

無加壓 Annealing한 SiC-TiB₂ 電導性 세라믹 複合體의 特性

論 文

52C-2-4

Properties of SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites by Pressureless Annealing

辛龍德* · 朱陳榮** · 崔光洙*** · 吳祥洙*** · 尹良雄*

(Yong-Deok Shin · Jin-Young Ju · Kwang-Soo Choi · Sang-Soo Oh · Yang-Woung Yoon)

Abstract - The mechanical and electrical properties of the hot-pressed and pressureless annealed SiC-TiB₂ electroconductive ceramic composites were investigated as functions of the liquid additives of Al₂O₃+Y₂O₃. The result of phase analysis for the SiC-TiB₂ composites by XRD revealed α -SiC(6H), TiB₂, and YAG(Al₅Y₃O₁₂) crystal phase. The relative density of SiC-TiB₂ composites was increased with increased Al₂O₃+Y₂O₃ contents. The fracture toughness showed the highest value of 6.04 Mpa · m^{1/2} for composites added with 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature. The electrical resistivity showed the lowest value of 6.2 × 10⁻³ Ω · cm for composite added with 16wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature. The electrical resistivity of the SiC-TiB₂ composites was all positive temperature coefficient resistance(PTCR) in the temperature ranges from 25°C to 700°C.

Key Words : Electroconductive, Pressureless Annealed, Liquid Additive YAG, Fracture Toughness, PTCR

1. 서 론

SiC 세라믹은 일반적으로 고상 소결방법을 통하여 약 1950~2100 °C에서 고온가압 소결방식으로 제조된다[1-3]. 현재는 소결 온도를 낮추기 위해서 Al₂O₃+Y₂O₃를 이용한 액상 소결 방법이 많이 연구 되고 있다 [4-5]. 그러나 액상 소결은 강한 휘발성 성분으로 인해 낮은 밀도값을 보이기 때문에 경도, 꺾임 강도 등의 기계적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생하지만, 단위 면적당 높은 발열량을 지닌 저항 발열체로서의 전기적 특성에는 오히려 좋은 영향을 미치는 경우가 발생한다[6].

SiC에 천이금속인 TiB₂ 39Vol.%를 첨가하고 액상소결 첨가제인 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가율을 변화하여 1800°C와 1750°C에서 소결한 복합체의 전기적 · 기계적 특성에 관한 연구가 보고된 바 있다. 그 연구 결과에 따르면 1750°C 액상소결의 고온 가압 소결 및 무가압 annealing을 통해 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가했을 때 가장 좋은 특성을 나타내고 있다[7].

본 연구에서는 SiC 고온 가압소결 온도보다 250~400°C 낮은 1700°C에서 액상 소결의 고온 가압소결 및 무가압 annealing을 통하여 SiC계 복합체의 상압 가능성과 PTCR

특성을 지닌 세라믹 발열체의 개발 가능성을 진단하기 위해 Al₂O₃+Y₂O₃ 첨가량을 변화시켰다. 또한 YAG가 복합체의 전기적 · 기계적 특성에 미치는 영향을 평가할 목적으로 XRD 분석, 상대밀도, 꺾임강도, Vicker's 경도, 파괴인성, SEM 및 Pauw법에 의한 전기저항률에 대하여 조사하였다.

2. 실험 과정

출발원료는 β -SiC(독일 H. C. Starck사, Grade BF12)에 TiB₂(독일 H. C. Starck사, Grade C)의 혼합비율 39Vol.%로 혼합하고, 이 혼합물에 8, 12, 16 wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃[Al₂O₃(Showa Chemical, Inc.사, 99.5%)와 Y₂O₃(Aldrich Chemical Company, Inc.사, 99.99%)]를 첨가하였다. 이렇게 준비된 시료는 아세톤과 SiC ball을 이용하여 잘 혼합시킨 후 80°C에서 6시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료는 60 mesh 망체로 sieve 하였다.

소결은 흑연 유도가열식 가압소결로(Astro, California, U.S.A)로 argon 분위기에서 그림 1에 나타난바와 같이 1700°C에서 4시간 annealing하여 시편을 각각 제조하였다.

SiC-TiB₂계 세라믹 복합체의 이론밀도는 β -SiC의 3.217g/cm³와 TiB₂의 4.48g/cm³ 그리고 Al₂O₃의 3.970g/cm³, Y₂O₃의 5.01g/cm³값을 이용하여 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용하여 아르키메데스법으로 sample당 8개 취하여 개당 40회 측정하였다.

소결시편의 상분석은 XRD(D/Max-3B, Rigaku, Japan)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 SEM (XL30S FEG, philips, Netherlands)를 이용하여 관찰하였다.

* 正 會 員 : 圓 光 大 電 氣 電 子 및 情 報 工 學 部 教 授 · 工 博

** 正 會 員 : 圓 光 大 電 氣 工 學 科 博 士 課 程

*** 準 會 員 : 圓 光 大 電 氣 工 學 科 碩 士 課 程

接受日字 : 2002年 8月 29日

最終完了 : 2002年 11月 30日

3. 결과 및 고찰

3.1 상분석 및 미세구조

그림 2에 나타난 바와 같이 상대 밀도는 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 높게 나타나고 있다. 이것은 소결 과정에서 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 Al_2O_3 간의 반응으로 인해 생성되는 Al_2O, SiO, CO 등의 성분이 휘발됨에 따라 나타난 기공을 YAG($Al_5Y_3O_{12}$)상이 형성되어 기공을 채워줌으로써 밀도가 증가하였다.[10]

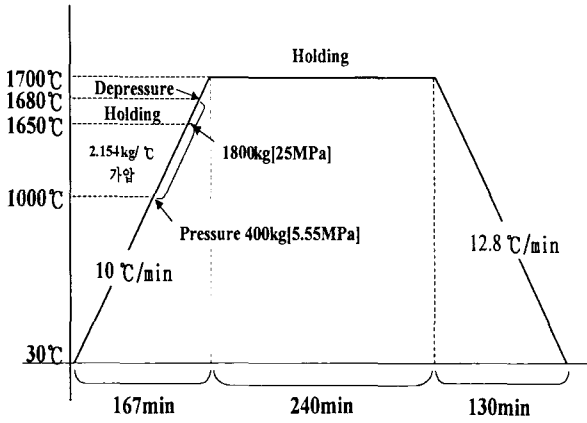


그림 1 시편제조를 위한 승온 및 냉각 프로그램
Fig. 1 Heating and cooling schedule for the preparation of sample

취임강도(modulus of rupture)는 시편크기 $3 \times 4 \times 25mm^3$ 로 하여, 10 μm 의 다이아몬드 분말로 표면을 최종 연마한 후 재료시험기(Instron, Model 4204)를 이용하여 각 시편당 3회 측정하였다.

경도 및 파괴인성 측정은 시편을 0.1 μm diamond uspension으로 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 10 kgf, 40 $\mu m/sec$, 유지시간은 10초로 하였으며, 각 시편당 5회 측정하였다. 파괴인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[8]식으로 계산하였다.

SiC-TiB₂계 세라믹 복합체의 전기저항률은 wire-EDM[9](Electro Discharge Machining)으로 가공한 시편을 5°C에서 700°C까지 Pauw법[9]으로 시편당 500회를 측정하여, 식 (1)로 전기저항률 ρ 를 계산하였다.

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

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.

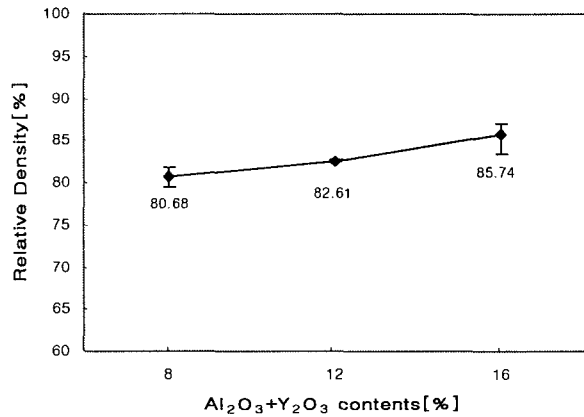
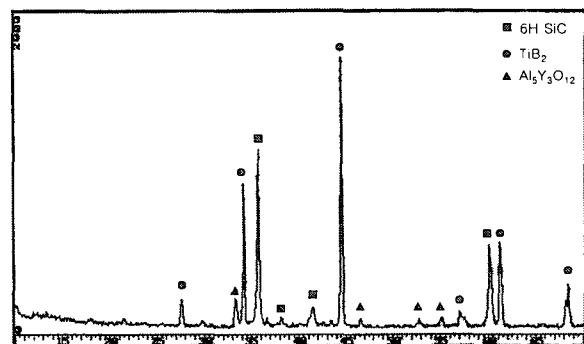


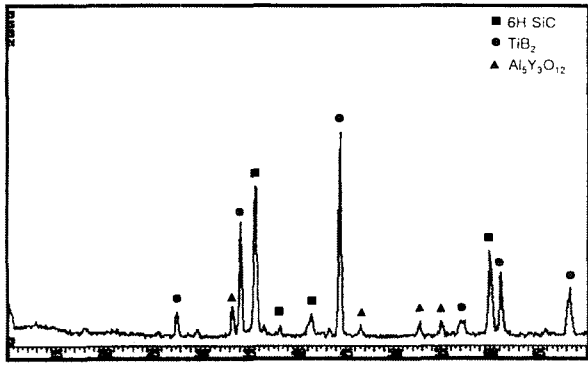
그림 2 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가한 SiC-TiB₂ 복합체의 상대 밀도
Fig. 2 Relative density of the SiC-TiB₂ composites with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents

그림 3의 XRD분석으로부터 TiB₂ 입자는 SiC 지지상에 2차상으로 존재하고 SiC와 TiB₂의 반응은 나타나지 않고 있다. 또한 액상 소결 조제인 Al_2O_3 와 Y_2O_3 가 반응하여 YAG상이 나타나고 있으며, 첨가량이 증가할수록 YAG상이 증가하는 현상을 나타내고 있다.

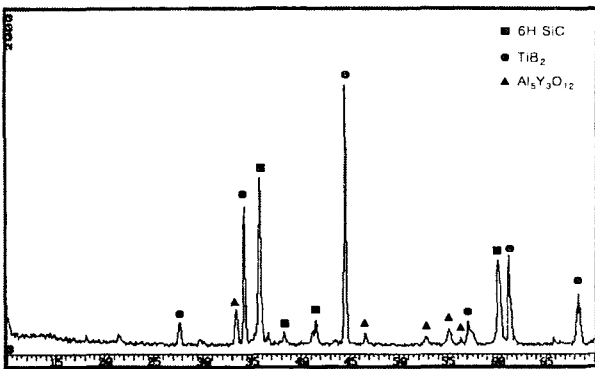
SiC는 β 상에서 α 상으로의 상전이가 나타나고 있다. 보통, 1950°C 이상에서 일어나는 상전이가 약 250~400°C 낮은 온도에서도 나타나는 것은 YAG상의 형성으로 비변형률 재료와 변형을 재료간의 내부에너지 차로 인한 구동력이 SiC 입자의 성장을 초래하였기 때문으로 사료된다.[11]



(a) 8wt%



(b) 12wt%



(c) 16wt%

그림 3 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가한 SiC-TiB₂ 복합체의 X선 회절분석
Fig. 3 X-ray diffraction analysis of the SiC-TiB₂ composites with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents

3.2 기계적 특성

Young's modulus는 그림 4에 나타난 바와 같이 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 밀도와 같이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 경도와 파괴인성은 그림 5에서와 같이 12wt%일 때 3.9Gpa와 6.04Mpa·m^{1/2}으로 가장 높게 나타나고 있다.

이러한 현상은 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 첨가량이 많을수록 YAG상이 형성되어 기공을 채워줌으로써 Young's modulus 증진이 나타나고 있다. 그러나 많은 양의 YAG상이 계면에 존재하여 계면결합력을 떨어뜨리는 요인으로 작용하여 YAG상의 cluster현상이 일어나 crack이 입계보다는 입내를 통과하여 구동력을 낮추기보다는 오히려 증가시킴으로써 파괴인성의 저하를 초래한 것으로 사료된다.

그림 6은 소결체의 파괴거동 SEM사진과 압흔을 나타낸 것으로 파괴인성 증진기구인 크랙 편향 현상과 가교 형태가 모든 시편에서 나타나고 있는데, 이는 α -SiC($4.36 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ at 20~1000 $^{\circ}C$)와 TiB₂($8.1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ at 20~2000 $^{\circ}C$)[12]의 열팽창계수의 차이로부터 생기는 고유 잔류 응력에 의해 일어나기 때문이다.[13]

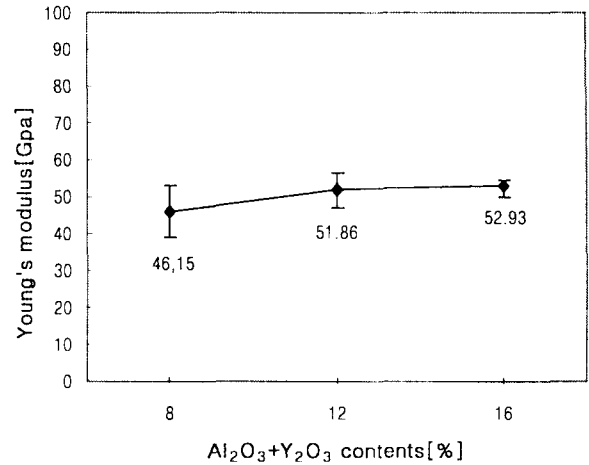


그림 4 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가한 SiC-TiB₂ 복합체의 Young's modulus

Fig. 4 Young's modulus of the SiC-TiB₂ composites with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents

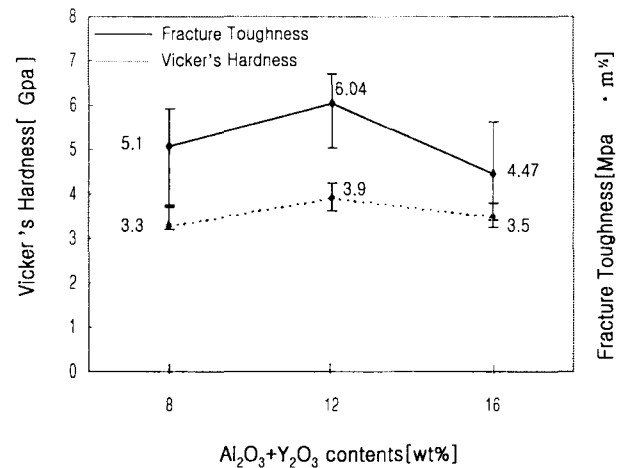


그림 5 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가한 SiC-TiB₂ 복합체의 파괴인성과 Vicker's 경도

Fig. 5 Fracture toughness and Vicker's hardness of the SiC-TiB₂ composites with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents

3.3 전기저항률

그림 7에 나타난 바와 같이 전기저항률은 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 양이 증가할수록 떨어지고 있는데, 이는 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 양이 증가할수록 상대 밀도가 증가되었기 때문으로 사료된다. 전기저항률은 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 양이 8, 12, 16wt%일 때 25 $^{\circ}C$ 에서 각각 3.27×10^{-2} , 1.96×10^{-2} , $6.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 로 나타내었고, 70 $^{\circ}C$ 에서 각각 4.93×10^{-2} , 3.91×10^{-2} , $1.83 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ 로 증가하는 PTCR 특성을 나타내고 있으며 각각의 저항온도계수는 7.52×10^{-4} , 1.47×10^{-3} , $2.82 \times 10^{-3}/^{\circ}C$ 로 나타나고 있다.

4. 결 론

Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량을 8, 12, 16wt%로 변화시켜 1700℃에서 4시간 동안 무가압 annealing한 SiC-TiB₂ 복합체의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) β-SiC와 TiB₂의 반응은 나타나지 않고 SiC는 6H polytype으로 변화하여 β상에서 α상으로 상전이를 보여주고 있으며 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 YAG(Al₃Y₃O₁₂) 상이 증가하는 현상과 함께 상대 밀도의 증가를 나타내고 있다.
- 2) Young's modulus는 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 증가하지만 경도 및 파괴인성은 12wt%일때 3.9Gpa, 6.04Mpa·m^{3/2}로 가장 높게 나타나고 있다.
- 3) Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 8, 12, 16wt%일 때, 25℃에서 전기저항률은 각각 3.27×10⁻², 1.96×10⁻², 6.2×10⁻³Ω·cm로 나타나고, 저항온도계수는 7.52×10⁻⁴/℃, 1.47×10⁻³/℃, 2.82×10⁻³/℃ 나타나고 있다.

이상과 같은 본 연구 결과에 의하면 일반적인 SiC 고상소결의 고온 가압 소결온도보다 약 250~400℃ 낮은 온도, 즉 1700℃에서 액상소결의 고온 가압 소결과 무가압 annealing을 통하여 제특성이 좋은 SiC계 도전성 세라믹 복합체를 제조할 수 있는바 상압소결의 가능성을 보여주고 있다.

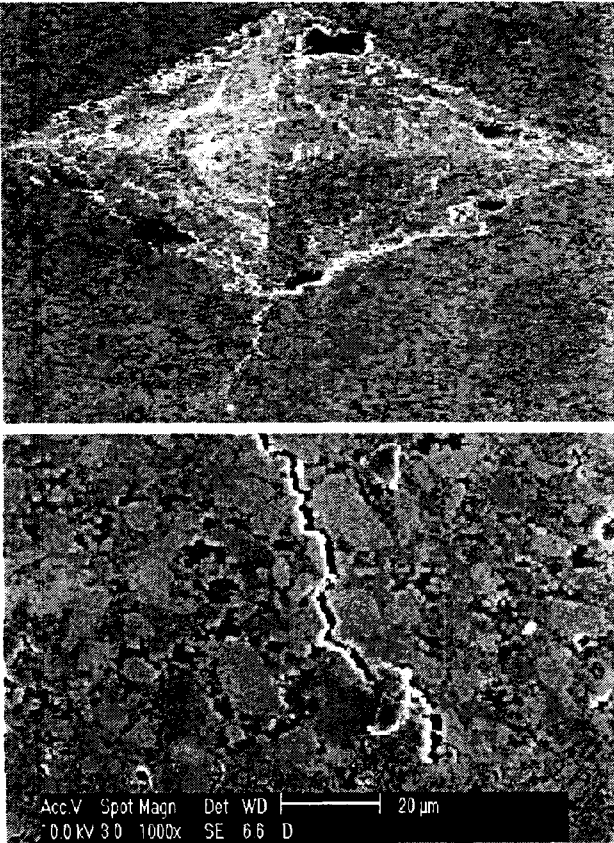


그림 6 SiC-TiB₂ 복합체의 압흔 및 파괴거동 SEM사진
Fig. 6 SEM micrographs of pressure trace and crack propagation of the SiC-TiB₂ composites

감사의 글

본 연구는 2002년도 원광대학교 교비연구비에 의해 지원됨

참 고 문 헌

- [1] 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.
- [2] F. F. Lange and T. K. Gupta, "Sintering of SiC with Boron Compounds" *J. Am. Ceram. Soc.,-Discussions and Notes*, Vol. 59, NO. 11-12, 537-538, 1976.
- [3] Yukio Takeda, Kousuke Nakamura, Kunihiro Maeda and Yasuo Matsushita, "Effects of Elemental Additives on Electrical Resistivity of Silicon Carbide Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[10], c-266-c-267, 1987.
- [4] Do-Hyeong Kim and Chong HeeKim, "Toughening Behavior of Silicon Carbide with Additions of Ytria and Alumina" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 735, pp.1431-34, 1990.

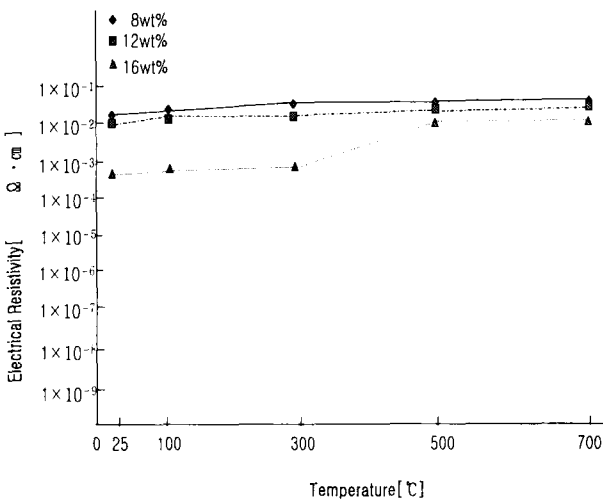


그림 7 SiC-TiB₂ 복합체의 전기 저항률의 온도 의존성
Fig. 7 Temperature dependence of electrical resistivity of the SiC-TiB₂ composites

- [5] Suresh Baskaran and John W. Halloran, "Fibrous Monolithic Ceramics: II, Flexural Strength and Fracture Behavior of the Silicon Carbide/Graphite System" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76 NO. 9, pp. 2217-2224, 1993.
- [6] 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.
- [7] Yong-Deok shin, Dong-Yoon Lee, "Estimation of the Properties for the SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites by YAG and Porosity" *Trans. KIEE*. Vol. 50 NO. 11, pp. 544-549, 2001.
- [8] 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.
- [9] M. Ramulu and M. Taya, "EDM machinability of SiCw/Al Composites" *Journal of Materials Science*. Vol. 24, pp. 1103-1108, 1989.
- [10] M. A. Mulla, V.D Krstic "Pressureless sintering of -SiC with Al₂O₃+Y₂O₃ additions" *J. Mat. Sci*. Vol. 29, pp. 934-938, 1994.
- [11] William D. Callister, "Materials Science and Engineering and Introduction" Fourth Edition, pp. 513, John Willy & Sons, Inc.1996.
- [12] 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.
- [13] Jürgen Rödel, "Interaction Between Crack Deflection and Crack Bridging" *Journal of the European Ceramic Society*, 10, pp. 143-150, 1992.



주진영 (朱陳榮)

1974년 5월 16일 생. 1997년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2002년 동 대학원 박사과정 수료. 2002년 1월~현재 한보 NISCO 기술연구소 연구원
Tel : 031-719-9889, Fax : 031-715-6262
E-mail: nympe@shinbiro.com



최광수(崔光洙)

1976년 3월 16일 생. 1999년 우석대 수학과 졸업. 2001년 8월~현재 원광대 공대 대학원 전기공학과 석사과정
Tel : 063-850-6736 Fax : 063-850-6736
E-mail: ksc9651@hanmail.net



오상수(吳祥洙)

1976년 5월 9일 생. 2002년 원광대 공대 전기전자공학부(전기전공) 졸업. 2002년 8월~ 현재 동 대학원 전기공학과 석사과정
Tel : 063-850-6736, Fax : 063-850-6736
E-mail: imp2759@hanmail.net



윤양웅 (尹良雄)

1941년 9월 25일 생. 1967년 전북대 공대 전기공학과 졸업. 1986년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1979년~현재 원광대 공대 전기전자 및 정보공학부 교수
Tel : 063-850-6733 Fax : 063-850-6733
E-mail: ywyoong@wonkwang.ac.kr

저자 소개



신용덕 (辛龍德)

1953년 11월 18일 생. 1983년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1983년~1988년 동대 연구 조교 및 강사. 1988년~1990년 계양전기(주) 중앙연구소 차장. 1991년 성균관대 대학원 전기공학과(공박). 1998년 PennState Univ. Visiting Professor.

현재 원광대 공대 전기전자 및 정보공학부 교수
Tel : 063-850-6736 Fax : 063-850-6736
E-mail: ydshin@wonkwang.ac.kr