

Properties of the β-SiC-TiB₂ Composites with Al₂O₃+Y₂O₃ additives

任承燻* · 辛龍德** · 朱陳榮** · 尹世原** · 宋竣泰***

(Seung-Hyuk Yim · Yong-Deok Shin · Jin-Young Ju · Se-Won Yoon · Joon-Tae Song)

Abstract - The mechanical and electrical properties of pressed and annealed β-SiC-TiB₂ electroconductive ceramic composites were investigated as a function of the liquid forming additives of Al₂O₃+Y₂O₃. Phase analysis of composites by XRD revealed α-SiC(6H), TiB₂, and YAG(Al₅Y₃O₁₂). Reaction between Al₂O₃ and Y₂O₃ formed YAG but the relative density decreased with increasing Al₂O₃+Y₂O₃ contents. The Flexural strength showed the value of 458.9 MPa for composites added with 4 wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature. Owing to crack deflection and crack bridging, the fracture toughness showed 6.2, 6.0 and 6.6 MPa·m^{1/2} for composites added with 4, 8 and 12 wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives respectively at room temperature. The resistance temperature coefficient showed the value of 3.6×10⁻³, 2.9×10⁻³ and 3.0×10⁻³ /°C for composite added with 4, 8 and 12 wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives respectively at room temperature. The electrical resistivity of the composites was all positive temperature coefficient resistance(PTCR) in the temperature range of 25 °C to 700 °C

Key Words : Pressed and annealed β-SiC-TiB₂, Fracture Toughness, PTCR

1. 서 론

SiC 세라믹 소결은 소결조제로써 boron, aluminum이나 carbon을 사용하여 고상소결법으로 약 1950~2100 °C에서 제조된다. 그러나 고상소결방식은 소결온도가 너무 높다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 Al₂O₃, Al₂O₃+Y₂O₃나 희토류 산화물을 첨가하여 상대적으로 낮은 온도 즉 1850~2000 °C에서 액상 소결 방식이 현재 많이 연구되고 있다. 이러한 액상소결조제는 입자의 경계에서 물질의 확산을 가속화시키면서, 크랙의 진행과정을 방해하여 파괴인성을 높임과 함께 상대밀도 증진을 가져온다고 보고된 바 있다[1-3].

본 저자들은 SiC와 TiB₂의 난소결성 해결과 액상소결 기구를 통한 기계적 특성의 향상을 위하여 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 SiC 입자의 미세구조 제어를 통하여 제조한 β-SiC-TiB₂ 복합체에 대하여 기계적, 전기적 성질 및 미세구조를 조사한 바 있다. 이때 가압방식은 1730 °C에서 가압소결 후 1800 °C에서 4시간 동안 무가압 상태의 열처리를 통하여 액상소결을 피하였다. β-SiC와 TiB₂를 혼합하고 이 혼합물에 4, 8, 12 wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 1800 °C에서 25 MPa로

가압을 4시간동안 유지한다면 YAG의 생성과 기계적, 전기적 특성이 어떻게 나타날 것인가에 대한 연구가 필요하였다.

Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC-TiB₂ 복합체의 전기적·기계적 특성에 미치는 영향을 평가할 목적으로 XRD분석, EDS 분석, 상대밀도, 격임강도, Vicker's 경도, 파괴인성, SEM 및 Pauw법에 의한 전기저항률에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 출발 원료 및 혼합

본 실험에서 사용된 β-SiC와 TiB₂는 독일 H. C. Starck사의 Grade BF12와 Grade C제품을 사용하였고, 소결첨가제로 쓰인 Al₂O₃와 Y₂O₃는 각각 일본 Showa Chemical Inc.사의 제품과 미국 Aldrich Chemical Company, Inc.사의 제품을 이용하였다.

출발원료는 β-SiC에 TiB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 4, 8, 12 wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 첨가하였다. 이렇게 준비된 분말을 아세톤과 SiC 불을 이용하여 잘 혼합시킨 후 80°C에서 6시간동안 건조시켰다. 건조된 시료는 60mesh 망체로 체가름 하였다.

2.2 소결

소결방법은 1800 °C까지 분당 10 °C로 승온하고, 입자성장과 β상에서 α상으로의 상전이 및 YAG 생성을 위하여 1800 °C에서 4시간 동안 열처리 한 다음 분당 12.8 °C로 냉각시켰다. 승압은 1000 °C에서 5.55 MPa를 주고 4 °C씩마다 약 0.1 MPa를 승압하여서 1800 °C까지 25 MPa를 가한

* 正 會 員 : 成均館大 電氣電子 및 컴퓨터學部 博士課程

** 正 會 員 : 圓光大 電氣電子工學部 副教授 · 工博

** 正 會 員 : 圓光大 電氣工學科 博士課程

** 準 會 員 : 圓光大 電氣工學科 碩士課程

*** 正 會 員 : 成均館大 電氣電子 및 컴퓨터學部 教授 · 工博

接受日字 : 2000年 5月 15日

最終完了 : 2000年 6月 19日

뒤 4시간 유지 후 압력을 풀어주었다. 소결과정은 그림 1에 나타내었다.

본 논문에서는 β -SiC에 TiB_2 를 혼합하고 이 혼합물에 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 4, 8, 12 wt%씩 첨가한 시편을 각각 ST-AY₄, ST-AY₈, ST-AY₁₂로 명명한다.

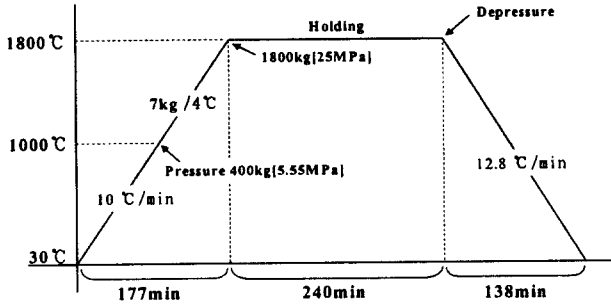


그림 1 ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂의 시편제조를 위한 승온 및 냉각 프로그램

Fig. 1 Heating and cooling schedule for the preparation of ST-AY₄, ST-AY₈ and ST-AY₁₂ composites

2.3 물성 측정

β -SiC- TiB_2 에 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 혼합법칙[4]에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 종류수를 이용한 아르키메데스법[5]으로 ST-AY₄, ST-AY₈와 ST-AY₁₂ 세 개의 시편당 8개의 시편을 취하여 각 시편 당 5회 측정된 값의 평균값을 취하였다.

소결시편의 상분석은 XRD(PW1700 system, Philips, U.S.A.)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 각시편의 격입강도 측정이 끝난 시편을 파괴면과 엓칭면을 SEM(JSM-840A Jeol, Japan)를 이용하여 관찰하였다.

파괴강도값(modulus of rupture)은 시편크기 3×4×25 mm로써 표면은 10 μ m의 다이아몬드 분말로 최종 연마후 재료시험기(Instron, Model 4204)를 이용하여 0.5 mm/min의 조건으로 곡강도 시험법(JIS R 1601)에 의해 3점 곡강도를 각 시편당 3회 측정하였다.

경도 및 파괴인성 측정은 시편을 0.1 μ m 다이아몬드 분말로 최종 경면 가공한 후 비커스 미소경도시험기(Matsuzawa, Model DVK-2, Japan)를 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 압인법(Indentation Method)으로 측정하였다. 시편에 가한 하중은 20 kgf, 40 μ m/sec, 유지시간은 10초로 하였으며, 각 시편당 5회 측정하였다. 경도 및 파괴인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[6]식으로 계산하였다.

2.4 전기 저항률 측정

β -SiC- TiB_2 계 복합체의 전기저항률은 25 $^{\circ}$ C에서 700 $^{\circ}$ C까지 Pauw법[7]으로 시편당 110회를 측정하였으며 전기저항률 ρ 는 식 (1)로 계산되었다. Pauw법에 사용된 시편은 선방전 가공기를 이용하여 wire-EDM[8](Electro Discharge Machining)으로 가공되었다.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} \times f \left(\frac{R_1}{R_2} \right) \quad (1)$$

여기서,

$$R_1 = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} (\Omega) \quad R_2 = \frac{V_{BC}}{I_{AD}} (\Omega)$$

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

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

f : 보정계수($R_1/R_2 < 1.5$ 이면, $f = 1$)

d : 시료의 두께.

3. 결과 및 고찰

3.1 상분석 및 미세구조

그림 2에 나타난 바와같이 상대밀도는 ST-AY₄, ST-AY₈, ST-AY₁₂ 세 개의 시편에 대해 각각 8개의 시편을 취하여 시편당 5회 실험한 측정치를 평균하였으며, 4 wt%에서 98.8%로 가장 높게 나타나고 있다. $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 기공율은 1.2 \rightarrow 1.9 \rightarrow 3%로 증가하고 있다. 이것은 소결과정 중 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 간의 반응으로 인해 생성되는 Y_2O , Al_2O , CO등의 휘발성 성분이 증가되어 기공 형성의 증가[9]를 가져왔기 때문으로 사료된다.

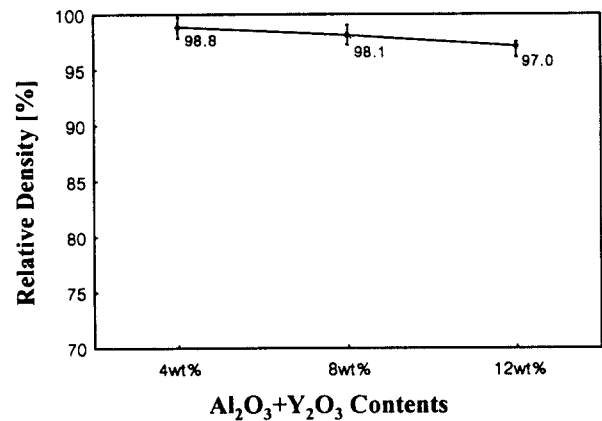


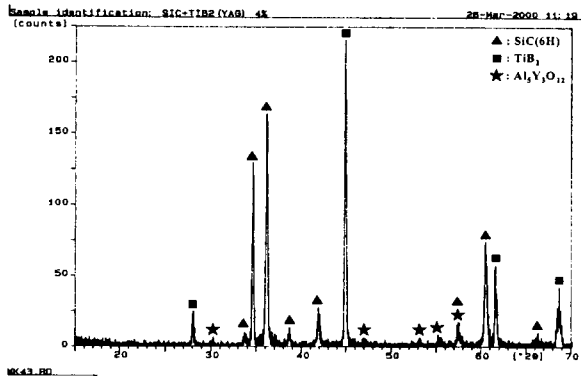
그림 2 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가한 β -SiC+ TiB_2 의 상대밀도

Fig. 2 The relative density of β -SiC+ TiB_2 with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents

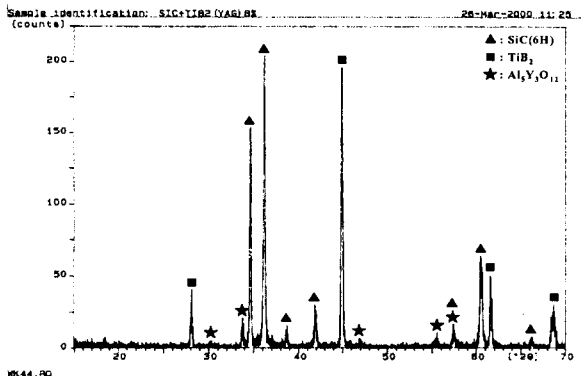
그림 3에 나타낸 바와 같이 XRD분석결과 TiB_2 입자는 SiC 기지상에 2차상으로 존재하고 SiC와 TiB_2 의 반응은 일어나지 않았다. SiC는 6H polytype으로 변하여 β 상에서 α 상으로의 상전이가 나타나고 있다. 보통 1900 $^{\circ}$ C이상에서 일어나는 상전이가 약 100 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ C이하에서도 나타나고 있는 것은 YAG상의 형성으로 비변형물 재료와 변형물 재료간의 내부에너지 차로 인한 구동력이 SiC 입자의 성장을 일으켰기 때문으로 사료된다.

그림 3과 4에 나타난 바와 같이 액상 소결을 위해 소결원조제로 첨가한 Al_2O_3 와 Y_2O_3 상은 반응하여 YAG상의 형성

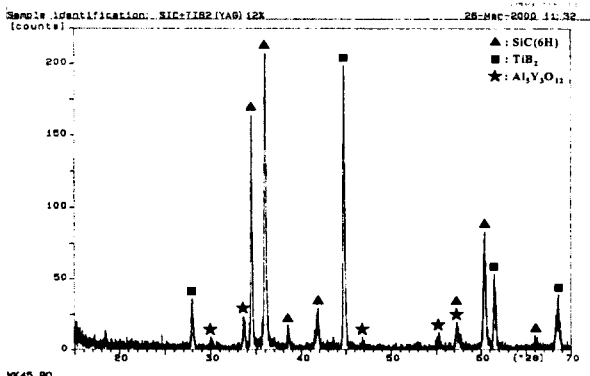
을 가져왔지만, 가압을 유지하면서 SiC와 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 간의 반응 기회가 많아져 YAG상이 기공을 채워주지 못하였기 때문에 기공이 증가되었던 것으로 사료된다. 또한 EDS 분석 결과를 보면 첨가량이 증가할수록 Al 원소는 2.125→1.429→1.019 atom%, Y 원소는 0.26→0.071→0.069 atom%로 감소하는 경향을 나타내지만, Si 원소는 30.663→31.573→31.955 atom%로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 현상으로도 첨가량이 증가할수록 상대밀도가 떨어지는 이유를 보완 설명할 수가 있다.



(a) ST-AY₄

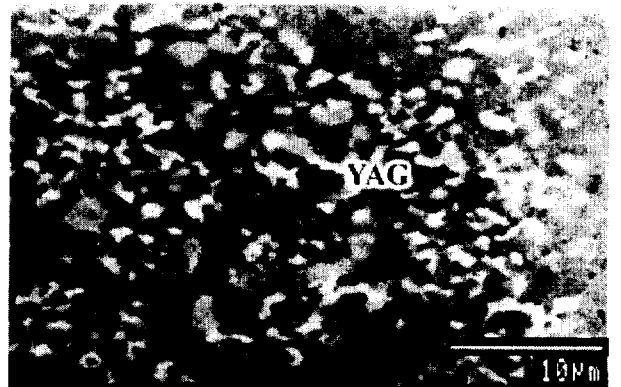


(b) ST-AY₈

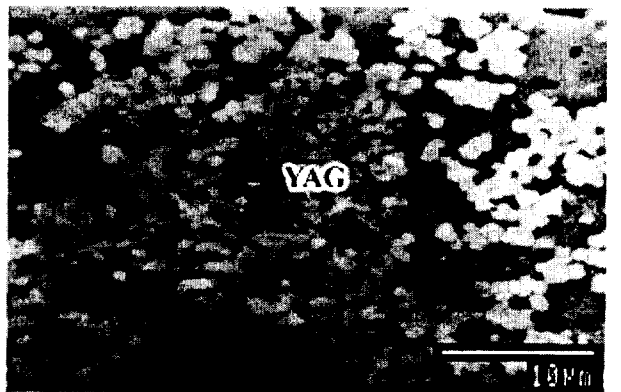


(c) ST-AY₁₂

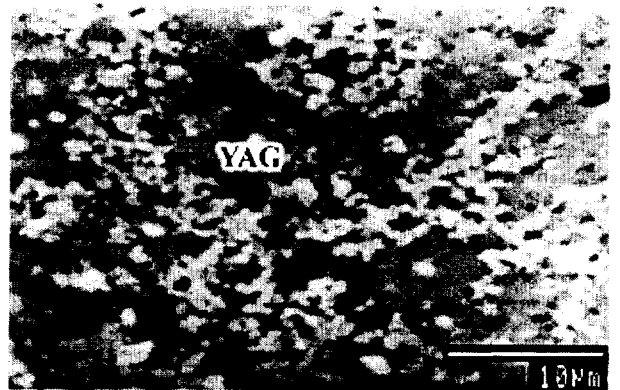
그림 3 ST-AY₄, ST-AY₈와 ST-AY₁₂의 X선 회절분석
Fig. 3 X-ray diffraction analysis of ST-AY₄, ST-AY₈ and ST-AY₁₂



(a) ST-AY₄



(b) ST-AY₈



(c) ST-AY₁₂

그림 4 ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂의 YAG의 SEM 사진
Fig. 4 SEM micrographs of YAG of ST-AY₄, ST-AY₈ and ST-AY₁₂

3.2 적임강도

그림 5은 각 시편당 3회씩 3점 곡강도 시험법(JIS R 1601)으로 실온에서 측정하여 적임강도의 평균값을 나타낸 것이다. 적임강도는 계속 가압함으로써 SiC와 첨가량사이의 반응으로 소결밀도의 저하로 인한 미세한 저하를 가져오지만, ST-AY₄, ST-AY₈와 ST-AY₁₂는 거의 비슷한 값을 나타내고 있다.

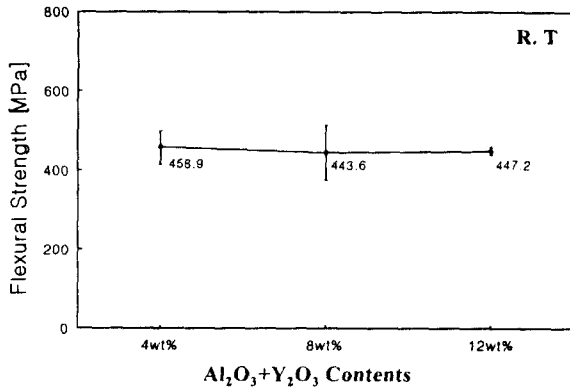


그림 5 Al₂O₃+Y₂O₃양의 변화에 따른 β-SiC-TiB₂의 3점 곡강도시험

Fig. 5 Three-point flexural strength of the β-SiC-TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

3.3 경도 및 파괴인성

그림 6는 실온에서 비커스 압인법으로 측정하여 경도의 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것인데, 모두 비슷한 값을 보이고 있다.

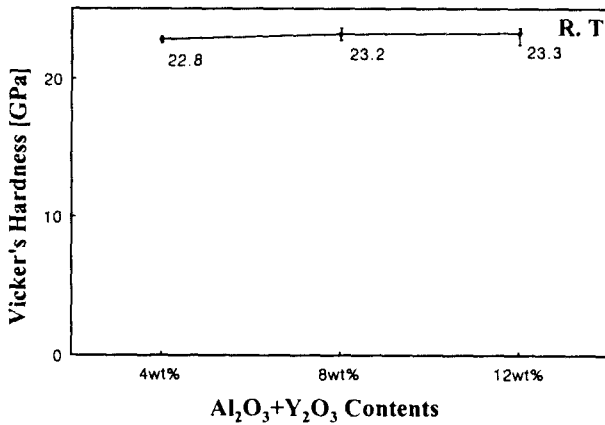


그림 6 Al₂O₃+Y₂O₃양의 변화에 따른 β-SiC-TiB₂의 Vicker's 경도

Fig. 6 Vicker's hardness of the β-SiC-TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

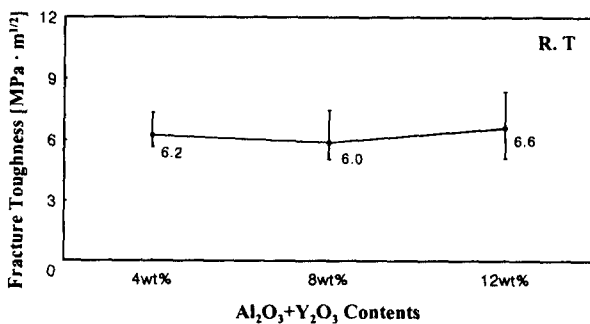
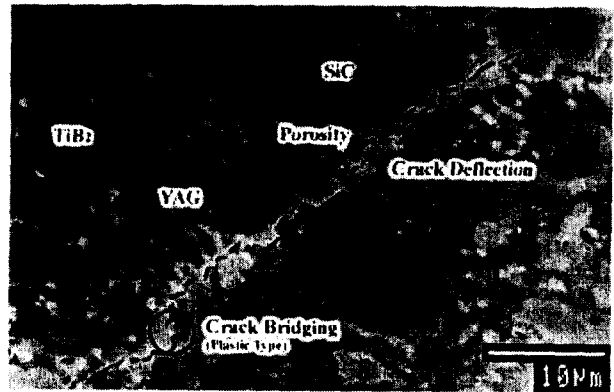
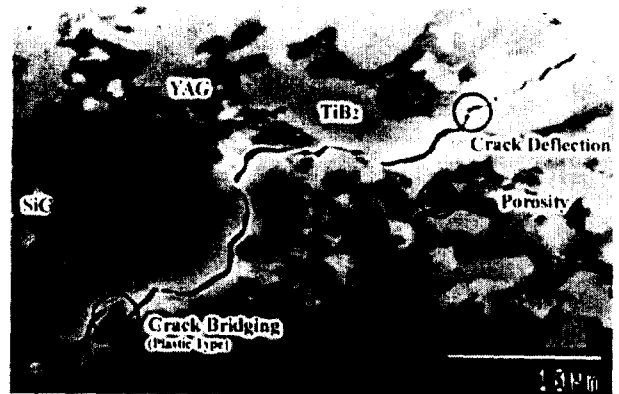


그림 7 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC-TiB₂의 파괴성

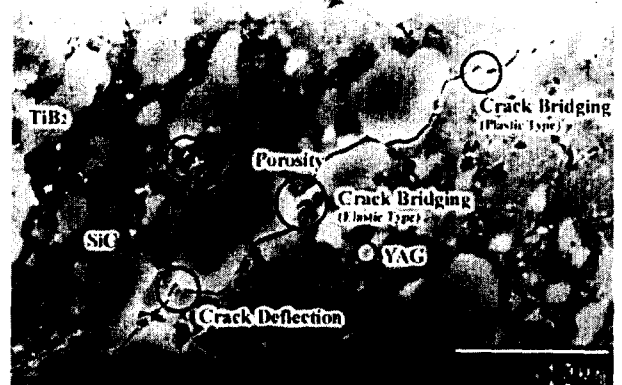
Fig. 7 Fracture toughness of the β-SiC-TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents



(a) ST-AY₄



(b) ST-AY₈



(c) ST-AY₁₂

그림 8 ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂의 파괴거동 SEM 사진
Fig. 8 SEM micrographs of crack propagation of ST-AY₄, ST-AY₈ and ST-AY₁₂

그림 7은 실온에서 비커스 압인법으로 경도를 5회 측정하여 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[6]의 식으로 파괴인성치를 계산하여 최고, 최저 및 평균값을 나타내었다. ST-AY₁₂일 때 약간 증가하는 현상이 보여지지만, 모두 비슷한 값을 보이고 있다. 이것은 SiC 단일상의 평균 인성치 2.85 MPa·m^{1/2}보다는 약 210% 이상의 증가를 보이고 있다.

그림 8의 비커스 압인법에 의한 파괴거동에 나타난 바와 같이 α-SiC(4.36×10⁻⁶ /°C at 20~1000 °C)[10]와 TiB₂(8.1

$\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ at 25~2000 $^\circ\text{C}$)의 열팽창계수 차이로부터 생기는 고유 잔류응력에 의해 일어나는 크랙 편향 현상과 크랙 가교형태가 모든 시편에서 나타나는 것을 볼 수가 있다. 이러한 파괴인성 증진 기구의 크랙 편향현상과 크랙 가교 형태(elastic 가교와 plastic 가교)가[11] SiC 단일상보다 파괴인성을 증진시킨 것으로 사료된다.

3.4 전기저항률

전기저항률은 Pauw법[7]을 이용하여 세 가지 시편을 25 $^\circ\text{C}$ 에서 700 $^\circ\text{C}$ 사이의 온도 범위에서 측정하였으며, 그 결과를 그림 9에 나타내었다.

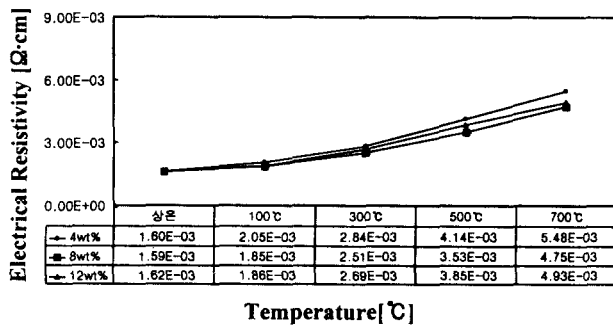


그림 9 ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂ 전기저항률의 온도 의존성
 Fig. 9 Temperature dependence of electrical resistivity of ST-AY₄, ST-AY₈ and ST-AY₁₂

ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂의 전기저항률은 25 $^\circ\text{C}$ 에서 각각 $1.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $1.59 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $1.62 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었고, 700 $^\circ\text{C}$ 에서 각각 $5.48 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $4.75 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $4.93 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가하는 PTCR 특성을 나타내고 있다.

ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂ 각각의 저항의 온도계수는 $3.6 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$, $2.9 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$, $3.0 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ 로 나타나고 ST-AY₄일 때 저항의 온도계수가 약간 높게 나타나고 있으며, ST-AY₈과 ST-AY₁₂는 거의 비슷한 값을 나타내고 있다.

4. 결 론

β -SiC-TiB₂ 도전성 복합체에 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량을 4, 8, 12 wt%로 변화시켜 1800 $^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 가압 소결한 복합체의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) β -SiC와 TiB₂의 반응은 나타나지 않고 SiC는 6H polytype으로 변하여 낮은 온도에서 β 상에서 α 상으로 상 전이를 보여주고 있으며 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 Al, Y원소와 상대밀도는 감소하고, Si원소는 증가하는 경향을 나타내고 있다.

2) 격임강도, 경도와 파괴인성은 모든 시편에서 비슷한 값을 나타내고 있으며, ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂ 각각의 저항의 온도계수는 $3.6 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$, $2.9 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$, $3.0 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ 값을 나타내고 있다.

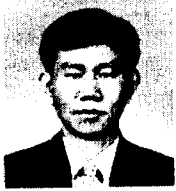
이러한 결과를 볼 때 가압이 유지되는 동안 상대밀도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 SiC와 첨가량

Al₂O₃+Y₂O₃간의 반응이 촉진하는 결과를 가져와 YAG상이 기공을 채워주지 못하고 반응하여 휘발성 성분으로 휘발되는 경향을 나타냈다. 그러므로 액상소결을 통하여 상대밀도와 파괴인성의 증진을 꾀할 때는 가압을 유지하는 것은 상대밀도와 파괴인성 증진에는 크게 영향을 주지 못하는 것으로 고려된다.

참 고 문 헌

- [1] Mamoru Mitomo "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α -Silicon Nitride" J. Am. Ceram. Soc., 75[1], pp. 103-108, 1992.
- [2] Nitin P. Padture "In Situ-Toughened Silicon Carbide" J. Am. Ceram. Soc., 77[2], pp. 519-23, 1994.
- [3] Mamoru Mitomo, Young-Wook Kim, Hideki Hirotsuru "Fabrication of Silicon carbide nanoceramics" J. Mater. Res., Vol. 11, No. 7, Jul 1996.
- [4] William D. Callister "Materials Science and Engineering an Introduction" Fourth Edition, pp. 513, John Wiley & Sons, Inc.,1996.
- [5] 山根正之 "セラミックス基礎講座 4" pp. 151, 内田老鶴圃, 1988.
- [6] A. G. Evans and T. R. Wilshaw "Quasi-Static Solid Particle Damage in Brittle Solids-1. Observation Analysis and Implication" Acta Metallurgica. Vol. 24, pp. 939-956, 1976.
- [7] "Philips Research Reports" Philips Res. Repts 13, 1-9, 1958.
- [8] Yong Deok Shin "Electric Discharge Machining of Hot-Pressed SiC-ZrB₂ Composites Ceramic" Trans. KIEE. Vol. 46, NO. 7, pp. 1062-1067, 1997.
- [9] Tor Grande, Hakson Sommerset, Eirik Hagen, Kjell wiik and Mari-Ann Einarsrud, "Effect of Weight Loss on Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide" J. Am. Ceram. Soc., 80[4], pp. 1047-1052, 1997.
- [10] Patricia A. Hoffman "Thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composites" M. S Thesis, 1992.
- [11] Jürgen Rödel "Interaction Between Crack Deflection and Crack Bridging" Journal of the European Ceramic Society, 10, pp. 143-150, 1992.

저 자 소 개



임 승 혁 (任 承 嬾)

1956년 12월 18일생. 1980년 홍익대 전기 공학과 졸업(학사). 1984년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1995년 한국과학기술원 신소재공학과 박사과정수료. 현재 성균관대 대학원 전기전자컴퓨터공학부

박사과정수료. 현재 한국전력 서울전력관리처 근무

Tel : 02-951-5202, Fax : 02-951-5202

E-mail : yimsh@dava.kepco.co.kr



윤 세 원 (尹 世 原)

1974년 1월 25일생. 1999년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 현재 동 대학원 석사 과정

Tel : 0653-850-6736, Fax : 0653-850-6736

E-mail : se1@shinbiro.com



신 용 덕 (辛 龍 德)

1953년 11월 18일생. 1983년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1983년~1988년 동 대학교 연구조교 및 강사. 1988년~1990년 계양전기(주) 중앙연구소 차장. 1991년 성균관대 대학원 전기공학과(공학). 1998년

PennState Univ. Visiting Professor. 현재 원광대 공대 전기전자공학부 부교수

Tel : 0653-850-6736, Fax : 0653-850-6736

E-mail : ydshin@wonms.wonkwang.ac.kr



송 준 태 (宋 竣 泰)

1952년 2월 15일생, 1975년 연세대 전자공학과 졸업(학사), 1977년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사), 1981년 동 대학원 졸업(공학), 1985년~1986년 Rensselaer Polytechnic Institute Post Doc, 1997년~

1998년 University of Surrey 교환교수, 1981년~현재 성균관대 공대 전기전자 및 컴퓨터공학부 교수

Tel : 0331-290-7105, Fax : 0331-290-7159

E-mail : jtsong@yurim.skku.ac.kr



주 진 영 (朱 陳 榮)

1974년 5월 16일생. 1997년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정

Tel : 0653-850-6736, Fax : 0653-850-6736

E-mail : nympe@shinbiro.com