

Grain orientation distribution of the ZrB₂-ZrC composite sintered by the different sintering technique

Seung Hwan Shim, Y. Yasutomi*, Y. Takigawa*, H. Yanagida*, Keun Ho Auh and Kwang Bo Shim

Ceramic Processing Research Center, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Research and Development Laboratory, Japan Fine Ceramics Center, Japan

(Received February 24, 2000)

Abstract The crystallographic grain orientation of ZrB₂-ZrC composite sintered by pressureless a sintering(PLS) and spark plasma sintering (SPS) was analysed by the SEM-EBSP technique. In the case of PLS, (10 $\bar{1}$ 0) plane of ZrB₂ was oriented to ND direction, (101) and (111) plane of ZrC were oriented to ND direction. In the case of SPS, (0001) plane of ZrB₂ was strongly oriented to ND direction. Only (001) plane of ZrC was oriented to ND direction. The PLS specimen had weakly oriented grain structure and interface between ZrB₂ and ZrC was found to be more stable than that of SPS but the SPS specimen had a preferentially oriented grain structure.

소결방법에 따른 ZrB₂-ZrC 복합체에서의 결정립 방위 분포의 변화

심승환, Y. Yasutomi*, Y. Takigawa*, H. Yanagida*, 오근호, 심광보

한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

*Research and Development Laboratory, Japan Fine Ceramics Center, Japan

(2000년 2월 24일 접수)

요 약 상압 소결법(PLS, pressureless sintering) 및 방전가열 소결법(SPS, spark plasma sintering)으로 소결한 ZrB₂-ZrC 복합체의 미세구조를 SEM-EBSP 법에 의해 결정기하학적으로 분석하였다. PLS법에 의해 소결된 복합체에서 ZrB₂의 (10 $\bar{1}$ 0) 면은 ND(시편에 수직인 방향)로 배향되었고, ZrC인 경우 (101) 및 (111) 면이 ND 방향으로 배향되었다. 한편, SPS법에 의해 소결된 ZrB₂의 (0001) 면은 ND 방향으로 강하게 배향되었다. ZrC인 경우 (001) 면만이 ND 방향으로 배향되었다. PLS법에 의한 소결체의 결정립은 특정방위에 대해 약한 배향을 갖으면서, ZrB₂와 ZrC상 계면의 구조적 조화가 우수한 반면, SPS법에 의한 소결체의 결정립들은 특정방향으로 강하게 배향되는 경향을 보인다.

1. 서 론

재료의 결정기하학적 미세구조는 주로 전통적으로 XRD (X선 회절분석)나 TEM(투과전자현미경)으로 분석되어 왔다. 그러나 TEM인 경우 시편준비가 어렵다는 점과 전체가 아닌 극히 제한적인 영역의 측정, XRD는 각 결정단위의 정보를 얻는 것이 불가능하며, 미세구조를 결정기하학적으로 직접적으로 연관성을 부여하기 어려운 단점을 가지고 있다. 반면, SEM-EBSP법은 SEM(주사전자현미경)을 통하여 data를 얻기 때문에 시편준비가 간편하고 넓은 시편영역에 걸쳐 data를 수집할 수 있는 장점이 있다[1]. 또한, 0.5 μ m 이하의 고 분해능의 분석과 real time으로 빠른 시간내에 이미지와 결정화적인 data를 얻을 수 있으며, EDS와의 통

합운영, 다방면에 걸친 grain orientation의 응용이 가능하므로 전통적인 방법인 XRD 및 TEM을 대체 및 보완할 수 있는 분석 기술로서, 미세조직분석학(microtexture science)의 새로운 영역에서 중요한 위치를 차지하고 있다.[2]

SEM에서 EBSP(electron back-scattered diffraction pattern)는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 주사된 전자빔이 70.5° 기울어진 시편내의 각 결정면에서 Bragg 조건으로 회절되어 phosphor screen 위에 형성된다. 형성된 pattern은 crystal lattice에 있는 diffracting plane에서 생성된 몇몇 band로 이루어져 있으며 고감도 camera를 거쳐 monitor에 나타나는데 grain마다 pattern은 수 초안에 자동적으로 indexing된다[2, 3]. 이 diffraction information에서 결정기하학적인 정보가 유추되고, 그 정보는 pole figure, ideal

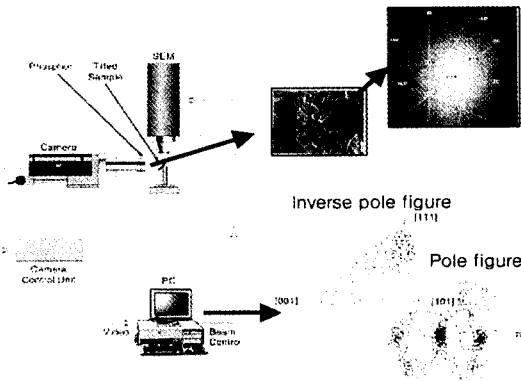


Fig. 1. Schematic diagram of the SEM-EBSP system.

orientation, Euler angles, misorientation으로 표현된다 [4]. 또한 결정기하학적 정보는 미세 구조적 특징, 예를 들어 grain size, precipitation, interfacial degradation, deformation 등의 정보와 연관되어 여러 양상의 재료 거동을 통찰할 수 있다.

SEM-EBSP를 통한 microtexture analysis의 중요성은 이미 발표된 여러 논문[5-7]에서 알 수 있듯이 재료의 물성과 결정기하학적인 방향과의 상관관계를 해석하고, 이러한 data를 바탕으로 우수한 물성을 조절할 수 있다는 점에서 크다고 할 수 있다. 현재까지는 제조공정에서 우선적 배향을 쉽게 갖는 금속에 대한 연구가 대부분이지만, 실제로 세라믹, 반도체 그리고 초전도체 등에 이르기까지 SEM-EBSP 분석기술의 활용범위는 매우 넓다. 근래에는 길게 성장한 β -Si₃N₄ 입자의 결정학적 방위의 분석[7]과 고온 초전도체의 계면에 관련된 연구[8]에서 EBSP 분석기술이 활용되었으며 세라믹과 초전도체내 계면의 방위를 분석함과 동시에 방위와 물성과의 관계를 규명하는 연구가 시도되고 있다.

본 실험에서는 기계적·열적·전기적·화학적 특성이 우수한 봉화물인 ZrB₂-ZrC 복합체를 새로운 소결방법인 SPS법과 전통적으로 사용해온 PLS법으로 제조하여 소결체의 grain orientation을 SEM-EBSP 분석기술을 이용하여 비교·분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편 제작

분석에 사용된 ZrB₂-ZrC 소결체의 제조 방법은 Table 1에 요약하였다. 소결된 시편은 표면의 roughness를 제거하고, 경면을 만들기 위해서 6 μ m diamond paste로 lapp-

Table 1

Sintering condition of the specimens analysed

	Experimental condition			
	Sintering temp [°C]	Heating rate [°C/min]	Holding time [min]	Pressure [MPa]
SPS	1700	100	1	30
PLS	2080	10	60	0

ing한 후, 3 μ m-1 μ m로 polishing, 최종적으로 colloidal silica 0.25 μ m로 polishing 하였다. 이때 전자산란(back-scattered electrons)은 표면으로부터 20 nm 범위에서 발생하기 때문에, surface의 변형과 오염(예를 들어, 산화층 및 불순물)등과 같은 요인들은 반드시 제거되어야만 한다. 변형 방지를 위해 마지막 경면 연마 속도를 느리게, 산화 방지를 위해 시편을 CH₂Cl₂에 보관하였다.

2.2. SEM-EBSP 분석기술의 적용

SEM-EBSP를 작동하기 전에 우선, XRD를 이용하여 pattern의 정확한 indexing을 위한 자료로서 시편의 정성 분석, 격자상수, symmetry, reflector를 구하여 Table 2에 표시하였다. EBSP를 운용하기 위한 SEM의 조건은 Table 3에 열거하였는데, 가속전압과 working distance는 indexing과 pattern quality와 관련이 있기 때문에 알맞은 data를 입력해야 한다. 본 실험에서는 가속전압은 image일 경우 20 kV, 10 kV, diffraction pattern인 경우는 10 kV로 고정하여 clean pattern을 유지하면서 beam interaction volume을 제한하도록 하였다. probe current는 12 μ A, working distance는 15 mm, 배율은 주로 \times 8000에서

Table 2

XRD data of ZrB₂ and ZrC phase in the specimen

	ZrB ₂	ZrC
Lattice parameter	a: 3.169 Å c: 3.530 Å	a: 4.6930 Å
Reflector	(2113) (2110) (0001) (1230) (1103) (1123) (4221)	(111) (200) (220) (311) (420)
Symmetry	Hexagonal	Cubic

Table 3

Operating condition for SEM-EBSP system (JSM-6330F, JOEL)

	Accelerating voltage	Working distance	Probe current	Tilting angle
Image	20 kV, 10 kV	16~18 mm	12 μ A	70.5°
Diffraction pattern	10 kV	15 mm	12 μ A	70.5°

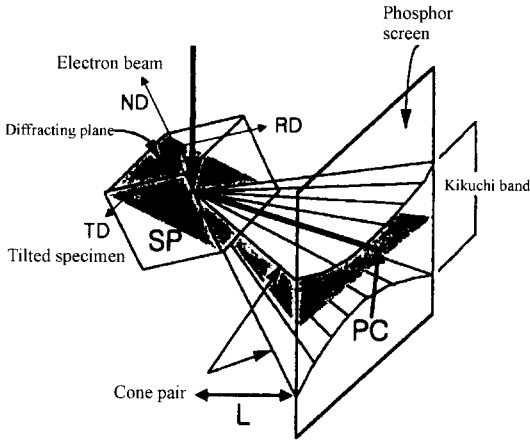


Fig. 2. Reference axes and standard parameter for EBSD arrangement.

사용하였다.

정확한 orientation 측정을 위해서는 Fig. 2에 표시된 PC(pattern center), SP(point of source), L(distance between SP and PC)의 위치선정이 반드시 정확하게 이루어져야 하므로 data error를 방지하기 위해서 calibration을 행하였다. calibration은 <100> Si 단결정을 시험시편으로 사용하는 방법을 취하였다. 즉, 시편표면과 입사빔 방향 사이의 각이 19.5° 일 때 <114> pole은 광축에 수직인 PC에 오게 된다. Cursor로 [001], [112]를 회절 패턴에서 확인하고, 수정된 L과 PC는 자동적으로 저장된다.

ZrB₂-ZrC 복합체의 결정학적 orientation은 재료 내의 많은 pore 때문에 line scanning 대신에 indexing 가능한 point를 찾아 측정하는 방법을 택하였다. Reference system을 정의하는 축에는 RD(reference direction), TD (transverse direction), ND(normal direction)가 있다. ND는 시편표면에 수직인 방향이고, RD는 sample의 tilting 방향에 평행하고 TD는 좌우방향이다. 여기서 ND는 SPS에서 가압방향에 해당된다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 3은 ZrB₂-ZrC 복합체에서 ZrB₂의 EBSD pattern을 보여준다. 직선은 crystal plane을 나타내고 선폭은 lattice spacing을, 교차점은 zone axis를 나타낸다. IQ는 pattern의 quality로서 diffraction volume에서 crystal lattice의 perfection을 나타내며, CI는 confidence index, 결정축과 시편축간의 rotation을 나타내는 Euler angle (ϕ_1, Φ, ϕ_2)은 결정의 orientation imaging을 나타내는 인

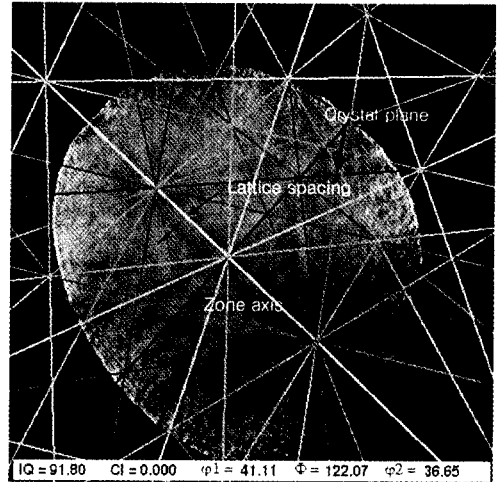


Fig. 3. Automatically indexed EBSD pattern of ZrB₂-ZrC composite.

자다[9, 10].

Hexagonal structure인 ZrB₂와 cubic structure인 ZrC의 EBSD pattern을 point에 대해 indexing하여 orientation을 측정 Fig. 5에 pole figure로 나타내었다.

각각의 point를 indexing하는 방법으로 hexagonal 구조의 ZrB₂와 cubic 구조의 ZrC의 EBSD pattern을 세 영역에 걸쳐 독립적으로 분석하였다. 입도 측정은 각 결정이 결정학적인 방위로 정의되므로 SEM-EBSP의 입도 측정 프로그램에 의해 자동적으로 실행되었다. ZrB₂의 평균 입도는 SPS인 경우 3.09 μm, PLS 경우 7.427 μm이고, ZrC의 경우 SPS는 2.260 μm, PLS는 4.145 μm이다. Fig. 4의 image상에서도 알 수 있듯이 두 시편의 grain size가 이렇듯 크게 차이가 나는 것은 소결법의 차이로 인해서 SPS법이 PLS법에 비해 결정입 성장이 적게 일어났음을 보여준다. SEM-EBSP로 indexing하여 상을 확인한 결과 짙은 회색의 부분은 ZrC, 옅은 회색부분은 ZrB₂상을 나타낸다. ZrB₂ 및 ZrC의 각 상에 대한 확인을 EBSP로 결정한다는 사실은 매우 중요하다. 즉 SEM에 부착되어 있는 EDS에 의해서는 원자번호가 11 이하인 B나 C과 같은 원소의 검출이 어렵고, 일반적으로 추측을 가능케 해주는 backscattered electron에 의한 contrast의 차이로 상을 확인하는 것에 확정적인 증거를 제시하기 때문이다.

Reference system의 axis인 ND, RD로 배향된 입자의 결정학적 orientation은 pole figure와 inverse pole figure에 의해 분석되었다. ND는 SPS에서 가압축 방향과 일치한다.

Fig. 5는 SPS와 PLS에서 소결된 ZrB₂-ZrC 복합체중 ZrB₂의 pole figure를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이, SPS로 소결된 ZrB₂는 특정방향에 대해 강한 분포를 보이는

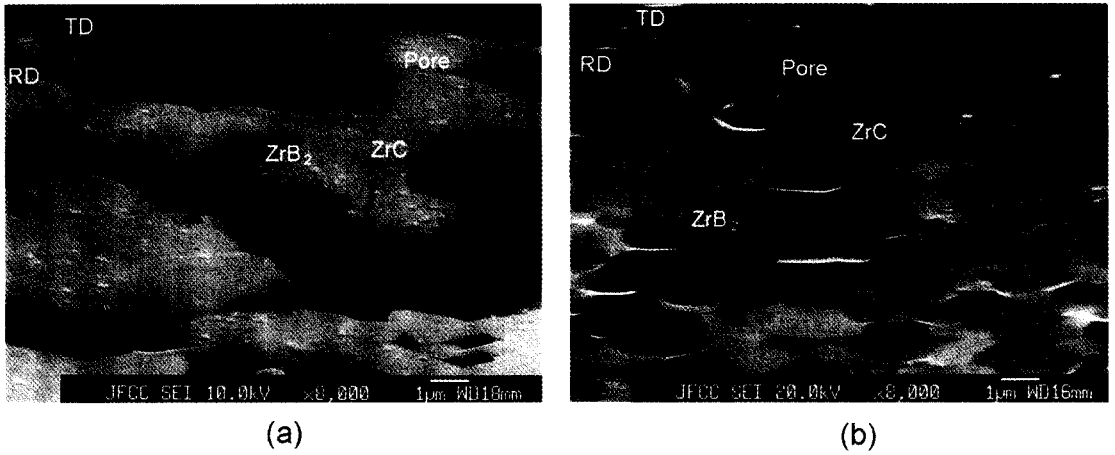


Fig. 4. SEM image of ZrB₂-ZrC composite sintered by the (a) PLS, (b) SPS.

반면 PLS에서 소결된 ZrB₂는 다소 무질서한 분포를 보여 준다. SPS인 경우 ZrB₂의 pole figure에서 (10 $\bar{1}$ 0) plane은 RD로 집중된 분포를 나타내고, (11 $\bar{2}$ 1) plane은 RD로 약한 배향을 보이고, (11 $\bar{2}$ 0) plane은 다소 무질서한 분포

를 나타낸다. PLS에서 소결된 ZrB₂에서는 (10 $\bar{1}$ 0) plane은 ND로, (11 $\bar{2}$ 0), (11 $\bar{2}$ 1) plane은 모두 무질서한 분포를 나타낸다.

Fig. 6은 분석범위에서 ND, RD의 inverse pole figure

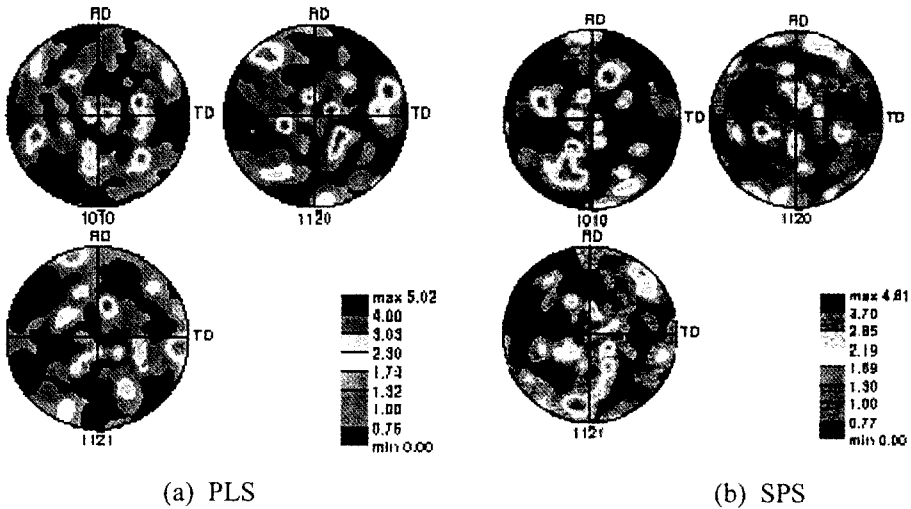


Fig. 5. Pole figure of ZrB₂ component in the ZrB₂-ZrC composite sintered by the PLS (a) and SPS (b).

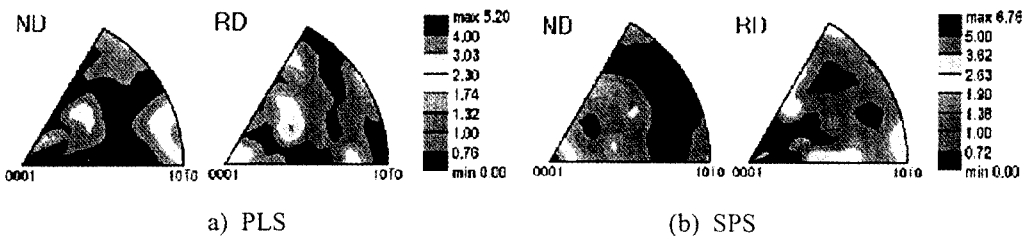


Fig. 6. Inverse pole figure of ZrB₂ sintered by the PLS (a) and the SPS (b).

를 나타낸다. SPS의 경우 (0001) plane이 ND방향의 주요 plane이고, (1010) plane은 RD로 약하게 배향되었다. SPS의 ND 방향의 가압으로 인해 ZrB₂ 입자는 가장 안전한 상태로 배열되었는데, 가압 방향에 결정의 C축이 평행하게 배향되어 hexagonal 구조에서 가장 조밀한 (0001) plane이 ND에 수직으로 배열되었다. 이는 PLS의 경우에는 (1010) plane이 ND로 (0001) plane은 RD로 배향되어 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 7에서 PLS에서 소결된 ZrC는 (111) plane이 ND에 대해서 약하게 배향 되고, (101) plane은 RD로 배향되었음을 알 수 있다. 반면, Fig. 8에서 알 수 있듯이 SPS에서 소결된 ZrC는 RD, TD에서는 특정방향으로 배향된 plane을 찾기 어렵지만, ND인 경우 (001) plane이 강하게 배향되었다.

위에서 언급한 ZrB₂와 ZrC 결정의 방위는 Fig. 9를 통해 재확인 되었다. PLS인 경우 ZrB₂의 (1010) plane은 ND로, SPS인 경우는 (0001) plane은 ND로 배향되었다. 이렇듯 두 복합체의 배향성이 다른 이유는 COM에서 보듯이 PLS는 뚜렷한 배향을 보이지는 않지만, 결정립 성장에 의한 약한 배향성을 나타내고, SPS인 경우 입성장보다는 가압에 의해 가장 안전한 면으로의 결정 rotation에 의해 뚜렷한 배향성을 나타낼을 알 수 있다.

ZrB₂ 결정간의 misorientation은 SEM-EBSP에 의해 자동적으로 측정되었는데, PLS 경우 misorientation이 15° 이하에 해당하는 subgrain boundary가 상대적으로 많이 발견되고, SPS의 경우는 15° 이상의 misorientation을 갖는 high angle grain boundary가 발견되는데, 이는 PLS로 소결시 결정립 성장이 일어나는 과정에서 안정한 원자

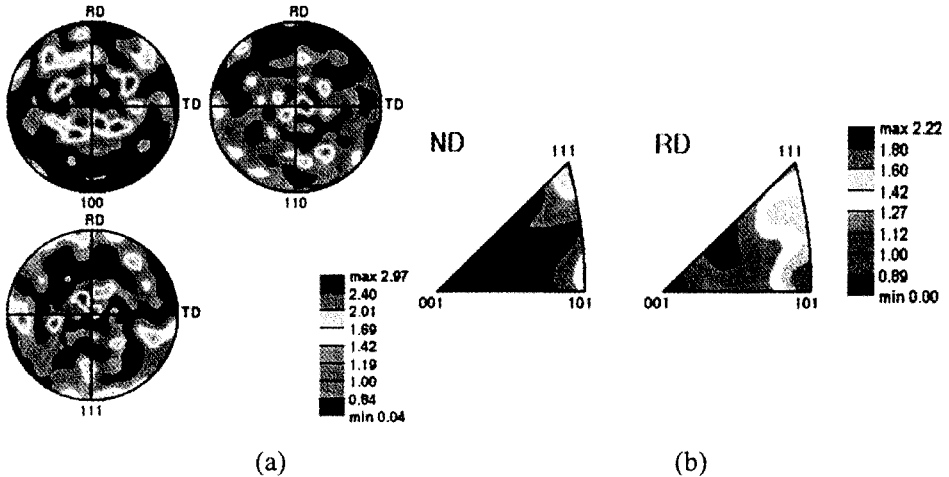


Fig. 7. (a) Pole and (b) inverse pole figure of ZrC sintered by the PLS.

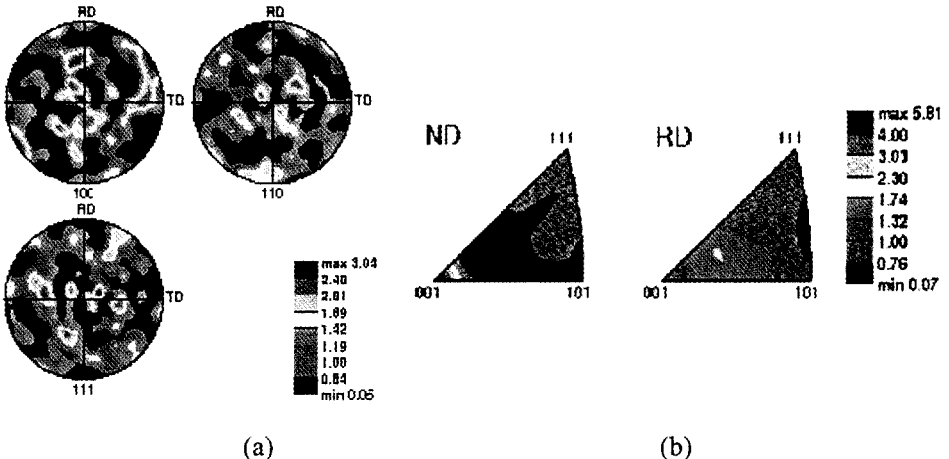


Fig. 8. (a) Pole and (b) inverse pole figure of ZrC sintered by the SPS.

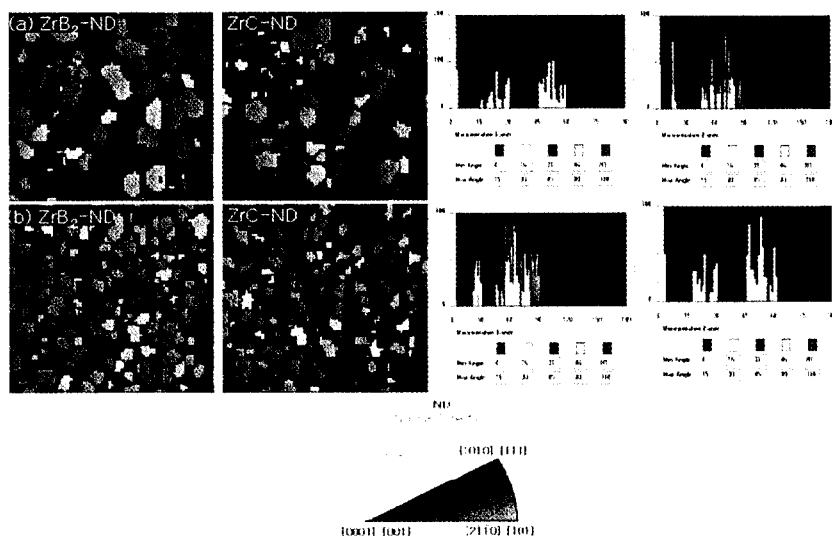


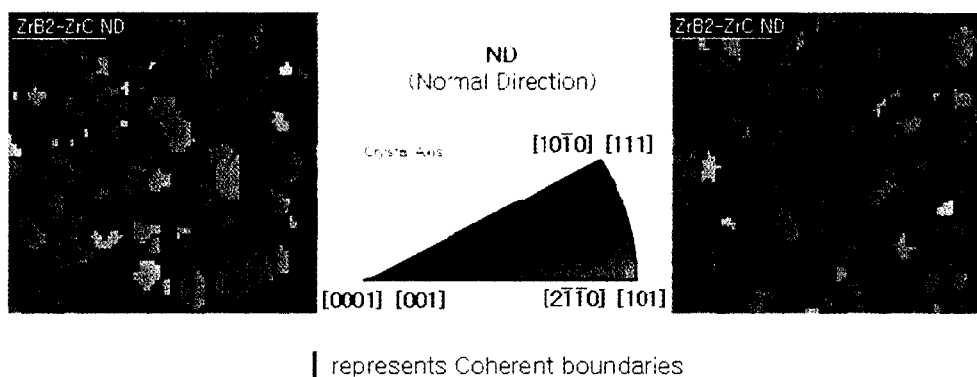
Fig. 9. COM and misorientation distribution of each ZrB_2 phase and ZrC phase by (a) PLS, (b) SPS.

의 배열을 이루면서 약간의 불일치로 인해 subgrain boundary가 생성되었고, SPS에서는 결정립 성장이 일어날 충분한 시간적 여유가 없으므로 결정간의 입자 재배열의 불일치를 보인다. 이것은 결정간의 misorientation이 큰 high angle grain boundary가 많이 분포하는 것을 뒷받침해준다. 또한 소결 mechanism이 원자의 재배열에 의한 입성장 보다는 입자간 접합에 의한 것이라 사료된다.

Fig. 10은 PLS와 SPS에서 소결된 ZrB_2 -ZrC 복합체의 결정방위분포와 misorientation을 나타낸다. ZrB_2 와 ZrC 계면사이의 mismatch는 ZrB_2 와 인접해 있는 ZrC가 갖는 각각의 방위를 비교함으로써 유추해 낼 수 있다. ZrB_2 와 구조적으로 다른 ZrC가 coherent boundary를 이루기 위해서는 계면에 있는 두 phase의 plane이 같은 Zr 원자의

배열을 이뤄야만 한다. Table 4에 coherent boundary 가능한 ZrB_2 와 ZrC의 plane을 표시했다.

ZrB_2 와 ZrC 서로 다른 상간의 계면에서는 PLS인 경우 소결시 결정립들이 rotation하기에 충분한 온도와 holding time으로 인해 계면에서 Fig. 11과 같은 ZrB_2 와 ZrC의 (111)//(0001), (100)//(2110) plane의 Zr 원자가 안정한 배열을 이루므로써 더 나은 matching을 보여줄 수 있었다[12, 13]. 즉, 소결 과정에서 유동적인 ZrC의 입자들이 약간의 rotation을 함으로써 인접한 ZrB_2 결정과 가장 적합한 결합을 이루고 있음을 증명해주는 결과이다. 이는 계면에서의 파괴인성과 강도, 화학반응에 대한 저항성을 향상시켜 준다고 한다[13]. 반면, SPS는 고전류에 의한 순간적인 소결로[14] 인해 각각의 phase간의 mismatch가 일



(a)

(b)

Fig. 10. COM (crystal orientation mapping) of the ZrB_2 -ZrC composite sintered by (a) PLS, (b) SPS.

Table 4
Possible coherences for ZrC and ZrB₂

Possible coherences	TiC	TiB ₂
1	(110)	(1213)
2	(100)	(2110)
3	(111)	(0001)
4	(111)	(1230)

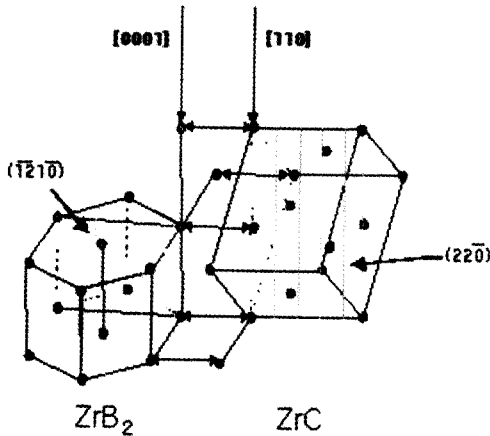


Fig. 11. Arrangement of Zr atoms at grainboundary between ZrB₂ and ZrC.

었다. 이러한 local orientation의 mismatch에 의해 약한 계면을 갖게 되고, 이를 통한 crack의 이동이 예상된다[12]. 그러나 각 결정의 방위에 의한 물성의 유추와는 달리 실제로 SPS에 의해 제조된 복합체는 다른 소결방법에 비해 우수한 물성을 갖는다고 나왔다[15]. 앞으로 SPS에 의해 제조된 복합체에 대한 물성 평가와 이 부분에 대한 심도 있는 연구가 필요하겠다.

4. 결 론

두개의 다른 방법으로 소결된 complex structure를 갖는 ZrB₂-ZrC 세라믹 복합체의 결정기하학적 orientation을 SEM-EBSD법에 의해서 측정하였다. SPS인 경우 pressure에 의한 특정 orientation이 강하게 나타났으며, PLS에서 소결된 시편은 보다 약한 집합조직을 나타냈다. ZrB₂에서 (1010) plane은 PLS에서 ND 방향으로의 약한 배향을 보이고, SPS 경우 (0001) plane이 ND 방향, 즉 가압 방향으로 강하게 배향 되었다. PLS에서 소결된 ZrC는 (111) plane이 ND 방향으로 약한 배향을 보여주고, SPS는 (001) plane만이 ND 방향으로 강하게 배향되었다. 입도 크기는 활발한 결정립 성장으로 PLS가 SPS에 비해 컸다. 단일상 즉 ZrB₂와 ZrC 각각에 대해 측정된 miso-

orientation에서는 PLS인 경우 두 phase, ZrB₂와 ZrC 모두 결정립 성장과정에서 생성된 subgrain boundary가 많이 존재하였다. SPS는 high angle grain boundary가 상대적으로 많이 존재하였다. 또한, ZrB₂와 ZrC 상간 계면의 misorientation은 PLS로 소결된 복합체인 경우 SPS에 비해 더 나은 matching을 보인다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구(981-1212-036-2) 지원 및 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원으로 수행하였음.

참 고 문 헌

- [1] V. Randle, Microtexture determination and its applications (Institute of Materials, London, 1992) p. 2.
- [2] V. Randle, Guide Book Series (Department of Materials Engineering, University College of Swansea, 1998).
- [3] D.L. Barr and W.L. Brown, Rev. Sci. Instrum. 66(6) (1995) 3480.
- [4] V. Randle and M. Caul, Materials Science & Technology. 12(10) (1996) 844.
- [5] M. Hubacek and M. Ueki, J. Am. Ceram. Soc. 82(1) (1999) 156.
- [6] Y. Yasutomi, Y. Sakaida and Y. Sawai, Advanced Ceramics, Materials, and Structures A (1998) 501.
- [7] B.L. Adams, Ultramicroscopy. 67(1-4) (1997) 11.
- [8] A. Goyal, E.D. Specht, Z.L. Wang and D.M. Kroeger, Ultramicroscopy. 67(1-4) (1997) 35.
- [9] V. Randle, Guide book series (Department of Materials Engineering, University College of Swansea, 1998).
- [10] H.J. Bunge, Texture Analysis in Materials Science (Butterworth, London, 1982).
- [11] Y. Champion and S. Hagege, J. Mater. Sci. Lett 11 (1992) 290.
- [12] A.A. Ogwu and T.J. Davies, Phys. Stat. Sol. 153(1) (1996) 101.
- [13] H. Holleck, Int. Conf. Solid Comp. of Transition Element, Wien (1985).
- [14] M. Tokita, Development of Large-size Ceramic/Metal Bulk FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering, Sumitomo Coal Mining Company, Ltd. Technical Development Division, Tokyo, 1998.
- [15] N. Tamari, T. Tanaka and K. Tanaka, J. Ceram. Soc. 103(7) (1995) 740.