

SHS마이크로파에 의한 $TiZrB_2$ 복합재료의 합성 및 특성연구

이형복 · 윤영진 · 오유근 · 안주삼*

명지대학교 무기재료공학과

*요업기술원

(1998년 9월 7일 접수)

A Study on Synthesis and Characterization of $TiZrB_2$ Composite by SHS Microwave

Hyung-Bock Lee, Young-Jin Yoon, Yoo-Keun Oh and Zou-Sam Ahn*

Department of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji University

*Institute of Ceramics Technology, NITI

(Received September 7, 1998)

초 록

SHS마이크로파를 이용하여 티타늄, 지르코늄과 보론분말을 혼합하여 $TiZrB_2$ 고용체를 합성하고, 합성된 분말의 분말특성과 소결체의 소결특성을 연구하였다. 합성 중 온도 profile 결과 연소온도와 연소속도는 Zr의 몰비가 증가함에 따라 증가 하였으며, $Ti_{0.2}Zr_{0.8}B_2$ 조성에서 연소온도와 연소속도는 $2850^{\circ}C$, 14.6 mm/sec로 최고값을 얻었다. $1900^{\circ}C$ 에서 30 MPa의 압력으로 60분간 고온가압소결한 $TiZrB_2$ 고용체는 TiB_2 와 ZrB_2 로 상분리가 일어나 복합체가 형성되었으며, $Ti_{0.8}Zr_{0.2}B_2$ 에서 가장 좋은 물성값을 나타내었는데 상대밀도, 격입강도, 파괴인성 및 경도는 각각 99%, 680 MPa, 7.3 MPa $m^{1/2}$, 2750 Kg/mm 2 이었다.

ABSTRACT

$TiZrB_2$ solid solution was synthesized using fine powders of Ti, Zr and B by SHS microwave process. The characterization of the synthesized powder and sintered bodies was investigated. The combustion temperature and rate were increased with increasing the mole ratio of Zr in temperature profile, and showed the maximum combustion temperature and velocity values of $2850^{\circ}C$ and 14.6 mm/sec in $Ti_{0.2}Zr_{0.8}B_2$ composition. Phase separation has been occurred into a composite with TiB_2 and ZrB_2 phases from $TiZrB_2$ solid solution, which was hot pressed sintering at 30 MPa for an hour at $1900^{\circ}C$. At the composition of $Ti_{0.8}Zr_{0.2}B_2$ the best properties has been obtained in relative density, bending strength, fracture toughness and hardness, with 99%, 680 MPa, 7.3 MPa \cdot m $^{1/2}$ and 2750 Kg/mm 2 respectively.

Key words : $TiZrB_2$ solid solution, SHS microwave, Temperature profile, Phase separation, TiB_2 , ZrB_2

1. 서 론

붕화물이나 탄화물같은 비산화물계 세라믹스는 일반적으로 용융점이 높고, 강도와 경도가 크며, 내마모성이 우수할뿐만 아니라 열적·화학적 특성이 좋기 때문에 장갑재료, 내마모재료, 고온재료 및 연삭재료로 응용되고 있다.

특히 많은 금속-붕소로 이루어진 붕화물은 금속과 같은 전도성과 자기적특성을 가지고 있기 때문에 구조재료와 전자재료로 이용되고 있다. 이러한 물성을 가진 붕화물중에서 TiB_2 와 ZrB_2 는 AlB_2 형의 단순 Hexagonal구

조에 속하며 이들의 열적·기계적·전기적특성을 증가시키기 위하여 붕화물을 다른 산화물이나 비산화물과 혼합하거나 원소들을 직접 혼합하여 복합체를 제조하는 방법¹⁾등 많은 기술이 개발되고 있다. 그러나 종래의 제조법은 혼합물이나 원소들을 용융점까지 가열하여야 하는등 많은 에너지가 필요하며, 구조적으로 치밀화를 이루기 어렵다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 교안된 합성법이 마이크로파를 이용한 SHS(Self-propagating High temperature Synthesis)법이다. 이 방법의 장점은 합성시간이 짧고, 제조단가가 낮으며, 제품의 균질성이 증가될 뿐만아니라 공정중 매우 높은 발열반응으

로 인하여 생성물의 격자결합농도가 커짐으로서 소결성이 향상된다. 그러나 고온발열반응으로 온도조절이 어렵다는 단점도 있으나 회석물 첨가, 예열 및 입자크기 조절과 같은 방법으로 반응속도를 조절 할 수 있다. 또한 SHS 마이크로파에 의한 합성법은 시편의 중앙부에서 방사형으로 점화되는 것으로 종래의 복사, 전도열에 의해 시편의 표면부터 가열되는 점화법과는 달리 시편의 내부 및 부피발열에 의해 열이 발생되므로 시편 내부의 온도구배 및 열흐름이 기존의 점화법에 의한 합성과는 다르다. 시편이 바로 열원이 되기 때문에 마이크로파에서는 단열재의 선택과 위치등이 시편의 온도구배에 많은 영향을 미친다. TiB_2 에 대한 최근의 연구논문들은 소결조제 없이 고온가압소결하거나, Arc-plasma를 이용하여 합성된 초미분말을 소결하였으며, 첨가제로 CoB, TaB_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC, Cr_3C_2 및 $Ti(C,N)$ 등을 첨가하여 TiB_2 복합체¹⁶⁾를 제조하였다. 또한 ZrB_2 미분말 제조 방법으로는 기상 반응법,¹⁵⁾ 고상 반응법¹⁷⁾ 및 Mg 환원제를 이용한 Thermite법¹⁴⁾ 등이 있다. 그러나 지금까지 $TiZrB_2$ 와 같은 복합재료를 합성하거나, 특성을 발표한 논문은 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 SHS 마이크로파를 이용하여 Titanium, Zirconium, Boron 금속분말로 $TiZrB_2$ 고용체를 합성하고 이들의 분말특성을 알아보았으며 소결특성은 $1900^\circ C$ 에서 60분간, 30 MPa의 압력으로 고온가압소결하여 기계적특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말합성 및 시편제조

출발물질로는 티타늄 분말(Osaka titanium co., 순도 99%, 입도 -350 mesh), 지르코늄 분말(Cerac co., 순도 99.7%, 입도 -325 mesh)과 보론 분말(Aldrich chemical co., 순도 95%, 입도 -325 mesh)을 사용하였다. 실험공정으로는 보론의 몰비를 2몰로 고정하고, 티타늄과 지르코늄의 몰비는 0.2, 0.4, 0.6, 0.8의 화학양론적 조성으로 무게를 변화 시키며 칭량한 분말을 볼 밀에서 산화방지를 위해 n-Hexane을 넣고, 24시간 동안 충분히 습식 혼합한 후 $120^\circ C$ 의 진공건조기에서 완전히 건조시켰다. 건조된 분말을 이론밀도의 50-60% 범위의 상대밀도를 갖는 펠릿형 시편으로 성형하여 Fig. 1에 나타난 것과 같은 반응기에 넣고 Ar분위기하에서 전기방전시키려면 시편의 한쪽끝에서부터 반응이 시작하여 빠르고 강열한 발열반응이 수초이내에 외부의 에너지 공급없이 자기증식적으로 유지되어 시편의 축을 따라 연소파가 진행되면서 $TiZrB_2$ 고용체가 합성된다. 합성물을 볼 밀에서 분쇄하고 270메시 체를 전통시킨 후

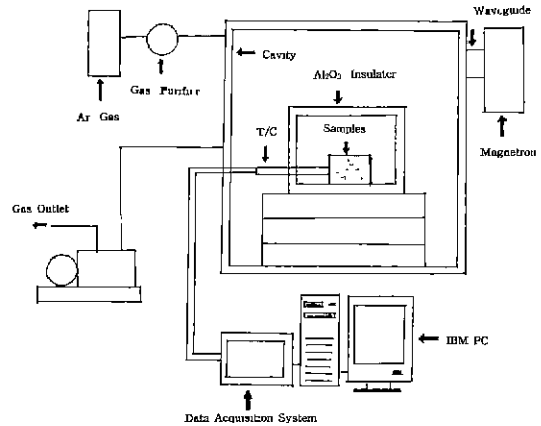


Fig. 1. Schematic diagram of SHS microwave process.

Ar분위기하에서 $1900^\circ C$ 의 소결온도와 30 MPa의 압력을 가하여 1시간동안 고온가압소결을 행하였다.

2.2. 분석 및 측정

합성한 분말과 소결체의 반응상을 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(Shimadzu co., model XD-D1, $CuK\alpha$)를 사용하여 $20-80^\circ$ 회절각(2θ)범위에서 분석하였다. 각 조성에서의 입자크기와 미세구조를 알아보기 위하여서는 주사전자현미경(ISI ABT사, model SX-30E)으로 관찰하였으며, 입자크기는 Particle size analyzer (Laser micron sizer; JAPAN PRO-700S)로 입자의 평균크기를 측정한 후 비교하였다. 연소온도 profile을 측정하기 위하여는 직경이 0.25 mm인 C-type 열전대(W-5%Re vs. W-26%Re; Omega Engineering Inc.)를 사용하였으며, 연소속도는 시편에 1cm의 간격으로 2개의 열전대를 삽입하여 온도를 받아들이는 시간의 차이로 계산하였다. 이때 연소시 초고온으로부터 열전대 비드를 보호하기 위하여 BN 스프레이로 코팅 하였다. 이 열전대로부터 발생한 기전력을 측정하기 위하여 IBM PC와 데이터 인식 시스템인 A/D 변환기를 사용하였다. 데이터의 smoothing은 Scovitzky와 Golay에 의한 방법으로 행하였으며, 노이즈에 대한 오차를 보정하기 위하여 광고온계(TR-630A, Minolta Camera, Ltd. Japan)를 사용하였다. 기계적 특성 연구로 소결체의 상온 쪼임강도(M.O.R)는 Instron(Instron co., model 4240)을 사용하였으며 500 Kgf 로드셀을 cross head speed 0.5 mm/min, span 거리 25 mm의 조건으로 파괴하중을 측정한 후 3점 쪼임강도를 구하였다. 경도측정은 시편을 경면연마한 후 Vickers 미소경도 시험기로 측정하였으며 압입 후 15초간 유지하였다. 5 kgf의 하중과 $40 \mu m/sec$ 의 속도조건에서 측정된 압흔의 대각선 길이를 Lee & Evans

식으로 계산하였다. 소결체의 밀도는 KSL 3114(내화벽돌의 기공률, 흡수율 및 비중측정방법)에 따라 소결시편을 100°C에서 3시간 끓인 후 부유무게(Wsus)와 포수무게(Wsat)를 재어 부피를 계산하고 시편의 건조무게(Wd)로부터 구했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성분말의 특성

Table 1은 합성분말의 각 조성에 대한 평균입자크기를 나타낸 것이다. Ti의 양이 증가 할수록 평균 입자크기는 감소 하였으며, Ti의 양이 0.4몰 이하에서는 평균 입자크기가 5 μm 이상 이었으나, 0.5몰 이상에서는 5 μm 이하이었다. 특히 0.6몰 이상에서는 3 μm정도로 매

Table 1. Average Particle Size of Powder Synthesized by SHS Microwave (unit: μm)

Composition	Average particle size
Ti _{0.2} Zr _{0.8} B ₂	5.3
Ti _{0.4} Zr _{0.6} B ₂	5.1
Ti _{0.5} Zr _{0.5} B ₂	4.5
Ti _{0.6} Zr _{0.4} B ₂	3.2
Ti _{0.8} Zr _{0.2} B ₂	2.9

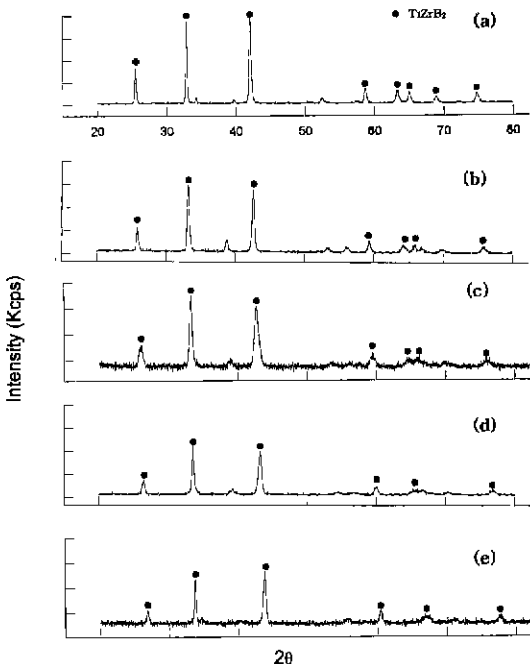


Fig. 2. XRD Patterns of TiZrB₂ powders synthesized by SHS microwave. (a) Ti_{0.2}Zr_{0.8}B₂, (b) Ti_{0.4}Zr_{0.6}B₂, (c) Ti_{0.5}Zr_{0.5}B₂, (d) Ti_{0.6}Zr_{0.4}B₂ and (e) Ti_{0.8}Zr_{0.2}B₂

우 미세하였는데 이것은 출발원료인 Ti의 입자크기가 미세한 것과 잘 일치하므로 출발원료가 미세 할수록 합성물의 입자크기도 작아지는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 Ti과 Zr의 몰비를 0.2-0.8까지 변화시키면서 합성한 합성물의 X-선 회절분석 결과이다. 각 조성에서 주상인 TiZrB₂가 주로 생성된 것을 알 수 있으며, 미반응된 Ti, Zr, B금속이나 다른 화합물은 관찰되지 않았다. Zr의 몰비가 증가함에 따라 주 피크는 2θ값이 작은 쪽으로 약간씩 shift되어 있으며, 각 피크는 약간의 강도 변화만 나타내고 있는데 이것은 원자반경이 큰 Zr(r=1.6Å)이 원자반경이 작은 Ti(r=1.46Å)의 격자자리에 치환되므로서 나타나는 것으로 생각된다. 또한 Bragg's equation 인 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 에 적용하면, X-선의 파장인 λ는 일정하므로 2θ값이 작아지면 d값이 커지는 것과 잘 일치하고 있다. 한편 Ti과 Zr은 4가의 금속원소로 B과 반응하여 생성된 TiB₂와 ZrB₂는 육방정계로 동일한 결정구조를 가지며, 두 원소간의 원자반경의 비도 8.5%로 금속원소의 고용체 형성의 한계라 알려진 15% 범위내에 들기 때문에 금속원소간의 치환이 일어나 TiZrB₂ 고용체가 합성된 것으로 생각된다.

3.2. 연소온도와 연소속도

Fig. 3는 합성시료의 미세구조를 관찰하기 위하여 각 Ti과 Zr의 몰비변화에 따라 합성한 합성물의 주사전자현미경 사진이다. 모든 조성에서 응집상과 용융상이 나타나 있고, 기공이 많이 생성되어 있는 것을 알 수 있다. Zr의 양이 많을수록 응집상이나 용융상이 많은 것은 Zr의 용융온도(2123°C)가 Ti의 용융온도(1940°C)보다 높기 때문이라고 생각된다. 또한 전 조성에서 5 μm 이하의 매우 작은 입자가 생성되어 있으며 Ti의 양이 많을수록 입자크기가 작아지는 것은 Table 1의 평균 입자크기와 잘 일치하였다.

Fig. 4은 합성 중 연소온도와 연소 속도를 조사하기 위하여 온도 profile을 행한 결과이다. Ti의 함량이 증가함에 따라 연소온도는 낮아지는 경향을 나타내고 있으며, 전 조성에서 2500°C이상의 높은 연소온도를 나타내고 있다. Ti_{0.2}Zr_{0.8}B₂ 조성의 경우에 2890°C로 최고 연소온도를 나타내었으며, Ti_{0.8}Zr_{0.2}B₂ 조성인 경우에는 2550°C로 가장 낮았다. Ti의 함량이 증가함에 따라 연소온도가 낮아지는 것은 TiB₂의 단일온도(Tad=3190K)가 ZrB₂의 단일온도(Tad=3310K)보다 낮기 때문이라고 생각된다.

Fig. 5는 각 조성에서의 연소속도를 나타낸 것으로서 Ti의 함량이 증가함에 따라 연소속도는 느려지는 것을 알 수 있으며, Ti_{0.2}Zr_{0.8}B₂ 조성에서 14.6 mm/sec로 가장 빠르게 측정되었고, Ti_{0.8}Zr_{0.2}B₂ 조성에서는 13.2 mm/sec로 가장 느린 연소속도를 나타내었다. 이것은 Fig. 4 에서와

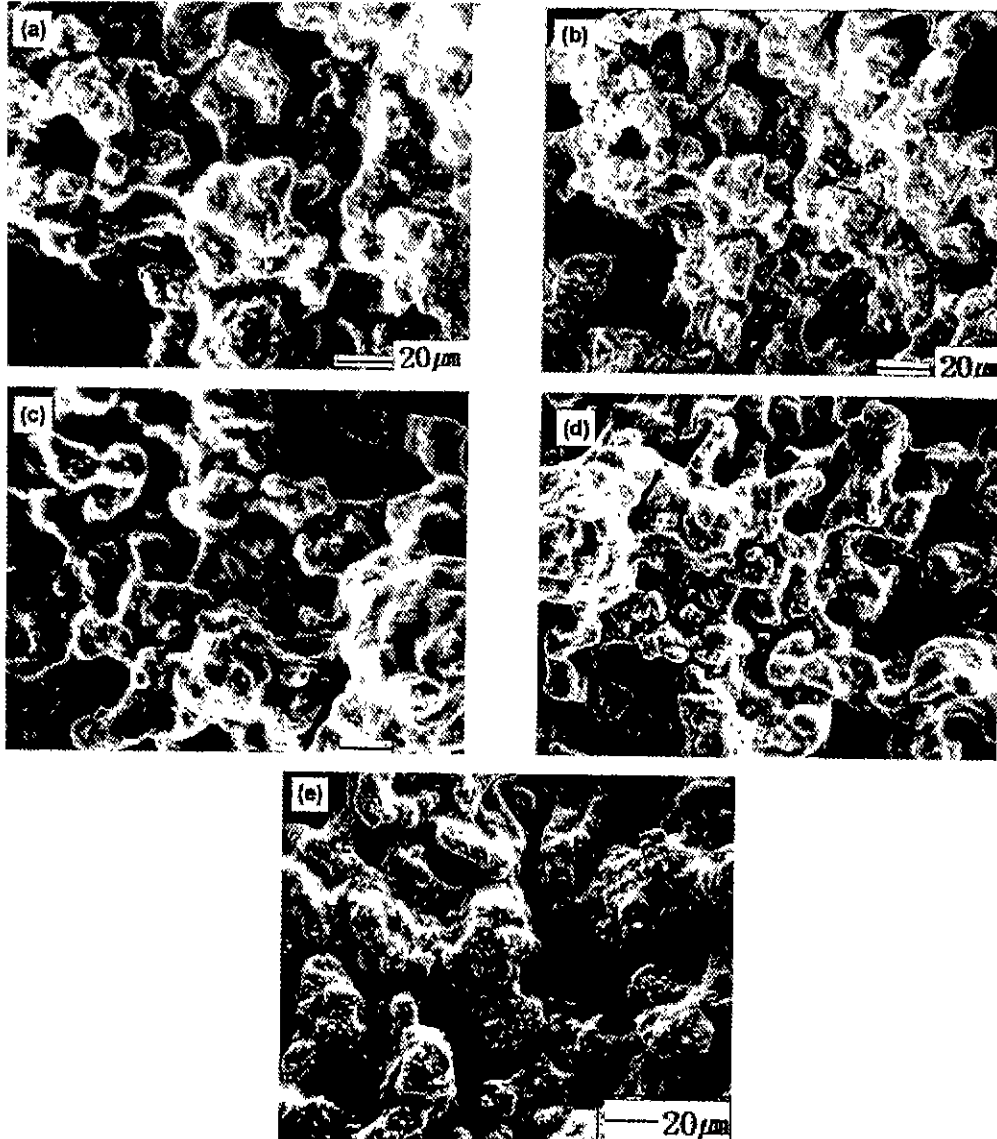


Fig. 3. SEM Photographs of TiZrB_2 massive synthesized by SHS microwave. (a) $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{B}_2$, (b) $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{B}_2$, (c) $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{B}_2$, (d) $\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{B}_2$ and (e) $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_2$

같이 Ti의 함량이 증가함에 따라 연소온도가 낮아지는 경향과 잘 일치하고 있다.

3.3. 소결특성

Fig. 6은 합성된 TiZrB_2 고용체를 270 mesh 체를 전 통시켜 소결 온도 1900°C 에서 1시간동안, 30 MPa의 압력으로 Ar분위기하에서 고온가압소결한 소결체의 X-선 회절분석결과이다. Fig. 2의 합성 X-선 회절분석결과와 비교해 볼 때 매우 다른 결과를 나타내고 있는데, 전 조성에서 TiZrB_2 고용체가 TiB_2 와 ZrB_2 로 상 분리되어 있

으며 free Zr이 나타나 있다. free Zr이 나타난 것은 TiZrB_2 고용체의 B이 Ti, Zr과 반응하여 TiB_2 와 ZrB_2 를 생성하고 여분의 Zr이 남아 나타난 것으로 생각된다. Zr이 많은 $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{B}_2$ 조성에서는 주상으로 ZrB_2 와 소량의 TiB_2 , free Zr이 나타나 있으며, Ti이 많은 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_2$ 조성에서는 주상으로 TiB_2 와 소량의 ZrB_2 , free Zr이 나타나 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 7는 1900°C 에서 1시간동안 소결한 소결체에 대한 주사전자현미경 사진이다.

ZrB_2 가 많은 조성일수록 입성장이 크게 일어났으며,

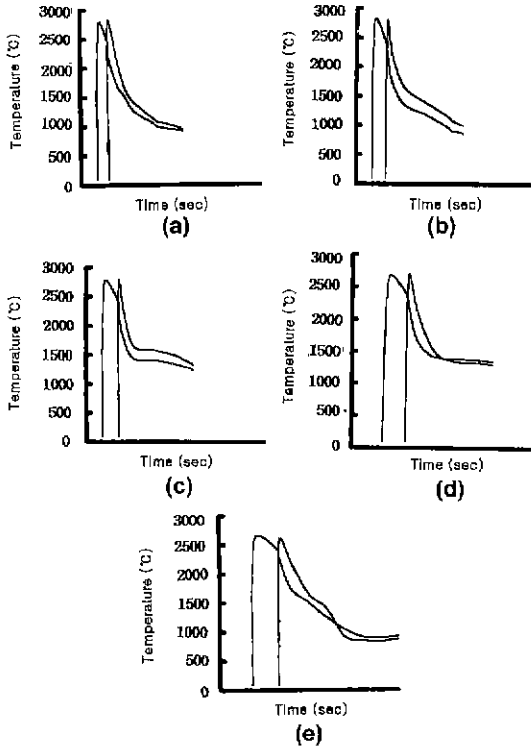


Fig. 4. Temperature profile of TiZrB₂ composite from starting materials with various composition. (a) Ti_{0.2}Zr_{0.8}B₂, (b) Ti_{0.4}Zr_{0.6}B₂, (c) Ti_{0.5}Zr_{0.5}B₂, (d) Ti_{0.6}Zr_{0.4}B₂ and (e) Ti_{0.8}Zr_{0.2}B₂.

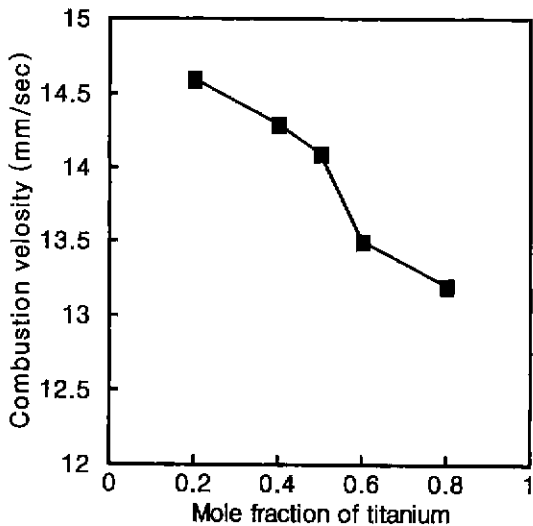


Fig. 5. Combustion velocities of TiZrB₂ composite from starting materials with various composition. (a) Ti_{0.2}Zr_{0.8}B₂, (b) Ti_{0.4}Zr_{0.6}B₂, (c) Ti_{0.5}Zr_{0.5}B₂, (d) Ti_{0.6}Zr_{0.4}B₂ and (e) Ti_{0.8}Zr_{0.2}B₂.

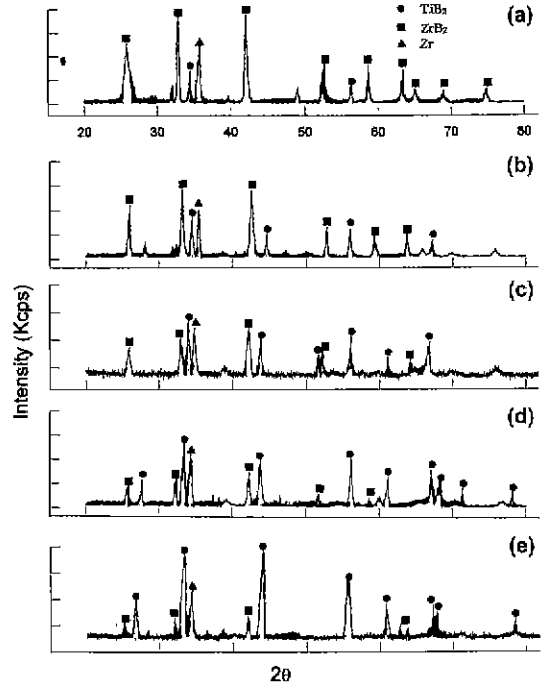


Fig. 6. XRD patterns of TiZrB₂ composite sintered at 1900°C for 1 h. (a) Ti_{0.2}Zr_{0.8}B₂, (b) Ti_{0.4}Zr_{0.6}B₂, (c) Ti_{0.5}Zr_{0.5}B₂, (d) Ti_{0.6}Zr_{0.4}B₂ and (e) Ti_{0.8}Zr_{0.2}B₂.

TiB₂가 많은 조성에서는 치밀하며 입성장도 적게 일어난 것을 알 수 있다. 흰색부분은 free Zr이고, 8 μm 이상의 큰 입자는 ZrB₂이며, 4 μm 이하의 작은 입자는 TiB₂를 나타내고 있다. Ti_{0.2}Zr_{0.8}B₂ 조성에서는 ZrB₂와 free Zr으로 인하여 입성장이크게 일어났을 뿐만 아니라 용융상과 기공이 존재하고 있으며, Ti_{0.8}Zr_{0.2}B₂ 조성에서는 TiB₂가 많이 생성되어 입성장은 줄어들면서 치밀한 조직을 형성하고 있다. 또한 TiB₂의 함량이 많은 조성일수록 ZrB₂ 입자의 크기가 감소하고 있음을 알 수 있는데 이것은 TiB₂가 ZrB₂의 입성장을 억제하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 8은 Ti의 함량변화에 따라 소결체의 상대밀도를 나타낸 그림으로서, Ti의 함량이 증가함에 따라 상대밀도가 증가하는 것을 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 Ti의 함량이 0.5몰까지는 급격한 밀도증가를 나타내었으나 그 이상에서는 완만한 증가를 나타내고 있다. Ti이 0.5몰 이상에서는 96%이상의 상대밀도를 얻을 수 있었으며, Ti이 0.8몰 조성에서는 99%의 높은 상대밀도를 나타내었다. 이것은 Ti의 함량이 많을수록 입자크기가 작은 TiB₂가 많이 생성되어 구조의 치밀화를 이루었을 뿐만 아니라 소결시 상분리 현상이 많이 일어나는 조성일수록 물질의 소결 구동력이 커지고 물질이동이 증

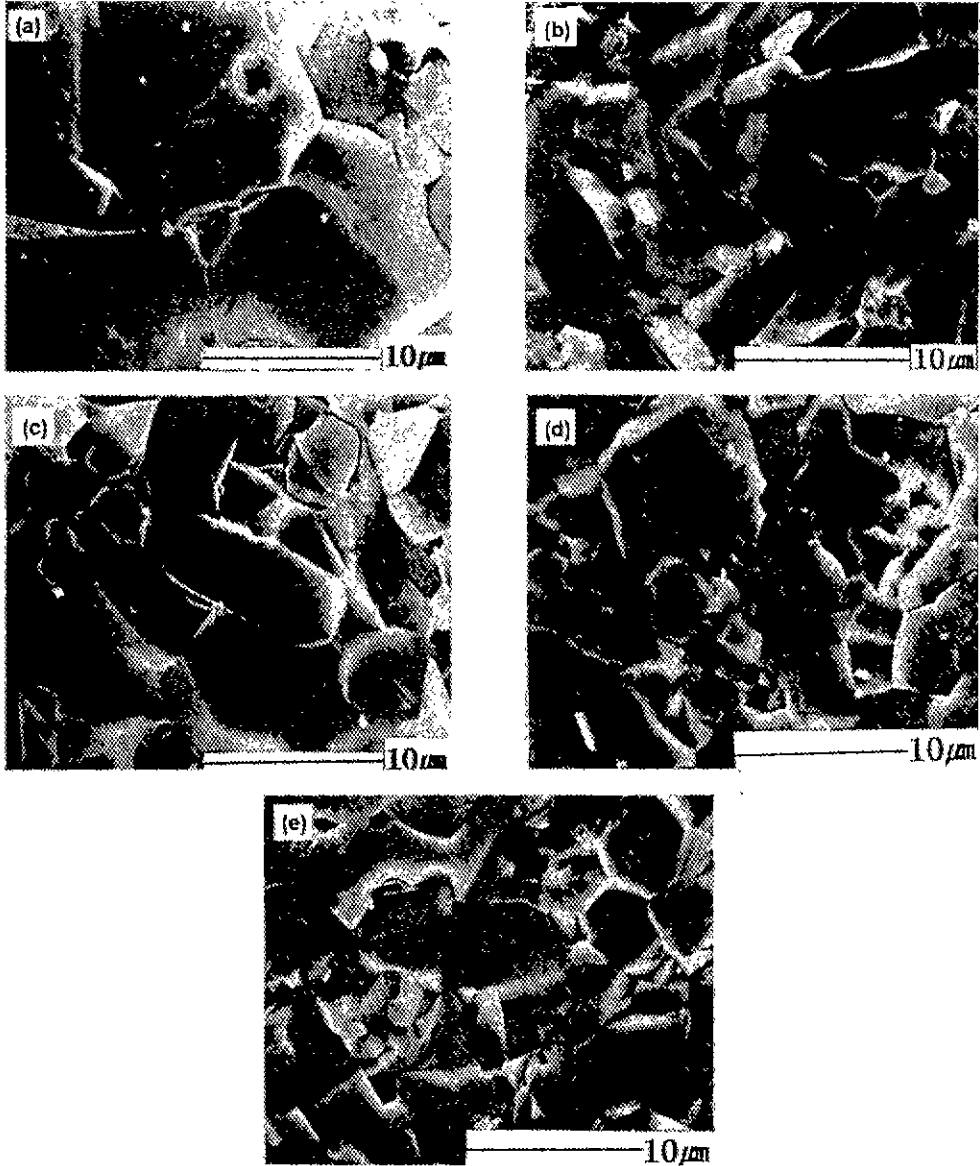


Fig. 7. SEM photographs of TiZrB_2 composite sintered at 1900°C for 1 h. (a) $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{B}_2$, (b) $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{B}_2$, (c) $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{B}_2$, (d) $\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{B}_2$ and (e) $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_2$.

가되어 구조적인 치밀화가 이루어진 것으로 생각된다.

Fig. 9은 TiZrB_2 분말을 1900°C 에서 30 MPa의 압력으로 1 hr 동안 소결한 소결체의 3점 꺾임강도를 Ti의 함량변화에 따라 나타낸 것이다. Ti의 함량이 증가함에 따라 꺾임강도 값도 증가하는 것을 알 수 있는데, $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_2$ 조성에서 680 MPa로 가장 높은 값을 나타내었다. 이것은 Fig. 6에서 설명된 바와 같이 Ti의 함량이 증가함에 따라 꺾임강도 값이 큰 TiB_2 의 양이 증가하기 때문이라고 생각된다.

요업학회지

Fig. 10는 1900°C 에서 소결한 소결체의 Ti 함량변화에 따른 경도 값을 나타내었다. 여기에서 Ti 함량이 증가함에 따라 경도값은 거의 직선적으로 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 일반적으로 경도는 밀도가 크고 입자 크기는 작을수록 큰 값을 얻을 수 있다고 알려져 있는데 Fig. 7과 Fig. 8에서 보는바와 같이 Ti의 함량이 증가함에 따라 입자크기는 감소하고, 밀도 값은 커지는 것파 잘 일치하며, $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{B}_2$ 조성에서 2450 kg/mm^2 의 가장 높은 값을 얻었다.

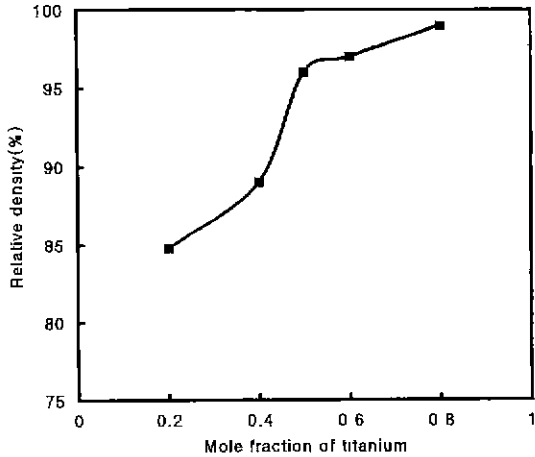


Fig. 8. Relative densities of TiZrB₂ composite sintered at 1900°C for 1 h. (a) Ti_{0.2}Zr_{0.8}B₂, (b) Ti_{0.4}Zr_{0.6}B₂, (c) Ti_{0.5}Zr_{0.5}B₂, (d) Ti_{0.6}Zr_{0.4}B₂ and (e) Ti_{0.8}Zr_{0.2}B₂.

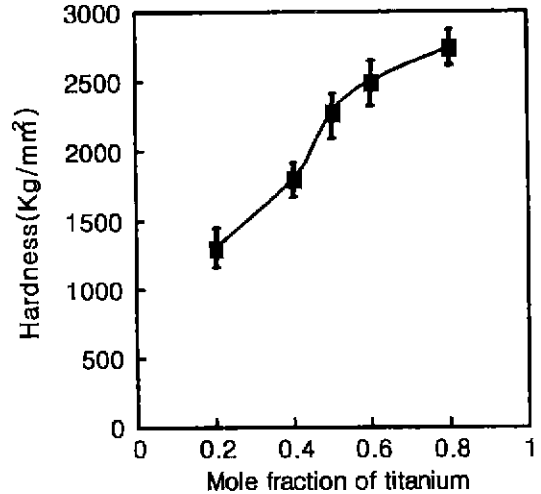


Fig. 10. Vicker's hardness of TiZrB₂ composite sintered at 1900°C for 1 h.

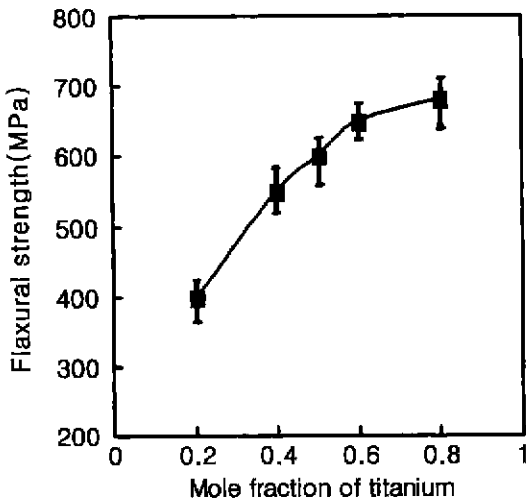


Fig. 9. Flexural strengths of TiZrB₂ composite sintered at 1900°C for 1 h.

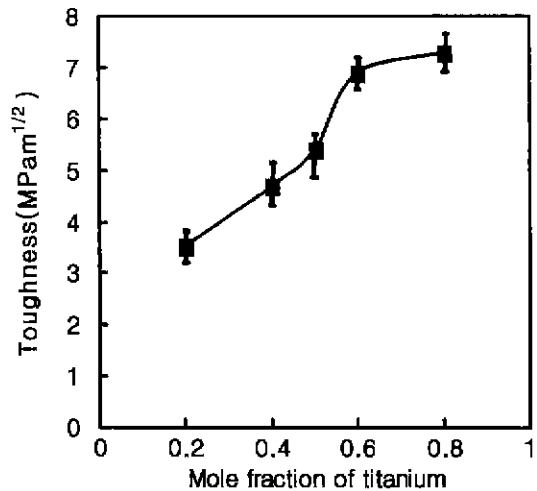


Fig. 11. Fracture toughness of TiZrB₂ composite sintered at 1900°C for 1 h.

Fig. 11은 1900°C에서 소결한 소결체의 파괴인성 값을 나타낸 것으로 Ti의 함량이 증가함에 따라 파괴인성 값도 증가하는 것을 알 수 있다. Faber 등은 균열이 제 2상 입자 주위의 경계면을 따라 전파 한 후 다시 처음의 진행방향으로 전파되므로 이때 균열전파의 구동력이 감소되어 인성이 증가한다고 하였다. 따라서 Fig. 7의 그림에서 Ti의 함량이 증가함에 따라 입자크기는 감소하는 것과 같이, Ti_{0.8}Zr_{0.2}B₂ 조성에서는 4 μm 이하의 많은 작은 입자들이 분포되어 crack deflection의 수가 증가되어 파괴인성이 큰 반면에, Ti_{0.2}Zr_{0.8}B₂ 조성에서는 10

μm 이상의 큰 입자들 때문에 균열전파의 구동력을 감소시키지 못해 crack deflection이 적어 파괴인성이 작다고 생각된다.

4. 결 론

빠르고, 공정이 단순하여 경제적이며, 고순도 생성물을 얻을 수 있는 SHS마이크로파로 TiZrB₂고용체를 합성하고, 1900°C의 소결 온도에서 1시간, 30 MPa의 압력으로 고온가압소결하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SHS마이크로파를 이용하여 티타늄, 지르코늄과

보론분말을 혼합하여 모든 조성에서 TiZrB₂ 고용체를 합성하였다.

2. TiZrB₂ 고용체 분말의 소결체는 모든 조성에서 TiB₂, ZrB₂로 상분리가 일어나 복합체를 형성하였다. Ti_{0.2}Zr_{0.8}B₂ 조성에서는 ZrB₂가 주상이었으며, Ti_{0.8}Zr_{0.2}B₂ 조성에서는 TiB₂가 주상이었다.

3. 합성된 TiZrB₂ 고용체분말은 2-5 μm로 매우 미세하였으며, Ti의 몰비가 증가 할수록 입자크기는 미세하였다.

4. 온도 profile 결과 Ti_{0.2}Zr_{0.8}B₂ 조성에서 연소속도는 14.6 mm/sec로 가장 빨랐고 연소온도는 2890°C로 가장 높은 값을 나타내었다.

5. Ti_{0.8}Zr_{0.2}B₂ 조성에서 상대밀도, 꺾임강도, 파괴인성, 경도는 각각 99%, 680 MPa, 7.3 MPa^{1/2}과 2750 Kg/mm²로 매우 우수한 기계적 특성값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 97년도 한국과학재단 핵심전문연구(과제번호; 971-0801-004-1) 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Torizuka S., Harada J., Yamamoto H., Nishio H. and others. "Effects of SiC Addition on the Mechanical Properties and Sinterability of TiB₂ (2mol%Y₂O₃-ZrO₂) Composite," *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**(5), 691-696 (1992).
2. V. M. Anishchuk and N. N. Dorozhkin, "Electronic Structure of TiB₂ and ZrB₂," *Phys. Syst. Sol.(b)* **160**, 173-176 (1990).
3. Moriyama M. and Aoki H., "Fabrication and Mechanical Properties of TiB₂-TiNxCy Composites by Reaction Sintering of B₄C and TiN Powders," *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**(4), 333-339 (1996).
4. Hideaki Itoh, Yuji Tsunekawa, Shin-ichi Tago and Hiroyasu Iwahara, "Synthesis and Sinterability of Composite Powder of the TiB₂-B₄C System," *J. Alloy and Compound*, **191**, 191-195 (1993).
5. Sasaki G., Suga T., Yanai T., Suganuma K. and others. "Microstructure of B₄C-TiB₂ Composite Fabricated by Reaction Sintering of B₄C and TiC," *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**(4), 321-325 (1994).
6. Matsushita J., Nagashima H. and Saito H., "Sintering Behaviour of TiB₂ with C₃N₂ Additive," *J. Ceram. Soc. Japan*, **98**(5), 439-443 (1990).
7. Woo S.K., Kim C.H. and Kang E.S., "Fabrication and Microstructure Evaluation of ZrB₂/ZrC/Zr Composites by Liquid Infiltration," *J. Mater. Sci.*, **29**(20), 5309-5315 (1994).
8. Matsushita J. and Sano A., "Sinterability of TiB₂ Ceramics Containing Cr and C as the Sintering Aids," *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**(4), 593-595 (1992).
9. Hayashi S., Kobayashi Y. and Saito H., "TiB₂-B₄C Composites Pressureless-Sintered Using Ni and C as Densification Aids," *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**(2), 154-158 (1993).
10. Axelbaum RL, Dufaux DP, Frey CA, Kelton KF and others, "Gas-phase Combustion Synthesis of Titanium Boride(TiB₂) Nanocrystallites," *J. Mater Resea.*, **11**(4), 948-954 (1996).
11. Hoke DA, Kim DK, Lasalvia JC and Meyers MA., "Combustion Synthesis Dynamic Densification of a TiB₂-SiC Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(1), 17-182 (1996).
12. Itoh H., Sugiure K. and Iwahara H., "Oxidation Resistance of Sintered TiB₂-B₄C Composites," *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**(9), 949-953 (1995).
13. Kobayashi K., Sano H., Maeda K. and Uchiyama Y., "Oxidation Behaviour of Graphite B₄C/SiC/ZrB₂ Composite in Dry and Moistatmospheres," *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**(4), 398-403(1992).
14. Kobayashi H., Katoh M., Kamiyama Y. and Mitamura T., "Preparation of ZrB₂ Fine Powders Using Thermite Method by Reduction Mg," *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**(2), 172-177 (1992).
15. Su K. and Sneddon LG., "Polymer-Precursor Routes to Metal Boride Synthesis of TiB₂ and ZrB₂," *Chemistry of Materials*, **3**(1), 10-12 (1991).
16. Jimbou R., Suzuki Y. and Takahashi K., "Effect of Dispersion of ZrB₂ on Resistivity of SiC-ZrB₂ Electroconductive Ceramic Composites," *J. Ceram. Soc. Japan*, **98**(2), 225-230 (1990).
17. Morris DG, and Morris MA., "Mechanical Properties of Real-ZrB₂ Alloys Prepared by Rapid Solidification," *Acta Metallurgica ET Material*, **39**(8), 1771-1779 (1991).
18. Su K. and Sneddon LG., "A Polymer Precursor Route to Metal Boride," *Chemistry of Materials*, **5**(11), 1659-1668 (1993).