

액상소결에 의한 β -SiC-TiB₂ 복합체의 제조와 특성

신용덕*, 주진영*, 박미림*, 소병문**, 임승혁***, 송준태***
 *원광대학교 공과대학 전기전자 및 정보공학부, **익산대학교 전기공학과
 ***성균관대학교 공과대학 전기전자 및 컴퓨터 공학부

Manufacture of β -SiC-TiB₂ Composites Densified by Liquid-Phase Sintering

Yong-Deok Shin*, Jin-Young Ju*, Mi-Lim Park*, Byung-Moon So**,
 Seung-Hyuk Lim***, Joon-Tae Song***

*School of Electrical and Electronic Engineering, WonKwang Univ.,

**School of Electrical Engineering, Ik San College,

***School of Electrical and Computer Engineering, Sung Kyun Kwan Univ.

Abstract - The effect of Al₂O₃+Y₂O₃ additives on fracture toughness of β -SiC-TiB₂ composites by hot-pressed sintering were investigated. The β -SiC-TiB₂ ceramic composites were hot-pressed sintered and annealed by adding 16, 20, 24wt% Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4wt%) powder as a liquid forming additives at low temperature(1800°C) for 4h.

In this microstructures, the relative density is over 95.88% of the theoretical density and the porosity increased with increasing Al₂O₃+Y₂O₃ contents because of the increasing tendency of pore formation. The fracture toughness showed the highest of 5.88MPa·m^{1/2} for composites added with 20wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature.

The electrical resistivity showed the lowest of 5.22×10⁻⁴Ω·cm for composite added with 20wt% Al₂O₃+Y₂O₃ additives at room temperature and is all positive temperature coefficient resistance (PTCR) against temperature up to 700°C

1. 서 론

SiC와 TiB₂의 소결방법에는 1950°C이상에서 소결첨가제를 사용한 액상소결방법과 고상소결방법을 이용한 고온가압소결법이 널리 사용되어지고 있다[1]. 또한 고온가압소결법으로 β -SiC의 in situ방식을 통한 $\beta \rightarrow \alpha$ 상전이를 통하여 파괴인성의 증진을 꾀하는 연구가 진행되고 있다.

본 저자들은 β -SiC와 TiB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 4, 8, 12wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 일반적인 고온가압소결법의 온도보다 약 150°C이상을 낮은 온도 즉 1800°C에서 hot-pressing을 통하여 SiC의 상전이와 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 액상소결을 통한 파괴인성 증진과 SiC와 TiB₂를 복합하므로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온 및 고온용 도전재료로써 필요한 특성을 지닌 SiC-TiB₂계의 복합체에 대하여 기계적, 전기적 성질 및 미세구조를 체계적으로 조사한 바 있다[2].

그 결과에 의하면 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가할수록 YAG상의 형성이 증가하여 기계적 특성은 증가되고, 전기적 특성은 낮아지는 현상을 밝혔다. 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃일 때 파괴인성 K_{IC}가 가장 높게 나타났으나 12wt%이상을 첨가하면 그 파괴인성이 어떻게 나타날 것인가에 대한 연구가 필요하였다.

본 연구에서는 β -SiC와 TiB₂의 혼합물에 16, 20, 24wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 1730°C에서 고온가압소결후 1800°C에서 4시간동안 무가압 열처리를 통

한 액상소결방법을 수행하였다.

Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β -SiC-TiB₂ 복합체의 전기적·기계적 특성을 평가할 목적으로 XRD분석, 상대밀도, 격임강도, Vicker's 경도, 파괴인성, SEM 및 Pauw법에 의한 전기저항률에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 출발 원료 및 혼합

본 실험에서 사용된 β -SiC와 TiB₂는 독일 H. C. Starck사의 제품을 사용하였고, 소결첨가제로 쓰인 Al₂O₃와 Y₂O₃는 각각 일본 Showa Chemical Inc.사의 제품과 미국 Aldrich Chemical Company, Inc.사의 제품을 이용하였다.

출발원료는 β -SiC에 TiB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 16, 20, 24wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 첨가하였다. 이렇게 준비된 시료는 아세톤 용액으로 polyurethane jar에서 SiC 불(10, 20 ϕ), 1:5 charge를 사용하여 24시간 동안 planetary ball milling을 시킨 후 잘 건조시켰다. 건조된 시료는 60mesh 망체로 sieve를 하였다.

2.2 소결

β -SiC-TiB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 16, 20, 24wt%씩 각각 혼합하여 sieve된 분말을 흑연 몰드에 넣고 흑연 유도가열식 가압소결로(Astro, California, U.S.A)로 argon gas 분위기에서 소결시켰다.

소결방법은 1800°C까지 분당 10°C로 승온하고, 1800°C에서 4시간 동안 annealing 한 다음 분당 12.8°C로 냉각 시켰다. 여기에서 온도측정은 spot thermometer [TR-630A, Japan]을 사용하여 측정하였다.

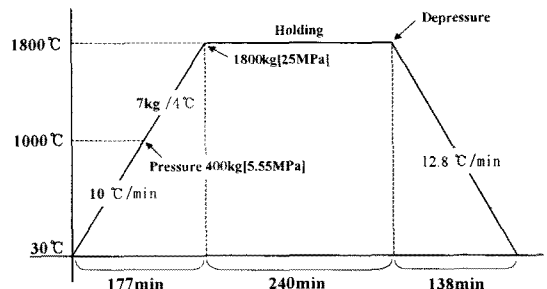


그림 1 승온 및 냉각 프로그램
 Fig. 1 Heating & cooling schedule

승압은 1000℃에서 5.55MPa를 주고 매 40℃씩마다 0.097MPa를 승압하여서 1800℃까지 25MPa를 가하였다. 승은 및 냉각 프로그램을 Fig. 1에 나타내었으며, β-SiC에 TiB₂를 혼합하고 이 혼합물에 Al₂O₃+Y₂O₃를 16, 20, 24wt%씩 첨가한 시편을 각각 ST-AY₁₆, ST-AY₂₀, ST-AY₂₄로 명명한다.

2.3 물성측정

β-SiC+TiB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 rule of mixture에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 아르키메데스법으로 ST-AY₁₆, ST-AY₂₀와 ST-AY₂₄ 세 개의 시편 당 6개의 sample을 취하여 각 sample당 5회 측정값의 평균값을 취하였다.

소결된 시편의 fracture toughness(K_{IC}) 값은 Vicker's 미소경도시험기(Model DVK-2, Matsuzawa, Japan)를 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 indentation method로 각 시편 당 5회 측정하였다. 경도 및 파괴인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[3]식으로 계산하였다.

crack propagation의 거동은 Murakami's reagent로 처리되어진 후 SEM(JSM-840A, Jeol, Japan)으로 분석하였다.

전기저항률은 Pauw법[4]으로 실온부터 700℃까지 측정하였다. β-SiC-TiB₂계 복합체의 전기저항률은 25℃에서 700℃까지 Pauw법으로 110회를 측정하여 다음 식에 의해서 전기저항률 ρ는 계산되었다.

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

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

여기서,

V_{AB} : 단자 CD간에 전류 I_{CD}를 흘렸을 때의 단자 AB간의 전압.

V_{CD} : 단자 AB간에 전류 I_{AB}를 흘렸을 때의 단자 CD간의 전압.

f : 보정계수(R₁/R₂ < 1.5이면, f = 1)

d : 시료의 두께.

3. 결과 및 고찰

3.1 상대밀도

Fig. 2에서 나타나듯이 상대밀도는 ST-AY₁₆, ST-AY₂₀, ST-AY₂₄ 세 개의 시편에 대해 6개의 sample를 취하여 각 sample당 5회 실험한 측정치를 평균하였다.

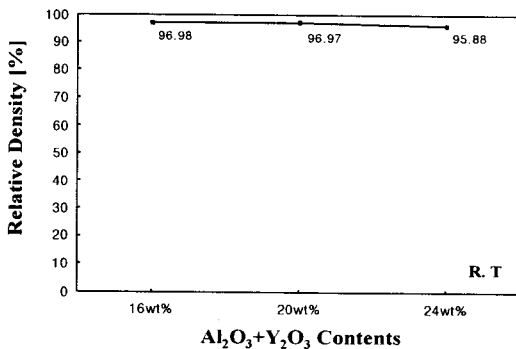


그림 2 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC-TiB₂의 상대밀도

Fig. 2 Relative density of the β-SiC-TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

Al₂O₃+Y₂O₃첨가량이16wt%에서 96.98%로 가장 높고, porosity는 3.02→3.03→4.12%로 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 16wt%와 20wt%에서는 거의 비슷한 값을 나타내고 있지만, 24wt%에서는 약간 증가하고 경향을 나타내고 있다.

이것은 소결과정 중 Al₂O₃+Y₂O₃의 반응으로 생성되는 YAG(Al₅Y₃O₁₂)가 거의 포화상태를 이루는 동시에 Y₂O, Al₂O, CO 등의 휘발성 성분이 적게 발생하였기 때문으로 사료된다.

3.2 파괴인성

Fig. 3은 비커스 압인법으로 경도를 5회 측정하여 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[3]의 식으로 파괴인성치를 계산하여 평균값을 나타내었다.

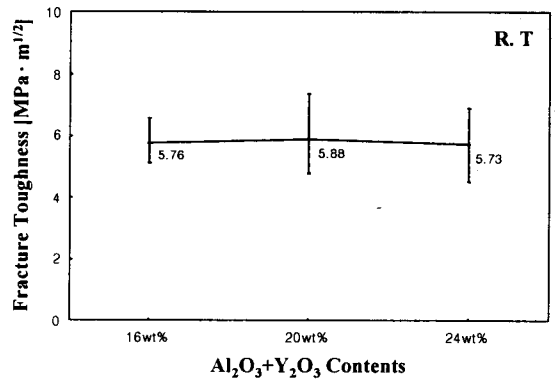


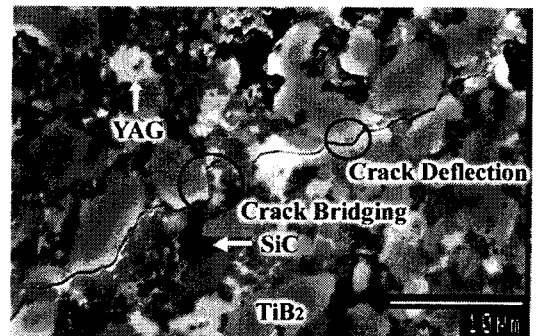
그림 3 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 β-SiC-TiB₂의 파괴인성

Fig. 3 Fracture toughness of the β-SiC-TiB₂ with Al₂O₃+Y₂O₃ contents

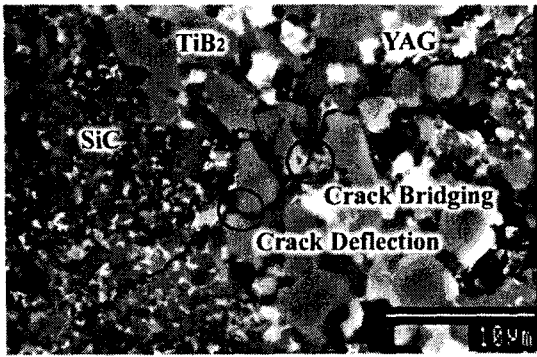
Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 증가하여 K_{IC}값은 5.76, 5.88, 5.73MPa·m^{1/2}으로 거의 비슷한 경향을 나타내고 있다. 이것은 Fig. 2에서도 나타나듯이 밀도의 변화와 같은 경향을 나타내고 있다.

Fig. 4의 비커스압인법에 의해 나타난 파괴거동에서 나타나듯이 파괴강도를 증가시키는 mechanism들 중에 crack deflection현상과 crack bridging현상이 나타나고 있지만, 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃일 때 7.1MPa·m^{1/2}(2)보다 약 17% 떨어진 값을 나타내고 있다.

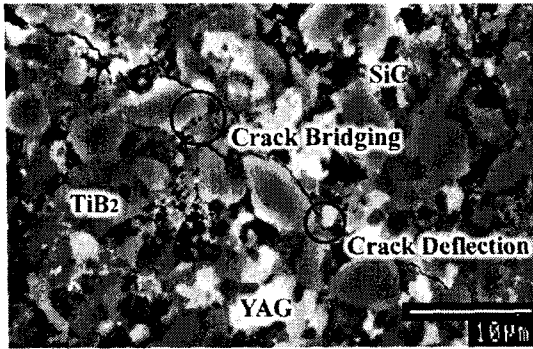
이는 입계에 YAG상의 형성으로 크랙의 driving force를 낮추기 위하여 첨가한 Al₂O₃+Y₂O₃양이 증가하여 YAG의 형성량이 입계보다는 cluster된 현상이 크게 일어나어 파괴거동이 입계를 따라 흐르지 않고 YAG상의 입내를 통과하는 현상이 주로 일어나 파괴인성 값이 떨어진 것으로 사료된다.



(a) ST-AY₁₆



(b) ST-AY₈



(c) SZ-AY₃

그림 4 파괴거동 SEM 사진

Fig. 4 SEM micrographs of crack propagation

3.2 전기저항률

전기저항률은 Pauw법[4]을 이용하여 세 가지 시편을 25℃에서 900℃사이의 온도 범위에서 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

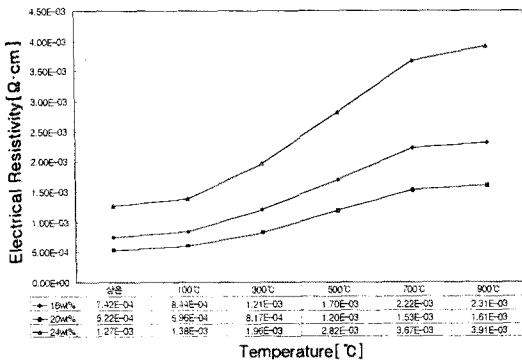


그림 5 ST-AY₄, ST-AY₈과 ST-AY₁₂ 전기저항률의 온도 의존성

Fig. 5 Temperature dependence of electrical resistivity of ST-AY₄, ST-AY₈ and ST-AY₁₂

ST-AY₁₆, ST-AY₂₀과 ST-AY₂₄의 전기저항률은 25℃에서 각각 $7.42 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, $5.22 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, $1.62 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었고, 900℃에서 각각 $2.31 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $1.61 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $3.91 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 변화하고, ST-AY₁₆, ST-AY₂₀, ST-AY₂₄ 모

두 선형성을 지닌 PTCR특성을 나타내고 있다.

ST-AY₁₆, ST-AY₂₀과 ST-AY₂₄의 저항온도계는 각각 2.42×10^{-3} , 2.38×10^{-3} , $2.38 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 로 거의 비슷한 값을 나타내고 있다.

이러한 현상은 Fig. 2에 나타난 상대밀도와 비슷한 경향을 나타내고 있다.

4. 결 론

β -SiC+TiB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)의 첨가량을 16, 20, 24wt%로 변화시켜 저온가압과 4시간 동안 annealing에 의하여 소결한 복합체의 상대밀도, 파괴인성 및 전기저항률 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

복합체의 상대밀도는 첨가제인 Al₂O₃+Y₂O₃ 첨가가 증가할수록 porosity는 3.02 → 3.03 → 4.12%로 증가하고 있다.

파괴인성치는 K_{IC}값은 5.76, 5.88, 5.73MPa·m^{1/2}으로 거의 비슷한 경향을 나타내고 있고, ST-AY₁₆, ST-AY₂₀과 ST-AY₂₄의 저항온도계는 각각 2.42×10^{-3} , 2.38×10^{-3} , $2.38 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 로 거의 비슷한 값을 나타내고 있다.

[참 고 문 헌]

- 1) N. P. Padture "In Situ-Toughened Silicon Carbide" J. Am. Ceram. Soc., 77(2), pp. 519-523, 1994.
- 2) Seung-Hyuk Yim, Yong-Deok Shin, Joon-Tae Song "The Properties of β -SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering" Trans. KIEE, Vol. 49 C, NO 9, pp. 510-511
- 3) 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.
- 4) "Philips Research Reports" Philips Res. Repts 13, 1-9, 1958.