

SHS법에 의한 $TiB_2-Al_2O_3$ 系 複合물의 合成 및 常壓燒結에 관한 研究

최상욱 · 조동수 · 김세용 · 남건태

인하대학교 무기재료공학과

(1994년 2월 4일 접수)

Synthesis of $TiB_2-Al_2O_3$ Composite by Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS) and Its Pressureless Sintering

Sang-Wook Choi, Dong-Soo Jo, Sae-Yong Kim and Gun-Tae Nam

Dept. of Ceramic Eng. Inha Univ.

(Received February 4, 1994)

요 약

$TiB_2-Al_2O_3$ 계 복합체를 제조하기 위하여 $Ti-B-Al_2O_3$ 계에 외부열을 가해주는 종전의 방법 대신에 $TiO_2-B_2O_3-Al$ 계에서 Al이 내부산소를 빼앗아 산화할 때 발생하는 내부 반응열을 이용하고자 SHS법을 이용하였다. B와 Ti의 몰조성비(B/Ti)를 2.0으로 하였을 때 생성 입자의 크기가 작고 균일하였으며 결정성이 좋은 TiB_2 와 $\alpha-Al_2O_3$ 만이 합성되었으나 몰조성비를 2.0 이하로 하였을 때는 이들 물질 이외에도 TiB 와 Ti_3B_4 가 약간 생성되었다. 성형체의 상대밀도는 60% 부근에서 연소속도와 연소온도가 최대가 되었으며 생성상의 결정성도 가장 좋았다. 그리고 2.0의 몰비를 갖는 $TiB_2-Al_2O_3$ 계 복합물은 소결조제 없이도 Ar가스 중 1900°C에서 상압소결이 가능하였으며 이것의 상대밀도는 91.2%, 3점 꺾임강도 및 Vickers 경도는 각각 2620 kgf/cm² 및 2750 kgf/mm²이었다.

ABSTRACT

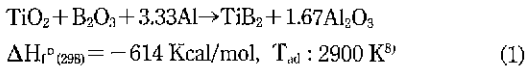
A composite of $TiB_2-Al_2O_3$ system was successfully prepared from a mixture of TiO_2 , B_2O_3 , and Al by self-propagating high temperature synthesis (SHS) with a novel characteristic, utilizing the internal oxidation heat of aluminium metal of the mixture, instead of by a conventional technique, externally heating a mixture of Ti, B and Al_2O_3 . From a mixture with B/Ti molar ratio of =2.0, pure two phases of TiB_2 and $\alpha-Al_2O_3$ with good crystallinity and small, uniform sizes were formed. However, when the B/Ti molar ratio of the mixture goes to a value less than 2.0, in addition to the above main minerals, a small amounts of metastable phases such as TiB and Ti_3B_4 were formed. It was found that about 60%, the optimum green density of compacts gave their highest reaction rate and temperature during SHS process. $TiB_2-Al_2O_3$ system composite with B/Ti molar ratio of =2.0 could be pressurelessly sintered even at 1900°C under Ar gas flows without any addition of sintering aids, showing their good properties such as 91.2% in relative density, 2750 kgf/mm² in Vickers hardness and 2620 kgf/cm² in flexural strength.

1. 서 론

최근 SHS법에 의한 Ti-B계 화합물의 합성^{1,2)}이 티타늄과 붕소 등의 원소대신 원가면에서 훨씬 싼 이들의 산화물¹⁻³⁾을 사용하는 것이 훨씬 유리하므로 이들 산화물에 금속 환원제를 첨가하여 그 금속의 반응열을 이용하는 방법이 연구되고 있다. 또한 TiB_2 는 소결성이

좋지 못할 뿐 아니라 고가의 재료이므로 이 TiB_2 에 Al_2O_3 를 첨가하여 $TiB_2-Al_2O_3$ 계 복합체를 만들면 고온 특성을 유지하면서 TiB_2 의 난소결성 등의 결점을 보완할 수 있다. 따라서 $TiB_2-Al_2O_3$ 소결체의 제조에는 현재까지의 여러 가지 소결법⁴⁻⁷⁾을 이용한 연구가 이루어지고 있다. 그러나 이 복합체의 물성에 대한 연구가 크게 부족하고, TiB 나 Ti_3B_4 생성에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 원소 상태의 Ti와 B 대신 값이싼 이산화티탄(TiO_2)과 산화붕소(B_2O_3)를 이용하여 이를 환원시켜 TiB_2 를 합성하고자 하였으며, 이 때 두 산화물의 환원제로는 환원력이 클 뿐 아니라 산화반응열이 많은 알루미늄을 선택함으로써 반응식 (1)과 같이 연소반응을 연속적으로 일어나게 하여 $TiB_2-Al_2O_3$ 계 복합물을 합성하고자 하였다.



여기서 Al은 두 산화물의 우수한 환원제 역할을 할 뿐 아니라 생성된 Al_2O_3 는 TiB_2 의 소결성과 물리적 특성을 향상시켜주는 역할을 기대하였다. $TiB_2-Al_2O_3$ 계 복합소결체를 제조하기 위하여, 합성된 복합물을 다시 성형한 후 $1900^\circ C$ 에서 30분간 상압소결을 하였으며 이들의 물성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험장치

$TiB_2-Al_2O_3$ 계 복합물의 합성은 Fig. 1과 같은 SHS 장

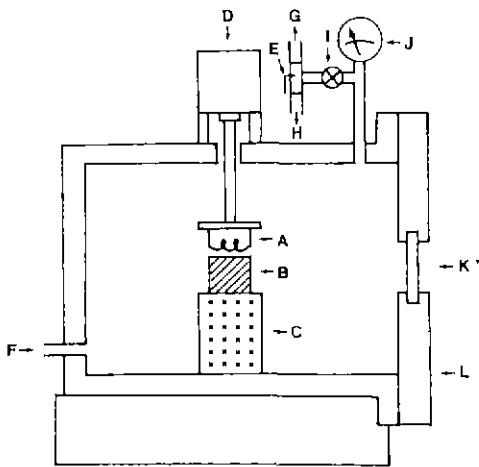


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for the SHS process.

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------|
| A. Igniter (W filament) | G. Gas outlet |
| B. Sample | H. Vacuum |
| C. Insulation brick | I. Pressure valve |
| D. Air cylinder for adjusting level | J. Pressure gauge |
| E. Cock valve | K. Window |
| F. Gas inlet | L. Stainless steel shell. |

치를 이용하였다. 이 장치는 가스압에 전될 수 있는 스테인레스강 재질의 원통형과 그 상부에서 공압실린더(air cylinder)로 점화장치의 위치를 상하로 조절할 수 있도록 하였다. 또한 연소온도와 연소속도를 측정할 수 있는 window를 원통형 정면에 고착시켜 두었다.

2.2. 원료 및 조성변화

$TiB_2-Al_2O_3$ 계 복합체를 제조하는데 식 (1)을 기본으로 하였으며 필요한 원료로는 TiO_2 (Yakuri Co. 순도 98%), B_2O_3 (Alfa Co. 순도 99%)의 산화물과 알루미늄 금속분말(창성사, 순도 99.5%)을 사용하였는데, TiO_2 , B_2O_3 및 Al의 평균 입경은 각각 $0.44 \mu m$, $28.14 \mu m$, $19.44 \mu m$ 이었다. Ti-B계 상평형도⁹⁾(Fig. 2)에서 Ti와 B 사이에 TiB , Ti_3B_4 , TiB_2 등 세 종류의 화합물이 생성되므로 이 조성에 가깝도록 반응물중의 Ti와 B의 몰비가 1:1.0, 1:1.3 및 1:2.0이 되도록 TiB_2 와 B_2O_3 의 조성을 변화시켰다. 이에 따라 알루미늄이나 TiB_2 및 B_2O_3 와 Al과의 화학양론적 반응에서 생성되기 때문에 이들 산화물의 산소함량에 따라서 알루미늄의 양을 달리하였는데, 그 조성비를 Table 1에 나타내었다.

2.3. 복합물의 합성 및 소결

이산화티탄(TiO_2), 산화붕소(B_2O_3) 및 Al로부터 $TiB_2-Al_2O_3$ 계 복합물을 합성한 후 그 소결체를 제조하는 과정을 Fig. 3의 공정도에 나타내었다.

TiO_2 , B_2O_3 , 및 Al을 Table 1과 같은 조성비에 따라 칭량한 후, 혼합하고 충분히 건조시켜 40~70%의 상대 밀도를 갖는 펠렛형의 압분체(15 mm dia, 20~30 mm h)를 만들었다. SHS 반응기(Fig. 1)내에 시편이 window 중앙에 오도록 내화벽돌 위에 놓은 후, 시편 뒷면에 텅

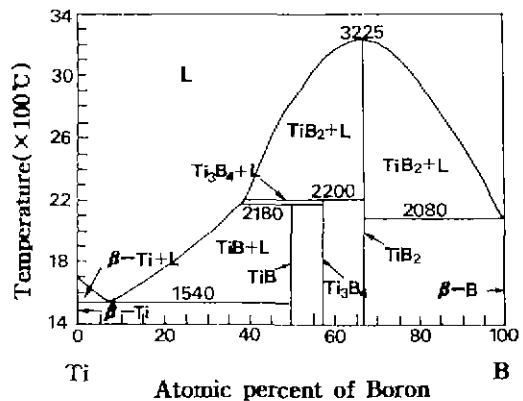


Fig. 2. Ti-B equilibrium phase diagram⁹⁾

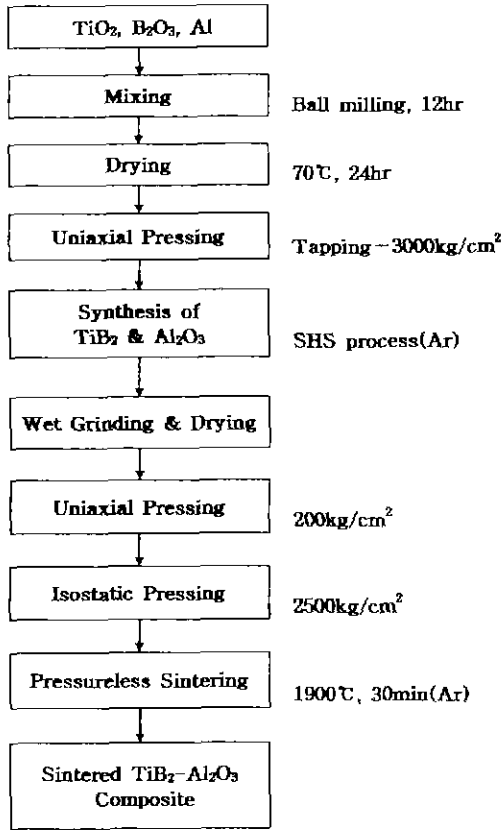


Fig. 3. Experimental procedure for the preparation of Ti-B-Al-O system composite.

스텐 필라멘트를 거의 날을 정도로 내려서 아르곤 분위기에서 발열시켜서 시편의 윗면을 점화하여 연속적인 연소반응을 유도시켰다.

합성된 과상 복합체를 진동유발에서 분쇄한 다음, 약 5g을 취하여 약 200 kg/cm²의 성형압으로 일축가압성형하고 다시 약 2500 kg/cm²로 냉간등압성형(cold isostatic pressing)하여 시편(10×5×40 mm)을 제조하였다. 이 시편을 전기로에서 아르곤 가스를 흘려주면서 1900°C에서 30분 동안 상압소결하였다.

2.4. 측정 및 관찰

생성물질의 결정상을 조사하기 위하여 합성된 복합물과 그 소결체에 대하여 X선 회절분석(Philips사. PW-1710)을 행하였고, 합성된 복합물과 소결체의 입자모양, 입자크기와 미세구조를 관찰하기 위하여 합성된 복합물과 소결체의 파단면을 주사전자현미경(Hitachi사. X-650)으로 관찰하였다.

Table 1. Batch Composition of Starting Materials for Synthesis of Ti-B-Al-O System Composite (mole ratio)

Materials	TiO ₂	B ₂ O ₃	Al
Batch A	1	0.5	2.33
Batch B	1	0.67	2.67
Batch C	1	1	3.33

연소속도는 버니어 캘리퍼스 시편의 높이를 정확히 측정하고, 반응기의 window를 통하여 초당 16장(frame)이 찍히는 고속카메라로 촬영한 후 소요된 시간을 측정하여 구하였다. 그리고 연소온도는 광온계와 복사고온계를 사용하여 측정한 후, 두 고온계의 측정값들을 서로 보정하였다.

소결한 복합체에 대하여는 3점 꺾임강도를 KSL 1591에 따라서, Vickers 경도를 KSL 0811에 따라서 각각 측정, 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합물 연소합성반응의 연소형태

일반적으로 금속이 산화되는 반응에서는 많은 경우에 진동연소(oscillatory combustion), 스프린연소(spin combustion), 반복연소(repeated combustion), 표면연소(surface combustion) 등과 같이 연소파의 전파속도가 일정하지 않는 불안정한 연소형태^{9, 11)}가 발생되기도 한다. 이것은 연소반응대의 앞면에서 예열대로의 열과 물질의 이동이 일어날 때, 반응물의 불균일한 조성과 밀도 때문인 것으로 알려져 있고, 이로 인하여 합성물 중에 미반응물이 많이 남게 되기도 한다.¹²⁾

그러나 본 연구에서는 TiO₂-B₂O₃를 Al로 환원 연소한 복합물 합성(2.3절)시에 관찰한 바로는 이 반응의 시간이 경과함에 따라 접화 위치에서부터 반응물 펠렛의 측을 따라서 반응의 연소파가 일정한 속도로 진행되었을 뿐 아니라 생성물의 조성이나 밀도가 부위에 따른 변화가 없는 특징을 나타내었다. 따라서 TiO₂-B₂O₃-Al계의 연소 합성반응은 정류상태의 연소반응임을 확인할 수 있었다.

3.2. 연소속도와 연소온도의 변화

반응물의 B와 Ti의 몰비(B/Ti)가 1.0, 1.3 및 2.0으로 변화할 때 반응물 펠렛의 상대밀도 변화에 따른 연소속도와 연소온도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 조성비가

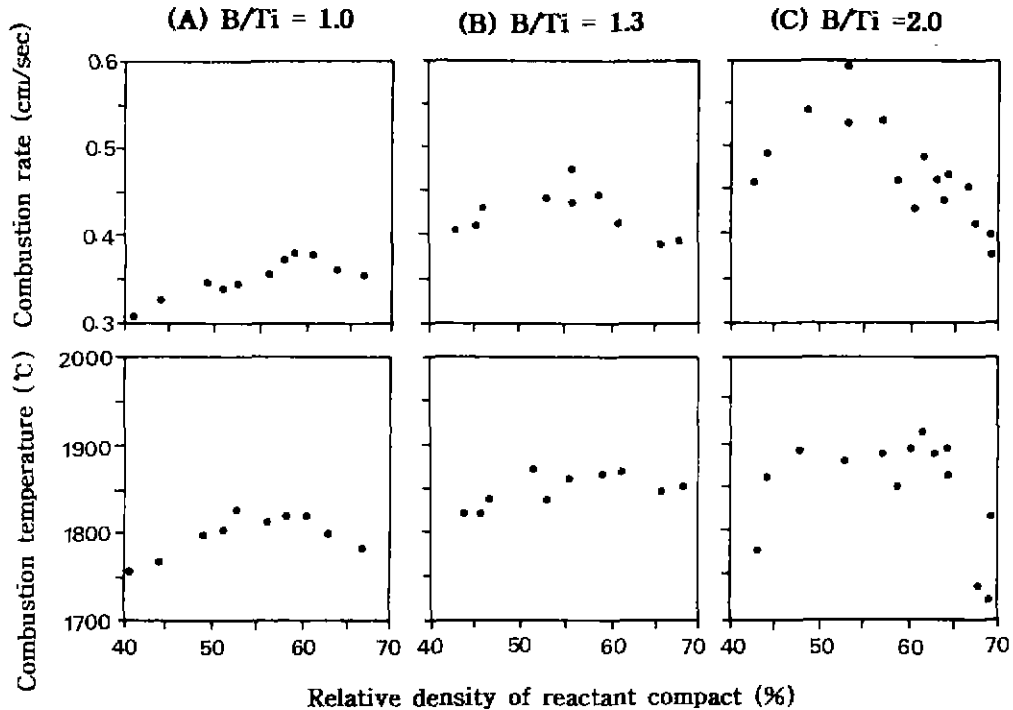


Fig. 4. The dependence of combustion rate and temperature on the relative density of reactant compact.

증가함에 따라 연소속도는 0.30 cm/sec에서 0.52 cm/sec로, 연소온도는 1750°C에서 1900°C로 증가하였다. 이것은 조성비가 1 : 2.0으로 증가함에 따라 반응생성열이 커져서 반응물 내에 축적되는 열량이 커지므로 연소속도가 크게 되고, 연소온도도 상승된 것으로 생각된다. 그리고 이러한 연소온도는 이론적인 단열온도인 2900 K에 크게 미달되는데 이것은 본 반응이 단열계에서 실험하지 못한 것에 연유한 것으로 판단되며, 반응물중 B_2O_3 가 2310 K에서 기체상으로 분해¹³⁾되므로, 연소반응은 B_2O_3 와 Al이 기체상으로 분해되지 않는 이 온도 이하에서 이루어지는 것이 바람직하다. 또한 각 조성에서 반응물 펠렛의 상대밀도가 40~70%까지 증가함에 따라, 연소속도와 연소온도가 다같이 증가하다가 상대밀도 약 60% 이상에서는 다시 감소하는 변화를 보였다. 이 결과로부터 연소속도와 연소온도를 최대로 하는 반응물 상대밀도의 최적치는 약 60% 부근임을 알 수 있었다.

3.3. 반응물의 상대밀도 변화에 따른 영향

반응물의 B와 Ti의 조성비(B/Ti 몰비)가 1.0, 1.3 및 2.0일 때 반응물의 상대밀도 변화가 $TiB_2-Al_2O_3$ 계 복합체의 합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응물

펠렛의 상대밀도 변화에 따라서 SHS반응에 의해 합성된 복합물의 생성상을 X선 회절분석한 결과를 각각 Fig. 5.1, Fig. 5.2와 Fig. 5.3에 나타내었고, 생성상의 주사전자현미경 관찰결과를 각각 Fig. 6.1, Fig. 6.2와 Fig. 6.3에 나타내었다.

B/Ti 몰조성비가 1.0일 때, X선 회절분석도(Fig. 5.1)에서 주결정상은 $\alpha-Al_2O_3$ 와 육방정 TiB_2 상이었고, 약간의 TiB 와 Ti_3B_4 상이 생성됨을 볼 수 있으며, 반응물 펠렛의 상대밀도가 약 55%와 60%에서 TiB_2 주피크($2 : 44.5^\circ$)가 약간 성장됨을 관찰할 수 있었다. 같은 시편의 주사전자현미경의 관찰결과(Fig. 6.1)를 보면 X선 회절분석에서와 같이 상대밀도 약 55%와 60%에서 TiB_2 의 결정성이 육방정으로 향상되고 있음을 볼 수 있었다.

B/Ti의 몰조성비가 1.3일 때, X선 회절분석도(Fig. 5.2)에서 주결정상은 $\alpha-Al_2O_3$ 와 TiB_2 상이었고, 약간의 TiB 와 Ti_3B_4 상의 생성을 확인할 수 있었으며, 상대밀도가 약 55%와 60%일 때 $\alpha-Al_2O_3$ 주피크($20 : 43.4^\circ$)가 성장됨을 볼 수 있었다. 같은 시편의 주사전자현미경 관찰결과(Fig. 6.2)를 보면 X선 회절분석에서와 같이 상대밀도 약 60%에서 $\alpha-Al_2O_3$ 와 TiB_2 의 결정성이 향상되고 있음을 볼 수 있었다.

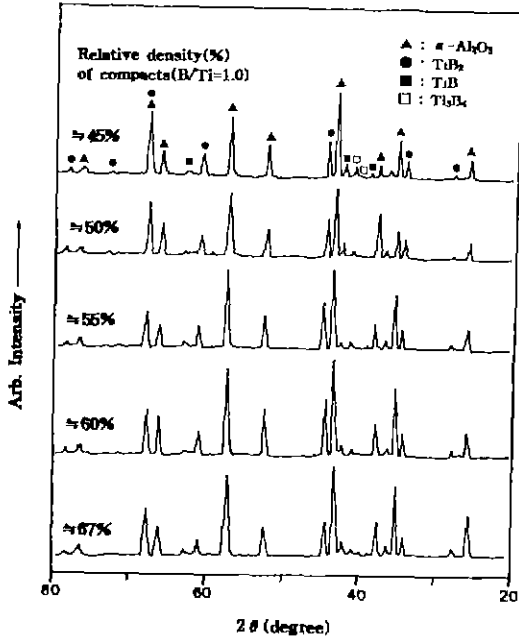


Fig. 5.1. XRD patterns of TiB₂-Al₂O₃ composites produced by the SHS process from TiO₂-B₂O₃-Al compacts (B/Ti=1.0) with different relative densities.

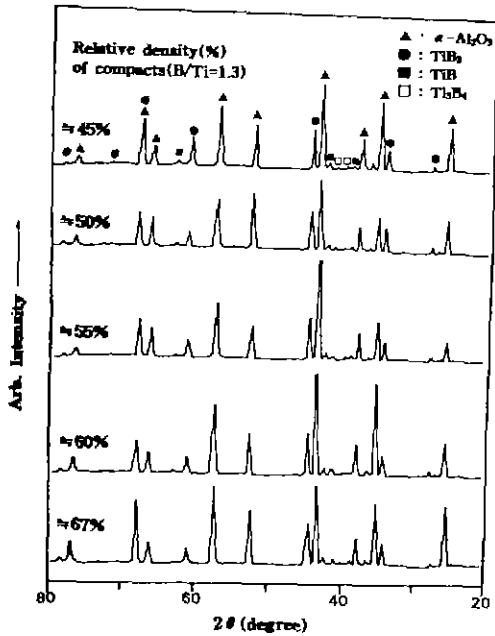


Fig. 5.2. XRD patterns of TiB₂-Al₂O₃ composites produced by the SHS process from TiO₂-B₂O₃-Al compacts (B/Ti=1.3) with different relative densities.

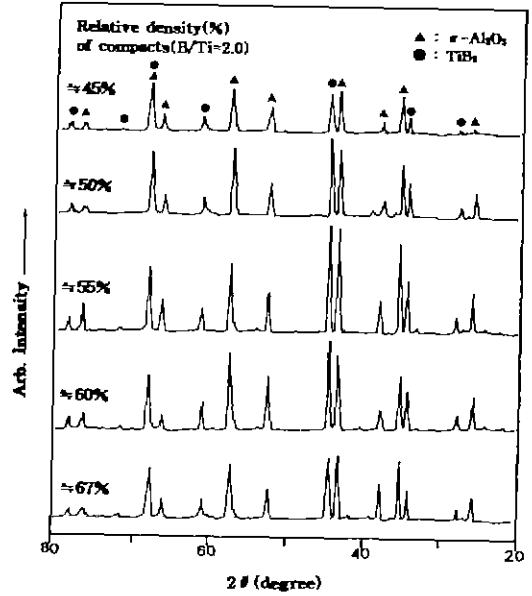


Fig. 5.3. XRD patterns of TiB₂-Al₂O₃ composites produced by the SHS process from TiO₂-B₂O₃-Al compacts (B/Ti=2.0) with different relative densities

B/Ti의 몰조성비가 2.0일 때, X선 회절분석도(Fig. 5.3)에서 주결정상은 역시 TiB₂와 α-Al₂O₃의 두 상으로서 조성몰비가 1.0과 1.3일 때와는 달리 TiB나 Ti₃B₄상과 같은 중간상의 생성과 미반응물의 잔존도 거의 확인 할 수 없었다. 이와 같은 몰조성비 2.0인 경우의 결과는 다른 여러 보고^{5,14,15)}에서도 밝힌 바 있다. 그리고 이 조성비의 반응물에서도 상대밀도가 약 55%와 약 60%에서 TiB₂와 α-Al₂O₃ 주피크가 성장됨을 볼 수 있었다. 생성상의 주사전자현미경 관찰결과에서도 몰조성비는 2.0, 상대밀도는 약 55%와 67%에서 각각 TiB₂와 α-Al₂O₃의 결정성이 향상되고 있음을 볼 수 있었다. 이 이유는 연소반응에서 연소반응대(zone of reaction)의 앞면이 반응열의 열전도에 의해서 예열되면 용융점이 낮은 B₂O₃와 Al이 용융되고, 연소반응 초기에 연소반응대에서 TiO₂분말은 용융상으로 젖어지면서 고융되어 Al의 산화 발열반응이 진행되기 때문이다. 그리고 연소반응대가 통과한 후에는 온도가 내려감에 따라서 과포화된 용융상으로부터 핵생성이 일어나고, 계속해서 입자성장과 구조화(structurization)가 일어나서 TiB₂-Al₂O₃계 복합물의 최종 결정상이 형성되어 반응이 완료되는 것으로 생각된다. 이러한 열전도, 용융, 산화반응 등의 연쇄진행에는 성형체의 치밀도가 대단히 중요한 것으로서 가령 치밀도가 너무 낮거나

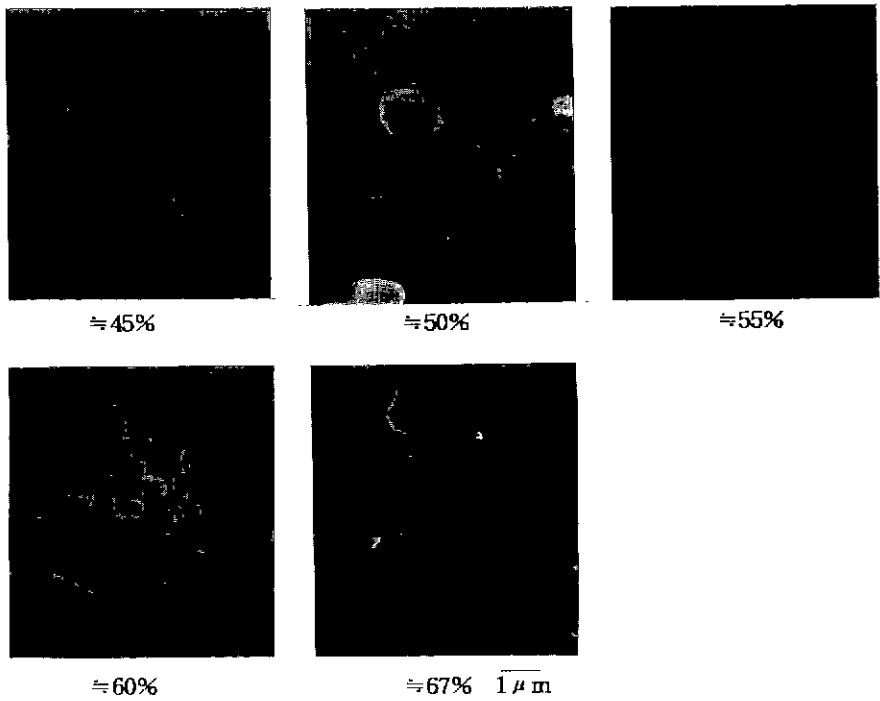


Fig. 6.1. SEM photographs of $TiB_2-Al_2O_3$ composites produced by the SHS process from $TiO_2-B_2O_3-Al$ compacts ($B/Ti=1.0$) with different relative densities.

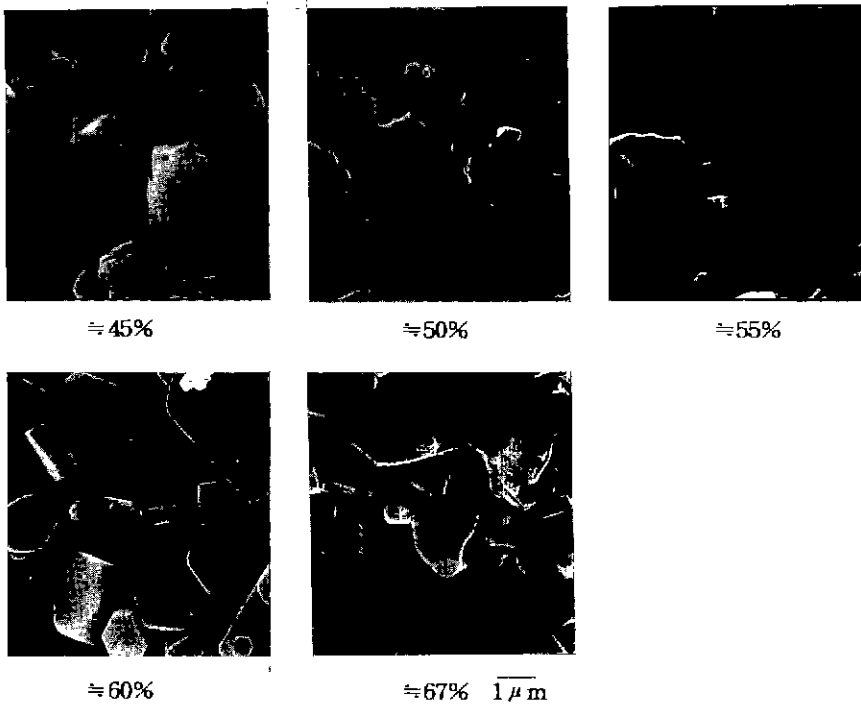


Fig. 6.2. SEM photographs of $TiB_2-Al_2O_3$ composites produced by the SHS process from $TiO_2-B_2O_3-Al$ compacts ($B/Ti=1.3$) with different relative densities.

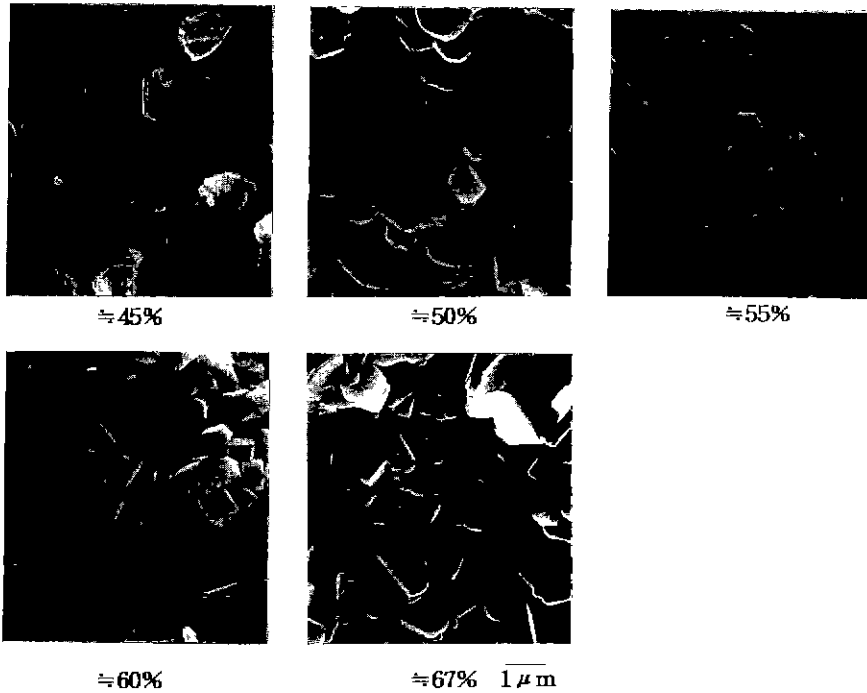


Fig. 6.3. SEM photographs of $TiB_2-Al_2O_3$ composites produced by the SHS process from $TiO_2-B_2O_3-Al$ compacts ($B/Ti=2.0$) with different relative densities.

높은 경우에는 연쇄진행의 방해를 받는 것으로 생각된다. 특히 예열대로의 열전도는 이 반응에서 중요한 요인으로 알려져 있다¹⁶⁾. 그리고 몰조성비 2.0일 때, 생성상의 입자크기가 1~2 μm로 작고 균일하였는데, 이것은 B와 Ti의 몰조성비가 2.0일 때 발열량이 가장 많아서 연소온도가 가장 높으므로⁹⁾, 위와 같은 연소반응의 연소대가 통과한 후에 온도가 내려가면서 핵생성이 일어나는 단계에서 다른 조성에서 보다 용융상의 과포화도가 가장 커져 핵생성이 증가했기 때문이라고 여겨진다. 그리고 모든 조성비에서 TiB , Ti_3B_4 , TiB_2 등 Ti-B계 화합물중 TiB_2 가 주결정상으로 생성되었는데, 이것은 Spear 등⁹⁾이 보고한 바와 같이 TiB_2 가 TiB 나 Ti_3B_4 보다 넓은 온도조성범위를 가지고 고온에서 안정하기 때문으로 생각된다.

3.4. 복합체의 소결 특성

합성된 $TiB_2-Al_2O_3$ 계 분말을 일축가압성형하고 다시 등압성형하여 제조된 시편을 Ar분위기로 1900°C에서 30분 동안 상압소결한 소결체의 X선 회절분석결과를 Fig. 7에 나타내었다. 반응물의 B와 Ti의 조성몰비(B/Ti 몰비)가 1.0, 1.3 및 2.0으로 증가함에 따라서 TiB_2 와 $\alpha-Al_2O_3$,

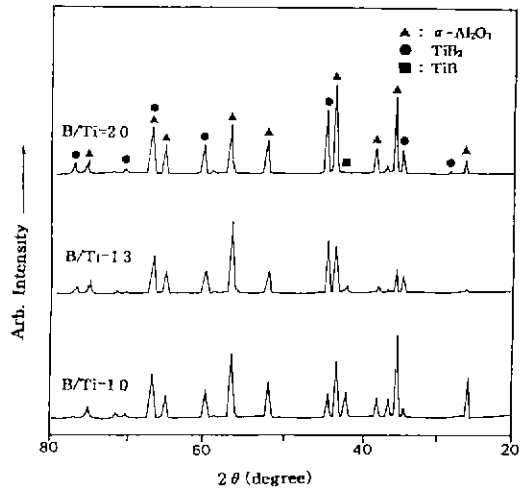


Fig. 7. XRD patterns of $TiB_2-Al_2O_3$ composites pressurelessly sintered at 1900°C, 30 min after SHS process of $TiO_2-B_2O_3-Al$ compacts with different B/Ti molar ratios.

피크가 성장됨을 볼 수 있으며, 조성비가 1.0 과 1.3일 때는 복합물에서와 마찬가지로 TiB 가 존재하고 있음을

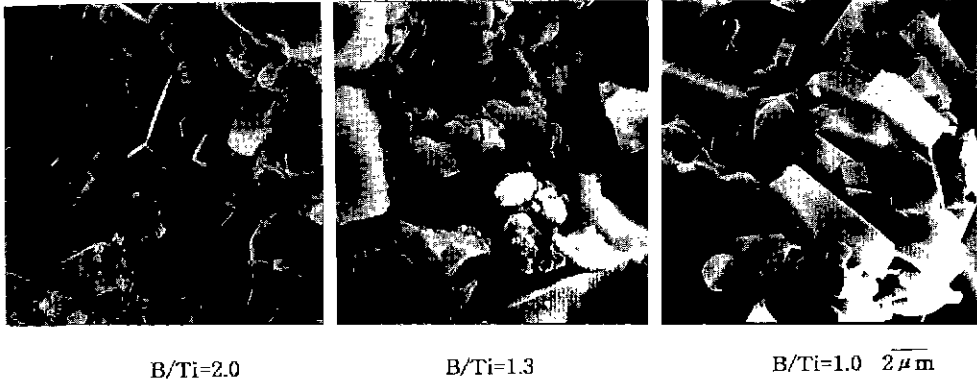


Fig. 8. SEM photographs of fractural surface of $TiB_2-Al_2O_3$ composites after SHS process of $TiO_2-B_2O_3-Al$ compacts with different B/Ti molar ratios.

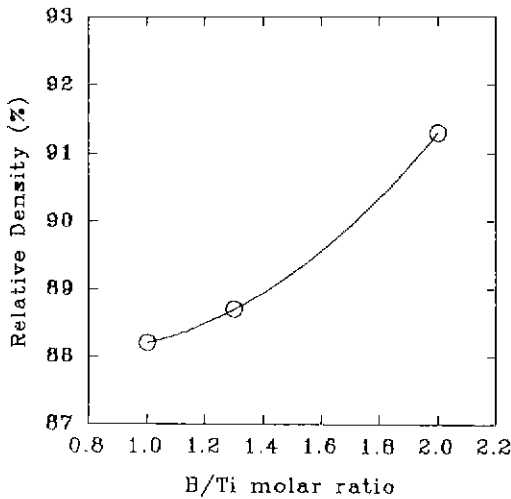


Fig. 9. Relative density of sintered $TiB_2-Al_2O_3$ composites as a function of B/Ti molar ratios of compact components. (Pressureless sintering at 1900°C, 30 min)

알 수 있다 Fig. 8에 나타낸 소결체 파단면의 주사전자현미경 관찰결과를 보면, 조성비가 1.0일 때 주상의 $\alpha-Al_2O_3$ 와 TiB 입자의 과대한 입성장이 일어난 것으로 생각되고, 조성비가 1.3일 때 주상의 TiB_2 와 $\alpha-Al_2O_3$ 가 잘 결합하여 복합화되지 못하고 $\alpha-Al_2O_3$ 입자끼리 응집이 일어난 것으로 생각되며, 조성비가 2.0일 때 TiB_2 와 $\alpha-Al_2O_3$ 의 복합화가 가장 잘 되어 $\alpha-Al_2O_3$ 에 의한 TiB_2 입 성장 억제 효과로 치밀화가 가장 잘 된 것으로 생각된다.

반응물의 B와 Ti의 조성물비 변화에 따른 소결체의 상대밀도 값의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 조성비가 1.0에서 2.0으로 증가함에 따라서 상대밀도 값이 88.3%에서

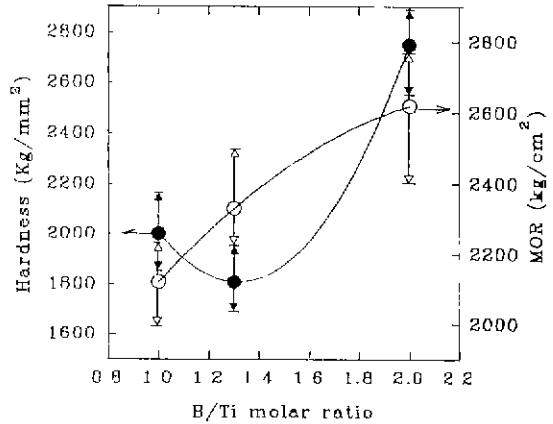


Fig. 10. Changes in the flexural strength and Vicker's hardness of sintered composites with increasing B/Ti molar ratio.

91.2%로 거의 직선적으로 증가하였는데, 이것은 소결체 파단면의 주사전자현미경 관찰결과에서 본 것처럼 조성비가 증가함에 따라서 기공이 줄면서 치밀화가 증진되었기 때문으로 생각된다. 반응물의 B와 Ti의 조성물비 변화에 따른 소결체의 3점 꺾임강도값과 비커스(Vickers) 경도값의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 조성비가 1.0에서 2.0으로 증가함에 따라서 소결체의 치밀화가 증진되어서 꺾임강도값이 2120 kgf/cm²에서 2620 kgf/cm²로 증가하였고, Vickers 경도값 역시 2000 kgf/mm²에서 2750 kgf/mm²로 증가하였는데, 1.3조성에서의 경도값의 감소는 Al_2O_3 입자끼리 응집된 부분에서의 경도값의 감소에 따른 것으로 생각된다. 이와 같은 조성비의 증가에 따른 꺾임강도와 경도값의 증가는 주사전자현미경 관찰결과와

상대밀도 측정값의 증가와 일치하는 것으로, 반응물의 B와 Ti의 조성물비가 2.0일 때의 소결체가 가장 치밀하고 강도와 경도등의 기계적 물성이 가장 우수한 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

내부의 반응열을 이용하는 SHS 방법으로 $TiB_2-Al_2O_3$ 계 복합물을 제조하여 이들을 상압소결하였다. 이 합성에는 종전에 사용하였던 금속 Ti와 B 대신 값이 싼 TiO_2 와 B_2O_3 를 사용하였고, 이들 산화물의 환원제로서 금속 Al을 사용하였다.

이 연구로부터 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 반응산화물의 B와 Ti의 조성물비(B/Ti 몰비)가 1.0, 1.3 및 2.0으로 변화할 때, 모든 조성에서 TiB_2 와 $\alpha-Al_2O_3$ 가 주상이었다. 즉 1.0과 1.3조성에서는 이들 주상 이외에도 약간의 TiB 와 Ti_3B_4 도 생성되었으나, 2.0조성에서는 가장 이상적인 주결정상만이 합성되었으며 이 때 생성된 결정상의 입자가 작고 균일하며 결정성이 가장 우수하였다.

2. 연소형태는 정류상태 연소이었고, 연소속도와 연소온도는 B와 Ti의 몰조성비가 1.0, 1.3 및 2.0으로 증가함에 따라 증가하였는데, 조성비가 2.0일 때 연소속도는 0.52 cm/sec이었고, 연소온도는 1900°C로 각각 최대값을 보였다.

3. 반응물 성형체의 상대밀도 크기는 모든 조성에서 연소속도와 연소온도에 영향을 주었으며 최대의 연소속도와 온도를 주는 상대밀도값은 60% 부근이었고, 이 때 생성상의 결정성이 가장 좋았다.

4. B와 Ti의 몰조성비가 2.0인 조성의 $TiB_2-Al_2O_3$ 복합물은 Ar분위기 중 1900°C에서도 소결조계없이 상압소결이 가능하였는데, 이 소결체의 상대밀도는 91.2%, 3점 꺾임강도와 Vickers 경도값은 각각 2620 kgf/cm²와 2750 kgf/mm²로서 기계적 물성이 우수하였다.

감사의 글

이 연구는 인하대학교 1993년도 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. V.I. Matkovich, Boron and Refractory Borides, pp. 517-633, Springer Verlag, Berlin 1977.

2. P. Schwarzkorf and R. Kieffer, Refractory Hard Metals, pp. 271-281, Macmillan Co., New York, 1953.

3. J.J. Kum and C.H. McMurtry, "TiB₂ Powder Production for Engineered Ceramics," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **6**(9-10), 1313-1320 (1985).

4. J. Matsushita, S. Nayashi and H. Saito, "Pressureless Sintering of TiB₂-Al₂O₃," *J. Ceram. Soc. JPN.*, **97**(10), 1206-1210 (1989).

5. C.H. Yo and Y. Miyamoto, "Synthesis of TiSix by SHS Method and Fabrication of TiB₂-Al₂O₃ Ceramic Composite by HPCS Method," *Proc. 5th Korea-Japan New Ceramics Seminar*, Cheju, Korea, pp. 91 (1988).

6. M. Ueki, and H. Endo, "Particulate Reinforced Al₂O₃ Based Ceramic Composites," *Proc. 9th Korea-Japan New Ceramics Seminar*, Kyungju, Korea, pp. 240-243 (1992).

7. R.W. Rice, G.Y. Richardson, J.M. Kunetz, T. Schroeter and W.J. McDonough, "Effects of Self Propagating Synthesis Reactant Compact Character on Ignition, Propagation and Resultant Microstructure," DARPA/Army Symposium, U.S. Government Printing Office, pp. 201-234 (1987).

8. R.G. Behrens, "Thermochemical Modelling of Thermite-Type Reactions," DARPA/Army Symposium, U.S. Government Printing Office, pp. 43-61 (1987)

9. K.E. Spear, P. McDowell and F. McMahon, "Experimental Evidence for the Existence of the Ti₃B₄ Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(1), C-4-5 (1986)

10. Z.A. Munir and U. Anselmi-Tamburini, "Self-Propagating Exothermic Reaction: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion," pp. 277-365, North-Holland Physics Publishing., 1989.

11. A.G. Merzhanov and I.P. Borovinskaya, "A New Class of Combustion Process," pp. 195-201, Combustion Science and Technology, Vol. 10, Gordon and Breach, Science Publishers Ltd., 1975

12. Z.A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Method," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(2), 342-349 (1988).

13. National Bureau of Standards U.S. Department of Commerce, JANAF Thermochemical Tables, 2nd edition, NSRDS-NBS 37, Washington D.C. 1971.

14. N. Sata and J. Ikeuchi, "自己発熱反応による Ti-B系セラミックスの 同時合成成形," *J. Ceram. Soc. JPN.*, **95**(2), 243-247 (1987).

15. P.D. Zavitsanos and J.R. Morris, JR., "Synthesis of Titanium Diboride by Self-Propagating Reaction," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **4**(7-8), 624-623 (1983).

16. W.L. Frankhouser, K.W. Brendley, M.C. Kieszek and S.T. Sullivan, Gasless Combustion Synthesis of Refractory Compounds, pp. 4-145, Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1985.