

Sintering of TiB_2 with Polycarbosilane

Kwang Jung Lee, Shin Hyuk Kang, and Deug Joong Kim[†]

Department of Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea
(Received July 14, 2005; Accepted July 25, 2005)

Polycarbosilane 첨가에 의한 TiB_2 의 소결

이광정 · 강신혁 · 김득중[†]

성균관대학교 신소재공학부

(2005년 7월 14일 접수; 2005년 7월 25일 승인)

ABSTRACT

The effect of SiC additive on the densification behavior and microstructural change of TiB_2 ceramics was investigated. The infiltration and direct mixing with polycarbosilane (PCS), which was converted to SiC by pyrolysis during sintering, were used for the addition of SiC. The addition of Fe enhanced the densification of TiB_2 , but which resulted in exaggerated grain growth. However, the addition of PCS enhanced the densification and suppressed the exaggerated grain growth of TiB_2 . Moreover, the addition of PCS using direct mixing was more effective for suppress of grain growth as compare to the addition of PCS using infiltration.

Key words : TiB_2 , Polycarbosilane, SiC, Infiltration

1. 서 론

공유결합 특성이 강한 TiB_2 재료는 용융 온도가 높고¹⁾ 고경도, 고강도이며,²⁾ 화학적으로도 매우 안정하여 부식과 산화에 대한 저항성이 좋고, 금속과 비슷한 수준의 높은 전기 전도도를 나타내는 특성을 가지고 있다.³⁻⁵⁾ 이 때문에 고온 구조재료, 초고속도용 절삭공구, 표면 보호재, 장갑재료, 알루미늄 용융 제조의 부품, 특수 발열체, MHD (Magneto Hydro Dynamics) 발전용 전극재와 그 밖에 부식 환경 하에서의 내마모 재료 등의 용도로 응용이 기대되고 있다.⁶⁻⁹⁾ 최근에는 방전가공용 세라믹 재료의 개발에도 첨가제로 많이 이용되고 있다. 하지만 이러한 TiB_2 는 낮은 자기확산계수로 인해 단일상으로는 소결도가 매우 낮으며,⁹⁾ 이방성 열팽창 특성으로 인해 소결 후 냉각 과정에서 내부응력을 유발하여 미세균열(microcrack)을 초래하는 취약점을 가지고 있다.¹⁰⁾ 이를 해결하기 위하여 고온에서 압력을 가하여 소결하는 hot press방법에 의해 소결체가 제조되나,^{9,11-13)} 생산성이 낮고 제조 단가도 높아 이를 개선하기 위한 많은 노력이 시도되고 있다. 이 중 한 방법으로 소결 조제의 첨가에 의한 상압소결 방법이 시도되고 있지만¹⁴⁻¹⁷⁾ 상대적으로 낮은 밀도에 의한 물성의 저하가 나타나는 것으로 알려지고 있으며, 또한 치밀

한 소결체의 제조를 위한 2000°C 이상의 고온처리는 비정상 입자성장을 유발시킴으로써 기계적 성질을 크게 감소시켜^{14,18,19)} 실제적 적용을 어렵게 하고 있다. 최근의 세라믹 재료의 개발은 이런 점을 해결하기 위하여 소결 조제의 사용과 이것들에 의해 형성되는 이차상을 이용한 물성 향상의 두 가지 목적을 한꺼번에 달성하기 위하여 미세조직을 제어하는 쪽으로 여러 시도가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 TiB_2 세라믹스를 상압소결할 때, 소결 조제로 금속 첨가물과 함께 비교적 낮은 온도에서 SiC로 변환 가능한 고분자 전구체인 polycarbosilane(PCS)를 첨가 방법을 달리하여 첨가한 후 소결성 및 미세조직 변화를 살펴보았다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 TiB_2 분말은 독일의 H. C. Starck사의 F Grade를 사용하였으며, 소결 조제로 사용한 Fe 분말은 입자 크기가 40 μm 이하의 일본 고순도 화학사의 분말로 전체조성의 1 wt%의 비율로 첨가하였다. 그리고 SiC로 변환 가능한 고분자 전구체인 polycarbosilane(PCS)은 일본 NIPUSI사의 Type A를 사용하였으며 전체조성의 10 wt%를 첨가하였다. Fig. 1은 실험에 사용된 PCS의 구조를 도식화하여 나타내었다. PCS의 첨가 방법으로는 가소결된 시편의 기공에 toluene에 용해된 PCS을 모세관 현상을 이용한 함침(infiltration) 공정으로 채우는 방법과 초기에 원료조성과 함께 hexane을 용매제로 사용하여 습식 milling

[†]Corresponding author : Deug Joong Kim

E-mail : kimdj@skku.ac.kr

Tel : +82-31-290-7394 Fax : +82-31-290-7410

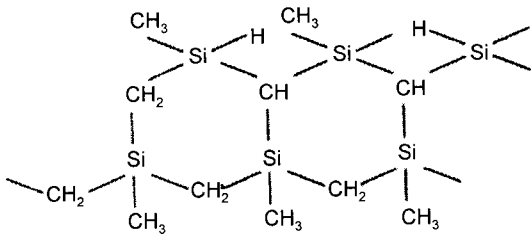


Fig. 1. The structure of polycarbosilane (PCS).

으로 혼합하는 두 가지 방법을 이용하여 시편을 제작하였다. 함침법은 직경이 10.0 mm인 원통형 몰드를 사용하여 140 MPa의 압력으로 일축 성형하여 제조된 성형체를 소결 온도보다 훨씬 낮은 온도인 1000°C에서 진공 상태로 30분간 가소결하여, 성형체가 함침 중에 초음파 진동에 의해 깨지는 것을 방지하였다. 그 후 가소결된 시편에 PCS를 50 wt%의 비율로 녹인 toluene으로 초음파 장비인 Sono smasher (ULH200S, ULSSO HITECH, Korea)를 이용하여 약 19800 Hz의 진동수로 10분간 3회 반복하여 전체 조성대비 약 10 wt%의 PCS를 함침시켰다. 함침 후 PCS의 세라믹화 변환율을 높이고 용매제인 toluene을 제거하기 위하여 210°C에서 1시간 유지시켜 주었다.

제조된 성형체는 질량을 0.001 g까지 측정하였으며, 직경 및 크기는 0.01 mm까지 측정한 후 흑연 도가니에 넣어 소결하였다. 소결 중 외부와의 반응을 억제하기 위해 도가니 표면을 BN(Boron Nitride)으로 코팅하였다. 소결은 한국 Ace Vac사의 흑연 발열체로 사용하였으며, 최대 10⁻³ torr의 진공도인 로(furnace)내에서 각 시편을 1500°C에서 2100°C 사이의 온도 구간을 택하여 소결하였다. 승온 속도는 10°C/min을 유지하였으며, 1500°C까지는 진공 상태를 유지하다가 1500°C에서 Ar gas를 로 내로 주입하여 1기압 상태를 유지하였다.

소결이 끝난 시편은 아르키메데스(Archimedes) 방법으로 밀도를 측정하였으며, 첨가된 PCS의 SiC로의 변환을 X선 회절 분석기(XRD, Regaku)를 이용하여 확인하였다. 또한 각 시편의 미세조직을 관찰하기 위하여 시편을 60 μm, 30 μm, 10 μm의 다이아몬드 wheel에서 순서대로 연마한 다음 6 μm, 1 μm 다이아몬드 paste를 사용하여 미세 연마를 한 후 O₂와 CF₄ gas를 이용한 RF plasma 식각장치를 사용하여 80 watt의 전력을 걸어 5~6분간 플라즈마 에칭을 하였다. 에칭이 끝난 시편은 광학현미경 및 주사전자현미경(SEM, S-2150, Hitach, Japan)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 순수한 TiB₂와 TiB₂에 PCS를 함침 또는 원료 조성의 혼합으로 첨가한 시편들을 1500°C에서 2100°C 사

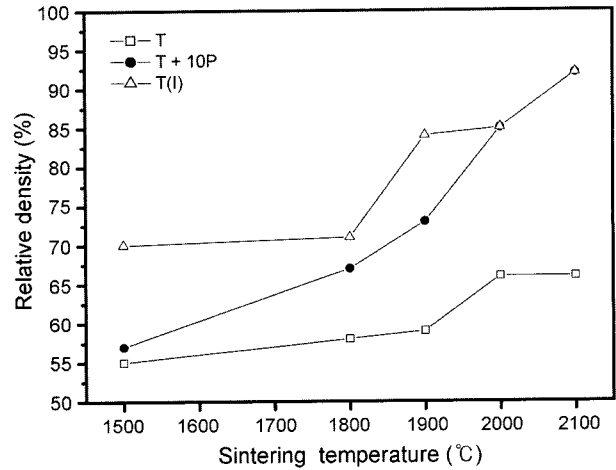


Fig. 2. Relative densities of the TiB₂ (T), the TiB₂ infiltrated with PCS (T(I)) and the TiB₂ mixed with 10 wt% PCS (T+10P) sintered for 1 h.

이의 온도 구간으로 1시간동안 소결한 시편의 상대밀도를 나타낸 그래프이다. 순수한 TiB₂ 시편의 경우 2100°C의 소결 온도에서도 약 66%의 상대밀도로 치밀화가 거의 진행되지 않은 반면에 PCS를 첨가한 시편의 경우는 첨가방법에 상관없이 두 시편 모두 2100°C의 소결온도에서는 약 92%의 상대밀도 값에 도달하였다. 하지만 1900°C 이하의 소결온도에서는 함침에 의해 PCS를 첨가한 시편이 초기에 원료조성으로 혼합된 경우보다 비교적 높은 밀도값을 나타내었다. 이는 PCS의 함침에 의해 제조된 시편의 경우 함침으로 인해 초기 성형밀도가 PCS의 혼합으로 제조된 시편에 비해 높았기 때문인 것으로 생각할 수 있었다.

Fig. 3은 순수한 TiB₂ 소결체와 TiB₂에 PCS를 첨가하여

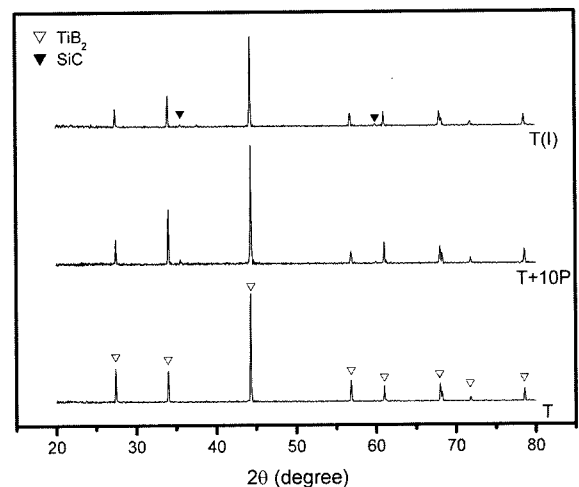


Fig. 3. XRD patterns of the TiB₂ (T), the TiB₂ infiltrated with PCS (T(I)) and the TiB₂ mixed with 10 wt% PCS (T+10P) sintered at 1900°C for 1 h.

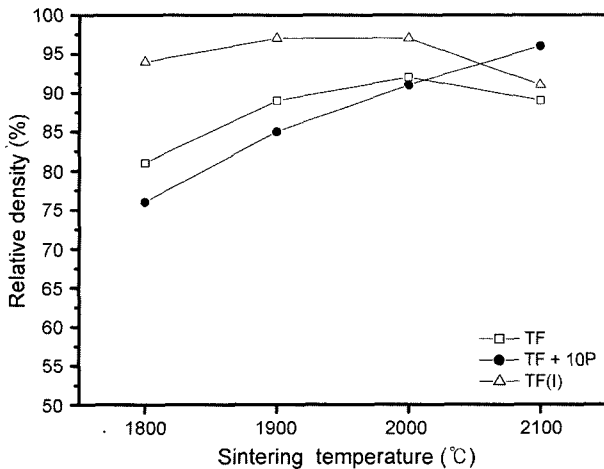


Fig. 4. Relative densities of the TiB_2 containing 1 wt% Fe (TF), the infiltrated TiB_2 containing 1 wt% Fe (TF(I)) and the TiB_2 mixed 1 wt% Fe and 10 wt% PCS (TF+10P) sintered for 1 h.

소결한 시편을 XRD로 분석한 결과이다. PCS를 함침 또는 원료조성의 혼합으로 첨가한 두 경우 모두 β 상의 SiC를 관찰할 수 있었다. 이는 $SiC_xH_yO_z$ 성분의 PCS가 약 $150^\circ C$ 부근에서 가교반응이 일어나 $Si-O-CH_2-Si+H_2O$ 형태로 변형되고, 반응온도가 높아짐에 따라 Si-H, C-H 결합들이 파괴되면서 $600^\circ C$ 에서 비정질상을 형성하여, $1400^\circ C$ 이상의 불활성 분위기에서 탄소 열환원 반응에 의하여 SiC가 형성되었기 때문인 것으로 볼 수 있었다.²⁰⁾ 그 밖에 TiB_2 와 SiC상 외에 다른 peak는 관찰되지 않은 것으로 보아 소결 과정에서 부수적인 추가 반응은 일어나지 않은 것으로 생각할 수 있었다.

Fig. 4는 TiB_2 의 소결성을 높이기 위하여 금속 첨가제로 Fe를 1 wt% 첨가하고, PCS를 함침 또는 원료조성의 혼합으로 첨가한 시편들을 $1800^\circ C$ 에서 $2100^\circ C$ 사이의 온도 구간으로 1시간동안 소결한 시편의 상대밀도를 나타낸 그래프이다. 여기에서는 TiB_2 에 Fe을 1 wt% 첨가함으로써 $2000^\circ C$ 에서 1시간 소결한 시편의 경우 상대밀도가 약 92%까지 증가하였다. 하지만 $2100^\circ C$ 의 소결온도에서는 밀도가 약 89%로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 TiB_2 에 Fe를 첨가하여 소결한 경우 소결 중 액상의 형성으로 인해 소결을 어느 정도 촉진시키는 효과를 가져왔지만, $2100^\circ C$ 이상의 고온에서는 비정상 입자성장을 유발시켰고, 그로인한 입내 기공의 형성은 상대밀도의 감소를 초래시킨 것으로 생각할 수 있었다.²¹⁾ 그리고 1 wt% Fe 외에 PCS를 함침법으로 첨가한 시편의 경우는 앞의 경우와 마찬가지로 초기 성형밀도가 높아 $1900^\circ C$ 에서 소결한 시편이 약 97%의 밀도값을 나타내었으며 $2100^\circ C$ 의 소결온도에서는 상대밀도가 91%로 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 Fe 외에 PCS를 원료조성으로 혼합한

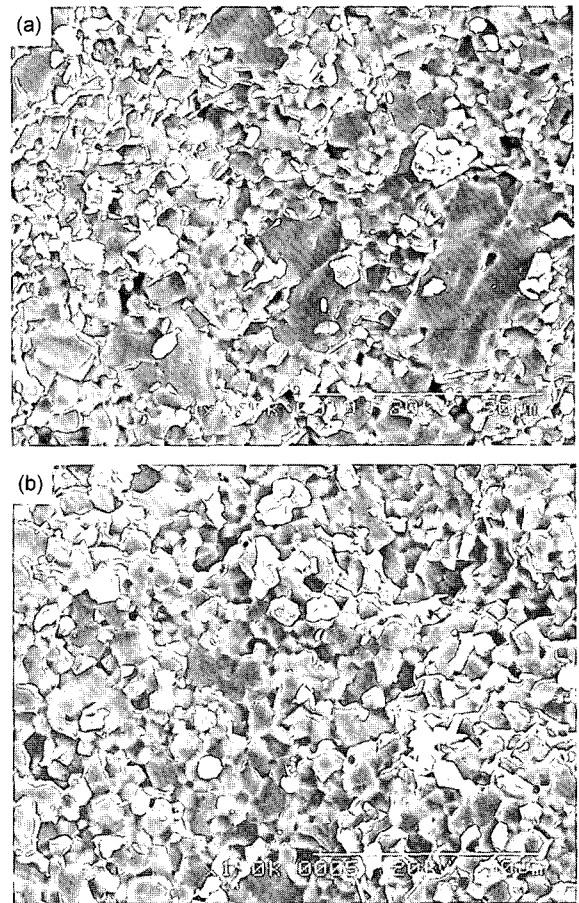


Fig. 5. Fracture surfaces of the TiB_2 containing 1 wt% Fe (a) and the infiltrated TiB_2 containing 1 wt% Fe (b) sintered at $1900^\circ C$ for 1 h.

시편은 PCS를 함침한 시편에 비해 $2000^\circ C$ 이하의 온도에서는 보다 낮은 밀도값을 나타냈지만, $2100^\circ C$ 의 소결온도에서 약 96%의 상대 밀도값으로 밀도가 지속적으로 증가하는 경향으로 나타났다.

Fig. 5는 TiB_2 에 Fe를 1 wt% 첨가한 시편과 1 wt%의 Fe 외에 PCS를 함침법으로 첨가하여 $1900^\circ C$ 에서 1시간 소결한 시편의 파단면으로 Fe만 첨가한 시편의 경우 과도하게 성장한 입자들이 관찰된 반면에 PCS를 첨가한 시편은 비교적 균일한 크기의 입자들을 가지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 첨가된 PCS가 소결 중 열분해 과정에 의해 SiC로 형성되어 비정상 입자성장이 어느 정도 억제된 것으로 볼 수 있었다.

Fig. 6은 Fe이 1 wt% 첨가된 TiB_2 시편에 PCS를 함침법으로 첨가하여 $2000^\circ C$ 에서 1시간동안 소결한 시편을 EDS를 이용하여 성분을 분석한 결과이다. TiB_2 입자들 사이에 부분적으로 이차상이 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 이차상을 분석한 결과 Si이 주성분으로, 첨가된 PCS가 소결 과정 중에 열분해 되어 이차상으로 SiC가 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

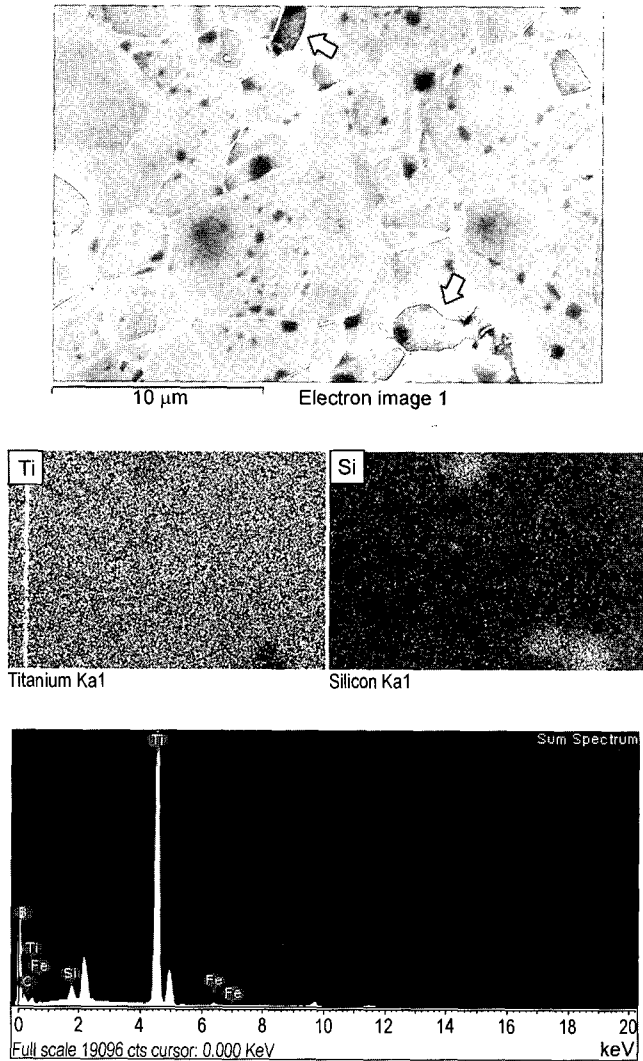


Fig. 6. EDS analysis of the infiltrated TiB_2 containing 1 wt% Fe sintered at $2000^\circ C$ for 1 h.

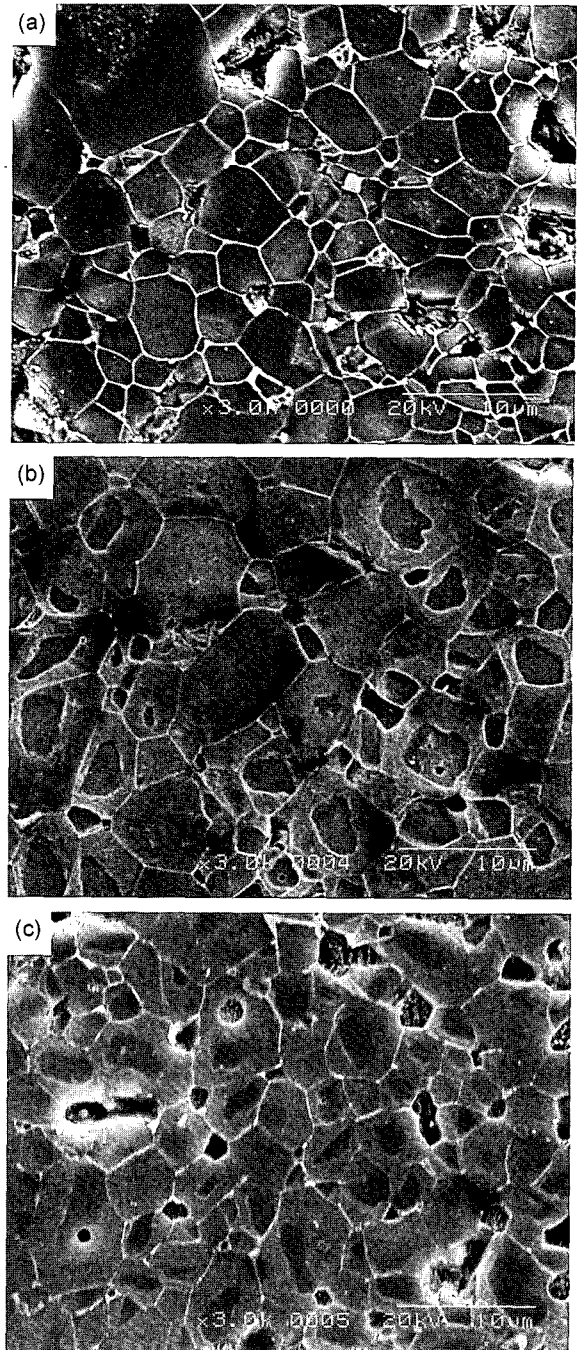


Fig. 7. SEM micrographs of the TiB_2 containing 1 wt% Fe (a), the infiltrated TiB_2 containing 1 wt% Fe (b) and the TiB_2 mixed 1 wt% Fe and 10 wt% PCS (c) sintered at $2000^\circ C$ for 1 h.

Fig. 7은 TiB_2 에 Fe를 1 wt% 첨가한 시편과 1 wt%의 Fe 외에 PCS를 함침법으로 첨가한 시편 그리고 Fe와 PCS를 각각 1 wt%와 10 wt%씩 원료조성으로 혼합하여 첨가한 시편들을 $2000^\circ C$ 에서 1시간동안 소결하여 미세조직을 관찰한 것이다. Fig. 7(a)에서 보여지는 바와 같이 Fe만 1 wt% 첨가한 시편의 경우 약 $20 \mu m$ 이상의 크기로 과도하게 성장한 입자들도 관찰할 수 있었다. 또한 PCS를 첨가한 시편의 경우는 부분적으로 SiC가 형성된 것을 관찰할 수 있었으며, 입자크기가 $10 \mu m$ 이하로 PCS를 첨가하지 않은 경우보다는 과도한 입자 성장이 비교적 억제된 것을 확인할 수 있었다. 특히 PCS를 함침법으로 첨가한 경우(Fig. 7(b))보다 원료조성으로 혼합된 시편의 경우(Fig. 7(c))에 입자들의 크기가 보다 작고 균일한 크기를 가지고 있었으며, 형성된 SiC 또한 함침법으로 제조된 시편보다는 비교적 균일하게 분포된 것을 관찰할 수 있었다. 이는 함침

법을 이용하여 PCS를 첨가할 경우 어느 정도 이상의 크기를 가지는 기공에만 PCS가 침투하였고, 이 PCS가 침투된 부분에서만 SiC로 변환되지만 원료혼합으로 첨가된 경우는 PCS가 보다 균일하게 분포되었고 SiC 또한 균일하게 형성되어 입자성장을 어느 정도 억제시켰기 때문이라고 생각할 수 있었다.

4. 결 론

TiB₂의 소결에 PCS를 첨가함으로써 밀도향상을 나타내었으며, 특히 Fe가 1 wt% 함유된 시편에 함침법을 이용하여 PCS를 첨가하여 2000°C에서 1시간 소결한 경우 소결밀도가 이론밀도의 약 97%에 도달하였다. 그리고 소결조제로 첨가된 Fe는 소결중 액상을 형성하여 소결밀도 향상에 도움을 주었지만 2000°C 이상의 고온에서는 TiB₂ 입자가 과도하게 성장하는 경향을 나타내었다. 하지만 이는 PCS를 첨가함으로써 어느 정도 억제할 수 있었으며, 특히 PCS를 원료조성으로 첨가한 경우가 함침에 의해 첨가한 경우보다 PCS의 고른 분포로 인하여 보다 작고 균일한 크기의 TiB₂ 입자를 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. C. Mroz, "Titanium Diboride," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **74** [6] 158-59 (1995).
2. P. W. Mott, *Microindentation Hardness Testing*; Butterworths, London, 1952.
3. A. D. McLeod, J. S. Haggerty, and D. R. Sadoway, "Electrical Resistivities of Monocrystalline and Polycrystalline TiB₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [11] 705-08 (1984).
4. C. H. McMurtry, W. D. G. Boecker, S. G. Seshadri, J. S. Zanghi, and J. E. Garnier, "Microstructure and Material Properties of SiC-TiB₂ Particulate Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** [2] 325-29 (1987).
5. H. Itoh, S. NaKa, T. Matsudaira, and H. Hamamoto, *J. Mater. Sci.*, **25** 533 (1990).
6. J. B. Todd, "Energy Reduction in Hall-Heroult Cells with Conventional and Special Electrodes," *J. Met.*, 42-5 (1981).
7. M. L. Wilkins, "Boron and Refractory Borides"; pp. 633, Edited by V. I. Matkovich, Springer-Verlag, New York, 1977.
8. T. R. Shrout, A. Casciani, M. Mulvihill, D. Smith, and W. Heubner, *J. Mater. Sci. Letts.*, **9** 611 (1990).
9. V. J. Tennery, C. B. Finch, C. S. Yust, and G. W. Clark, "Structure-Property Correlations for TiB₂-Based Ceramics Densified Using Active Liquid Metals"; pp. 891-909 in *Science of Hard Materials*, Edited by R. K. Viswanadham, D. J. Rowcliffe and J. Gurland, Plenum Press, New York, 1983.
10. R. Telle and G. Petzow, "Strengthening and Toughening of Boride and Carbide Hard Material Composites," *Mater. Sci. Eng.*, **A105-106** 97-104 (1988).
11. M. K. Ferber, P. F. Becher, and C. B. Finch, "Effect of Microstructure on the Properties of TiB₂ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [1] C1-C4 (1983).
12. E. V. Clougherty, R. L. Pober, and L. Kaufman, "Modern Developments in Powder Metallurgy, Vol. 2," pp. 891, Edited by H. H. Hausner, Plenum Press, New York, 1966.
13. D. Kalish and E. V. Clougherty, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **48** 570 (1969).
14. C. B. Finch, P. F. Becher, P. Angelini, S. Baik, C. E. Bamberger, and J. Brynestad, "Effect of Impurities on the Densification of Submicrometer TiB₂ Powders," *Adv. Ceram. Mater.*, **1** [1] 50-4 (1986).
15. H. R. Baumgartner and R. A. Steiger, "Sintering Properties of Titanium Diboride Made from Powder Synthesized in a Plasma-Arc Heater," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [3] 207-12 (1984).
16. E. S. Kang, C. W. Jang, C. H. Lee, C. H. Kim, and D. K. Kim, "Effect of Iron and Boron Carbide on the Densification and Mechanical Properties of Titanium Diboride Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [10] 1868-72 (1989).
17. W. J. Kim, D. H. Kim, E. S. Kang, D. K. Kim, and C. H. Kim, "Two-Step Sintering of a TiB₂-Ni Cermet," *J. Mater. Sci.*, **31** 5805-09 (1996).
18. R. Telle, S. Meyer, G. Petzow, and E. D. Franz, "Sintering Behaviour and Phase Reactions of TiB₂ with ZrO₂ Additives," *Mat. Sci. Eng.*, **A105/106** 125-29 (1988).
19. S. Baik and P. F. Becher, "Effect of Oxygen Contamination on Densification of TiB₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [8] 527-30 (1987).
20. Y. Hasegawa and K. Okamura, "Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber, Part 3 : Pyrolysis Process of Polycarbosilane and Structure of the Products," *J. Mater. Sci.*, **18** 3633 (1983).
21. S. H. Kang, Deug. J. Kim, E. S. Kang, and S. S. Baek, "Pressureless Sintering and Properties of Titanium Diboride Ceramics Containing Chromium and Iron," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [4] 893-95 (2001).