

## SHS법에 의한 $TiB_2/Cu$ 계 경사기능재료의 제조

연석주, 박현철\*

동신대학교 무기재료공학과, 나주, 520-714

\*한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

## Synthesis of $TiB_2/Cu$ FGM by SHS process

Seog Joo Yon and Hyun Churl Park

*Department of Inorganic Materials Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea*

*\*Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

요 약 SHS법에 의한 경사기능재료를 제조하는 방법을 조사하여 그 방법에 따라  $TiB_2/Cu$  경사기능재료를 제조하고자 한다. 이 때 원료분말을 구리에 침적하면서 조성의 구배를 주고, 가압 성형한 후 합성을 하기 위한 반응조에 넣었다. 이 시료를 점화시켜서 정수압 하에서 합성과 동시에 가압하였다. 이렇게 제조된  $TiB_2/Cu$  경사기능재료의 결정상, 미세구조 등을 관찰하여 조성의 경사를 확인할 수 있었다.

Abstract Producing process of FGM by SHS process has been investigated and  $TiB_2/Cu$  based FGM was fabricated by the process. When raw material powders were stacked on Cu substrate, composition profile can be graded. This stacked body was compressed and vacuum-sealed into the capsule for the synthesis. This sample was ignited and compressed under high hydro-pressure. By the observation of the crystal phases and microstructures of produced  $TiB_2/Cu$  FGM samples, the compositional gradient was able to be identified.

### 1. 서 론

경사기능재료란 미래 항공 우주 계획뿐만 아니라 용융 반응조 등의 유용한 열 차폐 재

료로써 연구되기 시작하였다. 그러므로 경사기능재료는 세라믹과 금속과 같은 복합체로써 미세구조적으로 불균질한 특성을 갖고 필요에 따라 연속적으로 변하는 것으로 종래의

복합체와는 구별된다. 이러한 조성의 연속적인 변화가 경사기능 재료의 물성들의 기울기를 주는 것으로 적극적인 불균질성을 도입함으로써 재료의 고성능화를 꾀하는 것이다[1-4].

경사기능 재료의 제조방법으로는 기상, 액상 및 고상을 출발물질로 하여 CVD, PVD, 이온 plating, 플라즈마 spraying, 소결법 및 자기발열반응법(SHS) 등이 알려져 있다[5].

SHS법은 외부의 가열없이 자체연소 반응열로 합성이 수초내에 완결되며 제조공정이 단순하고, 반응온도가 대단히 높아서 불순물의 휘발로 인한 고순도의 생산품을 얻을 수 있고, 자체 연소열로 반응하므로 에너지가 절약되고 따라서 낮은 공정가격으로 제품을 생산할 수 있다[6,7].

반면에, SHS 방법의 단점으로는 연소 도중에 큰 온도 기울기와 대단히 큰 가열, 냉각 속도를 겪기 때문에, 높은 결함 농도와 비평형상이 최종 생성물에 존재하게 된다. 따라서 최종 생성물은 스폰지와 같은 모양을 가지는 기공성의 재료가 되며, 높은 기공 밀도 때문에 활성인 재료가 된다[8].

연소합성만으로는 생성물을 치밀화하는 것이 어렵고 기공을 없애는 수단을 별도로 생각하지 않으면 안된다[9]. 현재 연소합성과 가압수단을 한데 묶음으로 합성 동시 소결하는 방법이 여러가지 개발되어 있다. 가압수단에는 초고압, 핫프레스나 스프링하중을 사용한 일축가압, 가스압, 액압 또는 고체압에 의한 등방 또는 충격압축이나 원심력의 동적 가압법 등이 시도되고 있다[10].

TiB<sub>2</sub>는 고경도와 고용점을 가지며 전기전도도가 우수하여 고 내마모성 재료, 고 내식성 재료로써 기대되고 있다[11]. 그러나 TiB<sub>2</sub>는 입자성장을 일으키기 쉬워서 TiB<sub>2</sub> 단미소결로는 치밀하고 고강도를 갖는 소결체

를 얻기 어렵다고 알려져 있다[12]. 이러한 우수한 물성을 갖는 TiB<sub>2</sub>를 Cu와 자기발열반응법으로 제조해서 조성의 경사를 주게 되면, 가혹한 조건에서도 견딜 수 있는 열응력 완화재료로써 매우 유용하리라 기대되나, 응용이 가능하기 위해서는 치밀한 소결체의 제조가 필수적으로 선행되어야 한다.

본 연구에서는 TiB<sub>2</sub>/Cu계 경사기능재료를 SHS법으로 제조하여, 그 제조방법을 확립하고 그 때의 물성등을 연구 검토하고자 한다. 이때 치밀한 소결체를 얻기 위하여 정수압하에서 합성하고 그 제조 조건을 조사하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. TiB<sub>2</sub>의 합성

출발물질로는 Aldrich Chemical Co. 제품 금속 티탄늄 분말(99.0 %)과 비정질 붕소분말(95.0 %)을 사용하였다.

TiB<sub>2</sub>를 합성하기 위하여는 티탄늄 1 mol에 대하여 붕소를 2 mol로 하여 화학천칭으로 칭량하였다. 조합된 분말을 마노유발에서 아세톤을 이용하여 습식혼합하였다. 혼합된 시료는 120℃로 유지된 건조기에서 24시간 유지하여 건조하였다.

건조된 시료는 직경 1 inch 높이 10 mm의 pellet형으로 5 MPa의 압력으로 성형하였다. 이 시료를 화학조에 넣고 Ti+2B 혼합 분말을 연료로 하여 진공중에서 흑연 봉을 통해 전기 방전을 시켜줌으로써 반응이 일어나게 하였다. 점화를 하게되면 전극 끝 부분에서의 전기적 방전은 반응 연료에 도달하게 되고 계속하여 공급된 열이 시편을 통하여 직접 반응하게 된다. 일단 반응이 일어나면 수

초 내에 시편의 축을 따라 연소파가 진행되고 연소 영역이 넓어져서 주결정상이 TiB<sub>2</sub>인 화합물이 합성되었다.

## 2.2. TiB<sub>2</sub>/Cu 경사기능재료의 합성

TiB<sub>2</sub>/Cu 경사기능재료의 합성은 정수압 SHS 제조과정 장치를 이용하였다[13]. 이 장치는 SHS 과정 동안 정수압을 동시에 가하여 치밀한 조직을 갖는 소결체를 얻을 수 있도록 설계되었다. 밀봉된 반응조는 주위를 둘러싸고 있는 물과 적당한 비율로써 열을 전달할 수 있도록 금속벽이 설계되어야 하며 축방향의 위, 아래쪽은 실리콘 고무로 밀봉되어 내부는 진공으로 탈기(degas)된다. 또, 수압조내에서 받는 압력은 실리콘 고무를 지나 내부의 다져진 FGM구조체에 전달되어, 축방향에 대하여는 stress free 상태로 반응하게 된다. 제작하고자 하는 시편의 두께에 비하여 횡방향의 크기가 작지 않은 경우 연소파전단의 진행이 1차원적이 아닐 수 있다. 이런점을 피하기 위해 '화학적가마'로 작용할 착화 분말을 사용하며, 고온에 견디며 열전달이 좋은 그라파이트 판을 열평활재로 사용하도록 설계한다.

착화전극은 주울열이나 전기방전으로 하되 축대칭성을 고려한다. 이 반응조는 수압조에 넣어져 가압되는데 수압조내에서 반응시료의 발열량에 의한 열수축·팽창에 따른 수압요동이 충분히 적도록 accumulator를 수압조에 부착한다. 정수압은 반응속도에 영향을 미치므로 적절히 조정되어야 한다.

TiB<sub>2</sub>/Cu 경사기능재료를 합성하기 위해서는 Ti분말과 B분말을 몰비로 1:2로 하고 희석제로 이미 합성된 TiB<sub>2</sub>를 첨가하고 Cu 분말의 양을 변화시킨 혼합분말을 Cu가압체인 기관위에 적층한 후 냉간정수압 성형한

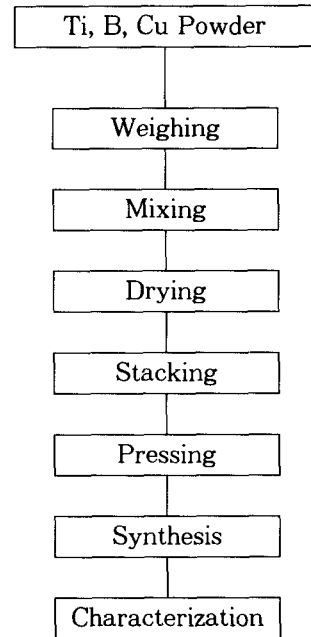


Fig. 1. Schematic diagram of TiB<sub>2</sub> system experimental process.

다. 이 시료를 탈기하고 정수압하에서 착화 분말로는 Ti+2B 혼합분말을 사용하여 착화하면 그라파이트판을 통하여 전달되는 열량으로 시료가 간접적으로 착화되어 합성과 함께 치밀하게 성형되는 소결체를 얻을 수 있다.

Fig. 1은 그 제조 공정도이다. 이때 첨가되는 희석제인 TiB<sub>2</sub>의 양에 따른 소결체의 결정상, 미세구조를 관찰하고 가압되는 정수압의 변화에 따른 소결특성을 X선 회절분석, 전자현미경 관찰 등을 통하여 검토한다.

## 2.3. 측정 및 관찰

합성된 생성물질의 결정상을 조사하기 위하여 X선 회절분석을 행하였고 소결체의 입자모양, 미세구조 등은 주사전자현미경으로

관찰하였다. 합성 소결된 시료에 대하여 상대 밀도와 Vickers 경도를 측정하였다. Vickers 경도는 다음 식을 이용하여 Indenter의 압흔의 크기를 측정하여 계산하였다.

$$H_v = 1.854 P/d^2$$

여기서  $p$  : load,  
 $d$  : diagonal length of impression.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. $TiB_2$ 의 합성

SHS법으로 합성할 때 연소파는 3가지 형태로 구분되며  $TiB_2$  합성의 경우 정류상태 연소파로 판단되며 일정한 전파속도로 접화 위치에서 일차원 파동운동으로 표시된다 [14].

Fig. 2는 SHS법으로  $TiB_2$ 를 합성한 X선 회절분석도이다. (a)는  $Ti+2B$ 양을  $TiB_2$  양에 30 wt% 첨가한 경우이고, (b)는 20% 첨가한 경우이며 주로  $TiB_2$ 가 주결정상을 보인다. 그러나  $Ti+2B$ 양이 30 wt% 첨가된 경우가 주결정상의 X선 피크가 더 크게 나타나는 것으로 보아 30 wt% 첨가하는 것이 더 좋은 것으로 나타났다.

Fig. 3은  $TiB_2$ 양에 30 wt%를 첨가한 것으로  $TiB_2$ 가 hexagonal상으로 발달되고 있음을 보여준다 그러나 20 wt% 첨가한 (b)에서는 침상의  $TiB_2$ 상이 존재하고 있음을 나타낸다. 이는 X선 회절분석 결과와도 잘 일치하고 있다.

또한 반응물 성형체의 상대밀도 변화에 따라서 SHS 반응에 의하여 합성된  $TiB_2$  생성물의 결정상을 X선 회절분석한 결과는 Fig.

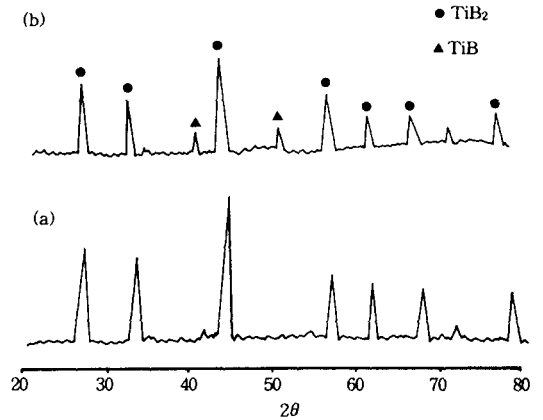
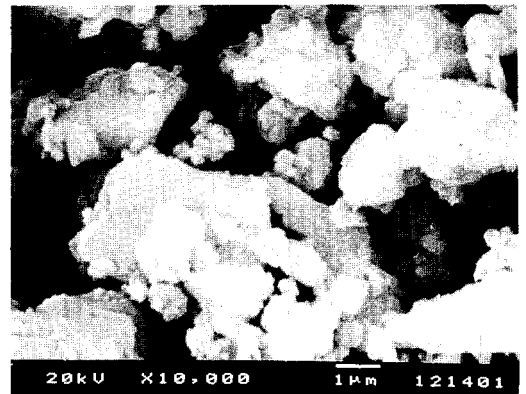


Fig. 2. XRD of  $TiB_2$  system synthesized by SHS process.



(a)

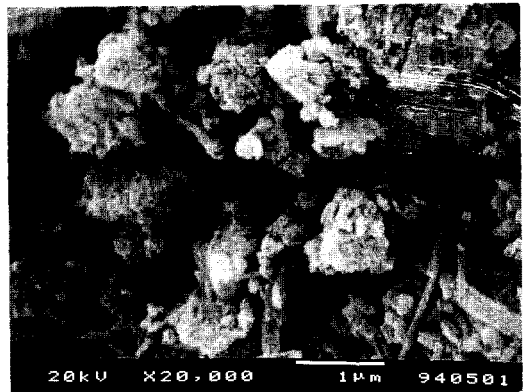


Fig. 3. SEM of  $TiB_2$ .

4와 같다. 반응물 형성체의 상대밀도 변화에 따라서 주결정상은 TiB<sub>2</sub>로 나타났으나 상대 밀도 55%인 경우 TiB<sub>2</sub> 주결정상의 피크의 강도가 증가하여 결정성이 증대됨을 볼 수 있었다.

### 3.2. 경사기능재료의 합성

먼저 소결합성에 의한 TiB<sub>2</sub>/Cu의 제조방법을 모색하였다. 합성된 TiB<sub>2</sub>를 아세톤을 용매로 습식분쇄한 후 항온 건조기에서 충분히 건조하였다. 이를 disc형 몰드를 이용하여 형태를 유지할 수 있을 정도로 낮은 압력으로 성형하였다. 또한 TiB<sub>2</sub>와 Cu를 1:1 비로 혼합한 시료와 Cu만을 각각 성형하였다. 이렇게 만든 각 시험편을 적층하여 다시 형태를 유지할 수 있는 압력으로 1차 성형 한 후 350 MPa의 압력으로 냉간정수압 성형하였다. 이를 N<sub>2</sub> 조건에서 1700℃에서 1시간 유지하여 소결하였다.

Fig. 5는 소결합성된 TiB<sub>2</sub>/Cu 복합재료의

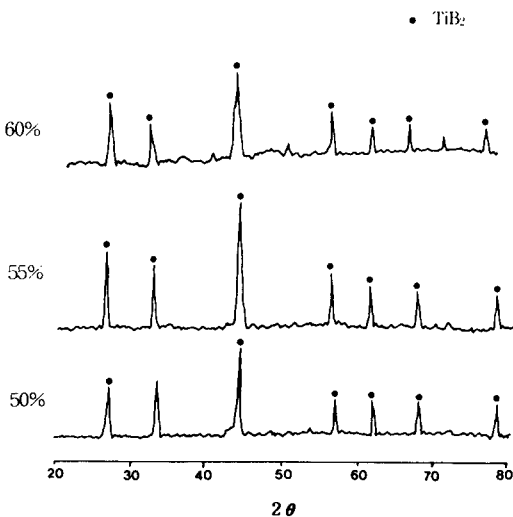


Fig. 4. XRD of TiB<sub>2</sub>/Cu with different relative density.

주사전자 현미경사진이다. 그림은 Cu가 TiB<sub>2</sub> 세라믹 기지 내에 분포되어 있는 사진으로 적층할 때 나타나는 미세경도는 2 GPa 정도로 상당히 낮은 값으로 측정되었다. 따라서 이 방법으로는 Cu 용접이 낮고 TiB<sub>2</sub>의 소결 온도가 상당히 높다는 문제점 때문에 치밀한 미세구조를 갖는 재료를 만들기는 어렵다고 판단된다.

SHS 반응을 이용하여 세라믹스와 금속이 연속적인 조성변화를 갖는 경사기능재료를 제조하기 위해서는 보통의 SHS법으로는 불가능하다. 자기발열반응과 동시에 치밀한 소결을 이룰 수 있는 방법중에 여러가지 문헌에 의거하여 정수압 SHS법으로 TiB<sub>2</sub>/Cu계 경사기능재료를 제조하였다.

Fig. 6은 이 장치를 이용하여 제조한 TiB<sub>2</sub>/Cu계의 Cu함량의 변화에 따른 X선 회절분석 결과이다. 주결정상은 TiB<sub>2</sub>이며 Cu함량이 증가함에 따라 Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>상이 석출하였으며 그 회절강도가 증가하였다.

Fig. 7은 TiB<sub>2</sub>/Cu계 경사기능재료의 정수압 변화에 따른 상대밀도의 변화이다. 수압 펌프에 걸리는 정수압을 300 MPa에서 수압 펌프의 최대압력인 450 MPa까지 변화시켰을 때 합성된 TiB<sub>2</sub>/Cu계 경사기능재료의 상

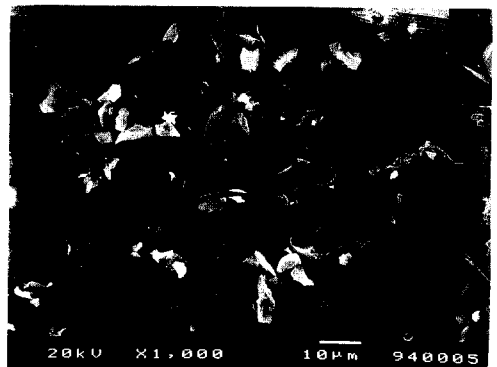


Fig. 5. SEM of TiB<sub>2</sub>/Cu by sintering.

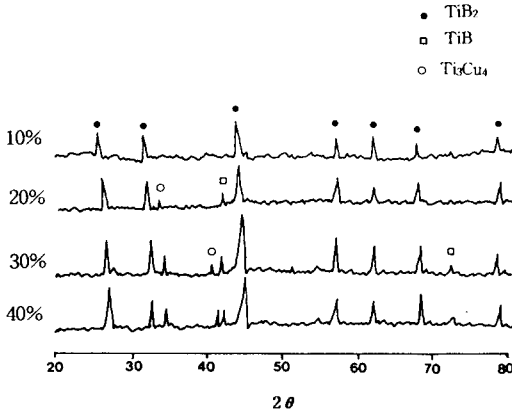


Fig. 6. XRD of  $TiB_2/Cu$  with increasing Cu wt%.

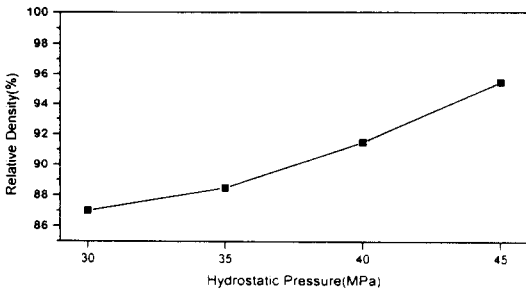


Fig. 7. Relative density of  $TiB_2/Cu$  FGM as a function of hydrostatic pressure.

대밀도는 정수압이 증가함에 따라 증가하였다.

자기발열반응이 일어나면 연소합성의 반응 온도는  $2000^{\circ}C$  이상의 고온이 될 때가 많아서 원료가 중간생성물을 거쳐 최종생성물이 되는 과정에서 용융상을 동반하고 있다고 보여진다. 그래서 생성입자가 국소적으로 융착 또는 소결된 곳들이 보이고 있으나 그것이 전체적으로 널리 퍼지는 일은 없고 대부분은 다공질의 것이나 분말상으로 된다. 고온에 의한 원자 확산의 촉진과 액상이 생김에도 불구하고 치밀하게 되지 않는 것은 가스 발

생이나 젖음성의 문제도 있으나 반응시간이 짧은 것과 반응전후의 계의 부피가 변하기 때문이다.

Fig. 8은 희석제인  $TiB_2$ 의 양에 따른  $TiB_2/Cu$ 계 경사기능재료의 상대밀도를 나타낸 것이다. 정수압 45 MPa 하에서 반응시켰을 때 희석제인  $TiB_2$ 의 양이 40 wt% 이상이 첨가되면 자기발열반응이 전파되지 않았으며,  $TiB_2$  함량이 30 wt%일 때 가장 높은 상대밀도 값을 나타내어 약 95% 이상의  $TiB_2/Cu$ 계 경사기능재료를 합성할 수 있었다.

자기발열반응 후의 Cu의 용융상만이 존재해야  $TiB_2/Cu$ 계 경사기능재료를 균열이나 큰 기포가 없는 소결체를 얻을 수 있다고 보고되고 있다. 희석제인  $TiB_2$ 가 적은 경우 반응후의 Cu상이 가스화 영역 또는 부분적인 가스화 영역에 속하여 균열이나 기포의 원인이 되고 이로 인해 상대밀도가 감소한다고 여겨진다.

Fig. 9는 희석제인  $TiB_2$ 의 양을 30 wt%로 고정하고 정수압은 45 MPa 하에서 Cu의 함량 변화에 따른  $TiB_2/Cu$ 계 경사기능재료의 미세경도를 측정된 결과이다. Cu의 함량이 증가할수록 미세경도는 감소하였다. 이는 금속이 세라믹스에 비해서 상대적으로 낮은 경

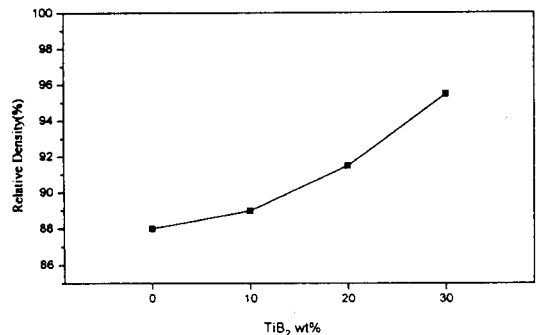


Fig. 8. Relative density of  $TiB_2/Cu$  FGM as a function of diluent  $TiB_2$  wt%.

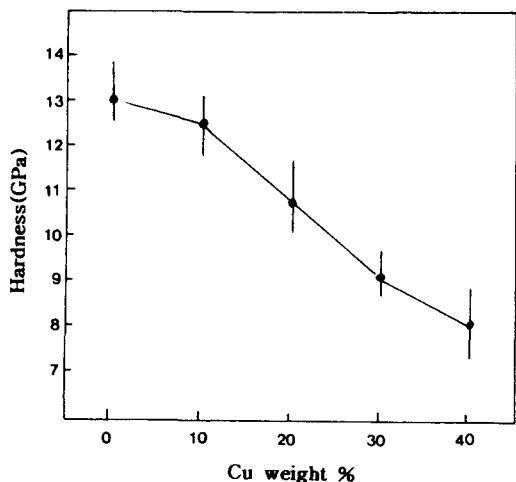
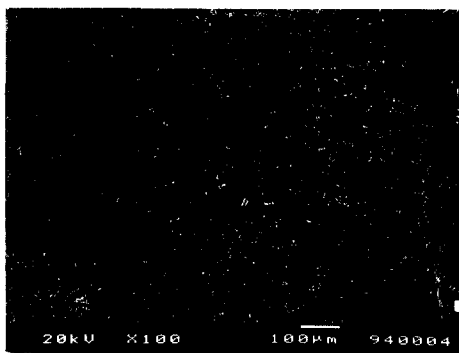


Fig. 9. Vicker's hardness of TiB<sub>2</sub>/Cu with increasing Cu wt%.



(a)

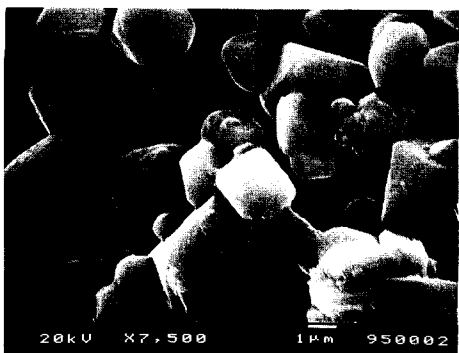


Fig. 10. SEM of (a) TiB<sub>2</sub>/Cu FGM and (b) TiB<sub>2</sub>.

도값을 갖기 때문이라고 생각된다. Cu 10 wt%의 경우 상대적으로 경도값이 적게 감소한 것은 Cu가 TiB<sub>2</sub> 소결에 영향을 주는 효과가 있기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 10은 합성된 TiB<sub>2</sub>/Cu계 경사기능재료의 미세구조를 주사 전자현미경으로 관찰한 것이다. (a)는 Cu가 TiB<sub>2</sub> 세라믹스 기지내에 분포되어 있는 그림으로 조성의 경사성이 있음을 보여주며, (b)는 시료의 결정상을 확대하여 관찰한 것으로 TiB<sub>2</sub> 결정상임을 알 수 있다.

Fig. 11은 회석제인 TiB<sub>2</sub>의 함량이 (a) 20 wt%, (b) 30 wt%일 때의 TiB<sub>2</sub>/Cu계 경사기능재료의 미세구조를 관찰한 것이다. TiB<sub>2</sub>의 함량이 많은 (b)가 더욱 치밀한 것으로 나타났으며 이는 상대밀도를 측정한 결과와도 잘 일치하고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 자기발열반응법을 이용하여 TiB<sub>2</sub>/Cu계 경사기능재료를 합성하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ti분말과 B분말을 몰비로 1 : 2로 하여 SHS법으로 합성하였을 때 주결정상으로는 TiB<sub>2</sub>상이 나타났으며 반응물 성형체의 상대 밀도가 55%인 경우에 주결정상의 X선 회절 피크가 가장 크게 나타났다.

2) 정수압 SHS법으로 소결하였을 때 TiB<sub>2</sub>계에 Cu의 함량을 변화시켜 합성하는 경우 Cu함량이 증가함에 따라 Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> 결정상이 석출하였으며 회절강도가 점차 증가하였다.

3) 정수압의 압력이 높을수록 합성된 시료의 상대밀도는 증가하였다.

4) 회석제로 첨가된 TiB<sub>2</sub> 함량이 40 wt% 이상인 경우 반응이 전파되지 않았으며 TiB<sub>2</sub>

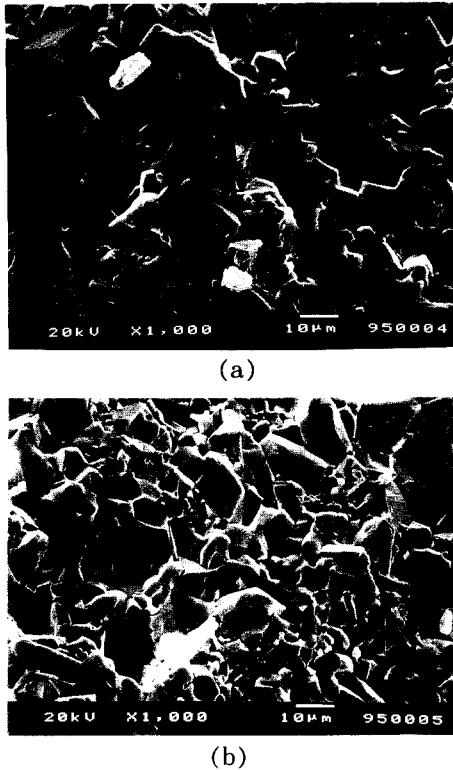


Fig. 11. SEM of (a)  $TiB_2/Cu$  FGM with diluent  $TiB_2$  20 wt% and (b) 30 %.

함량이 적은 경우 상대밀도는 감소하였다.

5) 이상과 같은 실험결과에 따라 정수압 SHS법으로  $TiB_2/Cu$  경사기능재료를 합성하는 경우 정수압 45 MPa, 희석제인  $TiB_2$  함량 30 wt%에서 상대밀도 95% 이상의  $TiB_2/Cu$  경사기능재료를 합성할 수 있었으며 전자현미경을 이용하여 조성의 경사분포를 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1994년도 한국 과학재단 특정기초연구지원(92-2300-10-01-3)에 의하여 수행되었기에 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] N. Sata, 2nd FGM Symp. (1988) pp. 35-38.
- [ 2 ] C.H. Yo, Y. Miyamoto, Y. Takano, O. Yamada and M. Koizumi, Adv. Mats. 5 (1989) 119.
- [ 3 ] K. Hirao, Y. Miyamoto and M. Koizumi, J. Am. Ceram. Soc. 69(4) (1986) C60-C61.
- [ 4 ] O. Odawara and J. Ikeuchi, J. Am. Ceram. Soc. 69(4) (1986) C80-C81.
- [ 5 ] “セラミック 先端材料”, 日本 セラミックス 協會 (1991) p. 334.
- [ 6 ] Y. Miyamoto, T. Nakamoto, M. Koizumi and O. Yamado, J. Mater. Res. 1 (1986) 7.
- [ 7 ] O. Yamada, Y. Miyamoto and M. Koizumi, J. Am. Ceram. Soc. 70(9) (1987) C206-C208.
- [ 8 ] J.B. Holt and Z.A. Munir, J. Mater. Sci. 21 (1986) 251.
- [ 9 ] J. Kiser, J. Am. Ceram. Bull. 68(6) (1989) 1165.
- [ 10 ] Y. Miyamoto and M. Koizumi, J. Am. Ceram. Soc. 67(9) (1984) C224.
- [ 11 ] S. Torizuka, J. Harada, H. Yamamoto, H. Nishio, A. Chino and Y. Ishibashi, J. Jpn. Ceram. Soc. 100(3) (1992) 259.
- [ 12 ] “セラミック 工学 핸드ブック” 日本セラミックス 協會 (1989) p. 891.
- [ 13 ] N. Sata, 1st Inter. Sympo. on SHS at Alma-Ata, USSR (1991).
- [ 14 ] Z.A. Munir, J. Am. Ceram. Soc. Bull. 67(2) (1988) 342.