

SiC계 세라믹 발열체 경제성 평가

조현섭*, 유인호**

*청운대학교 디지털방송공학과

**전북대학교 공과대학 응용시스템공학부(산업전기공학전공)

e-mail: chohs@chungwoon.ac.kr, toto00@chonbuk.ac.kr

Economical Estimation of SiC Ceramic Heater

Hyun-Seob Cho*, In-Ho Ryu**

*Dept of Digital Broadcast Engineering Chungwoon University

**Dept of Division of Applied System Engineering(Industrial Electrical Engineering) College of Engineering Chonbuk National University

요약

Compositional design and optimization of processing parameters are key factors for controlling and improving the properties of SiC-based electroconductive ceramic composites. Compare economic estimation of SiC ceramic heater with sheath heater are as followings. (1) Temperature rising time of sheath heater is 1.1 times faster than SiC ceramic heater. (2) Heating insulation of SiC ceramic heater is 2.7 times larger than sheath heater. If SiC ceramic heater is one body type of a product application, contact resistance will decrease. I think that temperature initial rising time is faster than now. The more SiC ceramic heater is used for a long time, the more economic benefit is larger in the view point of heat insulation.

1. 서론

SiC는 일반적으로 내마모성, 열전도성, 열충격 저항성, 강도와 내산화성이 우수하지만[1], SiC를 기저로 한 세라믹스의 취성이 낮아 응용에 제한을 받으며, 1000℃이하에서는 전기 저항률이 負(-)저항 온도계수이기 때문에 온도 상승과 함께 전류를 억제할 수가 없어 과열이 발생한다[2-3]. Si-C 공유결합과 낮은 자기확산계수 때문에 첨가제 없이 고밀도 SiC 복합체를 얻기란 어렵다. 소결은 소결조제로써 aluminum, boron과 carbon을 사용하여 고상소결법으로 1950 ~ 2100℃에서 제조되지만, 소결온도가 너무 높다는 단점을 가지고 있다[3-5]. 이러한 단점을 개선하기 위하여 Al₂O₃, Al₂O₃+Y₂O₃나 희토류 산화물을 첨가하여 상대적으로 낮은 온도 즉 1850 ~ 1950℃에서 액상소결방식이 현재 많이 연구되고 있다[3, 5-7].

천이금속의 붕화물인 TiB₂, ZrB₂는 일반적으로

2980℃[8], 3040℃[9]의 고용점, 높은 경도, 우수한 내산화성, 열 충격저항, 열전도도 및 금속적인 도전성을 지녔지만, 공유결합으로 인한 저 확산계수때문에 고온의 소결온도와 오랜 열처리 시간이 요구되고 치밀화의 속도가 느리며 낮은 가공성 등의 부족점이 문제가 된다[6-7, 10-11]. 액상 소결조제는 입자의 경계에서 물질의 확산을 가속화시키면서, 크랙의 진행과정을 방해하여 파괴인성과 상대밀도 증진을 가져오기도 하지만, 강한 휘발성분으로 인한 기공의 형성으로 저밀도의 결과를 초래하여 경도, 꺾임강도 등의 기계적 특성과 전기적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생한다[12].

그러나 SiC를 기저로 한 ZrB₂, TiB₂, 또는 붕화물 금속의 복합체는 SiC에 비하여 적절한 저항 값, 正(+)저항 온도계수, 꺾임강도와 파괴인성이 크고 약 1200℃까지의 내산화성이 좋기 때문에 발열체 또는 점화기 제품에 이용될 가능성이 높다[6-7, 13]. 순수 TiB₂, ZrB₂ 단일체는 각각 800 ~ 1000℃, 1200℃이

상에서 B_2O_3 의 강한 휘발성에 기인하여 산화가 실제 일어나지만, SiC를 첨가하면 붕 규산염 유리가 외부 표면에 형성되고 계면의 산화 반응을 향한 시편 내부로의 침투를 저지하게 되어 훨씬 더 효과적인 산화 저항이 나타나기 때문에 1500°C 까지도 안정한 내산화 특성을 갖게 된다[14-17].

SiC와 TiB_2 , ZrB_2 의 장점을 그대로 이용하여 복합화 함으로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온(1000°C 이하) 및 고온용 도전재료의 필요한 특성을 지닐 수 있다.

본 연구에서는 보다 더 경제적인 면을 고려하여 소결온도가 더 낮은 고온 가압소결법(hot pressing)으로 전도성 세라믹 재료를 개발 할 목적으로 β -SiC에 ZrB_2 또는 TiB_2 를 혼합하고 소결조제 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가하여 1650°C 에서 액상소결(LPS)하였다. SiC- TiB_2 와 SiC- ZrB_2 도전성 복합체의 최적 설계 요소와 제조기법을 찾을 목적으로 상대밀도, 굽힘강도, Young's 계수, EDS와 XRD분석, 파단면의 미세구조 관찰과 전기 저항률, 저항온도계수를 측정·평가하여 향후 상압 소결에 의한 SiC계 세라믹 발열체의 최적 조건을 찾고자 하였다.

또한 이러한 가능성 진단을 통하여 최적의 조건을 찾은 후 경제성 평가를 위해 생산이 가장 간단하고 대량 생산이 가능한 상압 소결법으로 SiC계 세라믹 발열체의 모델을 제작하였고, 경제성 평가를 위한 비교 대상은 일반적으로 가장 많이 사용되는 sheath 발열체를 채택하였으며, 간이 저장식 온수 시스템을 제작하여 물의 승온 속도와 온도 유지에 대한 경제성을 평가하였다.

2. 개발 내용 및 방법

SiC계 세라믹 발열체를 개발하기 위해 초기에는 소결첨가제를 첨가하지 않고, 고온가압으로 2050°C 에서 소결하였다. 이러한 방식은 높은 소결온도로 인한 세라믹 발열체 제작 시간이 오래 소요되고, 한 공정으로 제작할 수 있는 양이 한정되어 있다.

소결첨가제인 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가하여 액상소결방식으로 소결온도를 1650°C 까지 낮추는 연구를 진행하였다. 상압소결방식을 도입하여 한 번의 공정으로 대량 생산이 가능한 SiC계 세라믹 발열체를 개발하였다[19-35].

개발과정을 통하여 SiC계 세라믹 발열체 제작을 위한 기초기반 기술을 확보하였다. 대량 생산을 위한 세라믹 발열체의 일반적인 특징에 관한 개발·검

토를 통하여 SiC계 세라믹 발열체를 상압소결방식으로 제조하여 시제품을 제작하였다.

SiC계 세라믹 발열체를 응용해 간이 시제품을 설계·제작하였다. sheath 발열체와 비교하여 성능 검증을 통하여 경제성 평가를 행하였고, SiC계 세라믹 발열체의 응용 분야와 경제적인 과급효과에 대해 분석하였다.

2.1 각 발열체를 적용한 실험설비 설계

각 발열체의 실험 설비는 기본적으로 수조 골격, 제어함과 알루미늄 프로 파일을 이용한 외형 틀로 이루어져 있으며, 표시부는 디지털 표시 방식을 통하여 제어함의 걸 뚜껑에 전압, 전류와 전력 및 온도를 표시하도록 하였고, 제어부는 TPR를 채용하여 돌입전류와 최고 허용 전류를 제한하도록 설계하였다. 각 실험설비의 그 밖의 특징들은 다음과 같다.

2.1.1 SiC계 세라믹 발열체를 적용한 실험설비 설계

(1) 출력부 설계

출력부는 변압기를 사용하여 0, 30, 35, 40, 45, 50V Tap 전압으로 설계하여, SiC계 세라믹 발열체와 흑연 단자와 연결 시 발생하는 접촉저항에 따라 Tap 전압을 변환하여 출력 전력을 제어하기 위하여 설계하였다.

(2) 외함 설계

외함은 알루미늄 프로 파일 골재를 이용하여 설계·제작하였고, 제어함의 크기는 $700(w)\times 900(h)\times 230(d)$ 로 내부에 제어부, 변압기, 출력부들을 제작 배치하였다. 알루미늄 프로파일은 $900(w)\times 1350(h)\times 450(d)$ 의 크기로 설계·제작하였다.

(3) 수조통 설계

기본적으로 내부에 발열체를 넣을 수 있는 발열통이 배치되어 있으며, 외장형과 내장형으로 설계·제작하였다. 이에 따라서 발열통의 크기와 형태는 약간씩 변화되어 졌지만, 기본적으로는 루미보드의 크기에 따라 설계되었고, 각각의 개략도는 그림 32에 나타내었다.

수조통은 그 크기에 따라 약간씩 변화되어 지지만, 물 용량 10l 가 채워지고, 온도가 올라감에 따른 물의 부피 상승에 따른 여유분이 발생하도록 설계·제작하였다. 물의 상승 온도를 감지하기 위하여 수조통 내부에 온도센

서를 삽입한 형태를 취하였다.

2.1.2.2 Sheath 발열체를 적용한 실험설비 설계

(1) 출력부 및 외함 설계

sheath 발열체는 출력부를 따로 설계하지 않고, TPR을 통한 출력 제어를 제어하였고, 제어함의 크기는 505(w)×750(h)×230(d)로 내부에 출력부들을 제작 배치하였다. 알루미늄 프로파일은 714(w)×1007(h)×430(d)의 크기로 설계하였다.

(2) 수조통 설계

sheath 발열체가 내부에 삽입되어지도록 제작되었으며, 수조통의 크기는 408(w)×257(h)×350(d)로 SiC계 발열체의 수조통과 마찬가지로 물 용량 10ℓ가 채워지고, 온도에 따른 부피 상승률을 고려하였으며 내부에 온도센서를 장착하였다.

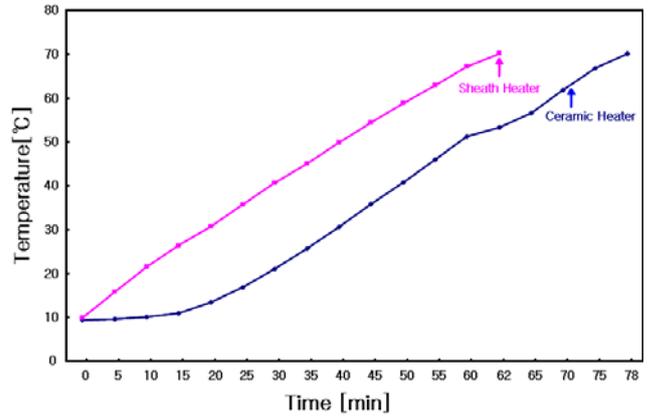
3. 개발 결과

첫 번째 실험조건은 전체 저항 1.8Ω, 시험 전압 50V를 투입하였고, 물의 온도가 8.9 → 70.4℃까지 상승하는데 소요된 시간은 약 91분이 소비되었고, 두 번째 실험조건은 전체 저항 1.7Ω, 시험 전압 45V를 투입하였고, 물의 온도가 7.9 → 70.1℃까지 상승하는데 소요된 시간은 약 126분이 소비되었다. sheath 발열체보다는 초기 상승온도가 떨어지고 있는 현상을 나타내고 있다.

첫 번째 실험은 세라믹 bus bar의 가공이 잘못되어 가공을 새롭게 하였지만, 충격에 약하여 조립 압을 줄 수 없으며, 가공시 많은 열에 의해 bus bar가 뒤틀리는 현상으로 인하여 시편과 조립 시 단자가 깨지는 현상이 발생하여서 세라믹 bus bar 사용을 하지 못하였다.

기존에 2개의 흑연 너트를 사용하여 조립하던 것을 흑연 너트를 사용하지 않고, 동 너트와 시편을 직접 연결하는 방식으로 설계하여 접촉저항을 줄이도록 설계하였다.

두 번째 실험은 내장형 수조를 기존 내장형과 달리 내부 이상시 발열체 재조립이 가능하도록 설계 제작하였고, 기존 전체 저항 1.8Ω에서 0.8 ~ 0.9Ω으로 현저히 접촉저항을 줄였다. 실험조건은 시험 전압 35V를 투입하였고, 물 온도가 9.3 → 70℃까지 상승하는데 소요된 시간은 약 78분이 소비되었다.



[그림 1] Sheath와 SiC계 발열체 승온 속도 비교

승온 속도를 관찰한 결과 전력 투입 후 15분까지는 약 2℃ 상승하였지만, 15분 후부터는 승온 속도가 빨라져 30분후에는 약 분당 1℃씩 상승하는 결과를 나타내었다. sheath 발열체와의 비교 그래프는 그림 48에 나타났다. 세라믹 발열체에서 가장 중요한 요인은 접촉 저항이 승온 속도에 가장 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.

경제성 평가를 위해 물의 승온 및 보온력을 측정하였다. SiC계 세라믹 발열체는 돌과 같은 특성을 나타나기 때문에 전력을 투입하고 10분까지는 분당 약 0.2 ~ 0.3℃씩 상승하였다. 그러나 SiC계 세라믹 발열체가 발열이 이루어진 후 즉, 10분이 초과된 후부터는 분당 0.9 ~ 1.0℃씩 상승하였다. 물의 온도가 70℃에 이르는 시간은 약 70분이 소비되었다. sheath 발열체는 전력 투입 후 분당 0.8 ~ 1.0℃씩 상승하여 물의 온도가 70℃에 이르는 시간은 약 62분이 소비되었다. 결과적으로 보면 SiC계 세라믹 발열체가 sheath 발열체 보다 약 1.1배 느리게 상승하고 있다.

보온력에 대한 실험으로 물의 온도가 70℃에 도달하여 전력이 자동 차단되었다가 다시 투입되는 시간을 실험한 결과 sheath 발열체는 약 15분이 소비되었고, SiC계 세라믹 발열체는 약 40분이 소비되어 약 2.7배 높은 보온력을 나타냈다.

제품 응용 시 세라믹 발열체를 하나의 몸체로 제작하여 접촉 저항을 최대한 줄이면 sheath 발열체보다 1.1배 느린 초기 상승 온도 속도를 높일 수 있을 것으로 사료된다. 보온력에서는 SiC계 세라믹 발열체가 sheath 발열체보다 약 2.7배 높기 때문에 제품의 사용 기간이 길어질수록 에너지 절감 효과를 얻을 수 있어, 경제적 면에서는 훨씬 유리하게 나타날 것으로 본다.

SiC계 세라믹 발열체의 원료 및 생산과정 면에서는 아직 sheath 발열체보다는 제작비용이 약간 많이 드는 현실을 고려하여 볼 때, SiC계 세라믹 발열체의 응용은 고온·고가 및 뛰어난 보온성이 유지되어야 할 제품에 적용하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] Patricia A. Hoffman, "Thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composites", *M. S. Thesis, Pennsylvania State Uni.*, 1992.
- [2] Hideto Hashiguchi and Hiasshi 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, K. S. Choi, S. S. Oh and J. H. Seo, "Effect of Annealing Temperature on the Properties of β -SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites by Spray Dry", *Trans. KIEE*, Vol. 52C, No. 8, pp. 335-341, 2003.
- [4] N.P. Padture, "In Situ-Toughened Silicon Carbide" *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[2], pp. 519-523, 1994.
- [5] J. Y. Kim, Y. W. Kim, Mamoru Mitomo, G. D. Zhan and J. G. Lee, "Microstructure and Mechanical Properties of α -Silicon Carbide Sintered with Yttrium-Aluminium Garnet and Silica", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82[2], pp. 441-444, 1999.
- [6] Diletta Sciti, Cesare Melandri and Alida Bellosi, "Properties of ZrB₂-Reinforced Ternary Composites", *Advanced Engineering Materials*, 6[9], pp. 775-781, 2004.
- [7] Mylene Brach, Diletta Sciti, Andrea Balbo and Alida Bellosi, "Short-Term Oxidation of a Ternary Composite in the System AlN-SiC-ZrB₂", *Journal of the European Ceramic Society*, 25. pp. 1771-1780, 2005.
- [8] Cathleen Mroz, "Titanium Diboride" *J. Am. Ceram. Soc., Bull.*, 74[6], pp. 158-159, 1995.
- [9] Cathleen Mroz, "Zirconium Diboride" *J. Am. Ceram. Soc., Bull.*, 74[6], pp. 164-165, 1995.
- [10] Y. K. Park, J. T. Kim and Y. H. Baik, "Mechanical Properties and Electrical Discharge Machinability of β -Sialon-TiB₂ Composites" *J. Mater. Sci. Korea*, 5[1], pp. 19-24, 1999.
- [11] Frederic Monteverde and Alida Bellosi, "Beneficial Effects of AlN as Sintering Aid on Microstructure and Mechanical Properties of Hot-pressed ZrB₂", *Advanced Engineering Materials*, 5[7], pp. 508-512, 2003.
- [12] S. H. Yim, Y. D. Shin and J. T. Song, "The Properties of β -SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering", *Trans. KIEE*, Vol. 49C, No. 9, pp. 510-515, 2000.
- [13] Ken Takahashi and Ryutarao Jimbou, "Effect of Uniformity on the Electrical Resistivity of SiC-ZrB₂ Ceramic Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[12], pp. C369-C373, 1987.
- [14] F. Monteverde and A. Bellosi, "Oxidation of ZrB₂-Based Ceramics in Dry Air", *Journal of The Electrochemical Society*, 150(11). pp. B552-B559, 2003.
- [15] Y. H. Koh, S. Y. Lee and H. E. Kim, "Oxidation Behavior of Titanium Boride at Elevated Temperatures" *J. Am. Ceram. Soc.*, 84[1], pp. 239-241, 2001.
- [16] Mark M. Opeka, Inna G. Talmy, Eric J. Wuchina, James A. Zaykoski and Samuel J. Causey, "Mechanical Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds", *Journal of the European Ceramic Society*, 19. pp. 2405-2414, 1999.
- [17] Stanley R. Levine, Elizabeth J. Opila, Michael C. Halbig, James D. Kiser, Mrityunjay Singh and Jonathan A. Salem, "Evaluation of Ultra-High Temperature Ceramics for Aeropropulsion Use", *Journal of the European Ceramic Society*, 22. pp. 2757-2767, 2002.