

무가압 소결법에 의한 SiC-TiB₂계 도전성 복합체의 특성

Properties of Pressureless Sintered SiC-TiB₂ Electroconductive Composites

박미림*, 주진영*, 신용덕*, 소병문**

(Mi-Lim Park*, Jin-Young Ju*, Yong-Deok Shin*, Byung-Moon So**)

Abstract

The β -SiC+TiB₂ ceramic electroconductive composites were pressureless-sintered and annealed by adding 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4wt%) powder as a function of sintering temperature. The relative density is over 78.83% of the theoretical density and increased with increasing sintering temperature. The phase analysis of the composites by XRD revealed of α -SiC(6H), TiB₂, Al₅Y₂O₁₂ and β -SiC(15R). Flexural strength showed the highest of 140 MPa for composites sintered at 1900°C. The vicker's hardness increased with increasing sintering temperature and showed the highest of 4.07 GPa at 1900°C. Owing to YAG, the fracture toughness showed the highest of 4.07 MPa·m^{1/2} for composites at 1900°C. The electrical resistivity was measured by the Pauw method from 25°C to 700°C. The electrical resistivity of the composites showed the PTCR(Positive Temperature Coefficient Resistivity).

Key Words : Electroconductive composites, Pressureless-sintering, YAG, PTCR

1. 서론

SiC의 소결에는 고온에서 가압하여 소결하는 고온가압 소결법이 일반적으로 사용되고 있으며, 이 방법을 이용하여 혼합물을 소결하면 밀도와 강도에서 이론치에 가까운 특성을 나타내고 있다. 이러한 방법을 통하여 본 저자들은 SiC와 TiB₂의 장점을 그대로 이용하여 복합화함으로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온(1000°C이하) 및 고온용 도전재료로써 필요한 특성을 지닌 전력용 세라믹히터 개발 목적으로 β -SiC+TiB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 1800°C에서 열처리 과정을 변화하여 hot-pressed한 복합체에 대해 조사 연구한 바 있다[1-2].

그 결과에 의하면 휘발성이 강하여 잘 나타나지

않는 YAG상이 형성되어 SiC 단일체보다 2배이상의 파괴인성 증진과 제 2종 Ni-Cr과 거의 비슷한 전기저항률을 나타나는 것을 밝혔다. 그러나, 고온가압소결법은 고온가압소결로를 필요하게 되어 그 경제성 면에서 실용화하기 어려운 단점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 고온가압소결법에 비해 제조단가가 값싼 무가압 소결법을 이용하여 소결온도를 1750~1900°C까지 변화하여 제조한 β -SiC+TiB₂계 도전성 복합체의 기계적 특성을 평가할 목적으로 격임강도, Vicker's 경도, SEM관찰, 파괴인성 및 전기저항률을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 출발원료 및 혼합

본 실험에서 사용된 β -SiC와 TiB₂는 독일 H. C. Starck사의 Grade BF12와 Grade B제품을 사용하였고, 소결첨가제로 쓰인 Al₂O₃(99.5%)와 Y₂O₃(99.99%)는 각각 일본 Showa Chemical Inc.사의 제품과 미국 Aldrich Chemical Company, Inc.사의 제품을 이

* 원광대학교 전기전자 및 정보공학부
(전북 익산시 신용동 원광대학교,
Fax: 063-850-6736
E-mail : ydshin@wonkwang.ac.kr)

** 익산대학교 전기공학과
(전북 익산시 마동 익산대학교)

용하였다.

출발원료는 β -SiC에 TiB_2 를 혼합하고, 이 혼합물에 12wt%의 $Al_2O_3+Y_2O_3$ (6 : 4 mixture of Al_2O_3 and Y_2O_3)를 첨가하였다. 준비된 분말을 Polyurethane Pot에 넣고 24hr Ball milling 한 후, binder를 혼합하여 3시간 재 milling 하였다. green body의 성형압력은 $1,305kg/cm^2$ 이다.

2. 2 소결

β -SiC- TiB_2 에 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 12wt%를 혼합하여 성형, 탈지한 시편 4개를 상압소결로를 이용하여 Ar 분위기에서 각각 1750, 1800, 1850, 1950 $^{\circ}C$ 로 소결하였다. 소결과정은 그림 1에 나타내었다.

본 논문에서는 β -SiC에 TiB_2 를 혼합하고 이 혼합물에 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 12wt%를 첨가하여 1750, 1800, 1850, 1900 $^{\circ}C$ 로 소결한 시편을 각각 ST1750, ST1800, ST1850, ST1900으로 명명한다.

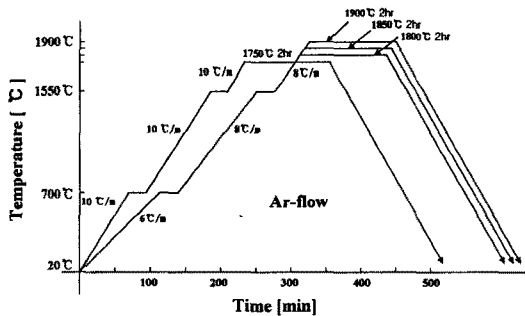


그림 1 승온 및 냉각 프로그램
Fig. 1 Heating & cooling schedule

2. 3 물성 측정

β -SiC- TiB_2 에 $Al_2O_3+Y_2O_3$ 를 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 아르키메데스법으로 각각의 시편당 5개의 시편을 취하여 각 시편 당 5회 측정값의 평균값을 취하였다.

소결시편의 상분석은 XRD(PW1700 system, Philips, U.S.A.)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 SEM(JSM-840A Jeol, Japan)를 이용하여 관찰하였다.

파괴강도 측정용 시편의 크기는 $3 \times 4 \times 25mm$ 이며, $10\mu m$ 의 다이아몬드 분말로 표면을 연마한 후, 재료시험기(Instron, Model 4204)를 이용하여 0.5 mm/min의 조건으로 곡강도 시험법(JIS R 1601)에 의해 3점 곡강도를 각 시편당 3회 측정하여 파괴강도값을 구하였다.

경도 및 파괴인성 측정은 시편을 $0.1\mu m$ 다이아몬드 분말로 최종 경면 가공한 후 비커스 미소경도시험기(Matsuzawa, Model DVK-2, Japan)를 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 압인법으로 측정하였다. 시편에 가한 하중은 20kgf, $40\mu m/sec$, 유지시간은 10초로 하였으며, 각 시편당 5회 측정하였다. 경도 및 파괴인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[3]식으로 계산하였다.

2. 4 전기 저항률 측정

β -SiC- TiB_2 계 복합체의 전기저항률은 25 $^{\circ}C$ 에서 700 $^{\circ}C$ 까지 Pauw법[4]으로 시편당 110회를 측정하여 전기저항률 ρ 는 식 (1)로 계산되었다.

시편은 wire-EDM[5](Electro Discharge Machining)으로 가공되었다.

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

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

3. 1 상분석 및 미세구조

그림 2에 나타난 바와 같이 상대밀도는 소결온도가 증가할수록 78.83 \rightarrow 79.06 \rightarrow 80.94 \rightarrow 84.92%로 증가하고 있다.

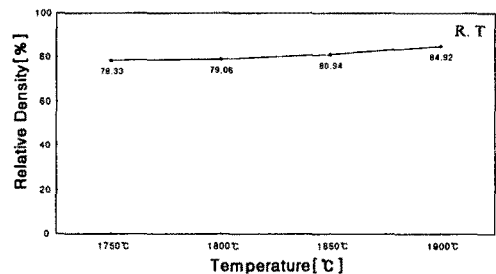


그림 2 온도의 변화에 따른 β -SiC- TiB_2 의 상대밀도

Fig. 2 Relative density of the β -SiC- TiB_2 with variation of temperature

XRD 분석결과 SiC와 TiB₂는 반응하지 않았고, 소결온도가 높아질수록 YAG상이 증가하는 현상을 보이고 있다. 이러한 현상으로 소결온도가 높아질수록 상대밀도가 증가하는 현상을 설명할 수 있다.

3. 2 파괴강도

그림 3는 파괴강도 값을 나타낸 것인데, ST1900가 140 MPa로 가장 높게 나타나고 ST1750는 102.7 MPa로 가장 낮게 나타나고 있다. 이는 상대밀도와 같은 경향을 나타내고 있다.

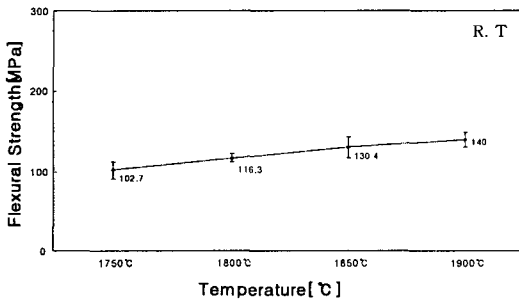


그림 3 온도의 변화에 따른 β -SiC-TiB₂의 3점 곡강도 시험
Fig. 3 Three-point flexural strength of the β -SiC-TiB₂ with variation of temperature

3. 3 경도 및 파괴인성

그림 4에 나타난 바와 같이 경도값은 ST1900에서 4.07 GPa로 가장 높게 나타나고 있다. 그림 5는 파괴인성치를 나타내었다. ST1750, ST1800, ST1850과 ST1900 일 때 파괴인성이 각각 1.78, 2.75, 2.96, 4.07 MPa·m^{1/2}으로 온도가 올라갈수록 파괴인성이 증가하는 것을 알 수 있다.

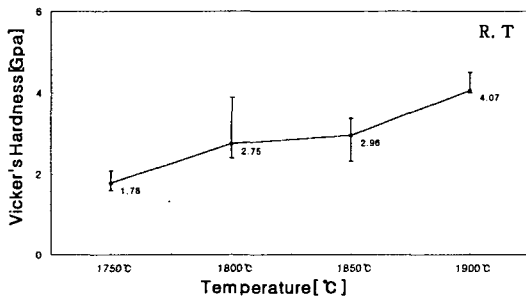


그림 4 온도의 변화에 따른 β -SiC-TiB₂의 Vicker's 경도
Fig. 4 Vicker's hardness of the β -SiC-TiB₂ with variation of temperature

이는 온도가 올라가수록 YAG상이 증가하여 상대 밀도가 증가되었고, 그러한 YAG상이 크랙의 구동력을 낮추는 결과를 가져와 파괴인성이 증진된 것으로 사료된다.

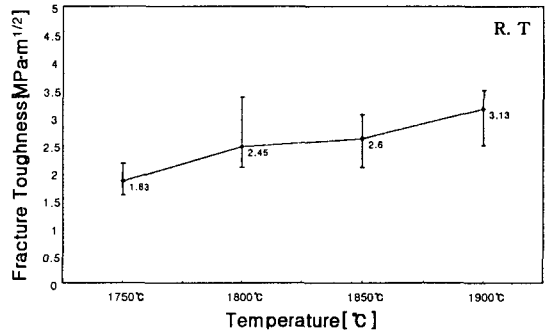
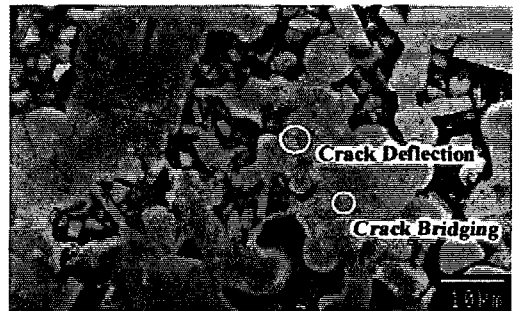
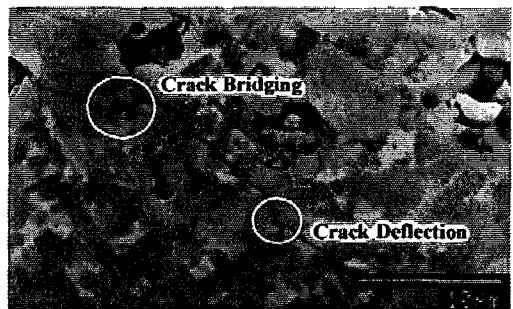


그림 5 온도의 변화에 따른 β -SiC-TiB₂의 파괴인성
Fig. 5 Fracture toughness of the β -SiC-TiB₂ with variation of temperature

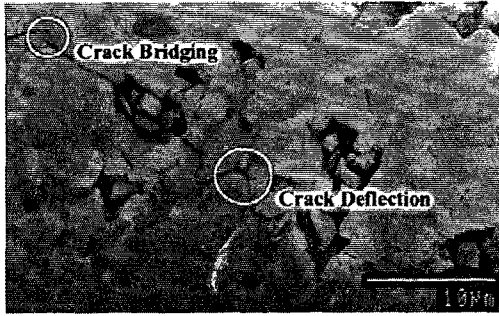
그림 6의 의한 파괴거동에 나타난 바와 같이 α -SiC와 TiB₂[6]의 열팽창계수 차이로부터 고유 잔류 응력이 원인이 되어 생기는 크랙 편향 현상은 모든 시편에서 나타나고 있다.



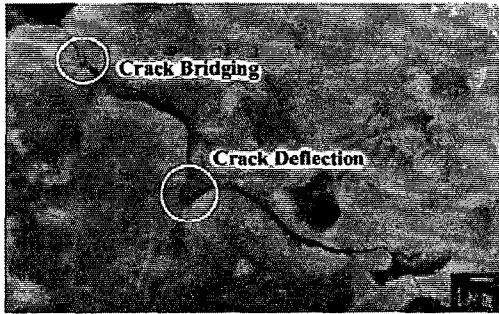
(a) ST1750



(b) ST1800



(c) ST1850



(d) ST1900

그림 6 파괴거동 SEM 사진

Fig. 6 SEM micrographs of crack propagation

3. 4 전기저항률

그림 7에 나타난 바와 같이 ST1750, ST1800, ST1850과 ST1900일 때 전기저항률은 25℃에서 각각 5.51×10^{-4} , 2.11×10^{-3} , 7.91×10^{-3} 와 $6.91 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었고, 700℃에서 각각 1.71×10^{-3} , 5.98×10^{-3} , 2.36×10^{-3} 와 $2.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가하는 PTCR 특성을 나타내고 있다.

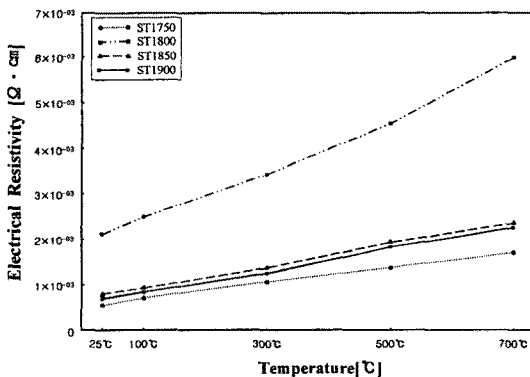


그림 7 전기저항률의 온도 의존성

Fig. 7 Temperature dependence of electrical resistivity

ST1750, ST1800, ST1850과 ST1900일 때 각각의 저항온도계수는 3.12×10^{-3} , 2.72×10^{-3} 와 2.94×10^{-3} , $3.34 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 로 나타나고 있다.

4. 결론

β -SiC-TiB₂ 도전성 복합체에 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가하여 1750 ~ 1900℃에서 무가압 소결법에 의해 제조한 복합체의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) 소결온도가 증가할수록 YAG상이 증가하여 상대밀도가 증가하는 현상을 나타내고 있다.
- 2) 꺾임강도, 경도 및 파괴인성은 1900℃에서 소결한 복합체에서 각각 140 MPa, 4.07 GPa 및 4.07 MPa · m^{1/2}으로 가장 높게 나타나고 있다.
- 3) 전기저항률은 모든 시편에서 PTCR 특성을 나타내고 있으며, ST1750, ST1800, ST1850과 ST1900일 때 각각의 저항온도계수는 3.12×10^{-3} , 2.72×10^{-3} 와 2.94×10^{-3} , $3.34 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 로 나타나고 있다.

참고 문헌

- [1] Seung Hyuk Yim, Yong Deok Shin, Jin Young Ju, Se Won Yoon and Joon Tae Song, "Properties of β -SiC-TiB₂ Composites with Al₂O₃+Y₂O₃ Additives" KIEE Vol. 49, No. 7, pp. 394-399, 2000..
- [2] Seung Hyuk Yim, Yong Deok Shin and Joon Tae Song, "The Properties of β -SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering" KIEE Vol. 49, No. 9, pp. 510-515, 2000
- [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.
- [5] M. Ramulu and M. Taya, "EDM machinability of SiCw/Al Composites" Journal of Materials Science. Vol. 24, pp. 1103-1108, 1989.
- [6] 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.