

常壓燒結을 위한 SiC-TiB₂ 傳導性 세라믹 複合體의 製造와 特性

論 文
50C-10-4

Manufacture and Properties of SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites for Pressureless Sintering

朱 陳 榮* · 辛 龍 德**
(Jin Young Ju · Yong Deok Shin)

Abstract - The mechanical and electrical properties of the hot-pressed and pressureless annealed SiC+39vol.%TiB₂ electroconductive ceramic composites were investigated as a function of the liquid additives of Al₂O₃+Y₂O₃. The result of phase analysis for the SiC+39vol.%TiB₂ composites by XRD revealed α -SiC(6H), TiB₂, and YAG(Al₅Y₃O₁₂) crystal phase. The relative density of SiC+39vol.%TiB₂ composites was increased with increased Al₂O₃+Y₂O₃ contents. The fracture toughness showed the highest value of 7.8 MPa · m^{1/2} for composites added with 12 wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature. The electrical resistivity and the resistance temperature coefficient showed the lowest value of 7.3 × 10⁻⁴ Ω · cm and 3.8 × 10⁻³/°C for composite added with 12 wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature. The electrical resistivity of the SiC+39vol.%TiB₂ composites was all positive temperature coefficient resistance(PTCR) in the temperature ranges from 25 °C to 700 °C.

Key Words : Electroconductive Ceramic, Liquid Additives, YAG, Fracture Toughness, PTCR

1. 서 론

일반적으로 1950~2100°C에서 고온 가압 소결되어지고 있는 고상소결의 SiC 세라믹을 1850~2000°C의 좀더 낮은 온도에서 Al₂O₃, Al₂O₃+Y₂O₃나 희토류 산화물을 첨가한 액상 소결이 현재 연구되고 있다. 액상 소결 조제는 입자의 경계에서 물질의 확산을 가속시키며, 크랙의 진행과정을 방해하여 파괴인성의 증가와 함께 상대밀도 증진을 가져온다고 보고되고 있다[1-3].

이미 1800°C에서 annealing 과정을 변화시키며 제조한 SiC+39vol.%TiB₂ 복합체의 기계적, 전기적 특성을 연구·조사한 결과에 따르면 무가압 annealing한 복합체가 25 MPa로 가압한 annealing의 복합체보다 상대밀도는 떨어지나 파괴인성의 증진과 전기저항률이 감소하는 현상을 규명한 바 있다[4-5].

본 연구에서는 고온 가압 소결의 고상소결온도보다 약 200~350°C 더 낮은 1750°C에서 액상소결한 SiC-TiB₂계 세라믹 발열체와 세라믹 접착기로써 재료의 재현성과 제품의 다양화를 이루기 위한 필수조건인 상압소결의 가능성을 진단하였으며, 액상소결조제인 Al₂O₃+Y₂O₃의 최적량을 찾고자 하였다. 또한, 복합체에서 YAG의 형성량이 전기적·기계적 특성에 미치는 영향을 평가할 목적으로 XRD 분석, 상대밀도, 격임강도, 경도, 파괴인성, SEM 및 전기저항률에 대하여 조사하였다.

2. 실험 과정

출발원료는 β -SiC(독일 H. C. Starck사, Grade BF12)에 TiB₂(독일 H. C. Starck사, Grade C)를 39vol.% 혼합하고, 이 혼합물에 8, 12, 16 wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃[6:4 mixture of Al₂O₃(Showa Chemical, Inc.사, 99.5%)와 Y₂O₃(Aldrich Chemical Company, Inc.사, 99.99%)]를 첨가하였다. 이렇게 준비된 시료는 아세톤과 SiC ball을 이용하여 잘 혼합시킨 후, 80°C에서 6시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료는 60 mesh 망체로 sieve 하였다.

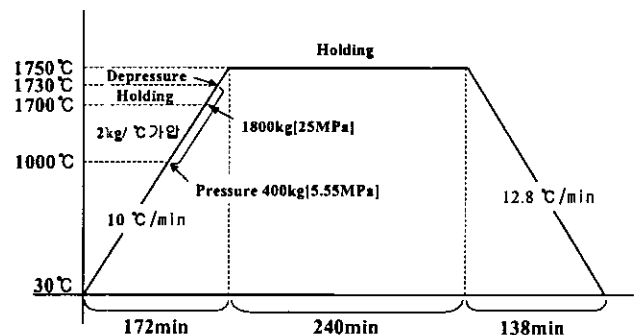


그림 1 시편제조를 위한 승온 및 냉각 프로그램

Fig. 1 Heating and cooling schedule for the preparation of samples

소결은 그림 1과 같이 argon 분위기의 흑연 유도가열식 가압소결로[Astro, California, U.S.A.]에서 실행되었다.

* 正 會 員 : 圓 光 大 電 氣 電 子 工 學 部 博 士 課 程

** 正 會 員 : 圓 光 大 電 氣 電 子 工 學 部 副 教 授 · 工 博

接 受 日 字 : 2001年 6月 29日

最 終 完 了 : 2001年 8月 10日

SiC-TiB₂계 세라믹 복합체의 이론밀도는 혼합법칙(SiC:3.217 g/cm³, TiB₂:4.48 g/cm³, YAG:4.56 g/cm³)[5-6]에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용하여 아르키메데스법[7]으로 시편 당 8개를 취하여 개당 40회 측정하였다.

소결시편의 상분석은 XRD(PW1700 system, Philips, U.S.A.)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 SEM (JSM-840A Jeol, Japan)를 이용하여 관찰하였다.

취임강도(modulus of rupture)는 시편크기 3×4×25 mm³로써, 10 μm의 다이아몬드 분말로 표면을 최종 연마한 후, 재료시험기(Instron, Model 4204)를 이용하여 cross head speed 0.5 mm/min의 조건으로 곡강도 시험법(JIS R 1601)에 의해 각 시편당 3회 측정하였다.

경도 및 파괴인성 측정은 시편을 0.1 μm 다이아몬드 현탄액으로 최종 경면 가공한 후, 비커스 미소경도시험기(Matsuzawa, Model DVK-2, Japan)를 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 압입법(Indentation Method)으로 측정하였다. 시편에 가한 하중은 20 kgf, 40 μm/sec, 유지시간은 10초로 하였으며, 각 시편당 5회 측정하였다. 파괴인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[8]식으로 계산하였다.

SiC-TiB₂계 세라믹 복합체의 전기저항률은 wire-EDM(Electro Discharge Machining)으로 가공한 시편을 25℃에서 700℃까지 Pauw법[9]으로 시편당 110회를 측정하여 다음 식(1)로부터 전기저항률 ρ를 계산하였다.

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

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(R₁/R₂ < 1.5이면, f = 1).

d : 시료의 두께.

3. 결과 및 고찰

3.1 상분석 및 미세구조

그림 2에 나타난 바와 같이 상대밀도는 첨가제 Al₂O₃+Y₂O₃의 16 wt%에서 86.4 %로 가장 높게 나타났으며, Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 기공율은 감소하고 있다.

그림 3의 XRD분석으로부터 TiB₂ 입자는 SiC 기지상에 2차상으로 존재하고, SiC와 TiB₂의 반응은 나타나지 않고 있다. 또한, 액상 소결 조제인 Al₂O₃와 Y₂O₃가 반응하여 YAG상이 나타나고 있으며, 첨가량이 증가할수록 YAG상이 증가하는 현상을 나타내고 있다.

SiC는 β상에서 α상으로의 상전이가 나타나고 있다. 보통, 1950℃ 이상에서 일어나는 상전이가 약 200~350℃ 낮은 온도에서도 나타나는 것은 YAG상의 형성으로 비변형률 재료와 변형률 재료간의 내부에너지 차로 인한 구동력이 SiC 입자의 성장을 초래하였기 때문으로 사료된다.

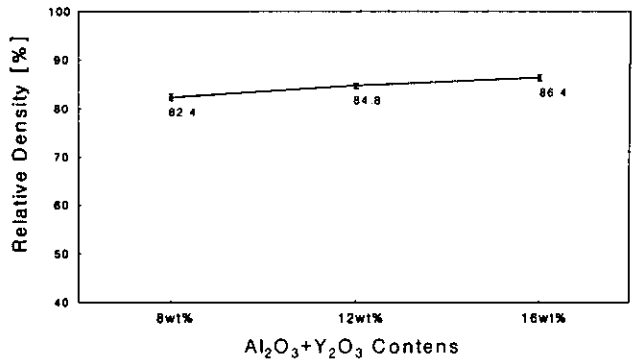


그림 2 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC+TiB₂의 상대밀도
Fig. 2 Relative density of the β-SiC+TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

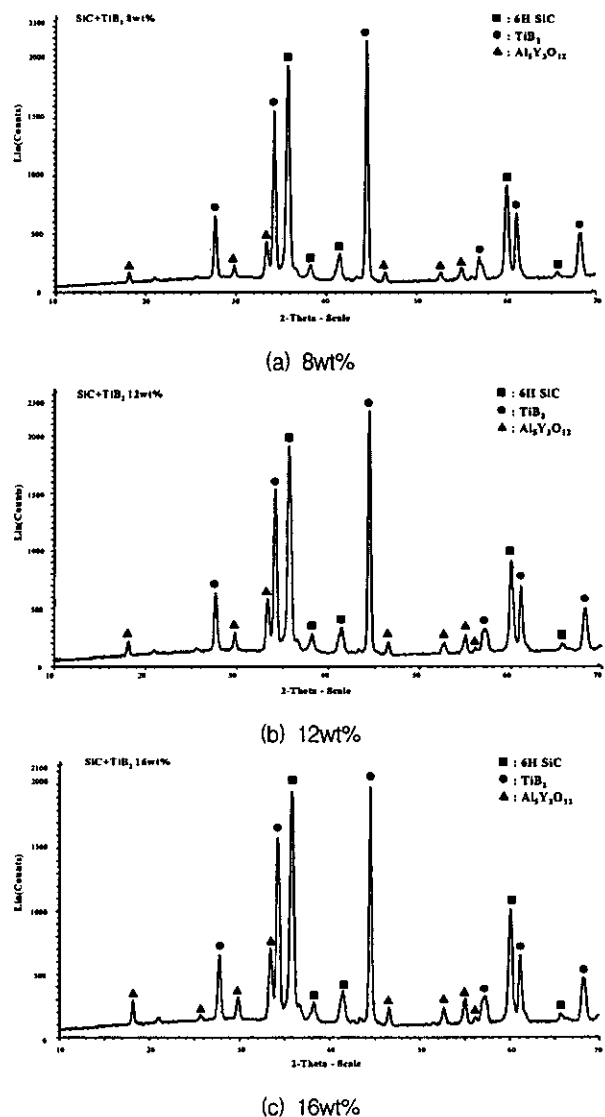


그림 3 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC+TiB₂의 X선 회절분석
Fig. 3 X-ray diffraction analysis of the β-SiC+TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

3.2 기계적 특성

꺾임 강도는 그림 4에 나타난 바와 같이 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 경도와 파괴인성은 그림 5에서와 같이 12 wt%일 때 14.9 GPa와 $7.8 MPa \cdot m^{1/2}$ 으로 가장 높게 나타나고 있다.

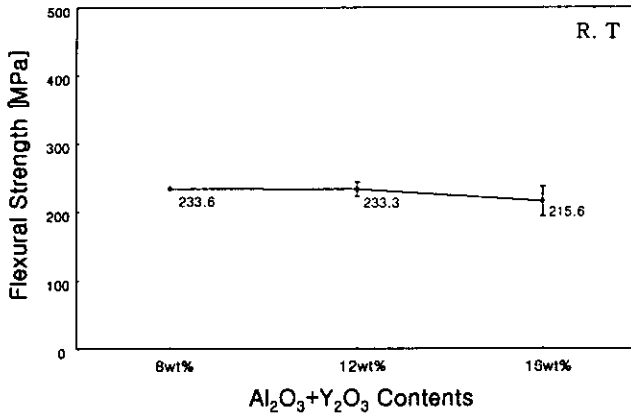


그림 4 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가한 β -SiC+TiB₂의 3점 곡강도
Fig. 4 Three-point flexural strength of the β -SiC+TiB₂ with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents

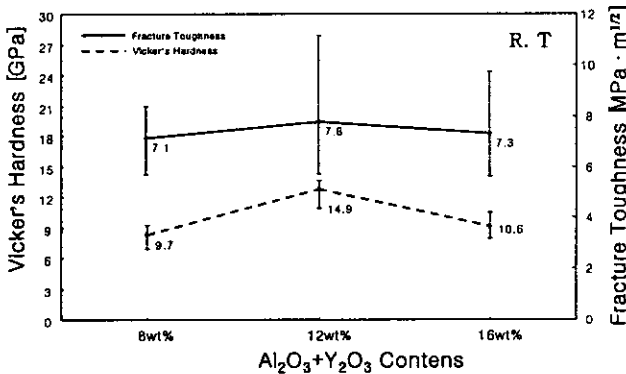


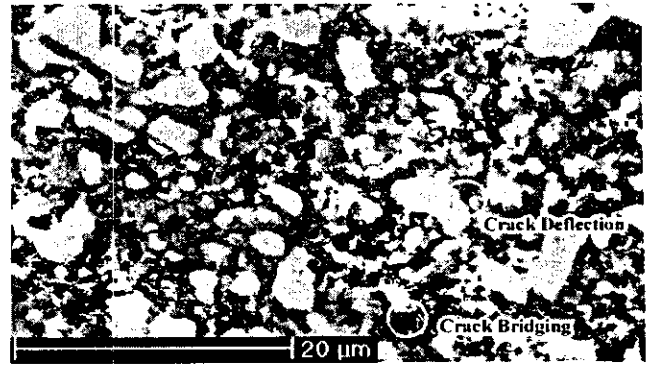
그림 5 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가한 β -SiC+TiB₂의 파괴인성과 Vicker's 경도
Fig. 5 Fracture toughness and Vicker's hardness of the β -SiC+TiB₂ with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents

이러한 현상은 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 첨가량이 많을수록 YAG상이 형성되어 기공을 채워줌으로써 밀도 증진이 나타나고 있다. 그러나, 많은 양의 YAG상이 계면에 존재하여 계면결합력을 떨어뜨리는 요인으로 작용하여 꺾임 강도도 저하되고, YAG상의 cluster현상이 일어나 crack이 입계보다는 입내를 통과하여 구동력을 낮추기보다는 오히려 증가시키므로써 파괴인성의 저하를 초래한 것으로 사료된다.

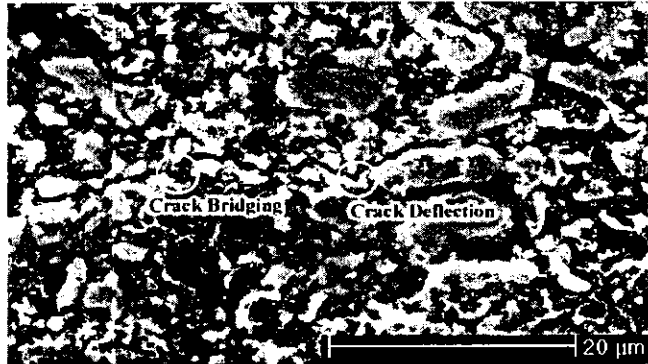
그림 6에 나타난 바와 같이 α -SiC($4.36 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ at $20 \sim 1000^{\circ}C$)와 TiB₂($8.1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ at $20 \sim 2000^{\circ}C$)[10]의 열팽창계수의 차이로부터 생기는 고유 잔류 응력에 의해 일어나는 크랙 편향 현상과 가교 형태가 모든 시편에서 나타나고 있다.

3.3 전기저항률

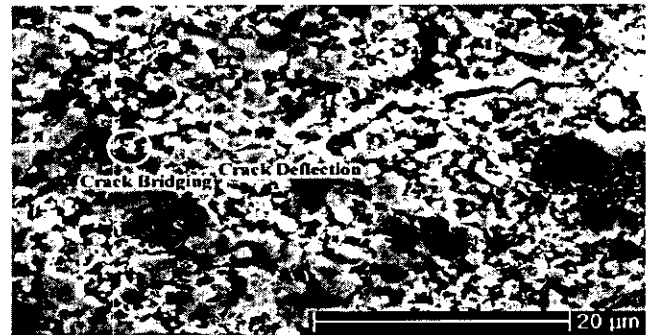
그림 7에서 모든 시편은 PTCR 특성을 나타내었으며, Al_2O_3



(a) 8wt%



(b) 12wt%



(c) 16wt%

그림 6 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가한 β -SiC+TiB₂의 파괴거동 SEM사진
Fig. 6 SEM micrographs of crack propagation of the β -SiC+TiB₂ with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents

$+Y_2O_3$ 가 8, 12와 16 wt%일 때 전기저항률은 $25^{\circ}C$ 에서 각각 1.1×10^{-3} , 7.3×10^{-4} 와 $7.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 을 나타내었고, $700^{\circ}C$ 에서 각각 4.1×10^{-3} , 2.6×10^{-3} 와 $2.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 로 나타나고 있다. 12, 16 wt%에서 전기저항률은 거의 비슷하게 나타나고 있지만, 8wt%에서는 기공이 많아 전기저항률이 다소 높게 나온 것으로 확인된다. 8, 12와 16wt% 각각의 저항온도계수는 4.0×10^{-3} , 3.8×10^{-3} 와 $3.9 \times 10^{-3}/^{\circ}C$ 로 12 wt% 첨가했을 때 가장 낮게 나타나고 있다.

$Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 12 wt%에서 16 wt%로 증가하면 YAG의 생성이 증가되어 상대밀도는 약간 증가하는 반면, 꺾임강도, Vicker's 경도, 파괴인성 등의 기계적 특성은 오히려 떨어지고 있다. 한편, 저항발열체는 저항률이 크고, 저항온도계수가 작은 것이 필요조건이기 때문에 YAG를 더 이상 생

성시킬 필요는 없을 것으로 사료된다.

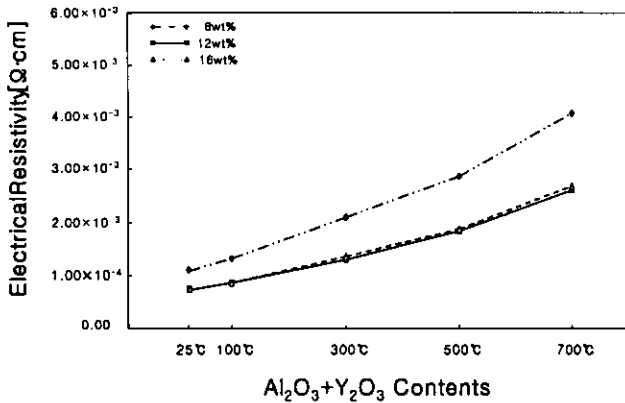


그림 7 전기저항률의 온도 의존성
Fig. 7 Temperature dependence of electrical resistivity

4. 결 론

SiC+39vol.%TiB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량을 8, 12, 16 wt%로 변화시켜 1750°C에서 4시간 동안 무가압 annealing에 의하여 소결한 복합체의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 YAG(Al₅Y₃O₁₂)상이 증가하는 현상과 함께 상대밀도의 증가를 나타내고 있다. XRD분석에서 나타난 바와 같이, TiB₂입자는 SiC 기지상에 2차상으로 존재하고 SiC와 TiB₂의 반응은 일어나지 않고, SiC는 β상에서 α(6H polytype)으로 상전이가 일어났으며, 액상 소결 조제인 Al₂O₃와 Y₂O₃는 액상 반응하여 YAG상이 나타나고 있다.

2) 쥐임 강도는 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 8, 12 wt%일 때, 233.6, 233.3 MPa로 16 wt%보다 높게 나타나지만, 경도 및 파괴인성은 12 wt%일 때, 각각 4.9 GPa, 7.8 MPa·m^{1/2}으로 가장 높게 나타나고 있다.

3) Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 8, 12, 16 wt%일 때, 25 °C에서 전기저항률은 각각 1.1×10⁻³, 7.3×10⁻⁴, 7.4×10⁻⁴Ω·cm로 나타나고, 저항온도계수는 각각 4.0×10⁻³, 3.8×10⁻³, 3.9×10⁻³/°C로 나타나고 있다.

이상과 같은 본 연구 결과에 의하면 일반적인 SiC 고상소결의 고온 가압 소결온도보다 약 200 ~ 350°C 낮은 온도, 즉 1750°C에서 액상소결의 고온 가압 소결 및 무가압 annealing을 통하여 제조한 SiC+39vol.%TiB₂ 세라믹 복합체의 체특성이 좋게 나타나고 있다. 특히, Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 12 wt%일 때, 가장 좋은 전기적, 기계적 특성을 얻을 수가 있었으며, 상압소결의 가능성을 보여주고 있다.

참 고 문 헌

[1] Mamoru Mitomo, "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α-Silicon Nitride", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, No. 1, pp.103-108, 1992.
[2] Nitin P. Padture, "In Situ-Toughened Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 77, No. 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] Seung Hyuk Yim, Yong Deok Shin, Jin Young Ju, Se Won Yoon and Joon Tae Song, "Properties of β-SiC-TiB₂ Composites with Al₂O₃+Y₂O₃Additives", Trans. KIEE, Vol. 49, No. 7, pp. 394-398. 2000
[5] Seung Hyuk Yim, Yong Deok Shin and Joon Tae Song, "The Properties of β-SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering", Trans. KIEE, Vol. 49, No. 9, pp. 510-515. 2000
[6] William D. Callister, "Materials Science and Engineering an Introduction", Fourth Edition, pp. 513, John Wiley & Sons, Inc.,1996.
[7] 山根正之, "セラミックス基礎講座 4", pp. 151, 内田老鶴圃, 1988.
[8] 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.
[9] L. J. Van der Paw, "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shapes", Philips Research Reports, Vol. 13, No. 1, pp. 1-9, 1958.
[10] Patricia A. Hoffman, "Thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composites", M. S Thesis, Department of Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University, 1992.

저 자 소 개



주진영 (朱陳榮)
1974년 5월 16일 생. 1997년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.
E-mail : nympe@shinbiro.com



신용덕 (辛龍德)
1953년 11월 18일 생. 1983년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1983년~1988년 동대 연구조교 및 강사. 1988년~1990년 계양전기(주) 중앙연구소 차장. 1991년 성균관대 대학원 전기공학과(공학). 1998년 PennState Univ. Visiting professor. 현재 원광대 공대 전기전자공학부 부교수.
E-mail : ydshin@wonkwang.ac.kr

Tel : 063-850-6736