

무가압 소결법에 의한 β -SiC-ZrB₂계 導電性 複合體에 미치는 氣孔의 영향

주진영, 권주성, 신용덕
 圓光大學校 工科大學 電氣工學科

Effects of Porosity on the Properties of Pressureless Sintered β -SiC-ZrB₂ Electroconductive Ceramic Composites

Jin-Young Ju, Ju-Sung Kwon, Yong-Deok Shin.
 Dept. of Elec. Eng., WonKwang Univ.

Abstract - The effects of porosity on the pressureless sintered β -SiC-ZrB₂ composites with Al₂O₃ additions(4, 8, 12wt.%) under argon atmosphere were investigated. Relative density of β -SiC-ZrB₂ composites were decreased with the Al₂O₃ content. The relative density and fracture toughness of β -SiC-ZrB₂ with 4wt% Al₂O₃ are 93.2%, 1.323MPa·m^{1/2} respectively. The Vicker's hardness and flexural strength of β -SiC-ZrB₂ with 12wt.% Al₂O₃ are 0.492GPa, 261MPa respectively. Fracture toughness of β -SiC-ZrB₂ composites are directly propotional to relative density.

1. 서 론

SiC는 고온에서의 기계적 특성이 우수하여 고온 구조용재료로서 기대되는 소재이다. 그러나, 낮은 파괴인성(2.5-4MPa·m^{1/2})과 IV-IV 화합물의 강한 공유결합성으로 인한 난 소결성으로 인해 스트레스와 충격하에서의 그 응용이 제한되어졌다.¹⁾ S. Prochazka와 R. J. Charles²⁾는 1973년에 boron을 첨가하여 hot-pressing으로 boron-doped SiC를 제조하였으며, F. F. Lange³⁾는 1975년 Al을 첨가하여 hot-pressing으로 SiC의 난소결성을 보완하였다. SiC의 무가압소결법은 1973년 S. Prochazka⁴⁾에 의해 최초로 개발되었으며, 소결첨가체로서 boron과 carbon의 첨가로 밀도의 증가를 꾀하였다. 또한 1982년 M. Omori⁵⁾는 액상소결을 통해 고밀도의 SiC를 제조할 수 있는 가능성을 보였다. V. D. Kristic⁶⁾은 Al₂O₃를 첨가한 무가압소결과 CO gas 분위기에서 8MPa의 정도의 K_{IC}값을 보이는 획기적인 성장을 보여주고 있다. 이러한 SiC의 무가압소결에서 가장 중심이 되는 부분은 높은 수축률을 통한 밀도의 증가이다. 높은 수축률은 액상소결시의 모세관현상에 의해서 얻어지고 있으며, 기공의 감소에 따른 밀도의 증가는 그 복합체의 인성치의 증가로 이어지게 되는 것이다. 따라서, 본 논문에서는 아르곤 분위기에서 무가압소결법으로 제조한 β -SiC-ZrB₂계 도전성 복합체의 기공이 기계적 특성에 미치는 영향에 대하여

조사하였다.

2. 실험 방법

소결에 사용된 β -SiC와 ZrB₂는 독일 H. C. Starck사의 제품을 사용하였고, 소결첨가체로 쓰인 Al₂O₃는 일본 Showa Chemical INC., 사의 제품을 사용하였으며, 그 특성은 Table 1과 같다. 출발원료는 61Vol.%의 β -SiC에 39Vol.%의 ZrB₂를 혼합하고, 이 β -SiC-ZrB₂혼합물에 대한 4, 8, 12wt.%의 Al₂O₃를 첨가하여 제작하였다. β -SiC-ZrB₂의 이론밀도는 Rule of mixture에 의해서 구해졌으며 식 (1)과 같다.

$$D_C = V_{SiC} \times D_{SiC} + V_{ZrB_2} \times D_{ZrB_2} \quad (1)$$

[D_C:복합체의 이론 밀도, V_{SiC}, V_{ZrB₂} : SiC, ZrB₂의 부피비, D_{SiC}, D_{ZrB₂} : SiC, ZrB₂의 밀도]

밀도는 증류수를 이용한 아르키메데스법으로 5번 측정값의 평균값을 취하였다. 소결된 시편의 상 분석은 XRD[PW 1700 system, Philips]를 이용하여 분석하였고, Fracture Toughness[K_{IC}]값은

Table 1 Chemical composition

β -SiC [H. C. Starck, Germany]			
C	29.50-30.5%	Specific Surface Area	11.2-13.0 m ² /g
O	max.1.5%		
Al	max. 0.05%	Particle Size Distribution	D90 1.70 μ m D50 0.75 μ m D10 0.30 μ m
Ca	max. 0.01%		
Fe	max. 0.05%		
Green Density	1.55-1.75g/cm ³		
ZrB ₂ [H. C. Starck, Germany]			
B	19.3 %	Fe	970 ppm
C	1000 ppm	Hf	1.8 %
O ₂	7400 ppm	Particle Size	<10 μ m
N ₂	400 ppm	Distribution	99.0 %
Al ₂ O ₃ [Showa Chemical INC., Japan]			
SiO ₂	max. 0.01%	Na Assay	max. 0.3%
Fe	max. 0.01%		min. 99.5%

Vicker's 미소경도시험기[Matsuzawa, Model DVK-2, Japan]를 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 Indentation Method로 각 시편당 4회 측정하였다. 파괴인성치는 Lawn & Fuller식(2)으로 계산하였다.

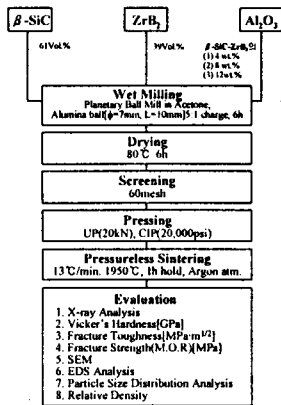


Fig. 1 Flow diagram of experimental process of β -SiC-ZrB₂ composites with Al₂O₃ addition.

$$K_{IC} = \frac{1}{(\pi^{3/2} \tan \theta)} \cdot \frac{P}{C^{3/2}} \quad [MPa \cdot m^{1/2}] \quad (2)$$

fracture strength(M.O.R)은 3-point bending test로 시편크기 3×4×25[mm]로써 표면은 10[μm]의 diamond paste로 최종연마후 재료시험기[Instron, Model 4204]를 이용하여 측정하였다. 미세구조 및 crack propagation분석은 Murakami's reagent로 처리되어진후 SEM[JSM-840A, Japan]으로 분석하였으며, EDS분석을 통하여 혼합물의 정밀한 조성과, particle size distribution analyzer [Malvern 3600E, England]를 이용하여 미립자 크기를 분석하였다. 본 실험공정의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

β -SiC-ZrB₂에 Al₂O₃를 첨가한 혼합물을 ball mill한 후의 입도 크기는 세가지 시편 모두 1.5~1.9μm의 범위에 있다. 상대밀도는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 4wt.%에서 가장 높고, Al₂O₃의 첨가량이 높아질 수록 감소하는 결과를 보이고 있다. 이는 Al₂O₃첨가량이 많을수록, 액상소결이 미소하게 일어났지만 shrinkage현상과 β -SiC의 grain이 충분히 성장하지 못해 기공이 형성된 것으로 사료된다. EDS분석과 Fig. 3에 나타난 바와 같이 SiC와 ZrB₂, Al₂O₃는 서로 반응하지 않고 Al₂O₃의 첨가량이 많아질 수록 2θ가 35°~45° 부근에서 Al₂O₃의 피크치가 높아짐을 알 수 있다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 파괴인성치는 4wt.%에서 max.가 1.577, min.가 1.076 이며, 평균은 1.323MPa·m^{1/2}로 가장 높게 나타나고, Vicker's Hardness는 12wt.%에서 max.가 4.98, min.이 4.686 이며 평균은 4.8255GPa로 가장높게 나타남을 알 수 있다. 상대밀도가 높을수록 파괴인성치는 크고, 작을수록 경도는 높게 나타난다. Fig. 5는 3-point bending test로 행한 MOR측정 결과로 Al₂O₃ 첨가량에 따라 측정치가 높아짐을 알 수 있다.

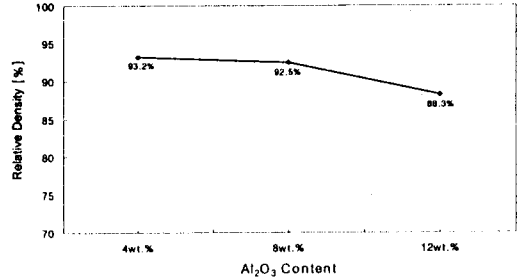


Fig. 2 The Relative Density of β -SiC-ZrB₂ composites as a function of Al₂O₃ content.

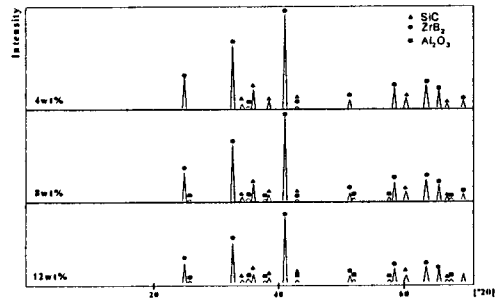


Fig. 3 X-ray diffraction analysis

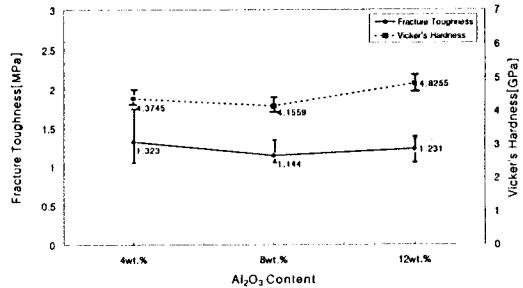


Fig. 4 Hardness and fracture toughness of β -SiC-ZrB₂ composites as a function of Al₂O₃ content.

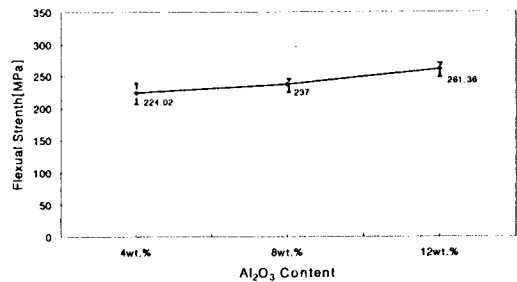


Fig. 5 three-point flexural strength of β -SiC-ZrB₂ composites as a function of Al₂O₃ content
3-point bending test를 한 시편의 파단면은 Fig. 6의 SEM 사진과 같다. 그림에 나타난바와 같이 β -SiC-ZrB₂복합체는 많은기공을 함유하고 있다.

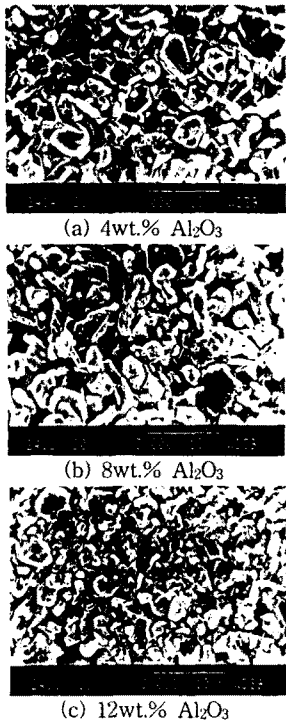


Fig. 6 SEM micrographs of the fracture surface of β -SiC-ZrB₂ composites.

Fig. 7은 Vicker's indentor에 의해 형성된 crack의 진행을 나타낸 사진이다. 그림에 나타난 바와 같이 crack은 거의 입내파괴를 일으키지 않고 입계파괴를 일으키며 ZrB₂입자를 비껴가는 균열편향을 보이고 있다. crack은 matrix상과 첨가상의 열팽창계수와 탄성률의 차이에 따른 응력이 발생하여 입계로 균열전파가 일어나지만, Fig. 6에 나타난 바와 같이 기공이 대부분 β -SiC와 ZrB₂의 입계에 형성되기 때문에 crack deflection과 crack bridging이 더욱 심하게 나타나는 것으로 사료된다. 2000℃에서 hot-press법으로 제조한 SiC단일상은 입내파괴가 일어나 crack deflection이나, crack bridging이 일어나지 않지만, 평균인성치 K_{Ic} 가 2.85MPa·m^{1/2}으로 나타난 것은 상대밀도가 99%로 기공이 거의 존재하지 않기 때문이다.⁷⁾ 따라서, 기공이 많을수록 상대 밀도 값은 낮으며, 크랙진전은 쉽게 일어나기 때문에 파괴인성치는 낮아지는 것으로 사료된다.

4. 결 론

1. SiC와 ZrB₂, Al₂O₃는 서로 반응하지 않고 Al₂O₃의 첨가량이 많아질 수록 2θ가 35° 45° 부근에서 Al₂O₃의 피크치가 나타난다.
2. 파괴인성치는 Al₂O₃가 4wt.%에서 1.323MPa로 가장 높게 나타나고, Vicker's Hardness는 12wt.%에서 4.8255GPa로 가장 높게 나타난다. 따라서, 상대밀도가 높을수록 파괴인성치는 크고, 작을수록 경도는 높게 나타난다.

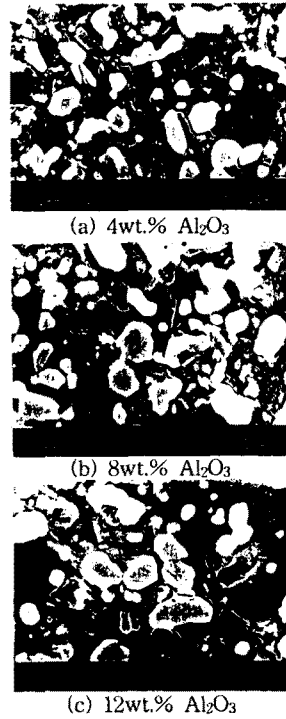


Fig. 7 Crack propagations of the β -SiC-ZrB₂ composites induced by Vicker's Indenter.

[참고문헌]

1. Y. W. Kim and J. G. Lee, "Properties of Electrical Discharge Machinable SiC-TiB₂ Composites", The Korean J. Ceram., 1 [3], PP.125-130, 1995.
2. S. Prochaska and R. J. Charles, "Strength of Boron-Doped Hot-Pressed Silicon Carbide", Am. Ceram. Soc. Bull., 52 [12], PP.885-891, 1973.
3. F. F. Lange, "Hot-Pressing Behaviour of Silicon Carbide Powders with Addition of Al₂O₃", J. Mater. Sci., 10 [2], PP.314-320, 1975.
4. S. Prochaska, "Ceramic for High Performance Applications", Ed. by J. J. Burke, A. E. Gorum and R. N. Katz, Brook Hill Publishing Co., Ma, PP. 7-13, 1974.
5. M. Omori and H. Takei, J. Am. Ceram. Soc., 65, C92, 1982.
6. V. D. Krstic, "Optimization of Mechanical Properties in SiC by Control of the Microstructure", MRS Bulletin, PP.46-48, 1995.
7. Y. D. Shin and Y. G. Park, "Properties of Hot-Pressed SiC-ZrB₂ Electroconductive Ceramic Composites", KIEE Vol. 46 No. 4, PP.566-572, 1997.