

## 無加壓燒結한 $\beta$ -SiC-ZrB<sub>2</sub> 複合體의 破壞忍性과 電氣傳導度에 미치는 氣孔의 영향

신용덕, \*권주성  
원광대학교 전기공학과

### Effect of Porosity on the Fracture Toughness and Electrical Conductivity of Pressureless Sintered $\beta$ -SiC-ZrB<sub>2</sub> Composites

Yong-Deok Shin, \*Ju-Sung Kwon  
Dept. of Elec. Eng., Wonkwang Univ.

**Abstract** - The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives on the microstructural, mechanical and electrical properties of  $\beta$ -SiC+39vol.%ZrB<sub>2</sub> electroconductive ceramic composites by pressureless sintering were investigated. The  $\beta$ -SiC+39vol.%ZrB<sub>2</sub> ceramic composites were pressureless sintered by adding 4, 8, 12wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder as a liquid forming additives at 1950°C for 1h. Phase analysis of composites by XRD revealed mostly of  $\alpha$ -SiC(6H), ZrB<sub>2</sub> and weakly  $\alpha$ -SiC(4H),  $\beta$ -SiC(15R) phase. The relative density of composites was lowered by gaseous products of the result of reaction between  $\beta$ -SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, therefore, porosity was increased with increased Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents. The fracture toughness of composites was decreased with increased Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents, and showed the maximum value of 1.4197MPa·m<sup>1/2</sup> for composite added with 4wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives. The electrical resistivity of  $\beta$ -SiC+39vol.%ZrB<sub>2</sub> electroconductive ceramic composite was increased with increased Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents, and showed positive temperature coefficient resistance (PTCR) in the temperature from 25°C to 700°C.

## 1. 서 론

SiC는 IV-IV화합물 반도체로 열도전성, 열충격저항성, 강도와 내산화성이 우수하지만, 강한 공유결합성으로 인해 난소결성이며, 높은 경도와 취성으로 인해 가공이 어렵고 파괴인성이 낮은 결점이 있다[1][2]. 또한, 순수한 SiC는 1000°C 이하에서 온도의 증가에 따라 저항이 감소하는 負(-)저항온도계수를 갖기 때문에 발열체로서 사용시 온도의 증가에 따라 전류를 제어할 수 없어 과열이 발생하게 되므로, 천이금속의 붕화물인 ZrB<sub>2</sub>의 3200°C의 높은 고융점과 금속적인 도전성을 이용하여 고온에서의 안정성을 갖는 SiC와 높은 금속성의 도전성을 갖는 ZrB<sub>2</sub>를 각각의 특성을 살려 복합체를 제조하면 세라믹히터로서의 응용이 가능하다 [3][4]. 무가압소결법은 소결시 압력을 가하지 않기 때문에 제작 공정이 간단하고, 그에 따른 별도의 물도가 필요치 않게 되어 한번에 다량의 시편을 동시 제작할 수 있는 장점이 있어 보다 경제적이다. 따라서, 본 연구에서는 61vol.%의  $\beta$ -SiC에 39vol.%의 ZrB<sub>2</sub>를 혼합하고 이 혼합물에 대한 4, 8, 12wt.%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 첨가하여 argon분위기에서 무가압소결법으로 제조한  $\beta$ -SiC-ZrB<sub>2</sub>계 도전성 복합체의 내부에 존재하는 기공이 기계적·전기적 특성에 미치는 영향을 평가할 목적으로 X-ray 상분석, 상대밀도, 격임강도 (Modulus of Rupture), Vicker's 경도, 파괴인성치, SEM 및 Pauw법[5]에 의한 전기저항률에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 출발 원료 및 혼합

소결에 사용된  $\beta$ -SiC와 ZrB<sub>2</sub>는 독일 H. C. Starck사의 grade BF12 와 grade B 제품을 각각 사용하였고, 소결첨가제로 쓰인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 일본 Showa Chemical Inc., 사

의 제품을 사용하였다. 출발원료는 61vol.%의  $\beta$ -SiC에 39vol.%의 ZrB<sub>2</sub>를 혼합하고, 이  $\beta$ -SiC+39vol.%ZrB<sub>2</sub> 혼합물에 대한 4, 8, 12wt.%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 첨가하여 제작하였다. 이 분말을 polyurethane jar(diameter=120mm $\phi$ , height=140mmL, volume=1583.4ml)에서 alumina ball( $\phi$ =7mm, L=10mm)을 1:5 charge 비로 acetone에서 6시간 동안 습식 불밀한 후 80°C에서 6시간 동안 열풍건조 하였다. 건조 후 응집체를 없애기 위하여 60mesh 망체로 sieving하였고 이것을 uniaxial pressing 20kN, cold isostatic pressing(CIP) 20,000psi로 3분 동안 가압하였다.

### 2.2 소 결

소결은 무가압소결법으로 행하여졌으며, 앞서 CIP된 시료를  $\beta$ -SiC powder로 채운 graphite crucible에 넣고 argon 분위기에서 1950°C까지 12.8°C/min의 승온 속도로 가열한 뒤 1시간 동안 유지 시켰다. 냉각은 승온과 반대 속도로 냉각하였다. 본 논문에서 61vol.%의  $\beta$ -SiC에 39vol.%의 ZrB<sub>2</sub>를 혼합하고 이 혼합물에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 4, 8, 12wt.%씩 첨가한 시편을 각각 SZ-A<sub>4</sub>, SZ-A<sub>8</sub>, SZ-A<sub>12</sub>로 명명한다.

### 2.3 물성측정

$\beta$ -SiC+39vol.%ZrB<sub>2</sub>에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 rule of mixture에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 중류수를 이용한 아르키메데스법으로 5회 측정된 값의 평균값을 취하였다. 소결된 시편의 상분석은 XRD[PW 1700 system, Philips, USA.]를 이용하여 분석하였고, fracture toughness[K<sub>IC</sub>] 값은 Vicker's 미소경도시험기[Model DVK-2, Matsuzawa, Japan]를 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 indentation method로 각 시편 당 4회 측정하였다. 경도 및 파괴인성치는 B. R. Lawn & E. R. Fuller식[6]으로 계산하였다. fracture strength(M.O.R)는 곡강도시험법(JIS R1601)인 3-point bending test로 시편크기 3×4×25[mm]로써 표면은 10[ $\mu$ m]의 diamond paste로 최종 연마후 재료시험기[Instron, Model 4204]를 이용하여 cross head speed 0.5mm/min의 조건으로 시편당 3회 측정하였다. 미세구조 및 crack propagation분석은 Murakami's reagent[7]로 처리되어진 후 SEM[JSM-840A, Jeol, Japan]으로 분석하였다.

### 2.4 전기저항률 측정

$\beta$ -SiC-ZrB<sub>2</sub>계 도전성 세라믹의 전기저항률은 Pauw 법[5]을 이용하여 측정하였으며, 시편의 가공은 방전현상을 이용한 wire-EDM(Electrical Discharge Machining) 가공법[8]이 이용되어졌다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 상분석 및 미세구조

상대밀도는 SZ-A<sub>4</sub>, SZ-A<sub>8</sub>, 그리고 SZ-A<sub>12</sub> 세개의 시

편을 각각 세 개씩 취하여 5회 실험한 측정치를 평균하였으며, 4wt.%에서 93.47%로 가장 높고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 93.47→93.05→89.06%로 감소하여 기공율은 6.53→6.98→10.94%로 증가하게 된다. 이것은 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 간의 반응으로 생성되는 Al<sub>2</sub>O, SiO, CO등의 volatile component가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 많을수록 더 많이 발생하며, 이러한 휘발성 물질이 시편 내부에서 기공을 발생시키거나, 시편 내부 pore channel에서 높은 증기압을 유발시켜 액상소결시의 밀도화 과정에 중요한 역할을 하는 모세관력을 중화시키고, 그로 인한 shrinkage현상의 둔화가 기공의 형성으로 나타난 것으로 사료된다.[7]

SZ-A<sub>4</sub>, SZ-A<sub>8</sub>, SZ-A<sub>12</sub>의 XRD분석 결과, SiC와 ZrB<sub>2</sub>는 서로 반응하지 않고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 많아질수록 2θ가 25°, 35°, 43.5°, 52.5°, 57.5° 부근에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피크치가 높아짐을 알 수 있었다. β-SiC는 상당량이 6H상 poly type의 α-SiC로 변화하여 4H상 poly type과 함께 존재하고 있으며, 또한 15R 상이 2, 3군데 나타나고 있다.

### 3.2 물성측정

Fig. 1은 각 시편당 4회씩 3점 곡강도시험법으로 실온에서 측정하여 격임강도의 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것으로, SZ-A<sub>4</sub>가 224.02MPa로 가장 낮게 나타나고 SZ-A<sub>12</sub>가 261.30MPa로 가장 높게 나타나고 있다. 이는 hot-pressing으로 제조한 SiC 단일상의 격임강도 315MPa[3]보다 SZ-A<sub>4</sub>는 29%, SZ-A<sub>8</sub>는 25%, SZ-A<sub>12</sub>는 17%가 감소한 값이다. 이렇듯 SiC 단일상의 가압소결체보다 격임강도가 17~29%정도 감소한 이유는 SZ-A<sub>4</sub>, SZ-A<sub>8</sub>, SZ-A<sub>12</sub> 모두 89~93%정도의 낮은 상대밀도와 그로 인해 높아진 기공률 때문이다. 그러나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 기공률이 증가함에도 불구하고, SZ-A<sub>12</sub>의 격임강도가 SZ-A<sub>4</sub>보다 높은 이유는, SZ-A<sub>4</sub>는 elongated된 α-SiC의 columnar grain이 거의 없고, Table 1에 나타난 바와 같이, aspect ratio가

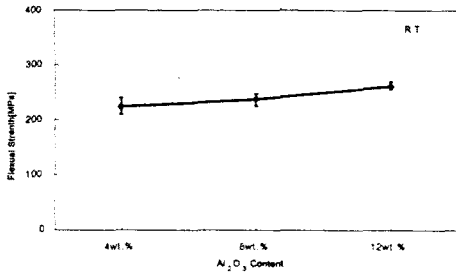


Fig. 1 3-point flexural strength of the β-SiC+39vol.%ZrB<sub>2</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents.

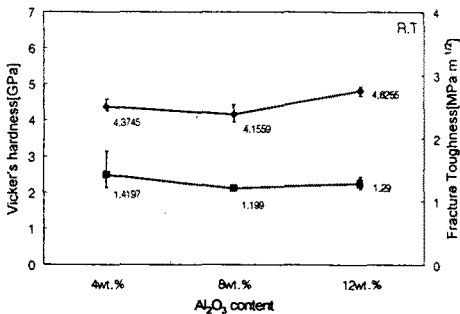
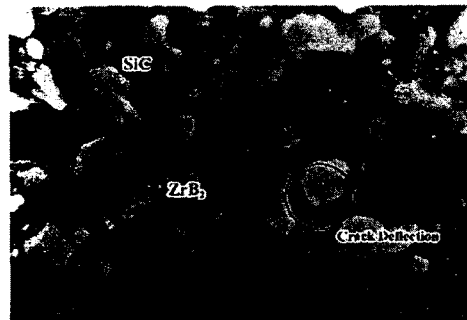


Fig. 2 Vicker's hardness and fracture toughness of the β-SiC+39vol.%ZrB<sub>2</sub> ceramic composite with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents.

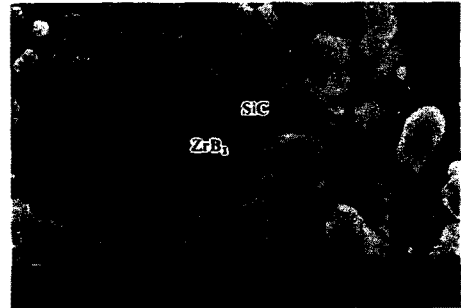
SZ-A<sub>8</sub>이 4.56, SZ-A<sub>12</sub>가 4.70인데 비해 SZ-A<sub>4</sub>는 3.61로 낮게 나타나기 때문이다. SZ-A<sub>8</sub>은 과성장의 elongated된 α-SiC도 존재하고, grain이 성장이 관찰되었지만 이들의 3차원적 분포가 잘 이루어지지 않았다. SZ-A<sub>12</sub>는 ZrB<sub>2</sub>와 elongated된 α-SiC의 분포가 random하게 3차원적으로 잘 분포되어있기 때문에 격임강도가 가장 높게 나타난 것으로 사료된다.

Fig. 2는 실온에서 Vicker's 압인법으로 측정하여 경도 및 파괴인성치의 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것이다. 경도는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 12wt.%일 때 4.83GPa로 가장 높게 나타나고 있다. 이것은 SZ-A<sub>12</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 가장 많아 porosity는 높아지는 반면, 앞서 나타낸 것처럼 aspect ratio가 가장 크고, 또한 ZrB<sub>2</sub>와 elongated되어진 α-SiC의 분포가 random하게 3차원적으로 잘 분포되어져 있기 때문이다.

파괴인성치는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량이 가장 작은 SZ-A<sub>4</sub>가 평균 1.4197MPa·m<sup>1/2</sup>으로 가장 높게 나타나고 있으며, 이것은 SZ-A<sub>4</sub>가 elongated된 α-SiC의 columnar grains가 거의 없고 aspect ratio가 SZ-A<sub>8</sub>, SZ-A<sub>12</sub>에 비해 작은 반면 Al<sub>2</sub>O, CO 등의 휘발성물질의 생성이 적어 porosity



(a) SZ-A<sub>4</sub>



(b) SZ-A<sub>8</sub>



(c) SZ-A<sub>12</sub>

Fig. 3 Crack propagations of SZ-A<sub>4</sub>(a), SZ-A<sub>8</sub>(b) and SZ-A<sub>12</sub>(c).

Table 1 Average grain size of  $\alpha$ -SiC and ZrB<sub>2</sub>.

specimen	$\alpha$ -SiC			ZrB <sub>2</sub>
	aspect ratio	length[ $\mu$ m]		
		$\times$ diameter[ $\mu$ m]		
SZ-A <sub>4</sub>	3.61	3.368	0.932	3.632
SZ-A <sub>8</sub>	4.56	5.5	1.205	3.866
SZ-A <sub>12</sub>	4.70	5.29	1.125	4.032

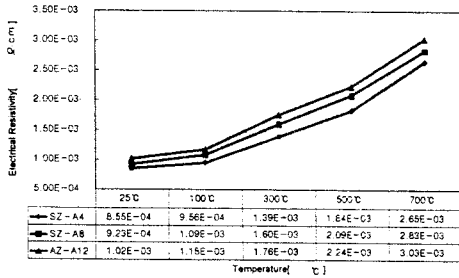


Fig. 4 Temperature dependence of electrical resistivity of SZ-A<sub>4</sub>, SZ-A<sub>8</sub> and SZ-A<sub>12</sub>.

가 낮기 때문이며, Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 crack 전진이 입계과괴경향을 띄기 때문이다.  $\alpha$ -SiC의 grain 주위로 crack deflection되는 이유는  $\alpha$ -SiC(Li와 Bradt가 조사한 6H SiC :  $4.36 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  at 20-1000°C)[9]와 ZrB<sub>2</sub>( $5.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  at 20-1000°C)[10]의 열팽창계수 차이로부터 고유잔류응력이 생기기 때문이다. SZ-A<sub>8</sub>과 SZ-A<sub>12</sub>가 SZ-A<sub>4</sub>보다 파괴인성치가 떨어지는 이유는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 많아지면서 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 반응으로 인한 휘발성 부산물의 생성이 증가하고, 그로 인해 시편 내부에 발생한 기공이 SiC-matrix와 2차상인 ZrB<sub>2</sub> 계면 사이의 결합력이 약화시켜, crack의 전파를 억제하는 중요한 기구인 균열편향을 통한 crack 전파에너지의 감소가 줄어들어 crack의 전진이 더욱 심하기 때문이다.

### 3.3 전기저항률

전기저항률은 세 가지 시편을 Pauw법[5]을 이용하여 25°C에서 700°C사이의 온도범위에서 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 전기저항률은 온도의 상승에 따라 저항이 증가하는 정(+)저항온도계수를 보이고 있으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 4, 8, 12wt.%로 증가할수록 25°C에서  $8.55 \times 10^{-4} \rightarrow 9.23 \times 10^{-4} \rightarrow 1.02 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가하고, 700°C에서도  $2.65 \times 10^{-3} \rightarrow 2.83 \times 10^{-3} \rightarrow 3.03 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가하고 있다. hot-pressing으로 제조한  $\alpha$ -SiC+30vol.%ZrB<sub>2</sub>와  $\alpha$ -SiC+45vol.%ZrB<sub>2</sub>의  $5.37 \sim 7.16 \times 10^{-4}$ ,  $5.37 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (R.T)[3]에 비하여 약간 높은 전기저항률이 나타난다. 이는 시편 내부에 액상소결을 위한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가로 인하여 다량의 기공이 SiC-matrix와 2차상인 ZrB<sub>2</sub>와 함께 3차상의 절연체로서 존재하기 때문이며, 또한 이러한 기공의 영향으로 기공률이 상대적으로 높은 SZ-A<sub>8</sub>과 SZ-A<sub>12</sub>가 SZ-A<sub>4</sub>에 비해 더 높은 저항을 보이고 있다.

## 4. 결론

$\beta$ -SiC+39vol.%ZrB<sub>2</sub>에 4, 8, 12wt.%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 첨가하여 무가압소결법으로 제조한 복합체의 기계적, 전기적 특성에 미치는 기공의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 상대밀도는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 4wt.%첨가한 시편에서 93.47%로 가장 높게 나타나며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가할수록 낮아지고, porosity는 6.53→6.98→10.94%로 높아졌다.

- 2) XRD분석에 의하면 SiC와 ZrB<sub>2</sub>는 서로 반응하지 않고, SiC는  $\alpha$ 상인 6H polytype으로 대부분 변화하였으며,  $\alpha$ 상의 4H와  $\beta$ 상의 15R상이 두, 세 군데 나타났다. 또한, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 많아질수록  $2\theta$ 가 25°, 35°, 43.5°, 52.5°, 57.5° 부근에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피크치가 높아졌다.
- 3) 파괴인성치는 기공률이 가장 작은 4wt.%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시편에서 1.4197MPa·m<sup>1/2</sup>로 가장 높게 나타났으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보인다. 격임강도와 경도는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가할수록 증가하며 12wt.%첨가한 시편에서 각각 261.36MPa와 4.83GPa로 가장 높게 나타났다.
- 5) 전기저항률은 세 가지 시편 모두 정(+)저항온도계수를 보이고 있으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 4, 8, 12wt.%로 증가할수록 25°C에서  $8.55 \times 10^{-4} \rightarrow 9.23 \times 10^{-4} \rightarrow 1.02 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로, 700°C에서  $2.65 \times 10^{-3} \rightarrow 2.83 \times 10^{-3} \rightarrow 3.03 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가하였다.

### (참고 문헌)

- [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, "Effect of Elemental Additives on Electrical Resistivity of Silicon Carbide Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [10], pp. C-266-C-267, 1987.
- [3] Yong Deok Shin and Yong Kap Park, "Properties of Hot-Pressed SiC-ZrB<sub>2</sub> Electro-Conductive Ceramic Composites" *Trans. KIEE*. Vol. 46, NO. 4, pp. 566-572, 1997.
- [4] Ken TAKAHASHI, Ryutarou JIMBOU, Yasuo MATSUSHITA and Tetsuo KOSUGI, "Electrical Resistivity of SiC-ZrB<sub>2</sub> Electro-Conductive Ceramic Composites", *Yogyo-Kyokai-Shi*, 94 [1], pp. 224-228, 1986.
- [5] "Philips Research Reports" *Philips Res. Repts* 13, 1-9, 1958.
- [6] B. R. Lawn and E. R. Fuller "Equilibrium Penny-like cracks in indentation fracture" *J. Mater. Sci.*, 10, pp. 2016-2024, 1975.
- [7] M. A. Mulla and V. D. Kristic "Pressureless Sintering of  $\beta$ -SiC with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additions" *J. Mater. Sci.*, 29, pp. 934-935, 1994.
- [8] Eiji KAMIJO, Masaaki HONDA, Matsuo HIGUCHI, Hisao TAKEUCHI, "Electrical Discharge Machinable Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics", *Sumitomo Electric Technical Review*, [24], Jan., pp. 183-190, 1985.
- [9] Patricia A. Hoffman "Thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composites" *M. S Thesis*, 1992.
- [10] Yuklnori Kutsukake "The Development of ZrB<sub>2</sub>-Based Cermert" *Ceramic Data Book*, pp. 687-703, 1987.