

高溫加壓燒結한 SiC-ZrB₂ 複合體의 機械的, 電氣的 特性

Mechanical and Electrical Properties of Hot-Pressed Silicon Carbide-Zirconium Diboride Composites

辛 龍 德
Yong-Deok Shin

Abstract

The influences of ZrB₂ additions to SiC on microstructural, EDM(Electrical Discharge Machining), mechanical and electrical properties were investigated. Composites were prepared by adding 15, 30, 45vol.% ZrB₂ particles as a second phase to SiC matrix. SiC-ZrB₂ composites obtained by hot pressing for high temperature structural application were fully dense with the relative densities over 99%. The fracture toughness of the composites were increased with the ZrB₂ contents. In case of composite containing 30vol.% ZrB₂, the flexural strength and fracture toughness showed 45% and 60% increase, respectively compared to that of monolithic SiC sample. The electrical resistivities of SiC-ZrB₂ composites decreased significantly with the ZrB₂ contents. The electrical resistivity of SiC-30vol.% ZrB₂ composite showed $6.50 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Cutting velocity of EDM of SiC-ZrB₂ composites are directly proportional to duty factor of pulse width. Surface roughness, however, are not all proportional to pulse width. Higher-flexural strength composites show a trend toward smaller crater volumes, leaving a smoother surface; the average surface roughness of the SiC-ZrB₂ 15 Vol.% composite with the flexural strength of 375Mpa was $3.2 \mu\text{m}$, whereas the SiC-ZrB₂ 30 Vol. % composite of 457Mpa was $1.35 \mu\text{m}$. In the SEM micrographs of the fracture surface of SiC-ZrB₂ composites, the SiC-ZrB₂ two phases are distinct; the white phase is the ZrB₂ and the gray phase is the SiC matrix. In the SEM micrographs of the EDM surface, however, these phases are no longer distinct because of thicker recast layer of resolidified-melt-formation droplets present. It is shown that SiC-ZrB₂ composites are able to be machined without surface cracking.

1. 서론

SiC는 내열성, 내마모성, 열충격 저항성이 우수하며 열전도성이 뿐만 아니라 $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 정도의 낮은 열팽창계수와 고온에서의 기계적 강도가 높기 때문에 고온구조재료로써 응용이 기대되며 각종 산업용 부품으로의 이용분야가 확대되고 있다. 그러나 이렇게 열적, 화학적으로 지극히 안정한 IV-IV화합물 반도체인 SiC 세라믹스는 강한 풍유결합성으로 난 소결성이며 높은 경도와 쥐성에 기인하여 가공이 어렵고 파괴인성이 낮은 결점이 있다.[1~2] Kristic [3]은 파괴인성이 $8\sim12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 인 액상소결 SiC를 개발하였다고 보고하였다. 또한, 2,700°C 이상의 고용점을 지닌 SiC는 내마모성이 크기 때문에 난가공성으로 사용에 제한을 받고 있다. 이러한 난가공성 소재도 복합화로 전도성을 부여하므로써 용접이하고 정밀하게 가공함은 물론 복잡한 형상도 가공할 수 있는 방전 가공법을 이용할 수 있다.[4~6] 천이금속의 복합화물인 ZrB₂는 일반적으로 높은 용접과 금속적인 도전성을 지녔지만 고온의 도전재료로 사용할 경우 강도, 내산화성등의 나쁜 결점이 있다. 따라서 SiC와 ZrB₂를 복합화 하므로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도등 고온용 도전재료로써 필요한 특성을 지닌 재료를 개발할 수 있다.

본 연구에서는 α -SiC 분말을 사

용하였으며 ZrB₂ 분말을 각각 15, 30, 45vol.%를 첨가한 후 고온가압 소결하였다. 고온구조재료의 ZrB₂의 전도성을 이용한 SiC-ZrB₂계 복합체의 격임강도와 파괴인성 증가, 전기적 도전성, 가공속도, 가공면 상태 및 용융물의 EDS분석등의 방전가공특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 출발 원료 및 시편제조

본 실험에서 사용된 α -SiC 분말과 첨가제인 ZrB₂ 분말(평균 입경은 $2 \mu\text{m}$)은 (독)HCST사의 산업용 분말을 사용하였다. α -SiC는 소결조제로 탄소(0.5wt.%)와 탄소(3.0wt.%)가 혼합된 분말이며 평균 입경은 $0.5 \mu\text{m}$, 비표면적은 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. α -SiC에 ZrB₂을 15, 30, 45 Vol.%의 부피분율로 혼합한 각각의 분말을 아세톤 용액으로 폴리우레탄 jar에서 SiC 불을 사용하여 24시간 굽식 불 밀링한 후 전조하였다. 전조 후 용접체를 없애기 위하여 표준방체를 사용하여 $100 \mu\text{m}$ 이하로 입도 조절하였다. 입도 조절한 분말은 유기결합제를 제거하기 위하여 700°C 질소분위기 하에서 6시간 동안 탈지시켰다. 소결은 고온가압 소결법으로 내부를 graphite foil로 둘러싼 $60\text{mm} \phi$, 150mm 높이의 투연 몰드에 SiC-ZrB₂ 혼합 분말을 넣고 휴연유도가열식 가압소결로(Vacuum Industry)에서 진공도 10^{-4} torr 조건 하의 상온에서 1000°C 까지 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $1000\sim2000^{\circ}\text{C}$ 까

지 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열하였다. 압력은 상온에서 1000°C 까지 5MPa 로 유지시킨 후 $1000^{\circ}\text{C} \sim 2000^{\circ}\text{C}$ 까지 매 200°C 속도로 증온할 때 5MPa 씩 증압한 후 2000°C 에서 60분간 유지시켰다. 냉각과 강압은 증온, 증압의 반대조건으로 하였으며 1000°C 이후에는 냉각시켰다.

2.2 상분석 및 물성측정

소결밀도는 조건당 6개의 시편을 아르키메데스법으로 측정하여 평균하였다. 소결시편의 상분석은 X-ray diffractometer (Philips, U.S.A.)을 이용하여 분석하였다. 미세구조는 격임강도 측정이 끝난 시편의 파괴면과 옛침면을 SEM (JSM-840A Jeol, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 격임강도는 시편 크기가 $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 35\text{mm}$ 로 써 표면은 $10\mu\text{m}$ 의 diamond paste로 최종연마 후 재료시험기(MTS, new 810, U.S.A.)를 이용하여 상부지지대 10mm , 하부지지대 30mm , cross head speed $0.5\text{mm}/\text{min}$ 의 조건으로 곡강도 시험법으로 4점 곡강도를 10회 측정하였다. 경도 및 파괴인성 측정은 시편을 $0.1\mu\text{m}$ diamond suspension으로 최종 경면가공한 후 비커스 미소경도시험기 (Matsuzawa, Model DVK-2S, Japan)을 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 압인법(Indentation Method)으로 측정하였다. 각 시편당 10회 측정하여 평균하였다. 경도 및 파괴인성치는 B.R. Lawn & E.R. Fuller[7]가 제시한식에 의해 구하였다. 한편 파괴거동을 관찰하기 위하여 파괴인성 측정시편을 Murakamis reagent 조건으로 옛침하여 SEM으로 관찰하였다.

2.3 전기저항률측정

전기저항률측정은 4 단자법을 이용한 표면저항기(CMT-SR1000, Chang Min Co., Ltd)를 이용하였다. 시편 크기는 $30\text{mm} \times 40\text{mm} \times 5\text{mm}$ 인 육면체이며 측정표면을 $1\mu\text{m}$ diamond paste로 경면연마 후 초음파 세척하였다.

2.4 와이어 방전가공

피가공재료인 SiC-ZrB₂ 복합체의 가공시작과 끝의 영향을 무시하기 위해 가공길이를 두께 5mm 보다 충분히 긴 20mm 를 방전가공하여 가공속도를 구하였다. 와이어 방전가공시의 각종 실험조건은 표1와 같다. 실험가공은 대우중공업의 A320D(sodick Ex21;Japan) 와이어 방전가공기를 이용하였다.

2.5 가공면의 조도측정과 상태관찰

가공면의 표면 조도측정은 Roughness Tester(SEF-30D, Kosaka Co.,)를 이용하였고 기준길이는 15mm 로 하였다. SEM(JSM-840A, Jeol Co.,)과 EDS(Link AN10-9, Link analytical Co.,)에 의하여 가공면의 상태와 용융물을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상분석

3.2 소결 및 미세조직

3.3 특성평가

3.3.1 격임강도

3.3.2 경도 및 파괴인성

3.3.3 전기저항률

3.3.4 가공속도

3.3.5 EDM 표면의 조도

3.3.6 EDM 표면의 SEM 관찰

3.3.7 EDM 표면의 EDS의 분석

Table 1 Conditions of wire-EDM

On Time τ_{on} (μs)	1	2	3	4	5
Off Time τ_{off} (μs)					19
Peak Current I_p (A)					17
Duty Factor (%)	5	9.5	13.6	17.4	20.8
Polarity					-
Wire Material and Thickness	Brass-Cu(70%) +Zn(30%) , 0.25mmΦ				
Wire Tension					400g
Wire Speed					5.8m/min

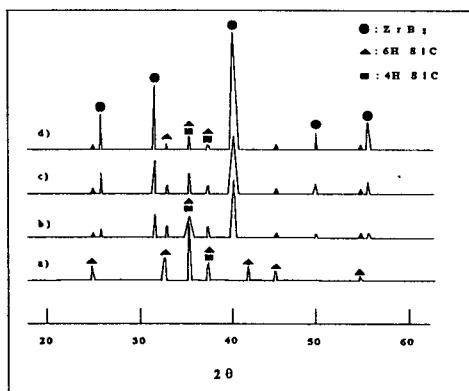
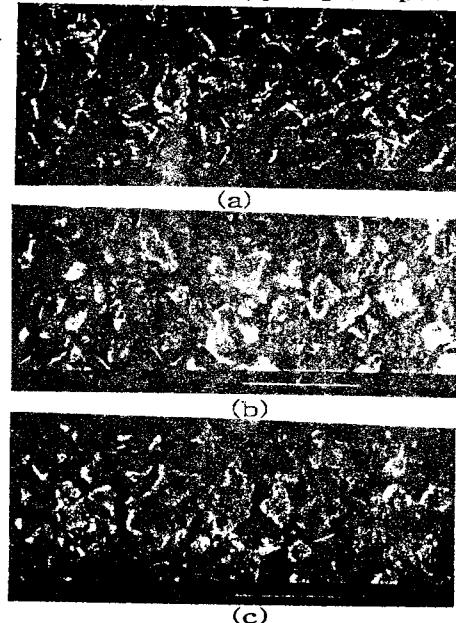


Fig.1 X-ray diffraction analysis of the (a)SiC(b)15vol.% (c)30vol.% and (d)45vol.% ZrB₂ composites



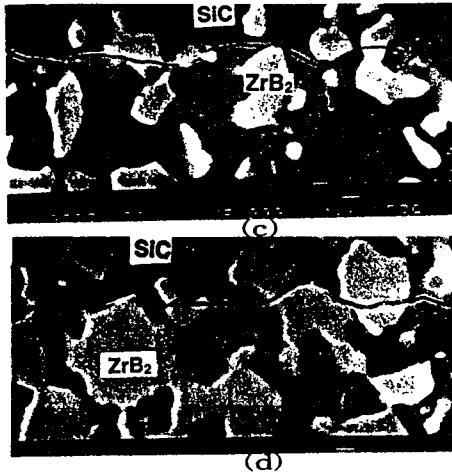


Fig.6 Crack propagations of the (a)SiC, (b)15vol.%, (c)30vol.% and (d)45vol.% ZrB₂ samples (induced by a Vicker's Indenter)

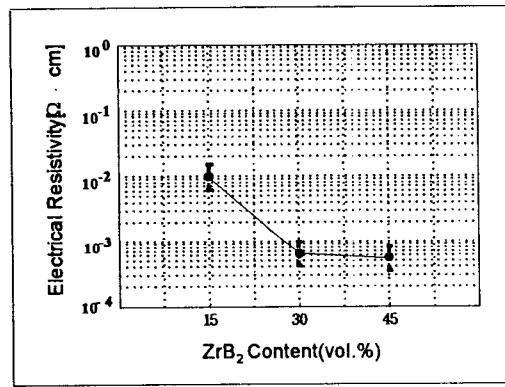


Fig.7 Electrical resistivities of SiC-ZrB₂ composites as a function of ZrB₂ contents.

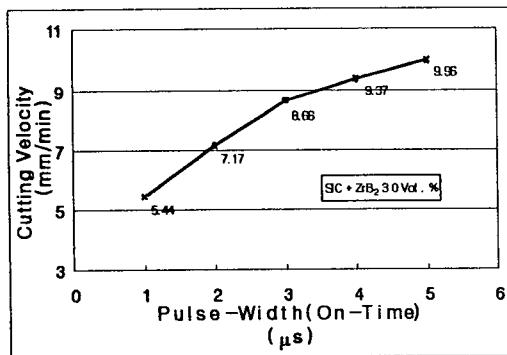


Fig.8 Effect of pulse width on cutting velocity

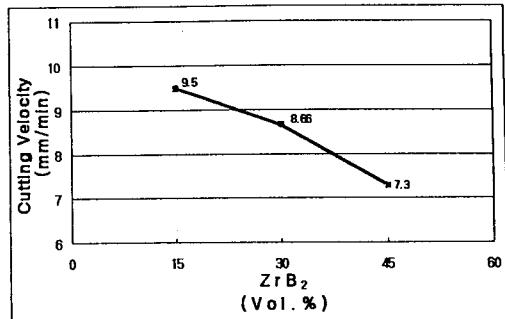


Fig.9 Effect of ZrB₂ content on cutting velocity

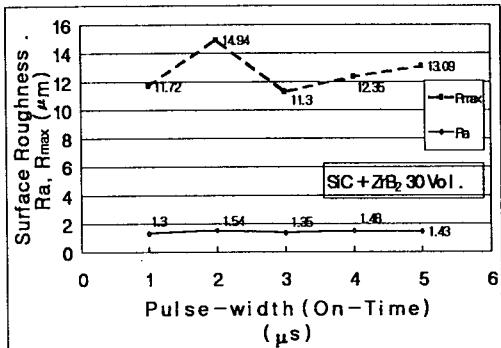


Fig.10 Effect of pulse-width on surface roughness

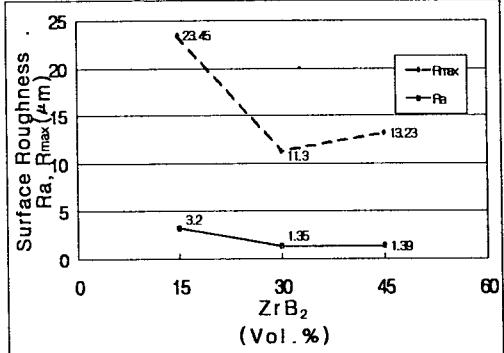
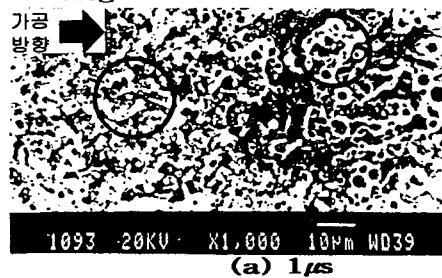


Fig.11 Effect of ZrB₂ content on surface roughness



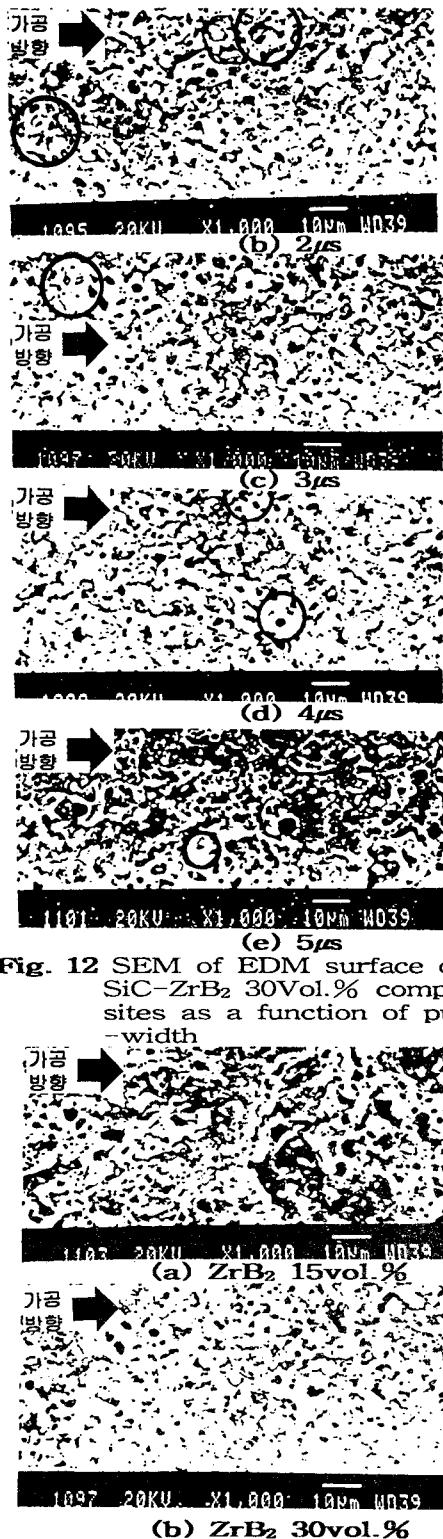


Fig. 12 SEM of EDM surface of SiC-ZrB₂ 30Vol.% composites as a function of pulse width



Fig.13 SEM of EDM surface of SiC-ZrB₂ composites as a function of ZrB₂ content



Fig.14 Electrical discharge machined SiC-ZrB₂ 30Vol.% composites

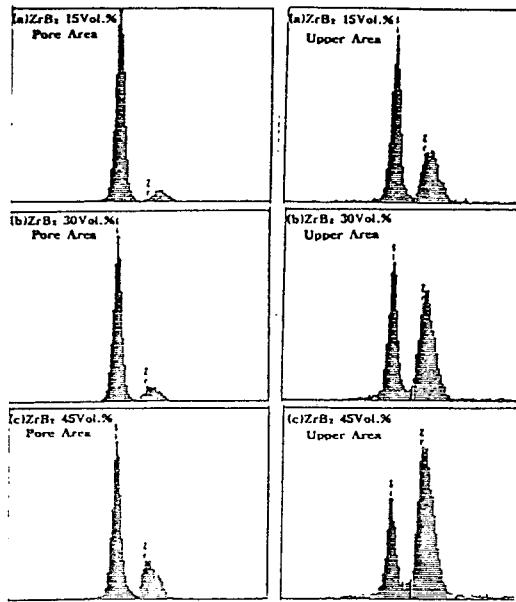


Fig.15 EDS analysis of EDM surface of SiC-ZrB₂ composites as a function of ZrB₂ content

4. 결론

SiC에 ZrB₂ 첨가량을 변화시켜 고온가압소결 후 기계적, 전기적특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻

였다.

1) SiC 단일상 및 15~45vol.% ZrB₂를 첨가한 복합체 모두 고온가압소결법으로 99% 이상의 상대밀도를 나타내는 치밀한 소결체를 얻었다. 45vol.% 첨가시는 입자끼리의 융집으로 입자가 커지는 현상을 보였다. ZrB₂ 입자는 SiC에 2차상으로 존재하며 X-ray 회절분석 결과 SiC-ZrB₂의 반응은 일어나지 않았다.

2) 경도는 ZrB₂ 함량이 증가할 수록 감소한 반면 파괴인성은 ZrB₂ 첨가량에 따라 증가하며 30vol.% ZrB₂ 첨가시 4.55MPa·m^{1/2}로 SiC 단일상 소결체보다 약 60%의 인성증가를 보였다. 꺽임강도는 30vol.% ZrB₂ 첨가시 459Mpa로 SiC 단일상에 비해 45%의 증가를 보였다. SiC 소결체의 파괴거동은 입내파괴를 나타내지만 SiC-ZrB₂ 복합체는 균열편향현상을 나타내었다. 이것은 ZrB₂를 첨가함으로써 입계파괴거동에 의한 인성증진효과로 생각된다.

3) 전기저항률은 ZrB₂를 15vol%, 30vol%, 45vol% 첨가시 각각 $9.52 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $6.50 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, $5.37 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 감소하였다.

4) SiC에 ZrB₂의 첨가량은 30vol.% 때 가장 좋은 특성을 나타내었다.

5) SiC에 ZrB₂를 30Vol.% 첨가한 복합체의 가공속도에 미치는 펄스폭의 영향은 펄스폭이 1μs씩 증가하면 충격계수 $\left(\frac{\tau_{on}}{\tau_{on} + \tau_{off}} \right)$ 에 따라 증가한 반면

에 표면조도에 미치는 영향은 약간 증가하는 경향은 있으나 비례적이라고는 볼 수 없다.

6) SiC-ZrB₂의 복합체에서 ZrB₂의 첨가량에 따른 가공속도는 첨가량이 증가할 수록 낮아지고 표면조도는 꺽임강도가 375MPa로 가장 낮은 15Vol.% 때 R_a가 3.2μm로 가장 거칠고 457MPa로 가장 높은 30Vol.% 때가 1.35μm로 가장 smooth하여 꺽임강도의 역수에 비례함을 알 수 있다.

7) SiC에 ZrB₂를 30Vol.% 첨가한 복합체를 방전가공할 경우 펄스폭을 1~5μs로 변화시켰을 때 EDM 표면

에 미치는 표면조도의 영향은 크지 않으며 SiC 메트릭스상과 ZrB₂상이 구분되지 않는다.

8) SiC-ZrB₂의 복합체에서 ZrB₂의 첨가량에 따른 EDM 표면은 첨가량이 15Vol.% 때 용융유동현상이 심하여 방전가공의 진행방향을 또한 알 수가 있다.

9) 기공부위와 돌출부위의 변질층은 용융기화상태에서 재 용고되어 생성되었으나 열적크랙은 발생하지 않았다.

참고문헌

- 1.Kazuo OKANO, "Electrical Conduction in Sintered SiC", *yogyo-kyokai-shi*, 94 [1], pp. 229-235, 1986.
- 2.Yukio Takeda, Kousuke Nakamura, Kunihiro Maeda and Yasuo Matsushita, "Effects of Elemental Additives on Electrical Resistivity of Silicon Carbide Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [10], pp. C-266-C-267, 1987.
- 3.V.D.Kristic, "Optimization of Mechanical Properties in SiC by Control of the Microstructure", *Mater. Res. Soc. Bull.*, 20 [2], pp. 46-48, 1995.
- 4.Takaguchi, K. and Jimbou, R., "Effect of Uniformity on the Electrical Resistivity of SiC-ZrB₂ Ceramic Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, pp. C369-C373, 1987.
- 5.B.R.Lawn & E.R.Fuller, "Equilibrium Penny-Like Crack in Indentation Fracture," *J. Mat. Sci.*, 10 (12), pp. 2016~24, 1976.
- 6.M. Ramulu, "EDM Sinker cutting of a Ceramic Particulate Composite SiC-TiB₂", *Advanced Ceramic Materials*, 3[4], pp. 324~27, 1988.
- 7.B.R.Lawn & E. R. Fuller, "Equilibrium Penny-Like Crack in Indentation Fracture," *J. Mat. Sci.*, 10 (12), pp. 2016~24, 1976.