

방전플라즈마소결법으로 제조된 ZrB_2 -ZrC 복합체의 결정립 방위분포 및 결정입계의 특성

심승환 · 김경훈 · 심광보[†]

한양대학교 세라믹공학과

(2001년 6월 14일 접수; 2001년 9월 17일 승인)

Characteristics of Grain Orientation and Grain Boundaries of the ZrB_2 -ZrC Composites Densified by Spark Plasma Sintering

Seung Hwan Shim, Kyoung Hun Kim and Kwang Bo Shim[†]

Department of Ceramic Engineering, CPRC, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received June 14, 2001; Accepted September 17, 2001)

초 록

새로운 소결법인 방전플라즈마소결법(SPS: Spark Plasma Sintering)으로 제조된 ZrB_2 -ZrC 복합체의 결정립 방위분포 및 결정입계의 특성을 EBSP(Electron Back-Scattered Pattern)법으로 분석하여 상압소결법(PLS, Pressureless Sintering)에 의한 시편과 비교하였다. 방전플라즈마 소결법으로 제조된 시편의 ZrB_2 결정립은 상압소결된 시편과는 다르게 (0001)면이 시편표면에 수직인 배향(normal direction)을 나타냈으며, ZrC 결정립은 두 경우 무질서한 배향을 나타냈다. 결정입계 특성 분석에서 low angle ($<15^\circ$)의 분포는 상압소결법인 경우 전체 입계 중 약 10%, 방전플라즈마 소결법은 8%로 두 소결체에서 큰 차이를 보이지 않았으나, CSL(Coincident Site Lattice) 입계의 분포에서는 방전플라즈마 소결법으로 제조된 복합체에서 Σ 3, 5, 7, 9, 11의 CSL 분포가 상압소결법에 비해 높은 분율을 나타냈다.

ABSTRACT

The grain orientation distribution and grain boundary characterization of ZrB_2 -ZrC composites sintered by a SPS(Spark Plasma Sintering) method, a new sintering technique were analyzed by the EBSP technique and then their crystallographic results have been compared with those of a sintered specimen using a PLS(Pressureless Sintering) method. In the ZrB_2 -ZrC composite manufactured by SPS, (0001) planes of ZrB_2 were oriented in the direction normal to the specimen surface. In the case of PLS, those of ZrB_2 were oriented normal to the electron beam. In both cases of PLS and SPS, ZrC grains had the randomly oriented grain structure. The grain boundary characterization showed that low angle grain boundaries in the PLS and SPS processed materials constituted about 10% and 8% of the total number of boundaries, respectively, represented the only slight difference between the proportion of low angle grain boundary. However, in the distribution of CSL(Coincident Site Lattice) boundaries, it was shown the higher proportion of CSL boundaries with Σ 3, 5, 7, 9, 11 in the SPS processed material.

Key words : Spark plasma sintering, EBSP, ZrB_2 -ZrC composite, Grain orientation, Coincident site lattice

1. 서 론

단일상 ZrB_2 및 ZrC는 고융점, 고강도 및 고경도를 가지며 화학적으로 매우 안정하여 고경도, 내열 및 내마모성이 요구되는 부품에 응용될 뿐만 아니라, 또한 전기전도성이 우수하여 도전 재료로도 사용되며, 방전가공을 통한 정밀한 제품을 제조하는데 유망하다.^{1,2)} 그러나 이러한 우수한 특성에도 불구하고 이들 재료는 강한 공유 결합성으로 높은 용융온도와 낮은 자체 확산계수를 갖고, 이 때문에 고밀도 소결체 제조가 매우 어렵다. 현재까지 이들 재료는 상압소결법

(PLS, Pressureless Sintering) 및 가압소결법(hot-press)등으로 제조되어 왔으나, 이와 같은 소결 공정은 소결조제 첨가 없이 고밀도의 순수한 소결체를 제조하기 어렵고, 비록 제조 가능하다 하더라도 높은 소결온도(2300°C 이상)를 필요로 하기 때문에 보다 효율적인 제조공정의 개발이 요구되어져 왔다. 근래에 들어 Johnson 등^{3,4)}은 단일상 ZrB_2 또는 ZrC의 특성을 극대화 하기 위해 Zr과 B_4C 의 직접반응에 의해 ZrB_2 -ZrC 복합재료를 제조하여 그 특성을 연구하였다. 그러나, 제조된 단일상 ZrB_2 , ZrC를 비롯하여, ZrB_2 -ZrC 복합체의 소결특성은 미세구조분석과 물성측정이라는 극히 제한적인 분석영역에서만 이루어졌을 뿐 재료의 결정학적 분석은 아직 미흡한 단계이다. 결정방위의 배향성

[†]Corresponding author : kbshim@hanyang.ac.kr

과 결정입계 구조라는 재료의 결정학적 특성이 물성에 미치는 영향은 이미 여러 보고에서 입증되었는데,⁵⁻⁷⁾ 특히 다결정 재료에 있어서 결정입계의 구조분석은 파괴강도 및 부식저항성과 같은 물성발현 기구를 이해하는 중요한 척도가 된다.

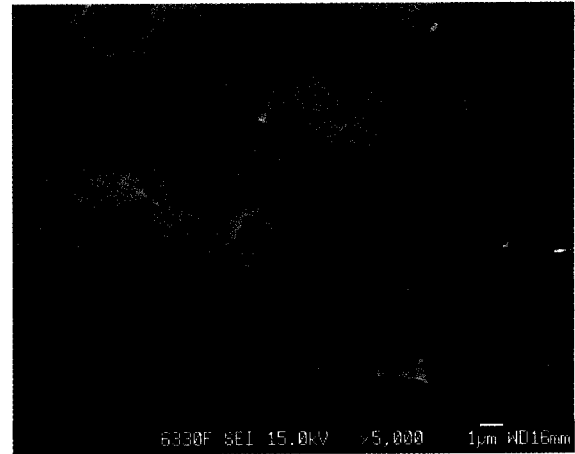
방전플라즈마소결법(SPS, Spark Plasma Sintering)은 최근에 관심이 집중되고 있는 새로운 소결 방법으로 전극을 통해 유입된 펄스 직류 전류(pulsed direct current)가 분말 입자 간의 spark discharge를 유도하고, 국부적으로 수 만도의 고온상태가 발생하게 함으로써 분말 입자 표면을 evaporation이나 melting이 발생하도록 하여 물질 전달을 가속화하여 저온에서 짧은 시간에 소결을 가능하게 하는 새로운 발전된 형태의 제조 공정이다. 방전플라즈마 소결법은 hot-press와 hot isostatic press와 같은 기존의 소결법에 비해 짧은 소결시간으로 입성장을 효과적으로 제어할 수 있으며, 이러한 순간적인 치밀화에는 추가되는 DC 전류에 의한 입자 간의 자체 발열 효과 및 가해진 전계에 의한 확산촉진 효과 등이 원인으로 제시되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾

본 연구에서는 이와 같은 장점들로 인해 다양한 재료에 대한 응용이 기대되는 방전플라즈마 소결법으로 고밀도의 eutectic 조성의 ZrB₂-ZrC 복합체를 제조하고, 그 소결특성을 EBSP(Electron Back-Scattered Pattern)법을 이용하여 전통적 소결방법인 상압소결법으로 제조된 복합체와 결정학적으로 비교·분석하였다.

2. 실험방법

초기 분말은 ZrB₂(9.5 μm, 고순도화학, Japan)과 ZrC(3.5 μm, 고순도화학, Japan)로 ZrO₂ ball을 매체로 8시간 동안 attrition milling을 하였다. 밀링한 후 ZrB₂ 분말의 평균입경은 1 μm, ZrC는 0.8 μm로 측정되었다.

Eutectic 조성(ZrB₂:ZrC = 59.9:40.1 wt%)으로 혼합된 ZrB₂와 ZrC 혼합물은 상압소결법으로 Ar 분위기하에 승온속도 10°C/min, 2200°C에서 1시간 유지하여 소결하였으며, 방전플라즈마 소결법의 경우는 50 MPa의 압력에서 Ar 분위기에서 승온속도 100°C/min, 1800°C에서 5분 동안 유지하여 소결하였다. 소결된 복합체의 밀도는 혼합물 규칙(rule of mixture)에 따라 측정하였으며, EBSP법에 의한 복합체의 미세구조와 결정립 방위 및 입계 misorientation 측정을 위해 bulk 시편의 표면은 6-3-1-0.25 μm의 diamond slurry로 경면 연마한 후 불산과 질산을 1:4 비율로 혼합한 용액으로 chemical etching하였다. EBSP 분석은 가속전압 20 kV, 작동거리 20 mm의 조건에서 SEM(JEOL, JSM-6300)에 부착된 Link Opal system을 이용하여 자동으로 indexing하였으며¹¹⁾ 약 2000개의 ZrB₂와 ZrC 결정립이 분석되었다. 기계적 특성은 vickers 미세경도 시험기(1900-2000, Buehler)를 사용하여 파괴 강도를 측정하여 평가하였다.



(a)



(b)

Fig. 1. SEM micrograph of the etched surface of the ZrB₂-ZrC composite sintered by (a) PLS and (b) SPS.

3. 결과 및 고찰

방전플라즈마 소결법 및 상압소결법에 의한 ZrB₂-ZrC 복합체의 소결밀도 및 소결체 결정립 크기를 분석한 결과, 상압소결법은 95%의 소결밀도를 방전플라즈마 소결법은 400°C 낮은 소결온도에서 96% 정도의 높은 소결밀도를 나타내었고, 평균결정립 크기는 방전플라즈마 소결법의 경우 ZrB₂는 약 1.12 μm, ZrC는 1.01 μm, 상압소결법은 ZrB₂는 3.51 μm, ZrC는 2.85 μm로 초기 분말의 크기와 비교하였을 때 상압소결법에 비해서 결정립 성장이 거의 일어나지 않았음을 알 수 있다. Fig. 1은 방전플라즈마 소결법과 상압소결법으로 제조된 ZrB₂-ZrC 복합체의 전형적인 미세구조를 보여준다.

3.1. 결정립 방위 분포

소결된 각 ZrB₂-ZrC 복합체의 ZrB₂와 ZrC 결정립방위분포를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 상압소결법 및 방전플

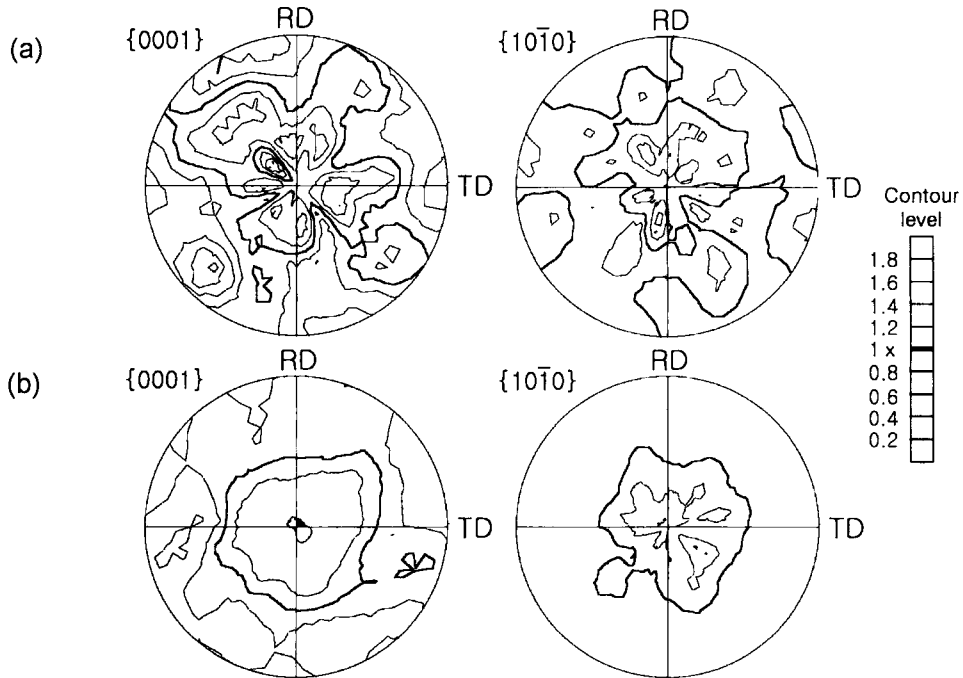


Fig. 2. Grain orientation distribution of the ZrB_2 phase sintered by the (a) SPS and (b) PLS.

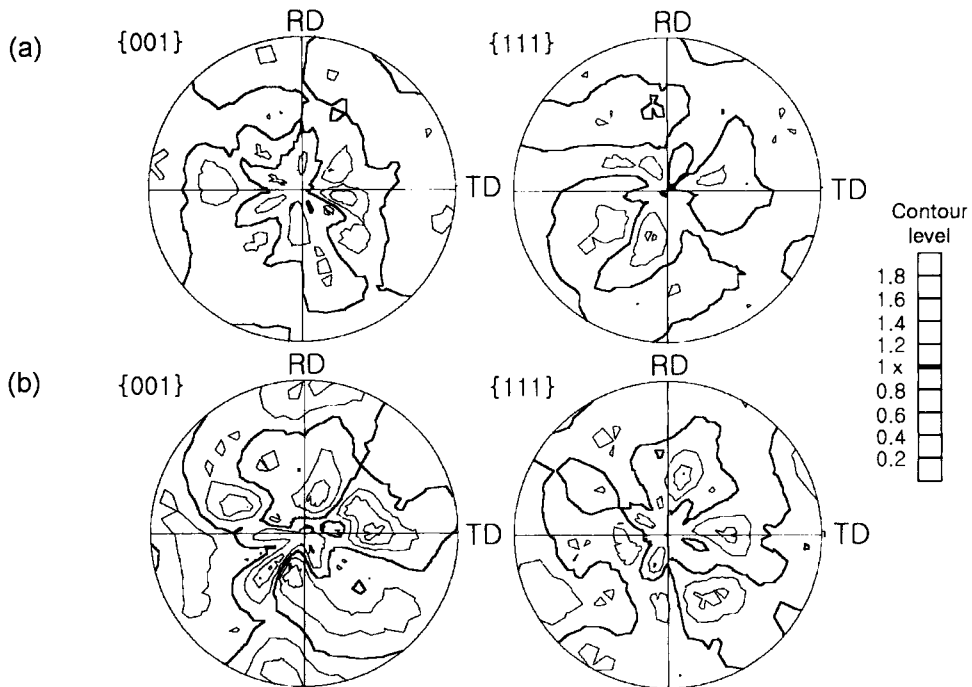


Fig. 3. Grain orientation distribution of the ZrC phase sintered by the (a) SPS and (b) PLS.

라즈마 소결로 제조된 시편 모두 시편표면에 수직인 방향 (Normal Direction, ND)과 평행한 방향(Radial Direction, RD)에 대해서 ZrB_2 결정립은 약한 배향성을 ZrC 결정립은 무질서한 배향을 나타냈다. ZrB_2 결정립의 경우 소결법에 따라 서로 다른 경향을 보이는데, 상압소결된 시편의 경우

ZrB_2 결정립의 (0001)면은 RD 방향으로 배향을 보이며, 방전플라즈마 소결로 제조된 시편의 경우 (0001)면이 ND 방향으로 배향되어 있는 것을 알 수 있다. (0001)면 외의 (1010), (2110)면에서는 공통적으로 무질서한 배향을 나타내었다.

이와 같이 ZrB₂ 결정립의 이방적 배향성은 방전플라즈마 소결법으로 제조된 시편에서 두드러지는데, 이러한 편향성이 방전플라즈마 소결 과정 중 작은 입자가 고온의 plasma에 휩싸여 pulsed direct current에 의해서 입자가 재편향되는가를 확인하였다. 소결 후 비교적 큰 결정립으로 성장한 상압소결법으로 제조된 시편과 결정립 크기의 변화가 거의 없는 방전플라즈마 소결로 제조된 시편에 대해 결정립 크기에 따른 결정방위분포를 측정된 결과, 상압소결된 시편에서 평균 결정립 크기인 3.5 μm 이하의 ZrB₂ 결정립들은 (0001) 면이 약하게 ND로의 배향을 나타내고, 3.5 μm 이상의 결정립들은 (0001)면 이외의 모든 면에서 무질서하게 나타났다. 반면, 방전플라즈마 소결법의 경우엔 평균 결정립 크기 1 μm 이상과 이하에서 대부분의 ZrB₂ 결정립들의 (0001)면이 ND 방향으로 배향되었다. 즉, 방전플라즈마 소결로 제조된 ZrB₂ 결정립의 편향성은 방전플라즈마 소결 공정상 펄스 전류(pulsed current)에 의해서 작은 입자가 재편향되었다고 볼 수는 없다. 한편, 방전플라즈마 소결 공정상의 압력에 의한 영향을 고찰하였으나 소결 압력을 20 MPa에서 70 MPa로 증가했을 경우도 결정립 방위분포의 뚜렷한 변화를 확인할 수 없었다. 결국 방전플라즈마 소결로 제조된 복합체의 ZrB₂ 결정립이 갖는 배향성은 가압과는 무관하다는 사실을 알 수 있다.

상압소결법이나 방전플라즈마 소결로 제조된 시편 모두 결정립들은 서로 다른 배향성을 보이기는 하나 전체적으로 약한 배향성을 보이고 있고, 이와 같은 방위분포로는 두 소결법으로 제조된 복합체간 물성의 차이를 예측하기 어렵고, 이러한 이유로 복합체의 물성과 관련하여 결정입계의 특성 분포에 대한 분석을 행하였다.

3.2. 결정입계 방위 특성

상압소결법 및 방전플라즈마 소결로 제조된 시편의 결정 방위분포의 분석영역에서 ZrB₂와 ZrC 결정립 각각으로 이루어진 입계와 ZrC 결정입계 중 CSL 입계에 대해 misorientation을 분석하였다.

ZrB₂와 ZrC 각각의 결정입계의 misorientation 분포는 Fig. 4에 나타내었는데, 상압소결된 시편이 방전플라즈마 소결로 제조된 시편에 비해서 상대적으로 낮은 입계각을 갖는 ZrB₂ 및 ZrC 결정입계가 많이 관찰되고 있고, 이는 상압소결된 시편의 결정입계가 소결중 결정립 rotation에 의해 원자간 불일치로 인한 과잉의 에너지를 낮춤으로써 방전플라즈마 소결로 제조된 시편에 비해서 낮은 계면 에너지를 갖는다는 것을 의미한다.¹²⁾

그러나, 높은 입계각을 갖는 결정입계가 모두 높은 에너지로 불안정하다고 볼 수는 없다. 특수한 회전각과 축으로 이뤄진 CSL 입계의 경우는 높은 입계각에서도 동일한 위치에서 규칙적인 원자의 배열로 낮은 계면 에너지를 보유하면서 우수한 전기적·기계적 물성을 갖는다.¹³⁾ 이러한 높은

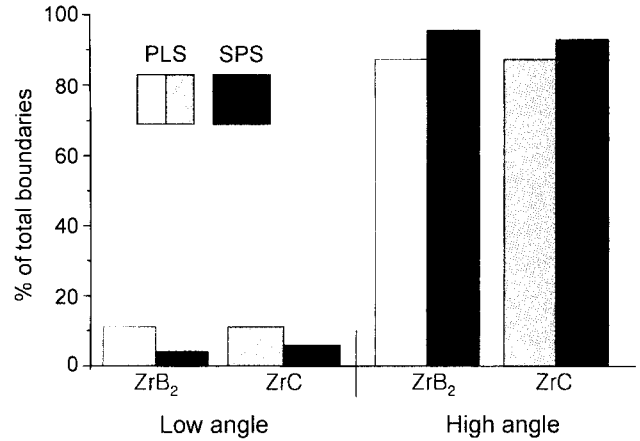


Fig. 4. Misorientation distribution of ZrB₂ and ZrC phase in the ZrB₂-ZrC composites, depending on the different process.

입계각 입계의 특성 분석을 위해 상압소결법 및 방전플라즈마 소결로 제조된 시편의 ZrC 결정입계의 CSL 입계분포를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. CSL의 Σ 값은 coincidence로부터 최대 허용 입계각을 제한하는 Brandon's criterion의 일반 조건인 $\theta = \theta_0 \sqrt{\Sigma}^{1/2}$ 을 따랐고, θ_0 는 상수로 약 15°를 갖는다.¹⁴⁾

Fig. 5에서 fraction은 ZrC의 전체 결정입계에서 CSL 입계가 차지하는 비율을 나타내며, Σ 값(sigma value)은 입계를 가로질러 동일한 자리에 원자가 위치할 분율의 역수를 나타낸다. Hexagonal 구조를 갖는 ZrB₂ 결정립의 CSL 입계 분포의 경우, Fig. 6에 나타난 바와 같이 [0001], [1010], [1120]의 세 zone axis를 기준으로 대칭 결정입계 중 coherence한 방위관계를 갖는 CSL 입계를 기하학적 분석¹⁵⁾을 통해 계산하였으며, EBSP법에 의해 분석된 결정입계의 angle/axis에서 CSL 입계와 일치하는 결과를 Table 1에 나타내었다.

방전플라즈마 소결로 제조된 시편이 상압소결법에 비해 ZrB₂의 CSL 입계분포를 비롯하여 ZrC 결정입계에서는 Σ 3, 5, 7, 9, 11 값의 CSL 입계 빈도가 상대적으로 높음을 알 수 있고, 이는 방전플라즈마 소결로 제조된 시편이 상압소결법에 비해 높은 입계각을 갖는 결정입계로 구성되어 계면 에너지가 높은 것으로 일반적인 입계 분포로 평가 되었으나, CSL 입계의 존재로 인한 높은 입계각의 입계의 상호 정합(coherency)에 의해서 안정된 입계를 이루고 있음을 시사한다. 방전플라즈마 소결로 제조된 시편의 이러한 높은 입계각의 입계의 coherence 결합은 소결공정 중 인가된 전장과 고온의 플라즈마에 의해 입계에서의 원자들의 빠른 확산에 기인한 것으로 사료된다. 즉, 낮은 Σ 값을 갖는 입계로 구성되어 있는 재료는 무질서한 높은 입계각을 갖는 입계로 구성되어 있는 상태에 비해 기계적 특성이 우수한 것으로 알려져 있다.¹⁶⁻²⁰⁾

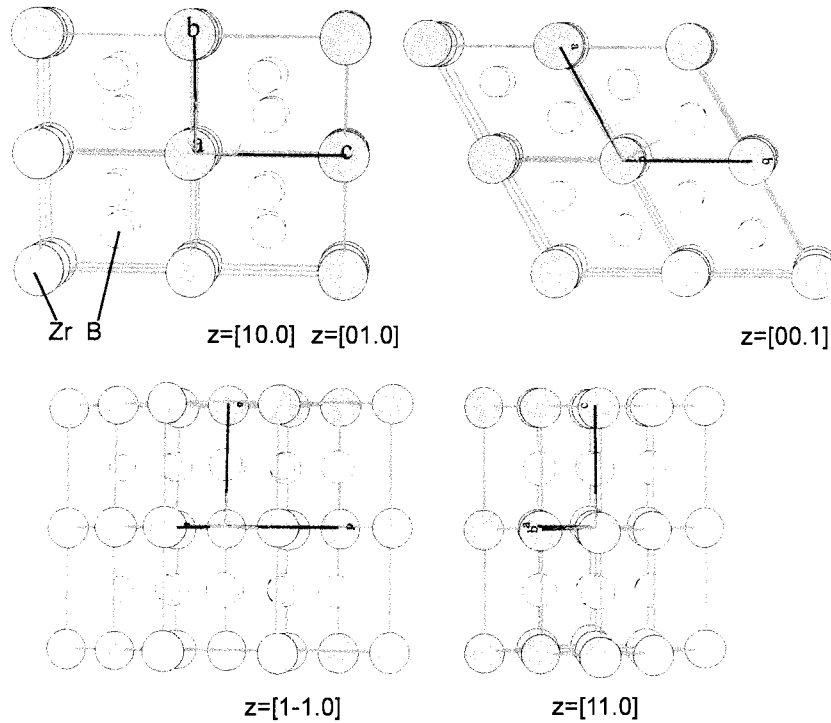


Fig. 5. Atomic structure of ZrB₂ shown in three zone axis.

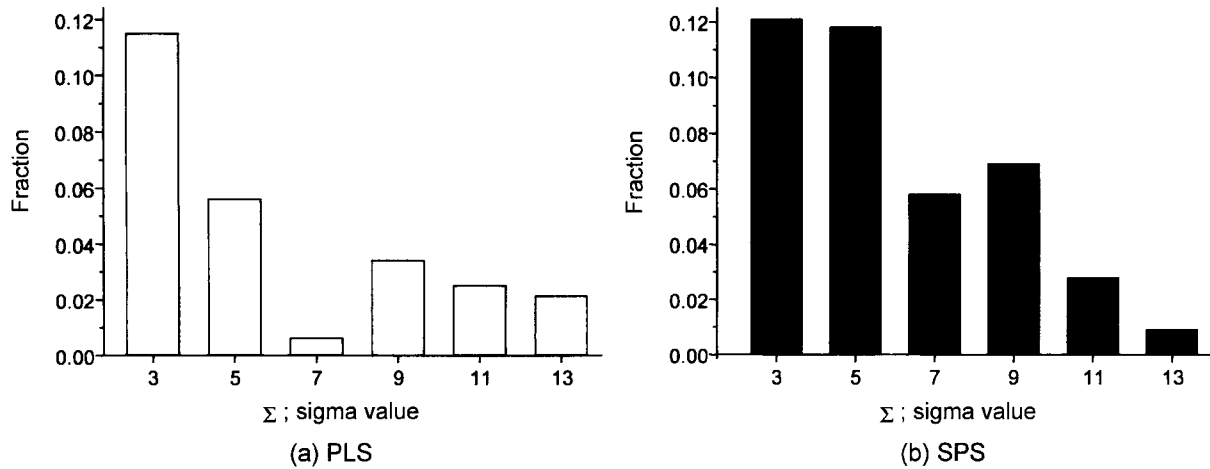


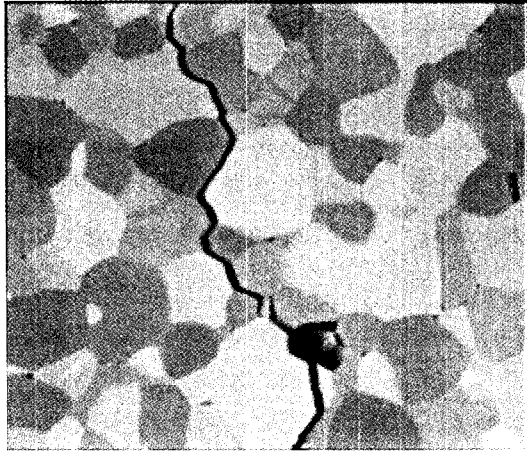
Fig. 6. CSL boundary distribution of ZrC phase depending on the different sintering process.

Table 1. The Number of CSL Boundaries of ZrB₂ Phase along with Misorientation Angles and Axes

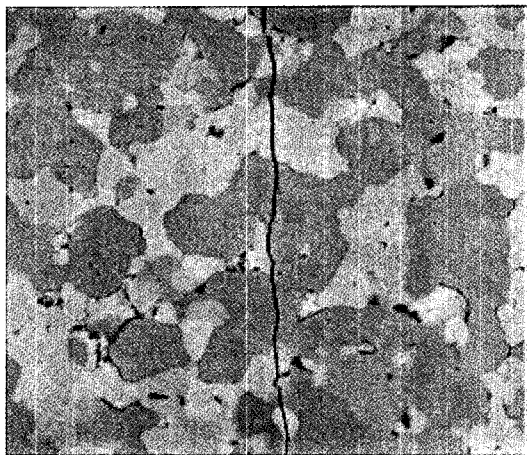
	Σ 7 [0001]/21.8°	Σ 11 [1010]/35.0°	Σ 13 [0001]/27.8°	Σ 25 [1010]/23.0°	Σ 37 [1010]/82.2°	Σ 39 [1010]/46.0°
PLS	0	2	0	1	3	1
SPS	5	2	4	2	5	1

제조된 방전플라즈마 소결법과 상압소결법으로 제조된 시편의 파괴강도(fracture toughness, K_{IC})는 각각 $7.42 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 및 $5.83 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 으로 측정 평가되었는데, 이러한 기계적 물성의 차이는 방전플라즈마 소결법의 경우 상압소결법으로 제조된 시편에 비해 결정립 성장이 억제되었기 때문

이라는 일반적인 강도이론의 설명을 배제할 수 없으나, 대체적으로 coherence한 결정입계의 구성으로 결정입계의 강도가 증가되었기 때문이라고 사료된다. 이는 Fig. 7에서 나타난 두 소결체의 crack 전파경로의 차이를 통해 그 가능성을 입증할 수 있는데, 방전플라즈마 소결체의 결정입계의 cohe-



(a)



(b)

Fig. 7. Crack propagation in the microstructure of the ZrB₂-ZrC composites sintered by (a) PLS and (b) SPS.

rence한 결합은 입계의 강도를 증가시켜 crack의 전파가 입계 보다는 결정립 내부로 전파되는 파괴양상을 나타낸다.^{21,22)}

4. 결 론

방전플라즈마 소결법으로 제조된 ZrB₂-ZrC 복합체의 결정립 방위 분포 및 결정입계의 특성은 상압소결법의 경우와 EBSP법으로 비교·분석되었다. 결정립 방위 분포의 분석결과, 방전플라즈마 소결법으로 제조된 복합체의 ZrB₂ 결정립은 (0001) 면들이 시편 표면에 수직한 배향을 나타냈으며 상압소결된 시편의 경우 반대의 방위분포 경향을 나타냈다. ZrC 결정립의 경우 두 소결법 모두 무질서한 배향을 나타냈다. 결정입계 특성 분석결과, 두 소결법에서 저경각 입계와 고경각 입계 분포의 뚜렷한 차이를 볼 수 없었으나, CSL 입계의 경우 상압소결법에 비해 방전플라즈마 소결법으로 제조된 복합체에서 $\Sigma 3, 5, 7, 9, 11$ 의 높은 분율을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 과학기술부·한국과학재단 우수연구센터 지원으로 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. G. J. Zhang, Z. Y. Deng, N. Kondo, J. F. Yeng and T. Ohji, "Reactive Hot Pressing of ZrB₂-SiC Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(9), 2330-2332 (2000).
2. K. Sakai, "Some Characteristics and Applications of ZrB₂ Composite Ceramics," *Ceramics*, **24**(6), 526-532 (1989).
3. W. B. Johnson, "Kinetics of Formation of a Platelet-reinforced Ceramic Composite Prepared by the Directed Reaction of Zirconium with Boron Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(9), 2093-2101 (1991).
4. E. Breval and W. B. Johnson, "Microstructure of Platelet-reinforced Ceramics Prepared by the Directed Reaction of Zirconium with Boron Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(8), 2139-2145 (1992).
5. C. W. Kim, D. S. Park and C. Park, "Effect of the Whisker Amount and Orientation on Mechanical Properties of the Si₃N₄ based Composites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(1), 43-49 (1999).
6. G. Palumbo and K. T. Aust, "Structure-dependence of Intergranular Corrosion in High Purity Nickel," *Acta. Metall. Mater.*, **38**(11), 2343-2352 (1990).
7. O. A. Shenderova, D. W. Brenner, A. I. Nazarov, A. E. Romanov and L. Yang, "Multiscale Modeling Approach for Calculating Grain Boundaries Energies from First Principles," *Phys. Rev. B*, **57**(6), 3181-3184 (1998).
8. M. Tokita, "Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology," *J. Soc. Powder. Technol. Jpn.*, **30**(11), 790-804 (1993).
9. L. Gao and H. Miyamoto, "Spark Plasma Sintering Technology," *J. Inorg. Mater.*, **12**, 129-133 (1997).
10. N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondoh, M. Kawahara and M. Tokita, "Effect of Spark Plasma Sintering on Densification and Mechanical Properties of Silicon Carbide," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(7), 740-742 (1995).
11. V. Randle and M. Caul, "Representation of Electron Backscatter Diffraction Data," *Mater. Sci. Technol.*, **12**, 844-850 (1996).
12. F. J. Lee and K. J. Bowman, "Texture and Anisotropy in Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(7), 1748-1755 (1992).
13. T. Watanabe, "Grain Boundary Sliding and Stress Concentration during Creep," *Met. Trans. A*, **14**, 531-545 (1983).
14. D. G. Brandon, "The Structure of High Angle Grain Boundaries," *Acta. Metall.*, **14**, 1479-1484 (1966).
15. W. Wounderlich, "Atomic Structure of Symmetrical Tilt Grain Boundaries in Zinc Oxide with High Coincidence," *Phys. Stat. Sol.*, **170**, 99-110 (1998).
16. D. Wolf and S. Yip, "Materials Interfaces: Atomic-level Structure and Properties," pp. 201-202 Chapman & Hall, London, 1992.

17. V. Randle, "Relationship between Coincidence Site Lattice, Boundary Plane Indices, and Boundary Energy in Nickel," *Mater. Sci. and Technol.*, **15**, 246-252 (1999).
18. A. A. Ogwu and T. J. Davies, "The Densification and Mechanical Properties of a TiC and TiB₂ Hardmetal Sintered with a Reactive Alloy Binder," *Phys. Stat. Sol.*, **153**(1), 101-115 (1996).
19. Y. Champion and S. Hagège, "Experimental Determination and Symmetry Related Analysis of Orientation Relationships in Heterophase Interfaces," *Acta. Mater.*, **44**(10), 4169-4179 (1996).
20. J. S. Lee, E. C. Park, J. H. Park, B. I. Lee and S. K. Joo, "Effects of Grain Boundaries on the Ferroelectric Properties of the PZT Thin Films," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(12), 1316-1321 (1999).
21. L. C. Lim and R. Raj, "Effect of Boundary Structure on Slip-induced Cavitation in Polycrystalline Nickel," *Acta Metall.*, **32**, 1183-1190 (1984).
22. V. Y. Gertsman, M. Janecek and K. Tangri, "Grain Boundary Ensembles in Polycrystals," *Acta. Mater.*, **44**, 2869-2882 (1996).