

SPS에 의한 SiC-ZrB₂계 전도성 세라믹 발열체 및 전극 개발

신용덕, **주진영**, 김재진, 이정훈, 김철호, 최원석*
원광대학교, 한밭대학교*

Development of Electroconductive SiC-ZrB₂ Ceramic Heater and Electrode by Spark Plasma Sintering

Yong-Deok Shin, Jin-Young Ju, Jae-Jin Kim, Jung-Hoon Lee, Cheol-Ho Kim, Won-Seok Choi*
Wonkwang University, Hanbat National University*

Abstract - The composites were fabricated by adding 30, 35, 40, 45[vol.%] Zirconium Diboride(hereafter, ZrB₂) powders as a second phase to Silicon Carbide(hereafter, SiC) matrix. The physical, mechanical and electrical properties of electroconductive SiC ceramic composites by Spark Plasma Sintering(hereafter, SPS) were examined. Reactions between β-SiC and ZrB₂ were not observed in the XRD analysis. The relative density of SiC+30[vol.%]ZrB₂, SiC+35[vol.%]ZrB₂, SiC+40[vol.%]ZrB₂ and SiC+45[vol.%]ZrB₂ composites are 88.64[%, 76.80[%, 79.09[% and 88.12[%, respectively. The XRD phase analysis of the electroconductive SiC ceramic composites reveals high of SiC and ZrB₂ and low of ZrO₂ phase. The electrical resistivity of SiC+30[vol.%]ZrB₂, SiC+35[vol.%]ZrB₂ and SiC+40[vol.%]ZrB₂ composites are 6.74×10^{-4} , 4.56×10^{-3} , 1.92×10^{-3} and $4.95 \times 10^{-3} [\Omega \cdot \text{cm}]$ at room temperature, respectively. The electrical resistivity of SiC+30[vol.%]ZrB₂, SiC+35[vol.%]ZrB₂, SiC+40[vol.%]ZrB₂ and SiC+45[vol.%]ZrB₂ are Positive Temperature Coefficient Resistance(hereafter, PTCR) in temperature ranges from 25[°C] to 500[°C]. It is convinced that SiC+40[vol.%]ZrB₂ composite by SPS can be applied for heater or electrode.

1. 서 론

SiC 세라믹은 일반적으로 고상 소결방식을 통하여 약 1,950~2,100[°C]에서 고온 가압 소결방식으로 제조되고 있으며, 높은 소결 온도를 낮추기 위해 액상 소결 제조 방법이 도입되고 있다 [1]. 방전플라즈마소결법인 SPS(Spark Plasma Sintering)는 고온 가압 소결법인 HP(Hot Pressing)에 비해 분체입자의 표면이 청정화로 인해 활성화가 쉽게 일어나고, 고속물질이동(확산), 고효율 가열 및 소성변형의 촉진, 고밀도 에너지의 공급 등으로 저온, 단시간에 고품위 소결체를 얻을 수 있다. 금속 및 세라믹과 같은 다양한 소재의 소결체에 대해서도 광범위한 온도와 압력 범위에서의 소결이 가능하며, 입자 성장이 일어나지 않는 소결미세구조의 제어가 용이하다. SPS는 고온가압소결방식과 유사하지만 상하 전극에 전계가 인가되고 분말에 직접적인 가열로 소결되는 것이 차이점이다.

SiC와 ZrB₂를 복합화함으로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온 및 고온용 도전재료와 전극(electrode)으로써 필요한 특성을 지닌 SiC-ZrB₂의 복합체를 개발할 수 있다. 그러나 타에 관한 많은 실험 결과의 문헌에 의하면 소결체의 밀도 parameter은 아직도 불분명하고 체계적인 조사에 한계성을 나타나고 있다.[2]

본 연구에서는 SiC-ZrB₂의 세라믹 복합체를 제조하기위해서 고온가압소결의 1,950~2,100[°C]보다 450~600[°C] 낮은 온도인 1,500[°C]에서의 급속소결과 높은 치밀화 소결체를 얻기 위해 SPS법[3-4]을 이용하였다. SPS법을 이용한 SiC-ZrB₂ 복합체의 기계적 및 전기적 특성분석을 위해 XRD, 상대밀도, SEM, 전기저항률을 조사하였다. 이를 바탕으로 SiC-ZrB₂의 복합체가 에너지 절약형 세라믹 히터 개발 또는 전극 재료로 응용이 가능한지 진단하였다.

2. 본 론

2.1 시편제조

본 실험에서 사용된 β-SiC와 ZrB₂는 독일의 H. C. Starck Inc, 사의 등급 BF12와 등급 B 제품이다. 출발원료인 β-SiC와 ZrB₂의 첨가 비율은 각각 70 : 30, 65 : 35, 60 : 40, 55 :

45[vol.%]로 혼합했으며, 이는 각각 SZ30, SZ35, SZ40, SZ45로 명명한다. 이렇게 준비된 시료는 증류수로 polyurethane 용기에서 SiC 불(10Φ, 20Φ), 1 : 5 비율을 사용하여 24시간 동안 planetary 불 밀링을 시킨 후 100[°C]에서 12시간 동안 잘 건조시키고 건조된 시료는 60mesh로 체가름을 하였다.

2.2 SPS 제조

graphite foil로 둘러싼 내경 15mmΦ의 graphite die에 건조된 분말을 넣은 후 Dr. Sinter SPS-515S 장치(Sumitomo Coal Mining Co. Ltd., Tokyo, Japan)을 사용하여 1500°C, 10Pa 진공, 30MPa,의 일축 가압상태에서 소결하였다.

소결 조건은 (i) 상온에서 최종 소결 온도까지 100°C/min의 승온 속도로 가열한 뒤 5분간 유지하였다. (ii) 압력은 시작부터 30MPa로 유지 하였다. (iii) on/off pulse type은 12:2이고, 소결이 끝난 후 압력을 풀어주고, 전류를 차단하였다. SiC-ZrB₂ 복합체의 시편 크기는 직경 15mm, 두께 5mm이다.

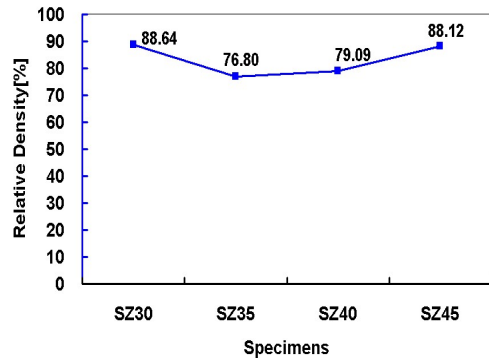
2.3 물성측정

SiC-ZrB₂ 복합체의 이론밀도는 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 Archimedes법으로 시편당 10회 측정하였다. 소결시편의 상분석은 XRD(D-Max 2200V, Rigaku, Japan)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 각 시편의 꺾임강도 측정이 끝난 시편의 파단면을 SEM(XL30S Phillips, U.S.A)을 이용하여 관찰하였다. 전기저항률은 25[°C]에서 100[°C]까지 EDM 가공한 시편으로 Pauw법[5]을 이용하여 각 시편 250회 측정하여 전기저항률을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상대밀도

그림 1에 나타난 바와 같이 SZ30, SZ35, SZ40, SZ45시편의 상대밀도는 각각 88.64, 76.80, 79.09, 88.12[%]로 나타나는데, ZrB₂가 5[vol.%]씩 증가할수록 기공률은 11.36 → 23.20 → 20.91 → 11.88[%]로 변화하면서, SZ30일 때 가장 높게 나타나고, SZ35일 때 가장 낮게 나타나고 있다.

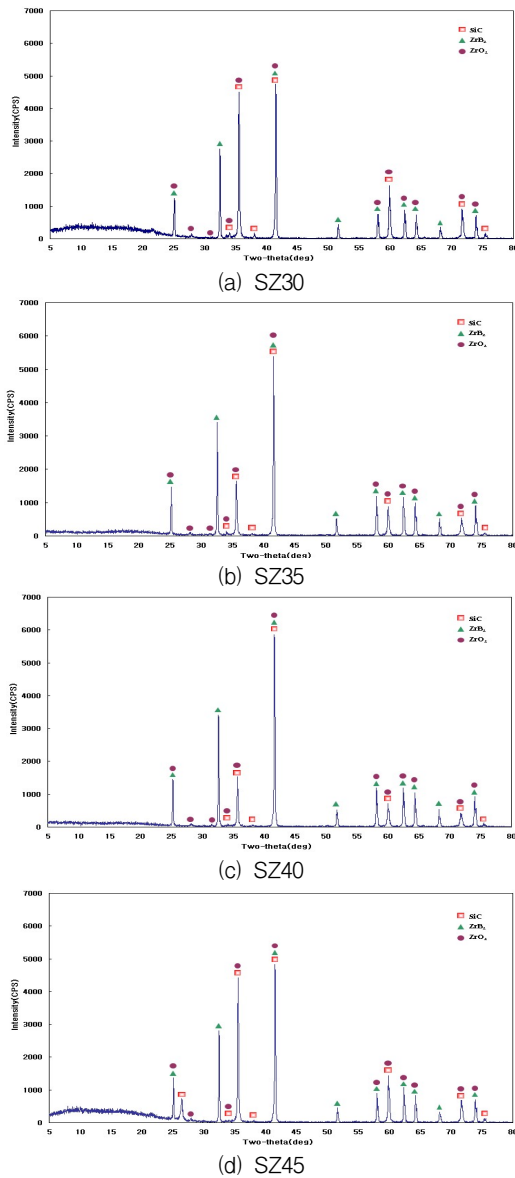


〈그림 1〉 SiC-ZrB₂ 복합체의 상대밀도

3.2 상분석 및 미세구조

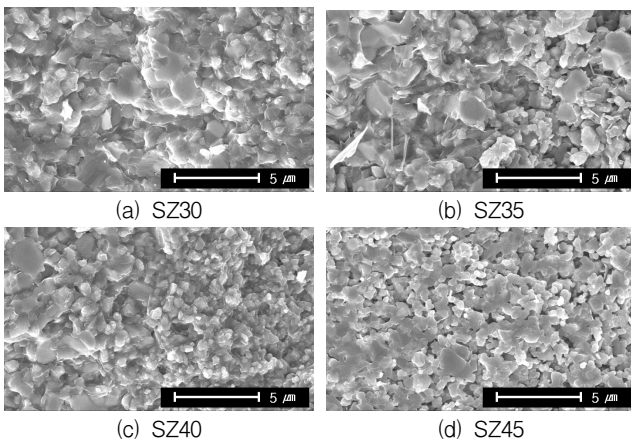
그림 2에 나타난 바와 같이 SiC-ZrB₂ 복합체 SZ30, SZ35, SZ40, SZ45의 XRD분석 결과 ZrO₂ peak가 동일하게 나타나고 있다. SiO₂와 B₂O₃성분인 불규산염 유리상 층이 시편의부에 형성

되어 산화를 막아 주는 역할을 하는 것으로 문헌[6]에서 규명한 바와 같이 보고되었다.



〈그림 2〉 SiC-ZrB₂ 복합체의 XRD

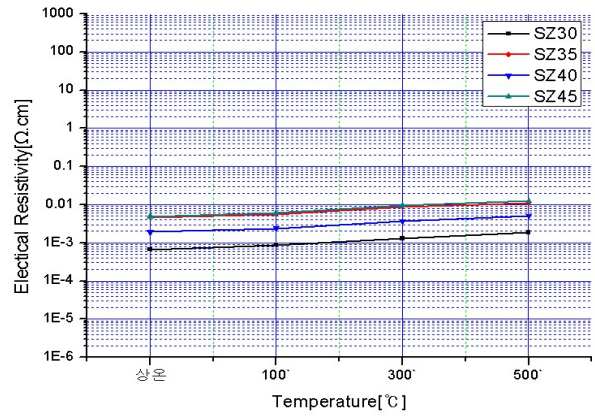
그림 3의 SiC-ZrB₂ 복합체의 파단면을 SEM으로 관찰한 미세 구조의 한부분인데 SZ30에서 기공율이 11.36[%]로 가장 낮게 나타나는 것을 확인 할 수 있다.



〈그림 3〉 SiC-ZrB₂ 복합체의 파단면 SEM(×5000)

3.3 전기저항률

전기 저항률은 상온에서 SZ30, SZ35, SZ40과 SZ45는 각각 6.74×10^{-4} , 4.56×10^{-3} , 1.92×10^{-3} , $4.95 \times 10^{-3} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 이다. 500[°C]에서는 각각 1.86×10^{-3} , 1.11×10^{-2} , 5.03×10^{-3} , $1.24 \times 10^{-2} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 이다. SZ30, SZ35, SZ40과 SZ45의 저항온도계수는 각각 $3.706 \times 10^{-3} / [^{\circ}\text{C}]$, $3.02 \times 10^{-3} / [^{\circ}\text{C}]$, $3.41 \times 10^{-3} / [^{\circ}\text{C}]$, $3.17 \times 10^{-3} / [^{\circ}\text{C}]$ 로 나타난다.



〈그림 4〉 SiC-ZrB₂ 복합체의 전기 저항률의 온도의존성

그림 4에 나타난 것 같이 SiC-ZrB₂ 복합체 전체가 PTCR 특성이 나타나고 천이금속 ZrB₂ grain의 chain formation이 형성되어 grain을 따라 흐르는 입계전류가 지배적이다.

4. 결 론

β-SiC에 ZrB₂를 30[vol.%]부터 5[vol.%]씩 증가시켜 방전플라즈마소결(SPS)로 제조한 복합체의 특성은 다음과 같다.

1) β-SiC에 ZrB₂를 30[vol.%]부터 5[vol.%]씩 증가시킨 복합체의 기공은 11.36 → 23.20 → 20.91 → 11.88[%]이고, SiC+30[vol.%]ZrB₂ 복합체의 상대밀도가 88.64[%]로 가장 높고, SiC+35[vol.%]ZrB₂ 복합체의 상대밀도가 76.80[%]로 가장 낮게 나타나고 있다.

2) SiC와 ZrB₂의 반응은 나타나지 않고 단지 ZrB₂가 2차상으로 존재한다.

3) 전기 저항률은 상온에서 β-SiC에 ZrB₂를 30[vol.%]부터 5[vol.%]씩 증가시킨 복합체는 각각 6.74×10^{-4} , 4.56×10^{-3} , 1.92×10^{-3} , $4.95 \times 10^{-3} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 을 나타내었고, 500[°C]에서는 각각 1.86×10^{-3} , 1.11×10^{-2} , 5.03×10^{-3} , $1.24 \times 10^{-2} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 로 나타내었다.

4) β-SiC에 ZrB₂를 30[vol.%]부터 5[vol.%]씩 증가시킨 복합체의 저항온도계수는 각각 $3.706 \times 10^{-3} / [^{\circ}\text{C}]$, $3.02 \times 10^{-3} / [^{\circ}\text{C}]$, $3.41 \times 10^{-3} / [^{\circ}\text{C}]$, $3.17 \times 10^{-3} / [^{\circ}\text{C}]$ 로 PTCR특성이 나타난다.

[참 고 문 헌]

- [1] Yong-Deok Shin and Jing-Young Ju, "Properties and Manufacture of the β-SiC-ZrB₂ Composites Densified by Liquid-Phase Sintering" Trans. KIEE. Vol. 48C, No2 pp.93-97, 1998.
- [2] K. A. Khor, L. G. Yu, & S. H. Chan and X. J. Chen, "Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering(SPS)" Journal of the European Ceramic Society, 23 1855-1863, 2003.
- [3] Xiaoyan Song, w Xuemei Liu, and Jiuxing Zhang, "Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering". J. Am. Ceram. Soc., 89 [2] 494 - 500 2006.
- [4] Shu-Qi Guo, w,z Toshiyuki Nishimura, y Yutaka Kagawa, z,z and Jenn-Ming Yang], "Spark Plasma Sintering of Zirconium Diborides" J. Am. Ceram. Soc., 91 [9] 2848 - 2855 2008.
- [5] L. J. van der Paw, "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape" Philips Res. Repts. 13. 1-9, 1958.
- [6] F. Monteverde and A. Bellosi "Oxidation of ZrB₂-Based Ceramics in Dry Air" Journal of The Electrochemical Society., 150[11], B552-B559, 2003.