

방전플라즈마 소결법에 의한 ZrB_2 -ZrC 복합체의 소결 거동

김경훈 · 심광보[†]

한양대학교 세라믹공학과

(2001년 5월 16일 접수; 2001년 6월 7일 승인)

The Sintering Behavior of ZrB_2 -ZrC Composites Sintered by Spark Plasma Sintering Process

Kyoung Hun Kim and Kwang Bo Shim[†]

Department of Ceramic Engineering, CPRC, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received May 16, 2001; Accepted June 7, 2001)

초 록

방전 플라즈마 소결법을 이용하여 ZrB_2 -ZrC 복합체를 소결하여 소결 거동과 미세구조에 대하여 조사하였다. 소결 조제로서 란타늄을 첨가하였을 경우에 첨가하지 않았을 경우보다 더 낮은 온도에서 소결 수축이 시작되었으며, 1800°C에서 거의 치밀화가 완성되었다. 란타늄은 방전플라즈마 소결 시 초기 분말 간 액상 형성으로 물질이동을 가속화하여 ZrB_2 -ZrC 복합체의 치밀화에 커다란 기여를 하며, 냉각 시에 재결정화하여 결정립계와 결정립 삼중점에 란타늄이 포함된 이차상을 형성하는 것으로 확인되었다. 또한 ZrB_2 -ZrC는 강한 공유결합성 재료임에도 불구하고 미세 구조 내에 잘 발달된 전위 구조를 형성하고 있음을 확인하였다.

ABSTRACT

ZrB_2 -ZrC composites were fabricated by a spark plasma sintering (SPS) method and their sintering behavior and microstructure has been analysed using electron microscopy. The addition of lanthanum as a sintering aid has been found to be very effective in sintering characteristics that the composites start to sinter at lower temperature, comparing with the case of no addition, and complete to densify fully at 1,800°C. Microscopic observation confirms that the La element accelerate mass transport by the formation of the liquid phase during SPS process and then recrystallized to produce La-containing secondary phase at grain boundaries and grain boundary triple junctions was observed. In spite of the strong covalent bonding characteristics of the ZrB_2 -ZrC composite there are many well-developed dislocation structures.

Key words : Spark plasma sintering, ZrB_2 -ZrC composite, Lanthanum, Sintering behavior, Microstructure

1. 서 론

방전플라즈마 소결법(SPS, Spark Plasma Sintering)은 탄소 주형(graphite mold) 내에 적층된 압분체 사이에 직류 전류를 ON-OFF 통전함으로써 순간적으로 발생하는 고온의 방전 플라즈마를 에너지원으로 하는 일축 가압 소결법의 일종이다.¹⁻³⁾ 소결 초기 단계에서 발생된 고온의 방전 플라즈마에 의해서 압분체가 가열되고, 동시에 탄소 주형 또한 직류 전류에 의해 발열되므로 매우 빠른 승온이 가능하다. 더욱이 입자 사이에서 형성된 방전플라즈마는 입자 표면을 정화하거나 활성화시키고, 전기장에 의한 확산 형성이 작용되어 소결을 크게 촉진하여 낮은 온도, 짧은 시간에 소결 및 소결 접합을 가능케 하는 새로운 소결법이다.¹⁻³⁾ 또한 방전

플라즈마 소결법은 초단파 소결법이나 SHS(Self-Propagating High-Temperature Synthesis)법처럼 입자 내부로부터의 자기 발열을 이용하는 급속 소결법의 일종으로 조작성이 쉽고 소결 에너지의 제어가 용이할 뿐만 아니라 빠른 소결 속도, 높은 재현성, 안정성 및 신뢰성 등을 갖춘 것으로 평가되고 있다.^{1,4)} 따라서 방전플라즈마 소결법은 상압 소결 등과 같은 전통적인 세라믹 소결법으로는 소결이 어려운 공유 결합성 난소결성 세라믹 재료의 소결, 경사기능재료의 제작, 기능성 재료의 소결 등에 적용될 때, 기존 방법에 의한 소결체가 지니지 못한 새로운 우수한 특성을 나타내리라 기대되고 있다.^{4,7)}

난소결성 세라믹 재료로 대표되는 붕화물의 소결에 있어서 다른 붕화물, 질화물 및 탄화물과 복합체를 형성하여 소결 온도를 낮추고 새로운 물성을 갖도록 하는 연구가 많이 진행되고 있는데, 특히 붕화물과 탄화물이 복합체를 이룰 때

[†]Corresponding author : kbshim@hanyang.ac.kr

탄화물의 첨가는 붕화물의 비이상 결정립 성장을 막는 동시에 hexagonal 구조를 갖는 붕화물의 [0001] 방향과 cubic 구조를 갖는 탄화물의 [110] 방향에서 완전한 구조적인 조화는 붕화물-탄화물 복합체의 소결 특성과 물성 증진에 상당한 효과를 갖는 다고 보고된 바 있다.^{8,9)} 한편 붕화물-탄화물의 이성분계의 공용점 조성에서 일축 성장법으로 제조된 복합체는 매우 우수한 물리 화학적 특성을 지니는 것으로 보고되었다.⁹⁾

본 연구에서는 강한 공유 결합성 재료로서 일반적인 소결법으로는 소결이 어려운 ZrB₂-ZrC 복합체를 제조하기 위하여 방전 플라즈마 소결법을 적용하여 그 소결 특성과 미세 구조를 분석하였으며, 이 전에 보고한 바 있는 상압 소결에 의한 ZrB₂-ZrC의 소결 특성¹⁰⁾과 비교 검토하였다. 한편 일반적인 소결법에 의한 붕화물의 소결에 소결 조제로 사용되고 있는 Fe, Ni 등 활성이 강한 전이 금속 원소는 소결성 향상에는 기여하지만 결정입성장이 과도해지거나 결정립계에 유리상을 형성하는 경향이 있어서 물성에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다.¹¹⁻¹⁴⁾ 따라서 ZrB₂-ZrC 이성분계에서 공용점 조성을 택하여 소결 조제로 첨가시에 결정상 형성의 경향이 기대되는 희토류 원소인 란타늄을 첨가하여 소결성과 물성 증진을 시도하였다.

2. 실험 방법

상업적으로 구입 가능한 ZrB₂(일본, 고순도 화학), ZrC(일본, 고순도 화학)와 란타늄(미국, stream chemical Co.) 분말을 사용하여 ZrB₂-ZrC 공용 조성인 58 mol% ZrB₂ 조성을 택하였고, 3 wt% 란타늄을 첨가시 란타늄의 산화를 방지하기 위하여 고순도 Ar 분위기 glove box내에서 아세톤을 이용하여 습식 혼합을 하였다. 건조된 혼합물을 지름 15 mm의 탄소 주형에 적층 후 50 MPa의 압력 가하며 약 250°C/min로 승온하여 1,800°C에서 5분 동안 진공 분위기에서 방전 플라즈마 소결을 행하고 로냉하였다.

제조된 시편을 아르키메데스 법을 이용하여 밀도 측정을 행하였고, 경면 연마된 시편을 HF:HNO₃=1:3인 용액에서 약 5초간 에칭을 한 후 SEM-EDS 관찰을 행하였고, TEM을 이용하여 미세 구조 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 SPS 소결 과정 동안 온도 상승 및 가압 상하축의 변위를 나타낸다. 이 변위 그래프는 소결 중인 시료의 치밀화 거동에 대한 정보를 쉽게, 실시간으로 얻을 수 있는데, 란타늄을 첨가한 경우에는 첨가하지 않는 경우에 비해 변위 곡선이 커다란 차이를 나타내고 있다. 즉 첨가하지 않은 경우는 약 1,400°C 근처에서 소결 수축이 시작되어 1,800°C에서도 꾸준히 소결 수축이 진행되고 있는 반면에,

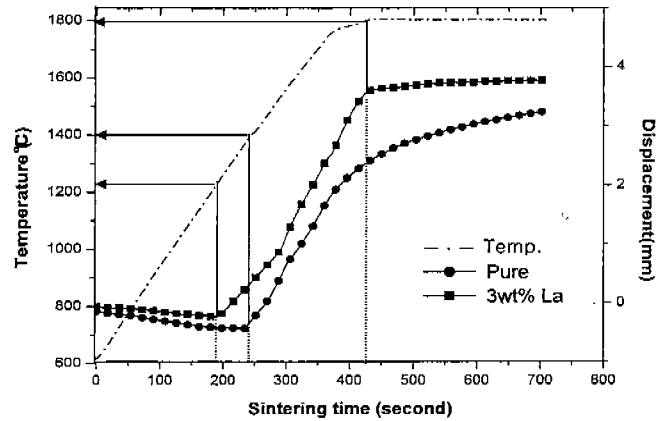


Fig. 1. The shrinkage variation of ZrB₂-ZrC composite during the SPS process.

란타늄을 첨가한 경우에는 약 1,250°C 부근에서 소결 수축이 시작되어 1,770°C 근처에서 거의 수축을 완료하는 것을 알 수 있다. 이러한 소결 거동은 최종 소결 밀도가 첨가하지 않은 경우(97%)와 첨가한 경우(99% 이상)를 감안하여 란타늄을 첨가할 경우 약 150°C 낮은 온도에서 소결이 시작되어 훨씬 낮은 온도(1,770°C)에서 소결이 거의 완료되는 것으로 평가된다.

이러한 소결조제에 의한 소결 거동은 이전의 연구 결과¹⁰⁾에서 보고된 ZrB₂-ZrC 복합체의 상압 소결 시 란타늄의 역할과는 정반대의 결과로 매우 흥미롭다. 상압 소결에서 ZrB₂-ZrC 복합체의 소결 촉진을 피하고 2차상으로서 유리상을 형성하지 않도록 란타늄을 첨가하였으나, 첨가한 경우가 (91%) 첨가하지 않은 경우(96%)보다 오히려 소결 밀도가 감소하는 경향을 보여주었으며, 이는 불균일한 입성장과 란타늄의 과도한 휘발로 큰 cavity가 관찰되는 등 란타늄의 첨가가 소결 특성에 악영향을 주는 것으로 평가되었다.¹⁰⁾ 하지만 SPS로 소결한 경우는 란타늄이 첨가된 경우 고밀도의 소결체를 얻을 수 있었고 란타늄에 의한 2차상의 형성이 관찰되는 등 상압 소결과 다른 양상을 나타내었다.

Fig. 2는 SPS로 소결된 복합체의 주사전자현미경 사진이다. 란타늄이 첨가되지 않은 경우(Fig. 2-a) 상대적으로 높은 밀도(97%)에도 불구하고 불균일한 형태의 기공들이 크게 분포되어 있고, 특히 ZrB₂/ZrC 상 계면에서 이러한 형태의 기공들이 관찰되고 란타늄이 첨가된 경우(Fig. 2-b)와 비교했을 때 매우 불규칙적인 계면 형태를 가진다. 이는 이 상 계면 사이에서 소결이 충분히 진행되지 못하였으며, 매우 약하게 결합되어 있음을 나타낸다. 란타늄이 첨가된 경우에는 (Fig. 2-b) 밀도 측정 결과 99%의 상대 밀도를 나타내었고 결정립계와 ZrC matrix내에서 2차상의 존재를 확인할 수 있다. SEM-EDS 분석결과(Fig. 3)는 결정립계의 이차상은 란타늄에 의해서 형성되었으며 ZrC 결정립 내부의 상은 ZrB₂상임을 보여 준다. 이는 란타늄을 첨가하지 않은 경우

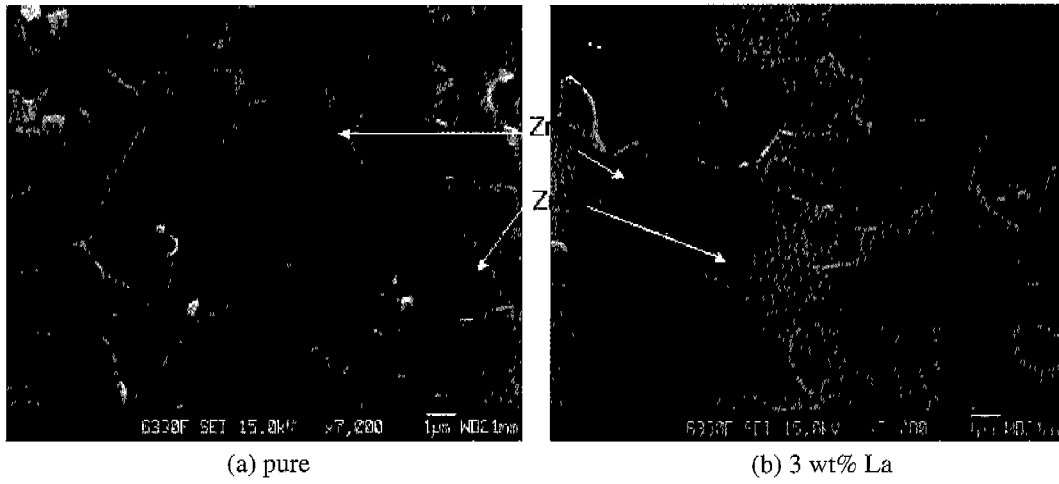


Fig. 2. SEM image of ZrB_2 - ZrC composite sintered by SPS.

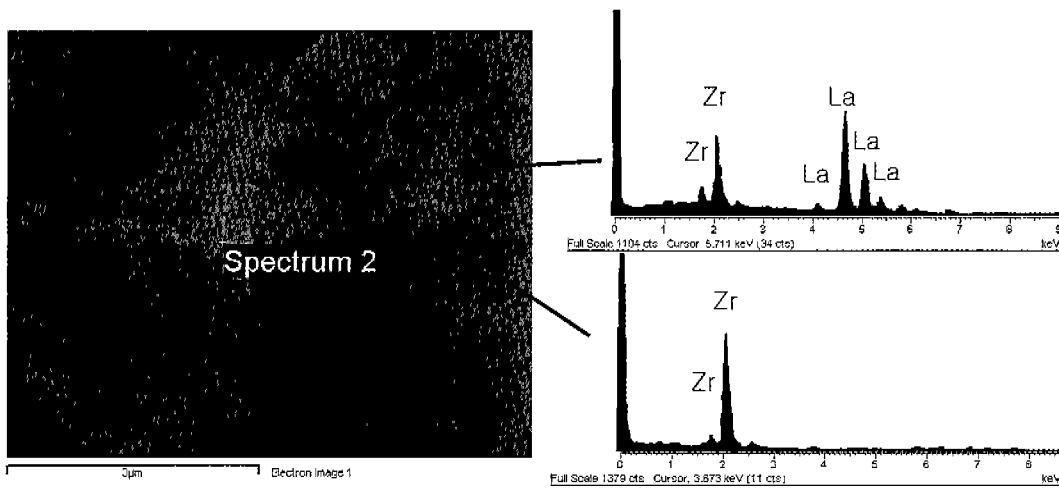


Fig. 3. Lanthanum containing secondary phase in ZrB_2 - ZrC composite sintered by SPS with La 3 wt%.

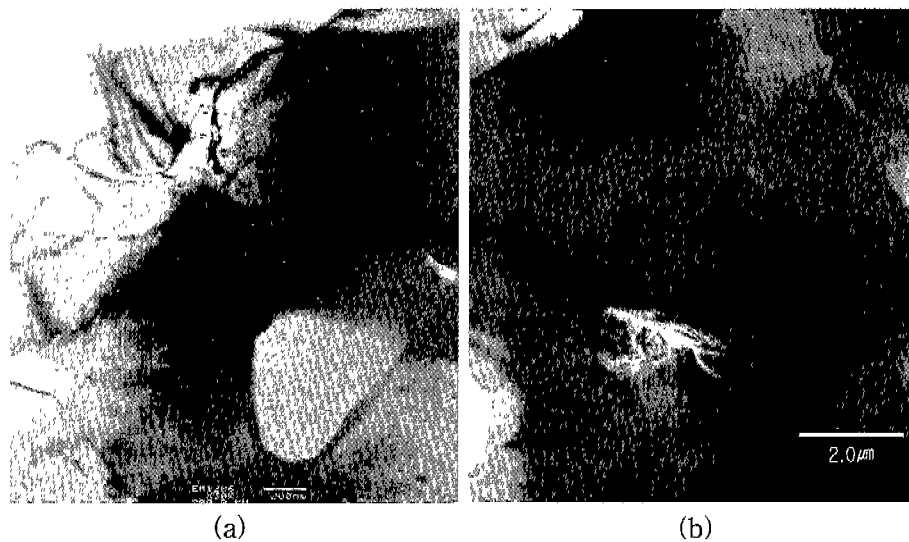


Fig. 4. TEM image of ZrB_2 - ZrC composites sintered by SPS. (a) pure and (b) with La 3 wt%.

에도 ZrC 결정립들끼리는 강하게 결합되어 있음에서도 알 수 있듯이 첨가된 란타늄이 주로 ZrB₂/ZrC 상계면의 소결에 많은 영향을 끼치고 있음을 확인시켜 주고 있다.

Fig. 4는 방전플라즈마 소결법으로 소결한 ZrB₂-ZrC 복합체의 TEM 사진이다. 란타늄을 첨가하지 않을 경우(Fig. 4-a)에는 첨가한 경우(Fig. 4-b)에 비해 많은 미세한 기공들이 분포하고 있어, 이는 결정립계의 강도에 따른 영향 혹은 소결 밀도 차이의 영향으로 사료된다. 소결체의 결정립은 둥근 형태의 결정립계를 이루는 경향이 있음이 관찰되는데 이는 가압 소결이며 매우 빠른 소결에 의해 결정립 성장이 제한되는 방전플라즈마 소결법의 특징을 매우 잘 나타내는 것이라 사료된다.

Fig. 5는 란타늄을 첨가하여 소결한 복합체의 TEM 사진과 EDS 분석 결과를 나타내고 있다. EDS 분석 결과 결정립계와 결정립 삼중점에 형성된 이차상은 다량의 란타늄을 포함하고 있으며, 결정립계에 형성된 이차상은 완전한 구형 형태로 나타나는 것으로 보아 액상으로부터 빠른 시간에 재결정화 된 것으로 사료된다. 이는 Fig. 1에서 나타난 복합체의 소결 거동에 비교하여 볼 때 란타늄(mp=920°C)이 소결시 액상을 형성하여 복합체의 치밀화를 촉진시키고 재결정화 했음을 알 수 있다.

란타늄이 첨가된 복합체의 경우는 첨가되지 않는 경우와는 달리 ZrB₂ 및 ZrC 결정립 내에 다수의 육각형 및 사각형 형태를 갖는 침전물이 관찰된다(Fig. 6). 이는 hexagonal

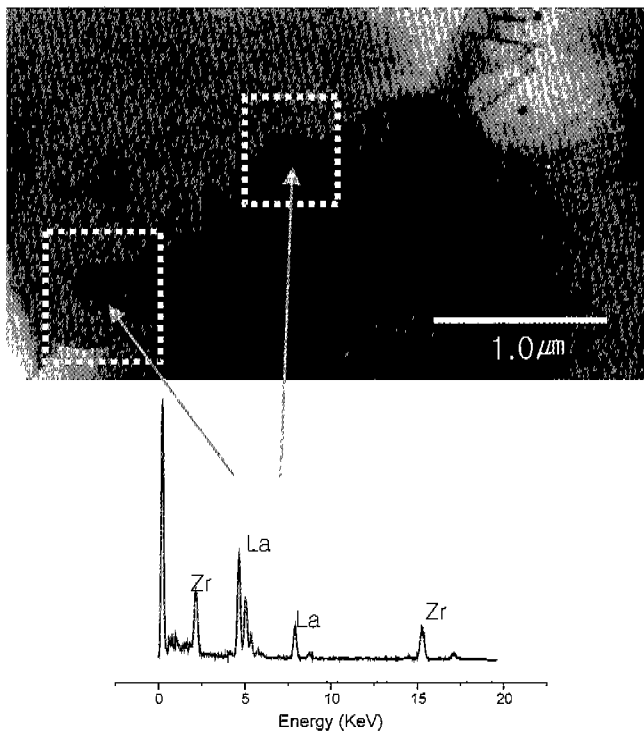


Fig. 5. TEM image of lanthanum containing secondary phase in the ZrB₂-ZrC composite.

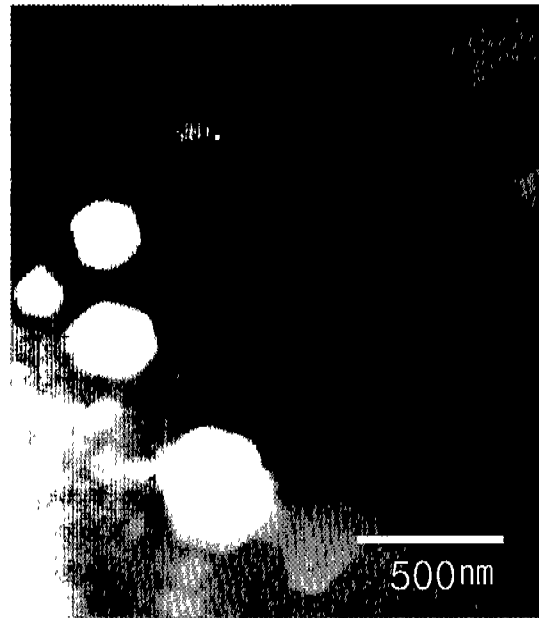


Fig. 6. Intragranular hexagonal precipitates in the ZrB₂-ZrC composites.

구조를 갖는 ZrB₂와 Cubic 구조를 갖는 ZrC가 서로 다른 결정립 내부에 상호 침전물을 형성한 것으로서 란타늄이 첨가된 경우가 복합체의 소결이 매우 급속히 진행되었기 때문에 생성된 것이라 사료된다. 이러한 ZrB₂ matrix 내에 ZrC 침전물의 생성, 또는 ZrC matrix 내에 ZrB₂ 침전물의 생성은 두 상간의 결정 격자의 불일치로 침전물 주변에 다수에 dislocation을 유발하고 있음을 관찰할 수 있다. 또한 Fig. 5 및 Fig. 7에서처럼 결정립에 잘 발달된 dislocation 및 dis-

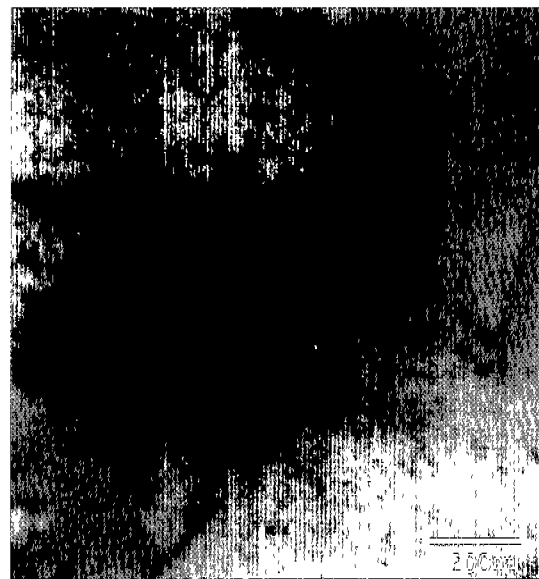


Fig. 7. Well developed dislocations and dislocation network structures.

location network 구조가 다수 관찰되는데 이는 방전플라즈마 소결은 승온 및 냉각 속도가 매우 빠르기 때문에 dislocation이 형성되기 어려운 공유 결합성 재료에서도 다수의 결합 구조를 형성하기 때문이다.

여러 연구자들에 의해 밝혀졌듯이 소결 초기단계에서 방전 플라즈마에 의한 국부적인 고온 영역 형성과 플라즈마에 의한 표면정화 및 활성화 작용 그리고 전기장에 의한 확산 작용 등은 neck의 형성의 촉진과 성장 속도를 빠르게 하며,¹⁻³⁾ 란타늄을 첨가한 경우는 소결 중기 단계에서는 첨가한 란타늄에 의한 액상의 형성으로 인한 물질 이동의 촉진으로 인하여 란타늄을 첨가하지 않은 경우보다 낮은 온도에서 빠른 소결이 가능했고, 냉각 과정에서는 결정립 및 결정립 삼중점에서 란타늄을 포함한 이차상을 형성하였다. 이러한 방전 플라즈마 소결에 의한 매우 빠른 치밀화는 다수의 침전물 상의 형성과 국부적으로 높은 응력장의 형성으로 인한 dislocation과 dislocation network 구조의 형성을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

공용 조성에서 ZrB_2 -ZrC 복합체의 완전 소결을 위하여 란타늄을 소결 조제로 방전 플라즈마 소결법을 적용한 결과, 상압 소결법의 결과와 비교하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 방전 플라즈마 소결인 경우 상압 소결인 경우보다 더 낮은 온도에서 고밀도의 소결체를 얻을 수 있었으며, 란타늄을 첨가한 경우는 완전 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.
2. 방전플라즈마 소결인 경우 란타늄을 첨가하였을 경우 결정립계에서 액상의 형성 및 이차상의 형성으로 상압 소결법의 경우와는 달리 란타늄의 소결 조제로서의 역할을 확인할 수 있었다.
3. 방전 플라즈마 소결인 경우 방전플라즈마 소결법의 특징인 매우 빠른 소결에 의한 국부적으로 높은 응력장의 형성에 의해 소결체 내에 다수의 침전물 상, dislocation 및 dislocation network 등의 결합이 생성됨을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 과학기술부 · 한국과학재단 우수연구센터 지원으로 수행하였음.

REFERENCES

1. M. Tokita, "The Mechanism of Spark Plasma Sintering," *Proc. 2th Symp. on SPS*, 1 (1997).
2. M. Tokita, "Development of Large-size Ceramic/Metal Bulk FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering," *Proc. 5th int. Symp. on FGM*, 71-76 (1998).
3. N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka and M. Tokita, "Effect of Spark Plasma Sintering on Densification and Mechanical Properties of Silicon Carbide," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(7), 740-742 (1995).
4. M. Tokita, "Trends in Advanced Spark Plasma Sintering Systems and Technology," *J. Soc. Powder Tech. Jpn.*, **30**(11), 790-804 (1993).
5. T. Nishimura and M. Mitomo, "Fabrication of Silicon Nitride Nano-ceramics by Spark Plasma Sintering," *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 1046-1047 (1995).
6. H. Hirotsuru, M. Mitomo and T. Nishimura, "Influence of Phase Transformation on Densification Behavior and Grain Growth of Fine Silicon Nitride Powder," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**(1) 23-27 (1996).
7. C. M. Wang, M. Mitomo, T. Nishimura and Y. Bando, "Grain Boundary Film Thickness in Superplastically Deformed Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(5) 1213-1221 (1997).
8. C. C. Sorrell, V. S. Stubican and R. C. Bradt, "Mechanical Properties of ZrC-ZrB₂ ZrC-TiB₂ Directionally Solidified Eutectics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(4), 317-321 (1986).
9. C. C. Sorrell, H. R. Beratan, R. C. Bradt and V. S. Stubican, "Directional Solidification of (Ti,Zr) Carbide-(Ti,Zr) Diboride Eutectics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(3), 190-194 (1984).
10. K. H. Kim and K. B. Shim, "Sintering Characteristics of Monolithic ZrB₂ and ZrB₂-ZrC Composite," *J. KACG*, **10**(2), 145-151 (2000).
11. S. K. Woo, I. S. Han, H. S. Kim, E. S. Kang, J. H. Yang and C. H. Kim, "Sintering of Zirconium Diboride Through Fe-based Liquid Phase," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(3), 259-268 (1996).
12. M. A. Einarsrud, E. Hagen, G. Pettersen and T. Grande, "Pressureless Sintering of Titanium Diboride with Nickel, Nickel Boride and Iron Additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(12), 3013-3020 (1997).
13. T. Watanabe and S. Kouno, "Mechanical Properties of TiB₂-CoB-Metal Boride Alloys," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**, 970-972 (1982).
14. T. Watanabe and S. Kouno, "Mechanical Properties of Hot-pressed TiB₂-ZrO₂ Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C-34 - C-36 (1985).