

Spray Dry한 β -SiC-TiB₂ 導電性 세라믹 複合體의 특성에 미치는 Annealing 溫度

論 文

52C-8-4

Effect of Annealing Temperature on the Properties of β -SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites by Spray Dry

辛龍德* · 朱陳榮** · 崔光洙*** · 吳祥洙*** · 徐在鎬*
(Yong-Deok Shin · Jin-Young Ju · Kwang-Soo Choi · Sang-Soo Oh · Je-Ho Seo)

Abstract - The composites were fabricated respectively 61vol.% β -SiC and 39vol.% TiB₂ spray-dried powders with the liquid forming additives of 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃ by pressureless annealing at 1700°C, 1750°C, 1800°C for 4 hours. The result of phase analysis of composites by XRD revealed α -SiC(6H), TiB₂, and YAG(Al₅Y₃O₁₂) crystal phase. The relative density, the Young's modulus and fracture toughness showed respectively the highest value of 92.97%, 92.88Gpa and 4.4Mpa · m^{1/2} for composites by pressureless annealing temperature 1700°C at room temperature. The electrical resistivity showed the lowest value of $8.09 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ for composite by pressureless annealing temperature 1700°C at 25°C. The electrical resistivity of the SiC-TiB₂ composites was all positive temperature coefficient resistance(PTCR) in the temperature ranges from 25°C to 700°C.

Key Words : Spray-dried powders, Liquid forming additives, YAG, Annealing temperature

1. 서 론

SiC 세라믹은 일반적으로 고상 소결방법을 통하여 약 1950~2100°C에서 고온가압 소결방식으로 제조된다[1-3]. 현재는 소결 온도를 낮추기 위해서 Al₂O₃+Y₂O₃를 이용한 액상 소결 방법이 많이 연구 되고 있다[4-5]. 그러나 액상 소결은 강한 휘발성 성분으로 인해 낮은 밀도값을 보이기 때문에 경도, 꺾임 강도 등의 기계적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생하지만, 단위 면적당 높은 발열량을 지닌 저항 발열체로서의 전기적 특성에는 오히려 좋은 영향을 미치는 경우가 발생한다[6]. SiC에 철이금속인 TiB₂ 39Vol.%를 첨가하고 액상소결 첨가제인 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가율을 변화하여 1800°C와 1750°C에서 소결한 복합체의 전기적·기계적 특성에 관한 연구가 보고된 바 있다. 그 연구 결과에 따르면 1750°C 액상소결의 고온 가압 소결 및 무가압 annealing을 통해 12wt% Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가했을때 가장 좋은 특성을 나타내고 있다[7].

본 연구에서는 액상소결의 고온가압 및 무가압 annealing을 통하여 SiC계 복합체의 상압가능성, PTCR 특성을 지닌 세라믹 발열체의 개발 및 양산체제 도입 가능성을 진단하기 위하여 annealing 온도를 SiC 고온가압소결 온도보다 250°C~400°C 낮은 1700°C, 1750°C, 1800°C로 변화시켰다. 또한

spray dry한 β -SiC-TiB₂ 도전성 복합체의 전기적·기계적 특성을 평가할 목적으로 XRD분석, 상대밀도, 꺾임강도, Vicker's 경도, 파괴인성, SEM 및 Pauw법에 의한 전기저항률에 대하여 조사하였다.

2. 실험 과정

출발원료는 β -SiC(독일 H. C. Starck사, Grade BF12)에 TiB₂(독일 H. C. Starck사, Grade C)의 혼합비를 39Vol.%로 혼합하고, 이 혼합물에 12wt%의 Al₂O₃+Y₂O₃[Al₂O₃(Showa Chemical, Inc.사, 99.5%)와Y₂O₃(Aldrich Chemical Company, Inc.사, 99.99%)]를 첨가하였다. 이렇게 준비된 시료는 증류수와 함께 alumina jar에서 SiC ball을 이용하여 3:4:3 charge로 30분 동안 milling 하였다. 혼합된 슬러리를 sieve한 후 mechanical D.C stirrer로 10분 동안 mixing 하였고 spray dry를 통하여 그림 1과 같이 granulation 하였다.

소결은 흑연 유도가열식 가압소결로[Astro, California, U.S.A]로 argon 분위기에서 그림 2에 나타낸바와 같이 1700°C, 1750°C, 1800°C에서 4시간 동안 무가압annealing 하여 시편을 각각 제조하였다.

SiC-TiB₂계 세라믹 복합체의 이론밀도는 β -SiC의 3.217g/cm³와 TiB₂의 4.48g/cm³그리고 Al₂O₃의 3.970g/cm³, Y₂O₃의 5.01g/cm³값을 이용하여 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대 밀도는 증류수를 이용하여 아르키메데스법으로 sample당 8개를 취하여 개당 40회 측정하였다.

소결시편의 상분석은 XRD(D/Max-3B, Rigaku, Japan)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 SEM (XL30S FEG, philips, Netherlands)를 이용하여 관찰하였다.

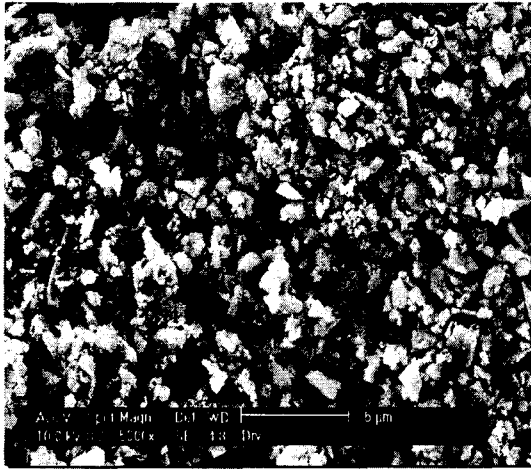
* 正 會 員 : 圓光大 電氣電子 및 情報工學部 教授 · 工博

** 正 會 員 : 圓光大 電氣工學科 博士課程

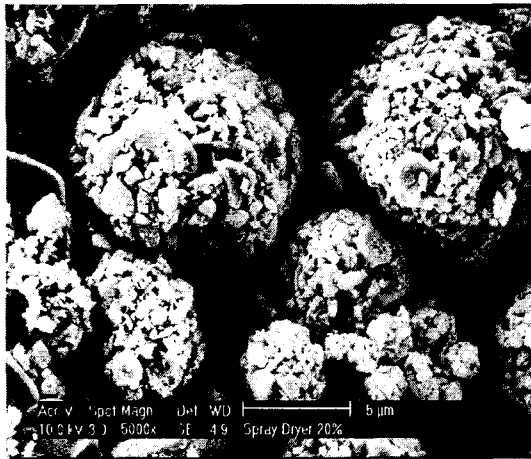
*** 準 會 員 : 圓光大 電氣工學科 碩士課程

接受日字 : 2003年 4月 23日

最終完了 : 2003年 6月 25日



(전)



(후)

그림 1 혼합된 powder의 과립 전후
Fig. 1 Pre and post-granulation of mixing powder.

취임강도(modulus of rupture)는 시편크기 3×4×25 mm³로 썬, 10 μm의 다이아몬드 분말로 표면을 최종 연마한 후 재료 시험기(Instron, Model 4204)를 이용하여 각 시편당 3회 측정하였다.

경도 및 파괴인성 측정은 시편을 0.1 μm diamond suspension으로 최종 경면 가공한 후 비커스 미소경도시험기(Matsuzawa, Model DVK-2, Japan)를 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 압인법(Indentation Method)으로 측정하였다. 시편에 가한 하중은 10 kgf, 40 μm/sec, 유지시간은 10초로 하였으며, 각 시편당 5회 측정하였다. 파괴인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[8]식으로 계산하였다.

SiC-TiB₂계 세라믹 복합체의 전기저항률은 wire- EDM [9] (Electro Discharge Machining)으로 가공한 시편을 25℃에서

700℃까지 Pauw법[9]으로 시편당 500회를 측정하여, 식 (1)로 전기저항률 ρ를 계산하였다.

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

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(R₁/R₂ < 1.5이면, f =1).

d : 시료의 두께.

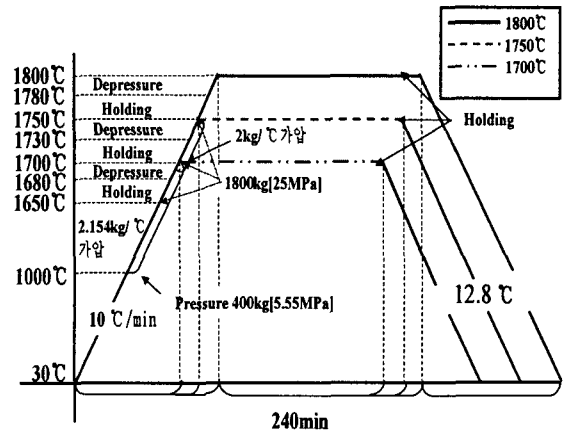


그림 2 시편제조를 위한 승온 및 냉각 프로그램
Fig. 2 Heating and cooling schedule for the preparation of sample

3. 결과 및 고찰

3.1 상분석 및 미세구조

그림 3에 나타난 바와 annealing 온도가 높아질수록 상대 밀도 값이 낮게 나타나고 있다. EDS(phoenix, EDAX, U.S.A)분석 결과 YAG(Al₅Y₃O₁₂)상을 일으키는 Al+Y양이 4.15→4.08→3.1 atom% 감소하여 밀도와 같은 경향을 나타내고 있다. 이는 소결 과정에서 carbon의 oxygen에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 Al₂O₃+Y₂O₃의 반응으로 인해 생성되는 Y₂O, Al₂O, SiO, CO등의 휘발성 성분이 증가되어 기공 형성의 증가를 가져왔기 때문인 것으로 사료된다.[10]

또 일반적으로 나타나는 현상[7]과 반대로 나타나는 것은 spray dry에 의해 granulation powder가 약 6%의 수분을

함유하고 dimples를 형성하기 때문에 휘발 성분이 많아져서 YAG상이 적게 나타나 기공을 채우지 못한 것으로 사료된다.

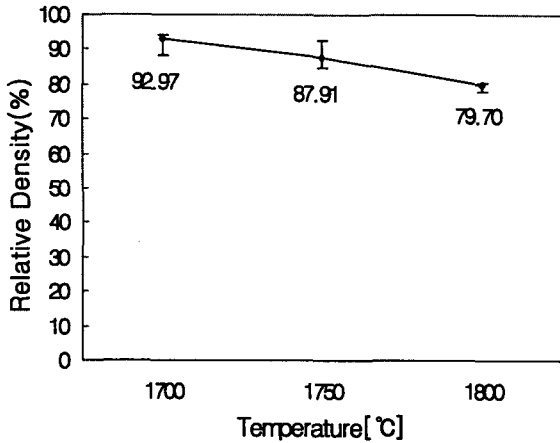
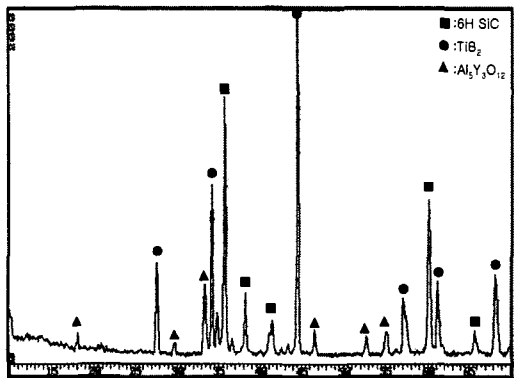
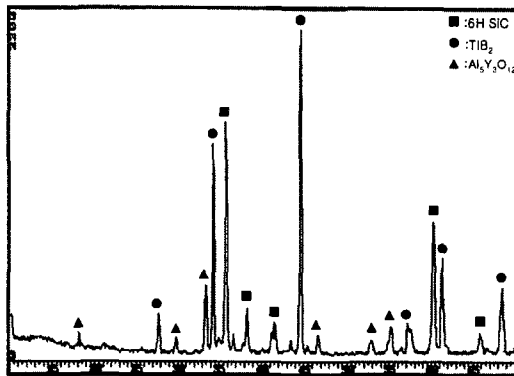


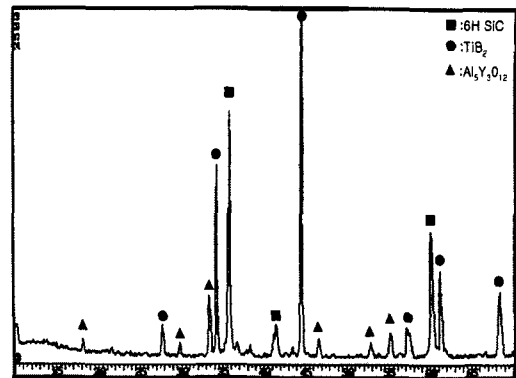
그림 3 Annealing 온도에 따른 SiC-TiB₂ 복합체의 상대 밀도
 Fig. 3 Relative density of the SiC-TiB₂ composites according to annealing temperature.



(a) 1700°C



(b) 1750°C



(c) 1800°C

그림 4 Annealing 온도에 따른 SiC-TiB₂ 복합체의 X선 회절 분석

Fig. 4 X-ray diffraction analysis of SiC-TiB₂ composites according to annealing temperature

그림 4의 X선 회절 분석에 나타난 바와 같이 annealing 온도가 높아질수록 6H SiC 결정상이 적게 나타나고 있다. 그림 4의 X선 회절 분석으로부터 TiB₂ 입자는 SiC 기지상에 2차상으로 존재하고 SiC와 TiB₂의 반응은 나타나지 않고 있다. 또한 액상 소결 조제인 Al₂O₃와 Y₂O₃가 반응하여 YAG상이 나타나고 있다.

SiC는 β상에서 α상으로 보통 1950°C 이상에서 일어나는 상전이가 약 250~400°C 낮은 온도에서도 나타나는 것은 YAG상의 형성으로 비변형을 재료와 변형을 재료간의 내부 에너지 차로 인한 구동력이 SiC 입자의 성장을 초래하였기 때문으로 사료된다.[11]

3.2 기계적 특성

그림 5,6,7에 나타난 바와 같이 annealing 온도가 높아질수록 격임 강도, Young's modulus와 경도는 모두 다 밀도와 같은 경향으로 낮게 나타나고 있다.

그림 8은 소결체의 파단면 SEM을 나타낸 것으로 소결 온도가 높아지면서 일반적으로 나타나는 반대 현상인 annealing 온도가 높아질수록 비정상 elongated 된 부분이 적게 나타나고 있다.

이것은 spray dry에 의해 granulation powder가 약 6%의 수분을 함유하게 되고 Y₂O, Al₂O, SiO, CO 등의 휘발 성분이 증발되어 YAG상이 적어졌기 때문인 것으로 사료된다.

그림 9는 annealing 온도 1700°C 때의 소결체의 파괴거동 SEM 사진을 나타낸 것으로 파괴 인성 증진 기구인 크랙 편향 현상과 가교 형태가 나타나고 있는데, 모든 시편에서도 크랙 편향 현상과 가교 형태가 나타나고 있다.

이는 α-SiC(4.36×10⁻⁶/°C at 20~2000°C)와 TiB₂(8.1×10⁻⁶/°C at 20~2000°C)[12]의 열 팽창 계수의 차이로부터 생기는 고유 잔류 응력에 의해 일어나기 때문이다.[13]

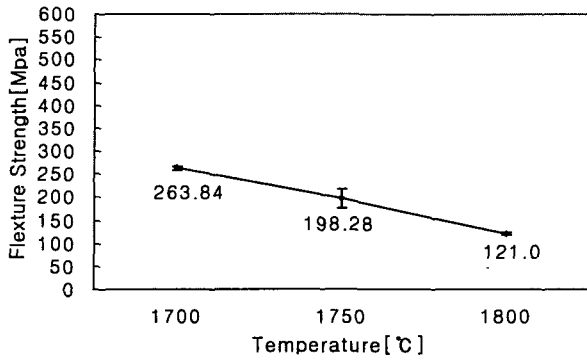


그림 5 Annealing 온도에 따른 SiC-TiB₂ 복합체의 3점 적임 강도

Fig. 5 Three-point flexural strength of the SiC-TiB₂ composites according to annealing temperature

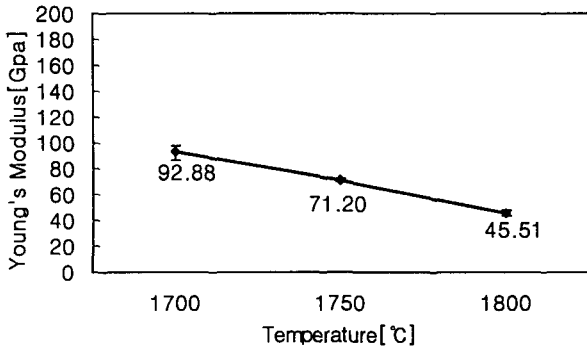


그림 6 Annealing 온도에 따른 SiC-TiB₂ 복합체의 Young's modulus

Fig. 6 Young's modulus of the SiC-TiB₂ composites according to annealing temperature

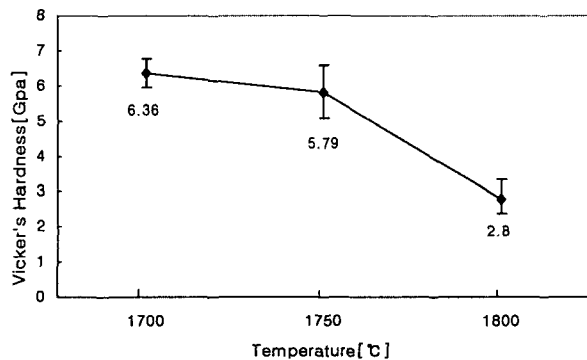
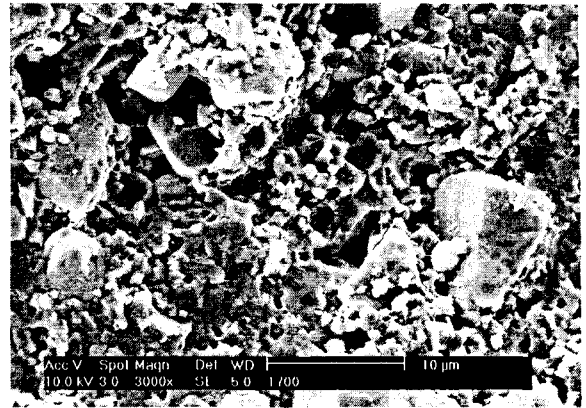
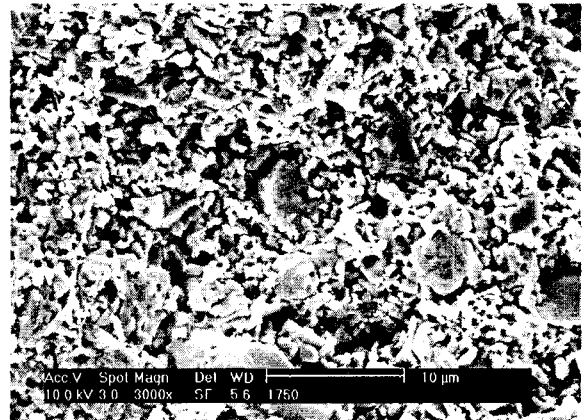


그림 7 Annealing 온도에 따른 SiC-TiB₂ 복합체의 Vicker's 경도

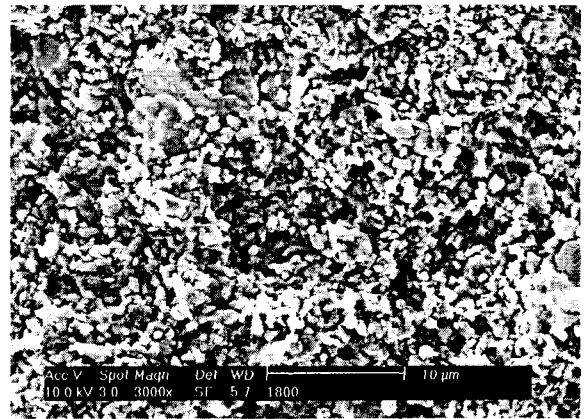
Fig. 7 Vicker's hardness of the SiC-TiB₂ composites according to annealing temperature



(a) 1700°C



(b) 1750°C



(c) 1800°C

그림 8 Annealing 온도에 따른 SiC-TiB₂ 복합체의 파단면 SEM

Fig. 8 SEM of fracture surface of the SiC-TiB₂ composites according to annealing temperature

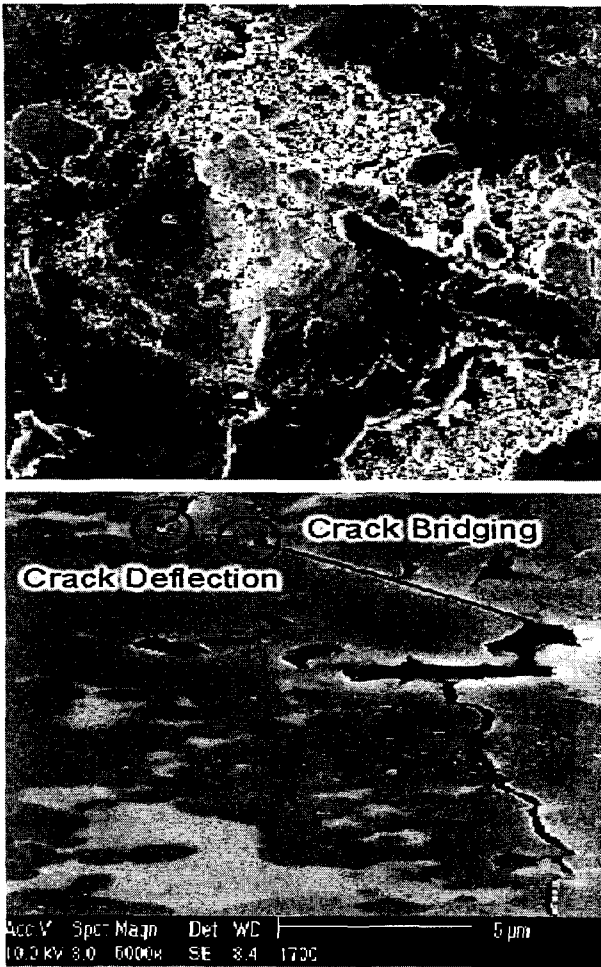


그림 9 Annealing 온도 1700°C때의 SiC-TiB₂ 복합체의 압흔 및 파괴거동 SEM 사진
 Fig. 9 SEM of pressure trace and track propagation of the SiC-TiB₂ composite at annealing temperature 1700°C

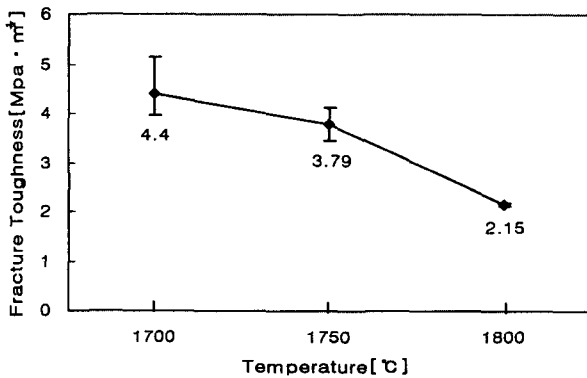


그림 10 Annealing 온도에 따른 SiC-TiB₂ 복합체의 파괴인성
 Fig. 10 Fracture toughness of the SiC-TiB₂ composites according to annealing temperature.

파괴 인성은 그림 10에 나타난 바와 같이 annealing 온도가 높아질수록 낮아지고 있다. 이러한 현상은 annealing 온도가 높아질수록 YAG상이 적게 나타나 기공을 채워주지 못하므로 crack이 입계보다는 입내를 통과하였고 많은 기공들이 구동력을 오히려 증가시킴으로써 파괴인성의 저하를 초래한 것으로 사료된다.

3.3 전기저항률

그림 11에 나타난 바와 같이 annealing 온도가 높을수록 전기 저항률은 높게 나타나고 있다. 이는 annealing 온도가 높아질수록 SiC와 Al₂O₃+Y₂O₃의 반응으로 인해 생성되는 Y₂O, Al₂O, SiO, CO 등의 휘발성분이 증가되어 porosity가 많아짐으로써 저항률이 높아진 것으로 사료된다. 1700°C, 1750°C, 1800°C의 전기 저항률은 25°C에서 각각 8.09×10⁻³, 1.07×10⁻², 1.28×10⁻² Ω·cm을 나타내었고, 700°C에서 각각 2.17×10⁻², 2.39×10⁻², 2.56×10⁻² Ω·cm로 증가하는 PTCR 특성을 나타내고 있으며 저항 온도 계수는 2.49×10⁻³, 1.83×10⁻³, 1.48×10⁻³/°C로 나타나고 있다.

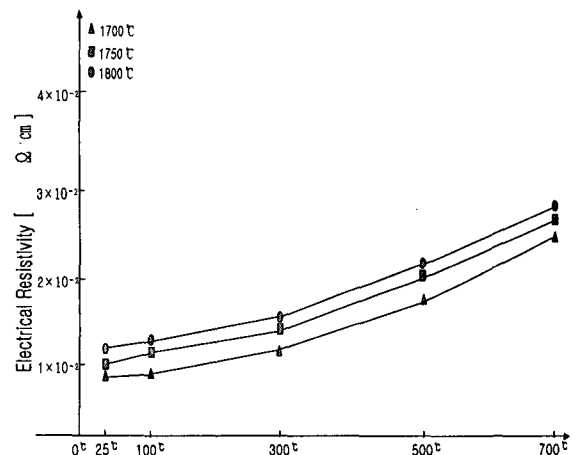


그림 11 Annealing 온도에 따른 SiC-TiB₂ 복합체의 전기 저항률
 Fig. 11 Electrical resistivity of the SiC-TiB₂ composites according to annealing temperature

4. 결 론

β-SiC에 TiB₂ 39Vol.% 혼합하고, 이 혼합물에 Al₂O₃+Y₂O₃ 12wt%를 첨가하여 spray dry 한 후annealing온도 변화에 의해 소결 한 SiC-TiB₂ 복합체의 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) 상대 밀도는 1700°C에서 annealing 했을 때 가장 높게 나타나고 있고 annealing 온도가 높을수록 낮아지고 있다. SiC와 TiB₂의 반응은 일어나지 않았으며, SiC는 β상에서 α상으로 상전이가 나타나고 있다.

- 2) 격임 강도, Young's modulus, 경도, 파괴 인성등의 기계적 특성이 annealing 온도가 낮을수록 높게 나타나고 있다.
- 3) 전기 저항률은 1700℃, 1750℃, 1800℃ 시편 모두 PTCR 특성을 나타내고 있다. 저항 온도 계수는 1700℃에서 $2.13 \times 10^{-3}/\text{℃}$ 으로 나타났고, 1750℃에서는 $1.82 \times 10^{-3}/\text{℃}$, 1800℃에서는 $1.48 \times 10^{-3}/\text{℃}$ 로 나타났다.

이러한 결과로 볼 때 저온 및 고온용 도전 재료로서 PTCR 특성을 지닌 SiC-TiB₂ 복합체 개발 및 양산 체제 도입이 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 원광대학교 교비연구비에 의해 지원됨

참 고 문 헌

- [1] S. Prochazka and R. M. Scanlan, "Effect of Boron and Carbon on Sintering SiC" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 58, NO. 1-2, pp. 72, 1975.
- [2] F. F. Lange and T. K. Gupta, "Sintering of SiC with Boron Compounds" *J. Am. Ceram. Soc.,-Discussions and Notes*, Vol. 59, NO. 11-12, 537-538, 1976.
- [3] Yukio Takeda, Kousuke Nakamura, Kunihiro Maeda and Yasuo Matsushita, "Effects of Elemental Additives on Electrical Resistivity of Silicon Carbide Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[10], c-266-c-267, 1987.
- [4] Do-Hyeong Kim and Chong Hee Kim, "Toughening Behavior of Silicon Carbide with Additions of Ytria and Alumina" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 735, pp.1431-34, 1990.
- [5] Suresh Baskaran and John W. Halloran, "Fibrous Monolithic Ceramics: II, Flexural Strength and Fracture Behavior of the Silicon Carbide / Graphite System" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76 NO. 9, pp. 2217-2224, 1993.
- [6] Seung-Hyunk Yim, Yong-Deok Shin and Joon-Tae Song, "The Properties of β -SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering" *Trans. KIEE*. Vol. 49 NO. 9, pp. 510-515, 2000.
- [7] Yong-Deok shin, Dong-Yoon Lee, "Estimation of the Properties for the SiC-TiB₂ Electroconductive Ceramic Composites by YAG and Porosity" *Trans. KIEE*. Vol. 50 NO. 11, pp. 544-549, 2001.

- [8] 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.
- [9] M. Ramulu and M. Taya, "EDM machinability of SiCw/Al Composites" *Journal of Materials Science*. Vol. 24, pp. 1103-1108, 1989.
- [10] Tor Grande, Hakson Sommerset, Eirik Hagen, Kjell Loss on Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80, NO. 4, pp 1047-1052, 1997.
- [11] William D. Callister, "Materials Science and Engineering and Introduction" Fourth Edition, pp. 513, John Willy & Sons, Inc.1996.
- [12] 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.
- [13] Jürgen Rödel, "Interaction Between Crack Deflection and Crack Bridging" *Journal of the European Ceramic Society*, 10, pp. 143-150, 1992.

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 PennState 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 陳 榮)

1974년 5월 16일 생. 1997년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2002년 동 대학원 박사과정 수료. 2002년 1월~현재 한보 NISCO 기술연구소 연구5원

Tel : 031-719-9889

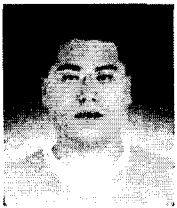
Fax : 031-715-6262

E-mail: nympe@shinbiro.com



최 광 수(崔 光 洙)

1976년 3월 16일 생. 1999년 우석대 수학과 졸업. 2001년 8월~현재 원광대 공대 대학원 전기공학과 석사과정
Tel : 063-850-6736 Fax : 063-850-6736
E-mail: ksc9651@hanmail.net



오 상 수(吳 祥 洙)

1976년 5월 9일 생. 2002년 원광대 공대 전기전자공학부(전기전공) 졸업. 2002년 8월~현재 동 대학원 전기공학과 석사과정
Tel : 063-850-6736, Fax : 063-850-6736
E-mail: imp2759@hanmail.net



서 재 호 (徐 在 鎬)

1948년 8월 6일 생. 1973년 명지대 공대 전기공학과 졸업. 1977년 동 대학원 전기공학과 졸업 (석사). 1989년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학) 1977년~1979년 대전공업전문대학 조교수, 1980~현재 원광대 공대 전기전자 및 정보공학부 교수
Tel : 063-850-6733
Fax : 063-850-6733
E-mail: jehoseo@wonkwang.ac.kr