

α -SiC-WC 電導性 세라믹 複合體의 特性에 미치는 無加壓 Annealing 溫度

論 文

53C-5-2

Effect of Pressurless Annealing Temperature on the Properties of α -SiC-WC Electroconductive Ceramic Composites.

辛龍德*·吳祥洙**·朱陣榮***
(Yong-Deok Shin · Sang-Soo Oh · Jin-Young Ju)

Abstract - The composites were fabricated 61vol.% α -SiC and 39vol.% WC powders with the liquid forming additives of 12wt% $Al_2O_3+Y_2O_3$ by pressureless annealing at 1700, 1800, 1900 $^{\circ}C$ for 4 hours. The result of phase analysis of composites by XRD revealed α -SiC(2H), WC, and YAG($Al_5Y_3O_{12}$) crystal phase. The relative density, the flexural strength, fracture toughness and Young's modulus showed respectively the highest value of 99.4%, 375.76Mpa, 5.79Mpa $\cdot m^{1/2}$, and 106.43Gpa for composite by pressureless annealing temperature 1900 $^{\circ}C$ at room temperature. The electrical resistivity showed the lowest value of $1.47 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ for composite by pressureless annealing temperature 1900 $^{\circ}C$ at 25 $^{\circ}C$. The electrical resistivity of the α -SiC-WC composites was all positive temperature coefficient resistance (PTCR) in the temperature ranges from 25 $^{\circ}C$ to 500 $^{\circ}C$.

Key Words : α -SiC, WC, Liquid forming additives, YAG, Annealing temperature, PTCR

1. 서 론

2800 $^{\circ}C$ 의 고용점을 지닌 탄화규소(SiC)는 열화학적으로 안정한 IV-IV화합물 반도체로 열전도성, 열 충격 저항성, 강도와 내산화성이 우수하지만[1], 강한 공유결합성으로 인한 낮은 확산률 때문에 소결 원조제 없이 높은 소결밀도를 얻을 수 없고, 1000 $^{\circ}C$ 이하에서는 전기저항률이 부(負)저항온도 계수이기 때문에 온도 상승과 함께 전류를 억제할 수가 없어 과열이 발생한다[2].

현재는 SiC의 고온가압소결온도(1950~2100 $^{\circ}C$)를 낮추기 위해서 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 이용한 액상소결 방법이 연구되고 있다[3-4]. 액상소결은 강한 휘발성분으로 인해 낮은 밀도값을 보이기 때문에 경도, 격입강도등의 기계적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생한다[5].

Widia로 알려진 WC는 높은 경도, 2870 $^{\circ}C$ 의 높은 용점, 낮은 열팽창계수를 지니고 있으며, 고온에서 매우 안전하기 때문에 높은 경도를 요구하는 절삭공구 및 드릴 등의 재료에 널리 이용되고 있다[6].

본 연구에서는 액상소결의 고온가압 및 무가압 annealing을 통하여 α -SiC계 복합체의 상압가능성, PTCR특성 지닌 세라믹 발열체의 개발 및 양산체제 도입 가능성을 진단하기 위하여 annealing 온도를 SiC의 고온가압소결온도보다 200~400 $^{\circ}C$ 낮은 1700, 1800, 1900 $^{\circ}C$ 로 변화 시켰다.

또한 α -SiC-WC 전도성 복합체의 전기적·기계적특성을 평가할 목적으로 XRD분석, 상대밀도, 격입강도, 경도, 파괴인성, SEM관찰 및 EDM시편을 가공하여 Pauw법[7]으로 전기저항률을 측정하였다.

2. 실험 과정

출발원료는 α -SiC(Sika Tech FCP 13 RTP)와 WC(Taegu Tec Ltd. C-34029)의 혼합비를 61Vol.%, 39Vol.%로 혼합하고, 이 혼합물에 12wt%의 $Al_2O_3+Y_2O_3$ [Al_2O_3 (Showa Chemical Inc.), Y_2O_3 (Aldrich Chemical Company, Inc.)]를 첨가하였다.

이렇게 준비된 시료는 증류수 용액으로 polyurethane jar에서 SiC 불(10, 15, 20 ϕ), 3:4:3 charge을 사용하여 48시간 동안 planetary ball mill 후, 100 $^{\circ}C$ 에서 24시간동안 건조시켰다. 건조된 시료는 60mesh 망체로 체가름하였다.

체가름된 분말을 흑연 몰드에 넣고 흑연 유도가열식 가압소결로[Astro, California]로 argon gas 분위기에서 소결시켰다. 승온 및 냉각 프로그램은 그림 1에 나타내었다.

소결방법은 분당 10 $^{\circ}C$ 로 승온하고, 4시간동안 무가압 annealing한후, 분당 12.8 $^{\circ}C$ 로 냉각 시켰다. 승압은 1000 $^{\circ}C$ 에서 5.5MPa를 주고 1700, 1800, 1900 $^{\circ}C$ 까지 25MPa를 가압하였다.

α -SiC-WC에 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가한 세라믹 복합체의 이론 밀도는 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 아르키메데스법으로 5회 측정된 값의 평균을 취하였다.

소결시편의 상분석은 XRD(D/Max-3B, Rigaku, Inc.)을

* 正 會 員 : 圓光大 電氣電子 및 情報工學部 教授 · 工博

** 學生會員 : 圓光大 電氣工學科 碩士課程

*** 正 會 員 : 圓光大 電氣工學科 博士課程

接受日字 : 2004年 2月 9日

最終完了 : 2004年 3月 10日

이용하여 분석하였고, 미세구조는 각 시편의 격임강도 측정이 끝난 시편의 파단면을 SEM(XL30S FEG, Philips, Inc)을 이용하여 관찰하였다.

강도 측정용 시편의 크기는 3×4×25mm³이며, 표면은 1μm의 diamond paste로 최종 연마후 재료시험기(4204, Instron, Inc.)를 이용하여 cross head speed 0.5mm/min의 조건으로 곡강도 시험법(JIS R 1601)으로 3점 곡강도를 각 시편당 3회 측정하였다.

경도 및 파괴인성 측정은 시편을 0.1μm diamond suspension으로 최종 경면가공한 후 비커스 미소경도시험기[VMT-7, Matsuzawa]를 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 압인법[Indentation Method]으로 측정하였다. 가한 하중은 20kgf, load speed 40μm/sec, 유지시간은 10초로 하였으며, 각 시편당 5회 측정하였다.

경도 및 파괴인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[8] 식으로 계산하였다.

α-SiC-WC 복합체의 전기저항률 로는 ρ는 25~500℃까지 Pauw법으로 측정하여 식 (1)로 계산되었다. Pauw법에 사용된 시편은 선방전가공기를 이용하여 wire-EDM(Electro Discharge Machining)[9]으로 가공되었다.

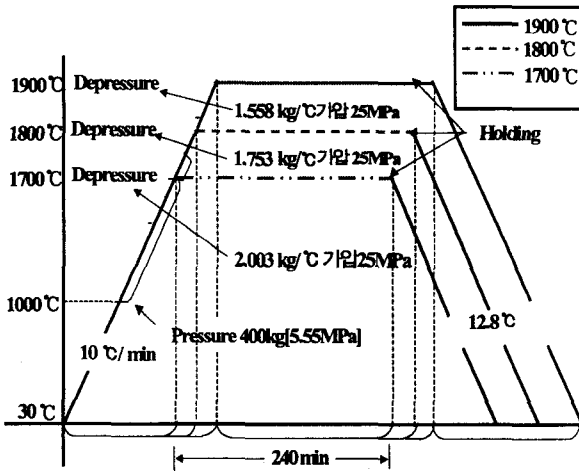


그림 1 시편제조를 위한 승온 및 냉각 프로그램
Fig. 1 Heating & cooling schedule for the preparation of samples

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

R₁과 R₂는 다음과 같이 계산된다.

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

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.

$f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$: 보정계수 (R₁/R₂<1.5이면, f=1)

d : 시편의 두께이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상분석 및 미세구조

그림 2에서 나타난 바와 같이 annealing 온도가 높을수록 상대밀도가 높게 나타나고 있다. 이는 소결과정 중 탄소의 산소에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 Al₂O₃, Y₂O₃ 간의 반응으로 인해 생성되는 Al₂O, Y₂O, SiO, CO등의 휘발성분 때문에 기공이 나타나지만 그림 3에 나타난 바와 같이 annealing 온도가 높을수록 결정립 성장이 일어나 치밀화가 이루어졌기 때문이다.

XRD분석결과 annealing 온도에 따른 X선 회절분석의 변화는 없고, 그 형태는 그림 4과 같다. WC입자는 SiC 지지상에 2차상으로 존재하고 SiC와 WC의 반응은 일어나지 않고 있으며 액상 소결 조제인 Al₂O₃와 Y₂O₃가 반응하여 YAG(Al₅Y₂O₁₂)상이 나타나고 있다. EDX 분석 결과로도 SiC(Hexagonal)와 WC(Hexagonal)가 서로 반응하지 않고 YAG(Cubic)상이 나타나고 있음을 확인 할 수가 있다.

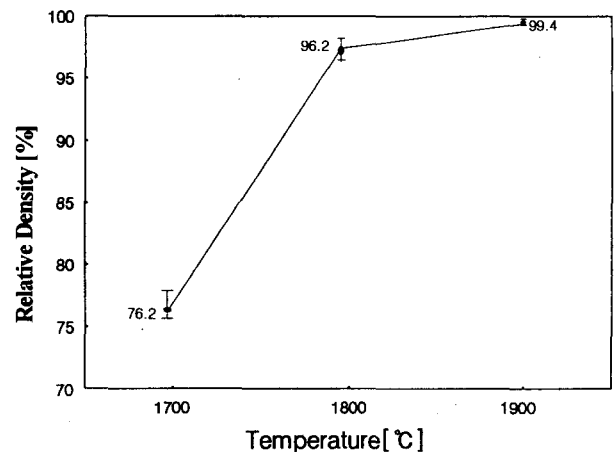
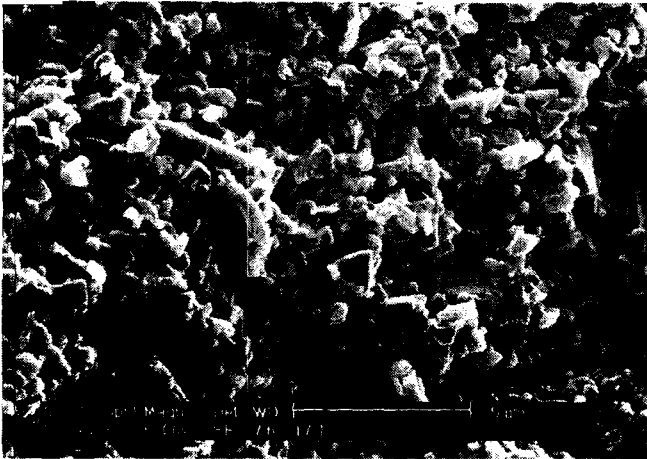


그림 2 Annealing 온도에 따른 α-SiC-WC 복합체의 상대밀도

Fig. 2 Realitve density of the α-SiC-WC composites according to annealing temperature.



(a) 1700°C



(b) 1800°C



(c) 1900°C

그림 3 Annealing 온도에 따른 α -SiC-WC 복합체의 파단면 SEM 사진

Fig. 3 SEM micrographs of the fracture surface of the α -SiC-WC composites according to annealing temperature.

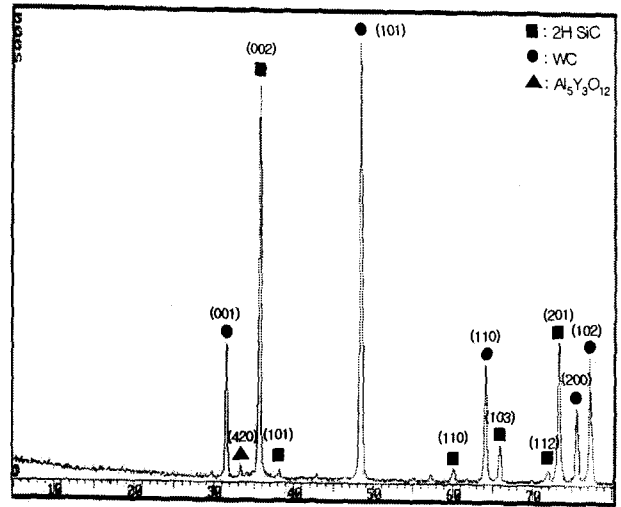


그림 4 Annealing 온도 1900°C때의 α -SiC-WC 복합체의 XRD 분석

Fig. 4 X-ray diffraction analysis of α -SiC-WC composite at annealing temperature 1900°C.

3.1 기계적 특성

그림 5, 6, 7, 8 에 나타난 바와 같이 annealing 온도가 높아질수록 격임강도, Vicker's 경도, 파괴인성, Young's modulus 등 기계적 특성이 밀도와 같은 경향으로 높게 나타나고 있다.

기공은 하중이 가해지는 면적을 감소시키고 응력집중자의 역할을 하므로서 기공이 많을수록 격임강도, Vicker's 경도, 파괴인성등의 기계적 특성에 악영향을 미친다.

실험적으로 기공의 부피분율(P)은 재료의 파단계수 혹은 격임강도 σ_{mr} (modulus of rupture or flexural strength)를 $\sigma_{mr} = \sigma_0 \exp(-nP)$ (σ_0 와 n은 실험상수에 의하여 지수함수적으로 감소시키고, 또 영의계수 혹은 탄성계수 E(young's modulus or modulus of elasticity)를 $E = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2)$ (E_0 는 기공이 없는 재료의 탄성계수)에 의하여 감소시킨다 [10].

그림 9는 α -SiC-WC crack 사진을 나타낸 것으로 파괴인성 증진 기구인 크랙편향현상과 가교 형태가 나타나고 있다. 이는 α -SiC($4.36 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ at 20~2000°C)와 WC($1.42 \sim 2.18 \times 10^{-8}/^\circ\text{C}$ at 0~1727°C)의 열팽창 계수의 차이로부터 생기는 고유잔류응력에 의해 일어나기 때문이다[6,11].

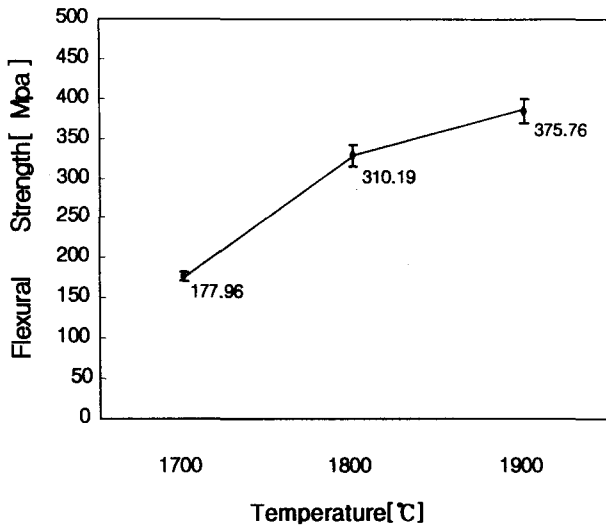


그림 5 Annealing 온도에 따른 α -SiC-WC 복합체의 3점 곡강도
 Fig. 5 Three-point flexural strength of the α -SiC-WC composites according to annealing temperature.

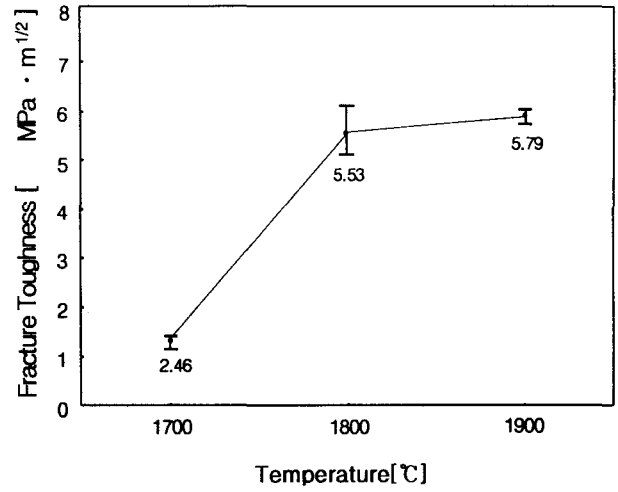


그림 7 Annealing 온도에 따른 α -SiC-WC 복합체의 파괴인성
 Fig. 7 Fracture toughness of the α -SiC-WC composites according to annealing temperature.

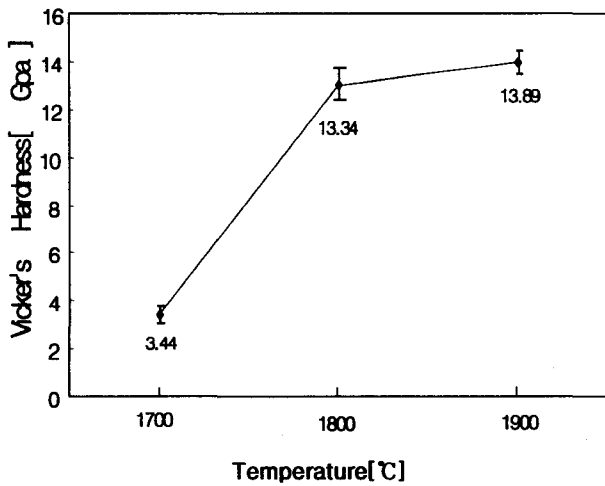


그림 6 Annealing 온도에 따른 α -SiC-WC 복합체의 Vicker's 경도
 Fig. 6 Vicker's hardness of the α -SiC-WC composites according to annealing temperature.

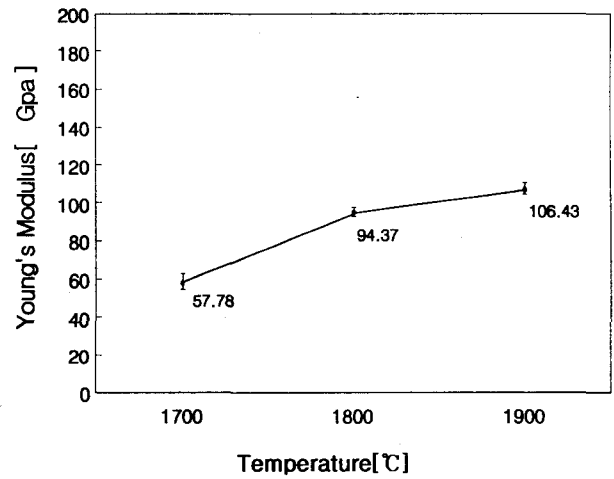
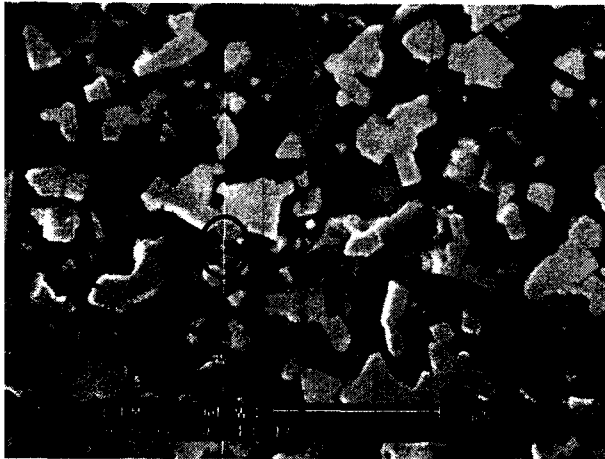
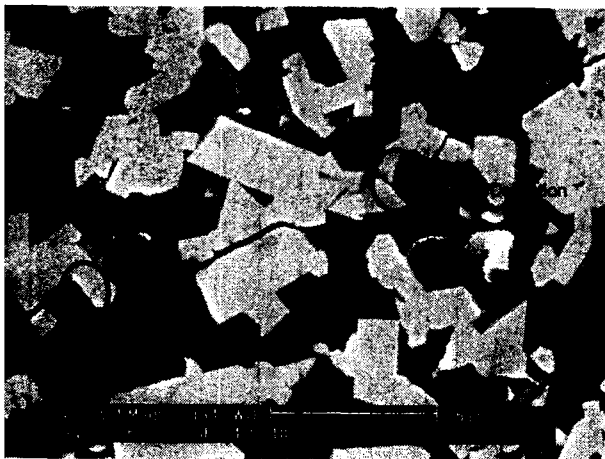


그림 8 Annealing 온도에 따른 α -SiC-WC 복합체의 Young's modulus
 Fig. 8 Young's modulus of the α -SiC-WC composites according to annealing temperature



(a) 1700°C



(b) 1800°C



(c) 1900°C

그림 9 Annealing 온도에 따른 α -SiC-WC 복합체의 crack 사진

Fig. 9 Crack propagation of α -SiC-WC composites according to annealing temperature

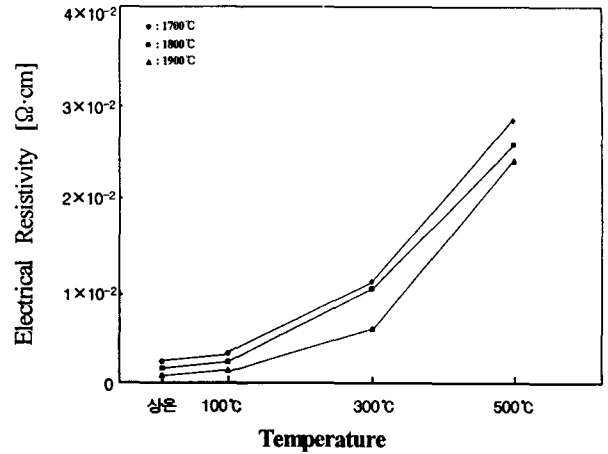


그림 10 Annealing 온도에 따른 α -SiC-WC 복합체의 전기저항률

Fig. 10 Electrical resistivity of the α -SiC-WC composites according to annealing temperature

3.3 전기적 특성

그림 10에 나타난 바와 같이 annealing 온도가 높을수록 전기저항률이 낮게 나타나고 있다. 이는 annealing 온도가 높을수록 결정립이 성장하여 기공이 적어짐으로써 전기저항률이 낮아진 것으로 사료된다. 1700, 1800, 1900°C의 전기저항률은 25°C에서 각각 2.19×10^{-3} , 1.9×10^{-3} , $1.47 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었고, 500°C에서는 각각 2.8×10^{-2} , 2.57×10^{-2} , $2.40 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 시편 모두다 PCTR 특성을 나타내고 있으며 저항온도계수는 2.48×10^{-2} , 2.64×10^{-2} , $3.23 \times 10^{-2} / ^\circ\text{C}$ 로 나타나고 있다.

1900°C에서 소결한 α -SiC-WC 복합체의 특성을 1950°C에서 동일한 방법으로 제조한 β -SiC-ZrB₂ 복합체의 특성 [12]과 비교하면 격임강도, 경도, 파괴인성 등의 기계적 특성은 거의 동일하고 전기저항률은 6.36배(25°C)이상의 값을 나타내고 있다. α -SiC-WC 복합체의 전기저항률이 높은 값을 지닐수록 세라믹 발열체의 필요조건에 적합하다.

1950°C보다 50°C 낮은 온도에서 α -SiC-WC 복합체를 소결함으로써 고온가압소결보다는 상압으로 가면서 온도를 낮추고 양산체제로 가기 위한 본 연구의 목적에 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

α -SiC에 WC 39Vol.% 혼합하고, 이 혼합물에 Al₂O₃+Y₂O₃ 12wt% 첨가하여 1700, 1800, 1900°C에서 소결한 복합체의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) α -SiC와 WC 반응은 나타나지 않고, WC가 2차상으로 존재하면서 α -SiC-WC 복합체의 상대밀도는 annealing 온도 1900°C에서 가장 높게 나타나고 있다.

- 2) 격임강도, Young's modulus, Vicker's 경도, 파괴인성등의 기계적 특성이 annealing 온도 1900°C에서 가장 높게 나타나고 있다.
- 3) 전기저항률은 1700, 1800, 1900°C 시편 모두 PTCR 특성을 나타내고 있으며 저항온도계수는 2.48×10^{-2} , 2.64×10^{-2} , $3.23 \times 10^{-2}/^\circ\text{C}$ 로 나타나고 있다.

이러한 결과로 볼 때 저온 및 고온용 도전 재료로서 PTCR 특성을 지닌 α -SiC-WC 복합체의 개발이 가능 할 것으로 예상되며 PTCR 특성을 지닌 세라믹 발열체의 개발 및 양산 체제 도입이 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 원광대학교 교비연구비에 의해 지원됨.

참 고 문 헌

- 1) Patricia A. Hoffman, "Thermo Elastic Properties of Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composites", M. S Thesis, 1992.
- 2) Hideto Hashiguchi and Hisashi Kimugasa "Electrical Resistivity of α -SiC Ceramics Added with NiO" J.Ceram. Soc. Japan, 102[2], pp. 160-'64, 1994.
- 3) Yong-Deok Shin, Jin-Young Ju, Kwang-soo Choi, Sang-soo Oh, Je-Ho Seo" Effect of Annealing Temperature on the Properties of β -SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites by Spray Dry", *Trans. KIEE*, Vol. 52C, No. 8, pp. 335-341, 2003.
- 4) Do-Hyeong Kim and Chong Hee Kim, "Toughening Behavior of Silicon Carbide with Additions of Ytria and Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 735, pp. 1431-34, 1990.
- 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) Jie Zhang, Joong-Chai Jung, Jong-Hyeon Lee and Chang-Whan Won "Synthesis of WC Powder by Process" *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* Vol.38, No.5 (2000)
- 7) M. Ramulu and M. Taya, "EDM machinability of SiCw/Al Composites" *Journal of Materials Science.* Vol.24, pp. 1103-1108, 1989.
- 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) Yong Deok Shin, "Electric Discharge Machining of Hot-Pressed SiC-ZrB₂ Composites Ceramic", *Trans. KIEE.* Vol. 46, NO. 7, pp. 1062-1067, 1997.

- 10) Wiliam D. Callister Jr., "Materials Science And Engineering An Introduction", Fifth Edition , p.454-455, 2000.
- 11) Jürgen Rödel, "Interaction Between Crack Deflection and Crack Bridging" *Journal of the European Ceramic Society*, 10, pp.143-150, 1992.
- 12) Yong-Deok Shin, Jin-Young, "Properties and Manufacture of the β -SiC-ZrB₂ Composites Densified by Liquid-Phase Sintering" *Trans. KIEE*, Vol. 48C, No. 2, pp. 92-97, 1999.

저 자 소 개



신 용 덕 (辛 龍 德)

1953년 11월 18일 생. 1983년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1983년~1988년 동대 연구 조교 및 강사. 1988년~1990년 계양전기(주) 중앙연구소 차장. 1991년 성균관대 대학원 전기공학과(공박). 1998년 PennState Univ. Visiting Professor. 현재 원광대 공대 전기전자 및 정보공학부 교수
Tel : 063-850-6736
Fax : 063-850-6736
E-mail: ydshin@wonkwang.ac.kr



오 상 수 (吳 祥 洙)

1976년 5월 9일 생. 2002년 원광대 공대 전기전자공학부(전기전공) 졸업. 2002년 8월~현재 동 대학원 전기공학과 석사과정
Tel : 063-850-6736, Fax : 063-850-6736
E-mail : nympe1052@nate.com



주 진 영 (朱 陳 榮)

1974년 5월 16일 생. 1997년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2002년 동 대학원 박사과정 수료. 2002년 1월~현재 한보 NISCO 기술연구소 연구5원
Tel : 031-719-9889
Fax : 031-715-6262
E-mail : nympe@shinbiro.com