

# 液狀燒結한 SiC系の 電導性 複合體의 微細構造와 특성에 미치는 Boride의 影響

論 文

56-9-14

## Effects of Boride on Microstructure and Properties of the Electroconductive Ceramic Composites of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide System

辛龍德<sup>†</sup> · 朱陣榮<sup>\*</sup> · 高台憲<sup>\*\*</sup>  
(Yong-Deok Shin · Jin-Young Ju · Tae-Hun Ko)

**Abstract** - The composites were fabricated, respectively, using 61[vol.%] SiC-39[vol.%] TiB<sub>2</sub> and using 61[vol.%] SiC-39[vol.%] ZrB<sub>2</sub> powders with the liquid forming additives of 12[wt%] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by hot pressing annealing at 1650 [°C] for 4 hours. Reactions between SiC and transition metal TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> were not observed in this microstructure. The result of phase analysis of composites by XRD revealed SiC(6H, 3C), TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> and YAG(Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) crystal phase on the Liquid-Phase-Sintered(LPS) SiC-TiB<sub>2</sub>, and SiC-ZrB<sub>2</sub> composite. β→α-SiC phase transformation was occurred on the SiC-TiB<sub>2</sub> and SiC-ZrB<sub>2</sub> composite. The relative density, the flexural strength and Young's modulus showed the highest value of 98.57[%], 249.42[MPa] and 91.64[GPa] in SiC-ZrB<sub>2</sub> composite at room temperature respectively. The electrical resistivity showed the lowest value of 7.96×10<sup>-4</sup>[Ω·cm] for SiC-ZrB<sub>2</sub> composite at 25[°C]. The electrical resistivity of the SiC-TiB<sub>2</sub> and SiC-ZrB<sub>2</sub> composite was all positive temperature coefficient resistance (PTCR) in the temperature ranges from 25[°C] to 700[°C]. The resistance temperature coefficient of composite showed the lowest value of 1.319×10<sup>-3</sup>[°C] for SiC-ZrB<sub>2</sub> composite in the temperature ranges from 100[°C] to 300[°C]. Compositional design and optimization of processing parameters are key factors for controlling and improving the properties of SiC-based electroconductive ceramic composites.

**Key Words** : YAG(Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>), Liquid-Phase-Sintered(LPS), Electroconductive Ceramic Composite, PTCR, Transition Metal TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>

### 1. 서 론

SiC는 일반적으로 내마모성, 열전도성, 열충격 저항성, 강도와 내산화성이 우수하지만[1], SiC를 기저로 한 세라믹스의 취성이 낮아 응용에 제한을 받으며 1000[°C]이하에서는 전기 저항률이 負(-)저항 온도계수이기 때문에 온도 상승과 함께 전류를 억제할 수가 없어 과열이 발생한다[2-3]. Si-C 공유결합과 낮은 자기확산계수 때문에 첨가제 없이 SiC를 치밀화 하기란 어렵다. 소결은 소결조제로써 aluminum, boron과 carbon을 사용하여 고상 소결법으로 1950 ~ 2100[°C]에서 제조되지만, 소결온도가 너무 높다는 단점을 가지고 있다[3-5]. 이러한 단점을 개선하기 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 희토류 산화물을 첨가하여 상대적으로 낮은 온도 즉 1850 ~ 1950[°C]에서 액상소결방식이 현재 많이 연구되고 있다[3, 5-7].

천이금속의 붕화물인 TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>는 일반적으로 2980[°C][8], 3040[°C][9]의 고융점, 높은 경도, 우수한 내산화성, 열충격 저항, 열전도도 및 금속적인 도전성을 지녔지만, 공유결합으로

인한 저 확산계수때문에 고온의 소결온도와 오랜 열처리 시간이 요구되고 치밀화의 속도가 느리며 낮은 가공성 등의 부족점이 문제가 된다[6-7, 10-11]. 액상 소결조제는 입자의 경계에서 물질의 확산을 가속화시키면서, 크랙의 진행과정을 방해하여 파괴인성과 상대밀도 증진을 가져오기도 하지만, 강한 휘발성분으로 인한 저 밀도 때문에 경도, 꺾임강도 등의 기계적 특성에 악영향을 미치는 경우가 발생한다[12].

더 나아가 SiC를 기저로 한 ZrB<sub>2</sub> 또는 붕화물 금속의 복합체는 SiC에 비하여 적절한 저항 값, 正(+)저항 온도계수, 꺾임강도와 파괴인성이 크고 약 1200[°C]까지의 내산화성이 좋기 때문에 발열체 또는 접화기 제품에 이용될 가능성이 높다[6-7, 13]. 순수 TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> 단일체는 각각 800 ~ 1000[°C], 1200[°C]이상에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 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 1500[°C]까지도 안정한 내산화 특성을 갖게 된다[14-17].

SiC와 TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>의 장점을 그대로 이용하여 복합화 함으로써 도전성, 내산화성, 기계적 강도 등 저온(1000[°C]이하) 및 고온용 도전재료의 필요한 특성을 지닐 수 있다. 따라서 본 연구에서는 보다 더 낮은 고온 가압소결법(Hot Pressing)으로 전도성 세라믹 재료를 개발 할 목적으로 β-SiC에 ZrB<sub>2</sub> 또는 TiB<sub>2</sub>를 혼합하고 소결조제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 1650[°C]에서 액상소결(LPS)하였다. SiC-TiB<sub>2</sub>와 SiC-ZrB<sub>2</sub> 도

<sup>†</sup> 교신저자, 正會員 : 工科大學 電氣工學科 教授 · 工博

E-mail : ydshin@wonkwang.ac.kr

<sup>\*</sup> 正會員 : 工科大學 電氣工學科 博士課程

<sup>\*\*</sup> 學生會員 : 工科大學 電氣工學科 碩士課程

接受日字 : 2007年 5月 29日

最終完了 : 2007年 7月 11日

전성 복합체의 최적 설계 요소와 제조기법을 찾는 목적으로 상대밀도, 꺾임강도, Young's modulus, EDS와 XRD분석, 파단면의 미세구조 관찰과 전기 저항률, 저항온도계수를 측정하여 평가하였다.

### 2. 실험과정

출발원료는 β-SiC(Grade BF12, H. C. Starck Inc, Germany)에 TiB<sub>2</sub>(Grade C, H. C. Starck Inc, Germany) 또는 ZrB<sub>2</sub>(Grade B, H. C. Starck Inc, Germany)의 혼합비를 39[Vol.%)로 혼합하고, 이 혼합물에 12[wt%)의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[6 : 4 mixture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Showa Chemical Inc, Japan) and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich Chemical Company, Inc, USA)]를 첨가하였다. 체 가름된 분말을 흑연 몰드에 넣고 흑연 유도 가열식 가압 소결로[Astro, California, USA]로 argon gas 분위기에서 소결시켰다.

실험절차와 승온 및 냉각 프로그램을 그림 1과 그림 2에 각각 나타내었다. 소결방법은 1650[°C]까지 분당 10[°C]로 승온하고, 입자성장파 β상에서 α상으로의 상전이 및 YAG(Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) 생성을 위하여 1650[°C]에서 4시간 동안 유지한 다음 분당 12.8 [°C]로 냉각시켰다. 여기에서 온도측정은 spot thermometer [TR-630A, Japan]을 사용하여 측정하였다.

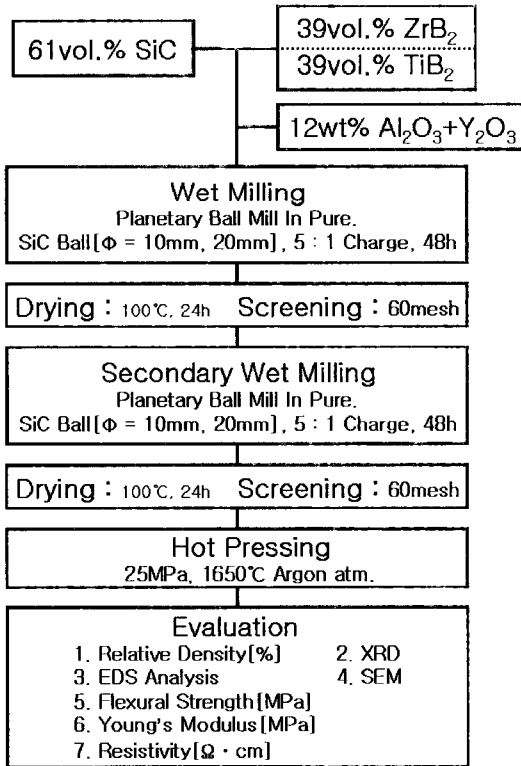


그림 1 실험절차

Fig. 1 Experimental process

승압은 1,000[°C]에서 5.55[MPa](400[kg])을 주고 10[°C]씩마다 약 21.5[kg]을 승압하여서 1,650[°C]까지 25[MPa](1,800[kg])을 가한 후 240[min]동안 유지한 다음 상압상태로 되돌려 주었다. SiC-TiB<sub>2</sub> 와 SiC-ZrB<sub>2</sub>의 복합체를 각각 ST, SZ로 명

명한다. ST, SZ 세라믹 복합체의 이론 밀도는 혼합법칙에 의해서 구해졌고, 상대밀도는 중류수를 이용한 Archimedes법으로 sample당 15회 측정된 값의 평균을 취하였다.

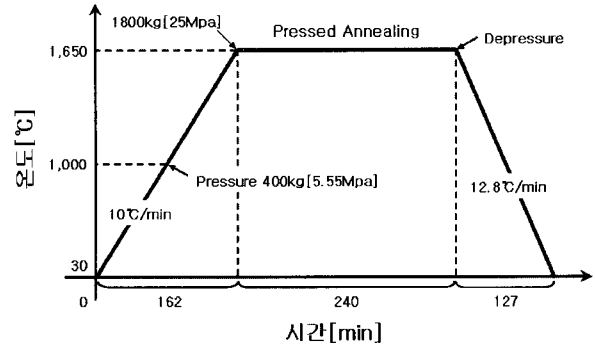


그림 2 시편제조를 위한 승온 및 냉각 프로그램

Fig. 2 Heating & cooling schedule for the preparation of samples

소결시편의 상분석은 XRD(D/Max-3B, Rigaku, Inc. Japan)을 이용하여 분석하였고, 미세구조는 각 시편의 꺾임강도 측정이 끝난 시편의 파단면을 SEM(XL30S FEG, Philips, Inc. USA)을 이용하여 관찰하였다. 강도 측정용 시편의 크기는 3×4×25[mm<sup>3</sup>]이며, 표면은 1[μm]의 diamond paste로 최종 연마 후 재료시험기(4204, Instron, Inc. USA)를 이용하여 cross head speed 0.5[mm/min]의 조건으로 3점 곡 강도 시험법(JIS R 1601)으로 각 시편 당 3회 측정하였다. 가공의 결함으로 응력집중의 영향을 최소화 하기위하여 모든 시편의 가장자리를 둥글린 모양으로 모서리를 가공하였다.

ST, SZ 세라믹 복합체의 전기저항률 ρ는 25[°C]에서 700 [°C]까지 Pauw법으로 시편과 온도 당 각각 50회 측정하여 식 (1)로 계산되었다. Pauw법에 사용된 시편은 선방전가공기를 이용하여 wire-EDM(Electro Discharge Machining)[3] 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<sub>BC</sub> : 단자 AD간에 전류 I<sub>AD</sub>를 흘렸을 때의 단자 BC간의 전압.

V<sub>CD</sub> : 단자 AB간에 전류 I<sub>AB</sub>를 흘렸을 때의 단자 CD간의 전압.

f : 보정계수(R<sub>1</sub>/R<sub>2</sub> < 1.5이면, f = 1).

d : 시료의 두께.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 상분석 및 미세구조

그림 3에 나타난바와 같이 상대밀도는 SZ복합체에서 98.57 [%]로 ST보다 10.25[%] 높게 나타나고 있다. 소결조제

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량은 12[wt%]로 일정하지만 SiC와의 반응으로 인해 생성되는 Al<sub>2</sub>O, Y<sub>2</sub>O, SiO, CO등의 휘발성 성분이 기공형성을 초래할 수도 있고 액상 반응하여 입계상의 YAG(Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)상이 형성될 수도 있다. 이중 가장 많은 휘발성 성분은 Al이고 annealing에 따라서 유리상과 YAG상을 용융 시킨다[18-20]. SiO<sub>2</sub>는 SiC에 항상 포함되어 있기 때문에, 액상선과 공정선은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 상평형도에 따라서 변하며 치밀화와 최종 미세구조에 영향을 미친다. 이런 특성의 주요 mechanism은 표면을 향한 액상의 이동과 열 반응 탄소의 감소에 기인한 연속적인 액상의 기공형성 즉, MO(s) + C(g) → M(g) or MO(g) + CO(g)(여기서 M은 금속 양이온)에 의존하기 때문이다[21-23].

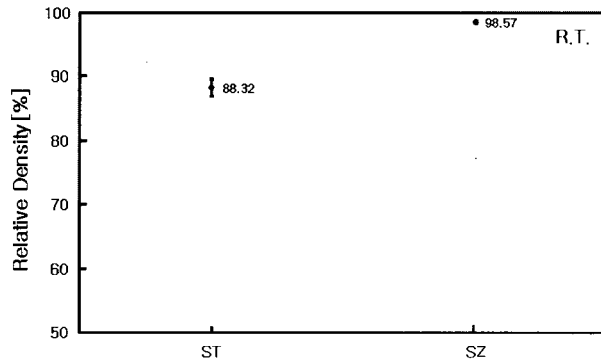


그림 3 ST와 SZ복합체의 상대밀도  
Fig. 3 Relative density of ST and SZ composites

이것은 표 1의 EDS분석에 나타난 바와 같이 표면을 향한 액상의 이동과 열 반응 탄소의 감소에 기인한 액상의 연속적인 기공형성은 ZrB<sub>2</sub>보다 산소분압이나 탄소분압이 더 높은 TiB<sub>2</sub>에서 반응이 더 우호적으로 나타나기 때문으로 사료 된다.

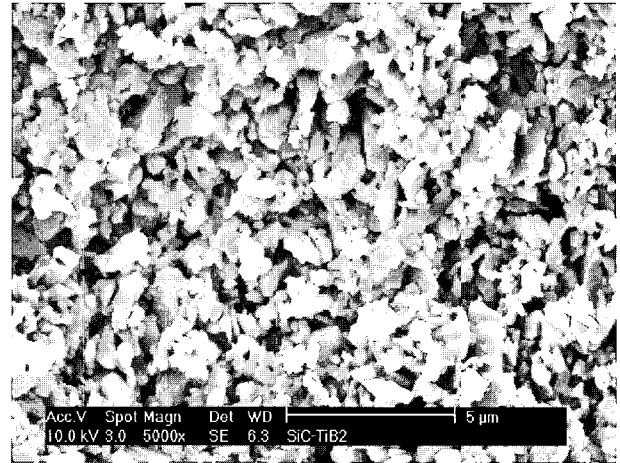
표 1 ST와 SZ복합체의 EDS분석

Table 1 EDS analysis of ST and SZ composites

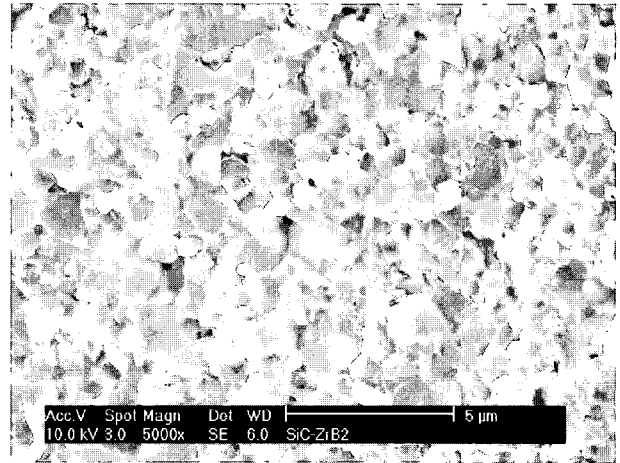
Sample	Sample		
	ST	SZ	Remarks(SZ)
Wt%			
C	23.78	24.78	▲ 1.00
O	8.69	6.54	▼ 2.15
Al	3.99	3.10	▼ 0.89
Si	33.78	23.71	▼ 10.07
Y	4.20	5.10	▲ 0.90
Ti or Zr	25.56	36.77	none
Total	100.00%	100.00%	none
Sample	Sample		
	ST	SZ	Remarks(SZ)
At%			
C	44.45	53.01	▲ 8.56
O	12.19	10.51	▼ 1.68
Al	3.32	2.95	▼ 0.37
Si	27.00	21.70	▼ 5.30
Y	1.06	1.47	▲ 0.41
Ti or Zr	11.98	10.36	none
합계	100.00%	100.000%	none

SZ와 ST복합체의 꺾임강도 측정이 끝난 시편의 파단면을 SEM을 이용하여 관찰한 그림 4의 미세구조에서도 나타나고

바와 같이 ST복합체가 SZ보다 기공이 많이 나타나고 있다. 이러한 현상으로도 SZ복합체의 상대밀도가 ST보다 높게 나타나고 있는 이유를 보완 설명 할 수 있으며, 비정상 성장, elongated 보다는 equiaxed grain의 미세구조를 나타내고 있다.



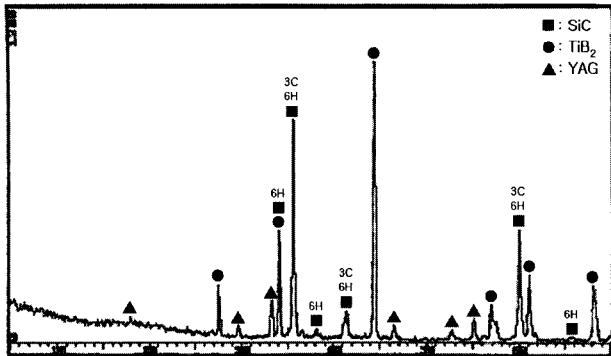
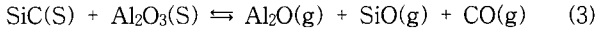
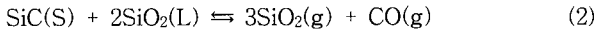
(a) ST



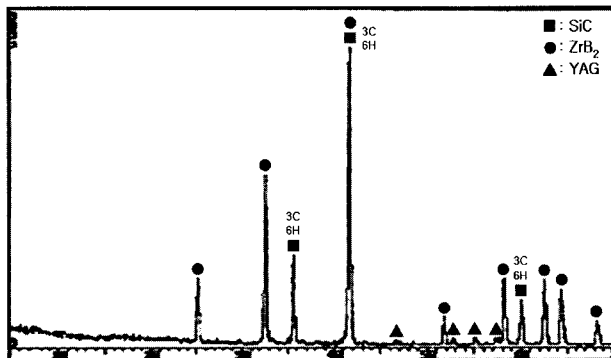
(b) SZ

그림 4 ST와 SZ복합체의 파단면 SEM 사진  
Fig. 4 SEM micrograph of the fracture surface of ST and SZ composites

그림 5의 XRD분석에서 나타난 바와 같이 TiB<sub>2</sub>와 ZrB<sub>2</sub> 입자는 SiC 지지 상에 제 2차상으로 존재하고 SiC와 천이금속 간의 반응은 일어나지 않았으며, 소결조제인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 액상 반응하여 YAG상이 나타나고 있으며, ST와 SZ복합체에서 β→α-SiC 상전이는 일부가 일어나고 있다[18-19]. XRD 분석에서 ST와 SZ의 SiC상 2θ는 같지만, peak intensity와 빈도의 차이는 결정도와 기공 또는 유리상의 차이라고 본다. 식 (2)와 (3)의 반응식에 의해 소결과정 중 ST복합체에서는 탄소의 산소에 대한 높은 친화력으로 SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 반응으로 인해 생성되는 Al<sub>2</sub>O, SiO, CO등의 휘발성분이 시편내부에서 기공으로 SZ보다 더 많이 나타나고, SZ에서는 비정질인 붕 규산염 유리가 ST보다 더 많이 외부 표면에 형성된 것으로 사료된다.



(a) ST



(b) SZ

그림 5 ST와 SZ복합체의 XRD 분석

Fig. 5 X-ray diffraction analysis of ST and SZ composites

3.2 꺾임강도

그림 6에 나타난 바와 같이 실온에서의 꺾임강도 132.59 ~ 267.41[MPa]은 기공 없는 각각의 단일상 SiC, ZrB₂와 TiB₂의 350 ~ 500[MPa], 200 ~ 395[MPa]와 350 ~ 575[MPa] 값보다는 낮게 나타나고 있다[6, 8-9, 24-27].

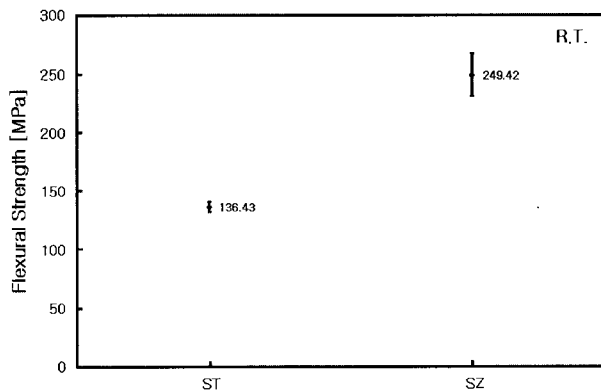


그림 6 ST와 SZ복합체의 꺾임강도

Fig. 6 Flexural strength of ST and SZ composites

꺾임강도는 열처리와 밀접한 grain 성장과 관계가 있고 문헌에서[18, 28-29] 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. 제 2차상의 성분과 적절한 annealing이 이루어지면 grain의 과성장이 나타나지 않아 미세구조가 보다 단단해 보이면서 꺾임강도가 낮아지는 것을 억제 할 수가 있다.

SZ의 꺾임강도가 231.42 ~ 267.41[MPa]로 ST보다 높게 나타나는 것은 일반적인 고온가압 소결온도보다 200 ~ 250 [°C] 낮아 ST와 동일하게 grain의 과성장은 나타나지 않았지만 제 2차상 ZrB₂의 특성에 따른 표 1의 EDS 분석에 나타난 바와 같이 volatile components, 탄소의 감소에 기인한 연속적인 액상의 기공형성은 적고, 유리상은 많이 나타난 것으로 사료 된다.  $\sigma_c = v_f\sigma_{SiC} + (1-v_f)\sigma_{ZrB_2(TiB_2)}$ 에 ( $v_f$ : SiC의 체적율,  $\sigma_c$ : 복합체의 꺾임강도,  $\sigma_{SiC}$ : SiC의 꺾임강도,  $\sigma_{ZrB_2(TiB_2)}$ : ZrB₂나 TiB₂의 꺾임강도) 의거하여 기공이 없는 SiC-ZrB₂계, SiC-TiB₂계 복합체의 꺾임강도 291.5 ~ 459.05

[MPa], 350 ~ 529.25[MPa]와 비교하더라도 값이 낮게 나타나는 것은 기공, 입계의 변형 등의 영향 때문이라고 사료된다. 세라믹에서 꺾임 강도는  $\sigma = \sigma_0 \exp(-ka)$  (여기서  $\sigma_0$ 는 어떠한 결함이 없는 재료의 꺾임강도이고, a는 잔류 기공이며 k는 상수)의 관계식을 갖는데 위 식과도 잘 일치함을 알 수 있다[30]. annealing 후 미세구조의 기하학적 모양뿐 아니라 조성, 입계의 변형이 꺾임강도에 강한 영향을 미치고 있다고 여러 연구자들이 이미 정리하였다[31-32].

3.3 Young's modulus

그림 7에 나타난 바와 같이 실온에서의 Young's modulus 54.63 ~ 95.67[GPa]은 SiC, ZrB₂와 TiB₂의 기공 없는 단일상의 값 410 ~ 440[GPa], 440 ~ 539[GPa]와 510 ~ 575[GPa] 보다는 낮게 나타나고 있다[6, 8-9, 24, 26, 33].

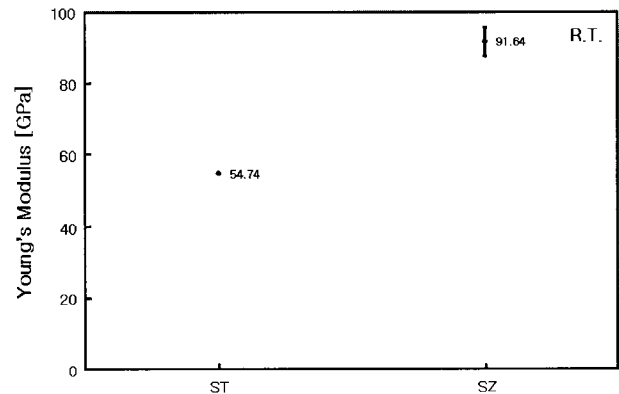


그림 7 ST와 SZ복합체의 Young's modulus

Fig. 7 Young's modulus of ST and SZ composites

Young's modulus E는 같은 기공을 갖더라도 제 2차상과 관계가 있고 amorphous 유리상들의 영향을 받는다[34]. ST 복합체가 SZ보다 낮게 나타난 것은 잔류 기공도가 높을 뿐만 아니라 표 1의 EDS 분석에 나타난 바와 같이 volatile components, 탄소의 감소에 기인한 연속적인 액상의 기공형성은 많고, 유리상은 적게 나타난 것으로 사료 된다. Gibson

과 Ashby 방정식  $E = E_D(1-P)^2$  (여기서  $E_D$  는 기공이 없는 시편의 Young's modulus이고,  $P$ 는 체적 기공률)[34-35] 또는 단일 상의  $E = E_0 \exp(-bp)$  (여기서  $E_0$ 는 기공이 없는 단일 상의 Young's modulus이고,  $b$ 는 기공의 형태와 점침에 따른 상수,  $p$ 는 체적 기공률)의 식에도 관계가 있음을 알 수 있다 [11, 33]. 액상의 기공형성이 나타나고 SiC 그레인과 입체 YAG상, 제 2차상 사이에 열팽창 차이가 ST복합체에서 더 높아서( $\alpha_{YAG} : 8.0 \sim 9.0 \times 10^{-6}/[^\circ\text{C}]$ ,  $\alpha_{TiB_2} : 8.1 \sim 8.9 \times 10^{-6}/[^\circ\text{C}]$ ,  $\alpha_{ZrB_2} : 5.5 \sim 5.9 \times 10^{-6}/[^\circ\text{C}]$ ,  $\alpha_{SiC} : 4.0 \sim 5.8 \times 10^{-6}/[^\circ\text{C}]$ ,  $20 \sim 1,500[^\circ\text{C}]$ 에서)[3, 8-9, 31, 34, 36-39] 높은 잔류 응력이 유도되어 micro crack[3, 12]이 나타나기 때문에 ST복합체의 Young's modulus가 SZ복합체 보다 낮게 나타나는 이유를 보완 설명할 수 있다.

### 3.4 전기저항률

SZ, ST복합체의 전기 저항률을 Pauw법[40]으로 25[°C]에서 700[°C]사이의 온도 범위에서 측정하였으며, 그 결과 Log를 취하여 그림 8에 나타내었다. SZ, ST복합체의 전기 저항률은 25[°C]에서 각각  $7.96 \times 10^{-4}$ ,  $1.62 \times 10^{-2}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 을 나타내었고, 700[°C]에서 각각  $4.49 \times 10^{-3}$ ,  $5.22 \times 10^{-2}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 로 시편 모두 다 PTCR특성을 나타나고 있다.

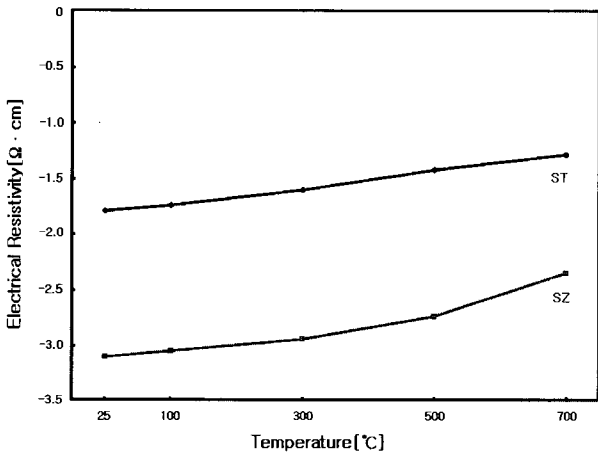


그림 8 ST와 SZ복합체의 전기저항률  
Fig. 8 Electrical resistivity of ST and SZ composites

SZ복합체에서는 저항온도계수가 100 ~ 300[°C]구간에서  $1.319 \times 10^{-3}/[^\circ\text{C}]$ 로 가장 낮게 나타나고 있지만, 300 ~ 500, 500 ~ 700[°C] 온도 구간에서  $3.043 \times 10^{-3}$ ,  $7.135 \times 10^{-3}$ 로 다소 높아지는 경향을 나타내고 있다. 그러나 ST복합체의 저항온도계수는 모든 온도 구간에서  $1.728 \times 10^{-3} \sim 2.58 \times 10^{-3}/[^\circ\text{C}]$ 로 거의 비슷한 값을 나타내고 있다. SZ복합체에서는 ZrB<sub>2</sub>의 chain formation이 주로 형성되어 금속의 전도기구현상이 주로 나타나 온도가 올라갈수록 저항온도계수가 높아지는 현상을 나타내고 있지만, ST복합체에서는 많은 기공의 형성으로 인하여 TiB<sub>2</sub>의 chain formation이 SZ복합체보다 적게 형성되어 저항온도계수가 모든 온도 구간에서 비슷하게 나타나는 것으로 사료된다.

이러한 전도기구는 참고문헌[41]에서 규명한 바와 같이 천이금속 물질인 제 2차상 ZrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>입자의 chain formation에

의해 grain을 따라 흐르는 지배적인 전류와 입계전류이다. 단일 상의 ZrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub> 전기 저항률은 각각 실온에서  $9.2 \times 10^{-6}$ ,  $15 \times 10^{-6}[\Omega \cdot \text{cm}]$ [8-9]로 비슷하지만 ST의 전기 저항률이 SZ보다 높게 나타나고 있다. 이것은 표 1의 EDS분석에 나타난 바와 같이 표면을 향한 액상의 이동과 열 반응 탄소의 감소에 기인한 액상의 연속적인 기공형성이 ST에서 더 우호적인 것으로 나타나 ST의 상대밀도가 SZ보다 더 낮게 나타나기 때문인 것으로 사료된다.

### 4. 결 론

61[vol.%] SiC에 천이금속 TiB<sub>2</sub> 또는 ZrB<sub>2</sub>를 39[Vol.%] 혼합하고, 이 혼합물에 액상 소결 조제 12[wt%] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 1650[°C]에서 4시간 동안 고온 가압소결법(Hot Pressing)으로 열처리한 복합체의 특성은 다음과 같다.

1) SiC와 천이금속 물질간의 반응은 나타나지 않고, 천이금속 TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> 물질이 제2차상으로 존재한다.  
2) ZrB<sub>2</sub> 단일 상에서 액상소결 하지 않고 98[%]의 소결밀도를 얻는 데는 1850[°C]이상의 고온가압이 필요 하는데[9,33,42], 본 연구에서 액상 소결한 SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체에서는 1650[°C]에서도 약 98.57[%]의 상대밀도를 나타내는 치밀한 소결체를 얻었다.

3) SiC와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 반응으로 Al<sub>2</sub>O, YO, SiO, CO등의 휘발성분이 시편내부에서 기공으로 존재하기도 하고, YAG (Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)상으로도 나타나기도 한다.

4) SiC-ZrB<sub>2</sub> 복합체의 꺾임 강도, Young's modulus는 249.42[MPa], 91.64[GPa]으로 SiC-TiB<sub>2</sub>보다 각각 약 1.82와 1.67배 이상의 값을 나타내고 있다.

5) SiC-ZrB<sub>2</sub>, SiC-TiB<sub>2</sub> 복합체의 전기 저항률은 25[°C]에서 각각  $7.96 \times 10^{-4}$ ,  $1.62 \times 10^{-2}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 을 나타내었고, 700[°C]에서 각각  $4.49 \times 10^{-3}$ ,  $5.22 \times 10^{-2}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 로 시편 모두 다 PTCR특성을 나타내고 있다. SZ복합체에서는 저항온도계수가 300 ~ 500, 500 ~ 700[°C] 온도 구간에서  $3.043 \times 10^{-3}$ ,  $7.135 \times 10^{-3}$ 로 다소 높아지는 경향을 나타내고 있지만, ST복합체의 저항온도계수는 모든 온도 구간에서  $1.728 \times 10^{-3} \sim 2.58 \times 10^{-3}/[^\circ\text{C}]$ 로 거의 비슷한 값을 나타내고 있다.

따라서 발열체 또는 점화기 제품에 이용될 가능성이 높은 SiC를 기저로 한 전도성 복합체의 전기적, 기계적 등의 제특성을 개선하고 제어하는데 주요 parameter는 최적의 제조공정과 출발원료의 혼합 설제에 있다. 일반적인 고온가압 소결온도보다 200 ~ 250[°C] 낮은 1650[°C]에서도 SiC-ZrB<sub>2</sub>와 SiC-TiB<sub>2</sub> 전도성 복합체의 제조 가능성을 확인할 수 있다.

### 감사의 글

본 연구는 2007년도 원광대학교 교내 연구비에 의해 지원됨

### 참 고 문 헌

[1] Patricia A. Hoffman, "Thermo Elastic Properties of

- Silicon Carbide-Titanium Diboride Particulate Composites", *M. S Thesis, Pennsylvania State Uni.*, 1992.
- [2] Hideto Hashiguchi and Hiasshi Kimugasa, "Electrical Resistivity of  $\alpha$ -SiC Ceramics Added with NiO" *J. Ceram. Soc. Japan*, 102[2], pp.160-164, 1994.
- [3] Y. D. Shin, J. Y. Ju, K. S. Choi, S. S. Oh and J. H. Seo, "Effect of Annealing Temperature on the Properties of  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub> Electroconductive Ceramic Composites by Spray Dry", *Trans. KIEE*, Vol. 52C, No. 8, pp. 335-341, 2003.
- [4] N.P. Padture, "In Situ-Toughened Silicon Carbide" *J. Am. Ceram. Soc.*, 77[2], pp. 519-523, 1994.
- [5] J. Y. Kim, Y. W. Kim, Mamoru Mitomo, G. D. Zhan and J. G. Lee, "Microstructure and Mechanical Properties of  $\alpha$ -Silicon Carbide Sintered with Yttrium-Aluminium Garnet and Silica", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82[2], pp. 441-444, 1999.
- [6] Diletta Sciti, Cesare Melandri and Alida Bellosi, "Properties of ZrB<sub>2</sub>-Reinforced Ternary Composites", *Advanced Engineering Materials*, 6[9], pp. 775-781, 2004.
- [7] Mylene Brach, Diletta Sciti, Andrea Balbo and Alida Bellosi, "Short-Term Oxidation of a Ternary Composite in the System AlN-SiC-ZrB<sub>2</sub>", *Journal of the European Ceramic Society*, 25. pp. 1771-1780, 2005.
- [8] Cathleen Mroz, "Titanium Diboride" *J. Am. Ceram. Soc., Bull.*, 74[6], pp. 158-159, 1995.
- [9] Cathleen Mroz, "Zirconium Diboride" *J. Am. Ceram. Soc., Bull.*, 74[6], pp. 164-165, 1995.
- [10] Y. K. Park, J. T. Kim and Y. H. Baik, "Mechanical Properties and Electrical Discharge Machinability of  $\beta$ -SiAlon-TiB<sub>2</sub> Composites" *J. Mater. Sci. Korea*, 5[1], pp. 19-24, 1999.
- [11] Frederic Monteverde and Alida Bellosi, "Beneficial Effects of AlN as Sintering Aid on Microstructure and Mechanical Properties of Hot-pressed ZrB<sub>2</sub>", *Advanced Engineering Materials*, 5[7], pp. 508-512, 2003.
- [12] S. H. Yim, Y. D. Shin and J. T. Song, "The Properties of  $\beta$ -SiC-TiB<sub>2</sub> Electroconductive Ceramic Composites Densified by Liquid-Phase Sintering", *Trans. KIEE*, Vol. 49, No. 9, pp. 510-515, 2000.
- [13] Ken Takahashi and Ryutarao Jimbou, "Effect of Uniformity on the Electrical Resistivity of SiC-ZrB<sub>2</sub> Ceramic Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70[12], pp. C369-C373, 1987.
- [14] F. Monteverde and A. Bellosi, "Oxidation of ZrB<sub>2</sub>-Based Ceramics in Dry Air", *Journal of The Electrochemical Society*, 150(11). pp. B552-B559, 2003.
- [15] Y. H. Koh, S. Y. Lee and H. E. Kim, "Oxidation Behavior of Titanium Boride at Elevated Temperatures" *J. Am. Ceram. Soc.*, 84[1], pp. 239-241, 2001.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Lee, J. K., Tanaka, H. and Kim, H., "Movement of Liquid Phase and the Formation of Surface Reaction Layer on the Sintering of  $\beta$ -SiC with an Additive of Yttrium Aluminium Garnet", *J. Mat. Sci.*, 15. pp. 409-411, 1996.
- [19] J. H. She and K. Ueno, "Densification Behavior and Mechanical Properties of Pressureless-Sintered Silicon Carbide Ceramics with Alumina and Ytria 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] D. Sciti, S. Guicciardi, 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.
- [22] G. J. Zhang, Z. Z. Jin and X. M. Yue, "Reaction Synthesis TiB<sub>2</sub>-SiC Composites from TiH<sub>2</sub>-Si-B4C", *Materials Letters*, 25. pp. 97-100, 1995.
- [23] Hong Zhao, Yu He and Zongzhe Jin, "Preparation of Zirconium Boride Power" *J. Am. Ceram. Soc.*, 78[9], pp. 2534-2536, 1995.
- [24] Carl H. Mcmurtry, Wolfgang D. G. Boecker. Srinivasa G. Seshadri, Joseph S. Zanghi and John E. Garnier "Microstructure and Material Properties of SiC-TiB<sub>2</sub> Particulate Composites", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66[2], pp. 325-329, 1987.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] J. B. Hurst and S. Dutta, "Simple Processing Method for High-strength Silicon Carbide", *J. Am. Ceram.*

Soc., 70[11]. pp. C303-C308, 1987.

[28] 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.

[29] Kim, J. Y., Kim, Y. W., Lee, J. G., and Cho, K. S., "Effect of Annealing on Mechanical Properties of Self-reinforced alpha-Silicon Carbide", *J. Mat. Sci.*, 34. pp. 2325-2330, 1999.

[30] Weimin Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang and Runzhang Yuan, "Influence of Hot Pressing Sintering Temperature and Time on Microstructure and mechanical Properties of TiB<sub>2</sub> Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 22. pp. 1045-1049, 2002.

[31] J. Ihle, M. Herrmann and J. Alder, "Phase Formation in Porous Liquid Phase Sintered Silicon Carbide: Part III: Interaction between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC", *Journal of the European Ceramic Society*, 25, pp. 1005-1013, 2005.

[32] Peterson, I. M. and Tien, T. Y., "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.

[33] Frederic Monteverde, Stefano Guicciardi and Alida Bellosi, "Advances in Microstructure and Mechanical Properties of Zirconium Diboride based Ceramics", *Materials Science and Engineering A*, 346. pp. 310-319, 2003.

[34] Ming-Jen Pan, Patricia A. Hoffman, David J. Green and John R. Hellmann, "Elastic Properties and Microcracking Behavior of Particulate Titanium Diboride-Silicon Carbide Composites" *J. Am. Ceram. Soc.*, 80[3], pp. 692-698, 1997.

[35] L. J. Gibson and M. F. Ashby, "The Mechanics of Three-Dimensional Cellular Materials " *Proc. R. Soc. London*. A382, pp. 43-59, 1982.

[36] Guo-Jun Zhang, Zhen-Yan Deng, Naoki Kondo, Jian-Feng Yang and Tatsuki Ohji "Reactive Hot Pressing of ZrB<sub>2</sub>-SiC Composites" *J. Am. Ceram. Soc.*, 83[9], pp. 2330-2332, 2000.

[37] G. J. Zhang, X. M. Yue, Z. Z. Jin and J. Y. Dai, "In-situ Synthesized TiB<sub>2</sub> Toughened SiC", *Journal of the European Ceramic Society*, 16. pp. 409-412, 1996.

[38] Neil N. Ault and John T. Crowe, "Silicon Carbide" *J. Am. Ceram. Soc., Bull.*, 74[6], pp. 150-151, 1995

[39] K. Strecker, S. Ribeiro, R. Oberacker and M. J. Hoffmann, "Influence of Microstructural Variation on Fracture Toughness of LPS-SiC Ceramics" *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 22, pp. 169-175, 2004.

[40] L. J. Van der Pauw, "A Method Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary

Shapes" *Philips Research Reports*, 13[1], pp. 1-9, 1958.

[41] Y. D. Shin, J. Y. Ju, J. S. Kwon, "Electrical Conductive Mechanism of Hot-pressed  $\alpha$ -SiC-ZrB<sub>2</sub> Composites", *Trans. KIEE*, Vol. 48C, No. 2, pp. 104-108, 1998.

[42] Yuklnori Kutsukake "The Development of ZrB<sub>2</sub>-ased Cermert" *Ceramic Data Book*, pp. 687-703, 1987.

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 계양 전기(주) 중앙연구소 차장. 1991년 성균관대 대학원 전기공학과(공학). 1998년, 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



**주 진 영(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 발산공업 연구소  
Tel : 063-850-6736  
Fax : 063-850-6736  
E-mail : nympe1052@paran.com



**고 태 현(高 台 憲)**

1980년 9월 14일 생. 2007년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 현재 원광대학교 공대 전기전자 및 정보공학부 석사과정  
Tel : 063-850-6736  
Fax : 063-850-6736  
E-mail : royeer@nate.com