

SHS 법에 의한 Ti-B 계 세라믹스의 합성 및 소결특성

이형복·최일선·오응주*·여철현**

명지대학교 무기재료공학과

*명지대학교 화학과

**연세대학교 화학과

(1991년 1월 18일 접수)

Synthesis and Characterization of Ti-B System Ceramics Prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis Method

Hyung-Bock Lee, Il-Sun Choi, Eung-Ju Oh* and Chul-Hyun Yo**

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji University

*Dept. of Chemistry, Myong Ji University

**Dept. of Chemistry, Yonsei University

(Received January 18, 1991)

요 약

SHS 법에 의하여 Ti-B 계 ceramics 를 합성하여 그 분말 및 소결체의 특성을 연구하였다. Boron 의 함량에 따라 생성된 주 결정상은 1.0 mol 이하에서는 TiB, 1.3 mol 이상에서는 TiB₂ 이었다. Ti-B 계 ceramics 의 연소형태는 steady-state combustion 이었으며 boron 의 함량이 증가함에 따라 연소파의 진행속도는 급격히 빨라졌다. 고온가압 소결된 Ti-B 계 ceramics 중 TiB₂ 가 가장 우수한 소결특성을 나타내었으며 상대밀도는 97%, 경도는 225kg/mm², 썩임강도는 500MPa 이었다.

ABSTRACT

Ti-B system ceramics were prepared by the self-propagating high-temperature synthesis method from the mixture of metal titanium and boron powders. The major crystalline phase as a function of boron content was TiB for mixtures containing 0.5 or 1.0mol B, and TiB₂ for these containing over 1.3mol B. The combustion mode observed by a high-speed camera was steady-state.

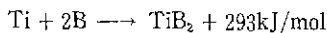
The Combustion velocity increased with increasing the boron content. Sintered TiB₂ specimen showed the density of 97% of theoretical value, Vicker's hardness of 2250kg/mm² for 0.2 kg load and three-point-flexure strength of 500MPa.

1. 서 론

여러 내화재료중 boride 와 carbide 는 높은 melting point, electronic conductors, 용융금속에 의한 wetting, 용융 금속과 용융 할로젠 화합물에 대한 화학안정성 때문에 molten salt electrolysis 에서 inert cathodes 로 사용이 적당하다. 이들 재료는 일반적으로 brittle 하고 열 충격에 약하며 그리고 stress corrosion cracking 이 일어나 사용에 있어서 안전도가 떨어지나 이러한 성질들은 혁신적인 공정기술에 의해 개선될 수 있다. 이중 Ti-B 계 ceramics 는 cutting tools, electrode, roket nozzle, combustion chamber 그리고 armor materials 로 응용이 기대되는 소재로 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

지금까지의 일반적인 요업재료의 분말소결 방법은 고온(1200-1800°C)을 사용하여야함은 물론 장시간의 소성공정이 필요하기 때문에 생산성 향상을 이루기가 매우 어려웠다. 더욱이 고온로내에서의 혼합분말에 대한 고상반응은 불안정하기 쉬우며 이때문에 존재하는 미반응 물질은 불순물로 남게 되므로 순도를 떨어뜨린다. 따라서 이러한 반응법을 개량하기 위한 일련의 방법들이 1970년대 초 소련에서 시작되었는데 이 새로운 방법이 S.H.S. (Self-propagating High-temperature Synthesis) 법이다. 이 방법은 매우 간단하고, 경제적이며 최초 반응물에서부터 발생한 연소파(combustion wave)가 자발적으로 진행되어 발열반응을 일으킴으로서 합성된다. 이 방법은 비가스화 연소(gasless combustion)라고도 부르며 테르미트(thermite) 반응과 매우 유사하다. 이러한 SHS 법은 공정중의 매우 높은 발열반응으로 인하여 self-heating 속도를 매우 빠르게 하고 reaction zone 의 cooling 이 생성물의 격자결함 농도를 크게 하므로 소결성을 향상시킨다고 보고되고 있다^{1,2)}.

SHS 합성법의 고상반응제에 대한 기초연구와 반응 mechanism 은 최근에 와서 활발하게 진행되고 있으며^{3,21)}, 자기 유지 연소(self-sustain combustion)의 가능성은 근본적으로 생성열(ΔH)의 크기에 달려있음을 알 수 있는데, 본 연구에서 합성한 Ti-B 계 ceramics 중 대표적인 TiB_2 에 대한 화학반응은 다음과 같다.



이제까지 Ti-B 계 ceramics 는 carbothermic method 에 의하여 합성되었으며, 주로 TiB_2 가 합성되었다²⁵⁾.

Baumgartner 와 Steiger⁴⁾는 plasma-arc heater 법으로 고순도의 TiB_2 를 합성하였으며 Zavitsanos 와 Morris⁵⁾는 SHS 법에 의하여 TiB_2 를 합성하였고, 고압하에서 합성과 동시에 소결이 이루어지는 HPCS 법⁶⁾으로 TiB_2 를 합성하는 등 TiB_2 합성에 대한 보고는 있으나, 다른 Ti-B 계 ceramics 의 기계적 물성에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 SHS 합성법으로 titanium 에 대한 boron 의 물비를 변화시키면서 Ti-B 계 ceramics 의 분말을 합성하고, 1850°C에서 90분간, 20MPa 압력으로 고온고압 소결하여 미세구조 및 기계적 물성 등을 관찰하여 boron 의 함량에 따라 나타나는 상과 이에 따라 물성에 미치는 영향을 연구하였으며 고속카메라를 이용하여 연소중 연소파의 연소현상과 연소속도를 밝히고자 한다.

2. 실험

2.1. 분말합성 및 시편제조

출발물질로 Osaka Titanium Co. 제품 금속 Titanium 분말(99.0%)과 Aldrich Chemical Co. 제품 Boron 분말(95.0%)을 사용하였으며 각각 분말의 평균입径은 21.21 μm 와 19.64 μm 이었다. Fig. 1은 Titanium 과 Boron 의 상평형도로서 titanium 과 boron 사이에는 TiB , Ti_3B_4 , TiB_2 등 세 종류의 화합물이 존재하고 있다.

본 연구에서는 이들 화합물에 근거하여 titanium 1mole 에 대한 boron 의 함량을 0.5, 1.0, 1.3, 2.0mole 로 변화시켜가면서 칭량하였다.

칭량된 분말을 알루미늄 유발에서 acetone 을 이용하여

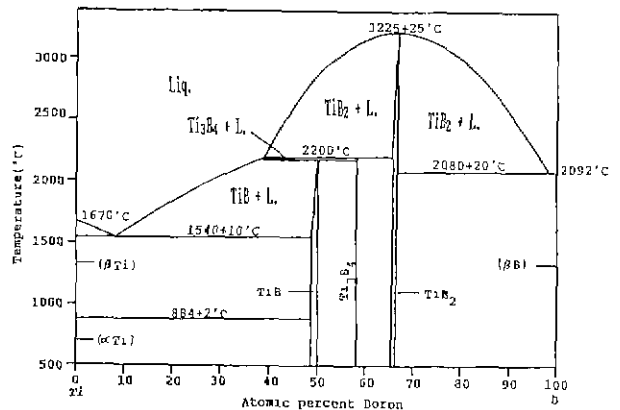


Fig. 1. Phase diagram of Ti-B system.

2시간정도 충분히 습식혼합 하였다. 혼합된 시료는 100°C의 건조기에서 24시간 충분히 건조시켜 5MPa의 압력으로 직경 10mm, 높이 12mm의 pellet형 시편을 제조하였다. 성형된 시편을 흑연도가니에 놓고 환원 분위기하에서 carbon sleeve를 통해 전기방전을 시켜줌으로서 시편의 한쪽 끝에서 부터 반응이 일어나도록 하였다. 일단 반응이 시작되면 빠르고 장렬한 발열반응이 수초이내에 외부의 에너지 공급없이 스스로 유지되고 pellet형 시편의 축을 따라 연소파가 1차원 파동운동으로 연소영역이 넓어져 porous한 Ti-B계 ceramics가 합성되었다. 이렇게 합성된 Ti-B계 ceramics는 200mesh를 전통시키 Ar분위기하에서 1850°C온도에서 90분동안 20MPa의 압력으로

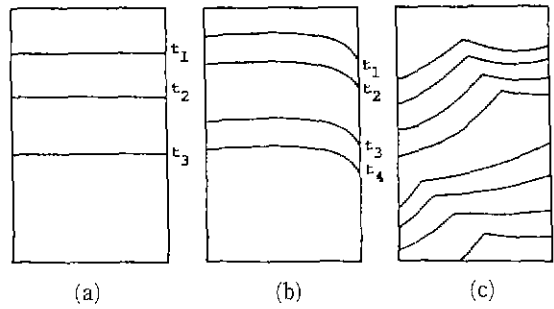


Fig.2. Schematic representation of combustion wave propagating ;
 (a) steady-state, (b) oscillatory, (c) spin.

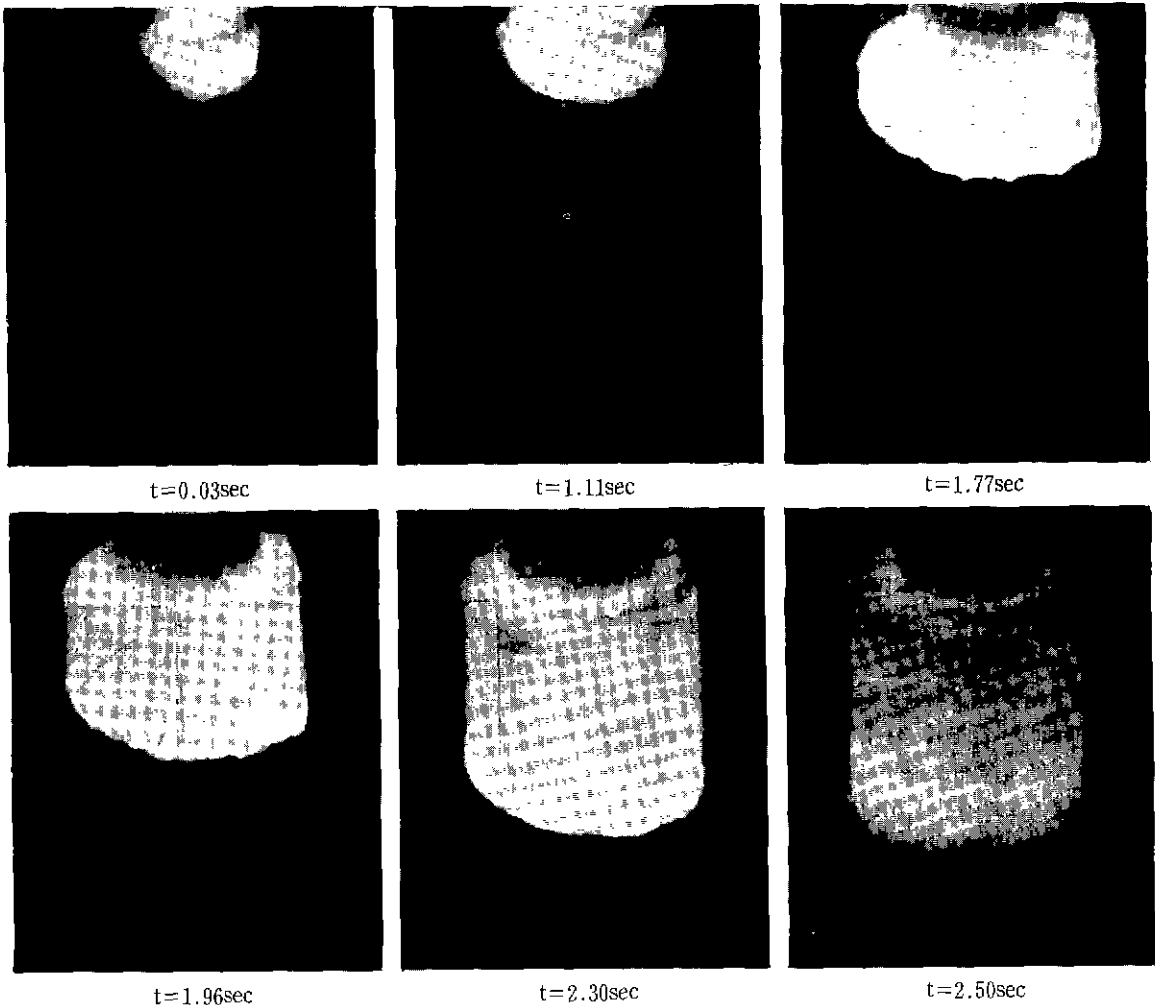


Fig.3. (a) Self-propagating high-temperature synthesis of $Ti+1.0B=TiB$ as a function of reaction time.

고온가압소결하였다.

2.2. 분석 및 측정

Ti-B계 ceramics의 반응속도, 연소파의 형태 그리고 연소속도를 알아보기 위해 1초에 128장이 찍히는 Cannon scopic 16 MS 고속카메라를 사용하였다. 연소파의 속도는 시편의 높이를 연소시간으로 나누어 구했으며, 연소파의 형태는 영사기를 이용하여 느린속도(16frame/sec)로 분석하였다.

합성분말에 대해 결정상과 반응상을 확인하기 위하여 Philips사의 PW-1700 Automatic powder diffractometer로 CuK α radiation을 이용하여 X-ray 회절분석을 2 θ =20-80°까지 행하였다.

소결체에 대한 쥐임강도는 Instron(Instron Japan사의 Model 4240)을 사용하여 cross head speed 0.5mm/min, span 거리 25mm의 조건으로 파괴하중을 구한뒤 다음식에 의해 3점 쥐임강도를 계산하였다.

$$S = \frac{3PL}{2bd^2}$$

여기서 S는 쥐임강도, P는 파괴하중, L은 span거리, b는 시편의 폭, 그리고 d는 시편의 두께이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응속도와 형태

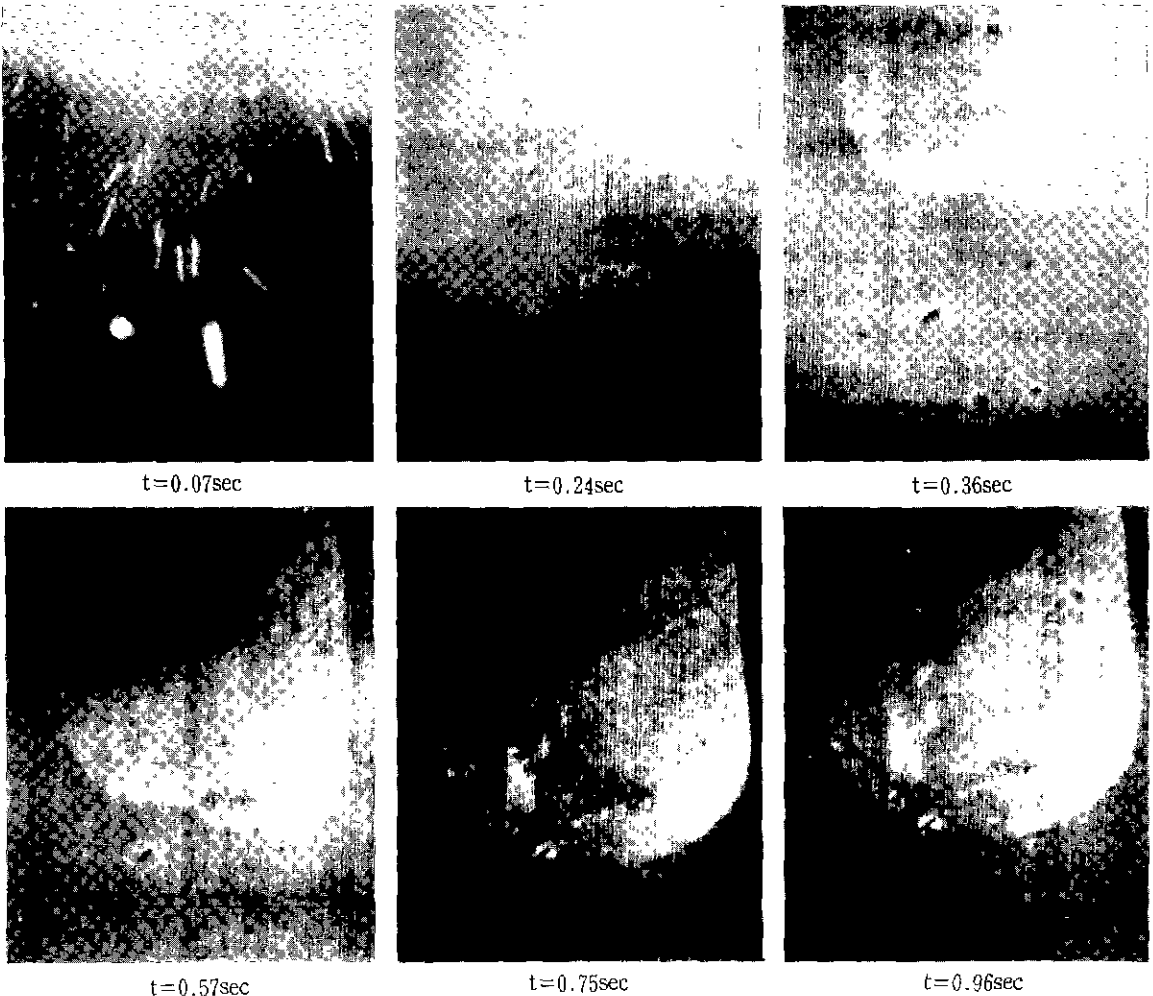


Fig. 3. (b) Self-propagating high-temperature synthesis of Ti+2.0B=TiB₂ as a function of reaction time.

SHS 법으로 합성을 행할 때 연소파의 형태는 Fig.2와 같이 세가지로 구분할 수 있는데 A는 안정한 정류상태 연소(steady-state combustion)로써 시간 t_1 , t_2 , t_3 로 경과함에 따라 일정한 전파속도로 점화위치에서 일차원 파동운동으로 표시되고, 이 속도는 pellet의 지름, 혼합물의 물리적 특성, 그리고 연소 엔탈피 등에 의하여 영향을 받는다. 불안정 연소파인 B와 C를 살펴보면 B는 진동연소(oscillatory combustion), C는 회전연소(spin combustion)라고 한다. B와 C같은 불안정 연소파의 원인은 불균일한 조성과 밀도에 기인되는 것으로 알려져 있다²⁾.

Fig.3은 SHS 법에 의하여 titanium에 대한 boron의 물비를 0.5-2.0까지 변화시킬 때 반응시간에 따른 합성 과정을 고속카메라로 찍은 사진들이다.

그림에서 보는 바와 같이 boron의 함량이 증가됨에 따라 매우 빠르고 폭발적으로 진행되는 것을 알 수 있으며, 합성물들은 sponge와 같은 기공성이다. 이것은 Holt와 Munir³⁾가 보고한 바와 같이 H₂ gas 등의 방출로 인해 생성되는 것으로 생각된다. 연소속도는 Fig.3에서 보는 바와 같이 micrometer로 그 길이가 정확히 측정된 시편을 점화가 된 순간부터 반응이 완결된 시간까지 소모된 film의 길이로 계산하다. Film은 초당 128frame이 소모되므로 film frame은 1/128초이다. Ti-B계 ceramics의 경우 연소파의 진행속도 즉, 반응속도는 Fig.4에서 보는 바와 같이 boron의 함량이 0.5, 1.0, 1.3, 2.0 mole 일 때

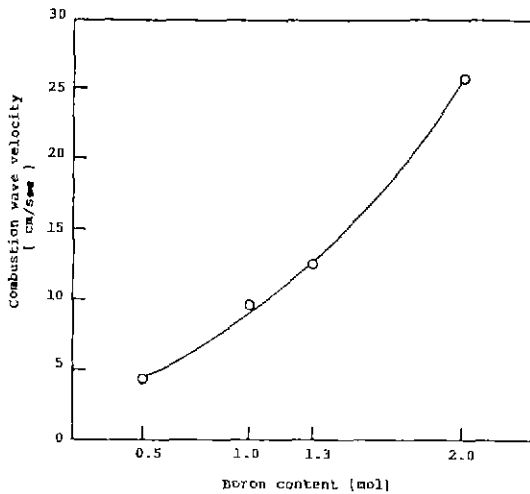


Fig.4. Increase of combustion wave velocity with boron content in Ti-B.

각각 4.48, 9.65, 12.65, 25.91cm/s로 증가되는 것을 알 수 있다. 이것은 고온의 합성영역에서 용융된 금속 titanium이 비금속 boron분말과 반응할 때 반응면적이 현저히 증대되어 자기 발열반응을 촉진시켜 생성열이 증가되기 때문이라고 생각된다. 또한 연소파의 연소형태는 연소파가 일정한 속도로 전파되어 가고 연소파의 속도가 모두 0.6cm/s보다 훨씬 빠르므로 정류상태 연소임을 알 수 있다.

3.2. 합성분말

Fig.5는 SHS 법으로 합성한 Ti-B계 ceramics의 Boron 함량에 따른 합성분말에 대한 X-ray 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 비양론적인 0.5 mol에서는 거의 모두 TiB 상이 생성됨을 알 수 있고, 1.0과 1.3 mol에서는 TiB와 TiB₂가 공존하여 생성되고 약간의 Ti₃B₄ 결정상이 나타남을 알 수 있는데 이것은 titanium이 용융되면서 boron의 dissolution과 absorption에 의해서 상당히 넓은 온도, 조성범위를 가지므로 TiB가 생성되고, Ti₃B₄는 연소파가 진행되는 동안 용융된 액상중의 매우 적은 영역에서 부분적으로 형성된다는 보고와 잘 일치하고 있다⁴⁾. 2.0 mol에서는 오직 Hexagonal TiB₂만이 나타났⁴⁾.

Fig.6은 SHS 법으로 합성한 Ti-B계 ceramics 분말에

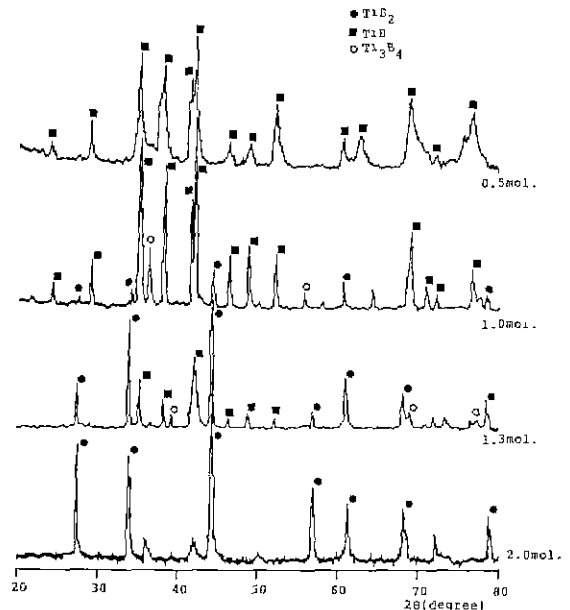


Fig.5. X-ray diffraction pattern of Ti-B system synthesized by S.H.S process.

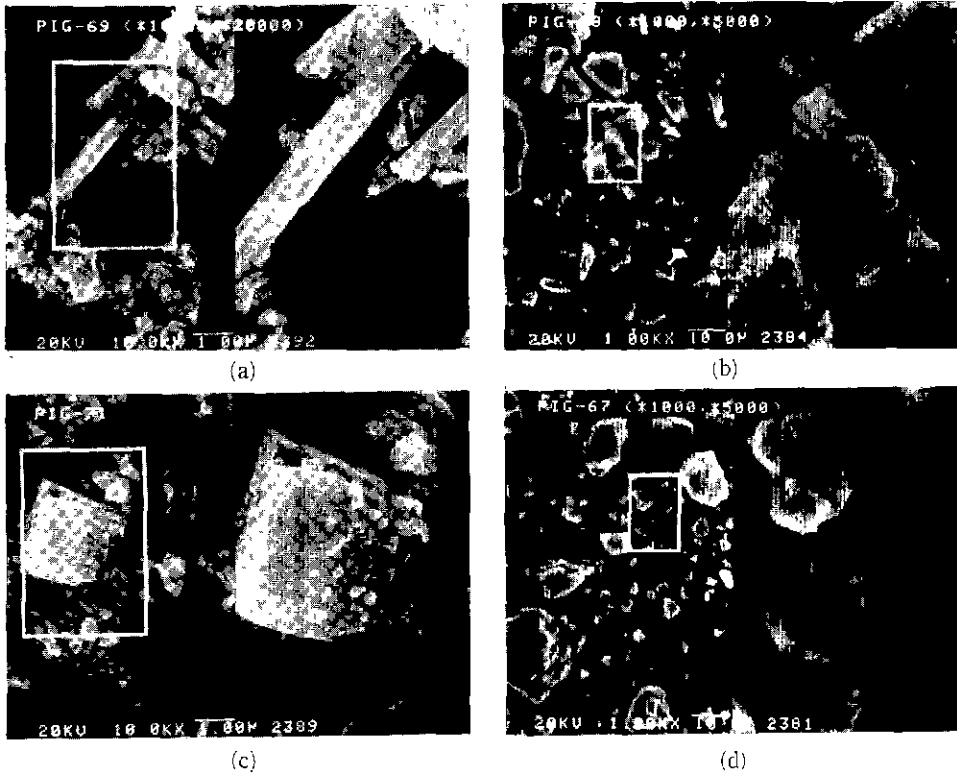


Fig. 6. Scanning electron micrographs of Ti-B system synthesized by S.H.S process.
(a) 0.5 mol, (b) 1.0 mol, (c) 1.3 mol and (d) 2.0 mol B

대한 주사전자 현미경 사진이다. 앞선 X-ray 회절분석 결과와 일치함을 알 수 있는데 A는 boron의 함량이 0.5 mol인 경우로 주상인 TiB 임을 알 수 있었고, D는 2.0 mol인 경우로 전형적인 hexagonal TiB₂ 임을 볼 수 있다. 이것으로 보아 Boron의 함량이 1.0 mol 이하의 조성에서는 TiB가, 1.3 mol 이상의 조성에서는 TiB₂가 주 결정상을 알 수 있는데 이것은 Sata와 Ikeuchi⁹⁾ 등이 연구한 결과와 잘 일치하고 있다.

3.3. 소결 특성

Ti-B계 ceramics는 열팽창계수의 큰 이방성과 공유 결합성으로 인하여 소결이 아주 어려운 물질로 알려지고 있다. 이러한 난 소결성을 극복하기 위한 연구는 최근들어 활발히 진행되고 있는데 이러한 연구들은 금속을 첨가하여 고온가압소결하거나^{11,12)}, 미세한 분말을 제조하여 상압소결에 의해 치밀한 소결체를 얻는 것이다.^{4,9,10)} 그러나 전자의 경우 복잡한 형태의 소결체 제조가 어렵고 또한 상압소결을 위한 미세한 분말을 제조할 경우 불순물의

제거가 용이하지 않다는 단점을 가지고 있다. Ti-B계 ceramics의 단독소결로는 Sata와 Ikeuchi⁹⁾가 압축 spring을 이용한 압밀방법으로 98% 이상의 상대밀도를 얻었다고 보고하고 있다.

Fig 7은 1850°C에서 고온가압소결된 Ti-B계 ceramics의 파단면에 대한 주사전자 현미경 사진이다. A는 boron의 함량이 0.5 mol인 경우로 주상으로 치밀화 경향을 보이나 카대한 입성장이 되었음을 볼 수 있으며 1.0 mol과 1.3 mol 경우에는 열역학적으로 불안정한 결정형인 Ti₃B₄¹³⁾가 존재하여 치밀화가 되지 못하였을 뿐만 아니라 기공이 존재함을 알 수 있었다. 2.0 mol인 경우 전형적인 hexagonal TiB₂가 매우 치밀한 조직으로 균일하게 분포됨을 관찰할 수 있었고 이 경우 TiB₂입자의 평균 크기는 3~5μm 정도이었다.

Fig 8은 1850°C에서 고온가압소결된 시편의 3점 쀼임강도와 경도값을 나타내고 있다. 3점 쀼임강도의 경우 그래프에서 보는바와 같이 boron의 함량이 0.5와 2.0 mol 일

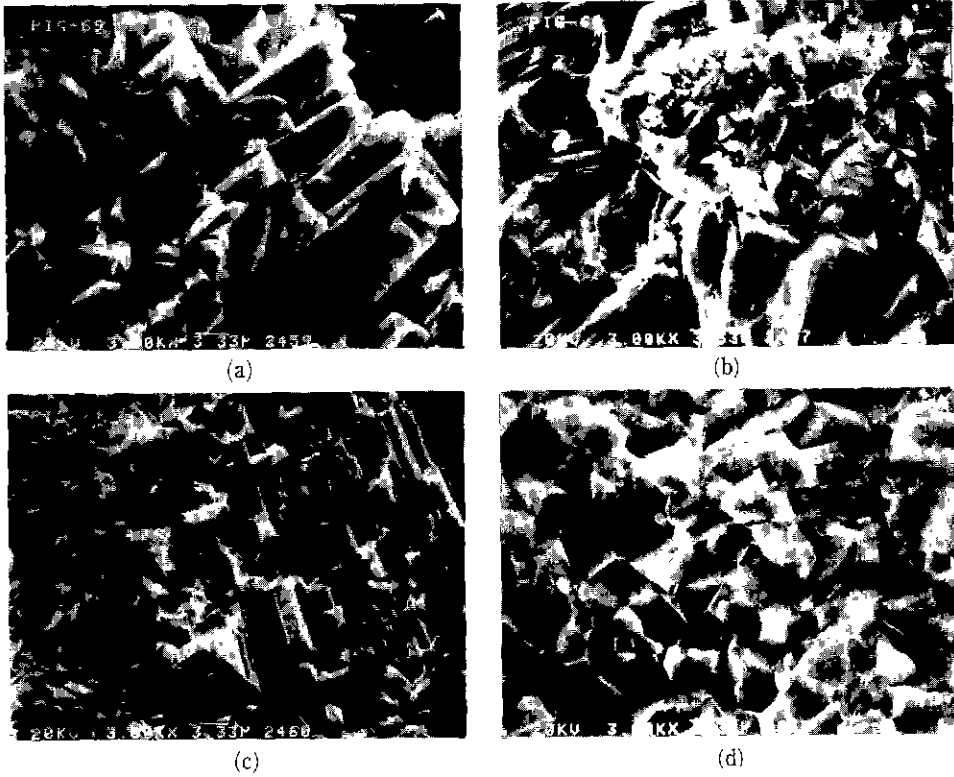


Fig. 7. Scanning electron micrographs of fracture surface of sintered Ti-B system. (a) 0.5 mol, (b) 1.0 mol, (c) 1.3 mol and (d) 2.0 mol B

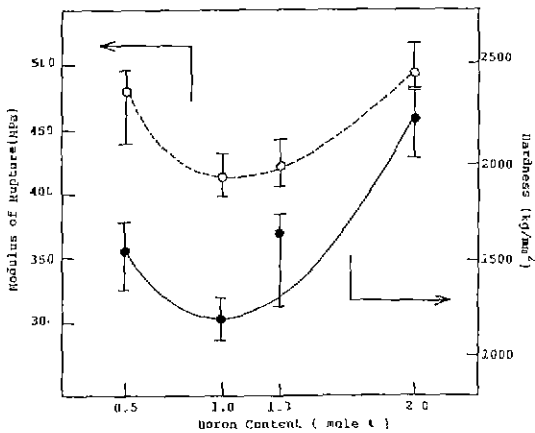


Fig. 8. M.O.R and hardness of sintered Ti-B system as a function of boron content.

때 각각 470, 500MPa로 높은 값을 나타내었으며 1.0과 1.3 mol에서는 상당히 낮은 값을 나타내고 있다. 이것은

Fig. 7에서 보듯이 0.5와 2.0 mol일 때는 순수한 TiB와 TiB₂ 결정상만이 존재하여 이것들이 치밀한 조직을 형성하였으나 0.5 mol에서는 입자의 과대성장으로 약간 저하하였다. 1.0과 1.3 mol일 때는 TiB, Ti₃B₄, 그리고 TiB₂ 등이 혼재되어 결합력이 약한 결합을 하고 있고, 또한 소결 온도, 소결조건이 맞지않아 치밀화를 이루지 못하였을 뿐만 아니라 기공이 존재하기 때문이라고 생각되어 진다.

경도값도 꺾임강도와 비슷한 경향을 보이며 boron의 함량이 2.0 mol인 경우 2250 kg/mm²로 아주 우수한 값을 나타내고 있는데 이것은 Fig. 7에서 보는바와 같이 조직이 치밀하고 충전밀도가 높기 때문이라고 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 Fast, Simple, Economical 한 SHS 법을 이용하여 Ti-B 계 분말을 합성하고 고온가압소결하여 다음과 같이 결론을 얻었다.

1) X-ray 회절분석 결과 boron의 함량이 1.0 mol 이하의 조성에서는 TiB가, 1.3 mol 이상의 조성에서는 TiB₂가 주결정상을 알 수 있었다.

2) 연소반응물 고속 camera로 촬영한 결과 Ti-B계 ceramics의 연소형태는 steady-state combustion 이었으며 연소파의 진행속도는 boron의 함량이 증가함에 따라 빨라짐을 알 수 있는데, boron의 함량이 0.5, 1.0, 1.3, 2.0 mol일 때 각각 4.48, 9.64, 12.68, 25.91 cm/s 이었다.

3) Boron의 함량이 2.0 mol인 TiB₂의 경우 97%의 높은 상대밀도를 얻었으며 취임강도와 경도값은 각각 500 MPa, 2250 kg/mm²의 우수한 값을 얻었다.

4) 위와 같은 결과로 Ti-B계 Ceramics에서는 TiB₂가 가장 우수한 소결특성을 나타내었다.

[감사의 글]

이 연구는 90년도 한국과학재단 연구비 지원에 의한 결과임.
과제번호 : 901-0603-010-2

REFERENCES

- M. Ouabdesselam and Z.A. Munir "The Sintering of Combustion Synthesized Titanium Diboride," *J. Mater.*, **22**, 1799-807 (1987).
- Z.A. Munir "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67** (2) 342-349 (1988).
- A.G. Merzhanov and I.P. Borovinskaya "Self-Propagated High-Temperature Synthesis of Refractory Inorganic Compounds," *Acad. Sci. USSR Chem. Phys.*, **204**, 366-69 (1972)
- H.R. Baumgartner and R.A. Steiger "Sintering and Properties of Titanium Diboride Made from Powder Synthesized in a Plasma-Arc Heater," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (3) 207-12 (1984).
- P.D. Zavitsanos and J.R. Morris, Jr. "Synthesis of Titanium Diboride by Self-Propagating Reaction," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **4** (7-8) 624-33 (1983).
- Y. Miyamoto, M. Koizumi and O. Yamada "High-Pressure Self-Combustion Sintering for Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (11) C-224-C25 (1984).
- J.W. McCauley, N.D. Corbin, T. Resetar and P. Wong "Simultaneous Preparation and Self-Sintering of Materials in the System Ti-B-C," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3**, 538-54 (1982).
- N. Sata and J. Ikeuchi "自己發熱反應による Ti-B系セラミックスの同時合成成形," *J. Jap. Ceram. Soc.*, **95** (2) 243-47 (1987).
- J.B. Holt and Z.A. Munir "Combustion Synthesis of Titanium Carbide: Theory and Experiment," *J. Mater. Sci.*, **21**, 251-59 (1986).
- C.B. Finch, P.F. Becher, P. Angelini, S. Baik, C.E. Bamberger and J. Brynestad "Effect of Impurities on the Densification of Submicrometer TiB₂ Powders," *Adv. Ceram. Mater.*, **1** (1) 50-54 (1986).
- S. Baik and P.F. Becher "Effect of Oxygen Contamination on Densification of TiB₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (8) 527-30 (1987).
- M.K. Ferber and P.F. Becher, C.B. Finch "Effect of Microstructure on the Properties of TiB₂ Ceramics," *ibid.*, **66** (1) C-2-4 (1983).
- V.A. Neronov, M.A. Korchagin, V.V. Aleksandrov and S.V. Gusenko. "Investigation of the Interaction between Boron and Titanium," *J. Less-Com. Materls.*, **32**, 125-29 (1981).
- A.D. McLeod, J.S. Haggerty and D.R. Sadoway "Electrical Resistivity of Monocrystalline and Polycrystalline TiB₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (11) 705-08 (1984)
- R. Steinitz ; pp 191-224 in *Modern Materials*. Vol.2. Edited by H.H. Hausner. Academic, New York, 1960.
- V. Mandorf, J. Hartwig and E.J. Seldin "High Temperature Properties of Titanium Diborede," *Metall. Soc. Conf. (Proc.)* **18**, 455-67 (1963).
- K.E. Spear "Chemical Bonding in AlB₂-type Borides," *J. Less-Com. Metals.*, **47**, 195-201 (1976).

18. K.E. Spear, Penny McDowell and Francis McMahon "Experimental Evidence for the Existence of the Ti_3B_4 Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (1) C-4-5 (1986).
19. W.L. Frankhouser, K.W. Brendly, M.C. Kieszek and S.T. Sullivan "Gasless Combustion Synthesis of Refractory Compounds," Noyes Publication (1983).
20. J.F. Crider "Self-Propagating High Temperature Synthesis—A Soviet Method for Producing Ceramic Materials," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3** (9-10) 519-28 (1982).
21. S.F. Wayne and Sergej-Tomislav Buljan "The Role of Thermal Shock on Tool life of Selected Ceramic Cutting Tool Materials," *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (5) 754-60 (1989).
22. "DARPA/Army Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis," U.S. Government Printing Office, pp.473-78 (1987).
23. T. Watanabe "NiP Binder for TiB_2 -Based Cermets," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59** (4) 485-86 (1980).