

TiB₂-SiC 복합재료의 소결거동

윤재돈 · 김득중* · 정동익**

대한중석(주) 세라믹연구소, *성균관대학교 공과대학 재료공학과

**국방과학연구소

Sintering Behavior of TiB₂-SiC Composites

Jae-Don Yoon, Deug-Joong Kim* and Dong-Ik Jung**

Korea Tungsten Co. Ltd, Ceramics Lab.

*Department of Materials Engineering, Sung Kyun Kwan University,

Suwon 440-746, Korea

**Agency for Defense Development, Taejon 305-600, Korea

(Received January 7, 1994)

ABSTRACT The effect of SiC addition on sintering behaviors and microstructures of TiB₂ ceramics were studied. The sintering of TiB₂ was limited due to the surface diffusion and rapid grain growth at high temperature. However the addition of SiC to TiB₂ ceramics improved the densification to above 99% of the theoretical density. The sintering of TiB₂-SiC composite starts at 1200°C with the melting of the oxides in particle surface as impurities. After the reduction of the oxide by additional carbon at above 1400°C, the grain boundary diffusion through the interface of TiB₂-SiC play an important role. TEM observation showed neither chemical reactions nor other phases formed at the TiB₂-SiC interfaces but the microcracks were observed due to the mismatch of thermal expansion between TiB₂-SiC.

1. 서 론

전이금속붕화물(Transition metal boride)은 일반적으로 강한 공유결합성 화합물로서 용융온도가 높고 경도가 높으며 전기적, 열적으로 매우 좋은 전도성을 갖기 때문에 여러 분야의 응용이 기대되고 있다. 이중에서도 TiB₂는 화학적으로 안정하여 매우 우수한 내식성과 내산화성을 나타내어 Al 용융로의 부품으로 이용될 수 있으며, 전기전도도 또한 우수하여 특수 발열체나 방전가공용 세라믹스 재료 등으로의 활용이 크게 기대되고 있으나¹⁾ 물질 고유의 취성과 낮은 소결능(sinterbility)에 따른 제조상의 어려움으로 말미암아 광범위한 활용에 제한을 받고 있다.

TiB₂ 재료의 소결을 위해서는 2000°C 이상의 고온과 고압을 필요로 하며 이러한 고온처리에는 비정상입자 성장을 유발시켜 기계적 성질을 크게 악화

시키게 된다.²⁾ 잘 알려진 바와 같이 SiC 소결 촉진을 위해서 첨가된 소량의 보론은 소결 중 입계에 편석되어 입계에너지를 낮추거나 보론이 많이 함유된 액상을 형성하여 소결에 기여하는 것으로 보고되고 있고,^{3,4)} TiB₂-SiC계에서도 이와 비슷한 효과에 의한 입계에너지의 감소나 첨가된 탄소의 환원작용에 의해 생성되는 Ti와 Si간의 중간화합물, 또는 과량의 탄소에 의한 탄화물의 형성은 소결에 큰 영향을 줄 수 있을 것이다. Dvorina와 그의 동료들에 의하면, TiSi₂는 TiB₂에 3%의 용해도를 가지며 TiSi₂의 용융온도인 1500°C 이상에서 TiB₂의 입자성장에 영향을 미친다고 보고하고 있고⁵⁾ Torizuka와 그의 동료들 역시 TiB₂-ZrO₂계에서 SiC 첨가시 동종의 중간상의 형성과 함께 소결이 촉진되었다고 밝힌 바 있다.⁶⁾ 또한 과량 첨가된 탄소와 함께 TiC의 형성도 가능해져^{7,8)} 이는 입자성장을 억제하여 소결에 기여할 수 있을 것이다. 본 실험에서는 TiB₂와 물성이

Table 1. Characteristics of TiB_2 and SiC powders used in this experiment

	BET (m^2/g)	Size (μm)	C	Chem. composition (wt%)				B
				O	N	Fe	Al	
TiB_2 (F grade)	>4	<0.9	0.11	1.47	0.067	0.25		30.5
SiC (AC10)	15.2	0.2~0.5	30.3	0.42	0.03	0.017	0.05	

비슷하고 상호간에 소결능 향상 기능을 갖는 원소가 조합될 수 있는 화합물인 SiC를 TiB_2 에 첨가하여 소결거동 및 미세조직에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 TiB_2 , SiC 원료분말은 상업적으로 공급될 수 있는 분말 중 그 입도가 가장 미세한 독일의 HCST사의 평균 입도가 $1 \mu m$ 이하인 분말을 사용하였으며 이들의 자세한 특성은 표 1에 나타내었다. 소결조제로서의 탄소는 균일한 혼합을 위한 방법으로 액상 상태로 첨가가 가능한 Phenol resin을 사용하였다. 먼저 5% 탄소량을 기준으로 계산된 Phenol Resin을 모든 시편에 첨가하였으며, 0~40%까지의 SiC를 원하는 조성으로 측량하여 우레탄통속에서 Al_2O_3 불과 함께 메틸알코올을 용매로 10시간 습식 혼합하였다. 이후 건조 및 100# 체질을 거쳐서 혼합분말을 제조하였다. 제조된 분말은 유압 프레스를 사용하여 100 MPa의 압력으로 성형한 후 흑연 발연체의 로속에서 소결하였다. 소결분위기는 $1500^\circ C$ 까지는 10^{-2} torr의 진공을 유지하였으며 이후 소결온도까지는 아르곤 가스를 주입하여 상압을 유지시켰다.

소결된 시편은 아르키메데스 원리에 의해 밀도를 측정하고 절단하여 15, 6, $1 \mu m$ 의 순으로 다이아몬드 입자를 사용 미세연마한 후 광학현미경, 주사전자현미경, 투과전자현미경을 이용, 조직과 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

TiB_2 소결에 있어서 TiB_2 원료분말에 존재하는 표면산화물층은 소결능을 크게 저하시키는 것으로 알려지고 있다. 이 경우 탄소를 첨가함으로써 수축이 시작되기 전의 비교적 낮은 온도에서 환원작용에

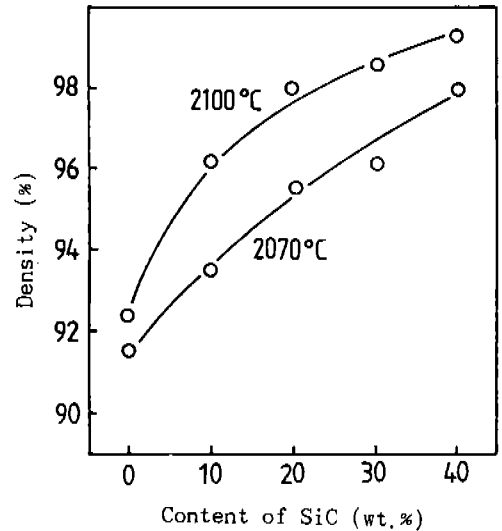


Fig. 1. Sintered density at various SiC contents.

의해 입자표면의 산화물을 제거시켜 소결능을 높일 수 있다.^{9,10)} 본 실험에서도 이를 위해 모든 조성의 시편에 5%의 탄소를 첨가하였다.

그림 1은 소결온도와 SiC 함량에 따른 소결밀도의 변화를 나타낸 것이다. TiB_2 에 탄소만을 첨가한 조성의 경우 $2100^\circ C$ 의 소결온도에서도 이론밀도에 대한 상대값으로 92~93%의 밀도치 밖에 도달할 수 없었으나 SiC를 첨가한 조성의 시편의 경우, SiC 첨가량에 따라 소결밀도가 증가하여 40 wt%의 SiC 첨가에서 이론밀도의 99%에 달하는 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

그림 2는 TiB_2 에 SiC를 10, 20, 40 wt% 첨가한 시편들의 dilatometer 측정에 의한 수축거동을 관찰한 것이다. 각 시편의 초기 밀도는 시편별로 약간의 차이는 있으나 상대밀도로 57% 정도였으며 승온속도는 $20^\circ C/min$ 이었다.

TiB_2 -SiC 복합체는 비교적 낮은 온도인 $1200^\circ C$ 이하에서부터 수축이 일어나기 시작하여, $1400\sim$

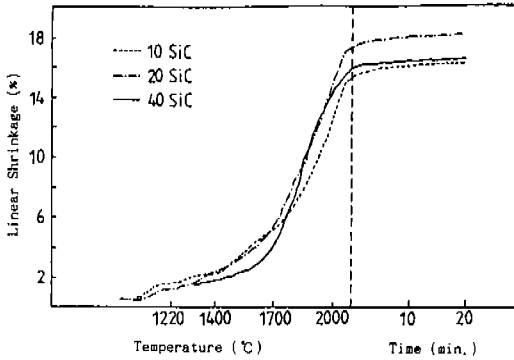


Fig. 2. Linear shrinkage curves of TiB₂-SiC composites.

1700°C 온도구간에서의 1차적인 수축이 일어나고 주된 수축은 1700°C 이상에서 일어나며 2100°C에서의 등온소결과정에서의 부가적인 수축은 뚜렷하지 않았다. SiC 첨가량에 따른 소결거동의 차이를 살펴보면 1400~1700°C 부근의 1차적인 수축은 첨가된 SiC 양이 증가함에 따라 수축곡선의 기울기는 감소하나, 1700°C 이상의 온도에서 일어나는 주된 수축의 경우 1차적인 수축과는 반대로 SiC 첨가량의 증가와 함께 수축에 미치는 영향은 증가하여 첨가량이 많을수록 상대적으로 낮은 온도에서 주된 수축이 시작하며, 수축곡선의 기울기도 증가하여 40 wt% SiC 시편이 가장 높은 소결속도를 보인다.

이상에서 기술한 바와 같이, SiC 첨가량에 따라 승온과정에서의 소결거동이 상이하게 나타나는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 실험에 사용된 TiB₂ 분말은 공급상태부터 1.47%의 산소를 포함하므로 이 산소가 산화물인 TiO₂와 B₂O₃ 상태로 존재한다고 가정하면 환산하여 2.8% 정도의 비교적 많은 양이 되며 이들 산화물이 초기상태의 소결에 큰 영향을 주는 것으로 사료된다. B₂O₃는 용융온도가 450°C로 낮고 1000°C 이상의 온도에서 매우 유동적이며 휘발적인 유리상을 형성한다. 한편 첨가된 SiC 분말 표면에 존재하는 SiO₂와 반응하여 붕규산염(Borosilicate) 유리상을 형성할 수 있으며,¹¹⁾ 이때 첨가되는 SiO₂ 양이 증가할수록 점도(viscosity)가 증가하여 액상에 의한 조밀화 효과를 감소시킬 것으로 사료된다. 실제로 고순도의 TiB₂ 분말을 사용한 연구결과에 의하면 소결체의 수축이 1500°C 이상의 높은 온도에서 비로소 시작되었다고 보고되고 있다.¹²⁾ 그

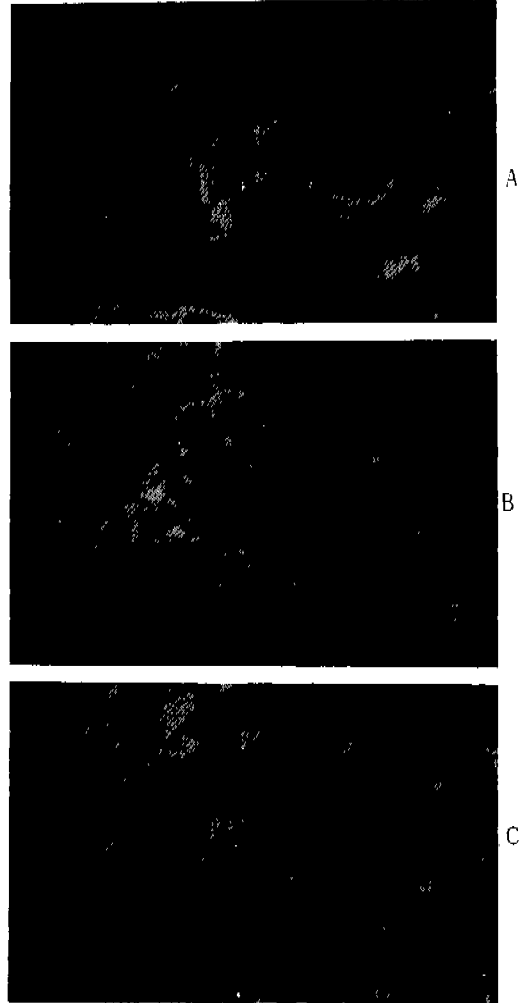


Fig. 3. Fracture surfaces of TiB₂-SiC composites sintered at 1900°C for 30 min. (A) TiB₂, (B) TiB₂-10SiC, (C) TiB₂-30SiC.

러나 1400°C 이상의 온도에서는 첨가된 탄소에 의해 환원반응이 일어나며,¹³⁾ 이로 인한 Metal상인 Ti, B, Si의 등장 또는 깨끗한 TiB₂-SiC의 계면의 형성은 1700°C 이후의 주된 수축의 원인으로 작용할 수 있을 것으로 사료된다.

그림 3은 성형체의 치밀화가 어느정도 진행되었을 것으로 예측되는 1900°C의 소결온도에서 20분간 가열한 후 냉각한 시편의 파단면을 관찰한 것이다. 공유결합성 세라믹스는 원자간의 강한 결합력에 의해 자체확산 활성화에너지가 매우 높으며, 이 때문에 비교적 활성화에너지가 낮은 표면확산이나 증발-응

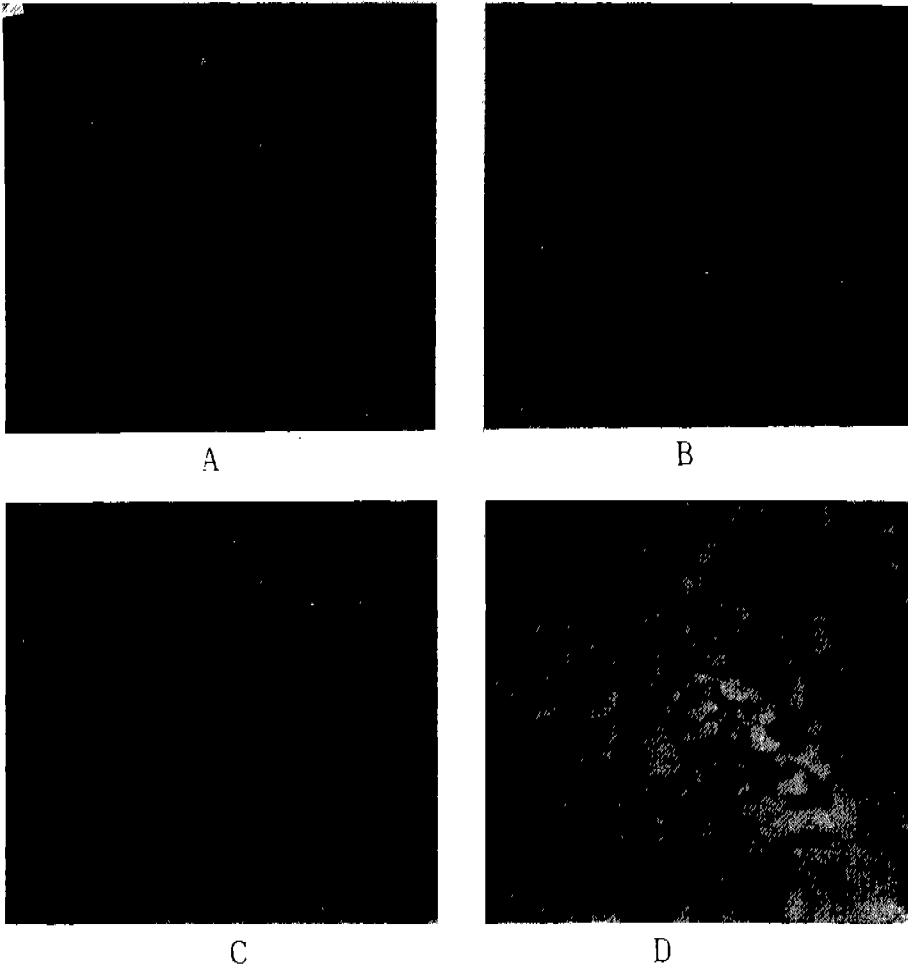


Fig. 4. Microstructure of TiB_2 -SiC composites (A) TiB_2 , (B) TiB_2 -10SiC, (C) TiB_2 -20SiC, (D) TiB_2 -30SiC.

축에 의해 소결이 일어나게 된다. 이 경우는 neck의 크기만 증가하게 되며 입자성장과 더불어 아주 작은 수축만을 동반하게 된다.¹⁴⁾ 실제로 사진에서 보는 바와 같이 TiB_2 단독 조성의 시편, 즉 SiC가 첨가되지 않은 시편의 경우(그림 3(A)) 입자들이 조대화되어 있으며 pore channel이 관찰되고 있다. 또한 파면의 굴곡이 심한 것으로 보아 결합이 주로 입자간 neck 부위에서 일어났음을 알 수 있다. 반면에 SiC가 첨가된 시편에서는 입자미세화와 고립기공들이 나타나기 시작하여 30 wt% SiC 첨가 시편의 경우 상당한 치밀화가 진행되었음을 알 수 있다.

그림 4는 2100°C에서 소결된 TiB_2 -SiC 복합체의 미세조직을 나타낸 것으로, 밝은 부위는 TiB_2 , 어두운 부분은 SiC 결정립이다. SiC가 첨가안된 시편의 경우

10 μm 이상의 입자들과 입내 기공들이 관찰되어 입자성장이 활발히 진행되었음을 알 수 있다. SiC의 첨가량이 증가함에 따라 입자성장과 입내기공이 감소하는 경향은 매우 뚜렷하며, 이는 SiC가 첨가되지 않은 TiB_2 만의 성형체에서의 표면확산에 의한 소결과는 달리 카본에 의한 불순물의 제거와 함께 TiB_2 -SiC 계면이 형성되고 이 입계를 통한 활발한 물질 이동이 일어나고, 2차상의 조대화 억제 역할에 의한 상대적 입계면적 증가에 의한 빠른 소결이 진행되기 때문으로 생각된다.

그림 5는 2100°C에서 소결한 20%의 SiC 첨가 시편의 XRD 분석결과로, 출발물질인 TiB_2 , SiC는 소결과정의 고온에서도 화학적 안정성이 유지되고 있음을 알 수 있으며 소결 중의 반응이나 상변화

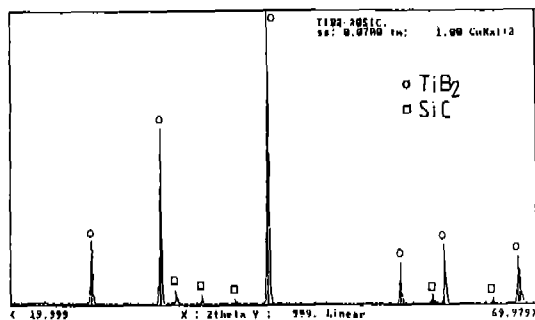


Fig. 5. XRD pattern of TiB₂-20SiC specimen sintered at 2100°C for 30 min.



Fig. 6. TEM photograph of TiB₂-30SiC composite. The microcrack (arrow) and distortion of SiC grains should be noted.

등에 의한 다른 중간상도 발견되지 않았다.

그림 6은 TiB₂-SiC 복합체의 TEM 조직 사진으로 TiB₂-SiC계의 Mcmurry 등의¹⁵⁾ 결과와 마찬가지로, 계면이나 삼중점(triple junction)에서의 다른 상의 존재는 관찰되지 않았다. 단지 TiB₂-SiC간의 입계에 미세균열(microcrack)이 형성되었음을 볼 수 있었다. TiB₂는 심한 이방성 열팽창 특성을 갖는 물질로서 ($\alpha=6.63 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $c=8.65 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 단독조성의 소결체에서도 큰 입자돌레에는 미세균열이 형성될 수 있음을 보고하고 있으며⁸⁾ SiC($\alpha=3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 첨가에 의해 TiB₂-SiC 두 상간의 더 큰 열팽창계수 차이(mismatch)는 냉각 중 내부응력을 형성하여 미세균열을 일으키기에 충분할 것이다.

이는 이차상으로 첨가된 SiC 입자 돌레에 큰 내부응력이 형성된다는 증거로 적절한 입자크기의 미세조직 조절에 의한 응력야기 미세균열(stress indu-

ced microcracking) 기구에 의한 파괴인성의 증진 가능성을 기대할 수 있을 것이다.

4. 결 론

1) TiB₂에 Carbon과 SiC를 첨가하여 입자미세화와 상압소결을 가능케 하였으며 30~40% SiC 첨가조성에서 2100°C 에서 이론밀도의 99%에 도달하는 치밀화된 소결체를 얻을 수 있었다.

2) TiB₂-SiC 복합체의 소결은 초기에 원료입자 표면에 피막으로 존재하는 산화물의 영향을 받으며 SiC 첨가량이 증가할수록 1700°C 이상의 온도에서 수축곡선의 기울기가 증가하며, 이는 산화물이 첨가된 탄소와 반응하여 환원되면서 TiB₂의 소결이 더 이상 표면확산기구가 아닌 TiB₂-SiC 계면에서의 입계확산기구에 의해 소결이 촉진되는 것으로 사료된다.

3) TEM 조사에 의해 TiB₂-SiC간의 반응물이나 중간상은 발견하지 못했으나 두 상간의 열팽창계수 차이에 의한 내부 미세균열현상을 관찰할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. V. J. Tennery, C. B. Finch, C. S. Yust and G. W. Clark: *Science of Hard Materials*, R. K. Viswanatham *et al.* (Ed.), Plenum, New York (1983) 891
2. R. Telle, S. Meyer, G. Petzow and E. D. Franz: *Mat. Sci. Eng.*, **A105/106** (1988) 125
3. S. Prochazka: *Special Ceramics 6*, P. Popper (Ed.), British Ceramics Research Assoc. Stoke-on-Trent (1975) 171
4. F. F. Lange and T. K. Gupta: *J. Am. Ceram. Soc., Discussion and Notes*, **59**(11-12) (1976) 537
5. L. A. Dvorina, E. V. Yukhimenko and S. A. Vdovenko: *Sov. Powder Metall. and Met. Ceram.*, (1972) 303
6. S. Torizuka, K. Sato, J. Harada, H. Yamamoto and H. Nishio: *J. of Ceramic Society of Japan*, **100**(4) (1992) 392
7. P. Mochel, C. Allison and W. S. Williams: *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(4) (1981) 185
8. J. K. Walker and C. K. Saha: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(4) (1988) 207
9. C. B. Finch, P. Becher, P. Angelini, S. Baik, C.

- E. Bamberger and J. Brynestad: *Adv. Ceram. Material*, **1**(1) (1986) 50
10. D. Holliday, R. Mogstad and J. C. Henry: *Electrochem. Technol.* **1**(5-6) (1963) 183
11. Mark A Janney: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(2) (1987) 322
12. H. R. Baumgartner and R. A. Steiger: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(3) (1984) 207
13. S. Baik and P. Becher: *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(8) (1987) 527
14. C. Greskovich and J. H. Rosolowski: *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8) (1976) 336
15. C. H. Mcmurtry, W. D. G. Boecker, S. G. Seshadri, J. S. Zanghi and J. E. Garnier: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(2) (1987) 325