

無加壓燒結한 β -SiC-ZrB₂系 導電性 複合體의 製造 및 機械的, 電氣的 特性

論 文
48C-2-6

Mechanical, Electrical Properties and Manufacture of the β -SiC-ZrB₂ Electroconductive Ceramic Composites by Pressureless Sintering

辛龍德*·權周星**
(Yong-Deok Shin*·Ju-Sung Kwon**)

Abstract - The effect of Al₂O₃ additives to β -SiC+39vol.%ZrB₂ electroconductive ceramic composites by pressureless sintering on microstructural, mechanical and electrical properties were investigated. The β -SiC+39vol.%ZrB₂ ceramic composites were pressureless sintered by adding 4, 8, 12wt.% Al₂O₃ powder as a liquid forming additives at 1950°C for 1h. Phase analysis of composites by XRD revealed mostly of α -SiC(6H), ZrB₂ and weakly α -SiC(4H), β -SiC(15R) phase. The relative density of composites was lowered by gaseous products of the result of reaction between β -SiC and Al₂O₃, therefore, porosity was increased with increasing Al₂O₃ contents. The fracture toughness of composites was decreased with increasing Al₂O₃ contents, and showed the maximum value of 1.4197MPa·m^{1/2} for composite with 4wt.% Al₂O₃ additives. The electrical resistivity of β -SiC+39vol.%ZrB₂ electroconductive ceramic composite was increased with increasing Al₂O₃ contents, and showed positive temperature coefficient resistance (PTCR) in the temperature range of 25°C to 700°C.

Key Words : Electroconductive ceramic composites, Pressureless sintering, Fracture toughness, PTCR

1. 서 론

SiC는 IV-IV화합물 반도체로 열도전성, 열충격저항성, 강도와 내산화성이 우수하지만, 강한 공유결합성으로 인해 소결이 어렵고 높은 경도와 취성으로 인해 가공이 어려우며 파괴인성이 낮은 결점이 있다[1][2]. 또한, 순수한 SiC는 1000°C 이하에서 온도의 증가에 따라 저항이 감소하는 β -저항온도계수를 갖기 때문에 발열체로 사용시 온도의 증가에 따라 전류를 제어할 수 없어 과열이 발생하게 된다. 천이금속의 붕화물인 ZrB₂의 3200°C의 높은 고용점과 금속적인 도전성을 이용하여 고온에서의 안정성을 갖는 SiC와 높은 금속성의 도전성을 갖는 ZrB₂를 각각의 특성을 살려 복합체를 제조하면 세라믹히터로서의 응용이 가능하다[3][4].

무가압소결법(pressureless sintering)은 소결시 압력을 가하지 않기 때문에 제작 공정이 간단하고, 그에 따른 별도의 몰드가 필요치 않게 되어 한번에 다량의 시편을 동시 제작할 수 있는 장점이 있어 경제적이다.

따라서, 본 연구에서는 61vol.%의 β -SiC에 39vol.%의 ZrB₂를 혼합하고 이 혼합물에 대한 4, 8, 12wt.%의 Al₂O₃를 각각 첨가하여 아르곤 분위기에서 무가압소결법으로 제조한

β -SiC-ZrB₂계 도전성 복합체의 내부에 존재하는 기공이 기계적, 전기적 특성에 미치는 영향을 평가할 목적으로 X-ray 상분석, 상대밀도, 격임강도(Modulus of Rupture), Vicker's 경도, 파괴인성치, SEM 및 Pauw법[5]에 의한 전기저항률에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제조

소결에 사용된 β -SiC와 ZrB₂는 독일 H. C. Starck사의 grade BF12와 grade B 제품을 각각 사용하였고, 소결 첨가제로 쓰인 Al₂O₃는 일본 Showa Chemical Inc.,사의 제품을 사용하였다. 출발원료는 61vol.%의 β -SiC에 39vol.%의 ZrB₂를 혼합하고, 이 β -SiC+39vol.%ZrB₂ 혼합물에 대한 4, 8, 12wt.%의 Al₂O₃를 각각 첨가하여 제작하였다. 이 분말을 polyurethane jar(diameter=120mm ϕ , height=140mmL, volume=1583.4 ml)에서 alumina ball(ϕ =7mm, L=10mm)을 1 : 5 charge 비로 acetone에서 6시간 동안 습식 불밀한 후, 80°C에서 6시간 동안 열풍건조 하였다. 건조 후 용집체를 없애기 위하여 60mesh 망체로 sieving하였고 이것을 uniaxial pressing 20kN, cold isostatic pressing(CIP) 20,000psi로 3분 동안 가압하였다.

소결은 무가압소결법으로 행하여졌으며, 앞서 CIP된 시료를 β -SiC powder로 채운 graphite crucible에 넣고 argon 분위기에서 1950°C까지 12.8°C/min의 승온 속도로 가열한 뒤

** 準 會 員 : 三養電子窯業(株) 附設 基礎 研究所 研究員

* 正 會 員 : 圓光大學 電氣電子工學部 教授

接受日字 : 1998년 8월 14일

最終完了 : 1998년 12월 19일

1시간 동안 유지 시켰다. 냉각은 승온과 반대의 속도로 냉각하였다. 본 논문에서는 61vol.%의 β -SiC에 39vol.%의 ZrB_2 를 혼합하고 이 혼합물에 Al_2O_3 를 4, 8, 12wt.%씩 첨가한 시편을 각각 SZ-A₄, SZ-A₈, SZ-A₁₂로 명명한다.

2.2 물성측정

β -SiC+39vol.% ZrB_2 에 Al_2O_3 를 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 중류수를 이용한 아르키메데스법으로 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

소결된 시편의 상분석은 XRD[PW 1700 system, Philips, USA.]를 이용하여 분석하였고, fracture toughness [K_{IC}]값은 Vicker's 미소경도시험기[Model DVK-2, Matsuzawa, Japan]를 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 indentation method로 각 시편 당 4회 측정하였다. 경도 및 파괴인성치는 B. R. Lawn & E. R. Fuller식[6]으로 계산하였다. fracture strength(M.O.R)는 꼭강도시험법(JIS R1601)인 3-point bending test로 시편크기 3×4×25[mm]로써 표면은 10[μ m]의 diamond paste로 최종연마후 재료시험기[Instron, Model 4204]를 이용하여 cross head speed 0.5mm/min의 조건으로 시편당 3회 측정하였다. 미세구조 및 crack propagation분석은 Murakami's reagent[7]로 처리되어진 후 SEM[JSM-840A, Jeol, Japan]으로 분석하였다.

2.3 전기저항률 측정

β -SiC-ZrB₂계 도전성 세라믹의 전기저항률은 Pauw법[5]을 이용하여 측정하였으며, 시편의 가공은 방전현상을 이용한 wire-EDM(Electrical Discharge Machining)가공법[8]을 이용하였다.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} \times f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$$

여기서,

$$R_1 = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} [\Omega], \quad R_2 = \frac{V_{BC}}{I_{AD}} [\Omega] \text{ 이고,}$$

V_{CD} : 단자 AB간에 전류 I_{AB} 를 흘렸을 때의 단자 CD간의 전압

V_{BC} : 단자 AD간에 전류 I_{AD} 를 흘렸을 때의 단자 BC간의 전압

$f(R_1/R_2)$: 보정계수 ($R_1 / R_2 < 1.5$ 이면, $f = 1$)

d : 시료의 두께이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 상분석 및 미세구조

상대밀도는 SZ-A₄, SZ-A₈ 그리고 SZ-A₁₂ 시편을 각각 세 개씩 취하여 5회 실험한 측정치를 평균하였으며, 그림 1에 나타난 바와 같이 4wt.%에서 상대밀도가 가장 높고, Al_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 상대밀도는 감소하여, 기공율은 6.53→6.95→10.94%로 증가하게 된다. 이것은 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인한 SiC와 Al_2O_3 간의 반응으로 인해

생성되는 Al_2O , SiO, CO등의 volatile component가 Al_2O_3 의 첨가량이 많을수록 더 많이 발생하기 때문이다. 이러한 휘발성 물질이 시편 내부에서 기공을 발생시키거나 시편 내부 pore channel에서 높은 증기압을 유발시켜 액상소결시의 밀도화 과정에 중요한 역할을 하는 모세관력을 중화시키고 그로 인한 shrinkage현상의 둔화가 기공의 형성으로 나타난 것으로 사료된다.[7]

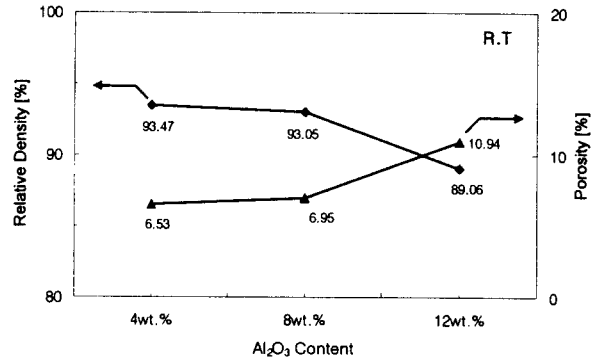
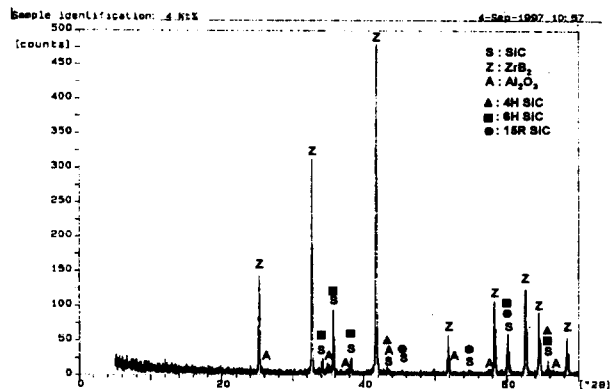
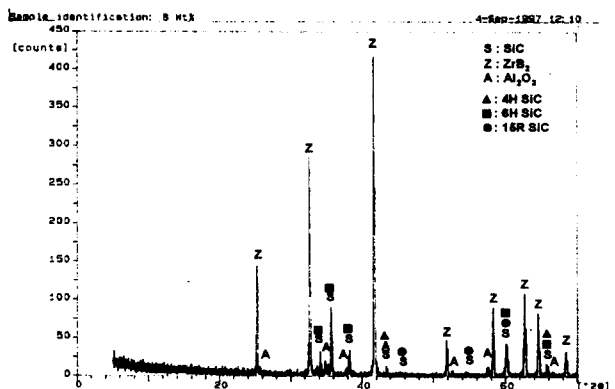


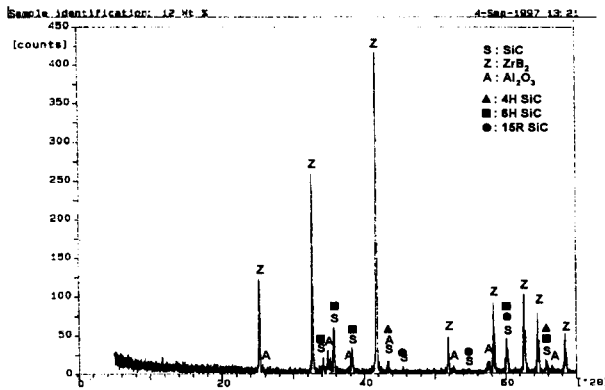
그림 1 Al_2O_3 를 첨가한 β -SiC+39vol.% ZrB_2 의 상대밀도
Fig. 1 The relative density of β -SiC+39vol.% ZrB_2 with Al_2O_3 contents



(a) SZ-A₄



(b) SZ-A₈



(c) SZ-A₁₂

그림 2 SZ-A₄(a), SZ-A₈(b)와 SZ-A₁₂(c)의 X선 회절분석
Fig. 2 X-ray diffraction analysis of SZ-A₄(a), SZ-A₈(b) and SZ-A₁₂(c)

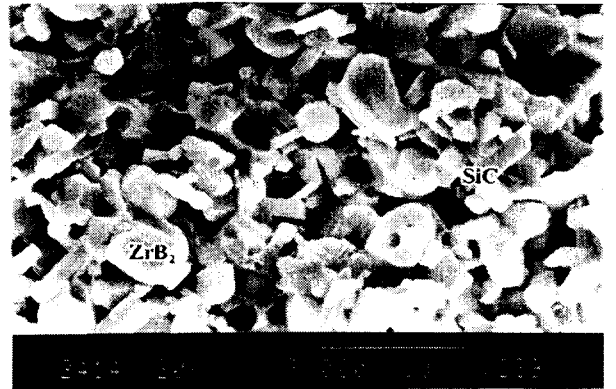
그림 2는 SZ-A₄, SZ-A₈, SZ-A₁₂의 XRD분석을 나타내었다. XRD분석에 나타난 바와 같이 SiC와 ZrB₂는 서로 반응하지 않고 Al₂O₃의 첨가량이 많아질수록 2θ가 25°, 35°, 43.5°, 52.5°, 57.5° 부근에서 Al₂O₃의 피크치가 높아짐을 알 수 있다. β-SiC는 상당량이 6H상 poly type의 α-SiC로 변화하여 4H상 poly type과 함께 존재하고 있으며, 또한 15R상이 2, 3군데 나타나고 있다.



(a) SZ-A₄



(b) AZ-A₈



(c) SZ-A₁₂

그림 3 3점 곡강도 시험법에 의한 SZ-A₄(a), SZ-A₈(b)와 SZ-A₁₂(c)시편의 파단면에 대한 SEM 사진

Fig. 3 SEM micrographs of the fracture surface of SZ-A₄(a), SZ-A₈(b) and SZ-A₁₂(c) by 3 point flexural strength test

그림 3은 3점 곡강도 시험법을 행한 후의 파단면을 SEM으로 관찰한 것으로, 하얀 입자는 ZrB₂상이고 회색 matrix상은 SiC를 나타내고 있다. 또한, 액상소결조제인 Al₂O₃상은 액상으로부터 대부분 pore로 나타나고 일부는 grain으로 형성되어 입계 영역에 드물게 나타나며 그 모양은 녹은 부분이 떨어져 나갔기 때문에 여러 모양으로 생각된다.

3.2 격임강도

그림 4는 3점 곡강도시험법(JIS R1601)으로 각 시편당 4회씩 실온에서 측정한 격임강도의 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것으로, SZ-A₄가 224.02MPa로 가장 낮게 나타나고, SZ-A₁₂가 261.30MPa로 가장 높게 나타나고 있다. 이는 hot-pressing으로 제조한 SiC 단일상의 격임강도 315MPa[3]보다 SZ-A₄는 29%, SZ-A₈은 25%, SZ-A₁₂는 17%가 감소한 값이다.

이렇듯 SiC 단일상의 가압소결체보다 격임강도가 17~29% 정도 감소한 이유는 SZ-A₄, SZ-A₈, SZ-A₁₂ 모두 89~93% 정도의 낮은 상대밀도와 그로 인해 높아진 기공률 때문이다. 그러나 Al₂O₃의 첨가량이 증가할수록 기공률이 증가함에도 불구하고, SZ-A₁₂의 격임강도가 SZ-A₄보다 높은 이유는, 그림 3 (a), (b), (c)의 파단면의 SEM사진에 나타난 바와 같이 SZ-A₄는 elongated된 α-SiC의 columnar grain이 거의 없고, 또한 표 1에 나타난 바와 같이 aspect ratio가 SZ-A₈이 4.56, SZ-A₁₂가 4.70인데 비해 SZ-A₄는 3.61로 낮게 나타나기 때문이다. SZ-A₈은 과성장의 elongated된 α-SiC도 있고, grain이 성장되었지만 분포가 잘 이루어지지 않았다. SZ-A₁₂는 ZrB₂와 elongated된 α-SiC의 분포가 random하게 3차원적으로 잘 분포되어있기 때문에 격임강도가 가장 높게 나타난 것으로 생각된다.

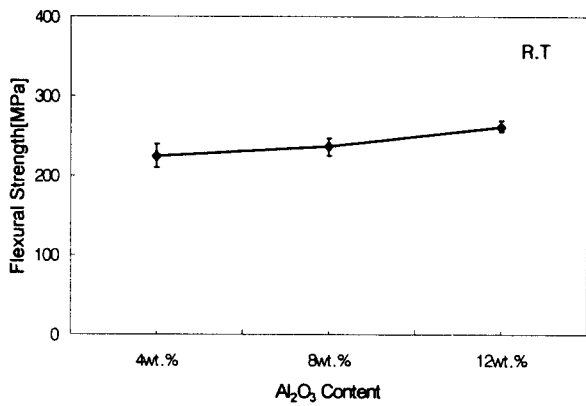


그림 4 Al₂O₃ 첨가량에 따른 β-SiC+39vol.%ZrB₂의 꺾임 강도

Fig. 4 3-point flexural strength of the β-SiC+39vol.% ZrB₂ with Al₂O₃ contents

표 1 α-SiC와 ZrB₂의 평균 그레인 크기

Table 1 Average grain size of α-SiC and ZrB₂

item specimen	α-SiC			ZrB ₂
	aspect ratio	length[μm] × diameter[μm]		
SZ-A ₄	3.61	3.368	0.932	3.632
SZ-A ₈	4.56	5.5	1.205	3.866
SZ-A ₁₂	4.70	5.29	1.125	4.032

3.3 경도 및 파괴인성

그림 5는 실온에서 Vicker's 압인법으로 측정된 경도의 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것으로, Al₂O₃의 첨가량이 12wt.%일 때 4.83GPa로 가장 높게 나타나고 있다. 이것은 SZ-A₁₂가 Al₂O₃의 첨가량이 가장 많아 porosity는 높아지는 반면, 그림 3 (c)에 나타난 바와 같이, ZrB₂와 elongated되어진 α-SiC의 분포가 random하게 3차원적으로 잘 분포되어져 있기 때문이다.

그림 6은 실온에서 Vicker's indentation method로 측정된 파괴인성치의 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것으로, Al₂O₃ 첨가량이 가장 작은 SZ-A₄가 평균 1.4197MPa·m^{1/2}으로 가장 높게 나타나고 있다. 이것은 SZ-A₄가 elongated된 α-SiC의 columnar grains가 거의 없고 aspect ratio가 SZ-A₈, SZ-A₁₂에 비해 작은 반면, Al₂O₃, CO 등의 휘발성물질의 생성이 적어porosity가 낮기 때문이며, 그림 7 (a)에 나타난 바와 같이 crack의 진전이 입계를 따른 파괴경향을 띄기 때문이다.

α-SiC의 grain 주위로 crack deflection이 되는 이유는 α-SiC(Li와 Bradt가 조사한 6H SiC : 4.36×10⁻⁶/°C at 20-1000°C)[9]와 ZrB₂(5.9×10⁻⁶/°C at 20-1000°C)[10]의 열팽창계수 차이로부터 고유잔류응력이 생기기 때문이다. 그림 7

(a), (b), (c)에서 나타난 바와 같이 SZ-A8과 SZ-A12가 SZ-A4보다 파괴인성치가 떨어지는 이유는 α-SiC와 ZrB₂사이 에 형성된 porosity의 영향으로 crack의 진전이 더욱 심하기 때문으로 생각한다.

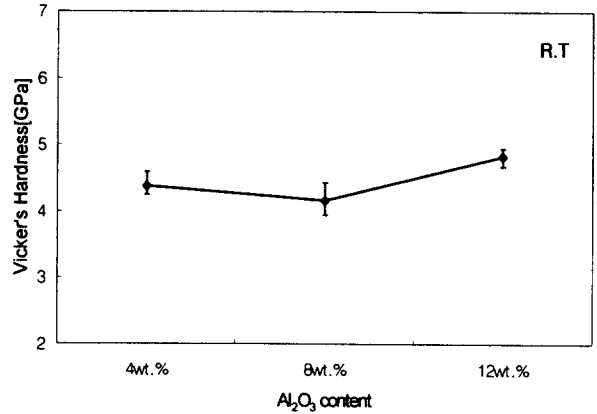


그림 5 Al₂O₃ 첨가량에 따른 β-SiC+39vol.%ZrB₂의 경도

Fig. 5 Vicker's hardness of the β-SiC+39vol.%ZrB₂ ceramic composite with Al₂O₃ contents

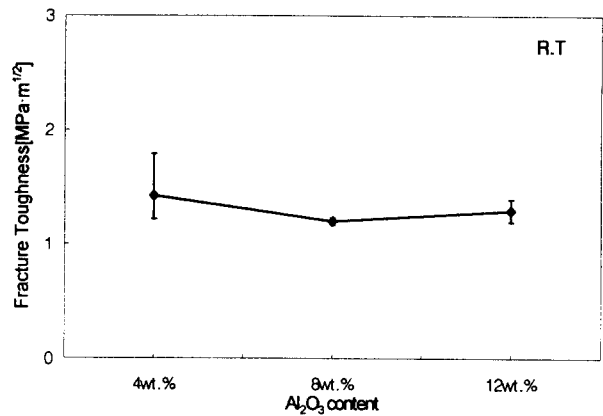


그림 6 Al₂O₃첨가량에 따른 β-SiC+39vol.%ZrB₂의 파괴인성

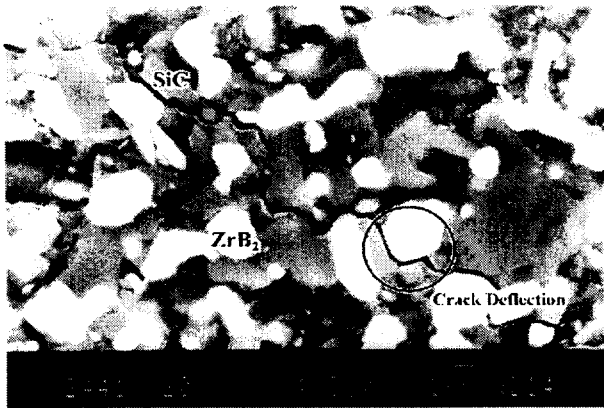
Fig. 6 Fracture toughness of the β-SiC+39vol.%ZrB₂ with Al₂O₃ contents

3.4 전기저항률

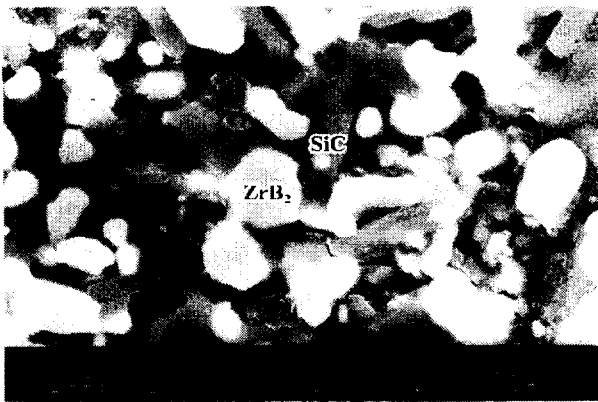
전기저항률은 Pauw법[5]을 이용하여 세 가지 시편을 25°C에서 700°C사이의 온도범위에서 측정하였으며, 그 결과를 그림 8에 나타내었다. 전기저항률은 온도의 상승에 따라 저항이 증가하는 正(+)저항온도계수를 보이고 있으며, Al₂O₃의 첨가량이 4, 8, 12wt.%로 증가할수록 25°C에서 8.55×10⁻⁴→9.23×10⁻⁴→1.02×10⁻³Ω·cm으로 증가하고, 700°C에서도 2.65×10⁻³→2.83×10⁻³→3.03×10⁻³Ω·cm으로 증가하고 있다.

hot-pressing으로 제조한 α-SiC+30vol.%ZrB₂와 α-SiC+45 vol.%ZrB₂의 5.37~7.16×10⁻⁴, 5.37×10⁻⁴Ω·cm(R.T)[3]에 비하여 약간 높은 전기저항률이 나타난다. 이는 시편 내부에 액상소결을 위한 Al₂O₃의 첨가로 인하여 다량의 기공이 존재

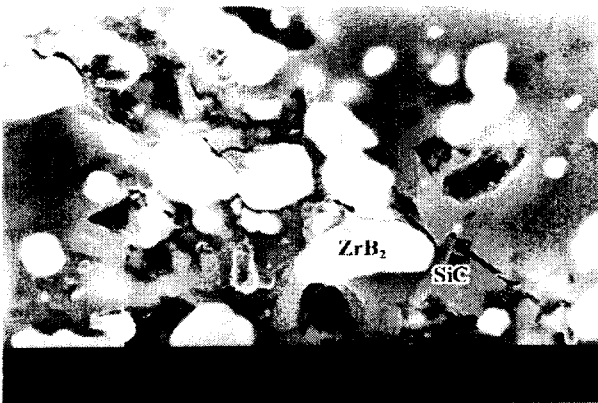
하기 때문이며, 또한 이러한 기공의 영향으로 기공률이 상대적으로 높은 SZ-A₈과 SZ-A₁₂가 SZ-A₄에 비해 더 높은 저항을 보이고 있다.



(a) SZ-A₄



(b) SZ-A₈



(c) SZ-A₁₂

그림 7 SZ-A₄(a), SZ-A₈(b)와 SZ-A₁₂(c)의 파괴거동
Fig. 7 Crack propagations of SZ-A₄(a), SZ-A₈(b) and SZ-A₁₂(c)

4. 결 론

β -SiC+39vol.%ZrB₂에 4, 8, 12wt.%의 Al₂O₃를 각각 첨가

하여 무가압소결법으로 제조한 복합체의 기계적, 전기적 특성

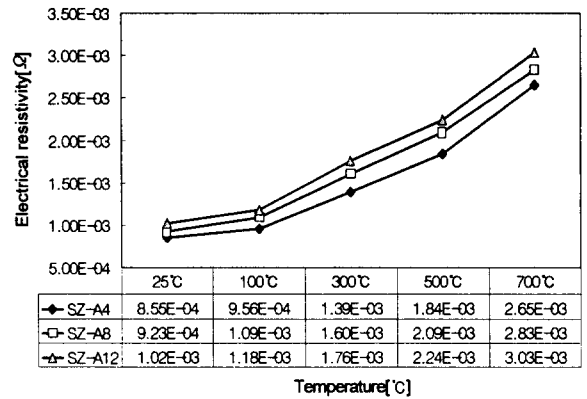


그림 8 SZ-A₄, SZ-A₈와 SZ-A₁₂의 전기저항률의 온도 의존성

Fig. 8 Temperature dependence of electrical resistivity of SZ-A₄, SZ-A₈ and SZ-A₁₂

에 미치는 기공의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 상대밀도는 Al₂O₃를 4wt.%첨가한 시편에서 93.47%로 가장 높게 나타나며, Al₂O₃를 첨가할수록 낮아지고, porosity는 6.53→6.95→10.94%로 높아졌다.

2) XRD분석에 의하면 SiC와 ZrB₂는 서로 반응하지 않고, SiC는 α 상인 6H polytype으로 대부분 변화하였으며, α 상의 4H와 β 상의 15R상이 두, 세 군데 나타났다. 또한, Al₂O₃의 첨가량이 많아질수록 25°, 35°, 43.5°, 52.5°, 57.5° 부근에서 Al₂O₃의 피크치가 높아졌다.

3) 파괴인성치는 기공률이 가장 작은 4wt.%의 Al₂O₃를 첨가한 시편에서 1.4197MPa·m^{1/2}로 가장 높게 나타났으며, Al₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보인다. 꺾임강도와 경도는 Al₂O₃를 첨가할수록 증가하며 12wt.%첨가한 시편에서 각각 261.36MPa와 4.83GPa로 가장 높게 나타났다.

5) 전기저항률은 세 가지 시편 모두 正(+)저항온도계수를 보이고 있으며, Al₂O₃의 첨가량이 4, 8, 12wt.%로 증가할수록 25℃에서 8.55×10⁻⁴→9.23×10⁻⁴→1.02×10⁻³Ω·cm로, 700℃에서 2.65×10⁻³→2.83×10⁻³→3.03×10⁻³Ω·cm로 증가하였다.

이 논문은 1997년도 원광대학교의 해외 주산재단지원에 의해서 연구됨

[참고문헌]

[1] Kazuo Okano, "Electrical Conduction in Sintered SiC", Yogyo-Kyokai-Shi, 94 [1], pp. 229-235, 1986.
 [2] Yukio Takeda, Kousuke Nakamura, Kunihiko Maeda and Yasuo Matsushita, "Effect of Elemental Additives on Electrical Resistivity of Silicon Carbide Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 70 [10], pp. C-266-C-267, 1987.
 [3] Yong Deok Shin and Yong Kap Park, "Properties of

Hot-Pressed SiC-ZrB₂ Electro Conductive Ceramic Composites" Trans. KIEE. Vol. 46, NO. 4, pp. 566-572, 1997.

[4] Ken Takahashi, Ryutarou Jimbou, Yasuo Matsushita and Tetsuo Kosugi, "Electrical Resistivity of SiC-ZrB₂ Electro-Conductive Ceramic Composites", Yogyo-Kyokai-Shi, 94 [1], pp. 224-228, 1986.

[5] "Philips Research Reports" Philips Res. Repts 13, 1-9, 1958.

[6] B. R. Lawn and E. R. Fuller "Equilibrium Penny-like cracks in indentation fracture" J. Mater. Sci., 10, pp. 2016-2024, 1975.

[7] M. A. Mulla and V. D. Kristic "Pressureless Sintering of β -SiC with Al₂O₃ Additions" J. Mater. Sci., 29, pp. 934-935, 1994.

[8] Eiji Kamijo, Masaaki Honda, Matsuo Higuchi, Hisao Takeuchi, "Electrical Discharge Machinable Si₃N₄ Ceramics", Sumitomo Electric Technical Review, [24], Jan., pp. 183-190, 1985.

[9] Patricia A. Hoffman "Thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composites" M. S Thesis, PennState Univ., 1992.

[10] Yuklnori Kutsukake "The Development of ZrB₂-Based Cermert" Ceramic Data Book, pp. 687-703, 1987.

저 자 소 개



권 주 성 (權 周 星)

1974년 10월 25일생. 1997년 원광대학교 공대 전기공학과 졸업. 1999년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 삼양전자공업주식회사 부설 기초 연구소 연구원.



신 용 덕 (辛 龍 德)

1953년 11월 18일생. 1983년 원광대학교 공대 전기공학과 졸업. 1983년~1988년 동 대학교 연구조교 및 강사. 1988년~1990년 계양전기(주) 중앙연구소 차장. 1991년 성균관대학교 대학원 전기공학과 (공박). 1998년 PennState Univ. Visiting Professor. 현재 원광대학교 공대 전기전자공학부 부교수.