

TiB₂ 세라믹스의 산화

이동복·이영찬

성균관대학교 플라즈마 응용표면기술 연구센터

The Oxidation of TiB₂ Ceramics

D. B. Lee, and Y. C. Lee

Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University,
Suwon 440-746

Abstract

TiB₂ ceramics were oxidized at 800, 900 and 1000°C in air for 40 hr, and their oxidation property was investigated using TGA, XRD, SEM and EPMA. The oxidation resistance decreased with an increase in oxidation temperature. The scale was essentially composed of TiO₂ only. B₂O₃ formed during oxidation escaped from the TiO₂ oxide scale owing to its high vapor pressure. This made the oxide scale highly porous and thick. The oxidation reaction was mainly governed by the inward transport of oxygen. TiO₂ existing at the outermost scale grew into peculiarly shaped blades, as the reaction progressed.

1. 서 론

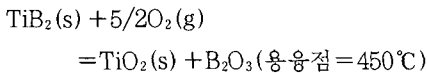
육방정 결정구조의 전이금속붕화물(transition metal boride) 중 가장 간단한 결정구조를 갖는 TiB₂는 용융온도(2900°C)가 높고, 다이아몬드와 비슷할 정도로 경도(Knoop경도; 2500~2600)가 높아 단단하고 강인하며, 전기적-열적으로 매우 좋은 전도성(비저항; 6.6μΩ·cm)을 가진 세라믹스이다¹⁾. 또한, 강한 공유결합을 가진 TiB₂는 화학적으로 매우 안정하여 수용액에서의 부식저항성도 좋기 때문에 여러분야에서의 응용이 기대되고 있다¹⁻⁷⁾. 그러나, 전이금속붕화물은 이방성 열팽창특성으로 인한 물결고유의 취성과 제조상의 어려움으

로 인해 산업적응용이 기존의 널리 쓰이는 Al₂O₃, SiC, SiO₂ 등의 세라믹재료와 비교하여 늦어지고 있다^{2, 8)}.

현재, TiB₂의 이용은 첫째, 금속의 내마모성, 경도 등의 표면물성을 향상시키기 위해 TiB₂를 CVD(chemical vapor deposition)⁹⁾, DIM(dynamic ion mixing)¹⁰⁾, PES(pulse electrode surfacing) 또는 LSE(laser surface engineering)법¹¹⁾ 등을 이용하여 표면코팅하거나, 고에너지 전자빔투사법(high-energy electron beam irradiation)을 이용하여 금속표면에 균일하게 분포된 TiB₂를 용융시켜 금속/세라믹 표면합금화(surface alloying)를 행하고 있으며¹²⁾, 둘째, Si 또는 GaAs 반도체기판과

금속접촉부 사이에 TiB_2 박막을 코팅하여 확산장벽 역할을 하도록 하며¹³⁾, 셋째, 우수한 내식성을 이용하기 위해 알루미늄 용융로내의 음극코팅재로 사용하거나¹⁴⁾, 넷째, 우주항공, 군사용 목적으로는 TiB_2 의 경량성, 내충격성, 내마모성을 이용하여 미사일탄두, 방탄재료로 사용되고 있다¹⁵⁾.

본 연구에서는, 앞으로 광범위한 TiB_2 의 응용을 위하여, 고온에서 사용할 경우 반드시 평가되어야 되는 성질인 TiB_2 의 고온산화성을 조사하였다. 기존의 연구¹⁶⁻²¹⁾에 의하면, 고온산화시 TiB_2 는 다음 반응에 의해



TiO_2 와 B_2O_3 로 산화된다. 비양론적화합물이어서 내부에 다수의 미세격자결함을 가진 TiO_2 는 고온에서 빠른 성장속도를 지녀 준보호적(semi-protective) 산화물이다. 따라서, 순수한 Ti금속의 산화한계온도(oxidation limit)는 $600^\circ C$ 정도로 알려져 있으며²²⁾, Ti금속 표면 위에 생성되는 TiO_2 의 성장은 침입형 Ti이온의 외부확산 또는 음이온 공공을 통한 산소이온의 내부확산에 의해 지배되는 것으로 알려져 있다²³⁾. 한편, 낮은 용융점을 지닌 B_2O_3 는 고온에서 액상이어서 높은 증기압 때문에 쉽게 휘발되어 보호산화막(protective scale)의 역할을 하지 못한다. 따라서, 준보호적 산화물인 TiO_2 가 형성되고, 모재를 산화로부터 전혀 보호할 수 없는 B_2O_3 가 생성되는 TiB_2 의 고온산화성질을 조사하고, 기존의 연구결과¹⁶⁻²¹⁾와 비교 평가함을 앞으로 TiB_2 의 사용가능 온도한계를 결정짓는 중요한 인자가 될 것으로 사료된다.

2. 실험 방법

TiB_2 소결체는 일반적인 세라믹의 제조방법인 원료혼합-건조-성형-소결의 공정에 의해 제조되었다. 사용된 TiB_2 분말은 독일의 H. C. Starck사의

F grade(입자크기 $2.0 \sim 3.5 \mu m$)로서 주된 불순물은 산소(1.88 wt%)이었다. 분말을 plastic mill jar에 Si_3N_4 ball, 메틸알콜과 함께 장입한 후 30분동안 spex milling하여 혼합하였다. 혼합된 원료분말은 rotary vacuum evaporator를 사용하여 $80^\circ C$ 에서 메틸알콜을 증발시켰으며, 건조된 분말은 Al_2O_3 유발로 분쇄하고, 100 mesh체를 이용하여 걸러내었다. 100 mesh 이하의 분말을 직경 15mm의 pellet 형태로 압축성형하였으며, $2000^\circ C$ 에서 2시간동안 진공분위기하의 흑연로내에서 무가압소결하였다. 소결온도까지의 승온속도는 $10^\circ C/\text{분}$ 이었으며, 소결체의 밀도는 97% 이상이였다. 산화실험전 시편을 $5 \times 5 \times 10 \text{mm}^3$ 크기로 절단하고, 표면을 SiC 연마지 #1000까지 연마한 후, 아세톤과 알콜에 넣어 초음파 세척한 후 산화실험을 행하였다.

산화실험을 위해 Shimadzu사의 51H 열천칭(TGA, Thermogravimetric Analyzer)을 사용하여 $800, 900$ 및 $1000^\circ C$ 의 세 온도에서 대기중, 40시간 동안 연속적으로 산화시키면서 산화물의 무게 증가량을 측정하였다. 실험온도까지 승온시 산화를 방지하기 위하여 열천칭 내로 Ar가스를 흘려주었으며, 실험온도에 도달하면 1기압의 공기를 흘려주었다. 산화실험 후 형성된 표면 산화물의 미세조직과 성분분포 등을 X선회절기(XRD, X-Ray Diffractometer), 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope), EPMA(Electron Probe Micro Analyzer) 등을 이용하여 분석하였다. 산화물의 횡단면을 관찰하기 위하여 cold mount 후 알루미늄 분말로 $0.3 \mu m$ 까지 미세연마한 후 주사전자현미경의 해상도를 높이기 위하여 Au로 스퍼터링했다. X선 분석시에는 $CuK\alpha$ target을 사용하였고 $40kV, 40mA$ 및 주사속도는 $10^\circ/\text{min}$ 의 조건으로 회절각(2θ)이 $20 \sim 80^\circ$ 인 범위에서 검사하였으며, 회절선을 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)을 이용하여 비교 검색하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 대기중 800, 900 및 1000°C의 세 온도에서 40시간동안 등온산화시켰을 때의 시편 단위 면적당 무게증가량, ΔW , 대 시간, t ,의 관계를 나타낸 산화곡선이다. 전반적으로, 산화온도가 증가할수록 시편의 내산화성은 크게 감소되었으며, 특히, 1000°C에서는 비교적 큰 무게증량을 나타내어 두꺼운 산화막이 생성됨을 알 수 있다. 그러나, 어떤 경우에도 산화막의 박리는 관찰되지 않았다. Fig. 1의 산화곡선을 포물선 산화속도 법칙식인 $\Delta W = k_p \cdot t^{1/2}$ (ΔW =단위면적당 무게증가량, k_p =포물선속도상수, t =산화시간)에 대입하여, k_p 값을 구한 결과, 800°C에서는 3.4×10^{-8} , 900°C에서는 1.2×10^{-7} , 1000°C에서는 $4.4 \times 10^{-7} (\text{kg}^2 \text{m}^{-4} \text{s}^{-1})$ 이 되어, 일반적으로 내산화성을 유지하고 있다고 간주되는 $10^{-8} (\text{kg}^2 \text{m}^{-4} \text{s}^{-1})$ ²⁴⁾ 보다 크기 때문에 800°C이상에서 TiB₂세라믹은 고온 내산화성 재료로는 사용될 수 없음을 알 수 있다. 이는 일반적으로 알려진 TiB₂는 대기중 1000°C까지는 내산화성을 유지한다는 주장²⁵⁾과 배치되는 것이다. 앞으로 설명할 바와 같이, TiB₂산화막에 대한 횡단면 관찰에서도 생성된 산화물은 두껍고 다공성이어서 내산화성이 유지되지 못함을 본 연구에서는 관찰하였다.

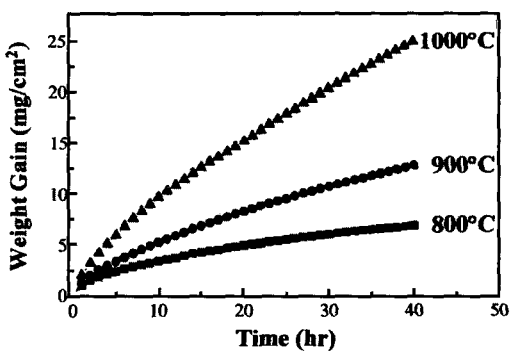


Fig. 1. Weight gain vs. time curves of TiB₂ ceramics in air between 800 and 1000°C.

Fig. 2는 TiB₂세라믹의 산화시험 전의 모재와 800°C, 1000°C에서 40시간동안 산화시킨 후의 산화막에 대한 대표적인 X선 시험결과이다. Fig. 2 (b)와 (c)에서 생성되는 산화물은 실험온도와 무관하게 항상 TiO₂로만 구성되어 있으며, 산화막이 충분히 두꺼워 TiB₂모재의 회절선은 보이지 않는다. 특히, 심각한 산화반응에 의해 거친 표면을 가지는 1000°C의 경우 (Fig. 2(c))가 800°C의 경우 (Fig. 2(b))보다 회절선들의 강도가 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 그런데, B₂O₃ 산화생성물이 X선 회절시험에서 관찰되지 않은 주 이유를 종래의 연구들^{18, 19, 26)}은 800~900°C 정도에서는 B₂O₃가 비정질이기 때문이고, 1000°C에서는 B₂O₃의 휘발이 심각해져 산화막내에는 존재하지 않기 때문

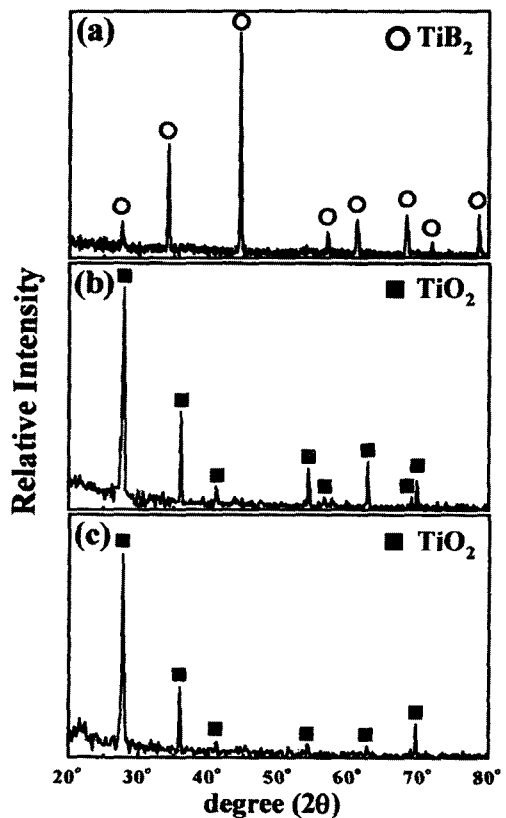


Fig. 2. X-ray diffraction patterns. (a) TiB₂ substrate, (b) after oxidation at 800°C for 40 hr, (c) after oxidation at 1000°C for 40 hr.

로 설명하고 있다.

그러나, 최근의 저자 등의 연구²⁷⁾와 본 연구에서의 Fig. 3에 의하면 B_2O_3 의 휘발은 800°C 에서부터 이미 심각하게 발생함을 알 수 있다. 800°C 에서 40시간동안 산화시킨 후의 산화막 횡단면에 대한 EPMA분석 결과인 Fig. 3에서 산화막은 약 $35\ \mu\text{m}$ 정도로 두껍고, 다공성이고 취약한 구조로 되어 있음을 알 수 있다. 산화막내에서의 B_2O_3 의 휘발은 TiO_2 산화막을 연약하게 만들며, 모재는 다공성 산화막을 통과해 온 산소와 쉽게 접하게 되어, TiB_2 세라믹스는 800°C 에서도 이미 내산화성을 잃어버리게 된다. 또한, Fig. 1의 산화증량 곡선은 TiO_2 형성에 따른 무게증가량과 B_2O_3 의 휘발에 의한 무게감소량을 합한 결과값을 나타낸 것이므로, 실제 TiB_2 의 산화속도는 앞에서 설명한 k_p 값의 범

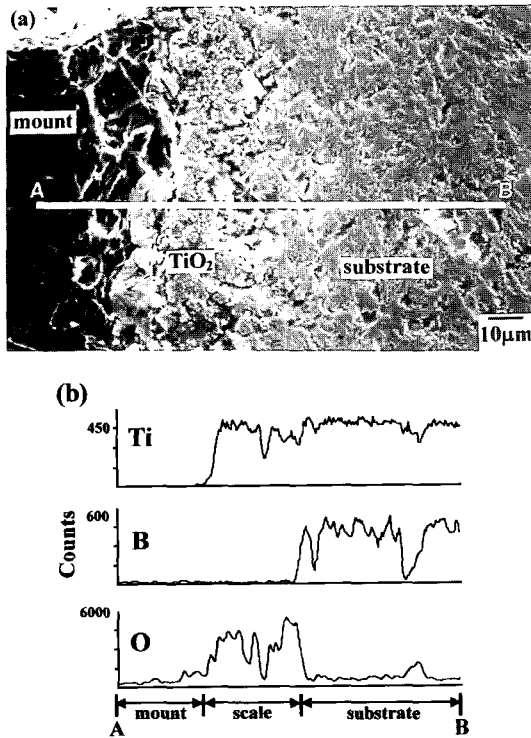


Fig. 3. (a) Cross sectional EPMA image of TiB_2 after oxidation at 800°C 40 hr in air, (b) line profiles of titanium, boron and oxygen across line A and B of (a).

위인 $3.4 \times 10^{-8} \sim 4.4 \times 10^{-7} (\text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1})$ 보다 훨씬 빨리 진행되는 것으로 사료된다. 따라서, B_2O_3 의 휘발은 1000°C 에서부터 심각히 발생한다는 기존의 설명^{17-19, 21, 26)}은 일부 수정되어야 할 것으로 간주된다.

TiB_2 세라믹스의 산화기구를 이해하기 위해, 산화시험 전 백금분말을 시편표면에 분산시킨 다음, 산화시험 후 산화막내에서의 백금분말의 위치를 조사하였다. 백금 marker실험의 결과를 나타낸 Fig. 4에서 백금은 산화온도에 관계없이 항상 산화막의 최외각에 위치하고 있어, 산화반응은 Ti

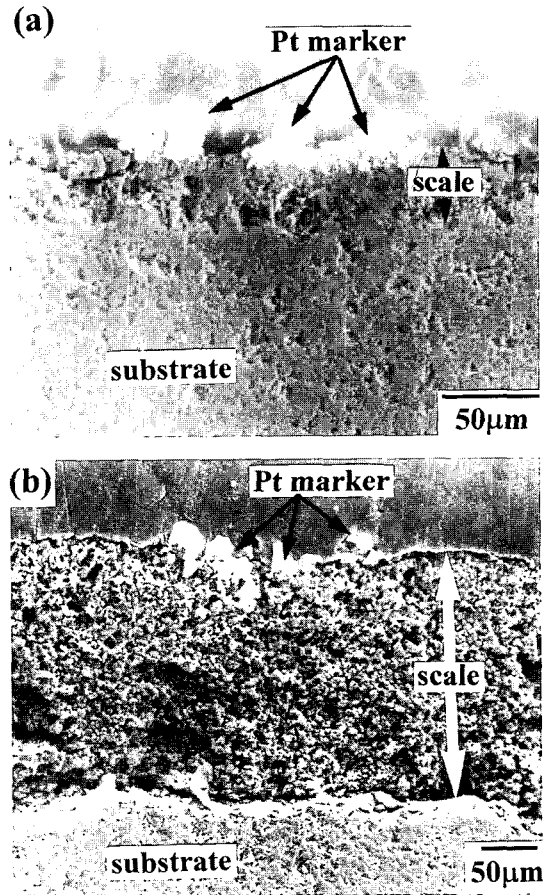


Fig. 4. SEM image of the cross sectional scale formed on TiB_2 after oxidation.
(a) 800°C , 40 hr, (b) 1000°C , 24 hr.

또는 보론의 외부확산이 아니라 산소의 내부확산에 의해 지배됨을 알 수 있다. 산소의 내부확산 또는 이동은 다공성 TiO₂ 산화막을 통해 쉽게 일어난다. 따라서, 1000°C에서 24시간 동안 산화시켰을 때 형성되는 산화막의 횡단면 사진인 Fig. 4 (b)에서 산화막의 두께는 약 230 μ m로 무척 두꺼웠다.

Fig. 5는 TiB₂세라믹스의 산화막 표면 사진을

나타낸 것으로서, 이들 표면에 대한 EPMA 성분분석 결과의 한 예인 Fig. 6으로부터 표면 산화막에는 B₂O₃는 없고, 단지 TiO₂만 있음을 알 수 있다. 그런데, 800°C에서 24시간 동안 산화시켰을 때의 표면산화막(Fig. 5(a))에 대한 육안관찰시, 초기에는 표면광택이 있었으나 시편을 대기중 실온에서 수일간 보관했을 때는 표면광택이 사라지는 것으로부터, TiO₂ 산화막 표면에는 EPMA에도 검

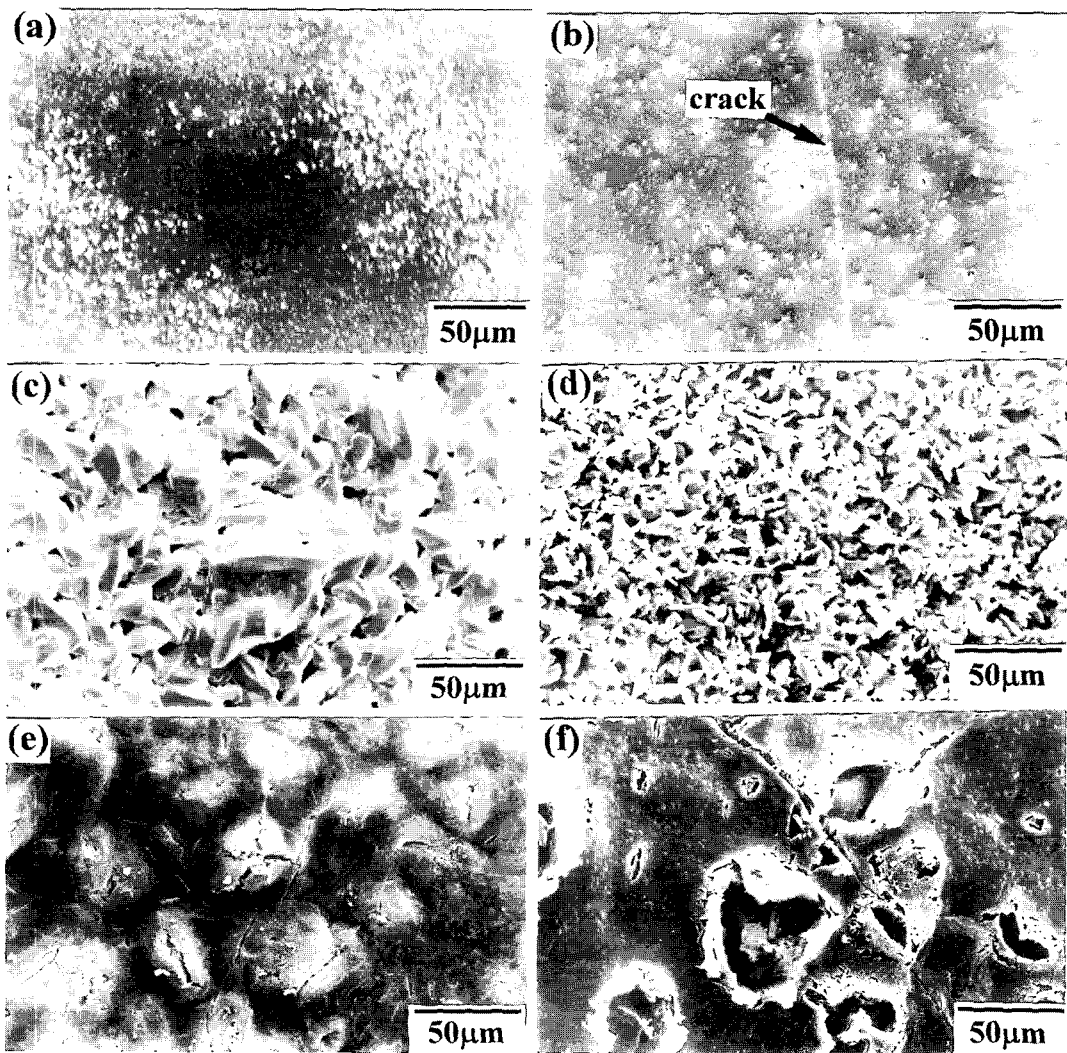


Fig. 5. SEM images of top view of the scales formed on TiB₂ after oxidation. (a) 800°C for 24 hr, (b) 900°C for 12 hr, (c) 900°C for 72 hr, (d) 1000°C for 6 hr, (e) 1000°C for 40 hr, (f) 1000°C for 60 hr.

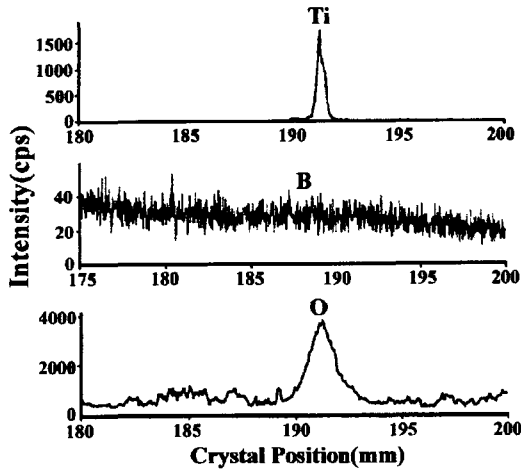


Fig. 6. EPMA compositional analysis of a top oxide scale formed on TiB_2 after oxidation at $900^\circ C$ for 12 hr. The oxide is composed of TiO_2 only without B_2O_3 .

출되지 않을 정도로 얇은 비정질 B_2O_3 산화막이 존재함을 추정할 수 있었다. 즉, Fig. 5(a)에서 산화막표면은 무척 얇은 B_2O_3 산화막이 미세한 TiO_2 결정립을 덮고 있어 평활한 표면을 유지하고 있으며, 일부 흰색 반점 지역은 B_2O_3 가 휘발하면서 남긴 자국(pit)으로 사료된다. 그러나, 정확한 해석은 차후 TEM분석을 통해 검증할 예정이다. $900^\circ C$ 에서 12시간 산화시켰을 때의 표면사진인 Fig. 5(b)도 Fig. 5(a)와 유사한 표면형상을 가지고 있으며, 산화과정중 액상으로 존재하는 B_2O_3 가 산화반응 완료 후 냉각중 고상으로 변할때의 부피수축에 의해 표면균열이 발생하였다. 산화반응이 진행될수록 표면으로부터의 B_2O_3 휘발은 심각해지고, TiO_2 의 성장은 계속되므로, $900^\circ C$ 에서 72시간 산화시켰을 때의 표면사진인 Fig. 5(c)에서는 길고 뾰족한 모양으로 성장한 TiO_2 결정립들이 보인다. $1000^\circ C$ 에서는 표면으로부터 B_2O_3 가 신속히 휘발되고, TiO_2 의 성장은 촉진되므로, Fig. 5(d)와 같이, 6시간동안만 산화시켜도 B_2O_3 는 전혀 존재하지 않고, 독특한 쌀알형상으로 성장하는 TiO_2 만

표면산화막을 구성함을 보여준다. 그러나, Fig. 5(d)의 TiO_2 는 Fig. 5(c)의 TiO_2 보다는 덜 발달하였음을 알 수 있다. $1000^\circ C$ 에서 산화시간이 경과함에 따라 산화막은 두꺼워지고, 산화막-모재계면에서 TiO_2 와 B_2O_3 가 생성되며, B_2O_3 가 휘발할 때 미세한 TiO_2 산화물 핵들도 동시에 외표면쪽으로 일부 운반하기 때문에, $1000^\circ C$ 에서 40시간동안 산화시켰을 때의 산화막 외표면 사진인 Fig. 5(e)는 균열되고 굴곡진, B_2O_3 가 표면에서 휘발되고 있는 TiO_2 산화막을 보여주고 있다. Fig. 5(e)의 경우도 Fig. 5(a)와 (b)의 경우와 같이 산화시험 직후에는 표면광택을 지니고 있었으나, 시편보관중 서서히 표면광택을 잃어버렸다. $1000^\circ C$ 에서 60시간동안 산화시켰을 때의 표면산화막 사진인 Fig. 5(f)에서 다수의 표면 터짐 현상이 관찰된 이유는, 다량의 B_2O_3 의 형성과 이에 따른 휘발이 주 이유로 사료된다²⁷⁾. 이상의 Fig. 5에 대한 설명을 요약하면 다음과 같다.

TiB_2 가 산화되면 TiO_2 와 B_2O_3 가 산화막-모재계면에서 생성된다. 산화반응이 적게 일어났을 경우는 Fig. 5(a) 또는 (b)와 같이 표면산화막은 무척 얇은 B_2O_3 가 덮여있는 미세한 TiO_2 산화물들로 구성되며, 산화반응이 진행됨에 따라 Fig. 5(c) 또는 (d)와 같이 B_2O_3 는 100% 휘발되고 TiO_2 는 돌출된 모양(Fig. 5(c)) 또는 작은 쌀알모양(Fig. 5(d))으로 성장하게 된다. 산화반응이 더 진행되면 산화막-모재계면에서 형성된 TiO_2 와 B_2O_3 가 외부로 운반되어 기존의 TiO_2 산화물 표면을 덮게 된다. 따라서, Fig. 5(d)에 보였던 TiO_2 산화막은 Fig. 5(e) 또는 (f)와 같이 산화막-모재계면에서 운반되어온 미세한 TiO_2 산화물들이 존재하게 된다. 한편, Fig. 5(d)가 Fig. 5(e) 또는 (f)와 같이 되는 다른 방법은 TiO_2 산화물이 휘발되어 버리는 경우이겠지만, TiO_2 의 휘발은 현실적으로 일어나지 않을 것이다.

4. 결 론

대기중 800~1000℃에서 TiB₂세라믹의 내산화성을 평가, 분석하였다. 온도가 증가함에 따라 내산화성은 저하되었다. 산화막은 TiO₂로서만 구성되어 있었으며, B₂O₃는 800℃에서도 상당한 휘발성을 가져 대기중으로 달아났다. 이때, 산화막을 다공성으로 만들어 외부산소의 내부로의 침입을 용이하게 하여, 항상 두꺼운 산화막이 생성되므로 TiB₂는 800℃에서부터 내산화성을 잃어버리는 것으로 사료된다. 외부산화막쪽의 TiO₂는 산화가 진행됨에 따라 돌출된 형태에서 찰알모양으로 성장하였다.

감사의 글

이 논문은 성균관대학교의 1999년도 성균학술연구비에 의해 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. Castaing and P. Costa : Boron and Refractory Borides, V. I. Matkovich (Ed.), Springer-Verlag, NY (1977) 390
2. V. J. Tennery, C. B. Finch, C. S. Yust and G. W. Clark : Science of Hard Materials, R. K. Viswanadham, D. J. Rowcliffe and J. Gurland (Ed.), Plenum Press, NY (1983) 891
3. J. Matsushita, H. Nagashima and H. Saito : J. of the Ceram. Soc. Jpn., 99(1) (1991) 78
4. C. H. Yo, Y. Miyamoto, Y. Takano, O. Yamada and M. Kizumi : MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats., 5 (1989) 119
5. T. Lundstrum : Boron and Refractory Borides, V. I. Matkovich (Ed.), Springer-Verlag, NY (1977) 351
6. J. B. Todd : JOM, 33(9) (1981) 42
7. M. L. Wilkins : Boron and Refractory Borides, V. I. Matkovich (Ed.), Springer-Verlag, NY (1977) 643
8. M. K. Ferber, P. F. Becher and C. B. Finch : J. Am. Ceram. Soc., 66(1) (1983) C-1
9. J. Elders and J. D. W. v. Voorst : J. Appl. Phys., 75 (1994) 553
10. J. P. Riviere, S. Miguet, M. Cahoreau, J. Chaumont, and J. Delafond : Surf. Coat. Tech., 84 (1996) 398
11. A. Agarwal and N. B. Dahotre : Wear, 240 (2000) 144
12. K. J. Euh, S. H. Lee and K. S. Shin : J. Kor. Inst. Met. & Mater., 36 (1998) 735
13. J. G. Ryan, S. Roberts, G. J. Sluser and E. D. Adams : Thin Solid Films, 153 (1987) 329
14. H. Oye and M. Sorlie : Alm. Verlag (Dusseldorf), 2 (1994) 147
15. E. S. C. Chin, K. F. Ryan and R. R. Biederman : Gamma Titanium Aluminides, Y. W. Kim, R. Wagner, and M. Yamaguchi (Ed.), TMS, Warrendale, PA (1995) 451
16. B. A. Pregger, T. Kircher and A. Khan : Mater. Sci. Eng., 153A (1992) 567
17. A. Tampieri and A. Bellosi : J. Mater. Sci., 28 (1993) 649
18. R. J. Irving and I. G. Worsley : J. Less-Comm. Met., 16 (1968) 103
19. V. B. Voitovich, V. A. Lavrenko and V. M. Adejev : Oxid. Met., 42 (1994) 145
20. M. G. Barandika, J. J. Echeberria, J. M. Sanchez and F. Castro : J. Mater. Chem., 8 (1998) 1851
21. A. Tampieri, E. Landi and A. Bellosi : J. Therm. Anal., 38 (1992) 2657
22. H. A. Lipsitt : High Temperature Ordered Intermetallic Alloys, MRS Symp. Proc. 39, MRS,

- Pittsburgh (1985) 351
23. S. A. Kekare, D. K. Shelton and P. B. Aswath :
Structural Intermetallics, R. Darolia, J. J. Lewandowski, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle and M. V. Nathal (Ed.), TMS, Warrendale, PA (1993) 325
24. R. A. Perkin and G. H. Meier : Effect of Alloying, Rapid Solidification and Surface Kinetics on the High Temperature Environmental Resistance of Niobium, AFOSR-TR-89-0909, USA, June, (1989)
25. C. Morz : Am. Ceram. Soc. Bull., 78(6) (1999) 77
26. B. Cockeram and R. A. Rapp : Oxid. Met., 45 (1996) 427
27. D. B. Lee, Y. C. Lee and Deug J. Kim : Oxid. Met., in press (2001)