1999년도 대한전기학회 정기총회 및 추계학술대회 논문집 1999. 11. 20

상압소결에 의해 제조한 β-SiC+39vol.%ZrB_2 복합체의 특성

신 용덕*, 주 진영*, 윤 세원*, 황 철*, 임 승혁**, 송준태**
*원광대학교 공과대학 전기전자공학부, **성균관대학교 공과대학 전기전자 및 컴퓨터공학부

Properties of the β-SiC+39vol.%ZrB_2 Composites Prepared by the Pressureless-Sintering

Yong-Deok Shin*, Jin-Young Ju*, Se-Won Yoon*, Chul Hwang*, Seung-Hyuk Lim**, Joon-Tae Song**
*School of Electrical and Electronic Engineering, WonKwang Univ.,
**School of Electrical and Computer Engineering, Sung Kyun Kwan Univ.

Abstract - The β-SiC+ZrB_2 ceramic composites were pressureless-sintered and annealed by adding 4, 8, 12wt% Al_2O_3+Y_2O_3(6 : 4wt%) powder as a liquid forming additives at 1800℃ for 4h.

The relative density is over 79.3% of the theoretical density and phase analysis of the composites by XRD revealed of α-SiC(6H, 4H), ZrB_2, $Al_5Y_2O_{12}$ and β-SiC(15R).

Flexural strength showed the highest of 301.33MPa for composites added with 8wt% Al_2O_3+Y_2O_3 additives at room temperature.

Owing to crack deflection and crack bridging of fracture toughness mechanism, the fracture toughness showed the highest of 3.6979MPa·$m^{1/2}$ for composites added with 8wt% Al_2O_3+Y_2O_3 additives at room temperature.

The electrical resistivity was measured by the Pauw method from 25℃ to 700℃. The electrical resistivity of the composites showed the PTCR(Positive Temperature Coefficient Resistivity).

1. 서 론

SiC의 소결에는 고온에서 가압하여 소결하는 고온가압소결법이 가장 널리 사용되고 있으며, 이 방법을 이용하여 혼합물을 소결하면 그 밀도와 강도에서 이론치에 가까운 특성을 보이고 있다. 이러한 방법을 통하여 본 저자들은 SiC와 ZrB_2의 장점을 그대로 이용하여 복합화하므로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온(1000℃이하) 및 고온용 도전재료로써 필요한 특성을 지닌 전력용 세라믹히터 개발 복적으로 β-SiC+ZrB_2에 Al_2O_3+Y_2O_3를 첨가하여 hot-pressed한 복합체[1,2]에 대해 조사 연구한 바 있다.

그 결과에 의하면 균열의 편향, 입자가교와 밀도의 증가로 인하여 파괴인성의 증진과 제 2종 Ni-Cr과 거의 비슷한 전기저항률을 나타나는 것을 밝혔다. 그러나, 고온가압소결법은 고온가압소결로를 필요하게 되어 그 경제성면에서 실용화하기 어려운 단점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 고온가압소결법에 비해 제조단가가 값싼 상압소결법을 이용하여 제조한 β-SiC+ZrB_2계 도전성 복합체의 기계적 특성을 평가할 목적으로 X-ray 상분석, 꺽임강도, Vicker's 경도, SEM관찰, 파괴인성 및 전기저항률을 조사하였다.

2. 실 험 방 법

2.1 출발 원료 및 혼합

본 실험에서 사용된 β-SiC와 ZrB_2는 독일 H. C. Starck사의 Grade BF12와 Grade B제품을 사용하였고, 소결첨가제로 쓰인 Al_2O_3와 Y_2O_3는 각각 일본 Showa Chemical Inc.사의 제품과 Aldrich Chemical Company, Inc.사의 제품을 이용하였다.

출발원료는 61vol.%의 β-SiC에 39vol.%의 ZrB_2를 혼합하고, 이 혼합물에 4, 8, 12wt%의 Al_2O_3+Y_2O_3(6:4mixture of Al_2O_3 and Y_2O_3)를 첨가하였다. 이렇게 준비된 분말을 아세톤과 SiC ball을 이용하여 잘 혼합시킨 후 80℃에서 6시간동안 건조시켰다. 건조된 시료는 60mesh 망체로 sieve를 하였다. sieve된 분말을 상대 밀도의 50%까지 일축가압하여 disc모양의 성형체를 제조하였다.

2.2 소 결

β-SiC+39vol.%ZrB_2에 Al_2O_3+Y_2O_3를 4, 8, 12wt%씩 각각 혼합하여 일축 가압된 성형체를 흑연 몰드에 넣고 argon gas 분위기에서 소결시켰다.

소결방법은 1800℃까지 분당 18.94℃로 승온하고, ZrB_2 grain성장과 β-SiC를 elongated grain으로 변형시키기 위하여 1800℃에서 2시간 동안 annealing한 다음 분당 11.13℃로 냉각시켰다. 소결과정은 그림 1에 나타내었다.

본 논문에서는 61vol.%의 β-SiC에 39vol.%의 ZrB_2를 혼합하고 이 혼합물에 Al_2O_3+Y_2O_3를 4, 8, 12wt%씩 첨가한 시편을 각각 SZ-AY_4, SZ-AY_8과 SZ-AY_{12}로 명명한다.

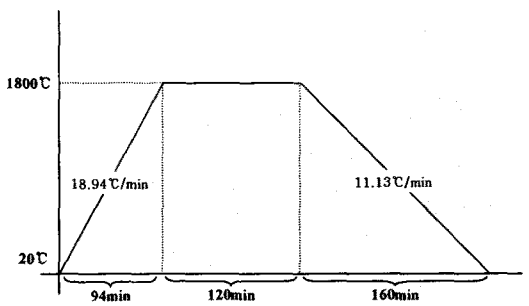


그림 1 승온 및 냉각 프로그램
Fig. 1 Heating & cooling schedule

2.3 물성측정

β-SiC+ZrB_2에 Al_2O_3+Y_2O_3를 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 rule of mixture에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 아르키메데스법으로 구하였다.

소결시편의 상분석은 XRD(PW1700 system, Philips, U.S.A.)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 SEM(JSM-840A Jeol, Japan)를 이용하여 관찰하였다.

Fracture strength은 곡강도 시험법에 의해 3점 곡강도를 각 시편당 3회 측정하였고, 경도 및 파괴인성 측

정은 압인법으로 측정하여 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[3]식으로 계산하였다.

2.4 전기 저항률 측정

전기저항률은 Pauw법[4]으로 실온부터 700℃까지 측정하였다.

Pauw법에 사용된 시편은 대우중공업의 A320D(Sodick Ex 21, Japan) 선방전 가공기를 이용하여 wire-EDM(Electro Discharge Machining)으로 가공되었다.

β-SiC-ZrB_2계 복합체의 전기저항률은 25℃에서 700℃까지 Pauw법으로 110회를 측정하여 다음 식에 의해서 전기저항률 ρ는 계산되었다.

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

$$R_1 = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}\ (\Omega) \qquad R_2 = \frac{V_{BC}}{I_{AD}}\ (\Omega)$$

여기서,

V_{AB} : 단자 CD간에 전류 I_{CD}를 흘렸을 때의 단자 AB간의 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. 결 론

3.1 상분석 및 미세구조

상대밀도는 SZ-AY_4, SZ-AY_8, SZ-AY_{12} 세 개의 시편에 대해 각각의 sample를 취하여 sample당 10회 실험한 측정치를 평균하였으며, 8wt%에서 86.82%로 가장 높게 나타나고 있으며, $Al_2O_3+Y_2O_3$의 첨가량이 증가할수록 porosity는 20.7 → 13.18 → 16.64%로 나타나고 있다. 이것은 소결과정 중 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인한 SiC와 Al_2O_3간의 반응으로 인해 생성되는 Al_2O, SiO, CO등의 volatile component가 시편 내부에서 기공을 발생시킨 것으로 사료된다.

그림 2에서 나타난 바와 같이 XRD분석결과 ZrB_2입자는 SiC matrix상에 2차상으로 존재하고 SiC와 ZrB_2의 반응은 일어나지 않았으며 액상 소결을 위해 소결원조제로 첨가한 Al_2O_3와 Y_2O_3상은 액상 반응하여 YAG($Al_5Y_3O_{12}$)상이 SZ-AY_4보다 SZ-AY_8과 SZ-AY_{12}에서 많이 나타나고 있다. SiC는 주로 15R상이 나타나고 있고, 4H polytype으로 변하여 β상에서 α상으로의 상전이도 나타나고 있다.

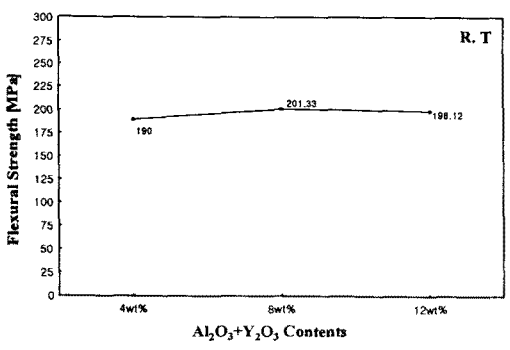
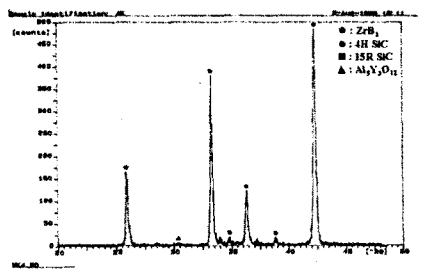
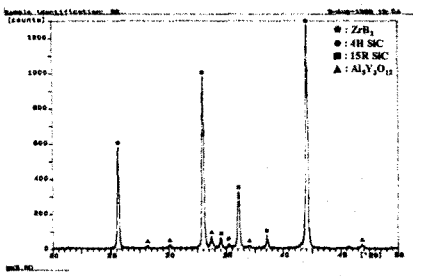


그림 3 $Al_2O_3+Y_2O_3$를 첨가한 β-SiC-ZrB_2의 꺽임강도

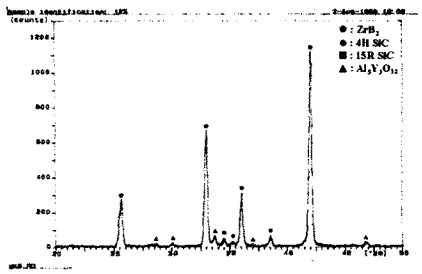
Fig. 3 Flexural strength of the β-SiC+ZrB_2 with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents.



(a) SZ-AY_4



(b) SZ-AY_8



(c) SZ-AY_{12}

그림 2 SZ-AY_4, SZ-AY_8와 SZ-AY_{12}의 X선 회절분석

Fig. 2 X-ray diffraction analysis of SZ-AY_4, SZ-AY_8 and SZ-AY_{12}

3.2 꺽임강도 및 파괴인성

그림 3은 각 시편당 3회씩 3점 곡강도 시험법(JISR1601)으로 실온에서 측정하여 꺽임강도의 평균값을 나타낸 것인데, SZ-AY_4가 190MPa로 낮게 나타나고, SZ-AY_{12}와 SZ-AY_8가 각각 198.12과 201.33MPa로 높게 나타나고 있다. 이것은 기공율이 SZ-AY_8일 때 가장 낮게 나타나고 있기 때문이다.

그림 4은 비커스 압인법으로 경도를 5회 측정하여 A. G. Evans & T. R. Wilshaw의 식으로 파괴인성치를 계산하여 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것이며 $Al_2O_3+Y_2O_3$의 첨가량이 8wt%가 평균 3.6979MPa · $m^{1/2}$으로 가장 높게 나타나고 있으며, 4wt%가 평균 3.2548MPa · $m^{1/2}$으로 가장 낮게 나타나고 있다.

파괴인성 값이 SZ-AY_8와 SZ-AY_{12}일 때 크게 나타나는데 이것은 그림 5에서 나타나듯이 SZ-AY_4는 파괴강도를 증가시키는 mechanism들 중에 crack deflection현상과 crack bridging현상이 나타나면서 입내를 직선적으로 지나는 형태도 보이지만 SZ-AY_8과 SZ-AY_{12}는 crack deflection현상과 crack bridging현상이 SZ-AY_4보다 더 많이 나타나고 있다. 또한 그림 2에서도 보여지듯이 SZ-AY_4보다 SZ-AY_8과 SZ-AY_{12}에서 YAG상이 많이 나타나고 있다. 이와같은 현상으로도 파괴인성치가 높게 나타나고 있는 이유를 보완 설명할 수가 있다.

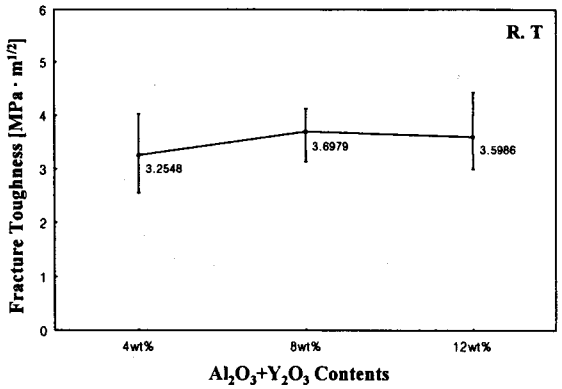
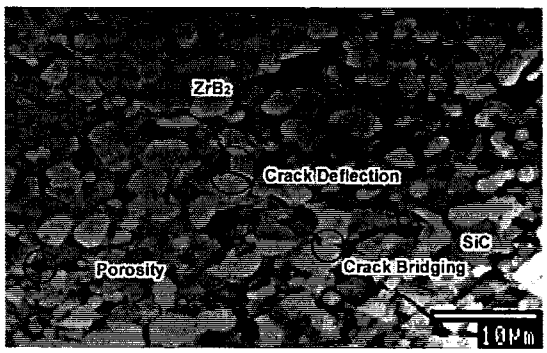
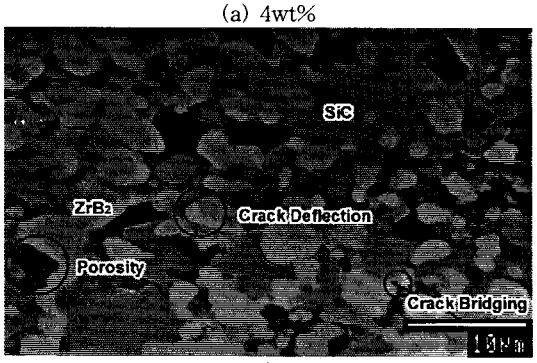


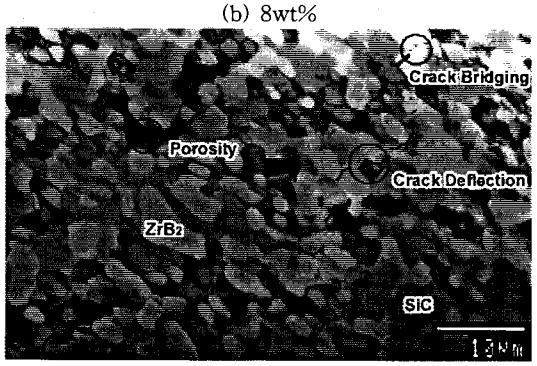
그림 4 $Al_2O_3+Y_2O_3$를 첨가한 β-SiC-ZrB_2의 파괴인성
Fig. 4 Fracture toughness of the β-SiC+ZrB_2 with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents.



(a) 4wt%



(b) 8wt%



(c) 12wt%

그림 5 $SZ-AY_4$, $SZ-AY_8$과 $SZ-AY_{12}$의 파괴거동 SEM 사진
Fig. 5 SEM micrographs of crack propagation of $SZ-AY_4$, $SZ-AY_8$ and $SZ-AY_{12}$

3.3 전기저항률

전기저항률은 Pauw법을 이용하여 세 가지 시편을 25℃에서 700℃사이의 온도 범위에서 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

$SZ-AY_4$, $SZ-AY_8$과 $SZ-AY_{12}$의 전기저항률은 25℃에서 각각 $1.72\times10^{-2}\Omega\cdot$cm, $8.03\times10^{-2}\Omega\cdot$cm, $6.47\times10^{-2}\Omega\cdot$cm을 나타내었고, 700℃에서 각각 $3.03\times10^{-2}\Omega\cdot$cm, $2.50\times10^{-2}\Omega\cdot$cm, $2.18\times10^{-2}\Omega\cdot$cm로 변화하고, $SZ-AY_4$, $SZ-AY_8$, $SZ-AY_{12}$ 모두 선형성을 지닌 PTCR특성을 나타내고 있다.

$SZ-AY_8$일 때 밀도가 가장 높게 나타나고 있지만, 전기저항률은 $SZ-AY_{12}$일 때 가장 낮게 나타나고 있다.

이러한 결과에서 전기전도기구는 그림 5에서 보여지듯이 ZrB_2가 $SZ-AY_{12}$일 때가 가장 잘 분포되어있으며, ZrB_2 grain을 따라서 흐르는 전류 I_G가 지배적이라고 사료되고, ZrB_2입자의 chain formation이 전기저항률에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

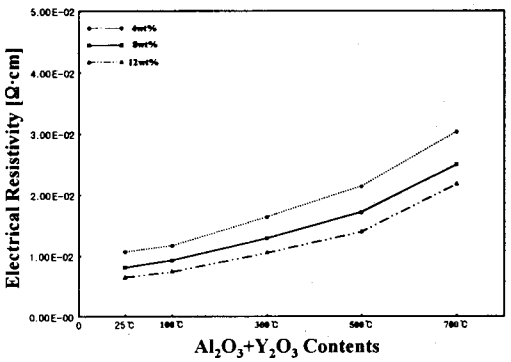


그림 6 $SZ-AY_4$, $SZ-AY_8$과 $SZ-AY_{12}$ 전기저항률의 온도 의존성
Fig. 6 Temperature dependence of electrical res-istivity of $SZ-AY_4$, $SZ-AY_8$ and $SZ-AY_{12}$

[참 고 문 헌]

[1] Yong Deok Shin and Yong Kap Park "Properties of Hot-Prssed SiC-ZrB_2 Electro Conductive Ceramic Composites" *Trans. KIEE.* Vol. 46, NO. 4, pp. 566-572, 1997.

[2] Yong Deok Shin and Jin Young Ju "Properties and Manufacture of the β-SiC-ZrB_2 Composites Densified by Liquid-Phase Sintering" Trans. KIEE. Vol. 48 C, NO 2, pp. 92-97, 1999.

[3] A. G. Evans and T. R. Wilshaw "Quasi-Static Solid Particle Demage in Brittle Solids-1. Observation Analysis and Implication" Acta Metallurgica. Vol. 24, pp. 939-956, 1976.

[4] "Philips Research Reports" Philips Res. Repts 13, 1-9, 1958.