

常壓燒結한 SiC-ZrB₂ 電導性 複合體의 特性에 미치는 In Situ YAG의 影響

論 文
57-11-20

Effect of In Situ YAG on Properties of the Pressureless-Sintered SiC-ZrB₂ Electroconductive Ceramic Composites

辛龍德[†] · 朱陣榮^{*} · 高台憲^{**} · 李政勳^{**}
(Yong-Deok Shin · Jin-Young Ju · Tae-Hun Ko · Jung-Hoon Lee)

Abstract - The effect of content of Al₂O₃+Y₂O₃ sintering additives on the densification behavior, mechanical and electrical properties of the pressureless-sintered SiC-ZrB₂ electroconductive ceramic composites was investigated. The SiC-ZrB₂ electroconductive ceramic composites were pressureless-sintered for 2 hours at 1,700[°C] temperatures with an addition of Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃) as a sintering aid in the range of 8 ~ 20[wt%]. Phase analysis of SiC-ZrB₂ composites by XRD revealed mostly of α-SiC(6H), ZrB₂ and *In Situ* YAG(Al₅Y₃O₁₂). The relative density, flexural strength, Young's modulus and vicker's hardness showed the highest value of 89.02[%], 81.58[MPa], 31.44[GPa] and 1.34[GPa] for SiC-ZrB₂ composites added with 16[wt%] Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature respectively. Abnormal grain growth takes place during phase transformation from β-SiC into α-SiC was correlated with *In Situ* YAG phase by reaction between Al₂O₃ and Y₂O₃ additive during sintering. The electrical resistivity showed the lowest value of 3.14×10⁻²Ω·cm for SiC-ZrB₂ composite added with 16[wt%] Al₂O₃+Y₂O₃ additives at 700[°C]. The electrical resistivity of the SiC-TiB₂ and SiC-ZrB₂ composite was all negative temperature coefficient resistance (NTCR) in the temperature ranges from room temperature to 700[°C]. Compositional design and optimization of processing parameters are key factors for controlling and improving the properties of SiC-based electroconductive ceramic composites.

Key Words : Electroconductive ceramic composites, Al₂O₃+Y₂O₃ sintering additives, Pressureless-sintered, In Situ YAG(Al₅Y₃O₁₂), NTCR)

1. 서 론

SiC는 꺾임강도, 경도, 화학적 안정성과 산화, 열충격 저항성등과 같은 많은 우수한 고온 특성을 지녔지만[1] Si-C 강한 공유결합과 낮은 자기확산계수 때문에 소결조제 없이 높은 소결밀도를 얻을 수 없고, 1,000[°C]이하에서는 전기 저항률이 부(負)저항온도계수이기 때문에 온도 상승과 함께 전류를 억제할 수가 없어 과열이 발생한다[2-3]. 여러 가지 산화물 Al₂O₃, Y₂O₃, CaO와 질화물인 AlN등의 소결조제를 이용하여 액상소결(Liquid-Phase-Sintering, LPS)법을 통해 소결성을 증진하도록 미세구조를 제어한다[4-5]. LPS법은 용해 재용과 과정을 통하여 elongated SiC grain으로 성장되면서 β → α SiC상 변화가 일어나게 된다[6-7]. LPS-SiC의 액상은 소결냉각시에 입계에서는 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂로부터 형성 결정화되며 가끔 amorphous films가 나타나기도 한다[8].

SiC 소결은 소결조제로써 aluminum, boron과 carbon을 사용하여 고상소결법으로 제조되기는 하지만 1,950 ~ 2,100 [°C]의 높은 소결온도를 LPS법으로 낮출 수 있기 때문에

200 ~ 300[°C]이상 계속 떨어뜨릴 수 있는 연구가 계속 수행되고 있다[2, 4-10]. 천이 금속의 붕화물인 ZrB₂는 일반적으로 3,040[°C][11]의 고용점, 높은 경도, 우수한 내산화성, 열충격 저항, 열전도도 및 금속적인 도전성을 지녔지만, 공유결합으로 인한 저 확산계수로 고온의 소결온도와 오랜 소결 시간이 요구되고 치밀화의 속도가 느리며 낮은 가공성 등의 부족점이 문제가 된다[8-10, 12].

액상 소결조제는 입자의 경계에서 물질의 확산을 가속화시키면서, 크랙의 진행과정을 방해하여 파괴인성과 상대밀도 증진을 가져오기도 하지만 강한 휘발성분으로 인한 저밀도 때문에 경도, 꺾임강도 등의 기계적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생한다[8, 13-19]. 더 나아가 SiC를 기저로 한 ZrB₂ 또는 붕화물 금속의 복합체는 SiC에 비하여 적절한 저항 값, 正(+)저항 온도계수, 꺾임강도가 크고 약 1,200[°C]까지의 내산화성이 좋기 때문에 발열체 또는 접착기 제품에 이용될 가능성이 높다[20-22]. 순수 ZrB₂ 단일체는 1,200 [°C]이상에서 B₂O₃의 강한 휘발성에 기인하여 산화가 실제 일어나지만 SiC를 첨가하면 붕 규산염 유리가 외부 표면에 형성되고 계면의 산화 반응을 향한 시편 내부로의 침투를 저지하기 되어 훨씬 더 효과적인 산화 저항이 나타나기 때문에 1,500[°C]까지도 안전한 내산화 특성을 갖게 된다[23-26]. 문헌 [2, 13]에서 발표한 전기전도성 복합체 SiC-ZrB₂는 1,800 ~ 1,950[°C] 고온 가압 소결법을 사용하여 제조한 것으로 제조단가가 높고, 실제 형상에 가까운 제품의 제조가 곤란하다는 등의 문제점이 있다.

* 正 會 員 : 工 科 大 學 電 氣 工 學 科 博 士 課 程

** 準 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 9月 2日

最終完了 : 2008年 10月 15日

본 연구에서는 상압 소결법으로 액상소결조제 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량에 따라 제조한 SiC-ZrB₂ 도전성 복합체의 기계적, 전기적 특성을 평가할 목적으로 상대밀도, X-ray 상 분석, 꺾임강도, Vicker's 경도, SEM관찰, 온도에 따른 전기 저항률을 조사하였다. 이에 따른 최적 설계요소와 제조기법을 찾고 고온 가압 소결법에 비해 제조단가가 낮으며 대량생산 시스템인 상압 소결가능성을 진단하였다.

2. 실험방법

2.1 출발 원료 및 혼합

본 실험에 사용된 원료는 β -SiC(Grade BF12, H. C. Starck Inc, Germany), ZrB₂(Grade B, H. C. Starck Inc, Germany), Al_2O_3 (Showa Chemical Inc, Japan)와 Y_2O_3 (Aldrich Chemical Company, Inc, USA)를 이용하였다. 출발원료는 61[vol%]의 β -SiC에 39[vol%]의 ZrB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 8, 12, 16, 20[wt%]의 $Al_2O_3+Y_2O_3$ (6 : 4 mixture of Al_2O_3 and Y_2O_3)을 첨가하였다. 이렇게 준비된 분말을 아세톤과 SiC ball을 이용하여 잘 혼합시킨 후 80 [°C]에서 6시간동안 건조시켰다. 건조된 시료는 60mesh 망체로 sieve를 하였다. sieve된 분말을 상대 밀도의 50[%]까지 일축 가압하여 disc모양의 green body를 성형하였다.

2.2 소결

β -SiC+39[vol%]ZrB₂에 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 8, 12, 16, 20[wt%]씩 각각 혼합하여 일축 가압된 성형체를 흑연 몰드에 넣고 argon gas 분위기에서 소결시켰다. 소결방법은 그림 1에 나타난 바와 같이 700[°C]까지 분당 5.11[°C]로 승온하고 1시간 동안 burnt out한 후 1,700[°C]까지 분당 5[°C]로 승온하여 2시간 동안 ZrB₂ grain성장과 β -SiC를 elongated grain으로 변형시키기 위하여 annealing한 후 분당 600[°C]까지 5[°C]로 냉각시키고 그 이후로는 자연 냉각 시켰다.

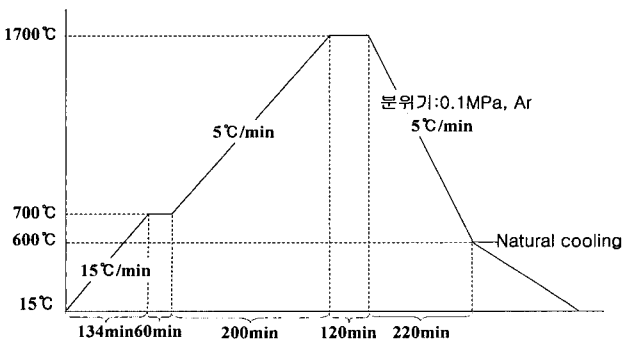


그림 1 시편제조를 위한 승온 및 냉각 프로그램
Fig. 1 Heating & cooling schedule for preparation of samples

2.3 물성 측정

β -SiC+39[vol%]ZrB₂에 소결조제 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 8, 12, 16, 20[wt%]씩 첨가한 전도성 세라믹 복합체의 이론밀도는 rule of mixture에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 중류수를 이용한 Archimedes법으로 소결조제의 첨가량에 따른 각각의 세계

의 시편을 취하여 각 sample당 10회 측정된 값의 평균값을 취하였다. 소결시편의 상분석은 꺾임강도 측정이 끝난 각 시편의 파단면을 XRD(PW1700 system, Philips, U.S.A.)를 이용하여 분석하였다.

꺾임강도(modulus of rupture)의 측정용 시편크기는 $3 \times 4 \times 25[mm^3]$ 로서 표면을 $10[\mu m]$ 의 diamond paste로 최종 연마 후재료시험기(Instron, Model 4204, USA)를 이용하여 cross head speed 0.5[mm/min]의 조건으로 곡강도 시험법(JIS R 1601)에 의해 3점 곡강도를 각 시편 당 3회 측정하였다.

경도 측정은 시편을 $0.1[\mu m]$ diamond suspension으로 최종 경면 가공한 후 비커스 미소경도시험기(Matsuzawa, Model DVK-2, Japan)를 이용하여 경도 시험법인 압입법(Indentation Method)으로 측정하였다. 시편에 가한 하중은 20[kgf], load speed $40[\mu m/sec]$, 유지시간은 10초로 하였으며, 각 시편 당 5회 측정하였다. 전기 저항률은 실온에서 700[°C]까지 2단자법으로 각 측정온도와 시편당 50회를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상분석 및 미세구조

액상 소결 첨가제인 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 은 SiC와의 반응으로 인해 생성되는 Al_2O , YO, SiO, CO등의 휘발성 성분이 기공형성을 초래할 수 있고 입계상의 *In situ* YAG($Al_5Y_3O_{12}$)상이 형성될 수도 있다. 이중 가장 많은 휘발성 성분은 Al이고 annealing에 따라서 유리상과 *In situ* YAG상을 용융시킨다. SiO₂는 SiC에 항상 포함되어 있기 때문에, 액상선과 공정선은 $Al_2O_3-Y_2O_3-SiO_2$ 상평형도에 따라서 변하며 치밀화와 최종 미세구조에 영향을 미친다[8, 14-17].

상대밀도는 소결조제 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량에 따라 각각 세계의 시편을 취하여 sample당 10회 실험한 측정값의 평균을 그림 2에 나타내었다. 상압 소결시 고상 소결온도보다 상대적으로 200 ~ 300[°C] 낮은 온도의 LPS법이 적용되므로 가장 취약하게 나타나는 많은 porosity를 *In Situ* YAG상으로 충전되게 하여 밀도 증진을 이루고자 하였다.

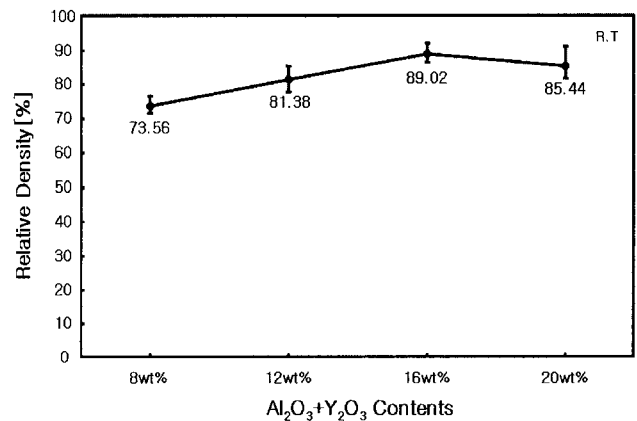
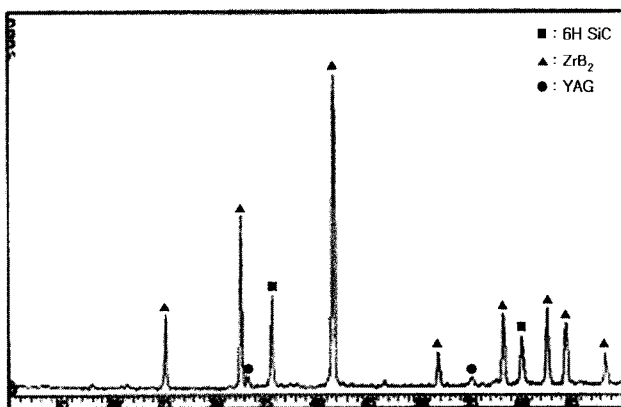


그림 2 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 양의 변화에 따른 SiC-ZrB₂ 복합체의 상대밀도
Fig. 2 Relative density of the SiC-ZrB₂ composites with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents

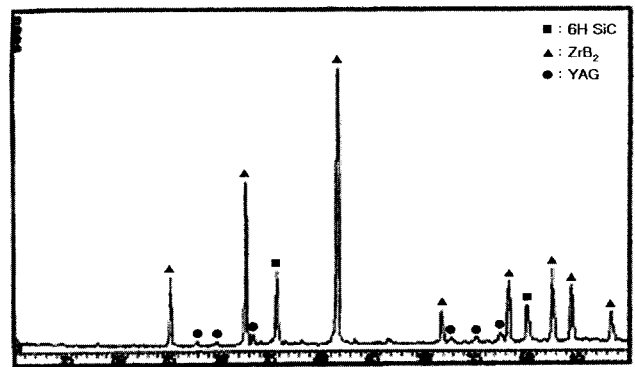
액상 소결조제 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 16[wt%]와 20[wt%]일 경우 *In Situ* YAG상의 peak intensity가 그림 3의 X선 회절분석에 나타난 바와 같이 비슷하게 나타나지만 상대 밀도는 16[wt%]일 경우 20[wt%]의 값보다 3.58[%] 더 높은 89.02[%]로 가장 높게 나타나고 있다. 이것은 20[wt%]일 경우 소결과정 중 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 과다 첨가로 SiC와 Al_2O_3 간의 반응으로[15, 27] 인해 생성되는 Al_2O , SiO, CO등의 volatile components에 따른 시편 내부에서의 porosity가 *In Situ* YAG상의 생성보다 더 우선되었기 때문이다.

시편 내부 pore channel에서 높은 증기압을 유발시켜 액상 소결시의 밀도화 과정에서 중요한 역할을 하는 모세관력을 증화시키게 되어 나타난 shrinkage현상의 둔화가 기공의 형성으로 나타난 것으로 사료된다. SiC는 입방정계의 β -SiC와 육방정계 및 능면정계인 α -SiC의 2가지 종류로 대별할 수 있다. 결정구조의 기본은 SiC_4 4면체 및 CSi_4 4면체이며 Si와 C는 서로 등가 관계에 있다. SiC의 소결체의 대부분은 3C, 2H, 4H, 6H, 15R의 5종류의 동질이상 중 어느 한 개 이상으로 되어 있다. β 형은 1,500 ~ 1,600[$^{\circ}C$] 저온 영역에서 생성하는 반면, α 형은 생성온도 범위가 넓고, 통상 1,800 ~ 2,000[$^{\circ}C$]이상 고온 영역에서 생성하는 고온안정형이다. β 형은 1,800 ~ 2,000[$^{\circ}C$]에서 α 형으로 불가역적으로 전이를 개시하므로 소결시 온도제어가 충분히 요구된다[6, 18, 28].

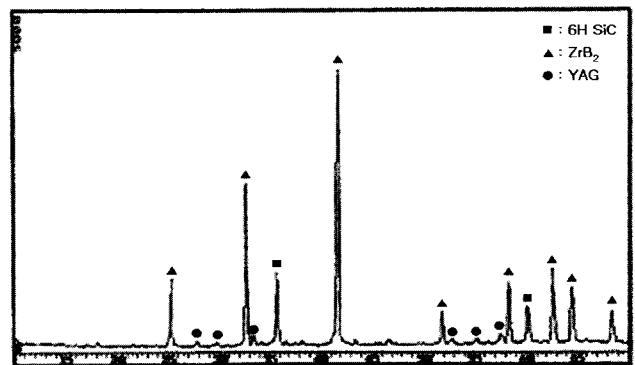
그림 3에서 나타난 바와 같이 XRD분석 결과 ZrB_2 입자는 SiC matrix상에 제 2차상으로 존재하고 SiC와 ZrB_2 의 반응은 일어나지 않았다. 액상 소결을 위해 소결 조제로 첨가한 Al_2O_3 와 Y_2O_3 은 액상 반응하여 *In Situ* YAG상이 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량에 따라 intensity peak의 차이는 있지만 전체적으로 다 나타나고 있다. *In Situ* YAG상은 annealing 동안 plate-shaped 또는 elongated 형태로 grain 성장을 가속시켜 거칠어진 미세구조가 된다[5-6, 14-18, 28-29]. 시편제조를 위한 annealing 온도가 $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC형의 불가역적인 온도보다는 상대적으로 100 ~ 300[$^{\circ}C$] 낮은 온도이지만 LPS법이 적용되므로 *In Situ* YAG상이 나타나게 될바 SiC는 주로 6H polytype으로 변태하여 β 상에서 α 상로의 상전기도 나타나고 있다. 이것은 SiC elongated grain의 성장이 $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC로 상전이 변태와 직접적으로 관계가 있음을 의미하기 때문이다.



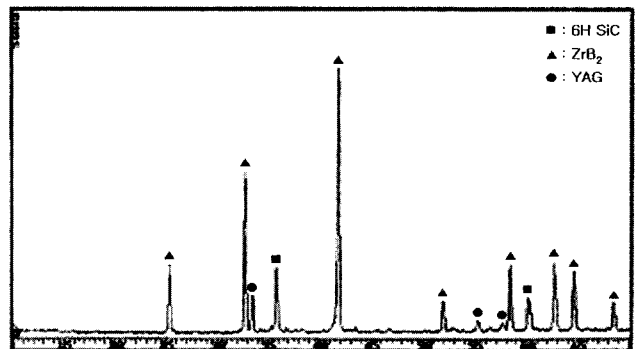
(a) 8wt%



(b) 12wt%



(c) 16wt%



(d) 20wt%

그림 3 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 양의 변화에 따른 SiC- ZrB_2 복합체의 X선 회절분석

Fig. 3 X-ray diffraction analysis of the SiC- ZrB_2 composites with $Al_2O_3+Y_2O_3$ contents

3.2 쥘임강도

그림 4에 나타난 바와 같이 실온에서의 쥘임강도 54.08 ~ 81.58[MPa]은 기공 없는 각각의 단일상 SiC, ZrB_2 의 350 ~ 500[MPa], 200 ~ 395[Mpa]값 보다는 낮게 나타나고 있다[9, 11, 30-31]. 쥘임강도는 열처리와 밀접한 grain 성장과 관계가 있고 문헌에서[32-35] 보고된 바와 같이 annealing을 통하여 plate-shaped 또는 elongated 형태로 grain 성장을 가속시켜 미세구조가 거칠어지면 파괴인성은 증가하지만 쥘임강도는 낮아진다.

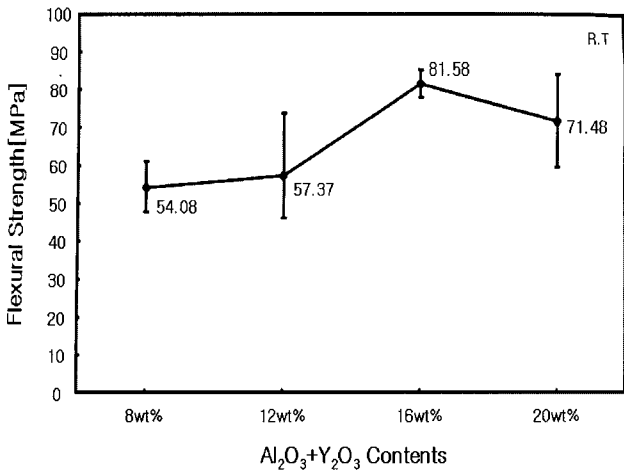


그림 4 Al₂O₃+Y₂O₃양의 변화에 따른 SiC-ZrB₂ 복합체의 꺾임강도
 Fig. 4 Flexural strength of the SiC-ZrB₂ composites with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

파괴인성의 증가는 grain morphology 뿐만 아니라 제 2 차상에 따라 다르게 나타난다. 제 2차상의 성분과 적절한 annealing이 이루어지면 grain의 과성장이나 나타나지 않아 미세구조가 보다 단단해 보이면서 꺾임강도가 낮아지는 것을 억제 할 수가 있다. 그림 4는 각 시편 당 3회씩 3점 곡강도 시험법(JIS R1601)으로 실온에서 측정하여 꺾임강도 평균값을 나타낸 것인데 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 8[wt%]일 때 54.08[MPa]로 가장 낮게 나타나고, 16[wt%]일 때 20[wt%]일 때의 71.48[MPa]보다 10.10[MPa] 높은 81.58[MPa]로 가장 높게 나타나고 있다. 이는 소결과정 중 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인한 SiC와 Al₂O₃간의 반응으로 인해 생성되는 Al₂O, SiO, CO등의 volatile components가 시편 내부에서 기공으로 존재하는 양이 16[wt%]일 때 가장 낮게 나타나고 있기 때문이다. $\sigma_c = v_f \sigma_{SiC} + (1-v_f) \sigma_{ZrB_2}$ (v_f 는 SiC의 체적율) 의거한 기공이 없는 SiC-ZrB₂계 복합체의 꺾임강도 291.5~459.05[MPa]와 비교하더라도 값이 낮게 나타는 것은 기공, 입계의 변형 등의 영향 때문이라고 생각된다. 세라믹에서 꺾임 강도는 $\sigma = \sigma_0 \exp(-ka)$ (여기서 σ_0 는 어떠한 결함이 없는 재료의 꺾임강도이고, a 는 잔류 기공이며 k 는 상수)의 관계식을 갖는데 위 식과도 잘 일치함을 알 수 있다[35]. annealing 후 미세구조의 기하학적 모양뿐 아니라 조성, 입계의 변형이 꺾임강도에 강한 영향을 미치고 있다고 여러 연구자들이 이미 정리하였다[36-37].

3.3 Young's modulus 및 vicker's 경도

그림 5에 나타난 바와 같이 실온에서의 Young's modulus 23.21 ~ 31.44[GPa]는 SiC, ZrB₂ 기공없는 단일상의 값 410 ~ 440[GPa], 440 ~ 539[GPa] 보다는 낮게 나타나고 있다[9, 11, 38]. Young's modulus E는 같은 기공을 갖더라도 제 2차상과 관계가 있고 amorphous 유리상들의 영향을 받는다[39]. 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 8[wt%]일 때 23.21[GPa]로 가장 낮게 나타나고, 16[wt%]일 때 20[wt%]일 때의 26.73[GPa]보다 4.71[GPa] 높은 31.44[GPa]로 가장 높게 나타나고 있다. 이것은 16[wt%]일 경우가 그림 3의 XRD분석에 나타난 바와 같이 In Situ YAG상의 양이

가장 많이 나타나며 volatile components와 유리상이 가장 적게 나타난 것으로 생각된다.

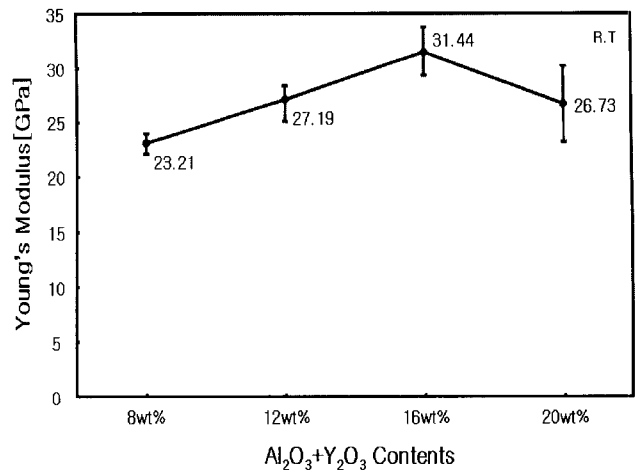


그림 5 Al₂O₃+Y₂O₃양의 변화에 따른 SiC-ZrB₂ 복합체의 Young's Modulus
 Fig. 5 Young's Modulus of the SiC-ZrB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

Gibson와 Ashby 방정식 $E = E_D(1-P)^2$ (여기서 E_D 는 기공이 없는 시편의 Young's modulus이고, P 는 체적 기공률)[39-40] 또는 단일상의 $E = E_0 \exp(-bp)$ (여기서 E_0 는 기공이 없는 단일상의 Young's modulus이고, b 는 기공의 형태와 점침에 따른 상수, p 는 체적 기공률)의 식에도 관계가 있음을 알 수 있다[12, 38]. 액상의 기공형성이 나타나고 SiC grain과 입계 YAG상, 제 2차상 사이에 열팽창 차이가 ($\alpha_{YAG} : 8.0 \sim 9.0 \times 10^{-6}/[^\circ C]$, $\alpha_{ZrB_2} : 5.5 \sim 5.9 \times 10^{-6}/[^\circ C]$, $\alpha_{SiC} : 4.0 \sim 5.8 \times 10^{-6}/[^\circ C]$, 20 ~ 1,500[$^\circ C$ 에서][11, 41-44] 높은 잔류 응력이 유도되어 micro crack[2, 13]이 나타나기 때문에 복합체의 Young's modulus가 기공이 많을수록 보다 낮게 나타나는 이유를 보완 설명할 수 있다.

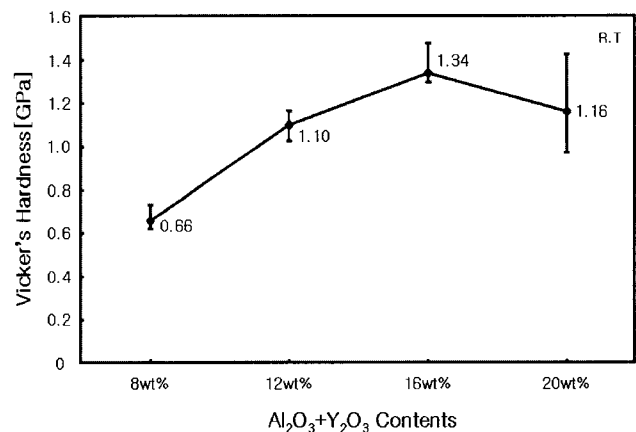


그림 6 Al₂O₃+Y₂O₃양의 변화에 따른 SiC-ZrB₂ 복합체의 Vicker's 경도
 Fig. 6 Vicker's hardness of the SiC-ZrB₂ composites with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

그림 6은 실온에서 Vicker's 압인법으로 측정한 평균값을 나타낸 것인데 소결조제 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 8[wt%]일 때 0.66[GPa]로 가장 낮게 나타나고, 16[wt%]일 때 20[wt%]일 때의 1.16[GPa]보다 0.18[GPa] 높은 1.34[GPa]로 가장 높게 나타나고 있다. 이것은 상대 밀도와 같은 경향이고 똑같은 물성 해석으로 소결 조제 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 20[wt%]와 16[wt%] 일 경우 *In Situ* YAG상의 intensity peak가 그림 3의 X선 회절분석에 나타난 바와 같이 비슷하게 나타나지만 20[wt%]일 경우 소결과정 중 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 과다 첨가로 SiC와 Al_2O_3 간의 반응으로[15,27] 인해 생성되는 Al_2O , SiO, CO등의 volatile components에 따른 시편 내부에서의 porosity가 *In Situ* YAG상의 생성보다 우선되었기 때문이다.

3.4 전기저항률

그림 7은 2단자법을 이용하여 상온에서 700[°C]사이의 온도 범위에서 각 온도당 50번씩 측정한 전기저항률의 평균값을 Log값을 취하여 나타내었다. 전기 저항률은 상온에서 소결조제 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 8, 12, 16, 20[wt%]일 때 각각 2.20×10^2 , 5.08, 2.44×10^1 , $7.26 \times 10^{-1} \Omega \cdot cm$ 를 나타내었고, 700[°C]에서 각각 6.30, 7.75×10^{-1} , 3.14×10^{-2} , $1.48 \times 10^{-1} \Omega \cdot cm$ 로 감소하는 NTCR 특성을 나타내고 있다.

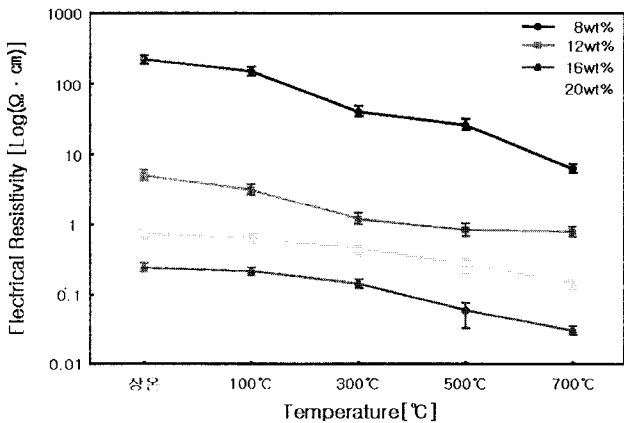


그림 7 SiC-TiB₂ 복합체의 전기 저항률 온도 의존성
 Fig. 7 Temperature dependence of electrical resistivity of the SiC-TiB₂ composites

전기저항률이 모두 다 NTCR(Negative Temperature Coefficient Resistivity)를 나타내는 특성은 천이금속 물질인 제 2차상인 ZrB₂ 입자의 chain formation에 의해 grain을 따라 흐르는 지배적인 전류인 입계전류보다 다음과 같은 SiC의 전기적 특성이 강하게 나타내었기 때문으로 사료된다.

SiC 단결정에서는 실온에서 전기 저항률이 약 0.13[$\Omega \cdot cm$]인데 거의 250[°C]까지는 NTCR(Negative Temperature Coefficient Resistivity)특성으로 인하여 약 0.1[$\Omega \cdot cm$]까지 떨어졌다가 900[°C]에 도달하면 PTCR 특성 때문에 다시 약 0.16[$\Omega \cdot cm$]로 증가한다. SiC 다결정체에서는 실온에서 전기 저항률이 0.1 ~ 0.13[$\Omega \cdot cm$]인데 거의 800[°C]까지는 NTCR 특성으로 인하여 실온의 전기 저항률의 1/3값으로 떨어졌다가 1.1 이상의 온도부터는 서서히 전기 저항률이 증가되어

PTCR 특성이 나타난다. 이와 같은 차이는 SiC 단결정의 grain에 비하여 다결정체의 grain은 무척 작고 입계가 많이 있기 때문이다. SiC 다결정체에서는 소결온도가 800[°C]까지 증가할수록 grain이 성장하게 되고 grain이 성장되면 grain간의 neck폭이 증가하게 되어 전기 저항률이 낮아지는 경향이 있기 때문이다.

또한 전기저항률이 16[wt%]에서 가장 낮게 나타나는 이유는 그림 2에서 나타나듯이 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 상대밀도가 증가하다가 20[wt%]일 경우 16[wt%]의 값보다 3.58[%] 더 낮은 85.44[%]로 가장 낮아지기 때문이다. 이것은 20[wt%]일 경우 소결과정 중 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 과다 첨가로 SiC와 Al_2O_3 간의 반응으로[15, 27] 인해 생성되는 Al_2O , SiO, CO등의 volatile components에 따른 시편 내부에서의 porosity가 *In Situ* YAG상의 생성보다 더 우선되었기 때문이다.

4. 결론

액상 소결조제 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량을 8, 12, 16, 20[wt%]로 변화시켜 1,700[°C]에서 상압 소결한 도전성 β -SiC-ZrB₂ 복합체의 특성을 연구 조사한 결과는 다음과 같다.

1) β -SiC와 ZrB₂의 반응은 나타나지 않고 α -SiC(6H)과 *In Situ* YAG($Al_5Y_3O_{12}$)상이 나타나고 있다. 소결조제 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 16[wt%]일 때의 상대밀도가 89.02[%]로 가장 높게 나타나고 있다.

2) 소결조제 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 16[wt%]일 때 꺾임 강도, Young's modulus와 vicker's 경도가 각각 81.58[MPa], 31.44[MPa]와 1.34[GPa]로 가장 높게 나타나고 있다.

3) 소결 조제 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 16[wt%]까지 증가할수록 소결과정 중 SiC와 Al_2O_3 간의 반응으로 인해 생성되는 Al_2O , SiO, CO등의 volatile components에 따른 시편 내부에서의 porosity보다 더 *In Situ* YAG상이 생성이 우선되기 때문에 16[wt%]의 제 특성이 가장 높게 나타나지만 첨가량이 20[wt%]가 되면 과다 첨가로 시편 내부에서의 porosity가 *In Situ* YAG상의 생성보다 우선되어 제 특성이 떨어지게 된다.

4) ZrB₂입자는 SiC matrix상에 제 2차상으로 존재하고 액상 소결을 위해 소결조제로 첨가한 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 은 액상 반응하여 *In Situ* YAG상이 모든 SiC-ZrB₂ 복합체에서 나타나고 있다. SiC는 주로 6H polytype으로 변태하여 β 상에서 α 상으로의 상전이가 나타나며 *In Situ* YAG상에 의한 SiC elongated grain의 성장이 $\beta \rightarrow \alpha$ SiC로 상전이 변태와 직접적으로 관계가 있음을 알 수가 있다.

5) 전기 저항률은 상온에서 소결조제 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가량이 8, 12, 16, 20[wt%]일 때 각각 2.20×10^2 , 5.08, 2.44×10^1 , $7.26 \times 10^{-1} \Omega \cdot cm$ 를 나타내었고, 700[°C]에서 각각 6.30, 7.75×10^{-1} , 3.14×10^{-2} , $1.48 \times 10^{-1} \Omega \cdot cm$ 로 감소하는 NTCR 특성을 나타내고 있으며, 상대밀도의 경향에 의존하는 것을 알 수가 있다.

따라서 발열체 또는 점화기 제품에 이용될 가능성이 높은 SiC를 기저로 한 전도성 복합체의 제조를 위해서는 가압 annealing이 필요하고, 무가압 annealing을 했을 경우는

NTCR 특성을 나타내기 때문에 경제성이 떨어진다. 이를 해결하기 위해 좀더 경제적인 생산을 위해서 소결 시간을 10분 정도로 줄일 수 있는 FAST(Field-Activated Sintering Technique)에 의한 복합체의 제조 연구가 필요하다고 본다.

참 고 문 헌

- [1] Rong Huang, Hui Gu, Jingxian Zhang and Dongliang Jiang, "Effect of Y_2O_3 - Al_2O_3 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 and J. Y. Ju "Properties and Manufacture of the β -SiC-ZrB₂ Composites Densified by Liquid-Phase Sintering" *Trans. KIEE*. Vol. 48C[2], pp. 92-97, 1999.
- [3] Akira Kondo, "Electrical Conduction Mechanism in Recrystallized SiC", *Journal of the Ceramic Society of Japan. Int. Edition*, Vol. 100, pp. 1204-1208, 1993.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Warren. J. MoberlyChan and Lutgard C. De Jonghe, "Controlling Interface Chemistry and Structure to Process and Toughen Silicon Carbide", *Acta Materialia*, 46[7], pp. 2471-2477, 1998.
- [8] 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.
- [9] Diletta. Sciti, Cesare. Melandri and Alida Bellosi, "Properties of ZrB₂-Reinforced Ternary Composites", *Advanced Engineering Materials*, 6[9], pp. 775-781, 2004.
- [10] Mylene Brach, Diletta Sciti, Andrea Balbo and Alida Bellosi, "Short-Term Oxidation of a Ternary Composite in the System AlN-SiC-ZrB₂", *Journal of the European Ceramic Society*, 25. pp. 1771-1780, 2005.
- [11] Cathleen Mroz, "Zirconium Diboride" *J. Am. Ceram. Soc., Bull.*, 74[6], pp. 164-165, 1995.
- [12] Frederic Monteverde and Alida Bellosi, "Beneficial Effects of AlN as Sintering Aid on Microstructure and Mechanical Properties of Hot-pressed ZrB₂", *Advanced Engineering Materials*, 5[7], pp. 508-512, 2003.
- [13] Y. D. Shin, J. Y. Ju and Ch. Hwang, "The Properties of β -SiC-ZrB₂ Electroconductive Ceramic Composites with $Al_2O_3+Y_2O_3$ Contents", *Trans. KIEE*, Vol. 49C[9], pp. 516-521, 2000.
- [14] Guo-Dong Zhan, Rong-Jun Xie and Mamoru Mitomo, "Effect of β -to- α 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] M. Nader, F. Aldinger and M. J. Hoffmann, "Influence of the α/β Phase Transformation on Microstructural Development and Mechanical Properties of Liquid Phase Sintered Silicon Carbide", *J. Mat. Sci.*, 34. pp. 1197-1204, 1999.
- [19] J. Y. Kim, Y. W. Kim, Mitomo, M., Zhan, G. D. and Lee, J. G., "Microstructure and Mechanical Properties of α -Silicon Carbide Sintered with Yttrium-Aluminum Garnet and Silica", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82[2], pp. 441-444, 1999.
- [20] Adam L., Chamberlain, William G. Fahrenholtz and Gregory E. Hilmas, "High-Strength Zirconium Diboride-Based Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 87[6], pp. 1170-1172, 2004.
- [21] Kristoffer Krnel, Diletta Sciti, Elena Landi and Alida Bellosi, "Surface Modification and Oxidation Kinetics of Hot-Pressed AlN-SiC-MoSi₂ Electroconductive Ceramic Composite", *Applied Surface Science*, 210. pp. 274-285, 2003.
- [22] Ken Takahashi and Ryutarao Jimbou., "Effect of Uniformity on the Electrical Resistivity of SiC-ZrB₂ Ceramic Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[12], pp. C369-C373, 1987.
- [23] F. Monteverde and A. Bellosi, "Oxidation of ZrB₂-Based Ceramics in Dry Air", *Journal of The Electrochemical Society*, 150(11). pp. B552-B559, 2003.
- [24] 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.

- [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] Stanley R. Levine, Elizabeth J. Opila, Michael C. Halbig, James D. Kiser, Mrityunjay Singh and Jonathan A. Salem, "Evaluation of Ultra-High Temperature Ceramics for Aeropropulsion Use", *Journal of the European Ceramic Society*, 22. pp. 2757-2767, 2002.
- [27] 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.*, 80[4], pp. 1047-1052, 1997.
- [28] Y. W. Kim, M. Mitomo, H. Emoto, J. G. Lee, "Effect of Initial α -Phase Content on Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81[12], pp. 3136-3140, 1998.
- [29] 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.
- [30] F. Monteverde, A. Bellosi and S. Guicciardi, "Processing and Properties of Zirconium Diboride-based Composites", *Journal of the European Ceramic Society*, 22. pp. 279-288, 2002.
- [31] J. B. Hurst and S. Dutta, "Simple Processing Method for High-strength Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[11]. pp. C303-C308, 1987.
- [32] 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.
- [33] Kim, J. Y., Kim, Y. W., Lee, J. G., and Cho, K. S., "Effect of Annealing on Mechanical Properties of Self-reinforced alpha-Silicon Carbide", *J. Mat. Sci.*, 34. pp. 2325-2330, 1999.
- [34] V. A. Izhevskiy, L. A. Genova, A. H. A. Bressiani and J. C. Bressiani, "Microstructure and Properties Tailoring of Liquid-Phase Sintered SiC", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 19. pp. 409-417, 2001.
- [35] Weimin Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang and Runzhang Yuan, "Influence of Hot Pressing Sintering Temperature and Time on Microstructure and mechanical Properties of TiB₂ Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 22. pp. 1045-1049, 2002.
- [36] J. Ihle, M. Herrmann and J. Alder, "Phase Formation in Porous Liquid Phase Sintered Silicon Carbide: Part III: Interaction between Al₂O₃-Y₂O₃ and SiC", *Journal of the European Ceramic Society*, 25, pp. 1005-1013, 2005.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] L. J. Gibson and M. F. Ashby, "The Mechanics of Three-Dimensional Cellular Materials" *Proc. R. Soc. London*. A382, pp. 43-59, 1982.
- [41] N.P. Padture, "In Situ-Toughened Silicon Carbide" *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[2], pp. 519-523, 1994.
- [42] Guo-Jun Zhang, Zhen-Yan Deng, Naoki Kondo, Jian-Feng Yang and Tatsuki Ohji "Reactive Hot Pressing of ZrB₂-SiC Composites" *J. Am. Ceram. Soc.*, 83[9], pp. 2330-2332, 2000.
- [43] Neil N. Ault and John T. Crowe, "Silicon Carbide" *J. Am. Ceram. Soc., Bull.*, 74[6], pp. 150-151, 1995
- [44] K. Strecker, S. Ribeiro, R. Oberacker and M. J. Hoffmann, "Influence of Microstructural Variation on Fracture Toughness of LPS-SiC Ceramics" *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 22, pp. 169-175, 2004.

저 자 소 개



신용덕 (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



주진영 (朱陣榮)

1974년 5월 16일 생. 1997년 원광대 공대
전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기
공학과 졸업(석사) 2002년 동 대학원 박
사과정 수료. 2002년~2006년 4월 한보
NISCO 기술연구소. 현재 발산공업 연구소
Tel : 063-850-6736
Fax : 063-850-6736
E-mail : nympe1052@paran.com



고태헌 (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



이정훈 (李政勳)

1983년 8월 20일 생. 2008년 원광대 공대
전기공학과 졸업. 현재 원광대학교 공대
전기전자 및 정보공학부 석사과정
Tel : 063-850-6736
Fax : 063-850-6736
E-mail : ljh0820@hanmail.net