

SHS 마이크로파에 의한 Ti-C-SiC계 복합체의 합성 및 소결 특성에 관한 연구

김형근 · 이재원 · 박 성 · 이형복
명지대학교 무기재료공학과
(1996년 10월 2일 접수)

Study on Synthesis and Characterization of Ti-C-SiC System Composite by SHS Microwave

Hyung-keun Kim, Jae-Won Lee, Sung Park and Hyung-Bock Lee
Dept. of Inorg. Mat. Eng., Myongji Univ.
(Received October 2, 1996)

요 약

SHS microwave법에 의해 Ti-C에 SiC를 첨가하여 Ti-C-SiC계 복합체를 합성하고 1560°C, 30 MPa에서 1시간동안 고온가압 소결 후, 복합체의 소결 특성을 조사하였다. SiC의 첨가량이 증가함에 따라 TiSi₂ 중간상이 증가하였으며, 온도 profile 결과 5 wt% SiC첨가시 반응온도가 2972°C로 가장 높았으며 15 wt% SiC첨가시 가장 좋은 물성값을 나타내었는데 그 때의 썪임강도, 소결밀도, 파괴인성값은 각각 443.5 MPa, 4.1 g/cm³, 5.3 MPa·m^{1/2}이었다.

ABSTRACT

A composite materials was prepared by the SHS method using addition of presynthesized SiC to the systems Ti-C, which leads to the Ti-C-SiC composites. Sintering conditions were 1560°C, 30 MPa for hour. After sintering the composites consist of TiC, SiC and TiSi₂ with increasing SiC contents (5, 15, 20 and 30 wt%) TiSi₂ also increases, whereas the Ti content decreases. According to the temperature profiles an addition of 5 wt% SiC raises the formation temperature up to 2972°C with 15 wt% SiC show composites of the system Ti-C-SiC an optimum of their properties; for example a fired density of 4.10 g/cm³, modulus of rupture 443.5 MPa and $K_{Ic} \approx 5.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

Key words: SiC, SHS microwave, TiSi₂, Hot press, Temperature profile, Ti-C-SiC composite

1. 서 론

최근 비기체 연소 합성법(SHS)은 유일한 공정 단순성 때문에 종래의 세라믹스 또는 분말야금 공정기술 대용으로 획기적인 관심을 끌고 있다. SHS법은 낮은 공정비, 반응생성에너지의 응용, 낮은 시설 투자 및 고순도 생성물 합성 등의 장점이 있다¹⁾. 또한 자기가열, 에너지 저장과 가스배출에 의해 불순물을 정제시키는 자기정제 능력이 있다²⁾. SHS 합성법중 합성 시간이 짧고, 에너지 소비가 적어 제조단가를 낮출 수 있는 microwave에 의한 SHS합성법은 1980년대 중반부터 연구가 진행되었으며, 오늘날에는 uranium oxide, barium titanium, ferrites 등의 microwave heating 소결이 행해지고 있다. 따라서 1980년대 중반부터 microwave에 대한 연구가 활발해

졌다^{3,4)}. Microwave에 대한 물질 상호간의 반응은 전기장 벡터와 자기장 벡터를 통하여 발생한다. 또 높은 가열 속도는 미세한 금속 분산의 "표면 효과"에 근거를 두는데, 이는 금속의 공간 분포와 마찬가지로 임자크기와 모양에 의존한다. 이 "표면 효과"는 "다중 전파 파장"을 유도하여 물질을 균일하게 가열 시킨다^{11,13)}. 일반적으로 단열온도가 낮은 물질을 SHS합성법으로 합성시키기 위해서는 외부에서 추가적인 에너지 공급이 필요한 화학료를 사용해야 하나 마이크로파에 의한 물질 합성은 화학 연료를 사용하지 않고 적은 양의 에너지로 단열온도가 낮은 비산화물계 세라믹스를 합성하는 가장 효과적인 방법이다.

마이크로파에 의한 SHS 합성은 시편의 중앙부에서 방사형으로 집화하는 것으로, 내부 및 부피발열에 의해

시편이 합성된다. 그러므로 일정한 조건하에서, 정류상태 연소를 유도할 수 있기 때문에 균일한 미세 구조를 얻을 수 있다. TiC는 강한 공유결합과 큰 이방성으로 인하여 소결이 아주 어려운 난소결성 물질로 알려져 있으며, 높은 용점과 높은 경도는 비금속 특성을 나타내지만 열적 성질과 전기적 특성은 금속 특성과 유사하다. SiC소결체는 고온강도, 고경도, 높은 열전도도, 경량성, 전기적 반도체성, 우수한 산화저항성과 내마모성 등의 특성이 있다. 또 SiC는 공유결합성이 매우높은 물질로써 화학적 열적으로 안정하다. 본 연구는 titanium과 carbon분말에 SiC를 무게비에 따라 첨가하여 마이크로파에 의한 SHS 합성법으로 Ti-C-SiC계 복합체를 합성하고 SiC의 첨가량에 따른 분말 특성을 조사하고, Ar분위기 하에서 1560°C로 1시간 동안 고온가압 소결하여 소결체의 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 시편제조

본 실험에서 사용한 출발물질은 Ti(Osaka Co., <45 μm), Si(Alpha Co., <44 μm) 그리고 C(Cabot Co., 0.016 μm)와 C(Junsei Co., 60 μm)을 사용하였으며, 순도는 90~95%이었다. Carbon 분말중 Junsei graphite는 TiC 합성에 가장 적합하고, Cabot carbon은 SiC합성에 가장 적합하였기 때문에 각각 다른 원료를 사용 하였다.

Fig. 1은 microwave에 의한 Ti-C-SiC계 복합체의 합성 및 소결에 관한 대략적인 실험 공정도이다. 먼저 SiC를 제조하기 위해 Si와 C분말을 화학양론적 조성인 C/Si = 1.05가 되도록 평량한 후 SHS microwave법으로 합성하였다¹⁰⁾. 이렇게 제조된 SiC 합성체를 Ti와 C에 5~30 wt%로 첨가한 후, 산화방지 용매로 n-hexane을 사용하여, 12시간 ball mill로 습식 혼합한다. 혼합 분말을 진공 건조기에서 완전히 건조시키고, 건조된 분말을 10 g 채취하여 이론밀도의 50~60%가 되도록 pellet형 시편을 성형한 후, 진공 건조기에서 120°C로 24시간동안 완전히 건조 시켰다. 합성중 산화 방지를 위해 Ar gas를 사용하였으며, SHS microwave(2.45 GHz, 1000W)를 이용하여 Ti-C-SiC계 복합체를 합성하여 XRD, SEM을 사용하여 합성분말 특성을 조사하였다.

합성된 분말을 270 mesh sieve를 전통 시킨 후, 1560°C에서 30 MPa의 압력으로 1시간 동안 고온가압소결한 후, 소결 특성을 조사하기 위해 각각 SEM, XRD, EDX, MOR, TD, K_{1c}를 측정하였다. Fig. 2는 본 실험의 실험 장치도이다. 먼저 2.45 GHz, 1000W의 microwave

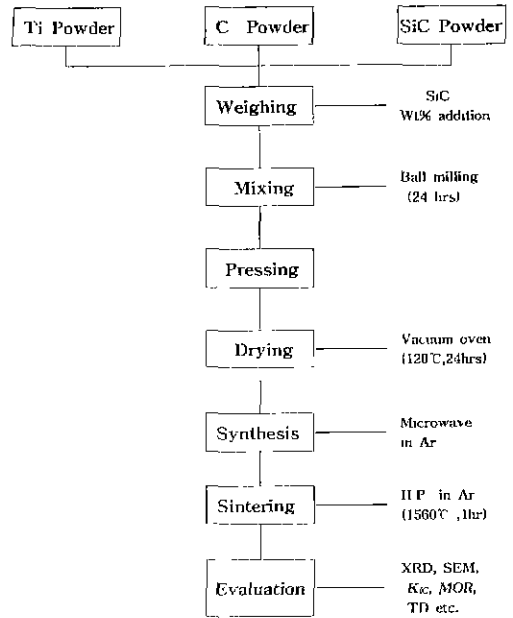


Fig. 1. Flow chart for the experimental procedure.

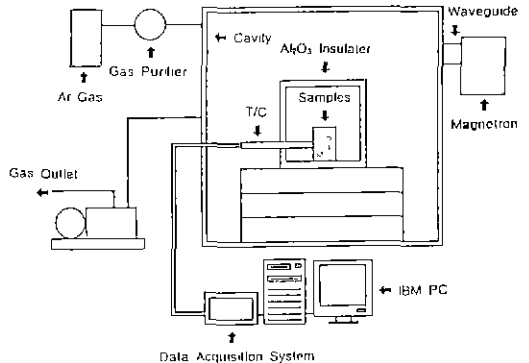


Fig. 2. Schematic view of experimental equipment.

cavity안에 저온용 내화 벽들을 microwave oven 밑바닥에 놓고 그 위에 고온용 단열재(kaowool, Toshiba Monofrax Co. Ltd, Japan)을 올려 놓은 후, 시편을 넣고, 단열재로 뚜껑을 덮었다. 합성중의 산화방지를 위하여 Ar gas를 주입하였으며 power는 가변 전압기를 이용하였다.

또한, 시편의 합성도중 연소온도를 알아보기 위해 C-type thermocouple (W-5%Re vs. W-26%Ro)을 시편에 1 cm 간격으로 삽입한 후 IBM PC와 data 인식 program system(model PCL 770)인 A/D converter를 사용하여 온도 profile과 연소속도를 측정하였다.

2.2. 분석 및 측정 방법

합성된 분말의 분말 특성을 조사하기 위하여 X-ray 회절분석기(Shimaduz사, model XD-D1, CuK α)를 사용하여 20~80°의 회절각(2 θ)범위에서 분석하였으며, 각각의 합성 조건에 따른 입자 형태와 크기 및 미세구조를 알아보기 위해 SEM(ISI ABT社, model SX-30E)으로 관찰하였다. 고온가압 소결체의 성분 분포도를 EDX로 측정하였고, 소결체의 격임강도는 Instron(Instron Japan社, model 4240)을 사용하였으며, 그 때의 조건은 cross head speed 0.5 mm/min, Span 거리를 30 mm로 하여 파괴 하중을 구한 뒤 3점 꺾임강도를 계산하였다. 소결체의 밀도는 KSL-3114(내화벽돌의 기공율, 흡수율 및 비중 측정 방법)에 따라 소결 시편을 물에 담가 100°C에서 3시간 끓인 후, 시편의 부유무게와 포수무게를 측정하여 부피를 계산하고, 시편의 건조무게로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성분말의 특성

3.1.1. XRD분석

Fig. 3은 Ti과 C에 SiC를 5~30 wt%로 첨가하여 SHS microwave로 합성한 Ti-C-SiC계 복합체를 270 mesh sieve로 전통 시킨 후, 측정된 X-ray회절 분석 결과이다. 이 때 나타나는 상은 TiSi $_2$, TiC, SiC이며 SiC양이 많아질수록 TiC는 줄어들고 TiSi $_2$ 는 증가되는 것을 알 수 있다. 이것을 Ti-Si계의 상평형도에서 생각해 보면 TiSi $_2$ 의 고상 존재영역은 1500°C까지이고, 그 이상에서는 액상을 나타낼을 알 수 있다. 본 실험에서 TiSi $_2$ 만이 생성된 이유는 실험에서 사용된 powder 무게가 전체 9.5 g이고

이중 SiC 첨가 무게는 SiC가 30 wt%일 때 2.85 g, TiC가 6.65 g이다. 이 때 SiC가 C/Si=1.05일 때 Si가 1.967 g을 차지하고, TiC는 C/Ti=1일 때 Ti가 5.316을 차지한다. 이 때 미반응 Ti와 C가 존재한다고 가정 했을 때, 잔존하게 되는 Ti는 Si와 비교했을 때 그 wt%비가 TiSi $_2$ 를 생성하는 Ti : Si=33 : 67 범위내에서 안정한 상으로 반응하기 때문인 것으로 여겨진다.

3.1.2. 온도 profile

Fig 4는 Ti-C에 SiC를 5~30 wt% 첨가하여 합성할 때의 온도 profile 결과이다. SiC의 첨가량이 5 wt% 일 때 최고 온도는 2972°C의 높은 온도를 나타내었고 30 wt%일 때 가장 낮은 2667°C였다. 이 결과는 앞의 x-ray 회절 결과에서 보는 것과 같이 SiC가 상분해되는 이상의 온도에서 반응하여 TiSi $_2$ 를 생성하였음을 잘 보여주고 있다. 또한 SiC가 증가될수록 연소온도가 낮아지는 것을

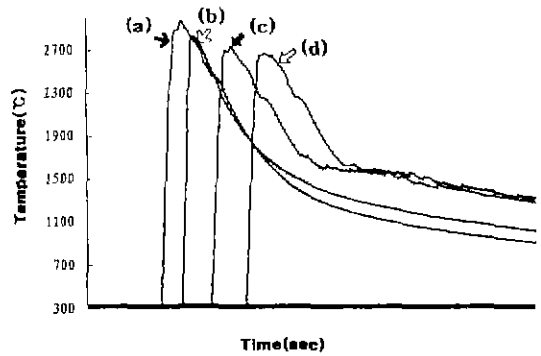


Fig. 4. Temperature profiles of Ti-C-SiC system composites from the mixed reactants as a function of SiC contents.: (a) 5 wt%SiC, (b) 15 wt%SiC, (c) 20 wt%SiC, (d) 30 wt%SiC

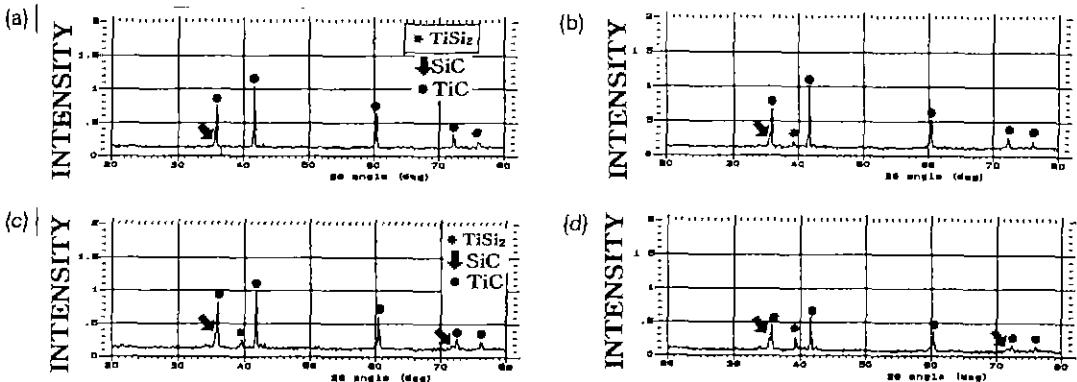


Fig. 3. XRD patterns of Ti-C-SiC system as a function of SiC contents by SHS method. (a) 5 wt%, (b) 15 wt%, (c) 20 wt%, (d) 30 wt%

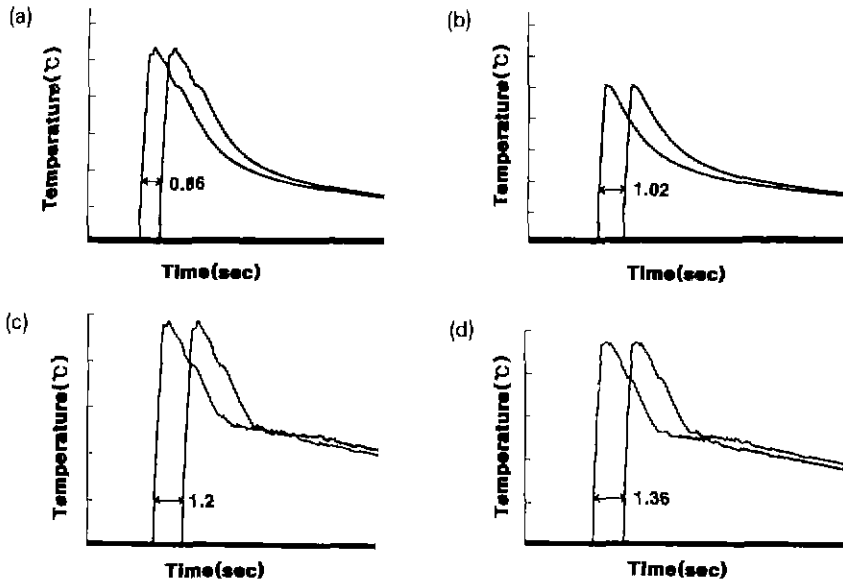


Fig. 5. Temperature profiles obtained measuring with thermocouple. (a) 5 wt%SiC, (b) 15 wt%SiC, (c) 20 wt%SiC, (d) 30 wt%SiC

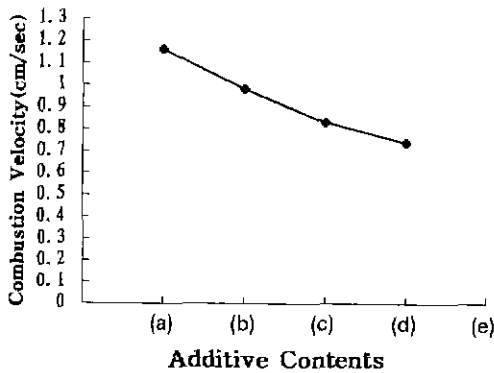


Fig. 6. Combustion velocities of Ti-C-SiC system composites from the mixed reactants as a function of SiC additive contents.: (a) 5 wt%SiC, (b) 15 wt%SiC, (c) 20 wt%SiC, (d) 30 wt%SiC

알 수 있는데 이는 SiC의 단열온도가 낮아 SiC가 최석재 역할을 하였기 때문이라 생각된다. Fig. 5은 SiC를 5~30 wt% 첨가한 후 합성할 때의 각 복합체에 대한 연소속도를 나타낸 것이다. SiC가 5 wt% 첨가되었을 때, 1.06 cm/sec로 가장 빠르고 SiC가 30 wt% 첨가되었을 때 0.74 cm/sec로 SiC의 첨가량이 증가함에 따라 Fig. 6에서 보는 바와 같이 연소 속도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 6에서와 같이 SiC가 증가함에 따라 연소온도가 낮아지는 것과 잘 일치한다.

3.1.3. SEM 분석

Fig. 7는 SiC를 Ti-C에 각각 5~30 wt%를 첨가한 후 SHS에 의해 합성한 Ti-C-SiC계 복합체의 미세구조 사진으로 출발물질보다 미세한 입자를 얻을 수 있었다. SiC의 첨가량이 증가함에 따라 $TiSi_2$ 가 증가되어 액상이 증가되었는데 이것이 입 성장에 큰 영향을 미쳤음을 알 수 있다. 특히 SiC의 첨가량이 20 wt% 이상에서는 입자가 작아지는 것을 알 수 있는데 이것은 반응온도가 낮아져 물질이동의 구동력이 감소되어 입 성장을 억제하였기 때문이라고 생각된다.

3.3. 소결체 특성

3.3.1. XRD 분석

Fig. 8은 Ti-C에 SiC를 5~30 wt% 첨가하여 합성한 분말을 1560°C에서 30 MPa로 60분간 고온가압 소결한 후, 측정된 X-ray 회절 분석결과를 나타낸 것으로 SiC 양이 증가함에 따라서 $TiSi_2$ 상은 나타나지 않고 TiC와 SiC상만 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 합성분말 소결시 $TiSi_2$ 가 용융되면서 분해되어 TiC와 SiC가 생성된 것으로 생각된다.

Fig. 9은 SiC의 wt% 첨가량에 따른 Ti-C-SiC계 복합체의 EDX 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 SiC가 5~30 wt%로 증가함에 따라 상대적으로 Ti는 감소 하면서 Si가 증가되는 것을 알 수 있는데, 이것은 Fig.

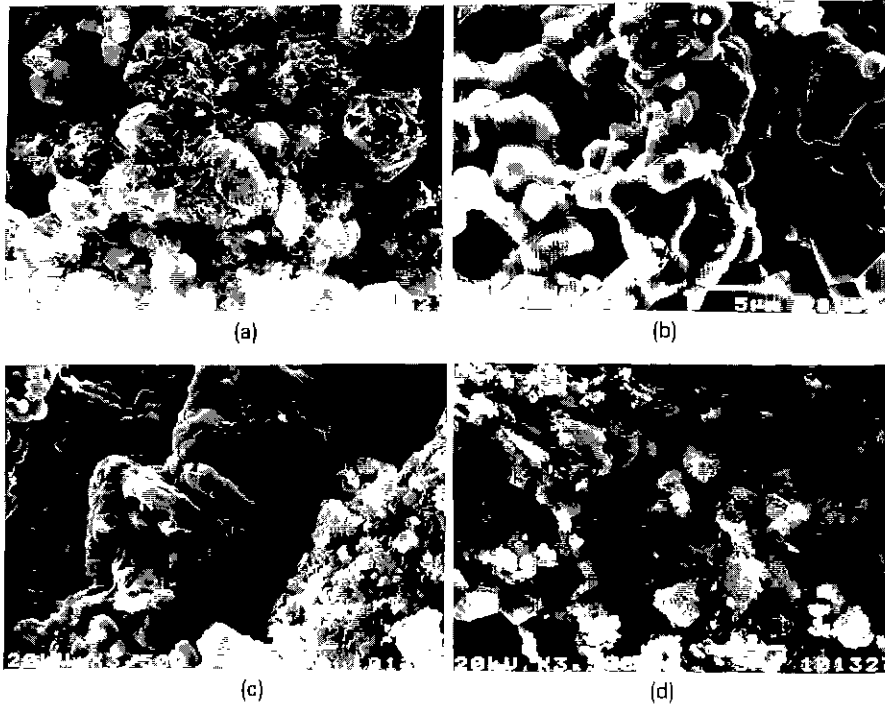


Fig. 7. SEM photographs of Ti-C-SiC as a function of SiC contents
(a) 5 wt%SiC, (b) 15 wt%SiC, (c) 20 wt%SiC, (d) 30 wt%SiC

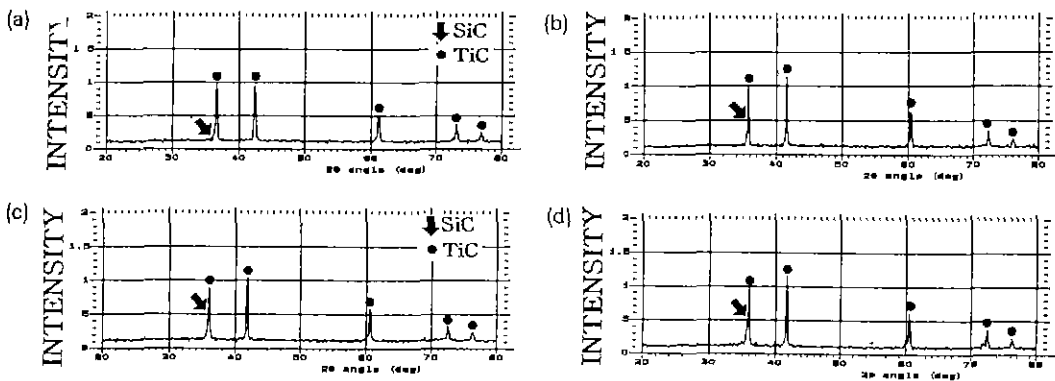


Fig. 8. XRD patterns of Ti-C-SiC system as a function of SiC contents by hot-pressing sintered at 1560°C.
(a) 5 wt%SiC, (b) 15 wt%SiC, (c) 20 wt%SiC, (d) 30 wt%SiC

8에서 설명한 것처럼 $TiSi_2$ 가 용융되어 TiC와 SiC가 생성되었다는 것을 잘 뒷받침 해준다.

3.3.2. SEM 분석

Fig. 10는 Ti-C에 SiC를 wt%로 첨가하여 합성한 분말을 1560°C에서 30 MPa로 60분간 고온가압 소결한 후, 소결체에 대한 파단면의 미세구조 사진이다. 그림에서 보듯이 SiC의 첨가량이 5~15 wt%까지 증가할수록 입

성장이 크게 일어났으며, SiC의 첨가량이 20 wt% 이상에서는 미세한 입자가 생성되었음을 알 수 있다. 이것은 SiC가 20 wt% 이상에서는 입성장이 억제된 것을 알 수 있는데, 이것은 연소 온도의 감소 때문이라고 생각되며, SiC가 15 wt% 첨가된 소결체가 가장 치밀하고 입성장이 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

Fig. 11은 Ti-C-SiC계의 복합체에 대한 상대밀도를 그

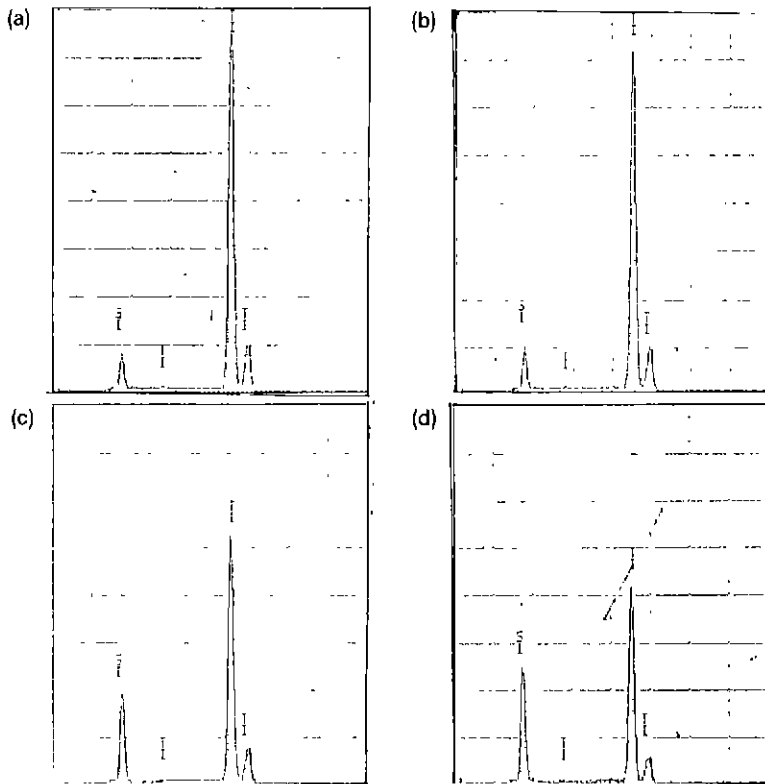


Fig. 9. EDX analyses of Ti-C-SiC system hot-pressing sintered at 1560°C for 1 hr as a function of SiC contents. (a) 5 wt%SiC, (b) 15 wt%SiC, (c) 20 wt%SiC, (d) 30 wt%SiC

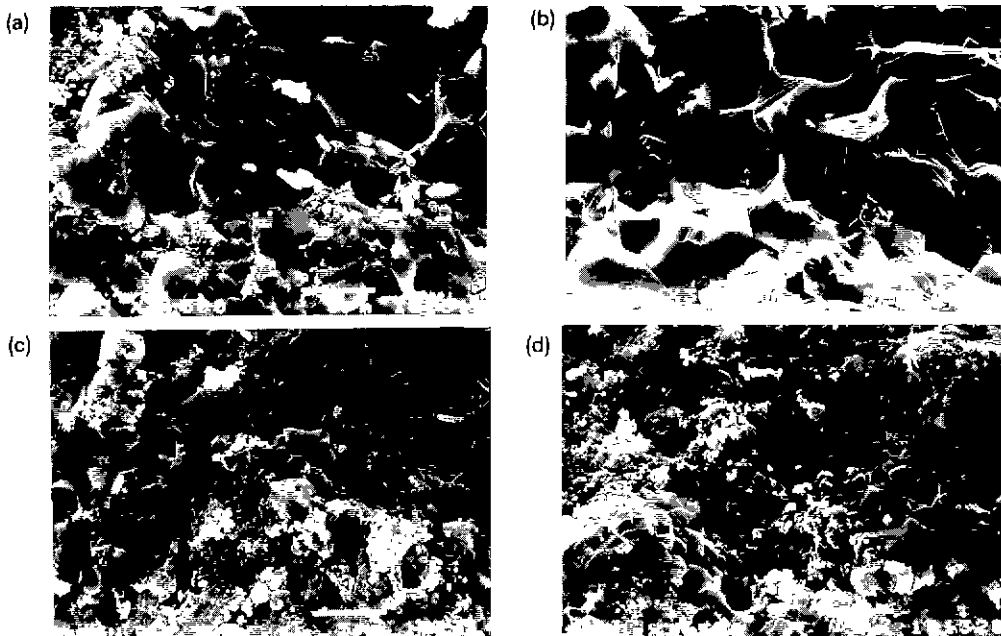


Fig. 10. SEM photographs of Ti-C-SiC system hot-pressing sintered at 1560°C for 1 hr as a function of SiC contents. (a) 5 wt%SiC, (b) 15 wt%SiC, (c) 20 wt%SiC, (d) 30 wt%SiC

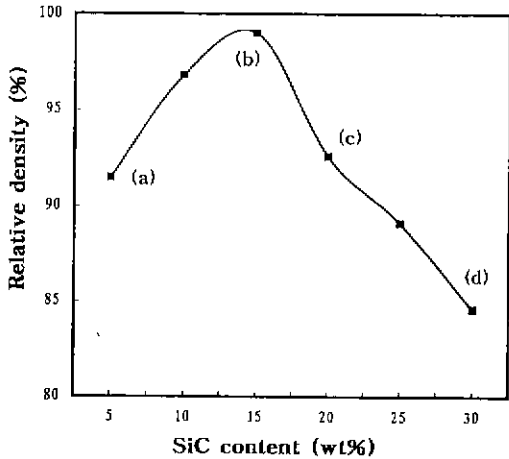


Fig. 11. Relative densities of Ti-C-SiC system hot-pressing sintered at 1560°C for 1 hr as a function of SiC contents.: (a) 5 wt%SiC, (b) 15 wt%SiC, (c) 20 wt%SiC, (d) 30 wt%SiC

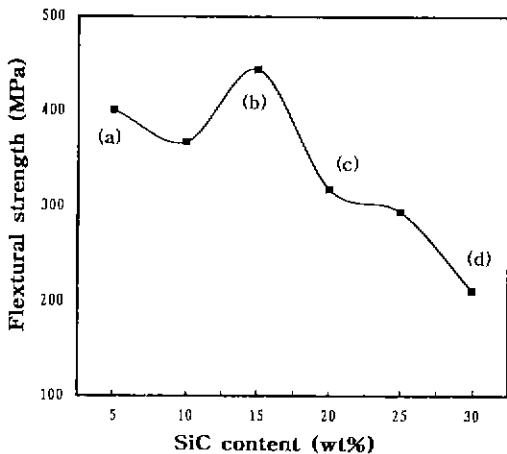


Fig. 12. Flexural strengths of Ti-C-SiC system hot-pressing sintered at 1560°C for 1 hr as a function of SiC contents.: (a) 5 wt%SiC, (b) 15 wt%SiC, (c) 20 wt%SiC, (d) 30 wt%SiC

래프로 나타낸 것이다. SiC가 15 wt%첨가 되었을 때까지는 증가하다가 20 wt% 부터는 다시 감소하는 것을 알 수 있는데 이것은 X-ray회절 분석에서 볼수 있듯이 15 wt%의 SiC가 첨가 되었을 때 가장 입계가 뚜렷하며 입성장이 잘 이루어졌으나, SiC의 첨가량이 20 wt% 이상에서는 반응온도의 감소로 인하여 입자가 치밀하게 입계를 형성하지 못했고, 난소결성 물질인 SiC가 증가하면서 소결성이 떨어지는 것으로 여겨진다.

Fig.12은 Ti-C-SiC계의 복합체에 대한 꺾임강도를 나

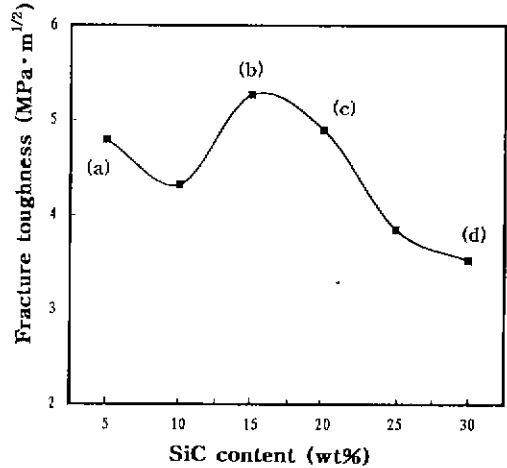


Fig. 13. Fracture toughness of Ti-C-SiC system hot-pressing sintered at 1560°C for 1 hr as a function of SiC contents.: (a) 5 wt%SiC, (b) 15 wt%SiC, (c) 20 wt%SiC, (d) 30 wt%SiC

타낸 것이다.

SiC가 15 wt% 첨가되었을 때 443.5 MPa로 가장 높은 값을 나타내었다, 이 꺾임강도 값은 Mark A. Janney⁷⁾의 실험결과와 일치하지만 본 실험에서의 소결온도는 Janney보다 440°C 더 낮은 온도에서 소결되었다. 이는 SiC가 15 wt% 첨가되었을 때는 소결과정중 TiSi₂의 용융상에 의해 물질의 이동이 활발해져서 강한 결합력을 형성하였기 때문이라고 생각된다.

Fig. 13는 Ti-C-SiC계 복합체의 파괴인성값을 나타낸 그래프이다. 15 wt%의 SiC가 첨가된 복합체에서 가장 높은 값인 5.3 MPa·m^{1/2}을 나타내었다. 이는 앞의 Fig. 12의 꺾임강도값과 파괴인성값이 비례함을 잘 보여주고 있으며 SiC가 20 wt% 이상에서는 감소하는 것을 나타내고 있다. 회석도가 증가하면 연소대에서 반응하는 반응물의 양이 상대적으로 적기 때문에 반응에 생성되는 열량이 적어 반응연소 온도는 낮아지게 된다⁸⁾. 그러므로 소결성이 떨어져 파괴인성 값도 감소함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 SHS microwave를 이용하여 SiC를 제조한 후, SiC를 wt%로 Ti-C powder에 첨가하여 Ti-C-SiC계 복합체를 제조 하였다. 합성된 생성물을 270mesh sieve를 전통시킨 후, 1560°C에서 30 MPa의 압력으로 60 분간 고온가압 소결하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SiC의 첨가량이 증가함에 따라 TiC상과 SiC상은

감소한 반면에 TiSi₂상은 증가하였다. 또한 출발 물질보다 미세한 크기의 합성분말을 얻을 수 있었다.

2. 온도 profile 결과 SiC가 5 wt%일 때 약 2972°C로 가장 높았으며, SiC가 증가함에 따라 반응온도는 감소하였다.

3. TiSi₂가 용융되어 액상을 형성 하였고, 액상이 증가함에 따라 입성장을 일으켰으나, 20 wt% 이상에서는 반응온도의 감소 때문에 입성장을 억제 시켰다.

4. 고온가압 소결한 결과 SiC의 첨가량이 15 wt%일 때 가장 좋은 물성을 나타내었으며, 썩임강도, 소결밀도 및 파괴인성값은 각각 443.5 MPa, 4.1 g/cm³ 및 5.3 MPa·m^{1/2}이었다.

감사의 글

본 연구는 93년도 한국과학재단 특정연구(과제번호 93-0300-08-01-3) 연구지원비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Zuhair A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Method," *Ceramic Bulletin*, **67**(2), 342-349, (1988).
2. Atsushi Malcino and Chung K. Low, "SHS Combustion Characteristics of Several Ceramics and Intermetallic Compounds," *J Am Ceram. Soc.*, **77**(3), 778-786 (1994).
3. Joel D. Katz and Rodger D. Blake, "Microwave sintering of Multiple Alumina and Composite," *Ceramic Bulletin*, **70**(8), 1304-1308 (1991).
4. Rodger D. Blake and Thomas T. Meek, "Microwave Processed Composite materials," *Journal of Materials Science Letters*, **5**, pp.1097-98 (1986).
5. Kevin M. Rigrup and Raymond A. Cutler, "Synthesis of Submicron Silicon Carbide Powder," *Ceramic Transaction*, **2**, pp 17-33 (1987).
6. Ho Ha, Gyu-Min Hwang and Hee-Dong Han, "Mechanism on the Synthesis of Titanium Carbide by SHS (Self-propagating High-Temperature Synthesis) Method", *Journal of the Korean Ceramic Society*, **31**(11), pp.1249-1258 (1994).
7. Mark A. Janney, "Microstructural Development and Mechanical Properties of SiC and of SiC-TiC Composites," *Ceramic Bulletin*, **65**(2), 357-362 (1986).
8. Ifikhar Ahmad, Richard Silbergliitt, W. Murray Black, Hussamaldin S Saadaldin and Joel D. Katz, "Microwave Joining of Silicon Carbide Using Several Different Approaches," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **269**, 271-276 (1992).
9. Arun K. Bhattacharya, "Effect of Silicon Carbide Reinforcement on the Properties of Combustion-Synthesized Titanium Silicide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2707-10 (1991)
10. Seiji Adachi, Takahiro Wada and Toshihiro Mihara, "Fabrication of Titanium Carbide Ceramics by High-Pressure Self-Combustion Sintering of Titanium Powder and Carbon Fiber," *J Am. Ceram. Soc.*, **72**(5), 805-809 (1989).
11. M. Willert-Porada, B. Fisher and T. Gerdes, "Application of Microwave Heating to Combustion Synthesis and Sintering of Al₂O₃-TiC Ceramics," *Ceramic Transactions*, **36**, pp.365-374 (1991).
12. Perry G. Cotter, J.A. Kohn, and R.A. Potter, "Physical and X-Ray Study of the Disilicides of Titanium, Zirconium and Hafnium," *J. Am Ceram. Soc.*, **39**(1), pp.11-13 (1956).
13. R. E. Newnham, S J Ming Xu and Frederick Jones, "Fundamental Interaction Mechanisms Between Microwaves and Matter," *Ceramic Transaction*, **21**, pp.51-58 (1991).
14. K. Bilba, J.P. Manaud, Y. Le Petitcorps and J.M. Quenisset, "Investigation of Diffusion Barrier Coating on SiC Monofilaments for use in Titanium-Based Composites," *Materials Science and Engineering*, **A135**, 141-144 (1991).
15. Do-Kyung Kim, Zou-Sam Ahn, Ik-Jin Kim and Hyung-Bock Lee, "Sintering Characterization of Hot-Pressed SiC by SHS Microwave Method," *Journal of the Korean Ceramic Society*, **32**(8), pp.865-872 (1995).