

無加壓 열처리에 의한 β -SiC-TiB₂ 복합체의 제조와 특성

論 文

50C-5-4

Manufacture and Properties of β -SiC-TiB₂ Composites Densified by Pressureless Annealing

辛龍德*·朱陳榮**·朴美琳***

(Yong-Deok Shin · Jin-Young Ju · Mi-Lim Park)

Abstract - The effect of Al₂O₃+Y₂O₃ additives on fracture toughness of β -SiC-TiB₂ composites by hot-pressed sintering was investigated. The β -SiC-TiB₂ ceramic composites were hot-press sintered and pressureless-annealed by adding 16, 20, 24 wt% Al₂O₃+Y₂O₃(6:4 wt%) powder as a liquid forming additives at low temperature(1800 °C) for 4 h. Phase analysis of composites by XRD revealed mostly of α -SiC(6H), TiB₂, and YAG(Al₅Y₃O₁₂). The relative density was over 95.88 % of the theoretical density, and the porosity increased with increasing Al₂O₃+Y₂O₃ contents because of the increasing tendency of pore formation. The fracture toughness showed the highest value of 5.88 MPa·m^{1/2} for composites added with 20 wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature. The electrical resistivity showed the lowest value of $5.22 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ for composite added with 20 wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature, and was all positive temperature coefficient resistance(PTCR) against temperature up to 900 °C

Key Words : Electroconductive ceramic composites, Pressureless-annealed, YAG, PTCR

1. 서 론

SiC와 TiB₂의 소결방법에는 1950 °C 이상에서 소결첨가제를 사용한 액상소결방법과 고상소결방법을 이용한 고온가압소결법이 널리 사용되고 있으며[1], 고온가압소결법으로 β -SiC의 in situ방식을 통한 $\beta \rightarrow \alpha$ 상전이를 통하여 파괴인성의 증진을 꾀하는 연구가 진행되고 있다.

본 저자들은 β -SiC와 TiB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 4, 8, 12 wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 일반적인 고온가압소결법의 온도보다 약 150 °C 이상을 낮춘 온도, 즉 1800 °C에서 소결하였다. 고온 가압에 의한 SiC의 상전이와 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 액상소결을 통한 파괴인성 증진을 꾀하였다. 또한, SiC와 TiB₂를 복합화함으로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온 및 고온용 도전재료와 세라믹 발열체로서 필요한 특성을 지닌 SiC-TiB₂계의 복합체에 대하여 기계적, 전기적 성질 및 미세구조를 체계적으로 조사한 바 있다[2-3]. 결과에 의하면 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 YAG상의 형성이 증가하여 기계적 특성은 증가되고, 전기 저항률은 감소되는 현상을 밝혔다. 12 wt% Al₂O₃+Y₂O₃일 때 파괴인성 K_{IC}가 가장 높게 나타났으며, 12 wt% 이상의 첨가에 따른 파괴인성의 변화에 관심을 갖게 되었다.

본 연구에서는 β -SiC와 TiB₂의 혼합물에 16, 20, 24 wt%

의 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 1730 °C에서 고온가압소결 후, 1800 °C에서 4 시간동안 무가압 열처리를 통한 액상소결방법을 수행하였다. Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β -SiC-TiB₂ 복합체의 전기적·기계적 특성을 평가할 목적으로 XRD, 격입강도, Vicker's 경도, SEM, 파괴인성 및 전기저항률을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 출발 원료 및 혼합

본 실험에서 사용된 β -SiC와 TiB₂는 독일 H. C. Starck사의 Grade BF12와 Grade C제품을 사용하였고, 소결첨가제로 쓰인 Al₂O₃(99.5 %)와 Y₂O₃(99.99 %)는 각각 일본 Showa Chemical Inc.사의 제품과 미국 Aldrich Chemical Company, Inc.사의 제품을 이용하였다.

출발원료는 β -SiC에 TiB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 16, 20, 24 wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃(6:4mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 첨가하였다. 준비된 분말을 아세톤과 SiC ball을 이용하여 잘 혼합시킨 후, 80°C에서 6시간동안 건조시켰다. 건조된 시료는 60 mesh로 체가름 하였다.

2.2 소결

β -SiC-TiB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃(6:4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 16, 20, 24 wt%씩 각각 혼합하여 sieve된 분말을 흑연 몰드에 넣고, 흑연 유도가열시 가압소결로[Astro, California, U.S.A.]로 아르곤 가스 분위기에서 소결시켰다.

소결방법은 1800 °C까지 분당 10 °C로 승온하고, 1800 °C에서 4 시간 동안 열처리 한 후 분당 12.8 °C로 냉각시켰다.

* 正 會 員 : 圓光大 電氣電子工學部 副教授·工博

** 正 會 員 : 圓光大 電氣電子工學部 博士課程

*** 準 會 員 : 圓光大 電氣電子工學部 碩士課程

接受日字 : 2001年 2月 14日

最終完了 : 2001年 4月 23日

여기에서 온도측정은 spot thermometer [TR-630A, Japan]을 사용하여 측정하였다. 승압은 1000 °C에서 5.55 MPa를 주고 매 10 °C씩 마다 약 0.28 MPa를 승압하여서 1700 °C까지 25 MPa를 가한 뒤, 1730 °C까지 약 3분간 유지한 다음 1730 °C에서 압력을 풀어 주었다. 승온 및 냉각 프로그램을 그림 1에 나타내었다.

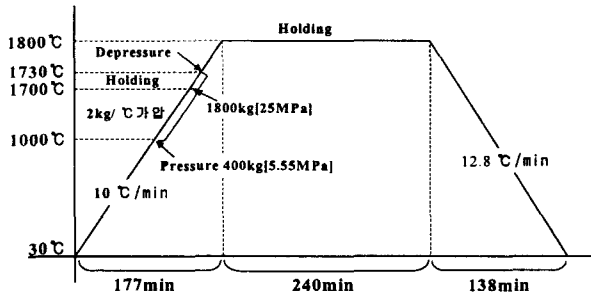


그림 1 ST-AY₁₆, ST-AY₂₀과 ST-AY₂₄의 시편제조를 위한 승온 및 냉각 프로그램

Fig. 1 Heating & cooling schedule for preparation of ST-AY₁₆, ST-AY₂₀ and ST-AY₂₄ composites

본 논문에서는 β-SiC에 TiB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 Al₂O₃+Y₂O₃를 16, 20, 24 wt%씩 첨가한 시편을 각각 ST-AY₁₆, ST-AY₂₀, ST-AY₂₄로 명명한다.

2. 3 물성 측정

β-SiC-TiB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 혼합법칙[4]에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 아르키메데스법으로 3 개 시편을 취하여 각 시편당 40회 측정값의 평균값을 취하였다.

소결시편의 상분석은 XRD(PW1700 system, Philips, U.S.A.)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 각시편의 꺾임강도 측정이 끝난 시편을 파괴면과 옛칭면을 SEM(JSM-840A Jeol, Japan)를 이용하여 관찰하였다.

꺾임강도(modulus of rupture)는 시편크기 3×4×25 mm로써 표면은 10 μm의 다이아몬드 페이스트로 최종 연마 후, 재료시험기(Instron, Model 4204)를 이용하여 cross head speed 0.5 mm/min의 조건으로 곡강도 시험법(JIS R 1601)에 의해 3 점 곡강도를 각 시편당 3회 측정하였다.

경도 및 파괴인성 측정은 시편을 0.1 μm 다이아몬드 현탄액으로 최종 경면 가공한 후, 비커스 미소경도시험기(Matsuzawa, Model DVK-2, Japan)를 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 압인법(Indentation Method)으로 측정하였다. 시편에 가한 하중은 20 kgf, load speed 40 μm/sec, 유지시간은 10 초로 하였으며, 각 시편당 5회 측정하였다. 경도 및 파괴인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[5]식으로 계산하였다.

2. 4 전기 저항률 측정

β-SiC-TiB₂계 복합체의 전기저항률은 25°C에서 900°C까지 Pauw법[6]으로 시편당 110회 측정하여 다음 식 (1)에 의해서 전기저항률 ρ를 계산되었다. Pauw법에 사용된 시편은 선방전 가공기(wire-EDM:대우중공업 A320D)[7]를 이용하여

가공되었다.

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

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. 결과 및 고찰

3. 1 상분석 및 미세구조

상대밀도는 ST-AY₁₆, ST-AY₂₀, ST-AY₂₄의 시편에 대해 각각 8개의 시편을 취하여 시편당 5회 실험한 측정치를 평균하였으며, 그림 2에 나타난 바와 같이 16 wt%에서 96.98%로 가장 높게 나타나고 있다. 기공율은 3.02 → 3.03 → 4.12%로 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 16 wt%와 20 wt%에서는 거의 비슷한 값을 나타내고 있지만, 24 wt%에서는 약간 증가하는 경향을 나타내고 있다.

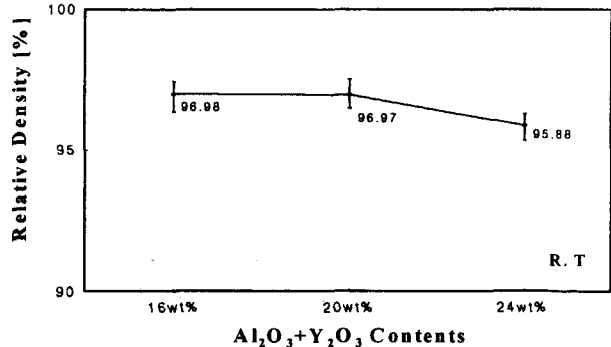


그림 2 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC-TiB₂의 상대밀도

Fig. 2 Relative density of the β-SiC-TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

이것은 소결과정 중 탄소의 산소에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 Al₂O₃간의 반응으로 생성되는 Al₂O, SiO, CO 등의 성분이 휘발됨에 따라 나타난 기공을 YAG(Al₅Y₃O₁₂)상이 형성되어 기공을 채워주므로써 치밀도가 증가하여 밀도가 증가하였지만, ST-AY₂₄에서는 YAG의 형성량 보다는 SiC와 Al₂O₃간의 반응이 더 많이 생겼기 때문으로 사료된다.

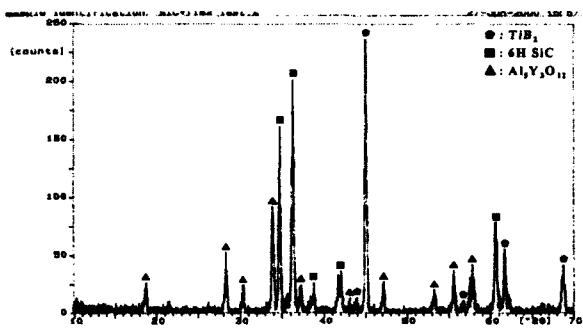
그림 3에서 나타난 바와 같이 XRD분석결과 TiB₂입자는 SiC 기지상에 2차상으로 존재하고, SiC와 TiB₂의 반응은 일어나지 않았으며, SiC는 6H polytype으로 변하여 β-SiC상에서 α-SiC상으로의 상전이라도 나타나고 있다.

그림 3와 표 1에 나타난 바와 같이 액상 소결을 위해 소결 원조제로 첨가한 Al₂O₃와 Y₂O₃상은 반응하여 YAG(Al₅Y₃O₁₂)

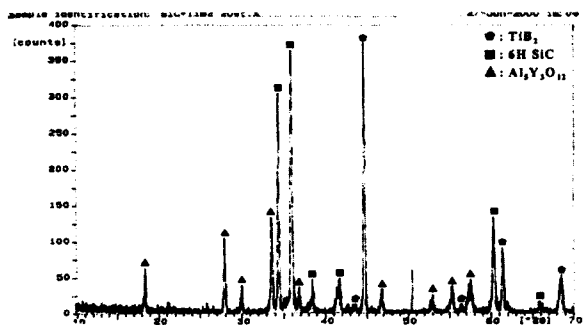
상이 ST-AY₁₆, ST-AY₂₀과 ST-AY₂₄에서 나타나고 있으며, 첨가량이 증가할수록 YAG(Al₅Y₃O₁₂)상의 양이 감소하는 현상을 볼 수가 있다. 이러한 현상으로도 ST-AY₁₆가 상대밀도에서 가장 높게 나타나고 있는 이유를 보완 설명할 수가 있다.

표 1 ST-AY₁₆, ST-AY₂₀와 ST-AY₂₄의 EDS분석
Table 1 EDS analysis of ST-AY₁₆, ST-AY₂₀ and ST-AY₂₄

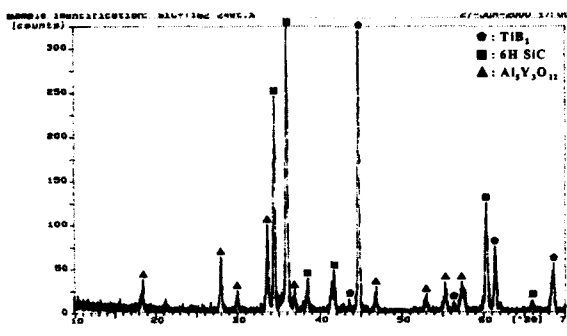
Sample	ST-AY ₁₆	ST-AY ₂₀	ST-AY ₂₄
%Oxide			
SiO ₂	79.434	80.697	83.354
TiO ₂	7.609	7.520	7.609
Al ₂ O ₃	11.732	11.079	8.037
Y ₂ O ₃	1.225	0.703	1.000
합계	100.000%	100.000%	100.000%



(a) ST-AY₁₆



(b) ST-AY₂₀



(c) ST-AY₂₄

그림 3 ST-AY₁₆, ST-AY₂₀와 ST-AY₂₄의 X선 회절분석
Fig. 3 X-ray diffraction analysis of ST-AY₁₆, ST-AY₂₀ and ST-AY₂₄

3. 2 적임강도 및 파괴인성

표 2은 각 시편당 3회씩 3점 곡강도 시험법(JIS R 1601)으로 실온에서 측정하여 적임강도의 평균값을 나타낸 것인데, ST-AY₁₆가 375.1 MPa로 높게 나타나고, ST-AY₂₀와 ST-AY₂₄는 각각 323.6과 331.4 MPa로 낮게 나타나고 있다. ST-AY₁₆의 적임강도가 가장 높은 이유는 소결과정 중 소결 첨가제로 쓰인 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 16 wt%로 가장 적지만, 소결 온도에서 YAG(Al₅Y₃O₁₂)상의 형성이 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 Al₂O₃간의 반응으로 생성되는 Al₂O, SiO, CO 등의 휘발성분에 따라 나타나는 기공보다 우선하기 때문에 기공을 채워주므로써 밀도 증진을 가져왔기 때문으로 사료된다.

표 2는 실온에서 비커스 압인법으로 측정하여 경도의 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것인데, 16와 20 wt% Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량일 때, 각각 13.47과 13.86 GPa로 비슷한 값을 나타내고 있으며, 24 wt%일 때, 13.07 GPa로 약간 떨어지고 있다. 이와 같은 이유는 소결과정 중 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 Al₂O₃간의 반응으로 생성되는 Al₂O, SiO, CO 등의 성분이 휘발됨에 따라 시편 내부에 기공을 증가시켜 ST-AY₂₄일 때 경도가 가장 낮게 나타난 것으로 보이며, 16 wt%와 20 wt%일 때는 그림 3과 표 1에서도 나타난 바와 같이 YAG(Al₅Y₃O₁₂)상의 양이 많아 기공을 감소시켜 경도값이 증가하는 경향을 나타낸 것으로 사료된다.

표 2은 실온에서 비커스 압인법으로 경도를 5회 측정하여 A. G. Evans & T. R. Wilshaw의 식[5]으로 파괴인성치를 계산하여 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것인데, 16, 20, 24 wt%일 때 각각의 평균값은 5.76, 5.88, 5.73 MPa·m^{1/2}으로 거의 비슷한 경향을 나타내고 있다.

표 2 ST-AY₁₆, ST-AY₂₀와 ST-AY₂₄의 기계적 특성
Table 2 Mechanical properties of ST-AY₁₆, ST-AY₂₀ and ST-AY₂₄

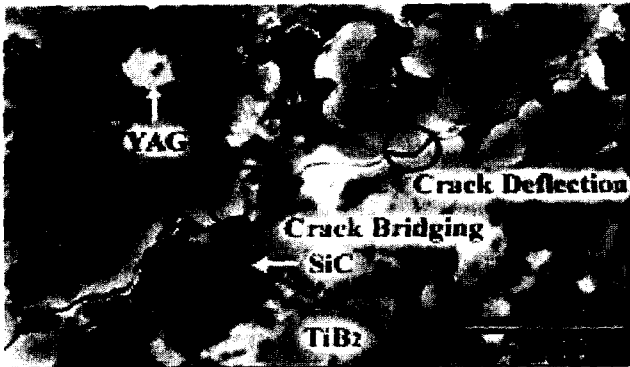
Addition	16wt%			20wt%			24wt%		
	Max	Ave	Min	Max	Ave	Min	Max	Ave	Min
Flexural Strength [MPa]	379.5	375.1	370.7	340.3	323.6	306.9	391.3	331.4	271.6
Vicker's Hardness [Gpa]	14.26	13.47	12.92	15.11	13.86	13.25	13.28	13.07	12.73
Fracture Toughness [MPa·m ^{1/2}]	6.57	5.76	5.12	7.37	5.88	4.79	6.9	5.73	4.52

그림 4의 비커스압인법에 의해 나타난 파괴거동에서 나타나는 파괴강도를 증가시키는 메카니즘들 중에 α-SiC(Li와 Bradt가 조사한 6H SiC : 4.36×10⁻⁶/℃ at 20~1000 ℃)와 TiB₂(8.1×10⁻⁶/℃ at 25~2000 ℃)[8]의 열팽창계수 차이로부터 고유 잔류응력이 원인이 되어 생기는 크랙 편향현상과 크랙 가교현상이 나타나고 있지만, 12 wt% Al₂O₃+Y₂O₃일 때 7.1 MPa·m^{1/2}[3]보다 약 17% 떨어진 값을 나타내고 있다.

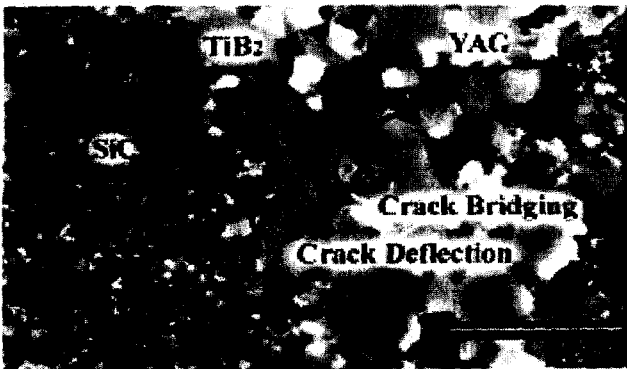
이러한 현상은 입체에 YAG상의 형성으로 크랙의 구동력(driving force)를 낮추기 위하여 첨가한 Al₂O₃+Y₂O₃양이 증가하여 YAG의 형성량이 입체보다는 응집(cluster)된 현상이 크게 나타나게 되어 파괴거동이 입체를 따라 흐르지 않고,

YAG상의 입내를 통과하는 현상이 주로 일어나 파괴인성 값이 떨어진 것으로 사료된다.

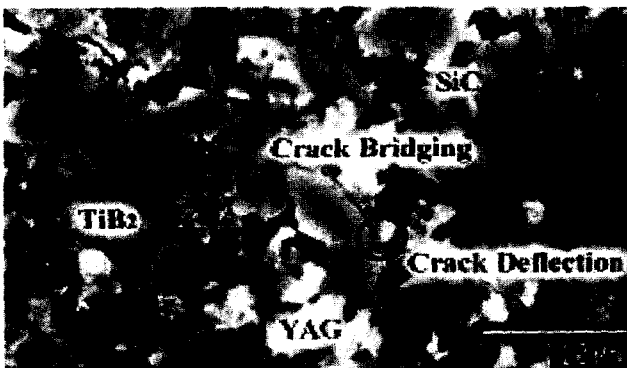
또한 이러한 현상에 기인하여 상대밀도가 ST-AY₁₆에서 ST-AY₂₄보다 약간 높게 나타나지만, 파괴인성은 거의 비슷한 값을 나타내고 있다.



(a) ST-AY₁₆



(b) ST-AY₂₀



(c) ST-AY₂₄

그림 4 파괴거동 SEM 사진

Fig. 4 SEM micrographs of crack propagation

3.3 전기저항률

전기저항률은 Pauw법[6]을 이용하여 세 가지 시편을 25℃에서 900℃사이의 온도 범위에서 측정하였으며, 그 결과를 그림 5에 나타내었다.

ST-AY₁₆, ST-AY₂₀과 ST-AY₂₄의 전기저항률은 25℃에서 각각 7.42×10^{-4} , 5.22×10^{-4} , $1.27 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 를 나타내었

고, 900℃에서 각각 2.31×10^{-3} , 1.61×10^{-3} , $3.91 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 변화하고, ST-AY₁₆, ST-AY₂₀, ST-AY₂₄ 모두 선형성을 지닌 PTCR 특성을 나타내고 있다.

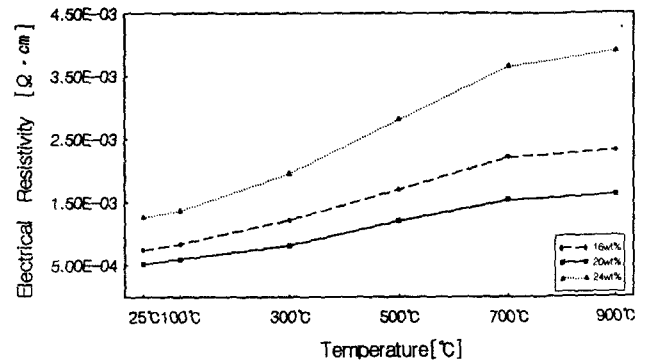


그림 5 ST-AY₁₆, ST-AY₂₀과 ST-AY₂₄의 전기저항률의 온도 의존성

Fig. 5 Temperature dependence of electrical resistivity of ST-AY₁₆, ST-AY₂₀ and ST-AY₂₄

전기저항률은 그림 2에 나타난 상대밀도와 비슷한 경향을 나타내고 있는데, ST-AY₂₄에서는 기공이 증가하여 전기저항률이 다소 높게 나타난 것으로 사료된다. ST-AY₁₆, ST-AY₂₀과 ST-AY₂₄의 저항온도계수는 각각 2.42×10^{-3} , 2.38×10^{-3} , $2.38 \times 10^{-3}/\text{°C}$ 로 거의 비슷하나 ST-AY₁₆의 값이 다소 높게 나타나고 있다.

제 2종 Ni-Cr선의 전기저항률 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 보다는 ST-AY₁₆, ST-AY₂₀과 ST-AY₂₄ 각각 6.75 배, 4.75 배, 11.55 배정도 증가한 값을 나타내고 있다. 이것은 SiC 발열체의 단점인 1000℃ 이하의 NTCR 특성을 PTCR 특성으로 개선하면서 제 2종 Ni-Cr의 단위면적당 발열량보다 높은 발열체의 개발 가능성을 보여주고 있다.

4. 결론

β -SiC-TiB₂ 도전성 복합체에 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량을 16, 20, 24 wt%로 변화시켜 1800℃에서 4시간 동안 무가압 열처리에 의하여 소결한 복합체의 특성을 조사한 결과 다음과 같다.

1) β -SiC와 TiB₂의 반응은 나타나지 않고, SiC는 6H polytype으로 변하여 β -SiC상에서 α -SiC상으로 상전이를 보여주고 있으며, YAG(Al₅Y₃O₁₂)상이 나타나고 있다. 또한, Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 YAG(Al₅Y₃O₁₂)상이 감소하는 현상과 함께 상대밀도의 감소를 나타내고 있다.

2) 격임강도는 16 wt%일 때 375.2 MPa로 가장 높게 나타나고 있으며, 경도 및 파괴인성은 모두 비슷한 값을 나타내고 있다.

3) Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 16, 20과 24wt%일 때, 전기저항률은 25℃에서 각각 7.42×10^{-4} , 5.22×10^{-4} 및 $1.27 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 를 나타내고 있다.

또한, 저항온도계수는 각각 2.42×10^{-3} , 2.38×10^{-3} , $2.38 \times 10^{-3}/\text{°C}$ 로 나타나고 있으며, 모든 시편의 방전가공이 가능하다. Ni-Cr 합금의 전기저항률보다 각각 약 6.75 배, 4.75 배,

11.55 배씩 높은 특성을 지닌 것으로 보아 단위면적당 발열량이 높은 SiC계 세라믹 발열체의 개발 가능성을 보여주고 있다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 원광대학교의 교비지원에 의해서 수행됨

참고 문헌

[1] N. P. Padture, "In Situ-Toughened Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 77, NO. 2, pp. 519-523, 1994.

[2] Seung-Hyunk Yim, Yong-Deok Shin, Jin-Young Ju, Se-Won Yoon and Joon-Tae Song, "Properties of β -SiC-TiB₂ Composites with Al₂O₃+Y₂O₃ additives", *Trans. KIEE*. Vol. 49 NO. 7, pp. 394-399, 2000.

[3] Seung-Hyuk Yim, Yong-Deok Shin, Joon-Tae Song, "The Properties of β -SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering", *Trans. KIEE*. Vol. 49 C, NO 9, pp. 510-515, 2000.

[4] William D. Callister, "Materials Science and Engineering an Introduction", Fourth Edition, pp. 513, John Wiley & Sons, Inc. 1996.

[5] A. G. Evans and T. R. Wilshaw, "Quasi-Static Solid Particle Damage in Brittle Solids-1. Observation Analysis and Implication", *Acta Metallurgica*. Vol. 24, pp. 939-956, 1976.

[6] "Philips Research Reports", *Philips Res. Repts* 13, 1-9, 1958.

[7] Yong Deok Shin, "Electric Discharge Machining of Hot-Pressed SiC-ZrB₂ Composites Ceramic", *Trans. KIEE*. Vol. 46, NO. 7, pp. 1062-1067, 1997.

[8] Patricia A. Hoffman, "Thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composites", M. S Thesis, Department of Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University, 1992.

저 자 소 개



신용덕 (辛龍德)

1953년 11월 18일 생. 1983년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1983년~1988년 동 대학교 연구조교 및 강사. 1988년~1990년 계양 전기(주) 중앙연구소 차장. 1991년 성균관대 대학원 전기공학과(공학). 1998년 PennState Univ. Visiting Professor. 현재 원광대 공대 전기전자공학부 부교수

Tel : 063-850-6736, Fax : 063-850-6736

E-mail : ydshin@wonkwang.ac.kr

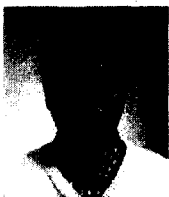


박미림 (朴美琳)

1977년 9월 27일 생. 2000년 원광대 전기공학부(전기전공) 졸업. 2000년 동 대학원 석사과정.

Tel : 063-850-6736

E-mail : milim77@shinbiro.com



주진영 (朱陳榮)

1974년 5월 16일 생. 1997년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정

Tel : 063-850-6736

E-mail : nympe@shinbiro.com