

Spray Dry한 β -SiC-TiB₂ 導電性 세라믹 複合體의 特性

신용덕*, 주진영**, 최광수*, 오상수*, 이동윤***, 임승혁****
 *원광대학교 전기 전자 및 정보공학부, **한보NISCO 기술연구소, ***중부대학교 정보공학부, ****한국전력공사

Properties of β -SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites by Spray Dry

Yong-Deok Shin*, Jing-Young Ju**, Kwang-Soo Choi*, Sang-Soo Oh*, Dong-Yoon Lee***, Seung-Hyuk Yim****
 *College of Electrical Electronic and Information Engineering Wonkwang University, **HANBO NISCO,
 College of Information Engineering Joongbu University, *Kepeco

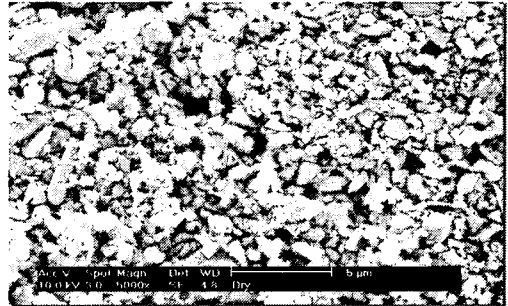
Abstract - The composites were fabricated respectively 61vol.% β -SiC and 39vol.% TiB₂ spray-dried powders with the liquid forming additives of 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃ by pressureless annealing at 1700°C, 1750°C, 1800°C for 4 hours. The result of phase analysis of composites by XRD revealed α -SiC(6H), TiB₂, and YAG(Al₅Y₃O₁₂) crystal phase. The relative density, the Young's modulus and fracture toughness showed respectively the highest value of 92.97%, 92.88Gpa and 4.4Mpa·m^{1/2} for composites by pressureless annealing temperature 1700°C at room temperature. The electrical resistivity showed the lowest value of 8.09×10⁻³Ω·cm for composite by pressureless annealing temperature 1700°C at 25°C. The electrical resistivity of the SiC-TiB₂ composites was all positive temperature coefficient resistance(PTCR) in the temperature ranges from 25°C to 700°C.

1. 서 론

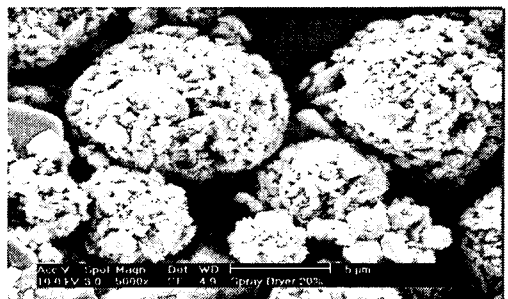
SiC 세라믹은 일반적으로 고상 소결방법을 통하여 약 1950~2100 °C에서 고온가압 소결방식으로 제조된다 [1-3]. 현재는 소결 온도를 낮추기 위해서 Al₂O₃+Y₂O₃를 이용한 액상 소결 방법이 많이 연구 되고 있다 [4-5]. 그러나 액상 소결은 강한 휘발성 성분으로 인해 낮은 밀도값을 보이기 때문에 경도, 꺾임 강도 등의 기계적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생하지만, 단위 면적당 높은 발열량을 지닌 저항 발열체로써의 전기적 특성에는 오히려 좋은 영향을 미치는 경우가 발생한다 [6]. SiC에 천이금속인 TiB₂ 39Vol.%를 첨가하고 액상 소결 첨가제인 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가율을 변화하여 1800°C와 1750°C에서 소결한 복합체의 전기적·기계적 특성에 관한 연구가 보고된 바 있다. 그 연구 결과에 따르면 1750°C 액상소결의 고온 가압 소결 및 무가압 annealing을 통해 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가했을때 가장 좋은 특성을 나타내고 있다[7]. 본 연구에서는 액상소결의 고온가압소결 및 무가압 annealing을 통하여 SiC계 복합체의 상압가능성, PTCR 특성을 지닌 세라믹 발열체의 개발 가능성을 진단하기 위하여 annealing 온도를 SiC 고온가압소결 온도보다 250°C~400°C 낮은 1700°C, 1750°C, 1800°C 변화 시켰다. 또 spray dry한 β -SiC-TiB₂ 도전성 복합체의 전기적·기계적 특성을 평가할 목적으로 XRD분석, 상대밀도, 꺾임강도, Vicker's 경도, 파괴인성, SEM 및 Pauw법에 의한 전기저항률에 대하여 조사하였다.

2. 실험 과정

출발원료는 β -SiC(독일 H. C. Starck사, Grade BF12)에 TiB₂(독일 H. C. Starck사, Grade C)의 혼합비를 39Vol.%로 혼합하고, 이 혼합물에 12wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃(Al₂O₃(Show Chemical, Inc.사, 99.5%)와 Y₂O₃(Aldrich Chemical Company, Inc.사, 99.99%))를 첨가하였다. 이렇게 준비된 시료는 증류수와 함께 alumina jar에서 SiC ball을 이용하여 3:4:3 charge로 30분동안 milling 하였다. 혼합된 슬러리를 sieve 한 후 mechanical D.C stirrer로 10분동안 mixing 하였고 spray dry를 통하여 그림 1과 같이 granulation 하였다. 소결은 흑연 유도가열식 가압소결로[Astro, California, U.S.A.]로 argon 분위기에서 그림 2에 나타난바와 같이 1700°C, 1750°C, 1800°C에서 4시간동안 무가압 annealing하여 시편을 각각 제조 하였다.



(전)



(후)

그림 1 혼합된 powder의 과립 전, 후
 Fig. 1 pre and post-granulation of mixing powder.]

3. 결과 및 고찰

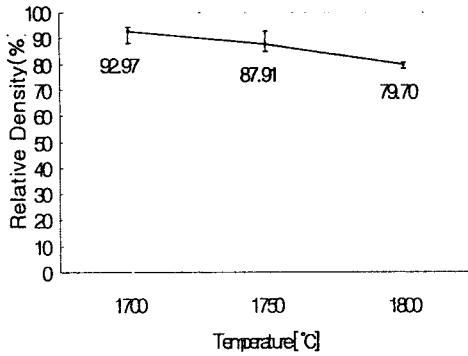
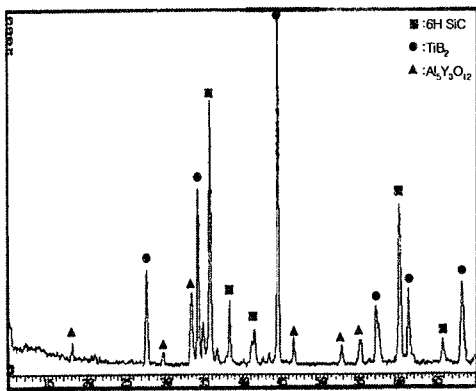
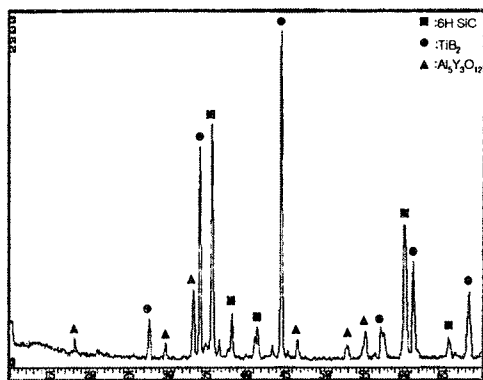


그림 2 Annealing 온도에 따른 SiC-TiB₂ 복합체의 상대 밀도

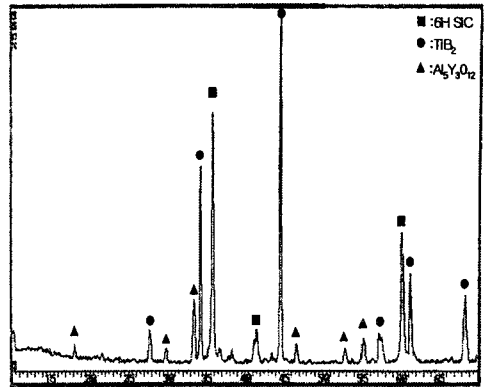
Fig. 2 Relative density of the SiC-TiB₂ composites according to annealing temperature.



(a) 1700°C



(b) 1750°C



(c) 1800°C

그림 3 Annealing 온도에 따른 SiC-TiB₂ 복합체의 X선 회절 분석.

Fig. 3 X-ray diffraction analysis of SiC-TiB₂ composites according to annealing temperature.

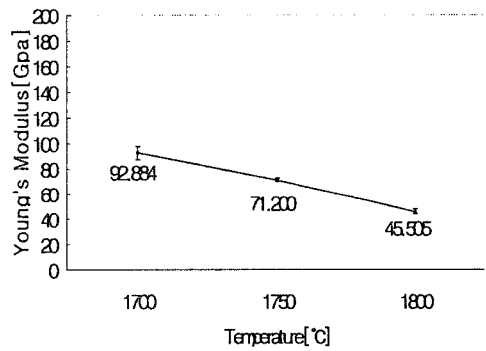


그림 4 Annealing 온도에 따른 SiC-TiB₂ 복합체의 Young's modulus

Fig. 4 Young's modulus of the SiC-TiB₂ composites according to annealing temperature

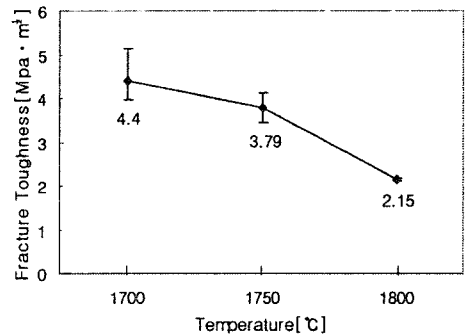


그림 5 Annealing 온도에 따른 SiC-TiB₂ 복합체의 파괴인성

Fig. 5 Fracture toughness of the SiC-TiB₂ composites according to annealing temperature

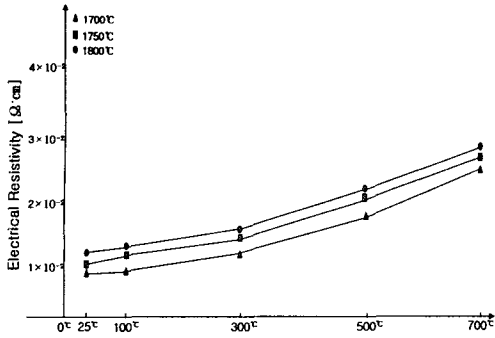


그림 6 Annealing 온도에 따른 SiC-TiB₂ 복합체의 전기저항률

Fig. 6 Electrical resistivity of the SiC-TiB₂ composites according to annealing temperature

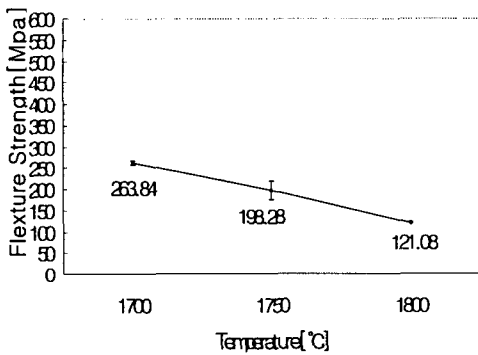


그림 7 Annealing 온도에 따른 SiC-TiB₂ 복합체의 3점 꺾임 강도

Fig. 7 Three-point flexural strength of the SiC-TiB₂ composites according to annealing temperature

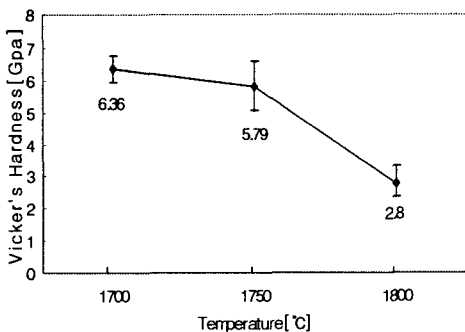


그림 8 Annealing 온도에 따른 SiC-TiB₂ 복합체의 Vicker's 경도

Fig. 8 Vicker's hardness of the SiC-TiB₂ composites according to annealing temperature.

4. 결론

β -SiC에 TiB₂ 39Vol.% 혼합하고, 이 혼합물에 Al₂O₃+Y₂O₃ 12wt%를 첨가하여 spray dry 한 후 annealing 온도 변화에 의해 소결한 SiC-TiB₂ 복합체의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) 상대 밀도는 1700°C에서 annealing 했을 때 가장 높게 나타나고 있고 annealing 온도가 높을수록 낮아지고 있다. SiC와 TiB₂의 반응은 일어나지 않았으며, SiC는 β 상에서 α 상으로 상전이가 나타나고 있다.
- 2) 꺾임 강도, Young's modulus, 경도, 파괴 인성 등의 기계적 특성이 annealing 온도가 낮을수록 높게 나타나고 있다.
- 3) 전기 저항률은 1700°C, 1750°C, 1800°C 시편 모두 PTCR 특성을 나타내고 있다. 저항 온도 계수는 1700°C에서 $2.13 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 로 나타났고, 1750°C에서는 $1.82 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$, 1800°C에서는 $1.48 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 로 나타났다.

[참고 문헌]

- 1) S. Prochazka and R. M. Scanlan, "Effect of Boron and Carbon on Sintering SiC" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 58, NO. 1-2, pp. 72, 1975.
- 2) F. F. Lange and T. K. gupta, "Sintering of SiC with Boron Compounds" *J. Am. Ceram. Soc.,-Discussions and Notes*, Vol. 59, NO. 11-12, 537-538, 1976.
- 3) Yukio Takeda, Kousuke Nakamura, Kunihiro Maeda and Yasuo Matsushita, "Effects of Elemental Additives on Electrical Resistivity of Silicon Carbide Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(10), c-266-c-267, 1987.
- 4) Do-Hyeong Kim and Chong Hee Kim, "Toughening Behavior of Silicon Carbide with Additions of Yttria and Alumina" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 735, pp. 1431-34, 1990.
- 5) Suresh Baskaran and John W. Halloran, "Fibrous Monolithic Ceramics: II, Flexural Strength and Fracture Behavior of the Silicon Carbide/Graphite System" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76 NO. 9, pp. 2217-2224, 1993.
- 6) Seung-Hyunk Yim, Yong-Deok Shin and Joon-Tae Song, "The Properties of β -SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering" *Trans. KIEE*, Vol. 49 NO. 9, pp. 510-515, 2000.
- 7) Yong-Deok shin, Dong-Yoon Lee, "Estimation of the Properties for the SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites by YAG and Porosity" *Trans. KIEE*, Vol. 50 NO. 11, pp. 544-549, 2001.