

常壓燒結한 SiC-ZrB₂ 導電性 複合體의 特性에 미치는 In Situ YAG의 影響

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

Effect of In Situ YAG on Properties of the Pressureless-Sintered SiC-ZrB₂ Electroconductive Ceramic Composites

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

Abstract - The effect of content of Al₂O₃+Y₂O₃ sintering additives on the densification behavior, mechanical and electrical properties of the pressureless-sintered SiC-ZrB₂ electroconductive ceramic composites was investigated. The SiC-ZrB₂ electroconductive ceramic composites were pressureless-sintered for 2 hours at 1,700[°C] temperatures with an addition of Al₂O₃+Y₂O₃(6:4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃) as a sintering aid in the range of 8~20[wt%]. Phase analysis of SiC-ZrB₂ composites by XRD revealed mostly of α-SiC(6H), ZrB₂ and In Situ YAG(Al₅Y₃O₁₂). The relative density, flexural strength, Young's modulus and vicker's hardness showed the highest value of 89.01[%], 81.58[Mpa], 31.437[GPa] and 1.34[GPa] for SiC-ZrB₂ composites added with 16 [wt%] Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature respectively. Abnormal grain growth takes place during phase transformation from β-SiC into α-SiC was correlated with In Situ YAG phase by reaction between Al₂O₃ and Y₂O₃ additive during sintering. Compositional design and optimization of processing parameters are key factors for controlling and improving the properties of SiC-based electroconductive ceramic composites. In this paper, it is convinced that β-SiC based electroconductive ceramic composites for heaters or ignitors can be manufactured by pressureless sintering.

진단하였다.

2. 실험 방법

2.1 출발 원료 및 혼합

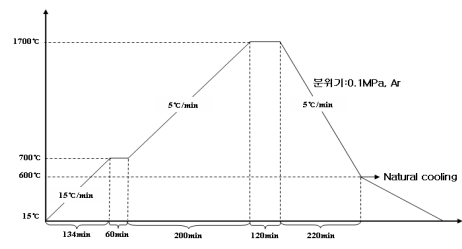
출발원료는 61[vol.%]의 β-SiC에 39[vol.%]의 ZrB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 8, 12, 16, 20[wt%]의 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)을 첨가하였다. 이렇게 준비된 분말을 아세톤과 SiC ball을 이용하여 잘 혼합시킨 후 80[°C]에서 6시간동안 건조시켰다. 건조된 시료는 60 mesh 망체로 sieve를 하였다. sieve된 분말을 상대 밀도의 50[%]까지 일축 가압하여 disc모양의 green body를 성형하였다.

2.2 소결

β-SiC+39[vol.%]ZrB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃를 8, 12, 16, 20[wt%]씩 각각 혼합하여 일축 가압된 성형체를 흑연 몰드에 넣고 argon gas 분위기에서 소결시켰다. 소결방법은 그림 1에 나타난 바와 같이 700[°C]까지 분당 5.11[°C]로 승온하고 1시간 동안 burnt out한 후 1,700[°C]까지 분당 5 [°C]로 승온하여 2시간 동안 ZrB₂ grain 성장과 β-SiC를 elongated grain으로 변형시키기 위하여 annealing한 후 분당 600[°C]까지 5[°C]로 냉각시키고 그 이후로는 자연 냉각 시켰다.

1. 서 론

SiC는 꺾임강도, 경도, 화학적 안정성과 산화, 열충격 저항성등과 같은 많은 우수한 고온 특성을 지녔지만[1] Si-C 강한 공유결합과 낮은 자기확산 계수때문에 소결조제 없이 높은 소결밀도를 얻을 수 없고, 1000[°C]이하에서는 전기 저항률이 부(負)저항온도계수이기 때문에 온도 상승과 함께 전류를 억제할 수가 없어 과열이 발생한다.[2-3] 여러 가지 산화물 Al₂O₃, Y₂O₃, CaO 와 질화물인 AlN등의 소결조제를 이용하여 액상 소결(Liquid-Phase-Sintering, LPS)법을 통해 소결 성을 증진 하도록 미세 구조를 제어한다.[4-5] LPS법은 용해-재응고 과정을 통하여 elongated SiC grain으로 성장되면서 β→α-SiC상 변화가 일어나게 된다.



<그림 1> 시편제조를 위한 승 온 및 냉각 프로그램

SiC 소결은 소결조제로써 aluminum, boron과 carbon을 사용하여 고상 소결법으로 제조되기는 하지만 1,950~2,100[°C]의 높은 소결온도를 LPS 법으로 낮출 수 있기 때문에 200~300[°C]이상 계속 떨어뜨릴 수 있는 연구가 계속 수행되고 있다. 천연 금속의 붕화물인 ZrB₂는 일반적으로 3,040[°C]의 고용점, 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. 액상 소결조제는 입자의 경계에서 물질의 확산을 가속화시키면서, 크랙의 진행과정을 방해하여 파괴인성과 상대밀도 증진을 가져오기도 하지만 강한 휘발성분으로 인한 저 밀도 때문에 경도, 꺾임강도 등의 기계적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생한다.

2.3 물성 측정

β-SiC+39[vol.%]ZrB₂에 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃를 8, 12, 16, 20[wt%]씩 첨가한 전도성 세라믹 복합체의 이론밀도는 rule of mixture에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 Archimedes 법으로 소결조제의 첨가량에 따른 각각의 세 개의 시편을 취하여 각 sample당 10회 측정 한 값의 평균값을 취하였다. 소결시편의 상분석은 꺾임강도 측정이 끝난 각 시편의 파단면을 XRD(PW1700 system, Philips, U.S.A.)를 이용하여 분석하였다. 꺾임강도 측정용 시편크기는 3×4×25[mm³]로서 표면을 10[μm]의 diamond paste로 최종 연마 후 재료시험기(Instron, Model 4204, USA)를 이용하여 cross head speed 0.5[mm/min]의 조건으로 곡강도 시험법(JIS R 1601)에 의해 3점 곡강도를 각 시편 당 3회 측정하였다. 경도 측정은 시편을 0.1[μm] diamond suspension으로 최종 경면 가공한 후 비커스 미소경도시험기(Matsuzawa, Model DVK-2, Japan)를 이용하여 경도 시험법인 압인법(Indentation Method)으로 측정하였다. 시편에 가한 하중은 20[kgf], load speed 40[μm/sec], 유지시간은 10초로 하였으며, 각 시편 당 5회 측정하였다.

더 나아가 SiC를 지지로 한 ZrB₂ 또는 붕화물 금속의 복합체는 SiC에 비하여 적절한 저항값, 正(+저항 온도계수, 꺾임강도가 크고 약 1,200[°C]까지의 내 산화성이 좋기때문에 발열체 또는 접하기 제품에 이용될 가능성이 높다. 순수 ZrB₂ 단일 체는 1,200[°C]이상에서 B₂O₃의 강한 휘발성에 기인하여 산화가 실제 일어나지만 SiC를 첨가하면 붕 규산염 유리가 외부 표면에 형성되고 계면의 산화 반응을 향한 시편 내부로의 침투를 저지하기 되어 훨씬 더 효과적인 산화 저항이 나타나기 때문에 1,500[°C]까지도 안전한 내 산화 특성을 갖게 된다.

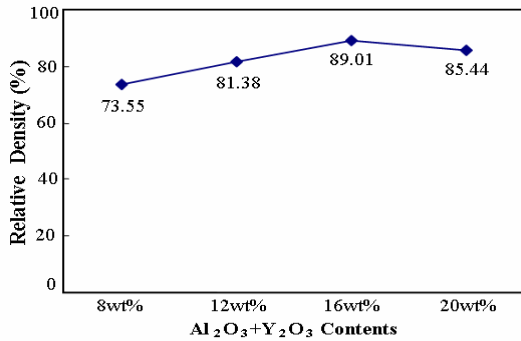
3. 결과 및 고찰

3.1 상 분석 및 미세구조

Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량은 SiC와의 반응으로 인해 생성되는 Al₂O, YO, SiO, CO등의 휘발성 성분이 기공형성을 초래할 수 있고 입계상의 In situ YAG(Al₅Y₃O₁₂)상이 형성될 수도 있다. 이중 가장 많은 휘발성 성분은 Al이고 annealing에 따라서 유리상과 In situ YAG상을 용융 시킨

본 연구에서는 상압 소결 법으로 액상 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량에 따라 제조한 SiC-ZrB₂ 도전성 복합체의 기계적, 전기적 특성을 평가할 목적으로 상대밀도, X-ray 상 분석, 꺾임강도, vicker's 경도, SEM을 조사하였다. 이에 따른 최적 설계요소와 제조기법을 찾고 고온 가압 소결 법에 비해 제조단가가 낮으며 대량생산 시스템인 상압 소결가능성을

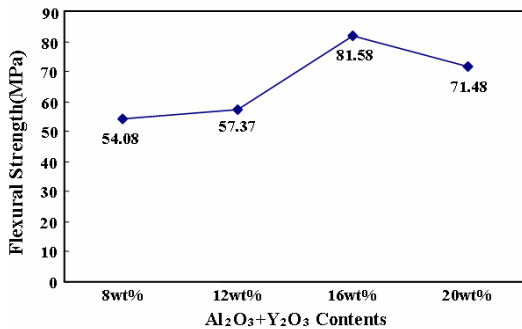
다. SiO₂는 SiC에 항상 포함되어 있기 때문에, 액상선과 공정선은 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ 상평형도에 따라서 변하며 치밀 화와 최종 미세구조에 영향을 미친다. 상대밀도는 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량에 따라 각각 세 개의 시편을 취하여 sample당 10회 실험한 측정값의 평균을 그림 2에 나타내었다. 상압 소결시 고상 소결 온도보다 상대적으로 200~300 [°C] 낮은 온도의 LPS 법이 적용되므로 가장 취약하게 나타나는 많은 porosity를 *In Situ* YAG상으로 충전 되게 하여 밀도 증진을 이루고자 하였다. 액상 소결 조제 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 16[wt%]와 20[wt%]일 경우 *In Situ* YAG상의 peak intensity가 X선 회절분석 결과와 비슷하게 나타나지만 상대 밀도는 16[wt%]일 경우 20[wt%]의 값보다 3.57[%] 더 높은 89.01[%]로 가장 높게 나타나고 있다. 이것은 20[wt%]일 경우 소결과정 중 Al₂O₃+Y₂O₃의 과다 첨가로 SiC와 Al₂O₃간의 반응으로 인해 생성되는 Al₂O, SiO, CO등의 volatile components에 따른 시편 내부에서의 porosity가 *In Situ* YAG상의 생성보다 더 우선되었기 때문이다.



〈그림 2〉 SiC-ZrB₂ 복합체의 상대밀도

3.2 꺾임강도

그림 3은 각 시편 당 3회씩 3점 곡 강도 시험법(JIS R1601)으로 실온에서 측정하여 꺾임 강도의 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것인데 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 8[wt%]일 때 54.08[MPa]로 가장 낮게 나타나고, 16[wt%]일 때 20[wt%]일 때의 71.48[MPa]보다 10.10[MPa] 높은 81.58[MPa]로 가장 높게 나타나고 있다. 이는 소결과정 중 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인한 SiC와 Al₂O₃간의 반응으로 인해 생성되는 Al₂O, SiO, CO등의 volatile components가 시편 내부에서 기공으로 존재하는 양이 16[wt%]일 때 가장 낮게 나타나고 있기 때문이다.



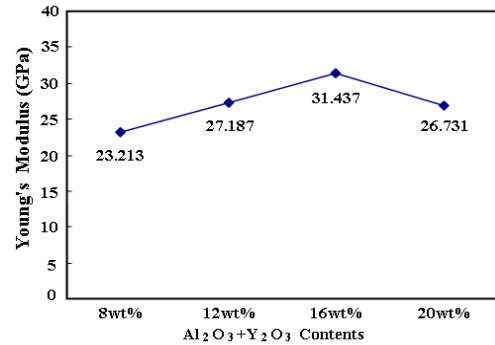
〈그림 3〉 SiC-ZrB₂ 복합체의 꺾임강도

3.3 Young's modulus 및 vicker's 경도

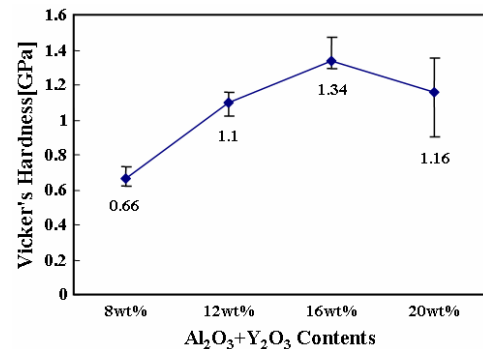
그림 4에 나타난 바와 같이 실온에서의 Young's modulus 23.213~31.437Gpa은 SiC, ZrB₂ 기공 없는 단일상의 값 410~440Gpa, 440~539Gpa 보다는 낮게 나타나고 있다. Young's modulus E는 같은 기공을 갖더라도 제 2차상 과 관계가 있고 amorphous 유리상들의 영향을 받는다. 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 8[wt%]일 때 23.213[MPa]로 가장 낮게 나타나고, 16[wt%]일 때 20[wt%]일 때의 26.731[MPa]보다 4.706[MPa] 높은 31.437[MPa]로 가장 높게 나타나고 있다. 이것은 16[wt%]일 경우가 *In Situ* YAG상의 양이 가장 많이 나타나며 volatile components와 유리상이 가장 적게 나타난 것으로 생각된다. Gibson과 Ashby 방정식 $E = E_0(1-P)^2$ (여기서 E₀는 기공이 없는 시편의 Young's modulus이고, P는 체적기공률) 또는 단일 상의 $E = E_0 \exp(-bp)$ (여기서 E₀는 기공이 없는 단일상의 Young's modulus이고, b는 기공의 형태와 점접에 따른 상수, p는 체적 기공률)의 식에도 관계가 있음을 알 수 있다.

그림 5은 실온에서 Vicker's 압입법으로 측정하여 경도의 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것인데 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 8[wt%]일

때 0.66[GPa]로 가장 낮게 나타나고, 16[wt%]일 때 20[wt%]일 때의 1.16[GPa]보다 0.18[GPa] 높은 1.34[GPa]로 가장 높게 나타나고 있다. 이것은 상대 밀도와 같은 경향이고 똑같은 물성패턴으로 해석된다.



〈그림 4〉 SiC-ZrB₂ 복합체의 Young's modulus



〈그림 5〉 SiC-ZrB₂ 복합체의 Vicker's 경도

3. 결 론

액상 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량을 8, 12, 16, 20[wt%]로 변화시켜 1,700[°C]에서 상압 소결한 도전성 β-SiC-ZrB₂ 복합체의 특성을 연구 조사한 결과는 다음과 같다.

- β-SiC와 ZrB₂의 반응은 나타나지 않고 α-SiC(6H) 과 *In Situ* YAG(A₁₅Y₃O₁₂)상이 나타나고 있다. 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 16[wt%]일 때의 상대밀도가 89.01[%]로 가장 높게 나타나고 있다.
- 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 16[wt%]일 때 꺾임강도, Young's modulus와 vicker's 경도가 각각 81.58[MPa], 31.437[MPa]와 1.34[GPa]로 가장 높게 나타나고 있다.
- 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 16[wt%]까지 증가 할수록 소결과정 중 SiC와 Al₂O₃간의 반응으로 인해 생성되는 Al₂O, SiO, CO등의 volatile components에 따른 시편 내부에서의 porosity보다 더 *In Situ* YAG상이 생성이 우선되기 때문에 16[wt%]의 제 특성이 가장 높게 나타나지만 첨가량이 20[wt%]가 되면 과다 첨가로 시편 내부에서의 porosity가 *In Situ* YAG상의 생성보다 우선되어 제 특성이 떨어지게 된다.

[참 고 문 헌]

- Rong Huang, Hui Gu, Jingxian Zhang and Dongliang Jiang, "Effect of Y₂O₃-Al₂O₃ Ratio on Inter-Granular Phases and Films in Tape-Casting α-SiC with High Toughness", *Acta Materialia*, 53[8], pp. 2521-2529, 2005.
- Y. D. Shin and J. Y. Ju "Properties and Manufacture of the β-SiC-ZrB₂ Composites Densified by Liquid-Phase Sintering" *Trans. KIEE*. Vol. 48C[2], pp. 92-97, 1999.
- Akira Kondo, "Electrical Conduction Mechanism in Recrystallized SiC", *Journal of the Ceramic Society of Japan. Int. Edition*, Vol. 100, pp. 1204-1208, 1993.
- S. G. Lee and Y. W. Kim, "Relationship between Microstructure and Fracture Toughness of Toughened Silicon Carbide Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84[6], pp. 1347-1353, 2001.
- Joe J. Cao, Warren J. Moberlychan, Lutgard C. Dejonghe, Christopher J. Gilbert and Robert O. Ritchie " *In Situ* Toughened Silicon Carbide Al-B-C Additions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79[2], pp. 461-469, 1996.