

SiC-TiB₂ 복합체의 특성에 미치는 annealing의 영향

신 용 덕, 주 진 영, 고 태 현, 김 영 백*

원광대학교 전기전자 및 정보 공학부, 한국폴리텍V대학 순천캠퍼스 전기제어학과*

Effect of Annealing on Properties of SiC-TiB₂ Composites

Yong-Deok Shin, Jin-Young Ju, Tae-Hun Ko, Young-Bek Kim*

Electrical Electronic and Information Engineering, Wonkwang Univ. Department of Electrical Control, Korea Polytechnic V*

Abstract - The composites were fabricated 61Vol.% β-SiC and 39Vol.% TiB₂ powders with the liquid forming additives of 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃ as a sintering aid by pressure or pressureless annealing at 1650°C for 4 hours. The present study investigated the influence of annealed sintering on the microstructure and mechanical of SiC-TiB₂ electroconductive ceramic composites. Reactions between SiC and transition metal TiB₂ were not observed in the microstructure and the phase analysis of the SiC-TiB₂ electroconductive ceramic composites. Phase analysis of SiC-TiB₂ composites by XRD revealed mostly of α-SiC(6H), TiB₂, and In Situ YAG(Al₅Y₃O₁₂). The relative density, the flexural strength, the Young's modulus showed the highest value of 86.69[%], 136.43[MPa], 52.82[GPa] for pressure annealed SiC-TiB₂ ceramic composites.

1. 서 론

SiC는 일반적으로 내마모성, 열전도성, 열충격 저항성, 강도와 내산화성이 우수하지만[1], SiC를 기저로 한 세라믹스의 취성이 낮아 응용에 제한을 받으며 1000[°C]이하에서는 전기 저항률이 負(-)저항 온도계수이기 때문에 온도 상승과 함께 전류를 억제할 수가 없어 과열이 발생한다[2, 3]. Si-C 공유결합과 낮은 자기확산 계수 때문에 소결조제 없이 SiC를 치밀화 하기란 어렵다. 소결조제 Al, B 와 C를 사용하여 고상 소결법으로 1950~2100[°C]에서 제조되지만 소결온도가 너무 높다는 단점을 가지고 있다[3].

이러한 단점을 개선하기 위하여 Al₂O₃, Al₂O₃+Y₂O₃나 희토류 산화물을 첨가하여 상대적으로 낮은 온도 즉 1850~1950[°C]에서 액상소결방식이 현재 많이 연구되고 있다[3, 4]. 액상 소결조제는 입자의 경계에서 물질의 확산을 가속화시키면서, 크랙의 진행과정을 방해하여 파괴인성과 상대밀도 증진을 가져오기도 하지만 강한 휘발성분으로 인한 저밀도 때문에 경도, 꺾임강도 등의 기계적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생한다.

철이 금속의 분화물인 TiB₂는 일반적으로 2980~3200[°C]의 고융점, 높은 경도, 우수한 내산화성, 열충격 저항, 열전도도 및 금속적인 도전성을 지녔지만, 공유결합으로 인한 저 확산계수로 고온의 소결온도, 오랜 시간이 요구되고 치밀화의 속도가 느리며 낮은 가공성 등의 부족 점이 문제가 된다.

순수 TiB₂ 단일체는 가역적인 현상기는 하지만 400[°C]에서부터 산화가 일어나고, 1000[°C]까지는 산화에 의한 질량변화가 포물선이며 표면에 TiO₂와 액상의 B₂O₃가 형성된다. 산화 후 냉각되면 산화층과의 열팽창 계수차이로 크랙이 발생되고, 1000°C이상에서 B₂O₃는 gas되며 표면에는 TiO₂ 결정상만이 층으로 형성된다. SiC와 TiB₂의 장점을 그대로 이용하여 복합화 함으로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온(1000[°C]이하) 및 고온용 도전재료의 필요한 특성을 지닐 수 있다.

따라서 본 연구에서는 보다 더 낮은 고온 가압 소결법을 통하여 전도성 세라믹 재료를 개발 할 목적으로 β-SiC에 TiB₂를 혼합하고 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 1650[°C]에서 무가압과 가압annealing으로 액상소결(LPS)하였다. SiC-TiB₂ 도전성 복합체의 최적 설계 요소와 보다 더 낮은 소결온도의 제조기법을 찾는 목적으로 상대밀도, 꺾임강도, Young's modulus, EDS와 XRD분석, 파단면의 미세구조 관찰을 하였다.

2. 실험 방법

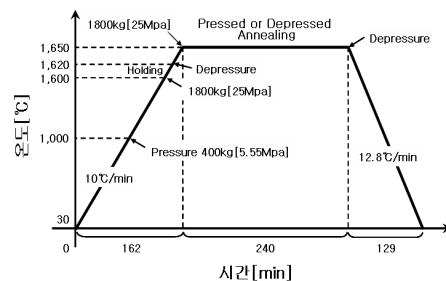
2.1 출발 원료 및 혼합

출발원료는 β-SiC(Grade BF12, H. C. Starck Inc, Germany)에 TiB₂(Grade C, H. C. Starck Inc, Germany)의 혼합비를 39[Vol.%]로 혼합하고, 이 혼합물에 12[wt%]의 Al₂O₃+Y₂O₃[6 : 4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃, Al₂O₃(Showa Chemical Inc, Japan), Y₂O₃(Aldrich Chemical Company,

Inc, USA)]를 첨가 하였다. 이렇게 준비된 분말을 아세톤과 SiC ball을 이용하여 잘 혼합시킨 후 80[°C]에서 6시간동안 건조시켰다. 건조된 시료는 60mesh 망체로 sieve를 하였다.

2.2 소결

체 가름된 분말을 흑연 몰드에 넣고 흑연 유도가열식 가압소결로[Astro, California, USA]로 argon gas 분위기에서 소결시켰다. 승온 및 냉각 프로그램을 그림 1에 나타내었다.



<그림 1> 승온 및 냉각 프로그램

소결방법은 1650[°C]까지 분당 10[°C]로 승 온하고, 입자성장과 β상에 서 α상으로의 상전이 및 YAG(Al₅Y₃O₁₂) 생성을 위하여 1650[°C]에서 4 시간 동안 유지한 다음 분당 12.8°C로 냉각 시켰다. 여기에서 온도측정은 spot thermometer [TR-630A, Japan]을 사용하여 측정하였다.

승압은 1000[°C]에서 5.55[MPa](400[kg])을 주고 10[°C]씩마다 약 21.5[kg]을 승압하여서 1650[°C]까지 25[MPa](1800[kg])을 가한 후 4시간 유지한 다음 압력을 풀어주었다. 또, 1650[°C]까지 만 25[MPa](1800[kg])을 가하고 압력을 풀어주어 4시간 동안 무 가압으로 유지하였다. 압력을 유지한 SiC-TiB₂와 유지하지 않은 SiC-TiB₂의 복합체를 각각 PST, ST로 명명한다.

2.3 물성 측정

PST, ST 복합체의 상대밀도는 종류수를 이용한 Archimedes법으로 샘플 당 6개로 36회 측정된 값의 평균을 취하였다. 상분석은 XRD(D/Max-3B, Rigaku, Inc. Japan)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 각 시편의 꺾임 강도 측정이 끝난 시편의 파단면을 SEM(XL30S FEG, Philips, Inc. USA)을 이용하여 관찰하였다. 강도 측정용 시편의 크기는 3×4×25[mm³]이며, 표면은 1[μm]의 diamond paste로 최종 연마 후 재료시험기(4204, Instron, Inc. USA)를 이용하여 cross head speed 0.5[mm/min]의 조건으로 3점 곡강도 시험법(JIS R 1601)으로 각 시편 당 3회 측정하였다. 가공의 결합으로 응력집중의 영향을 최소화 하기위하여 모든 시편의 가장자리를 둥글린 모양으로 모서리를 가공하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상분석 및 미세구조

소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량은 12[wt%]로 일정하지만 SiC와의 반응으로 인해 생성되는 Al₂O, YO, SiO, CO등의 휘발성 성분이 기공형성을 초래할 수도 있고 액상 반응하여 입계상의 In situ YAG (Al₅Y₃O₁₂)상이 형성될 수도 있다. 이중 가장 많은 휘발성 성분은 Al이고 annealing에 따라서 유리상과 YAG 상을 용융 시킨다. SiO₂는 SiC에 항상 포함되어 있기 때문에, 액상선과 공정 선은 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ 상평형도에 따라서 변하며 치밀 화와 최종 미세구조에 영향을 미친다. 이런 특성의 주요 mechanism은 표면을 향한 액상의 이동과 열 반응 탄소의 감소에 기인한 연속적인 액상의 기공형성 즉, MO(s)+C(g)→M(g) or MO(g)+CO(g), (여

기서 M은 금속 양이온)에 의존하기 때문이다. 표 1에 나타난바와 같이 상대밀도가 PST 복합체에서 86.69%로 ST보다 5.77% 높게 나타나는 것은 소결과정 중 가압에 의하여 밀도가 증진되었기 때문이다.

<표 1> PST와 ST복합체의 특성

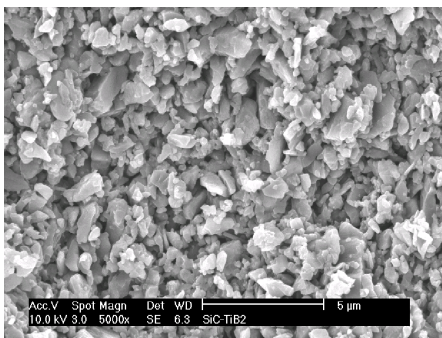
Sample	Relative Density[%]	Flexural Strength[MPa]	Young's Modulus[GPa]
PST	86.69	136.43	52.82
ST	80.92	114.8	45.68

표 2의 EDS분석에 나타난 바와 같이 표면을 향한 액상의 이동과 열 반응 탄소의 감소에 기인한 액상의 연속적인 기공형성이 PST에서 ST보다 더 우호적인 반면에 *In situ* YAG상의 형성은 ST보다 더 우선되었기 때문에 밀도가 증진한 것으로 보완 설명할 수가 있다. 고상 소결 온도보다 상대적으로 300~450°C 낮은 온도의 LPS 법이 적용되므로 가장 취약하게 나타나는 많은 기공을 *In situ* YAG상으로 충전 되게 하여 밀도 증진을 이루고자 첨가한 소결 조제 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 와 SiC간의 반응으로 인해 생성되는 Al_2O_3 , YO, SiO, CO등의 휘발성 성분이 표 2에 나타난바와 같이 ST 복합체에서 우선되었기 때문이다.

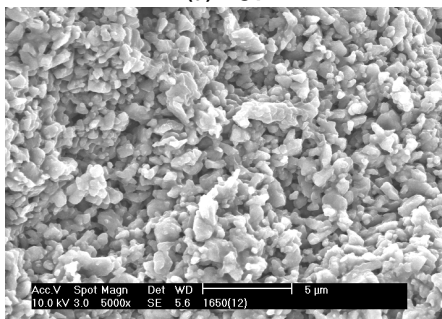
<표 2> PST와 ST복합체의 EDS 분석

Wt%	Sample	PST	ST	Remarks(ST)
	C	23.78	31.59	▼7.81
	O	8.69	7.29	▲1.40
	Al	3.99	3.36	▲0.63
	Si	33.78	34.57	▼0.79
	Y	4.20	3.46	▲0.74
	Ti	25.56	19.73	▲5.83
	Total	100.00%	100.00%	none

PST와 ST복합체의 꺾임강도 측정이 끝난 시편의 파단면을 SEM을 이용하여 관찰한 그림 2의 미세구조에서 나타난 바와 같이 PST와 S 복합체 모두 기공이 많이 나타나고 있다. 시편 내부 pore channel에서 높은 증기압을 유발시켜 액상 소결시의 밀도화 과정에 중요한 역할을 하는 모세관력을 증화시키고 그로 인하여 밀도 증진현상의 둔화가 기공의 형성으로 나타난 것으로 사료된다.



(a) PST



(b) ST

<그림 2> 파단면 SEM 사진

PST와 ST 복합체에서는 $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC 상전이는 일부가 일어나고 있다. SiC는 입방정계의 β -SiC와 육방정계 및 능면정계인 α -SiC의 2가지 종류로 대별 할 수 있다. β 형은 1500~1600°C 저온 영역에서 생성하는 반면, α 형은 생성온도 범위가 넓고, 통상 1800~2000°C 이상 고온 영역에서

생성하는 고온안정형이다. β 형은 1800~2000°C에서 α 형으로 불가역적으로 전이를 개시하므로 소결 시 온도제어가 충분히 요구된다. XRD분석 결과 TiB_2 입자는 SiC matrix상에 제 2차상으로 존재하고 SiC와 TiB_2 의 반응은 일어나지 않았으며 액상 소결을 위해 소결 조제에 첨가한 Al_2O_3 와 Y_2O_3 는 액상 반응하여 *In situ* YAG상이 PST와 ST에서 나타나고 있다. *In situ* YAG상은 annealing 동안 plate-shaped 또는 elongated 형태로 grain 성장을 가속시켜 거칠어진 미세구조가 된다. SiC는 주로 15R상이 나타나고 4H polytype으로 변하여 β 상에서 α 상으로의 상전이가 나타나고 있다. 시편제조를 위한 annealing 온도가 $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC형의 불가역적인 최고 온도보다는 상대적으로 350°C 낮은 온도이지만 LPS 법이 적용되므로 *In situ* YAG상이 나타나게 된바 상전이가 나타난 것으로 생각된다. 이것은 SiC elongated grain의 성장이 $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC로 상전이 전태와 직접적으로 관계가 있음을 의미하기 때문이다.

3.2 꺾임강도

표 1에 나타난 바와 같이 실온에서의 꺾임강도 114.8~136.43[MPa]은 기공 없는 각각의 단일상 SiC와 TiB_2 의 350~500[MPa]와 350~575[MPa] 값 보다는 낮게 나타나고 있다. 꺾임강도는 열처리와 밀접한 grain 성장과 관계가 있고 각종 문헌에서 보고된 바와 같이 annealing을 통하여 plate-shaped 또는 elongated 형태로 grain 성장을 가속시켜 미세구조가 거칠어지면 파괴인성은 증가하지만 꺾임강도는 낮아진다. 파괴인성의 증가는 grain morphology 뿐만 아니라 제 2차상에 따라 다르게 나타난다. 제 2차상의 성분과 적절한 annealing이 이루어지면 grain의 과 성장이 나타나지 않아 미세구조가 보다 단단해 보이면서 꺾임강도가 낮아지는 것을 억제 할 수가 있다. PST복합체의 꺾임강도가 136.43[MPa]로 ST보다 높게 나타나는 것은 표 2의 EDS분석에 나타난 바와 같이 표면을 향한 액상의 이동과 열 반응 탄소의 감소에 기인한 액상의 연속적인 기공형성이 PST에서 ST보다 더 우호적인 반면에 *In situ* YAG상의 형성은 ST보다 더 우선되었기 때문으로 생각된다.

3.3 Young's Modulus

표 1에 나타난 바와 같이 실온에서의 Young's modulus 45.68~52.82[Gpa]은 SiC와 TiB_2 의 기공 없는 단일상의 값 410~440[Gpa]와 510~575[Gpa]보다는 낮게 나타나고 있다. Young's modulus E는 같은 기공을 갖더라도 제 2차상 과 관계가 있고 amorphous 유리상들의 영향을 받는다. ST가 PST보다 낮게 나타난 것은 소결조제 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 와 SiC간의 반응으로 인해 생성되는 Al_2O_3 , YO, SiO, CO등의 휘발성 성분이 표 2에 나타난바와 같이 ST에서 우호적인 반면에 *In situ* YAG상으로 충전 한 밀도 증진은 PST에서 더 우호적인 현상으로 나타나고 있기 때문이다.

3. 결 론

61[vol.%]SiC+39[vol.%] TiB_2 에 액상 소결조제 12wt% $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가하여 무가압과 가압 annealing에 따른 특성은 다음과 같다.

- 1) SiC와 TiB_2 천이금속 간의 반응은 나타나지 않고 제 2 차상으로 존재하며 시편제조를 위한 annealing 온도가 $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC형의 불가역적인 최고 온도보다는 상대적으로 350°C 낮은 온도이지만 LPS 법이 적용되므로 *In situ* YAG상이 나타나게 되어 상전이가 나타나고 있다.
- 2) 표면을 향한 액상의 이동과 열 반응 탄소의 감소에 기인한 액상의 연속적인 기공형성은 PST에서 ST보다 더 우호적인 반면에 *In situ* YAG상의 형성은 ST보다 더 우선되었기 때문에 PST 복합체의 상대밀도가 86.69%로 높게 나타나고 있다. SiC와 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 간의 반응으로 Al_2O_3 , YO, SiO, CO등의 휘발성 성분이 시편내부에서 기공으로 존재하기도 하고 YAG ($Al_5Y_3O_{12}$)상으로도 나타나기도 한다.
- 3) PST 복합체의 꺾임 강도, Young's modulus는 136.43MPa, 52.82MPa으로 ST의 복합체 보다 약 1.16배 이상의 값을 나타내고 있다.

[참 고 문 헌]

[1] Patricia A. Hoffman, "Thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composites", *M. S Thesis, Pennsylvania State Uni.*, 1992.
 [2] Hideto Hashiguchi and Hiasshi Kimugasa, "Electrical Resistivity of α -SiC Ceramics Added with NiO" *J. Ceram. Soc. Japan*, 102[2], pp.160-164, 1994.
 [3] Y. D. Shin, J. Y. Ju, K. S. Choi, S. S. Oh and J. H. Seo, "Effect of Annealing Temperature on the Properties of β -SiC- TiB_2 Electroconductive Ceramic Composites by Spray Dry", *Trans. KIEE*, Vol. 52C, No. 8, pp. 335-341, 2003.
 [4] A. Can, M. Herrmann, D. S McLachlan, I. Sigalas and J. Adler, " Densification of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide " *Journal of the European Ceramic Society*, 26. pp. 1707-1713, 2006.