

도전성 β -SiC-TiB₂ 복합체의 특성

Properties of Electro-Conductive SiC-TiB₂ Composites

신 용덕, 박 미림, 송 준태, 임 승혁

Yong-Deok Shin, Mi-Lim Park, Joon-Tae Song, Seung-Hyuk Yim

원광대학교 공과대학 전기전자공학부

* 성균관대학교 공과대학 전기전자 및 컴퓨터공학부

School of Electrical and Electronic Engineering, WonKwang University

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

Abstract

The effect of Al₂O₃+Y₂O₃ additives on fracture toughness of β -SiC-TiB₂ composites by hot-pressed sintering were investigated. The β -SiC-TiB₂ ceramic composites were hot-pressed sintered and annealed by adding 4, 8, 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4wt%) powder as a liquid forming additives at low temperature(1800°C) for 4h.

In this microstructures, the relative density is over 97% of the theoretical density and the porosity increased with increasing Al₂O₃+Y₂O₃ contents because of the increasing tendency of pore formation. But the fracture toughness showed the highest of 7.0MPa·m^{1/2} for composites added with 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature.

The electrical resistivity showed the lowest of 1.59×10⁻³Ω·cm for composite added with 8wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature and is all positive temperature coefficient resistance(PTCR) against temperature up to 700°C

Key words : Liquid forming, Low temperature, Fracture toughness, PTCR

1. 서 론

2800°C의 고용점을 지닌 SiC는 열화학적으로 안정한 IV-IV화합물 반도체로 열전도성, 열충격저항성, 강도와 내산화성이 우수하지만¹⁾ 강한 공유결합으로 인한 낮은 확산률 때문에 소결 원조제 없이 높은 소결밀도를 얻을 수 없고, 1000°C이하에서는 전기저항률이 β -SiC의 상전이와 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 액상소결을 통한 파괴인성 증진과 SiC와 TiB₂를 복합화함으로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온 및 고온용 도전재료로서 필요한 특성을 지닌 SiC-TiB₂계의 복합체를 피하였다.

천이 금속의 붕화물인 TiB₂는 일반적으로 3000°C의 고용점, 높은 경도, 금속적인 도전성을 지녔지만, 공유결합으로 인한 낮은 확산계수와 낮은 가공성 등의 부족점이 문제가 된다.

이러한 SiC와 TiB₂의 소결방법에는 1950°C이상에서 소결첨가제를 사용한 액상소결방법³⁾과 고상소결

방법을 이용한 고온가압소결법이 널리 사용되어지고 있다. 또한 고온가압소결법으로 β -SiC의 in situ방식을 통한 $\beta \rightarrow \alpha$ 상전이를 통하여 파괴인성의 증진을 꾀하는 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 β -SiC와 TiB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 4, 8, 12wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 일반적인 고온가압소결법의 온도보다 약 150°C이상을 낮은 온도 즉 1800°C에서 hot-pressing을 통하여 SiC의 상전이와 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 액상소결을 통한 파괴인성 증진과 SiC와 TiB₂를 복합화함으로써

이때 첨가한 소결첨가제 Al₂O₃+Y₂O₃양에 따른 첨가한 β -SiC-TiB₂ 복합체의 상대밀도, 파괴인성, SEM과 전기저항률에 대하여 조사하였다.

2 실험방법

2.1 출발 원료 및 혼합

본 실험에서 사용된 β -SiC와 TiB₂는 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 TiB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 4, 8, 12wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 첨가하였다. 이렇게 준비된 시료는 아세톤 용액으로 polyurethane jar에서 SiC 불(10, 20 ϕ), 1:5 charge을 사용하여 24시간 동안 planetary ball milling을 시킨 후 잘 건조시켰다. 건조된 시료는 60mesh 망체로 sieve를 하였다.

2.2 소결

β -SiC-TiB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 4, 8, 12wt%씩 각각 혼합하여 sieve된 분말을 흑연 몰드에 넣고 흑연 유도가열식 가압소결로[Astro, California, U.S.A.]로 argon gas 분위기에서 소결시켰다.

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

승압은 1000 $^{\circ}$ C에서 5.55MPa를 주고 매 40 $^{\circ}$ C씩마다 0.097MPa를 승압하여서 1800 $^{\circ}$ C까지 25MPa를 가하였다. 승온 및 냉각 프로그램을 Fig. 1에 나타내었으며, β -SiC에 TiB₂를 혼합하고 이 혼합물에 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 4, 8, 12wt%씩 첨가한 시편을 각각 ST-AY₄, ST-AY₈, ST-AY₁₂로 명명한다.

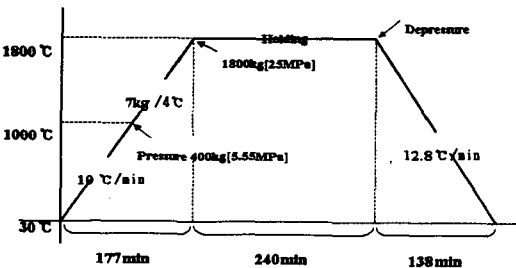


그림 1 승온 및 냉각 프로그램
Fig. 1 Heating & cooling schedule

2.3 물성측정

β -SiC+TiB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 rule of mixture에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 아르키메데스법으로 ST-AY₄, ST-AY₈와 ST-AY₁₂ 세 개의 시편당 6개의 sample을 취하여 각 sample당 5회 측정값의 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. Wilshaw식⁴⁾으로 계산하였다.

crack propagation의 거동은 Murakami's reagent로 처리되어진 후 SEM[JSM-840A, Jeol, Japan]으로 분석하였다.

전기저항률은 Pauw법으로 실온부터 700 $^{\circ}$ C까지 측정하였다. β -SiC-TiB₂계 복합체의 전기저항률은 25 $^{\circ}$ C에서 700 $^{\circ}$ C까지 Pauw법으로 110회를 측정하여 다음 식에 의해서 전기저항률 ρ 는 계산되었다.

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

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

여기서,

V_{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(R₁/R₂ < 1.5이면, f = 1)

d : 시료의 두께.

3. 결과 및 고찰

3.1 상대밀도

Fig. 2에서 보여지듯이 상대밀도는 ST-AY₄, ST-AY₈, ST-AY₁₂ 세 개의 시편에 대해 6개의 sample를 취하여 각 sample당 5회 실험한 측정치를 평균하였으며, 4wt%에서 98.8%로 가장 높고, Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 porosity는 1.2 → 1.9 → 3%로 증가하고 있다. 이러한 기공은 Fig. 4에서도 관찰되고 있다.

이것은 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 Y₂O₃,

Al₂O₃, CO 등의 휘발성 성분이 많아 porosity가 높아졌기 때문으로 사료된다.

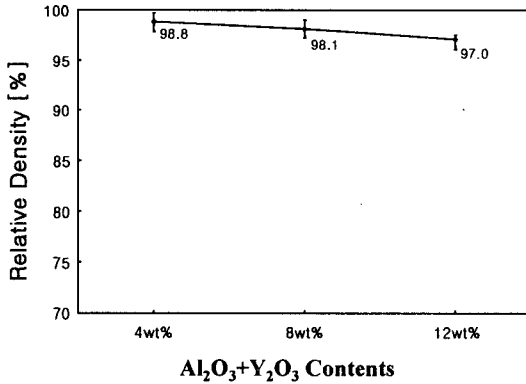


그림 2 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β -SiC-TiB₂의 상대 밀도

Fig. 2 Relative density of the β -SiC-TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

3.2 파괴인성

Fig. 3은 비커스 압인법으로 경도를 5회 측정하여 A. G. Evans & T. R. Wilshaw의 식으로 파괴인성치를 계산하여 평균값을 나타내었다.

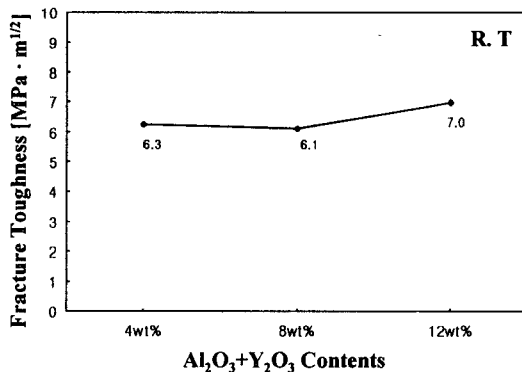
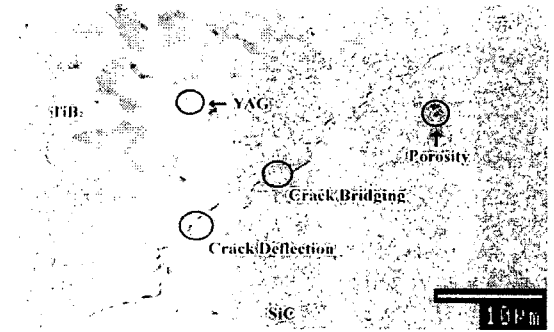


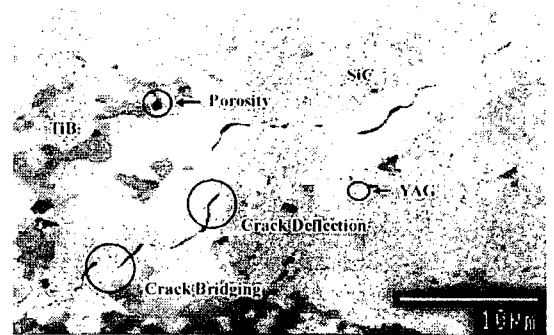
그림 3 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β -SiC-TiB₂의 파괴인성

Fig. 3 Fracture toughness of the β -SiC+TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

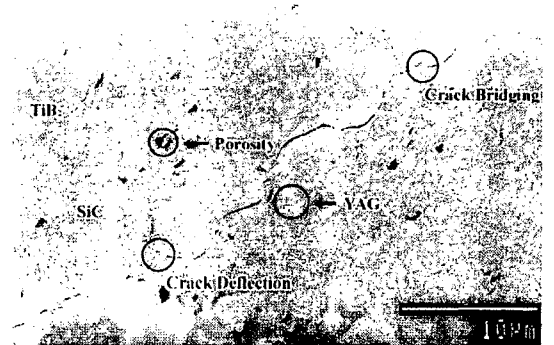
Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 12wt%가 평균 7.0MPa · m^{1/2}으로 가장 높게 나타나고 있으며 8wt%일 때 6.1MPa · m^{1/2}으로 가장 낮게 나타나고 있지만 4wt%와는 거의 차이가 없다.



(a) ST-AY₄



(b) ST-AY₈



(c) SZ-AY₃

그림 4 파괴거동 SEM 사진

Fig. 4 SEM micrographs of crack propagation

Fig. 2에서도 보여지듯이 첨가량이 증가할수록 상대밀도는 떨어져서 12wt%일 때 최소를 나타내지만, 파괴인성값은 최고를 나타내고 있다.

이것은 Fig. 4 비커스압인법에 의해 나타난 파괴거동에서 나타나듯이 ST-AY₄은 기공은 없지만, ST-AY₈와 ST-AY₁₂비해 파괴강도를 증가시키는 mechanism들 중에 crack deflection현상이 작은 편각을 이루며 거의 직선적으로 변하고 있기 때문으

로 사료된다. 또한 ST-AY₈의 crack deflection은 ST-AY₁₂보다는 크게 일어나고 있지만, TiB₂의 cluster현상이 크게 일어나며 파괴거동이 입계를 따라 흐르지 않고 입내를 통과하는 현상이 주로 일어나 파괴인성이 최저값을 나타내고 있다.

3.2 전기저항률

전기저항률은 Pauw법을 이용하여 세 가지 시편을 25℃에서 700℃사이의 온도 범위에서 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

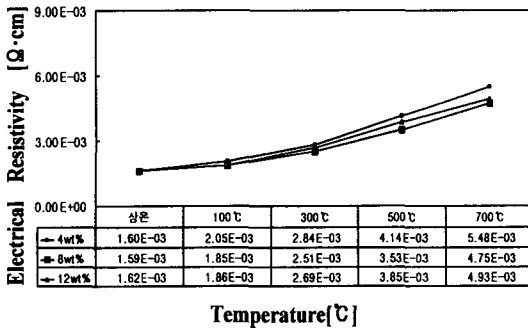


그림 5 ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂ 전기저항률의 온도 의존성

Fig. 5 Temperature dependence of electrical resistivity of ST-AY₄, ST-AY₈ and ST-AY₁₂

ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂의 전기저항률은 25℃에서 각각 $1.60 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $1.59 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $1.62 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 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 변화하고, ST-AY₄, ST-AY₈, ST-AY₁₂ 모두 선형성을 지닌 PTCR특성을 나타내고 있다.

ST-AY₄일 때 밀도가 가장 높게 나타나고 있지만, 전기저항률은 ST-AY₈일 때 가장 낮게 나타나고 있다. 이는 Fig. 4에서 보여지듯이 TiB₂의 cluster현상이 두드러졌기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

β -SiC+ZrB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)의 첨가량을 4, 8, 12wt%로 변화시켜 저온가압과 4시간 동안 annealing에 의하여 소결한 복합체의 상대밀도, 파괴인성 및 전기저항률 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

복합체의 상대밀도는 첨가제인 Al₂O₃+Y₂O₃ 첨가

가 증가할수록 porosity는 1.2→1.9→3%로 증가하고 있다.

파괴인성치는 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 12wt%일 때 7.0MPa·m^{1/2}으로 가장 높게 나타나고 있으며 전기저항률은 8wt%일 때 $1.59 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 가장 낮게 나타나고 있다.

[참 고 문 헌]

- 1) Patricia A. Hoffman, "Thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composites" M. S Thesis, 1992.
- 2) Hideto Hashiguchi and Hisashi Kimugasa, "Electrical Resistivity of α -SiC Ceramics Added with NiO" *J. Ceram. Soc. Japan*, 102[2], pp. 160-'64, 1994.
- 3) 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.
- 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.