

◆ 특집 ◆ 렌즈/미러 가공 및 소재기술

초고온용 ZrB₂-계 세라믹스의 치밀화와 물성

Densification and Properties of ZrB₂-based Ceramics for Ultra-high Temperature Applications

김성원^{1,✉}, 김형태¹, 김경자¹, 서원선²
Seongwon Kim^{1,✉}, Hyung-Tae Kim¹, Kyung-Ja Kim¹ and Won-Seon Seo²

¹ 한국세라믹기술원 이천분원 (KICET Icheon Institute, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology)

² 한국세라믹기술원 그린세라믹본부 (Green Ceramics Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology)

✉ Corresponding author: woods3@kicet.re.kr, Tel: 031-645-1452

Manuscript received: 2012.1.17 / Accepted: 2012.1.31

ZrB₂ has a melting temperature of 3245 °C and a low density of 6.1 g/cm³, which makes this a candidate for application to ultra-high temperature over 2000 °C. Beside these properties, ZrB₂ has excellent resistance to thermal shock and oxidation compared with other non-oxide engineering ceramics. This paper reviewed briefly 2 research examples, which are related to densification and properties of ZrB₂-based ceramics for ultra-high temperature applications. In the first section, the effect of B₄C addition on the densification and properties of ZrB₂-based ceramics is shown. ZrB₂-20 vol.% SiC system was selected as a basic composition and B₄C or C was added to this system in some extents. With sintered bodies, densification behavior and high-temperature (up to 1400 °C) properties such as bending strength and hardness are examined. In the second section, the effect of the SiC size on the microstructures and physical properties is shown. ZrB₂-SiC ceramics are fabricated by using various SiC sources in order to investigate the grain-growth inhibition and the mechanical/thermal properties of ZrB₂-SiC.

Key Words: Zirconium Diboride (붕화지르코늄), Ultra-high Temperature Ceramics (초고온세라믹스), Densification (치밀화), Properties (물성)

1. 서론

3000 °C 이상의 녹는점, 화학적 안정성, 내산화성 등의 특징을 지니는 IV, V, VI 족 전이금속의 붕/탄/질화물 세라믹스는 2004 년 미국의 NSF (National Science Foundation)와 AFOSR (Air Force Office of Science Research) 간의 워크샵 보고서¹에서 초고온 세라믹스 (ultra-high temperature ceramics) 로 소개된 이후 엔지니어링 세라믹스의 새로운 연구분야로 각광을 받고 있다. 초고온 세라믹스의 연

구는 소재의 합성, 치밀화, 물성의 평가 및 향상^{2,4} 등의 재료의 전분야를 포함하고 초고온 세라믹스의 응용분야로 극초음속기, 우주왕복선 등의 항공 우주 비행체의 선단부(先端部, leading edge)를 고온으로부터 보호하기 위한 열보호 시스템(thermal protection system)이 있다.

3245 °C의 녹는점과 초고온 세라믹스로는 비교적 가벼운 6.1 g/cm³의 밀도를 지니는 ZrB₂는 전극 소재나 내화물 등의 고전적인 응용뿐만 아니라 2000 °C 이상의 초고온 환경에 사용될 수 있는 유

망한 후보 소재 중 하나이다. 특히 ZrB_2 -계 세라믹스는 1200°C까지 산화생성물이 비활성 산화보호층 (passive oxidation protective layer)을 형성하여 내산화성이 탄 / 질화물에 비하여 뛰어나며 1400°C 이상에서는 SiC 등을 첨가하여 내산화성을 향상시킨다. ZrB_2 -계 세라믹스의 초고온 응용을 위해서는 부품으로 제조하는 치밀화 공정이 필수적인데 ZrB_2 원자간 결합의 공유결합 특성과 매우 낮은 입계 확산도의 영향으로 분말의 치밀화에 상당한 온도가 요구된다. 이러한 난소결 특성으로 인하여 고온가압소결(hot pressing), 방전플라즈마소결(spark plasma sintering), 반응소결 (reactive sintering) 등의 다양한 소결법이 ZrB_2 -계 세라믹스의 치밀화에 이용된다.^{3,4} ZrB_2 -계 세라믹스의 소결성, 기계적 물성, 열적 물성 등의 특성을 향상시키기 위해 사용되는 첨가제 중 SiC 가 가장 대표적이다. ZrB_2 -SiC 복합 세라믹스는 순수한 ZrB_2 세라믹스에 비하여 산화 저항성뿐만 아니라, 소결성, 기계적 특성, 열적 특성 등이 향상되는 것으로 알려져 있다.³

본고에서는 초고온용 ZrB_2 -계 세라믹스의 치밀화와 물성에 관한 연구결과 중 대표적인 소결조제인 B_4C 첨가효과⁵와 SiC의 크기에 따른 ZrB_2 -계 세라믹스의 미세구조 및 물성변화^{6,7}에 대한 예를 고찰하고자 한다.

2. B_4C 첨가가 ZrB_2 -계 세라믹스의 치밀화와 물성에 미치는 영향⁵

2.1 실험방법

본 연구에서는 B_4C 의 첨가가 ZrB_2 -계 세라믹스의 치밀화와 기계적 물성에 미치는 효과를 살피기 위해 세라믹 분말공정과 고온가압소결을 이용하여 시편을 제조하였다.

ZrB_2 (Grade-F, 1.88 μ m, Japan New Metals Co. Ltd., Japan), SiC (FCP 15C, 0.5 μ m, SIKA Tech., Germany)의 분말을 ZrB_2 -20 vol.% SiC 가 되도록 칭량한 후 잉여의 3, 5 vol.% B_4C (Grade-A, 1.5 μ m, UK Abrasives, USA) 혹은 3 vol.% C (carbon, 5 μ m, Sodiff Co. Ltd., Korea)을 첨가한 4 가지 조성을 준비하여 볼밀링으로 24 시간 동안 습식혼합 후 건조하였다. 건조된 분말을 유발로 분쇄하고 조립화한 후, 흑연 몰드에 장입하여 고온가압소결로의 Ar 분위기 하에서 분당 10°C로 승온, 30 MPa의 하중을 가하면서 1700°C 혹은 1900°C에서 2 시간 동안 가압소결한 후 로냉하였다.

각 조성과 열처리 온도의 소결체에 대하여 소결밀도, 미세구조, 기계적 물성을 평가하였다. 소결시편의 표면을 연삭하고 아르키메데스법으로 겉보기 밀도를 구하고 혼합률 (rule of mixtures)로 구한 이론밀도와 비교하여 상대밀도를 구하였다. 6 μ m에서 1 μ m 지름의 다이아몬드 슬러리에 연마한 단면시편을 SEM (scanning electron microscope, JSM-6390, JEOL, Japan)으로 미세구조를 살폈다. 전자를 투과할 정도로 충분히 얇아진 (<100 nm) 시편을 TEM(transmission electron microscope, Tecnai G2 F30, FEI, Netherland)으로 미세구조와 EDS (energy dispersive spectroscopy)로 조성분포를 살폈다. 고온 기계적 물성으로 3 점 꺾임강도와 비커스 경도를 평가하였다.

2.2 결과 및 고찰

Fig. 1은 ZrB_2 -20 vol.% SiC 세라믹스에 B_4C 혹은 C를 각각 첨가한 4 조성에 대하여 1700°C, 1900°C에서 2시간 동안 가압소결한 시편의 상대밀도이다. B_4C 첨가에 의한 치밀화 향상이 C 첨가에 비해 두드러지며 Fig. 2에서와 같이 1700°C 가압소결 후에는 미세구조 내부에 상당한 기공이 존재하나 1900°C의 경우에는 조성에 관계없이 이론 밀도에 가까운 치밀화에 도달하였다.

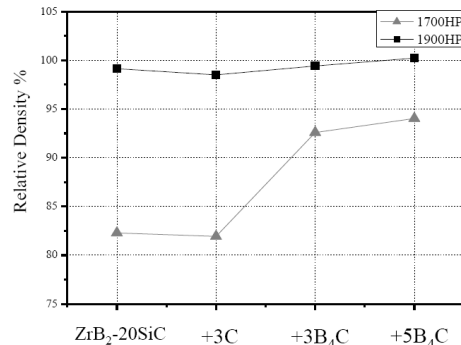


Fig. 1 Relative density of hot-pressed ZrB_2 -20 vol.% SiC ceramics with sintering temperature and additive⁵

붕화물 세라믹스는 강한 공유 결합을 지니므로 녹는점이 높고 확산계수가 낮아 치밀화에 있어 고온이나 외부 압력이 요구된다.³ 또한, 육방결정구조로 인한 소결 중의 이방입성장 (anisotropic grain growth)으로 폐기공이 형성되기도 하고 붕화물 표면의 산화층은 소결 중에 액상을 만들어 입성장을 촉진시켜 치밀화를 저해한다고 알려져 있다.⁸

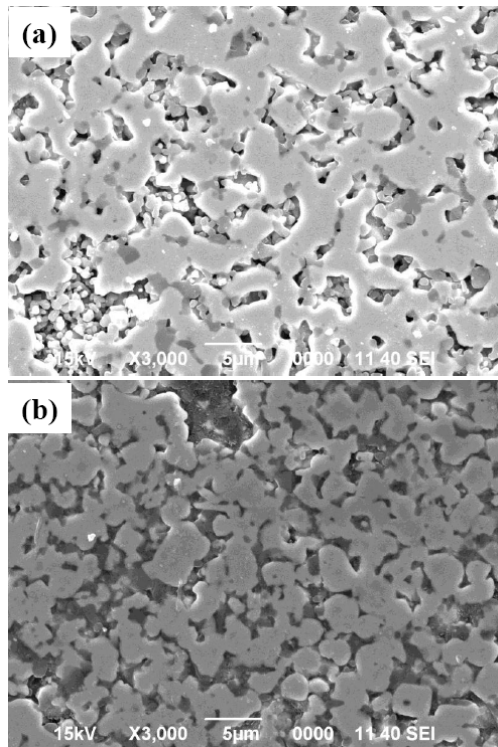
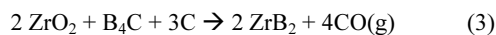
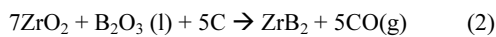
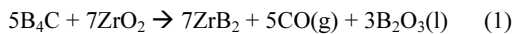


Fig. 2 SEM micrographs of ZrB₂-20 vol.% SiC with (a) no additives and (b) extra 5 vol.% of B₄C hot-pressed at 1700 °C for 2 hrs under 30 MPa⁵

이러한 난소결성 봉화물의 소결성을 증진시키기 위해 B₄C 등이 소결조제로 이용되는데 분말표면의 산화물을 제거하는 것으로 알려져 있으며 관련된 반응식은 아래와 같다.^{3,9,10}



위의 식에서 알 수 있듯이 붕소화합물 (B₄C, B₂O₃)은 산소와 반응하여 봉화물을 형성하고 반응이 소결온도 (>1500 °C)에서 열역학적으로 유리하며⁹ C가 풍부한 분위기에서는 조성 내 B₄C 만으로도 위의 모든 반응이 용이할 것으로 사료된다. 다만 C의 경우에는 붕소화합물 없이 단독으로는 계 내에서 소결을 촉진시키는 역할이 두드러지지 않았다.

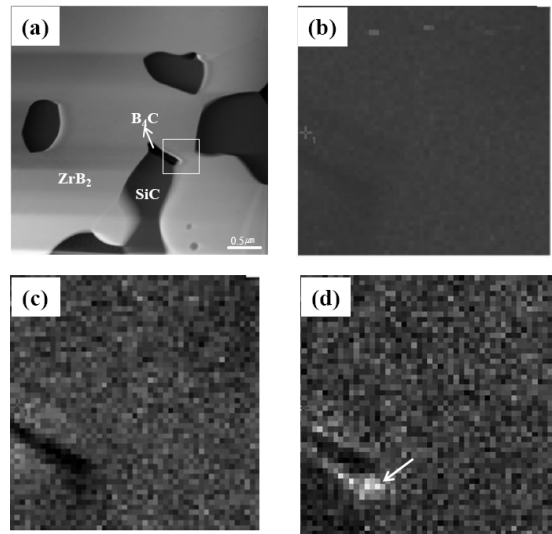


Fig. 3 STEM micrographs and EDS elemental maps of ZrB₂-20 vol.% SiC with extra 5 vol.% of B₄C hot-pressed at 1900 °C for 2 hrs under 30 MPa; (a)an STEM image, (b) B map, (c) C map, and (d) O map. (Region of interest is depicted in (a) with a dashed square and an arrow in (d) indicates the trace of oxygen)⁵

Fig. 3은 ZrB₂-20 vol.% SiC와 이 조성에 잉여의 5 vol.% B₄C가 첨가된 조성에 대하여 1900 °C에서 2 시간 동안 30 MPa 가압소결한 시편의 STEM (scanning transmission electron microscope) 상과 EDS (energy dispersive spectroscopy) 원자분포도이다. HAADF 검출기 (high angle annular dark field detector)를 통한 STEM 상은 BSE 모드에서의 SEM 상과 같이 원자콘트라스트를 반영하므로 남아있는 B₄C의 위치를 알 수 있다. Fig. 4(a)에 표시된 ZrB₂, SiC, B₄C가 존재하는 영역에 대한 EDS 조성분포를 통해 소결 후의 미세구조 내에 B₄C와 ZrB₂, SiC, B₄C의 3상 계면에 산화물의 존재를 확인할 수 있다.

Fig. 4는 1900 °C에서 가압소결된 시편의 3점 꺾임강도를 상온과 1400 °C에서 측정된 값이다. 서론에서 언급했듯이 ZrB₂-계 세라믹스의 높은 기계적 물성은 주요 연구분야의 하나로 SiC의 첨가는 강도의 증가를 가져오는 것으로 알려져 있으나³ B₄C 첨가의 효과는 물성에 있어 일관된 결과를 보이지 않았다.¹¹ 보고된 ZrB₂-계 세라믹스의 꺾임강도값이 400~600 MPa 인 것과 강도측정에 이용된

시편들이 모두 이론밀도에 가까운 완전치밀화를 이루었다는 것을 고려하면 강도값의 분포는 조성 에 따라 큰 영향을 받지 않았다고 사료된다.

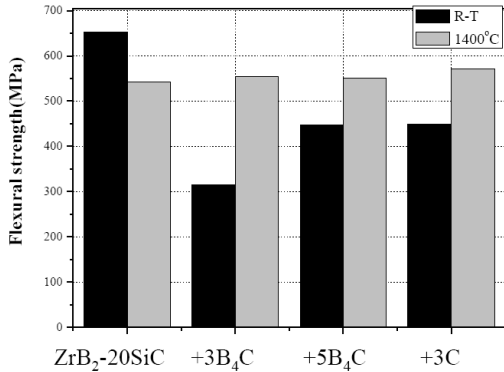


Fig. 4 High-temperature 3-point flexural strength values of ZrB₂-20 vol.% SiC with/without extra B₄C or C hot-pressed at 1900 °C for 2 hrs under 30 MPa⁵

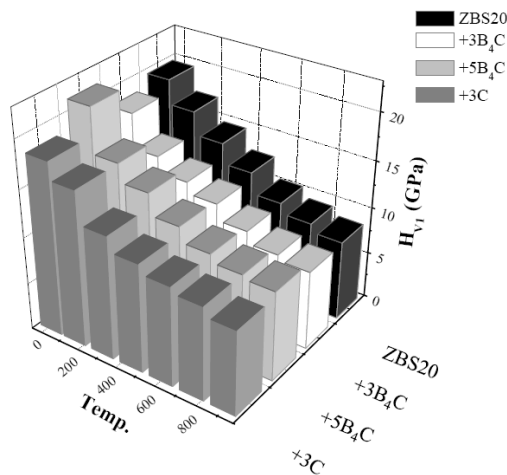


Fig. 5 High-temperature Vickers hardness values of ZrB₂-20 vol.% SiC with/without extra B₄C or C hot-pressed at 1900 °C for 2 hrs under 30 MPa⁵

Fig. 5 는 1900 °C에서 가압소결된 시편의 비커스 경도를 상온에서 900 °C까지 측정된 값이다. 복합 세라믹스의 경도는 각 구성 입자의 혼합률(rule of mixtures)로 주어진다고 알려져 있으며 ZrB₂-SiC 계 에 B₄C 첨가에 따라 상온 비커스 경도는 감소한다는 보고 ¹¹ 가 있다. 본 연구의 결과에서는 조성 에 따른 경도의 변화에 있어 뚜렷한 경향이 드러나지 는 않았다.

3. SiC 의 크기에 따른 ZrB₂-SiC 세라믹스의 미세구조와 물리적 특성 ^{6,7}

3.1 실험방법

본 연구에서는 크기가 두 종류인 SiC 분말을 이용하여 ZrB₂-20 vol.% SiC 가 되도록 세라믹 분말 공정과 고온가압소결을 이용하여 시편을 제조하고 SiC 의 출발분말 크기가 ZrB₂-SiC 세라믹스의 미세 구조와 정도, 열확산도에 미치는 영향을 살폈다.

한 종류의 ZrB₂ (Grade-F, 1.88 μm, Japan New Metals Co. Ltd., Japan)와 크기가 다른 SiC (FCP 15C, 0.5 μm, SIKA Tech., Germany), nano SiC(nano powder, <100 nm, ALDRICH, Germany)의 분말을 이용하여 각각 ZrB₂-20 vol.% SiC 가 되도록 칭량한 2 가지 조성을 준비하여 볼밀링으로 24 시간 동안 습식 혼합 후 건조하였다. 건조된 분말을 유발로 분쇄하고 조립화한 후, 흑연 몰드에 장입하여 고온가압 소결로의 Ar 분위기 하에서 분당 10 °C로 승온, 30 MPa 의 하중을 가하면서 1900 °C에서 2 시간 동안 가압소결한 후 로냉하였다. 가압소결 후의 시편은 두 종류 모두 완전 치밀화되었다.

두 종류의 소결체에 대해서 미세구조와 정도, 열확산도를 측정하였다. 다이아몬드 슬러리에 연마한 단면시편을 SEM (scanning electron microscope, JSM-6390, JEOL, Japan)으로 미세구조를 살폈다. 연마한 시편의 정도를 고온 비커스 경도계(Qm-2, Nikon, Japan) 로 상온에서 900 °C 까지 고진공(10⁻⁵ torr)에서 측정하였다. 열확산도와 비열은 고온열확산측정기(laser flash analysis, LFA 457 Micro Flash, Netzsch, Germany)을 이용하여 1000 °C까지 가열된 시편의 온도에 따라 측정하였다. 열확산도 측정시편에 조사되는 레이저가 투과없이 흡수되고 광원 반대편의 적외선 검출기로 흑체 복사가 되도록 연마된 시편 양쪽에 흑연 코팅을 하였다.

3.2 결과 및 고찰

Fig. 6 은 첨가된 SiC 크기에 따른 ZrB₂-SiC 세라믹스를 고온가압소결한 후의 미세구조이다. 그림에서 알 수 있듯이, 소결체 미세구조 내의 ZrB₂ 혹은 SiC 입자크기는 사용된 SiC 의 분말크기에 크게 좌우된다. 일반의 SiC 를 사용한 경우에 ZrB₂ 의 입자크기는 10 μm 이상인 반면에 나노크기의 SiC 를 사용한 경우에는 수 μm 정도의 ZrB₂ 로 나타나는 것으로 보아 상당한 입성장 억제제가 나타났다. 복합세라믹스에서 2 차상 입자가 입성장에 미

치는 영향은 Zener 효과로 알려져 있다. 이차상 입자가 기지상의 입계에 분포하면 이러한 이차상 입자는 입계의 움직임을 방해하는 힘을 작용하고 이를 통해 입성장이 억제된다는 것이다. 이러한 입성장의 차이는 ZrB_2 -SiC 의 열전도 특성에도 영향을 미치게 된다.

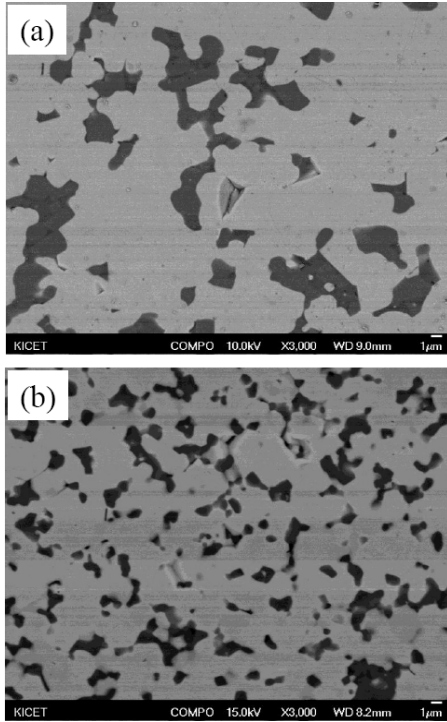


Fig. 6 SEM micrographs of (a) ZrB_2 -20 vol.% SiC and (b) ZrB_2 -20 vol.% nano-SiC hot-pressed at 1900°C for 2 hrs under 30 MPa⁶

Fig. 7 은 가압소결된 시편의 비커스 경도를 상온에서 900°C까지 측정 한 값이다. ZrB_2 -SiC 세라믹스의 경도값은 미세구조상에 ZrB_2 의 크기가 작아지면서 증가하였다. 경도는 외부에서 소재에 압력이 가해질 때 일어나는 영구적인 소성변형에 저항하는 물리량이다. 따라서, 경도값은 측정온도가 증가하면서 감소하는 경향을 나타내는데 이는 고온으로 갈수록 전위이동 등의 소성변형 기구가 용이해짐을 의미한다. 보고된 ZrB_2 의 경도는 21~23 GPa, SiC 의 경도는 ~28 GPa 이다. 복합세라믹스의 경도는 각 구성상 경도의 혼합률(rule of mixtures)로 주어진다. 이 점을 고려하면 SiC 의 첨가는 경도의 증가를 초래할 것이다. 경도에 영향을 미치는 주

요인자로 Hall-Petch 관계로 알려져 있는 경도와 입자크기와의 관계이다. 본 결과에서는 첨가된 SiC 의 크기가 작아지면 최종 미세구조의 입자크기도 감소하고 같은 조성의 ZrB_2 -SiC 세라믹스 경도값이 증가하였다.

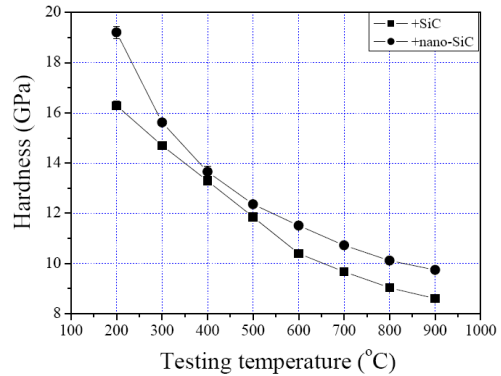


Fig. 7 Micro-Vickers hardness values as a function of the temperature of hot-pressed ZrB_2 -SiC ceramics with SiC of different size hot-pressed at 1900°C for 2 hrs under 30 MPa⁶

반면에, 복합세라믹스에서 열확산도나 열전도도와 같은 전도특성을 나타내는 물리량은 퍼콜레이션 현상(percolation phenomena)을 나타낸다. Fig. 8 은 SiC 크기에 따른 ZrB_2 -20vol.% SiC 의 열확산도 변화이다. 같은 부피분율의 SiC 가 사용되었음에도 SiC 의 크기에 따라 ZrB_2 -SiC 세라믹스의 전체 열전도도 값에 상당한 차이가 있음을 주목하라.

퍼콜레이션이라 하면 일반적으로 다공소재를 통한 유체의 이동을 나타내는 용어로 복합소재에서의 전도특성을 기술하는데 흔히 사용된다. 복합소재에서 기지상과 분산상 간에 전도특성이 다르다면 분산상의 부피분율 혹은 접촉도에 따른 전체소재의 전도특성에는 이산적인 변화를 나타내게 되는데 이를 퍼콜레이션이라 부른다. 퍼콜레이션 현상의 전형적인 예로 절연성 기지상에 전도성 분산상이 분포된 복합소재의 전기전도특성을 들 수 있다. 전도성 분산상이 어느 부피분율 이상 첨가되면 복합소재는 절연체에서 전도체로 변화하게 되고 이러한 최소의 부피분율을 퍼콜레이션 역치(percolation threshold)라 부르며 기지상-분산상 입자간의 크기 분율에 따라 주로 달라진다. 순수한 ZrB_2 와 SiC 의 열전도도가 ~ 60 W/mK 이고 100 ~ 300 W/mK 인 점을 감안하면 동일한 20 vol.%의

SiC 첨가에 의해서도 최종 미세구조에 얻어지는 입 성장의 차이에 의해서 나노 크기의 SiC 를 사용한 경우에는 열전도도가 높은 SiC 간의 접촉도가 향상 되어 향상된 열전도도를 나타내는 것으로 사료된다.

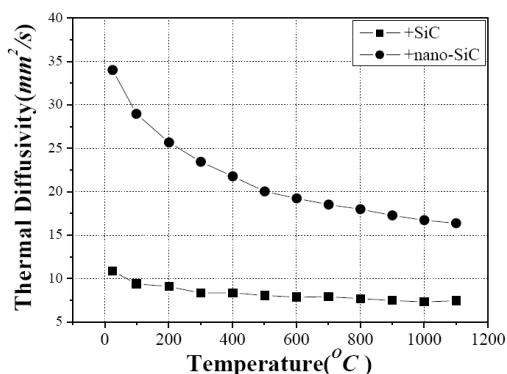


Fig. 8 Thermal diffusivity values as a function of temperature of hot-pressed ZrB₂-SiC ceramics with SiC of different size hot-pressed at 1900 °C for 2 hrs under 30 MPa⁷

4. 결론

초고온용 ZrB₂-계 세라믹스의 치밀화와 물성에 관한 연구결과 중 대표적인 소결조제인 B₄C 첨가 효과와 SiC 의 크기에 따른 ZrB₂-계 세라믹스의 미세구조 및 물성변화에 대한 예를 고찰하였다. B₄C 첨가는 ZrB₂-계 세라믹스의 치밀화 향상을 가져왔으며 B₄C 와 같은 소결조제 첨가에 의한 물성열화는 두드러지지 않았다. ZrB₂-SiC 복합세라믹스에서 초기의 SiC 크기가 감소함에 따라 미세구조의 미세화가 뚜렷이 나타났으며 이는 기계적 특성 및 열전도도의 향상을 가져왔다.

후 기

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업과 2011 년 지식경제부 산학연 공동연구기반 구축사업의 연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Workshop Report, "NSF - AFOSR Joint Workshop on Future Ultra - High Temperature Materials," 2004.

2. Gasch, M. J., Ellerby, D. T. and Johnson, S. M., "Ultra High Temperature Ceramic Composites, in Handbook of Ceramic Composite, Ed. by Bansal, N. P.," Kluwer Academic Publishers, pp. 197-224, 2005.
3. Fahrenholtz, W. G. and Hilmas, G. E., "Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 90, No. 5, pp. 1347-1364, 2007.
4. Guo, S. Q., "Densification of ZrB₂-based Composites and Their Mechanical and Physical Properties: A Review," J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 29, No. 6, pp. 995-1011, 2009.
5. Chae, J.-M., Lee, S.-M., Oh, Y.-S., Kim, H.-T., Kim, K.-J., Nahm, S. and Kim, S., "Effect of B₄C Addition on the Microstructures and Mechanical Properties of ZrB₂-SiC Ceramics," J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 47, No. 6, pp. 578-582, 2010.
6. Kim, S., Chae, J.-M., Oh, Y.-S., Lee, S.-M., Kim, H.-T. and Kim, K.-J., "Zirconium Diboride-Silicon Carbide Composite and Method of Manufacturing the Same," Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Kor. Pat. No. 10-2010-0134806, 2010.
7. Kim, S., Lee, S.-M., Kim, H.-T. and Kim, K.-J., "Manufacturing Method of Zirconium Diboride-Silicon Carbide Composite with High Thermal Conductivity and Zirconium Diboride-Silicon Carbide Composite Manufactured by the Method," Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Kor. Pat. No. 10-2011-0138312, 2011.
8. Baik, S. and Becher, P. F., "Effect of Oxygen Contamination on the Densification of TiB₂," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 70, No. 8, pp. 527-530, 1987.
9. Zhang, S. C., Hilmas, G. E. and Fahrenholtz, W. G., "Pressureless Sintering of ZrB₂-SiC Ceramics," J. Am. Ceram.Soc., Vol. 91, No. 1, pp. 26-32, 2008.
10. Wang, Z.-G, Guo, W.-M. and Zhang, G.-J., "Pressureless Sintering Mechanism and Microstructure of ZrB₂-SiC Ceramics Doped with Boron," Scripta Mater., Vol. 61, No. 2, pp. 177-180, 2009.
11. Zhang, H., Yan, Y., Huang, Z., Liu, X. and Jiang, D., "Pressureless Sintering of ZrB₂-SiC Ceramics: the Effect of B₄C Content," Scripta Mater., Vol. 60 No. 7, pp. 559-562, 2009.