# YAG와 氣孔에 의한 SiC-$TiB_2$ 傳導性 세라믹 複合體의 特性 評價

論 文
50C - 11 - 2

# Estimation of the Properties for the SiC-$TiB_2$ Electroconductive Ceramic Composites by YAG and Porosity

辛 龍 德* · 李 東 潤**
(Yong-Deok Shin · Dong-Yoon Lee)

**Abstract** - The mechanical and electrical properties of the hot-pressed and pressureless annealed SiC-39vol.%$TiB_2$ electroconductive ceramic composites were investigated as functions of the liquid additives of $Al_2O_3$+$Y_2O_3$ and the sintering temperature. The result of phase analysis for the SiC-39vol.%$TiB_2$ composites by XRD revealed $\alpha$-SiC(6H), $TiB_2$, and YAG($Al_5Y_3O_{12}$) crystal phase. The relative density of SiC-39vol.%$TiB_2$ composites was increased with increased $Al_2O_3$+$Y_2O_3$ contents. The fracture toughness showed the highest value of 7.8 MPa · $m^{1/2}$ for composites added with 12 wt% $Al_2O_3$+$Y_2O_3$ additives at 1750℃. The electrical resistivity of the SiC-39vol.%$TiB_2$ composites was all positive temperature coefficient resistance(PTCR) in the temperature range of 25 ℃ to 700 ℃.

**Key Words** : Elctroconductive Ceramic, Liquid Additives, YAG, Relative Density, PTCR

## 1. 서 론

SiC 세라믹은 일반적으로 고상 소결방식을 통하여 약 1950~2100℃에서 고온 가압 소결방식으로 제조된다[1-3]. 현재는 높은 소결 온도를 낮추기 위하여 $Al_2O_3$+$Y_2O_3$를 첨가하여 액상 소결이 많이 연구되고 있다[4-6]. 이러한 액상 소결 조제는 입자의 경계에서 물질의 확산을 가속화시키면서, 크랙의 진행과정을 방해하여 파괴인성을 높임과 함께 상대밀도 증진을 가져온다고 보고되고 있다[7-9].

그러나 액상 소결은 강한 휘발성 성분으로 인하여 낮은 밀도를 나타내기 때문에 경도, 꺾임 강도 등의 기계적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생하지만, 단위면적당 높은 발열량을 지닌 세라믹 발열체의 전기적 특성에는 오히려 좋은 영향을 미치는 경우가 발생한다[6].

본 연구에서는 고온가압소결로 1750, 1800℃에서 액상소결한 SiC-$TiB_2$계에 대하여 세라믹 발열체 재료의 재현성과 제품의 다양화를 이루기 위한 필수조건인 상압소결의 가능성을 진단하였으며, 액상소결조제인 $Al_2O_3$+$Y_2O_3$의 최적량과 소결온도에 따른 복합체의 특성을 조사하고자 하였다. 또한, 복합체에서 YAG의 형성량과 소결온도가 전기적 · 기계적 특성에 미치는 영향을 평가할 목적으로 XRD 분석, 상대밀도, 꺾임강도, 경도, 파괴인성, SEM 분석 및 전기저항률에 대하여 조사하였다.

* 正 會 員 : 圓光大 電氣電子 및 情報工學部 敎授 · 工博
** 正 會 員 : 圓光大 電氣電子 및 情報工學部 BK · 工博
接受日字 : 2001年 8月 29日
最終完了 : 2001年 10月 17日

## 2. 실험 과정

출발원료는 $\beta$-SiC(독일 H. C. Starck사, Grade BF12)에 $TiB_2$(독일 H. C. Starck사, Grade C)를 39vol.% 혼합하고, 이 혼합물에 8, 12, 16 wt%의 $Al_2O_3$+$Y_2O_3$[$Al_2O_3$(Showa Chemical, Inc.사, 99.5%)와 $Y_2O_3$(Aldrich Chemical Company, Inc.사, 99.99%)의 6:4 혼합]를 첨가하였다. 이렇게 준비된 시료는 아세톤과 SiC ball을 이용하여 잘 혼합시킨 후 80℃에서 6시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료는 60 mesh 망체로 sieve 하였다.

소결은 흑연 유도가열식 가압소결로[Astro, Califonia, U.S.A]로 argon 분위기에서 그림 1에 나타난바와 같이 1750, 1800℃에서 4시간 annealing하여 시편을 각각 제조하였다.

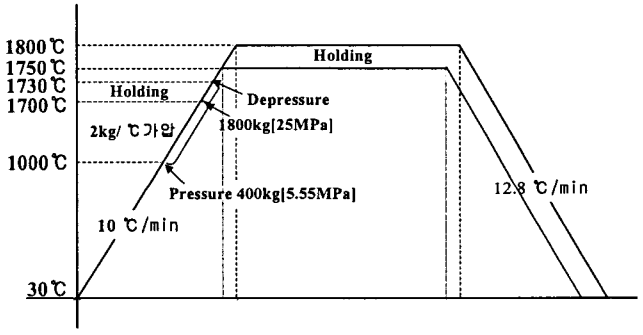



그림 1 시편제조를 위한 승온 및 냉각 프로그램
Fig. 1 Heating and cooling schedule for the preparation of samples

$\beta$-SiC에 $TiB_2$를 혼합하고, 혼합물에 $Al_2O_3$+$Y_2O_3$를 8, 12, 16 wt%씩 첨가하여 1750와 1800℃에서 소결된 시편의 조성

조건을 표 1에 나타내었다.

표 1 시편의 조성 조건
**Table 1** Composition Condition of Sample

| Sample | $\beta$-SiC (vol.%) | $TiB_2$ (vol.%) | $Al_2O_3+Y_2O_3$ (wt%) | Sintering Temperature |
|---|---|---|---|---|
| 17.5ST-$AY_8$ | 61 | 39 | 8 | 1750℃ |
| 17.5ST-$AY_{12}$ | 61 | 39 | 12 | 1750℃ |
| 17.5ST-$AY_{16}$ | 61 | 39 | 16 | 1750℃ |
| 18ST-$AY_8$ | 61 | 39 | 8 | 1800℃ |
| 18ST-$AY_{12}$ | 61 | 39 | 12 | 1800℃ |
| 18ST-$AY_{16}$ | 61 | 39 | 16 | 1800℃ |

SiC-$TiB_2$계 세라믹 복합체의 이론밀도는 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용하여 아르키메데스법으로 sample당 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.

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

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

SiC-$TiB_2$계 세라믹 복합체의 전기저항률은 wire-EDM[11] (Electro Discharge Machining)으로 가공한 시편을 25℃에서 700℃까지 Pauw법[12]으로 시편당 110회를 측정하여, 식 (1)로 전기저항률 $\rho$를 계산하였다.

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

여기서,

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

$V_{BC}$ : 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($R_1/R_2$ < 1.5이면, f =1).

d : 시료의 두께.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2에 나타난 바와 같이 상대밀도는 $Al_2O_3+Y_2O_3$의 첨가량이 증가할수록 증가하고 있으며, 1800℃에서 소결한 모든 시편들이 1750℃ 시편보다 10%이상 높게 나타나고 있다.

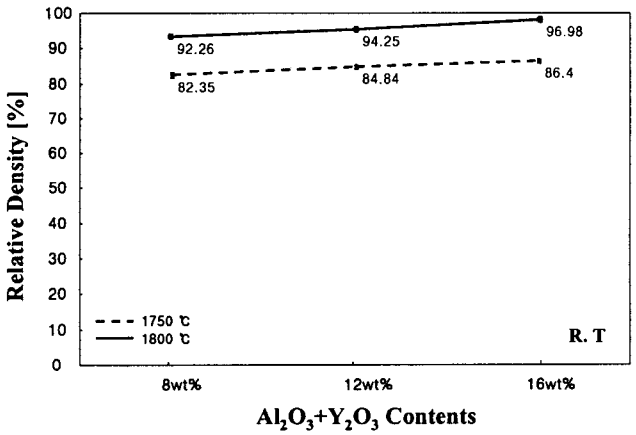
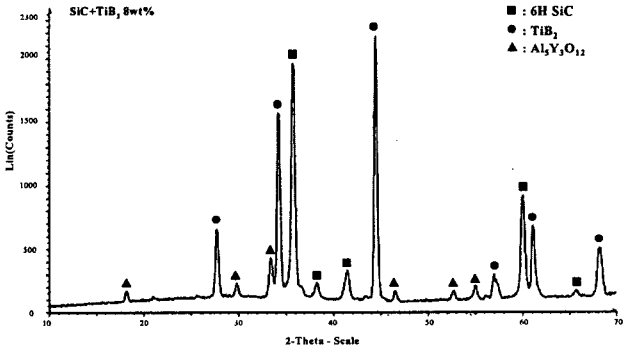



그림 2 $Al_2O_3+Y_2O_3$를 첨가한 $\beta$-SiC+$TiB_2$의 상대밀도
**Fig. 2** Relative density of the $\beta$-SiC+$TiB_2$ with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents

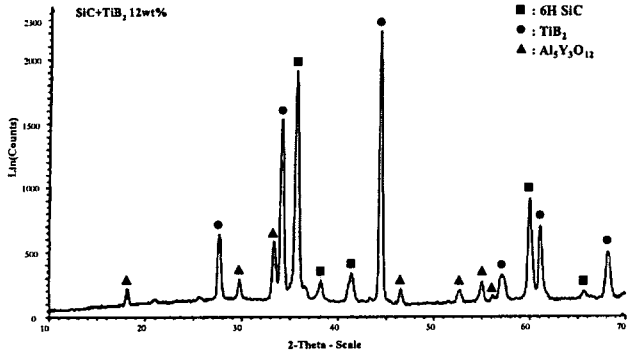
그림 3의 XRD분석에서 나타난 바와 같이 $TiB_2$ 입자는 SiC 기지상에 2차상으로 존재하고, SiC와 $TiB_2$의 반응은 나타나지 않고 있다. 또한 액상 소결 조제인 $Al_2O_3$와 $Y_2O_3$는 반응하여 YAG상이 나타나고 있으며, 모든 시편에서 첨가량이 증가할수록 YAG상이 증가하는 현상을 나타내고 있지만, 1750℃보다 1800℃에서 소결한 시편에서 약간 많이 나타나고 있다.

모든 시편의 SiC는 $\beta$상에서 $\alpha$상으로의 상전이가 나타나고 있다. 보통 1950℃이상에서 일어나는 상전이가 약 150~350℃ 낮은 온도에서도 나타나는 것은 YAG상의 형성으로 비변형률 재료와 변형률 재료간의 내부에너지 차로 인한 구동력이 SiC 입자의 성장을 초래하였기 때문으로 사료된다[13].

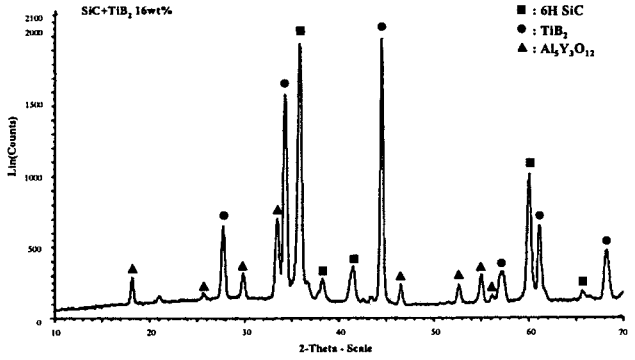
꺾임 강도와 경도는 그림 4와 5에 나타난 바와 같이 18ST-$AY_{12}$일 때 가장 높게 나타나고 있다. 파괴인성은 그림 6에 나타나듯이 18ST-$AY_{12}$보다 17.5ST-$AY_{12}$에서 높게 나타나고 있다.



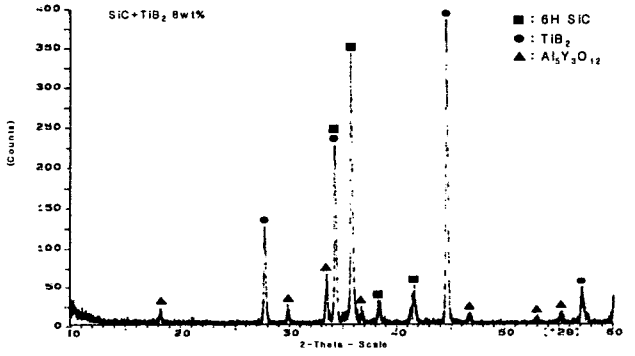

(a) 17.5ST-$AY_8$



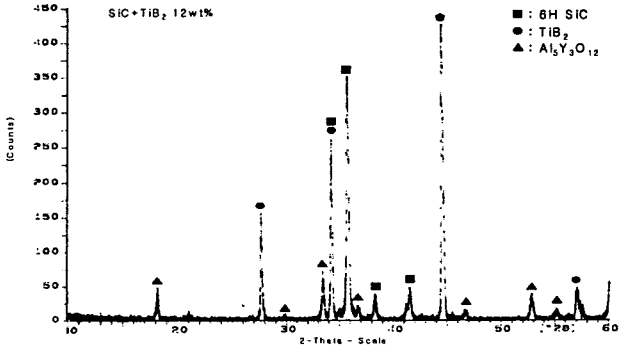

(b) 17.5ST-$AY_{12}$




(c) 17.5ST-$AY_{16}$

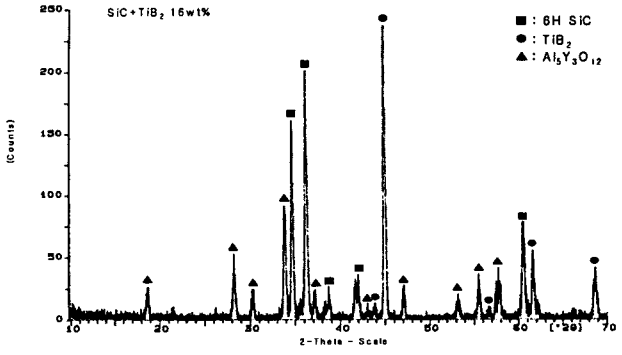



(d) 18ST-$AY_8$




(e) 18ST-$AY_{12}$

그림 7에 나타난 바와 같이 $\alpha$-SiC($4.36\times10^{-6}$/℃ at 20~1000℃)와 $TiB_2$($8.1\times10^{-6}$/℃ at 20~2000℃)[14]의 열팽창계수의 차이로부터 생기는 고유 잔류 응력에 의해 일어나는 크랙 편향 현상과 가교 형태가 모든 시편에서 나타나고 있다[15-16].




(f) 18ST-$AY_{16}$

그림 3 $Al_2O_3+Y_2O_3$를 첨가한 $\beta$-SiC+$TiB_2$의 X선 회절분석

Fig. 3 X-ray diffraction analysis of the $\beta$-SiC+$TiB_2$ with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents

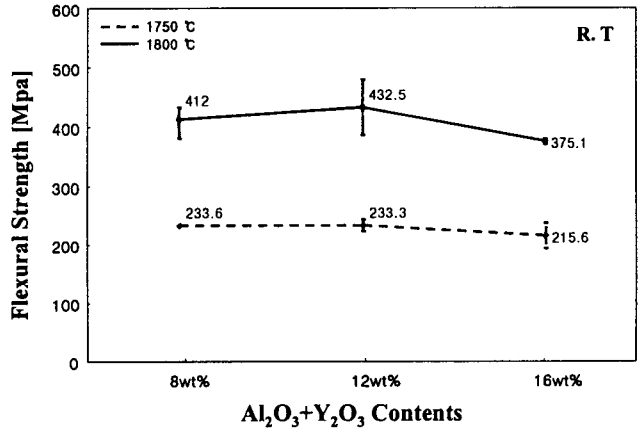



그림 4 $Al_2O_3+Y_2O_3$를 첨가한 $\beta$-SiC+$TiB_2$의 3점 곡강도

Fig. 4 Three-point flexural strength of the $\beta$-SiC+$TiB_2$ with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents

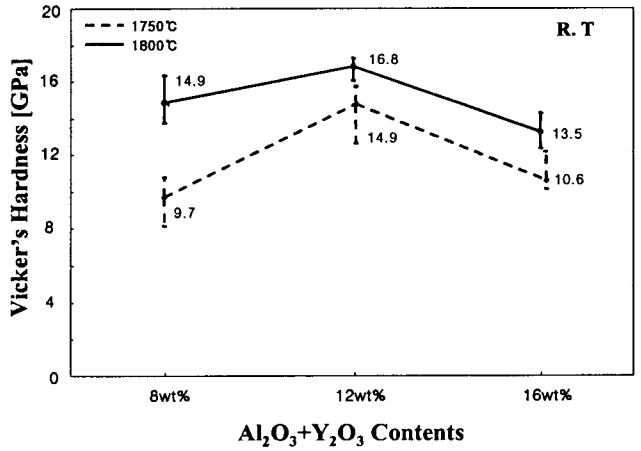



그림 5 $Al_2O_3+Y_2O_3$를 첨가한 $\beta$-SiC+$TiB_2$의 Vicker's 경도

Fig. 5 Vicker's hardness of the $\beta$-SiC+$TiB_2$ with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents

일반적으로 SiC 소결에서 열처리과정 중 가압을 유지하여 소결밀도를 높여 파괴인성을 증진시키려고 한다. 기공률이

증가할수록 파괴인성이 감소하는데, 이것은 탄성계수 E가 {$E=E_0(1-1.9P+0.9P^2)$, $E_0$ : 기공이 없는 재료의 탄성계수}에 따라서 체적 분률이 기공율이 커지면 감소하기 때문이다[13].

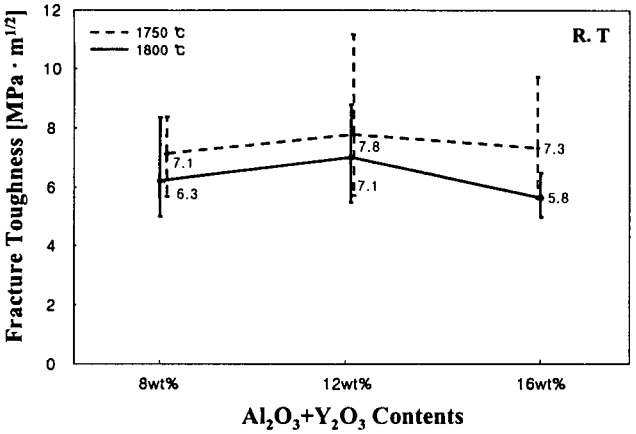
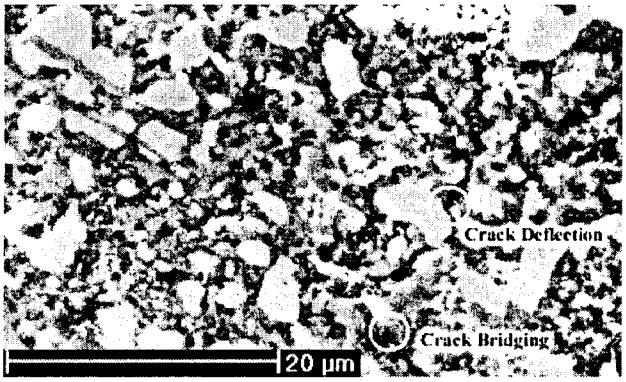
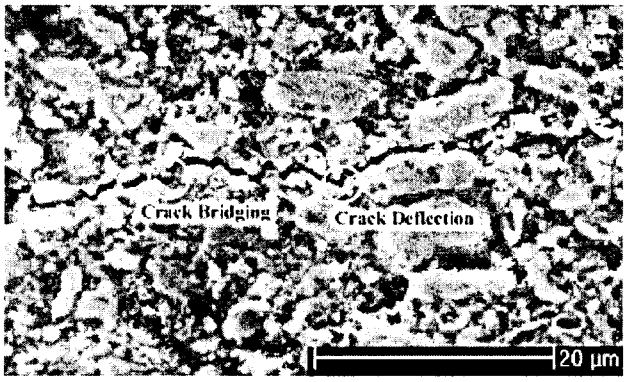



그림 6 $Al_2O_3+Y_2O_3$를 첨가한 $\beta$-SiC+$TiB_2$의 파괴인성

Fig. 6 Fracture toughness of the $\beta$-SiC+$TiB_2$ with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents



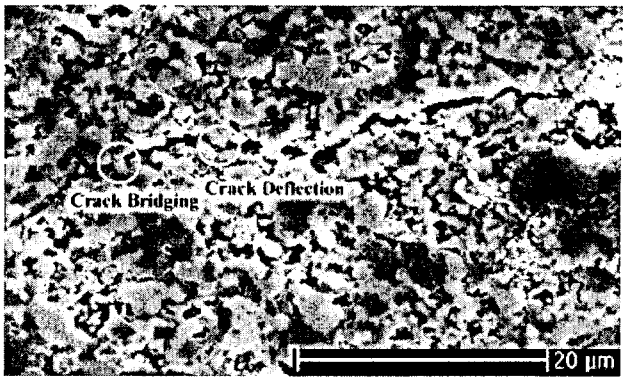

(a) 17.5ST-$AY_8$



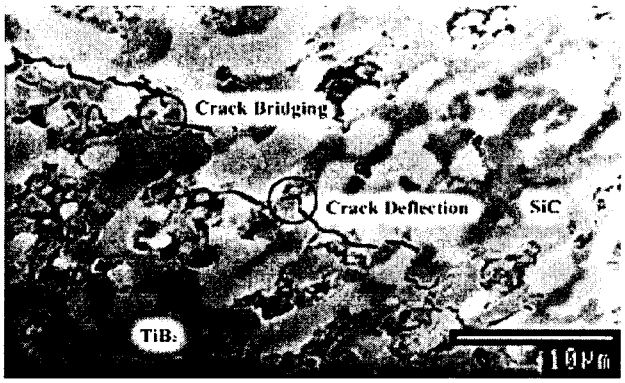

(b) 17.5ST-$AY_{12}$

본 연구를 통하여 소결과정 중 1800℃에서 소결한 상대밀도가 $Al_2O_3+Y_2O_3$의 첨가량이 8, 12, 16 wt%일 때 1750℃에서 소결한 값보다 각각 9.91, 9.41, 10.58%씩 더 높게 나타나고 있다.

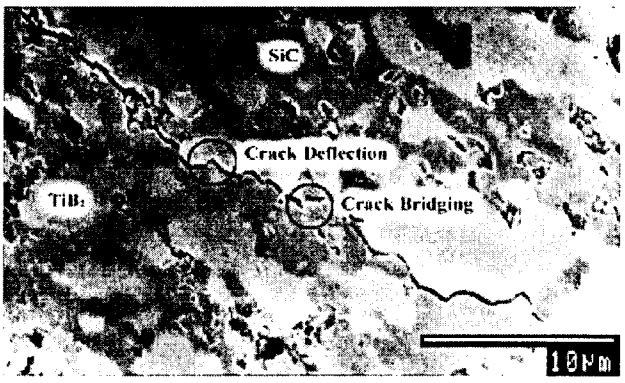
이와 같은 결과의 현상으로 볼 때 1750℃보다 1800℃에서 소결한 복합체에서 소결 과정 중 C는 O에 대한 높은 친화력



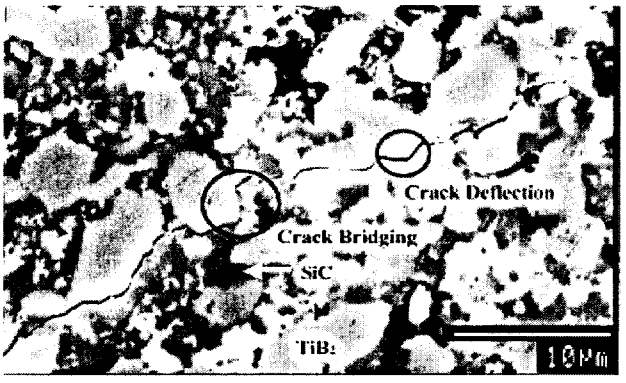

(c) 17.5ST-$AY_{16}$




(d) 185ST-$AY_8$




(e) 18ST-$AY_{12}$




(f) 18ST-$AY_{16}$

그림 7 $\beta$-SiC+$TiB_2$의 파괴거동 SEM사진

Fig. 7 SEM micrographs of crack propagation of the $\beta$-SiC+$TiB_2$

으로 인하여 SiC와 $Al_2O_3$간의 반응으로 인해 생성되는 $Al_2O$, SiO, CO등의 휘발성 성분[18]이 1750℃보다 증가하여 상대적으로 SiC의 양이 줄고, YAG의 형성량이 증가한 것으로 사료된다.

이러한 현상 때문에 1750℃보다 1800℃에서 소결한 시편의 꺾임강도와 경도는 높게 나타나지만, YAG 상의 cluster현상이 일어나 crack이 입계보다는 입내를 통과하여 driving force를 낮추기보다는 오히려 증가시킴으로써 파괴인성의 저하를 초래한 것으로 사료된다.

그림 8에 나타난 바와 같이 1750, 1800℃에서 소결한 시편 모두 PTCR 특성을 나타내었고, 1800℃보다 1750℃에서 소결한 시편들의 전기저항률이 약간 높게 나타나고 있다. 저항온도계수는 $Al_2O_3+Y_2O_3$가 8, 12와 16 wt%일 때 1800℃에서는 각각 $3.2\times10^{-3}$, $3.1\times10^{-3}$과 $2.42\times10^{-3}$/℃으로 나타났고, 1750℃에서는 각각 $4.03\times10^{-3}$, $3.8\times10^{-3}$과 $3.88\times10^{-3}$/℃로 나타났다.

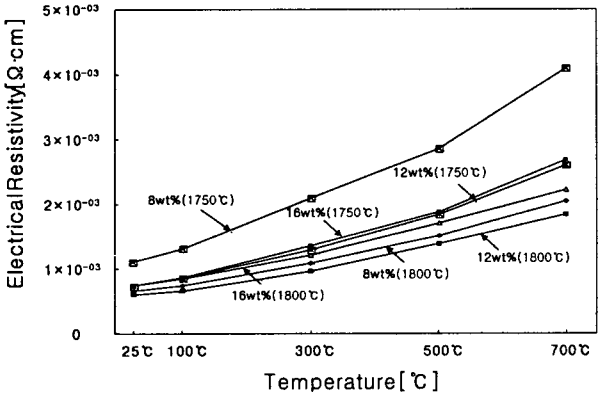



**그림 8** 전기저항률의 온도 의존성

**Fig. 8** Temperature dependence of electrical resistivity

이와 같은 결과를 볼 때 1750℃보다 1800℃에서 소결한 시편들의 YAG의 생성이 증가되어 상대밀도는 약간 증가하여 꺾임강도 및 경도가 약간 증가하지만, 파괴인성은 오히려 떨어지고 있다. 한편 저항발열체는 파괴인성은 크게 유지하면서 저항률이 커야 하기 때문에 소결온도를 높여 상대밀도를 높일 필요는 없을 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

1) 모든 복합체에서 $Al_2O_3+Y_2O_3$의 첨가량이 증가할수록 YAG($Al_5Y_3O_{12}$)상이 증가하는 현상과 함께 상대밀도의 증가를 나타내고 있다. SiC와 $TiB_2$의 반응은 일어나지 않고, SiC는 $\beta$상에서 $\alpha$상으로 상전이가 나타났다.

2) 꺾임 강도, 경도 및 파괴인성은 $Al_2O_3+Y_2O_3$가 12 wt% 첨가했을 때 모든 시편에서 가장 높게 나타났다.

3) 1750℃에서 소결한 복합체에서 $Al_2O_3+Y_2O_3$의 첨가량이 8, 12, 16 wt%일 때 25 ℃에서 전기저항률은 각각 $1.1\times10^{-3}$, $7.3\times10^{-4}$, $7.41\times10^{-4}\Omega\cdot$cm로 나타나고, 저항온도계수는 각각 $4.03\times10^{-3}$, $3.8\times10^{-3}$, $3.88\times10^{-3}$/℃로 나타나고 있다.

이상과 같은 본 연구 결과에 의하면 일반적인 SiC 고상소결의 고온가압소결온도보다 약 150~350℃낮은 온도, 즉 1750℃에서 액상소결의 고온가압소결 및 무가압 annealig을 통하여 제조한 SiC-39vol.%$TiB_2$ 세라믹 복합체의 제특성이 좋게 나타나고 있다. 특히, $Al_2O_3+Y_2O_3$의 첨가량이 12 wt%일 때 가장 좋은 전기적, 기계적 특성을 얻을 수가 있었으며, 상압소결의 가능성을 보여주고 있다.

## 참 고 문 헌


[1] S. Prochazka and R. M. Scanlan, "Effect of Boron and Carbon on Sintering SiC" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 58, NO. 1-2, pp 72, 1975.

[2] F. F. Lange and T. K. gupta, "Sintering of SiC with Boron Compounds" *Journal of The American Ceramic Society-Discussions and Notes*, Vol. 59, NO. 11-12, 537-538, 1976.

[3] Yukio Takeda, Kousuke Nakamura, Kunihiro Maeda and Yasuo Matsushita, "Effects of Elemental Additives on Electrical Resistivity of Silicon Carbide Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 70, NO. 10, c-266-c-267, 1987.

[4] Do-Hyeong Kim and Chong Hee Kim, "Toughening Behavior of Silicon Carbide with Additions of Yttria and Alumina" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 73, NO. 5, 1431-34, 1990.

[5] Suresh Baskaran and John W. Halloran, "Fibrous Monolithic Ceramics: II, Flexural Strength and Fracture Behavior of the Silicon Carbide/Graphite System" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76, NO. 9, pp. 2217-2224, 1993.

[6] Seung-Hyunk Yim, Yong-Deok Shin and Joon-Tae Song, "The Properties of $\beta$-SiC-$TiB_2$ Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering" *Trans. KIEE.* Vol. 49 NO. 9, pp. 510-515, 2000.

[7] Mamoru Mitomo "Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of $\alpha$-Silicon Nitride" J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, NO. 1, pp.103-108, 1992.

[8] Nitin P. Padture "In Situ-Toughened Silicon Carbide" J Am. Ceram. Soc., Vol. 77, NO. 2, pp. 519-23, 1994.

[9] Mamoru Mitomo, Young-Wook Kim, Hideki Hirotsuru "Fabrication of Silicon carbide nanoceramics" J. Mater. Res., Vol. 11, No. 7, Jul, 1996.

[10] A. G. Evans and T. R. Wilshaw, "Quasi-Static Solid Particle Demage in Brittle Solids-1. Observation Analysis and Implication" *Acta Metallurgica.* Vol. 24, pp. 939-956, 1976.

[11] M. Ramulu and M. Taya, "EDM machinability of SiCw/Al Composites" Journal of Materials Science. Vol. 24, pp. 1103-1108, 1989.

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

[13] William D. Callister, "Materials Science and Engineering an Introduction" Fourth Edition, pp. 513,

John Wiley & Sons, Inc. 1996.
[14] Patricia A. Hoffman, "Thermo Elastic Properties of Silicon Cabide-Titanium Diboride Particulate Composite" *M. S Thesis*, Department of Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University, 1992.
[15] Jürgen Rödel, "Interaction Between Crack Deflection and Crack Bridging" *Journal of the European Ceramic Society*, 10, pp. 143-150, 1992.
[16] Yong-Deok Shin, Jin-Young Ju, Mi-Lim Park, Byung-Moon So, Seung-Hyuk Lim and Joon-Tae Song, "Manufacture of $\beta$-SiC-$TiB_2$ Composites Densified by Liquid-Phase Sintering" *KIEE Annual autum conference*, Vol. C, pp. 479-481, 2000.
[17] 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.*, Vol. 80, NO. 4, pp. 1047-1052, 1997.

## 저 자 소 개

**신 용 덕 (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(공박). 1998년 PennState Univ. Visiting professor. 현재 원광대 공대 전기전자공학부 부교수.
E-mail : ydshin@wonkwang.ac.kr
Tel : 063-850-6736

**이 동 윤 (李 東 潤)**

1963년 11월 22일 생. 1987년 원광대 전기공학과 졸업. 1990년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2001년 연세대 대학원 전기전자공학과 졸업(공박). 2001년~현재 원광대 전기전자 및 정보 공학부 B.K교수
Tel : 063-850-6911
E-mail : dylee-7@hanmail.net