

TiB<sub>2</sub> 첨가량에 따른 β-SiC-TiB<sub>2</sub> 복합체의 전기적·기계적 특성 평가

박 미 립\*, 신 용 덕\*, 주 진 영\*, 최 광 수\*, 이 동 윤\*, 소 병 문\*\*  
 원광대학교 전기전자 및 정보공학부\*, 익산대학 전기과\*\*

The Estimation for Mechanical and Electrical Properties of β-SiC-TiB<sub>2</sub> Composites by TiB<sub>2</sub>

Mi-Lim Park\*, Yong-Deok Shin\*, Jin-Young Ju\*, Kwang-Soo Choi\*, Dong-Yoon Lee\*, Byung-Moon So\*\*  
 Electrical and Electronic Engineering, WonKwang Univ.\*, Electrical Department Iksan college\*\*

**Abstract** - The mechanical and electrical properties of the pressureless annealed SiC-TiB<sub>2</sub> electroconductive ceramic composites were investigated as functions of the transition metal of TiB<sub>2</sub>. The result of phase analysis for the SiC-TiB<sub>2</sub> composites by XRD revealed α-SiC(6H), TiB<sub>2</sub>, and YAG(Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) crystal phase. The relative density showed the lowest 84.8% for the SiC-TiB<sub>2</sub> composites added with 39vol.%TiB<sub>2</sub>. Owing to crack deflection, crack bridging and YAG of fracture toughness mechanism, the fracture toughness showed the highest value of 7.8 MPa·m<sup>1/2</sup> for composites added with 39vol.%TiB<sub>2</sub> under a pressureless annealing at room temperature. The electrical resistivity of the SiC-27vol.%TiB<sub>2</sub> composites was negative temperature coefficient resistance (NTCR), and the electrical resistivity of the besides SiC-27vol.%TiB<sub>2</sub> composites was all positive temperature coefficient resistance(PTCR) in the temperature range of 25 °C to 700 °C.

1. 서 론

2800°C의 높은 용융점을 갖고 열화학적으로 안정한 반도체인 SiC는 일반적으로 고상 소결방법을 통한 고온 가압소결 방식으로 제조되며 현재는 소결 첨가제를 사용한 액상 소결방법이 많이 연구되고 있다.

본 저자들은 SiC에 천이금속인 TiB<sub>2</sub>를 첨가하고, 액상 소결 첨가제인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가율을 변화하여 1800°C와 1750°C에서 소결하였을 때, 복합체의 전기적·기계적 특성을 조사한바 있다. 그 연구 결과에 따르면 1750°C 무가압 annealing에서 12wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가했을 때 가장 좋은 특성을 나타내었다(1-2).

본 연구에서는 SiC 고온가압소결 온도보다 200~350°C 낮은 1750°C에서 4시간 동안 무가압 annealing 하여 상압의 가능성과 PTCR특성을 지닌 세라믹 발열체의 개발 가능성을 진단하기 위해 TiB<sub>2</sub> 첨가량의 최적점을 찾고자 하였다. 또한 TiB<sub>2</sub>가 복합체의 전기적·기계적 특성에 미치는 영향을 평가할 목적으로 XRD분석, 상대밀도, 꺾임강도, Vicker's 경도, 파괴인성 SEM 및 Pauw법에 의한 전기저항률에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 출발원료 및 혼합

본 실험에서 사용된 β-SiC와 TiB<sub>2</sub>는 독일 H. C. Starck사의 Grade BF12와 Grade C제품을 사용하였고, 소결첨가제로 쓰인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.5%)와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%)는 각각 일본 Showa Chemical Inc.사의 제품과 미국 Aldrich Chemical Company, Inc.사의 제품을 이용

하였다.

출발원료는 β-SiC에 TiB<sub>2</sub>를 각각 27, 33, 39, 45vol.% 혼합하고, 이 혼합물에 12wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(6 : 4mixture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 첨가하였다. 이렇게 준비된 시료는 아세톤 용액으로 polyurethane jar에서 SiC 불을 사용하여 planetary ball milling을 시킨 후 잘 건조시켰다. 건조된 시료는 60mesh 망체로 sieve를 하였다.

2.2 소결방법

β-SiC에 TiB<sub>2</sub>를 각각 27, 33, 39, 45vol.% 혼합하고 이 혼합물 모두에 12wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 sieve된 분말을 흑연몰드에 넣고 흑연 유도가열식 가압소결로(Astro, California, U.S.A)로 argon gas 분위기에서 소결시켰다.

소결방법은 1750°C까지 분당 10°C로 승온하고, 1750°C에서 4시간 동안 annealing 한 다음 분당 12.8°C로 냉각 시켰다. 승압은 1000°C에서 5.55MPa를 주고 10°C씩마다 0.28MPa를 승압하여서 1700°C까지 25MPa를 가하였다. 승온 및 냉각 프로그램을 Fig. 1에 나타내었으며, β-SiC에 각각 TiB<sub>2</sub>를 27, 33, 39, 45vol.% 혼합하고 이 혼합물 모두에 12wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 1750°C에서 소결한 시편을 각각 27ST, 33ST, 39ST, 45ST로 명명한다.

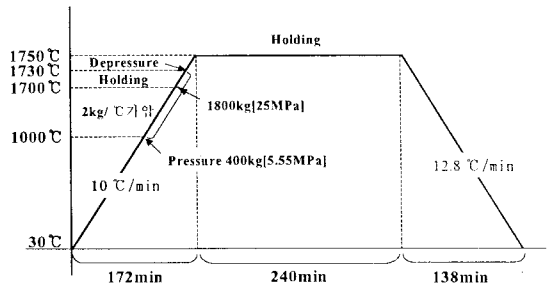


그림 1 승온 및 냉각 프로그램

Fig. 1 Heating and cooling schedule

2.3 물성측정

SiC-TiB<sub>2</sub>계 세라믹 복합체의 이론밀도는 rule of mixture에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 아르키메데스법으로 sample당 8개를 취하여 개당 4회 측정하였다.

소결시편의 상분석은 XRD(D/Max-3B, Rigaku, Japan)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 SEM(XL30S FEG, Philips, Netherlands)를 이용하여 관찰하였다.

파괴강도 측정용 시편의 크기는 3×4×19mm이며, 10µm의 다이아몬드 분말로 표면을 연마한 후, 재료시험기(Instron, Model 4204)를 이용하여 0.5 mm/min의 조건으로 곡강도 시험법(JIS R 1601)에 의해 3점 곡

강도를 각 시편당 3회 측정하여 파괴강도 값을 구하였다. 경도 및 파괴인성 측정은 시편을 0.1 $\mu$ 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 10kgf, 40 $\mu$ m/sec, 유지시간은 10초로 하였으며, 각 시편당 5회 측정하였다. 경도 및 파괴인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[3]식으로 계산하였다.

### 2.4 전기저항률 측정

전기저항률은 Pauw법[4]으로 실온부터 700 $^{\circ}$ C까지 측정하였다. SiC-TiB<sub>2</sub>계 복합체의 전기저항률은 25 $^{\circ}$ C에서 700 $^{\circ}$ C까지 Pauw법으로 시편당 500회를 측정하여 다음 식에 의해서 전기저항률  $\rho$ 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<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 ( $R_1/R_2 < 1.5$ 이면,  $f = 1$ )

d : 시료의 두께.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 상분석 및 미세구조

상대밀도는 그림 2에 나타난 바와 같이 39ST일 때 84.8%로 가장 낮게 나타나고 있다.

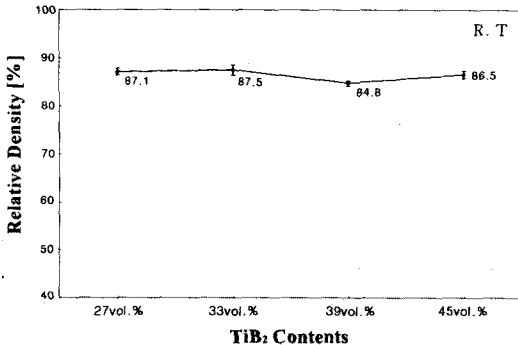


그림 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한  $\beta$ -SiC+TiB<sub>2</sub>의 상대밀도  
Fig. 2 Relative density of the  $\beta$ -SiC+TiB<sub>2</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

또한 EDS(Phoenix, EDAX, U.S.A)분석 결과 YAG상을 일으키는 Al+Y의 양이 27, 33, 39ST등에서 5.1 $\rightarrow$ 4.89 $\rightarrow$ 2.16으로 감소하다가 45ST에서 3.94로 다시 증가하였다. 이것은 소결과정 중 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응으로 인해 생성되는 Y<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O, CO등의 휘발성 성분이 증가되어 기공 형성의 증가를 가져왔기 때문이며, 45vol.% 첨가했을 때 기공이 다시 감소하는 이유는 TiB<sub>2</sub>의 과다한 첨가량에 의한 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 낮은 반응으로 휘발 성분이 적어 밀도가 증가한 것으로 사료된다.

### 3.2 기계적 강도

그림 3에 나타난 바와 같이 꺾임 강도는 밀도와 같은 경향으로 나타나고 있고, 경도는 그림 4와 같이 TiB<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 일반적인 금속보다 고경도 특성을 가진 세라믹인 SiC의 첨가량이 감소하기 때문으로 사료된다.

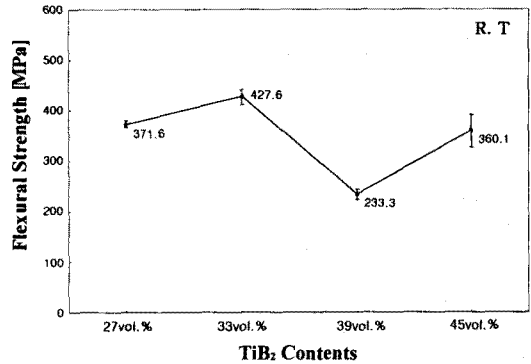


그림 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한  $\beta$ -SiC+TiB<sub>2</sub>의 3점 곡강도  
Fig. 3 Three-point flexural strength of the  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

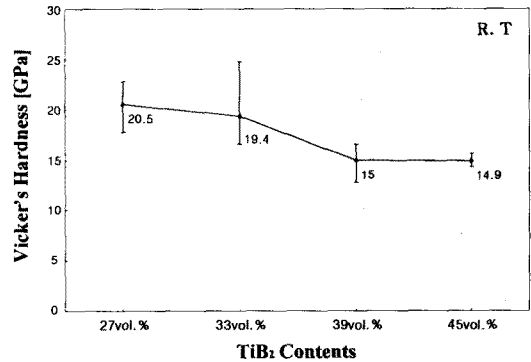


그림 4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub>의 Vicker's 경도  
Fig. 4 Vicker's hardness of the  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

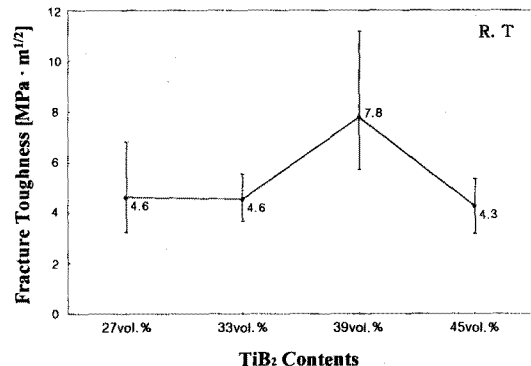
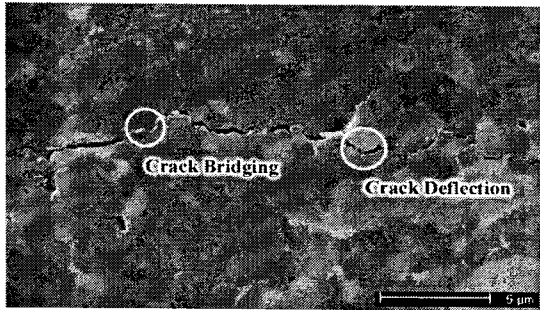
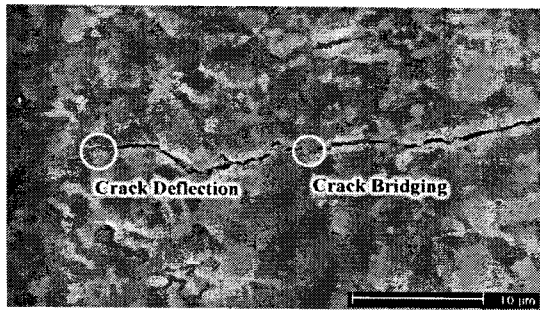


그림 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub>의 파괴인성  
Fig. 5 Fracture toughness of the  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

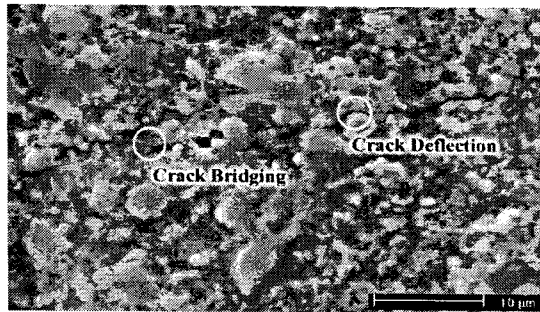
그림 5에서 파괴인성은 39ST일 때 가장 높게 나타나고 있으며, 그림 6에 나타난 바와 같이 모든 시편에서 크랙 편향 현상과 가교 형태가 나타나고 있는데 이는  $\alpha$ -SiC( $4.36 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  at  $20 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ )와  $\text{TiB}_2$ ( $8.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  at  $20 \sim 2000^{\circ}\text{C}$ )의 열팽창계수의 차이로부터 생기는 고유 잔류 응력에 의해 일어난다. 또한 파괴인성이



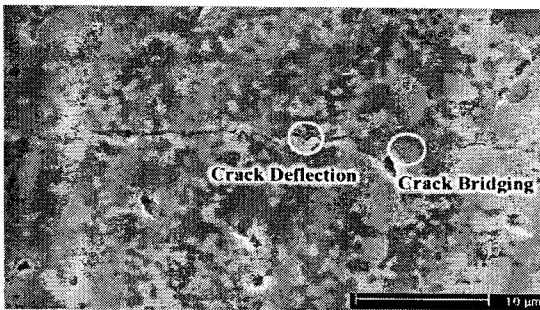
(a) 27ST



(b) 33ST



(c) 39ST



(d) 45ST

그림 6  $\beta$ -SiC+TiB<sub>2</sub>의 파괴거동 SEM사진  
Fig. 6 SEM micrographs of crack propagation of the  $\beta$ -SiC+TiB<sub>2</sub>

39ST보다 27, 33ST에서 낮게 나타나는 것은 TiB<sub>2</sub> 첨가량이 작아 계면보다 2차상의 잔류 응력이 상대적으로 작기 때문이며 45ST일 때는 TiB<sub>2</sub>의 과다한 첨가량에 의해 잔류 응력의 증첩이 일어나 파괴인성을 저하시킨 것으로 사료된다.

### 3.4 전기저항률

그림 7에 나타난 바와 같이 전기저항률은 27ST에서는 부(-) 특성을 나타내고 있지만, 33, 39, 45ST에서는 천이금속인 TiB<sub>2</sub> 성질이 지배적으로 나타나 정(+) 특성을 나타내고 있으며 저항온도계수는 27ST에서  $-1.25 \times 10^{-3}$ 의 NTCR 특성이 나타났고, 33, 39, 45ST에서는 각각  $2.4 \times 10^{-3}$ ,  $3.8 \times 10^{-3}$ ,  $3.6 \times 10^{-3}$ 의 PTCR 특성으로 나타났다.

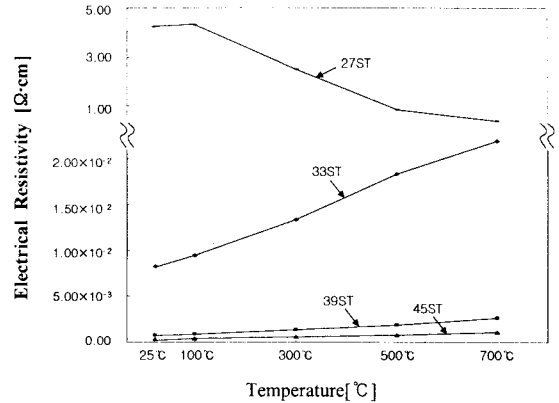


그림 7 전기저항률의 온도 의존성

Fig. 7 Temperature dependence of electrical resistivity

### 3. 결 론

- 1) 상대밀도는 TiB<sub>2</sub>를 39vol.% 첨가했을 때 가장 낮게 나타나고 있고, SiC와 TiB<sub>2</sub>의 반응은 일어나지 않았으며, SiC는  $\beta$ 상에서  $\alpha$ 상으로 상전이가 나타났다.
  - 2) 경도는 TiB<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할수록 감소하고 있고, 파괴인성은 TiB<sub>2</sub>를 39vol.% 첨가했을 때  $7.8\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 가장 높게 나타났다.
  - 3) 전기저항률은 TiB<sub>2</sub>를 27vol.% 첨가했을 때 NTCR 특성을 나타내고 있지만 33, 39, 45vol.% 첨가한 시편 모두 PTCR 특성을 나타내고 있다.
- 이와 같은 결과로 볼 때 TiB<sub>2</sub>를 39vol.% 첨가했을 때의 상대밀도가 27, 33, 45vol.% 첨가했을 때보다 다소 낮게 되어 꺾임 강도는 낮게 나타나지만, 파괴인성은 오히려 높다. 따라서 파괴인성이 가장 높고 PTCR 특성을 나타내는 SiC-39vol.%TiB<sub>2</sub>가 저온 및 고온용 도전 재료로서 필요한 특성을 지닌 SiC-TiB<sub>2</sub> 복합체 개발을 위한 최적 첨가량으로 사료된다.

### (참 고 문 헌)

- [1] Youg-Deok Shin, Jin-Young Ju, Mi-Lim Park, "Manufacture and Properties of  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub> Composites Densified by Pressureless Annealing", *Trans. KIEE*, Vol. 50 NO. 5, pp. 221-225, 2001.
- [2] Youg-Deok Shin, Seung-Hyuk Yim, Joon-Tae Song, "Properties of  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub> Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering", *Trans. KIEE*, Vol. 50 NO. 6, pp. 263-270, 2001.
- [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] M. Ramulu and M. Taya, "EDM machinability of SiCw/Al Composites" *Journal of Materials Science*, Vol. 24, pp. 1103-1108, 1989.