

# 무가압 어닐드한 SiC-TiB<sub>2</sub> 전도성 복합체의 특성에 미치는 In Situ YAG의 영향

論 文

57-5-12

## Effects of In Situ YAG on Properties of the Pressureless Annealed SiC-TiB<sub>2</sub> Electroconductive Ceramic Composites

辛龍德<sup>†</sup> · 朱陣榮<sup>\*</sup> · 高台憲<sup>\*\*</sup>  
(Yong-Deok Shin · Jin-Young Ju · Tae-Hun Ko)

**Abstract** - The composites were fabricated 61[vol.%]  $\beta$ -SiC and 39[vol.%] TiB<sub>2</sub> powders with the liquid forming additives of 8, 12, 16[wt%] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a sintering aid by pressureless annealing at 1650[°C] for 4 hours. The present study investigated the influence of the content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintering additives on the microstructure, mechanical and electrical properties of the pressureless annealed SiC-TiB<sub>2</sub> electroconductive ceramic composites. Reactions between SiC and transition metal TiB<sub>2</sub> were not observed in the microstructure and the phase analysis of the pressureless annealed SiC-TiB<sub>2</sub> electroconductive ceramic composites. Phase analysis of SiC-TiB<sub>2</sub> composites by XRD revealed mostly of  $\alpha$ -SiC(6H),  $\beta$ -SiC(3C), TiB<sub>2</sub>, and In Situ YAG(Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>). The relative density of SiC-TiB<sub>2</sub> composites was lowered due to gaseous products of the result of reaction between SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. There is another reason which pressureless annealed temperature 1650[°C] is lower 300~450[°C] than applied pressure sintering temperature 1950~2100[°C]. The relative density, the flexural strength, the Young's modulus and the Vicker's hardness showed the highest value of 82.29[%], 189.5[Mpa], 54.60[Gpa] and 2.84[Gpa] for SiC-TiB<sub>2</sub> composites added with 16[wt%] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives at room temperature. Abnormal grain growth takes place during phase transformation from  $\beta$ -SiC into  $\alpha$ -SiC was correlated with In Situ YAG phase by reaction between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive during sintering. The electrical resistivity showed the lowest value of 0.0117[ $\Omega \cdot \text{cm}$ ] for 16[wt%] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives at 25[°C]. The electrical resistivity was all negative temperature coefficient resistance (NTCR) in the temperature ranges from 25°C to 700[°C]. The resistance temperature coefficient of composite showed the lowest value of  $-2.3 \times 10^{-3} [^{\circ}\text{C}]^{-1}$  for 16[wt%] additives in the temperature ranges from 25[°C] to 100[°C].

**Key Words** : YAG(Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>), Liquid-Phase-Sintered(LPS), Electroconductive ceramic composite, PTCR, Transition metal TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>

### 1. 서 론

SiC는 꺾임강도, 경도, 화학적 안정성과 산화, 열충격 저항성등과 같은 많은 우수한 고온특성을 지녔지만[1], Si-C 강한 공유결합과 낮은 자기확산계수 때문에 소결조제 없이 높은 소결밀도를 얻을 수 없다[1-2]. 1,000[°C]이하에서는 전기저항률이 부(負)저항온도계수이기 때문에 온도 상승과 함께 전류를 억제할 수가 없어 과열이 발생한다[2].

SiC 소결은 소결조제로써 aluminum, boron과 carbon을 사용하여 고상소결법으로 1,950~2,100[°C]에서 제조되지만 소결온도가 너무 높다는 단점을 가지고 있다[3-5]. 이러한 단점을 개선하기 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 회토류 산화물을 첨가하여 고상소결온도보다 상대적으로 200~300[°C] 낮은 액상소결(Liquid-Phase-Sintering, LPS)법이 현재 많이 연구되고 있다[6-9]. LPS법은 용해-재응고 과정을 통하여

elongated SiC grain으로 성장되면서  $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC상 변화가 일어나게 된다[4, 10-14]. LPS-SiC의 액상은 소결과 냉각시에 입계에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>로부터 결정화되며 가끔 amorphous films가 나타나기도 한다[7]. 입계의 amorphous films은 aluminum-boron-carbon 소결조제와 열처리에 따라 변하고 소결조제 중 Al상이 많으면 Al상 입계 film이 결정화되고 소결조제로부터 결정화에 따라 다르게 나타난다고 Xiao Feng Zhang등이 보고하였다[15-18].

천이금속의 붕화물인 TiB<sub>2</sub>는 일반적으로 2,980[°C][19]의 고용점, 높은 경도, 우수한 내산화성, 열충격 저항, 열전도도 및 금속적인 도전성을 지녔지만, 공유결합으로 인한 저확산계수로 고온의 소결온도와 오랜 시간이 요구되고 치밀화의 속도가 느리며 낮은 가공성 등의 부족점이 문제가 된다[2, 6, 12, 19-20]. 순수 TiB<sub>2</sub> 단일체는 가역적인 현상이기는 하지만 400[°C]에서부터 산화가 일어나고[21] 1,000[°C]까지는 산화에 의한 질량변화가 포물선이며 표면에 TiO<sub>2</sub>와 액상의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성된다. 산화 후 냉각되면 산화층과의 열팽창 계수차이로 크랙이 발생되고 1,000[°C]이상에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 gas가 되며 표면에는 TiO<sub>2</sub> 결정상만이 층으로 형성된다[22-23]. SiC를 첨가하면 붕 규산염 유리가 외부표면에 형성되고 계

\* 正會員 : 工科大學 電氣工學科 博士課程

\*\* 學生會員 : 工科大學 電氣工學科 碩士課程

† 교신저자, 正會員 : 工科大學 電氣工學科 教授 · 工博

E-mail : ydshin@wonkwang.ac.kr

接受日字 : 2008年 2月 4日

最終完了 : 2008年 4月 18日

면의 산화반응을 향한 시편 내부로의 침투를 저지하게 되어 훨씬 더 효과적인 산화저항이 나타나기 때문에 1,300[°C]까지도 안전한 내산화 특성을 갖게 된다[24-25].

액상소결조제는 입자의 경계에서 물질의 확산을 가속화시키면서 상대밀도 증진을 가져오기도 하지만 강한 휘발성분으로 인한 저밀도 때문에 경도, 꺾임강도 등의 기계적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생한다[7, 12-14, 26-29]. 문헌[2, 6, 12]에서 발표한 전기전도성 복합체 SiC-TiB<sub>2</sub>는 1,800[°C]의 고온가압소결법을 사용하여 제조한 것으로 제조단가가 높다는 등의 문제점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 LPS를 위한 소결조제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 8, 12, 16[wt%]씩을 각각 첨가하여 SiC-TiB<sub>2</sub> 복합체를 1,650[°C] 온도로 무가압 annealing 소결하였다. SiC-TiB<sub>2</sub> 복합체의 특성을 평가할 목적으로 XRD분석, 상대밀도, 꺾임강도, Young's Modulus, 경도, 파단면의 SEM 및 전기저항률에 대하여 조사하였다. 이에 따른 최적 설계요소와 제조기법을 찾고 고온가압소결법에 비해 제조단가가 낮으며 대량생산 시스템인 상압소결가능성을 진단하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편제조

본 실험에서 사용된 출발원료는 β-SiC(Grade BF12, H. C. Starck Inc, Germany)에 TiB<sub>2</sub>(Grade C, H. C. Starck Inc, Germany)의 혼합비를 39[vol.%]로 혼합하고, 이 혼합물에 8, 12, 16wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[6 : 4 mixture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Showa Chemical Inc, Japan), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich Chemical Company, Inc, USA)]를 첨가하였다. 이렇게 준비된 분말을 아세톤과 SiC 볼을 이용하여 잘 혼합시킨 후 건조시키고, 건조된 시료는 argon gas 분위기에서 소결시켰다. 소결과정은 그림 1에 나타내었다.

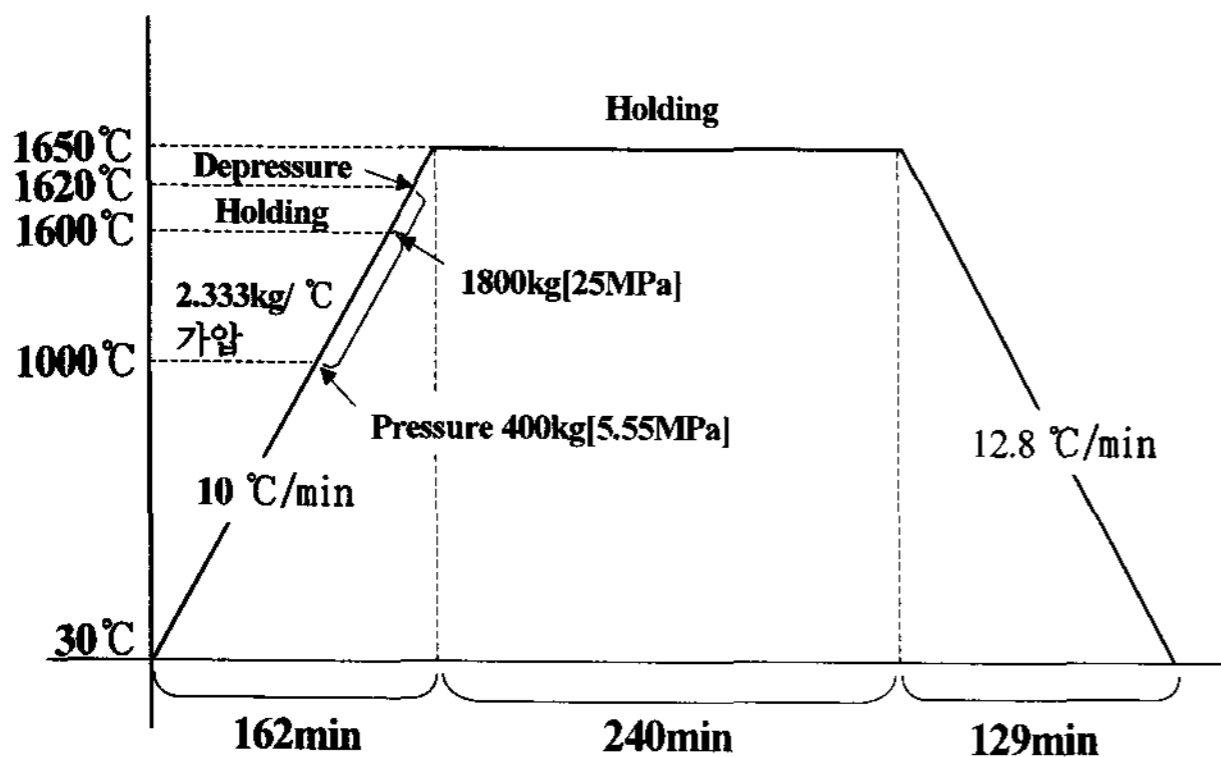


그림 1 승온 및 냉각 프로그램  
Fig. 1 Heating & cooling schedule

### 2.2 물성 측정

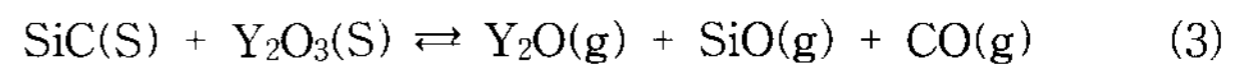
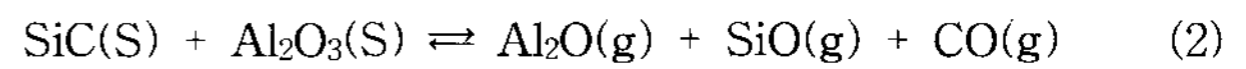
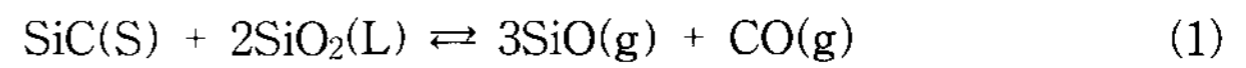
β-SiC-TiB<sub>2</sub>에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 Archimedes법으로 측정하였다. 소결시편의 상분석은 XRD(PW1700 system, Philips, U.S.A.)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 각시편의 꺾임강도 측정이 끝난 시편의 파

단면을 SEM (JSM-840A Jeol, Japan)를 이용하여 관찰하였다. 꺾임강도는 3점 곡강도를 각 시편당 3회 측정하였고, 경도측정은 비커스 미소경도시험기(Matsuzawa, Model DVK-2, Japan)를 이용하여 Vicker's 압인법(Indentation Method)으로 측정하였다. 시편에 가한 하중은 10[kgf], 40 [μm/sec], 유지시간은 10초로 하였으며, 각 시편당 5회 측정하였다. 전기 저항률은 25[°C]에서 700[°C]까지 2단자법으로 시편당 350회를 측정하여 전기저항률을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 상대밀도

LPS의 첨가소결조제, 분위기와 열처리 제어에 따라 입계의 구조와 결정화가 다르게 나타나고 미세구조의 치밀화와 기계적, 전기적 제 특성을 증진시킬 수가 있다. 입계에 형성된 amorphous film이나 결정화에 따라 bulk 세라믹의 고온 특성에 강하게 영향을 미친다고 잘 알려져 있다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량은 SiC와의 반응으로 식 (1)에서 식 (3)과 같은 액상 반응식이 나타나는데 식(1)과 (2)의 현상은 두드러지지만, 식(3)은 거의 일어나지 않는다.



위의 반응식으로 인해 생성되는 Al<sub>2</sub>O, YO, SiO, CO등의 휘발성 성분이 기공형성을 초래할 수 있고 입계상의 In situ YAG(Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)상이 형성될 수도 있다. 이중 가장 많은 휘발성 성분은 Al이고 annealing에 따라서 유리상과 In situ YAG상을 용융시킨다. SiO<sub>2</sub>는 SiC에 항상 포함되어 있기 때문에, 액상선과 공정선은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 상평형도에 따라서 변하며 치밀화와 최종 미세구조에 영향을 미친다[7, 13-14, 26-27]. 상대밀도는 그림 2에 나타난 바와 같이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 높게 나타나고 있다.

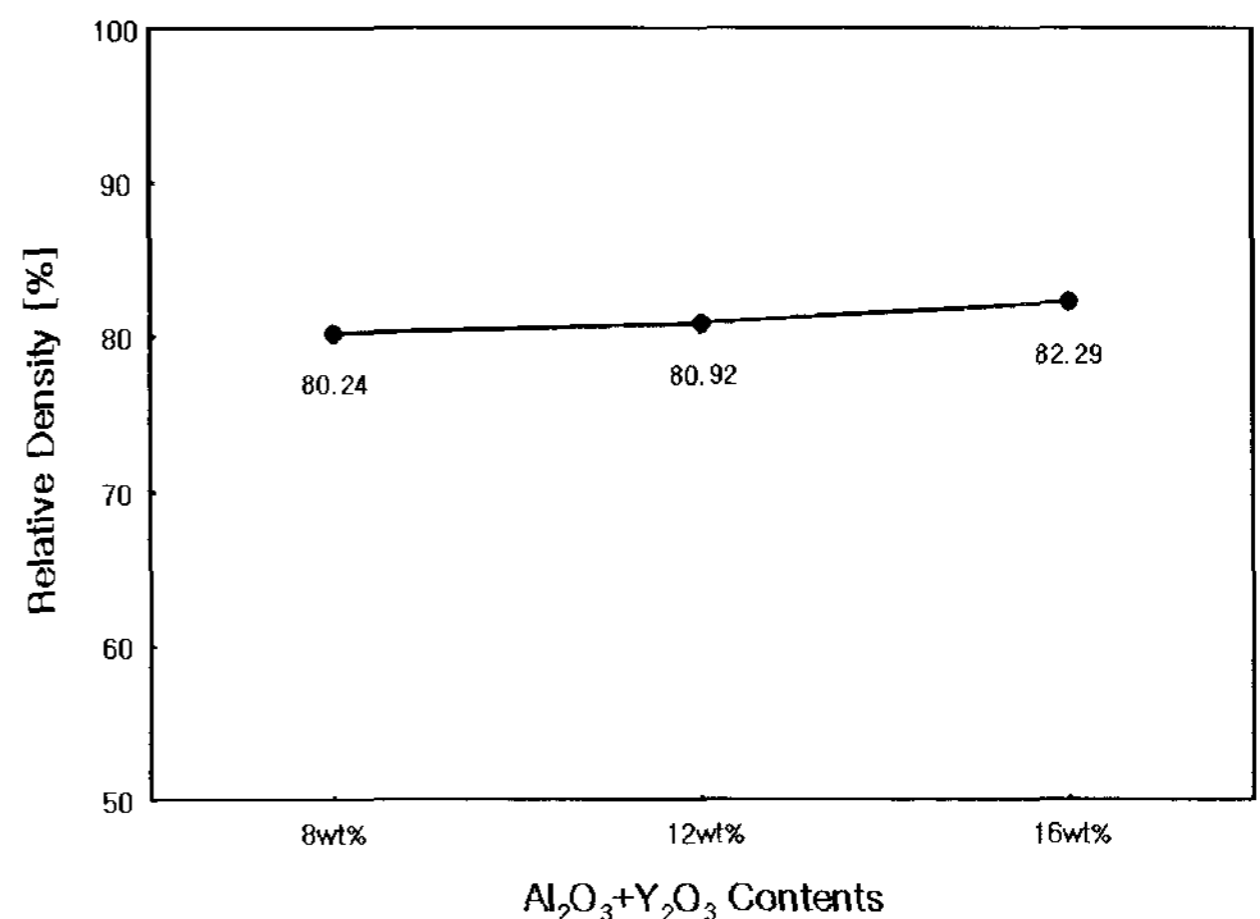


그림 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양의 변화에 따른 SiC-TiB<sub>2</sub>의 상대 밀도  
Fig. 2 Relative density of the SiC-TiB<sub>2</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

이것은 소결과정 중 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인하여 식 (1)과 (2)에서 나타난 바와 같이 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 반응으로 인해 생성되는 Al<sub>2</sub>O, SiO, CO등의 성분이 휘발됨에 따라 나타난 기공을 표 1의 EDS분석에서 나타나듯이 In situ YAG상이 형성되어 기공을 채워줌으로써 밀도가 증가하였다.

표 1 EDS 분석  
Table 1 EDS Analysis

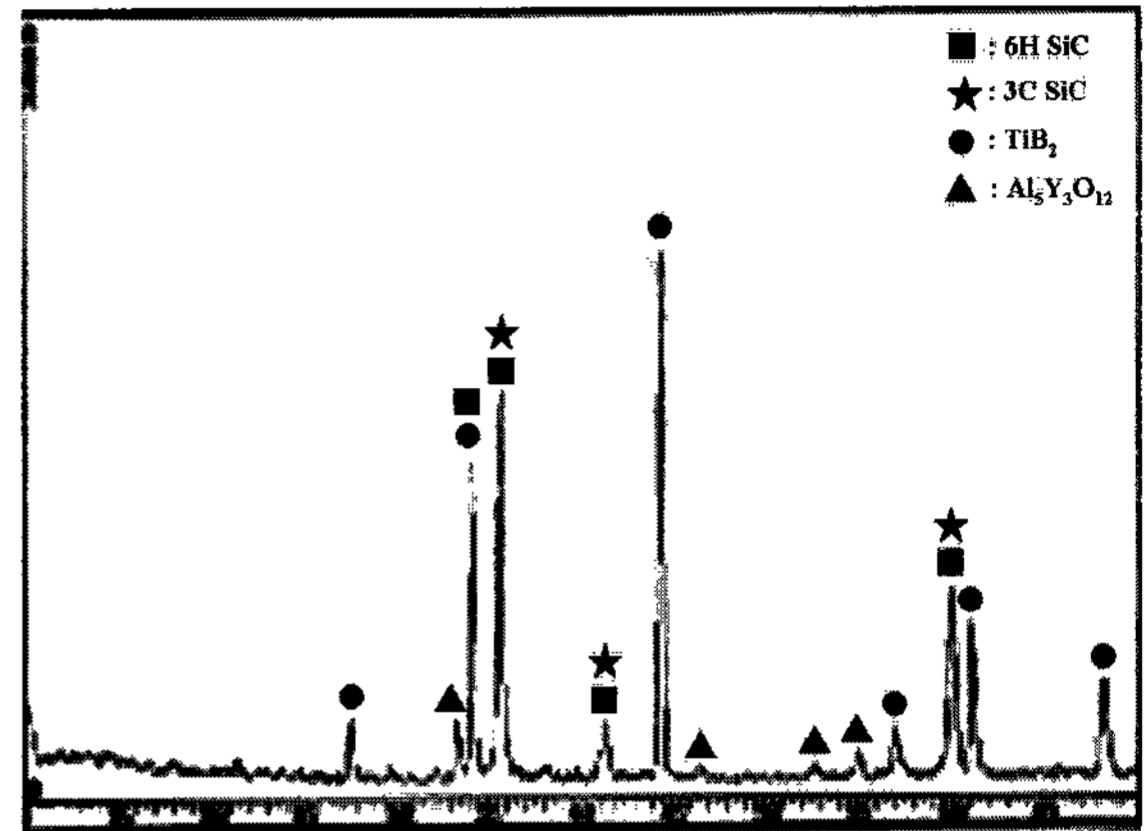
Eelement	[wt%]		
	8[wt%]	12[wt%]	16[wt%]
C	32.25	31.59	33.25
O	8.22	7.29	7.96
Al	2.98	3.36	3.65
Si	33.58	34.57	30.64
Y	2.73	3.46	3.63
Ti	20.24	19.73	20.87
Total	100.00	100.00	100.00

그림 3의 XRD분석에서도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 In situ YAG상의 intensity가 강하게 나타나고 있음을 알 수가 있는데, 치밀화의 mechanism은 소결조제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>사이에서 공정액이 형성되어 액상소결이 이루어지기 때문이다. LPS-SiC에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량 중 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 [wt%]가 높을수록 치밀화가 떨어지게 되어 꺾임강도 등의 기계적 제 특성이 낮아진다고 보고되었다[14]. 소결조제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가로 3중 이상의 grain접합의 입계에 형성된 Perovskite와 같은 orthorhombic 결정구조인 In situ YAlO<sub>3</sub>(YAP : 열팽창 계수는 a축 9.5×10<sup>-6</sup>/[°C], b축 4.3×10<sup>-6</sup>/[°C], c축 10.8×10<sup>-6</sup>/[°C])의 준안정상태가 입계상의 grain boundary films로 나타나기도 하지만 소결조제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 있는 상태에서 1,418±7[°C]에서 고상인 YAG상으로(열팽창 계수는 8.0×10<sup>-6</sup>/[°C]) 변태된다[10, 30]. 1,702±7[°C]공정온도와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 77[mol%], Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23[mol%]의 혼합조성비에서 준안정 공정반응의 상평형도가 이루어지고 In situ YAG의 융점은 1,940±7[°C]로 안정적이지만 In situ YAlO<sub>3</sub>의 융점은 액상선에서는 1934±7[°C], peritectic 반응에서는 1,916±7[°C]로 일치되지 않는다고 보고되었다[30]. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 고온에서 진공이나 공기 중에서 안정적이지만 SiC matrix상에 있으면 반응하여 휘발성 성분에 의한 기공을 발생시키기도 한다.

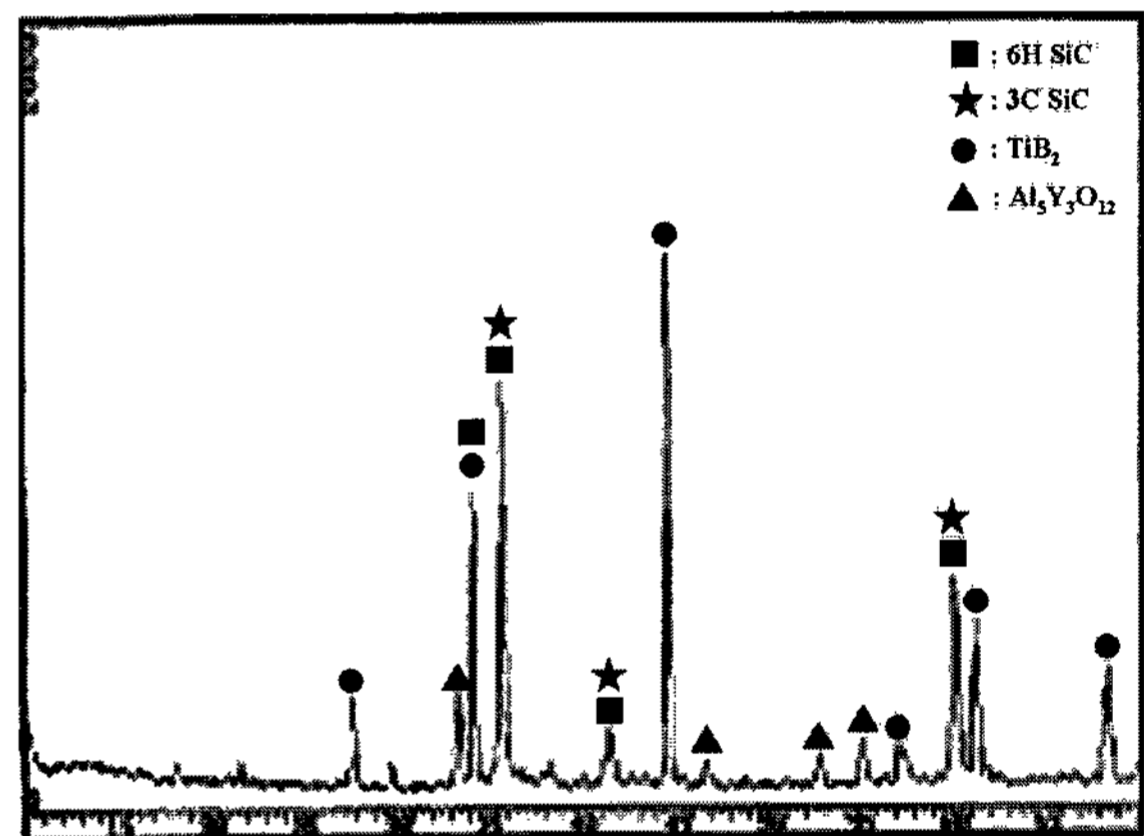
SiC는 입방정계의 β-SiC와 육방정계 및 능면정계인 α-SiC의 2가지 종류로 대별 할 수 있다. 결정구조의 기본은 SiC<sub>4</sub> 4면체 및 CSi<sub>4</sub> 4면체이며 Si와 C는 서로 등가 관계에 있다. SiC의 소결체의 대부분은 3C, 2H, 4H, 6H, 15R의 5종류의 동질이상 중 어느 한개 이상으로 되어있다. β형은 1,500~1,600[°C] 저온영역에서 생성하는 반면, α형은 생성온도 범위가 넓고, 통상 1,800~2,000[°C]이상 고온영역에서 생성하는 고온안정형이다. β형은 1,800~2,000[°C]에서 α형으로 불가역적으로 상전이 변태를 개시하므로 소결시 온도제어가 충분히 요구된다[28, 31-32]. 3C의 SiC는 rhombohedral 15R, hexagonal 6H-SiC와 비교하여 준안정성으로 고온에서 β→α

-SiC의 상전이 변태가 일어난다[31-32].

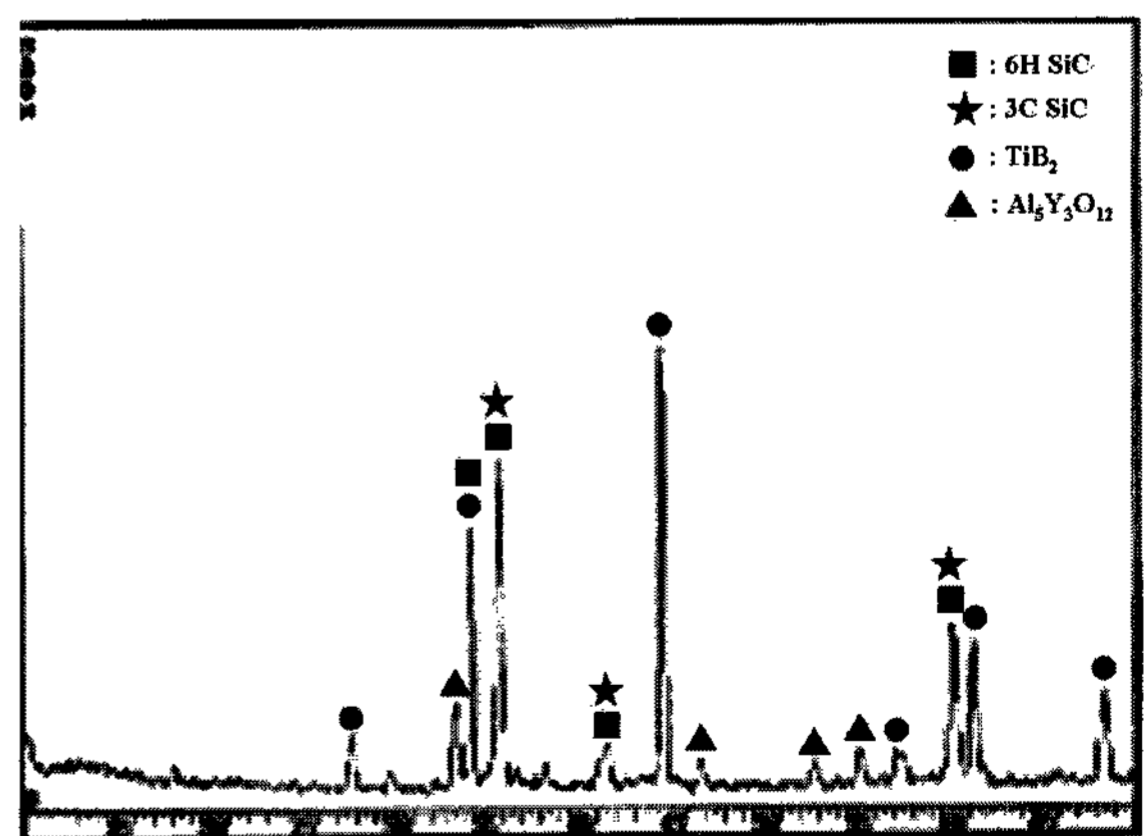
그림 3에서 나타난 바와 같이 XRD분석결과 TiB<sub>2</sub>입자는 SiC matrix상에 제2차상으로 존재하고 SiC와 TiB<sub>2</sub>의 반응은 일어나지 않았으며 액상소결을 위해 소결조제로 첨가한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 액상반응하여 In Situ YAG상이 소결조제의 첨가량이 증가할수록 intensity가 강하게 나타나고 있다.



(a) 8wt%



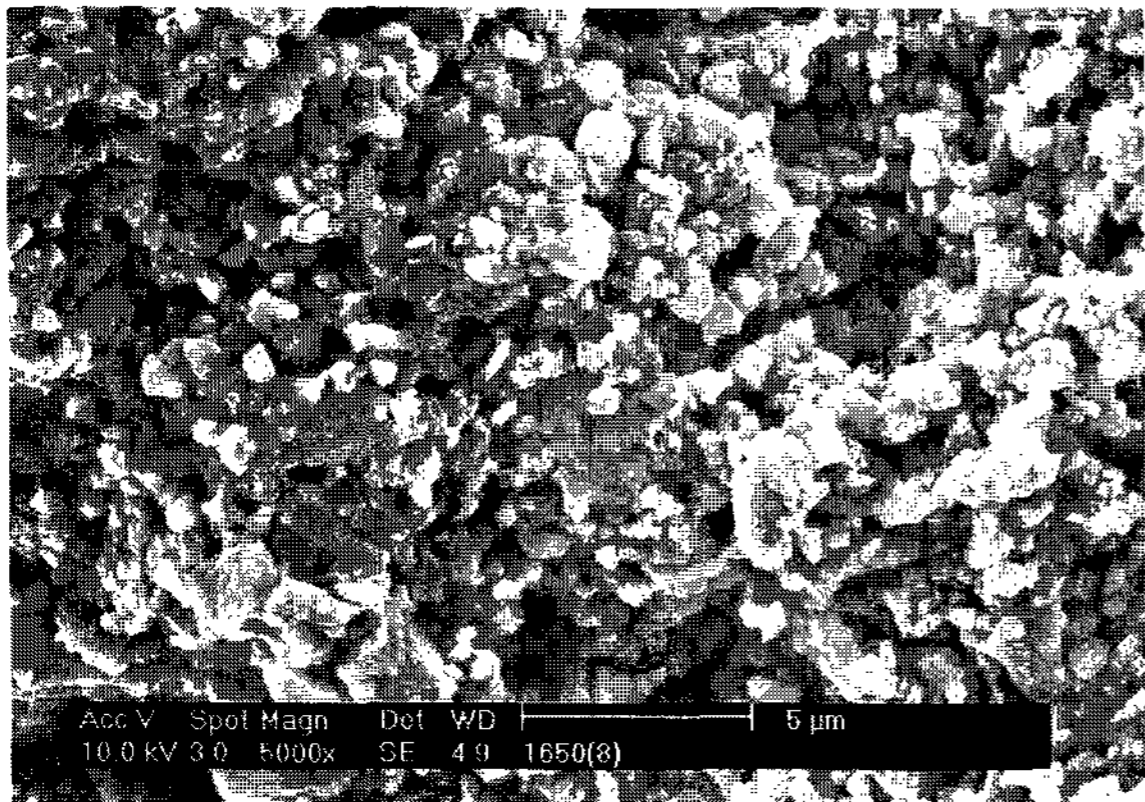
(b) 12wt%



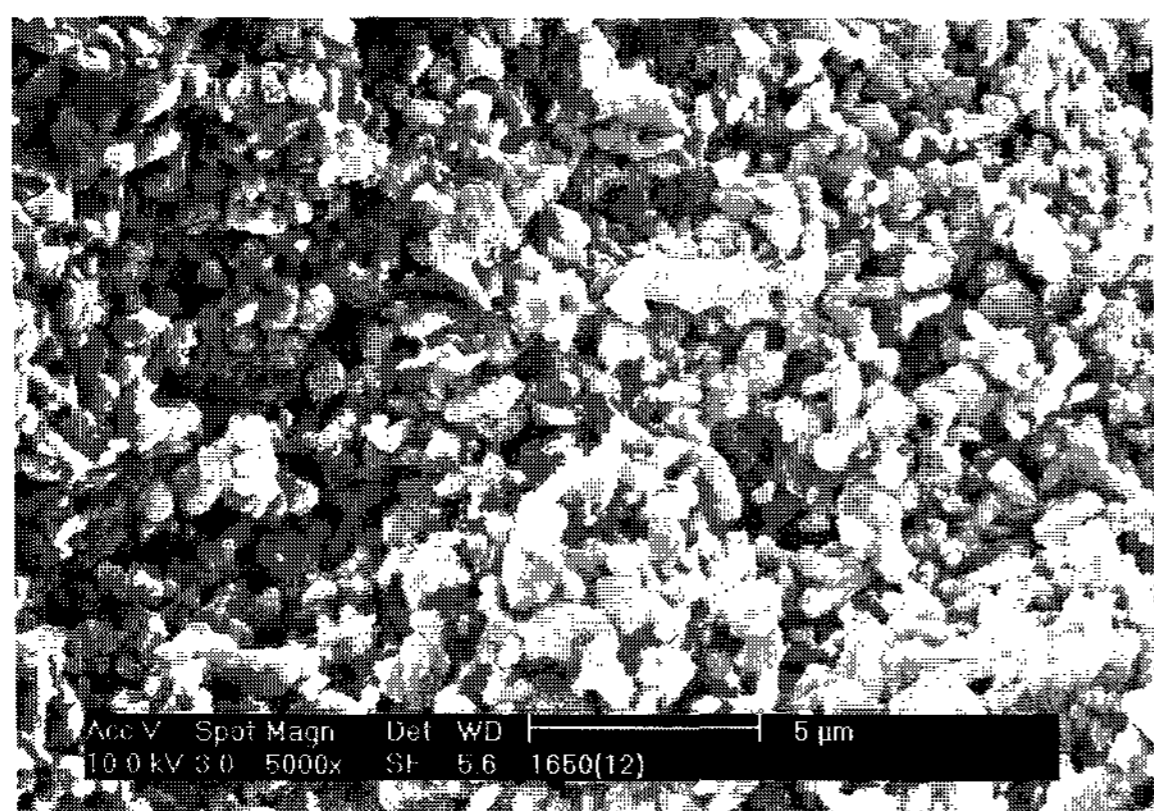
(c) 16wt%

그림 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양의 변화에 따른 SiC-TiB<sub>2</sub>의 XRD 분석  
Fig. 3 X-ray diffraction analysis SiC-TiB<sub>2</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

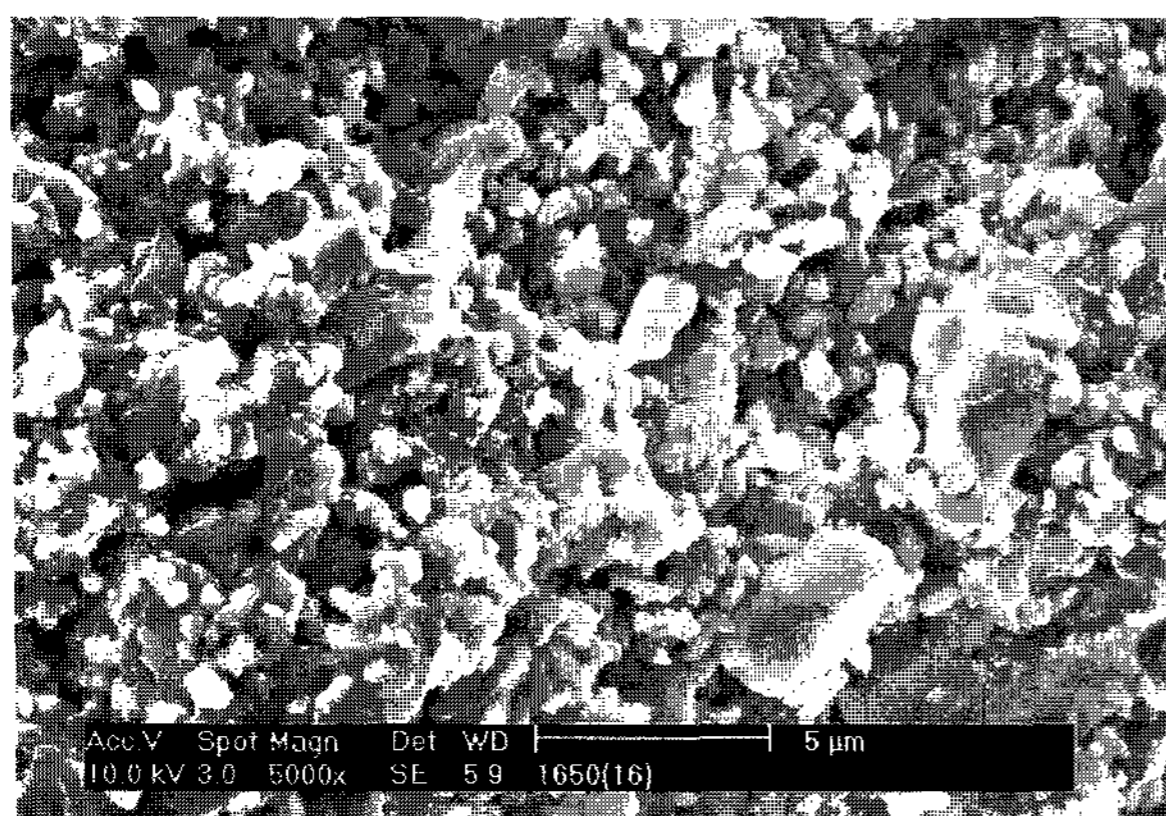
In Situ YAG상은 annealing동안 plate-shaped 또는 elongated 형태로 grain 성장을 가속시켜 거칠어진 미세구조가 된다[4, 13-14, 26-28, 33-35]. SiC는 주로 6H polytype으로 변하여  $\beta$ 상에서  $\alpha$ 상으로의 상전이가 나타나고 있다. 이것은 SiC elongated grain의 성장이  $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC로 상전이 변태와 직접적으로 관계가 있음을 의미하기 때문이다.



(a) 8wt%



(b) 12wt%



(c) 16wt%

그림 4  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 양의 변화에 따른 SiC-TiB<sub>2</sub>의 파단면의 미세 구조

Fig. 4 SEM micrograph of the fracture surface of SiC-TiB<sub>2</sub> with  $Al_2O_3+Y_2O_3$  contents

그림 4의 꺾임강도 측정이 끝난 시편 파단면의 미세구조에 나타난 바와 같이 소결조제  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 입계에 In Situ YAG상이 많고 기공이 적으며 grain이 미세하게 약간 성장하였지만, SiC elongated grains로 크게 변태되지는 않고 있다. 이것은 소결온도가 일반적인 고온가압소결온도보다 300~450[°C] 상대적으로 낮은 1,650[°C]에서 annealing되었기 때문이라고 생각된다.

### 3.2 꺾임강도 및 Young's Modulus

그림 5에 나타난 바와 같이 실온에서의 꺾임강도 114.2~189.5[MPa]은 기공없는 각각의 단일상 SiC, TiB<sub>2</sub>의 350~500[Mpa]와 350~575[Mpa] 값보다는 낮게 나타나고 있다[8, 19, 36-37]. 꺾임강도는 열처리와 밀접한 grain 성장과 관계가 있고 문헌에서[38-40] 보고된 바와 같이 annealing을 통하여 plate-shaped 또는 elongated 형태로 grain 성장을 가속시켜 미세구조가 거칠어지면 파괴인성은 증가하지만 꺾임강도는 낮아진다. 제2차상의 성분 TiB<sub>2</sub>와 적절한 annealing이 이루어지면 grain의 과성장이 나타나지 않아 미세구조가 보다 단단해 보이면서 꺾임강도가 낮아지는 것을 억제할 수 있다.

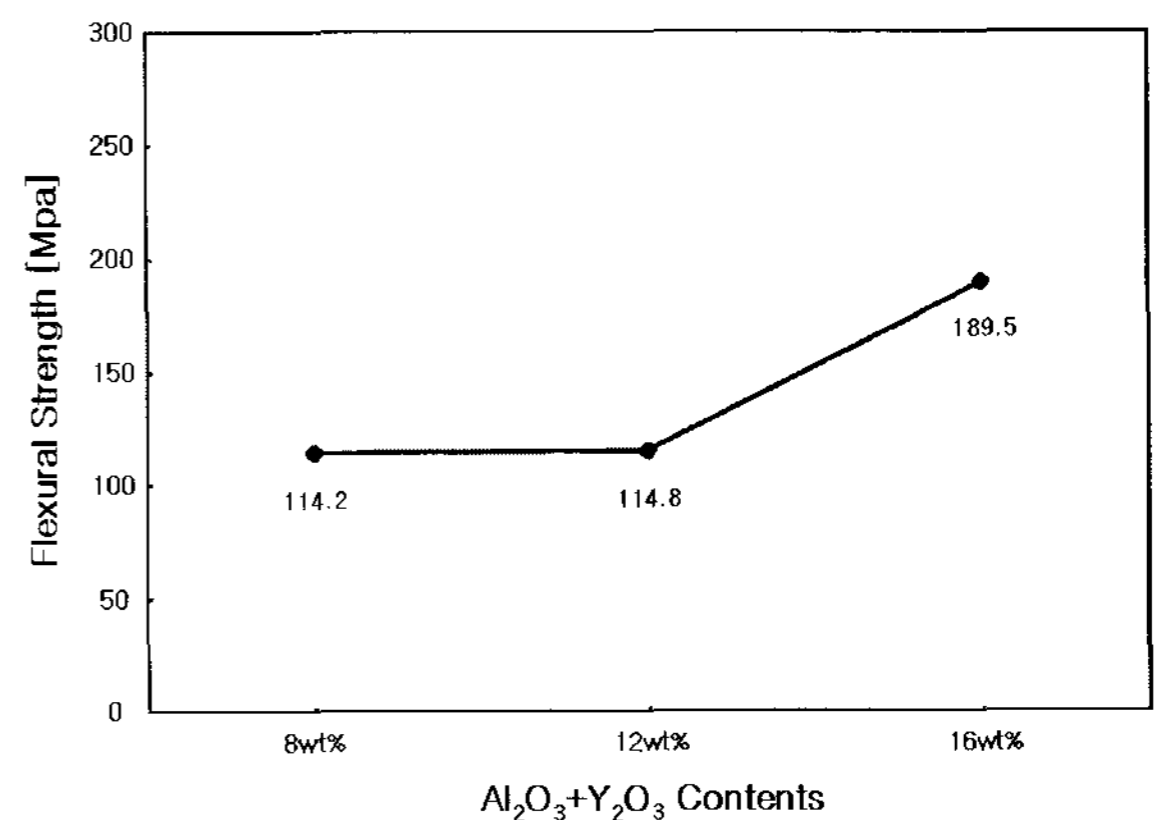


그림 5  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 양의 변화에 따른 SiC-TiB<sub>2</sub>의 꺾임강도  
Fig. 5 Flexural strength of the SiC-TiB<sub>2</sub> with  $Al_2O_3+Y_2O_3$  contents

그림 5, 6에 나타난 바와 같이  $Al_2O_3+Y_2O_3$  첨가량이 증가할수록 꺾임강도와 Young's Modulus가 높게 나타나고 있다. 이것은 무가압소결시 가장 취약하게 나타난 많은 기공을 In Situ YAG상으로 충전되게 하여 치밀화를 이루고자 소결조제  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 그림 2에 나타난 바와 같이 상대밀도가 증진되었기 때문이다. 일반적인 고온가압 소결온도보다 300~450[°C] 낮은 1,650[°C]에서 annealing되었기 때문에 grain의 과성장은 나타나지 않았지만 표 1의 EDS분석에 나타난 바와 같이 소결조제  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 In Situ YAG상이 많이 나타나고 있다.

그림 4의 파단면의 미세구조에 나타난 바와 같이 입계상의 film으로 존재하는 In Situ YAG상의 두께가 두꺼워지기 때문이라고도 보완·설명할 수가 있다.  $\sigma_c = v_f \sigma_{SiC} + (1-v_f) \sigma_{TiB_2}$  ( $v_f$ 는 SiC의 체적율)에 의거한 기공이 없는 SiC-TiB<sub>2</sub>계 복합체의 꺾임강도 350~529.25[Mpa]와 비교하더라도 값

이 낮게 나타는 것은 기공, 입계의 변형 등의 영향 때문이라고 생각된다. In Situ YAG상은 elongated SiC grain에 의한 파괴저지를 막기 전부터 효과적으로 저지하고 밀도증진을 일으켜 꺾임강도가 증가한다[41]. 세라믹에서 꺾임강도는  $\sigma = \sigma_0 \exp(-ka)$  (여기서  $\sigma_0$ 는 어떠한 결함이 없는 재료의 꺾임강도이고,  $a$ 는 잔류기공이며  $k$ 는 상수)의 관계식을 갖는데 위 식과도 잘 일치함을 알 수 있다[42]. annealing 후 미세구조의 기하학적 모양뿐 아니라 조성, 입계의 변형이 꺾임강도에 강한 영향을 미치고 있다고 여러 연구자들이 이미 정리하였다 [43-44].

그림 6에 나타난 바와 같이 실온에서의 Young's modulus 31.13~54.60[Gpa]은 SiC, TiB<sub>2</sub>의 기공이 없는 단일상의 값 410~440[Gpa]와 510~575[Gpa]보다는 낮게 나타나고 있다 [8, 19, 45]. Gibson과 Ashby 방정식  $E = E_D(1-P)^2$  (여기서  $E_D$ 는 기공이 없는 시편의 Young's modulus이고,  $P$ 는 체적 기공률)[46-47] 또는 단일상의  $E = E_0 \exp(-bp)$  (여기서  $E_0$ 는 기공이 없는 단일상의 Young's modulus이고,  $b$ 는 기공의 형태와 겹침에 따른 상수,  $p$ 는 체적기공률)의 식에도 관계가 있음을 알 수 있다[11, 48].

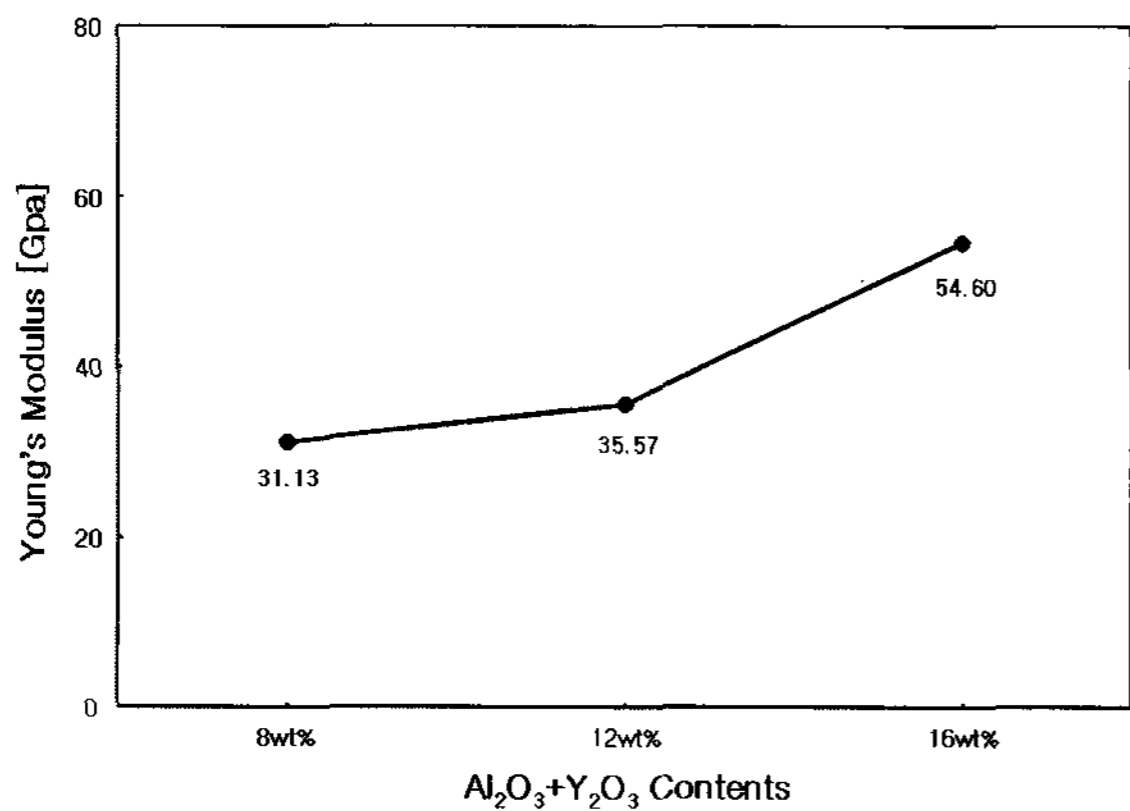


그림 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양의 변화에 따른 SiC-TiB<sub>2</sub> Young's modulus  
Fig. 6 Young's Modulus of the SiC-TiB<sub>2</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

### 3.3 Vicker's Hardness

그림 7은 실온에서 Vicker's 압인법으로 측정하여 경도의 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것인데 1.81~2.84[Gpa]로 나타나고 있다. 기공 없는 각각의 단일상 SiC, TiB<sub>2</sub>의 25.50~27.46[Gpa]와 25.50~26.57[Gpa] 값보다는 낮게 나타나고 있지만[36, 45, 49-50] 소결조제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 경도 값이 높아지는 것은 표 1의 EDS 와 그림 3의 XRD의 분석결과에 나타난 바와 같이 In Situ YAG상이 많이 나타나 상대밀도가 높아지기 때문이다. 소결조제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 소결과정 중 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 반응으로 인해 생성되는 Al<sub>2</sub>O, SiO, CO등의 volatile components에 따른 시편내부에서의 porosity보다 더 In Situ YAG상이 나타나는 것이 우선하기 때문에 16[wt%]의 경도 값이 가장 높게 나타난 것으로 사료된다. 따라서 소결온도를 더욱 낮출 수 있는 LPS법 개발과 액상의 휘발성 증발압력을 줄일 수 있는 CaO[41]와 같은 첨가제 연구가 필요하다고 본다.

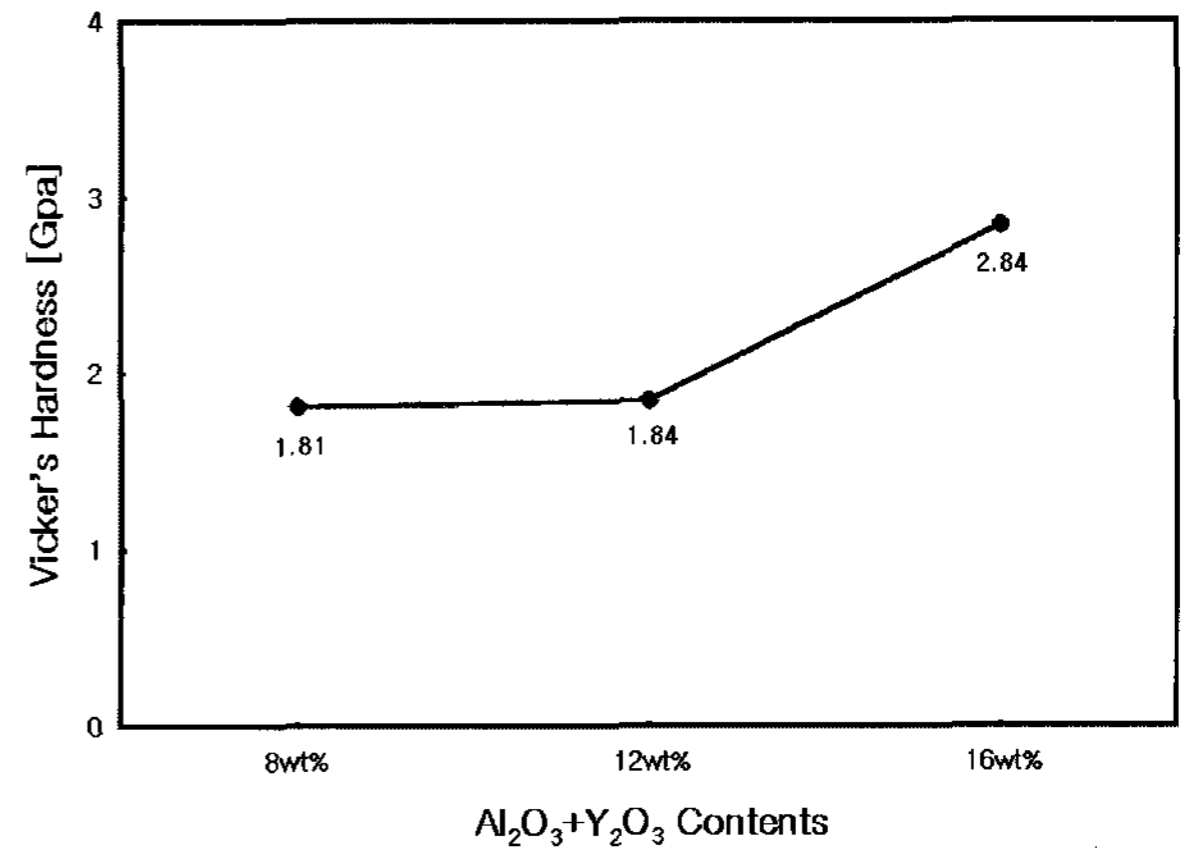


그림 7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양의 변화에 따른 SiC-TiB<sub>2</sub>의 Vicker's 경도  
Fig. 7 Vicker's hardness of SiC-TiB<sub>2</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

### 3.4 전기저항률

전기저항률과 저항온도계수를 2단자법을 이용하여 25[°C]에서 700[°C]사이의 온도 범위에서 측정하였으며, 그 결과를 그림 8과 표 2에 나타내었다.

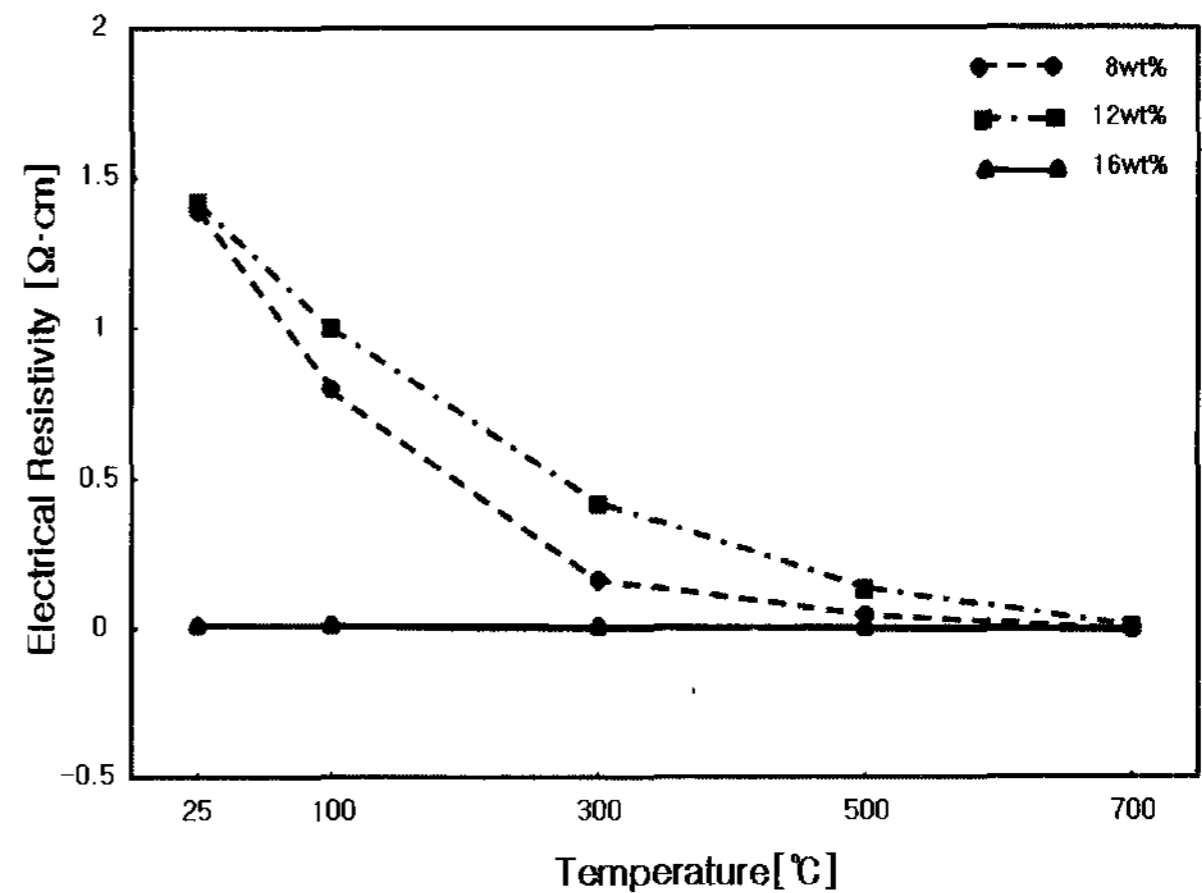


그림 8 SiC-TiB<sub>2</sub> 복합체의 전기저항률 온도 의존성  
Fig. 8 Temperature dependence of electrical resistivity of the SiC-TiB<sub>2</sub> composites

그림 8과 표 2에서 나타나듯이 SiC-TiB<sub>2</sub> 복합체는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 관계없이 모두 NTCR 특성을 나타내고 있다. 참고문헌[51]에서 소결온도가 1,700[°C]일 때 16[wt%] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 복합체에서만 저항온도계수가 약간 높고, 8과 12[wt%]일 때는 저항온도계수가 낮게 나타나는 PTCR 특성을 나타내고 있다. 이번 실험에서는 대량 생산과 생산비를 낮추기 위해 소결온도를 50[°C] 낮춰 상압 소결한 결과 밀도가 약 0.4~3.5[%]가 떨어져 기공이 천이금속 물질인 제2차상인 TiB<sub>2</sub>의 chain formation을 방해하여 전기저항률이 SiC의 성질인 NTCR 특성을 나타내고 있는 것으로 사료되고, PTCR 특성을 나타내기 위해서는 소결온도가 1,650[°C]이상이 필요한 것으로 사료된다.

표 2 SiC-TiB<sub>2</sub> 복합체의 전기저항률 및 저항온도계수  
Table 2 Electrical resistivity and resistance temperature coefficient of SiC-TiB<sub>2</sub> composites

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Contents	Electrical resistivity(Ω · cm)				
	25℃	100℃	300℃	500℃	700℃
8wt%	1.3869	0.7980	0.1613	0.0439	0.0026
12wt%	1.4163	0.9988	0.4119	0.1280	0.0021
16wt%	0.0117	0.0097	0.0049	0.0014	0.0005
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Contents	Resistance temperature coefficient(℃ <sup>-1</sup> )				
	25-100℃	100-300℃	300-500℃	500-700℃	
8wt%	-0.0057	-0.0040	-0.0036	-0.0047	
12wt%	-0.0039	-0.0029	-0.0034	-0.0049	
16wt%	-0.0023	-0.0025	-0.0036	-0.0032	

#### 4. 결 론

β-SiC 61[vol.%]에 TiB<sub>2</sub> 39[vol.%]로 혼합한 혼합물에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량을 8, 12, 16[wt%]로 변화시켜 일반적인 고온가압소결온도보다 300~450[℃] 낮은 1650[℃]에서 무가압 annealed한 SiC-TiB<sub>2</sub> 도전성 복합체의 특성은 다음과 같다.

1) 소결조제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 grain의 과성장은 나타나지 않았지만 In Situ YAG상이 많이 나타나게 되어 상대밀도가 높게 나타나고 있다.

2) SiC와 TiB<sub>2</sub> 천이금속 물질간의 반응은 나타나지 않고, TiB<sub>2</sub> 천이금속 물질이 제2차상으로 존재한다.

3) 꺾임강도, Young's Modulus 와 Vicker's 경도 등의 기계적 특성도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 높게 나타나고 있다.

4) 소결조제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 소결과정 중 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 반응으로 인해 생성되는 Al<sub>2</sub>O, SiO, CO등의 volatile components에 따른 시편내부에서의 porosity보다 더 In Situ YAG상이 생성이 우선되기 때문에 16[wt%]의 기계적 특성이 가장 높게 나타나고 있다.

5) 전기 저항률은 25[℃]에서 시편 모두 다 NTCR특성을 나타나고 있지만, 16[wt%] 첨가시에 전기저항률이 가장 낮게 나타나고, 온도에 따른 전기저항률의 변화는 아주 약한 NTCR 특성을 나타내고 있다.

따라서 발열체 또는 접화기 제품에 이용될 가능성이 높은 SiC를 기저로 한 전도성 복합체의 제조가 고온가압소결법이 아닌 상압소결법으로 제조하기 위해서는 소결온도가 1,650[℃] 이상이 필요하고, 좀더 경제적인 생산을 위해서 소결시간을 10분 정도로 줄일 수 있는 FAST(Field-Activated Sintering Technique)에 의한 복합체의 제조연구가 필요하다고 본다.

#### 감사의 글

본 연구는 2008년도 원광대학교 교내 연구비에 의해 지원됨

#### 참 고 문 헌

- [1] Rong Huang, Hui Gu, Jingxian Zhang and Dongliang Jiang, "Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio on Inter-Granular Phases and Films in Tape-Casting α-SiC with High Toughness", *Acta Materialia*, 53[8], pp. 2521-2529, 2005.
- [2] Y. D. Shin, S. H. Yim, and J. T. Song, "Properties of β-SiC-TiB<sub>2</sub> Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering(II)", *Trans. KIEE*, Vol. 50C[6], pp. 263-270, 2001.
- [3] S. G. Lee and Y. W. Kim, "Relationship between Microstructure and Fracture Toughness of Toughened Silicon Carbide Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84[6], pp. 1347-1353, 2001
- [4] Joe J. Cao, Warren J. Moberlychan, Lutgard C. Dejonghe, Christopher J. Gilbert and Robert O. Ritchie "In Situ Toughened Silicon Carbide Al-B-C Additions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79[2], pp. 461-469, 1996.
- [5] S. K. Lee, Dy. K. Kim and Ch. H. Kim "Flaw-Tolerance and R-Curve Behavior of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbides with Different Microstructures", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78[1], pp. 65-70, 1995.
- [6] Y. D. Shin, J. Y. Ju, K. S. Choi, S. S. Oh and J. H. Seo, "Effect of Annealing Temperature on the Properties of β-SiC-TiB<sub>2</sub> Electroconductive Ceramic Composites by Spray Dry", *Trans. KIEE*, Vol. 52C[8], pp. 335-341, 2003.
- [7] L. K. L. Falk, "Microstructural Development during Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 17. pp. 983-994, 1997.
- [8] Diletta. Sciti, Cesare. Melandri and Alida Bellosi, "Properties of ZrB<sub>2</sub>-Reinforced Ternary Composites", *Advanced Engineering Materials*, 6[9], pp. 775-781, 2004.
- [9] Mylene Brach, Diletta Sciti, Andrea Balbo and Alida Bellosi, "Short-Term Oxidation of a Ternary Composite in the System AlN-SiC-ZrB<sub>2</sub>", *Journal of the European Ceramic Society*, 25. pp. 1771-1780, 2005.
- [10] Jingxian Zhang, Rong Huang, Hui Gu, Dongliang Jiang, Qingling Lin and Zhengren Huang, "High Toughness in Laminated SiC Ceramics from Aqueous tape Casting" *Scripta Materialia*, 52[5], pp. 381-385, 2005.
- [11] Frederic Monteverde and Alida Bellosi, "Beneficial Effects of AlN as Sintering Aid on Microstructure and Mechanical Properties of Hot-pressed ZrB<sub>2</sub>", *Advanced Engineering Materials*, 5[7], pp. 508-512, 2003.

- [12] S. H. Yim, Y. D. Shin and J. T. Song, "The Properties of  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub> Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering", *Trans. KIEE*, Vol. 49[9], pp. 510-515, 2000.
- [13] Guo-Dong Zhan, Rong-Jun Xie and Mamoru Mitomo, "Effect of  $\beta$ -to- $\alpha$  Phase Transformation on the Microstructural Development and Mechanical Properties of Fine-Grained Silicon Carbide Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84[5], pp. 945-950, 2001.
- [14] J. H. She and K. Ueno., "Densification Behavior and Mechanical Properties of Pressureless-Sintered Silicon Carbide Ceramics with Alumina and Yttria Additions", *Materials Chemistry and Physics.*, 59, pp. 139-142, 1999.
- [15] R. W. Carpenter, W. Braue and Raymond A. Cutler, "Transmission Electron Microscopy of Liquid Phase Densified SiC" *J. Mater Res.*, 6[9] pp. 1937-1944, 1991.
- [16] Da Chen, Xiao-Feng Zhang and Robert O. Ritchie, "Effects of Grain-Boundary Structure on the Strength, Toughness, and Cyclic-Fatigue Properties of a Monolithic Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83[8], pp. 2079-2081, 2000.
- [17] Xiao Feng Zhang, Mark E. Sixta and Lutgard C. De Jonghe "Grain Boundary Evolution in Hot-Pressed ABC-SiC", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83[11], pp. 2813-2820, 2000.
- [18] Xiao Feng Zhang, Qing Yang and Lutgard C. De Jonghe "Microstructure Development in Hot-Pressed Silicon Carbide: Effects of Aluminum, Boron, and Carbon Additives", *Acta Materialia.*, 51[13], pp. 3849-3860, 2003.
- [19] Cathleen Mroz, "Titanium Diboride" *J. Am. Ceram. Soc., Bull.*, 74[6], pp. 158-159, 1995.
- [20] Y. K. Park, J. T. Kim and Y. H. Baik, "Mechanical Properties and Electrical Discharge Machinability of  $\beta$ -Sialon-TiB<sub>2</sub> Composites" *J. Mater. Sci. Korea*, 5[1], pp. 19-24, 1999.
- [21] A. Tampieri and A. Bellosi, "Oxidation of Monolithic TiB<sub>2</sub> and of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> Composite" *Journal of Materials Science*, 28, pp. 649-653, 1993
- [22] Y. H. Koh, S. Y. Lee and H. E. Kim, "Oxidation Behavior of Titanium Boride at Elevated Temperatures" *J. Am. Ceram. Soc.*, 84[1], pp. 239-241, 2001.
- [23] Alina Kulpa and Tom Troczynski, "Oxidation of TiB<sub>2</sub> Powders below 900°C" *J. Am. Ceram. Soc.*, 79[2], pp. 518-520, 1996.
- [24] Mark A. Janney, "Mechanical Properties and Oxidation Behavior of a Hot-Pressed SiC-15-vol% -TiB<sub>2</sub> Composite" *J. Am. Ceram. Soc., Bull.*, 66[2], pp. 322-324, 1987
- [25] Mark M. Opeka, Inna G. Talmy, Eric J. Wuchina, James A. Zaykoski and Samuel J. Causey, "Mechanical Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds", *Journal of the European Ceramic Society*, 19. pp. 2405-2414, 1999..
- [26] D. Sciti and A. Bellosi, "Effects of Additives on Densification, Microstructure and Properties of Liquid-Phase Sintered Silicon Carbide", *J. Mat. Sci. Lett.*, 35, pp. 3849-3855, 2000.
- [27] D. Sciti, S. Guicciardi and A. Bellosi, "Effect of Annealing Treatments on Microstructure and Mechanical Properties of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide", *Journal of the European Ceramic Society*, 21. pp. 621-632, 2001.
- [28] M. Nader, F. Aldinger and M. J. Hoffmann, "Influence of the  $\alpha/\beta$  Phase Transformation on Microstructural Development and Mechanical Properties of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide", *J. Mat. Sci.*, 34. pp. 1197-1204, 1999.
- [29] J. Y. Kim, Y. W. Kim, Mitomo, M., Zhan, G. D. and Lee, J. G., "Microstructure and Mechanical Properties of  $\alpha$ -Silicon Carbide Sintered with Yttrium-Aluminum Garnet and Silica", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82[2], pp. 441-444, 1999.
- [30] Jaroslav L. Caslvsky and Dennis J. Viechnicki, "Melting Behaviour and Metastability of Yttrium Aluminium Garnet(YAG) and YAlO<sub>3</sub> Determined by Optical Differential Thermal Analysis", *J. Mater Sci.*, 15, pp. 1709-1718, 1980.
- [31] S. S. Shinozaki S, Robert M. Williams, B. N. Juterbock, William T. Donlon, Jon Hangas and C. R. Peters, "Microstructural Developments in Pressureless -Sintered  $\beta$ -SiC Materials with Al, B, and C Additions", *J. Am. Ceram. Soc., Bull.*, 64[10], pp. 1389-1393, 1985.
- [32] Robert M. Williams, B. N. Juterbock, S. S. Shinozaki, C. R. Peters and Thomas J. Whalen, "Effects of Sintering Temperatures on the Physical and Crystallographic Properties of  $\beta$ -SiC", *J. Am. Ceram. Soc., Bull.*, 64[10], pp. 1385-1389, 1985.
- [33] Nitin P. Padture and Brian R. Lawn, "Toughness Properties of a silicon Carbide with an in Situ Induced Heterogeneous Grain Structure" *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[10], pp. 2518-2522, 1994.
- [34] Y. W. Kim, M. Mitomo, H. Emoto, J. G. Lee, "Effect of Initial  $\alpha$ -Phase Content on Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81[12], pp. 3136-3140, 1998.
- [35] Y. W. Kim, M. Mitomo and H. Hirotsuru, "Microstructure Development of Silicon Carbide Containing Large Seed Grains", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80[1], pp. 99-105, 1997.
- [36] Carl H. Mcmurtry, Wolfgang D. G. Boecker. Srinivasa G. Seshadri, Joseph S. Zanghi and John

- E. Garnier "Microstructure and Material Properties of SiC-TiB<sub>2</sub> Particulate Composites", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66[2], pp. 325-329, 1987.
- [37] J. B. Hurst and S. Dutta, "Simple Processing Method for High-strength Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[11], pp. C303-C308, 1987.
- [38] Lee, J. K., Tanaka, H. and Kim, H., "Movement of Liquid Phase and the Formation of Surface Reaction Layer on the Sintering of  $\beta$ -SiC with an Additive of Yttrium Aluminium Garnet", *J. Mat. Sci.*, 15, pp. 409-411, 1996.
- [39] Y. W. Kim, W. J. Kim and D. H. Cho, "Effect of Additive Amount on Microstructure and Mechanical Properties of Self-reinforced Silicon Carbide", *J. Mater. Sci. Lett.*, 16, pp.1384-1386, 1997.
- [40] J. Y. Kim, Y. W. Kim, J. G. Lee, and K. S. Cho, "Effect of Annealing on Mechanical Properties of Self-reinforced alpha-Silicon Carbide", *J. Mat. Sci.*, 34, pp. 2325-2330, 1999.
- [41] Hui Gu, Takayuki Nagano, Guo-Dong Zhan, Mamoru Mitomo and Fumihiko Wakai, "Dynamic Evolution of Grain Boundary Films in Liquid-Phase-Sintered Ultrafine Silicon Carbide Material", *J. Am. Ceram. Soc.*, 86[10], pp. 1753-1760, 2003.
- [42] Weimin Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang and Runzhang Yuan, "Influence of Hot Pressing Sintering Temperature and Time on Microstructure and mechanical Properties of TiB<sub>2</sub> Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 22, pp. 1045-1049, 2002.
- [43] J. Ihle, M. Herrmann and J. Alder, "Phase Formation in Porous Liquid Phase Sintered Silicon Carbide: Part III: Interaction between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC", *Journal of the European Ceramic Society*, 25, pp. 1005-1013, 2005.
- [44] Peterson, I. M. and Tien, T. Y., "Effect of the Grain Boundary Thermal Expansion Coefficient on the Fracture Toughness of Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78[9], pp. 2345-2352, 1995.
- [45] Oyelayo O. ajayi, Ali Erdemir, Richard H. Lee and Fred A. Nichols, "Sliding Wear of Silicon Carbide-Titanium Boride Ceramic-Matrix Composite" *J. Am. Ceram. Soc.*, 76[2], pp. 511-517, 1993.
- [46] Ming-Jen Pan, Patricia A. Hoffman, David J. Green and John R. Hellmann, "Elastic Properties and Microcracking Behavior of Particulate Titanium Diboride-Silicon Carbide Composites" *J. Am. Ceram. Soc.*, 80[3], pp. 692-698, 1997.
- [47] L. J. Gibson and M. F. Ashby, "The Mechanics of Three-Dimensional Cellular Materials" *Proc. R. Soc. London*, A382, pp. 43-59, 1982.
- [48] Frederic Monteverde, Stefano Guicciardi and Alida Bellosi, "Advances in Microstructure and Mechanical Properties of Zirconium Diboride based Ceramics", *Materials Science and Engineering A*, 346, pp. 310-319, 2003.
- [49] Jow-Lay Huang and Jyh-Ming Jih, "Investigation of SiC-AlN: PartII, Mechanical Properties" *J. Am. Ceram. Soc.*, 79[5], pp. 1262-1264, 1996.
- [50] Shiro Torizuka, Kaoru Sato, Hiroaki Nishio and Terio Kishi, "Effects of SiC on Interfacial Reaction and Sintering Mechanism of TiB<sub>2</sub>" *J. Am. Ceram. Soc.*, 78[6], pp. 1606-1610, 1995.
- [51] Y. D. Shin, J. Y. Ju, K. S. Choi, S. S. Oh, Y. W. Yoon, "Properties of SiC-TiB<sub>2</sub> Electroconductive Ceramic Composites by Pressureless Annealing" *Trans. KIEE*, Vol. 52C, No. 2, pp. 80-84, 2003.

## 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, 2005년 Pennsylvania State Univ. Visiting Professor. 현재 원광대 공대 전기전자 및 정보공학부 교수

Tel : 063-850-6736

Fax : 063-850-6736

E-mail : ydshin@wonkwang.ac.kr



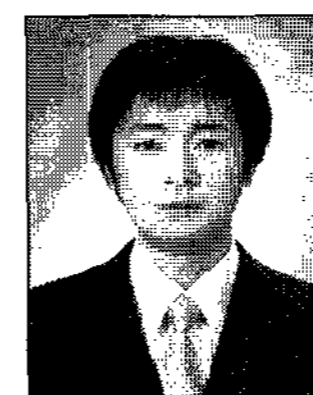
### 주 진 영 (朱 陣 榮)

1974년 5월 16일 생. 1997년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사) 2002년 동 대학원 박사과정 수료. 2002년~2006년 4월 한보 NISCO 기술연구소. 현재 발산공업 연구소

Tel : 063-850-6736

Fax : 063-850-6736

E-mail : nympe1052@paran.com



### 고 태 헌 (高 台 憲)

1980년 9월 14일 생. 2007년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 현재 원광대학교 공대 전기전자 및 정보공학부 석사과정

Tel : 063-850-6736

Fax : 063-850-6736

E-mail : royeer@nate.com