

**$\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub>복합체의 파괴인성과 전기전도도에 미치는 YAG의 영향**

윤세원\*, 주진영\*, 신용덕\*, 여동훈\*\*, 박기엽\*\*\*

\* 원광대학교 전기전자공학부, \*\* 주)한원 Microwave, \*\*\* 부산정보대학 전기전자계열

**Effect of the YAG with fracture toughness and electric conductive of  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub>**

Se Won Yoon\*, Jin young Ju\*, Yong Deok Shin\*, Dong Hun Yeo\*\*, Ki Yub Park\*\*\*

\*School of Electrical and Electronic, Wonkwang Uni., \*\* Korea First Microwave Co.

\*\*\* Group dep. of Electrical and Electronics, Pusan College of Information Technology

**Abstract** - The mechanical and electrical properties of the hot-pressed and annealed  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub> electroconductive ceramic composites were investigated as function of the liquid forming additives of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Phase analysis of composites by XRD revealed  $\alpha$ -SiC(6H), TiB<sub>2</sub>, and YAG(Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)

The relative density and the mechanical properties of composites were increased with increasing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents because YAG of reaction between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was increased. The Flexural strength showed the highest value of 432.5MPa for composites added with 12wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives at room temperature. Owing to crack deflection, crack bridging, phase transition and YAG of fracture toughness mechanism, the fracture toughness showed 7.1MPa·m<sup>1/2</sup> for composites added with 12wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives at room temperature. The electrical resistivity and the resistance temperature coefficient respectively showed the lowest of  $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  and  $3.1 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$  for composite added with 12wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 700°C

**1. 서 론**

2700°C 이상의 고융점을 지닌 SiC는 전기적으로 반도체이고 내식성, 내산화성, 내마모성 등이 우수<sup>(1)</sup>하며 고 강도로 열충격에 우수하기 때문에 SiC 소재에 전도성 입자를 균일하게 분포시킨 복합체는 전도성이 우수한 발열체, 전자부품으로의 이용에 대한 관심이 확대되고 있다.

그러나 낮은 파괴인성과 고가의 가공비용 때문에 응용 범위에 한계가 있다.

SiC 소결체의 파괴강도와 파괴인성을 극대화하기 위해서는 SiC 재료 내에 존재하는 기공을 완전히 없애고 복잡한 미세구조를 보유하여 균열의 전파가 어려운 소결체를 제조해야만 하는데, 소결체의 파괴인성과 파괴강도를 동시에 증가시키기 위해서는 소결온도, 소결분위기, 승온속도 등의 소결조건과 소결조제에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>(2),(3)</sup>

본 연구에서는 1800°C에서 가압소결을 통하여 소결체로 첨가하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의해 생성되는 YAG(Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)를 조절함으로써 밀도의 치밀화를 꾀하여 파괴인성 및 파괴강도에 대한 YAG의 영향을 고찰하

였으며, 이를 통하여 인성증진 기구를 알아보고자 하였다.

**2. 실험방법****2.1 출발원료 및 혼합**

본 실험에서 사용된  $\beta$ -SiC와 TiB<sub>2</sub>는 독일 H. C. Starck사의 제품을 사용하였고, 소결첨가제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 일본의 Showa Chemical Inc.사의 제품과 미국의 Aldrich Chemical Inc.사의 제품을 사용하였다.

출발원료는  $\beta$ -SiC에 TiB<sub>2</sub>를 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>(6 : 4 mixture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 첨가하였다. 이렇게 준비된 시료는 아세톤 용액으로 polyurethane jar에서 SiC 볼(10, 20 $\phi$  : 1 : 5charge)을 사용하여 30시간을 milling 하였으며 12시간을 stirrer를 사용하여 mixing 한 후 약80°C에서 잘 건조시켰다. 건조된 시료는 60mesh(250 $\mu\text{m}$ )망체로 seive하였다.

**2.2 소결**

250 $\mu\text{m}$  크기 이하의 분말을 흑연몰드에 넣고 흑연 유도 가열식 가압소결로(Astro, California, U.S.A)로 아르곤 분위기에서 소결 시켰다.

소결방법은 1800°C까지 분당 10°C로 승온하고 100°C에서 5.55MPa를 가하기 시작하여 1700°C까지 25MPa를 가압하고 1730°C까지 유지한 후 압을 풀어 주었고 1800°C에서 4시간 동안 유지하였다.

본 논문에서  $\beta$ -SiC+TiB<sub>2</sub>에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 4, 8, 12wt.%첨가한 시편에 대하여 ST-AY<sub>4</sub>, ST-AY<sub>8</sub>, ST-AY<sub>12</sub>로 각각 명명한다.

**2.3 물성측정**

세라믹복합체에 대한 이론 밀도는 rule of mixture에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 중류수를 이용한 아르키메데스법으로 세 개의 시편에 대하여 각각 6개의 sample을 취하여 각 sample 당 5회 측정된 값의 평균 값을 취하였다.

소결된 시편의 Fracture Toughness(K<sub>IC</sub>)는 Vicker's 미소경도시험기(Model DVK-2, Matsuzawa, Japan)을 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 Indentation method로 각 시편 당 5회 측정하였다. 경도 및 파괴 인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw식<sup>(4)</sup>으로 계산하였다.

소결시편의 상분석은 XRD(PW1700 system, Philips, U.S.A)을 이용하여 관찰하였으며, Crack Propagation의 거동과 YAG의 형성을 관찰하기 위하여 Murakami's reagent로 처리되어진 후 SEM(JSM-840A, Jeol, Japan), BEI(Back Scatter Electron Imaging)과 SEI(Secondary

Electron Imaging)을 분석하였다.

### 2.4 전기저항률 측정

전기저항률은 Pauw법<sup>[5]</sup>을 이용하여 세 가지 시편을 25°C에서 700°C사이의 온도범위에서 측정하였으며, Pauw법에 사용된 시편은 대우중공업의 A320D(Sodick Ex 21, Japan) 선방전 가공기를 이용하여 wire-EDM (Electro Discharge Machining)<sup>[6]</sup>으로 가공되었다. 접촉자는 3mm $\phi$ 의 황동을 사용했으며 시편에 접한 부분은 침형으로 설계했다.  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub>계 복합체의 전기저항률은 11회를 측정하여 다음 식에 의해서 전기저항률  $\rho$ 를 계산하였다.

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

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

여기서,

V<sub>AB</sub> : 단자 CD간에 전류 I<sub>CD</sub>를 흘렸을 때의 단자 AB간의 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 상대밀도

상대밀도는 ST-AY<sub>4</sub>, ST-AY<sub>8</sub>, ST-AY<sub>12</sub> 세 개의 시편에 대해 8개의 시편을 취하여 각 5회 실험한 측정치를 평균하였으며, Fig. 1에 보이는것 처럼 12wt.%에서 94.7%로 가장 높게 나타나고 있으며 소결제의 첨가량이 증가할수록 기공율이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 소결과정에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 반응하여 생성물인 YAG(Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)를 생성함으로써 기공을 채워 줌으로써 밀도화를 높이는 것으로 사료된다.

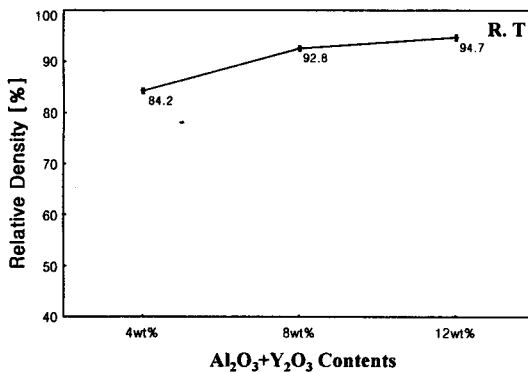
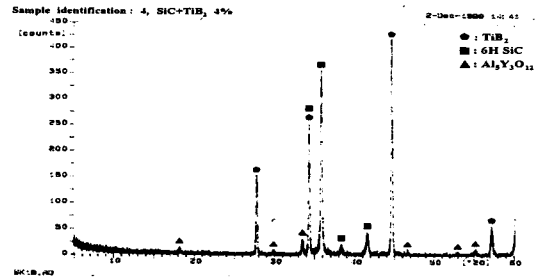


그림 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub>의 상대밀도  
Fig. 1 Relative density of the  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

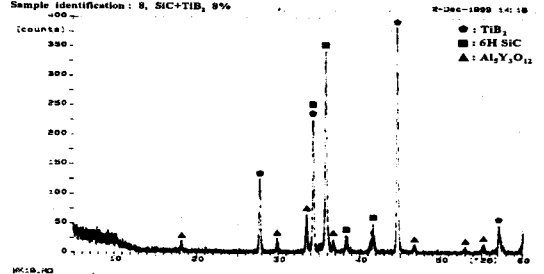
Fig. 2에 나타난 바와 같이 XRD분석결과 TiB<sub>2</sub>입자는 SiC 기지상에 제2차상으로 존재하고 SiC와 TiB<sub>2</sub>의 반응은 일어나지 않았으며 SiC는 6H polytype으로 변하여  $\beta$ 상에서  $\alpha$ 상으로의 상전이를 보이고 있다. 액상 소결을 위해 소결원조제로 첨가한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 반응하여 YAG상으로 나타나고, 첨가량이 증가할수록 그 양이 증가하는 현상을 볼 수가 있다. 이러한 현상으로도 상대밀도가 증가하는 현상을 보완 설명할 수 있다.

### 3.2 격임강도

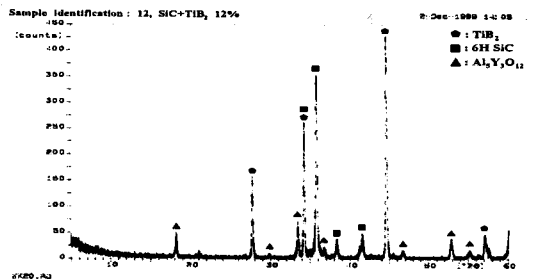
곡강도는 각 시편당 4회씩 3점 곡강도 시험법(JIS R1601)으로 실온에서 측정하여 평균값을 취하였다.



(a) ST-AY<sub>4</sub>



(b) ST-AY<sub>8</sub>



(c) ST-AY<sub>12</sub>

그림 2. ST-AY<sub>4</sub>, ST-AY<sub>8</sub>, ST-AY<sub>12</sub>의 X선 회절분석  
Fig. 2 X-ray diffraction analysis of ST-AY<sub>4</sub>, ST-AY<sub>8</sub>, and ST-AY<sub>12</sub>

Fig. 3에서 보여주듯이 12wt.%에서 432MPa로 가장 크고, 이는 소결과정 중 소결 첨가제로 쓰인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 소결 온도에서 액상을 형성하여 밀도를 증가시켰기 때문으로 사료된다.

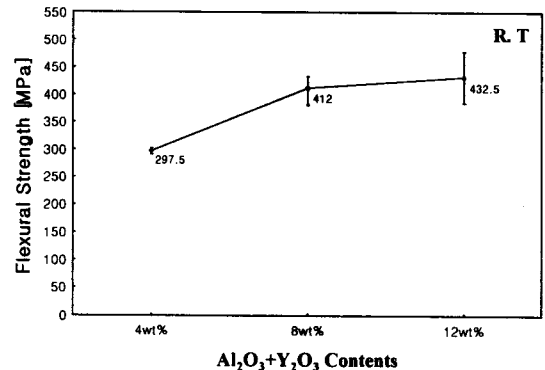


그림 3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양의 변화에 따른  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub>의 3점 곡강도시험

Fig. 3 Three-point flexural strength of the  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

### 3.3 경도 및 파괴인성

Fig. 4는 실온에서 Vicker's 압인법으로 측정된 경도와 파괴인성을 나타낸 것인데, 경도는  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 4wt.%에서 7.1GPa로 가장 작게 나타나고 12wt.%에서 16.8GPa로 두배 이상 증가하는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 이유는 소결과정중 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와  $Al_2O_3$  간의 반응으로 인해 생성되는  $Al_2O$ , SiO, CO 등의 휘발성분이 시편 내부에서 기공으로 존재하는 양이 ST-AY<sub>4</sub>일 때 가장 높게 나타나고 있기 때문이며, 첨가량이 증가할수록 YAG 양이 증가되어 기공을 감소시켜 경도값이 증가하는 경향을 나타낸 것으로 사료된다.

파괴인성은 실온에서 Vicker's 압인법으로 경도를 측정하여 A.G. Evans & T. R. Wilshaw식으로 파괴인성치를 계산하여 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것인데 4, 8, 12wt.%일 때 각각 3.1, 6.3 및 7.1MPa·m<sup>1/2</sup>로 첨가량이 증가할수록 경도값과 같은 경향으로 현상이 나타나고 있다.

ST-AY<sub>8</sub>과 ST-AY<sub>12</sub>에서 파괴 강도가 높게 나타나는 이유는 크랙편향현상과 가교현상이 입체를 따른 파괴편향 현상은 강하게 나타나고 있는 반면에, ST-AY<sub>4</sub>는 크랙편향 현상은 약하게 나타나고 있지만 크랙 가교현상이 아닌 입체파괴의 형태를 강하게 나타내기 때문이다.

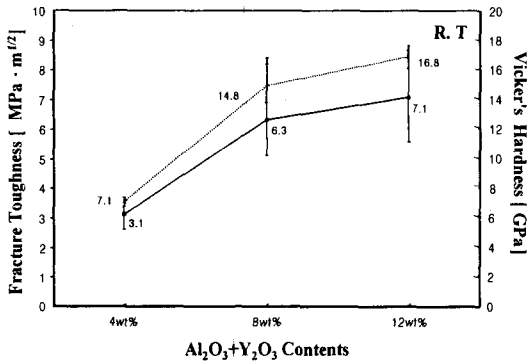


그림 4.  $Al_2O_3+Y_2O_3$  양의 변화에 따른  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub>의 경도 및 파괴인성

Fig. 4 Vicker's hardness and Fracture toughness of the  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub> with  $Al_2O_3+Y_2O_3$  contents

### 3.4 전기저항률

Fig. 5는 25°C에서 700°C사이의 온도에 따른 전기저항률을 나타낸 것이다.

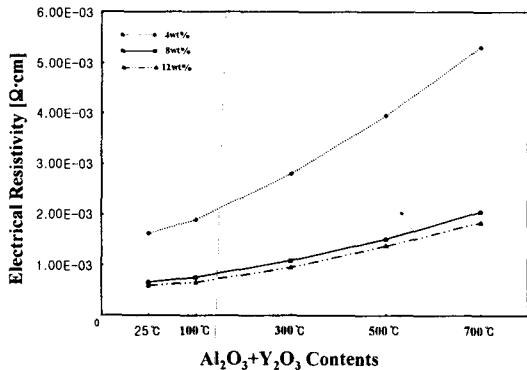


그림 5. ST-AY<sub>4</sub>, ST-AY<sub>8</sub> 과 ST-AY<sub>12</sub> 전기저항률의 온도의존성

Fig. 5 Temperature dependence of electrical resistivity of ST-AY<sub>4</sub>, ST-AY<sub>8</sub> and ST-AY<sub>12</sub>

소결 첨가제의 첨가량이 증가할수록 전기 저항률은 떨어지고 있는데, 이러한 이유는 소결첨가량이 증가할수록

도전성 입자인 TiB<sub>2</sub>의 분산이 잘 이루어져 체인을 형성하기 때문이다.

ST-AY<sub>4</sub>, ST-AY<sub>8</sub>, ST-AY<sub>12</sub>의 전기저항률은 25°C에서 각각  $1.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ ,  $6.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ ,  $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 를 나타내었고 700°C에서  $5.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ ,  $2.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ ,  $1.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 로 증가하고 있다. 각각의 저항온도계수는  $3.4 \times 10^{-3}/^\circ C$ ,  $3.2 \times 10^{-3}/^\circ C$ ,  $3.1 \times 10^{-3}/^\circ C$ 로 첨가량이 증가할수록 떨어지고 있다

### 4. 결론

$\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub>도전성 복합체에  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량을 4, 8, 12wt.%로 변화시켜 1800°C에서 4시간동안 열처리하여 의하여 소결한 복합체의 특성을 조사한 결과 다음과 같았다.

- 1)  $\beta$ -SiC와 TiB<sub>2</sub>의 반응은 나타나지 않고 SiC는 6H polytype으로 변하여  $\beta$ 상에서  $\alpha$ 상으로 천이를 보여주고 있으며 YAG상이 나타나고 있다. 또한  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 YAG상이 증가하는 현상과 함께 상대밀도의 증가를 나타내고 있다.
- 2)  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 격임강도, 경도 및 파괴인성이 급격히 증가하는 현상을 나타내고 있으며, 전기저항률은 감소하는 현상을 보이고 있다. 또한 저항온도계수는 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다.

### (참고 문헌)

- [1] Patricia A. Hoffman "thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composites" M. S Thesis, 1992.
- [2] S.S. Shinozaki, R.W. Williams, B.N. Justerbeck, W.T. Dondon, J. Wangas and C.R. Reters. Am. Ceram. Soc. Bull. 64(10) (1985) 1398
- [3] D.H. Stutz, S. Prochazaka and J. Lorenz, J. Am. Ceram. Soc. 68(9) (1985) 479.
- [4] 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.
- [5] "Philips Research Reports" Philips Res. Repts 13, 1-9, 1958.
- [6] Yong Deok Shin "Electric Discharge Machining of Hot-Pressed SiC-ZrB<sub>2</sub> Composites Ceramic" Trans. KIEE. Vol 46, No. 7, pp. 1062-1067, 1997.