

Sintering characteristics of monolithic ZrB_2 and ZrB_2 -ZrC composite

Kyoung Hun Kim and Kwang Bo Shim

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

(Received February 24, 2000)

Abstract The sintering behaviour of monolithic zirconium diboride (ZrB_2) and ZrB_2 -based composite (ZrB_2 -ZrC) were studied using a pressureless sintering technique. The specimens were prepared using commercially available ZrB_2 and ZrC powder which were pressed and subjected to pressureless sintering. The effects of lanthanum and neodymium used as sintering aids in the sintering processes were investigated. The sintered specimens were characterized using X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. The ZrB_2 specimen prepared using and addition of 1 wt% lanthanum and pressurelessly sintered at 2,200°C showed the maximum relative density of 96%. The ZrB_2 -ZrC composite specimen without the addition of any sintering aids exhibits the maximum sintered density but contains significantly detectable amount of secondary phase.

단일상 ZrB_2 및 ZrB_2 -ZrC 복합체의 소결특성

김경훈, 심광보

한양대학교 세라믹공학과, 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

(2000년 2월 24일 접수)

요 약 상압 소결법(pressureless sintering)법을 이용하여 희토류 원소인 lanthanum과 neodymium을 소결조제로서 첨가하여 단일상 ZrB_2 및 ZrB_2 -ZrC 복합체를 제조하여 그 소결거동과 미세구조에 대하여 X-선회절분석, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 조사하였다. 소결체의 특성은, 단일상 ZrB_2 의 경우 2200°C에서 La 1 wt%가 첨가된 경우에 상대밀도 96% 정도의 고밀도 소결체를 얻을 수 있었으며, ZrB_2 -ZrC 복합체의 경우 소결 조제를 첨가하지 않은 경우에 가장 높은 밀도의 소결체를 얻을 수 있었다.

1. 서 론

붕화물은 고융점과 고경도를 가지며 낮은 자유에너지를 가지기 때문에 많은 열악한 환경에서도 우수한 안정성을 나타낸다. 또한 열전도성이 높고 비저항이 약 $5\sim 80 \mu\Omega\cdot cm$ 로 거의 금속과 비슷한 값을 가지는 등 우수한 특성을 가지고 있다[1-2]. 이 중 친이금속 borides은 비교적 많은 연구가 수행되어 왔으며, 특히 TiB_2 는 용융 Al과 cryolite (Na_3AlF_6)에 높은 화학적 침식저항을 갖는 전도체로서 컷 음성이 좋아 Al 생산용 Hall-Heroult cell에 사용되고 있으며 고경도와 높은 Young's modulus 그리고 우수한 고온강도를 이용하여 cutting tool, wear resistance 재료로써 응용되고 있다[3-5]. 이에 반해 ZrB_2 에 대한 연구는 아직 미흡한 단계에 있다. 이는 일반적으로 ZrB_2 는 높은 용융온도 및 이방성에 의해 치밀한 소결체를 얻는 것이 대단히 어렵기 때문이다. 따라서 ZrB_2 의 응용가능성을 실현

하기 위해서는 ZrB_2 제조공정 특히 고밀도 소결조건이 확립되어야 한다.

ZrB_2 는 용융온도가 약 $3245^\circ C \pm 18^\circ C$ 로 화학적 안정성이 높고 용융금속 및 slag 등에 대한 내침식성이 우수하여 금속용융용 도가니, rocket nozzle, 산화방지 seals, 제련용 thermoweld tubes, 세라믹 엔진부품 등 고온재료 및 전기비저항이 상온에서 철과 비슷하여 도전성 재료로써 응용이 가능하며 발열체 및 MHD 원료로의 이용 가능성도 기대된다[3-7].

ZrB_2 가 낮은 소결도를 보이는 이유는, 첫째로 강한 공유 결합성으로 인한 높은 용융온도, 둘째로 자체 확산계수가 낮아 소결시 물질이동의 어려움, 셋째로 ZrB_2 의 결정구조에 따른 이방성, 그리고 마지막으로 소결중 결정립 사이의 misorientation에 기인한 미소결합 유발 등이다[1, 3-8]. 그러나 실제로 적절한 시간내에 소결이 충분히 진행되어 96% 정도의 상대 밀도를 갖는 소결체를 얻기 위해서는,

상압 소결시에는 2,600°C 이상의 고온이 요구되며, 가압 소결 시에도 2,000°C 이상의 고온을 필요로 한다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 Cr, Ni, Fe, Co 등의 활성이 강한 금속액상(active liquid)을 미량 첨가하여 소결 온도를 낮추고 소결체의 밀도를 증진시키고자 하는 연구가 보고되었다[9-11]. 그러나, Ni, Fe 등의 금속 첨가물을 첨가하여 소결한 TiB_2 의 연구 결과 첨가된 원이 금속이 결정입계에서 유리질상을 형성하는 경향이 있으며 이로 인하여 TiB_2 의 기계적·전기적 물성에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다[4, 5, 8, 12]. 본 연구에서는 La 또는 Nd 등의 희토류 원소를 소결조제로 사용하여 소결 특성 향상은 물론 소결체 결정입계면에서 결정상을 형성하도록 하여 결국 물성저하를 방지하고자 하는 것이다.

한편 borides의 소결에 있어서 다른 borides, nitrides 및 carbides와의 복합체를 형성하여 공용점을 형성함으로써 소결 온도를 낮추는 동시에 새로운 물성을 가지도록 하는 연구가 많이 진행되고 있다. ZrB_2 -ZrC계는 공용점이 연구자에 따라 조금씩 다르지만 $2830^\circ C \pm 15^\circ C$ 인 것으로 알려져 있다. 또한 Zr-B-C에 의해 형성되는 미량의 B_4C 는 TiB_2 의 경우에는 급격한 입상장을 억제하여 치밀화와 파괴인성을 증진시켰다고 보고되었지만[3] ZrB_2 에 대한 연구는 아직 제한적으로 이뤄지고 있기 때문에 정량화되어 있지 않다. Hexagonal 구조를 갖는 MB_2 (M: 금속원소)형 borides와 cubic 구조를 갖는 MC형 carbides는 hexagonal의 [0001] 방향과 cubic의 [110] 방향에서 서로 구조적으로 조화를 이룬다고 알려져 있다(Fig. 1). 이러한 구조적인 조화는 복합체의 치밀화에 상당한 도움을 주며 물성 증진에도 도움을 주는 것으로 보고되었다[13].

따라서 본 연구에서는 ZrB_2 의 고밀도 소결체 제조 조건을 확립하기 위해서 희토류계 액상 소결조제 첨가 및 ZrB_2 와 ZrC와의 복합체 형성을 최적조건을 연구하였다.

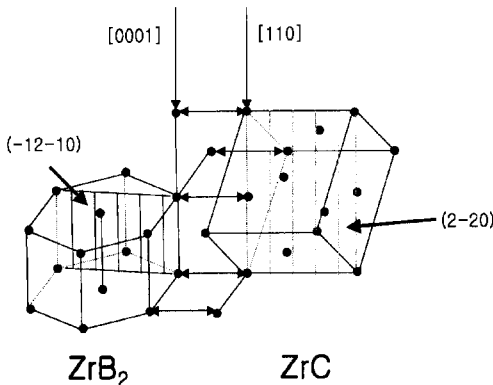


Fig. 1. Arrangement of Zr atoms at grainboundary between ZrB_2 and ZrC ²⁷⁾.

2. 실험 방법

ZrB_2 (일본, 고순도화학제, 순도 97%, 평균입도 9.5 μm)와 ZrC(일본, 고순도화학제, 순도 95%, 평균입도 3.5 μm) 분말은 소결성을 높이기 위해 zirconia jar와 zirconia ball(지름 3 mm)을 사용하여 에탄올 중에서 각각 8시간 동안 350 rpm으로 attrition milling을 하였다. Milling한 분말을 완전 건조 후에 주어진 조성(Table 1)에 따라서 혼합하였다. 혼합은 lanthanum(미국, Stream chemicals, 순도 99.9%, 평균입도 5 μm)과 neodymium(미국, Stream chemicals, 순도 99.9%, 평균입도 5 μm)의 산화를 막기 위해 glove box내의 Ar gas 분위기 중에서 마노 유틸과 유틸을 이용하여 아세톤으로 습식 혼합을 하였다. 혼합시에 성형성을 증진시키기 위해서 유기결합제인 PEG(polyethylene glycol, Shinyo pure chemicals Co., Ltd. #6000)를 첨가하였으며 혼합 후 상온 진공 중에서 건조하였다. 준비된 혼합물을 pellet 모양(8 mm \times 10 mm)으로 200 kg/cm²의 압력으로 일축가압성형한 후 2,200 kg/cm²의 압력으로 CIP(cold isostatic press)를 하여 성형체를 제작하였다. 이때 성형체의 밀도는 이론 밀도의 약 50~55% 정도이었다.

상압소결은 고순도 Ar gas 분위기에서 2,000~2,300°C의 온도에서 행하였다. 유기결합제인 PEG를 제거하기 위하여 800°C에서 진공 분위기로 1시간 유지한 후 고순도 Ar gas를 주입한 분위기에서 소결을 진행하였다. 승온 속도는 10°C/min으로 하였으며 소결 목적 온도에서 1시간 동안 유지한 후 로잉을 하였다.

소결체의 특성 평가를 위해 분말의 입도 분석, 소결체의 밀도 측정, XRD(X-ray diffraction) 분석, SEM 분석을 행하였다. 입도 분석은 powder를 초음파 진동기를 이용하여 에탄올에 분산시킨 후 입도분포측정장치(Honeywell, Model 9300 X100, USA)를 이용하여 측정하였다. Milling한 분말의 경우에는 2시간마다 시료를 채취하여 입도 분석을 행하였다. 소결체의 밀도측정은 gas pycono-meter를

Table 1
Chemical composition of mixtures [wt%]

	ZrB ₂	ZrC	La/Nd	PEG	Total
Monolithic ZrB ₂	99	-	0	1	100
	98.5	-	0.5	1	100
	98	-	1	1	100
	96	-	3	1	100
	94	-	5	1	100
ZrB ₂ -ZrC composite	59.4	39.6	0	1	100
	59.1	39.4	0.5	1	100
	58.8	39.2	1	1	100
	57.6	38.4	3	1	100
	56.4	37.6	5	1	100

이용하여 시편당 5회를 측정하여 평균값을 구하였다. 이때 각 조성의 이론밀도는 ZrB₂: 6.09 g/cm³, ZrC: 6.36 g/cm³, La: 6.7 g/cm³ 및 Nd: 7.00 g/cm³로 하여 혼합규칙(rule of mixture)에 의하여 계산하였으며 이에 의해 상대밀도를 구하였다. 소결된 시편의 미세구조 분석은 SEM(일본, JEOL, JSM-6340F FE-SEM)을 이용하였다. 분석 시편은 소결된 시편의 중심부를 diamond cutter로 잘라내어 diamond suspension을 이용하여 10 μm, 5 μm, 3 μm, 1 μm, 0.25 μm의 순서로 polishing을 진행한 후 불산과 질산을 1:4의 비율로 혼합하여 만든 etchant로 약 5초간 chemical etching을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단일상 ZrB₂의 소결 특성

Milling한 분말의 시간에 따른 입도 분포 변화를 Fig. 2에 나타내었고 8시간 milling 후의 입도 분포를 Fig. 3에 나타내었다. Milling 시간의 증가에 따라 ZrB₂, ZrC powder의 평균 입경 크기는 지수함수적으로 감소함을 알 수 있으며, 8시간 milling 후 ZrB₂는 0.2~1.0 μm, ZrC는 0.1~0.8 μm 범위에서 균일한 분포를 나타냄을 알 수 있다. ZrB₂ 소결체의 온도와 소결 조제의 첨가량에 따른 밀도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

ZrB₂ 단일상에 lanthanum과 neodymium이 첨가된 경우 소결 온도 2,200°C까지는 온도 상승에 따라 밀도가 상승하며 1 wt% 첨가까지는 밀도가 증가하지만 그 이상의 경우는 첨가량에 따라 치밀화 거동이 영향을 받지 않거나

오히려 방해를 받음을 알 수 있다. 2,200°C에서 소결된 ZrB₂인 경우 1 wt% 첨가된 경우 가장 높은 상대밀도를 나타냈으며 이후는 감소하는 경향을 나타내고 있으며 특히 Lanthanum이 1 wt% 첨가된 경우에는 상대밀도 96%라는 높은 값을 나타내었다. 2,300°C에서 소결된 경우에는 소결 조제의 첨가가 오히려 첨가되지 않은 경우보다 낮은 밀도값을 나타내고 있다.

2,200°C에서 소결된 ZrB₂ 단일상의 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 소결 조제의 첨가 유무에 관계없이 ZrO₂와 ZrB상이 형성됨을 알 수 있다. ZrO₂는 milling 과정 중에 혼입된 것으로 사료되며, ZrB는 액상에 용해된 Zr과 B 원자가 고용한계 이상이 됨에 따라 재석출된 것으로 여겨진다[14].

소결체의 미세구조 가장 치밀한 소결체를 얻을 수 있었던 2,200°C에서 소결된 시편 중에서 ZrB₂ 단일상은 소결

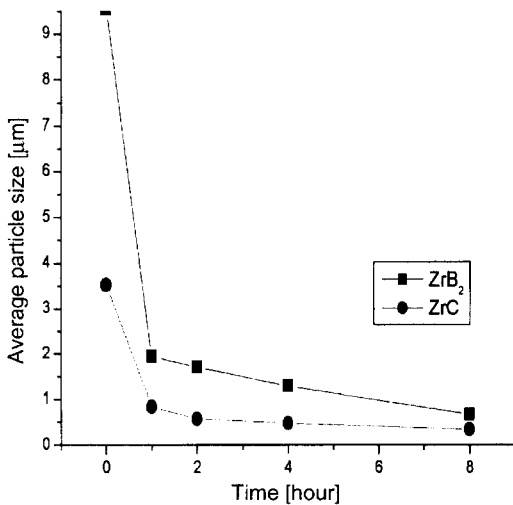
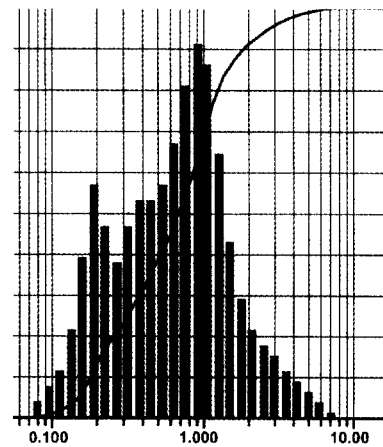
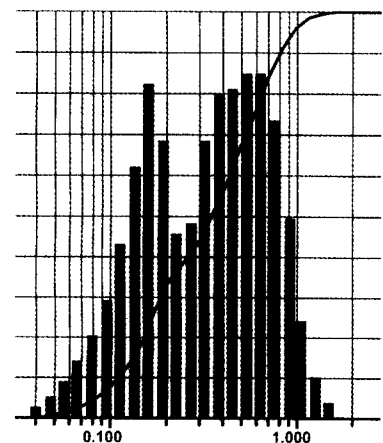


Fig. 2. Variation of average particle size with milling time.

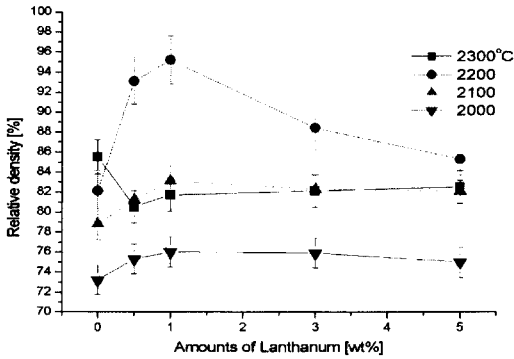


(a) ZrB₂

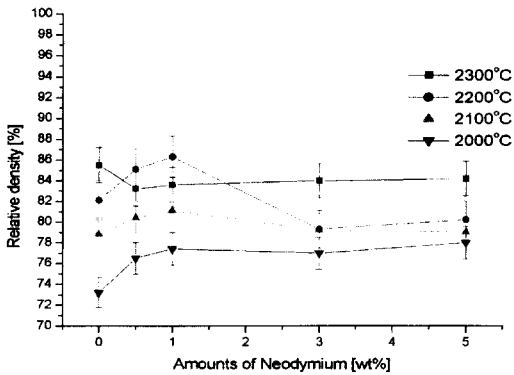


(b) ZrC

Fig. 3. Particle size distribution of each powder after milling for 8 hours.



(a) ZrB₂ + La



(b) ZrB₂ + Nd

Fig. 4. The variation of relative density of monolithic ZrB₂ with the amount of additives (a) La, (b) Nd.

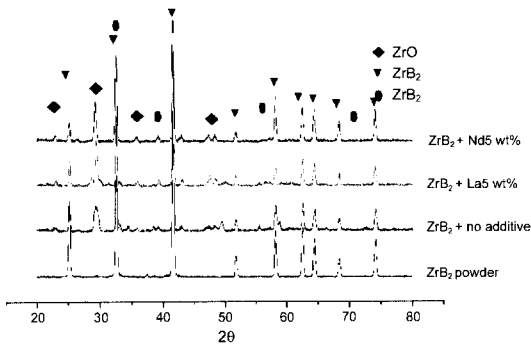


Fig. 5. XRD patterns of ZrB₂ sintered at 2,200°C.

조제를 첨가하지 않은 것과 lathanum 1 wt%를 첨가한 시편, neodymium 1 wt%를 첨가한 시편에 대해서 SEM 분석을 행하였다.

단일상 ZrB₂에 소결 조제가 첨가되지 않은 시편과 Nd 1 wt%가 첨가된 시편의 경우(Fig. 6, Fig. 7) 부분적으로 neck 형성 단계를 지나서 어느 정도 물질 이동에 의한 소결이 진행되었음을 알 수 있으나 전체적으로 neck 형성

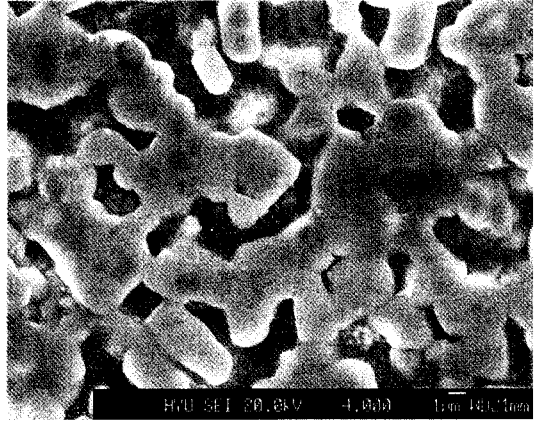


Fig. 6. SEM image of ZrB₂ sintered at 2,200°C.

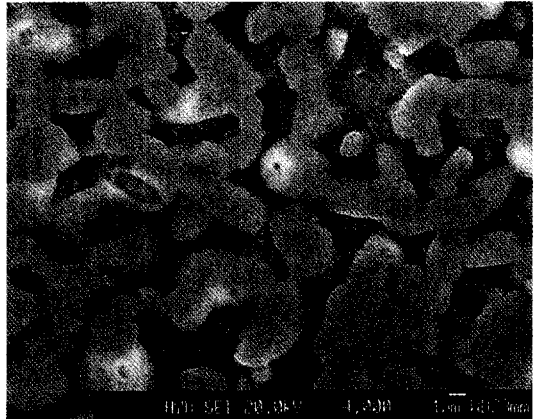


Fig. 7. SEM of ZrB₂ with Nd 1 wt% sintered at 2,200°C.

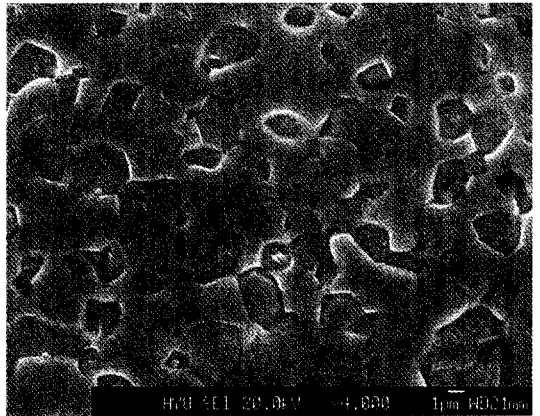


Fig. 8. SEM image of ZrB₂ with La 1 wt% sintered at 2,200°C.

단계에 머무르는 결정립들이 관찰된다. 기공의 분포는 고립된 둥근 기공의 형태로 존재하는 것이 아니라 서로 서로

연결되어 긴 채널을 형성하고 있으나 La 1 wt%가 첨가된 시편(Fig. 8)의 경우에는 기공이 거의 관찰되지 않았으며, ZrB₂의 이방성에 기인하는 grain 크기의 불규칙성과 etching 속도의 차이를 관찰할 수 있다.

3.2. ZrB₂-ZrC 복합체의 소결 특성

ZrB₂-ZrC 복합체의 온도와 소결 조제의 첨가량에 따른 소결밀도를 Fig. 9에 나타내었다. ZrB₂-ZrC 복합체의 경우 ZrB₂ 단일상의 경우보다 높은 밀도의 소결체를 얻을 수 있었지만, 소결 조제의 첨가가 오히려 소결밀도를 저하시키고 있는데, 이는 lanthanum과 neodymium은 ZrB₂-ZrC 복합체의 치밀화 거동에 도움을 주지 못함을 나타낸다.

Borides의 치밀화 거동은 액상을 통한 금속 원자의 치환, 용해-석출, grain boundary에서의 2차상 형성 등 복잡한 기구를 통해서 이루어진다[3, 4, 15]. Fig. 10는 ZrB₂-ZrC 복합체 중에서 소결 조제를 첨가하지 않은 소결체와 소결 조제를 가장 많이 첨가한(5 wt% 첨가) 소결체에 대한 XRD pattern의 분석 결과이다. ZrB₂ 단일상의 경우와 동일하게 ZrO₂와 ZrB상이 생성되어 있음을 관찰할 수

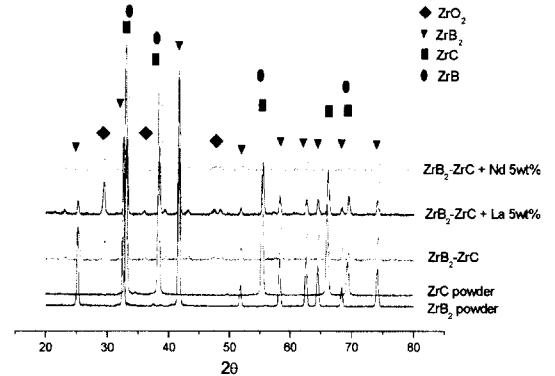


Fig. 10. XRD patterns of ZrB₂-ZrC composite sintered at 2,200°C.

있지만, 소결조제의 첨가량이 증가할수록 ZrB상의 생성량이 많음을 알 수 있다. ZrB는 cubic 구조를 가지는데 미량으로 생성된 ZrB가 ZrB₂ 또는 ZrC와 결합을 형성하면서 ZrB₂와 ZrC의 구조적인 조화를 방해하여 오히려 소결 조제를 첨가하지 않는 경우보다 ZrB₂-ZrC 복합체의 치밀화 거동을 방해한다고 사료되어진다[13].

ZrB₂-ZrC 복합체인 경우에는 소결 조제를 첨가하지 않은 경우와 lanthanum 5 wt%를 첨가한 시편대해서 SEM 분석을 행하였다. ZrB₂-ZrC 복합체의 경우 etching이 많이 되어 움푹드러간 부분이 ZrC상으로 ZrC/ZrC 계면을 형성한 경우는 드물고 ZrB₂ 상에 고르게 분포되어 있음을 알 수 있다(Fig. 11). 앞의 ZrB₂의 미세구조와 비교해 보면 채널 형태로 생성되었던 ZrB₂ grain 사이의 공극들이 ZrC에 의해 점유되고 ZrB₂와 ZrC의 구조상 조화에 의해 소결이 촉진되면서 소결 조제의 도움 없이도 고밀도의 소결체가 얻어졌다고 생각된다.

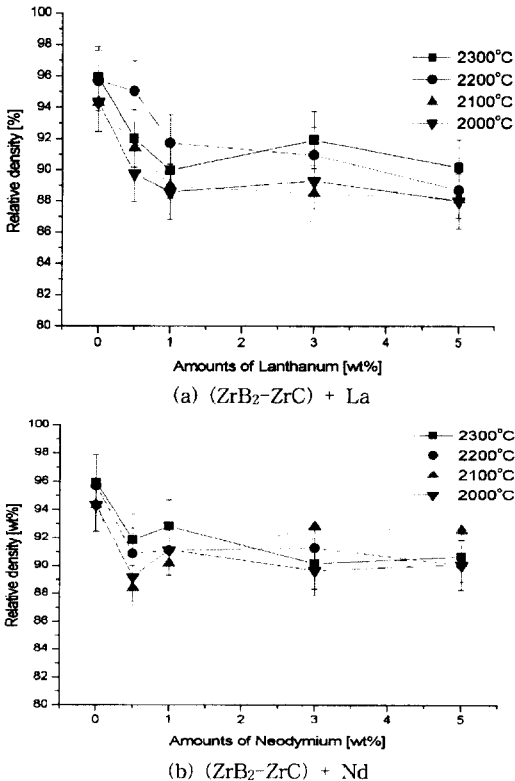


Fig. 9. The variation of relative density of ZrB₂-ZrC composites with the amount of additives (a) La, (b) Nd.

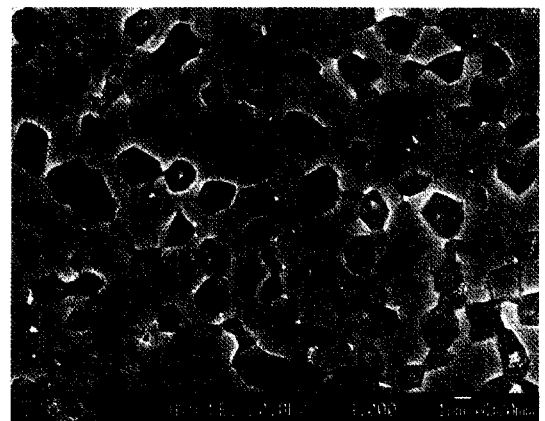


Fig. 11. SEM image of ZrB₂-ZrC composite sintered at 2,200°C.

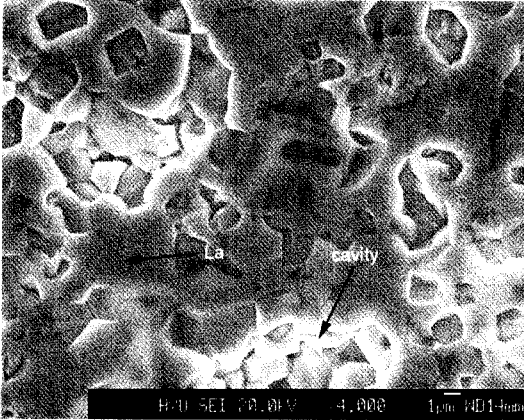


Fig. 12. SEM image of ZrB_2 -ZrC composite with La 5 wt% sintered at 2,200°C.

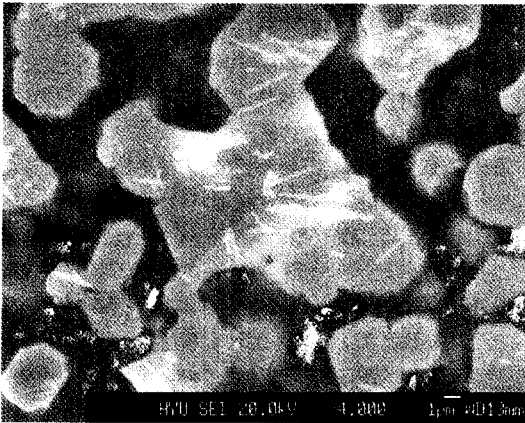


Fig. 13. SEM image of ZrB_2 -ZrC composite with Nd 5 wt% sintered at 2,200°C.

소결 조제가 첨가된 경우에는 첨가되지 않은 경우에 비해 구조상의 균일성을 찾아보기가 어렵고 큰 cavity와 서로 채널 구조의 공극이 발견되고 있다(Fig. 12, Fig. 13). 이처럼 La 및 Nd에 의한 ZrB_2 -ZrC 복합체의 치밀화 거동에 대한 방해는 Fig. 12에서 보여지듯이 소결 조제가 grain boundary 사이에 concentration 되고, ZrB_2 /ZrC 계면에서 서로간의 결합을 방해하기 때문이라 생각된다.

4. 결 론

상압 소결법을 이용하여 단일상 ZrB_2 및 ZrB_2 -ZrC 복합체를 lanthanum과 neodymium을 소결 조제로하여 소결체의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 단일상 ZrB_2 의 경우 2,200°C에서 La 및 Nd가

1 wt%가 첨가된 경우에 가장 고밀도 소결체를 얻을 수 있었다.

2) 단일상 ZrB_2 에 첨가된 소결 조제에 의한 액상의 형성은 물질 이동 및 입자의 재배열을 원활하게 하여 소결 밀도를 증진시키지만, 소결조제를 3 wt% 이상 첨가한 경우는 소결 조제의 계면에서 segregation에 의한 밀도 증진의 한계 또는 감소를 유발하며 2,300°C의 경우 소결조제의 첨가는 오히려 밀도를 감소시키는데, 이는 첨가된 소결 조제가 액상 형성 단계를 넘어서 우선적으로 휘발되기 때문이다.

3) ZrB_2 -ZrC 복합체의 경우 소결 조제를 첨가하지 않은 경우에 가장 높은 밀도의 소결체를 얻을 수 있었다. 이는 첨가된 소결 조제가 ZrB_2 /ZrC 계면에서 ZrB_2 상의 형성을 촉진시키면서 ZrB_2 와 ZrC의 소결을 방해하고 또한 계면에 segregation되면서 복합체의 균일한 미세구조 형성을 방해하여 오히려 치밀화에 악영향을 미치기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구(981-1212-036-2) 지원으로 수행하였음.

참 고 문 헌

[1] R.A. Cutler, Ceramentec, Inc. Engineering Properties of the Materials, 2nd ed., R.A. Cutler, Vol. 1 (Inf. Soc., London, 1991) pp. 857-878.
 [2] L. Brewer, D.L. Sawyer and D.H. Tempton, A Study of the Refractory Borides, 3rd ed., Arnaldo D. Momigliano, Vol. 1 (Univ. of California, Berkeley, 1991) pp. 7-45.
 [3] E.S. Kang, C.W. Jang, C.H. Lee, D.K. Kim and C.H. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 72[10] (1989) 1868.
 [4] S.K. Woo, I.S. Han, H.S. Kim, E.S. Kang, J.H. Yang and C.H. Kim, J. Kor. Ceram. Soc. 33[3] (1996) 256.
 [5] M.A. Einarsrud, E. Hagen, G. Pettersen and T. Grande, J. Am. Ceram. Soc. 80[12] (1997) 3013.
 [6] C.C. Sorrell, H.R. Beratan, R.C. Bradt and V.S. Stubican, J. Am. Ceram. Soc. 67[3] (1984) 190.
 [7] C.C. Sorrell, V.S. Stubican and R.C. Bradt, J. Am. Ceram. Soc. 69[4] (1986) 317.
 [8] C.B. Finch, P.F. Becher, P. Angelini, S. Baik, C.E. Bamberger and J. Brynestad, Adv. Ceram. Mater. 1[1] (1986) 50.
 [9] M. Kinoshita, R. Jimbou, T. Matsushita and T. Kosugi, J. Ceram. Assoc. 75[3] (1996).
 [10] M. Hirabayashi and H. Nakagawa, Denshi gijutsu Sogo kenkyusho Iho 41[8] (1977) 648.

- [11] M. Hirabayashi and H. Nakagawa, Proc. Int. conf. Vac. Metall. 4th (1977) 267.
- [12] G.J. Zhang, Z.Z. Jin and X.M. Yue, J. Mater. Sci. 2[32] (1997) 2093.
- [13] Y. Champion and S. Hagege, Acta. Mater. 45[6] (1997) 2621.
- [14] G.V. Samsonov and I.M. Vinitiskii, Handbook of Refractory Compounds, 2nd ed., Sidney W. Fox, Vo. 1 (Plenum press, New York, 1980) pp. 34-50.
- [15] M.K. Ferber, P.F. becher and C.B. Finch, J. Am. Ceram. Soc. 66[1] (1983) 122.