

Annealing에 따른 β -SiC-TiB₂ 복합체의 특성

임 승혁*, 송준태*, 박미림**, 주진영**, 신웅덕**

*성균관대학교 공과대학 전기전자 및 컴퓨터공학부

**원광대학교 공과대학 전기전자공학부

Properties of β -SiC-TiB₂ Composites by Annealing

Seung-Hyuk Yim*, Joon-Tae Song*, Mi-Lim Park**, Jin-Young Ju**, Yong-Deok Shin**

*School of Electrical and Computer Engineering, Sung Kyun Kwan Univ.

**School of Electrical and Electronic Engineering, WonKwang Univ.

Abstract - The mechanical and electrical properties of the hot-pressed and annealed β -SiC-TiB₂ electroconductive ceramic composites were investigated as function of the liquid forming additives of Al₂O₃+Y₂O₃ and the annealing method. Phase analysis of composites by XRD revealed α -SiC(6H), TiB₂, and YAG(Al₅Y₃O₁₂). In pressureless annealing method, the relative density and the mechanical properties of composites were increased with increasing Al₂O₃+Y₂O₃ contents because YAG of reaction between Al₂O₃ and Y₂O₃ was increased. But In pressured annealing method, reaction between Al₂O₃ and Y₂O₃ formed YAG but the relative density decreased with increasing Al₂O₃+Y₂O₃ contents. 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

SiC 세라믹 소결은 소결조제로써 boron, aluminum 이나 carbon을 사용하여 고상소결법으로 약 1950~2100°C에서 제조된다. 그러나 고상소결방식은 소결온도가 너무 높다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 Al₂O₃, Al₂O₃+Y₂O₃나 피드류 산화물을 첨가하여 상대적으로 낮은 온도 즉 1850~2000°C에서 액상 소결 방식이 현재 많이 연구되어지고 있다.¹⁻³⁾

본 연구에서는 β -SiC와 TiB₂를 혼합하고 이 혼합물에 4, 8, 12wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 SiC 세라믹 소결온도보다 약 100°C 이상을 낮은 상대적 낮은 온도 즉 1800°C에서 소결하여 SiC의 β 상에서 α 상의 상전이 및 YAG의 생성을 피하였다. 또한 소결과정을 1730°C까지 25MPa를 가압한 후 1800°C에서 4시간 동안 무가압한 열처리와 1800°C에서 4시간 열처리 동안 25MPa를 유지한 두 가지 방식의 열처리에 의하여 시편을 제조하였다. 이때 복합체에 미치는 밀도, 기계적 특성, 전기적 특성 및 YAG의 상관관계를 조사하였다.

이러한 상관관계를 조사하기 위하여 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β -SiC-TiB₂ 복합체의 XRD분석, 상대밀도, 파괴인성, SEM 및 전기저항률에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 출발 원료 및 혼합

본 실험에서 사용된 β -SiC와 TiB₂는 독일 H. C. Starck사의 Grade BF12와 Grade C제품을 사용하였고, 소결첨가제로 쓰인 Al₂O₃와 Y₂O₃는 각각 일본

Showa Chemical Inc.사의 제품과 미국 Aldrich Chemical Company, Inc.사의 제품을 이용하였다.

출발원료는 β -SiC에 TiB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 4, 8, 12wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 첨가하였다. 이렇게 준비된 분말을 아세톤과 SiC 볼을 이용하여 잘 혼합시킨 후 80°C에서 6시간동안 건조시켰다. 건조된 시료는 60mesh 망체로 체가름 하였다.

2.2 소결

소결방법은 1800°C까지 분당 10°C로 승온하고, 입자 성장과 β 상에서 α 상으로의 상전이 및 YAG 생성을 위하여 1800°C에서 4시간 동안 열처리 한 다음 분당 12.8°C로 냉각 시켰다.

2.2.1 무가압 annealing의 가압방식

승압은 1000°C에서 5.55MPa를 주고 10°C씩마다 약 0.28MPa를 승압하여서 1700°C까지 25MPa를 가한 뒤 1730°C까지 약 3분간 유지한 다음 1750°C에서 압력을 풀어주었다.

2.2.2 가압 annealing의 가압방식

승압은 1000°C에서 5.55MPa를 주고 40°C씩마다 약 0.1MPa를 승압하여서 1800°C까지 25MPa를 가한 뒤 4시간 유지 후 압력을 풀어주었다.

본 논문에서는 β -SiC에 TiB₂를 혼합하고 이 혼합물에 Al₂O₃+Y₂O₃를 4, 8, 12wt.%씩 첨가하여 무가압 annealing을 통하여 만든 시편은 각각 ST-AY₄, ST-AY₈, ST-AY₁₂로 명명하고, 가압 annealing을 통하여 만든 시편은 각각 ST-AY_{4P}, ST-AY_{8P}, ST-AY_{12P}로 명명한다.

2.3 물성 측정

β -SiC-TiB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 아르키메데스법으로 ST-AY₄, ST-AY₈, ST-AY₁₂ 및 ST-AY_{4P}, ST-AY_{8P}, ST-AY_{12P}에 대하여 각각 8개의 시편을 취하여 각 시편 당 5회 측정 한 값의 평균값을 취하였다.

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

경도 및 파괴인성 측정은 시편을 0.1 μ m 다이아몬드 분말로 최종 경면 가공한 후 비커스 미소경도시험기(Matsuzawa, Model DVK-2, Japan)를 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 압입법(Indentation Method)으로 측정하였다. 시편에 가한 하중은 20kgf, 40 μ m/sec, 유지시간은 10초로 하였으며, 각 시편당 5회 측정 하였다. 경도 및 파괴인성치는 A. G. Evans & T. R.

Wilshaw식으로 계산하였다.

2.3 전기 저항률 측정

β -SiC-TiB₂계 복합체의 전기저항률은 25°C에서 700°C까지 Pauw법으로 시편당 110회를 측정하여 전기저항률 ρ 는 식 (1)로 계산되었다.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} \times f \left(\frac{R_1}{R_2} \right) \quad (1)$$

여기서,

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

V_{BC} : 단자 AD간에 전류 I_{AD} 를 흘렸을 때의 단자 BC간의 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. 결과 및 고찰

3.1 상분석 및 미세구조

그림 1에 나타나듯이 무가압 열처리했을 때의 상대 밀도는 $Al_2O_3 + Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 기공율은 15.9 → 7.7 → 5.7%로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 가압 열처리의 경우는 $Al_2O_3 + Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 기공율은 1.2 → 1.9 → 3%로 증가하고 있다. 이러한 이유는 무가압 열처리보다 가압 열처리는 $Al_2O_3 + Y_2O_3$ 간의 반응으로 인해 생성되는 YAG보다는 소결과정 동안 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 $Al_2O_3 + Y_2O_3$ 간의 반응으로 인해 생성되는 Y_2O , Al_2O , CO등의 휘발성 성분이 증가되어 기공 형성의 증가의 원인으로 작용된 것으로 사료된다.

XRD분석결과 무가압과 가압열처리 시편 모두다 TiB₂입자는 SiC 기지상에 2차상으로 존재하고 SiC와 TiB₂의 반응은 일어나지 않았으며 SiC는 6H polytype으로 변하여 β 상에서 α 상으로의 상전이라도 나타나고 있다. YAG의 형성량은 무가압열처리 과정에서는 첨가량이 증가할수록 증가하지만 가압열처리의 경우는 감소하는 경향을 나타내고 있다.

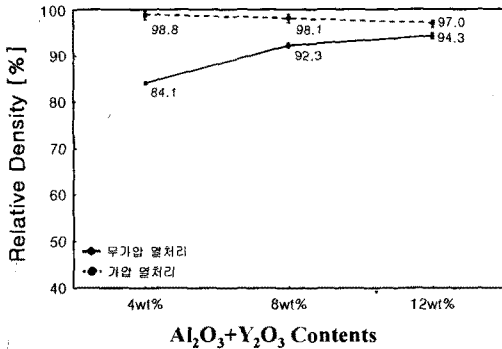


그림 1 $Al_2O_3 + Y_2O_3$ 를 첨가한 β -SiC-TiB₂의 상대 밀도
Fig. 1 Relative density of the β -SiC+TiB₂ with $Al_2O_3 + Y_2O_3$ contents.

3.2 경도 및 파괴인성

비커스 압인법으로 측정된 무가압 열처리의 경도 값은 상대밀도와 같은 현상으로 첨가량 증가할수록 증가하여 ST-AY₁₂일 때 16.8GPa로 가장 높게 나타나고 있다.

가압 열처리 경도값은 ST-AY_{4P}, ST-AY_{8P}, ST-AY_{12P} 모두다 거의 같은 23.3GPa로 거의 같은 값을 나타내고 있

다.

그림 2에 실은에서 비커스 압인법으로 경도를 5회 측정하여 A. G. Evans & T. R. Wilshaw의 식으로 파괴인성치를 계산하여 최고, 최저 및 평균값을 나타내었다. ST-AY₄, ST-AY₈, ST-AY₁₂일 때 각각의 평균값은 3.1, 6.3와 7.1MPa·m^{1/2}으로 첨가량이 증가할수록 경도값과 같은 경향으로 증가하는 현상이 나타나고 있다. ST-AY_{4P}, ST-AY_{8P}, ST-AY_{12P}일 때는 ST-AY_{12P}에서 약간 증가하지만, 대체적으로 비슷한 값을 나타내고 있다.

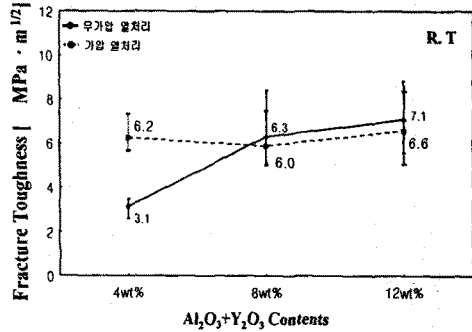
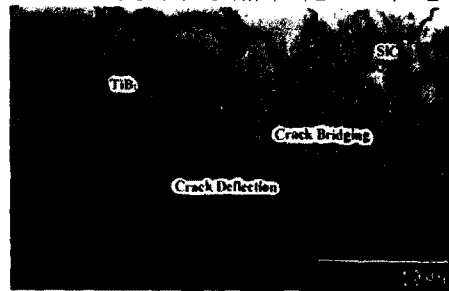
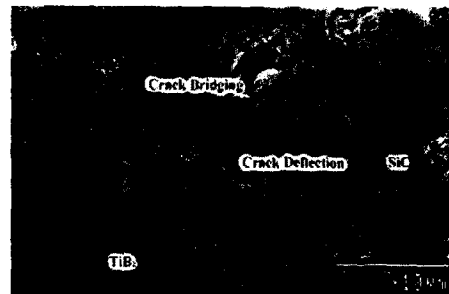


그림 2 $Al_2O_3 + Y_2O_3$ 를 첨가한 β -SiC-TiB₂의 파괴인성
Fig. 2 Fracture toughness of the β -SiC+TiB₂ with $Al_2O_3 + Y_2O_3$ contents.

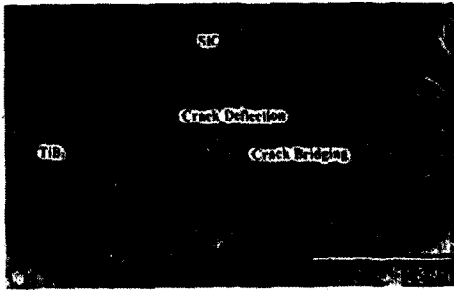
이러한 현상은 그림 3의 비커스 압인법에 의한 파괴 거동에 나타난 바와 같이 α -SiC ($4.36 \times 10^{-6}/^\circ C$ at 20~1000°C)와 TiB₂ ($8.1 \times 10^{-6}/^\circ C$ at 25~2000°C)의 열팽창계수 차이로부터 생기는 고유 잔류응력에 의해 일어나는 크랙 편향 현상과 크랙 가교형태가 파괴 인성을 증진시킨 것으로 사료된다. 또한 $Al_2O_3 + Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 파괴인성치가 증가하는 이유는 소결 과정에서 생성된 YAG가 소결 후 계면에 존재하는 양이 첨가량이 증가할수록 많아져 크랙의 driving force를 낮추는 결과와 상대밀도의 증진을 가져왔으며 SiC의 상이 $\beta \rightarrow \alpha$ 로의 상전이가 일어났기 때문으로 사료된다.



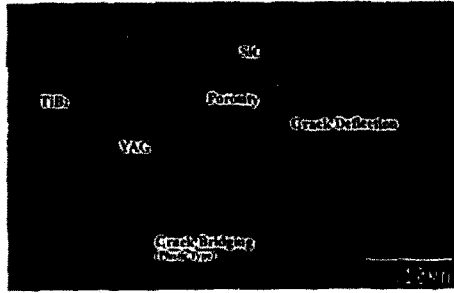
(a) ST-AY₄



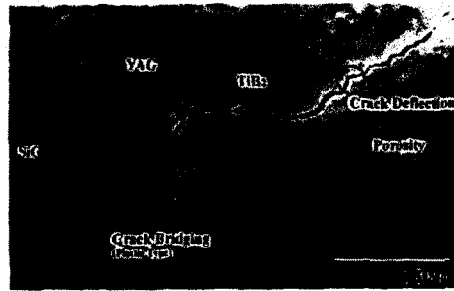
(b) ST-AY₈



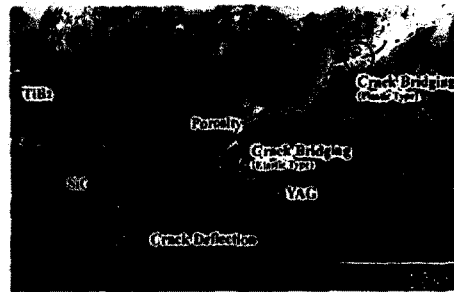
(c) ST-AY₁₂



(d) ST-AY_{4P}



(e) ST-AY_{8P}



(f) ST-AY_{12P}

그림 3 파괴거동 SEM 사진
Fig. 3 SEM micrographs of crack propagation

3.3 전기저항률

전기저항률은 Pauw법[9]을 이용하여 세 가지 시편을 25℃에서 700℃사이의 온도 범위에서 측정하였으며, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂의 전기저항률은 25℃에서 각각 $1.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $6.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었고, 700℃에서 각각 $5.3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $2.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $1.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가하고 있다.

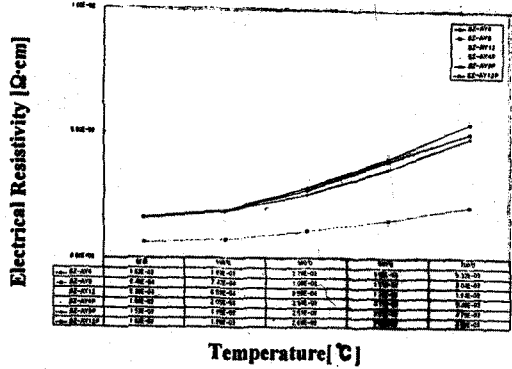


그림 4 전기저항률의 온도 의존성
Fig. 4 Temperature dependence of electrical resistivity

ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂ 각각의 저항의 온도계수는 $3.4 \times 10^{-3}/\text{℃}$, $3.2 \times 10^{-3}/\text{℃}$, $3.1 \times 10^{-3}/\text{℃}$ 로 첨가량이 증가할수록 떨어지고 있다.

ST-AY_{4P}, ST-AY_{8P}과 ST-AY_{12P}의 전기저항률은 25℃에서 각각 $1.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $1.59 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $1.62 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었고, 700℃에서 각각 $5.48 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $4.75 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $4.93 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가는 PTCR 특성을 나타내고 있다.

ST-AY_{4P}, ST-AY_{8P}과 ST-AY_{12P} 각각의 저항의 온도계수는 $3.6 \times 10^{-3}/\text{℃}$, $2.9 \times 10^{-3}/\text{℃}$, $3.0 \times 10^{-3}/\text{℃}$ 로 나타나고 ST-AY₄일 때 저항의 온도계수가 약간 높게 나타나고 있으며, ST-AY₈과 ST-AY₁₂는 거의 비슷한 값을 나타내고 있다.

4. 결론

β -SiC-TiB₂ 도전성 복합체에 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량을 4, 8, 12wt%로 변화시켜면서 열처리 과정을 변화하여 소결한 복합체의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) β -SiC와 TiB₂의 반응은 나타나지 않고 SiC는 6H polytype으로 변하여 β 상에서 α 상으로 상전이를 보여주고 있으며 YAG상이 나타나고 있다.
- 2) ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂일 때 첨가량이 증가할수록 경도 및 파괴인성이 YAG상과 상대밀도의 증가함께 8wt%와 12wt%에서 급격히 증가하는 현상을 나타내고 있으며, ST-AY_{4P}, ST-AY_{8P}과 ST-AY_{12P}일 때 경도와 파괴인성은 모든 시편에서 비슷한 값을 나타내고 있다.
- 3) ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂ 각각의 저항의 온도계수는 $3.4 \times 10^{-3}/\text{℃}$, $3.2 \times 10^{-3}/\text{℃}$, $3.1 \times 10^{-3}/\text{℃}$ 로 나타나고 있으며, ST-AY_{4P}, ST-AY_{8P}과 ST-AY_{12P} 각각의 저항의 온도계수는 $3.6 \times 10^{-3}/\text{℃}$, $2.9 \times 10^{-3}/\text{℃}$, $3.0 \times 10^{-3}/\text{℃}$ 로 나타나고 있다.

(참고 문헌)

- [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] Mamoru Mitomo, Young-Wook Kim, Hideki Hirotsuru "Fabrication of Silicon carbide nanoceramics" J. Mater. Res., Vol. 11, No. 7, Jul 1996.