

電導性 SiC-ZrB₂ 複合體의 特性

°신용덕
圓光大學校 工科大學 電氣工學科

*박용갑
鮮文大學校 工科大學 材料工學科

Properties of Electro-Conductive SiC-ZrB₂ Composites

°Yong Deok Shin
Dept. of Elec. Eng., Wonkwang Univ. *Yong Kap Park
Dept. of Mat. Sci. and Eng., Sunmoon Univ.

Abstract

Dense SiC-ZrB₂ electro-conductive ceramic composites were obtained by hot pressing for high temperature structural application.

The influences of the ZrB₂ additions on the mechanical and electrical properties of SiC-ZrB₂ composites were investigated. Samples were prepared by adding 15, 30, 45 vol.% ZrB₂ particles as a second phase to a SiC matrix.

Sintering of monolithic SiC and SiC-ZrB₂ composites were achieved by hot pressing under a 10⁻⁴ torr vacuum atmosphere from 1000 to 2000°C with a pressure of 30 MPa and held for 60 minutes at 2000°C. SiC and SiC-ZrB₂ samples obtained by hot pressing were fully dense with the relative densities over 99%. Flexural strength and fracture toughness of the samples were improved with the ZrB₂ contents. In the case of SiC sample containing 30vol.% ZrB₂, the flexural strength and fracture toughness showed 45% and 60% increase, respectively compared to those of monolithic SiC sample. The electrical resistivities of SiC-ZrB₂ composites were measured utilizing the four-point probe method and they decreased significantly with increasing ZrB₂ contents. The resistivity of SiC-30vol.% ZrB₂ showed 6.50×10⁻⁴Ω·cm.

1. 서 론

탄화규소는 열적, 화학적으로 안정한 화합물로서 열전도성, 열충격 저항성이 우수할 뿐 아니라 기계적 강도가 크기 때문에 고온구조재료로서 유망한 소재이다. 이러한 특성을 이용하여 밸브, 미케니칼 실, 열교환기, 발열체, 절삭기 등 각종 산업용 부품으로의 이용분야가 확대되고 있다.

그러나 SiC 세라믹스는 난소결성이며 낮은 파괴인성, 높은 경도인 난가공성 등의 결점이 있다. 따라서 이러한 결점을 보완하기 위하여 소결방법 개선과 입자^{1,2)}나 위스커^{3,4)} 등을 보강한 복합체를 제조함으로써 특성을 향상시키고 있다. 특히 SiC 소재에 전도성 입자를 균일하게 분포시킨 복합체는 전도성이 우수하여 발열체, 전자부품으로의 이용에 대한 관심이 확대되고 있다.

또한 SiC는 내마모성이 크기 때문에 난가공성이며 복잡한 형상 가공이 어렵기 때문에 사용에 제한을 받고 있다. 이러한 난가공성 소재도 복합화로 전도성을 부여함으로써 용이하고 정밀하게 가공할 수 있는 방전가공법을 적용할 수 있다.⁵⁾ 본 연구에서는 탄화규소의 난소결성을 고려하여 소결조제가 함유된 α-SiC를 사용하였으며 ZrB₂ 분말을 15vol.%, 30vol.%, 45vol.% 첨가한 후 고온가압 소결하였다. ZrB₂는 SiC에 고용하지 않고 고용점, 고경도, 저 전기저항성의 특성을 갖고있다. 따라서 고온구조재료나 ZrB₂의 전도성을 이용한 각종 전극류 및 발열체 등의 전도성 세라믹스의 적용을 목적으로, SiC-ZrB₂의 치밀한 복합체 제조와 ZrB₂의 첨가량에 따른 기계적, 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 출발원료 및 혼합

본 실험에서 사용된 α-SiC 분말과 첨가제인 ZrB₂ 분말은 (특) HCST 사의 산업용 분말을 사용하였다. α-SiC는 소결조제로 B(3wt.%)와 C(0.5wt.%)가 혼합된 분말이며 평균입경은 0.5 μm, 비표면적은 15 m²/g이다. 이 분말은 성형성을 좋게하기 위하여 분무건조한 구상입자로서 granule size가 150μm 이하이다. α-SiC와 ZrB₂ 분말을 각각 부피분율에 따라 아세톤 용액으로 폴리우레탄 jar에서 SiC 불을 사용하여 24 시간 습식 불침침한 후 건조하였다. 건조 후 용집체를 없애기 위하여 100 μm 이하로 임도조절하였다. 임도조절한 분말은 유기결합제를 제거하기 위하여 탈지로를 이용, 700°C, 질소분위기하에서 6 시간동안 탈지시켰다.

2.2 소 결

소결은 고온가압 소결법으로 행하였다. SiC 단일 분말 및 SiC-ZrB₂ 혼합 분말을 내부부 graphite foil로 둘러싼 φ 60mm, L 150mm 크기의 흑연 몰드에 넣고 흑연유도가열식 가압소결로 (Vacuum Industry, U.S.A.)에서 진공도 10⁻⁴ torr 조건하 상온에서 1000°C 까지 40°C/min, 1000~2000°C까지 20°C/min의 승온속도로 가열하였다. 압력은 상온에서 1000°C 까지 5 MPa로 유지시킨 후 1000°C~2000°C 까지 매 200°C 승온할 때 5 MPa로 승압한 후 2000°C에서 60 분간 유지시켰다. 냉각과 강압은 승온, 승압의 반대조건으로 하였으며 1000°C 이후에는 로냉시켰다.

사용한 Hot-pressing 기의 개략도를 Fig.1에 나타내었다.

2.3상분석 및 물성측정

소결시편의 상분석은 X-ray diffractometer (Phillips, U.S.A.)을 이용하여 분석하였다. 미세구조는 각시편의 격입강도 측정이 끝난 시편을 파괴면과 엇칭면을 SEM(JSM-840A Jeol, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

소결밀도는 조건당 6개의 시편을 아르키메데스법으로 측정하여 평균하였다. 격입강도는 시편 크기가 3mm×4mm×35mm로써 표면은 10 μm의 diamond paste로 최종 연마 후 재로시험기 (MTS, new 810, U.S.A.)를 이용하여 상부지지대 10 mm, 하부지지대 30 mm, cross head speed 0.5 mm/min의 조건으로 4점 곡강도를 측정하였다.

경도 및 파괴인성 측정은 시편을 0.1 μm diamond suspension으로 최종 경면가공한 후 비커스 미소경도시험기(Matsuzawa, Model DVK-2S, Japan)을 이용하여 압입법(Indentation Method)으로 측정하였다. 가한 하중은 20 kgf, load speed 40 μm/sec, 유지시간은 10 초로 하였으며, 각 시편당 10회 측정하여 평균하였다. 경도 및 파괴인성치는 Lawn & Fuller⁶⁾가 제시한 다음 식(1)에 의해 구하였다.

$$Hv = 1.854 \frac{F}{D^2}$$

$$K_{IC} = \frac{1}{\pi^{3/2} \tan \theta} \cdot \frac{P}{C^{3/2}} \dots \dots \dots (1)$$

여기서, Hv : Vicker's Hardness (kgf/mm²)
K_{IC}: Toughness (MPa·m^{3/2}) F : Load(Kg)

D : Diamond indenter P : Load(Kg)
C : Half crack(μm) θ : 68°

한편 파괴거동을 관찰하기 위하여 파괴인성 측정시편을 엿칭하여 SEM으로 관찰하였다.

2.4 전기저항 측정

전기저항 측정은 전기저항측정장치(4-Point probe, sheet resistivity 5mΩ/sq~500kΩ/sq, Model CMT-SR1000)를 이용하였다. 시편 크기는 30mm×40mm×5mm인 사각형이며 측정표면을 1μm diamond paste로 경면연마 후 초음파세척하였다. 본 실험공정에 대한 개략도를 Fig.2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상분석

SIC 단일상 및 30vol.% ZrB₂ 소결체의 X선 회절분석도를 Fig.3에 나타내었다. α-SIC 상은 4H와 6H상으로 되어 있으며 6H상이 주상으로 나타나고 있다. 복합소결체의 경우 SIC와 ZrB₂ 상 이외에는 다른상을 확인할 수 없었다. 따라서 SIC와 ZrB₂의 고온반응은 X-ray 분석결과 나타나지 않아 3차상은 존재하지 않는 것으로 확인되었다.

3.2 소결 및 미세조직

SIC 단일상 및 ZrB₂ 함량을 변화시킨 혼합물을 2000°C, 30MPa로 가압소결한 결과 모두 99% 이상의 상대밀도를 갖는 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. Fig.4는 파단면, Fig.5는 30vol.% ZrB₂의 back scattering SEM 사진이다. SIC 단일상의 경우 입자가 균일하고 치밀한 조직을 보여주고 있다. 15~45vol.% ZrB₂ 첨가 시편들은 하얀 입자가 ZrB₂, 회색 매트릭스 부분이 SIC를 나타내고 있으며 ZrB₂가 2차상으로 균일하게 분포되어 있다. 매트릭스와 첨가 ZrB₂ 입자 사이의 계면 debonding의 흔적이 결합된 치밀한 소결체를 보여주고 있다. 45vol.% ZrB₂ 첨가한 시편사진(Fig.4 d)에서 보는 바와 같이 ZrB₂의 첨가량이 많아짐에 따라 ZrB₂의 입자가 커지는 현상을 볼 수 있다. 이것은 ZrB₂의 첨가량이 많아짐에 따라 소결에 앞서 이미 ZrB₂ 입자들이 응집되었기 때문이라고 생각된다. 또한 ZrB₂는 입자 크기가 3μm로써 SIC 입자보다 크기 때문에 입자와 입자가 붙을 확률이 많은 것도 응집의 한 원인으로 생각된다. 따라서 이러한 응집을 피하기 위해서는 첨가 입자의 크기가 작고 균일한 분산이 필요하다.

3.3 특성평가

3.3.1 꺾임강도

꺾임강도는 3mm×4mm×35mm의 시편을 상부지지대 거리가 10mm, 하부지지대 거리가 30mm인 4점 곡강도 시험으로 측정하였다. Fig.6에 꺾임강도 값을 최고, 최저 및 평균값으로 나타내었다. 소결밀도에서 나타난 바와 같이 꺾임강도는 SIC 단일상이 나타내는 315 MPa보다 15vol.% 첨가시 19%, 30vol.% 첨가시 45%, 45vol.% 첨가시 27%의 증가를 보였다. 15vol.%와 30vol.% ZrB₂ 첨가시 ZrB₂가 SIC 매트릭스에 균일하게 분포된 치밀한 소결체로써 SIC 단일상보다 ZrB₂ 함량이 증가할수록 강도가 증가하지만 45vol.% ZrB₂ 소결체는 강도가 다시 감소함을 보였다. 이것은 ZrB₂ 입자가 서로 응집되어 커지므로써 균일한 분포를 이루지 못해 일어나는 응집체가 균열원인(crack origin)으로 작용하여 강도가 다시 감소하는 것으로 생각된다. 일반적으로 특성향상을 위한 복합체는 계 2상의 첨가량 분산 정도에 크게 좌우된다. 첨가량이 많을 경우 보고¹⁾에 의하면 혼합과정에서 첨가입자가 뭉치는 현상으로 오히려 소결밀도와 강도 저하를 가져온다.

3.3.2 경도 및 파괴인성

경도 및 인성은 비커스 압입법에 의해 측정하였으며 Fig.7에 경도 및 파괴인성 값의 평균치를 나타내었다. Fig.7에서 보면 ZrB₂ 함량이 증가할수록 경도값은 감소하고 파괴인성은 증가하고 있다. SIC 단일상의 평균 인성치는 2.85 MPa·m^{3/2}이지만 ZrB₂를 15vol.% 첨가시 3.38 MPa·m^{3/2}, 30vol.% 첨가시 4.55 MPa·m^{3/2}, 45vol.% 첨가시 5.05 MPa·m^{3/2}로써 30vol.% ZrB₂ 첨가시 단일 SIC 보다 약 60%의 인성치 증가를 보였다. Fig.8은 경도 측정 후 파괴거동을 살펴본 SEM 사진들이다. 사진에

서 보면 SIC 단일상은 입내파괴를 일으켜 균열이 입내를 거의 직선적으로 지나가는 형태지만 45vol.% 첨가시는 입계파괴를 일으켜 ZrB₂ 입자를 비켜가는 균열편향을 보이다가 ZrB₂ 입자가 응집된 부분을 지나가는 입내파괴를 일으키는 현상을 보여 주고 있다.

이것은 계면이 입자와 강하게 결합되어 있으면 입내파괴가 일어나지만 복합체의 경우 즉 계 2상이 첨가되었을 경우 매트릭스와 첨가상 사이의 열팽창계수나 탄성률의 차이에 의해 냉각시 잔류응력이 발생되며 이 잔류응력을 갖고있는 소결체는 외력을 가하면 매트릭스와 첨가상 사이의 입계내에 응력이 발생하여 입계에 균열전파가 일어난다.⁵⁾ 또한 응력 때문에 미세 균열이 생길수도 있으며 이 미세균열들이 파괴에너지를 흡수함으로써 인하여 주 균열의 진행을 막는 역할을 하기 때문에 파괴 인성치가 높아질수도 있다. 균열편향의 빈도도 ZrB₂ 함량이 증가할수록 많아졌다. 따라서 ZrB₂ 첨가에 따른 인성증진효과는 파괴거동에서 나타난 바와 같이 균열편향에 의한 것으로 생각되며 ZrB₂ 45vol.% 첨가시 ZrB₂ 입자를 지나가는 균열은 강한 단일 입자를 지나기보다 2~3 입자가 뭉친 약한부분을 지났을 것으로 추측된다.

3.3.3 전기저항

전기전도도는 4 Point probe 법으로 10곳을 측정하여 평균값을 Fig.9에 나타내었다. 측정 범위는 중심점으로부터 상하 좌우로 2.5mm 간격으로 하였다. 전기저항은 다음 식 (2)에 의하여 연산되었다.⁶⁾

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} wF \left(\frac{w}{d} \right) \dots \dots \dots (2)$$

여기서, I : 전류, V : 전압, W : 시편두께, d : 침 간격
F : 보정계수

SIC 단일상은 측정범위를 벗어날 정도로 저항값이 크므로 측정할 수 없었으며 15vol.% 첨가시 8.95~9.84×10⁻³ Ω·cm, 30vol.% 첨가시 5.37~7.16×10⁻⁴ Ω·cm, 45vol.% ZrB₂ 첨가시는 5.37×10⁻⁴ Ω·cm 값을 얻었다. 전기전도도는 전도성입자의 첨가량 뿐만 아니라 입자의 고리형성(chain formation), 입자의 크기 및 분포에 크게 영향을 받는다고 보고되었다.⁷⁾ 이 중에서도 입자의 크기와 분포가 중요한 인자이다. 첨가량이 적을지라도 미세한 입자들이 매트릭스 내에 균일하게 분산되었을 때 양호한 전기전도도를 나타낸다는 것이다. 반면 첨가된 입자가 주변 응집에 의해 전도성 입자들의 고리가 끊긴다든지 비전도성의 매트릭스와 전도성 입자 사이의 간격이 크게 벌어져 전도성이 낮아지는 경향이 있다.⁸⁾ 본 실험에서는 ZrB₂의 첨가량이 증가할수록 전기저항치는 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히 15vol.%에서 30vol.%로 첨가량 증가시 저항치는 크게 감소하였다. 45vol.% ZrB₂ 첨가시 파괴거동 사진에서 나타난 바와 같이 ZrB₂의 입자가 응집으로 커진 현상을 나타내어 전기저항치의 편차가 클것으로 예상되었으나 많은 양의 첨가 때문에 전기 저항값에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 보인다.

4. 결론

SIC에 ZrB₂ 함량을 변화시켜 고온가압소결 후 재특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) SIC 단일상 및 15~45vol.% ZrB₂를 첨가한 복합체 모두 Hot-pressing법으로 99% 이상의 상대밀도를 나타내는 치밀한 소결체를 얻었다. 45vol.% 첨가시는 입자끼리의 응집으로 입자가 커지는 현상을 보였다. ZrB₂ 입자는 SIC에 2차상으로 존재하며 X-ray 회절분석 결과 SIC-ZrB₂의 반응은 일어나지 않았다.
- 2) 꺾임강도는 ZrB₂ 첨가량에 따라 증가하며 30vol.% ZrB₂ 첨가시 459 MPa로 SIC 소결체보다 약 45%의 증가를 보였다. 경도는 ZrB₂ 함량이 증가할수록 감소한 반면 인성치는 30vol.% ZrB₂ 첨가시 SIC 단일상에 비해 60%의 인성증가를 보였다. SIC 소결체의 파괴거동은 입내파괴를 나타내지만 SIC-ZrB₂ 복합체는 균열편향현상을 나타내었다. 이것은 ZrB₂를 첨가함으로써 입계파괴거동에 의한 인성증진효과로 생각된다.
- 3) 전기저항치는 ZrB₂를 15vol.%, 30vol.%, 45vol.% 첨가시 각각 9.52×10⁻³ Ω·cm, 6.50×10⁻⁴ Ω·cm, 5.37×10⁻⁴ Ω·cm로 감소하였다.
- 4) SIC에 ZrB₂의 첨가량은 30vol.%때 가장 좋은 특성을 나타내었다.

본 연구는 1995년도 한국전력공사의 연구비 지원에 의해 기초전력공학공동연구소 주관으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다. (과제관리 번호: 95-72)

REFERENCES

1. N. Claussen, J. Steeb, and R. F. Pabst, "Effects of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56 [6] 559-62 (1977).
2. Y. K. Park, "Mechanical and Electrical Properties of Hot-pressed Siliconcarbide-Titaniumcarbide Composites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, vol 32, No 10, 1194-1202 (1995)
3. G. C. Wei and P. F. Becher, "Improvements in Mechanical Properties in SiC by Addition of TiC Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 [8] 571-74 (1984).
4. Bor-Wen LIN and Takayoshi ISEKI, "Effect of Thermal Residual Stress on Mechanical Properties of SiC/TiC Composites," *Br. Ceram. Trans. J.*, 91 1-5 (1992).
5. Ramulu, m., & Taya, M., EDM machinability of SiCw/Al composites, *J. Mat. Sci.*, 24(1989)1103-8.
6. B. R. Lawn & E. R. Fuller, "Equilibrium Penny-Like Crack in Indentation Fracture," *J. Mat. Sci.*, 10 (12) 2016-24 (1976).
7. T. Nagaoka et al., *J. Ceram. Soc. JPN.*, 100 [4] 617-620 (1992)
8. Takahachi, K. and Jimbou, R., "Effect of uniformity on the electrical resistivity of SiC-ZrB₂ ceramic composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 C369-C373 (1987).
9. A. Bellose, S. Guicciardi and A. Tampieri, "Development and Characterization of Electroconductive Si₃N₄-TiN Composites," *J. Europ. Ceram. Soc.* 9 83-93 (1992).

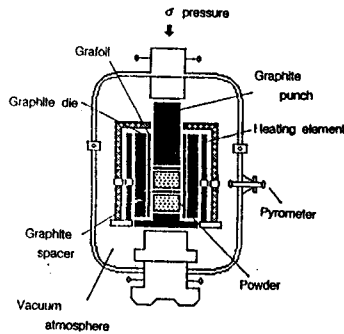


Fig. 1. Hot pressing apparatus

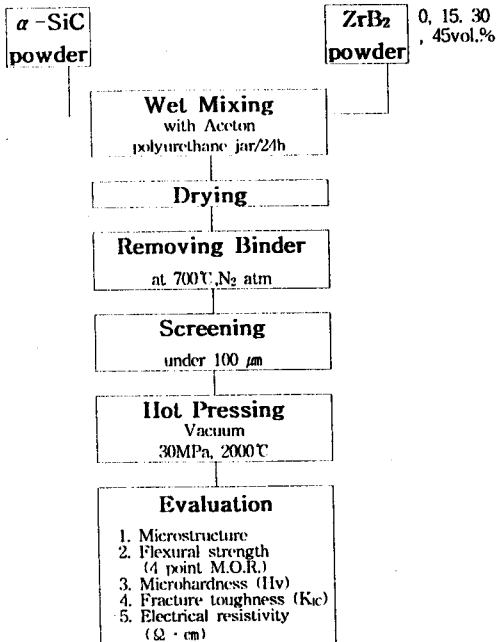


Fig. 2. Flow diagram of experimental process.

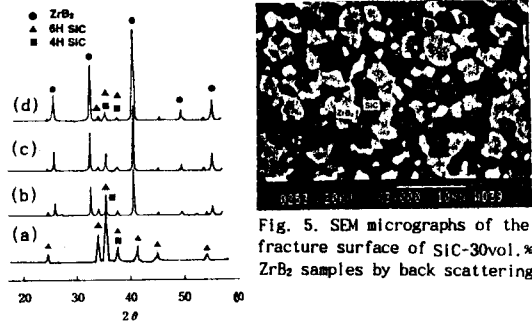


Fig. 3. X-ray diffraction analysis of the α -SiC (a), SiC-15vol.% (b), SiC-30vol.% (c) and SiC-45vol.% (d) ZrB₂ samples hot pressed at 2000°C.

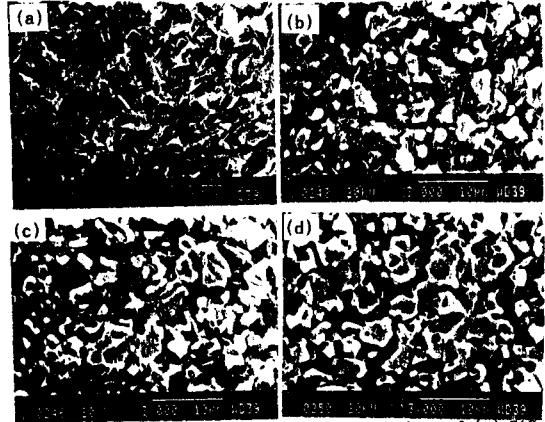


Fig. 4. SEM micrographs of the fracture surface of (a) SiC (b) SiC-15vol.% (c) SiC-30vol.% (d) SiC-45vol.% ZrB₂ samples.

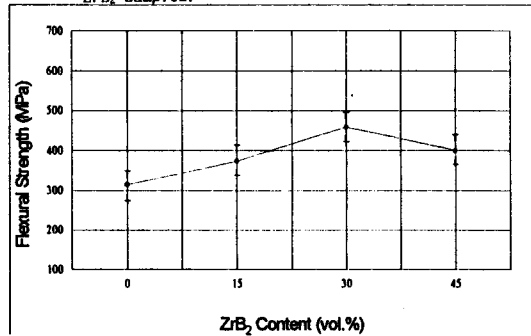


Fig. 6. Four-point flexural strength of SiC composites as a function of ZrB₂ content.

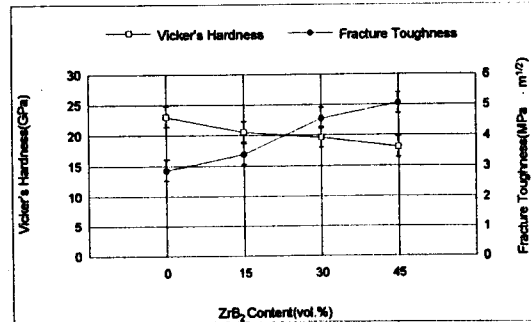


Fig. 7. Hardness and fracture toughness of SiC composites as a function of ZrB₂ content.

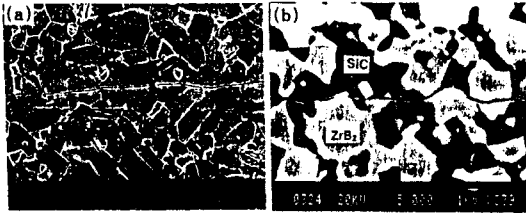


Fig. 8. Crack propagations of the SiC (a) and SiC-45vol.% ZrB₂ composites (b) by a Vicker's Indenter.

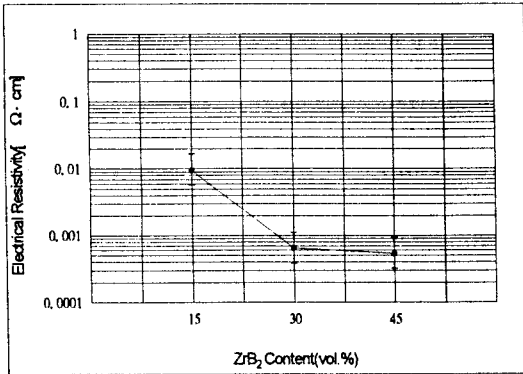


Fig. 9. Electrical resistivity of SiC composite as a function of ZrB₂ content.