

상압소결법에 의해 제조한 SiC 복합체의 특성에 미치는 TiB₂, ZrB₂와 소결온도의 영향

Effects of TiB₂, ZrB₂ and Sintering Temperature on SiC Composites Manufactured by Pressureless Sintering

주진영*, 박미림*, 신용덕*, 임승혁**

(Jin-Young Ju*, Mi-Lim Park*, Yong-Deok Shin*, Seung-Hyuk Yim**)

Abstract

The β -SiC+ZrB₂ and β -SiC+TiB₂ 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 highest value of 84.92% of the theoretical density for SiC-TiB₂ 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 of 230 MPa for SiC-ZrB₂ composites sintered at 1900°C. The vicker's hardness increased with increasing sintering temperature and showed the highest for SiC-ZrB₂ composites sintered at 1900°C. Owing to YAG, the fracture toughness showed the highest of 6.50 MPa·m^{1/2} for SiC-ZrB₂ composites 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).

Key Words : ZrB₂, TiB₂, Electroconductive composites, Pressureless-sintering, PTCR

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 TiB₂의 장점을 그대로 이용하여 복합화함으로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온(1000°C이하) 및 고온용 도전재료로써 필요한 특성을 지닌 전력용 세라믹히터 개발 목적으로 β -SiC에 첨가물로 ZrB₂와 TiB₂를 혼합하고,

소결성을 높이기 위하여 소결첨가제로 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 hot-pressed한 복합체에 대해 조사 연구한 바 있다[1-2].

그 결과에 의하면 소결온도를 낮춤으로써 휘발성이 강하여 잘 나타나지 않는 YAG상이 형성되어 SiC 단일체보다 2배이상의 파괴인성 증진과 제 2종 Ni-Cr과 거의 비슷한 전기저항률을 나타내는 것을 밝혔다. 또한 소결첨가제로 12 wt% Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하였을 때 가장 좋은 특성이 나타났다.

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 변화하고, 소결첨가제를 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 제조한 β -SiC에 TiB₂와 ZrB₂를 각각 혼합한 도전성 복합체의 기계적

* : 원광대학교 전기전자 및 정보공학부

(전북 익산시 신용동 원광대학교,

Fax: 063-850-6736

E-mail : ydshin@wonkwang.ac.kr)

** : 성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부

특성을 평가할 목적으로 격임강도, Vicker's 경도, SEM관찰, 파괴인성 및 전기저항률을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 출발원료 및 혼합

본 실험에서 사용된 β -SiC와 TiB_2 와 ZrB_2 는 독일 H. C. Starck사의 Grade BF12와 Grade B제품을 사용하였고, 소결첨가제로 쓰인 Al_2O_3 (99.5%)와 Y_2O_3 (99.99%)는 각각 일본 Showa Chemical Inc.사의 제품과 미국 Aldrich Chemical Company, Inc.사의 제품을 이용하였다.

출발원료는 β -SiC에 TiB_2 , ZrB_2 를 혼합하고, 이 혼합물에 12wt%의 $Al_2O_3+Y_2O_3$ (6 : 4mixture of Al_2O_3 and Y_2O_3)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 -SiC에 TiB_2 와 ZrB_2 를 혼합하고, $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 12wt%를 혼합하여 성형, 탈지한 시편 4개를 상압소결로를 이용하여 Ar 분위기에서 각각 1750, 1800, 1850, 1950℃로 소결하였다. 소결과정은 그림 1에 나타내었다.

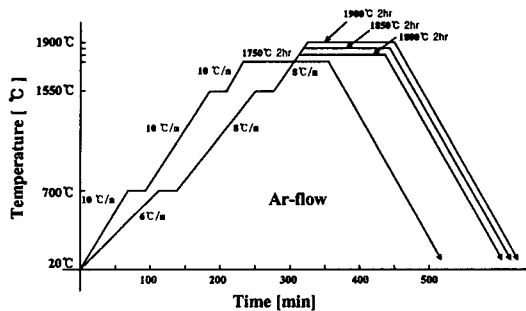


그림 1 승온 및 냉각 프로그램.

Fig. 1. Heating & cooling schedule.

2.3 물성 측정

복합체의 이론밀도는 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 아르키메데스법으로 각각의 시편당 5개의 시편을 취하여 각 시편 당 5회 측정된 값의 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 μ m의 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 파괴인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[3]식으로 계산하였다.

2.4 전기 저항률 측정

복합체의 전기저항률은 25℃에서 700℃까지 Pauw 법[4]으로 시편당 110회를 측정하여 전기저항률 ρ 는 식 (1)로 계산되었다.

시편은 wire-EDM[5](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,

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

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 2에 나타난 바와 같이 상대밀도는 ZrB_2 를 첨가했을 때보다 TiB_2 를 첨가했을 때 모든 소결온도에서 더 높게 나타나고 있다.

ZrB_2 일 때 소결온도가 1850℃이하에서는 거의 비슷한 값을 나타내고 있지만, TiB_2 일 때는 소결온도가 증가할수록 78.83 → 79.06 → 80.94 → 84.92%로

증가하고 있다.

XRD 분석결과 SiC와 ZrB₂, TiB₂는 반응하지 않았고, 모든 시편에서 YAG상이 나타나고 있다.

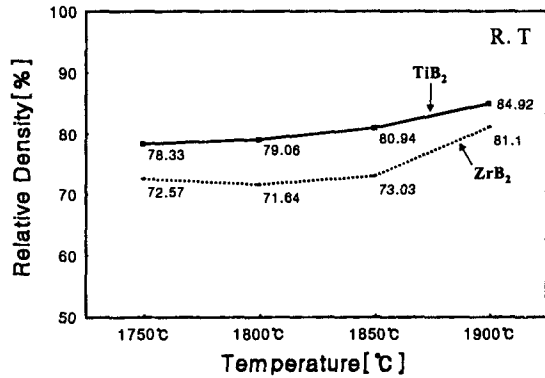


그림 2 온도의 변화에 따른 상대밀도.
Fig. 2. Relative density with variation of temperature.

3.2 기계적 강도

그림 3은 파괴강도 값을 나타낸 것인데, ZrB₂나 TiB₂를 첨가하였을 때 모두 소결온도가 증가할수록 증가하였고, ZrB₂를 첨가하여 1900°C에서 소결한 복합체에서 230 MPa로 가장 높게 나타나고 있다.

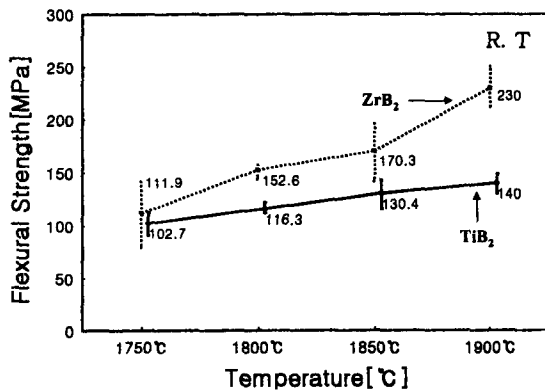


그림 3. 온도의 변화에 따른 3점 곡강도 시험.
Fig. 3. Three-point flexural strength with variation of temperature.

그림 4와 5는 경도와 파괴인성을 나타내었다. 이는 밀도와 같은 유형으로 나타나고 있으며, ZrB₂를 첨가하여 1900에서 소결한 복합체에서 9.88 GPa와 6.50 MPa·m^{1/2}으로 가장 높게 나타나고 있다. TiB₂

를 첨가했을 때 소결 온도가 올라가수록 YAG상이 증가하여 상대밀도가 증가되었고, 그러한 YAG상이

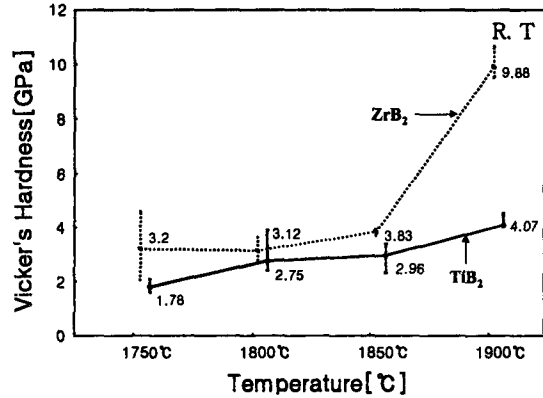


그림 4 온도의 변화에 따른 Vicker's 경도.
Fig. 4. Vicker's hardness with variation of temperature.

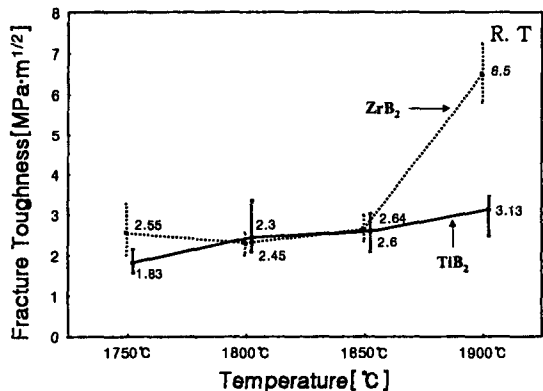


그림 5. 온도의 변화에 따른 파괴인성.
Fig. 5. Fracture toughness with variation of temperature.

를 첨가했을 때 소결 온도가 올라가수록 YAG상이 증가하여 상대밀도가 증가되었고, 그러한 YAG상이 크랙의 구동력을 낮추는 결과를 가져와 파괴인성이 증진된 것으로 사료된다. 그러나 ZrB₂를 첨가했을 때 YAG상과 상대밀도가 떨어지지만, 파괴인성은 TiB₂를 첨가했을 때보다 높게 나타나고 있다. 이러한 이유는 SiC 입자 성장이 TiB₂를 첨가했을 때보다 크게 나타나고 있고, 기공의 영향으로 균열 진행이 억제되어 오히려 높게 나타난 것으로 사료된다.

그림 6의 의한 파괴거동에 나타난 바와 같이 α-SiC와 ZrB₂와 TiB₂[6-7]의 열팽창계수 차이로부터

고유 잔류응력이 원인이 되어 생기는 크랙 편향 현상 및 가교 현상은 모든 시편에서 나타나고 있다.

3.3 전기저항률

그림 7에 나타난 바와 같이 1750, 1800, 1850과 1900일 때 전기저항률은 25℃에서 TiB₂일 때 각각 5.51×10^{-4} , 2.11×10^{-3} , 7.91×10^{-3} 와 $6.91 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 와 ZrB₂일 때 각각 1.36×10^{-4} , 3.83×10^{-4} , 3.51×10^{-4} 와 $3.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 를 나타내었고, 700℃에서 TiB₂일 때 각각 1.71×10^{-3} , 5.98×10^{-3} , 2.36×10^{-3} 와 $2.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 와 ZrB₂일 때 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.

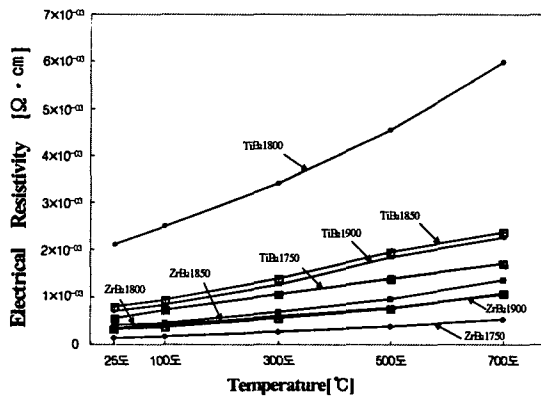


그림 7. 전기저항률의 온도 의존성.

Fig. 7. Temperature dependence of electrical resistivity.

소결온도가 1750, 1800, 1850과 1900일 때 저항온도계수는 TiB₂ 첨가시 각각 3.12×10^{-3} , 2.72×10^{-3} , 2.94×10^{-3} , $3.34 \times 10^{-3}/\text{℃}$ 로 나타나고, ZrB₂ 각각 4.19×10^{-3} , 3.75×10^{-3} , 2.99×10^{-3} , $3.49 \times 10^{-3}/\text{℃}$ 로 나타나고 있다.

4. 결론

β -SiC-ZrB₂와 β -SiC-TiB₂ 도전성 복합체에 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 1750 ~ 1900℃에서 무가압소결법에 의해 제조한 복합체의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 상대밀도는 ZrB₂ 첨가시보다 TiB₂ 첨가시 높게 나타나고 있다.

2) 격입강도, 경도 및 파괴인성은 1900℃에서 ZrB₂를 첨가하여 소결한 복합체에서 각각 230 MPa,

9.88 GPa 및 $6.50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 으로 가장 높게 나타나고 있다.

3) 전기저항률은 모든 시편에서 PTCR 특성을 나타내고 있으며, 소결온도가 1750, 1800, 1850과 1900일 때 저항온도계수는 TiB₂ 첨가시 각각 3.12×10^{-3} , 2.72×10^{-3} , 2.94×10^{-3} , $3.34 \times 10^{-3}/\text{℃}$ 로 나타나고, ZrB₂ 각각 4.19×10^{-3} , 3.75×10^{-3} , 2.99×10^{-3} , $3.49 \times 10^{-3}/\text{℃}$ 로 나타나고 있다.

참고 문헌

- [1] Seung Hyuk Yim, Yong Deok Shin, Jin Young Ju, Se Won Yoon and Joon Tae Song, "Properties of β -SiC-TiB₂ Composites with Al₂O₃+Y₂O₃ Additives" *KIEE* Vol. 49, No. 7, pp. 394-39, 2000..
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] L. J. Van der Paw "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shapes", *Philips Research Reports*, 13[1], pp. 1-9, 1958.
- [5] M. Ramulu and M. Taya, "EDM machinability of SiCw/Al Composites" *Journal of Materials Science*. Vol. 24, pp. 1103-1108, 1989.
- [6] Patricia A. Hoffman, "Thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composite" M. S Thesis, Department of Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University, 1992.
- [7] Yukinori Kutsukake, "The Development of ZrB₂-Based Cermert" *Ceramic Data Book*, pp. 687-703, 1987.