

β -SiC-ZrB₂ 복합체의 파괴인성 증진연구**A Study on Improvement of Fracture Toughness of β -SiC-ZrB₂ Composites**

신 용덕, 주 진영, 윤 세원, 황 철, 송 준태
Yong-Deok Shin, Jin-Young Ju, Se-Won Yoon, Chul Hwang, Joon-Tae Song

원광대학교 공과대학 전기전자공학부
* 성균관대학교 공과대학 전기전자 및 컴퓨터공학부
School of Electrical and Electronic Engineering, WonKwang University
* School of Electrical and Computer Engineering, Sung Kyun Kwan University.

Abstract

The effect of Al₂O₃+Y₂O₃ additives on fracture toughness of β -SiC+ZrB₂ composites by hot-pressed sintering were investigated. The β -SiC+ZrB₂ ceramic composites were hot-pressed sintered and annealed by adding 1, 2, 3wt% Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4wt%) powder as a liquid forming additives at 1950°C for 4h.

In this microstructures, no reactions were observed between β -SiC and ZrB₂, and the relative density is over 90.79% of the theoretical density and the porosity decreased with increasing Al₂O₃+Y₂O₃ contents.

Owing to crack deflection and crack bridging of fracture toughness mechanism, the fracture toughness showed the highest of 5.5328MPa · m^{1/2} for composites added with 2wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature.

But the standard deviation of fracture toughness of specimens decreased with increasing Al₂O₃+Y₂O₃ contents and showed the highest of 0.8624 for composite with 1wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives.

Key words : Porosity, Crack deflection, Crack bridging, Standard deviation

1. 서 론

2800°C의 고융점을 지닌 SiC는 열화학적으로 안정한 IV-IV화합물 반도체로 열전도성, 열충격저항성, 강도와 내산화성이 우수하지만¹⁾ 강한 공유결합으로 인한 낮은 확산률 때문에 소결 원조제 없이 높은 소결밀도를 얻을 수 없고, 1000°C이하에서는 전기저항률이 β (-)저항온도계수이기 때문에 온도 상승과 함께 전류를 억제할 수가 없어 과열이 발생한다²⁾.

천이 금속의 붕화물인 ZrB₂는 일반적으로 3200°C의 고융점, 높은 경도, 금속적인 도전성과 구조된 철과 slag에 대한 뛰어난 부식저항을 지녔지만 고온의 도전재료로 사용할 경우 강도 및 내산화성 등의 부족점이 문제가 된다³⁾.

따라서 SiC와 ZrB₂를 복합화함으로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온 및 고온용 도전재료로써 필요한 특성을 지닌 SiC-ZrB₂계의 복합체를 개

발할 수 있다.

본 연구에서는 β -SiC와 ZrB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 1, 2, 3wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 1850°C에서 hot-pressing 후 1950°C에서 4시간 동안 annealing을 통하여 α -SiC grain의 성장을 피하였다. Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β -SiC+ZrB₂ 복합체의 상대밀도, 파괴인성과 SEM에 대하여 조사하였다.

2 실험방법**2.1 출발 원료 및 혼합**

본 실험에서 사용된 β -SiC와 ZrB₂는 독일 H. C. Starck사의 제품을 사용하였고, 소결첨가제로 쓰인 Al₂O₃와 Y₂O₃는 각각 일본 Showa Chemical Inc.사의 제품과 미국 Aldrich Chemical Company, Inc.사의 제품을 이용하였다.

출발원료는 β -SiC에 ZrB₂를 혼합하고, 이 혼합

물에 1, 2, 3wt%의 $Al_2O_3+Y_2O_3$ (6 : 4 mixture of Al_2O_3 and Y_2O_3)를 첨가하였다. 이렇게 준비된 시료는 아세톤 용액으로 polyurethane jar에서 SiC 볼(10, 20 ϕ), 1:5 charge을 사용하여 24시간 동안 planetary ball milling을 시킨 후 잘 건조시켰다. 건조된 시료는 60mesh 망체로 sieve를 하였다.

2.2 소결

β -SiC-ZrB₂에 $Al_2O_3+Y_2O_3$ (6 : 4 mixture of Al_2O_3 and Y_2O_3)를 1, 2, 3wt%씩 각각 혼합하여 sieve된 분말을 흑연 몰드에 넣고 흑연 유도가열식 가압소결로[Astro, California, U.S.A]로 argon gas 분위기에서 소결시켰다.

소결방법은 1950 $^{\circ}C$ 까지 분당 10 $^{\circ}C$ 로 승온하고, 1950 $^{\circ}C$ 에서 4시간 동안 annealing 한 다음 분당 12.8 $^{\circ}C$ 로 냉각 시켰다. 여기에서 온도측정은 spot thermometer [TR-630A, Japan]을 사용하여 측정하였다.

승압은 1000 $^{\circ}C$ 에서 5.55MPa를 주고 매 40 $^{\circ}C$ 씩마다 0.97MPa를 승압하여서 1820 $^{\circ}C$ 까지 25MPa를 가한 뒤 1850 $^{\circ}C$ 까지 약 3분간 유지한 다음 1850 $^{\circ}C$ 에서 압력을 풀어주었다.

승온 및 냉각 프로그램을 Fig. 1에 나타내었으며, β -SiC에 ZrB₂를 혼합하고 이 혼합물에 $Al_2O_3+Y_2O_3$ (6 : 4 mixture of Al_2O_3 and Y_2O_3)를 1, 2, 3wt%씩 첨가한 시편을 각각 SZ-AY₁, SZ-AY₂, SZ-AY₃로 명명한다.

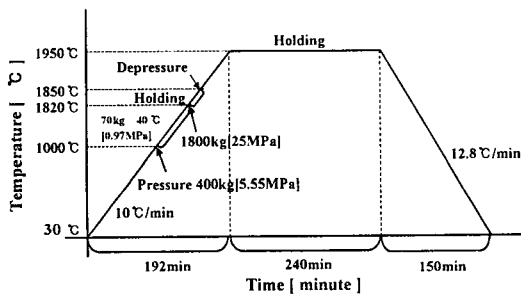


그림 1 승온 및 냉각 프로그램
Fig. 1 Heating & cooling schedule

2.3 물성 측정

β -SiC+ZrB₂에 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 rule of mixture에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 아르키메데스법

으로 SZ-AY₁, SZ-AY₂와 SZ-AY₃ 세 개의 시편 당 6개의 sample을 취하여 각 sample당 5회 측정값의 평균값을 취하였다.

소결된 시편의 fracture toughness[K_{1c}] 값은 Vicker's 미소경도시험기[Model DVK-2, Matsuzawa, Japan]를 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 indentation method로 각 시편 당 5회 측정하였다. 경도 및 파괴인성은 A. G. Evans & T. R. Wilshaw식⁴⁾으로 계산하였다.

crack propagation의 거동은 Murakami's reagent⁵⁾로 처리되어진 후 SEM[JSM-840A, Jeol, Japan]으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상대밀도

Fig. 2에서 보여지듯이 상대밀도는 SZ-AY₁, SZ-AY₂, SZ-AY₃ 세 개의 시편에 대해 6개의 sample를 취하여 각 sample당 5회 실험한 측정치를 평균하였으며, 3wt%에서 97.3%로 가장 높고, $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 porosity는 9.21→4.54→2.7%로 감소하고 있다. 이러한 기공은 Fig. 4와 5에서도 관찰되고 있다.

이것은 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 SiC와 Al_2O_3 , Y_2O_3 의 액상반응으로 나타난 액상소결의 증진이 많이 이루어졌기 때문이다.

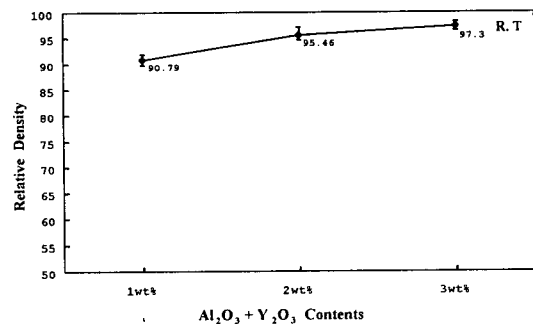


그림 2 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가한 β -SiC-ZrB₂의 상대 밀도
Fig. 2 Relative density of the β -SiC+ZrB₂ with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents.

3.2 파괴인성

Fig. 3은 비커스 압인법으로 경도를 5회 측정하여 A. G. Evans & T. R. Wilshaw의 식으로 파괴인성치를 계산하여 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것이

며 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 2wt%가 평균 $5.5328\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 으로 가장 높게 나타나고 있다.

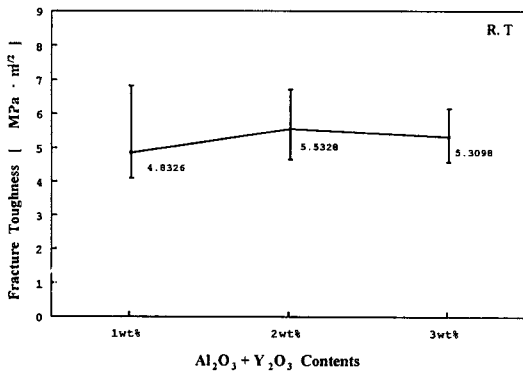
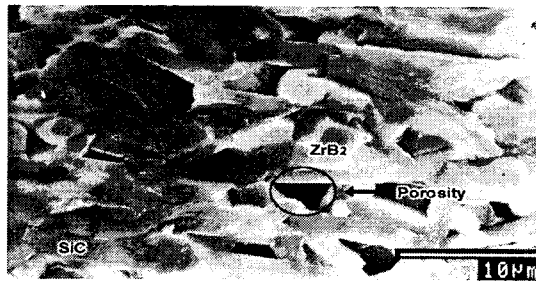


그림 3 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 β -SiC-ZrB₂의 파괴인성

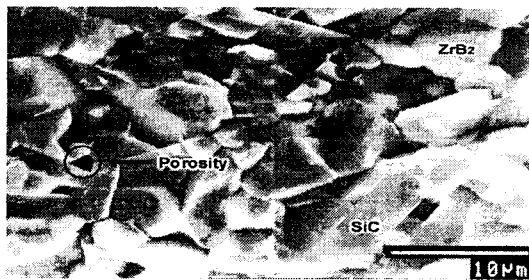
Fig. 3 Fracture toughness of the β -SiC+ZrB₂ with $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ contents.

Fig. 4는 파단면을 예칭한 SEM 사진들이다. Fig. 4와 5에서 하얀 입자가 ZrB₂이고 회색 매트릭스 부분이 SiC로 나타나고 있다.

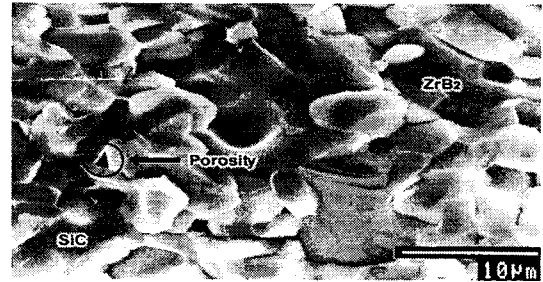
상대밀도의 결과에서도 보여졌듯이 Fig. 4에서보면 SZ-AY₁에서 pore가 가장 많이 나타나고 있고, SZ-AY₃에서 pore가 가장 적게 나타나고 있다.



(a) SZ-AY₁



(b) SZ-AY₂

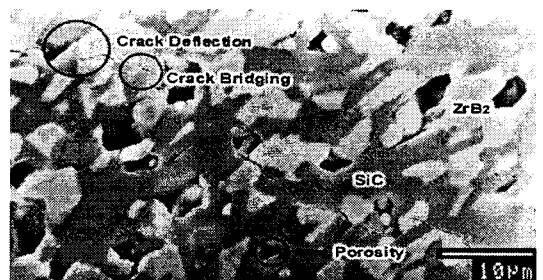


(c) SZ-AY₃

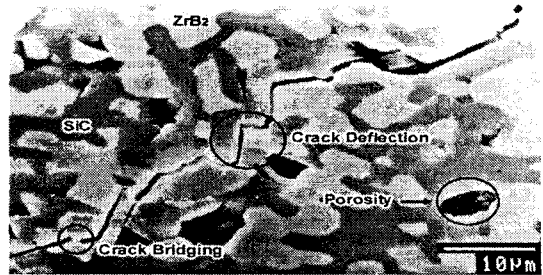
그림 4 파단면 SEM 사진

Fig. 4 SEM micrographs of the fracture surface

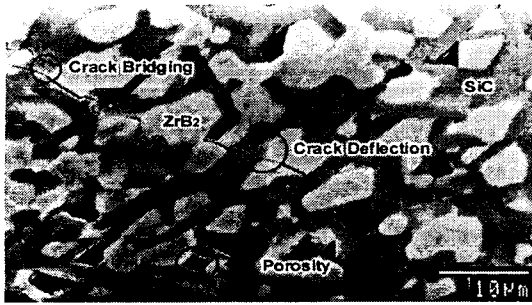
Fig. 5는 비커스압인법에 의해 나타난 파괴거동을 살펴본 SEM 사진들이다. 파괴인성 값은 SZ-AY₂일 때 가장 크게 나타나는데 이것은 Fig. 5에서 나타나듯이 SZ-AY₁과 SZ-AY₃는 파괴강도를 증가시키는 mechanism들 중에 crack deflection현상과 crack bridging현상이 아주 미세하게 보이면서 입내를 거의 직선적으로 지나는 형태를 보이지만 SZ-AY₂는 crack deflection현상과 crack bridging현상이 SZ-AY₁과 SZ-AY₃보다 더 많이 나타나고 있다. SZ-AY₁, SZ-AY₂와 SZ-AY₃ 모두가 크랙진전이 주로 입계파괴를 보여주지만 ZrB₂ 입자가 응집된 부분을 지나가는 약간의 입내파괴를 일으키는 현상도 나타나고 있다.



(a) SZ-AY₁



(b) SZ-AY₂



(c) SZ-AY₃

그림 5 파괴거동 SEM 사진

Fig. 5 SEM micrographs of crack propagation

crack deflection의 빈도는 SZ-AY₁와 SZ-AY₃보다 SZ-AY₂가 많이 나타나고 있고, 입내파괴의 경우는 SZ-AY₂가 가장 적게 나타나고 있기 때문에 SZ-AY₂의 파괴인성 값이 높게 나타나고 있다.

SZ-AY₂일 때 파괴인성치가 최고를 나타내고 있지만, 값들의 표준편차를 계산해보면 SZ-AY₁, SZ-AY₂와 SZ-AY₃의 각각 표준편차는 0.8624, 0.6156, 0.4367로 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가하면서 점차 줄어들면서 분포도가 평균값 근처로 밀집되어지는 현상이 나타나고 있다.

Fig. 3에서도 보여지듯이 SZ-AY₂의 파괴인성치가 평균값에서 최고를 나타내더라도 SZ-AY₃의 평균값과는 큰 차이를 보이고 있지 않지만, 분포도 면에서 보면 SZ-AY₃보다는 산포도가 넓게 분포되어 나타나고 있다. 이러한 관점에서 보면 꼭 SZ-AY₂가 SZ-AY₃보다 파괴인성치가 높다고 볼 수 없다.

4. 결 론

β -SiC+ZrB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)의 첨가량을 1, 2, 3wt%로 변화시켜 고온가압과 4시간 동안 annealing에 의하여 소결한 복합체의 상대밀도와 파괴인성 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

복합체의 상대밀도는 첨가제인 Al₂O₃+Y₂O₃ 첨가가 증가할수록 porosity는 9.21→4.54→2.7%로 감소하고 있다.

파괴인성치는 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 1, 2, 3wt%일 때 각각 4.8326, 5.5328, 5.3098MPa·m^{1/2}로 나타나고 있으며 첨가량이 2wt%일 때 가장 높게 나타나고 있다. 파괴인성치의 표준편차는 1wt%일 때 가장 높고, 3wt%일 때 가장 낮게 나타나고 있다.

[참 고 문 헌]

- 1) Patricia A. Hoffman, "Thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composites" M. S Thesis, 1992.
- 2) Hideto Hashiguchi and Hisashi Kimugasa, "Electrical Resistivity of α -SiC Ceramics Added with NiO" *J. Ceram. Soc. Japan*, 102[2], pp. 160-'64, 1994.
- 3) M. Nakamura, I Shigematsu, K. Kanayama and Y. Hirai, "Surface Damage in ZrB₂-based Composite Ceramics Induced by Electro-Discharge Machining" *J. Mater. Sci.*, 26, pp. 6078-6082, 1991.
- 4) A. G. Evans and T. R. Wilshow, "Quasi-Static Solid Particle Damage in Brittle solids-1. Observation Analysis and implication" *Acta Metallurgica*. Vol. 24, pp. 939-956, 1976.
- 5) M. A. Mulla and V. D. Kristic, "Pressureless Sintering of β -SiC with Al₂O₃ Additions" *J. Mater. Sci.*, 29, pp. 934-935, 1994.