초고온 소재용 ZrB₂계 복합소재의 제조

김성원 · 채정민^a · 이성민 · 오윤석 · 김형태 · 남 산^a

한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터, ^a고려대학교 신소재공학부

Fabrication of ZrB₂-based Composites for Ultra-high Temperature Materials

Seongwon Kim, Jung-Min Chae^a, Sung-Min Lee, Yoon-Suk Oh,
Hyung-Tae Kim and Sahn Nahm^a

Engineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and
Technology, Icheon, Gyeonggi-do 467-843, Korea

^aDepartment of Advanced Materials Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received November 10, 2009; Revised December 7, 2009; Accepted December 11, 2009)

Abstract ZrB₂-based composites are candidate materials for ultra-high temperature materials (UHTMs). ZrB₂ has become an indispensable ingredient in UHTMs, due to its high melting temperature, relatively low density, and excellent resistance to thermal shock or oxidation. ZrB₂ powders are usually synthesized by solid state reactions such as carbothermal, borothermal, or combined carbothermal reaction. SiC is added to this system in order to enhance the oxidation resistance of ZrB₂. In this study, ZrB₂-based composites were successfully synthesized and densified through two different processing paths. ZrB₂ or ZrB₂-25 vol.%SiC was fully synthesized from oxide starting materials with reducing agents after heat treatment at 1400°C. Besides, ZrB₂-20 vol.%SiC was fully densified with B₄C as a sintering additive after hot pressing at 1900°C. The synthesis mechanism and the effect of sintering additives on densification of ZrB₂-SiC composites were also discussed.

Keywords : ZrB₂-SiC composites, UHTMs(Ultra-high temperature materials), Synthesis, Densification, Sintering additives

1. 서 론

붕화물 혹은 탄화물은 비산화물계 구조세라믹스로 반세기 이상 합성 및 사용된 소재[1]이나 초고온 소재(Ultra-high temperature materials) 혹은 초고온 세라믹스(Ultra-high temperature ceramics)라는 연구 분야는 2004년 미국의 NSF(National Science Foundation)와 AFOSR(Air Force Office of Science Research) 간의 워크숍 보고서를 통해 처음 소개되었다[2]. 용어에서도 알 수 있듯이 초고온 소재는 극초음속 비행체, 대기권 재진입체, 로켓 추진체 등의 응용을 염두에 둔 녹는점 3000°C 이상의 소재로 세라믹스의 경우에는 IV, V, VI족 내열 금속의 탄/질/붕

화물이 이러한 범주에 속한다.

이중 녹는점이 3000°C 이상이고 탄화물이나 질화물 대비 산화저항성이 뛰어난 붕화물계 세라믹스[3]의 연구가 각광을 받고 있는데 완전 치밀화를 위한 고온가압소결(Hot pressing)이나 방전플라즈마소결(Spark plasma sintering)을 적용한 연구[4-7]와 고온 강도 및 산화저항성을 평가하는 연구[8, 9]가 주를 이루었다. 최근에는 MoSi₂, B₄C/C 등의 소결조제를 이용한 저온상압소결[10], 용액 혹은 유기금속 화합물에서 출발한 고순도의 초미립 붕화물 분말합성[11], fiber 분산 등을 통한 기계적 물성 향상[12], TaSi₂ 등을 첨가한 산화저항성 향상[13]에 대한 연구가 활발히 이루어 지고 있다. 이러한 소재적인 측면뿐만 아니라 기존의 1500°C

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-645-1452; E-mail : woods3@kicet.re.kr]

정도에서 측정하던 열물성 및 고온기계적 물성의 평가온도를 2000°C 이상으로 높이는 연구에 대한 노력 [14]도 두드러지는 기술적 진보라고 할 수 있다.

본 연구에서는 ZrB₂-SiC 복합소재를 두 가지 접근 방법으로 제조하였다. 우선 산화물과 B₄C, C의 환원체를 원료로 변형된 탄화 환원법으로 ZrB₂-SiC 복합체를 합성하고 in-situ 치밀화를 통해 소결체를 제조하였다. 또한 상용의 ZrB₂와 SiC 분말을 출발원료로 하고 B₄C, C를 소결조제로 첨가하여 고온가압소결을 통해서 완전 치밀화를 이루었다. 이러한 합성 및 치밀화의 제조공정에 관여하는 여러 기구에 대해서도 논의하고자 한다.

2. 실험방법

그림 1은 ZrB₂계 복합소재를 제조하기 위하여 본 연구에서 사용된 접근방법을 보인 개략도이다. 그림에서 알 수 있듯이 본 연구에서는 크게 두 가지 실험을 행하였다. 우선 산화물 등의 원료를 사용하여 ZrB₂-SiC 복합소재를 합성하고 치밀화하였고 다음으로 상용의 ZrB₂, SiC 분말과 소결조제에 고온가압소결을 적용하여 치밀소재를 제조하였다.

분말합성을 위하여 ZrO₂(Aldrich, <5 μm), SiO₂(Aldrich, ~325 Mesh), B₄C(UK Abrasives Inc., ~1.3 μm), C(소디프 신소재, 5 μm)의 분말을 최종조성이 ZrB₂, ZrB₂-25 vol.% SiC가 되도록 칭량하여 초경볼과 IPA(Isopropyl alcohol)를 혼합 매질로 사용한 볼밀링(ball milling)으로 24 시간 동안 습식혼합 후 건조하였다. 건조한 분말은 흑연도가니에 담아 1000, 1200, 1400°C에서 2 시간 동안 Ar 분위기에서 열

처리하였다. In-situ 치밀화를 위해서는 앞의 혼합분말을 흑연몰드 내에 장입한 후 고온가압소결로의 Ar 분위기 하에서 분당 10°C로 승온하여 1400°C에서 1 시간 유지하고 30 MPa의 하중을 가하면서 1700 혹은 1900°C까지 승온하여 2 시간 동안 소결한 후 냉각하였다.

완전 치밀화를 위하여 ZrB₂(일본신금속, 1.88 μm), SiC(SIKA TECH, 0.5 μm) 상용분말을 ZrB₂-20 vol.% SiC가 되도록 칭량한 후 여기에 잉여의 3, 5 vol.% B₄C 혹은 C를 첨가한 5 가지 조성을 위와 같은 방식으로 습식혼합하고 건조하였다. 건조된 분말은 유발로 분쇄한 뒤 #120 mesh 체가름을 이용해 조립화한 후, 흑연몰드 내에 장입하여 고온가압소결로의 Ar 분위기 하에서 분당 10°C로 승온, 1400°C에서 1 시간 유지하고 30 MPa의 하중을 가하면서 1700 혹은 1900°C에서 2 시간 동안 소결한 후 냉각하였다.

합성된 분말과 소결체에 대하여 밀도, 상형성, 미세구조를 살폈다. 소결된 시편의 표면을 연삭하여 소결 중에 부착된 흑연층을 제거하고 아르키메데스 법으로 겉보기밀도를 구하고 rule of mixture로 구한 이론밀도와 비교하여 상대밀도를 구하였다. X선 회절(X-ray diffractometer, Rigaku, Japan)을 통하여 합성된 분말과 소결체의 상형성을 살폈다. 마지막으로 SEM(Scanning electron microscopy, JSM-6390, JEOL, Japan)을 통하여 합성된 분말과 연마된 소결체 시편의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZrB₂-SiC 복합소재의 합성과 in-situ 치밀화

ZrB₂ 분말을 합성하기 위한 여러 가지의 환원공정이 알려져 있다[3]. 본 연구에서는 반응 (1)과 같이 산화물 원료에 B₄C와 C를 환원제로 사용한 변형된 탄화 환원법을 적용하였다.

위에서 언급한 바와 같이 ZrB₂-SiC 복합소재도 여러 경로로 합성되는데 대부분의 연구결과는 반응 (2)와 같이 금속원료를 이용하는 가장 간단한 반응이다 [15, 16].

2 Approaches to ZrB₂-based Ceramics

Fig. 1. 2 approaches for fabrication of ZrB₂-based composites used in this study.

Fig. 2. Comparison of XRD patterns of powders after mixing and samples after heat treatment at 1400°C; (a) ZrB₂ and (b) ZrB₂-25 vol.% SiC.

반응 (2)에서 환원제를 제외한 반응물을 산화물로 대체하면 반응 (3)을 얻을 수 있고 본 연구에서는 아래의 반응을 이용하여 ZrB₂-SiC 복합소재를 합성하였다. 반응이 완료되었을 때의 조성은 대략 ZrB₂-25 vol.%SiC 혹은 ZrB₂-15 wt.% SiC에 근사하게 된다.

그림 2는 반응 (1), (3)에 따라 혼합 후와 1400°C에서 2시간 동안 열처리하여 합성한 분말의 X선 회절패턴이다. 회절결과로부터 1400°C 열처리 후에 ZrB₂ 혹은 ZrB₂-SiC가 합성되었음을 확인하였다. 그림 3은 ZrB₂-SiC 복합체의 합성과정 중에 혼합 후와 열처리 후 분말의 미세구조 사진인데 두 사진의 배율이 다름을 고려하여도 열처리 후에 상당한 수준의 분말 입성장이 일어났음을 알 수 있다. 1400°C의

Fig. 3. SEM micrographs of (a) powder mixture of ZrO₂, SiO₂, B₄C, and C after ball milling and (b) powder mixture of ZrB₂ and SiC after heat treatment at 1400°C for 2hrs.

열처리를 통해 최종 복합분말이 용이하게 합성된 점과 분말의 입성장이 두드러진 점을 고려할 때, 반응 (3)이 단일의 고상반응보다는 액상이 개입된 일련의 반응으로 이루어진 것으로 사료되며 이는 in-situ 치밀화의 결과와 함께 고찰하겠다.

그림 4는 ZrO₂, B₄C, C 혹은 ZrO₂, SiO₂, B₄C, C의 혼합분말을 고온가압소결로(Hot press)를 이용하여 1900°C에서 in-situ 치밀화한 시편의 미세구조이다. 흑연몰드 내에 각각의 혼합분말을 장입한 후 고온가압소결로에서 분당 10°C로 승온하여 1400°C에서 1 시간 유지하고 30 MPa의 하중을 가하면서 1900°C까지 승온하여 2 시간 동안 소결한 후 냉각하였다. ZrB₂(6.09 g/cm³)와 SiC(3.21 g/cm³)의 밀도를 고려하면 ZrB₂-25 vol.% SiC 복합체의 이론밀도는 5.37 g/cm³이다. 그림 4의 미세구조에 해당하는 상대 밀도는 각각 89%와 85%로 완전 치밀화를 이루지는

Fig. 4. SEM micrographs of (a) ZrB₂ and (b) ZrB₂-25 vol.% SiC in-situ densified at 1900°C for 2hrs.

Table 1. Summary of the thermodynamics of reactions (1), (4), (5) including the temperatures at which the reactions become favorable at standard state and under mild vacuum [10].

Reaction	ΔG° (kJ) [†]	Minimum favorable temperature at standard state (°C)	Minimum favorable temperature with pCO=15 Pa (°C)
(1)	$=1134.1-0.6668T$	1428	911
(4)	$=1378.7-0.9242T$	1219	797
(5)	$=1099.6-0.7784T$	1140	775

[†]Temperature must be in Kelvin for calculation of ΔG° .

못하였다.

합성된 분말의 입성장과 in-situ 고온가압소결로 완전치밀화를 얻지 못한 것에 대하여 아래의 반응으로 설명해 보자.

표 1에는 반응 (1), (4), (5)에 대한 반응에너지와 열역학적으로 반응이 용이한 최소온도를 보였다[10]. (4), (5)의 반응개시온도가 비슷하고 반응 (1)에 비하여 높으므로 승온 중에 우선 B₄C가 분말의 산소와 반응하여 B₂O₃의 액상을 형성하고 ZrB₂ 등의 분말합성과 입자성장을 촉진하며 in-situ 치밀화 과정 중에는 B₂O₃의 액상이 폐기공을 형성하면서 후속반응으로 생성되는 CO 가스가 폐기공 내에 갇혀 완전치밀화를 저해하는 것으로 사료된다. 소결조제를 이용한 ZrB₂-SiC 복합소재의 완전치밀화는 다음 절에서 다루고자 한다.

3.2. ZrB₂-SiC 복합소재의 치밀화에 미치는 소결조제의 첨가효과

계 내의 계면에너지의 총량을 줄이는 것이 구동력인 소결(Sintering)은 식 (6)에서 나타나는 바와 같이 고상-기상 계면에너지를 액상-고상 혹은 고상-고상 계면에너지로 변화시키는 치밀화(Densification)와 계면의 총면적을 줄이는 입성장(Coarsening)으로 이루어진다[17].

$$\Delta(\gamma A) = A \cdot \Delta\gamma + \gamma \cdot \Delta A \quad (6)$$

실제 소결과정에서 치밀화와 입성장 중 어느 하나의 반응속도가 월등히 빠르면 다른 반응이 둔화되는 경향이 있는데 예를 들어 고온의 녹는점을 가지는 ZrB₂의 소결에 있어 분말표면에 존재하는 ZrO₂ 산화층이 ZrB₂의 입성장을 촉진시켜 완전 치밀화를 이루기 어렵다는 보고가 있다[10, 18]. 소결 혹은 치밀화의 구동력을 추가적으로 높이기 위해서는 (a) 나노분말을 사용하여 계면에너지와 관련된 구동력을 높이거나 (b) 소결 중에 외부에서 압력을 가하거나 (c) 소결에 화학반응을 개입시키는 등의 방법이 알려져 있다[19].

본 연구에서는 위에서 제시한 방법 중 (b), (c)를 동시에 이용하여 ZrB₂-SiC 복합소재의 완전 치밀화를 이루었다. 상용의 ZrB₂, SiC 분말을 ZrB₂-20 vol.% SiC(ZBS20)의 조성으로 하고 소결조제로 B₄C와 C를 각각 첨가하여 1700, 1900°C에서 상압소결(Pressureless sintering, PS)과 고온가압소결(Hot

(a)

(b)

Fig. 5. Relative densities of sintered ZrB_2 -20vol.% SiC with respect to (a) sintering conditions and (b) additive contents.

pressing, HP)을 적용하여 치밀화 거동을 살폈다. 그림 5는 소결조건과 소결조제에 따른 ZrB_2 -20 vol.% SiC 복합소재의 소결 후 상대밀도이다. 그림에서 알 수 있듯이, B_4C 첨가만이 치밀화를 향상시켰으며 1900°C 고온가압소결을 통해서 거의 이론밀도에 가까운 소결체를 얻을 수 있었다.

그림 6, 7은 1900°C에서 상압소결(Pressureless sintering, PS)과 고온가압소결(Hot pressing, HP)을 적용하여 얻은 시편의 미세구조이다. B_4C 첨가가 ZrB_2 -SiC 복합소재의 치밀화에 미치는 영향이 뚜렷이 나타나며 C가 첨가된 시편의 경우에는 소결조제가 들어있지 않은 시편에 비교하여서도 떨어지는 기공상태를 나타내었다. 상대밀도의 경우 rule of mixture를 이용하여 계산한 이론밀도를 기초로 하므

Fig. 6. 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 sintered at 1900°C for 2hrs.

로 이론밀도에 근접한 상대밀도를 보이는 시편들의 경우(그림 7)에도 시편 내부에 기공이 존재했다.

앞 절에서 다룬 반응 (1), (4), (5)로부터 소결조제로서의 B_4C 와 C의 차이에 대해서 살펴보자. 반응식

Fig. 7. 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 1900°C for 2hrs under 30 MPa.

에서 알 수 있듯이 B_4C 는 고온에서 분말의 ZrO_2 와 반응하여 B_2O_3 를 형성하고 이것이 다시 ZrB_2 를 형성하므로 일종의 반응소결을 통해 치밀화를 향상시키는 것으로 사료된다. C의 경우에는 B_4C 나 B_2O_3 가 없는 게 내에서 소결을 촉진시키는 역할을 하지 못

Fig. 8. SEM micrographs of ZrB_2 -20 vol.% SiC with extra 5 vol.% of B_4C hot-pressed at 1900°C for 2hrs under 30 MPa. (Labels with colored circles indicate the compositions of corresponding areas.)

하는 것으로 나타났다.

그림 8은 ZrB_2 -20 vol.% SiC에 잉여의 5 vol.% B_4C 가 첨가된 소재를 1900°C 에서 2 시간동안 30 MPa로 가압소결한 시편의 미세구조이다. B-rich로 표시된 가장 어두운 미세구조에는 SEM/EDS를 통하여 Zr, Si, C, B가 존재함을 확인하였다. SEM/EDS의 공간분해능을 고려할 때 주변의 미세구조와 혼재된 분석결과를 얻을 수 있으나 BSE(Back-scattered electron) 모드에서 나타나는 콘트라스트가 가장 어두우므로 B가 풍부하게 존재하는 것으로 추측된다. 초고온소재의 적용에 있어서는 ZrB_2 와 SiC 외의 조직은 고온물성에 악영향을 미치므로 추후에 B_4C 첨가량을 최적화해야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZrB_2 -SiC 복합소재를 두 가지 공정으로 제조하였다. 우선 산화물과 B_4C , C의 환원제를 원료로 변형된 탄화 환원법을 이용하여 ZrB_2 -SiC 복합체를 합성하고 in-situ 치밀화를 통해 소결체를 제조하였다. 합성이나 in-situ 치밀화 과정에서 원료 내의 B_4C 가 B_2O_3 의 액상으로 형성되어 합성을 촉진하고 치밀화는 저해하는 것으로 드러났다. 또한, 상용의 ZrB_2 와 SiC 분말을 출발원료로 소결조제를 첨가하여 고온가압소결을 통해서 완전 치밀화를 이루었다. B_4C 첨가의 경우에 치밀화 향상이 두드러졌는데 소결

체 내부에 B-rich 조직이 존재하여 초고온 소재의 적용을 위해서는 B_4C 첨가량을 최적화해야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] N. P. Bansal (Ed.): Handbook of Ceramic Composites, N. P. Bansal (Ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London (2005) 197.
- [2] Workshop report: NSF-AFOSR Joint Workshop on Future Ultra-High Temperature Materials (2004) 1.
- [3] W. G. Fahrenholtz and G. E. Hilmas: J. Am. Ceram. Soc., **90** (2007) 1347.
- [4] A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz and G. E. Hilmas: J. Am. Ceram. Soc., **87** (2004) 1170.
- [5] S. S. Hwang, A. L. Vasiliev and N. P. Padture: Mater. Sci. Eng. A, **464** (2007) 2077.
- [6] A. Bellosi, F. Monteverde and D. Sciti: Int. J. Appl. Ceram. Technol., **3** (2006) 32.
- [7] S. Q. Guo, Y. Kagawa, T. Nishimura and H. Tanaka: Ceram. Int., **34** (2008) 1811.
- [8] M. Gasch, D. Ellerby, E. Irby, S. Beckman, M. Gusman and S. Johnson: J. Mater. Sci., **39** (2004) 5925.
- [9] E. Wuchina, M. Opeka, S. Causey, K. Buesking, J. Spain, A. Cull, J. Routbort and F. Guitierrez-Mora: J. Mater. Sci., **39** (2004) 5939.
- [10] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, S. C. Zhang and S. Zhu: J. Am. Ceram. Soc., **91** (2008) 1398.
- [11] Y. Xie, T. H. Sanders Jr. and R. F. Speyerw: J. Am. Ceram. Soc., **91** (2008) 1469.
- [12] A. Sayir: J. Mater. Sci., **39** (2004) 5995.
- [13] F. Peng and R. F. Speyer: J. Am. Ceram. Soc., **91** (2008) 1489.
- [14] R. D. Lohr and M. Steen (Ed.): Ultra High Temperature Mechanical Testing, R. D. Lohr and M. Steen (Ed.), Woodhead Publishing Ltd., Cambridge England (1995) 9.
- [15] Y. Zhao, L.-J. Zhang, W. Jiang and L.-D. Chen: J. Am. Ceram. Soc., **90** (2007) 4040.
- [16] R. Licheri, R. Orrù, C. Musa, A. M. Locci and G. Cao: J. Mater. Sci., **43** (2008) 6406.
- [17] S.-J. L. Kang: Sintering; Densification, Grain Growth & Microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford (2005) 6.
- [18] S.-Q. Guo: J. Euro. Ceram. Soc., **29** (2009) 995.
- [19] M. N. Rahaman: Ceramic Processing and Sintering 2nd Ed., MarcelDekker, Ins., New York (2003) 428.