

SiC/TiB₂ 복합체의 미세구조와 기계적 특성

윤재돈 · 감성균
한양대학교 재료공학과

Microstructures and Mechanical Properties of SiC/TiB₂ Composites

Jae-Don Yoon and Sung-Goon Kang

Department of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received July 20, 1995)

ABSTRACT SiC/TiB₂ composites of varying TiB₂ content from 0 to 52 vol.% were prepared by pressureless sintering. When these composites were sintered at 2150°C the mechanical properties such as elastic modulus, strength and toughness increased with increasing TiB₂ content. On the other hand, at a sintering temperature of 2200°C, the mechanical properties reduced gradually with increasing TiB₂ content. The main reason was deduced from the onset of spontaneous microcracking and the critical particle size for microcracking was calculated approximately 5.6 μm.

1. 서 론

SiC는 우수한 내식성, 내마모 특성과 높은 고온 강도로 인해 가장 중요한 구조재료 중 하나로 분류된다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 고유의 취성으로 인해 그 적용 범위는 매우 제한되어 있다. SiC의 취성을 개선하기 위해 많은 연구가 시도되었으며 그 중에서 TiC¹⁻³⁾ TiB₂⁴⁻⁸⁾ 등의 2상 복합화로 상당한 진전이 이루어졌다. 특히 TiB₂의 경우 높은 경도와 내마모성 그리고 SiC와 함께 고온에서의 화학공존성 등으로 이상적인 조합이 될 수 있으며 적절한 소결조제의 첨가로 상압소결이 가능하므로⁴⁾ 대량생산의 잇점이 있다.

SiC/TiB₂ 복합체의 소결시, 열팽창 및 탄성계수 차이로 인한 잔류응력의 개입으로 균열굴절(crack deflection)^{4,5)} 응력유기에 의한 미세균열(stress-induced microcracking)⁶⁾ 잔류응력장(residual stress field)^{7,8)} 등 여러 강화화 기구가 제안되어 있다. 그러나 2상 강화재료에서 2상 입자의 크기와 첨가량은 기계적 특성에 큰 영향을 미치는데 반하여 SiC/TiB₂ 계에 대해서는 이에 대한 연구가 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 SiC/TiB₂ 계에서 2상의 크기와

함량 변화에 따른 미세구조와 기계적 특성을 평가하였고 이에 대한 인성증진기구를 논의하였다.

2. 실험

실험분말들은 독일 HCST사 제품으로 전처리 없이 사용하였으며 그 특성을 표 1에 수록하였다. 별도의 설명이 없는 한 TiB₂ 분말은 grade F를 적용하였다. 칭량된 분말에 대해 소결조제로 1 wt.% B₄C 와 2 wt.% carbon을 첨가하였고 카본의 균질한 분산을 위하여 페놀레진을 사용하였다. 이들을 메틸알콜을 용매로 약 5시간 동안 플라스틱 용기에서 알루미나 볼로 혼합한 후 80°C의 회전증류기에서 건조하였다. 이 후 60 mesh로 걸러진 분말을 정수압(200 MPa) 성형하여 800°C의 진공(10⁻² mmHg) 분위기에서 레진을 탄화시켰으며 이 때 성형체 밀도는 이론밀도의 54~56% 수준이었다. 이를 용도에 맞도록 조형하여 1기압의 아르곤 분위기에서 소결하였으며 소결체의 밀도는 수침법에 의해 측정하였다.

미세구조는 광학현미경, 주사전자현미경 및 투과전자현미경 등으로 관찰하였고 상분석을 위하여 X선 회절분석기(Ni-filtered CuKα)를 사용하였다. 소결

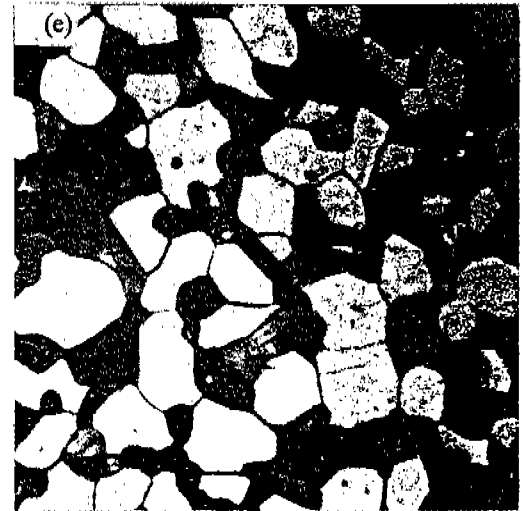
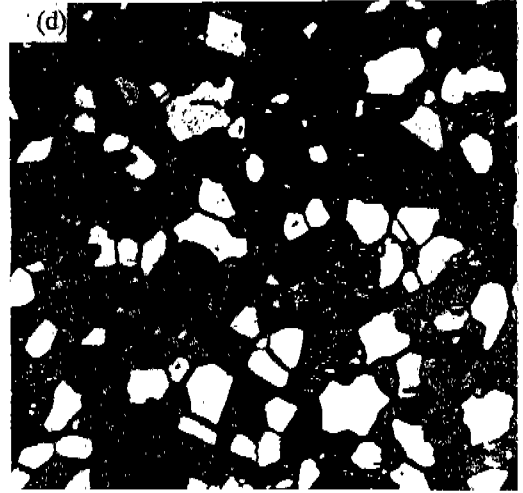
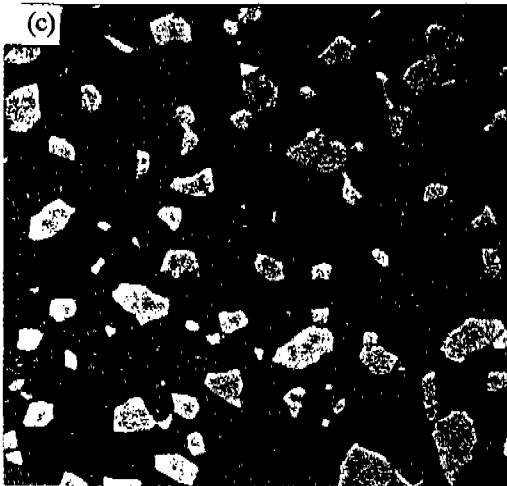
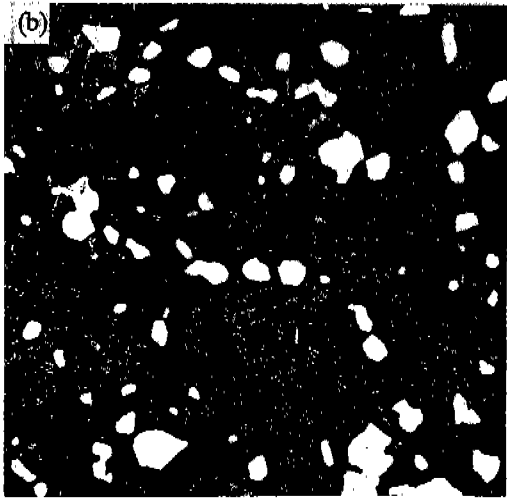
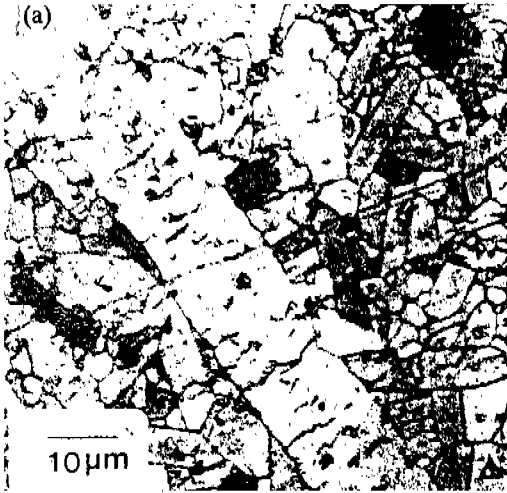


Fig. 1. Optical micrographs of SiC/TiB₂ composites sintered at 2200°C for 60 min. (a) 0 vol.% TiB₂, (b) 11 vol.% TiB₂, (c) 23 vol.% TiB₂, (d) 37 vol.% TiB₂, (e) 52 vol.% TiB₂.

체의 입경측정은 단선분석법(linear intercept method)⁹⁾ 적용하였으며 TiB₂에 대해 등량의 질산, 불산 및 글리세린 혼합용액에서 화학에칭 후 SiC에 대하여 1%KOH 용액에서 전해에칭을 하였다.

Poisson's ratio(ν)와 탄성계수(E)는 ASTM E-410에 의해 pulse-echo overlap method로 탄성 종파(C_L)와 횡파 속도(C_T)를 측정된 후 식 (1)에 의해 계산되었다(ρ 는 상대 밀도).

Table 1. Raw powder properties

| | Grade | Specific surface area [m ² /g] | Average size [μm] | Major impurities [wt.%] | | |
|------------------|-----------|--|----------------------|----------------------------|----------|----------|
| SiC | HCST A10* | 15.2 | 0.7 | O(1.1) | Al(0.03) | Fe(0.03) |
| TiB ₂ | HCST F | 4.2 | 0.9 | O(1.47) | Fe(0.25) | C(0.11) |
| TiB ₂ | HCST E | 1.3 | 2.0 | O(0.52) | C(0.07) | |
| B ₄ C | HCST HS | 16.0 | 0.78 | O(1.3) | N(0.45) | Si(0.08) |

*α-SiC(6H).

Table 2. Relative density and average grain size of SiC/TiB₂ composites

| Sintering condition | TiB ₂ Content [vol.%] | Density [% FD] | Average grain size SiC/TiB ₂ [μm] |
|---------------------|----------------------------------|----------------|--|
| 2150°C 60 min | 0 | 98.4 | |
| | 11 | 98.9 | 5.3(2.0)/3.8(2.0) |
| | 23 | 98.6 | 5.4(2.6)/3.8(1.7) |
| | 37 | 99.6 | 5.8(2.3)/4.5(2.5) |
| | 52 | 99.8 | 6.1(2.3)/6.7(2.9) |
| 2200°C 60 min | 0 | 98.8 | |
| | 11 | 99.2 | 6.8(2.7)/4.2(1.8) |
| | 23 | 99.3 | 7.0(3.3)/6.3(2.9) |
| | 37 | 99.9 | 7.7(3.4)/7.0(3.1) |
| | 52 | 99.6 | 9.6(3.8)/9.4(3.8) |

() ; standard deviation.

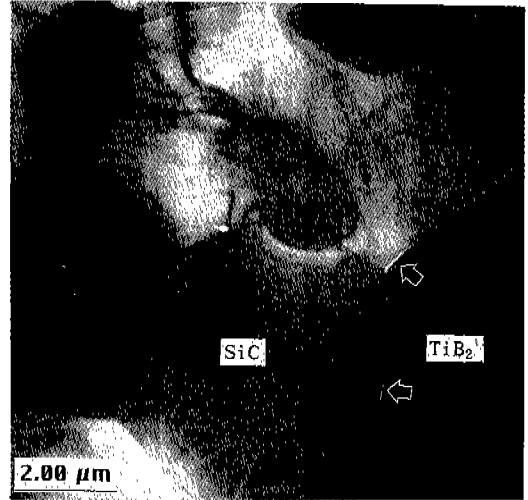
$$E = \frac{C_L^2 \rho (1 + \nu)(1 - 2\nu)}{1 - \nu}, \quad \nu = \frac{(C_L/C_T)^2 - 2}{2(C_L/C_T)^2 - 2} \quad (1)$$

굽힘강도를 측정하기 위해 3×4×30 mm³의 시편을 제작하여 인장응력을 받는 부분을 경면으로 만든 후 모서리를 제거하였다. 받침점의 간격은 20 mm로 하여 3점 굽힘시험을 실시하였고 cross head speed는 0.5 mm/min이었다. 파괴인성은 꼭강도 측정 때와 동일한 시편으로 10 kg의 하중으로 10초간 압자압입한 후 indentation strength in bending (ISB) method¹⁰⁾에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조

SiC 상압소결에서 카본과 보론화합물은 매우 유용한 소결조제로 알려져 있다.¹¹⁾ 본 실험에서 소결조제로서 TiB₂의 보론(boron)으로는 충분한 치밀화를 기할 수 없었기 때문에 별도의 1 wt.% B₄C가

Fig. 2. TEM micrograph of 23 vol.% TiB₂ composite sintered at 2200°C for 60 min.

첨가되었다. 이에 따라 2상량에 관계없이 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으며 각각의 상대밀도와 입자크기를 표 2에 제시하였다.

그림 1에 2200°C에서 60분간 소결하였을 때 소결체의 미세구조를 보였다. 단상의 SiC 경우 급속한 조대화가 진행되었으며 200 μm가 넘는 주상정들도 관찰되었다. 한편 SiC/TiB₂ 복합체에서는 TiB₂ 함량이 증가함에 따라 2상간의 합체로 인해 TiB₂의 입자크기가 증가되었으며(그림 1과 표 2) 기지상의 SiC 입자크기 역시 증가 양상을 보이고 있었다. 일반적으로 보론은 α-SiC 입자(hexagonal platelet)의 [0001] 방향의 수직으로 장경비가 큰 비정상입자의 성장을 촉진시키며¹²⁾ 그 양이 증가될 때 조대화는 더욱 활발해진다.¹³⁾ 복합체 내에 TiB₂ 함량 증가(SiC 부피분율 감소)는 SiC에 대한 B₄C의 분율의 증가를 야기하므로 SiC의 주상상이 발달되어야 하지만 2상의 분포가 커짐에 따라 SiC의 비정상입자 발생은

Table 3. Mechanical properties of SiC/TiB₂ system

| Sintering condition | TiB ₂ [vol.%] | Elastic modulus [GPa] | Bending strength [MPa] | Fracture toughness [MPa m ^{0.5}] |
|---------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|--|
| 2150°C 60 min | 0 | 439 | 492(57) | 3.52(0.25) |
| | 11 | 453 | 480(22) | 4.05(0.28) |
| | 23 | 467 | 575(87) | 5.73(0.23) |
| | 37 | 490 | 610(63) | 6.29(0.58) |
| | 52 | 493 | 698(27) | 7.17(0.38) |
| 2200°C 60 min | 0 | 434 | 443(73) | 3.41(0.26) |
| | 11 | 431 | 512(50) | 4.54(0.31) |
| | 23 | 428 | 394(24) | 5.52(0.2) |
| | 37 | 314 | 308(18) | 5.0 (0.23) |
| | 52 | 312 | 294(16) | 4.4 (0.18) |

() ; standard deviation.

억제되었고 대신 등축성의 조대화가 촉진되었음을 알 수 있다.

그림 2에 2200°C에서 소결된 23 vol.% TiB₂에 대해 투과전자현미경에 의한 미세구조를 보였다. 여기서 밝은 부위는 SiC, 어두운 부위는 TiB₂를 나타낸다. 비교적 크기가 작은 TiB₂ 입자의 경우와는 달리, 조대한 TiB₂ 입자에서는 SiC와의 계면을 따라 균열(화살표)이 발생되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 균열발생 경위는 다음 절에서 자세히 언급되었다.

소결체에 대한 X선 회절분석에 의한 출발물질과 마찬가지로 주로 α-SiC(6H) 및 TiB₂와 미약한 B₂C 외에 다른 상은 관찰되지 않았다. 이는 Mcmurry 등이⁴⁾ 보고한 바와 같이 2200°C까지 SiC와 TiB₂ 사이에 화학공존성이 유지되고 있음을 의미한다.

3.2. 기계적 특성

표 3에 SiC/TiB₂ 복합체에 대한 탄성계수, 강도 및 파괴인성 값을 수록하였다. 2150°C의 소결에서 이들은 2상 함량의 증가에 따라 각각 점진적인 증가 양상을 보인 반면 2200°C의 경우 23 vol.% TiB₂부터 감소 경향을 나타내었다. TiB₂는 SiC보다 탄성계수가 높기 때문에(E_{SiC}: 450 GPa, E_{TiB₂}: 573 GPa) 복합체의 탄성계수 증가는 2상과의 혼합율(rule of mixture)에 의존될 것이다. 그러나 2200°C의 소결에서 23 vol.% TiB₂부터 탄성계수를 포함한 기계적 특성이 전반적인 감소 경향을 보이는 것은 그림 2에서 확인된 바와 같이 재료내에 미세균열과 같은 결함의 존재에 기

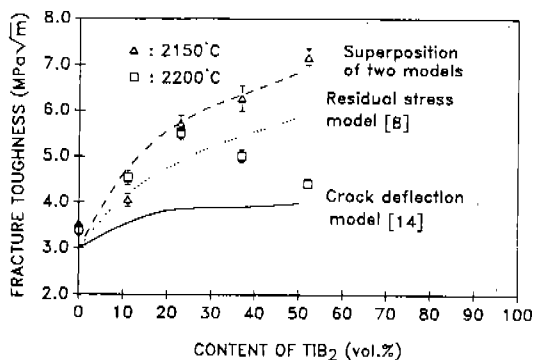


Fig. 3. Fracture toughness of SiC/TiB₂ composites as a function of TiB₂ volume percent. The present experimental results are compared with both crack deflection and residual stress model.

인한 것으로 생각된다. 탄성파괴거동을 보이는 재료는 일반적으로 아래의 강도와 인성의 관계를 따른다.

$$\sigma_f = K_{Ic} / Y C^{0.5} \quad (2)$$

여기서 σ_f 는 강도, K_{Ic} 는 인성, Y 는 기하학적 정수, C 는 임계 결함크기를 나타낸다. 표 2의 2150°C의 소결에서 2상량의 증가에 따라 입자들이 크기가 증가함에도 강도가 증가되는 것은 식 (2)에 인성항의 기여에서 비롯된 것으로 판단된다. 따라서 2상의 첨가량과 크기를 변수로 하여 인성의 증가요인을 아래와 같이 살펴보았다.

3.2.1. 제2상량

탄성계수 또는 열팽창계수 차이가 큰 2상을 포함한 복합체가 소결 후 냉각될 때 소성변형이 그치는 온도로부터 재료내에 잔류응력이 개입된다. SiC/TiB₂ 복합체에서 기지의 SiC가 열팽창계수가 더 작으므로(α-SiC: $5.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, TiB₂: $8.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) SiC에는 압축응력이, TiB₂에는 인장응력이 작용하며 SiC와 TiB₂ 계면부위는 방사형 인장응력(radial tensile stress)으로 인해 균열전파의 선택적 경로를 제공할 것이다. Faber 등은¹⁴⁾ 열팽창 또는 탄성계수가 큰 2상을 포함한 복합체에 대해 균열을 전파시킬 경우, 균열굴절에 의한 표면적 증가로 인성이 향상되며 구형의 2상량 증가에 따라 완만한 증가양상을 보고한 바 있다. 반면 Taya 등은⁸⁾ Eshelby 모델을 근거로 균열선단이 기지의 압축응력 영역에 진입하게 되면 압착으로 균열의 진행이 억제되므로 2상량의

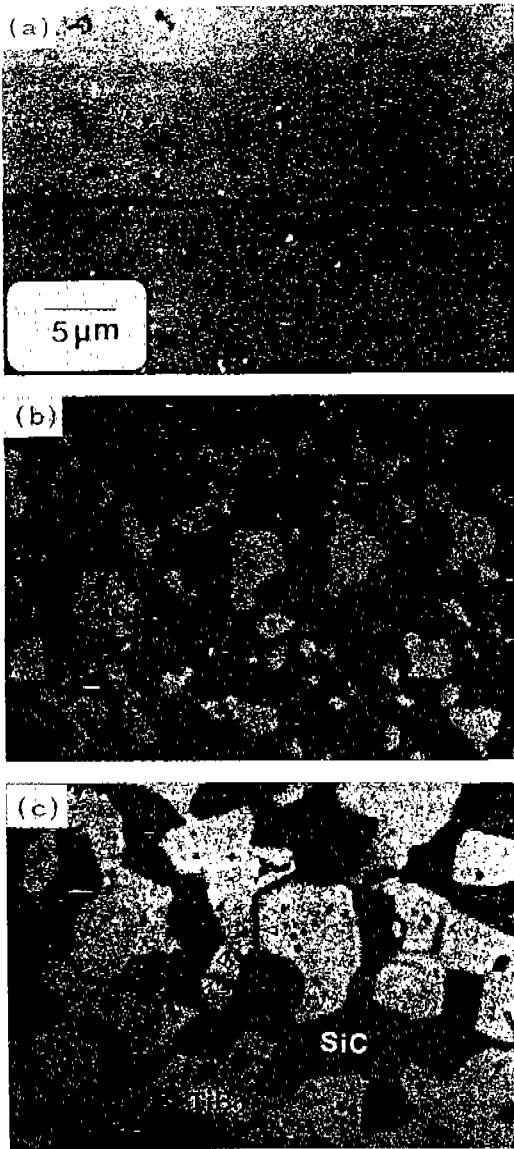


Fig. 4. Typical crack propagating path in SiC/TiB₂ composites sintered at 2150°C for 60 min. (a) 0 vol.% TiB₂, (b) 23 vol.% TiB₂, (c) 52 vol.% TiB₂.

증가에 따라 인성의 점진적 향상을 예측하였다. 그림 3에 이들의 이론적 모델과 본 실험의 결과를 비교 하였으며 2150°C에서 소결된 복합체는 두 모델의 합과 좋은 일치를 보여주고 있다. 위의 결과에서 SiC/TiB₂ 복합체의 인성향상 기구가 균열굴절 보다 는 기지의 잔류응력장의 기여에 의존되고 있음을 알 수 있다. 한편 52 vol.% TiB₂의 경우 2상의 부피분 율이 기지의 양보다 커지면서 잔류응력의 부호가

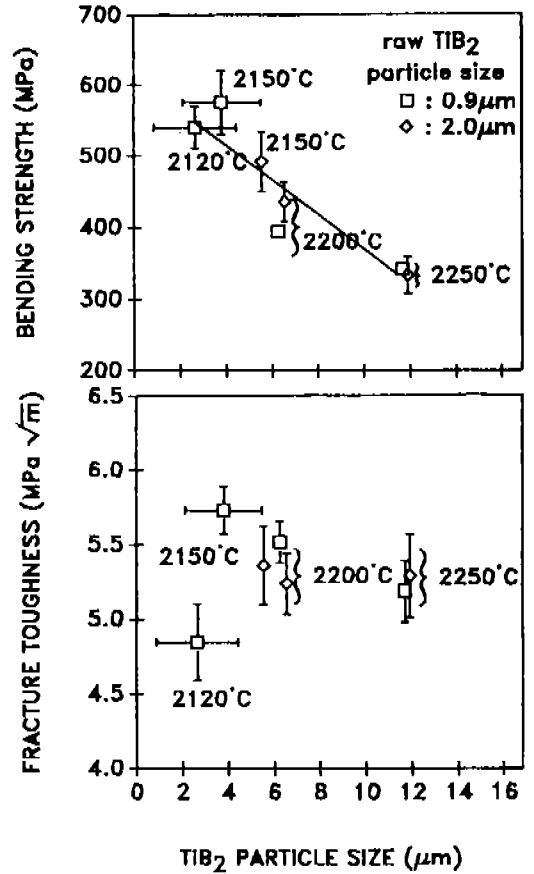


Fig. 5. Bending strength and fracture toughness as a function of TiB₂ particle size in 23 vol.% TiB₂.

서로 바뀌기 때문에 이 모델에 적합하지 않으나 여전히 증가양상을 보이고 있다. 그림 4에 단상의 SiC, 23 및 52 vol.% TiB₂ 시편에 대해 압자압입에 의한 균열전파 양상을 보였다. 예측했던 바와 같이 단상의 SiC에서는 평활한 균열진행 양상을 보였고 23 vol.% TiB₂에서는 TiB₂ 입자에 의해 균열굴절이 주로 일어나고 있었다. 반면 52 vol.% TiB₂에 대하여는 균열굴절 뿐 아니라 SiC 입자 주위로부터 TiB₂ 입자 내로 방사형 균열(화살표)들이 관찰되었는데 이는 균열선단이 SiC 입자 주위로 발생된 접선방향의 인장응력(tangential tensile stress)과의 반응으로 인한 응력유기 미세균열의 발현으로 해석되었다. 한편 2200°C 소결에서 23 vol.% TiB₂부터 탄성계수가 낮아지고 있음을 표 2에서 알 수 있다. 이는 그림 2에서 예시했던 바와 같이 2상입자가 커짐에 따라 방사형 인장응력의 증가로 계면 부근에서 자발적 균열이

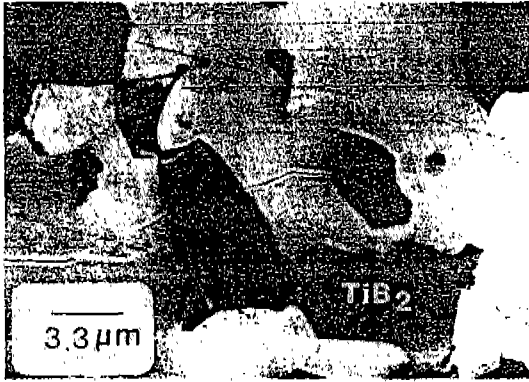


Fig. 6. Typical crack propagating path in a 23 vol.% TiB₂ including 2 μm particle size of TiB₂ sintered at 2200°C for 60 min.

활성화되었기 때문으로 여겨진다.¹⁵⁾ 결국 2상의 함량이 증가할 수록 2상의 크기는 증가되었고 미세균열의 발달로 인해 재료의 기계적 특성이 열화되고 있음을 짐작할 수 있다.

3.2.2. 2상 입자 크기의 영향

그림 5는 23 vol.% TiB₂ 조성에 대해 평균입도가 각각 0.9, 2.0 μm인 2가지 TiB₂ 입자들을 사용, 소결온도를 조절하여 2상입자 크기에 대한 강도 및 파괴인성과의 관계를 도기한 것이다. 단상의 SiC의 경우 기계적 특성이 입자의 크기에 민감하지 않으므로¹⁶⁾ 소결온도 증가에 따른 기지입자의 영향은 무시하였다. Energy balance concept를 기초로 열팽창계수 차이에 의해 미세균열을 일으키는 2상의 크기는 Davidge 등이¹⁷⁾ 제안한 식 (3)으로부터 구할 수 있다.

$$D_c = 8\gamma_s / [P^2 \{ (1 + \nu_m) / E_m + 2(1 - 2\nu_p) / E_p \}] \quad (3)$$

$$\text{여기서 } P = \frac{\Delta\alpha \Delta T}{(1 + \nu_m) / 2E_m + (1 - 2\nu_p) / E_p}$$

E_m 는 기지의 탄성계수(450 GPa), ν_m 는 기지의 Poisson 비(0.15), E_p 는 2상의 탄성계수(573 GPa), ν_p 는 2상의 Poisson 비(0.09), ΔT 는 잔류응력이 형성되는 온도구간(~1500°C) 그리고 $\Delta\alpha$ 는 열팽창계수 차이이며 γ_s 는 SiC의 파괴에너지 값으로 8.81 J/m² 옴¹⁸⁾ 각각 적용하면 균열을 야기하는 입체입자크기, D_c 는 약 5.6 μm임을 알 수 있다. 즉 TiB₂ 입자가 5.6 μm 이상의 임경을 갖는다면 SiC와 TiB₂ 계면 부근

에서 원주형의 균열이 발생될 것이다. 이와 같은 균열의 발달은 기지의 압축응력장을 이완시키므로 균열선단에 대한 균열차폐효과가 약화된다. 2상 입자가 더욱 커져서 균열이 심화되면 2상입자는 고립 기공과 같은 역할이 기대되며 이러한 결함의 증가로 인해 재료의 강도가 현저히 감소되고 있음을 그림 5에서 알 수 있다. 한편 2상 입자의 크기에 따른 강도의 점진적 열화에 비하여 인성은 비교적 좁은 범위의 변화를 보이고 있다. 이는 조대 2상 입자에 의해 야기된 재료의 결함을 보전해 주는 다른 강인화 기구가 개입되어 있음을 의미한다.

그림 6에 2 μm의 TiB₂ 분말을 2상으로 2200°C에서 제조된 소결체에 압자압입하여 나타난 균열전과 경로를 보였다. 균열진행은 장경비가 큰 2상입자에 의해 굴절이 일어난 후 ligament를 형성하였다. K_I mode로 파괴가 진행되면 파괴에너지는 ligament에 의해 교착부위에서 상당한 마찰에너지로 소모되어 인성향상이 이루어짐을 짐작할 수 있다. 실제 장경비가 큰 2상 입자나 휘스키 강화 복합체 경우 등축 2상 복합체보다 높은 인성값이 보고되고 있다.^{19,20)} 따라서 조대 2상 입자의 강인화기구는 기지의 압축 응력의 손실을 대신하여 입자가교(grain bridge) 효과에 의한 R-curve 거동의 발현으로 해석된다.

4. 결 론

2150°C의 소결에서 TiB₂ 함량에 따라 인성은 증가양상을 나타내었으며 이러한 이유는 2상의 크기가 자발적 미세균열을 일으키는데 필요한 임계크기(5.6 μm) 이내로 제한되어 압축응력장의 보전이 가능했기 때문으로 판단된다. 2200°C의 소결에서 2상이 첨가될 수록 탄성계수는 혼합율에 의한 계산치로부터 벗어나고 있기 때문에 결함이 증가된 것으로 생각되었고 TiB₂ 함량이 증가됨에 따라(동시에 커짐에 따라) 인성을 포함한 기계적 특성이 열화되고 있음을 알 수 있었다. 23 vol.% TiB₂의 경우 2상입자의 조대화에 따라 강도의 선형적 감소가 일어났으나 인성은 약 5.3 MPa m^{0.5}값이 유지되었다. 이는 결함의 발생으로 인해 기지의 인성강화 기구인 압축응력장의 기여가 감소한 반면 입자가교 효과가 나타나 이를 별충하였기 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. G. C. Wei and P. F. Becher: J. Am. Ceram. Soc., **67** (1984) 571
2. D. L. Ziang, J. H. Wang, Y. L. Li and L. T. Ma: Mater. Sci. Eng., **A109** (1989) 401
3. H. Endo, M. Ueki and H. Kubo: J. Mater. Sci., **25** (1990) 2503
4. C. H. Mcmurty, D. G. Boecker, S. S. Seshadri, J. S. Zanghi and J. E. Garnier: Am. Ceram. Soc. Bull., **66** (1987) 325
5. M. A. Janney: Am. Ceram. Soc. Bull., **66** (1987) 322
6. W. H. Gu, K. T. Faber and R. W. Steinbrech: Acta Metal., **40** (1992) 3121
7. R. L. Brett and P. Bowen: Ceram. Eng. & Sci. Proc., **13** (1992) 99
8. M. Taya, S. Hayashi, A. S. Kobayashi and H. S. Yoon: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 1382
9. W. D. Kingery, H. K. Bowen and R. Uhlman: *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, (1976)
10. P. Chanticul, G. R. Antis, B. R. Lawn and D. B. Marshall: J. Am. Ceram. Soc., **64** (1981) 539
11. S. Prochazka: *Special Ceramics 6*, B.C.K.A., Stoke-on-Trent (1975) 8171
12. P. A. Kister-De Coppi and W. Richarz: Int. J. High Tech. Ceram., **2** (1986) 99
13. W. Bocker and H. Hausner: Powd. Met. Int'l., **10** (1978) 87
14. K. T. Faber and A. G. Evance: Acta Met., **31** (1983) 565
15. F. F. Lange: *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 2, Plenum Press, New York (1974) 599
16. S. G. Seshadri, M. Srinivasan and K. Y. Chia: *Silicon Carbide '87*, The Am. Ceram. Soc., Inc. (1989) 215
17. R. W. Davidge and T. J. Green: J. Mater. Sci., **3** (1968) 629
18. M. G. Jenkins, A. Ghosh, K. W. White, A. S. Kobayashi and R. C. Bradt: *Silicon Carbide '87*, The Am. Ceram. Soc., Inc. (1989) 241
19. Y. Chou and D. Green: J. Am. Ceram. Soc., **76** (1993) 1452
20. G. C. Wei and P. F. Becher: Am. Ceram. Soc. Bull., **64** (1985) 298