

SPS법에 의한 SiC-ZrB₂ 복합체의 특성에 미치는 압력의 영향

신용덕*, 이정훈*, 김철호**, 진범수*, 우나*
원광대학교*, 파루**

Effects of Pressure on Properties of SiC-ZrB₂ Composites through SPS

Yong-Deok Shin*, Jung-Hoon Lee*, Chul-Ho Kim**, Beom-Soo Jin* and Na Wu*
Wonkwang University*, PARU**

Abstract - The SiC-ZrB₂ composites were produced by subjecting a 40:60 (vol.%) mixture of zirconium diboride(ZrB₂) powder and β-silicon carbide (SiC) matrix to spark plasma sintering(SPS) under argon atmosphere at 50MPa(P50) and 60MPa(P60) pressure. The relative density, 94.13% of P60 sample was lower than that, 94.75% of P50 sample. Reactions between β-SiC and ZrB₂ were not observed via x-ray diffraction (hereafter, XRD) analysis. The trend of flexural strength of SiC-ZrB₂ composites were in accordance with the relative density. The properties of a SiC-ZrB₂ composites through SPS under argon atmosphere were positive temperature coefficient resistance in the temperature range from 25℃ to 500℃, and electrical resistivity of P50 and P60 sample were 6.75×10⁻⁴ and 7.22×10⁻⁴Ω·cm at room temperature, respectively.

1. 서 론

철이 금속 중 ZrB₂는 고융점(3250℃), 높은 경도(23GPa)와 높은 강도(~500MPa)를 나타내고[1], 낮은 전기저항률(10⁻⁵Ω·cm)과 높은 열 전도성(~60W/mK)을 나타낸다[2].

SiC-based matrices에 ZrB₂ 또는 다른 금속 붕화물의 혼합은 발열체와 igniter의 재료로 유용하다. silicon carbide와 비교했을 때 적절한 전기저항률과 PTCR(positive temperature coefficient of electrical resistance), 높은 강도와 경도를 지니며, 1200℃까지 좋은 내산화성을 가지고 있다[3].

ZrB₂ 단일상이 고온의 도전재료(800℃ 이상)로 사용할 경우 강도 및 공기 중에서의 내산화성 등의 부족점을 가지고 있지만 SiC와 복합화 함으로써 이를 보완하고 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온 및 고온용 도전재료로써 필요한 특성을 지닌 SiC-ZrB₂계의 복합체가 방전플라즈마소결(SPS)법을 이용하여 개발되고 있다[4]. SPS는 고온가압소결(HP)방식과 유사하지만 상하 전극에 전계가 인가되고 분말에 직접적인 가열로 소결되기 때문에 열효율성이 높다. 하지만 SPS에 관한 많은 실험 결과의 문헌에 의하면 소결체의 밀도 요인은 아직도 불분명하고 체계적인 조사에 한계성을 나타내고 있다.

본 연구에서는 SPS법을 이용하여 소결압력에 따른 SiC-ZrB₂ 복합체의 특성을 확인하고 최적 소결압력을 얻고자 한다. SiC-ZrB₂ 복합체의 소결특성분석을 위해 상대밀도, FE-SEM, 전기저항률을 조사하였다.

2. 본 론

2.1 시편제조

본 실험에서 사용된 β-SiC와 ZrB₂는 독일의 H. C. Starck Inc사의 등급 BF12와 등급 B 제품이다. 출발원료인 β-SiC와 ZrB₂의 첨가비율은 60:40vol.%로 혼합하였고, polyurethane 용기에 증류수와 함께 SiC분(10mmΦ, 20mmΦ), 1:5 비율을 사용하여 24시간 동안 planetary 볼 밀링을 시킨 후 100℃에서 12시간 동안 건조시키고, 60mesh로 체가름을 하였다.

2.2 SPS제조

20mmΦ의 graphite die에 건조된 SiC-ZrB₂ 혼합 분말을 장입 후 SPS법을 이용한 소결장치 PAS-H3000(EITek Co. Ltd., Korea)를 사용하여 1400℃에서 Argon가스 분위기로 각각 50, 60MPa의 일축가압상태에서 소결하였고, 이를 각각 P50, P60으로 명명한다. 소결조건은 전체 출력가능전류 3000A에서 최대 83.33%까지 흐르도록 제어하였고, 온도 상승은 PID제어에 의해 최대출력 설정치(83.33%)를 기준으로 0~100%까지 자동 조절된다. 상승온도의 기준은 몰드 표면을 기준으로 파이로메타를 이용하여 측정하였다.

2.3 물성측정

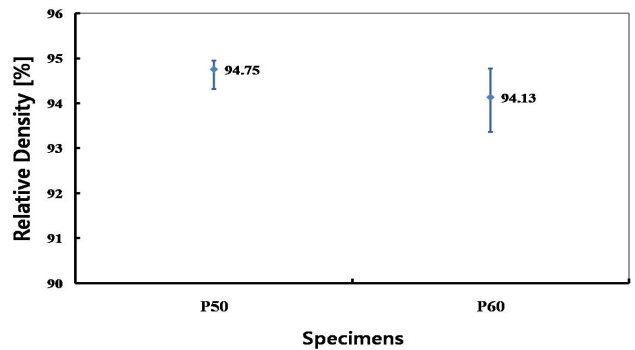
일축가압의 압력변화에 의해 소결된 SiC-ZrB₂ 복합체는 Archimedes법을 이용하여 시편 당 밀도를 5회 구하고, 이론밀도는 혼합법칙에 의해 상대밀도를 산출해 냈다.

소결 시편의 상분석은 XRD(X'Pert PRO MRD, PANalytical B.V., Nederland)를 이용하여 분석하였고, 미세구조는 각 시편의 꺾임강도 측정이 끝난 시편의 파단면을 FE-SEM(S-4800, Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 체적전기저항률은 상온에서 100℃까지 EDM가공한 시편으로 Pauw법을 이용하여 각 시편에 250회 측정하여 전기저항률을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상대밀도

일반적으로 소결 시 같은 조건에서 압력이 높을수록 치밀화 역시 높아진다. 하지만 소결온도 1400℃에서 일축가압 60MPa의 조건에서 소결한 P60 복합체의 상대밀도(94.13%)는 소결온도 1400℃에서 일축가압 50MPa의 조건에서 소결한 P50 복합체의 상대밀도(94.75%)보다 오히려 낮았다.



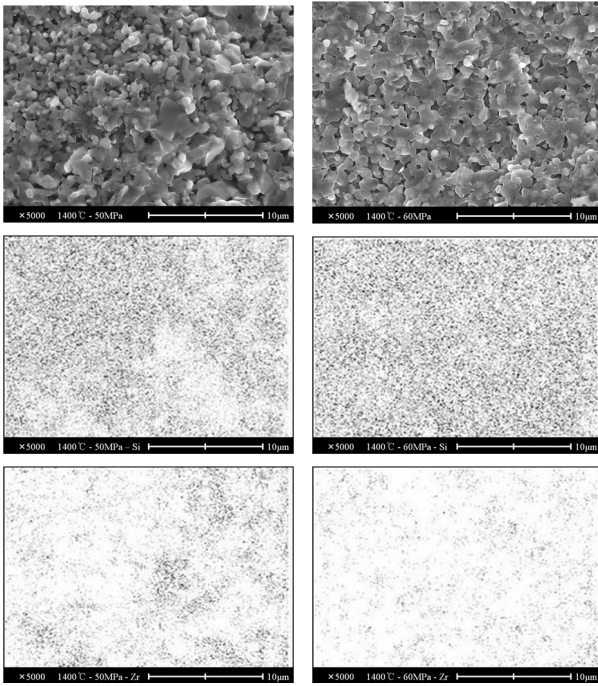
〈그림 1〉 SiC-ZrB₂ 복합체의 밀도

이 현상은 분체간의 neck cross-sectional area와 체적전기저항률과 연관이 있다[5]. 압력이 증가 할수록 분체간의 간격이 가까워져 방전현상은 높아지고 더욱 낮은 온도에서 소결할 수 있는 조건이 주어진다. 하지만 분체에 압력을 너무 많이 가하게 되면 분체 사이의 간격이 가까워져서 방전 플라즈마 현상 낮아져서 소결의 치밀성이 떨어지는 경향성을 보인다. 또한 분체간의 neck area가 형성되면 순수 Joule열에 의해 소결되는데 SPS 소결 시 치밀화가 높을수록 전기저항률은 낮아진다[8]. 소결분체의 지나친 소결압력은 시편자체의 전기적 저항성을 낮추게 하고, 이로 인해 Joule열의 발생률 역시 낮아지게 되어 오히려 치밀화가 낮게 나타나는 것으로 사료된다.

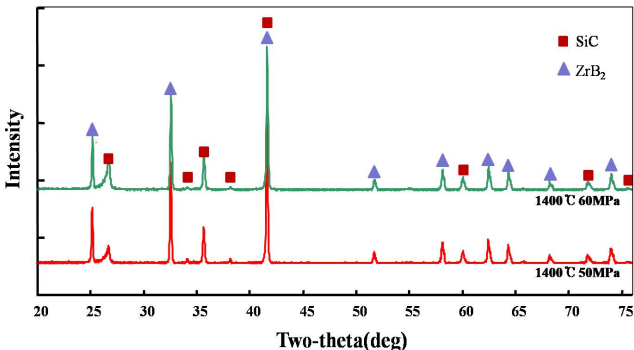
3.2 상분석 및 미세구조

그림 2는 시편의 파단면을 FE-SEM으로 찍고, 그 위치 그대로 EDS mapping을 한 사진이다. EDS mapping에서 나올 수 있는 원소는 Si, C, Zr, B, O이지만 본 논문에서는 Si, Zr의 성분만 검출되었다. B, C와 같이 가벼운 원소에 대해서는 EDS장비 특성상 측정감도가 낮기 때문에 측정하기 어렵다. EDS mapping을 보면 Si와 Zr만 형성되어 있는 모습을 확인할 수 있으며, C와 B는 XRD 측정에서 존재함을 확인하였다.

FE-SEM에서 보는 바와 같이 P60에서 소결된 복합체와 비교하였을 때 P50은 국부적으로 ZrB₂의 성장이 많이 되어 있음을 확인할 수 있고, 이로 인해 그림 1과 같이 P50에서 높게 나타난 것으로 보인다.



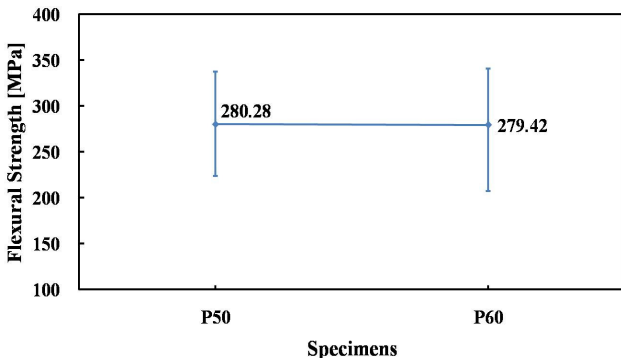
(a) P50 (b) P60
<그림 2> SiC-ZrB₂ 복합체의 FE-SEM



<그림 3> SiC-ZrB₂ 복합체의 FE-SEM

3.2 기계적 강도

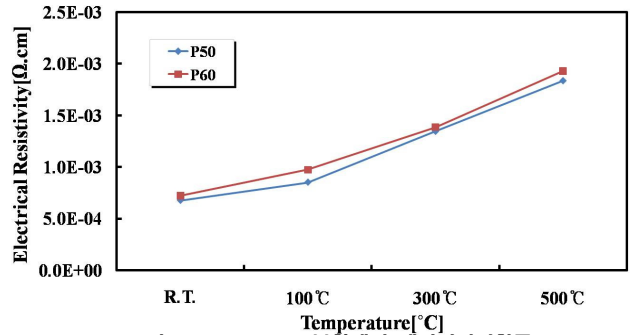
그림 3에서 나타난 바와 같이 실온에서 꺾임강도 279.42~280.28MPa는 기공 없는 각각의 단일상 SiC, ZrB₂의 350~500MPa, 512~618MPa와 비교했을 때 오히려 낮은 경향성을 보인다. 꺾임강도는 열처리에 밀접한 grain 성장과 관계가 있다. 제 2차상의 성분과 적절한 annealing이 이루어지면 미세구조가 보다 단단해 보이면서 꺾임강도가 낮아지는 것을 억제 할 수가 있다. 하지만 본 논문에서는 최종 소결온도(1400°C)에서 냉각 시간이 약 2분 정도로 매우 짧은 시간에 500°C까지 냉각시킨다. 즉, annealing과 소결시간이 부족하여 단일상인 SiC와 ZrB₂의 꺾임강도에 비해 비교적 낮은 경향성으로 나타난 것으로 사료된다.



<그림 3> SiC-ZrB₂ 복합체의 곡강도

기계적 강도는 그림 3에서 나타난 바와 같이 상대밀도가 높을수록 꺾임강도가 높아지고, 상대밀도가 낮을수록 꺾임강도가 낮아짐을 알 수 있다.

3.4 전기저항률



<그림 4> SiC-ZrB₂ 복합체의 체적전기저항률

그림 4에 보는 바와 같이 소결온도 1400°C에서 일축가압 60MPa의 조건에서 소결한 P60 복합체의 전기저항률은 소결온도 1400°C에서 일축가압 50MPa의 조건에서 소결한 P50 복합체의 전기저항률 보다 오히려 낮으며, 상대밀도가 낮을수록 전기저항률이 낮아짐을 볼 수 있다.

소결 시 저항성이 있어야 높은 치밀화가 되지만 소결된 시편의 전기저항률은 오히려 낮아야 치밀화가 높아졌다. 즉, 소결 중에는 소결 분말이 어느정도 저항성을 가지고 있어야 하며, 그 저항성을 이용한 방전플라즈마현상 또는 Joule열의 발생률이 높아져 내부의 치밀화를 높인다.

또한 방전플라즈마 현상 및 Joule열의 발생률이 높은 만큼 시편내부의 잡열이 많아지고, annealing하는 동안 시편은 치밀화를 계속 진행함으로써 체적전기저항률이 낮아졌던 것으로 보인다.

P50과 P60 중 특성은 P50이 좋은 특성을 나타냈지만 P60과 비교 시 차이가 거의 나지 않았다. P50은 방전 플라즈마 현상과 Joule열에 의해 주로 소결 되었고, P60은 상대적으로 방전 플라즈마와 Joule열은 낮은 반면 압력이 높은 만큼 압력에 의해 소결됨으로써 치밀화 및 기계적 특성의 차이는 크지 않은 것으로 사료된다.

4. 결 론

β-SiC와 ZrB₂의 혼합비율은 60vol.%,40vol.%이고, 방전플라즈마소결 (SPS) 조건은 일축가압을 변화시켰고, 소결온도 1400°C에서 50MPa, 60MPa에서 소결한 복합체 특성은 다음과 같다.

- 1) SiC-ZrB₂ 복합체의 상대밀도는 각각 94.75, 94.13%으로, 소결압력이 더 높은 P60 복합체의 상대밀도가 P50 복합체의 상대밀도보다 오히려 낮게 나타났다.
 - 2) XRD에서는 SiC와 ZrB₂ 상만 나타나는 것으로 보아 화학적 반응은 이루어지지 않은 것으로 보인다.
 - 3) SiC-ZrB₂ 복합체의 꺾임강도는 상대밀도의 경향성과 동일하다.
 - 4) SiC-ZrB₂ 복합체 모두 25°C에서 500°C의 범위에서 PTCR특성을 나타내고, 전기저항률은 실온에서 각각 6.73×10^{-4} , $7.22 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이다.
- 일반적으로 소결온도와 소결압력이 높아질수록 고치밀화, 고강도를 가진다. 하지만 본 논문의 결과 P50이 P60 시편보다 치밀화가 높고, 기계적 특성이 좋다. 이것은 지나친 압력 조건에 의한 분말 자체에서 방전플라즈마현상 및 Joule열에 의한 발열이 낮아진 것으로 보인다.

[참 고 문 헌]

[1] Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G. E., Talmy, I. G. and Zaykoski, J. A., "Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium", J. Am. Ceram. Soc., 90, pp. 1347-1364, 2007.
 [2] Zimmermann, J. W., Hilmas, G. E., Fahrenholtz, G. E., Dinwiddie, R., Porter, W. and Wang, H., "Thermophysical Properties of ZrB₂-based Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 91, pp. 1405-1411, 2008.
 [3] Kumashiro, Y., "Survey of Refractory Metalloids: Transition Metal Carbides, Nitrides, and Diborides", In Electric Refractory Materials, ed. Y. Kumashiro. Marcel Dekker, New York, pp. 7-17, 2000.
 [4] Wei-Ming Guo, Zhen-Guo Yang, Guo-Jun Zhang, "Comparison of ZrB₂-SiC ceramics with Yb₂O₃ additive prepared by hot pressing and spark plasma sintering", Journal of Refractory Materials Vol. 29, No. 4, pp. 452-455, 2011.
 [5] Xiaoyan Song, Xuemei Liu and Jiuxing Zhang, "Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering", J. Am. Ceram. Soc., 89 [2], pp. 494-500, 2006.