Effect of B_4C Addition on the Microstructures and Mechanical Properties of ZrB_2 -SiC Ceramics

Jung-Min Chae^{*,**}, Sung-Min Lee^{*}, Yoon-Suk Oh^{*}, Hyung-Tae Kim^{*}, Kyung-Ja Kim^{*},
Sahn Nahm^{**}, and Seongwon Kim^{*,†}

^{*}Engineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

^{**}Department of Advanced Materials Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received October 11, 2010; Revised October 20, 2010; Accepted October 25, 2010)

ZrB_2 -SiC 세라믹스의 미세구조와 기계적 물성에 미치는 B_4C 첨가효과

채정민^{*,**} · 이성민^{*} · 오윤석^{*} · 김형태^{*} · 김경자^{*} · 남 산^{**} · 김성원^{*,†}

^{*}한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터

^{**}고려대학교 신소재공학과

(2010년 10월 11일 접수 ; 2010년 10월 20일 수정 ; 2010년 10월 25일 승인)

ABSTRACT

ZrB_2 has a melting point of 3245°C and a relatively low density of 6.1 g/cm³, which makes this a candidate for application to ultra-high temperature environments over 2000°C. Beside these properties, ZrB_2 is known to have excellent resistance to thermal shock and oxidation compared with other non-oxide engineering ceramics. In order to enhance such oxidation resistance, SiC was frequently added to ZrB_2 -based systems. Due to nonsinterability of ZrB_2 -based ceramics, research on the sintering aids such as B_4C or $MoSi_2$ becomes popular recently. In this study, densification and high-temperature properties of ZrB_2 -SiC ceramics especially with B_4C are investigated. ZrB_2 -20 vol% SiC system was selected as a basic composition and B_4C or C was added to this system in some extents. Mixed powders were sintered using hot pressing (HP). With sintered bodies, densification behavior and high-temperature (up to 1400°C) properties such as flexural strength, hardness, and so on were examined.

Key words : Ultra-high temperature ceramics (UHTCs), ZrB_2 -SiC, B_4C addition, High-temperature mechanical properties

1. 서 론

3000°C 이상의 녹는점, 화학적 안정성, 대기권 재돌입과 같은 극한환경에서의 높은 내산화성 등의 특징을 지니는 붕화물, 탄·질화물의 세라믹스는 최근 초고온세라믹스(ultra-high temperature ceramics)로 불리며 각광을 받고 있다.¹⁾ 초고온세라믹스 중 붕화물 세라믹스는 1100°C 까지 산화생성물이 비활성 산화보호층(passive oxidation protective layer)을 형성하여 내산화성이 비교적 뛰어나지만 1400°C 이상에서는 산화층의 액상이 휘발되어 내산화성이 급격히 떨어지므로 SiC 등을 첨가하여 내산화성을 향상시킨다.²⁾ 붕화물 초고온세라믹스 가운데 절삭공구나 방탄소재로 많이 응용되는 TiB_2 를 제외하고 가장 밀도가 낮은 ZrB_2 가 항공우주분야 등에 응용하기 가장 유망한 후보소재이다.

비산화물 세라믹스에서와 같이 초고온세라믹스의 치밀화도 주요한 연구주제 중 하나이다.³⁾ 치밀화를 위해 고온 가압소결(hot pressing)⁴⁻⁶⁾이나 방전플라즈마 소결(spark plasma sintering)⁷⁻⁹⁾이 주로 연구되었으나 최근에는 Zr, Si, B_4C 등 ZrB_2 -SiC 복합세라믹스의 원료를 사용한 반응가압소결(reactive hot pressing)^{5,10,11)}이나 B_4C , $MoSi_2$, PCS (polycarbosilane) 등의 소결조제를 이용한 무가압소결(pressureless sintering)¹²⁻¹⁴⁾도 연구되고 있다. 소결방법, 첨가물의 종류와 양에 따른 ZrB_2 -SiC 복합세라믹스의 기계적, 열적 물성변화도 이 분야의 주요한 연구주제이다.¹⁵⁻¹⁸⁾

본 연구에서는 ZrB_2 -20 vol% SiC 복합세라믹스의 치밀화 및 미세구조와 고온기계적 물성에 미치는 B_4C 첨가의 효과를 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 ZrB_2 -SiC 세라믹스의 소결과 고온기계적 물성에 미치는 B_4C 의 첨가효과를 살펴보기 위해 일반적인

[†]Corresponding author : Seongwon Kim
E-mail : woods3@kicet.re.kr
Tel : +82-31-645-1452 Fax : +82-31-645-1491

세라믹 분말공정과 고온가압소결(hot pressing)를 이용하여 시편을 제조하였다.

ZrB₂(Grade-F, 1.88 μ m, Japan New Metals Co. Ltd., Japan), SiC(FCP 15C, α -phase, 0.5 μ m, SIKA Tech., Germany)의 분말을 ZrB₂-20 vol% SiC (ZBS20)가 되도록 칭량한 후 잉여의 3, 5 vol% B₄C(Grade-A, 1.5 μ m, UK Abrasives, USA) 혹은 C(carbon, 5 μ m, Sodiff Co. Ltd., Korea)을 첨가한 5가지 조성을 준비하여 초경불과 IPA(isopropyl alcohol)을 혼합매질로 사용한 볼밀링(ball milling)으로 24시간동안 습식혼합 후 건조하였다. 건조된 분말을 유발로 분쇄하고 #120 mesh 체가름으로 조립화한 후, 흑연폴드에 장입하여 고온가압소결로의 Ar 분위기 하에서 분당 10°C로 승온, 30 MPa의 하중을 가하면서 1700°C 혹은 1900°C에서 2시간 동안 가압소결한 후 로냉하였다.

각 조성과 열처리 온도의 소결체에 대하여 밀도, 미세구조, 고온 기계적 물성을 평가하였다. 가압소결 중에 부착된 흑연층을 제거하기 위하여 소결시편의 표면을 연삭하고 아르키메데스법으로 겉보기 밀도를 구하고 혼합물(rule of mixtures)로 구한 이론밀도와 비교하여 상대밀도를 구하였다. 6에서 1 μ m 지립의 다이아몬드 슬러리에 연마한 단면시편의 미세구조를 SEM(scanning electron microscope, JSM-6390, JEOL, Japan)으로 살폈다. 투과전자현미경 분석을 위해 30 kV로 가속된 Ga-이온을 이용한 FIB(focused ion beam, Helios 2000, FEI, Netherland)로 5 μ m $\times$ 20 μ m 크기의 시편을 제조하였다. 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.

기계적 물성으로 3점 곡강도와 비커스경도를 고온에서 평가하였다. 4 mm $\times$ 3 mm $\times$ 40 mm (span 30 mm)크기로 한 면연마와 모따기한 시편의 곡강도를 고온곡강도시험기(RB301 UNITECH, R&B, Korea)로 상온과 Ar 분위기의 1400°C에서 측정하였다. 연마한 시편의 경도를 고온 비커스 경도계(Qm-2, Nikon, Japan)로 상온에서 900°C까지 고진공(10⁻⁵ torr)에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 ZrB₂-20 vol% SiC 세라믹스에 B₄C 혹은 C을 각각 첨가한 5조성에 대하여 1700°C, 1900°C에서 2시간 동안 30 MPa 가압소결한 시편의 상대밀도이다. C 첨가에 비해 B₄C 첨가에 의한 치밀화 향상이 두드러지며 Fig. 2에서와 같이 1700°C 가압소결에 의해서는 미세구조 내부에 상당한 기공이 존재하나 1900°C의 경우에는 조성에 관계없이 이론밀도에 가까운 소결체를 얻을 수 있었다.

붕화물 세라믹스의 경우, 강한 공유 결합으로 인해 녹

Fig. 1. Relative densities of hot-pressed ZrB₂-20 vol% SiC ceramics with sintering temperature and additive.

는점이 높고 확산계수가 낮아 치밀화에 있어 고온이나 외부 압력이 요구된다.²⁾ 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.¹⁹⁾

이러한 난소결성 붕화물의 소결성을 증진시키기 위해 B₄C나 C 등이 소결조제로 이용되는데 계 내의 산화물들을 제거하는 역할을 하는 것으로 알려져 있으며 관련된 반응식은 아래와 같다.^{2,12,13)}

위의 식에서 알 수 있듯이 붕소화합물 (B₄C, B₂O₃)은 표면의 산소와 반응하여 붕화물을 형성하고 정반응이 소결온도 (>1500°C)에서 열역학적으로 유리하며¹²⁾ 몰드나 발열체로부터 C가 풍부한 분위기에서는 조성 내 B₄C 만으로도 위의 모든 반응이 용이할 것으로 사료된다. 다만 C의 경우에는 B₄C나 B₂O₃와 같은 붕소화합물없이 단독으로는 계 내에서 소결을 촉진시키는 역할이 두드러지지 않았다.

Fig. 3은 ZrB₂-20 vol% SiC와 이 조성에 잉여의 5 vol% B₄C가 첨가된 조성에 대하여 1900°C에서 2시간 동안 30 MPa 가압소결한 시편의 미세구조이다. SEM 상의 경우에는 후방산란전자 (back-scattered electron, BSE) 모드로 얻은 미세구조로 구성원소의 평균 분자량에 의해 상

Fig. 2. SEM micrographs of ZrB_2 -20 vol.% SiC with (a) no additive, (b) extra 5 vol.% of C, and (c) extra 5 vol.% of B_4C hot-pressed at 1700°C for 2 h under 30 MPa.

의 콘트라스트가 나타난다. 두 조성의 시편 모두 미세구조 상에 기공이 두드러지지 않으며 잉여의 5 vol% B_4C 가 첨가된 시편의 경우에는 짙은 콘트라스트의 B_4C 가 관찰된다(Fig. 3(b)). TEM 명시야상(bright field image)에서는

Fig. 3. SEM/TEM micrographs of ZrB_2 -20 vol.% SiC with (a) no additive and (b) extra 5 vol.% of B_4C hot-pressed at 1900°C for 2 h under 30 MPa. (Arrows indicate remaining B_4C particles.)

Fig. 4. STEM micrographs and EDS elemental maps of ZrB_2 -20 vol.% SiC with extra 5 vol.% of B_4C hot-pressed at 1900°C for 2 h under 30 MPa; (a) an STEM image, (b) B map, (c) C map, (d) Si map, (e) Zr map, and (f) O map. (Region of interest is depicted in (a) with a dashed square and an arrow in (f) indicates the trace of oxygen)

Fig. 5. High-temperature mechanical properties of ZrB₂-20 vol% SiC with/without extra B₄C or C hot-pressed at 1900°C for 2 h under 30 MPa; (a) 3-point flexural strength and (b) Vickers hardness.

하나의 결정 내에 존재하는 결함의 전자빔에 대한 회절 조건이 기지결정상과 비교하여 달라지므로 회절콘트라스트(diffraction contrast)로부터 결함의 구조를 관찰할 수 있다. TEM 상에서 말굽모양의 전위(dislocation)와 평행선 모양의 적층결함(stacking fault)이 나타나는데 특히 적층결함은 소결 중에 고온에서 가해지는 압력에 의한 결정입자의 슬립변형 결과이다.

Fig. 4는 Fig. 3(b)의 TEM 상 영역의 STEM(scanning transmission electron microscope) 상과 EDS(energy dispersive spectroscopy) 원자분포도이다. HAADF 검출기(high angle annular dark field detector)를 통한 STEM상은 BSE모드에서의 SEM상과 같이 원자콘트라스트를 반영하므로 남아있는 B₄C의 위치를 알 수 있다. Fig. 4(a)에 표시된 ZrB₂, SiC, B₄C가 존재하는 영역에 대한 EDS 조성 분포를 통해 - EDS 분석에 이용되는 특성 X-선 수율

(characteristic X-ray yield)이 원자번호에 따라 증가함²⁰⁾을 감안하면- 소결 후의 미세구조 내에 B₄C와 ZrB₂, SiC의 3상 계면에 산화물의 존재를 확인할 수 있다.

Fig. 5는 1900°C에서 가압소결된 시편의 고온 3점 곡강도와 비커스 경도이다. 서론에서 언급했듯이 ZrB₂-계 세라믹스의 고온 기계적 물성은 주요 연구분야의 하나로 SiC의 첨가는 강도의 증가를 가져오는 것으로 알려져 있으나²⁾ B₄C 첨가의 효과는 물성에 있어 일관된 결과를 보이지 않았다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 오히려 고온에서 강도 측정조건, 특히 분위기와 연관이 있는데 가공 중에 형성된 결함(flaws)이 고온에서 생성된 반응층에 의해서 숨겨지면 고온에서 강도가 증가하는 경향을 보였다. 본 연구에서는 고온측정시에 Ar 분위기를 사용하였으나 1400°C 곡강도 측정 후 시편 표면에 반응층이 형성되었고 강도값은 상온에서 측정 한 것에 비하여 편차가 줄고 증가하였다.

복합세라믹스의 경도는 각 구성입자 경도의 혼합률(rule of mixtures)로 주어진다²¹⁾고 알려져 있으며 ZrB₂-SiC 계에 B₄C 첨가에 따라 상온 비커스 경도는 감소한다는 보고¹⁶⁾가 있다. 본 연구의 결과에서는 조성에 따른 경도의 변화에 있어 뚜렷한 경향이 드러나지는 않았다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZrB₂-20 vol% SiC 세라믹스에 B₄C 혹은 C를 각각 첨가한 조성에 대하여 1700°C, 1900°C에서 2 시간 동안 30 MPa 가압소결하여 시편을 제조하였다. B₄C 첨가의 경우에 치밀화 향상이 두드러졌으며 조성에 관계없이 1900°C에서 가압소결한 경우 이론밀도에 근사한 소결체를 얻을 수 있었다. 미세구조 분석 결과 원료의 B₄C가 소결 후의 미세구조에 존재하며 ZrB₂, SiC, B₄C의 3상 계면에는 산화물이 발견되었다. 소결체에 대한 고온 기계적 물성에 있어 B₄C와 같은 소결조제 첨가에 의한 물성의 열화는 두드러지지 않았다.

REFERENCES

1. M. J. Gasch, D. T. Ellerby, and S. M. Johnson, "Ultra High Temperature Ceramic Composites," pp. 197-224 in Handbook of Ceramic Composite, Ed. by N. P. Bansal, Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 2005.
2. W. G. Fahrenholtz and G. E. Hilmas, "Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium," *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [5] 1347-64 (2007).
3. S.-Q. Guo, "Densification of ZrB₂-based Composites and Their Mechanical and Physical Properties: a Review," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29** 995-1011 (2009).
4. A. Bellosi, F. Monteverde, D. D. Fabbri, and C. Melandri, "Microstructures and Properties of ZrB₂-based Ceramics," *J. Mater. Proc. Man. Sci.*, **9** [2] 156-70 (2000).
5. W.-W. Wu, G.-J. Zhang, Y.-M. Kan, and P.-L. Wang,

- "Reactive Hot Pressing of ZrB_2 -SiC-ZrC Composites at 1600°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** [8] 2501-8 (2008).
6. J. J. Melendez-Martinez, A. Dominguez, F. Monteverde, C. Melandri, and G. de Portu, "Characterization and High Temperature Mechanical Properties of Zirconium Diboride-based materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 2543-49 (2002).
 7. A. Bellosi, F. Monteverde, and D. Sciti "Fast Densification of Ultra-high-temperature Ceramics by Spark Plasma Sintering," *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, **3** [1] 32-40 (2006).
 8. V. Medri, F. Monteverde, A. Balbo, and A. Bellosi, "Comparison of ZrB_2 -ZrC-SiC Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering and Hot-pressing," *Adv. Eng. Mater.*, **7** [3] 159-63 (2005).
 9. S. Q. Guo, Y. Kagawa, T. Nichimura, D. Chung, and J.-M. Yang, "Mechanical and Physical Behavior of Spark Plasma Sintered ZrC-ZrB₂-SiC Multiphase Composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** 1279-85 (2008).
 10. G. -J. Zhang, Z. -Y. Deng, N. Kondo, J. -F. Yang, and T. Ohji, "Reactive Hot Pressing of ZrB_2 -SiC Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [9] 2330-32 (2000).
 11. Q. Qiang, Z. Xinghong, M. Songhe, H. Wendo, H. Changqing, and H. Jiecai, "Reactive Hot Pressing and Sintering Characterization of ZrB_2 -SiC-ZrC Composites," *Mater. Sci. Eng.*, **A491** 117-23 (2008).
 12. S. C. Zhang, G. E. Hilmas, and W. G. Fahrenholtz, "Pressureless Sintering of ZrB_2 -SiC Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** [1] 26-32 (2008).
 13. Z.-G. Wang, W.-M. Guo, and G.-J. Zhang, "Pressureless Sintering Mechanism and Microstructure of ZrB_2 -SiC Ceramics Doped with Boron," *Scripta Mater.*, **61** 177-80 (2009).
 14. S.-H. Kang, D.-H. Lee, and D.-J. Kim, "Formation of TiB_2 -SiC Ceramics from TiB_2 -polycarbosilane Mixtures(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [9] 544-48 (2008).
 15. X. Zhang, Q. Qu, J. Han, W. Hao, and C. Hong, "Microstructural Features and Mechanical Properties of ZrB_2 -SiC-ZrC Composites Fabricated by Hot Pressing and Reactive Hot Pressing," *Scripta Mater.*, **59** 753-56 (2008).
 16. H. Zhang, Y. Yan, Z. Huang, X. Liu, and D. Jiang, "Pressureless Sintering of ZrB_2 -SiC Ceramics: the Effect of B_4C Content," *Scripta Mater.*, **60** 559-62 (2009).
 17. H. Zhang, Y. Yan, Z. Huang, X. Liu, and D. Jiang, "Properties of ZrB_2 -SiC Ceramics by Pressureless Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** [7] 1599-602 (2009).
 18. L. Weng, X. Zhang, J. Han, W. Han, and C. Hong, "The Effect of B_4C on the Microstructure and Thermo-mechanical Properties of HfB_2 -based Ceramics," *J. Alloys Compd.*, **473** 314-18 (2009).
 19. S. Baik and P. F. Becher, "Effect of Oxygen on the Densification of TiB_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [8] 527-30 (1987).
 20. L. C. Feldman and J. W. Mayer, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, pp.267, Elsevier Science Publishing Co., Inc., New York, 1986.
 21. H. S. Kim, "On the Rule of Mixtures for the Hardness of Particle Reinforced Composites," *Mater. Sci. Eng.*, **A289** 30-3 (2000).