

β-SiC-ZrB₂계 복합체에 미치는 YAG의 영향

황철*, 주진영*, 신용덕*, 이종덕**, 진흥범***
 *원광대학교 공과대학 전기공학부 **서남대학교 공과대학 전기공학부 ***한국전기연구소

Effect of YAG on β-SiC-ZrB₂ Composites

Chul Hwang*, Jin-Young Ju*, Yong-Deok Shin*, Jong-Doc Lee**, Hong-bum Jin***
 * School of Elec. Eng., WonKwang Univ. **School of Elec. Eng., SeoNam Univ. ***KERI

Abstract - The mechanical and electrical properties of the hot-pressed and annealed β-SiC-ZrB₂ electroconductive ceramic composites were investigated as function of the liquid forming additives of Al₂O₃+Y₂O₃. Phase analysis of composites by XRD revealed α-SiC(6H), ZrB₂, and YAG(Al₅Y₃O₁₂). The relative density of composites were increased with increasing Al₂O₃+Y₂O₃ contents. The flexural strength showed the highest value of 390.6MPa for composites added with 20wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature. Owing to crack deflection, crack bridging, phase transition and YAG of fracture toughness mechanism, the fracture toughness showed the highest value of 6.3MPa·m^{1/2} for composites added with 24wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature. The electrical resistivity of the composites was all positive temperature coefficient resistance(PTCR) in the temperature range of 25°C to 900°C

planetary ball milling을 시킨 후 잘 건조시켰다. 건조된 시료는 60mesh 망체로 sieve를 하였다.

2.2 소결

β-SiC-ZrB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃를 4, 8, 12, 16, 20, 24wt%씩 각각 혼합하여 sieve된 분말을 흑연 몰드에 넣고 흑연 유도가열식 가압소결로(Astro, California, U.S.A)로 argon gas 분위기에서 소결시켰다.

소결방법은 1800°C까지 분당 10°C로 승온하고, 1800°C에서 4시간 동안 annealing 한 다음 분당 12.8°C로 냉각 시켰다. 여기에서 온도측정은 spot thermometer [TR-630A, Japan]을 사용하여 측정하였다.

승압은 1000°C에서 5.55MPa를 주고 매 5°C씩마다 0.139MPa를 승압하여서 1800°C까지 25MPa를 가하였다. β-SiC에 ZrB₂를 혼합하고 이 혼합물에 Al₂O₃+Y₂O₃를 4, 8, 12, 16, 20, 24wt%씩 첨가한 시편을 각각 SZ-AY₄, SZ-AY₈, SZ-AY₁₂, SZ-AY₁₆, SZ-AY₂₀, SZ-AY₂₄로 명명한다

2.3 물성측정

β-SiC+ZrB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 rule of mixture에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 아르키메데스법으로 SZ-AY₄, SZ-AY₈, SZ-AY₁₂, SZ-AY₁₆, SZ-AY₂₀, SZ-AY₂₄ 각각의 시편 당 6개의 sample을 취하여 각 sample당 5회 측정된 값의 평균값을 취하였다.

소결된 시편의 fracture toughness(K_{IC}) 값은 Vicker's 미소경도시험기(Model DVK-2, Matsuzawa, Japan)를 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 indentation method로 각 시편 당 5회 측정하였다.

경도 및 파괴인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw 식⁶⁾으로 계산하였다. Crack propagation의 거동은 Murakami's reagent로 처리되어진 후 SEM [JSM-840A, Jeol, Japan]으로 분석하였다.

전기저항률은 Pauw법⁷⁾으로 25°C부터 900°C까지 110회 측정하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상대밀도

상대밀도 평균값은 SZ-AY₄, SZ-AY₈, SZ-AY₁₂, SZ-AY₁₆, SZ-AY₂₀, SZ-AY₂₄ 시편에서 각각 75.6, 86.8, 92.2, 95.5, 95.8, 95.6% 값을 나타냈다.

XRD 분석결과 SiC와 ZrB₂의 반응은 일어나지 않았으며 SiC는 6H polytype으로 변하여 β상에 세 α상으로의 상전이라도 나타나고 있다. 액상소결을 위해 첨가한 Al₂O₃와 Y₂O₃는 반응하여 YAG상으로 나타나고, 첨가량이 증가할수록 그 양이 증가했다.

3.2 강도와 파괴인성

그림 1과 2는 상온에서 강도와 파괴인성의 평균값을 나타낸 것이다.

1. 서 론

SiC 세라믹 소결은 소결조제로서 boron, aluminum 이나 carbon을 사용하여 고상소결법으로 약 1950°C ~ 2100°C에서 제조된다.^{1,2)}

본 저자들은 이전에 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 1950°C에서 hot-pressing한 β-SiC-ZrB₂ 복합체의 기계적, 전기적 성질을 조사한 바 있다. 그러나 이러한 소결방식은 소결온도가 너무높다는 단점이 있다.³⁻⁵⁾

그래서 본 연구에서는 β-SiC와 ZrB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 4, 8, 12, 16, 20, 24wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 일반적인 고온가압소결법의 온도보다 더 낮은 1800°C에서 hot-pressing을 하였다. SiC의 상전이와 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 액상소결을 통한 파괴인성 증진을 꾀하였다. 또 SiC와 ZrB₂를 복합하므로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온 및 고온용 도전재료로서 필요한 특성을 지닌 SiC-ZrB₂계의 복합체를 개발하고자 하였다.

2. 본 론

2.1 출발 원료 및 혼합

본 실험에서 사용된 β-SiC와 ZrB₂는 독일 H. C. Starck사의 제품을 사용하였고, 소결첨가제로 쓰인 Al₂O₃와 Y₂O₃는 각각 일본 Showa Chemical Inc.사의 제품과 미국 Aldrich Chemical Company, Inc.사의 제품을 이용하였다.

출발원료는 β-SiC에 ZrB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 4, 8, 12, 16, 20, 24wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 첨가하였다. 이렇게 준비된 시료는 아세톤 용액으로 polyurethane jar에서 SiC 불(10, 20φ), 1:5 charge을 사용하여 24시간 동안

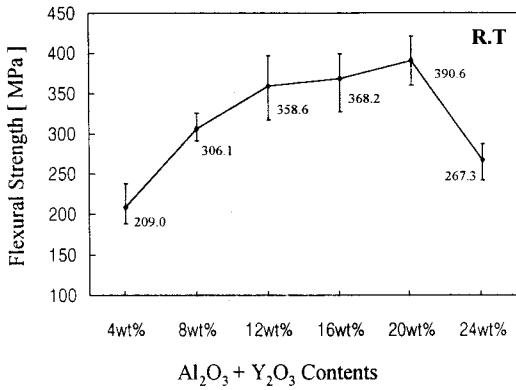


그림 1 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC-ZrB₂의 곡강도
Fig. 1 Flexural strength of the β-SiC-ZrB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

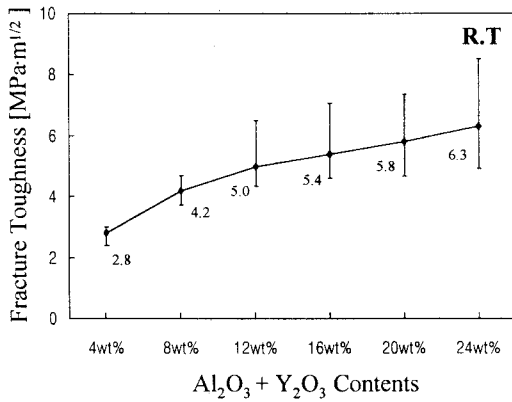
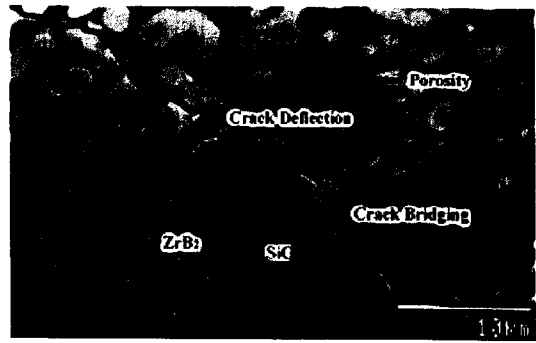
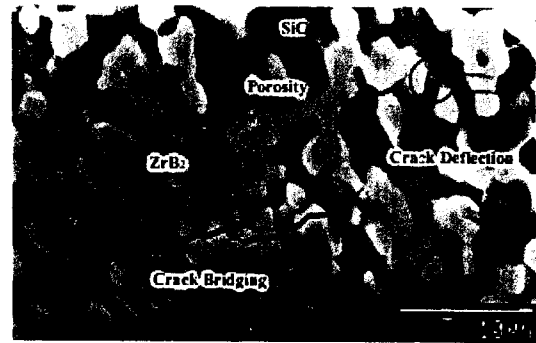


그림 2 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC-ZrB₂의 파괴인성
Fig. 2 Fracture Toughness of the β-SiC-ZrB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

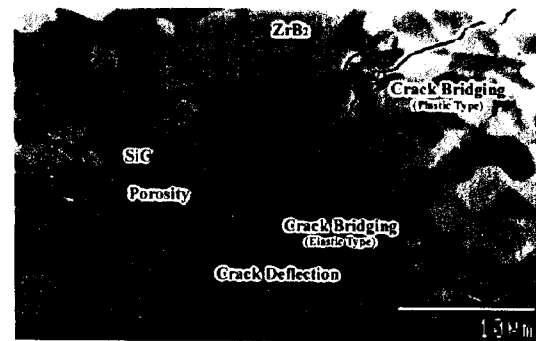
강도는 첨가량이 20wt%일 때 390.6MPa로 가장 높게 나타나고 24wt%에서 급격하게 감소했다. 그리고 파괴인성은 첨가량이 많아질수록 증가하였으며 24wt%일 때 평균 6.3MPa·m^{1/2}으로 가장 높게 나타나고 있다. Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 24wt%일 때 강도의 급격한 감소는 계면에 존재하는 너무 많은 양의 YAG상으로 인하여 계면결합력을 떨어뜨렸기 때문으로 사료된다.



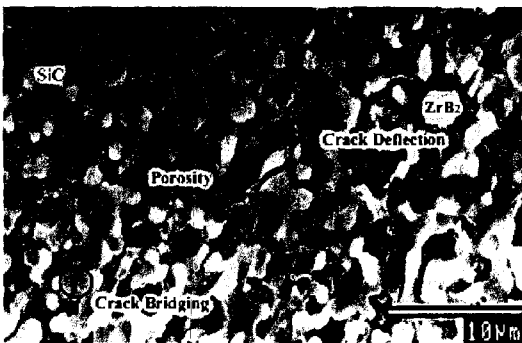
(b) SZ-AY₈



(c) SZ-AY₁₂



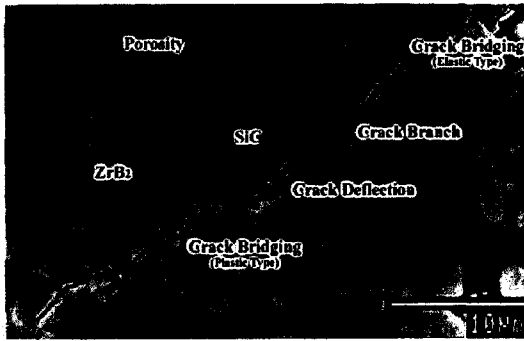
(d) SZ-AY₁₆



(a) SZ-AY₄



(e) SZ-AY₂₀



(f) SZ-AY₂₄

그림 3 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC-ZrB₂의 파괴거동 SEM 사진
Fig. 3 SEM micrographs of crack propagation of the β-SiC-ZrB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

파괴인성은 전체적으로 첨가량의 증가에 따라 증가하고 있으며 24wt%일 때 6.3MPa·m^{1/2}으로 가장 크게 나타나고 있다. Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 파괴인성치가 증가하는 이유는 소결과정에서 생성된 YAG가 소결 후 계면에 존재하는 양이 많아져 크랙의 driving force를 낮추는 결과를 가져왔기 때문이고, 상대밀도의 증진과 SiC의 상이 β→α로의 상전이가 일어났기 때문으로 사료된다.

그러나 16, 20, 24wt%일 때 상대밀도는 거의 변화가 없지만 파괴인성이 계속 커지는 이유는 SiC 입자 성장이 과대하게 일어나 elastic과 plastic의 가교형태와 크랙 가지 형태에 기인한 것으로 사료된다.⁸⁾

3.3 전기저항률

전기저항률은 Pauw법을 이용하여 여섯 가지 시편을 25℃에서 900℃사이의 온도 범위에서 측정하였으며, 그 결과를 그림 4에 나타내었다.

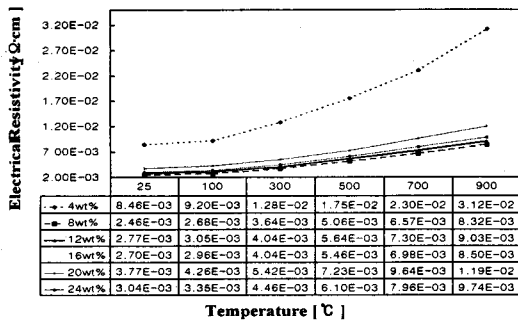


그림 4 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC-ZrB₂ 전기저항률의 온도 의존성

Fig. 4 Temperature dependence of electrical resistivity of the β-SiC-ZrB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

SZ-AY₄, SZ-AY₈, SZ-AY₁₂, SZ-AY₁₆, SZ-AY₂₀, SZ-AY₂₄의 전기저항률은 25℃에서 900℃까지 모두 다 PTCR특성을 나타나고 있다.

SZ-AY₄, SZ-AY₈, SZ-AY₁₂, SZ-AY₁₆, SZ-AY₂₀, SZ-AY₂₄ 각각의 저항의 온도계수는 3.07×10⁻³, 2.72×10⁻³, 2.59×10⁻³, 2.46×10⁻³, 2.47×10⁻³, 2.52×10⁻³/℃로 거의 비슷한 값을 나타내고 있다. Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 저항온도계수의 변화가 다

소 나타나지만 SZ-AY₁₆, SZ-AY₂₀, SZ-AY₂₄의 저항온도계수는 각각 2.46×10⁻³, 2.47×10⁻³, 2.52×10⁻³/℃로 거의 비슷한 값을 나타내고 있다.

4. 결 론

β-SiC-ZrB₂ 도전성 복합체에 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량을 4, 8, 12, 16, 20, 24wt%로 변화시켜 1800℃에서 4시간 동안 열처리에 의하여 소결한 복합체의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) β-SiC와 ZrB₂의 반응은 나타나지 않고 SiC는 6H polytype으로 변하여 β상에서 α상으로 상전이를 보여주고 있으며 YAG상이 나타나고 있다. 또한 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 YAG상이 증가하는 현상을 나타냈으며, 상대밀도는 SZ-AY₁₆, SZ-AY₂₀, SZ-AY₂₄에서 거의 비슷한 값을 나타내고 있다.

2) Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 꺾임강도는 SZ-AY₂₀일 때까지 증가하다가 SZ-AY₂₄에서 급격하게 떨어지는 현상을 나타내고 있다. 경도 및 파괴인성은 YAG상, 상대밀도 및 crack bridging의 증가와 함께 24wt%에서 가장 높게 나타나는 현상을 나타내고 있다.

3) Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 변화의 폭이 다소 나타나지만 SZ-AY₁₆, SZ-AY₂₀, SZ-AY₂₄의 저항온도계수는 각각 2.46×10⁻³, 2.47×10⁻³, 2.52×10⁻³/℃로 거의 비슷한 값을 나타내고 있다.

(참 고 문 헌)

- [1] Mamoru Mitomo "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α-Silicon Nitride" J. Am. Ceram. Soc., 75(1), pp. 103-108, 1992.
- [2] Nitin P. Padture "In Situ-Toughened Silicon Carbide" J. Am. Ceram. Soc., 77(2), pp. 519-23, 1994.
- [3] Yong Deok Shin and Yong Kap Park "Properties of Hot-Pressed SiC-ZrB₂ Electro Conductive Ceramic Composites" Trans. KIEE, Vol. 46, NO. 4, pp. 566-572, 1997.
- [4] Yong Deok Shin and Jin Young Ju "Properties and Manufacture of the β-SiC-ZrB₂ Composites Densified by Liquid-Phase Sintering" Trans. KIEE, Vol. 48 C, NO 2, pp. 92-97, 1999.
- [5] Yong Deok Shin, Jin Young Ju, Se Won Yoon and Chul Hwang "Properties and Manufacture of the β-SiC-ZrB₂ Composites Densified by Liquid-Phase Sintering(II)" Trans. KIEE, Vol. 49 C, NO 2, pp. 92-97, 2000.
- [6] 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.
- [7] "Philips Research Reports" Philips Res. Repts 13, 1-9, 1958.
- [8] Jürgen Rödel "Interaction Between Crack Deflection and Crack Bridging" Journal of the European Ceramic Society, 10, pp. 143-150, 1992.