

常壓燒結한 SiC-ZrB₂ 電導性 複合體의 微細構造와 特性에 미치는 Annealing 溫度的 影響

論 文

55C-9-3

Effect of Annealing Temperature on Microstructure and Properties of the Pressureless-Sintered SiC-ZrB₂ Electroconductive Ceramic Composites

辛龍德[†] · 朱陣榮^{*}
(Yong Deok Shin · Jin Young Ju)

Abstract - The effect of pressureless-sintered temperature on the densification behavior, mechanical and electrical properties of the SiC-ZrB₂ electroconductive ceramic composites was investigated. The SiC-ZrB₂ electroconductive ceramic composites were pressureless-sintered for 2 hours at temperatures in the range of 1,750~1,900[°C], with an addition of 12[wt%] of Al₂O₃+Y₂O₃(6:4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃) as a sintering aid. The relative density and mechanical properties are increased markedly at temperatures in the range of 1,850~1,900[°C]. The relative density, flexural strength, vicker's hardness and fracture toughness showed the highest value of 81.1[%], 230[MPa], 9.88[GPa] and 6.05[MPa · m^{1/2}] for SiC-ZrB₂ composites of 1,900[°C] sintering temperature at room temperature respectively. The electrical resistivity was measured by the Pauw method in the temperature ranges from 25[°C] to 700[°C]. The electrical resistivity showed the value of 1.36×10⁻⁴, 3.83×10⁻⁴, 3.51×10⁻⁴ and 3.2×10⁻⁴[Ω · cm] for SZ1750, SZ1800, SZ1850 and SZ1900 respectively at room temperature. The electrical resistivity of the composites was all PTCR(Positive Temperature Coefficient Resistivity). The resistance temperature coefficient showed the value of 4.194×10⁻³, 3.740×10⁻³, 2.993×10⁻³, 3.472×10⁻³[°C] for SZ1750, SZ1800, SZ1850 and SZ1900 respectively in the temperature ranges from 25[°C] to 700[°C]. It is assumed that because polycrystallines, such as recrystallized SiC-ZrB₂ electroconductive ceramic composites, contain of porosity and In Situ YAG(Al₅Y₃O₁₂) crystal grain boundaries, their electrical conduction mechanism are complicated. In addition, because the condition of such grain boundaries due to Al₂O₃+Y₂O₃ additives widely varies with sintering temperature, electrical resistivity of the SiC-ZrB₂ electroconductive ceramic composites with sintering temperature also varies with sintering condition. It is convinced that β-SiC based electroconductive ceramic composites for heaters or ignitors can be manufactured by pressureless sintering.

Key Words : Annealing Temperature, Electroconductive Ceramic Composites, Pressureless-Sintered, Pauw Method, PTCR In Situ YAG(Al₅Y₃O₁₂)

1. 서 론

SiC는 꺾임강도, 경도가 크고, 화학적 안정성과 산화 및 열충격 저항성등과 같은 많은 우수한 고온 특성을 지녔지만, 낮은 파괴인성(2~3[MPa · m^{1/2}])때문에 광범위한 응용에 있어서는 제한을 받는다[1]. SiC는 강한 공유결합과 낮은 자기 확산 계수[2-3]때문에 소결조제 없이 높은 소결밀도를 얻을 수 없고, 1,000[°C]이하에서는 전기 저항률이 부(負)저항온도 계수이기 때문에 온도 상승과 함께 전류를 억제할 수가 없어 과열이 발생한다[4-5].

지난 10년 동안 SiC 세라믹의 취약점인 파괴인성을 증진하기 위하여 많은 노력을 하였고, 특히 여러 가지 산화물 중 Al₂O₃, Y₂O₃, CaO와 질화물인 AlN등의 소결조제를 이용하여 액상 소결(Liquid-Phase-Sintering, LPS)법을 통해 소결성을

높이며 파괴인성을 증진하도록 미세구조를 제어하였다. LPS 법은 용해-재응고 과정을 통하여 elongated SiC grain으로 성장되면서 β→α-SiC로 상변태가 일어나게 된다[6-10]. 강화상의 역할을 하게 된 elongated SiC grain은 crack bridging과 crack deflection을 도모하여 파괴인성을 증진시킨다. SiC 소결은 소결조제로써 Al, B와 C를 사용하여 고상 소결법으로 제조되기는 하지만 1,950~2,100[°C]의 높은 소결온도를 LPS 법으로 낮출 수 있기 때문에 200~300[°C]이상 계속 떨어뜨릴 수 있는 연구가 수행되고 있다[11-14].

천이 금속의 붕화물인 ZrB₂는 일반적으로 3,040[°C][15]의 고융점, 높은 경도, 우수한 내산화성, 열충격 저항, 열전도도 및 금속적인 도전성을 지녔지만, 공유결합으로 인한 저확산계수로 고온의 소결온도와 치밀화의 속도가 느려 오랜 소결시간이 요구되고, 낮은 가공성 등의 부족점이 문제가 된다[12-14, 16].

Al₂O₃, Y₂O₃등의 액상 소결조제는 입자의 경계에서 물질의 확산을 가속화시키면서, 크랙의 진행과정을 방해하여 파괴인성과 상대밀도 증진을 가져오기도 하지만, 강한 휘발성분으로 인한 저밀도 때문에 경도와 꺾임강도 등의 기계적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생한다[12, 17-22].

SiC를 기제로 한 ZrB₂ 또는 붕화물 금속의 복합체는 SiC

[†] 교신저자, 正會員 : 圓光大學 電氣電子 및 情報工學部 教授 · 工博

E-mail : ydshin@wonkwang.ac.kr

^{*} 正會員 : 圓光大學 電氣電子 및 情報工學部 博士課程

接受日字 : 2006年 7月 3日

最終完了 : 2006年 8月 13日

에 비하여 적절한 저항 값, 正(+)저항 온도계수, 꺾임강도와 파괴인성이 크고 약 1,200[°C]까지의 내산화성이 좋기 때문에 발열체 또는 접착기 제품에 이용될 가능성이 높다[4, 17, 23-25]. 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 저지하게 되어 훨씬 더 효과적인 산화 저항이 나타나기 때문에 1,500[°C]까지도 안전한 내산화 특성을 갖게 된다[26-29]. 문헌 [4, 17, 30]에서 발표한 전기전도성 복합체 SiC-ZrB₂는 Al₂O₃, Y₂O₃등의 액상 소결조제의 첨가량과 1,800[°C]~1,950[°C]의 LPS 고온 가압 소결법을 사용하여 제조한 것으로 제조단가가 높고, 실제 형상에 가까운 제품의 제조가 곤란하다는 등의 문제점이 있다.

본 연구에서는 상압 소결법으로 1,750~1,900[°C] annealing 온도에 따라 제조한 SiC-ZrB₂ 도전성 복합체의 기계적, 전기적 특성을 평가할 목적으로 상대밀도, 꺾임강도, Vicker's 경도, SEM관찰, 파괴인성, 전기 저항률 및 저항온도계수를 조사하였다. 이에 따른 최적 설계요소와 제조기법을 찾고 고온 가압 소결법에 비해 제조단가가 낮으며 대량생산 시스템인 상압 소결의 가능성을 진단하였다.

2. 실험 방법

2. 1 원료 혼합 및 성형

본 실험에서 사용된 β-SiC와 ZrB₂는 독일 H. C. Starck Inc.의 Grade BF12와 Grade B제품을 사용하였고, 소결 조제로 쓰인 Al₂O₃(99.5%)와 Y₂O₃(99.99%)는 각각 일본 Showa Chemical Inc.의 제품과 미국 Aldrich Chemical Company Inc.의 제품을 이용하였다. 원료는 61[vol.%]의 β-SiC에 39[vol.%]의 ZrB₂를 혼합하고, 이 혼합물에 12[wt%]의 Al₂O₃+Y₂O₃(6 : 4mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃)를 첨가하였다. 준비된 분말을 polyurethane pot에 넣고 24hr ball milling 한 후, binder를 혼합하여 3시간 milling 하였다. green body의 성형압력은 1,305[kg/cm²]이다.

2. 2 소결

β-SiC-ZrB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃ 12[wt%] 혼합하여 성형, 탈지한 시편 4개를 상압 소결로를 이용하여 Ar 분위기에서 각각 1,750, 1,800, 1,850, 1,950[°C]의 annealing 온도로 2시간 동안 그림 1에 나타낸 것처럼 소결하였다. 소결한 시편을 각각 SZ1750, SZ1800, SZ1850, SZ1900으로 명명한다.

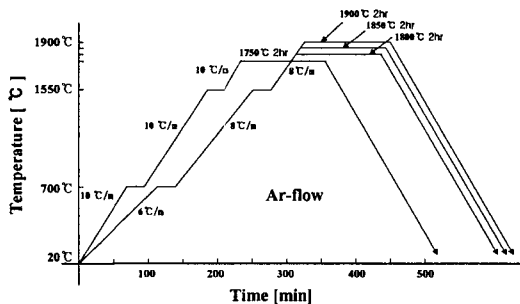


그림 1 승온 및 냉각 프로그램
Fig. 1 Heating & cooling schedule

2. 3 물성 측정

LPS-SiC의 액상은 소결 냉각시에 입계에서는 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂로부터 항상 결정화되며 가끔 amorphous films이 나타나기도 한다[7]. β-SiC-ZrB₂에 Al₂O₃+Y₂O₃를 첨가한 세라믹 복합체의 이론밀도는 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 증류수를 이용한 Archimedes 법으로 각각의 시편 당 5개의 샘플을 취하여 각 샘플 당 5회 측정된 값의 평균을 취하였다.

미세구조는 꺾임강도 측정이 끝난 각 시편의 파단면에 대해 SEM(JSM-840A Jeol, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 꺾임강도 측정용 시편의 크기는 3×4×25[mm³]이며, 10[μm]의 다이아몬드 분말로 표면을 연마한 후, 재료시험기(Instron, Model 4204, USA)를 이용하여 0.5[mm/min]의 조건으로 공강도 시험법(JIS R 1601)에 의해 3점 공강도를 각 시편 당 3회 측정하여 평균값을 취하였다. 가공의 결합으로 응력집중의 영향을 최소화 하기위하여 모든 시편의 가장자리를 둥근 모양으로 모서리를 가공하였다.

경도 및 파괴인성 측정은 시편을 0.1[μm] 다이아몬드 분말로 최종 경면 가공한 후 비커스 미소경도시험기(Matsuzawa, Model DVK-2, Japan)를 이용하여 경도 및 파괴인성 시험법인 압인법으로 측정하였다. 시편에 가한 하중은 20[kgf], 40 [μm/sec], 유지시간은 10초로 하였으며, 각 시편 당 5회 측정하였다. 경도 및 파괴인성치는 A. G. Evans & T. R. Wilshaw[31]식으로 계산하였다.

2. 4 전기 저항률 측정

SiC-ZrB₂계 복합체의 전기 저항률은 25[°C]에서 700[°C]까지 Pauw법으로 시편 당 110회를 측정하였고, 전기저항률 ρ는 식 (1)로 계산되었다. 시편은 wire-EDM[32](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(R₁/R₂ < 1.5이면, f = 1).

d : 시료의 두께.

3. 결과 및 고찰

3. 1 상대밀도 및 미세구조

LPS의 첨가 소결 조제, 분위기과 열처리 제어에 따라 입계의 구조와 결정화가 다르게 나타나고 미세구조의 치밀화, 기계적 및 전기적 특성을 증진시킬 수가 있다. 입계에 형성된 amorphous film이나 결정화에 따라 bulk 세라믹의 고온 특성에 강하게 영향을 미친다고 잘 알려져 있다. Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량은 SiC와의 반응으로 인해 생성되는 Al₂O, YO,

SiO, CO 등의 휘발성 성분이 기공형성을 초래하거나 입계상의 In situ YAG(Al₅Y₃O₁₂)상이 형성될 수도 있다[4, 17, 30]. 이 중 가장 많은 휘발성 성분은 Al이고 annealing에 따라서 유리상과 In situ YAG상을 용융시킨다. SiO₂는 SiC에 항상 포함되어 있기 때문에, 액상선과 공정선은 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ 상평형도에 따라서 변하며 치밀화와 최종 미세구조에 영향을 미친다[2, 12, 18-20].

그림 2에 나타난 바와 같이 SZ1750의 상대밀도 72.57[%]는 annealing 온도가 50[°C] 높은 SZ1800에서 71.64[%]로 미세하게 감소하다가 annealing 온도 100[°C] 높은 SZ1850에서 다시 73.03[%]로 증가하며 SZ1900에서 81.1[%]로 급상승하여 가장 높게 나타나고 있다.

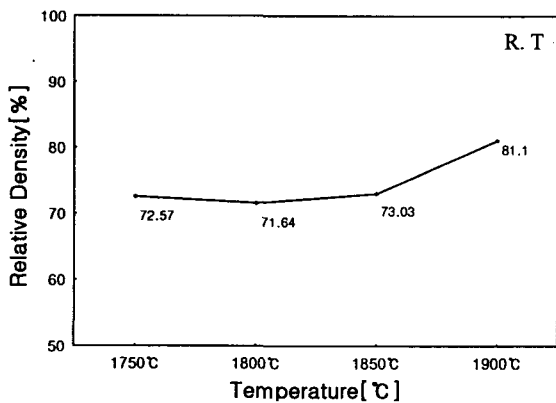


그림 2 Annealing 온도의 변화에 따른 SiC-ZrB₂ 복합체의 상대밀도

Fig. 2 Relative density of the SiC-ZrB₂ composites with variation of annealing temperature

Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 12[wt%]로 모든 시편에서 일정한 바 SZ1750의 입계에 형성된 In situ YAG상의 양이 annealing 온도가 50[°C] 높은 SZ1800에서는 적게 나타나는 반면에 소결 과정 중 탄소의 산소에 대한 높은 친화력으로 인하여 SiC와 Al₂O₃간의 반응으로 인해 생성되는 Al₂O, SiO, CO 등의 성분이 휘발됨에 따라 나타난 기공이 증가되었기 때문에 상대밀도가 감소된 것으로 생각된다. annealing 온도가 SZ1750 보다 100과 150[°C]씩 높아갈수록 휘발성분에 의한 기공은 증가하더라도 In Situ YAG상은 소결온도에 따라 annealing 되는 동안에 plate-shaped 또는 elongated 형태로 grain 성장을 가속시켜 거칠어진 미세구조가[2, 10-11, 13, 18-19, 21, 33-34] 또한 다르게 나타나기 때문에 상대밀도가 증가된 것으로 생각된다. 문헌[4, 17, 30]에서 SiC elongated grain의 성장이 β→α-SiC로 상전이 변태와 직접적으로 관계가 있음을 확인한바 있다. 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가로 3중 이상의 grain 접합의 입계에 형성된 Perovskite 같은 orthorhombic 결정구조인 In situ YAlO₃(YAP: 열팽창 계수는 a축 9.5×10⁻⁶[/°C], b축 4.3×10⁻⁶[/°C], c축 10.8×10⁻⁶[/°C])의 준안정 상태가 입계상의 grain boundary films로 나타나기도 하지만 소결 조제 Al₂O₃가 있는 상태에서 1,418±7[°C]에서 고상인 YAG상으로(열팽창 계수는 8.0×10⁻⁶[/°C]) 변태된다[35-36]. 공정온도 1,702±7[°C], Al₂O₃ 77[mol%], Y₂O₃ 23[mol%]의 혼합 조성비에서 준안정 공정반응의 상평형도가 이루어지고 In situ YAG의 융점은

1,940±7[°C]로 안정적이지만 In situ YAlO₃의 융점은 액상선에서는 1,934±7[°C], 포정반응에서는 1,916±7[°C]로 일치되지 않는다고 보고되었다[36]. Al₂O₃와 Y₂O₃은 고온에서 진공이나 공기 중에서 안정적이지만 SiC matrix상에 있으면 반응하여 휘발성 성분에 의한 기공을 발생시킨다.

3.2 꺾임강도

그림 3에 나타난 바와 같이 실온에서의 꺾임강도 111.9~230.0[Mpa]은 기공이 없는 각각의 단일상 SiC와 ZrB₂의 350~500[Mpa]와 200~395[Mpa] 값보다는 낮게 나타나고 있다[13, 15, 37-40]. 꺾임강도는 열처리와 밀접한 grain 성장과 관계가 있고 문헌[41-43]에서 보고된 바와 같이 annealing을 통하여 plate-shaped 또는 elongated 형태로 grain 성장을 가속시켜 미세구조가 거칠어지면 파괴인성은 증가하지만 꺾임강도는 낮아진다. 파괴인성의 증가는 grain morphology 뿐만 아니라 제 2차상에 따라 다르게 나타난다.

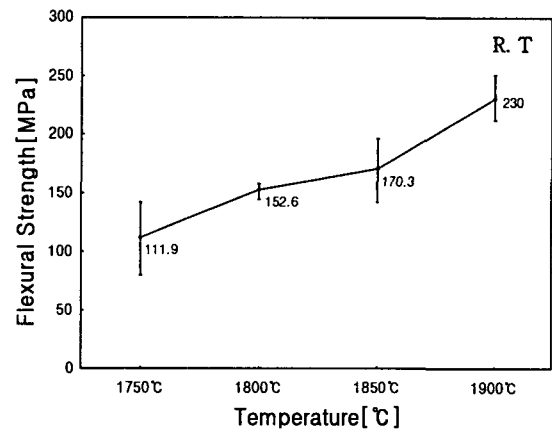


그림 3 Annealing 온도의 변화에 따른 SiC-ZrB₂ 복합체의 꺾임강도

Fig. 3 Flexural strength of the SiC-ZrB₂ composites with variation of annealing temperature

SZ1750 보다 annealing 온도가 50[°C] 높은 SZ1800에서 상대밀도의 0.93[%] 낮은 현상과는 달리 꺾임강도가 40.07[Mpa] 높게 나타나고 있을 뿐, annealing 온도가 증가할수록 꺾임강도가 111.9→152.6→170.3→230.0[Mpa]로 증가하는 현상으로 일반적으로 기공에 의존하는 상대밀도의 경향과 일치하고 있다. $\sigma_c = v_f \sigma_{SiC} + (1 - v_f) \sigma_{ZrB_2}$ (v_f 는 SiC의 체적 율) 의거한 기공이 없는 SiC-ZrB₂계 복합체의 꺾임강도 291.5~459.05[Mpa]와 비교하더라도 값이 낮게 나타나는 것은 기공과 입계의 변형 등의 영향 때문이라고 사료된다. 세라믹에서의 꺾임강도는 $\sigma = \sigma_0 \exp(-k\alpha)$ (여기서, σ_0 는 어떠한 결함이 없는 재료의 꺾임강도이고, α 는 잔류 기공이며 k 는 상수)의 관계식을 갖는데 위 식과도 같은 경향임을 알 수 있다[44].

SZ1750보다 annealing 온도가 50[°C] 높은 SZ1800에서 기공이 0.93[%] 높은데도 꺾임강도가 40.07[Mpa] 더 높게 나타나는 현상은 이미 많은 연구자들이 문헌[45-46]에서 밝힌 바와 같이 annealing 후 미세구조의 기하학적 모양뿐 아니라 조성과 입계의 변형이 꺾임강도에 강한 영향을 미치고 있다고 생각되기 때문이다. Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 SiC와의 반응

으로 인해 생성되는 Al₂O₃, YO, SiO, CO 등의 휘발성 성분에 의한 기공에 크게 의존하기는 하지만 제 2차상의 성분과 적절한 annealing이 이루어지면 grain의 과성장이나 나타내지 않아 미세구조가 보다 단단해 보이면서 취임강도가 낮아지는 것을 억제 할 수가 있다. 따라서 소결 온도를 더욱 낮출 수 있는 LPS법 개발과 액상의 휘발성 증발 압력을 줄일 수 있는 CaO와[47] 같은 첨가제 연구가 필요하다고 본다.

3.3 경도 및 파괴인성

그림 4는 실온에서 vicker's 압인법으로 측정하여 경도의 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것인데 3.12~9.88[GPa]로 나타나고 있다. 기공 없는 각각의 단일상 SiC와 ZrB₂의 25.50~27.46[GPa]와 12~22[GPa] 값보다는 낮게 나타나고 있다[15, 37, 48-49]. 그림 4에 나타나듯이 SZ1750의 경도 3.2[GPa]는 annealing 온도가 50[°C] 높은 SZ1800에서 3.12[GPa]로 감소하다가 annealing 온도 100[°C] 높은 SZ1850에서 다시 3.83[GPa]로 증가하며 SZ1900에서 9.88[GPa]로 급상승하여 가장 높게 나타나고 있다. 이것은 상대밀도와 일치하는 경향으로 앞서 밝힌바와 같이 그의 물성에 의존하기 때문이다.

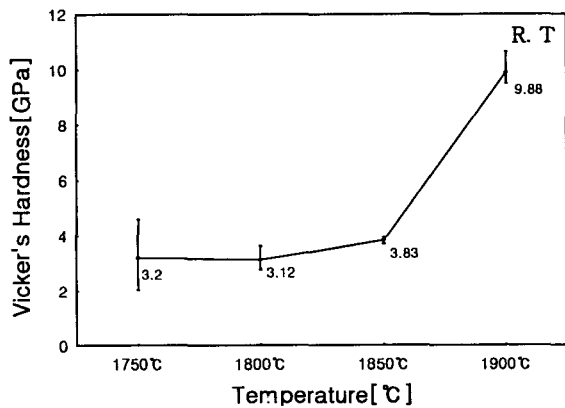


그림 4 Annealing 온도의 변화에 따른 SiC-ZrB₂ 복합체의 Vicker's 경도

Fig. 4 Vicker's hardness of the SiC-ZrB₂ composites with variation of annealing temperature

그림 5는 실온에서 vicker's 압인 법으로 경도를 5회 측정하여 A. G. Evans & T. R. Wilshaw의 식으로 파괴 인성치를 계산하여 최고, 최저 및 평균값을 나타낸 것인데 2.30~6.50[Mpa · m^{1/2}]로 나타나고 있다. 기공이 없는 각각의 단일상 SiC와 ZrB₂의 2~3[Mpa · m^{1/2}]와 4~5[Mpa · m^{1/2}] 값보다는 거의 같거나 높게 나타나고 있다[1, 15, 37, 48]. 그림 5에 나타난바와 같이 SZ1750의 파괴 인성치 2.55[Mpa · m^{1/2}]는 annealing 온도가 50[°C] 높은 SZ1800에서 2.30[Mpa · m^{1/2}]로 감소하다가 annealing 온도 100[°C] 높은 SZ1850에서 다시 2.64[Mpa · m^{1/2}]로 증가하며 SZ1900에서 6.50[Mpa · m^{1/2}]로 급상승하여 가장 높게 나타나고 있다. 이것은 상대밀도와 일치하는 경향으로 앞서 밝힌바와 같이 그의 물성에 의존하기도 하지만 입계의 In Situ YAG상의 량과 그림 6의 파괴거동에 거의 의존한 것으로 사료된다. 이와 같은 실험 결과로도 annealing을 통하여 plate-shaped 또는 elongated 형태로 grain 성장을 가속시켜 미세구조가 거칠어지면 파괴인성은 증가하

지만 취임강도는 낮아진다는 문헌의[10-11, 34, 42-44, 50] 내용을 확인시키고 있다. SiC grain과 입계 YAG상, 제 2차상 사이에 열팽창 차이로 ($\alpha_{YAG} : 6.9 \sim 9.0 \times 10^{-6}/[^\circ\text{C}]$, $\alpha_{ZrB_2} : 5.5 \sim 5.9 \times 10^{-6}/[^\circ\text{C}]$, $\alpha_{SiC} : 4.0 \sim 5.8 \times 10^{-6}/[^\circ\text{C}]$, 20~1,500[°C]에서)[1, 15, 22, 48, 46, 51-52] 입계에서 높은 잔류 인장 응력이 유도되어 micro crack[9, 30]과 elongated-SiC grain[41, 53]이 이루어지기 때문에 crack deflection과 crack bridging 현상을 증진시킨다.

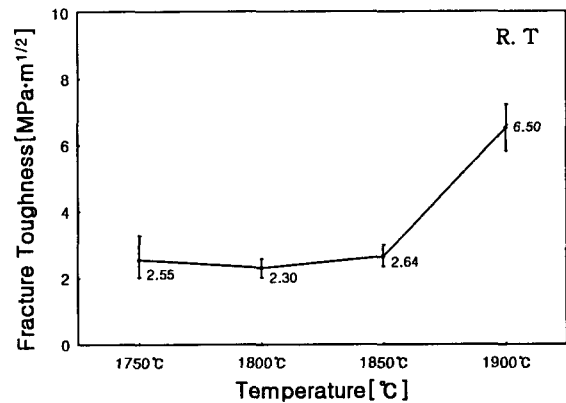


그림 5 Annealing 온도의 변화에 따른 SiC-ZrB₂ 복합체의 파괴인성

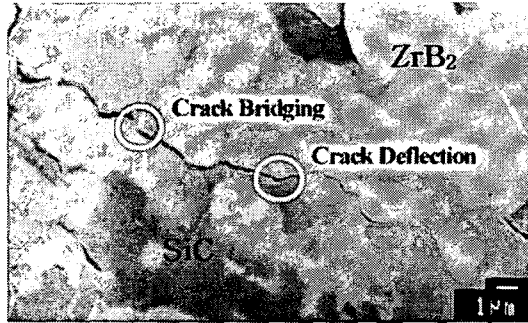
Fig. 5 Fracture toughness of the SiC-ZrB₂ composites with variation of annealing temperature

모든 시편에서 동일한 파괴기구를 지녔지만, SZ1900에서 6.50[Mpa · m^{1/2}]로 파괴인성치가 급상승하여 가장 높게 나타나고 있는 것은 그림 6의 파괴거동 SEM사진에 나타난 바와 같이 SiC의 grain이 elongated되어 파괴강도를 증가시키는 crack deflection 과 crack bridging현상이 가장 많이 나타나면서 직선적으로 지나는 입내파괴의 형태는 적게 나타나고, 기공이 가장 낮게 나타나기 때문이다. 이와 같은 현상으로도 파괴인성의 파괴기구를 보완 설명할 수가 있고 파괴강도에 미치는 요인은 복합적이며 많은 연구자들이 최적의 계면 강도가 파괴인성 증진에 더 효과적이고 grain의 형태보다도 제 2차상의 변형이 더 중요하다고 지적한 바를 설명할 수 있다 [2, 22].

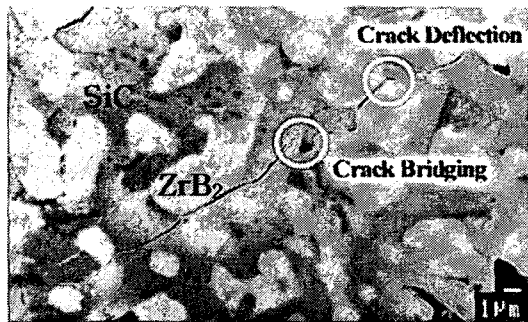
3.4 전기저항률

SiC 단결정에서는 실온에서 전기 저항률이 약 0.13[Ω · cm]인데 거의 250[°C]까지는 NTCR(Negative Temperature Coefficient Resistivity) 특성으로 인하여 약 0.1[Ω · cm]까지 떨어졌다가 900[°C]에 도달하면 PTCR 특성 때문에 다시 약 0.16[Ω · cm]로 증가한다. SiC 다결정체에서는 실온에서 전기 저항률이 0.1~0.13[Ω · cm]인데 거의 800[°C]까지는 NTCR 특성으로 인하여 실온 전기 저항률의 1/3값으로 떨어졌다가 그 이상의 온도부터는 서서히 전기 저항률이 증가되는 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 neck 폭이 증가하게 되어 전기 저항률이 낮아지는 경향이 있기 때

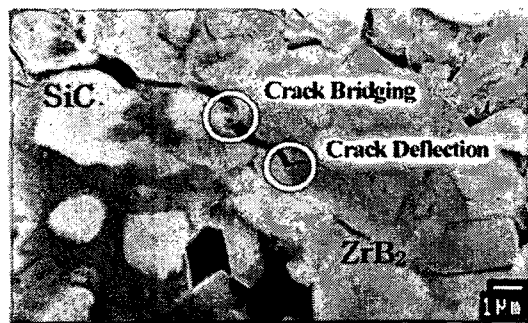
문이다[5]. SiC 다결정체의 전기 전도 mechanism은 입계에서 발생하는 전위 장벽을 지닌 band model로 설명이 되어지는데 고온영역에서는 열적 여기에 의하여 전위장벽을 넘어가는 반면에 저온영역에서는 터널과 bulk 전도에 의하여 전위장벽을 통과한다고 문헌[5]에서 규명한 바 있다.



(a) SZ1750



(b) SZ1800



(c) SZ1850

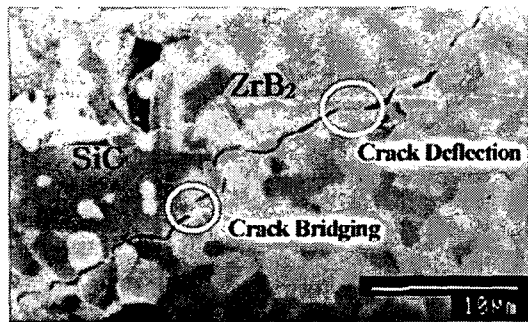


그림 6 SiC-ZrB₂ 복합체의 파괴거동 SEM 사진

Fig. 6 SEM micrographs of crack propagation of the SiC-ZrB₂ composites

그림 7에 나타난 바와 같이 SZ1750, SZ1800, SZ1850과 SZ1900일 때 전기 저항률은 25[°C]에서 각각 1.36×10^{-4} , 3.83×10^{-4} , 3.51×10^{-4} 와 $3.2 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 을 나타내었고, 700[°C]에서 각각 5.21×10^{-4} , 1.35×10^{-3} , 1.06×10^{-3} 와 $1.07 \times 10^{-3} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 로 증가하는 PTCR 특성을 나타내고 있다. 25~700[°C] 온도 구간에서 온도의존성 전기 저항률의 구배가 완전한 선형은 아니지만 SZ1750, SZ1800, SZ1850과 SZ1900의 저항온도계수는 4.194×10^{-3} , 3.740×10^{-3} , 2.993×10^{-3} , $3.472 \times 10^{-3} [^{\circ}\text{C}]$ 로 나타나고 있다. Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량은 SiC와의 반응으로 인해 생성되는 Al₂O, YO, SiO, CO등의 휘발성 성분이 기공을 형성하거나 입계상의 In situ YAG상이 형성될 수도 있다. SiO₂는 SiC에 항상 포함되어 있기 때문에, 액상선과 공정선은 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ 상평형도에 따라서 변하며 치밀화와 최종 미세구조에 영향을 미친다[7, 13-16]. SiC-ZrB₂ 전도성 복합체인 SZ1750, SZ1800, SZ1850과 SZ1900은 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량이 12[wt%]로 똑같다 하더라도 소결온도가 다르기 때문에 In situ YAG의 량과 기공이 다르게 나타나고, In Situ YAG상은 소결온도에 따라 annealing되는 동안에 plate-shaped 또는 elongated-SiC 형태로 grain 성장을 가속시켜 거칠어진 미세구조가 또한 다르게 나타나기 때문에[10-11, 18-21, 31-32] grain간의 neck 폭이 다르게 나타난다. SiC-ZrB₂ 전도성 복합체의 전기 전도 기구는 참고문헌[54]에서 규명한 바와 같이 천이금속 물질인 제 2차상 ZrB₂ grain의 chain formation에 의해 grain을 따라 흐르는 지배적인 전류와 입계전류이다. SiC-ZrB₂ 복합체들의 전기 저항률은 25[°C]에서 단일 상 SiC($\sigma_{SiC} : 0.1 \sim 1.8 [\Omega \cdot \text{cm}]$ [54])보다는 10^3 배 정도로 아주 작은 값이고, 단일 상 ZrB₂($\sigma_{ZrB_2} : 7 \sim 24 \times 10^{-6} [\Omega \cdot \text{cm}]$ [15, 26, 48, 54])보다는 10^3 배 정도로 아주 큰 값을 나타내고 있는데, 이것으로도 전기 저항률이 제일 낮은 제 2차상 ZrB₂ grain의 chain formation에 의해 전류가 흐름을 보완 설명할 수가 있다.

전기 저항률 변화의 경향은 SZ1750에서 가장 낮게 나타나고, SZ1800 때에 가장 높아졌다가 소결온도가 더 증가 할수록 전기 저항률이 떨어지고 있다. 시편 중 SZ1800에서 전기 저항률이 가장 높게 나타나는 것은 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃와 SiC와의 반응으로 인해 생성되는 Al₂O, YO, SiO, CO등의 휘발성 성분에 의한 기공형성이 입계의 In situ YAG상의 형성보다 더 우선하게 되어 grain간의 neck 폭이 가장 좁아졌기 때문이다. 또한, SZ1800시편 보다 소결온도가 50[°C], 100[°C]씩 증가할수록 전기 저항률이 낮아지는 이유는 Al₂O, YO, SiO, CO등의 휘발성 성분에 의한 입계의 기공 부분을 plate-shaped 또는 elongated-SiC형태로 grain 성장을 가속시켜 치밀화가 이루어져 grain간의 neck폭이 증가되었기 때문이다. SZ1750에서 전기 저항률은 가장 낮고 저항온도계수는 가장 높게 나타나고 있다. 이것은 annealing 온도가 제일 낮아 plate-shaped 또는 elongated-SiC형태로 grain 성장이 이루어지는 않았지만, Al₂O, YO, SiO, CO등의 휘발성 성분에 의한 입계의 기공보다는 In Situ YAG상이 우선되어 제 2차상 ZrB₂ grain의 chain formation이 가장 좋은 것으로 사료된다. 또, SiC grain과 입계 YAG상, 제 2차상, 각각의 열팽창 계수($\alpha_{YAG} : 6.9 \sim 9.0 \times 10^{-6} [^{\circ}\text{C}]$, $\alpha_{ZrB_2} : 5.5 \sim 5.9 \times 10^{-6} [^{\circ}\text{C}]$, $\alpha_{SiC} : 4.0 \sim 5.8 \times 10^{-6} [^{\circ}\text{C}]$, 20~1,500[°C]에서)[1, 15, 22, 48, 46, 51-52] 중에서 가장 큰 열팽창계수인 In Situ YAG상이 소결 조제 Al₂O₃+Y₂O₃의 첨가량

이 휘발 성분의 발생 보다는 더 우선되었기 때문이다. LPS법의 SiC-ZrB₂ 전도성 복합체의 전기 전도 기구는 입계를 갖는 다결정체이므로 입계상의 기공형성과 In situ YAG(Al₅Y₃O₁₂)상의 변화가 소결 온도 등의 소결조건에 따라 전기 저항률의 변화가 복잡하다고 생각된다.

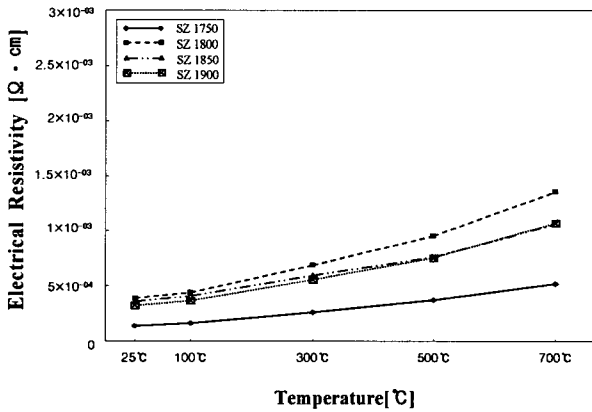


그림 7 SiC-ZrB₂ 복합체의 전기 저항률 온도 의존성
 Fig. 7 Temperature dependence of electrical resistivity of the SiC-ZrB₂ composites

4. 결 론

61[vol.%]β-SiC+39[vol.%]ZrB₂에 소결조제 Al₂O₃+Y₂O₃(6:4 mixture of Al₂O₃ and Y₂O₃) 12[wt%] 첨가하고 annealing 온도 1,750, 1,800, 1,850, 1,900[°C]로 변화시켜 상압 소결한 도전성 SiC-ZrB₂ 복합체의 미세구조와 특성을 연구 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 상대밀도, 꺾임강도, 경도와 파괴인성은 1,900[°C]에서 소결한 복합체에서 각각 81.1[%], 230[Mpa], 9.88[Gpa]와 6.50[MPa·m^{1/2}]로 가장 높게 나타나고 있다.

2) Annealing 온도가 증가할수록 물성, 기계적 특성이 증가하는 경향이지만 1,850~1,900[°C]의 범위에서 현저하게 급상승하고 있다.

3) Annealing 온도가 증가할수록 각각의 전기 저항률은 25[°C]에서 각각 1.36×10⁻⁴, 3.83×10⁻⁴, 3.51×10⁻⁴와 3.2×10⁻⁴ [Ω·cm]을 나타내었고, 700[°C]에서 각각 5.21×10⁻⁴, 1.35×10⁻³, 1.06×10⁻³와 1.07×10⁻³[Ω·cm]로 증가하는 PTCR 특성을 나타내고 있다.

4) 25~700[°C] 온도 구간에서 온도의존성 전기 저항률의 구배가 완전한 선형은 아니지만, annealing 온도가 증가할수록 각각의 저항온도계수는 4.194×10⁻³, 3.740×10⁻³와 2.993×10⁻³, 3.472×10⁻³[°C]로 나타나고 있다.

5) LPS법의 SiC-ZrB₂ 전도성 복합체의 전기 전도 기구는 입계를 갖는 다결정체이므로 입계상의 기공형성과 In situ YAG(Al₅Y₃O₁₂)상의 변화가 소결 온도 등의 소결조건에 따라 다르기 때문에 전기 저항률의 변화가 복잡하다.

따라서 발열체 또는 접화기 제품에 이용될 가능성이 높은 SiC를 기저로 한 전도성 복합체의 제조가 고온 가압 소결법이 아닌 상압 소결법으로도 가능함을 본 연구에서는 제시하고 있지만, 제 특성이 현저하게 급상승하고 있는 1850~1900[°C]의 범위의 annealing 소결온도를 더욱 낮출 수 있는 LPS

법 개발과 액상의 휘발성 증발 압력을 줄일 수 있는 CaO[47]와 같은 첨가제 연구가 필요하다고 본다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 원광대학교 교내 연구비에 의해 지원됨

참 고 문 헌

- [1] Da Chen, Xiao Feng Zhang and Robert O. Ritchie, "Effects of Grain-Boundary Structure on the Strength, Toughness, and Cyclic-Fatigue Properties of a Monolithic Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc., 83[8], pp. 2079-2081, 2000.
- [2] 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.
- [3] Motzfeld, K., "Silicon Carbide : Synthesis, Structure and Properties", In Proceedings of International Conference on Engineering Ceramics '92, ed InM. Haviar. Reproprint, Bratislava, pp. 7-42, 1993.
- [4] 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.
- [5] Akira Kondo, "Electrical Conduction Mechanism in Recrystallized SiC", Journal of the Ceramic Society of Japan. Int. Edition, Vol. 100, pp. 1204-1208, 1993.
- [6] Rong Huang, Hui Gu, Jingxian Zhang and Dongliang Jiang, "Effect of Y₂O₃-Al₂O₃ Ratio on Inter-Granular Phases and Films in Tape-Casting α-SiC with High Toughness", Acta Materialia., 53[8], pp. 2521-2529, 2005.
- [7] J. Förster, R. Vaßen, D. Stöver, "Improvement of Fracture Toughness in Hot Isostatically Pressed Mixtures of Ultrafine and Coarse-Grained SiC Ceramics", J. Mat. Sci. Lett., 14, pp. 214-216, 1995.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Diletta Sciti, Cesare Melandri and Alida Bellosi, "Properties of ZrB₂-Reinforced Ternary Composites", *Advanced Engineering Materials*, 6[9], pp. 775-781, 2004.
- [14] 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.
- [15] Cathleen Mroz, "Zirconium Diboride", *J. Am. Ceram. Soc., Bull.*, 74[6], pp. 164-165, 1995.
- [16] 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.
- [17] Y. D. Shin, J. Y. Ju and Ch. Hwang, "Properties and Manufacture of β -SiC-ZrB₂ Composites Densified by Liquid-Phase Sintering(II)", *Trans. KIEE*, Vol. 49C[2], pp. 92-97, 2000.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] F. Monteverde and A. Bellosi, "Oxidation of ZrB₂-Based Ceramics in Dry Air", *Journal of The Electrochemical Society*, 150(11). pp. B552-B559, 2003.
- [27] W. C. Tripp, H. H. Davis and H. C. Graham, "Effect of an SiC Addition on the Oxidation of ZrB₂" *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 52[8], pp. 612-616, 1973.
- [28] 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.
- [29] 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 Aero propulsion Use", *Journal of the European Ceramic Society*, 22. pp. 2757-2767, 2002.
- [30] Y. D. Shin, J. Y. Ju and Ch. Hwang, "The Properties of β -SiC-ZrB₂ Electroconductive Ceramic Composites with Al₂O₃+Y₂O₃ Contents", *Trans. KIEE* Vol. 49C[9], pp. 516-521, 2000.
- [31] A. G. Evans and T. R. Wilshaw, "Quasi-Static Solid Particle Damage in Brittle Solids-1. Observation Analysis and Implications", *Acta Metallurgica*. Vol. 24, pp. 939-956, 1976.
- [32] Y. D. Shin "Electric Discharge Machining of Hot-Pressed SiC-ZrB₂ Composites Ceramic", *Trans. KIEE*. Vol. 46[7], pp. 1062-1067, 1997.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] Jingxian Zhang, Rong Huang, Hui Gu, Dongliang Jiang, Qingling Lin and Zhengren Huang, "High Toughness in Laminated SiC Ceramics from Aqueous tape Casting", *Scripta Materialia*, 52[5], pp. 381-385, 2005.
- [36] Jaroslav L. Caslvisky and Dennis J. Viechnicki, "Melting Behaviour and Metastability of Yttrium Aluminium Garnet(YAG) and YAlO₃ Determined by Optical Differential Thermal Analysis ", *J. Mater Sci.*, 15, pp. 1709-1718, 1980.
- [37] Carl H. Mcmurtry, Wolfgang D. G. Boecker. Srinivasa G. Seshadri, Joseph S. Zanghi and John E.

- Garnier "Microstructure and Material Properties of SiC-TiB₂ Particulate Composites", J. Am. Ceram. Soc. Bull., 66[2], pp. 325-329, 1987.
- [38] 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.
- [39] Oyelayo O. Ajayi, Ali Erdemir, Richard H. Lee and Fred A. Nichols, "Sliding Wear of Silicon Carbide-Titanium Boride Ceramic-Matrix Composite", J. Am. Ceram. Soc., 76[2], pp. 511-517, 1993.
- [40] J. B. Hurst and S. Dutta, "Simple Processing Method for High-strength Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc., 70[11]. pp. C303-C308, 1987.
- [41] Lee, J. K., Tanaka, H. and Kim, H., "Movement of Liquid Phase and the Formation of Surface Reaction Layer on the Sintering of β -SiC with an Additive of Yttrium Aluminium Garnet", J. Mat. Sci., 15. pp. 409-411, 1996.
- [42] 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.
- [43] Kim, J. Y., Kim, Y. W., Lee, J. G., and Cho, K. S., "Effect of Annealing on Mechanical Properties of Self-reinforced α -Silicon Carbide", J. Mat. Sci., 34. pp. 2325-2330, 1999.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] Irene M. Peterson and Tseng Ying Tien, "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.
- [47] Hui Gu, Takayuki Nagano, Guo-Dong Zhan, Mamoru Mitomo and Fumihiko Wakai, "Dynamic Evolution of Grain Boundary Films in Liquid-Phase-Sintered Ultrafine Silicon Carbide Material", J. Am. Ceram. Soc., 86[10], pp. 1753-1760, 2003.
- [48] C. Monticelli, F. Zucchi, A. Pagnoni and M. Dal Colle, "Corrosion of a Zirconium/Silicon Carbide Composite in Aqueous Solutions", Electrochimica Acta, 50, pp. 3461-3469, 2005.
- [49] Jow-Lay Huang and Jyh-Ming Jih, "Investigation of SiC-AlN: Part II, Mechanical Properties", J. Am. Ceram. Soc., 79[5], pp. 1262-1264, 1996.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] Neil N. Ault and John T. Crowe, "Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc., Bull., 74[6], pp. 150-151, 1995.
- [53] G. Rixecker, I. Wiedmann, A. Rosinué and F. Aldinger, "High-Temperature effects in the Fracture Mechanical Behaviour of Silicon Carbide Liquid-Phase-Sintered with AlN-Y₂O₃ Additives", Journal of the European Ceramic Society, 21. pp. 1013-1019, 2001.
- [54] Y. D. Shin, J. Y. Ju, J. S. Kwon, "Electrical Conductive Mechanism of Hot-pressed α -SiC-ZrB₂ Composites", Trans. KIEE, Vol. 48C[2], pp. 104-108, 1998.

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). 1988년, 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 전기공학과 졸업(석사) 2002년 동 대학원 박사과정 수료. 2002년~2006년 4월 한보 NISCO 기술연구소. 현재 원광대학교 공대 전기전자 및 정보공학부 박사과정

Tel : 063-850-6736

Fax : 063-850-6736

E-mail : nympe1052@paran.com