

SiC 電導性 세라믹 複合體의 特性에 미치는 TiB₂의 影響

論 文

51C-4-1

Effect of TiB₂ on Properties of SiC Electroconductive Ceramic Composites

辛龍德*·朴美琳**·蘇秉文***·李東潤§

(Yong-Deok Shin·Mi-Lim Park·Byung-Moon So·Dong-Yoon Lee)

Abstract - The mechanical and electrical properties of the pressureless sintered SiC-TiB₂ electroconductive ceramic composites were investigated as functions of the transition metal of TiB₂. The result of phase analysis for the SiC-TiB₂ composites by XRD revealed α -SiC(6H), TiB₂, and YAG(Al₅Y₃O₁₂) crystal phases. The relative density showed the lowest 84.8% for the SiC-TiB₂ composites added with 39vol.%TiB₂. Owing to crack deflection, crack bridging and YAG of fracture toughness mechanism, the fracture toughness showed the highest value of 7.8 MPa·m^{1/2} for composites added with 39vol.%TiB₂ under a pressureless annealing at room temperature. The electrical resistivity of the SiC-27vol.%TiB₂ composites was negative temperature coefficient resistance(NTCR), and the electrical resistivity of the besides SiC-27vol.%TiB₂ composites was all positive temperature coefficient resistance(PTCR) in the temperature range of 25 °C to 700 °C.

Key Words : Electroconductive Ceramic, YAG, Pressureless Annealing, NTCR, PTCR

1. 서 론

SiC 세라믹은 일반적으로 고상 소결방법을 통하여 약 1950~2100 °C에서 고온가압 소결방식으로 제조된다[1-3]. 현재는 소결 첨가제를 사용하여 파괴인성을 높임과 함께 상대 밀도의 증진, 소결 온도를 낮추기 위한 액상 소결 방법이 많이 연구되고 있다[4-5]. 그러나 액상 소결은 강한 휘발성 성분으로 인해 낮은 밀도값을 보이기 때문에 경도, 꺾임 강도 등의 기계적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생하지만, 단위 면적당 높은 발열량을 지닌 저항 발열체로서의 전기적 특성에는 오히려 좋은 영향을 미치는 경우가 발생한다[6].

SiC에 첨가금속인 TiB₂를 첨가하고, 액상소결 첨가제인 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가율을 변화하여 1800°C와 1750°C에서 소결하였을 때, 이러한 복합체의 전기적·기계적 특성과 관련된 연구가 보고되었다. 그 연구 결과에 따르면 1750°C 무가압 소결과정을 통해 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가했을 때 가장 좋은 특성을 나타내고 있다[7-9].

본 연구에서는 SiC 고온가압소결 온도보다 200~350°C 낮은 1750°C에서 4시간 동안 무가압 소결과정을 통하여 상압의 가능성과 PTCR특성을 지닌 세라믹 발열체의 개발 가능성을 진단하기 위해 TiB₂ 첨가량의 최적점을 찾고자 하였다. 또한 TiB₂가 복합체의 전기적·기계적 특성에 미치는 영향을 평가

할 목적으로 XRD분석, 상대밀도, 꺾임강도, Vicker's 경도, 파괴인성 SEM 및 Pauw법에 의한 전기저항률에 대하여 조사하였다.

2. 실험 과정

출발원료는 β -SiC(독일 H. C. Starck사, Grade BF12)에 TiB₂(독일 H. C. Starck사, Grade C)를 각각 27, 33, 39, 45vol.% 첨가하고 이 혼합물 모두에 12wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃[6 : 4 mixture of Al₂O₃ (Showa Chemical, Inc.사, 99.5%) and Y₂O₃(Aldrich Chemical Company, Inc.사, 99.99%)]를 첨가하였다. 이렇게 준비된 시료는 아세톤과 SiC ball을 이용하여 잘 혼합시킨 후, 80°C에서 6시간 동안 건조시켰으며 이후 60mesh의 망체를 이용해 조립화하였다.

준비된 시편은 흑연 유도가열식 가압소결로[Astro, California, U.S.A]를 이용해 1750°C argon 분위기하에서 4시간 유지하여 각각 얻어졌다. 시편제조의 소결과정을 그림 1에 나타내었다.

β -SiC에 각각 TiB₂를 27, 33, 39, 45vol.%를 첨가하고, 이 혼합물 모두에 12wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 1750°C에서 소결한 시편을 각각 27ST, 33ST, 39ST, 45ST로 명명한다.

SiC-TiB₂계 세라믹 복합체의 이론밀도는 β -SiC의 3.217g/cm³와 TiB₂의 4.48g/cm³ 그리고 Al₂O₃의 3.970g/cm³, Y₂O₃의 5.01g/cm³ 값을 이용하여 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용하여 아르키메데스법으로 sample당 8개를 취하여 개당 40회 측정하였다.

소결시편의 상분석은 XRD(D/Max-3B, Rigaku, Japan)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 SEM (XL30S FEG, philips, Netherlands)를 이용하여 관찰하였다.

* 正 會 員 : 閔 光 大 電 氣 電 子 及 情 報 工 學 部 教 授 · 工 博

** 準 會 員 : 京 信 工 業 (株)

*** 正 會 員 : 益 山 大 電 氣 科 副 教 授 · 工 博

§ 正 會 員 : 中 部 大 情 報 工 學 部 專 任 講 師 · 工 博

接 受 H 字 : 2001 年 9 月 19 H

最 終 完 了 : 2001 年 12 月 20 H

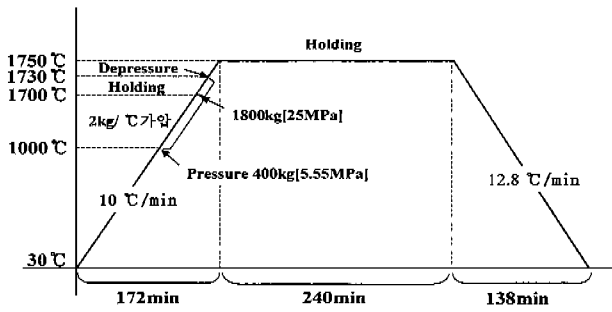


그림 1 시편제조를 위한 승온 및 냉각 프로그램
Fig. 1 Heating and cooling schedule for the preparation of samples

취임강도(modulus of rupture)는 시편크기 $3 \times 4 \times 25 \text{ mm}^3$ 로써, 10 μm 의 다이아몬드 분말로 표면을 최종 연마한 후 재료 시험기(Instron, Model 4204)를 이용하여 각 시편당 3회 측정하였다.

경도 및 파괴인성 측정은 시편을 0.1 μm diamond suspension으로 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 10 kgf, 40 $\mu\text{m}/\text{sec}$, 유지시간은 10초로 하였으며, 각 시편당 5회 측정하였다. 파괴인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[10]식으로 계산하였다.

SiC-TiB₂계 세라믹 복합체의 전기저항률은 wire-EDM[11](Electro Discharge Machining)으로 가공한 시편을 25°C에서 700°C까지 Pauw법[11]으로 시편당 500회를 측정하여, 식 (1)로 전기저항률 ρ 를 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($R_1/R_2 < 1.5$ 이면, $f = 1$).

d : 시료의 두께.

3. 결과 및 고찰

상대밀도는 그림 2에 나타난 바와 같이 39ST일 때 84.8%로 가장 낮게 나타나고 있고, EDS(Phoenix, EDAX, U.S.A)분석 결과 YAG상을 일으키는 Al+Y의 양이 27, 33, 39ST등에서 5.1→4.89→2.16으로 감소하다가 45ST에서 3.94로 다시 증가하여 밀도와 같은 경향을 나타내고 있다. 이는 소결 과정 중 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 Al₂O₃+Y₂O₃의 반응으로 인해 생성되는 Y₂O, Al₂O, CO등의 휘발성 성분이 증가되어 기공 형성의 증가를

가져왔기 때문이며, 45vol.% 첨가했을 때 기공이 다시 감소하는 이유는 TiB₂의 과다한 첨가량에 의한 SiC와 Al₂O₃+Y₂O₃의 낮은 반응으로 휘발 성분이 적어 밀도가 증가한 것으로 사료된다.

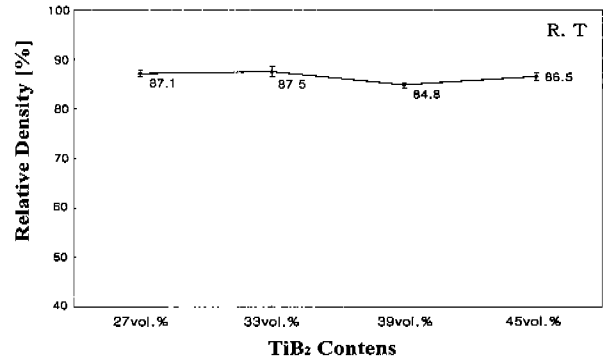
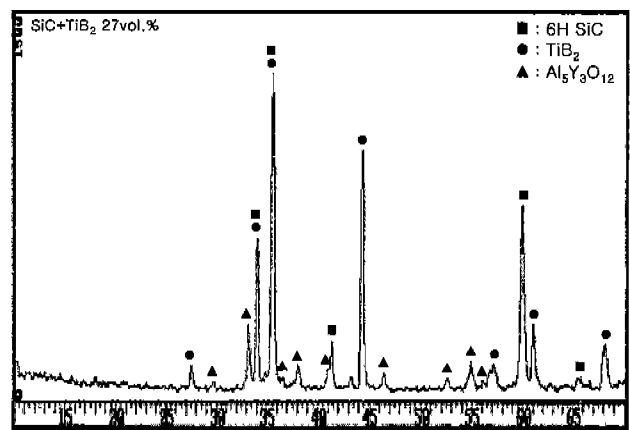


그림 2 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β -SiC+TiB₂의 상대밀도
Fig. 2 Relative density of the β -SiC+TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

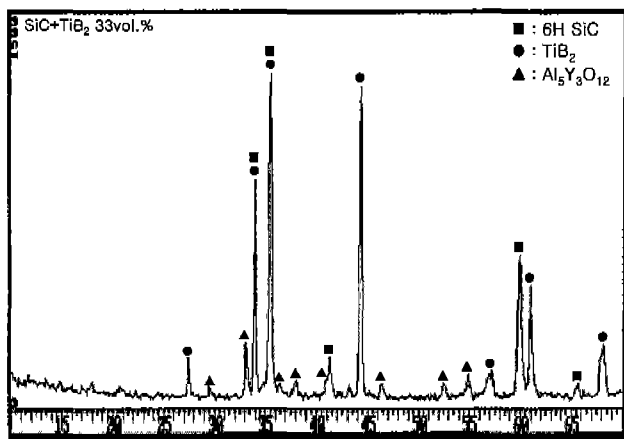
그림 3에 나타난 바와 같이 XRD분석 결과 SiC와 TiB₂의 반응은 나타나지 않고, SiC 기지상에 TiB₂ 입자는 2차상으로 존재하며, 액상 소결 조제인 Al₂O₃와 Y₂O₃는 반응하여 YAG상이 나타나고 있다. 모든 시편의 SiC는 β 상에서 α 상으로의 상전이가 나타나고 있으며, 보통 1950°C 이상에서 일어난다고 보고되어진 상전이가 약 200~350°C 낮은 온도에서도 나타나고 있는 이유는 YAG상의 형성으로 비변형을 재료와 변형을 재료간의 내부에너지 차로 인한 구동력이 SiC 입자의 성장을 야기한 것으로 사료된다.

그림 4에 나타난 바와 같이 취임 강도는 밀도와 같은 경향으로 나타나고 있고, 경도는 일반적인 금속보다 고경도 특성을 가진 세라믹인 SiC의 첨가량이 감소함에 따라 그림 5와 같이 감소하는 경향을 나타내고 있다.

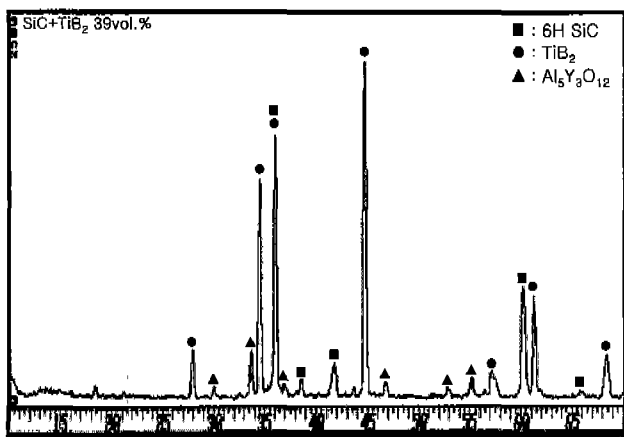
그림 6은 소결체의 파괴거동 SEM사진을 나타낸 것으로 파괴인성 증진기구인 크랙 편향 현상과 가교 형태가 모든 시편에서 나타나고 있는데, 이는 α -SiC($4.36 \times 10^{-6}/\text{C}$ at 20~1000°C)와 TiB₂($8.1 \times 10^{-6}/\text{C}$ at 20~2000°C)[12]의 열팽창계수의 차이로부터 생기는 고유 잔류 응력에 의해 일어난다[13].



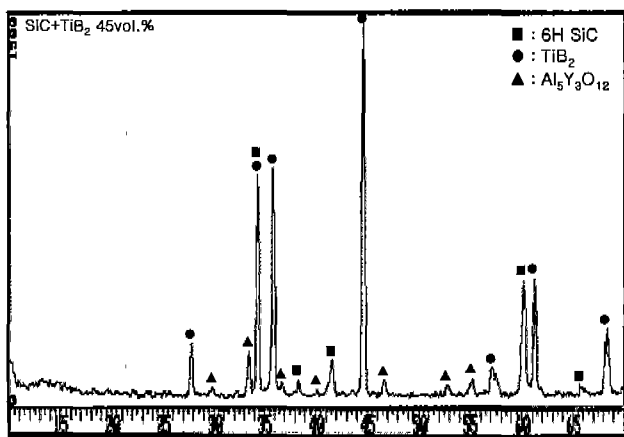
(a) 27ST



(b) 33ST



(c) 39ST



(d) 45ST

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

이러한 현상에 기인하여 파괴인성은 그림 7에 나타난 바와 같이 SiC 단일 소결체에 비해 1.5~2.7배 이상 증가한 값을 나타내고 있으며[14], 39ST일 때 가장 높게 나타나고 있다.

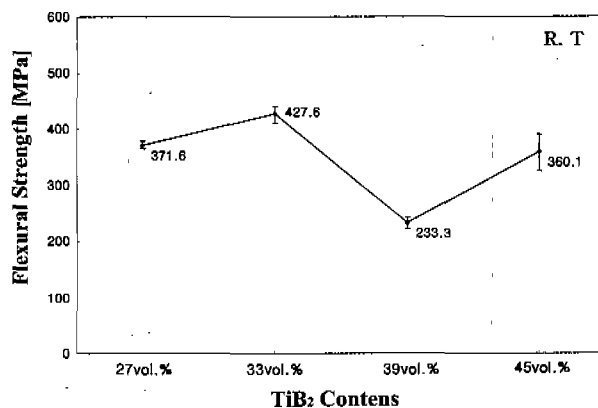


그림 4 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC+TiB₂의 3점 곡강도
Fig. 4 Three-point flexural strength of the β-SiC+TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

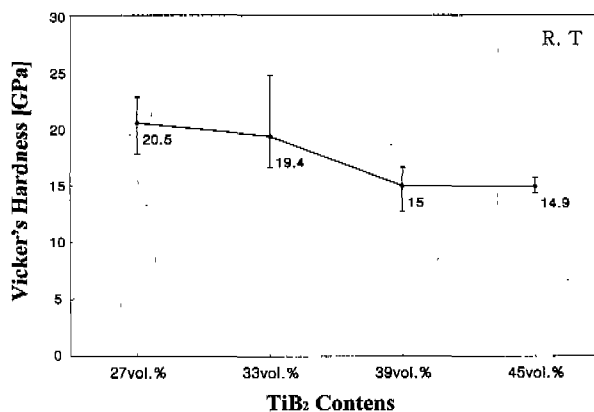
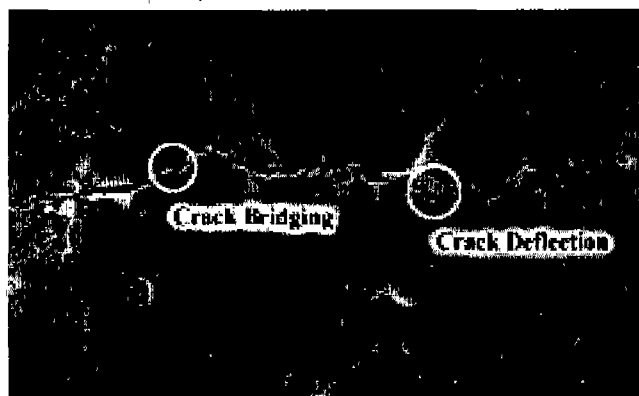
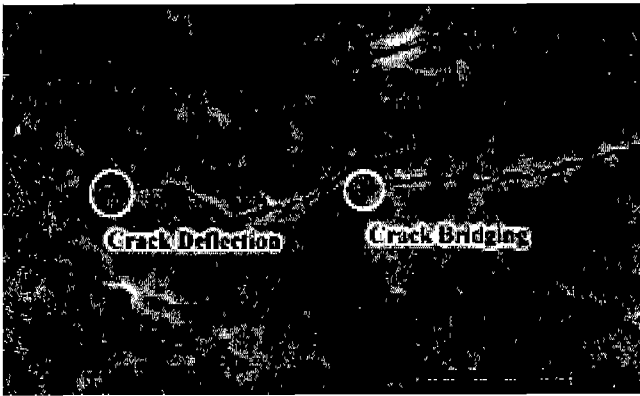


그림 5 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC+TiB₂의 Vicker's 경도
Fig. 5 Vicker's hardness of the β-SiC+TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

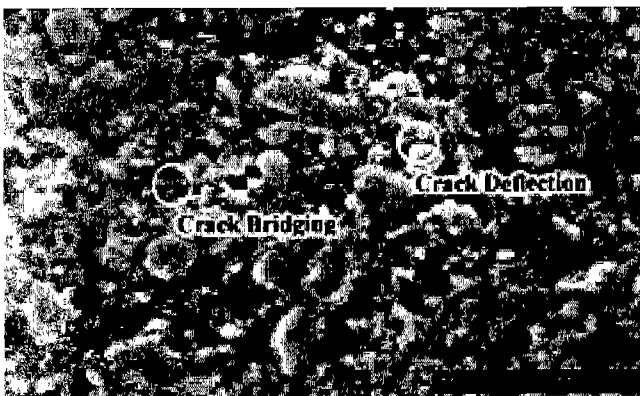
이는 27, 33ST와 같이 TiB₂ 첨가량이 작을 때는 계면보다 2차상의 잔류 응력이 상대적으로 작아 39ST보다 파괴인성이 낮게 나타났으며, 45ST일 때 TiB₂의 과도한 첨가량에 의해 잔류 응력의 증첩이 일어나 파괴인성을 저하시킨 것으로 사료된다.



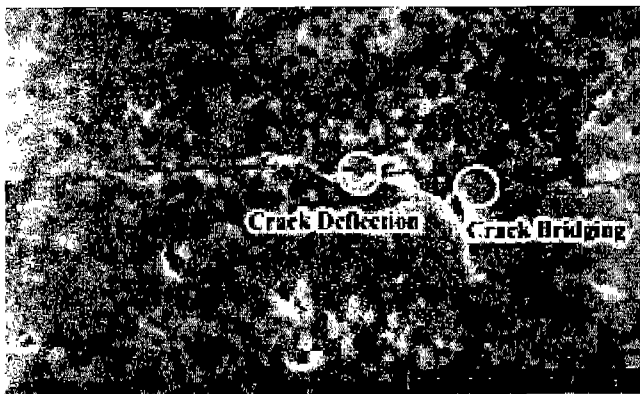
(a) 27ST



(b) 33ST



(c) 39ST



(d) 45ST

그림 6 β -SiC+TiB₂의 파괴거동 SEM사진
Fig. 6 SEM micrographs of crack propagation of the β -SiC+TiB₂

또한 39ST에서는 입계파괴가 많이 일어난 데 비해 27, 33, 45ST에서는 입내파괴가 많이 일어나는 것을 그림 8의 파단면에서 볼 수 있다. 이는 과도한 YAG상의 cluster현상이 일어나 crack이 입계보다는 입내를 통과하여 driving force를 낮추기보다는 오히려 증가시켜 파괴인성이 감소된 것으로 사료된다.

그림 9는 전기저항률에 Log값을 취한 것으로 27ST에서는

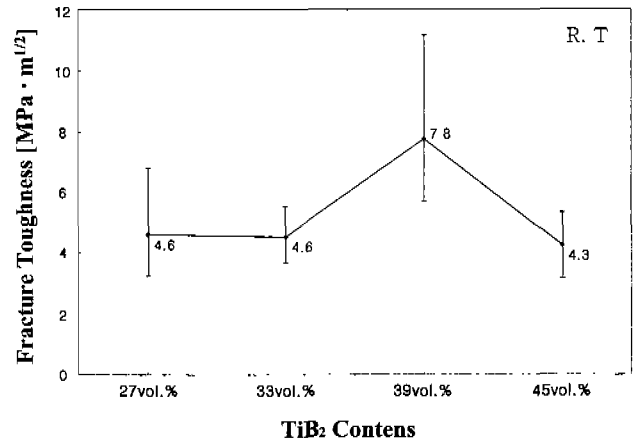
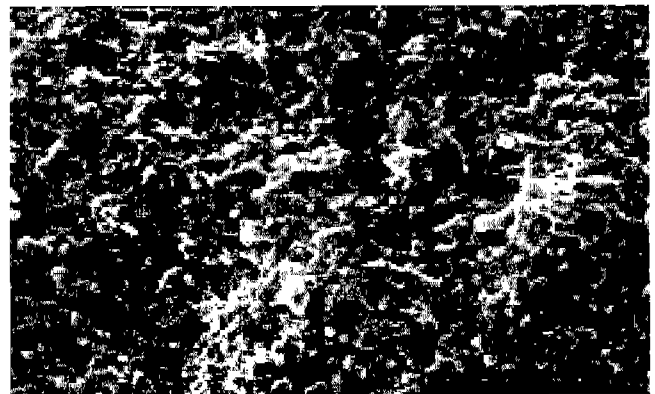
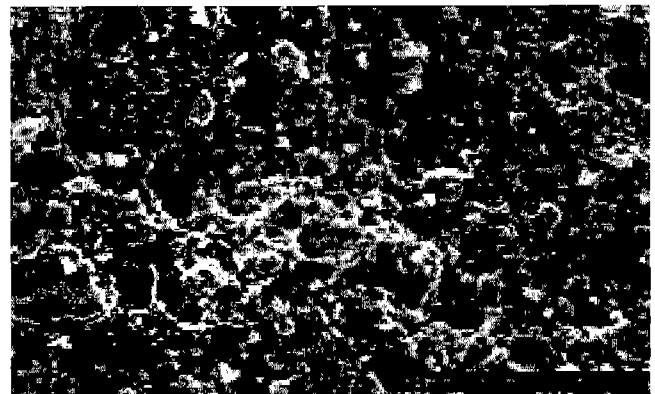


그림 7 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β -SiC+TiB₂의 파괴인성
Fig. 7 Fracture toughness of the β -SiC+TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

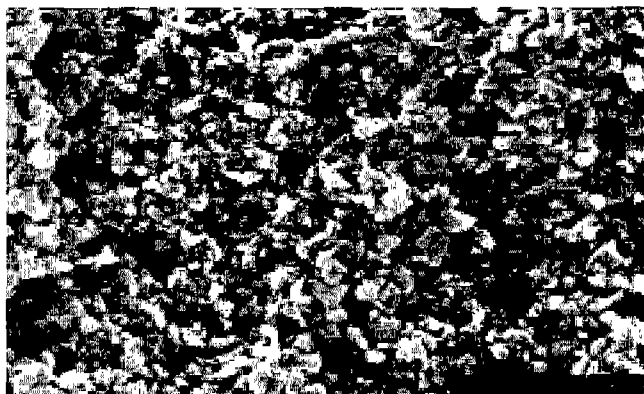
SiC 성질이 지배적으로 나타나 부(-) 특성을 나타내고 있지만, 33, 39, 45ST에서는 천이금속인 TiB₂ 성질이 지배적으로 나타나 정(+) 특성을 나타내고 있다. 저항온도계수는 27ST에서 -1.25×10^{-3} 의 NTCR 특성으로 나타났고, 33, 39, 45ST에서는 각각 2.4×10^{-3} , 3.8×10^{-3} , 3.6×10^{-3} 의 PTCR 특성으로 나타나며 TiB₂ 첨가량이 증가할수록 도전성의 체적분률이 크기 때문에 저항률은 감소하고 있다.



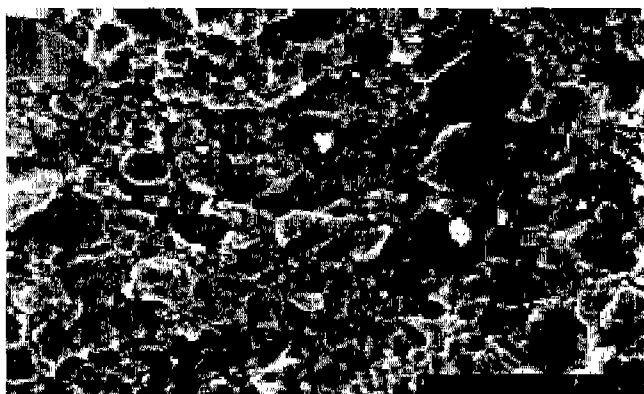
(a) 27ST



(b) 33ST



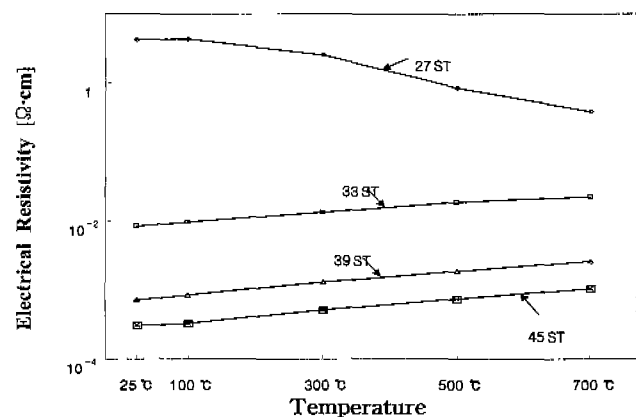
(c) 39ST



(d) 45ST

그림 8 β -SiC+TiB₂의 파단면 SEM사진

Fig. 8 SEM micrographs of fracture surface of the β -SiC+TiB₂



	상온	100℃	300℃	500℃	700℃
27ST	4.23	4.36	2.52	0.84	0.38
33ST	8.35×10^{-3}	9.46×10^{-4}	1.33×10^{-2}	1.83×10^{-2}	2.19×10^{-2}
39ST	7.30×10^{-4}	8.54×10^{-4}	1.29×10^{-3}	1.84×10^{-3}	2.60×10^{-3}
45ST	3.07×10^{-4}	3.33×10^{-4}	5.16×10^{-4}	7.52×10^{-4}	1.05×10^{-3}

그림 9 전기저항률의 온도 의존성

Fig. 9 Temperature dependence of electrical resistivity

이와 같은 결과로 볼 때 27, 33, 45ST 등의 상대밀도가

39ST보다 다소 높게 되어 꺾임 강도는 높게 나타나지만, 파괴인성은 오히려 떨어지고 있다. 따라서 파괴인성이 가장 높고 PTCR 특성을 나타내고 있는 39ST가 저온 및 고온용 도전재료로서 필요한 특성을 지닌 SiC-TiB₂ 복합체 개발을 위한 최적 첨가량으로 사료된다.

4. 결 론

- 1) 상대밀도는 TiB₂를 39vol.% 첨가했을 때 가장 낮게 나타나고 있고, SiC와 TiB₂의 반응은 일어나지 않았으며, SiC는 β 상에서 α 상으로 상전이가 나타났다.
- 2) 경도는 TiB₂의 첨가량이 증가할수록 감소하고, 파괴인성은 TiB₂를 39vol.% 첨가했을 때 $7.8\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 가장 높게 나타났다.
- 3) 전기저항률은 TiB₂를 27vol.% 첨가했을 때 NTCR 특성을 나타내고 있지만 33, 39, 45vol.% 첨가한 시편 모두 PTCR 특성을 나타내고 있다. 저항온도계수는 27vol.%에서 -1.25×10^{-3} 으로 나타났고, 33, 39, 45vol.%등에서는 각각 2.4×10^{-3} , 3.8×10^{-3} , 3.6×10^{-3} 로 나타났다.

본 연구 결과에 의하면 일반적인 SiC 고상소결의 고온가압소결온도보다 약 200 ~ 350℃ 낮은 온도, 즉 1750℃에서 액상소결의 무가압 소결과정을 통하여 제조한 결과 TiB₂를 39vol.% 첨가했을 때 SiC-TiB₂ 세라믹 복합체의 체특성이 좋게 나타나고 있어 저항발열체로서 응용이 가능하다. 특히 SiC 복합체의 취약점인 파괴인성이 $7.8\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 나타나고 있는바 상압소결의 가능성을 보여주고 있다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 원광대학교의 교비지원에 의해서 수행됨.

참고 문헌

- [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" *J. Am. Ceram. Soc., -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.*, 70(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. 735, pp. 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 β -SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering" *Trans. KIEE*. Vol. 49C, NO. 9, pp. 510-515, 2000.
- [7] Yong-Deok Shin, Jin-Young Ju, Mi-Lim Park, "Manufacture and Properties of β -SiC-TiB₂ Composites Densified by Pressureless Annealing" *Trans. KIEE*. Vol. 50C, NO. 5, pp. 221-225, 2001.
- [8] Yong-Deok Shin, Seung-Hyuk Yim, Joon-Tae Song, "Properties of β -SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering." *Trans. KIEE*. Vol. 50C, NO. 6, pp. 263-270, 2001.
- [9] Mi-Lim Park, Chul Whang, Yong-Deok Shin, Dong-Yoon Lee, "Electrical Resistivity of the β -SiC+39vol.%TiB₂ Composites" *KIEEME Annual Spring Conference*, pp. 15-18, 2001.
- [10] 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.
- [11] M. Ramulu and M. Taya, "EDM machinability of SiCw/Al Composites" *Journal of Materials Science*. Vol. 24, pp. 1103-1108, 1989.
- [12] Patricia A. Hoffman, "Thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composite" *M. S Thesis*, Department of Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University, 1992.
- [13] Jürgen Rödel, "Interaction Between Crack Deflection and Crack Bridging" *Journal of the European Ceramic Society*, 10, pp. 143-150, 1992.
- [14] Seung-Hyuk Yim, Yong-Deok Shin, Jin-Young Ju, Se-Woon, Joon-Tae Song, "properties of the β -SiC-TiB₂ Composites with Al₂O₃+Y₂O₃ additives", *Trans. KIEE*. Vol 49C, No 7. pp394-399, 2000.

저 자 소 개



신 용 덕 (辛龍德)

1953년 11월 18일 생. 1983년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1983년~1988년 동대 연구교 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



박 미 립 (朴美琳)

1977년 9월 27일 생. 2000년 원광대 전기공학부(전기전공) 졸업. 2002년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 경신공업(주) 근무.

Tel : 032-580-7146

E-mail : mlpark@kyungshin.co.kr



소 병 문 (蘇秉文)

1964년 1월 22일 생. 1986년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1990년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1998년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(공박). 2001년 12월 ~ 2002년 1월 일본 오사카대학 재료공학과 공동연구원. 현재 국립 익산대

학 전기과 부교수

Tel : 063-840-6622

E-Mail : Bysom@iksan.ac.kr



이 동 윤 (李東潤)

1963년 11월 22일 생. 1987년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1990년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2001년 동 대학원 전기전자공학과 졸업(공박). 1990년~2000년 Intellect, J-Tek, KIST 근무.

2001년3월.~2002년 2월 원광대 전기전자 및 정보공학부 B.K 교수. 현재 중부대학교 정보공학부 전임강사.

Tel : 019-388-6117

E-Mail : dylee-7@hanmail.net