical Properties of ZrB₂-SiC Composite Ceramics

Chang-Sup Kwon, Jung-Min Chae, Hyung-Tae Kim, Kyung-Ja Kim, and Seongwon Kim*

Engineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,
Icheon, Gyeonggi-do 467-843, Korea

(Received September 27, 2011; Revised October 26, 2011; Accepted November 18, 2011)

Abstract This paper reports the effect of sintering processes and additives on the microstructures and mechanical properties of ZrB₂-SiC composite ceramics. We fabricated sintered bodies of ZrB₂-20 vol.% SiC with or without sintering additive, such as C or B₄C, densified by spark plasma sintering as well as hot pressing. While almost full densification was achieved regardless of sintering processes or sintering additives, significant grain growth was observed in the case of spark plasma sintering, especially with B₄C. With sintered bodies, mechanical properties, such as flexural strength and Vickers hardness, were also examined.

Keywords: ZrB₂-SiC, Composite ceramics, Sintering processes, Sintering additives, Microstructures, Mechanical properties

1. 서 론

ZrB₂-계 세라믹스는 내화물, 용융전극소재 등의 전통적인 분야뿐만 아니라 극초음속기, 대기권 재돌입체, 로켓추진시스템 등에 적용될 수 있는 열보호시스템(thermal protection system)용 초고온 세라믹스(ultra-high temperature ceramics)로서의 응용이 예상되는 후보 소재이다[1-3]. 3245°C의 녹는점, 6.1 g/cm³의 비교적 낮은 비중, 화학적 안정성과 우수한 내산화성 등이 ZrB₂-계 세라믹스의 초고온 응용이 가능하도록 하는 특성들인데 특히 이 소재의 내산화성을 향상시키기 위해 ZrB₂-SiC의 복합세라믹스 형태로 흔히 응용된다[4].

이러한 소재의 응용을 위해 소결체부품으로 제조하는 것이 필수적인데 공유결합적 특성이나 낮은 화

산계수로 인하여 치밀화에 고온이 요구된다[5]. 난소결 특성으로 인하여 고온가압소결(hot pressing)[6, 7]이나 방전플라즈마소결(spark plasma sintering)[8-10]의 가압소결뿐만 아니라 화학반응을 일으키는 소결조제를 이용한 상압소결(pressureless sintering)[11, 12] 혹은 반응소결(reactive sintering)[13, 14]도 치밀화방법으로 종종 이용된다. 이중, 방전플라즈마소결은 발열체의 방열로 간접 가열되는 고온가압소결과 달리 직류펄스전압을 전도체물드와 시편에 직접 가하여 발생하는 열로 시편을 가열한다. 직류펄스에 의한 직접가열은 100~200°C/mm의 승온 속도를 제공할 뿐만 아니라 전계 도움에 의한 입계 확산을 촉진하여 짧은 공정 시간내에 치밀화가 완료되어 입성장이 억제된 미세구조를 지니는 소결체를 제조하는 것으로 알려져 있다[5, 9].

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-645-1452; E-mail : woods3@kicet.re.kr]

또한, ZrB₂-계 세라믹스의 소결에 있어서 여러 치밀화 방법과 함께 다양한 소결조제도 이용된다. 예를 들어, MoSi₂[3, 15]나 B₄C[11, 12, 16]등이 가장 널리 사용되는 소결조제인데 액상형성제나 환원제로서 작용한다. 분말용 세라믹스 분말에 존재하는 B₂O₃, ZrB₂ 등의 산화물 표면층은 고온에서 액상을 형성하여 용해-재석출 과정을 통해 입성장을 촉진시키고 최종 소결밀도를 제한하는 것으로 알려져 있다[17]. 이런 관점에서 B₄C는 ZrB₂의 표면산화층과 반응하여 제거함으로써 치밀화를 향상시킨다. 선행연구[7]에서 ZrB₂는 20 vol.% SiC계에 잉여의 5 vol.% B₄C가 첨가된 경우에 1700°C에서 2 시간 동안의 고온가압소결을 통해서 95%의 상대밀도를 얻을 수 있었다.

본 연구에서는 ZrB₂-SiC 복합세라믹스에서 소결방법과 소결첨가제에 따른 미세구조변화와 기계적 물성을 살폈다. 특히, 방전플라즈마소결로 제조한 시편의 미세구조와 기계적 물성을 일반적으로 사용되는 치밀화 방법인 고온가압소결의 경우와 비교하여 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 ZrB₂-SiC 복합세라믹스의 미세구조와 기계적 물성에 미치는 치밀화 공정과 소결조제의 효과를 살피기 위하여 방전플라즈마소결과 고온가압소결을 이용하여 시편을 제조하였다.

ZrB₂(Grade-F, 일본신금속, 1.88 μm), α-SiC(FCP15C, SIKATech, 0.5 μm)의 분말로 ZrB₂-20 vol.% SiC를 기본조성으로 취하고 이 조성 3 vol.% C(소듐프 신소재, 5 μm)나 3, 5 vol.% B₄C(Grade-A, UK Abrasives, 1.5 μm)를 첨가한 4 가지 조성을 칭량하여 초경볼과 IPA(Isopropyl alcohol)를 혼합매질로 사용한 볼밀링(ball milling)으로 24 시간동안 습식 혼합하고 건조하였다. 건조된 분말을 유발로 분쇄하고 #120 mesh 체가름을 이용해 조립화한 후, 흑연몰드 내에 장입하여 소결하였다. 혼합된 분말의 소결은 방전플라즈마소결과 고온가압소결을 통하여 진행되었다. 방전플라즈마소결은 고진공 하에서 분당 100°C로 승온하여 30 MPa의 하중을 가하면서 1800°C에서 20 분동안 열처리한 후 노냉하였고, 고온가압소결은 Ar 분위기 하에서 분당 10°C로 승온하여 30 MPa의 하중을 가하면서 1900°C에서 2 시간 동안 가압소결한

후 노냉하였다. 소결방법과 첨가제조성에 관계없이 소결 후에 99%정도의 상대밀도를 지니는 시편을 얻었다.

각 소결체에 대하여 미세구조와 기계적 물성을 평가하였다. 소결 후 표면에 부착된 흑연층을 연삭하여 제거하고 6에서 1 μm 직경의 다이아몬드 슬러리로 연마하였다. 단면시편의 미세구조를 SEM(scanning electron microscope, JSM-6770F, JEOL, Japan)으로 관찰하였다. FIB(focused ion beam, Helios 600i, FEI, USA)로 30 kV로 가속된 Ga-이온을 이용하여 전자를 투과할 정도로 얇아진(<100 nm) 시편을 제조하고 EDS(energy dispersive spectroscopy)가 부착된 TEM(transmission electron microscope, Tecnai G2 F30, FEI, USA)으로 미세구조와 조성을 분석하였다. 기계적 물성으로 3점 곡강도와 비커스미세경도를 측정하였다. 4 mm × 3 mm × 40 mm(span 30 mm) 크기로 모따기와 한면 연마를 적용한 시편의 3점 곡강도를 곡강도시험기(RB301 UNITECH, 알앤비, 한국)로 상온에서 측정하였다. 연마한 시편의 경도를 고온 미세경도계(Qm-2, Nikon, Japan)로 상온에서 900°C까지 고진공에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 ZrB₂-SiC 복합세라믹스의 소결방법과 첨가제에 따른 미세구조와 기계적 물성 변화를 고찰하기 위하여 방전플라즈마소결과 고온가압소결을 사용하였다. 소결시편의 상대밀도가 99% 정도가 되도록 소결방법에 따라 온도조건을 선택하였다.

그림 1은 ZrB₂-20 vol.% SiC 복합세라믹스 조성을 1800°C에서 20 분동안 방전플라즈마소결을 적용하여 얻은 시편의 주사전자현미경 미세구조이다. 주사전자현미경의 BSE(back scattered electron)모드에서는 높은 평균원자량을 지니는 부분이 밝은 콘트라스트를 나타낸다. 그림에서 회색의 기지상 입자들은 ZrB₂, 검은 콘트라스트의 분산상 입자들은 SiC이고 특히 남아있는 B₄C 입자도 미세구조상에서 구분되었다(그림 1(c), (d)). 그림 2는 1900°C에서 2 시간 동안 고온가압소결을 적용하여 얻은 시편의 미세구조이다. 모든 시편이 완전치밀화 되었으나 미세구조상(그림 1(b), 2(c))에 상당한 기공이 분포하는데 이는 미세구조 관찰을 위한 연삭/연마 가공 중에 생긴 입

Fig. 1. SEM micrographs of ZrB₂-20 vol.% SiC with (a) no additive, (b) extra 3 vol.% of C, (c) extra 3 vol.% of B₄C, and (d) extra 5 vol.% of B₄C sintered by spark plasma sintering at 1800°C for 20 min (Arrows indicate remaining B₄C particles.).

Fig. 2. SEM micrographs of ZrB₂-20 vol.% SiC with (a) no additive, (b) extra 3 vol.% of C, (c) extra 3 vol.% of B₄C, and (d) extra 5 vol.% of B₄C sintered by hot pressing at 1900°C for 2 hrs.

자탈락(grain pullouts)에 의한 것으로 사료된다. 두 소결공정에 따른 미세구조를 비교하면, 방전플라즈마 소결의 경우 고온가압소결과 비교하여 입자성장이 일어난 미세구조를 보였으며 특히 B₄C가 첨가된 경우에 입성장이 두드러졌다. 또한, 방전플라즈마소결의 경우에는 주사전자현미경 상에 소결 후 남아있는 B₄C 입자를 관찰할 수 있었으나 고온가압소결의 경우에는 남아있는 B₄C가 뚜렷이 구분되지 않았다.

B₄C는 ZrB₂-계 세라믹스의 치밀화에 가장 널리 사용되는 소결첨가제 중의 하나이다. 도입에서 언급한 바와 같이 분화물의 공유결합특성과 낮은 확산도에 의해 치밀화에 어려움이 있으며 분말 표면의 산화층은 소결초기에 입성장을 촉진시켜 치밀화를 방해한다. ZrB₂-계 세라믹스에 B₄C 첨가는 열처리과정 중 아래와 같은 반응을 통해 표면산화층을 제거하여 치밀화에 도움을 주는 것으로 알려져 있다[11, 12].

선행연구[7]에서 B₄C와 C의 소결첨가제 중 B₄C 첨가의 경우에 치밀화 향상의 효과가 분명히 나타났다.

이와 같은 ZrB₂-계 세라믹스의 소결과정 중의 B₄C 주변에서 일어나는 반응을 고찰하기 위해서 ZrB₂-20 vol.% SiC에 잉여의 5 vol.% B₄C가 첨가된 조성을 고온가압소결한 시편의 미세구조를 투과전자현미경으로 살펴보았다(그림 3). 투과전자현미경의 명시야상(bright field image, 그림 3(a))은 시편을 통과한 회절전자빔 중 후방초점면(back focal plane)의 투과빔 주위영역만 대물렌즈 조리개(objective lens aperture)로 취하여 상이 형성되므로 회절조건에 따른 콘트라스트(diffraction contrast)가 존재한다[18]. 또한, HAADF검출기(high angle annular dark field detector)를 통해 형성되는 주사전자현미경(scanning transmission electron microscope, 그림 3(b))상은 SEM의 BSE 모드에서의 상과 같이 원자콘트라스트를 지닌다. 두 종류의 투과전자현미경상으로부터 기지상 ZrB₂, 분산상 SiC, 첨가제 B₄C를 각각 확인할 수 있으며 B₄C의 입자부근에 기공과 함께 회절 콘트라스트가 거의 없는 비정질상이 관찰되었다(x 위치). 그림 3(c)는 비정질 영역에 대하여 EDS 조성분석을 행한 결과인데,

Fig. 3. (a) TEM bright field image and (b) STEM/HAADF image of ZrB₂-20 vol.% SiC with extra 5 vol.% of B₄C hot-pressed at 1900°C for 2hrs under 30 MPa; (c) EDS spectra analyzed from spot x in TEM images.

비정질상에는 복합 세라믹의 구성원소(Zr, B, Si, C) 외에 다량의 산소와 함께 Al이나 Ca과 같은 금속불순물의 존재가 확인되었다. 이는 고온가압소결 과정

Fig. 4. 3-point flexural strength values of sintered ZrB_2 -20 vol.% SiC with sintering conditions and additives.

중에 분말표면의 산화층과 B_4C 가 반응하여 유리상을 형성하면서 B_4C 가 소모되어 최종적으로 기공과 중간 생성물로서 비정질 산화물이 미세구조에 남은 것으로 사료된다.

고온가압소결은 발열체의 방열로 간접가열되므로 치밀화에 필요한 공정시간이 수십 분에서 수 시간인 것에 반하여, 방전플라즈마소결은 시편에 일축가압과 직류펄스 전류를 직접 흘려 난소결성 소재의 치밀화를 향상시키며 수 분에 해당하는 정도로 공정시간이 짧아서 입성장이 억제된 미세구조를 제공하는 것으로 알려져 있다[5]. 또한, 직류펄스에 의한 전계도움과 빠른 승온속도 등으로 고온가압소결에 비하여 낮은 온도에서 치밀화가 가능하다고 알려져 있는데[9] 순수한 ZrB_2 를 고온가압소결로 치밀화하는 경우에 2100°C 이상이 필요하지만 방전플라즈마소결의 경우에는 200°C 정도 낮은 1900°C 에서 치밀화가 가능하다[10]. 반면에 방전플라즈마소결시에 소결온도를 높이거나, 승온속도를 낮추거나, 유지시간을 늘리는 등의 소결조건을 조정하면 고온가압소결대비 입성장이 촉진된다는 보고도 있다[10]. 본 연구에서는 고온가압소결 대비 100°C 낮은 온도에서 20 분 동안 방전플라즈마소결로 치밀화하였으나 오히려 입자성장이 일어났으며 특히 B_4C 가 첨가된 경우에는 표면산화층과 점도가 낮은 유리상을 형성하여 승온하면서 입성장이 급속히 일어난 것으로 사료된다.

그림 4는 치밀화된 각 시편에 대한 상온에서 측정된 3점 곡강도값이다. 고온가압소결한 ZrB_2 -20 vol.% SiC 조성을 제외하고는 대부분의 시편이 300~400 MPa의

(a)

(b)

Fig. 5. Vickers hardness values of sintered ZrB_2 -20 vol.% SiC with sintering conditions and additives; (a) spark plasma sintering and (b) hot pressing.

곡강도를 보였다. 보고된 ZrB_2 -20 vol.% SiC의 곡강도는 400~800 MPa의 범위[2, 5]이며 측정온도의 증가에 따라서는 큰 변화를 나타내지 않았다. 곡강도의 경우에는 첨가제 조성 및 소결조건에 따른 입성장의 차이가 강도값에 큰 영향을 나타내지 않았다. 그림 5는 치밀화된 각 시편의 상온에서 900°C 까지의 비커스경도값이다. 경도는 외부에서 소재에 가해진 하중에 의해 일어나는 영구적 소성변형에 저항하는 기계적 특성으로 입자크기가 작아질수록 그 물성값이 커지는 경향(Hall-Petch관계)[19]을 보이며 복합세라믹스의 경우 각 구성소재의 경도혼합률로 구할 수 있다[13]. 또한, 소성변형이 어려운 세라믹스 소재의 경우에도 온도가 증가할수록 슬립이동 등의 소성변형

을 용이하게 하는 기구가 발달하여 경도값은 감소하는 경향을 나타낸다. 본 연구에서 사용된 B₄C의 경우 다이아몬드 다음으로 경도가 높은 소재이나 그 첨가량이 적고 소결조제로서 치밀화 과정에서 소비되어 B₄C 첨가가 정도에 미치는 영향은 두드러지지 않았고 오히려 소결방법에 따라 입성장에 의한 경도감소가 뚜렷이 나타나 고온가압소결한 시편과 비교하여 방전플라즈마소결로 제조한 시편의 경도값 저하가 두드러졌다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZrB₂-20 vol.% SiC 복합세라믹스에 소결조제 B₄C 혹은 C를 첨가한 각 조성에 대하여 방전플라즈마소결과 고온가압소결을 사용하여 소결체를 제조하고 이들의 미세구조와 기계적 물성을 비교하였다. 모든 소결시편의 상대밀도가 99% 이상으로 완전치밀화를 이루었으나 입성장거동은 소결방법과 소결조제에 따라 다르게 나타났다. 방전플라즈마소결로 제조한 시편 중에 특히 B₄C가 첨가된 경우에 입성장이 두드러졌는데, 이는 소결시 B₄C가 표면산화층과 점도가 낮은 유리상을 형성하여 승온하면서 입성장이 급속히 일어난 것으로 사료된다. 상온곡강도의 경우에는 조성이나 소결방법에 따라 두드러진 경향이 나타나지 않았으나 비커스경도의 경우에는 입성장이 많이 일어난 방전플라즈마소결 시편에서 상대적으로 낮은 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업과 2011년 지식경제부 산학연 공동연구기반 구축사업의 연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] M. J. Gasch, D. T. Ellerby and S. M. Johnson: Handbook of Ceramic Composite, N.P. Bansal (Ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London (2005), 197.
- [2] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy and J. A. Zaykoski: J. Am. Ceram. Soc., **90** (2007) 1347.
- [3] F. Monteverde, S. Guicciardi and A. Bellosi: Mater. Sci. & Eng. A, **346** (2003) 310.
- [4] F. Monteverde: Appl. Phys. A, **82** (2006) 329.
- [5] S. Q. Guo: J. Euro. Ceram. Soc., **29** (2009) 995.
- [6] A. Bellosi, F. Monteverde, D. Dalle Fabbriche and C. Melandri: J. Mater. Proc. & Manu. Sci., **9** (2000) 156.
- [7] S. Kim, J.-M. Chae, S.-M. Lee, Y.-S. Oh, H.-T. Kim and S. Nahm: J. Korean Powder Metall. Inst., **16** (2009) 442 (Korean).
- [8] V. Medri, F. Monteverde, A. Balbo and A. Bellosi: Adv. Eng. Mater., **7** (2005) 159.
- [9] A. Bellosi, F.D. Monteverde and D. Sciti: Int. J. Appl. Ceram. Technol., **3** (2006) 32.
- [10] S. Q. Guo, T. Nishimura, Y. Kagawa and J.-M. Yang, J. Am. Ceram. Soc., **91** (2008) 2848.
- [11] S. Zhu, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas and S. C. Zhang: J. Am. Ceram. Soc., **90** (2007) 3660.
- [12] S. C. Zhang, G. E. Hilmas and W. G. Fahrenholtz: J. Am. Ceram. Soc., **91** (2008) 26.
- [13] G. J. Zhang, Z. Y. Deng, N. Kondo, J. F. Yang and T. Ohji: J. Am. Ceram. Soc., **83** (2000) 2330.
- [14] J. W. Zimmermann, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz, F. Monteverde and A. Bellosi: J. Euro. Ceram. Soc., **27** (2007) 2729.
- [15] T. Mizuguchi, S. Q. Guo and Y. Kagawa: J. Am. Ceram. Soc., **92** (2009) 1145.
- [16] S. C. Zhang, G. E. Hilmas and W. G. Fahrenholtz: J. Am. Ceram. Soc., **89** (2006) 1544.
- [17] S. Baik and P. F. Becher: J. Am. Ceram. Soc., **70** (1987) 527.
- [18] D. B. Williams and C. B. Carter: Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York (1996) 361.
- [19] J. B. Wachtman, W. C. Cannon and M. J. Matthewson: Mechanical properties of ceramics, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., USA (2009) 420.