

β -SiC+39vol.%TiB₂ 복합체의 전기저항률

Electrical Resistivity of the β -SiC+39vol.%TiB₂ Composites

박미림*, 황철*, 신용덕*, 이동윤*

(Mi-Lim Park*, Chul Whang*, Yong-Deok Shin*, Dong-Yoon Lee*)

Abstract

The composites were fabricated 61vol% β -SiC and 39vol%TiB₂ powders with the liquid forming additives of 8, 12, 16wt% Al₂O₃+Y₂O₃ by hot pressing at 1730°C and subsequent pressed annealing and pressureless annealing at 1750°C for 4 hours to form YAG. The result of phase analysis of composites by XRD revealed α -SiC(6H), TiB₂, and YAG(Al₅Y₃O₁₂) crystal phase. The relative density of composites were increased with increasing Al₂O₃+Y₂O₃ contents. The fracture toughness showed the highest value of 7.77MPa·m^{1/2} for composites added with 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature. The electrical resistivity and the resistance temperature coefficient showed the lowest of $7.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and $3.8 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, respectively, for composite added with 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature. The electrical resistivity of the composites was all positive temperature coefficient resistance(PTCR) in the temperature range of 25°C to 700°C.

Key Words : YAG(Al₅Y₃O₁₂), Fracture Toughness, Resistance Temperature Coefficient, PTCR

1. 서론

SiC의 난소결성 문제를 해결하기 위하여 소결방식은 일반적으로 약 1950°C 이상에서 각종 소결첨가제를 사용한 액상소결방법과 고상소결방법을 이용한 고온가압소결법이 널리 사용되어지고 있다.

이러한 SiC의 난소결성 문제와 1000°C 이하에서 PTCR 특성을 나타내기 위하여 본 저자들은 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량을 변화시키면서 1800°C에서 열처리 과정을 변화하여 제조한 SiC-TiB₂ 복합체의 기계적, 전기적 성질을 조사한 바 있다[1-2]. 이 결과에 따르면 Al₂O₃+Y₂O₃ 첨가하여 무가압 열처리한 복합체에서 가압 열처리의 복합체보다 밀도는 떨어지나 파괴

인성의 증진과 전기저항률 감소를 보이고 있다.

본 연구에서는 1750°C 소결온도로 상압소결의 가능성을 진단하면서 액상소결 첨가제인 Al₂O₃+Y₂O₃의 최적 point를 찾기 위하여 8, 12, 16 wt%를 첨가한 SiC-TiB₂계의 복합체를 제조하였다. 이러한 복합체의 전기적·기계적 특성을 평가할 목적으로 XRD 분석, 상대밀도, 격임강도, 경도, 파괴인성, SEM 및 전기저항률에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제조

본 실험에서 사용된 β -SiC와 TiB₂는 독일 H. C. Starck사의 Grade BF12와 Grade C제품을 사용하였고, 소결첨가제로 쓰인 Al₂O₃(99.5%)와 Y₂O₃(99.99%)는 각각 일본 Showa Chemical, Inc.사의 제품과 미국 Aldrich Chemical Company, Inc.사의 제품을 이

* 원광대학교 전기전자 및 정보공학부
(전북 익산시 신용동 원광대학교,
Fax: 063-850-6736
E-mail : ydshin@wonkwang.ac.kr)

용하였다.

출발원료는 β -SiC에 TiB_2 를 혼합하고, 이 혼합물에 8, 12, 16 wt%의 $Al_2O_3+Y_2O_3$ (6 : 4 mixture of Al_2O_3 and Y_2O_3)를 첨가하였다. 이렇게 준비된 분말을 아세톤과 SiC 볼을 이용하여 잘 혼합시킨 후 80°C에서 6시간동안 건조시켰다. 건조된 시료는 60 mesh 망체로 체가름 하였고, 소결 과정은 그림 1에 나타내었다.

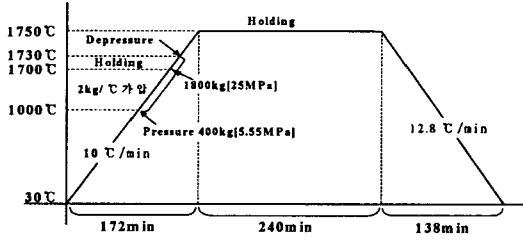


그림 1 승온 및 냉각 프로그램
Fig. 1 Heating & cooling schedule

2.2 물성 측정

β -SiC- TiB_2 에 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대 밀도는 증류수를 이용한 아르키메데스법으로 8 wt%, 12 wt%와 16 wt%에 대해 각 시편당 40회 측정값의 평균값을 취하였다.

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

파괴강도 측정용 시편의 크기는 $3 \times 4 \times 25$ mm이며, 10 μ m의 다이아몬드 분말로 표면을 연마한 후, 재료 시험기(Instron, Model 4204)를 이용하여 0.5 mm/min의 조건으로 곡강도 시험법(JIS R 1601)에 의해 3점 곡강도를 각 시편당 3회 측정하였다.

경도 및 파괴인성 측정은 시편을 0.1 μ m 다이아몬드 분말로 최종 경면 가공한 후 비커스 미소경도시험기(Matsuzawa, Model DVK-2, Japan)를 이용하여 Vicker's 압인법(Indentation Method)으로 측정하였다. 시편에 가한 하중은 20 kgf, 40 μ m/sec, 유지시간은 10초로 하였으며, 각 시편당 5회 측정하였다. 파괴인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[3]식으로 계산하였다.

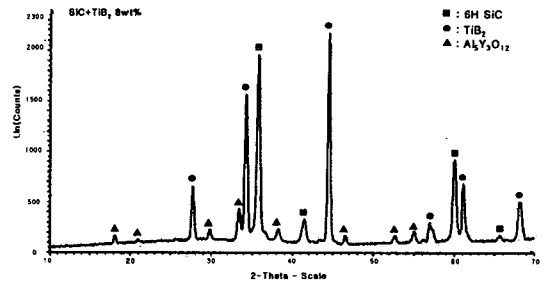
β -SiC- TiB_2 계 복합체의 전기저항률은 25°C에서 700°C까지 Pauw법[4]으로 시편당 110회를 측정하여 계산되었다. 시편은 wire - EDM(Electro Discharge

Machining)으로 가공되었다.

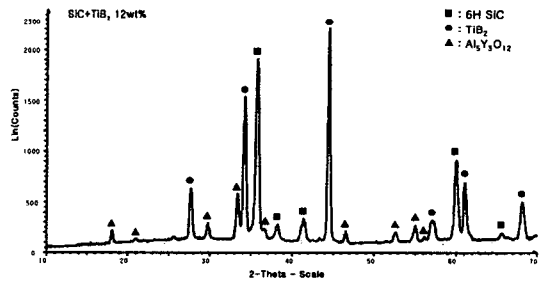
3. 결과 및 고찰

3.1 상대밀도

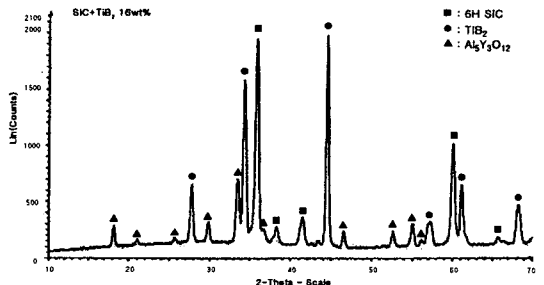
상대밀도는 16 wt%에서 86.4 %로 가장 높게 나타나고 있고 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 기공율은 17.65 \rightarrow 15.16 \rightarrow 13.6 %로 감소하고 있다. 이것은 소결과정 중 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 Al_2O_3 간의 반응으로 인해 생성되는 Al_2O , SiO, CO등의 성분이 휘발됨에 따라 나타난 기공을 YAG($Al_5Y_3O_{12}$)상이 형성되어 기공을 채워주므로써 밀도가 증가한 것으로 사료된다.



(a) 8wt%



(a) 12wt%



(c) 16wt%

그림 2 β -SiC- TiB_2 의 XRD분석
Fig. 2 X-ray diffraction analysis of β -SiC- TiB_2

그림 2에 나타나듯이 XRD분석 결과 β -SiC와 TiB_2 의 반응은 나타나지 않았고, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 증가할수록 YAG상이 증가하는 현상이 나타나고 있다. 이러한 현상으로도 상대밀도가 증가하는 현상을 보완설명 할 수 있다. 또한 SiC는 6H polytype으로 변하여 β -SiC상에서 α -SiC상으로 상전이라도 나타나고 있다.

3.2 찍임강도 및 파괴인성

그림 3에 나타난 바와 같이 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 첨가량이 증가할수록 YAG상이 증가하여 계면 결합력을 떨어뜨렸기 때문으로 사료된다.

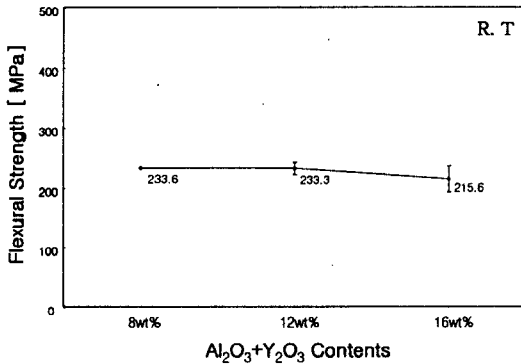


그림 3 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ 양의 변화에 따른 β -SiC- TiB_2 의 3점 곡강도시험
Fig. 3 Three-point flexural strength of the β -SiC- TiB_2 with $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ contents

그림 4에 나타난 바와 같이 경도값은 12 wt%일 때 14.9 GPa로 가장 높게 나타나고 있으며, 8, 16 wt%일 때 각각 9.7과 10.6 GPa로 낮게 나타나고 있다. 파괴인성값은 그림 5에 나타난 바와 같이 8, 12와 16 wt%일 때 각각 7.12, 7.77와 7.30 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 으로 12 wt%일 때 경도값과 같은 경향으로 가장 높게 나타나고 있다.

이는 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ 첨가량이 많을수록 YAG상이 형성되어 기공을 채워줌으로써 밀도 증진은 가져오지만, 과도한 첨가량은 YAG의 cluster현상을 가져옴으로서 crack의 driving force를 낮추기보다는 오히려 증가시킴으로써 파괴인성의 저하를 초래한 것으로 사료된다.

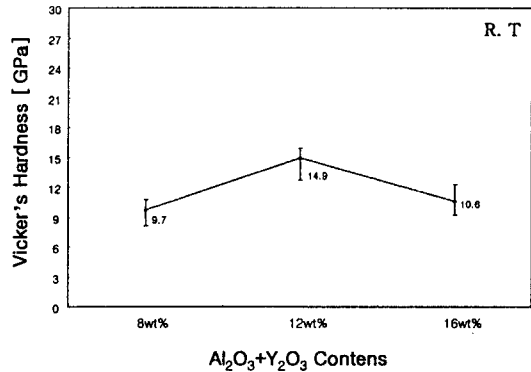


그림 4 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ 양의 변화에 따른 β -SiC- TiB_2 의 Vicker's 경도
Fig. 4 Vicker's hardness of the β -SiC- TiB_2 with $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ contents

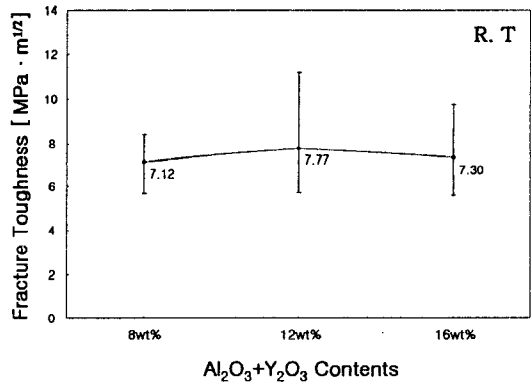
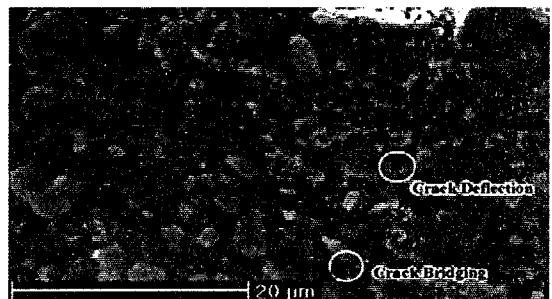
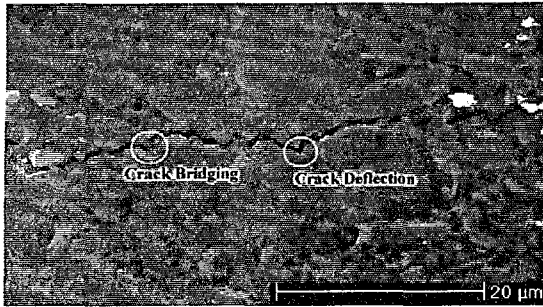


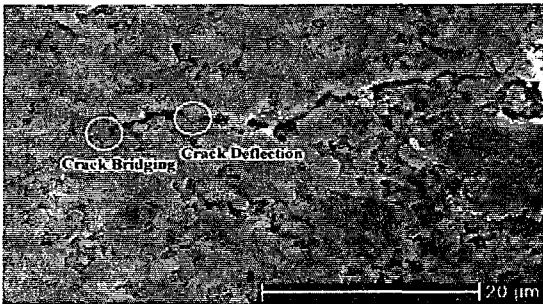
그림 5 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 β -SiC- TiB_2 의 파괴인성
Fig. 5 Fracture toughness of the β -SiC- TiB_2 with $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ contents



(a) ST-AY₈



(b) ST-AY₁₂



(c) ST-AY₁₆

그림 6 파괴거동 SEM 사진

Fig. 6 SEM micrographs of crack propagation

3.3 전기저항률

그림 7에 나타난 바와 같이 8, 12와 16 wt%일 때 전기저항률은 25°C에서 각각 1.1×10^{-3} , 7.3×10^{-4} 와 $7.41 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었고, 700°C에서 각각 4.09×10^{-3} , 2.6×10^{-3} 와 $2.68 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가하는 PTCR 특성을 나타내고 있다.

8, 12와 16wt% 각각의 저항온도계수는 4.03×10^{-3} , 3.8×10^{-3} 와 $3.88 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 로 12 wt%첨가했을 때 가장 낮게 나타나고 있다.

4. 결 론

β -SiC-TiB₂ 도전성 복합체에 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량을 8, 12, 16 wt%로 변화시켜 1750°C에서 4시간 동안 무가압 열처리에 의하여 소결한 복합체의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 YAG (Al₅Y₃O₁₂)상이 증가하는 현상과 함께 상대밀도의 증가를 나타내고 있다.

2) 격입강도는 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 8, 12 wt%일 때 233.6, 233.3 MPa로 16 wt%보다 높게 나타나지만 경도 및 파괴인성은 12 wt%일 때 각각 4.9

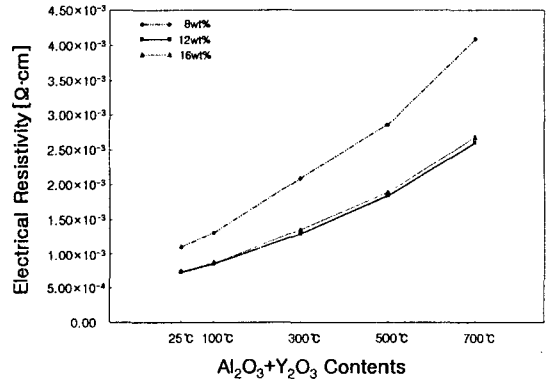


그림 7 전기저항률의 온도 의존성

Fig. 7 Temperature dependence of electrical resistivity

GPa, 7.77 MPa · m^{1/2}으로 가장 높게 나타나고 있다.

3) 전기저항률은 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량 8, 12, 16 wt%에 따라 각각 $1.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (25°C), $7.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (25°C), $7.41 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (25°C)로 나타나고 저항온도계수는 8, 12와 16 wt%일 때 각각 $4.03 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, $3.8 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, $3.88 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 로 12 wt%첨가했을 때 가장 낮게 나타나고 있다.

이러한 결과로 볼 때 일반적인 SiC 소결온도 1950°C보다 약 200°C 낮은 온도, 즉 1750°C에서 상압 소결 가능성을 보여주고 있으며 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃ 첨가한 복합체에서 전기적·기계적 특성이 가장 좋게 나타나고 있다.

[참 고 문 헌]

- [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. 394-398. 2000
- [2] Seung Hyuk Yim, Yong Deok Shin and Joon Tae Song, "The Properties of β -SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering" KIEE Vol. 49, No. 9, pp. 510-515. 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] "Philips Research Reports" Philips Res. Repts 13, 1-9, 1958 Systems" Material Science and Engineering, A 109, pp. 401-406, 1989.