

전이금속 영향에 따른 SiC계 도전성 세라믹 복합체의 특성

신용덕\*, 오상수\*, 전재덕\*, 박 영\*\*, 임승혁\*\*\*, 이동윤\*\*\*\*

\*원광대학교 전기공학과, \*\*한국철도기술연구원, \*\*\*한국전력공사, \*\*\*\*중부대학교

Properties of SiC Electroconductive Ceramic Composites according to Transition Metal

Yong-Deok Shin\*, Sang-Soo Oh\*, Jae-Duck Jeon\*, Young Park\*\*, Seung-Hyuk Yim\*\*\*, Dong-Yoon Lee\*\*\*\*.

\* Wonkwang Univ., \*\* KRRI, \*\*\* KEPCO, \*\*\*\* Joongbu Univ.

**Abstract** -The composites were fabricated, respectively, using 61vol.% SiC - 39vol.% TiB<sub>2</sub> and using 61vol.% SiC - 39vol.% WC powders with the liquid forming additives of 12wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by pressureless annealing at 1800℃ for 4 hours. Reactions between SiC and transition metal TiB<sub>2</sub> WC were not observed in this microstructure. The result of phase analysis of composites by XRD revealed SiC(6H), TiB<sub>2</sub> and YAG(Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) crystal phase on the SiC-TiB<sub>2</sub>, and SiC(2H), WC and YAG(Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) crystal phase on the SiC-WC composites. β-α-SiC phase transformation was occurred on the SiC-TiB<sub>2</sub>, but α-β-SiC reverse transformation was not occurred on the SiC-WC composites. The relative density, the flexural strength showed respectively value of 96.2%, 310.19Mpa in SiC-WC composites. The electrical resistivity of the SiC-TiB<sub>2</sub> and the SiC-WC composites is all positive temperature coefficient resistance(PTCR) in the temperature ranges from 25℃ to 500℃.

발열체 재료의 재현성과 제품의 다양화를 이루기 위한 필수조건인 상압소결이 가능한가를 연구하였다.

2. 실험 과정

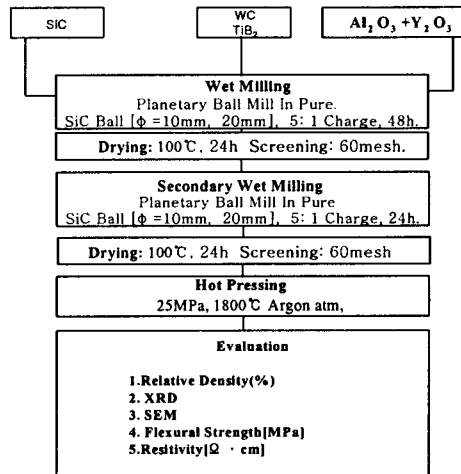


그림 1 실험절차  
Fig. 1 Experimental process

1. 서 론

탄화규소(SiC) 세라믹은 고온 강도, 내열성, 내마모성, 열전도성, 열 충격 저항성, 강도와 내산화성이 우수하다[1]. 그러나 SiC 세라믹은 1000℃이하에서는 전기 저항률이負(-)저항 온도계수이기 때문에 온도 상승과 함께 전류를 억제할 수가 없어 과열이 발생하고 강한 공유 결합으로 소결하는데 어려움이 있으며 높은 경도와 취성에 기인하여 가공비가 많고 파괴인성이 낮은 문제점이 있다[2,3]. 이러한 단점을 개선하기 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 희토류 산화물을 첨가하여 상대적으로 낮은 온도 즉 1850~2000℃에서 액상소결방식이 현재 많이 연구되고 있다[4,5]. 이러한 액상소결조제는 입자의 경계에서 물질의 확산을 가속화시키면서, 크랙의 진행과정을 방해하여 파괴인성과 상대밀도 증진을 가져오기도 하지만 강한 휘발성분으로 인해 낮은 밀도 값을 보이기 때문에 경도, 각임강도등의 기계적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생한다[6].

전이 금속의 붕화물인 TiB<sub>2</sub>는 일반적으로 3000℃의 고용점, 높은 경도 및 금속적인 도전성을 지녔지만, 공유결합으로 인한 확산계수와 낮은 가공성 등의 부족 점으로 문제가 된다[7].

Widia로 알려진 WC는 높은 경도, 2870℃의 높은 융점, 낮은 열팽창계수를 지니고 있으며, 고온에서 매우 안전하기 때문에 높은 경도를 요구하는 절삭공구 및 드릴 등의 재료에 널리 이용되고 있다[8].

본 연구에서는 그림 1과 같이 SiC-TiB<sub>2</sub>, SiC-WC에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 각각 복합화 하여 상온에서부터 1770℃까지 고온가압소결 후 1800℃에서 4시간 동안 무 가압 열처리를 통하여 액상 소결한 SiC계 도전성 세라믹 복합체가 PTCR (Positive Temperature Coefficient Resistance)특성을 지닌

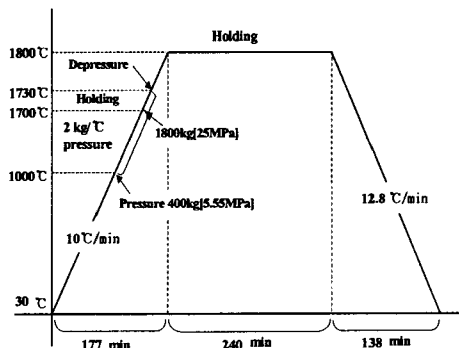


그림 2 시편제조를 위한 승온 및 냉각 프로그램  
Fig. 2 Heating & cooling schedule for the preparation of samples

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 상분석 및 미세구조

$Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량은 12wt%로 동일하지만 SiC와의 반응으로 인해 생성되는  $Y_2O$ ,  $Al_2O$ , SiO, CO등의 휘발성 성분이 기공형성을 초래할 수 있고 제 2상인 YAG ( $Al_5Y_3O_{12}$ )가 형성될 수도 있다. 그림 3에 나타난바와 같이 상대밀도는 SW에서 96.2%로 ST보다 16.5% 높게 나타나고 있다. 이것은 ST에서 YAG형상보다는 기공형성이 우선적이기 때문으로 사료된다.

ST와 SW복합체의 격임강도 측정이 끝난 시편의 파단면을 SEM을 이용하여 관찰한 그림 4의 미세구조에 나타난 바와 같이 ST가 SW보다 기공이 많이 나타나고 있다. 이러한 현상으로도 SW의 상대밀도가 ST보다 높게 나타나고 있는 이유를 보완 설명할 수 있다.

그림 5의 XRD분석에서 나타난 바와 같이  $TiB_2$ 와 WC 입자는 SiC 기지상에 2차상으로 존재하고 SiC와 철이금속간의 반응은 일어나지 않았으며, 액상 소결조제인  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ 상은 액상 반응하여 YAG상이 나타나고 있다.

ST복합체에서는  $\beta \rightarrow \alpha$  SiC 상전이가 일어난 반면에 SW 복합체에서는  $\alpha \rightarrow \beta$  SiC로 역상전이가 일어나지 않고 있다.

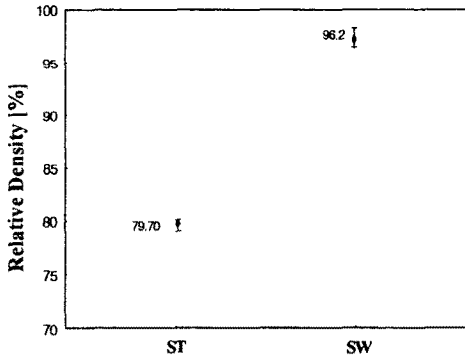
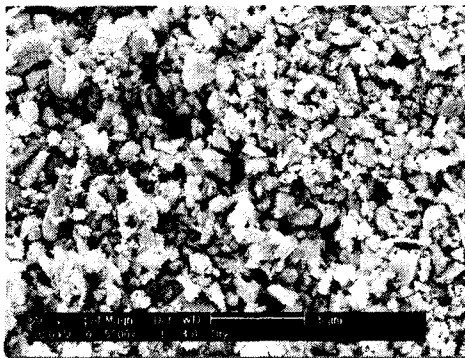
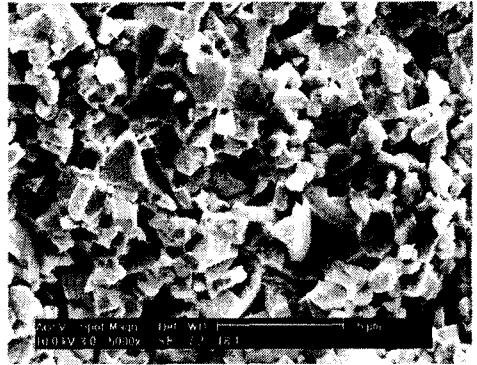


그림 3 ST와 SW 복합체의 상대밀도  
Fig. 3 Relative density of ST and SW composites

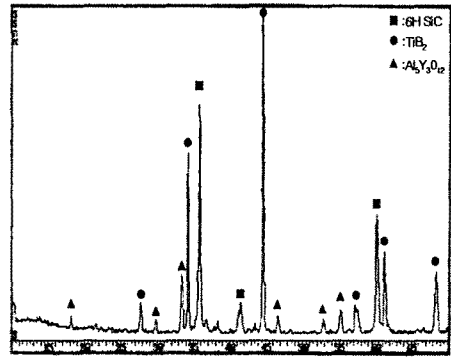


(a) ST

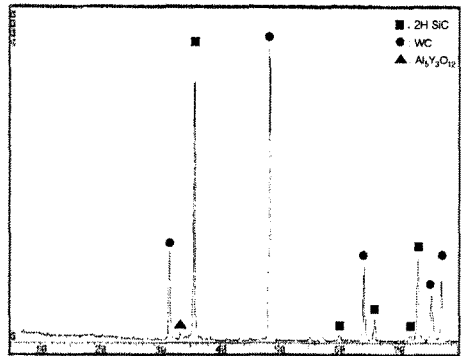


(b) SW

그림 4 ST와 SW 복합체의 파단면 SEM 사진  
Fig. 4 SEM micrographs of the fracture surface of ST and SW composites



(a) ST



(b) SW

그림 5 ST와 SW 복합체의 XRD 분석  
Fig. 5 X-ray diffraction analysis of ST and SW composites

### 3.2 기계적 특성

그림 6은 격임강도의 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것으로, SW가 ST보다 약 2배 이상 높게 나타나고 있다. 이는 ST의 소결과정 중 소결첨가제로 쓰인  $Al_2O_3 + Y_2O_3$ 가 소결 온도에서 더 많은 가스상을 형성하여 기공에 의한 밀도 감소를 가져왔기 때문으로 사료된다.

그림 4에 나타난 바와 같이 ST는 입계(intergranular)파괴현상이 SW는 입내(transgranular or transcrystalling)파괴현상이 주로 형성되었기 때문에 SW에서 높게 나타난 것으로 보완 설명할 수 있다.

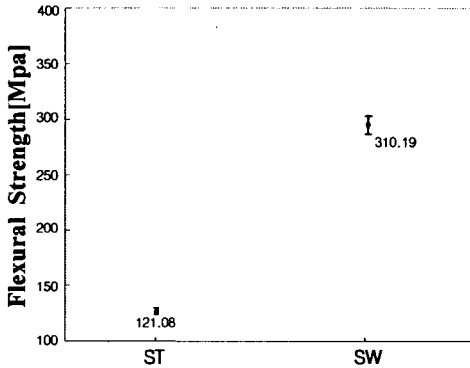


그림 6 ST와 SW 복합체의 3점 곡 강도  
Fig. 6 Three-point flexural strength of ST and SW composites

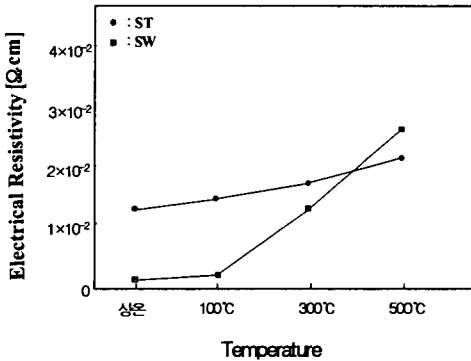


그림 7 ST와 SW복합체의 전기저항률의 온도 의존성  
Fig. 7 Dependence temperature on the electrical resistivity of ST and SW composites

### 3.3 전기적 특성

그림 7에서 나타난 바와 같이 전기저항률은 상온에서 300°C까지 SW가 ST보다 낮게 나타나고 있지만 500°C에서는 더 높게 나타나므로 저항 온도 계수는 SW가 ST보다 높게 나타난다. 300°C이하에서는 ST의 전기저항률이 SW보다 높게 나타난 것은 기공에 의한 저 밀도, 입계의 과다 때문으로 사료된다.

SW가 500°C 이상의 고온에 이르게 될 때 WC에 의한 disintegration이 미세하게 일어나게 되어 SW의 입계가 ST보다 더 많아지고 chain formation이 낮아지기 때문에 SW의 저항 온도 계수가 높게 나타난 것으로 사료된다.

ST와 SW의 전기저항률은 25°C에서 각각  $1.28 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ ,  $1.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 를 나타내었고, 500°C에서 각각  $2.28 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ ,  $2.57 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ 로 증가하는 PTCR특성을 나타내고 있으며 저항 온도 계수는  $1.645 \times 10^{-3}/^\circ C$ ,  $2.64 \times 10^{-2}/^\circ C$ 로 나타나고 있다.

## 4. 결론

SiC 61vol.%에 천이금속  $TiB_2$ , WC를 39Vol.% 혼합하고, 이 혼합물에 12wt%  $Al_2O_3 + Y_2O_3$  첨가하여 1800°C에서 4시간 무가압 열처리로 소결한 복합체의 특성은 다음과 같다.

- 1) SiC와 천이금속 물질간의 반응은 나타나지 않고, 천이금속  $TiB_2$ , WC 물질이 2차상으로 존재하면서 SiC-WC복합체에서 약 96.2%의 상대밀도를 나타내는 치밀한 소결체를 얻었다.
- 2) SiC-WC 복합체의 격임 강도는 310.19MPa으로 SiC- $TiB_2$ 보다 약 2배 이상의 값을 나타내고 있다.
- 3) 전기 저항률은 SiC-WC복합체가 낮은 온도 즉 300°C 이하에서는 SiC- $TiB_2$ 복합체보다 낮게 나타나지만, 500°C에서는 더 증가하는 현상을 나타내고 있으며 복합체 모두 PTCR 특성을 보여주고 있다.

## [참고 문헌]

- 1) Patricia A. Hoffman, "Thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composites", M. S Thesis, 1992.
- 2) Hideto Hashiguchi and Hisashi Kimugasa "Electrical Resistivity of  $\alpha$ -SiC Ceramics Added with NiO" J.Ceram. Soc. Japan, 102[2], pp. 160-164, 1994.
- 3) N.P. Padture "In Situ-Toughened Silicon Carbide" J. Am. Ceram. Soc., 77[2], pp. 519-523, 1994
- 4) Yong-Deok Shin, Jin-Young Ju, Kwang-soo Choi, Sang-soo Oh, Je-Ho Seo "Effect of Annealing Temperature on the Properties of  $\beta$ -SiC- $TiB_2$  Electroconductive Ceramic Composites by Spray Dry", *Trans. KIEE*, Vol. 52C, No. 8, pp. 335-341, 2003.
- 5) 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.
- 6) Seung Hyuk Yim, Yong Deok Shin and Joon Tae Song, "The Properties of  $\beta$ -SiC- $TiB_2$  Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering", *Trans. KIEE*, Vol. 49, No. 9, pp. 510-515, 2000.
- 7) Yon-Kap Park, Jun-Tae Kim and Yong-Hyuck Baik "Mechanical Properties and Electrical Discharge Machinability of  $\beta$ -Sialon- $TiB_2$  Composites" *J. Mater. Sci. Korean*, 5[1], pp. 19-24, 1999
- 8) Jie Zhang, Joong-Chai Jung, Jong-Hyeon Lee and Chang-Whan Won "Synthesis of WC Powder by Process" *J. Kor. INST.Met. & Mater.* Vol.38, No.5, 2000