

## SHS 법에 의한 $TiB_2$ -W 복합재료 제조에 대한 연구

이형복 · 감석원 · 이재원 · 박원석  
명지대학교 무기재료공학과  
(2000년 6월 13일 접수)

### Fabrication of $TiB_2$ -W Composite by SHS Method

Hyung-Bock Lee, Seok-Won Gang, Jae-Won Lee and Won-Seok Park

Dept. of Inog. Mater. Eng., Myong-Ji Univ., Yongin, 449-728, Korea

(Received June 13, 2000)

#### 초 록

합성과 동시에 소결이 이루어지는 HPCS법을 이용하여  $TiB_2$ -W 복합체를 텅스텐의 함량 변화에 따라 제조하여 이 복합체의 미세구조 및 기계적 물성에 대하여 연구하였다. 이 연구 결과, 텅스텐의 함량증가에 따라 삼성분 붕화 화합물인  $TiWB_2$ 의 상이 증가하였으며, 이 상의 증가에 따라 기계적 물성이 향상되었다. 60 MPa의 압력과 1300°C, 3000 A에서 소결한  $TiB_2$ -30vol% W 복합체에서 상대밀도, 강도, 경도 값은 각각 97.2%, 411.5 MPa, 22.36 GPa로 가장 우수한 물성을 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

The microstructure and mechanical properties of  $TiB_2$ -W composites which were prepared by HPCS method, known as a novel process with simultaneous synthesis and sintering were investigated. With increasing tungsten contents, the formation of a ternary boride compound,  $TiWB_2$ , and the improvement of mechanical properties increased with amount of  $TiWB_2$ .  $TiB_2$  composite with 30 vol% W had the highest values in the physical properties. The Relative density, flexural strength and hardness of  $TiB_2$ -30vol%W composite sintered at 1300°C, 3000 A under the pressure of 60 MPa were 97.2%, 411.5 MPa and 22.36 GPa, respectively.

**Key words :** HPCS method, Ternary boride compound  $TiWB_2$ ,  $TiB_2$ -W composite

#### 1. 서 론

붕화물계 세라믹스 중  $TiB_2$ 는 높은 강도, 탄성계수, 고온에서의 안정성이 뛰어나고 내마모성, 내부식성이 우수하기 때문에<sup>1)</sup> 절삭공구, 방탄재료, 항공 재료로서 사용이 기대되어 지고 있다.<sup>2-6)</sup> 또한 낮은 전기비저항으로 전기 전도성이 좋아 전자재료로서 저항체 등으로 사용되고 있다.<sup>7)</sup> 그러나,  $TiB_2$ 는 좋은 물성에도 불구하고 강한 공유결합과 자체확산 계수가 낮으며, 열팽창계수의 이방성으로 인하여 소결이 어렵기 때문에 지금까지 Al, Ni, Fe, Co 그리고 Cr 등과 같은 전이금속을  $TiB_2$  소결시 결합제로 사용하여 개선하기도 하였다.<sup>8-12)</sup> Munir 등은 SHS법을 이용하여  $TiB_2$ -Al composite을 합성하여<sup>13,14)</sup> 치밀한 소결체를 얻었다고 보고하고 있으며 Wang등은 TiAl 고용체에 보론을 첨가하여 TiAlB<sub>2</sub>의 고용체를 형성시켜 치밀화 하였다.<sup>15)</sup> 그러나, 열간 가압 소결의 경우에는 1800°C 이상의 고온이 요구되고 상압 소결의 경우 2000°C의 높은 온도가 필요하기 때문에 공정이 복잡하고 에너지 소모가 많은 단점이 있다.<sup>16,17)</sup> 본 연구에서는 이와같은 문제를 개선하기 위하여 SHS법에 압력을 가하여 합성과 동시에 소결이 이루어지는 HPCS (High-Pressure

self-Combustion Sintering) 법을 사용하여 합성시 발생하는 발열반응 열을 소결에 이용함으로써 외부의 추가적인 가열 없이 소결을 이루는 방법을 선택하였다. SHS 법은 에너지를 절약할수 있으며 제조 공정이 단순하며 고온에서 불순물이 휘발되어 고순도의 생성품을 얻을 수 있는 장점이 있다.<sup>18,19)</sup> 그러나, 아직까지 SHS법에 의한  $TiB_2$ -W 복합체 제조에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서, 본 연구에서는  $TiB_2$ -W 복합체를 제조하기 위하여 티타늄과 보론을 화학양론적으로 혼합하고, 텅스텐 함량을 변화시키면서 합성과 동시에 소결되는 HPCS 공정을 이용하여 높은 온도에서 반응하여 생성되는 새로운 상을 알아보고, 이 상들이 기계적 물성에 미치는 영향을 연구하였다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1. 시편제조

출발 물질로 금속 티타늄 분말 (Osaka Titanium Co. 순도 = 99.0%, -325 mesh)와 보론 분말 (Aldrich Chemical Co. 순도 = 95.0%, -350 mesh)와 금속 텅스텐 분말 (Cerac Co. 순도 = 99.0%, -325 mesh)를 사용하였다. 이 분말을 텅

스텐의 함량변화(5~30 vol%)에 따라 각각 평량하여 노르말 핵산을 이용하여 24시간 동안 텅스텐 볼을 사용하여 습식혼합하였다. 이 혼합된 분말을 건조기에 넣고 24시간 동안 완전 건조시켜 시료로 사용하였다.

2.2. 복합체의 제조

티타늄과 브론 분말을 TiB<sub>2</sub> 정량비가 되게 혼합하고, 여기에 텅스텐 함량을 변화시키면서 ball milling 한 후 혼합 분말을 조성별로 7 g씩 채취하여 그라파이트 몰드에 넣어 50 kg/cm<sup>2</sup>로 pre-form 한 후 Fig. 1의 HPCS의 반응기에 넣고 진공 분위기(10<sup>-3</sup> torr) 상태에서 60 MPa의 압력과 3,000 A의 전류를 흘려주어 그라파이트 몰드 표면온도가 1,300°C에 이를 때까지 통전시켜 복합체를 제조하였다. Fig. 2는 본 실험의 개략적인 공정도이다.

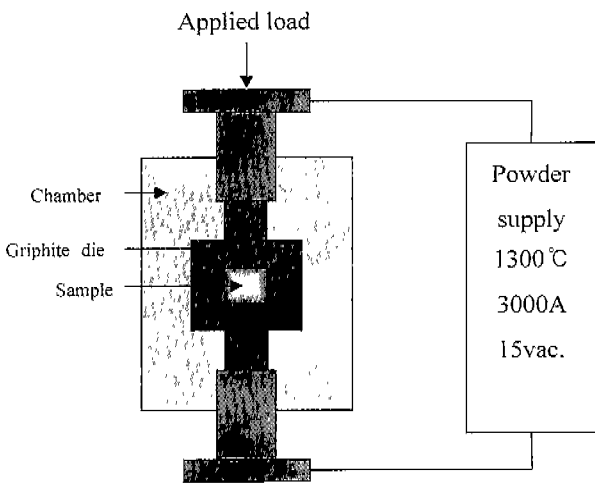


Fig. 1. Overview and Schematic diagram of HPCS process.

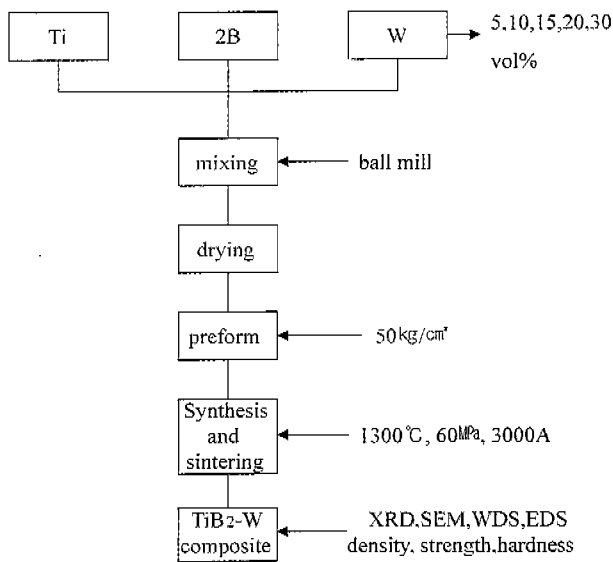


Fig. 2. Flow chart of experimental procedure.

2.3. 물성 측정 및 미세구조 관찰

HPCS 공정으로 합성과 동시에 소결된 TiB<sub>2</sub>-W 복합체의 생성된 상을 조사하기 위하여 X-선 회절 분석기(Shimadzu Co. model XD-DI, Cu Kα)로 분석하였으며 각 조성의 미세구조와 입자 형태를 알아보기 위하여 주사 전자 현미경(Philips Co. model 515)으로 관찰하였다. 또한, 미세구조 사진에서 나타난 생성된 상을 조사하기 위하여 WDS와 EDS(JEOL Ltd. JXA-8400)를 이용하여 부분적으로 정량적인 분석을 하였다. 소결체의 밀도는 KSL 3114(내화벽돌의 기공율, 흡수율 및 비중 측정 방법)에 따라 소결 시편을 100°C에서 3시간 끓인 후 부유무게와 포수무게를 재어 부피를 계산하고 시편의 건조무게로부터 구하였고 복합체의 상대밀도는 부피비중을 이론밀도로 나누어 구하였다.

복합체의 꺾임강도는 Instron(Instron Co. model 4204)을 이용하여 cross head speed 0.5 mm/min, 지그 거리 15 mm의 조건으로 파괴하중을 구한 뒤 3점 꺾임 강도를 구하였다. 또한, 경도는 미커스 마이크로 하드니스법으로 측정하였으며 하중 10 kgf, load time 10sec, loading speed 50 μm/sec의 조건으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 SHS법으로 합성한 TiB<sub>2</sub>-W 분말에 대한 X-ray 회절 분석 결과이다. 주상으로 TiB<sub>2</sub>와 WB 화합물의 상이 나타나는 것을 보여주고 있다. 합성 분말의 X-ray 회절 분석 결과 TiWB<sub>2</sub>와 같은 삼성분 봉화화합물은 검출되지 않았는데 이것은 SHS법으로 합성하였을 때 합성시간이 수초

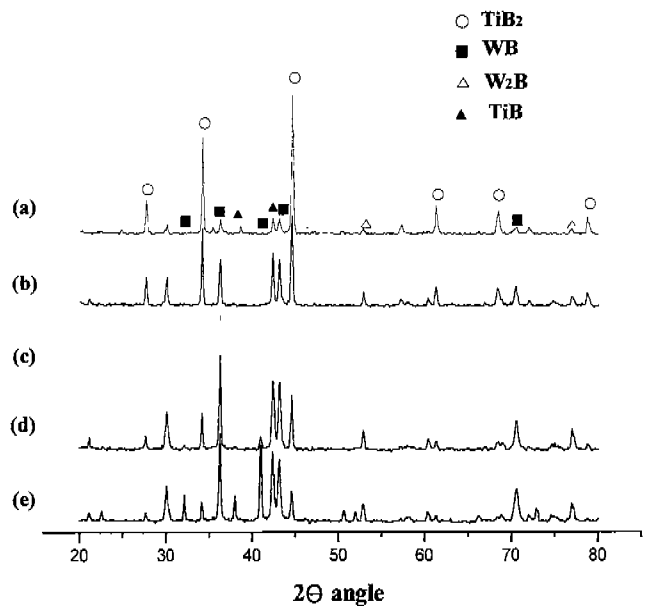


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiB<sub>2</sub>-W powders synthesized; (a) TiB<sub>2</sub>-5 vol%W, (b) TiB<sub>2</sub>-10 vol%W, (c) TiB<sub>2</sub>-15 vol%W, (d) TiB<sub>2</sub>-20 vol%W and (e) TiB<sub>2</sub>-30 vol%W.

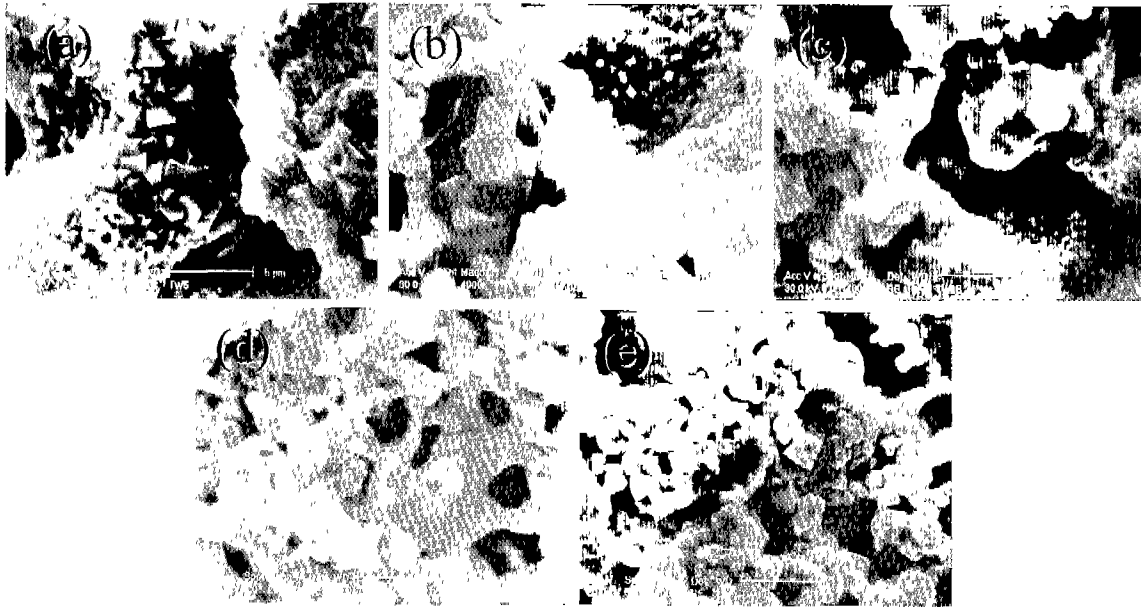


Fig. 4. SEM photographs of TiB<sub>2</sub>-W composites synthesized; (a) TiB<sub>2</sub>-5 vol%W, (b) TiB<sub>2</sub>-10 vol%W, (c) TiB<sub>2</sub>-15 vol%W, (d) TiB<sub>2</sub>-20 vol%W and (e) TiB<sub>2</sub>-30 vol%W.

내에 끝나기 때문에 텅스텐이 TiB<sub>2</sub>내로 확산되어 들어가지 못하고 보론과 반응하여 텅스텐 보라이드계의 화합물이 생성된 것으로 생각된다. 텅스텐 함량이 증가됨에 따라 TiB<sub>2</sub>의 상과 WB의 피크 강도가 증가되고 있고 TiB<sub>2</sub>의 피크 강도는 점차 감소하고 있음을 보여주고 있는데, 이것은 텅스텐 함량이 증가함에 따라 텅스텐이 보론과 반응하여 WB의 생성물이 많아지기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 SHS법으로 합성한 TiB<sub>2</sub>-W의 grog 상태의 SEM 사진이다. 텅스텐 함량이 증가됨에 따라 합성된 입자의 크기는 출발원료보다 매우 작아졌음을 보여주고 있다. 이것은 SHS 합성 과정에서 연소파가 진행할 때 Ti와 W 속으로 B 입자가 빠르게 확산되어 TiB<sub>2</sub>, TiB, WB 그리고, W<sub>2</sub>B의 핵이 생성된후 급격히 냉각되어 입성장을 이루지 못했기 때문으로 생각된다.

Table 1은 TiB<sub>2</sub>-W 복합체 제조시 HPCS법에서 반응기의 그라파이트 몰드의 온도가 1300°C에 도달까지 텅스텐 함량에 따른 시편 제조 공정 시간을 나타낸 것이다. 텅스텐 함량이 증가할수록 제조 시간이 길어지고 있는데 이것은 W<sub>2</sub>B의 단열온도(W<sub>2</sub>B = 1400 K)가 TiB<sub>2</sub>의 단열온도 (TiB<sub>2</sub> = 3190 K)보다 낮기 때문이라고 생각된다.

Fig. 5는 HPCS법으로 제조한 TiB<sub>2</sub>-W 복합체의 상대밀도를 측정된 결과이다. 텅스텐의 함량이 증가함에 따라 상대

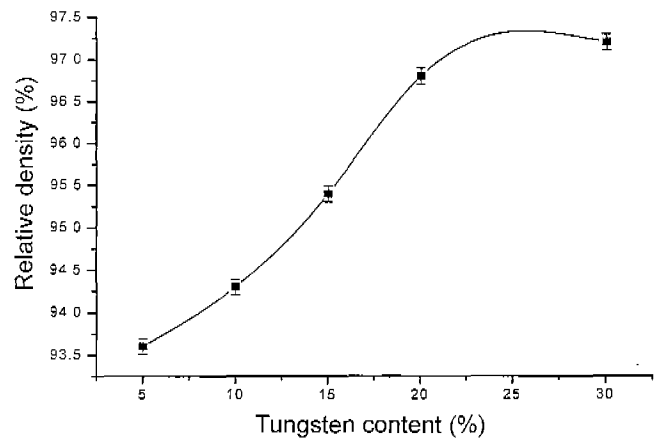


Fig. 5. Relative density of TiB<sub>2</sub>-W composites sintered by HPCS; (a) TiB<sub>2</sub>-5 vol%W, (b) TiB<sub>2</sub>-10 vol%W, (c) TiB<sub>2</sub>-15 vol%W, (d) TiB<sub>2</sub>-20 vol%W and (e) TiB<sub>2</sub>-30 vol%W.

밀도 값도 증가하고 있는데 5~30 vol%의 범위에서 93.5~97.2%의 값을 얻을 수 있었다. 이와같은 상대밀도 값은 HPCS 공정의 압력이 60 MPa로 낮고, 소결시간이 짧은 뿐만 아니라 금속 텅스텐이 보론과 반응하여 W<sub>2</sub>B와 같은 텅스텐 붕화물을 형성하였기 때문에 TiB<sub>2</sub>와의 소결성이 낮아 치밀화를 이루지 못한 것으로 생각된다.

Fig. 6은 HPCS법에 의해 소결한 TiB<sub>2</sub>-W 복합체의 X-ray 회절 분석 결과이다. 소결체 내에는 TiB<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>B와 삼성분 붕화 화합물인 TiWB<sub>2</sub>와 같은 텅스텐 보라이드계 화합물들이 나타나고 있다. TiWB<sub>2</sub>의 강도는 다른 상의 강도보다 더 강하게 나타나고 있으며 텅스텐 함량이 증가함에 따

Table 1. Changes Applied Time of TiB<sub>2</sub>-W Composite with Various W Contents

Addition of W (vol%)	5	10	15	20	30
Time (sec)	147	156	163	172	187

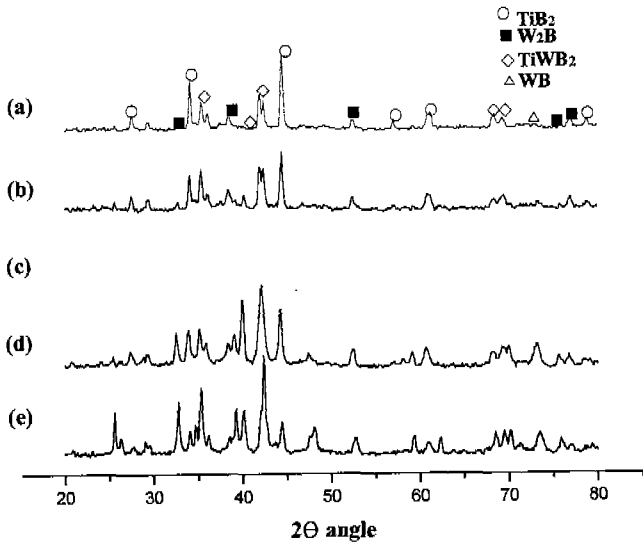


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of  $TiB_2$ -W composites sintered by HPCS; (a)  $TiB_2$ -5 vol%W, (b)  $TiB_2$ -10 vol%W, (c)  $TiB_2$ -15 vol%W, (d)  $TiB_2$ -20 vol%W and (e)  $TiB_2$ -30 vol%W.

라 증가하고 있음을 보여주고 있다. 반면  $TiB_2$ 의 피크 강도는 텅스텐의 함량증가에 따라 상당히 감소하였음을 보여주고 있다. 삼성분 붕화 화합물인  $TiWB_2$  상을 확인하기 위하여 Fig. 7과 8의 EDS 및 WDS로 분석한 결과  $TiWB_2$ 로 확인되었으며 이 상은 넓은 조성 범위에 걸쳐 형성되어 있음을 보여주고 있다.

Fig. 7과 8은 HPCS법으로 소결된  $TiB_2$ -15 vol% W 복합체에 대한 EDS, WDS 결과를 나타내고 있다. (A)의 검은색 부분을 분석한 결과 주로 티타늄이 검출되었으며 보론 함유량을 알아보기 위한 Fig. 8의 WDS한 결과와 미루어 볼 때  $TiB_2$ 의 상으로 생각되고 있다. (B)의 칙상으로 발달한 회색을 나타낸 부분의 경우에는 티타늄과 텅스텐이 나타나고 있는데 WDS 결과와 비교해볼 때 Ti-rich  $TiWB_2$ 의 상으로 생각된다. (C)의 밝게 보이는 부분들은 텅스텐이 대부분 검출되었고 티타늄도 소량 검출되었다. 이것을 보론 함유량과 비교해볼 때  $W_2B$ 나 W-rich  $TiWB_2$ 와 같은 텅스텐 보라이드계 화합물로 추측되고 있다. 이것은 다른 조성에서도 비슷하게 나타나고 있는데 텅스텐 함량이 적은 조성에서는 Ti-rich  $TiWB_2$ 의 상이 나타나고 W함량이 많은 조성에서는 W-rich  $TiWB_2$ 의 상으로 존재하고 있다고 생각된다. 이로 미루어 볼 때 HPCS 공정 과정에서 보론은 티타늄이나 텅스텐과 반응하여 붕화 화합물을 형성한 것으로 생각된다.

Fig. 9는 HPCS법에 의해 소결된  $TiB_2$ -W 복합체의 파단면에 대한 SEM 사진이다. EDS와 WDS로 분석한 결과 전체적으로 텅스텐의 함량이 증가함에 따라 조대한  $TiB_2$ 상은 감소하고 칙상이 발달하고 있으며 삼성분 붕화 화합물로 보

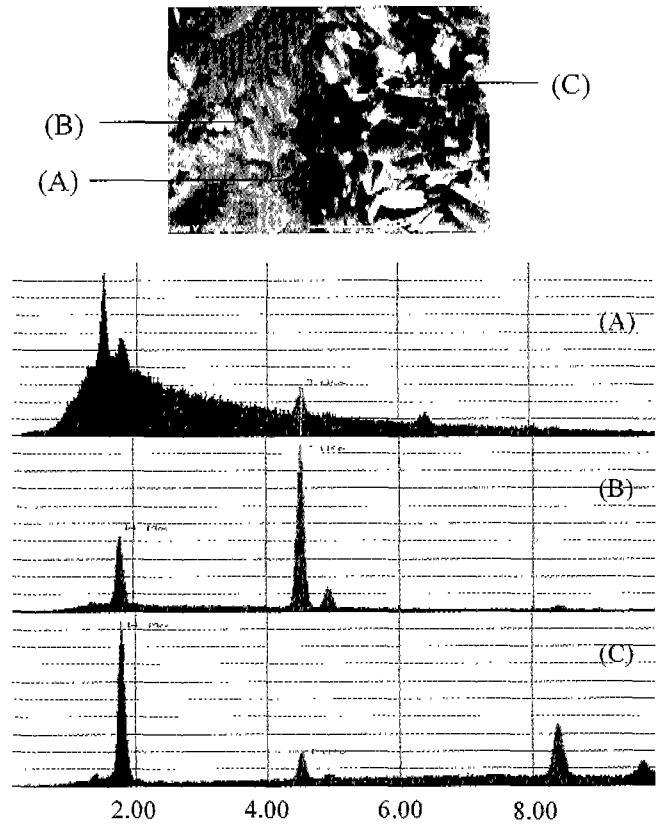


Fig. 7. EDS patterns of  $TiB_2$ -15 vol%W composites sintered by HPCS.

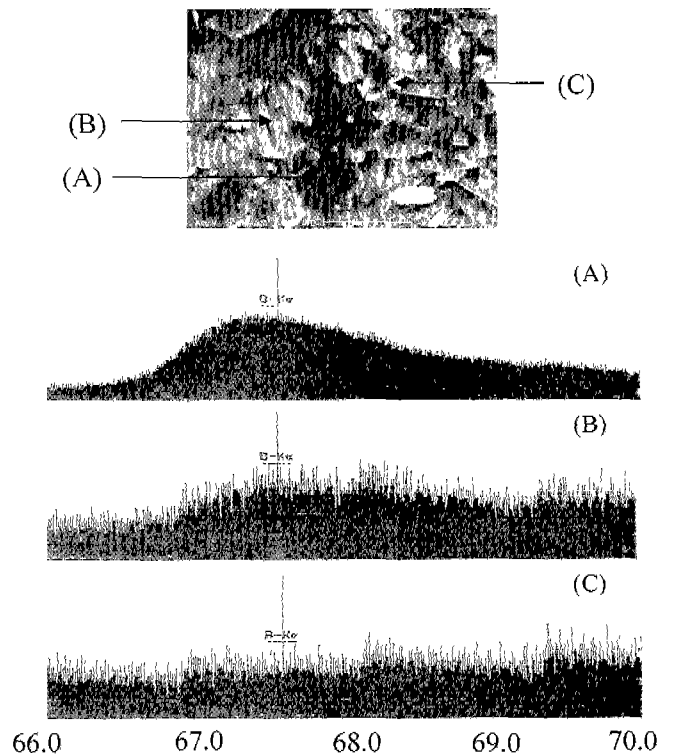


Fig. 8. WDS patterns of  $TiB_2$ -15 vol%W composites sintered by HPCS.

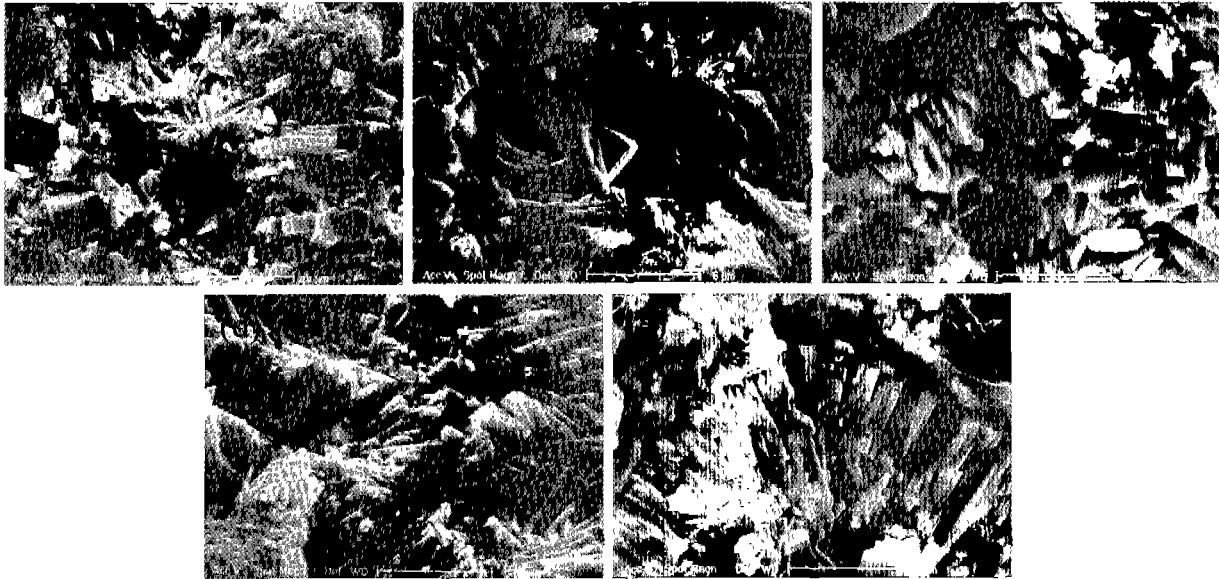


Fig. 9. SEM photographs of TiB<sub>2</sub>-W composites sintered by HPCS; (a) TiB<sub>2</sub>-5 vol%W, (b) TiB<sub>2</sub>-10 vol%W, (c) TiB<sub>2</sub>-15 vol%W, (d) TiB<sub>2</sub>-20 vol%W and (e) TiB<sub>2</sub>-30 vol%W.

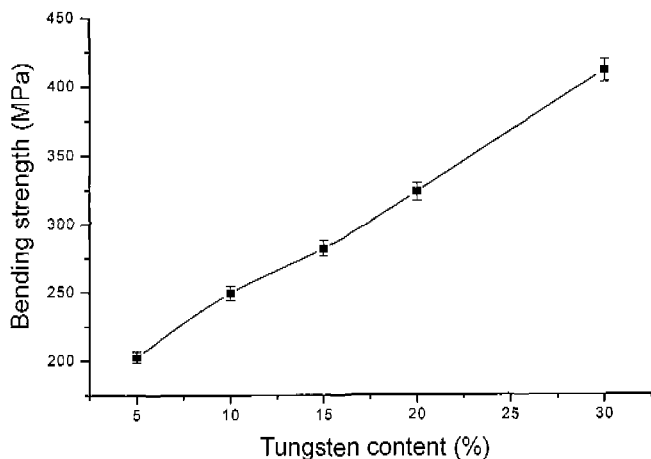


Fig. 10. Bending strength of TiB<sub>2</sub>-W composites sintered by HPCS; (a) TiB<sub>2</sub>-5 vol%W, (b) TiB<sub>2</sub>-10 vol%W, (c) TiB<sub>2</sub>-15 vol%W, (d) TiB<sub>2</sub>-20 vol%W and (e) TiB<sub>2</sub>-30 vol%W.

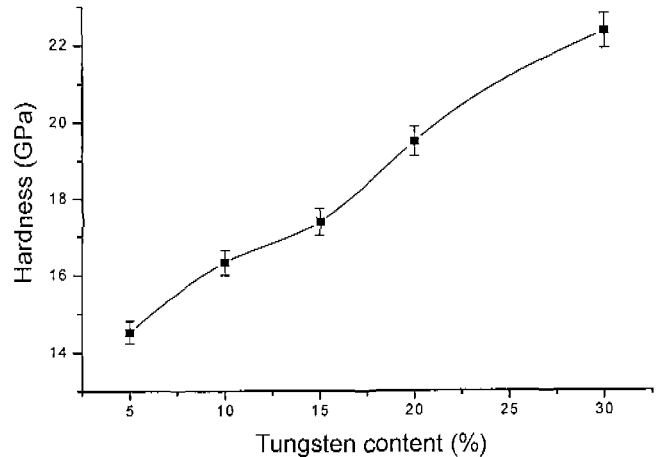


Fig. 11. Vickers hardness of TiB<sub>2</sub>-W composites sintered by HPCS; (a) TiB<sub>2</sub>-5 vol%W, (b) TiB<sub>2</sub>-10 vol%W, (c) TiB<sub>2</sub>-15 vol%W, (d) TiB<sub>2</sub>-20 vol%W and (e) TiB<sub>2</sub>-30 vol%W.

이는 침상 입자들이 점차 증가하고 있음을 보여주고 있다. 또한 이런 침상들과 작은 입자들이 TiB<sub>2</sub>와 함께 치밀화를 이루고 있음을 알 수 있다. Fig. 4의 합성분말 SEM 사진과 비교할 때 상당히 큰 입성장이 일어났음을 알 수 있었다.

Fig. 10은 텅스텐 함량에 따른 복합체의 꺾임강도를 나타내고 있다. 텅스텐 함량이 증가할수록 꺾임강도 값도 증가하고 있는데 W 함유량이 30 vol% 조성에서 411.5 MPa로 다른 조성에 비해 우수하게 나타났다. 이것은 텅스텐 함량이 증가할수록 삼성분 분화 화합물인 TiWB<sub>2</sub>의 부피 분율이 증가하여 강도값이 증가한다는 Akira<sup>20)</sup> 등의 연구와 잘 일치하고 있다. Fig. 11은 TiB<sub>2</sub>-W 복합체의 경도를 측정하

결과이다. 경도값도 텅스텐의 함량이 증가할수록 증가되고 있으며 텅스텐이 30 vol% 첨가되었을 때 22.36 GPa로 가장 높게 나타났다. 이것은 TiWB<sub>2</sub>상의 비커스 경도값이 33 GPa로 다른 분화물과 비교하여 가장 높기 때문에 TiWB<sub>2</sub>가 많을수록 높은 값을 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

SHS법에 압력을 동시에 가하여 합성과 동시에 소결이 이루어지는 HPCS법을 이용하여 W의 함량 변화에 따라 60 Mpa의 압력과 3000 A의 전류를 통전시켜 TiB<sub>2</sub>-W 복합체를 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X-ray 회절분석, EDS, WDS 분석 결과 W함량이 10 vol% 이하에서는  $TiB_2$ 가 주상이었고, 텅스텐 함량이 증가함에 따라  $TiWB_2$ ,  $W_2B$  상이 증가하였지만 미 반응된 텅스텐은 검출되지 않았다.

2. 삼성분 붕화 화합물인  $TiWB_2$ 가 증가할수록 기계적물성도 증가하였으며 텅스텐이 30 vol%일 때 상대밀도, 강도 및 경도는 각각 97.2%, 411.5 MPa, 22.36 GPa로 가장 우수하였다.

### 감사의 글

본 연구는 1998년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, "Self-Propagated High-Temperature Synthesis of Refractory Inorganic Compound," *Acad. Sci. USSR Chem. Phys.*, **204**, 306-69 (1971).
2. M. Ouabdesselam and Z. A. Munir, "The Sintering of Combustion Synthesized Titanium Diboride," *J. Mater.*, **22**, 1799-807 (1987).
3. M. L. Wilkins, "Use of Boron Compounds in Lightweight Armor," pp. 633-48 in *Boron and Refractory Borides*, Ed. by Y. L. Matkovich, Springer-Verlag, New York, 1977.
4. E. S. Kang, D. I. Chung and Y. K. Paek, "The Effects of Sintering Aids on the Sintering Behavior of  $TiB_2$ -Based Ceramics," *Ceramic Armor Material Conference*, 25-44 (1990).
5. F. W. Vahldiek, "Electrical Resistivity, Elastic Modulus, and Debye Temperature of Titanium Diboride," *J. Less-Common Met.*, **12**, 202-209 (1967).
6. W. A. Zdaniewski, "Degradation of Hot-Pressed  $TiB_2$ -TiC Composite in Liquid Aluminium," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(10), 1408-1414 (1986).
7. O. Yamada, "Studies on Combustion Synthesis and High Pressure Sintering for Non-Oxide Ceramics," *Dotoral Thesis Osaka Univ.*, 1989.
8. K. E. Spear, "Chemical Bonding in  $AlB_2$ -type Borides," *J. Less-Common Metals*, **47**, 195-201 (1976).
9. Z. A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(2), 342-349 (1988).
10. Mitra and R. Telle, "Phase Formation during Anneal of Supersaturated  $TiB_2$ - $CrB_2$ - $WB_2$  Solid Solutions," *J. Solid State Chemistry*, 133 (1997).
11. R. Z. Yuan, Z. Y. Fu, Z. A. Munir, X. X. Zhou and Z. L. Yang, "Fabrication of Dense  $TiB_2$ -Al Composites by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis Method," *J. Mat. Syn. Proc.*, 1(3) (1993).
12. O. G. Terekhova and O. K. Lepakova, "Effect of Mechanical Activation on the Phase Composition and Structure of a Sintered  $TiB_2$ -based Composite Prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis," *Inorganic materials*, **34**(3) (1998).
13. J. Kiser, "Soviet SHS Technology: A Potential U. S. Advantage in Ceramic," *J. Am. Ceram. Bull.*, **68**(6), 1165-1167 (1989).
14. L. Lu, M. O. Lai and H. Y. Wang, "Synthesis of Titanium Diboride  $TiB_2$  and Ti-Al-B Metal Matrix Composites," *J. Mat. Sci.*, **35**, 241-248 (2000).
15. H. Itoh and S. Naka, "Preparation of  $TiB_2$  Sintered Compact by Hot pressing," *J. Mater. Sci.*, **25**, 533-536 (1990).
16. 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).
17. J. F. Crider, "Self-Propagating High Temperature Synthesis-A Soviet Method for Producing Ceramic Materials," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3**(9-10), 519-528 (1982).
18. Y. Miyamoto and M. Koizumi, "High Pressure Self-Combustion Sintering for Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(11), C-224~C-225 (1984).
19. N. Yoshida, Y. Miyamoto, O. Yamada and M. Koizumi, "High-pressure Combustion Sintering of  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $NbB_2$ ," *MRS Inter. Mtg. on Adv. Mater.*, **5**, 125-130(1989).
20. D.-G. Ahn, A. Kawasaki and R. Watanabe, "Microstructure and Mechanical Properties of  $TiB_2$ -W Cermets Prepared by HIP," *Mat. Transactions, JIM.*, **37**(5) (1995).