

## 붕화 티탄 첨가에 의한 붕화지르코늄의 소결거동

우상국 · 한인섭 · 홍기석 · 장병국 · 양준환 · 김종희\*

한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀

\*한국과학기술원 재료공학과

(1997년 2월 3일 접수)

## Sintering Behavior of Zirconium Diboride with Addition of Titanium Boride

Sang-Kuk Woo, In-Sub Han, Ki-Suk Hong,  
Byung-Koog Jang, Jun-Hwan Yang and Chong-Hee Kim\*

Energy Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research

\*Dept. of Materials Science and Engineering, KAIST

(Received February 3, 1997)

### 요 약

본 연구는 붕화티탄을 2차상으로 사용하여 가압소결을 행하였고, 그때 붕화티탄에 의한 붕화지르코늄의 소결거동을 조사하였다. 고순도 Ar 분위기, 1700°C 및 1800°C의 온도로 가압소결하였으며 미세구조, 소결밀도, 상분석 등을 조사하였다. 붕화티탄의 첨가량이 증가할수록 소결성이 향상되었으며, 10 wt%의 붕화티탄을 첨가하고 1800°C로 가압소결하였을 때는 이론밀도의 99%에 달하는 매우 치밀한 소결체를 제조할 수 있었다. 액상조성은 EDS 및 WDS 분석 결과, Zr-Ti-Fe-B계의 화합물임을 알 수 있었으며, 소결온도에서 이 액상을 통한 물질이동의 촉진으로 소결성이 증진되었다. 또한 4족의 천이 금속인 붕화티탄을 첨가할 때 첨가된 붕화티탄이 붕화지르코늄과 치환형 고용체를 이루고 있었다.

### ABSTRACT

In the present study, the effect of  $TiB_2$  addition on the sintering behavior of  $ZrB_2$  ceramics was studied with hot pressing under Ar atmosphere. Hot pressing experiments were carried out in graphite dies at the 1700°C, 1800°C under Ar atmosphere. The sintering density increased with increasing  $TiB_2$  contents. With the addition of 10wt%  $TiB_2$ , almost theoretical density could be achieved by hot-pressing at 1800°C. Zr-Ti-Fe-B compound in liquid phase was observed from the EDS and WDS analysis. It was considered that sinterability was enhanced due to the mass transfer through liquid phase formed at the sintering temperature. In addition of  $TiB_2$ , transition metal of groups IV, substitutional solid solution could be formed.

**Key words :** Zirconium Diboride, Titanium Diboride, Hot pressing, Zr-Fe-Ti-B compound, Solid solution

### 1. 서 론

일반적으로 주기율표 상의 IVB, VB, VIB족의 천이금속 붕화물은 공유결합성이 매우 강하여 용점과 경도가 높으며 용융 금속 및 slag등의 침식에 대한 내침식성이 우수하고 전기 비저항 값이 낮은 등의 우수한 특성을 갖는다.<sup>1)</sup> 특히 이들 붕화물들 중에서 붕화지르코늄은 용점이 높고 내침식성이 우수하여 고온재료로서 사용이 가능하며, 금속과 거의 같은 전기전도성으로 인하여 발열체 및 MHD 원료로서 기대가 되고 있다.<sup>2,3)</sup> 이를 위하여

치밀한 소결체의 제조가 선행되어야 하는데, 활성이 강한 금속액상(active liquid)을 붕화 지르코늄에 미량 첨가하고 가압소결 및 상압소결법을 이용하여 소결체의 밀도를 증진시키고자 하였으나 아직까지 이에 대한 연구는 미비한 상태이다.

최근들어 붕화지르코늄과는 전혀 물성이 다른 제2상과 particulate composite를 형성시킴으로써 소결성의 향상을 도모하고 이를 통한 기계적 물성을 증진시키는 연구가 진행되고 있다.<sup>4,5)</sup> 또한 붕화지르코늄과 같은  $AB_2$  형의 결정구조를 갖는 4족의 천이 금속 붕화물은

대부분의 금속과 고용체를 형성하는데 이러한 고용체를 형성시킴으로써 기계적 물성을 증진시키고자 하는 노력이 시도되고 있다.<sup>6,8)</sup> Kislyi 등<sup>6)</sup>은 4족의 천이 금속 붕화물의 고온 강도 특성을 향상시키기 위한 방법으로 5,6족의 천이금속과 boron isomorphous phases를 형성하거나 붕화물의 금속 원소와 고용체를 형성하게 하는 방법을 보고하고 있다. Watanabe 등<sup>7)</sup>은 붕화티탄의 결합제로써 Co를 사용하고 여기에 HfB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, MoB<sub>2</sub>, MnB<sub>2</sub>, Mo<sub>3</sub>B<sub>5</sub>와 W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>를 첨가하여 가압소결 하였다. HfB<sub>2</sub>를 제외한 모든 계에서 다른 붕화물을 첨가함으로써 기공율이 감소되고, 곡강도 및 경도 값이 증가한다고 하였는데 그것은 TiB<sub>2</sub>와 다른 붕화물이 고용체를 이루면서 TiB<sub>2</sub>의 입성장을 억제시키기 때문이라고 보고하였다.

붕화 티탄은 붕화 지르코늄과 같은 천이 금속 붕화물로서 그 특성에 있어서 여러가지가 비슷하다.<sup>9)</sup> 붕화 티탄은 붕화 지르코늄과 같이 용점이 매우 높아 내열 재료로서 사용이 가능하며, diamond, CBN(cubic boron nitride) 및 B<sub>4</sub>C(boron carbide) 다음가는 높은 고경도 재료이다. 이러한 고경도 외에도 내마모성이 좋기 때문에 현재 널리 쓰이고 있는 cemented carbide(WC-Co등)보다 절삭 속도가 빠른 새로운 절삭 공구로써 응용이 기대되고 있다. 또한 강산이나 강염기에 대한 내화학성, 용융금속이나 열기성 slag의 침식에 대한 내침식이 우수하기 때문에 금속 용융용 도가니나 rocket nozzle에 이용되어 왔다.

따라서 본 연구에서는 이와같이 특성이 뛰어난 천이 금속 붕화물인 붕화티탄을 5~30 wt% 첨가하고 이들이 붕화지르코늄의 소결시 미치는 영향을 규명하고자 하였다. 이를 위하여 미세구조, 소결밀도, 소결체의 구성상 및 상분석을 행하였으며, 아울러 붕화티탄이 붕화 지르코늄 내에 분산되었을 경우 Zr과 Ti의 고용체 형성에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분말준비 및 성형

본 연구에서는 일반적인 요업체 공정을 따라 실험을 수행하였으며, ZrB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub>계 요업체의 치밀화 현상, 미세구조 및 고용화 현상 등을 알아보았다.

본 연구에서 사용한 붕화지르코늄, 붕화티탄 및 Fe 분말의 특성을 Table 1에 나타내었다. As-received 상태의 붕화지르코늄 분말의 평균 입경은 1.52 μm, 붕화티탄 분말의 평균 입경은 2 μm 이었다.

고온 가압 소결법을 이용하기 위하여 as-received 상태의 붕화지르코늄 분말에 5~30 wt.%의 붕화티탄 분말을 polypropylene필과 zirconia ball을 이용하여 acetone

Table 1. Characteristics of Starting Powders.

Substance	Particle size(μm)	Impurities (wt%)	Remark
ZrB <sub>2</sub>	1.52	Metallic 0.1%	As-received
TiB <sub>2</sub>	2	Oxygen 1.5~2.0%	As-received
Fe	5	Hydrogen loss 0.4%	As-received

으로 습식 혼합하였다. 혼합시에 성형성을 증진시키기 위하여 유기결합제인 PEG를 1 wt% 첨가하였으며 상온에서 건조한 후 -60 mesh로 조립화하여 사용하였다.

### 2.2. 소결

W과 Mo 박편이 열차단재로 쓰인 가압로에서 1700°C 및 1800°C의 온도로 1시간동안 35 MPa 가압상태로 소결하였다. 유기결합제를 제거하기 위하여 800°C에서 30분간 유지하였으며 가압소결시 흑연으로 된 assembly를 사용하여 시편의 직경이 20 mm가 되도록 하였다. 소결시 분위기는 고순도 Ar을 사용하였으며 승온 속도는 13.5 °C/min으로 하였다. 소결이 끝난 후 냉각은 로냉을, 냉각시 압력은 흑연 mold와 시편의 냉각에 의해 감압되도록 하였다.

### 2.3. 특성분석

소결 밀도는 ASTM C20에 의하여 측정하였다. 이때 각 조성의 이론밀도는 붕화지르코늄 : 6.08 g/cm<sup>3</sup> 및 붕화티탄 : 4.52 g/cm<sup>3</sup>로 하여 혼합율(rule of mixture)에 의하여 구하였으며 이에 의해 소결체의 상대밀도를 구하였다. 소결 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 광학현미경 및 주사전자현미경을 이용하였으며, 연마면의 미세구조를 관찰하기 위하여 소결 시편을 diamond suspension을 사용하여 30 μm, 6 μm의 순서로 연마하였다. 이렇게 연마된 시편을 diamond paste를 사용하여 3 μm, 1 μm, 0.25 μm의 순서로 미세하게 연마하였다. 미세연마면의 기공 분포를 관찰한 후 결정립 크기를 관찰하기 위하여 불산과 질산을 1:4의 비율로 혼합하여 만든 etchant로 3~5초 동안 chemical etching 하였다. 소결체의 입자 크기를 구하기 위하여 단선 분석법(linear intercept method)을 이용하였다. 입체의 조성 분포를 알기 위해 가속 전압 20 kV하에서 주사전자현미경을 사용하였으며, 결정립 내, 입계 그리고 액상의 조성 분포를 알기 위하여 EDS(energy dispersive spectroscopy) 및 WDS(wavelength dispersive spectroscopy)로 분석하였다. 그리고 소결체에 존재하는 상을 분석하기 위하여 XRD(X-ray diffractometry)를 이용하였다. 분석 조건은 Cu Kα선을 이용하여 2θ=20~70° 구간에서 주사속도 4°/min.로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결밀도 및 미세구조 변화

붕화지르코늄에 소결조제로서 Fe 3 wt%, 2차상으로 붕화티탄을 5~30 wt% 첨가하고 1700°C, 1800°C의 온도로 Ar분위기 하에서 1시간동안 가압소결한 시편의 소결 밀도 및 기공율의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 먼저

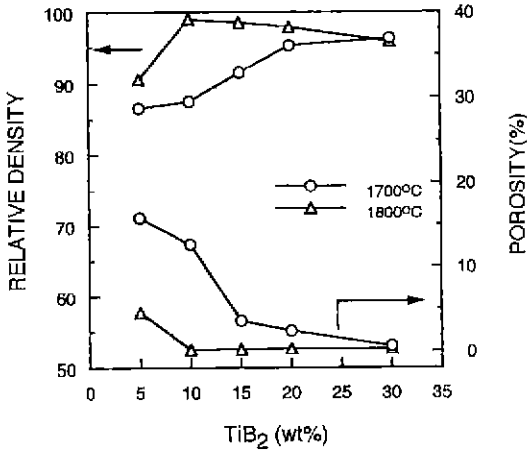


Fig. 1. Effect of TiB<sub>2</sub> content on the relative density and porosity of ZrB<sub>2</sub> specimens hot pressed at various temperature.

5~30 wt%의 붕화티탄을 첨가하고 1700°C로 소결한 시편들의 경우, 붕화티탄의 함량이 증가할수록 소결 밀도도 증가하여 30 wt%의 붕화티탄을 첨가하였을 경우 이론 밀도의 약 96.5%에 이르는 높은 소결밀도를 나타내었다. 1800°C로 소결한 시편들의 경우, 붕화티탄을 5 wt% 첨가하였을 때에는 소결 밀도가 약 91% 정도로 비교적 낮게 나타났으나 10 wt%의 붕화티탄을 첨가하였을 경우에는 이론 밀도의 약 99%에 이르는 높은 소결밀도를 나타내었다. 그러나 그 이상의 붕화티탄이 첨가될 경우 다시 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 붕화티탄의 함량에 따른 소결 밀도의 변화는 기공율의 변화 경향과 잘 일치하고 있는 것으로 나타났다.

3 wt% Fe가 첨가된 붕화지르코늄에 붕화티탄의 첨가량을 5~30 wt%까지 변화시키고 1700°C로 소결한 후 소결체의 미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. 붕화티탄이 5 wt% 첨가된 경우 붕화지르코늄의 입자크기가 약 7.58 μm로 크게 나타났으며, 또한 기공률도 많은 것을 볼 수 있었다. 그 이상으로 붕화티탄이 첨가된 경우 입경이 감소하였으며, 그 양이 증가함에 따라 더 많이 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이를 정량적으로 살펴보기 위하여 각각의 소결체에 대한 평균 입경을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 통하여 알 수 있듯이 입자의 크기는 7.2 μm~3.72 μm로 측정되었다. 상기와 같이 붕화티

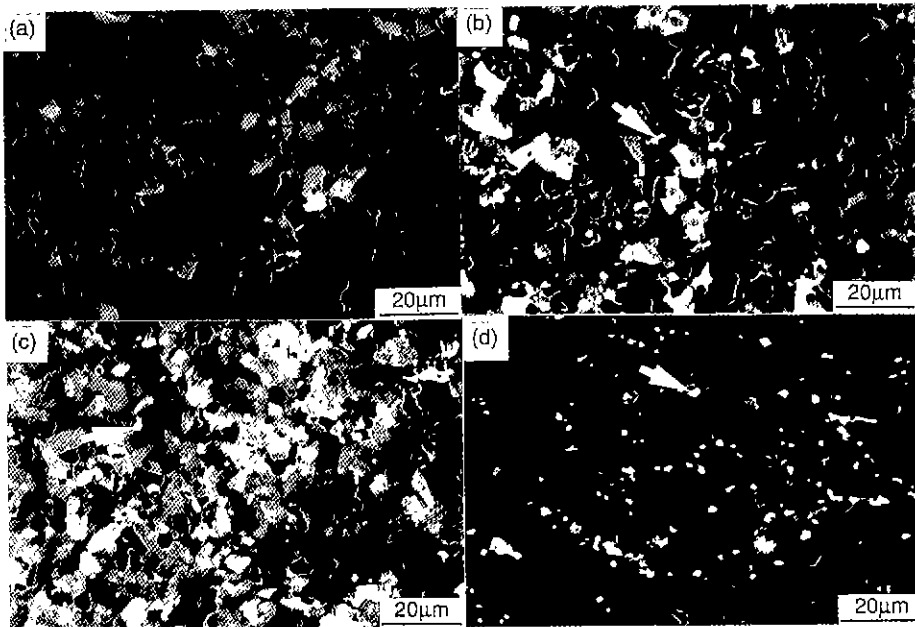


Fig. 2. Scanning electron micrographs of ZrB<sub>2</sub>-2Fe ceramics with various content of TiB<sub>2</sub>. Specimens with the compositions of (a) ZrB<sub>2</sub>-5TiB<sub>2</sub>, (b) ZrB<sub>2</sub>-10TiB<sub>2</sub>, (c) ZrB<sub>2</sub>-15TiB<sub>2</sub> and (d) ZrB<sub>2</sub>-20TiB<sub>2</sub> were hot pressed at 1700°C for 1h in Ar atmosphere.

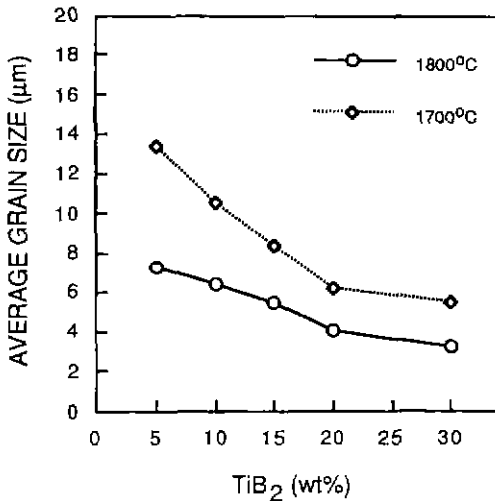


Fig. 3. Effect of TiB<sub>2</sub> content on the average grain size of ZrB<sub>2</sub>-3Fe specimens hot pressed at various sintering temperature.

탄의 첨가량이 증가할수록 입자의 크기가 감소하고 소결 밀도가 증진된 것은 앞선 연구에서<sup>10)</sup> 확인된 것 같이 Fig. 2에 화살표로 표시된 작은 등축상의 고상들에 의한 입자성장의 억제 결과라고 생각된다. Fig. 2에 화살표로

표시된 흰색을 띄고 있는 고상을 EDS 및 WDS를 이용하여 정성 분석한 결과 지르코늄 및 붕소로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과를 통하여 볼 때 Fig. 2 및 Fig. 4에서 볼 수 있는 작은 등축상의 고상들은 역시 ZrB<sub>x</sub>임을 알 수 있었다. 즉, Kislyi 등<sup>6)</sup> 및 Watanabe 등<sup>7)</sup>의 보고와 같이 Zr 원자와 Ti 원자와의 치환에 의하여 생성된 잉여의 지르코늄 원자가 붕소 원자와 반응하여 Fig. 5의 상평형도에서 볼 수 있듯이 약 1660°C에서 고용 한계를 이루어 다시 붕화지르코늄으로 석출하게 된 것으로 생각된다. 또한 붕화티탄의 첨가량이 증가함에 따라 Fig. 2에서 표시된 작은 등축상의 고상들의 함량이 증가하고 있으며 입자의 크기도 증가하고 있는 것으로 나타났다. 이와 같이 재 석출된 ZrB<sub>x</sub> 결정들이 (Zr+Ti)B<sub>2</sub> 고용체의 3중점 및 입계에 존재하여 (Zr+Ti)B<sub>2</sub> 고용체의 입성장을 방해함으로써 붕화티탄의 첨가량이 증가할수록 (Zr+Ti)B<sub>2</sub> 고용체의 입경이 감소하였던 것으로 생각된다.

또한 붕화티탄의 양이 증가함에 따라 입자의 모양도 판상형으로 변하는 것으로 나타났으며, 30 wt%의 붕화티탄이 첨가된 경우 비정상적으로 입자성장된 모습도 볼 수 있었다.

한편 1800°C의 온도로 1시간 동안 진공 중에서 소결한 소결체의 미세구조인 Fig. 4를 보면 1700°C로 소결한

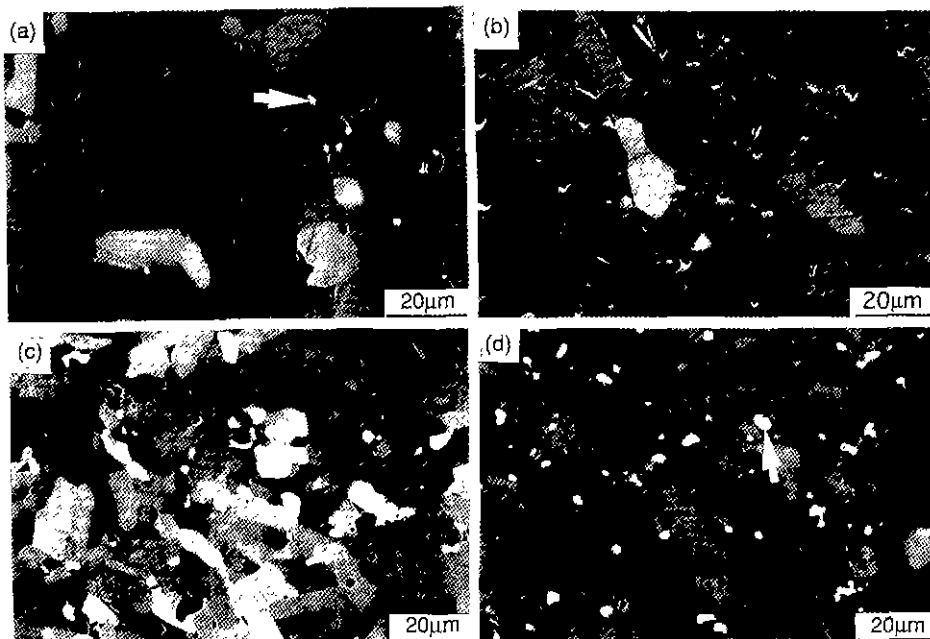


Fig. 4. Scanning electron micrographs of ZrB<sub>2</sub>-3Fe ceramics with various content of TiB<sub>2</sub>. Specimens with the compositions of (a) ZrB<sub>2</sub>-5TiB<sub>2</sub>, (b) ZrB<sub>2</sub>-10TiB<sub>2</sub>, (c) ZrB<sub>2</sub>-15TiB<sub>2</sub> and (d) ZrB<sub>2</sub>-20TiB<sub>2</sub> were hot pressed at 1800°C for 1h in Ar atmosphere.

경우 보다 입경이 많이 증가하였으며 기공들이 훨씬 적어진 것을 볼 수 있었다. 또한 입자의 모양은 전 조성에 걸쳐 판상형의 입자가 많은 것을 볼 수 있었으며, 전반적으로 1700°C로 소결한 소결체에 비하여 입자의 성장이 많이 일어난 것으로 나타났다.

5 wt%의 붕화티탄을 첨가하고 1800°C의 온도로 소결한 경우 1700°C로 소결한 경우와 마찬가지로 많은 입자 성장과 커다란 기공들이 존재하고 있음을 알 수 있으며 이로 인하여 소결밀도는 낮은 것으로 생각된다. 그 이상으로 붕화티탄이 첨가된 경우에는 1700°C로 소결한 경우와 같이 입경이 감소하였으며, 그 양이 증가함에 따라 더 많이 감소하여 기공이 거의 없이 치밀해진 것을 알 수 있었다. 각각의 소결체에 대한 평균 입경을 측정하여 역시 Fig. 3에 나타내었다. 붕화티탄의 첨가량이 증가할수록 입자의 크기가 12.2 μm~5.42 μm로 감소하고 있었는데 이것을 통하여 불태 입자의 성장을 통한 치밀화의 영향은 없는 것으로 보인다. 오히려 Fig. 7에서 확인된 액상에 용해되어 있던 지르코늄과 붕소가 Fig. 5의 상평형도에서 볼 수 있듯이 약 1660°C에서 고용한계를 이루며 다시 붕화지르코늄으로 석출하게 된다. 석출된 붕화지르코늄은 Fig. 4에 표시된 흰색을 띄고 있는 입자로서 붕화티탄의 첨가량이 증가할수록 그 양이 많아지며 또한 크기도 증가하는 것으로 나타났다. 그러므로 이렇게 석출된 붕화지르코늄이 원래의 붕화지르코늄 입자의 계면이나 혹은 삼중점등에 위치하여 입자의 성장을 억제시켰기 때문에 붕화티탄의 첨가량이 증가할수록 입자의 크기가 감소한 것으로 생각된다.

결국 1800°C의 온도로 소결한 경우에는 1700°C의 온도로 소결한 경우보다 많은 양의 액상이 생기며 그 결과 입자의 재배열이 원활하여지게 되고 이 액상을 통한 Zr과 B의 용해-재석출에 의하여 소결 밀도가 증진된 것

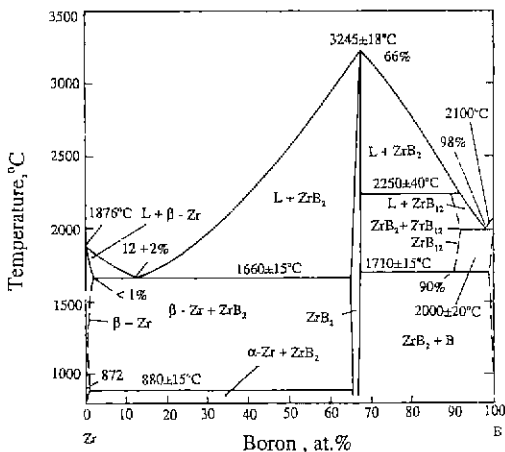


Fig. 5. Phase diagram of Zr-B<sup>(11)</sup>

이라고 생각된다.

3.2. ZrB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub> 고용체의 상분석 및 고용화 현상

소결시 액상의 존재 확인 및 각 상의 성분을 조사하기 위하여 1800°C로 가압소결한 소결체의 단면을 BSE (Back Scattered Electron)를 이용하여 분석한 후 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(A)상에 표시한 것과 같이 계면 및 입자간 사이에서 액상의 존재를 확인할 수 있었다. Fig. 6(A)에 표시된 액상을 EDS 분석한 결과, Fig. 6(B)에서 확인할 수 있는 바와 같이 이들 계면에 Zr, Ti 및 Fe 금속 원소가 존재함을 알 수 있으며 WDS를

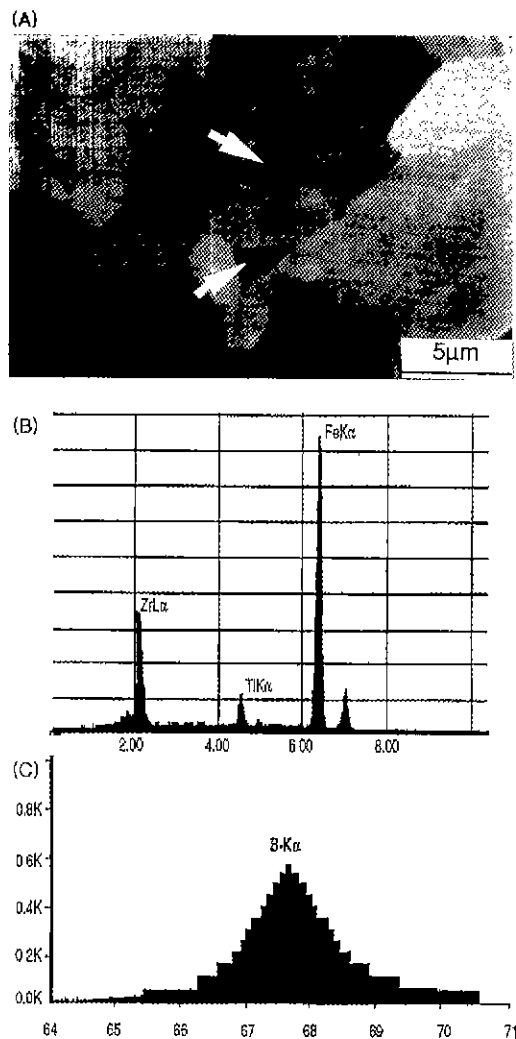


Fig. 6. Back scattered electron images of ZrB<sub>2</sub>-3Fe-15TiB<sub>2</sub> ceramics after hot pressing at 1800°C(A) and energy dispersive spectrum(B) wavelength-dispersive spectrum(C) of marked region m (A).

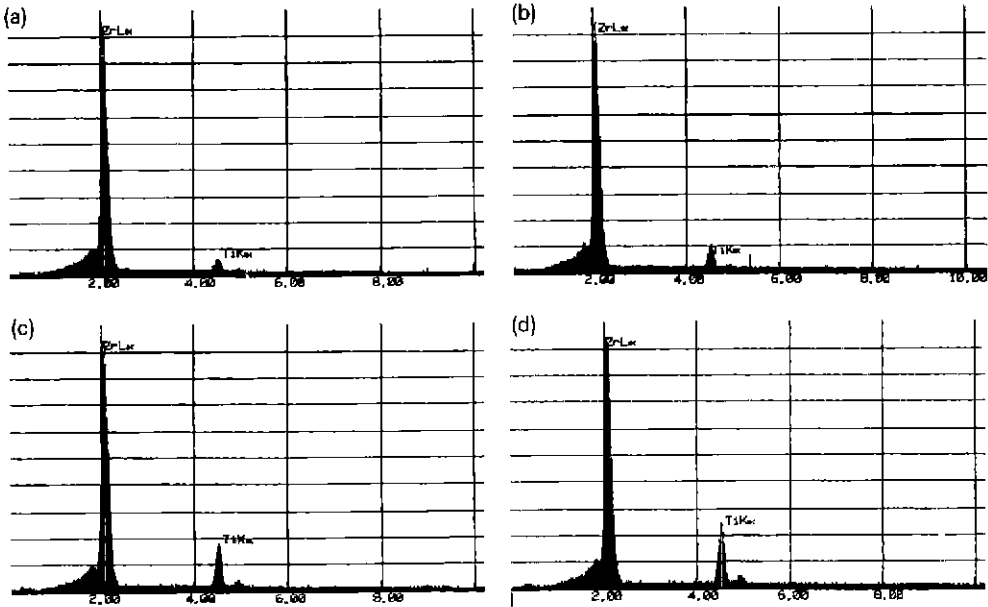


Fig. 7. EDS spectrum in (a)  $ZrB_2-5TiB_2$  grain, (b)  $ZrB_2-10TiB_2$  grain, (c)  $ZrB_2-15TiB_2$  grain and (d)  $ZrB_2-20TiB_2$  grain

이용한 정성 분석 결과 Fig. 6(C)와 같이 붕소의 존재도 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 앞선 연구결과인<sup>10)</sup> 붕화지르코늄에 Fe를 첨가시키고 1700°C로 가압소결한 소결체의 액상 생성 현상과 동일 하였음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구의 입계상은 Zr-Ti-Fe-B계의 화합물로 생각되며, 소결 온도에서 이 액상을 통한 Zr과 Ti의 치환에 의한 고용 및 Zr과 B의 용해-재석출에 의하여 소결이 진행된 것으로 생각된다. 고상을 EDS로 분석한 결과 Fig. 7(A~D)와 같이 Zr과 Ti 금속 원소가 같이 존재함을 알 수 있었으며 이들간의 분율을 정량 분석한 결과 Table 2와 같이 첨가된 붕화티탄의 양 만큼 존재하는 것으로 나타났다. Fig. 7 및 Table 2의 결과를 종합하여 보면 4족의 철이 금속으로 붕화티탄을 첨가할 때 첨가된 붕화티탄이 Kislyi 등<sup>6)</sup>이 주장한 것과 같이 붕화지르코늄과 치환형 고용체를 이루고 있는 것으로 생각된다.

소결된 고상이 EDS 분석 결과처럼 치환형 고용체인 지를 확인하기 위하여 1800°C의 온도에서 1시간 고온 가압한  $ZrB_2-3Fe-10, 15, 20, 30TiB_2$ 의 XRD를 이용하여 조사한 후 Fig. 8에 나타내었다. 분석조건은 Cu K $\alpha$  선을 이용하여  $2\theta=70\sim 120^\circ$  구간에서 주사속도 1°/min로 하였다. Fig. 8과 같이 30 wt% 붕화티탄이 첨가된 시편에 있어서 붕화지르코늄 peak들의  $2\theta$  값이 약 0.3~0.9°정도 오른쪽으로 약간 움직여져 있는 것으로 나타났

Table 2. EDS Analysis of  $ZrB_2-3Fe-xTiB_2$  Ceramics after Hot Pressing at 1800°C

Specimen	Zr (%)	Ti (%)
$ZrB_2-3Fe-5TiB_2$	93.91	6.09
$ZrB_2-3Fe-10TiB_2$	86.65	13.15
$ZrB_2-3Fe-15TiB_2$	78.34	21.66
$ZrB_2-3Fe-20TiB_2$	77.50	22.50
$ZrB_2-3Fe-30TiB_2$	75.94	24.06

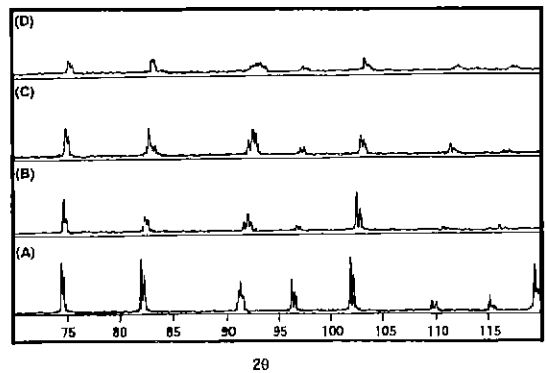


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of  $ZrB_2-3Fe$  ceramics with various content of  $TiB_2$ . Specimens with the compositions of (a) $ZrB_2-10TiB_2$ , (b)  $ZrB_2-15TiB_2$ , (c)  $ZrB_2-20TiB_2$  and (d)  $ZrB_2-30TiB_2$  were hot pressed at 1800°C for 1h in Ar atmosphere.

다. 이것은 첨가된 붕화티탄의 Ti 원자들이 붕화지르코늄의 Zr 원자들과 치환되어 격자 상수 값이 작아지기 때문에 붕화지르코늄 peak들의  $2\theta$  값이 오른쪽으로 이동된 것으로 생각된다. 이와 같이 측정된  $ZrB_2-3Fe$ 와  $ZrB_2-3Fe-30TiB_2$ 의 XRD 값을 이용하여 격자 상수 값을 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다. 계산 결과 30 wt%의 붕화티탄을 첨가하였을 경우의 격자상수 값이 붕화티탄을 첨가하지 않았을 경우에 비해 a 및 b축은 0.015 Å이 짧아졌으며 c축은 0.024 Å이 짧아졌다.

이와 같이 고온가압 소결되어 생성된 상들을 관찰하고자 붕화티탄의 첨가량을 5~30 wt%까지 변화시키고 1800°C의 온도에서 1시간 고온 가압한 소결체의 단면을

**Table 3.** Lattice Parameters of  $ZrB_2-3Fe$  and  $ZrB_2-3Fe-30TiB_2$

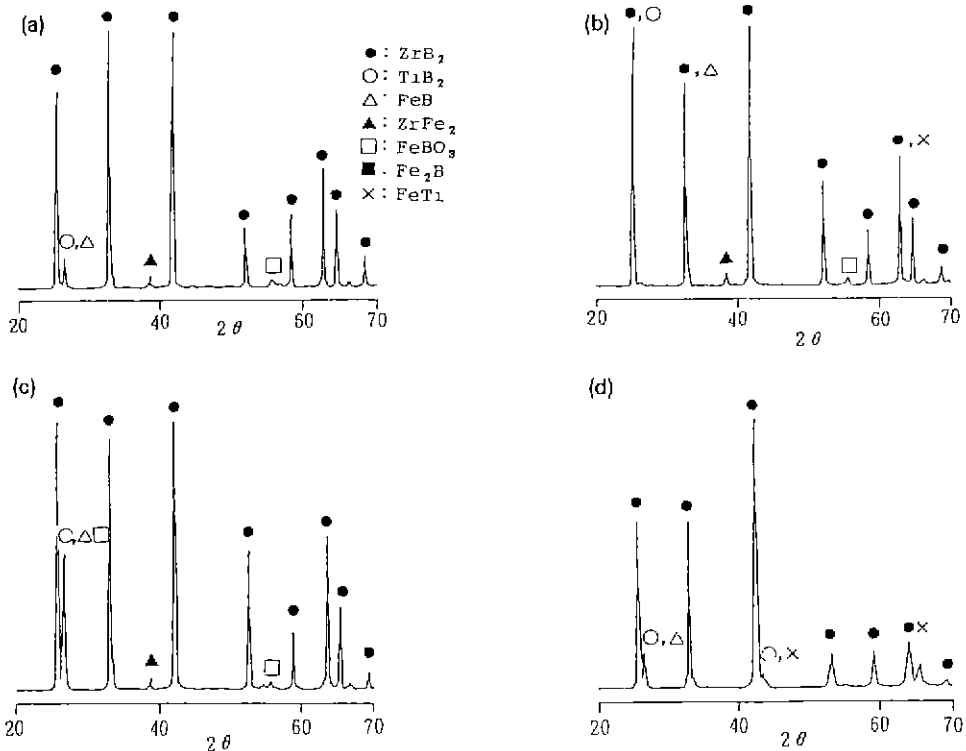
Specimen Lattice	$ZrB_2-3Fe$ (Å)	$ZrB_2-3Fe-30TiB_2$ (Å)
a	3.162	3.147
b	3.162	3.147
c	3.520	3.496

XRD를 이용하여 조사하고 Fig. 9에 나타내었다. 붕화티탄이 첨가된 경우에도 앞선 실험 결과에서<sup>10)</sup> 확인되었던 미지의 peak가 검출되었으며 이러한 맥상들에 의하여 물질이 활발히 전달됨으로 소결밀도가 증진된 것이라고 생각된다.

#### 4. 결 론

내식성, 내산화성 및 전기 전도성이 좋으며 고온 경도가 높은 붕화 지르코늄의 우수한 특성을 이용하기 위하여 붕화티탄을 붕화지르코늄에 첨가하고 가압 소결을 행한 후 붕화티탄에 의한 치밀화 현상 및 Zr과 Ti의 고용체 형성에 따른 소결 거동을 조사하였다.

1. 1800°C의 온도로 가압소결한 경우에는 Zr-Ti-Fe-B계로 이루어진 많은 양의 맥상이 생기며 그 결과 입자의 재배열이 원활하여지게 되고 이 맥상을 통한 Zr과 B의 용해-재석출에 의하여 99%에 이르는 높은 소결 밀도를 얻을 수 있었다.
2. 붕화티탄을 붕화지르코늄에 첨가할 경우 Zr과 Ti 금속 원자의 상호 치환에 의한 치환형 고용체를 형성하



**Fig. 9.** X-ray diffraction patterns of  $ZrB_2-3Fe$  ceramics with various content of  $TiB_2$ . Specimens with the compositions of (a)  $ZrB_2-5TiB_2$ , (b)  $ZrB_2-10TiB_2$ , (c)  $ZrB_2-15TiB_2$  and (d)  $ZrB_2-30TiB_2$  were hot pressed at 1800°C for 1h in Ar atmosphere.

었다. 붕화티탄의 첨가량이 증가할 경우 치환된 Zr의 양이 증가하게 되며, 그 결과 새로이 생성된  $ZrB_x$ 의 양이 증가하게 되어 고용체의 입성장을 억제하므로 소결밀도가 증가하였다.

3. 첨가된 붕화티탄의 Ti 원자들이 붕화지르코늄의 Zr 원자들과 치환되어 치환형 고용체를 형성하므로써 격자 상수 값이 변화되었다

## REFERENCES

1. K. Kuwatara, "Physical Properties and Applications of Zirconium Boride Ceramics," *Taikabutsu*, **39**(12) 697-98 (1987).
2. M. Okumiya and K. Sakai, "Zirconia and Zirconium Diboride," *Kagaku Kogyo*, **37**(C) 739-44 (1986).
3. C.F. Powell, "Borides," pp349-378 in *High Temperature Materials and Technology* by I.E.Campbell and E.M.Sherwood., John Wiley & Sons, Inc., 1967.
4. Y. Segawa, S. Kondo and O. Kida, "Pressureless Sintering and Mechanical Properties of  $B_4C-ZrB_2-SiC$  Composites," *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku*, **37**(2) 227-239 (1987).
5. C.C. Sorrell, V.S. Stubican and R.C. Bradt, "Mechanical Properties  $ZrC-ZrB_2$  and  $ZrC-TiB_2$  Directionally Solidified Eutectics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(4) 317-21 (1986).
6. P.S. Kislyi and M.A. Kuzenkova, "Gas-Impermeable Protective Thermocouple Sheaths from Zirconium Boride," *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, **1**, 23-26 (1965).
7. T. Watanabe, "Strengthening Mechanism of  $TiB_2-5\%TaB_2-1\%CoB$  and  $TiB_2-5\%W_2B_2-1\%CoB$  Materials," *J. Japan Soc. Powder and Powder Metall.*, **30**, 140-45 (1983).
8. T. Watanabe and K.Shobu, "Strength of Hot Pressed  $TiB_2-5\%TaB_2-1\%CoB$  Bodies Using Fine Powders," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(12), 1213-17 (1986).
9. E.S. Kang, C.W. Jang, C.H. Lee, D. K.Kim and C.H. Kim, "Effect of Iron and Boron Carbide on the Densification and Mechanical Properties of Titanium Diboride Ceramics," *J. Am. Chem. Soc.*, **72**(10) 1868-72 (1989).
10. S.K. Woo, I.S. Han, H.S. Kim, E.S. Kang, J.H. Yang and C.H. Kim, "Sintering of Zirconium Diboride through Fe-based Liquid Phase," *J. of Korean Ceram. Soc.*, **33**(3), 259-68, (1996).
11. E. Rudy, "Compendium of Phase Diagram Data, Part V," Report No. AFML-TR-65-2, Wright-Patterson Air Force Materials Laboratory, pp198-215, (1969).