

# 常壓燒結한 SiC-ZrB<sub>2</sub> 電導性 複合體의 微細構造와 特性에 미치는 In Situ YAG의 影響

論 文

55C-11-1

## Effect of In Situ YAG on Microstructure and Properties of the Pressureless-Sintered SiC-ZrB<sub>2</sub> Electroconductive Ceramic Composites

辛龍德<sup>†</sup> · 朱陳榮<sup>\*</sup>  
(Yong Deok Shin · Jin Young Ju)

**Abstract** - The present study investigated the influence of the content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintering additives on the microstructure, mechanical and electrical properties of the pressureless-sintered SiC-ZrB<sub>2</sub> electroconductive ceramic composites. Phase analysis of composites by XRD revealed mostly of  $\alpha$ -SiC(4H), ZrB<sub>2</sub>,  $\beta$ -SiC(15R) and In Situ YAG(Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>). The relative density and the flexural strength showed the highest value of 86.8[%] and 203[Mpa] for SiC-ZrB<sub>2</sub> composite with an addition of 8[wt%] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a sintering aid at room temperature respectively. Owing to crack deflection and crack bridging of fracture toughness mechanism, the fracture toughness showed 3.7 and 3.6[MPa · m<sup>1/2</sup>] for SiC-ZrB<sub>2</sub> composites with an addition of 8 and 12[wt%] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a sintering aid at room temperature respectively. Abnormal grain growth takes place during phase transformation from  $\beta$ -SiC into  $\alpha$ -SiC was correlated with In Situ YAG phase by reaction between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives during sintering. The electrical resistivity showed the lowest value of  $6.5 \times 10^{-3}$  [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ] for the SiC-ZrB<sub>2</sub> composite with an addition of 8[wt%] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a sintering aid at room temperature. The electrical resistivity of the SiC-ZrB<sub>2</sub> composites was all positive temperature coefficient(PTCR) in the temperature ranges from 25[°C] to 700[°C]. The resistance temperature coefficient showed the highest value of  $3.53 \times 10^{-3}$  [1/°C] for SiC-ZrB<sub>2</sub> composite with an addition of 8[wt%] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a sintering aid in the temperature ranges from 25[°C] to 700[°C]. In this paper, it is convinced that  $\beta$ -SiC based electroconductive ceramic composites for heaters or ignitors can be manufactured by pressureless sintering.

**Key Words** : Electroconductive ceramic composites, Pressureless-sintered, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintering additives, PTCR, In Situ YAG(Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>),

### 1. 서 론

SiC는 꺾임강도, 경도, 화학적 안정성과 산화 및 열충격 저항성등과 같은 많은 우수한 고온 특성을 지녔지만 낮은 파괴인성(2~3[Mpa · m<sup>1/2</sup>]) 때문에 광범위하게 응용하는 데에는 많은 제약을 받는다[1]. 또한 SiC는 강한 공유결합과 낮은 자기확산 계수 때문에 소결 조제 없이는 높은 소결밀도를 얻을 수 없고, 1,000[°C]이하에서는 전기 저항률이 부(負)저항온도계수이기 때문에 온도 상승과 함께 전류를 억제할 수가 없어 과열이 발생한다[2].

SiC 소결의 소결조제로써 Al, B 와 C를 사용하여 고상 소결법으로 1,950~2,100[°C]에서 제조되지만 소결온도가 너무 높다는 단점을 가지고 있다[2-5]. 이를 개선하기 위하여 고상 소결온도보다 상대적으로 200~300[°C] 낮은 소결온도의 액상소결(Liquid-Phase-Sintering, LPS)법이 현재 많이 연구되고 있다[6-9]. 이때 소결조제로써는 여러 가지 산화물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO와 질화물인 AlN등을 사용하여 LPS법으로 소결성을 높이고 파괴인성 값을 증진하도록 미세구조를 제어한다. 이러한 LPS법은 용해-재 응고과정을 통하여 elongated

SiC grain으로 성장되면서  $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC상으로 변화가 일어나게 된다[1-4]. 강화 상의 역할을 하게 된 elongated SiC grain은 crack bridging과 crack deflection을 도모하여 파괴인성을 증진 시킨다[5-6]. LPS-SiC의 액상은 소결 냉각 시에 입계에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>로부터 항상 결정화 되며 가끔 amorphous films가 나타나기도 한다[7].

천이금속의 붕화물인 ZrB<sub>2</sub>는 일반적으로 3,040[°C][10]의 고융점, 높은 경도, 우수한 내산화성, 열충격 저항, 열전도도 및 금속적인 도전성을 지녔지만, 공유결합으로 인한 저확산계수로 고온의 소결온도와 치밀화의 속도가 느려 오랜 소결시간이 요구되고, 낮은 가공성 등의 부족 점이 문제가 된다[7-9, 11].

액상 소결조제는 입자의 경계에서 물질의 확산을 가속화시키면서, 크랙의 진행과정을 방해하여 파괴인성과 상대밀도 증진을 가져오기도 하지만 강한 휘발성분으로 인한 저밀도 때문에 경도, 꺾임강도 등의 기계적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생한다[7, 12-18].

SiC를 기저로 한 ZrB<sub>2</sub> 또는 붕화물 금속의 복합체는 SiC에 비하여 적절한 저항 값, 正(+)저항 온도계수, 꺾임강도 와 파괴인성이 크고 약 1,200[°C]까지의 내산화성이 좋기 때문에 발열체 또는 점화기 제품에 이용될 가능성이 높다[2, 12, 19-21]. 순수 ZrB<sub>2</sub> 단일체는 1,200[°C]이상에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 강한 휘발성에 기인하여 산화가 실제 일어나지만 SiC를 첨가하면

<sup>†</sup> 교신저자, 正 會 員 : 圓光大學 電氣電子 및 情報工學部 教授 · 工博  
E-mail : ydshin@wonkwang.ac.kr

<sup>\*</sup> 正 會 員 : 圓光大學 電氣電子 및 情報工學部 博士課程  
接受日字 : 2006年 7月 3日  
最終完了 : 2006年 8月 24日

붕 규산염 유리가 외부 표면에 형성되고 계면의 산화 반응을 향한 시편 내부로의 침투를 저지하게 되어 훨씬 더 효과적인 산화 저항이 나타나기 때문에 1,500[°C]까지도 안전한 산화 특성을 갖게 된다[22-25]. 문헌 [2, 12]에서 발표한 전기전도성 복합체 SiC-ZrB<sub>2</sub>는 1,800[°C]~1950[°C]의 LPS 고온 가압 소결법을 사용하여 제조한 것으로 제조단가가 높고, 실제 형상에 가까운 제품의 제조가 곤란하다는 등의 문제점이 있다.

본 연구에서는 고온 가압 소결 법에 비해 제조단가가 낮고, 대량생산이 가능한 상압 소결 법을 이용하여 액상 소결조제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따라 제조한 SiC-ZrB<sub>2</sub> 도전성 복합체의 기계적, 전기적 특성 등을 평가하였다. 상대밀도, X-ray상 분석, 꺾임강도, vicker's 경도, SEM관찰, 파괴인성, 전기 저항률 및 저항온도계수를 조사하였고 상압 소결가능성을 진단하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 출발 원료 혼합 및 성형

본 실험에 사용된 원료는 β-SiC와 ZrB<sub>2</sub>는 각각 H. C. Starck Inc.의 Grade BF12와 Grade B 제품을 사용하였고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Showa Chemical Inc, Japan)와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich Chemical Company, Inc, USA)]를 이용하였다. 출발원료는 β-SiC 61[vol.%]에 ZrB<sub>2</sub> [39vol.%]를 혼합하고, 이 혼합물에 각각 4, 8, 12[wt%]의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(6 : 4 mixture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 첨가하였다. 이렇게 준비된 분말을 아세톤과 SiC ball을 이용하여 잘 혼합시킨 후 80[°C]에서 6시간동안 건조시켰다. 건조된 시료는 60mesh 망체로 sieve를 하였다. sieve된 분말을 상대 밀도의 50[%]까지 일축 가압하여 disc 모양의 green body를 성형하였다.

### 2.2 소결

β-SiC+39[vol.%]ZrB<sub>2</sub>에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 4, 8, 12[wt%]씩 각각 혼합하여 일축 가압된 성형체를 흑연 물드에 넣고 argon gas 분위기에서 소결시켰다. 소결방법은 그림 1에 나타난 바와 같이 1,800[°C]까지 분당 18.94[°C]로 승온하고, ZrB<sub>2</sub> grain성장과 β-SiC를 elongated grain으로 변형시키기 위하여 1,800[°C]에서 2시간 동안 annealing한 다음 분당 11.3[°C]로 냉각 시켰다. 본 논문에서는 61[vol.%] β-SiC에 39[vol.%] ZrB<sub>2</sub>를 혼합하고 이 혼합물에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 4, 8, 12[wt%]씩 첨가한 시편을 각각 SZ-AY<sub>4</sub>, SZ-AY<sub>8</sub>, SZ-AY<sub>12</sub>로 명명한다.

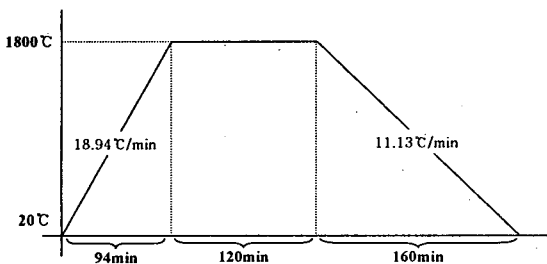


그림 1 SZ-AY<sub>4</sub>, SZ-AY<sub>8</sub> SZ-AY<sub>12</sub> 의 시편제조를 위한 승온 및 냉각 프로그램

Fig. 1 Heating & cooling schedule for preparation of SZ-AY<sub>4</sub>, SZ-AY<sub>8</sub> and SZ-AY<sub>12</sub>

### 2.3 물성 측정

β-SiC+39[vol.%]ZrB<sub>2</sub>에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 rule of mixture에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 Archimedes법으로 SZ-AY<sub>4</sub>, SZ-AY<sub>8</sub>와 SZ-AY<sub>12</sub> 각각 세 개의 시편을 취하여 각 sample당 10회 측정된 값의 평균을 취하였다. 소결시편의 상분석은 XRD(PW1700 system, Philips, U.S.A.)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 꺾임강도 측정이 끝난 각 시편의 파단면을 SEM(JSM-840A Jeol, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 꺾임강도(modulus of rupture)는 시편크기 3×4×25[mm<sup>3</sup>]로서 표면은 10[μm] diamond paste로 최종 연마 후 재료시험기(Instron, Model 4204, USA)를 이용하여 cross head speed 0.5[mm/min] 조건으로 곡강도 시험법(JIS R 1601)에 의해 3점 곡강도를 각 시편 당 3회 측정하였다. 가공의 결함으로 응력집중의 영향을 최소화 하기위하여 모든 시편의 가장자리를 둥근 모양으로 모서리를 가공하였다.

경도 및 파괴인성 측정은 시편을 0.1[μm] diamond suspension으로 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 10초로 하였으며, 각 시편 당 5회 측정하였다. 경도 및 파괴 인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw식으로 계산하였다.

### 2.4 전기 저항률 측정

β-SiC+39[vol.%]ZrB<sub>2</sub>에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가한 세라믹 복합체의 전기 저항률 ρ는 25[°C]에서 700[°C]까지 Pauw법[26]으로 시편 당 110회를 측정하여 식 (1)에 의해서 계산되었다. Pauw법에 사용된 시편은 선방전 가공기를 이용하여 wire-EDM[27](Electro Discharge Machining)으로 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<sub>BC</sub> : 단자 AD간에 전류 I<sub>AD</sub>를 흘렸을 때의 단자 BC간의 전압.

V<sub>CD</sub> : 단자 AB간에 전류 I<sub>AB</sub>를 흘렸을 때의 단자 CD간의 전압.

f : 보정계수(R<sub>1</sub>/R<sub>2</sub> < 1.5이면, f = 1).

d : 시료의 두께.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 상 분석 및 미세구조

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따라 SiC와의 반응으로 인해 생성되는 Al<sub>2</sub>O, YO, SiO, CO등의 휘발성 성분이 기공형성을 초래할 수 있고 액상반응으로 입계상의 In situ YAG

(Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)상이 형성될 수도 있다. 이중 가장 많은 휘발성 성분은 Al이고 annealing에 따라서 유리상과 In situ YAG 상을 용융 시킨다. SiO<sub>2</sub>는 SiC에 항상 포함되어 있기 때문에, 액상선과 공정선은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 상평형도에 따라서 변하며 치밀화와 최종 미세구조에 영향을 미친다[7, 13-16]. 표 1에 나타난 바와 같이 소결체의 수축률에서 SZ-AY<sub>12</sub> 일 때에 시편의 지름 수축률은 11[%]로 가장 낮고, 두께의 수축률은 13.8[%]로 가장 높게 나타나지만 체적 수축률은 SZ-AY<sub>8</sub>일 때와 같게 나타나고 있다.

표 1. SZ-AY<sub>4</sub>, SZ-AY<sub>8</sub>와 SZ-AY<sub>12</sub>의 수축률  
Table 1. Shrinkage ratio of SZ-AY<sub>4</sub>, SZ-AY<sub>8</sub> and SZ-AY<sub>12</sub>

	지름 수축률	두께 수축률	체적수축률
SZ-AY <sub>4</sub>	13.2[%]	12.5[%]	33.6[%]
SZ-AY <sub>8</sub>	13.6[%]	12.5[%]	33.8[%]
SZ-AY <sub>12</sub>	11[%]	13.8[%]	33.8[%]

상대밀도는 SZ-AY<sub>4</sub>, SZ-AY<sub>8</sub>, SZ-AY<sub>12</sub> 각각 세 개의 시편을 취하여 샘플 당 10회 실험한 측정값의 평균을 그림 2에 나타내었다.

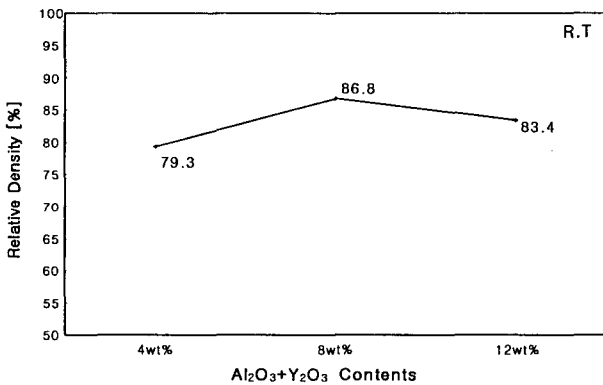


그림 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양의 변화에 따른 SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체의 상대밀도

Fig. 2 Relative density of the SiC-ZrB<sub>2</sub> composites with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

상압 소결시 고상 소결 온도보다 상대적으로 200~300 [°C] 낮은 온도의 LPS법이 적용되므로 가장 취약하게 나타나는 많은 기공을 In situ YAG상으로 충전 시킴으로서 밀도 증진을 피하기 위하여 첨가한 소결 조제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 8[wt%]인 SZ-AY<sub>8</sub> 일 때 SZ-AY<sub>4</sub>, SZ-AY<sub>12</sub>의 값 보다 7.5[%], 3.4[%] 더 높은 86.8[%]로 가장 높게 나타나고 있다. 이러한 이유는 SZ-AY<sub>12</sub>가 SZ-AY<sub>8</sub>보다 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 4[wt%] 더 많기 때문에 표 2의 EDS분석에 나타난 바와 같이 In Situ YAG상이 미세한 차이로 더 많게 나타나지만 In Situ YAG상이 나타나는 것 보다 소결과정 중 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 과다 첨가로 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 반응으로[14, 28] 인해 생성되는 Al<sub>2</sub>O, SiO, CO등의 휘발 성분 때문에 시편 내부의 기공 형성이 우선하였기 때문이다. 이것은 시편 내부 pore channel에서 높은 증기압을 유발시켜 액상 소결

시의 밀도화 과정에 중요한 역할을 하는 모세관력을 중화시키고, 그로 인하여 표 1에 나타난 수축률 현상의 둔화가 기공의 형성으로 나타난 것으로 사료된다.

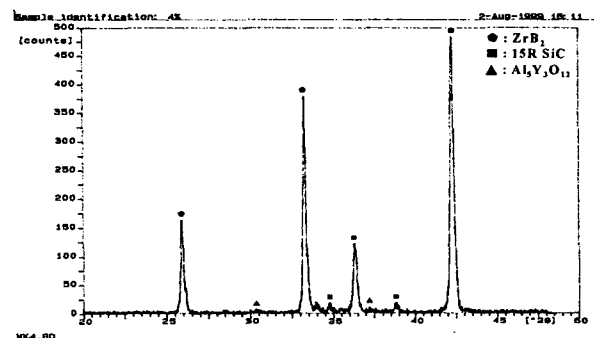
표 2. SZ-AY<sub>4</sub>, SZ-AY<sub>8</sub>와 SZ-AY<sub>12</sub>의 복합체의 EDS 분석  
Table 2. EDS analysis of SZ-AY<sub>4</sub>, SZ-AY<sub>8</sub> and SZ-AY<sub>12</sub> composites

Sample	SZ-AY <sub>4</sub> SZ-AY <sub>8</sub> SZ-AY <sub>12</sub>		
	Wt[%]	EL	MT
Si	28.504	29.103	27.879
Zr	26.409	23.388	24.862
Al	1.293	2.191	2.339
Y	0.715	1.583	1.858
O	43.079	43.735	43.063
Total	100.00[%]	100.00[%]	100.00[%]

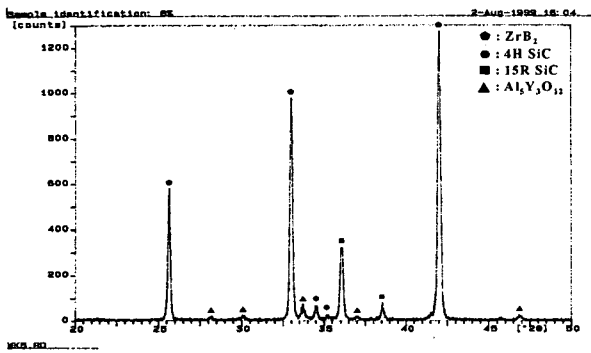
  

Sample	SZ-AY <sub>4</sub> SZ-AY <sub>8</sub> SZ-AY <sub>12</sub>		
	At[%]	EL	MT
Si	25.039	25.117	24.421
Zr	7.144	6.216	6.706
Al	1.183	1.969	2.133
Y	0.198	0.432	0.514
O	66.436	66.267	66.226
합계	100.00[%]	100.00[%]	100.00[%]

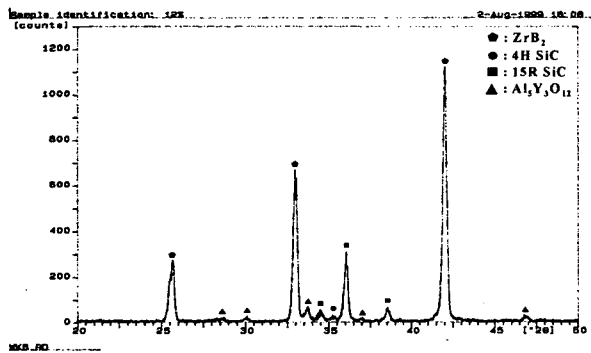
SiC는 입방정계의 β-SiC와 육방정계 및 능면정계인 α-SiC의 2가지 종류로 대별 할 수 있다. 결정구조의 기본은 SiC<sub>4</sub> 4면체 및 CSi<sub>4</sub> 4면체이며 Si와 C는 서로 등가 관계에 있다. SiC 소결체 대부분은 3C, 2H, 4H, 6H, 15R의 5종류 동질이상 중 어느 한 개 이상으로 되어 있다. β형은 1,500~1,600[°C] 저온 영역에서 생성하는 반면, α형은 생성온도 범위가 넓고, 통상 1,800~2,000[°C]이상 고온 영역에서 생성하는 고온안정형이다. β형은 1,800~2,000[°C]에서 α형으로 불가역적으로 전이를 개시하므로 소결시 온도제어가 충분히 요구된다[5, 17, 29]. 그림 3에서 나타난 바와 같이 XRD분석 결과 ZrB<sub>2</sub>입자는 SiC matrix상에 제 2차상으로 존재하고 SiC와 ZrB<sub>2</sub>의 반응은 일어나지 않았으며, 액상 소결을 위해 소결 조제로 첨가한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 액상 반응하여 In Situ YAG상이 SZ-AY<sub>4</sub>, SZ-AY<sub>8</sub>과 SZ-AY<sub>12</sub>에서 나타나고 있다.



(a) 4[wt%]



(b) 8[wt%]



(c) 12[wt%]

그림 3  $Al_2O_3+Y_2O_3$  양의 변화에 따른 SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체의 X선 회절분석

Fig. 3 X-ray diffraction analysis of the SiC-ZrB<sub>2</sub> composites with  $Al_2O_3+Y_2O_3$  contents

In Situ YAG상은 annealing 동안 plate-shaped 또는 elongated 형태로 grain 성장을 가속시켜 거칠어진 미세구조가 된다[4-5, 13-17, 29-30]. SiC는 주로 15R상이 나타나고, 4H polytype으로 변하여 β상에서 α상으로의 상전이라도 나타나고 있다. 시편제조를 위한 annealing 온도가 β→α-SiC형의 불가역적인 최고 온도보다는 상대적으로 200[°C] 낮은 온도이지만, LPS법이 적용되므로 In Situ YAG상이 나타나게 된바 상전이기가 나타난 것으로 생각된다. 이것은 SiC elongated grain의 성장이 β→α-SiC로 상전이 변화와 직접적으로 관계가 있음을 의미하기 때문이다.

문헌[31]은 β-SiC를 cold isostatically pressed(CIP) 2000[kgf/cm<sup>2</sup>]를 이용하여 소결온도 1,900~2,200[°C]까지 고상 소결방법으로 단일상 SiC를 제조하여 β→α-SiC로 상전이 형태의 연구를 수행하였다. 이러한 연구 결과는 그림 4에 나타난 바와 같이 소결온도에 따른 상변태 변화는 상온에서 주상인 3C가 2,000[°C]부근 까지는 주상이나 그이상의 온도에서 4H가 성장하였고, 2,200[°C] 부근에서는 거의 4H로 전이된 상태를 나타내고 있다. 그러나 6H상은 거의 변화를 나타내지 않고 있다. 여러 가지의 동질이상으로 존재하는 SiC의 각상에 대한 안정된 영역이라고 추정되는 온도에 접근하는 현상과 β→α-SiC로의 상전이는 소결온도가 약 2,000[°C] 이상에서 이루어지는 것을 볼 수 있다. 그림 5에서 나타난 바와 같이 2,100[°C]와 2,200[°C]에서 관찰한 미세구조에서도 이러한 현상을 확인 할 수가 있다.

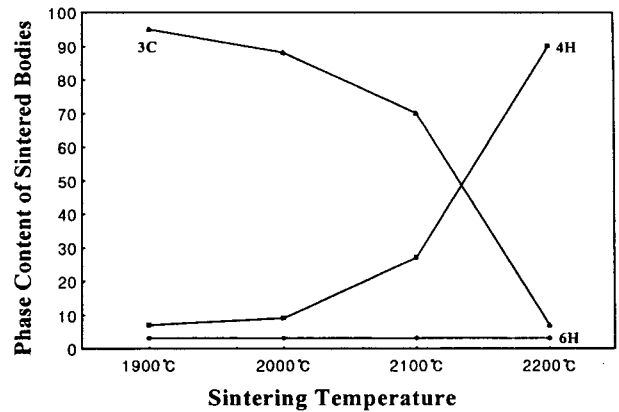
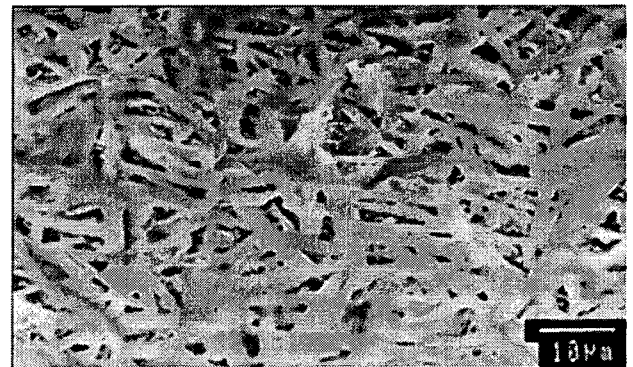
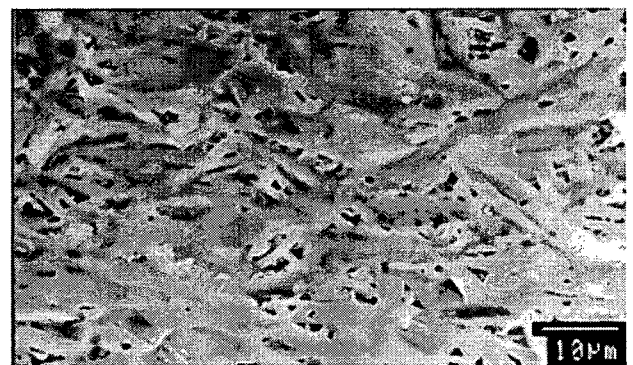


그림 4 소결온도에 따른 SiC상의 변태(Data from [31])

Fig. 4 SiC phase transformation with sintering temperature



(a) 2100[°C]



(b) 2200[°C]

그림 5 소결온도에 따른 SiC의 SEM 사진(Data from [31])

Fig. 5 SEM micrographs of SiC with sintering temperature

### 3.2 꺾임강도

그림 6에 나타난 바와 같이 실온에서의 꺾임강도 134~212[Mpa]은 기공 없는 각각의 단일상 SiC, ZrB<sub>2</sub>의 350~500[Mpa], 200~395[Mpa] 값보다는 낮게 나타나고 있다[8, 10, 32-33]. 꺾임강도는 열처리와 밀접한 grain 성장과 관계가 있고, 문헌에서[34-37] 보고된 바와 같이 annealing을 통하여 plate-shaped 또는 elongated 형태로 grain 성장을 가속시켜 미세구조가 거칠어지면 파괴인성은 증가하지만, 꺾임강도는 낮아진다. 파괴인성의 증가는 grain morphology 뿐만 아니라 제 2차상에 따라 다르게 나타난다. 제 2차상의 성분과

적절한 annealing이 이루어지면 grain의 과성장이나 나타나지 않아 미세구조가 보다 단단해 보이면서 꺾임강도가 낮아지는 것을 억제할 수가 있다.

그림 6은 각 시편 당 3회씩 3점 곡강도 시험법(JIS R1601)으로 실온에서 측정하여 꺾임강도의 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것인데, SZ-AY<sub>12</sub>가 134~140[Mpa]로 가장 낮게 나타나고, SZ-AY<sub>8</sub>는 SZ-AY<sub>4</sub>의 174~200[Mpa]보다 12~15[Mpa] 높은 189~212[Mpa]로 가장 높게 나타나고 있다. 이는 소결과정 중 탄소의 산소에 대한 높은 친화력으로 인한 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 반응으로 인해 생성되는 Al<sub>2</sub>O, SiO, CO등의 휘발 성분이 시편 내부에서 기공으로 존재하는 양이 SZ-AY<sub>8</sub>일 때 가장 적게 나타나고 있기 때문이다.  $\sigma_c = v_f \sigma_{SiC} + (1 - v_f) \sigma_{ZrB_2}$ 에 ( $v_f$ 는 SiC의 체적율) 의거하여 기공이 없는 SiC-ZrB<sub>2</sub>계 복합체의 꺾임강도 291.5~459.05[Mpa]와 비교하더라도 값이 낮게 나타나는 것은 기공, 입계의 변형 등의 영향 때문이라고 생각된다. 세라믹에서 꺾임 강도는  $\sigma = \sigma_0 \exp(-k\alpha)$ (여기서  $\sigma_0$ 는 어떠한 결함이 없는 재료의 꺾임강도이고,  $\alpha$ 는 잔류 기공이며  $k$ 는 상수)의 관계식을 갖는데, 위 식과도 잘 일치함을 알 수 있다[37]. annealing 후 미세구조의 기하학적 모양뿐 아니라 조성, 입계의 변형이 꺾임강도에 강한 영향을 미치고 있다고 여러 연구자들이 이미 정리하였다[38-39].

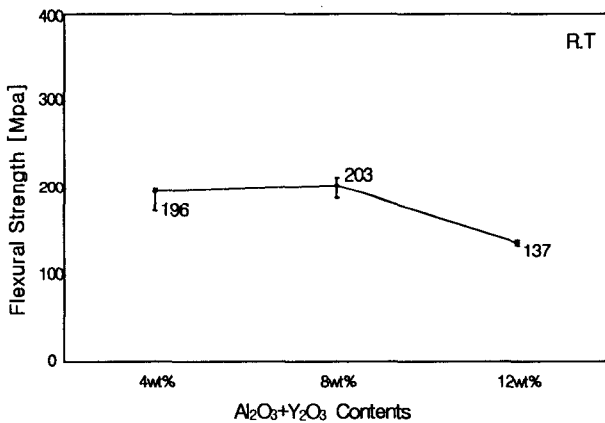


그림 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양의 변화에 따른 SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체의 꺾임강도

Fig. 6 Flexural strength of the SiC-ZrB<sub>2</sub> composites with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'s contents

3.3 경도 및 파괴인성

그림 7은 실온에서 Vicker's 압인법으로 측정하여 경도의 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것인데 SZ-AY<sub>8</sub> 일 때 5.16~5.39[Gpa]로 SZ-AY<sub>4</sub>의 4.50~4.77[Gpa], SZ-AY<sub>12</sub>의 4.99~5.24[Gpa]보다 높게 나타나고 있다. 이것은 SZ-AY<sub>8</sub> 일 때의 In Situ YAG 입계상이 SZ-AY<sub>4</sub>보다는 많고, 표 2의 EDS의 분석에 나타난 바와 같이 SZ-AY<sub>12</sub>보다 다소 적지만 상대 밀도가 더 높게 나타나기 때문이다. SZ-AY<sub>12</sub>일 때의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 가장 많아 In Situ YAG상이 많아지는 효과보다는 소결과정 중 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 반응으로 인해 생성되는 Al<sub>2</sub>O, SiO, CO등의 휘발 성분 때문에 시편 내부에서 기공 형성이 우선되었기 때문에 SZ-AY<sub>8</sub>의 경도 값보다 0.15~0.17[GPa] 더 작게 나타난 것으로 생각된다.

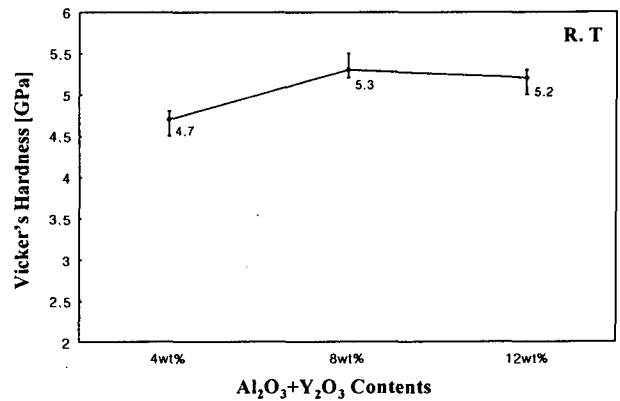


그림 7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양의 변화에 따른 SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체의 vicker's 경도

Fig. 7 Vicker's hardness of the SiC-ZrB<sub>2</sub> composites with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

그림 8은 실온에서 vicker's 압인 법으로 경도를 시편 당 5회씩 측정하여 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[40]의 식으로 파괴 인성치를 계산하여 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것이다.

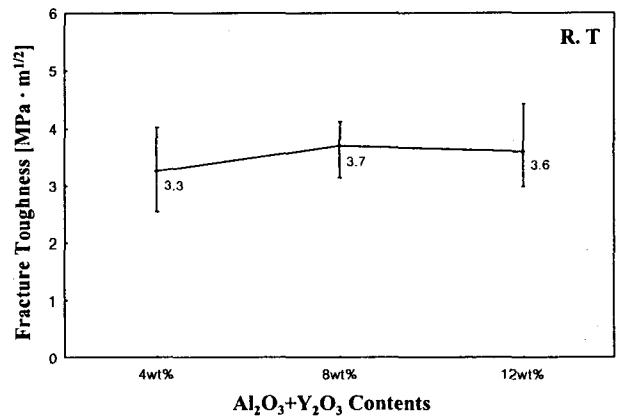
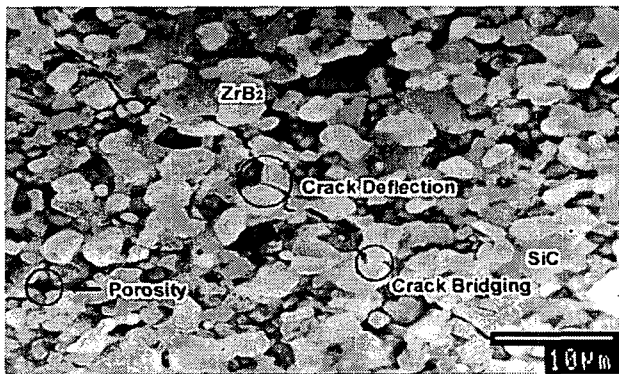


그림 8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양의 변화에 따른 SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체의 파괴인성

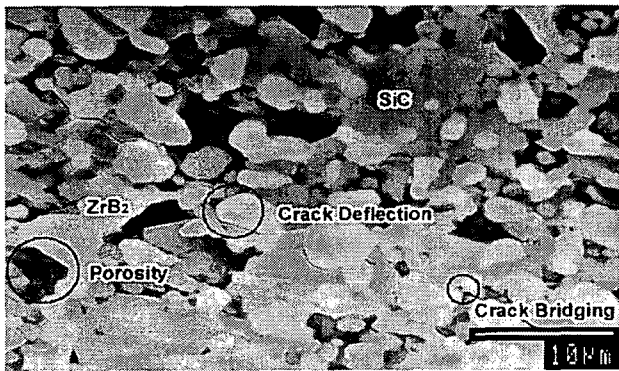
Fig. 8 Fracture toughness of the SiC-ZrB<sub>2</sub> composites with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 4, 8와 12[wt%]일 때 2.55~4.02, 3.14~4.13와 2.99~4.60[Mpa · m<sup>1/2</sup>]로 SZ-AY<sub>8</sub>일 때 약간 크게 나타나고 있으며, 표준편차가 가장 낮기 때문에 평균값 근처로 밀집되어지는 현상이 나타나고 있다. SZ-AY<sub>12</sub>의 꺾임강도가 SZ-AY<sub>8</sub>의 값보다 65~72[Mpa]만큼 훨씬 더 낮게 나타나는데도 파괴 인성치는 최저, 최고가 0.15, 0.47[Mpa · m<sup>1/2</sup>] 낮고 높게 나타나고 있다. 이것은 SZ-AY<sub>12</sub>의 기공이 SZ-AY<sub>8</sub>의 값보다는 높기 때문에 꺾임강도는 많이 낮지만 표 2의 EDS의 분석에 나타난바와 같이 In Situ YAG상의 량과 그림 9의 파괴거동이 거의 비슷하기 때문에 파괴인성치가 약간 낮게 나타난 것으로 사료된다. 이와 같은 실험 현상으로도 annealing을 통하여 plate-shaped 또는 elongated 형태로 grain 성장을 가속시켜 미세구조가 거칠어지면 파괴인성은 증가하지만, 꺾임강도는 낮아진다는 문헌의[4-5, 30,

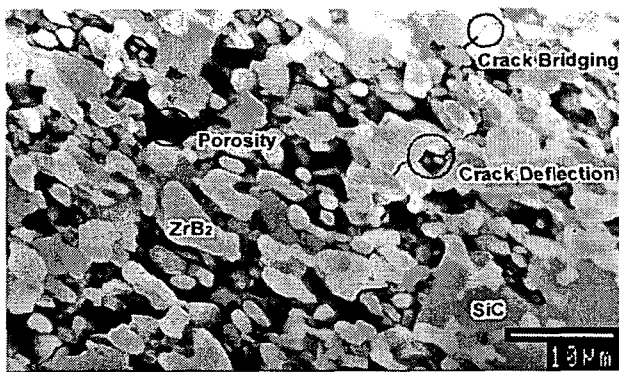
34-37] 내용을 확인시키고 있다. 많은 연구자들이 최적의 계면 강도가 파괴인성 증진에 더 효과적이고, grain의 형태보다도 제 2차상의 변형이 더 중요하다고 지적한바 있다[16, 18]. SiC grain과 입계 YAG상, 제 2차상 사이에 열팽창 계수 차이로 ( $\alpha_{YAG} : 6.9\sim 9.0 \times 10^{-6}/[^\circ\text{C}]$ ,  $\alpha_{ZrB_2} : 5.5\sim 5.9 \times 10^{-6}/[^\circ\text{C}]$ ,  $\alpha_{SiC} : 4.0\sim 5.8 \times 10^{-6}/[^\circ\text{C}]$ , 20~1,500[^\circ\text{C}]에서)[1, 10, 18, 39, 41-42] 입계에서 높은 잔류 인장응력이 유도되어 micro crack[6, 12]과 elongated-SiC grain[43-44]이 이루어지기 때문에 crack deflection과 crack bridging현상을 증진시킨다.



(a) 4 wt%



(b) 8 wt%



(c) 12 wt%

그림 9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양의 변화에 따른 SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체의 파괴거동

Fig. 9 SEM micrographs of the SiC-ZrB<sub>2</sub> composites with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

파괴 인성치는 SZ-AY<sub>8</sub>일 때 미세한 차이로 SZ-AY<sub>12</sub>보다 약간 높게 나타나는데 이것은 그림 9에 나타난 바와 같이 SiC의 grain이 elongated되어 파괴인성을 증가시키는 crack deflection과 crack bridging현상이 더 많이 나타나면서 직선적으로 지나는 입내파괴의 형태는 더 적게 나타나고 있고 기공이 더 낮게 나타나기 때문이다. 또한 SiC grain이 액상 존재 하에서 용해-재 응고과정에서 상전이에 의한 결정립의 형상이 등축립 조직에서 침상조직으로 변하며 상전이량이 많을수록 파괴인성치가 높게 나타난 것으로 잘 알려져 있다[4-5, 13-17, 29, 30]. 이러한 사실에 입각하여 그림 3에 나타난 바와 같이 SZ-AY<sub>4</sub>일 때 없던 4H SiC상이 SZ-AY<sub>8</sub>과 SZ-AY<sub>12</sub>일 때 나타나고 있다. 이와 같은 현상으로도 SZ-AY<sub>8</sub>의 파괴인성치가 높게 나타나고 있는 이유를 보완 설명할 수가 있다.

### 3.4 전기저항률

전기 저항률은 Pauw법[26]을 이용하여 세 가지 시편을 25[^\circ\text{C}]에서 700[^\circ\text{C}]사이의 온도 범위에서 측정하였으며, 그 결과를 그림 10에 나타내었다.

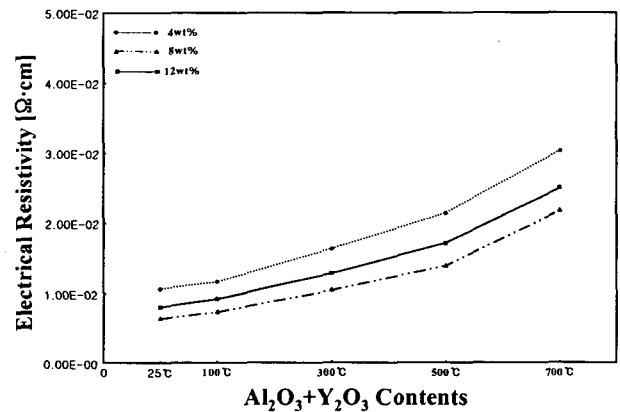


그림 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양의 변화에 따른 SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체의 전기 저항률의 온도의존성

Fig. 10 Temperature dependence of electrical resistivity of the SiC-ZrB<sub>2</sub> composites with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

SZ-AY<sub>4</sub>, SZ-AY<sub>8</sub>과 SZ-AY<sub>12</sub>의 전기 저항률은 25[^\circ\text{C}]에서 각각  $1.1 \times 10^{-2}$ ,  $6.5 \times 10^{-3}$ ,  $8.0 \times 10^{-3}$ [Ω·cm]을 나타내었고, 700[^\circ\text{C}]에서 각각  $3.0 \times 10^{-2}$ ,  $2.2 \times 10^{-2}$ ,  $2.5 \times 10^{-2}$ [Ω·cm]로 증가하는 PTCR 특성을 나타내고 있다. SZ-AY<sub>4</sub>, SZ-AY<sub>8</sub>과 SZ-AY<sub>12</sub>의 저항 온도계수는 각각  $2.56 \times 10^3$ ,  $3.53 \times 10^3$ ,  $3.15 \times 10^3$ [^\circ\text{C}]으로 상대밀도의 경향에 의존하는 것을 알 수가 있다. 전기 저항률이 SZ-AY<sub>4</sub>와 SZ-AY<sub>12</sub>가 SZ-AY<sub>8</sub>일 때 보다 높게 나타난 이유는 첨가제인 소결조제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 고온에서 액상 소결되는 과정 중에 휘발 성분이 발생하면서 기공이 많이 생성되어 상대밀도가 떨어졌기 때문이다. SZ-AY<sub>8</sub>일 때의 저항온도계수가 가장 높은 또 하나의 이유는 In Situ YAG상, ZrB<sub>2</sub>, SiC 각각의 열팽창 계수 중에서 ( $\alpha_{YAG} : 6.9\sim 9.0 \times 10^{-6}/[^\circ\text{C}]$ ,  $\alpha_{ZrB_2} : 5.5\sim 5.9 \times 10^{-6}/[^\circ\text{C}]$ ,  $\alpha_{SiC} : 4.0\sim 5.8 \times 10^{-6}/[^\circ\text{C}]$ , 20~1,500[^\circ\text{C}]에서)[10, 18, 34-37, 39, 41-42] 가장 큰 열팽창계수인 In Situ YAG상이 표 2의 EDS의 분석에 나타난바와 같이 소결 조제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의

첨가량이 휘발 성분의 발생보다는 더 우선되었기 때문이다.

전도기구는 참고문헌[45]에서 규명한 바와 같이 천이금속 물질인 제 2차상  $ZrB_2$  입자의 chain formation에 의해 grain 을 따라 흐르는 지배적인 전류와 입계전류이다. SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체들의 전기 저항률은 25[°C]에서 단일상 SiC( $\alpha_{SiC}$ : 0.1~1.8[ $\Omega \cdot cm$ ][45])보다는  $10^3$ 배 정도로 아주 작은 값이고, 단일상  $ZrB_2$ ( $\alpha_{ZrB_2}$ : 7~24 $\times 10^{-6}$ [ $\Omega \cdot cm$ ][10, 22, 45-46]) 보다는  $10^3$ 배 정도로 아주 큰 값을 나타내는 데 이것으로도 전기 저항률이 제일 낮은 제 2차상  $ZrB_2$  입자의 chain formation에 의해 전류가 흐른다는 것을 보완 설명할 수가 있다. 표 2의 EDS분석에 나타난 바와 같이 표면을 향한 액상의 이동과 열 반응 탄소의 감소에 기인한 액상의 연속적인 기공형성이 우선적인 것으로 나타난 상대밀도에 따라  $ZrB_2$  입자의 chain formation에 영향을 주어 전기 저항률이 다르게 나타난 것으로 생각된다. SiC 다결정체에서는 실온에서 전기 저항률이 0.1~0.13[ $\Omega \cdot cm$ ]인데 거의 800[°C]까지는 NTCR 특성으로 인하여 실온의 전기 저항률의 1/3값으로 떨어졌다가 그 이상의 온도부터는 서서히 전기 저항률이 증가되어 PTCR 특성이 나타난다[47]. 이와 같이 SiC 다결정체에서 나타나는 1,000[°C]이하에서의 NTCR 현상을 SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체인 SZ-AY<sub>4</sub>, SZ-AY<sub>8</sub>과 SZ-AY<sub>12</sub>에서는 상온에서부터 PTCR 특성으로 개선되었음을 알 수가 있다.

#### 4. 결 론

소결조제  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량을 4, 8, 12[wt%]로 변화시켜 1,800[°C]에서 상압 소결한 도전성 SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체의 특성을 연구 조사한 결과는 다음과 같다.

1)  $\beta$ -SiC와  $ZrB_2$ 의 반응은 나타나지 않고,  $\alpha$ -SiC(4H),  $\beta$ -SiC(15R)과 In Situ YAG( $Al_5Y_3O_{12}$ )상이 나타나고 있다. 소결조제  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 8[wt%]일 때의 상대밀도가 86.8[%]로 가장 높게 나타나며 12[wt%]일 때와 똑같이 상전이가 나타나고 있다.

2) 쥐임강도는 소결조제  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 8[wt%]일 때 203[Mpa]로 가장 높게 나타나고 있으며, 파괴인성은 12[wt%]일 때의 평균값 3.6보다 약간 높은 값 3.7[Mpa·m<sup>1/2</sup>]로 나타나고 있다.

3) 소결 조제  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 4[wt%]일 때는 미량 첨가로 소결과정 중 SiC와  $Al_2O_3$ 간의 반응으로 인해 생성되는  $Al_2O$ , SiO, CO등의 휘발 성분 때문에 시편 내부에서의 기공이 In Situ YAG상의 생성 보다 더 우선되기 때문에 제 특성이 가장 떨어진다.

4)  $ZrB_2$ 입자는 SiC matrix상에 제 2차상으로 존재하고 액상 소결을 위해 소결조제로 첨가한  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 은 액상 반응하여 In Situ YAG상이 모든 SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체에서 나타나고 있다. SiC는 주로 15R상이 나타나고 있고, 4H polytype으로 변하여  $\beta$ 상에서  $\alpha$ 상으로의 상전이라도 나타나고 있다. In Situ YAG상에 의한 SiC elongated grain의 성장이  $\beta \rightarrow \alpha$  SiC로 상전이 변태와 직접적으로 관계가 있음을 알 수가 있다.

5) 전기 저항률은 25[°C]에서 소결조제  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 4, 8, 12[wt%]일 때 각각  $1.1 \times 10^{-2}$ ,  $6.5 \times 10^{-3}$ ,  $8.0 \times 10^{-3}$  [ $\Omega \cdot cm$ ]을 나타내었고, 700[°C]에서 각각  $3.0 \times 10^{-2}$ ,  $2.2 \times 10^{-2}$ ,  $2.5 \times 10^{-2}$  [ $\Omega \cdot cm$ ]로 증가하는 PTCR 특성을 나타내고 있다.

이들의 저항 온도계수는 각각  $2.56 \times 10^{-3}$ ,  $3.53 \times 10^{-3}$ ,  $3.15 \times 10^{-3}$  / [°C]으로 상대밀도의 경향에 의존하는 것을 알 수가 있다.

따라서 고온 가압 소결법에 비해 제조단가가 낮고 대량생산이 가능한 상압 소결 법으로 SiC-ZrB<sub>2</sub> 전도성 세라믹 복합체를 제조할 수가 있다. 발열체 또는 점화기 제품에 이용될 가능성이 높은 SiC를 기저로 한 전도성 복합체의 소결 온도를 더욱 낮출 수 있는 LPS법 개발과 액상의 휘발성 증발 압력을 줄일 수 있는 CaO와[48] 같은 첨가제 연구가 필요하다고 본다.

#### 감사의 글

본 연구는 2005년도 원광대학교 BK 21 전자정보사업단 해외파견 연구비에 의해 지원됨

#### 참 고 문 헌

- [1] Da Chen, Xiao Feng Zhang and Robert O. Ritchie, "Effects of Grain-Boundary Structure on the Strength, Toughness, and Cyclic-Fatigue Properties of a Monolithic Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc., 83[8], pp. 2079-2081, 2000.
- [2] Y. D. Shin and J. Y. Ju "Properties and Manufacture of the  $\beta$ -SiC-ZrB<sub>2</sub> Composites Densified by Liquid-Phase Sintering", Trans. KIEE. Vol. 48C[2], pp. 92-97, 1999.
- [3] 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
- [4] 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.
- [5] Nitin P. Padture and Brian R. Lawn, "Toughness Properties of a silicon Carbide with an in Situ Induced Heterogeneous Grain Structure", J. Am. Ceram. Soc., 77[10], pp. 2518-2522, 1994.
- [6] Warren. J. MoberlyChan and Lutgard C. De Jonghe, "Controlling Interface Chemistry and Structure to Process and Toughen Silicon Carbide", Acta Materialia., 46[7], pp. 2471-2477, 1998.
- [7] L. K. L. Falk, "Microstructural Development during Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide Ceramics", Journal of the European Ceramic Society, 17. pp. 983-994, 1997.
- [8] Diletta. Sciti, Cesare. Melandri and Alida Bellosi, "Properties of ZrB<sub>2</sub>-Reinforced Ternary Composites", Advanced Engineering Materials, 6[9], pp. 775-781, 2004.

- [9] Mylene Brach, Diletta Sciti, Andrea Balbo and Alida Bellosi, "Short-Term Oxidation of a Ternary Composite in the System AlN-SiC-ZrB<sub>2</sub>", Journal of the European Ceramic Society, 25. pp. 1771-1780, 2005.
- [10] Cathleen Mroz, "Zirconium Diboride", J. Am. Ceram. Soc., Bull., 74[6], pp. 164-165, 1995.
- [11] Frederic Monteverde and Alida Bellosi, "Beneficial Effects of AlN as Sintering Aid on Microstructure and Mechanical Properties of Hot-pressed ZrB<sub>2</sub>", Advanced Engineering Materials, 5[7], pp. 508-512, 2003.
- [12] Y. D. Shin, J. Y. Ju and Ch. Hwang, "The Properties of  $\beta$ -SiC-ZrB<sub>2</sub> Electroconductive Ceramic Composites with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Contents", Trans. KIEE, Vol. 49C[9], pp. 516-521, 2000.
- [13] Guo-Dong Zhan, Rong-Jun Xie and Mamoru Mitomo, "Effect of  $\beta$ -to- $\alpha$  Phase Transformation on the Microstructural Development and Mechanical Properties of Fine-Grained Silicon Carbide Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 84[5]. pp. 945-950, 2001.
- [14] J. H. She and K. Ueno., "Densification Behavior and Mechanical Properties of Pressureless-Sintered Silicon Carbide Ceramics with Alumina and Ytria Additions", Materials Chemistry and Physics., 59, pp. 139-142, 1999.
- [15] D. Sciti and A. Bellosi, "Effects of Additives on Densification, Microstructure and Properties of Liquid-Phase Sintered Silicon Carbide", J. Mat. Sci. Lett., 35, pp. 3849-3855, 2000.
- [16] D. Sciti, S. Guicciardi and A. Bellosi, "Effect of Annealing Treatments on Microstructure and Mechanical Properties of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide", Journal of the European Ceramic Society, 21. pp. 621-632, 2001.
- [17] M. Nader, F. Aldinger and M. J. Hoffmann, "Influence of the  $\alpha/\beta$  Phase Transformation on Microstructural Development and Mechanical Properties of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide", J. Mat. Sci., 34. pp. 1197-1204, 1999.
- [18] J. Y. Kim, Y. W. Kim, Mitomo, M., Zhan, G. D. and Lee, J. G., "Microstructure and Mechanical Properties of  $\alpha$ -Silicon Carbide Sintered with Yttrium-Aluminum Garnet and Silica", J. Am. Ceram. Soc., 82[2], pp. 441-444, 1999.
- [19] Adam L., Chamberlain, William G. Fahrenholtz and Gregory E. Hilmas, "High-Strength Zirconium Diboride-Based Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 87[6], pp. 1170-1172, 2004.
- [20] Kristoffer Krnel, Diletta Sciti, Elena Landi and Alida Bellosi, "Surface Modification and Oxidation Kinetics of Hot-Pressed AlN-SiC-MoSi<sub>2</sub> Electroconductive Ceramic Composite", Applied Surface Science, 210. pp. 274-285, 2003.
- [21] Ken Takahashi and Ryutarao Jimbou., "Effect of Uniformity on the Electrical Resistivity of SiC-ZrB<sub>2</sub> Ceramic Composites", J. Am. Ceram. Soc., 70[12], pp. C369-C373, 1987.
- [22] F. Monteverde and A. Bellosi, "Oxidation of ZrB<sub>2</sub>-Based Ceramics in Dry Air", Journal of The Electrochemical Society, 150(11). pp. B552-B559, 2003.
- [23] Y. H. Koh, S. Y. Lee and H. E. Kim, "Oxidation Behavior of Titanium Boride at Elevated Temperatures", J. Am. Ceram. Soc., 84[1], pp. 239-241, 2001.
- [24] Mark M. Opeka, Inna G. Talmy, Eric J. Wuchina, James A. Zaykoski and Samuel J. Causey, "Mechanical Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds", Journal of the European Ceramic Society, 19. pp. 2405-2414, 1999.
- [25] Stanley R. Levine, Elizabeth J. Opila, Michael C. Halbig, James D. Kiser, Mrityunjay Singh and Jonathan A. Salem, "Evaluation of Ultra-High Temperature Ceramics for Aeropropulsion Use", Journal of the European Ceramic Society, 22. pp. 2757-2767, 2002.
- [26] L. J. Van der Pauw, "A Method Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shapes", Philips Research Reports, 13[1], pp. 1-9, 1958.
- [27] Y. D. Shin "Electric Discharge Machining of Hot-Pressed SiC-ZrB<sub>2</sub> Composites Ceramic", Trans. KIEE. Vol. 46[7], pp. 1062-1067, 1997.
- [28] Tor Grande, Hakson Sommerset, Eirik Hagen, Kjell wiik and Mari-Ann Einarsrud, "Effect of Weight Loss on Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc., 80[4], pp. 1047-1052, 1997.
- [29] Y. W. Kim, M. Mitomo, H. Emoto, J. G. Lee, "Effect of Initial  $\alpha$ -Phase Content on Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc., 81[12], pp. 3136-3140, 1998.
- [30] Y. W. Kim, M. Mitomo and H. Hirotsuru, "Microstructure Development of Silicon Carbide Containing Large Seed Grains", J. Am. Ceram. Soc., 80[1], pp. 99-105, 1997.
- [31] Y. D. Shin and J. Y. Ju "Phase Transformation and Mechanical Properties on Sintering Temperature of  $\beta$ -SiC Manufactured by Pressureless Sintering", Proceedings of the KIEE. Summer Annual Conference, pp. 1433-1435, 2001.
- [32] F. Monteverde, A. Bellosi and S. Guicciardi, "Processing and Properties of Zirconium Diboride-based Composites", Journal of the European Ceramic Society, 22. pp. 279-288, 2002.
- [33] J. B. Hurst and S. Dutta, "Simple Processing Method for High-strength Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc., 70[11]. pp. C303-C308, 1987.



- [34] Y. W. Kim, W. J. Kim and D. H. Cho, "Effect of Additive Amount on Microstructure and Mechanical Properties of Self-reinforced Silicon Carbide", *J. Mater. Sci. Lett.*, 16. pp. 1384-1386, 1997.
- [35] Kim, J. Y., Kim, Y. W., Lee, J. G., and Cho, K. S., "Effect of Annealing on Mechanical Properties of Self-reinforced alpha-Silicon Carbide", *J. Mat. Sci.*, 34. pp. 2325-2330, 1999.
- [36] V. A. Izhevskiy, L. A. Genova, A. H. A. Bressiani and J. C. Bressiani, "Microstructure and Properties Tailoring of Liquid-Phase Sintered SiC", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 19. pp. 409-417, 2001.
- [37] Weimin Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang and Runzhang Yuan, "Influence of Hot Pressing Sintering Temperature and Time on Microstructure and mechanical Properties of TiB<sub>2</sub> Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 22. pp. 1045-1049, 2002.
- [38] J. Ihle, M. Herrmann and J. Alder, "Phase Formation in Porous Liquid Phase Sintered Silicon Carbide: Part III: Interaction between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC", *Journal of the European Ceramic Society*, 25, pp. 1005-1013, 2005.
- [39] Irene M. Peterson and Tseng Ying Tien, "Effect of the Grain Boundary Thermal Expansion Coefficient on the Fracture Toughness in Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78[9], pp. 2345-2352, 1995.
- [40] A. G. Evans and T. R. Wilshaw, "Quasi-Static Solid Particle Damage in Brittle Solids-1. Observation Analysis and Implications", *Acta Metallurgica*. Vol. 24, pp. 939-956, 1976.
- [41] Guo-Jun Zhang, Zhen-Yan Deng, Naoki Kondo, Jian-Feng Yang and Tatsuki Ohji, "Reactive Hot Pressing of ZrB<sub>2</sub>-SiC Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83[9], pp. 2330-2332, 2000.
- [42] Neil N. Ault and John T. Crowe, "Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc., Bull.*, 74[6], pp. 150-151, 1995.
- [43] G. Rixecker, I. Wiedmann, A. Rosinue and F. Aldinger, "High-Temperature effects in the Fracture Mechanical Behaviour of Silicon Carbide Liquid-Phase-Sintered with AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additives", *Journal of the European Ceramic Society*, 21. pp. 1013-1019, 2001.
- [44] Lee, J. K., Tanaka, H. and Kim, H., "Movement of Liquid Phase and the Formation of Surface Reaction Layer on the Sintering of β-SiC with an Additive of Yttrium Aluminium Garnet", *J. Mat. Sci.*, 15. pp. 409-411, 1996.
- [45] Y. D. Shin, J. Y. Ju, J. S. Kwon, "Electrical Conductive Mechanism of Hot-pressed α-SiC-ZrB<sub>2</sub> Composites", *Trans. KIEE*, Vol. 48C[2], pp. 104-108, 1998.
- [46] C. Monticelli, F. Zucchi, A. Pagnoni and M. Dal Colle, "Corrosion of a Zirconium/Silicon Carbide Composite in Aqueous Solutions", *Electrochimica Acta*, 50, pp. 3461-3469, 2005.
- [47] Akira Kondo, "Electrical Conduction Mechanism in Recrystallized SiC", *Journal of the Ceramic Society of Japan. Int. Edition*, Vol. 100, pp. 1204-1208, 1993.
- [48] Hui Gu, Takayuki Nagano, Guo-Dong Zhan, Mamoru Mitomo and Fumihiko Wakai, "Dynamic Evolution of Grain Boundary Films in Liquid-Phase-Sintered Ultrafine Silicon Carbide Material", *J. Am. Ceram. Soc.*, 86[10], pp. 1753-1760, 2003.

## 저 자 소 개



### 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, 2005년 Pennsylvania State Univ. Visiting Professor. 현재 원광대 공대 전기전자 및 정보공학부 교수  
Tel : 063-850-6736  
Fax : 063-850-6736  
E-mail : ydshin@wonkwang.ac.kr



### 주진영(朱陣榮)

1974년 5월 16일 생. 1997년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사) 2002년 동 대학원 박사과정 수료. 2002년~2006년 4월 한보 NISCO 기술연구소. 현재 원광대학교 공대 전기전자 및 정보공학부 박사과정  
Tel : 063-850-6736  
Fax : 063-850-6736  
E-mail : nympe1052@paran.com