β-SiC-ZrB_2 복합체의 파괴인성과 전기전도도에 미치는 YAG의 영향

Effect of YAG on the Fracture Toughness and Electrical Conductivity of β-SiC-ZrB_2 Composites

신 용 덕, 주 진 영, 윤 세 원, 황 철, 박 미 림
(Yong-Deok Shin, Jin-Young Ju, Se-Won Yoon, Chul Hwang, Mi-Lim Park)

Abstract

The mechanical and electrical properties of the hot-pressed and annealed β-SiC-ZrB_2 electroconductive ceramic composites were investigated as function of the liquid forming additives of Al_2O_3+Y_2O_3. Phase analysis of composites by XRD revealed α-SiC(6H), ZrB_2, and YAG($Al_5Y_3O_{12}$). Owing to crack deflection, crack bridging, phase transition and YAG of fracture toughness mechanism, the fracture toughness showed the highest value of 6.3MPa·$m^{1/2}$ for composites added with 24wt% Al_2O_3+Y_2O_3 additives at room temperature. The resistance temperature coefficient respectively showed the value of 2.46×10^{-3}, 2.47×10^{-3}, 2.52×10^{-3}/℃ for composite added with 16, 20, 24wt% Al_2O_3+Y_2O_3 additives. The electircal resistivity of the composites was all positive temperature coefficient resistance(PTCR) in the temperature range of 25℃ to 900℃

Key Words : Electroconductive ceramic composites, YAG($Al_5Y_3O_{12}$), Eletrical Resistivity, Resistance Temperature Coefficient, Fracture Toughness

1. 장

SiC 세라믹 소결은 소결조제로써 boron, aluminium이나 carbon을 사용하여 고상소결법으로 약 1950~2100℃에서 제조된다. 그러나 고상소결방식은 소결온도가 너무 높다는 단점을 가지고 있다[1-3].

본 저자들은 4, 8, 12wt.% Al_2O_3+Y_2O_3를 첨가하여 1800℃에서 hot-pressing한 β-SiC-ZrB_2의 기계적, 전기적 성질를 elongated된 SiC 입자의 미세구조 제어 및 YAG의 영향에 대하여 체계적으로 조사한 바 있다.

이러한 복합체는 Al_2O_3+Y_2O_3의 첨가량이 증가할수록 YAG의 형성량이 증가하여 상대밀도의 증진과 함께 소결과정동안 SiC의 입자가 elongated되어 균열 편향과 균열 가교 등의 고인성화 기구가 활발히 일어나 파괴인성이 증되었음을 밝혔다.

만약 액상소결의 첨가제인 Al_2O_3+Y_2O_3량을 증가시키면 상대밀도, 기계적 강도 및 전기저항률이 어떻게 나타날 것인가에 대한 연구가 필요하게 되었다.

본 연구에서는 β-SiC와 ZrB_2를 혼합하고, 이 혼합물에 16, 20, 24wt%의 Al_2O_3+Y_2O_3를 첨가하여 1800℃에서 hot-pressing을 하였다. SiC의 상전이와

* 원광대학교 전기전자공학부
(전북 익산시 신용동 원광대학교,
Fax: 0653-850-6736
E-mail : ydshin@wonnms.wonkwang.ac.kr)

$Al_2O_3+Y_2O_3$를 첨가하여 액상소결을 통한 파괴인성 증진을 꾀하였다. 또 SiC와 ZrB_2를 복합화므로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온 및 고온용 도전재료로써 필요한 특성을 지닌 SiC-ZrB_2계의 복합체를 개발하고자 하였다.

$Al_2O_3+Y_2O_3$양에 따른 β-SiC-ZrB_2 복합체의 전기적·기계적 특성에 미치는 영향을 평가할 목적으로 XRD분석, 상대밀도, 꺽임강도, Vicker's 경도, 파괴인성, SEM 및 Pauw법에 의한 전기저항률에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 출발 원료 및 혼합

본 실험에서 사용된 β-SiC와 ZrB_2는 독일 H. C. Starck사의 제품을 사용하였고, 소결첨가제로 쓰인 Al_2O_3와 Y_2O_3는 각각 일본 Showa Chemical Inc.사의 제품과 미국 Aldrich Chemical Company, Inc.사의 제품을 이용하였다.

출발원료는 β-SiC에 ZrB_2를 혼합하고, 이 혼합물에 16, 20, 24wt%의 $Al_2O_3+Y_2O_3$(6 : 4 mixture of Al_2O_3 and Y_2O_3)를 첨가하였다. 이렇게 준비된 시료는 아세톤 용액으로 polyurethane jar에서 SiC 볼(10, 20Φ), 1:5 charge을 사용하여 24시간 동안 planetary ball milling을 시킨 후 잘 건조시켰다. 건조된 시료는 60mesh 망체로 sieve를 하였다.

2.2 소결

β-SiC-ZrB_2에 $Al_2O_3+Y_2O_3$(6 : 4 mixture of Al_2O_3 and Y_2O_3)를 16, 20, 24wt%씩 각각 혼합하여 sieve된 분말을 흑연 몰드에 넣고 흑연 유도가열식 가압소결로[Astro, Califonia, U.S.A]로 argon gas 분위기에서 소결시켰다.

소결방법은 1800℃까지 분당 10℃로 승온하고, 입자성장과 β상에서 α상으로의 상전이 및 YAG 생성을 위하여 1800℃에서 4시간 동안 열처리 한 다음 분당 12.8℃로 냉각 시켰다. 승압은 1000℃에서 5.55MPa을 주고 10℃씩마다 약 0.28MPa을 승압하여서 1700℃까지 25MPa을 가한 뒤 1730℃까지 약 3분간 유지한 다음 1750℃에서 압력을 풀어주었다.

본 논문에서는 β-SiC에 ZrB_2를 혼합하고 이 혼합물에 $Al_2O_3+Y_2O_3$를 16, 20, 24wt.%씩 첨가한 시편을 각각 SZ-AY_{16}, SZ-AY_{20}, SZ-AY_{24}로 명명한다.

2.3 물성측정

β-SiC+ZrB_2에 $Al_2O_3+Y_2O_3$를 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 rule of mixture에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 아르키메데스법으로 SZ-AY_{16}, SZ-AY_{20}와 SZ-AY_{24} 세 개의 시편 당 4개의 sample을 취하여 각 sample당 5회 측정한 값의 평균값을 취하였다.

소결된 시편의 fracture toughness[K_{IC}] 값은 Vicker's 미소경도시험기[Model DVK-2, Matsuzawa, Japan]를 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 indentation method로 각 시편 당 5회 측정하였다. 경도 및 파괴인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw식[4]으로 계산하였다.

crack propagation의 거동은 Murakami's reagent로 처리되어진 후 SEM[JSM-840A, Jeol, Japan]으로 분석하였다.

전기저항률은 Pauw법[5]으로 실온부터 900℃까지 측정하였다. β-SiC-ZrB_2계 복합체의 전기저항률은 25℃에서 900℃까지 Pauw법으로 110회를 측정하여 다음 식에 의해서 전기저항률 ρ는 계산되었다.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{R_1 + R_2}{2} \times f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$$

$$R_1 = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}\ (\Omega) \qquad R_2 = \frac{V_{BC}}{I_{AD}}\ (\Omega)$$

여기서,

V_{AB} : 단자 CD간에 전류 I_{CD}를 흘렸을 때의 단자 AB간의 전압.

V_{CD} : 단자 AB간에 전류 I_{AB}를 흘렸을 때의 단자 CD간의 전압.

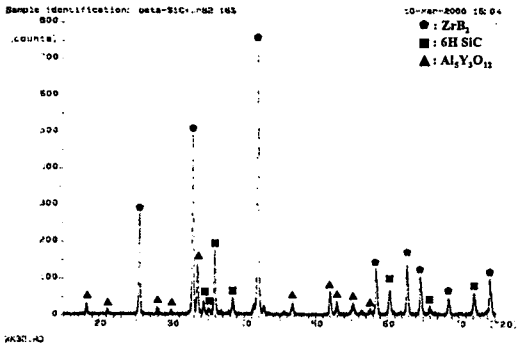
f : 보정계수($R_1/R_2 < 1.5$이면, f =1)

d : 시료의 두께.

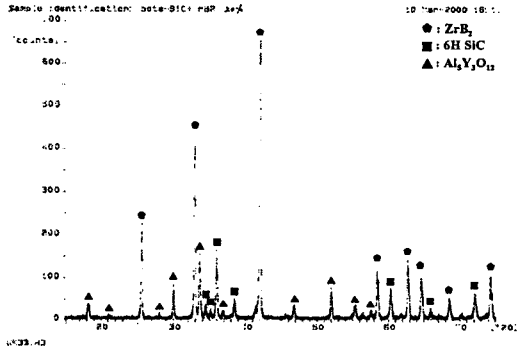
3. 결과 및 고찰

3.1 상대밀도

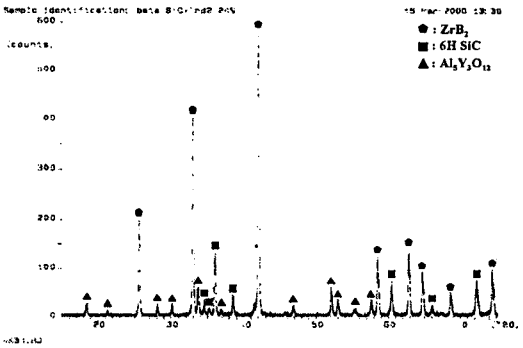
상대밀도는 SZ-AY_{16}, SZ-AY_{20}, SZ-AY_{24} 세 개의 시편에 대해 4개의 sample를 취하여 각 sample당 5회 실험한 측정치를 평균하였으며, 16, 20, 24wt%에서 각각 95.47, 95.77, 95.57%로 거의 비슷한 값을 나타내고 있다. 이것은 소결과정 중 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 Al_2O_3간의 반응으로 인해 생성되는 기공을 YAG($Al_5Y_3O_{12}$)가 형성되어 기공을 채워주므로써 밀도화를 높였기 때문으로 사료된다.



(a) $SZ-AY_{16}$



(b) $SZ-AY_{20}$



(C) $SZ-AY_{24}$

그림 1 $Al_2O_3+Y_2O_3$를 첨가한 β-SiC-ZrB_2의 XRD

Fig. 1 X-ray diffraction analysis of β-SiC-ZrB_2 with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents

그림 1에서 나타나듯이 XRD분석결과 ZrB_2입자는 SiC 기지상에 2차상으로 존재하고 SiC와 ZrB_2의 반응은 일어나지 않았으며 SiC는 6H polytype으로 변하여 β상에서 α상으로의 상전이도 나타나고 있다. 액상 소결을 위해 소결원조제로 첨가한 Al_2O_3와 Y_2O_3은 반응하여 YAG상으로 나타나고, 첨가량이 증가할수록 그 양이 증가하는 현상을 볼 수가 있다. 이러한 현상으로도 상대밀도가 증가하는 현상을 보완 설명할 수가 있다.

3.2 파괴인성

그림 2은 비커스 압인법으로 경도를 5회 측정하여 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[4]의 식으로 파괴인성치를 계산하여 평균값을 나타내었다.

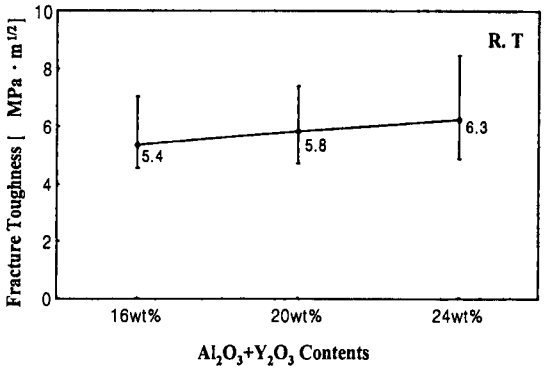
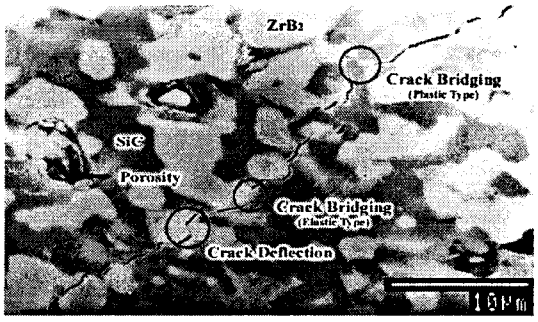
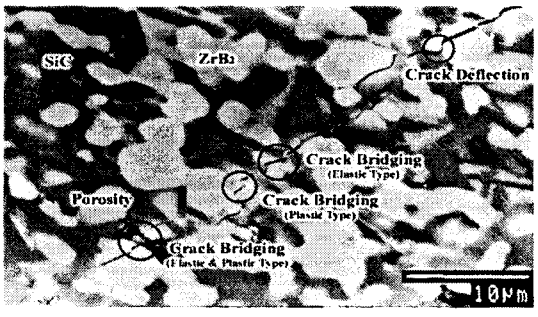


그림 2 $Al_2O_3+Y_2O_3$를 첨가한 β-SiC-ZrB_2의 파괴인성

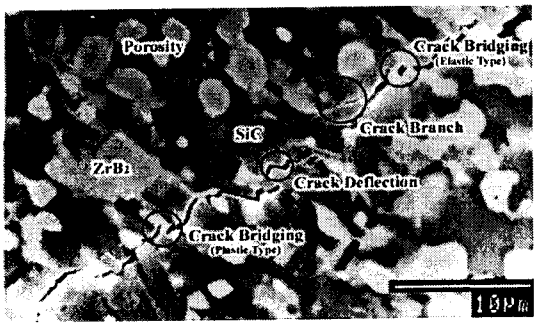
Fig. 2 Fracture toughness of the β-SiC+ZrB_2 with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents



(a) $SZ-AY_{16}$



(b) $SZ-AY_{20}$



(c) SZ-AY_{24}

그림 3 파괴거동 SEM 사진

Fig. 3 SEM micrographs of crack propagation

A. G. Evans & T. R. Wilshaw[4]의 식으로 파괴인성치를 계산하여 최고, 최저 및 평균값을 나타내었다. SZ-AY_{16}, SZ-AY_{20}, SZ-AY_{24}일 때는 파괴인성이 각각 5.4, 5.8, 6.3MPa · $m^{1/2}$으로 약간 증가하는 경향을 나타내고 있다.

Al_2O_3+Y_2O_3의 첨가량이 증가할수록 파괴인성치가 증가하는 이유는 소결과정에서 생성된 YAG가 소결 후 계면에 존재하는 양이 많아져 크랙의 driving force를 낮추는 결과를 가져왔기 때문이고, 상대밀도의 증진과 SiC의 상이 $\beta \rightarrow \alpha$로의 상전이가 일어났기 때문으로 사료된다. 또한 SZ-AY_{24}일 때 파괴인성이 높게 나타나는데 이것은 그림 3에 나타난 바와 같이 SiC 입자 성장이 과대하게 일어나 크랙 가교형태 즉 elastic과 plastic의 가교형태와 크랙 가지형태에 기인한 것으로 사료된다.

3.2 전기저항률

전기저항률은 Pauw법[5]을 이용하여 세 가지 시편을 25℃에서 900℃사이의 온도 범위에서 측정하였으며, 그 결과를 그림 4에 나타내었다.

SZ-AY_{16}, SZ-AY_{20}, SZ-AY_{24}의 전기저항률은 25℃에서 각각 2.70×10^{-3}, 3.77×10^{-3}, $3.04\times10^{-3}\Omega$ · ㎝을 나타내었고, 900℃에서 각각 8.50×10^{-3}, 1.19×10^{-2}, $9.74\times10^{-3}\Omega$ · ㎝로 시편 모두 다 PTCR특성을 나타나고 있다.

SZ-AY_{16}, SZ-AY_{20}, SZ-AY_{24} 각각의 저항의 온도계수는 2.46×10^{-3}, 2.47×10^{-3}, 2.52×10^{-3}/℃로 거의 비슷한 값을 나타내고 있다.

4. 결 론

β-SiC+ZrB_2에 Al_2O_3+Y_2O_3(6 : 4mixture of Al_2O_3 and Y_2O_3)의 첨가량을 16, 20, 24wt%로 변화시켜 저온가압과 4시간 동안 annealing에 의하여 소결한 복합체의 상대밀도, 파괴인성 및 전기저항률 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

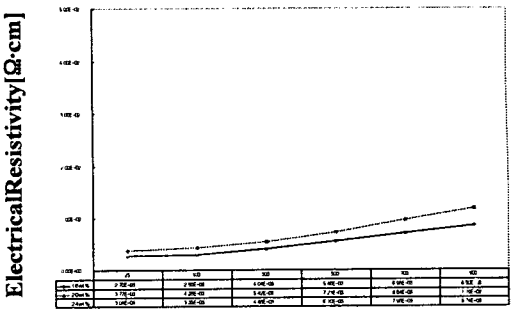


그림 4 SZ-AY_{16}, SZ-AY_{20}과 SZ-AY_{24} 전기저항률의 온도 의존성

Fig. 4 Temperature dependence of electrical resi -stivity of SZ-AY_{16}, SZ-AY_{20} and SZ-AY_{24}

복합체의 상대밀도는 비슷한 값을 나타내고 있지만 첨가량이 증가할수록 기계적 강도는 증가하고 있다. SZ-AY_{16}, SZ-AY_{20}, SZ-AY_{24} 각각의 저항의 온도계수는 2.46×10^{-3}, 2.47×10^{-3}, 2.52×10^{-3}/℃로 거의 비슷한 값을 나타내고 있다.

[참 고 문 헌]

[1] Mamoru Mitomo "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α-Silicon Nitride" J. Am. Ceram. Soc., 75[1], pp. 103-108, 1992.

[2] Nitin P. Padture "In Situ-Toughened Silicon Carbide" J. Am. Ceram. Soc., 77[2], pp. 519-23, 1994.

[3] Mamoru Mitomo, Young-Wook Kim, Hideki Hirotsuru "Fabrication of Silicon carbide nanoceramics" J. Mater. Res., Vol. 11, No. 7, Jul 1996.

[4] A. G. Evans and T. R. Wilshaw "Quasi-Static Solid Particle Demage in Brittle Solids-1. Observation Analysis and Implication" Acta Metallurgica. Vol. 24, pp. 939-956, 1976.

[5] "Philips Research Reports" Philips Res. Repts 13, 1-9, 1958.