

SiC-TiB₂ 電導性 複合體의 特性에 미치는 加壓의 影響

신 용 덕, 서 재 호, 주 진 영, **고 태 현**, 이 정 훈
원광대학교 전기전자 및 정보공학부

Effect of Pressure on Properties of the SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites

Yong-Deok Shin, Je-Ho Seo, Jin-Young Ju, Tae-Hun Ko, Jung-hoon Lee
Electrical Electronic and Information Engineering, Wonkwang Univ.,

Abstract - The composites were fabricated 61[vol.%] β-SiC and 39[vol.%] TiB₂ powders with the liquid forming additives of 12[wt%] Al₂O₃+Y₂O₃ as a sintering aid by pressure or pressureless annealing at 1,650[°C] for 4 hours. 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 and the Young's modulus showed the highest value of 88.32[%], 136.43[MPa] and 52.82[GPa] for pressure annealed SiC-TiB₂ composites at room temperature. The electrical resistivity showed the lowest value of 0.0162[Ω·cm] for pressure annealed SiC-TiB₂ composite at 25[°C]. The electrical resistivity of the pressure annealed SiC-TiB₂ composite was positive temperature coefficient resistance (PTCR) but the electrical resistivity of the pressureless annealed SiC-TiB₂ composites was negative temperature coefficient resistance(NTCR) in the temperature ranges from 25[°C] to 700[°C].

SiC ball을 이용하여 잘 혼합시킨 후 건조시켰다.

2.2 소결

체 가름된 분말을 흑연 몰드에 넣고 흑연 유도 가열식 가압소결로 [Astro, California, USA]로 argon gas 분위기에서 소결시켰다. 실험결과와 승온 및 냉각 프로그램을 그림 1에 나타내었다. 열처리 과정 중에 압력을 유지한 SiC-TiB₂와 유지하지 않은 SiC-TiB₂의 복합체를 각각 PST, ST로 명명한다.

1. 서 론

SiC는 일반적으로 내마모성, 열전도성, 열충격 저항성, 강도와 내산화성이 우수하지만[1], SiC를 기저로한 세라믹스의 취성이 낮아 응용에 제한을 받으며 1,000[°C]이하에서는 전기 저항률이 $\beta(-)$ 저항 온도계수이기 때문에 온도 상승과 함께 전류를 억제할 수가 없어 과열이 발생한다[2, 3]. Si-C 공유결합과 낮은 자기확산 계수때문에 소결조제 없이 SiC를 치밀화하기란 어렵다. 소결조제 Al, B와 C를 사용하여 고상 소결 범으로 1,950~2,100[°C]에서 제조되지만 소결온도가 너무 높다는 단점을 가지고 있다[3~5]. 이러한 단점을 개선하기 위하여 Al₂O₃, Al₂O₃+Y₂O₃나 희토류 산화물을 첨가하여 상대적으로 낮은 온도 즉 1,850~1,950[°C]에서 액상소결방식이(Liquid-Phase-Sintering, LPS) 현재 많이 연구되고 있다.

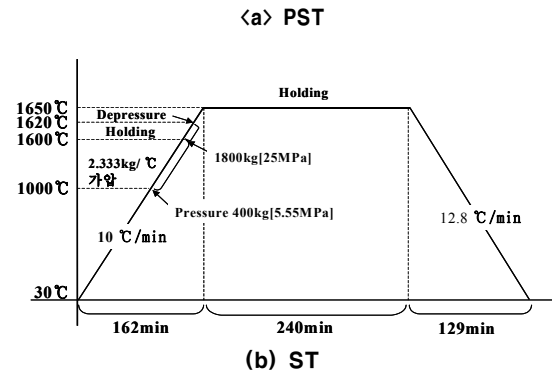
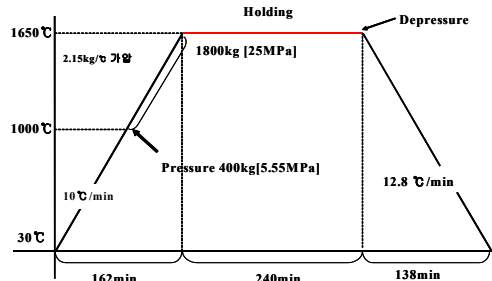
철이 금속의 봉화물인 TiB₂는 일반적으로 2,980[°C]~3,200[°C]의 고융점, 높은 경도, 우수한 내산화성, 열충격저항, 열전도도 및 금속적인 도전성을 지녔지만, 공유결합으로 인한 저 확산계수로 고온의 소결온도, 오랜 시간이 요구되고 치밀화의 속도가 느리며 낮은 가공성 등의 부족점이 문제가 된다. SiC를 첨가하면 봉 규산염 유리가 외부 표면에 형성되고 계면의 산화 반응을 향한 시편 내부로의 침투를 저지하게 되어 훨씬 더 효과적인 산화 저항이 나타나기 때문에 1,300[°C]까지도 안전한 내산화 특성을 갖게 된다.

SiC와 TiB₂의 장점을 그대로 이용하여 복합화 함으로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온(1,000[°C]이하) 및 고온용 도전재료의 필요한 특성을 지닐 수 있다. 따라서 본 연구에서는 보다 더 낮은 고온 가압소결법(Hot Pressing)으로 전도성 세라믹 재료를 개발 할 목적으로 β-SiC에 TiB₂를 혼합하고, 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 1,650[°C]에서 무가압과 가압 annealing으로 액상소결(LPS)하였다. SiC-TiB₂ 도전성 복합체의 최적 설계 요소와 보다 더 낮은 소결온도의 제조기법을 찾을 목적으로 상대밀도, 꺾임강도, EDS와 XRD분석, 파단면의 미세구조 관찰과 전기 저항률, 저항온도계수를 측정하여 평가하였다.

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



<그림 1> 시편제조를 위한 승온 및 냉각 프로그램

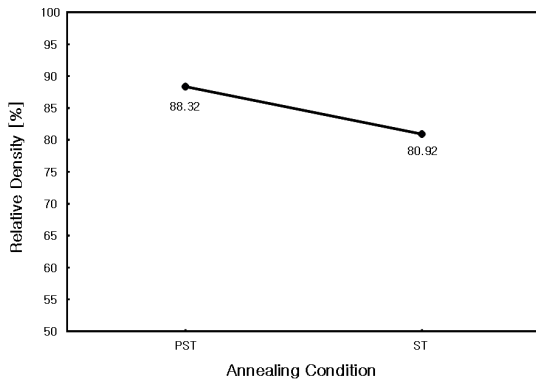
2.3 물성 측정

PST, ST 세라믹 복합체의 이론 밀도는 β-SiC의 3.217[g/cm³], TiB₂의 4.48[g/cm³], 그리고 Al₂O₃의 3.970[g/cm³], Y₂O₃의 5.01[g/cm³] 값을 이용하여 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 Archimedes법으로 측정하였다. 소결시편의 상분석은 XRD(D/Max-3B, Rigaku, Inc. Japan)을 이용하여 분석하였으며, 꺾임강도는 3점 곡강도 시험법(JIS R 1601)으로 측정하였고, 미세구조는 각 시편의 꺾임강도 측정이 끝난 시편의 파단면을 SEM(XL30S FEG, Philips, Inc. USA)을 이용하여 관찰하였다. PST, ST 세라믹 복합체의 전기저항률 ρ는 25[°C]에서 700[°C]까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상분석 및 미세구조

그림 2에 나타낸바와 같이 상대밀도가 PST복합체에서 88.32[%]로 ST보다 7.4[%] 높게 나타나는 것은 소결과정 중 가압에 의하여 밀도가 증진되었기 때문이다. 문헌에서 발표한 것과 같이 소결온도가 1,800[°C]인 PST복합체에서 97.0[%]로 ST복합체보다 2.7[%] 높게 나타나는 경향과 같지만 본 연구의 소결온도 보다 150[°C] 높기 때문에 밀도가 더 증진된 것이다.



〈그림 2〉 PST와 ST복합체의 상대밀도

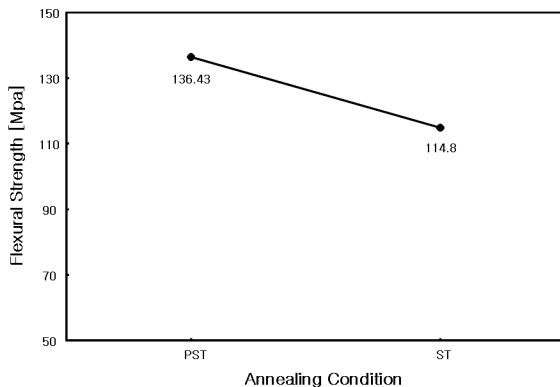
EDS분석 결과 표면을 향한 액상의 이동과 열 반응 탄소의 감소에 기인한 액상의 연속적인 기공형성이 PST복합체에서 ST복합체보다 더 우호적인 반면에 *In situ* YAG상의 형성은 ST복합체보다 더 우선되었기 때문에 밀도가 증진한 것으로 보완 설명할 수가 있다.

PST와 ST복합체의 꺾임강도 측정이 끝난 시편의 파단면을 SEM을 이용하여 관찰한 결과 PST와 ST복합체 모두 기공이 많이 나타나고 있다. 시편 내부 pore channel에서 높은 증기압을 유발시켜 액상 소결시의 밀도화 과정에 중요한 역할을 하는 모세 관력을 중화시키고 그로 인하여 밀도 증진현상의 둔화가 기공의 형성으로 나타난 것으로 사료된다. PST와 ST복합체에서는 $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC 상전이는 일부가 일어나고 있다.

XRD분석 결과 TiB_2 입자는 SiC matrix상에 제 2차상으로 존재하고 SiC와 TiB_2 의 반응은 일어나지 않았으며 액상 소결을 위해 소결 조제로 첨가한 Al_2O_3 와 Y_2O_3 은 액상 반응하여 *In Situ* YAG상이 PST와 ST복합체에서 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 상의 상전이도 나타나고 있다. 시편제조를 위한 annealing 온도가 $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC형의 불가역적인 최고 온도보다는 상대적으로 350[°C] 낮은 온도이지만 LPS법이 적용되므로 *In Situ* YAG상이 나타나게 된바 상전이가 나타난 것으로 생각된다. 이것은 SiC elongated grain의 성장이 $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC로 상전이 변태와 직접적으로 관계가 있음을 의미하기 때문이다.

3.2 꺾임강도

그림 3에 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.



〈그림 3〉 PST와 ST복합체의 꺾임강도

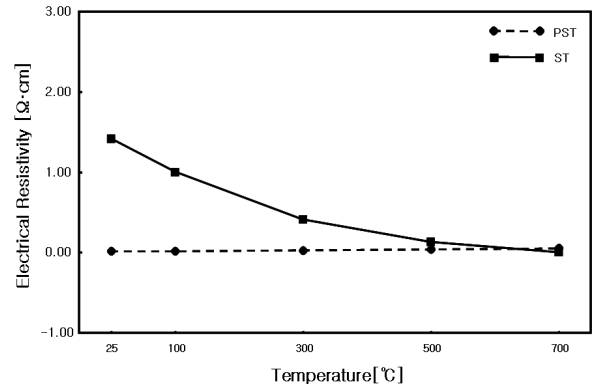
PST복합체의 꺾임강도가 136.43[MPa]로 ST복합체보다 높게 나타나는 것은 EDS분석 결과 표면을 향한 액상의 이동과 열 반응 탄소의 감소에 기인한 액상의 연속적인 기공형성이 PST복합체에서 ST복합체보다 더 우호적인 반면에 *In situ* YAG상의 형성은 ST복합체보다 더 우선되었기 때문으로 생각된다.

3.3 전기저항률

PST와 ST 복합체의 전기 저항률과 저항온도계수를 25[°C]에서 700[°C] 사이의 온도 범위에서 측정하였으며, 그 결과를 그림 4에 나타내었다.

PST, ST복합체의 전기 저항률은 25[°C]에서 각각 0.0162, 1.4163[$\Omega \cdot \text{cm}$]을 나타내었고, 700[°C]에서 각각 0.0522, 0.0021[$\Omega \cdot \text{cm}$]로 PST는 PTCR 특성을 나타내지만, ST는 NTCR 특성을 나타내고 있다. 전도기

구는 참고문헌에서 규명한 바와 같이 천이금속 물질인 제 2차상 TiB_2 입자의 chain formation에 의해 grain을 따라 흐르는 지배적인 전류와 입계전류이다. ST복합체의 전기 저항률이 PST복합체보다 높게 나타나고 있는데 이것은 EDS분석결과에 나타난 바와 같이 표면을 향한 액상의 이동과 열 반응 탄소의 감소에 기인한 액상의 연속적인 기공형성이 ST복합체에서 더 우호적인 것으로 나타나 ST복합체의 상대밀도가 PST복합체보다 더 낮게 나타나 ST복합체는 NTCR특성을 나타내는 것으로 사료 된다.



〈그림 4〉 PST와 ST복합체의 전기저항률

4. 결 론

SiC 61[vol.%]에 천이금속 TiB_2 를 39[Vol.%] 혼합하고, 이 혼합물에 액상 소결 조제 12[wt%] $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여 1,650[°C]에서 4시간 동안 무가압과 가압 annealing으로 액상소결(LPS)하였다. 가압에 따른 전도성 SiC- TiB_2 복합체의 특성은 다음과 같다.

1) SiC와 TiB_2 천이금속 간의 반응은 나타나지 않고 제 2차상으로 존재하며 시편제조를 위한 annealing 온도가 $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC형의 불가역적인 최고 온도보다는 상대적으로 350[°C] 낮은 온도이지만 LPS법이 적용되므로 *In Situ* YAG상이 나타나게 되어 상전이가 나타나고 있다.

2) 표면을 향한 액상의 이동과 열 반응 탄소의 감소에 기인한 액상의 연속적인 기공형성은 PST복합체에서 ST복합체 보다 더 우호적인 반면에 *In situ* YAG상의 형성은 ST복합체 보다 더 우선되었기 때문에 PST복합체의 상대밀도가 88.32[%]로 높게 나타나고 있다.

3) SiC와 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ 간의 반응으로 Al_2O_3 , YO, SiO, CO등의 휘발성분이 시편내부에서 기공으로 존재하기도 하고 YAG ($\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$)상으로도 나타나기도 한다.

4) PST, ST복합체의 전기 저항률은 25[°C]에서 각각 0.0162, 1.4163 [$\Omega \cdot \text{cm}$]을 나타내었고, 700[°C]에서 각각 0.0522, 0.0021[$\Omega \cdot \text{cm}$]로 PST는 PTCR 특성을 나타내지만, ST는 NTCR 특성을 나타내고 있다.

따라서 발열체 또는 접화기 제품에 이용될 가능성이 높은 SiC를 가져로 한 전도성 복합체의 제조를 위해 1,650[°C]에서 소결을 하기 위해서는 가압 annealing이 필요하고, 무가압 annealing을 했을 경우는 NTCR 특성을 나타내기 때문에 응용이 어렵게 된다. 향후 이를 해결하고 좀더 경제적인 생산을 위해서 소결 시간을 10분 정도로 줄일 수 있는 FAST(Field-Activated Sintering Technique)에 의한 복합체의 제조 연구가 필요하다고 본다.

[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.
- [5] J. Y. Kim, Y. W. Kim, Mamoru Mitomo, G. D. Zhan and J. G. Lee, "Microstructure and Mechanical Properties of α -Silicon Carbide Sintered with Yttrium-Aluminium Garnet and Silica", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82[2], pp. 441-444, 1999.