

Properties of β -SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering(II)

辛龍德* · 任承燮** · 宋峻泰**
(Yong-Deok Shin · Seung-Hyuk Yim · Joon-Tae Song)

Abstract - The mechanical and electrical properties of the hot-pressed and annealed β -SiC-TiB₂ electroconductive ceramic composites were investigated as functions of the liquid forming additives of Al₂O₃+Y₂O₃. The result of phase analysis of composites by XRD revealed α -SiC(6H), TiB₂, and YAG(Al₅Y₃O₁₂) crystal phase. The relative density and the mechanical properties of composites were increased with increasing Al₂O₃+Y₂O₃ contents in pressureless annealing method because YAG of reaction between Al₂O₃ and Y₂O₃ was increased. The flexural strength showed the highest value of 458.9 MPa for composites added with 4 wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives in pressed annealing method at room temperature. Owing to crack deflection, crack bridging, phase transition and YAG of fracture toughness mechanism, the fracture toughness showed 7.1 MPa · m^{1/2} for composites added with 12 wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives in pressureless annealing method at room temperature. The electrical resistivity and the resistance temperature coefficient showed the lowest value of 6.0 × 10⁻⁴ $\Omega \cdot \text{cm}$ (25 °C) and 3.0 × 10⁻³/°C for composite added with 12 wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives in pressureless annealing method at room temperature, respectively. The electrical resistivity of the composites was all positive temperature coefficient resistance(PTCR) in the temperature ranges from 25 °C to 700 °C

Key Words : YAG, Pressureless Annealing, Pressed Annealing, Fracture Toughness, PTCR

1. 서 론

SiC 세라믹 소결은 소결조제로써 붕소, 알루미늄이나 탄소를 사용하여 고상소결법으로 약 1900~2100 °C에서 제조된다. 그러나, 고상소결방식은 소결온도가 너무 높다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 회트류 산화물을 첨가하여 상대적으로 낮은 온도 1850~2000 °C에서 액상 소결방식이 현재 많이 연구되고 있다[1]. 이러한 방식은 강한 휘발성 성분으로 인하여 기계적 강도 및 전기적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생한다.

본 저자들은 휘발성이 강한 YAG상을 얻기 위해 소결온도를 고상소결법으로 Al과 C 등을 첨가하여 1900~2100 °C에서 SiC가 제조되는 것[2-3] 보다는 100~300 °C 낮은 1800 °C에서 고온가압소결을 하였다[4-5]. 또한, 고온가압소결을 수행하는 과정에서 압력을 가해주는 방법에 따른 기계적, 전기적 특성을 알기 위하여 1800 °C에서 4 시간동안 압력을 유지한 가압열처리한 시편과 무가압 열처리를 통하여 두 복합체의 기계적, 전기적 특성을 분석하여 복합체에 미치는 YAG상과 기공의 영향을 조사하였다.

본 연구는 제 2종 Ni-Cr의 단위면적당 발열량보다는 더 크고, SiC 단일체가 갖는 1000 °C 이하의 NTCR 단점을 PTCR 특성으로 개선하여 세라믹 발열체 개발의 가능성을

연구하고자 하였다. 기계적 특성 중 파괴인성을 SiC 단일체보다 3배이상 증가시키기 위하여 입자성장과 β -SiC상에서 α -SiC상으로 상전이가 되는 가운데 YAG상을 형성하고자 하였다. 또, 소결과정 중 고온가압소결 온도보다는 100~300 °C 낮은 1800 °C의 소결온도에서 무가압 열처리로 대량생산을 위한 상압소결 가능성을 진단하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험원료 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 4, 8, 12 wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃(6:4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 첨가하였다. 준비된 시료는 아세톤과 SiC ball을 이용하여 잘 혼합시킨 후 80°C에서 6시간동안 건조시켰다. 건조된 시료는 60 mesh로 체가름하였다.

2.2 소 결

β -SiC-TiB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃(6:4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 4, 8, 12 wt% 씩 각각 혼합하여 체가름된 분말을 흑연 몰드에 넣고, 흑연 유도가열식 가압소결로[Astro, California,

* 正 會 員 : 圓光大 電氣電子工學部 副教授 · 工博
 ** 正 會 員 : 成均館大 電氣電子 및 컴퓨터工學部 · 工博
 ** 正 會 員 : 成均館大 電氣電子 및 컴퓨터工學部 教授 · 工博
 接受日字 : 2001年 2月 14日
 最終完了 : 2001年 4月 23日

U.S.A]로 아르곤 분위기에서 다음과 같은 방식으로 소결하여 특성을 비교하였다.

2.2.1 가압 열처리(Pressed annealing)

소결방법은 1800 °C까지 분당 10 °C로 승온하고, 입자성장과 β상에서 α상으로의 상전이 및 YAG 생성을 위하여 1800 °C에서 4 시간 동안 가압열처리한 다음, 분당 12.8 °C로 냉각시켰다. 여기서 온도측정은 spot thermometer [TR-630A, Japan]을 사용하여 측정하였다.

승압은 1000 °C에서 5.55 MPa를 주고, 20 °C씩 마다 약 0.5 MPa를 승압하여서 1800 °C까지 25 MPa를 가한 뒤, 4 시간 유지 후 압력을 풀었다. 시편제조를 위한 승온 및 냉각 프로그램은 그림 1에 나타내었다.

2.2.2 무가압 열처리(Pressureless annealing)

소결방법은 1800 °C까지 분당 10 °C로 승온하고, 입자성장과 β상에서 α상으로의 상전이 및 YAG 생성을 위하여 1800 °C에서 4 시간 동안 열처리한 다음, 분당 12.8 °C로 냉각시켰다. 여기서, 온도측정은 spot thermometer [TR-630A, Japan]을 사용하여 측정하였다.

승압은 1000 °C에서 5.55 MPa를 주고, 20 °C씩마다 약 0.56 MPa를 승압하여서 1700 °C까지 25 MPa를 가한 뒤, 1730 °C까지 약 3 분간 유지한 다음 1750 °C에서 압력을 풀었다. 시편제조를 위한 승온 및 냉각프로그램은 그림 2에 나타내었다.

β-SiC에 TiB₂를 혼합하고, 혼합물에 Al₂O₃+Y₂O₃(6:4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 4, 8, 12 wt%씩 첨가하여 가압 열처리와 무가압 열처리에 의해 소결된 시편을 표 1에 나타내었다.

표 1 시편의 조성 조건

Table 1 Composition Condition of Sample

Sample	β-SiC (vol.%)	TiB ₂ (vol.%)	Al ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃ (wt%)	Remarks
PST-AY ₄	61	39	4	가압 열처리
PST-AY ₈	61	39	8	가압 열처리
PST-AY ₁₂	61	39	12	가압 열처리
ST-AY ₄	61	39	4	무가압 열처리
ST-AY ₈	61	39	8	무가압 열처리
ST-AY ₁₂	61	39	12	무가압 열처리

2.3 물성측정

β-SiC-TiB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 혼합법칙 [6]에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 중류수를 이용한 아르키메데스법으로 PST-AY₄, PST-AY₈, PST-AY₁₂, ST-AY₄, ST-AY₈와 ST-AY₁₂ 6 개의 시편을 취하여 각 시편당 40회 측정값의 평균값을 취하였다.

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

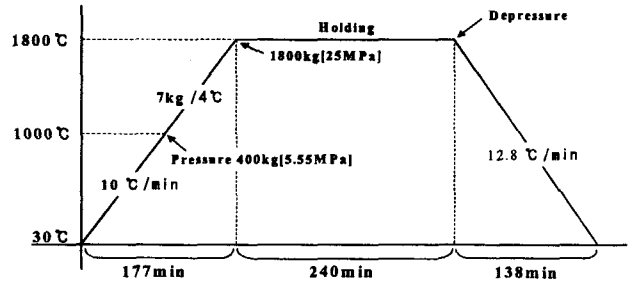


그림 1 PST-AY₄, PST-AY₈과 PST-AY₁₂의 가압 열처리 과정을 위한 승온 및 냉각 프로그램

Fig. 1 Heating and cooling schedule for pressed annealing process of PST-AY₄, PST-AY₈ and PST-AY₁₂ composites

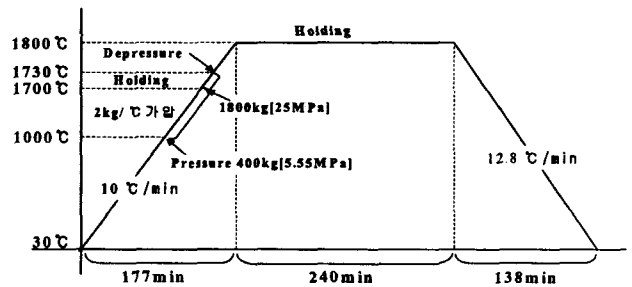


그림 2 ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂의 무가압 열처리 과정을 위한 승온 및 냉각 프로그램

Fig. 2 Heating & cooling schedule for pressureless annealing process of ST-AY₄, ST-AY₈ and ST-AY₁₂ composites

꺾임강도(modulus of rupture)은 3×4×25 mm의 시편크기 표면을 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 3점 곡강도를 시편 당 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[7]식으로 계산하였다.

2.4 전기 저항률 측정

β-SiC-TiB₂계 복합체의 전기저항률은 25 °C에서 700 °C까지 Pauw법[8]으로 시편당 110회를 측정하여 식 (1)에 의해서 전기저항률 ρ가 계산되었다. Pauw 법에 사용된 시편은 선방전 가공기(wire-EDM:대우중공업 A320D)[9]를 이용하여 가공되었다.

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

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($R_1/R_2 < 1.5$ 이면, $f = 1$)

d : 시료의 두께.

3. 결과 및 고찰

3.1 상분석 및 미세구조

3.1.1 가압 열처리(Pressed annealing)의 밀도

상대밀도는 PST-AY₄, PST-AY₈, PST-AY₁₂ 3 개의 시편에 대해 각각 8 개의 시편을 취하여 시편당 5회 실험한 측정치를 평균하여 그림 3에 나타냈으며, 4 wt% 에서 98.8 %로 가장 높게 나타난다. Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 기공율은 1.2 → 1.9 → 3 %로 증가한다. 이것은 소결과정 중 C가 O에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 Al₂O₃+Y₂O₃간의 반응으로 생성되는 Y₂O, Al₂O, CO 등의 휘발성 성분이 증가하여 기공 형성의 증가로 사료된다.

3.1.2 무가압 열처리(Pressureless annealing)의 밀도

상대밀도는 ST-AY₄, ST-AY₈, ST-AY₁₂ 3 개의 시편에 대해 각각 8 개의 시편을 취하여 시편당 5회 실험한 측정치를 평균하여 그림 3에서 보는 바와 같이 12 wt%에서 94.3 %로 가장 높게 나타난다. Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 기공율은 15.9 → 7.7 → 5.7 %로 감소하였다. 이것은 소결과정 중 C가 O에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 Al₂O₃간의 반응으로 생성되는 기공을 YAG(Al₅Y₃O₁₂)가 형성되어 기공을 채워주므로 밀도의 증가 때문인 것으로 보여진다.

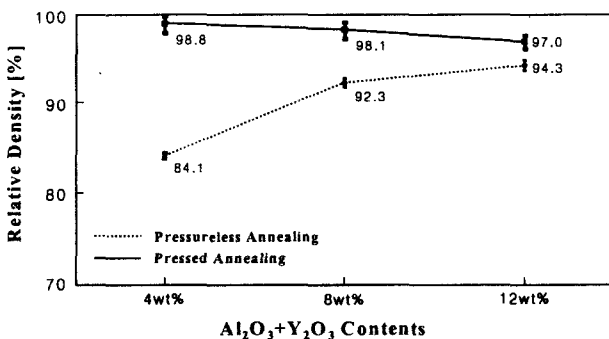


그림 3 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC+TiB₂의 상대밀도
Fig. 3 Relative density of the β-SiC+TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

그림 3에서와 같이 가압 열처리보다 무가압 열처리에 상대밀도는 낮게 나타나며, Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록

상대밀도가 증가하는 반면 가압 열처리시에는 낮아지고 있다. 이러한 이유는 무가압 열처리보다 가압 열처리는 Al₂O₃+Y₂O₃간의 반응으로 인해 생성되는 YAG보다는 소결과정 동안 C가 O에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 Al₂O₃+Y₂O₃간의 반응으로 인해 생성되는 Y₂O, Al₂O, CO 등의 휘발성 성분이 증가되어 기공 형성의 증가의 원인으로 사료된다.

3.1.3 가압 열처리(Pressed annealing)의 상분석 및 미세구조

표 2에서 보는 바와 같이 EDS[Link AN 10-9 Link analytical Co.]분석 결과를 보면 첨가량이 증가할수록 Al₂O₃량이 2.692 → 3.058 → 3.442 %Oxide로 증가하고, Al 원소는 2.125 → 1.429 → 1.019 atom%, Y 원소는 0.26 → 0.071 → 0.069 atom%로 감소하는데, Si 원소는 30.663 → 31.573 → 31.955 atom%로 증가하였다.

그림 4에서와 같이 XRD분석에서도 TiB₂입자는 SiC 기상에 2차상으로 존재하여 SiC와 TiB₂의 반응은 일어나지 않고, 액상 소결조제인 Al₂O₃, Y₂O₃은 액상 반응하여 YAG상이 나타났다. SiC는 6H polytype으로 변하여 β상에서 α상으로의 상전이가 되었다.

보통 1900 °C이상에서 일어나는 상전이가 약 100 °C~200 °C 낮은 온도에서도 나타나는 것은 YAG상의 형성으로 비변형률 재료와 변형률 재료간의 내부에너지 차로 인한 구동력이 SiC 입자의 성장을 야기한 것으로 사료된다.

그림 4에 나타낸 바와 같이 액상 소결을 위해 소결원조제로 첨가한 Al₂O₃와 Y₂O₃가 반응하여 YAG상의 형성을 가져왔지만, 가압을 유지하면서 SiC와 Al₂O₃+Y₂O₃간의 반응 기회가 많아져 YAG상이 기공을 채워주지 못하였기 때문에 기공이 증가된 것으로 사료된다. 또한, 이러한 현상으로도 첨가량이 증가할수록 상대밀도가 떨어지는 이유를 보완 설명할 수가 있다.

표 2 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC+TiB₂의 EDS분석

Table 2 EDS analysis of the β-SiC+TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

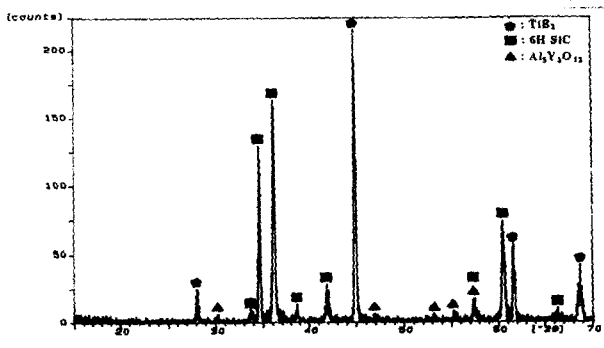
%Oxide	Sample		
	PST-AY ₄	PST-AY ₈	PST-AY ₁₂
SiO ₂	63.753	61.650	66.656
TiO ₂	33.555	35.293	29.902
Al ₂ O ₃	2.692	3.058	3.442
Y ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000
합계	100.000	100.000	100.000
%Oxide	Sample		
	ST-AY ₄	ST-AY ₈	ST-AY ₁₂
SiO ₂	68.115	65.813	61.627
TiO ₂	29.456	29.551	33.667
Al ₂ O ₃	2.427	4.636	4.707
Y ₂ O ₃	0.000	0.000	0.000
합계	99.998%	100.000%	100.000%

3.1.4 무가압 열처리(Pressureless annealing) 의 상분석 및 미세구조

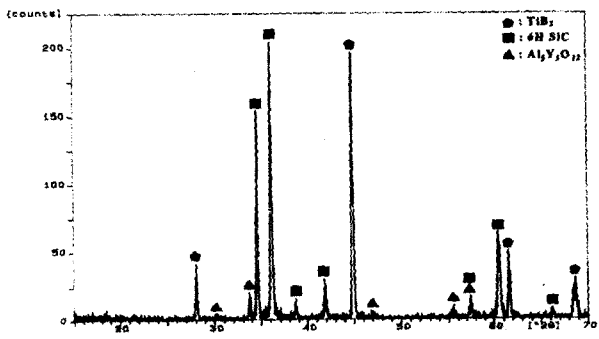
EDS[Link AN 10-9 Link analytical Co.]의 분석 결과를 보면, β -SiC-TiB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃를 4, 8, 12 wt%씩 첨가하였을 때, 표 2에서와 같이 Al₂O₃량은 첨가량이 증가할수록 2.427 → 4.636 → 4.707 %Oxide로 증가하고, Y₂O₃의 Y원소는 검출되지 않았으며 Al₂O₃의 Al원소만 1.029 → 1.967 → 2.020 atom%로 약간 증가하였다. Si원소는 24.056 → 23.693 → 22.434 atom%로 감소하였다.

그림 4에 나타난 바와 같이 XRD분석 및 미세구조 관찰에서도 TiB₂입자는 SiC 기지상에 2차상으로 존재하는 반면, SiC와 TiB₂의 반응은 없었고, 액상 소결조제인 Al₂O₃, Y₂O₃

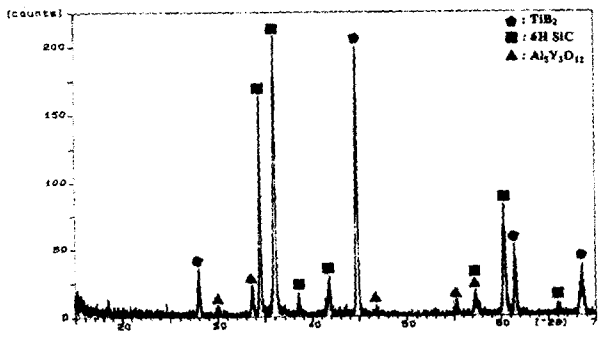
은 액상반응하여 YAG상이 나타났다. SiC는 6H polytype으로 변하여 β 상에서 α 상으로의 상전이라도 나타났다. 또한, 그림 4에서와 같이 액상 소결을 위해 소결원조제로 첨가한 Al₂O₃와 Y₂O₃상이 반응하여 SZ-AY₄, SZ-AY₈과 SZ-AY₁₂에서 YAG상이 나타나며, 첨가량이 증가할수록 YAG의 양이 그림 4에서처럼 ST-AY₄, ST-AY₈보다 ST-AY₁₂에서 증가하는 현상을 볼 수가 있다. 이러한 현상으로도 ST-AY₁₂가 상대밀도에서 가장 높게 나타나고 있는 이유를 보완 설명할 수가 있다.



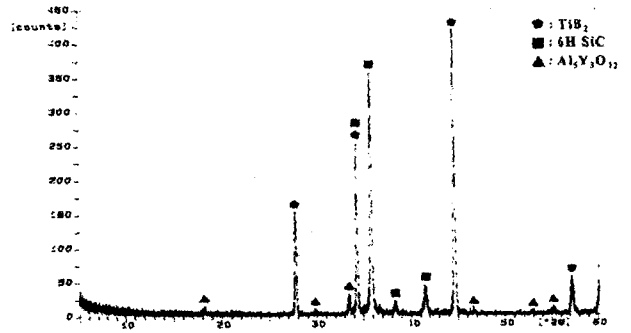
(a) PST-AY₄



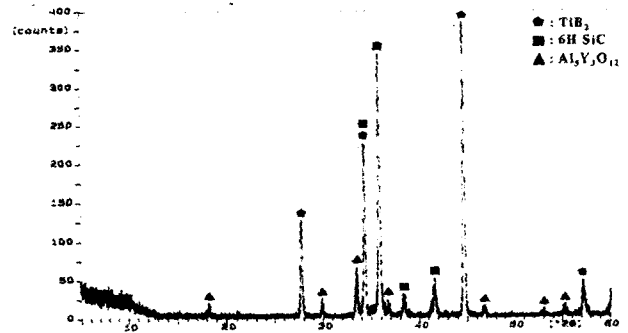
(b) PST-AY₈



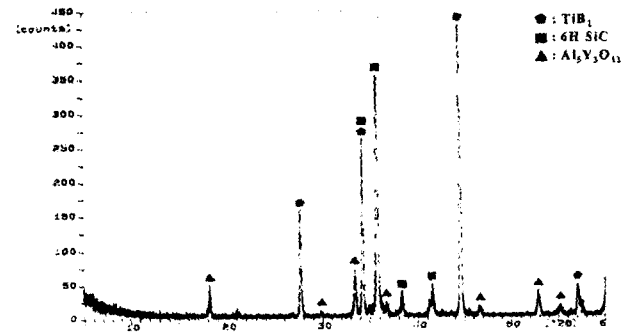
(c) PST-AY₁₂



(d) ST-AY₄



(e) ST-AY₈



(f) ST-AY₁₂

그림 4 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β -SiC+TiB₂의 X선 회절분석
Fig. 4 X-ray diffraction analysis of the β -SiC+TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

3.2 꺾임강도

3.2.1 가압 열처리(Pressed annealing)

그림 5는 각 시편당 3회씩 3점 곡강도 시험법(JIS R 1601)으로 실온에서 측정하여 꺾임강도의 평균값을 나타냈다. 꺾임강도는 계속 가압 열처리하르로서 SiC와 첨가량사이의 반응으로 소결밀도의 저하로 인한 미세한 저하를 가져오지만, PST-AY₄, PST-AY₈와 PST-AY₁₂는 거의 비슷한 값이 나타났다.

3.2.2 무가압 열처리(Pressureless annealing)

그림 5는 각 시편당 3회씩 3점 곡강도 시험법(JIS R 1601)으로 실온에서 측정하여 꺾임강도의 평균값을 나타낸 것인데, ST-AY₄가 297.5 MPa로 낮게 나타나고, ST-AY₁₂와 ST-AY₈는 각각 412과 432.5 MPa로 높게 나타났다. 이는 소결과정 중 소결 첨가제로 쓰인 Al₂O₃+Y₂O₃가 소결 온도에서 액상을 형성하여 액상 소결 기구에 의한 밀도 증진을 야기한 것으로 사료된다.

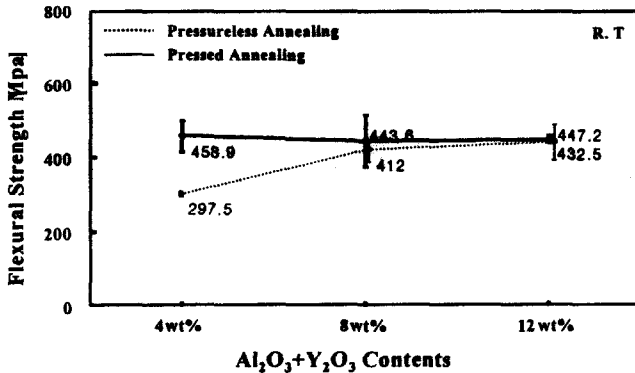


그림 5 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC+TiB₂의 3점 곡강도
Fig. 5 Three-point flexural strength of the β-SiC-TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

3.3 경도 및 파괴인성

3.3.1 가압 열처리(Pressed annealing)

그림 6은 실온에서 Vicker's 압인법으로 측정하여 경도의 최고, 최저 및 평균값들이고, 모두 비슷하게 나타나고 있으며, 그림 7은 실온에서 비커스 압인법으로 경도를 5회 측정하여 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[7]의 식으로 파괴인성치를 계산하여 최고, 최저 및 평균값을 나타내었다. PST-AY₁₂일 때 약간 증가하는 경향이지만, 거의 비슷한 값을 나타내었다. 그러나, 이것은 SiC 단일상의 평균 인성치 2.85 MPa·m^{1/2}보다는 약 210% 이상의 증가한 값이다.

그림 8의 Vicker's 압인법에 의하여 파괴거동에 나타나듯이 α-SiC(4.36×10⁻⁶/°C at 20~1000 °C)와 TiB₂(8.1×10⁻⁶/°C at 25~2000 °C)[10]의 열팽창계수의 차이로부터 생기는 고유 잔류응력에 의해 일어나는 크랙 편향현상과 크랙 가교형태가 모든 시편에서 나타났다. 이러한 파괴인성 증진 기구의 크랙

편향현상과 크랙 가교형태(elastic 가교와 plastic 가교)[11]가 SiC 단일상보다 파괴인성을 증진된 것으로 사료된다.

3.3.2 무가압 열처리(Pressureless annealing)

그림 6은 실온에서 Vicker's 압인법으로 측정한 경도의 최고, 최저 및 평균값을 보여준다. 4 wt% Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량일 때, 7.1 GPa로 가장 낮게 나타난 반면, 첨가량이 증가할 수록 14.8과 16.8 GPa로 증가하였다. 이는 소결과정 중 C가 O에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 Al₂O₃간의 반응으로 생성되는 Al₂O, SiO, CO 등의 휘발성분이 시편 내부에서 기공으로 존재하는 양이 ST-AY₄일 때 가장 높게 나타나기 때문이며, 8 wt%와 12 wt%일 때는 그림 4에서도 나타나듯이 YAG양이 증가되어 기공을 감소시키므로서 오히려 경도 값이 급격히 증가하는 것으로 사료된다.

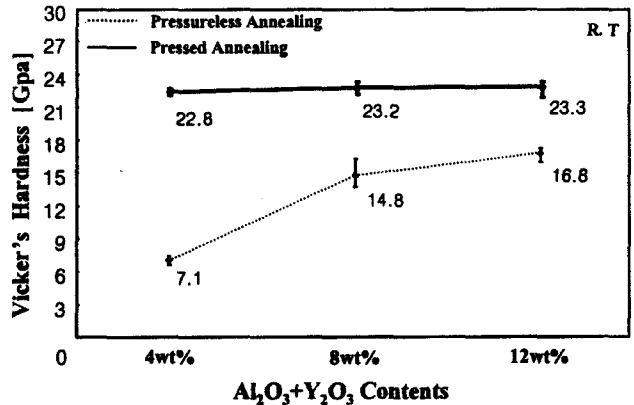


그림 6 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC+TiB₂의 Vicker's 경도
Fig. 6 Vicker's hardness of the β-SiC-TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

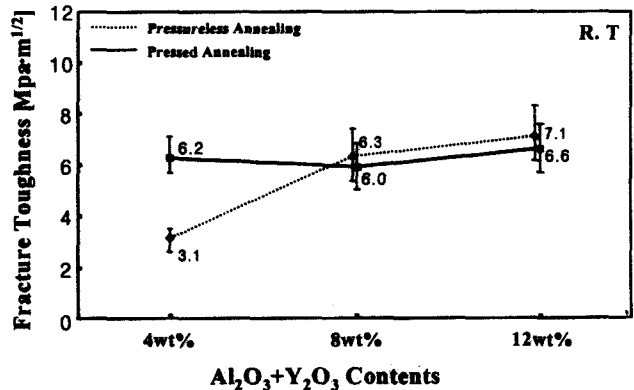
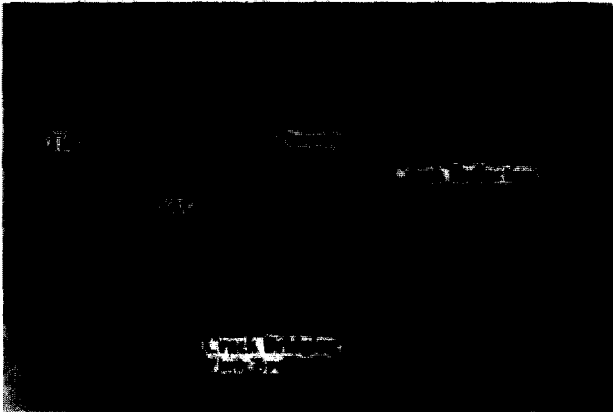


그림 7 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC-TiB₂의 파괴인성
Fig. 7 Fracture toughness of the β-SiC-TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

그림 7은 실온에서 Vicker's 압인법으로 경도를 5회 측정하여 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[7]의 식으로 파괴인성치를 계산하여 최고, 최저 및 평균값을 나타내었다. 4, 8, 12 wt%일 때 각각의 평균값은 3.1, 6.3과 7.1 MPa·m^{1/2}로 첨

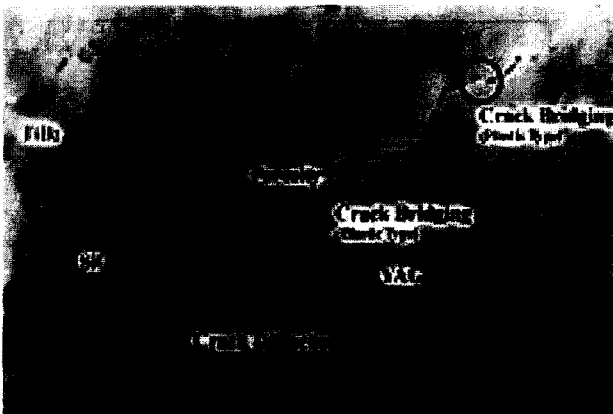
가량이 증가할수록 경도값과 같은 경향으로 증가하는 현상을 보였다.



(a) PST-AY₄

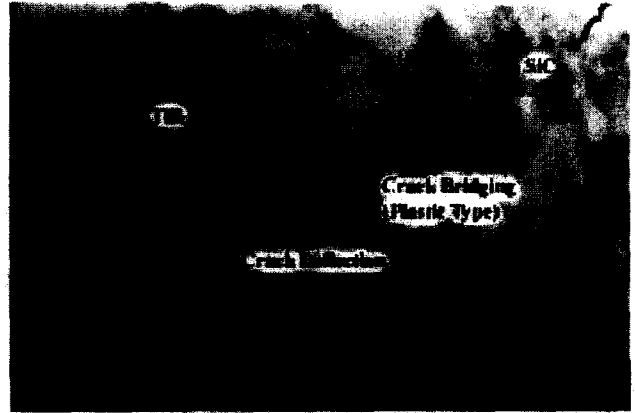


(b) PST-AY₈

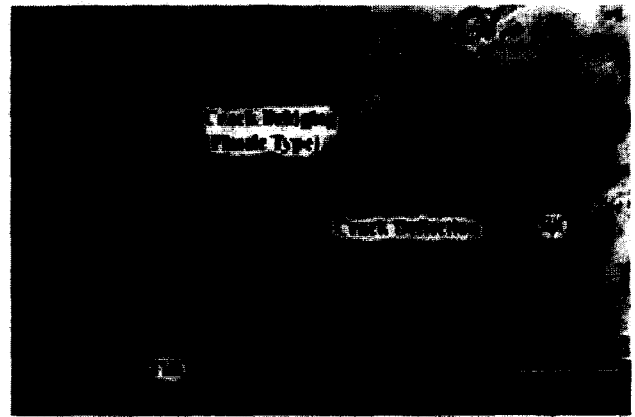


(c) PST-AY₁₂

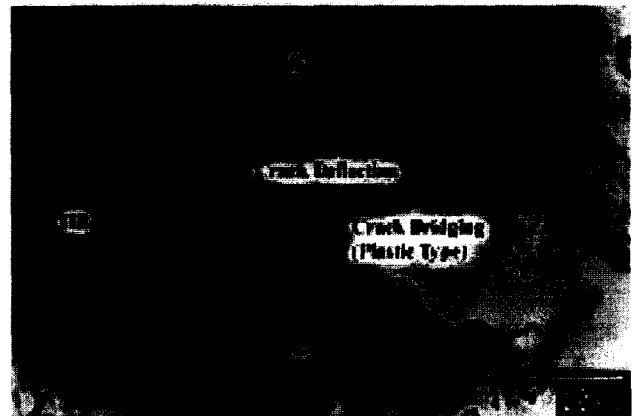
ST-AY₈과 ST-AY₁₂일 때 파괴강도가 높게 나타나는데, 이것은 그림 8과 같이 파괴강도를 증가시키는 크랙 편향현상과 가교현상이 입계에 따른 파괴현상이 강하게 나타나는 반면, ST-AY₄는 크랙 편향현상도 나타내지만, 크랙 가교현상이 아주 약하게 나타나며, 파괴현상이 직선적으로 지나가는 입내 파괴의 형태를 강하게 나타내기 때문이다. 이러한 크랙 편향



(d) ST-AY₄



(e) ST-AY₈



(f) ST-AY₁₂

그림 8 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC+TiB₂의 파괴거동 SEM 사진

Fig. 8 SEM micrographs of crack propagation of the β-SiC+TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

현상이 α-SiC 입자 주위로 나타나는 이유는 α-SiC(4.36×10⁻⁶/℃ at 20~1000 ℃)와 TiB₂(8.1×10⁻⁶/℃ at 25~2000 ℃)[10]의 열팽창계수 차이로부터 고유 잔류응력이 생기기 때문으로 사료된다. 입자 성장은 나타나지 않지만, Al₂O₃+Y₂O₃

의 첨가량이 증가할수록 파괴인성치가 증가하는 이유는 소결 과정에서 생성된 YAG가 소결 후, 계면에 존재하는 양이 첨가량이 증가할수록 많아져 크랙의 구동력을 낮추는 결과로 상대밀도의 증진을 가져온 것으로 보여진다. 그림 4에서도 나타나듯이 SiC의 상이 $\beta \rightarrow \alpha$ 로의 상전이가 일어났기 때문으로 사료된다.

일반적으로 SiC 소결에서 열처리과정 중 가압을 유지하여 소결밀도를 높여 파괴인성치를 증가시키려고 하였다. 기공률이 증가할수록 파괴인성치가 감소하는데, 이것은 탄성계수 E가 $E=E_0(1-1.9P+0.9P^2)$ 에 따라서 체적분률의 기공률이 커지면 감소하기 때문이다[6].

본 연구를 통하여 소결과정 중 1800 °C에서 4 시간동안 25 MPa로 가압열처리한 경우와 무가압 열처리한 경우를 비교하여 보면, 가압열처리한 경우의 상대밀도가 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 4, 8, 12 wt%일 때 98.8, 98.1, 97.0 %로 무가압열처리한 값보다 각각 14.7, 5.8, 3.7 %씩 더 높다.

그러나, 파괴인성치는 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 4 wt%일 때는 가압열처리한 경우가 $6.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 무가압 열처리한 값보다 2 배가 더 크지만, 8, 12 wt%첨가시에는 오히려 무가압 열처리한 경우가 6.3, 7.1 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 가압열처리한 값보다 각각 0.3, 0.5 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 씩 더 높게 나타나고 있다.

이와같은 결과의 현상으로 볼 때, 상대밀도가 92.3 % 이하에서는 파괴인성의 주요인자는 기공률이라 할 수 있지만, 그 이상의 상대밀도를 갖는 소결체에서는 크랙의 구동력을 낮출 수 있는 계면의 YAG량이 파괴인성에 더 큰 영향을 미치는 인자로 사료된다.

3.4 전기저항률

3.4.1 가압 열처리(Pressed annealing)

전기저항률은 Pauw법[8]을 이용하여 방전가공한 3 가지 시편을 25 °C에서 700 °C사이의 온도 범위에서 측정하여, 결과를 그림 9에 나타냈다.

PST-AY₄, PST-AY₈과 PST-AY₁₂의 전기저항률은 25 °C에서 각각 1.6×10^{-3} , 1.59×10^{-3} , $1.62 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 700 °C에서 각각 5.48×10^{-3} , 4.75×10^{-3} , $4.93 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가하는 PTCT 특성을 나타냈다.

PST-AY₄, PST-AY₈과 PST-AY₁₂ 각각의 저항의 온도계수는 $3.6 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, $2.9 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, $3.0 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 로 나타나고, PST-AY₄일 때 저항의 온도계수가 약간 높게 나타나며, PST-AY₈과 PST-AY₁₂는 거의 비슷한 값을 나타냈다.

3.4.2 무가압 열처리(Pressureless annealing)

전기저항률은 Pauw법[8]을 이용하여 방전가공한 3 가지 시편을 25 °C에서 700 °C사이의 온도 범위에서 측정하였으며, 결과를 그림 9에 나타내었다. 소결첨가제의 첨가량이 증가할수록 전기저항률은 떨어지는데, 이는 소결 첨가량이 증가할수록 상대밀도가 증가되었기 때문이다.

ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂의 전기저항률은 25 °C에서 각각 1.6×10^{-3} , 6.5×10^{-4} , $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 나타나고, 700 °C에서 각각 5.3×10^{-3} , 2.0×10^{-3} , $1.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가하였다.

ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂ 각각의 저항의 온도계수는

$3.4 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, $3.2 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, $3.1 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 로 첨가량이 증가할수록 감소하였다.

저항 발열체의 일반적인 조건 중 전기저항률과 저항온도계수는 첨가량이 증가할수록 떨어지고 있으며, 제 2종 Ni-Cr선의 전기저항률 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 보다는 ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂ 각각 14.5배, 6배, 5배 정도 증가하였고, 저항온도계수는 제 2종 Ni-Cr선보다 약 17배, 16배, 15.5배 정도 증가하였다. 이것은 SiC 발열체의 단점인 1000 °C이하의 NTCR 특성을 PTCT 특성으로 개선하면서 제 2종 Ni-Cr의 단위면적당 발열량보다 높은 발열체의 개발이 가능하리라 사료된다.

Al_2O_3 와 Y_2O_3 의 첨가량이 12 wt%이상 첨가하였을 때는 실험 결과에 의하면 상대 밀도가 약간 증가되어 기계적 특성은 다소 향상되나, 전기저항률은 약간 감소되었다. Al_2O_3 와 Y_2O_3 의 첨가량이 8 wt%에서 12 wt%로 증가하면, YAG가 많이 생성되어도 상대밀도와 기계적 특성은 약간 증가하면서 거의 포화되었다. 한편, 저항발열체는 저항률이 크고, 저항의 온도계수가 작은 것이 필요조건이기 때문에 더 많은 YAG를 생성시킬 필요는 없을 것으로 사료된다.

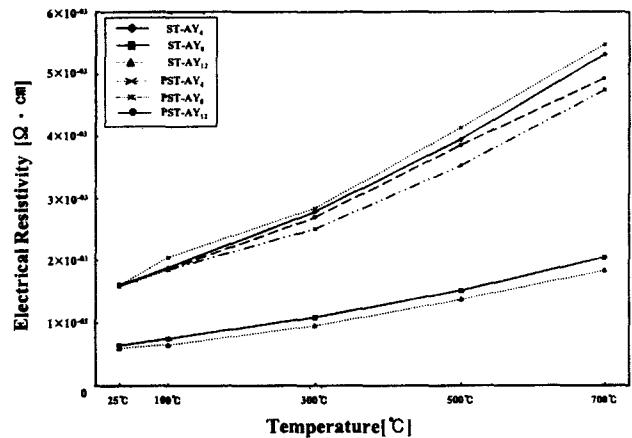


그림 9 전기저항률의 온도 의존성

Fig. 9 Temperature dependence of electrical resistivity

4. 결 론

β -SiC-TiB₂에 소결조제인 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 4, 8, 12 wt% 첨가하고, 휘발성이 강하여 잘 나타나지 않는 YAG상을 형성하기 위하여 소결온도를 SiC 세라믹 소결온도보다 100 °C ~ 300 °C 낮은 1800 °C에서 열처리 과정을 변화하여, 액상소결한 복합체의 물성적·기계적 및 전기적 특성을 연구한 결과 다음과 같다.

1. 가압열처리 소결체시편의 상대밀도는 모든시편이 97 % 이상이였으나 무가압열처리 소결체시편의 상대밀도에서는 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 12wt%에서 94.3 %이였으며, 4 wt% 시편에서는 84.1 %로 가장 낮게 나타났다.
2. 모든 시편은 β -SiC와 TiB₂간의 반응이 없었고, SiC는 3C 에서 6H polytype으로 변하여 β 상에서 α 상으로 상전이가 나타났다. YAG상은 모든 시편에서 나타났고, 파괴인성 값은 무가압 열처리 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 12 wt%에서 $7.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 가장 높게 나타났다. 이는 SiC 단일체

의 파괴인성보다 250 %가 증가된 값이다. $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 8 wt%와 12 wt%첨가시 가압 열처리 소결체 보다 무가압 열처리에서 파괴인성이 약간 높았다. 이는 가압 열처리시 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 반응으로 휘발 성분이 증가하여 YAG 상의 형성량이 감소하였기 때문이다.

3. 모든 시편은 방전가공이 가능하였고, Pauw법으로 전기 저항률을 측정한 결과, SiC 발열체의 단점인 1000℃ 이하의 NTCR 특성이 PTCR 특성으로 개선되었다. 전기 저항률은 25℃에서 4, 8, 12 wt% $Al_2O_3+Y_2O_3$ 첨가시, 가압 열처리 조건에서는 각각 1.6×10^{-3} , 1.59×10^{-3} , $1.62 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 를 나타내었고, 무가압 열처리 조건에서는 각각 1.6×10^{-3} , 6.5×10^{-4} , $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 를 나타내었다.
4. 상대밀도가 낮아질수록, 즉 기공률이 증가할수록 파괴인성치는 감소하였는데, 이것은 탄성계수 E가 체적분률의 기공률이 커지면 감소하기 때문이다. 그러나, 본 연구결과에 의하면 상대밀도가 92.3%이하에서는 파괴인성의 주요인자는 기공률이라 할 수 있지만, 그 이상의 상대밀도를 갖는 소결체에서는 크랙의 구동력을 낮출 수 있는 계면의 YAG량이 파괴인성에 더 큰 영향을 미치는 인자로 사료된다.

이러한 결과로부터 무가압 열처리한 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 12 wt% 첨가한 소결체가 가장 좋은 파괴인성특성을 나타내었다. 따라서, 파괴인성이 낮아 사용에 제한을 받았던 SiC 단일 발열체와 단위면적당 발열량이 낮은 제 2종 Ni-Cr 발열체 대신에 도전성 복합체를 세라믹 발열체로 사용하면 Ni-Cr보다 16배 높은 단위체적당의 발열량 및 파괴인성의 증진으로 인하여 상온 및 고온에서 응용이 가능하게 되었다.

참 고 문 헌

- [1] Seung Kun Lee and Chong Hee Kim, "Effect of α -SiC versus β -SiC Starting Powders on Microstructure and Fracture Toughness of SiC Sintered with $Al_2O_3+Y_2O_3$ Additives", *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 77, NO. 6, pp. 1655-1658, 1994.
- [2] R. A. Alliegro, L. B. Coffin, and J. R. Tinklepaugh, "Pressure-Sintered Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 39, NO. 11, pp. 386-389, 1956.
- [3] S. Prochazka and R. M. Scanlan, "Effect of Boron and Carbon on Sintering SiC", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 58, NO. 1-2, pp 72, 1975.
- [4] Seung-Hyunk Yim, Yong-Deok Shin, Jin-Young Ju, Se-Won Yoon and Joon-Tae Song, "Properties of β -SiC-TiB₂ Composites with $Al_2O_3+Y_2O_3$ additives", *Trans. KIEE.* Vol. 49 NO. 7, pp. 394-399, 2000.
- [5] Seung-Hyunk Yim, Yong-Deok Shin and Joon-Tae 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.
- [6] William D. Callister, "Materials Science and Engineering an Introduction", Fourth Edition, pp. 513, John Wiley & Sons, Inc. 1996.
- [7] 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.

- [8] L. J. Van der Paw "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shapes", *Philips Research Reports*, 13[1], pp. 1-9, 1958.
- [9] Yong Deok Shin, "Electric Discharge Machining of Hot-Pressed SiC-ZrB₂ Composites Ceramic", *Trans. KIEE.* Vol. 46, NO. 7, pp. 1062-1067, 1997.
- [10] Patricia A. Hoffman, "Thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composite", M. S Thesis, Department of Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University, 1992.
- [11] Jürgen Rödel, "Interaction Between Crack Deflection and Crack Bridging", *Journal of the European Ceramic Society*, 10, pp. 143-150, 1992.

저 자 소 개



신 용 덕 (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(공박). 1998년 PennState Univ. Visiting Professor. 현재 원광대 공대 전기전자공학부 부 교수

Tel : 0653-850-6736, Fax : 0653-850-6736
E-mail : ydshin@wonnms.wonkwang.ac.kr



임 승 혁 (任 承 爓)

1956년 12월 18일 생. 1980년 홍익대 전기공학과 졸업. 1984년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1995년 한국과학기술원 신소재공학과 박사과정수료. 현재 성균관대 대학원 전기전자컴퓨터공학부 박사과정 수료. 현재 한국전력 서울전력관리처 근무

Tel : 02-951-5202, Fax : 02-951-5202
E-mail : yimsh@dava.kepco.co.kr



송 준 태 (宋 竣 泰)

1952년 2월 15일 생. 1975년 연세대 전자공학과 졸업. 1977년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1981년 동 대학원 졸업(공박). 1985년~1986년 Rensselaer Polytechnic Institute Post Doc, 1997년~ 1998년 University of Surrey 교환교수. 1981년~현재 성균관대 공대 전기전자 및 컴퓨터공학부 교수

Tel : 0331-290-7105, Fax : 0331-290-7159
E-mail : jtsong@yurim.skku.ac.kr