

SPS법에 의한 SiC-ZrB₂ 복합체의 특성에 미치는 몰드의 영향

신용덕*, 이정훈*, 박진형*, 주진영*, 이희승**
원광대학교*, 군장대학교**

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

Yong-Deok Shin*, Jung-Hoon Lee*, Jin-Hyoung Park*, Jin-Young Ju* and Hee-Seung Lee**
Wonkwang University*, Kunjang College**

Abstract - Conductive SiC-ZrB₂ composites were produced by subjection a 40:60(vol%) mixture of zirconium diborided (ZrB₂) powder and β-silicon carbide (SiC) matrix to spark plasma sintering (SPS) under argon atmosphere. Inner diameters of graphite mold were 15mmφ and 20mmφ, respectively.

The relative densities of 15mmφ and 20mmφ sample were 99.4% and 97.88%, respectively. Reactions between β-SiC and ZrB₂ were not observed via x-ray diffraction (hereafter, XRD) analysis. The result of FE-SEM of fracture face of 15mmφ sample was intergranular fracture and that of 20mmφ sample was transgranular fracture. Because the fracture strength of 15mmφ sample was much higher than that of 20mmφ sample. The electrical resistivity, $9.37 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ of 15mmφ sample was higher than that, $6.17 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ of 20mmφ sample because of densification.

Although sintering condition of SPS is same, the properties of sintered SiC-ZrB₂ compacts were changed according to inner diameter of graphite mold.

1. 서 론

SiC와 철이금속 봉화물의 난소결성의 문제들을 해결하기 위해 S. Prochazka[1]는 고상소결방법으로 2100°C 이상에서 외부의 가압 없이 소량의 붕소와 탄소의 첨가를 통하여 고밀도로 소결이 가능하였지만, 낮은 기계적 특성을 나타내었다. 낮은 기계적 특성을 높이기 위하여 소결온도를 100°C 낮춘 2000°C의 높은 온도에서 30MPa로 가압한 고온 가압소결법을 통하여 기계적 강도를 높였다.

또한 치밀화 방법으로 Al₂O₃와 Y₂O₃ 첨가에 의한 액상소결 기구는 이들 산화물 첨가제가 2000°C 이하의 비교적 저온에서 액상을 형성하여 입자 재배열과 용해-재석출 과정을 통한 치밀화 방법이 연구 되었다[2]. 이와 같이 액상소결법은 고상소결법에 비하여 낮은 소결 온도, 강도와 파괴인성이 우수하게 나타나고 있지만, 여전히 많은 소결시간과 높은 소결 온도가 요구되고 있어 대량 생산과 에너지 효율 측면에서 개선할 사항들이 많이 남아 있다.

위와 같은 문제점을 개선하기 위하여 새롭게 등장한 방전 플라즈마 소결법인 SPS(spark plasma sintering)는 압분체의 입자간에 직접 펄스 상의 전기에너지를 투입하여, 불꽃방전에 의해 순식간에 발생하는 고온플라즈마(방전플라즈마)의 고에너지를 열확산 및 전기장의 작용 등에 효과적으로 응용할 수 있기 때문에 열적 효율성이 높고, 낮은 온도에서 단시간에 소결이 가능하다.

하지만 SPS에 관한 많은 실험 결과의 문헌에 의하면 소결체의 밀도 요인은 아직도 불분명하고 체계적인 조사에 한계성을 나타나고 있다 [3-4].

본 논문은 방전 플라즈마 소결에서 몰드의 크기를 변화시켜 SiC-ZrB₂ 복합체를 제조하였고, 몰드 크기에 따른 SiC-ZrB₂ 복합체의 소결특성분석을 위해 XRD, 상대밀도, FE-SEM, 곡강도, 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 중류수와 함께 SiC분(10mmφ, 20mmφ), 1:5 비율을 사용하여 24시간 동안 planetary 볼 밀링을 시킨 후 100°C에서 12시간 동안 건조시키고, 60mesh로 체가름을 하였다.

2.2 SPS제조

graphite mold에 건조된 SiC-ZrB₂ 혼합 분말을 장입 후 SPS법을 이용한 소결장치 PAS-H3000(EITek Co. Ltd., Korea)과 Dr. sinter 515S(Sumitomo Coal Mining Co., Japan)를 사용하여 1500°C에서 Argon 가스 분위기에서 50MPa의 일축가압상태에서 소결하였고, 상승온도의 기준은 몰드 표면을 기준으로 피로메타를 이용하여 측정하였다. 이때 SiC-ZrB₂ 복합체의 두께는 5mm가 되도록 설계하였고, graphite mold의 내경을 각각 15mmφ, 20mmφ로 소결된 시편을 15mmφ, 20mmφ으로 명명하였다.

2.3 물성측정

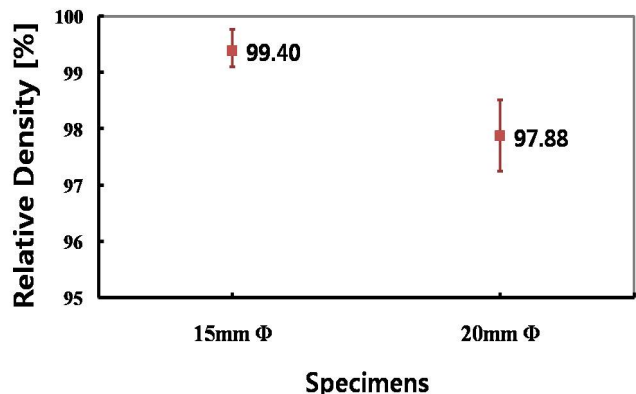
mold의 내경 크기를 달리하여 소결된 SiC-ZrB₂ 복합체는 Archimedes 법을 이용하여 밀도를 시편 당 5회 구하고, 이론밀도는 혼합법칙에 의해서 구하여 상대밀도를 산출해 냈다.

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. 전기저항률은 상온에서 EDM가공한 시편으로 Pauw법 [5]을 이용하여 각 시편을 250회 측정하여 전기저항률을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상대밀도

그림 1과 같이 15mmφ 시편은 99.40%로 매우 높은 치밀성을 보여 주고 있으며, 20mmφ 시편은 97.88%로 15mmφ 보다 낮은 치밀성을 보여 주고 있다.



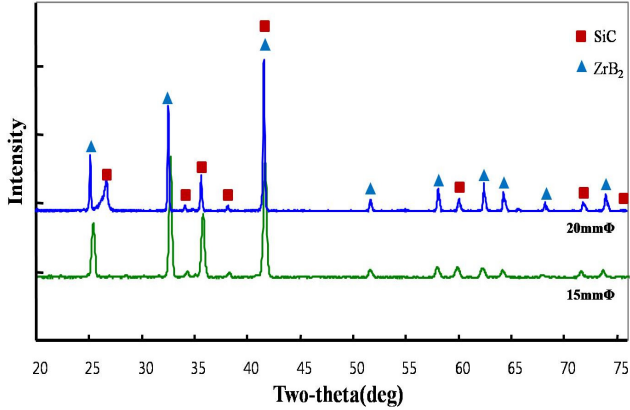
<그림 1> SiC-ZrB₂ 복합체의 상대밀도

mold의 내경이 달라진다면 같은 조건에서 SPS법을 이용하여 소결 시 다른 특성이 나타난다는 것을 보여주고 있다. SPS법은 punch 양단에 저전압 인가를 통한 대전류가 흐르고, 이 대전류의 일부는 graphite로 구성된 mold와 punch에 흘러 graphite 자체에서 Joule열이 발생되고, 다른 일부는 소결분말에 흘러 소결분말의 저항성에 따라 Joule열 또는 방전플라즈마 현상이 동시에 발생되어 고온에서 소결된다. 이때 몰드의 크기에 변화는 소결체의 크기를 변화 시키게 되고, mold와 소결체간의 전류밀도 분포 역시 달라지게 됨으로써 치밀화에도 영향을 미칠 것으로 예측된다.

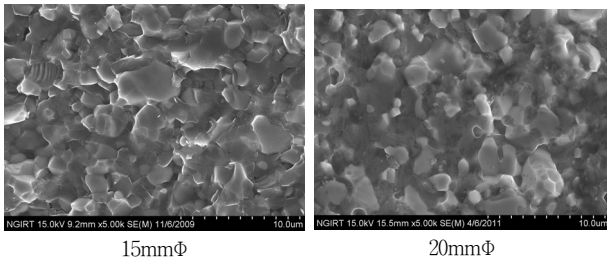
3.2 상분석 및 미세구조

그림 2는 SiC-ZrB₂복합체의 XRD분석결과이다. 모든 Peak같은 SiC와 ZrB₂ 모두 나타나고 있으며, Aragn 분위기에서 소결 시 SiC와 ZrB₂의 사이에서의 반응은 일어나지 않은 것으로 판단된다.

그림 3은 SPS법으로 소결된 15mmΦ와 20mmΦ 시편의 파단면을 FE-SEM으로 측정하였다. 그림 3에서 파단면의 FE-SEM는 상대밀도의 경향성을 따르고 있다.



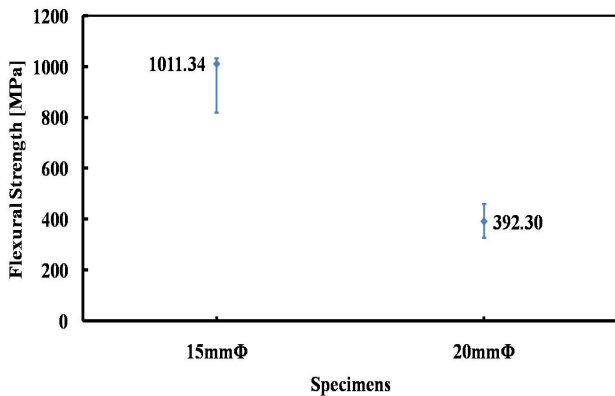
〈그림 2〉 SiC-ZrB₂ 복합체의 XRD



15mmΦ 20mmΦ

〈그림 3〉 SiC-ZrB₂ 복합체의 FE-SEM

3.3 기계적 강도



〈그림 4〉 SiC-ZrB₂ 복합체의 곡강도

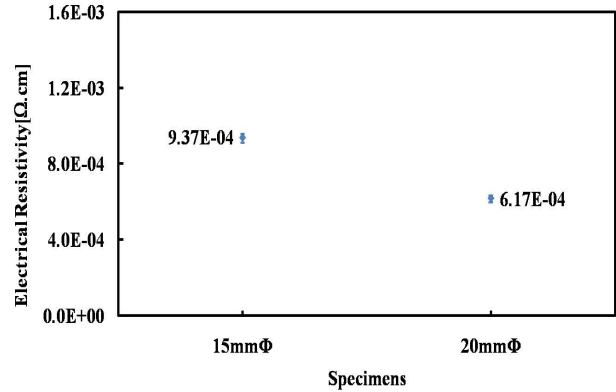
15mmΦ와 20mmΦ 시편의 곡강도 실험을 한 결과를 나타낸 그림 4는 20mmΦ 시편의 곡강도는 15mmΦ의 곡강도 보다 현저히 낮은 것으로 보인다. 이것은 그림 1에 나타난 상대밀도의 경향성을 따르고 있다.

3.4 전기저항률

그림 5는 상온에서 SiC-ZrB₂ 복합체의 소결시편 크기에 따른 체적 전기저항률을 나타내고 있다. 20mmΦ 시편 보다 치밀화가 높은 15mmΦ 시편에서 체적전기저항률이 높게 나타났다. 15mmΦ에서 ZrB₂의 chain formation이 낮게 형성된 것으로 사료된다. 소결체의 체적 전기저항은 graphite(약 $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) 보다 낮은 것으로 보아 소결과정 중 graphite 보다는 소결체의 전류 밀도가 높을 것으로 사료된다. 체적전기

저항률이 낮은 소결체에서는 mold보다 전류가 많이 흐르고, mold의 내경이 15mmΦ보다 20mmΦ에 더 많이 흐르므로 ZrB₂ 입자간의 neck 형성 후 neck 부분에서 Joule에 의해 ZrB₂ 입자간의 chain formation의 형성이 높게 나타나 체적 전기저항률이 낮아진 것으로 보인다.

SPS법은 punch 양단에 저전압 인가를 통한 대전류가 흐르게 되는데 대부분의 전류는 체적 전기저항률이 낮은 소결체에 흐르고, 일부는 mold에 흘러 Joule열을 발생시킨다. 여기서 mold의 내경이 20mmΦ의 전류량은 15mmΦ보다 높지만, 전체 시편과 mold에 발생하는 Joule열은 상대적으로 낮아지게 되므로 20mmΦ 시편의 치밀화가 15mmΦ보다 낮아진 것으로 사료된다.



〈그림 5〉 SiC-ZrB₂ 복합체의 체적전기저항률

4. 결 론

β-SiC와 ZrB₂의 혼합비율은 60vol.%,40vol.%이고, 방전플라즈마소결 (SPS)조건을 동일하게 하였고, 몰드의 내경을 15mmΦ와 20mmΦ이다.

1) SiC-ZrB₂ 복합체의 상대밀도는 각각 99.40, 97.88%으로, 몰드 내경이 작은 15mmΦ 시편의 상대밀도보다 오히려 낮게 나타났다.

2) XRD에서는 SiC와 ZrB₂ 상만 나타나는 것으로 보아 화학적 반응은 이루어지지 않은 것으로 보인다.

3) FE-SEM 결과는 상대밀도의 경향성을 따르고 있다.

4) SiC-ZrB₂ 복합체는 치밀화가 높은 15mmΦ 시편의 체적 전기저항률 $9.37 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 은 20mmΦ 시편의 값 $6.17 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 보다 오히려 높게 나타났다.

SPS소결 시 같은 소결조건을 가지고 있다고 하더라도 몰드의 내경이 달라짐에 따라 치밀화 및 전기적, 기계적 특성이 달라짐을 알 수 있다.

[참 고 문 헌]

- [1] S. Prochazka, "Sintering of Silicon Carbide", General Electric Report 73CRD325, 1973.
- [2] Y. D. Shin and J. Y. Ju, "Effect of Annealing Temperature on Microstructure and Properties of the Pressureless-Sintered SiC-ZrB₂ Electroconductive Ceramic Composites", Trans. KIEE, Vol. 55C, No. 9, pp. 434-441, 2006.
- [3] Xiaoyan Song, w 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.
- [4] Shu-Qi Guo, w,z Toshiyuki Nishimura, y Yutaka Kagawa, z,z and Jenn-Ming YangJ, "Spark Plasma Sintering of Zirconium Diborides", J. Am. Ceram. Soc., 91 [9], pp. 2848 - 2855, 2008.
- [5] L. J. Vander Pauw, "A method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Disc of Arbitrary Shapes", Philips Res. Repts, Vol. 13, No. 1, pp. 1-9, 1958.