

자기 통전식 SiC 세라믹 발열체 개발을 위한 기초 특성 연구

신 용 덕, 고 태 헌, 주 진 영\*  
 원광대학교 전기전자 및 정보공학부, 발산공업\*

Study of Basic Properties to Develop SiC Ceramic Heater by Self-Charge with Electricity

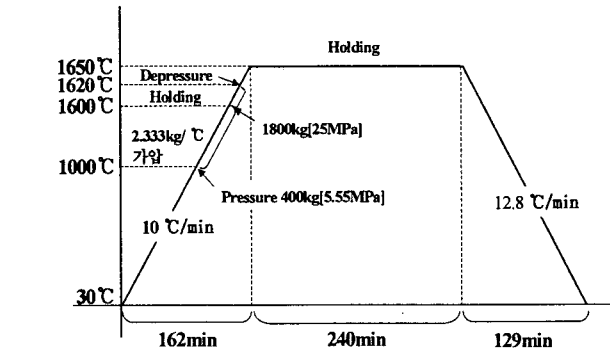
Yong-Deok Shin, Tae-Hun Ko, Jin-Young Ju\*  
 Electrical Electronic and Information Engineering, Wonkwon Univ., Balsan Industry\*

**Abstract** - The composites were fabricated  $\beta$ -SiC and  $TiB_2$  powders with the liquid forming additives of 8, 12, 16[wt%]  $Al_2O_3+Y_2O_3$  as a sintering aid by pressureless annealing at 1,650[°C] for 4 hours. Reactions between SiC and transition metal  $TiB_2$  were not observed in the microstructure and the phase analysis of the pressureless annealed SiC- $TiB_2$  electroconductive ceramic composites. 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- $TiB_2$  composites added with 16[wt%]  $Al_2O_3+Y_2O_3$  additives at room temperature. The relative density of SiC- $TiB_2$  composites was lowered due to gaseous products of the result of reaction between SiC and  $Al_2O_3+Y_2O_3$ . The electrical resistivity showed the lowest value of 0.012[ $\Omega \cdot cm$ ] for 16[wt%] at 25[°C]. The electrical resistivity was all negative temperature coefficient resistance (NTCR) in the temperature ranges from 25[°C] to 700[°C].

로 유지한 다음 분당 12.8[°C]로 냉각 시켰다. 여기에서 온도측정은 spot thermometer [TR-630A, Japan]을 사용하여 측정하였다. 승압은 1,000[°C]에서 5.55[MPa](400[kg])을 주고 10[°C]씩마다 약 23.33[kg]을 승압하여서 1,600[°C]까지 25[MPa](1,800[kg])을 가한 후 1,620[°C]에서 압력을 풀어주었다. 소결 과정은 그림 1에 나타내었다.

1. 서 론

SiC는 꺾임강도, 경도, 화학적 안정성과 산화, 열 충격 저항성등과 같은 많은 우수한 고온 특성을 지녔지만[1] Si-C 강한 공유결합 과 낮은 자기확산 계수 때문에 소결조제 없이 높은 소결밀도를 얻을 수 없다[1-2]. 1,000[°C] 이하에서는 전기 저항률이 부(負)저항온도계수이기 때문에 온도 상승과 함께 전류를 억제할 수가 없어 과열이 발생한다. SiC 소결은 소결조제로써 aluminum, boron과 carbon을 사용하여 고상 소결 범으로 1,950~2,100[°C]에서 제조되지만 소결온도가 너무 높다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 나 희토류 산화물을 첨가하여 고상 소결 온도보다 상대적으로 200~300[°C] 낮은 액상 소결(Liquid-Phase-Sintering, LPS)법이 현재 많이 연구되고 있다.



<그림 1> 승온 및 냉각 프로그램

2.2 물성측정

$\beta$ -SiC- $TiB_2$ 에  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 을 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 Archimedes 법으로 8, 12, 16 wt%씩 첨가한 각각의 시편 당 40회 측정된 값의 평균값을 취하였다. 소결 시편의 상 분석은 XRD(PW1700 system, Philips, U.S.A.)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 각시편의 꺾임강도 측정이 끝난 시편의 파단면을 SEM (JSM-840A Jeol, Japan)를 이용하여 관찰하였다. 파괴강도 측정용 시편의 크기는  $3 \times 4 \times 25mm^3$ 이며, 10 $\mu m$ 의 다이아몬드 분말로 표면을 연마한 후, 재료시험기(Instron, Model 4204, USA)를 이용하여 0.5mm/min의 조건으로 곡 강도 시험법(JIS R 1601)에 의해 3점 곡 강도를 각 시편 당 3회 측정하였다. 가공의 결함으로 응력집중의 영향을 최소화 하기위하여 모든 시편의 가장자리를 둥글린 모양으로 모서리를 가공하였다. 경도측정은 시편을 0.1 $\mu m$  다이아몬드 분말로 최종 경면 가공한 후 비커스 미소경도시험기(Matsuzawa, Model DVK-2, Japan)를 이용하여 Vicker's 압입 법(Indentation Method)으로 측정하였다. 시편에 가한 하중은 10kgf, 40  $\mu m$ /sec, 유지시간은 10초로 하였으며, 각 시편 당 5회 측정하였다.

천이 금속의 붕화물인  $TiB_2$ 는 일반적으로 2,980[°C]의 고융점, 높은 경도, 우수한 내산화성, 열 충격 저항, 열전도도 및 금속적인 도전성을 지녔지만, 공유결합으로 인한 저 확산계수로 고온의 소결온도와 오랜 시간이 요구되고 치밀화의 속도가 느리며 낮은 가공성 등의 부족 점이 문제가 된다. 순수  $TiB_2$  단일체는 가역적인 현상이라는 하지만 400[°C]에서부터 산화가 일어나고 1,000[°C]까지는 산화에 의한 질량변화가 포물선이며 표면에는  $TiO_2$ 와 액상의  $B_2O_3$ 가 형성 된다. 산화 후 냉각되면 산화층과의 열팽창 계수차이로 크랙이 발생되고 1,000[°C]이상에서  $B_2O_3$ 는 gas되며 표면에는  $TiO_2$  결정상만이 층으로 형성된다. SiC를 첨가하면 붕 규산염 유리가 외부 표면에 형성되고 계면의 산화 반응을 향한 시편 내부로의 침투를 저지하게 되어 훨씬 더 효과적인 산화 저항이 나타나기 때문에 1,300[°C]까지도 안전한 내산화 특성을 갖게 된다. 액상 소결조제는 입자의 경계에서 물질의 확산을 가속화시키면서 상대밀도 증진을 가져오기도 하지만 강한 휘발성분으로 인한 저 밀도 때문에 경도, 꺾임강도 등의 기계적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생한다.

본 연구에서는 LPS를 위한 소결조제  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 을 8, 12, 16[wt%]씩을 각각 첨가하여 SiC- $TiB_2$  복합체를 1,650[°C] 온도로 무가압 annealing 소결하였다. SiC- $TiB_2$  복합체의 특성을 평가할 목적으로 XRD분석, 상대밀도, 꺾임강도, Young's Modulus, 경도, 파단면의 SEM 및 전기 저항률에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제조

본 실험에서 사용된 출발원료는  $\beta$ -SiC(Grade BF12, H. C. Starck Inc, Germany)에  $TiB_2$ (Grade C, H. C. Starck Inc, Germany)를 혼합하고, 이 혼합물에 8, 12, 16[wt%]의  $Al_2O_3+Y_2O_3$ [6:4 mixture of  $Al_2O_3$  and  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ (Showa Chemical Inc, Japan),  $Y_2O_3$ (Aldrich Chemical Company, Inc, USA)]를 첨가 하였다. 이렇게 준비된 분말을 아세톤과 SiC 불을 이용하여 잘 혼합시킨 후 80[°C]에서 6시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료는 60 mesh 말체로 체 가름한 후 흑연 몰드에 넣고 흑연 유도 가열식 가압소결로 [Astro, California, USA]로 argon gas 분위기에서 소결시켰다. 소결방법은 1,650[°C]까지 분당 10[°C]로 승 온하고, 입자성장과  $\beta$ 상에서  $\alpha$ 상으로의 상전이 및 YAG( $Al_5Y_3O_{12}$ ) 생성을 위하여 1,650[°C]에서 4시간 동안 무가압으로

SiC- $TiB_2$  복합체의 전기저항률  $\rho$ 는 25[°C]에서 700[°C]까지 2단계법으로 시편당 40회 측정하여 식(1)로 계산되었다.

$$R = \rho \frac{l}{A} [\Omega \cdot cm] \quad (1)$$

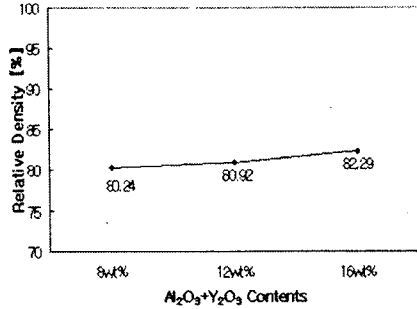
$\therefore l$  = 시편의 간극거리 [mm],  $A$  = 전극의 단면적 [mm<sup>2</sup>]

3. 실험 결과

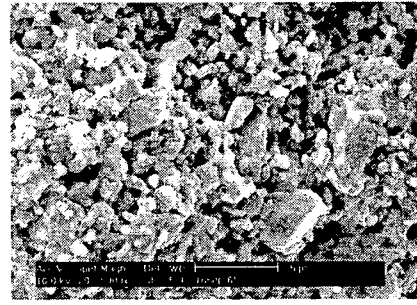
3.1 상대밀도

그림 2에 나타난 바와 같이 상대밀도는  $Al_2O_3+Y_2O_3$ 의 첨가에 따라 밀도가 증가하고 있다. 이는 소결과정 중 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와  $Al_2O_3$ 간의 반응으로 인해 생성되는  $Al_2O$ , SiO, CO등의 성분이 휘발됨에 따라 나타난 기공을 표 1의 EDS분석에 나타난 바와 같이 In situ YAG상이 형성되어 기공을 채워줌으로써 밀도가 증가하였기 때문으로 사료된다.

$\beta \rightarrow \alpha$ -SiC의 상전이 변화가 일어난다. XRD분석 결과  $TiB_2$ 입자는 SiC matrix상에 제 2차상으로 존재하고 SiC와  $TiB_2$ 의 반응은 일어나지 않았으며 액상 소결을 위해 소결 조제로 첨가한  $Al_2O_3$ 와  $Y_2O_3$ 은 액상 반응하여 In Situ YAG상이 소결 조제의 첨가량이 증가할수록 intensity가 강하게 나타나고 있다. In Situ YAG상은 annealing 동안 plate-shaped 또는 elongated 형태로 grain 성장을 가속시켜 거칠어진 미세구조가 된다.



〈그림 2〉 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>량의 변화에 따른 SiC-TiB<sub>2</sub>의 상대 밀도



(c) 16wt%  
〈그림 3〉 SiC-TiB<sub>2</sub>의 파단면의 미세 구조

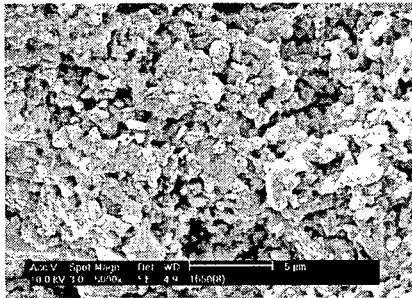
〈표 1〉 EDS 분석

Element	wt%		
	8wt%	12wt%	16wt%
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

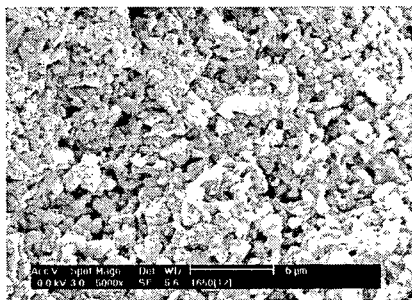
### 3.2 쪼임강도 및 Young's Modulus

쪼임강도 114.2~189.5[MPa]은 기공 없는 각각의 단일상 SiC, TiB<sub>2</sub>의 350~500[MPa]와 350~575[MPa] 값 보다는 낮게 나타나고 있다. 쪼임강도는 열처리와 밀접한 grain 성장과 관계가 있고 annealing을 통하여 plate-shaped 또는 elongated 형태로 grain 성장을 가속시켜 미세구조가 거칠어지면 파괴 인성은 증가하지만 쪼임강도는 낮아진다.

그림 3 파단면의 미세구조에 나타난 바와 같이 입계상의 film으로 존재하는 In Situ YAG상의 두께가 두꺼워지기 때문이라고도 보완 설명할 수가 있다.  $\sigma_c = v_1\sigma_{SiC} + (1-v_1)\sigma_{TiB_2}$  ( $v_1$ 는 SiC의 체적율) 의거한 기공이 없는 SiC-TiB<sub>2</sub>계 복합체의 쪼임강도 350~529.25[MPa]와 비교하더라도 값이 낮게 나타나는 것은 기공, 입계의 변형 등의 영향 때문이라고 생각된다.



(a) 8wt%



(b) 12wt%

### 3.3 Vicker's Hardness

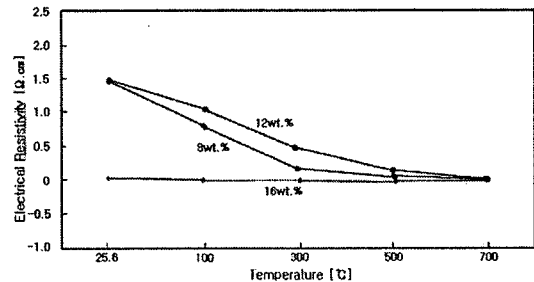
실온에서 Vicker's 압인 법으로 측정하여 경도의 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것인데 1.81~2.84[GPa]로 나타나고 있다. 기공 없는 각각의 단일상 SiC, TiB<sub>2</sub>의 25.50~27.46[GPa]와 25.50~26.57[GPa]값 보다는 낮게 나타나고 있지만 소결 조제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 경도 값이 높아지는 것은 EDS와 XRD의 분석 결과에 나타난 바와 같이 In Situ YAG상이 많이 나타나 상대 밀도가 높아지기 때문이다.

소결 조제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가 할수록 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 시편 내부에서의 porosity보다 더 In Situ YAG상이 나타나는 것이 우선하기 때문에 12[wt%]의 경도 값이 가장 높게 나타난 것으로 사료된다.

### 3.4 전기저항률

SiC-TiB<sub>2</sub> 복합체의 전기 저항률은 2단자법으로 25[°C]에서 700[°C]사이의 온도 범위에서 측정하였으며 식(1)에 의해서 그림 3에 나타내었다. SiC-TiB<sub>2</sub> 8[wt%], 12[wt%], 16[wt%]복합체의 전기 저항률은 25.6[°C]에서 각각 약 1.469, 1.466, 0.012[Ω·cm]를 나타내었고 700[°C]에서 약 0.0026, 0.002, 0.0005[Ω·cm]를 나타내어 시편 모두다 NTCR특성을 나타내고 있다.



〈그림 3〉 전기저항률의 온도 의존성

## 4. 결 론

β-SiC에 TiB<sub>2</sub>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 고온가압 소결온도보다 300~450[°C] 낮은 1,650[°C]에서 무가압 annealed 한 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 과 성장은 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) 쪼임강도, Young's Modulus와 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) 소결 조제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가 할수록 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 시편 내부에서의 porosity보다 더 In Situ YAG상이 생성이 우선되기 때문에 12[wt%]의 기계적 제 특성이 가장 높게 나타나고 있다.
- 5) SiC-TiB<sub>2</sub> 8[wt%], 12[wt%], 16[wt%]복합체의 전기 저항률은 25.6[°C]에서 각각 약 1.469, 1.466, 0.012[Ω·cm]를 나타내었고 700[°C]에서 약 0.0026, 0.002, 0.0005[Ω·cm]를 나타내어 시편 모두다 NTCR특성을 나타내고 있다.

### 감사의 글

본 연구는 2007년도 중소기업청에서 시행한 산학연 공동기술개발 컨소시엄사업에 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(III)", *Trans. KIEE*, Vol. 50C[6], pp. 263-270, 2001.