

상압소결법에 의해 제조한 β -SiC-ZrB₂ 복합체의 특성에 미치는 소결온도의 영향

주진영, 신용덕
원광대학교 전기전자 및 정보공학부

Effect of Sintering Temperature on Properties of β -SiC-ZrB₂ Composites
Manufactured by Pressureless Sintering

Jin-Young Ju, Yong-Deok Shin
School of Electrical and Electronic Engineering, WonKwang Univ.

Abstract - The β -SiC+ZrB₂ ceramic electroconductive composites were pressureless-sintered and annealed by adding 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4wt%) powder as a function of sintering temperature. The relative density showed the highest value of 81.1% at 1900°C sintering temperature. The phase analysis of the composites by XRD revealed of α -SiC(6H), TiB₂, Al₅Y₂O₁₂ and β -SiC(15R). Flexural strength showed the highest value of 230 MPa for composites sintered at 1900°C. The vicker's hardness and the fracture toughness showed the highest value of increased with increasing sintering temperature and showed the highest of 9.88 GPa and 6.05 MPa·m^{1/2} at 1900°C. The electrical resistivity was measured by the Pauw method from 25°C to 700°C. The electrical resistivity of the composites showed the PTCR(Positive Temperature Coefficient Resistivity).

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

출발원료는 β -SiC에 ZrB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 12wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 첨가하였다. 준비된 분말을 Polyurethane Pot에 넣고 24hr Ball milling 한 후, binder를 혼합하여 3시간 재 milling 하였다. green body의 성형압력은 1,305kg/cm²이다.

2. 2 소결

β -SiC-ZrB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃를 12wt%를 혼합하여 성형, 탈지한 시편 4개를 상압소결로를 이용하여 Ar 분위기에서 각각 1750, 1800, 1850, 1950°C로 소결하였다. 소결과정은 그림 1에 나타내었다.

본 논문에서는 β -SiC에 ZrB₂를 혼합하고 이 혼합물에 Al₂O₃+Y₂O₃를 12wt%를 첨가하여 1750, 1800, 1850, 1900°C로 소결한 시편을 각각 SZ1750, SZ1800, SZ1850, SZ1900으로 명명한다.

1. 서론

SiC의 소결에는 고온에서 가압하여 소결하는 고온 가압 소결법이 일반적으로 사용되고 있으며, 이 방법을 이용하여 혼합물을 소결하면 밀도와 강도에서 이론치에 가까운 특성을 나타내고 있다. 이러한 방법을 통하여 본 저자들은 SiC와 ZrB₂의 장점을 그대로 이용하여 복합화함으로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온(1000°C이하) 및 고온용 도전재료로서 필요한 특성을 지닌 전력용 세라믹히터 개발 목적으로 β -SiC+ZrB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량을 4 ~ 24 wt%로 변화하여 1800°C에서 hot-pressed한 복합체에 대해 조사 연구한 바 있다[1].

그 결과에 의하면 휘발성이 강하여 잘 나타나지 않는 YAG상이 형성되어 SiC 단일체보다 2배이상의 파괴인성 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 무가압 소결법을 이용하여 소결온도를 1750~1900°C까지 변화하여 제조한 β -SiC+ZrB₂계 도전성 복합체의 기계적 특성을 평가할 목적으로 격임강도, Vicker's 경도, SEM관찰, 파괴인성 및 전기저항률을 조사하였다.

2. 실험방법

2. 1 출발원료 및 혼합

본 실험에서 사용된 β -SiC와 ZrB₂는 독일 H. C. Starck사의 Grade BF12와 Grade B제품을 사용하였고, 소결첨가제로 쓰인 Al₂O₃(99.5%)와 Y₂O₃(99.99%)

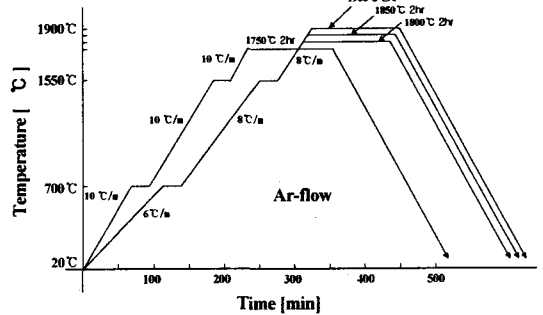


그림 1 승온 및 냉각 프로그램
Fig. 1 Heating & cooling schedule

2. 3 물성 측정

β -SiC-ZrB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 아르키메데스법으로 각각의 시편당 5개의 시편을 취하여 각 시편 당 5회 측정값의 평균값을 취하였다.

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

파괴강도 측정용 시편의 크기는 3×4×25mm이며, 10 μm의 다이아몬드 분말로 표면을 연마한 후, 재료시험기(Instron, Model 4204)를 이용하여 0.5 mm/min의 조건으로 곡강도 시험법(JIS R 1601)에 의해 3점 곡강도를 각 시편당 3회 측정하여 파괴강도값을 구하였다.

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 압인법으로 측정하였다. 시편에 가한 하중은 20kgf, 40 μ m/sec, 유지시간은 10초로 하였으며, 각 시편당 5회 측정하였다. 경도 및 파괴인성 치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[2]식으로 계산하였다.

2. 4 전기 저항률 측정

β -SiC-ZrB₂계 복합체의 전기저항률은 25 $^{\circ}$ C에서 700 $^{\circ}$ C까지 Pauw법으로 시편당 110회를 측정하여 전기저항률 ρ 는 식 (1)로 계산되었다.

시편은 wire-EDM[3](Electro Discharge Machining)으로 가공되었다.

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

여기서,

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

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 2에 나타난 바와 같이 상태밀도는 소결온도가 1750 $^{\circ}$ C ~ 1850 $^{\circ}$ C까지는 거의 비슷한 값을 나타내고 있지만, 1900 $^{\circ}$ C에서 급격히 증가하여 가장 높게 나타나고 있다.

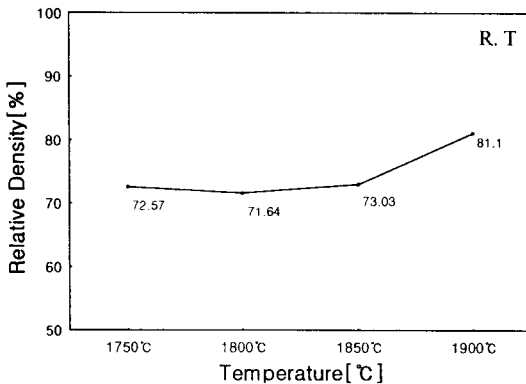


그림 2 온도의 변화에 따른 β -SiC-ZrB₂의 상대밀도

Fig. 2 Relative density of the β -SiC-ZrB₂ with variation of temperature

XRD 분석결과 SiC와 ZrB₂는 반응하지 않았고, YAG상은 1900 $^{\circ}$ C에서 가장 많이 발생하고 있다.

3. 2 기계적 강도

그림 3은 파괴강도 값을 나타낸 것인데, 소결온도가 증가할수록 증가하는 값을 나타내고 있다.

그림 4와 5는 경도와 파괴인성을 나타내었다. 이는

밀도와 같은 유형으로 나타나고 있으며, 1900에서 9.88 GPa와 6.50 MPa \cdot m^{1/2}으로 가장 높게 나타나고 있다.

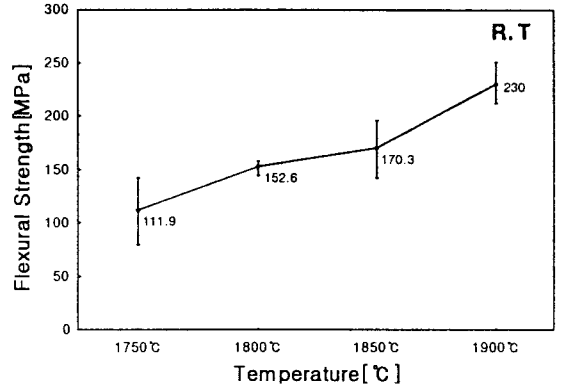


그림 3 온도의 변화에 따른 β -SiC-ZrB₂의 3점 곡강도 시험

Fig. 3 Three-point flexural strength of the β -SiC-ZrB₂ with variation of temperature

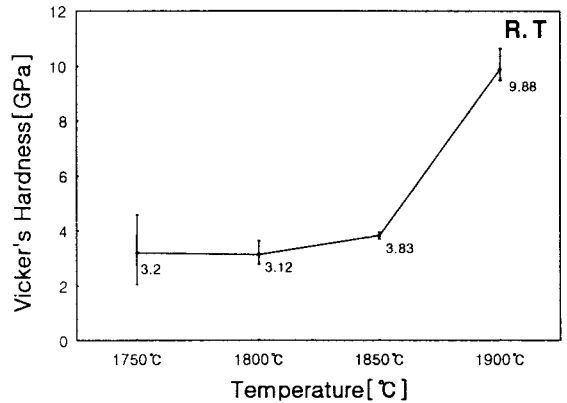


그림 4 온도의 변화에 따른 β -SiC-ZrB₂의 Vicker's 경도

Fig. 4 Vicker's hardness of the β -SiC-ZrB₂ with variation of temperature

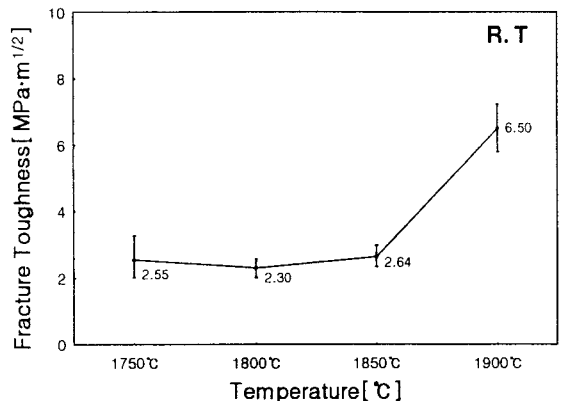
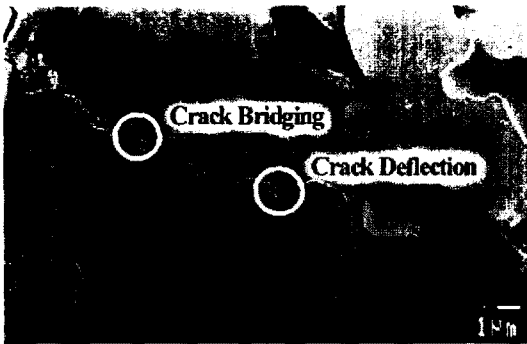
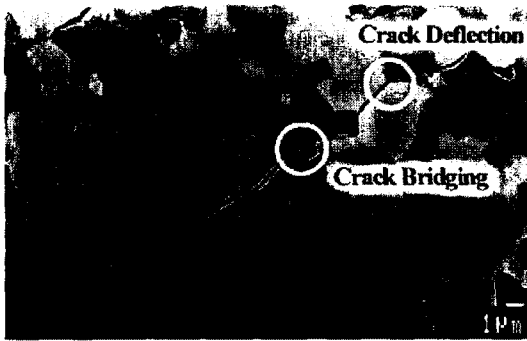


그림 5 온도의 변화에 따른 β -SiC-ZrB₂의 파괴인성
Fig. 5 Fracture toughness of the β -SiC-ZrB₂ with variation of temperature

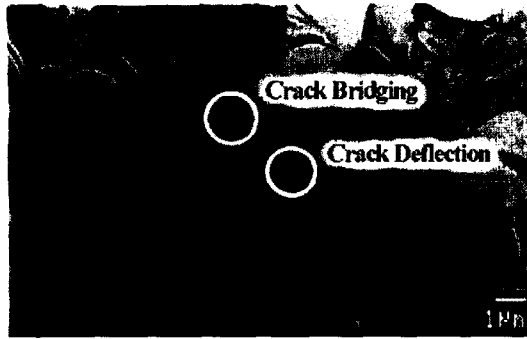
YAG상은 SZ1800 → SZ1750 → SZ1850순으로 많아지고 있지만, 복합체의 소결밀도가 73.03%이하를 나타내어 YAG상이 크랙의 구동력을 낮추는 역할을 하지 못한 것으로 사료된다.



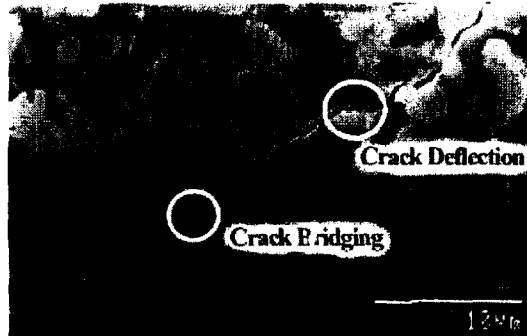
(a) SZ1750



(b) SZ1800



(c) SZ1850



(d) SZ1900

그림 6 파괴거동 SEM 사진
Fig. 6 SEM micrographs of crack propagation

그림 6의 의한 파괴거동에 나타난 바와 같이 α -SiC와 $ZrB_2(4)$ 의 열팽창계수 차이로부터 고유 잔류응력이 원인이 되어 생기는 크랙 편향 현상은 모든 시편에서 나타나고 있다. 그러나 SZ1850이하에서는 복합체의 소결 밀도가 떨어져 많은 잔류 크랙들이 증가하여 파괴인성은 떨어지지만, SZ1900에서는 소결온도가 증가할수록 SiC 입자성장과 소결밀도가 증가하여 파괴인성이 급격히 증가한 것으로 사료된다.

3. 3 전기저항률

그림 7에 나타난 바와 같이 SZ1750, SZ1800, SZ1850과 SZ1900일 때 전기저항률은 25°C에서 각각 1.36×10^{-4} , 3.83×10^{-4} , 3.51×10^{-4} 와 $3.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었고, 700°C에서 각각 5.21×10^{-4} , 1.35×10^{-3} , 1.06×10^{-3} 와 $1.07 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가하는 PTCR 특성을 나타내고 있다.

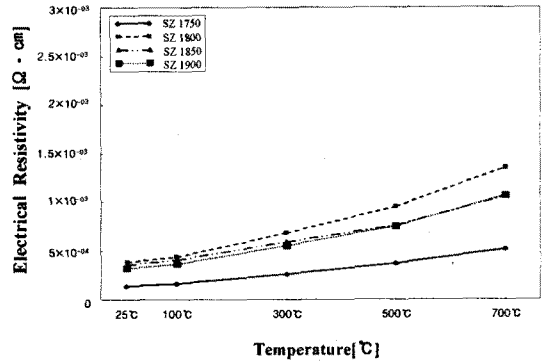


그림 7 전기저항률의 온도 의존성

Fig. 7 Temperature dependence of electrical resistivity

SZ1750, SZ1800, SZ1850과 SZ1900일 때 각각의 저항온도계수는 4.19×10^{-3} , 3.75×10^{-3} 와 2.99×10^{-3} , $3.49 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 로 나타나고 있다.

4. 결론

β -SiC-ZrB₂ 도전성 복합체에 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 1750 ~ 1900°C에서 무가압소결법에 의해 제조한 복합체의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) 적임강도, 경도 및 파괴인성은 1900°C에서 소결한 복합체에서 각각 230 MPa, 9.88 GPa 및 6.50 MPa·m^{1/2}으로 가장 높게 나타나고 있다.
- 2) 전기저항률은 모든 시편에서 PTCT 특성을 나타내고 있으며, SZ1750, SZ1800, SZ1850과 SZ1900일 때 각각의 저항온도계수는 4.19×10^{-3} , 3.75×10^{-3} 와 2.99×10^{-3} , $3.49 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 로 나타나고 있다.

(참고 문헌)

- [1] Yong Deok Shin, Jin Young Ju, Chul Hwang, "The Properties of β -SiC-ZrB₂ Electroconductive Ceramic Composites with Al₂O₃+Y₂O₃ Contents" *Trans. KIEE* Vol. 49, No. 9, pp. 516-21, 2000.
- [2] 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.
- [3] M. Ramulu and M. Taya, "EDM machinability of SiCw/Al Composites" *Journal of Materials Science*, Vol. 24, pp. 1103-1108, 1989.
- [4] Yukinori Kutsukake, "The Development of ZrB₂-Based Cermert" *Ceramic Data Book*, pp. 687-703, 1987.