

방전플라즈마 소결에 의한 SiC-ZrB₂ 도전성 세라믹 복합체 특성

신용덕, 주진영, 조성만, 이정훈, 김철호, 이희승*
원광대학교, 군장대학*

Properties of SiC-ZrB₂ Electroconductive Ceramic Composites by Spark Plasma Sintering

Yong-Deok Shin, Jin-Young Ju, Sung-Man Jo, Jung-Hoon Lee, Cheol-Ho Kim, Hee-Seung Lee*
Wonkwang University, Kunjang College*

Abstract - The composites were fabricated by adding 0, 15, 20, 25[vol.%] Zirconium Diboride(hereafter, ZrB₂) powders as a second phase to Silicon Carbide(hereafter, SiC) matrix. The physical, mechanical and electrical properties of electroconductive SiC ceramic composites by spark plasma sintering(hereafter, SPS) were examined. Reactions between β-SiC and ZrB₂ were not observed in the XRD analysis. The relative density of mono SiC, SiC+15[vol.%]ZrB₂, SiC+20[vol.%]ZrB₂ and SiC+25[vol.%]ZrB₂ composites are 90.97[%, 74.62[%, 77.99[% and 72.61[% respectively. The XRD phase analysis of the electroconductive SiC ceramic composites reveals high of SiC and ZrB₂ and low of ZrO₂ phase. The electrical resistivity of mono SiC, SiC+15[vol.%]ZrB₂, SiC+20[vol.%]ZrB₂ and SiC+25[vol.%]ZrB₂ composites are 4.57×10⁻¹, 2.13×10⁻¹, 1.53×10⁻¹ and 6.37×10⁻²[Ω·cm] at room temperature, respectively. The electrical resistivity of mono SiC, SiC+15[vol.%]ZrB₂, SiC+20[vol.%]ZrB₂ and SiC+25[vol.%]ZrB₂ are Negative Temperature Coefficient Resistance(hereafter, NTCR) in temperature ranges from 25[°C] to 100[°C]. It is convinced that SiC+20[vol.%]ZrB₂ composite by SPS can be applied for heater above 1000[°C].

1. 서 론

2,800[°C]의 고용점을 지닌 SiC는 열화학적으로 안정한 IV-IV화합물 반도체로 약 4.36×10⁻⁶/°C의 낮은 열팽창계수(20~1000°C), 열전도성, 열충격저항성, 강도와 내산화성이 우수하지만[1], 강한 공유결합으로 인한 낮은 확산률 때문에 소결 원조제 없이 소결의 치밀화가 어렵고, 1,000[°C]이하에서는 전기저항률이 負(-)저항온도계수로 온도 상승과 함께 전류를 억제할 수가 없어 과열이 발생한다[2].

천이 금속의 붕화물인 ZrB₂는 일반적으로 3,200[°C]의 고용점, 높은 경도, 금속적인 도전성과 주조된 철과 slag에 뛰어난 부식저항을 지녔지만, 1000[°C]이상의 고온의 도전재료로 사용할 경우 강도 및 내산화성 등의 부족점이 문제가 된다. 따라서 SiC와 ZrB₂를 복합화합으로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온 및 고온용 도전재료와 전극(electrode)소재로써 필요한 특성을 지닌 SiC-ZrB₂의 복합체를 개발할 수 있다[3].

본 논문에서는 방전플라즈마소결법인 SPS(Spark Plasma Sintering)로 SiC-ZrB₂의 세라믹 복합체를 제조하기위해서 고온가압소결의 1,950~2,100[°C]보다 450~600[°C] 낮은 온도인 1,500[°C]에서의 급속소결과 높은 치밀화 소결체를 얻기 위해 SPS법을 이용하였다.[4-5] SPS법을 이용한 SiC-ZrB₂ 복합체의 특성분석을 위해 XRD, 상대밀도, SEM, 전기저항률을 조사하였다.

2. 실험 과정

2.1 시편제조

본 실험에서 사용된 β-SiC와 ZrB₂는 독일의 H. C. Starck Inc, 사의 등급 BF12와 등급 B 제품이다. 출발원료인 β-SiC와 ZrB₂의 첨가 비율은 각각 100 : 0, 85 : 15, 80 : 20, 75 : 25[vol.%]로 혼합했으며, 이는 각각 SZ0, SZ15, SZ20, SZ25로 명명한다. 이렇게 준비된 시료는 증류수로 polyurethane 용기에서 SiC 불(10Φ, 20Φ), 1 : 5 비율을 사용하여 24시간 동안 planetary 불 밀링을 시킨 후 100[°C]에서 12시간 동안 잘 건조시키고 60mesh로 체가름을 하였다.

2.2 SPS 제조

graphite foil로 둘러싼 내경 15mmΦ의 graphite die에 건조된 분말을 넣은 후 Dr. Sinter SPS-515S 장치(Sumitomo Coal Mining Co. Ltd., Tokyo, Japan)를 사용하여 1500°C, 10Pa 진공, 30MPa의 일축 가압상태

에서 소결하였다. 소결 조건은 (i) 상온에서 최종 소결 온도까지 100°C/min의 승온 속도로 가열한 뒤 5분간 유지하였다. (ii) 압력은 시작부터 30MPa로 유지 하였다. (iii) on/off pulse type은 12:2이고, 소결이 끝난 후 압력을 풀어주고, 전류를 차단하였다. SiC-ZrB₂ 복합체의 시편 크기는 직경 15mm, 두께 5mm이다.

2.3 물성측정

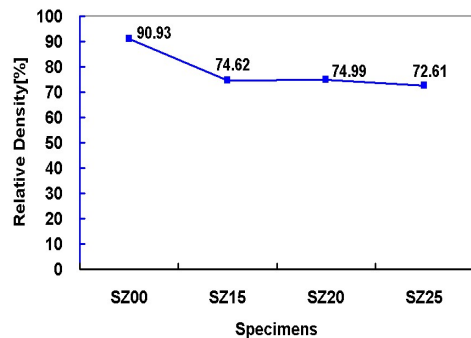
SiC-ZrB₂ 복합체의 이론밀도는 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 Archimedes법으로 시편당 10회 측정하였다. 소결 시편의 상분석은 XRD(D-Max 2200V, Rigaku, Japan)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 각 시편의 과단면을 SEM(XL30S Phillips, U.S.A)을 이용하여 관찰하였으며 전기저항률은 25[°C]에서 100[°C]까지 3단자법을 이용하여 각 시편 250회 측정하여 전기저항률을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상대밀도

그림 1에 나타낸 바와 같이 SZ00, SZ15, SZ20, SZ25시편의 상대밀도는 각각 90.93, 74.62, 74.99, 72.61[%]로 나타나는데, ZrB₂가 0, 15, 20, 25[vol.%]로 증가할수록 기공률은 9.07 → 25.38 → 25.01 → 27.39[%]와 같이 나타나고 있다.

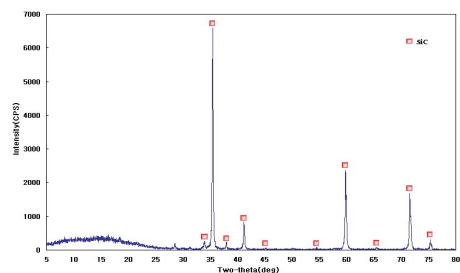
SiO₂는 SiC에 항상 포함 되어있기 때문에 방전에 의한 소결에 의하여 표면에 비결정질 유리상이 생성되어 산화의 억제효과가 가장 크게 나타나 SiC 단일상일 경우 상대밀도가 가장 높게 나타난 것으로 사료된다.



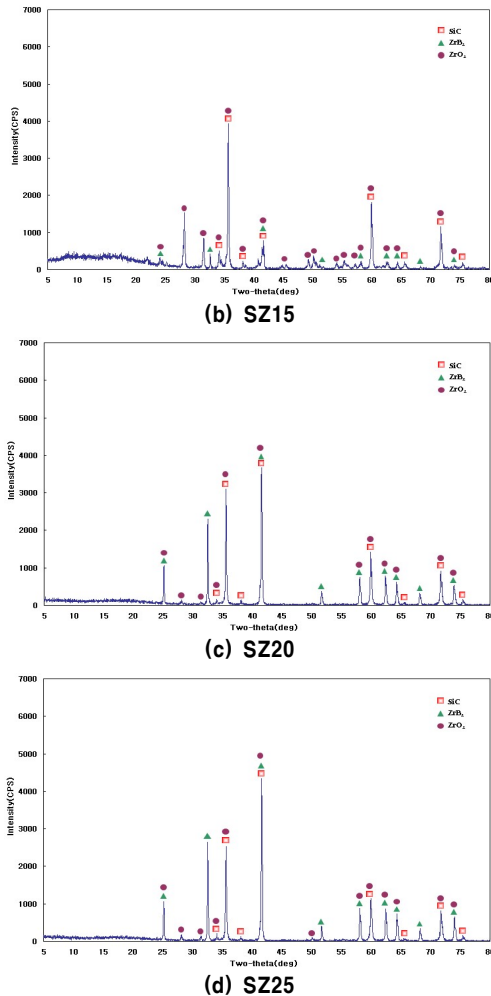
〈그림 1〉 SiC-ZrB₂ 상대밀도

3.2 상분석 및 미세구조

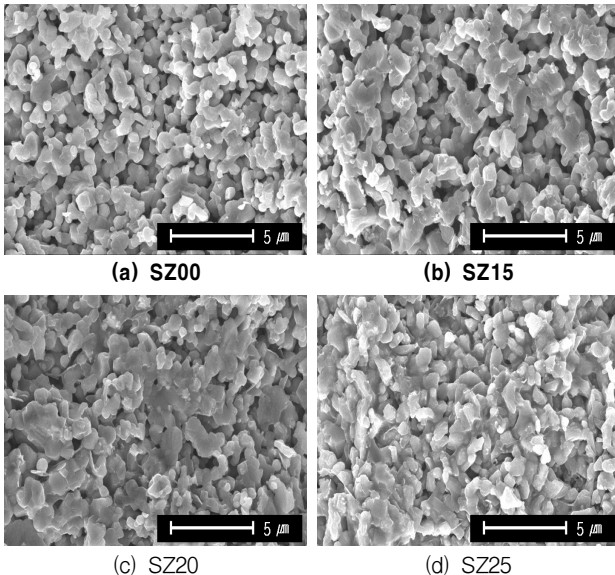
그림 2에 나타난 바와 같이 단일상 SZ00에서는 SiC의 peak뿐이지만, SiC-ZrB₂ 복합체 SZ15, SZ20, SZ25의 XRD분석 결과 SZ15에서 ZrO₂ peak가 가장 많이 나타나고 있다.



(a) SZ00



<그림 2> SiC-ZrB₂ 복합체의 XRD



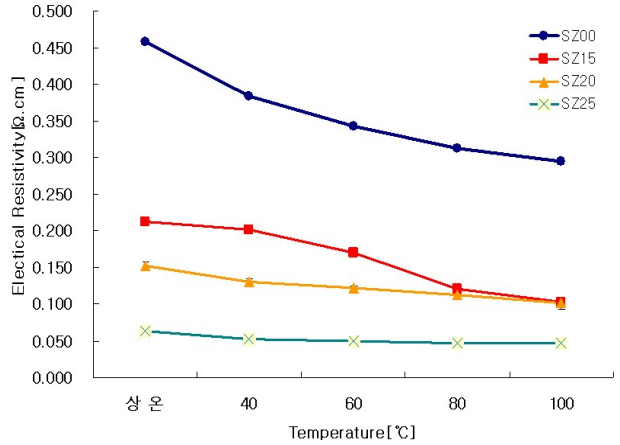
<그림 3> SiC-ZrB₂ 복합체의 파단면 SEM(×5000)

SZ25에서 ZrO₂ condensed peak가 많이 나타나면서 vapor species가 가장 많이 형성되어 상대밀도가 가장 낮게 나타나는 것을 그림 2의 XRD에서도 확인할 수 있다.

SZ00의 기공률이 9.07[%]로 가장 낮고, SZ25의 기공률이 27.39[%]로 가장 높게 나타나며 SZ15의 기공률이 25.38[%]로 SZ20의 기공률 25.01[%]보다 더 높게 나타나는 것을 그림 3의 미세구조 관찰에서도 확인할 수가 있다.

3.4 전기 저항률

그림 4에 나타난 바와 같이 전기 저항률은 상온에서 SZ00, SZ15, SZ20과 SZ25는 각각 4.57×10^{-1} , 2.13×10^{-1} , 1.53×10^{-1} , $6.37 \times 10^{-2} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 을 나타내었다. 100[°C]에서는 각각 2.94×10^{-1} , 1.03×10^{-1} , 1.01×10^{-1} , $4.63 \times 10^{-2} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 의 특성을 나타내었다. 이와 같이 ZrB₂ 첨가량이 5[Vol.%]씩 증가할수록 전기저항률이 낮아지고 있는 것은 ZrB₂ grain의 chain formation의 형성이 높아지기 때문이다.



<그림 4> SiC-ZrB₂ 복합체의 전기 저항률의 온도의존성

SZ00, SZ15, SZ20, SZ25 전체가 負(-)저항온도계수의 NTCR특성으로 나타나는 현상을 그림 4에서도 동일하게 확인 할 수 있다. 이는 천연금속 ZrB₂ grain의 chain formation이 부분적으로 형성되어 grain을 따라 흐르는 입계전류보다 SiC의 전기전도 기구가 주도하였기 때문이다.

4. 결론

β-SiC와 β-SiC의 ZrB₂를 첨가시켜 방전플라즈마소결(SPS)로 제조한 복합체의 특성은 다음과 같다.

1) 단일상 SiC와 ZrB₂를 15, 20, 25[vol.%]를 증가시킨 복합체의 기공은 각각 9.07 → 25.38 → 25.01 → 27.39[%]이고, 단일상 SiC의 상대밀도가 90.93[%]로 가장 높고, SiC+25[vol.%]ZrB₂ 복합체의 상대밀도가 72.61[%]로 가장 낮게 나타나고 있다.

2) SiC와 ZrB₂의 반응은 나타나지 않고 단지 ZrB₂가 2차상으로 존재한다.

3) 전기 저항률은 상온에서 단일상 SiC는 $4.57 \times 10^{-1} [\Omega \cdot \text{cm}]$, ZrB₂를 15, 20, 25[vol.%]씩 증가시킨 복합체는 각각 2.13×10^{-1} , 1.53×10^{-1} , $6.37 \times 10^{-2} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 을 나타내었고, 100[°C]에서는 각각 2.94×10^{-1} , 1.03×10^{-1} , 1.01×10^{-1} , $4.63 \times 10^{-2} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 로 나타내었다.

4) 단일상 SiC와 ZrB₂를 15, 20, 25[vol.%]씩 증가시킨 복합체의 저항 온도계수는 각각 $-4.76 \times 10^{-3} [^{\circ}\text{C}]$, $-6.89 \times 10^{-3} [^{\circ}\text{C}]$, $-4.53 \times 10^{-3} [^{\circ}\text{C}]$, $-3.64 \times 10^{-3} [^{\circ}\text{C}]$ 로 負(-)저항온도계수인 NTCR특성이 나타난다.

SPS법으로 제조한 SiC-ZrB₂ 복합체는 1000[°C] 이상의 고온영역에서 세라믹 발열체로 응용이 가능할 것으로 사료된다.

[참고문헌]

[1] Patricia A. Hoffman, "Thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composites" M. S Thesis, Pennsylvania State University, 1992.
 [2] Hideto Hashiguchi and Hisashi Kimugasa "Electrical Resistivity of α-SiC Ceramics Added with NiO" J. Ceram. Soc. Japan, 102[2], pp. 160-164, 1994.
 [3] Y. D. Shin, J. Y. Ju and T. H. Ko, "Effects of Boride on Microstructure and Properties of the Electroconductive Ceramic Composites of Liquid-Sintered Silicon Carbide System" Trans. KIEE, Vol. 56C, No. 9, pp. 1602-1608, 2007.
 [4] Xiaoyan Song, Xuemei Liu, and Jiuxing Zhang, "Neck Formation and Self-Adjusting Mechanism of Neck Growth of Conducting Powders in Spark Plasma Sintering". J. Am. Ceram. Soc., 89 [2] 494 - 500 2006.
 [5] Shu-Qi Guo, w.z Toshiyuki Nishimura, y Yutaka Kagawa, z.z and Jenn-Ming Yang, "Spark Plasma Sintering of Zirconium Diborides" J. Am. Ceram. Soc., 91 [9] 2848 - 2855 2008.