

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 β-SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체의 특성

신 용덕, 주 진영\*  
원광대학교 전기공학과

Properties of the β-SiC-ZrB<sub>2</sub> Composites with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives

Yong-Deok Shin, Jin-Young Ju\*

Department of Electrical Engineering WonKwang University

**Abstract** - The electrical resistivity and mechanical properties of the hot-pressed and annealed β-SiC+39vol.%ZrB<sub>2</sub> electroconductive ceramic composites were investigated as a function of the liquid forming additives of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(6:4wt%). In this microstructures, no reactions were observed between β-SiC and ZrB<sub>2</sub>, and the relative density is over 97.6% of the theoretical density. Phase analysis of composites by XRD revealed mostly of α-SiC(6H, 4H), ZrB<sub>2</sub> and weakly β-SiC(15R) phase. The fracture toughness decreased with increased Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents and showed the highest for composite added with 4wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives. The electrical resistivity increased with increased Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents because of the increasing tendency of pore formation according to amount of liquid forming additives Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The electrical resistivity of composites is all positive temperature coefficient resistance(PTCR) against temperature up to 700°C.

편제조와 물성 측정은 Fig. 1과 같다.

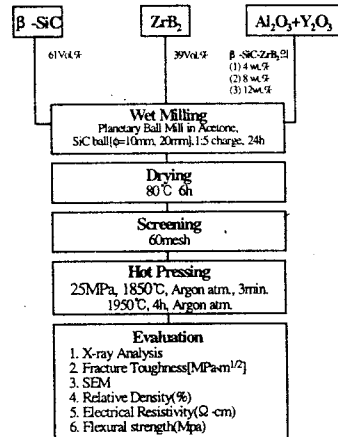


Fig. 1 Experimental process

1. 서 론

2800°C의 고융점, 열전도성, 열충격저항성, 강도와 내산화성이 우수하지만 1000°C이하에서는 전기저항률이 부저항온도계수를 가지는 SiC와 3200°C의 고융점과 금속적인 도전성을 가지지만 고온의 도전체로 사용될 때 강도 및 내산화성이 떨어지는 ZrB<sub>2</sub>를 복합화함으로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온 및 고온용 도전체로써 필요한 특성을 지닌 전력용 SiC-ZrB<sub>2</sub> 세라믹히터를 개발할 수 있다. 파괴 인성치의 개선은 elongated된 α-SiC grain을 통하여 이루어진다[1-4]. 본 실험에서는 β-SiC와 ZrB<sub>2</sub>의 조성비를 61 : 39vol.%로 혼합하고 이 혼합물에 4, 8, 12wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 1850°C에서 hot-pressing후 1950°C에서 4시간 동안 annealing을 통하여 α-SiC grain의 성장을 꾀하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 β-SiC+39vol.%ZrB<sub>2</sub> 복합체의 전기적·기계적 특성에 미치는 aspect ratio와 porosity의 영향을 평가할 목적으로 XRD분석, 상대밀도, 격임강도, 파괴인성, SEM 및 Pauw법에 의한 전기저항률에 대하여 조사하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

본 실험에서 사용된 β-SiC와 ZrB<sub>2</sub>는 독일 H. C. Starck사의 Grade BF12와 Grade B 제품을 사용하였고, 소결첨가제로 쓰인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 각각 일본 Showa Chemical Inc.사의 제품과 미국 Aldrich Chemical Company, Inc.사의 제품을 이용하였으며 시

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 상분석 및 미세구조

상대밀도는 3개의 시편을 각각 3개씩 취하여 5회 실험한 측정치를 평균한 값이 97.6%이상 나타나고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 porosity는 1.4 → 1.6 → 2.4%로 증가하고 있다. XRD분석결과 ZrB<sub>2</sub>입자는 SiC matrix상에 2차상으로 존재하고 SiC와 ZrB<sub>2</sub>의 반응은 일어나지 않았으며 첨가제인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상은 나타나지 않고 있다. SiC는 대개 6H, 4H polytype으로 많이 β 상에서 α 상으로 천이하였고 두 세 군데 15R상이 나타나고 있다. Fig. 3, 5에 나타난 바와 같이 미세구조 관찰에서도 하얀 입자는 ZrB<sub>2</sub>상이고 회색 matrix상은 SiC를 나타내고 있을 뿐 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상은 나타나지 않고 있다.

2.2.2 격임강도

Fig. 2은 각 시편당 3회씩 3점 곡강도 시험법(JIS R1601)으로 실온에서 측정하여 격임강도의 최고 최저 및 평균값을 나타낸 것인데, 4wt%일 때 가장 낮고, 8wt%일 때 가장 높게 나타나고 있다. 이와 같이 나타난 이유는 Fig. 3 (a), (b), (c)의 etched surface의 SEM사진에 나타난 바와 같이 8wt%와 12wt%는 입내 파괴가 주로 이루어진 반면에 4wt%는 입계파괴가 주로 이루어졌으며 8wt%은 입내파괴가 보다 더 큰 α-SiC grain에서 강하게 형성되기 때문이고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가로 인한 액상소결과 ductile-brittle인 ZrB<sub>2</sub>의 유연성 때문에 α-SiC의 grain 성장은 이루어지지만 8wt%일때가 α-SiC grain 상호간의 interconnect상태와 cluster된 현상이 가장 두드러지게 나타나기 때문이다.

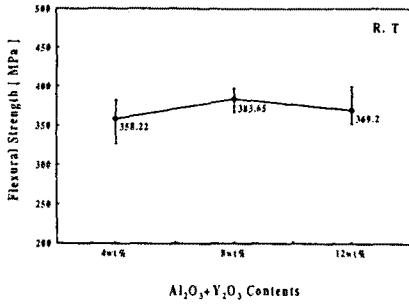


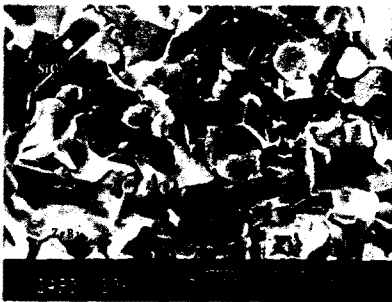
Fig. 2 Flexural strength of the composites.



(a) 4wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(b) 8wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(c) 12wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 3 Etched surface of the composites

### 2.2.3 파괴인성

Fig. 4은 실온에서 비커스 압인법으로 10회 측정하여 파괴인성치의 최고, 최저 및 평균값을 나타내었다. Fig. 5

는 crack propagation의 SEM사진인데, (a)의  $\alpha$ -SiC와 ZrB<sub>2</sub>의 grain은 각각 elongated이고 equiaxed 모양이면서 균일한 분포형태의 구조인 반면에 (b)는  $\alpha$ -SiC의 grain이 부분적으로 L보다는 D쪽으로 크게 elongated되어 있고, ZrB<sub>2</sub>는 agglomerate되어 있으며 불균일한 분포 형태이다. 또, (c)에서는 aspect ratio(L/D)가 D보다는 L쪽으로 크게 elongated되어 있기 때문에 aspect ratio가 가장 크게 나타나고 있다. 4wt%의 파괴인성치는 hot-pressing으로 제조한  $\alpha$ -SiC+30vol.%ZrB<sub>2</sub>와  $\alpha$ -SiC+45vol.%ZrB<sub>2</sub>의 파괴인성치 4.55MPa·m<sup>1/2</sup>와 5.05MPa·m<sup>1/2</sup>보다(5) 각각 약 40%, 26%씩 증가한 6.37MPa·m<sup>1/2</sup>로 가장 높게 나타나고 있다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 aspect ratio(3.12→3.39→5.08)는 증가하는데 파괴인성치가 낮아지는 이유는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 Y<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O, CO 등의 휘발성이 많아 porosity가 높아지기 때문이다. Fig. 5 (a), (b), (c)에 나타난 바와 같이 파괴인성치가 개선된 이유는  $\alpha$ -SiC의 grain이 1950°C에서 4시간동안의 annealing과 역상소결의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가로 인하여 elongated되어 crack deflection과 crack bridging이 형성되기 때문이다.

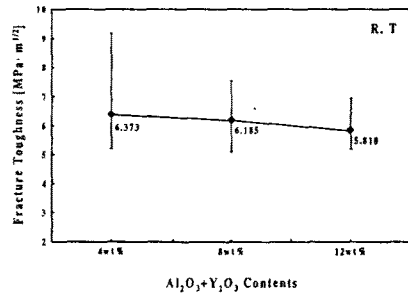
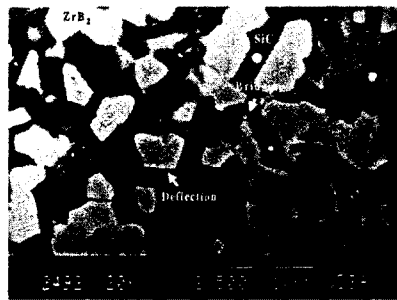
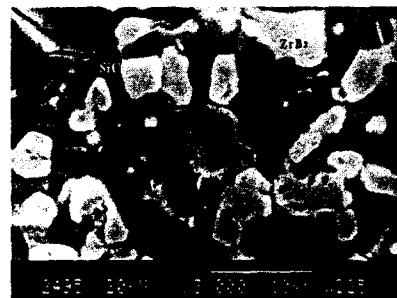


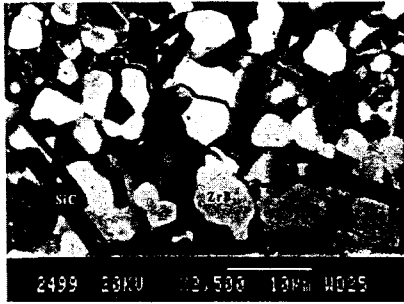
Fig. 4 Fracture Toughness of the composites



(a) 4wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(b) 8wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(c) 12wt%  $Al_2O_3+Y_2O_3$

Fig. 5 Crack propagation of the composites

### 2.2.4 전기저항률

복합체의 전기 저항률은 25°C에서 700°C까지 Pawb(6)으로 5회 측정하여 평균값을 Fig. 6에 나타내었다.  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 4, 8, 12wt%일 때 25°C에서 각각  $1.51 \times 10^{-4}$ ,  $1.98 \times 10^{-4}$ ,  $2.31 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 을 나타내었고, 700°C에서 각각  $4.52 \times 10^{-4}$ ,  $5.79 \times 10^{-4}$ ,  $6.17 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 으로  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 증가하였다. 4wt%인 경우  $4.46 \times 10^{-7} \Omega \cdot cm/^\circ C$ , 8wt%인 경우  $5.64 \times 10^{-7} \Omega \cdot cm/^\circ C$ 와 12wt%인 경우  $5.72 \times 10^{-7} \Omega \cdot cm/^\circ C$ 을 나타내는 PTCR(positive temperature coefficient resistance) 특성을 나타내었고, 이것은 제 2종 Ni-Cr의 전기 저항률  $1.12 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 와 hot-pressing으로 제조한  $\alpha$ -SiC+39vol.%ZrB<sub>2</sub>의 전기 저항률  $1.11 \times 10^{-4}(25^\circ C) \Omega \cdot cm$ (7)와 거의 같은 값이다. 전기 저항률이 증가한 이유는 첨가제인  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 가 고온에서 액상 소결되는 과정 중에 volatile components인  $Al_2O$ ,  $Y_2O$ ,  $SiO$ ,  $CO$ 등이 발생하면서 porosity를 생성하였기 때문이다. 특히  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가하면서 전기저항률도 증가하는 현상을 보였는데 이것은 volatile components중의 하나인  $Al_2O$ 가 증가되어 porosity가 증가되었기 때문이다.

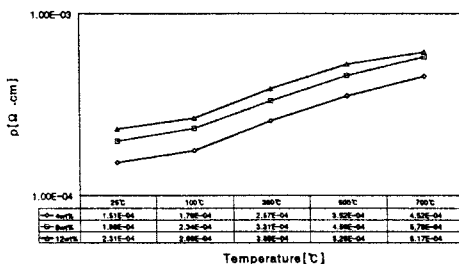


Fig. 6 Temperature dependence of electrical resistivity

## 3. 결 론

$\beta$ -SiC+39vol.%ZrB<sub>2</sub>에  $Al_2O_3+Y_2O_3$ (6 : 4 mixture of  $Al_2O_3$  and  $Y_2O_3$ )의 첨가량을 4, 8, 12wt%로 변화시켜 고온가압과 4시간 동안 annealing에 의하여 소결한 복합체의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1)  $\beta$ -SiC와 ZrB<sub>2</sub>의 반응은 나타나지 않고 단지 ZrB<sub>2</sub>가 2차상으로 존재하면서 약 97.6% 이상의 상대밀도를 나타내는 치밀한 소결체를 얻었다. 첨가제인  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 가 증가할수록 porosity는 1.4 → 1.6 → 2.4%로 증가하고 SiC는  $\beta$ 상에서  $\alpha$ 상인 6H, 4H ploytype으로 변화하였

고 두 세군데 15R상이 나타나고 있다.

2)  $Al_2O_3+Y_2O_3$  첨가량이 증가함에 따라 파괴인성치는 떨어지지만, 4wt%일 때 hot-pressing으로 제조한  $\alpha$ -SiC+30vol.%ZrB<sub>2</sub>와  $\alpha$ -SiC+45vol.%ZrB<sub>2</sub>의 파괴인성치  $4.55MPa \cdot m^{1/2}$ 와  $5.05MPa \cdot m^{1/2}$ (5)보다 각각 약 40%, 26%씩 증가한  $6.37MPa \cdot m^{1/2}$ 로 가장 높게 나타나고 있다. 적임강도는 8wt%일 때 383.65MPa로 가장 높게 나타나고 있다.

3) 전기 저항률은  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 4, 8, 12wt%일 때 25°C에서 각각  $1.51 \times 10^{-4}$ ,  $1.98 \times 10^{-4}$ ,  $2.31 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 로 첨가량이 증가할수록 증가하였고, 700°C에서 각각  $4.52 \times 10^{-4}$ ,  $5.79 \times 10^{-4}$ ,  $6.17 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 으로 또한 증가하였다. 이것은 4, 8, 12wt%일 때 각각  $4.46 \times 10^{-7}$ ,  $5.64 \times 10^{-7}$ 와  $5.72 \times 10^{-7} \Omega \cdot cm/^\circ C$ 을 나타내는 PTCR 특성을 나타내었고, 이것은 제 2종 Ni-Cr의 전기 저항률  $1.12 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 와 hot-pressing으로 제조한  $\alpha$ -SiC+39vol.%ZrB<sub>2</sub>의 전기 저항률  $1.11 \times 10^{-4}(25^\circ C) \Omega \cdot cm$ (7)와 거의 같은 값이다.

### (참 고 문 헌)

- [1] D. L. Jiang, J. H. Wang, Y. L. Li and L. T. Ma. "Studies on the Strengthening of Silicon Carbide-Based Multiphase Ceramics : The SiC-TiC Systems" *Material Science and Engineering*, A 109, pp. 401-406, 1989.
- [2] Seung Kun Lee and Chong Hee Kim "Effect of  $\alpha$ -SiC versus  $\beta$ -SiC Starting Powders on Microstructure and Fracture Toughness of SiC Sintered with  $Al_2O_3+Y_2O_3$  Additives" *J. Am. Ceram. Soc.* 77(6), pp. 1655-1658, 1994.
- [3] Young-wook Kim, Hamoru Mitomo and Hideki Hirotsuru "Grain Growth and Fracture Toughness of Fine-Grained Silicon Carbide Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(11), pp. 3145-3148, 1995.
- [4] Kyeong-Sik Cho, Young-Wook Kim, Heon-Jin Choi and June-Gunn Lee "In Situ-Toughened Silicon Carbide-Titanium Carbide Composites" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79, NO. 6, pp. 1711-1713, 1996.
- [5] Yong Deok Shin and Yong Kap Park "Properties of Hot-Pressed SiC-ZrB<sub>2</sub> Electro Conductive Ceramic Composites" *Trans. KIEE*, Vol. 46, NO. 4, pp. 566-572, 1997.
- [6] "Philips Research Reports" Philips Res. Repts 13, 1-9, 1958.
- [7] Jin young Ju, Ju Sung Kwon and Yong Deok Shin "Electrical Conduction Mechanism of SiC-ZrB<sub>2</sub> Composites" *KIEE'97 Annual Summer Conference*, Vol. D, pp. 1336-1338, 1997.