

천이금속에 따른 SiC계 복합체의 전기적 특성

신용덕, 서재호, 주진영, 고태현, 김영백*
 원광대학교 전기전자 및 정보공학부, 한국폴리텍V대학 순천캠퍼스 전기제어학과*

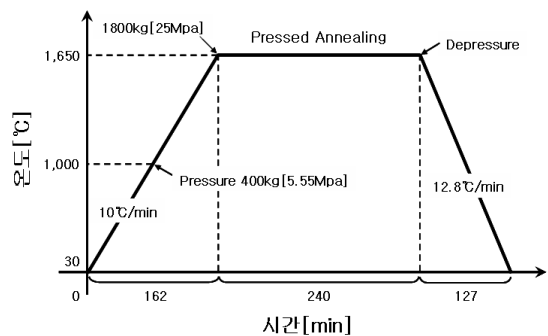
Electrical Properties of SiC Composites by Transition Metal

Yong-Deok Shin, Je-Ho Seo, 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, respectively, using 61[vol.%]SiC-39[vol.%]TiB₂ and using 61[vol.%]SiC-39[vol.%]ZrB₂ powders with the liquid forming additives of 12[wt%] Al₂O₃+Y₂O₃ by hot pressing annealing at 1650[°C] for 4 hours. Reactions between SiC and transition metal TiB₂, ZrB₂ were not observed in this microstructure. β→α-SiC phase transformation was occurred on the SiC-TiB₂ and SiC-ZrB₂ composite. The relative density, the flexural strength and Young's modulus showed the highest value of 98.57[%], 226.06[MPa] and 86.38[GPa] in SiC-ZrB₂ composite at room temperature respectively. The electrical resistivity showed the lowest value of 7.96×10⁻⁴[Ω·cm] for SiC-ZrB₂ composite at 25[°C]. The electrical resistivity of the SiC-TiB₂ and SiC-ZrB₂ composite was all positive temperature coefficient resistance (PTCR) in the temperature ranges from 25[°C] to 700[°C]. The resistance temperature coefficient of composite showed the value of 6.88×10⁻³[/°C] and 3.57×10⁻³[/°C] for SiC-ZrB₂ and SiC-TiB₂ composite in the temperature ranges from 25[°C] to 700[°C].

지 분당 10[°C]로 승온하고, 입자성장과 β상에서 α상으로의 상전이 및 YAG(Al₃Y₃O₁₂) 생성을 위하여 1650[°C]에서 4시간 동안 유지한 다음 분당 12.8[°C]로 냉각 시켰다. 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 유지한 다음 압력을 풀어주었다.



〈그림 1〉 승온 및 냉각프로그램

1. 서 론

천이 금속의 붕화물인 TiB₂, ZrB₂는 일반적으로 2980[°C][8], 3040[°C][1]의 고용점, 높은 경도, 우수한 내산화성, 열충격 저항, 열전도도 및 금속적인 도전성을 지녔지만, 공융결합으로 인한 저확산계수로 고온의 소결온도, 오랜 시간이 요구되고 치밀화의 속도가 느리며 낮은 가공성 등의 부족 점이 문제가 된다[2-5].

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[6].

더 나아가 SiC를 지지로 한 ZrB₂ 또는 붕화물 금속의 복합체는 SiC에 비하여 적절한 저항값, 正(+)/저항 온도계수, 꺾임강도와 파괴인성이 크고 약 1200[°C]까지의 내산화성이 좋기 때문에 발열체 또는 절화기 제품에 이용될 가능성이 높다.

순수 TiB₂, ZrB₂ 단일체는 각각 800~1000[°C], 1200[°C]이상에서 B₂O₃의 강한 휘발성에 기인하여 산화가 실제 일어나지만 SiC를 첨가하면 붕규산염 유리가 외부 표면에 형성되고 계면의 산화 반응을 향한 시편 내부로의 침투를 저지하기 되어 훨씬 더 효과적인 산화 저항이 나타나기 때문에 1500[°C]까지도 안전한 내산화 특성을 갖게 된다. SiC와 TiB₂, ZrB₂의 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 소결법으로 전도성 세라믹 재료를 개발 할 목적으로 β-SiC에 ZrB₂ 또는 TiB₂를 혼합하고 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 1650[°C]에서 액상 소결하여 상대밀도, 꺾임강도, Young's modulus, EDS와 XRD분석, 파단면의 미세구조 관찰과 전기 저항률, 저항온도계수를 측정하여 평가하였다.

2. 실험 방법

출발원료는 β-SiC(Grade BF12, H. C. Starck Inc, Germany)에 TiB₂(Grade C, H. C. Starck Inc, Germany) 또는 ZrB₂(Grade B, 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. 체 가름된 분말을 흑연 몰드에 넣고 흑연 유도 가열 식가압소결로[Astro, California, USA]로 argon gas 분위기에서 소결시켰다. 승온 및 냉각 프로그램을 그림 1에 나타내었다. 소결방법은 1650[°C]까

SiC-TiB₂와 SiC-ZrB₂의 복합체를 각각 ST, SZ로 명명한다. ST, SZ 세라믹 복합체의 상대밀도는 증류수를 이용한 Archimedes법으로 구하였고, 소결시편의 상 분석은 XRD(D/Max-3B, Rigaku, Inc. Japan)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 각 시편의 꺾임강도 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 곡 강도 시험법(JIS R 1601)으로 각 시편 당 3회 측정하였다. 가공의 결함으로 응력집중의 영향을 최소화 하기 위하여 모든 시편의 가장자리를 둥글린 모양으로 모서리를 가공하였다. ST, SZ 세라믹 복합체의 전기저항률 ρ는 25[°C]에서 700[°C]까지 Pauw법으로 시편 당 40회 측정하여 식 (1)로 계산되었다.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} \times f \left(\frac{R_1}{R_2} \right) \quad (1)$$

여기서,

$$R_1 = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} [\Omega] \quad R_2 = \frac{V_{BC}}{I_{AD}} [\Omega]$$

V_{BC} : 단자 AD간에 전류 I_{AD}를 흘렸을 때의 단자 BC간의 전압.

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

f : 보정계수(R₁/R₂ < 1.5이면, f = 1). d : 시료의 두께.

3. 실험 결과

3.1 상분석 및 미세구조

표 1에 나타낸바와 같이 상대밀도는 SZ 복합체에서 98.57%로 ST 보다 11.88% 높게 나타나고 있다.

〈표 1〉 SZ와 ST복합체의 특성

Sample	Relative Density[%]	Flexural Strength[MPa]	Young's Modulus[GPa]
SZ	98.57	226.06	86.38
ST	86.69	136.43	52.82

이것은 표 2의 EDS분석에 나타난 바와 같이 표면을 향한 액상의 이동과 열 반응 탄소의 감소에 기인한 액상의 연속적인 기공형성이 ST에서 더 우호적인 것으로 사료 된다.

〈표 2〉 SZ와 ST복합체의 EDS 분석

At% \ Sample	ST	SZ	Remarks(SZ)
C	44.45	53.01	▲ 8.56
O	12.19	10.51	▼ 1.68
Al	3.32	2.95	▼ 0.37
Si	27.00	21.70	▼ 5.30
Y	1.06	1.47	▲ 0.41
Ti or Zr	11.98	10.36	none
합계	100.00%	100.000%	none

ST와 SZ 복합체에서는 $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC 상전이는 일부가 일어나고 있다 [18-19]. SZ와 ST복합체의 썬임강도 측정이 끝난 시편의 파단면을 SEM을 이용하여 관찰한 미세구조에서도 ST복합체가 SZ보다 기공이 많이 나타나고 있다. 이러한 현상으로도 SZ복합체의 상대밀도가 ST보다 높게 나타나고 있는 이유를 보완 설명 할 수 있다. 비정상 성장, elongated 보다는 equiaxed grain의 미세구조를 나타내고 있다. XRD분석에서도 TiB₂와 ZrB₂ 입자는 SiC 기지 상에 제 2차상으로 존재하고 SiC와 천이금속간의 반응은 일어나지 않았으며, 소결조제인 Al₂O₃+Y₂O₃은 액상 반응하여 YAG상이 나타나고 있다. 또 소결과정 중 탄소의 산소에 대한 높은 친화력으로 SiC와 Al₂O₃간의 반응으로 인해 생성되는 Al₂O, SiO, CO등의 휘발성분이 시편내부에서 기공으로 존재하기도 한다.

3.2 썬임강도

표 1에 나타난 바와 같이 실온에서의 썬임강도 132.59~267.25[Mpa]은 기공 없는 각각의 단일상 SiC, ZrB₂와 TiB₂의 350~500[Mpa], 200~395[Mpa]와 350~575[Mpa]값 보다는 낮게 나타나고 있다. 썬임강도는 열처리와 밀접한 grain 성장과 관계가 있고, annealing을 통하여 plate-shaped 또는 elongated 형태로 grain 성장을 가속시켜 미세구조가 거칠어지면 파괴인성은 증가하지만 썬임강도는 낮아진다. 파괴인성의 증가는 grain morphology 뿐만 아니라 제 2차상에 따라 다르게 나타난다.

SZ의 썬임강도가 179.24~267.25[Mpa]로 ST보다 높게 나타나는 것은 일반적인 고온가압 소결 온도 보다 200~250[°C] 낮아 ST와 동일하게 grain의 과성장은 나타나지 않았지만 제 2차상 ZrB₂의 특성에 따른 표 2의 EDS 분석에 나타난 바와 같이 volatile components, 탄소의 감소에 기인한 연속적인 액상의 기공형성 과 유리상이 많이 나타나지 않은 것으로 사료 된다. $\sigma_c = v_i \sigma_{SiC} + (1-v_i) \sigma_{ZrB_2(TiB_2)}$ 에 (v_i 는 SiC의 체적율) 의거하여 기공이 없는 SiC-ZrB₂계, SiC-TiB₂계 복합체의 썬임강도 291.5~459.05[Mpa], 350~529.25[Mpa]와 비교하더라도 값이 낮게 나타는 것은 기공, 입계의 변형 등의 영향 때문이라고 생각된다.

3.3 Young's Modulus

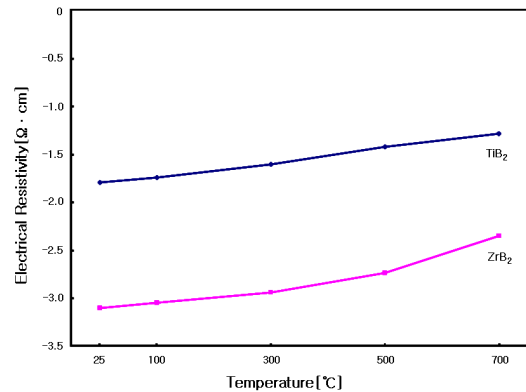
표 1에 나타난 바와 같이 Young's modulus 48.94~95.61[Gpa]은 SiC, ZrB₂ 와 TiB₂의 기공 없는 단일상의 값 410~440[Gpa], 440~539[Gpa]와 510~575[Gpa] 보다는 낮게 나타나고 있다. Young's modulus E는 같은 기공을 갖더라도 제 2차상 과 관계가 있고 amorphous 유리상의 영향을 받는다. ST복합체가 SZ보다 낮게 나타난 것은 잔류 기공도 높을 뿐만 아니라 표 2의 EDS 분석에 나타난 바와 같이 volatile components, 탄소의 감소에 기인한 연속적인 액상의 기공형성 과 유리상이 많이 나타난 것으로 사료 된다.

Gibson 과 Ashby 방정식 $E = E_0(1-P)^2$ (여기서 E_0 는 기공이 없는 시편의 Young's modulus이고, P는 체적 기공률)[34-35] 또는 단일 상의 $E = E_0 \exp(-bp)$ (여기서 E_0 는 기공이 없는 단일상의 Young's modulus이고, b는 기공의 형태와 겹침에 따른 상수, p는 체적 기공률)의 식에도 관계가 있음을 알 수 있다. 액상의 기공형성이 나타나고 SiC grain과 입계 YAG상, 제 2차상 사이에 열팽창 차이가 ST 복합체에서 더 높아서 높은 잔류 응력이 유도되어 micro crack이 나타나기 때문에 ST복합체의 Young's modulus가 SZ복합체 보다 낮게 나타나는 이유를 보완 설명할 수 있다.

3.4 전기저항률

SZ, ST 복합체의 전기 저항률을 Pauw 법으로 25[°C]에서 700°C사이의 온도 범위에서 측정하였으며, 그 결과 Log를 취하여 그림 2에 나타내

었다. SZ, ST 복합체의 전기 저항률은 25[°C]에서 각각 7.96×10^{-4} , $1.62 \times 10^{-2} [\Omega \cdot cm]$ 을 나타내었고, 700[°C]에서 각각 4.49×10^{-3} , $5.52 \times 10^{-2} [\Omega \cdot cm]$ 로 시편 모두 다 PTCR특성을 나타내고 있다. 25-700[°C] 온도 구간에서 SZ, ST 복합체의 저항온도계수는 각각 $6.88 \times 10^{-3} [1/°C]$ 와 $3.57 \times 10^{-3} [1/°C]$ 로 온도가 증가함에 따라 증가하고 있다.



〈그림 2〉 전기저항률의 온도 의존성

또한 전기저항률이 ST보다 SZ에서 더욱 낮게 나타나고 있는 이유는 표 1에서 나타났듯이 상대밀도가 ST보다 SZ가 높게 나타나면서 천이금속 물질인 제 2차상 ZrB₂입자의 chain formation에 더욱 많이 이루어져 전기저항률이 감소한 것으로 사료된다.

4. 결 론

SiC 61[vol.%]에 천이금속 TiB₂ 또는 ZrB₂를 39[Vol.%] 혼합하고, 이 혼합물에 액상 소결 조제 12[wt%] Al₂O₃+Y₂O₃ 를 첨가하여 1650°C에서 4시간 동안 고온 가압소결법으로 열처리한 복합체의 특성은 다음과 같다.

1) SiC와 천이금속 물질간의 반응은 나타나지 않고, 천이금속 TiB₂, ZrB₂ 물질이 제2차상으로 존재한다.

2) ZrB₂ 단일 상에서 액상소결 하지 않고 98[%]의 소결밀도를 얻는 데는 1850[°C]이상의 고온가압이 필요 하는데, 본 연구에서 액상 소결한 SiC-ZrB₂ 복합체에서는 1650[°C]에서도 약 98.57[%]의 상대밀도를 나타내는 치밀한 소결체를 얻었다.

3) SiC와 Al₂O₃+Y₂O₃간의 반응으로 Al₂O, YO, SiO, CO등의 휘발성분이 시편내부에서 기공으로 존재하기도 하고, YAG (Al₅Y₃O₁₂)상으로도 나타나기도 한다. SiC-ZrB₂ 복합체의 썬임 강도, Young's modulus는 226.06[Mpa], 86.38[Gpa]로 SiC-TiB₂보다 약 1.64배 이상의 값을 나타내고 있다.

4) SiC-ZrB₂, SiC-TiB₂ 복합체의 전기 저항률은 25°C에서 각각 7.96×10^{-4} , $1.62 \times 10^{-2} [\Omega \cdot cm]$ 을 나타내었고, 700°C에서 각각 4.49×10^{-3} , $5.52 \times 10^{-2} [\Omega \cdot cm]$ 로 시편 모두 다 PTCR특성을 나타내고 있다. 25-700[°C] 온도 구간에서 SZ, ST 복합체의 저항온도계수는 각각 $6.88 \times 10^{-3} [1/°C]$ 와 $3.57 \times 10^{-3} [1/°C]$ 로 온도가 증가함에 따라 증가하고 있다.

[참 고 문 헌]

- [1] Cathleen Mroz, "Zirconium Diboride" *J. Am. Ceram. Soc., Bull.*, 74[6], pp. 164-165, 1995.
- [2] Diletta Sciti, Cesare Melandri and Alida Bellosi, "Properties of ZrB₂-Reinforced Ternary Composites", *Advanced Engineering Materials*, 6[9], pp. 775-781, 2004.
- [3] Mylene Brach, Diletta Sciti, Andrea Balbo and Alida Bellosi, "Short-Term Oxidation of a Ternary Composite in the System AlN-SiC-ZrB₂", *Journal of the European Ceramic Society*, 25. pp. 1771-1780, 2005.
- [4] Y. K. Park, J. T. Kim and Y. H. Baik, "Mechanical Properties and Electrical Discharge Machinability of β -Sialon-TiB₂ Composites" *J. Mater. Sci. Korea*, 5[1], pp. 19-24, 1999.
- [5] Frederic Monteverde and Alida Bellosi, "Beneficial Effects of AlN as Sintering Aid on Microstructure and Mechanical Properties of Hot-pressed ZrB₂", *Advanced Engineering Materials*, 5[7], pp. 508-512, 2003.
- [6] S. H. Yim, Y. D. Shin and J. T. Song, "The Properties of β -SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering", *Trans. KIEE*, Vol. 49, No. 9, pp. 510-515, 2000.