

SHS법에 의한 $Ti_xZr_{1-x}C$ 고용체의 합성 및 특성 연구

이형복 · 오유근* · 이성민

명지대학교 무기재료 공학과
요업 기술원
(1997년 6월 5일 접수)

A Study on Synthesis and Characterization of $Ti_xZr_{1-x}C$ Solid-Solution by Self-propagation High Temperature Synthesis Method

Hyung-Bock Lee, Yoo-Keun Oh* and Sung-Min Lee

Dept. of Inorganic Mater. Eng., Myong Ji University
*Institute of Ceramic Technology

(Received June 5, 1997)

요 약

SHS법에 의해 진공중에서 티타늄, 지르코늄과 탄소분말을 혼합하여 $Ti_xZr_{1-x}C(0 < x < 1)$ 고용체를 합성하고 분말 특성과 소결특성을 연구하였다. 합성중 온도를 측정된 결과, $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})C$ 에서 연소온도 및 연소속도가 $2550^{\circ}C$, 5.1 mm/sec 으로 가장 낮은 값을 나타내었다. 합성분말을 소결조제 없이 $1900^{\circ}C$ 에서 30 MPa 압력으로 60분 동안 고온가압 소결하여 $Ti_{0.4}Zr_{0.6}C$ 조성에서 상대밀도 99%, 꺾임 강도 525 MPa , 경도 24 GPa 의 가장 높은 값을 얻었다.

ABSTRACT

$Ti_xZr_{1-x}C(0 < x < 1)$ solid solutions were prepared from the mixture of metal titanium, zirconium and carbon powders in vacuum by self-propagating high-temperature synthesis. The characterization of the synthesized powder and sintered body were investigated. From the result on the measurement temperature profile during synthesized processing the combustion temperature and velocity of $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})C$ solid solution showed the lowest value of $2550^{\circ}C$, 5.1 mm/sec respectively. The relative density, three point flexural strength, and the hardness of composites, which was sintered at $1900^{\circ}C$ for 60 min by using hot-pressing under a pressure of 30 MPa , were 99%, 525 MPa and 24 GPa respectively.

key words : *TiZrC solid solution, SHS method, Composite, Temperature profile.*

1. 서 론

최근 들어 내화성 신소재 물질의 수요가 늘어나면서 고강도, 고경도, 고순도 및 화학적 안정성 등이 뛰어난 새로운 세라믹 재료가 많이 요구되고 있다. 이러한 관점에서 금속 성분보다 우수한 고온 저항성과 기계적 특성 및 화학적 안정성 등이 뛰어난 탄화물계 세라믹스에 대한 관심이 높아지고 있다.

이러한 물성을 가진 탄화물 중에서 TiC 와 ZrC 는 4족의 전이금속-탄화물로 입방정계에 속하며 그 구조적 안정성과 고용점, 고경도 및 우수한 내열 충격성 때문에 고온 구조재료, 초경 공구재료 및 연마재, 복합체 등으로 사용되고 있다. 그러나 이 두 물질은 강한 공유결합과

이방성으로 인하여 난소결성 물질로 알려져 있으며 표면 결함과 내부 기공이 크랙의 발생원인으로 작용하고 이들 크랙선단의 소성변형이 충격에 의한 에너지를 완전히 흡수할 수 없고, 응력부식균열발생 등이 일어날 수 있기 때문에 사용에 제한을 받고 있다.¹⁾ 소결체의 기계적 특성 또한 출발 물질의 순도와 공정에 의하여 많은 영향을 받으며, 내부 기공의 제어와 구조적 치밀화가 어려운 것으로 알려져 있다.²⁾

이러한 문제점을 해결하기 위하여 제 2상의 다른 물질을 소결 조제로 사용하거나, 복합체 또는 복탄화물의 형태로 제조하는 방법이 연구되고 있다. 그러나 소결조제를 사용할 경우에는 재료의 입성장을 초래하여 재료의 기계적 특성을 향상시키는 데 한계가 있고, 복합체 또는 복탄

화물로 제조할 시에는 구조적 치밀화를 이루기 어렵다. 따라서 분말 제조 단계에서부터 격자결합의 조절 등을 통하여 문제점을 해결하려는 노력이 현재 진행중이다.

이러한 단점들을 보완하기 위하여 자전연소합성법³⁾을 이용하여 준안정성인 고용체를 합성하고, 소결시에 물질 자체의 소결 구동력을 증가시켜 구조적으로 매우 치밀한 복합체를 제조하고 있다. 이 SHS법은 외부의 에너지 공급(가열코일, 전기방전, 레이저 빔 등)에 의하여 시편의 한쪽 끝에서 점화하여 강력한 발열 반응을 발생시키면 더 이상의 추가적인 에너지 공급이 없이도 자기증식적으로 연소파를 유지시켜 단시간 내에 최종 생성물을 얻을 수 있는 공정이다. 또한 이 공정은 매우 높은 발열반응으로 인하여 승온속도를 매우 빠르게 하고, 반응영역의 빠른 냉각 효과로 인하여 생성물의 격자 결합농도가 커짐으로서 소결성을 향상시킨다고 보고되고 있다.⁴⁾

따라서 본 연구에서는 탄화물계 세라믹스의 최대단점인 소결성을 향상시키기 위하여 SHS 합성법에 의하여 티타늄, 지르코늄과 탄소분말로(Ti_xZr_{1-x})C 고용체를 합성하여 이들 분말특성을 조사하였으며, 이 분말을 이용하여 1900°C에서 60분간, 30 MPa 압력으로 고온가압 소결하여 기계적 특성 및 미세구조 등을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1. 분말 합성 및 시편 제조

출발물질로 티타늄분말은 -325메시, 순도 99.0%(Osaka. Co)의 것을 사용하였고, 지르코늄분말은 -325 메시, 순도 99.0%(Cerac. Co)의 것을 사용하였다. 흑연분말은 Junsei Co.사의 60 μ m, 순도 95%의 것을 사용하였다.

C의 몰비를 고정하고 티타늄과 지르코늄의 몰비를 변화($0 < x < 1$)시켜가며 화학 양론적 조성에 따라 평량한 후, 볼밀에서 산화방지를 위해 n-헥산을 용매로 사용하여 24시간 동안 충분히 습식 혼합한 후 진공건조기에서 완전히 건조시켰다. 그 후 혼합분말을 10g씩 채워하여 이론 밀도의 50~60% 범위의 상대 밀도를 갖는 펠렛형 시편으로 가압성형하였다. 이 시편을 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 반응기에 넣고, 탄소 슬리브를 통하여 15000 V의 전압으로 방전시켜 Ar 분위기 하에서(Ti_xZr_{1-x})C의 고용체를 합성하였다. 합성물은 충분히 분쇄하여 270메시체를 통과시킨 후 1900°C의 소결 온도로 Ar 분위기 하에서 1시간의 유지시간으로 30 MPa의 압력을 가하여 고온가압소결을 행하였다.

2.2. 실험장치 및 온도측정

Fig. 1은 본 실험의 대략적인 장치도를 나타낸 것이다. 성형된 시편을 반응기의 중앙에 위치한 시편대에 위

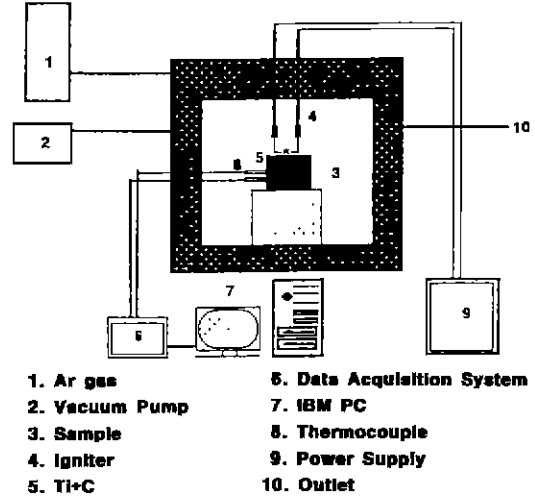


Fig. 1. Schematic view of self-propagation high-temperature synthesis equipment.

치시키고 반응기 윗부분에 점화봉을 설치하였다. 이 점화봉은 방전에 의해 높은 온도에서 용융되어 시편에 불순물을 남길 수 있기 때문에 금속 재질이 아닌 탄소 슬리브로 제작하였다.

연소합성시 반응물의 연소속도와 연소온도를 측정하기 위하여 온도측정을 행하였다. 시편의 중앙에 1 cm 간격으로 C형(W-5%Re vs. W26%Re) 열전대를 삽입하였다. 이 열전대는 오메가사의 것으로 직경 0.25 mm의 비드 크기가 되도록 용접하였으며, 이론적으로 이 비드의 크기는 시편의 합성시 연소파가 진행되는 면적보다 작아야 한다. 또 합성시 초고온으로부터 열전대 비드를 보호하기 위하여 BN 스프레이를 사용하여 코팅하였다. 이 열전대로부터 발생한 기전력을 측정하기 위하여 IBM PC와 데이터 인식 시스템인 A/D 변환기를 사용하였다. 이 데이터 측정 시스템은 초당 400 Hz의 출력 기전력을 두 개의 다른 채널로 받아들이도록 고안되었다. 열전대 신호는 아드벡텍사의 증폭기(모델 PCL 770)를 사용하여 외부의 전기적 노이즈를 최대한 감소시키기 위하여 열기전력을 50배로 증폭하였다. 측정에 사용된 프로그램은 측정된 온도 분포를 다양한 방법으로 분석 가능하도록 개선되었으며, 데이터의 smoothing은 Soovitzky와 Goly⁵⁾에 의한 방법으로 행하였다. 노이즈에 의한 오차 분을 최대한 보정하기 위하여 광온계(TR-630A, Minolta Camera., Ltd. Japan)를 사용하여 광학적 온도 측정을 병행하였다.

2.3. 분석 및 측정

합성한 분말과 소결체의 반응성을 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(Shimadzu co., model XD-D1, $CuK\alpha$)

를 사용하여 $20\sim 80^\circ$ 의 회절각(2θ) 범위에서 분석하였으며, 각 조성에서의 입자크기와 미세구조를 알아보기 위하여 massive 상태의 합성시료와 소결 시편을 주사전자현미경(SISABT사, model SX-30E)으로 관찰하였다. 기계적 특성 조사로서 꺾임 강도 측정용 시험편을 제작하기 위하여, 얻어진 소결체를 정밀절단연삭기(Maturo, model MX-833)를 사용하여 다이아몬드 연삭지석 #400으로 연삭가공한 후 연삭가공 방향에 평행하게 절단 가공하여 $3\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 34\text{ mm}$ 크기의 시험편을 제작하였다. 소결체의 밀도는 KSL-3114(내화벽돌의 기공율, 흡수율, 비중측정방법)에 따라 계산하였다.

고온가압 소결한 소결체의 상온 꺾임 강도(M.O.R.)는 인스트론(Instron co., model 4240)을 사용하여 500 kgf 로드셀을 cross head speed 0.5 mm/min, 스펠저리 30 mm의 조건으로 파괴하중을 측정후 3점 꺾임 강도를 구하였다.¹⁰⁾

소결체의 경도를 측정하기 위해 시편을 경면연마한 후 Vicker's 미소경도 시험기로 측정하였으며 압입 후 15초간 유지하였다. 5 kgf의 하중과 40 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 의 속도 조건에서 측정된 압흔의 대각선 길이를 Lee & Brun의 식으로 계산하였다.

또한 입자압입에 의한 파괴인성을 측정할 시에는 압입시의 하중을 5 kgf, 70 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 의 속도조건에서 측정하여 Charles & Evans 식으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성분말의 특성

Fig. 2는 Ti과 Zr의 물비를 변화시켜가며 합성한 합성물의 X-선 회절분석 결과이다. 각 조성에서 단일상의 주 피크만 관찰되었고, 제 2상의 다른 피크는 나타나지 않았다. Zr의 물비가 증가하고 Ti의 물비가 감소함에 따라 주 피크가 2θ 값이 작은 쪽으로 이동하며, 각 피크에서 약간의 강도 변화만 관찰되었다. 이는 상대적으로 원자반경이 큰 Zr이 Ti의 격자자리에 치환됨에 따라 단위 cell의 크기가 커지는 것으로 생각된다. 이것을 브라그의 법칙 $n\lambda=2d\sin\theta$ 에 적용하면, X-선의 λ 는 일정하고 2θ 값이 작아지면 d 값이 커지는 것을 알 수 있다. 따라서 이 shift 현상은 원자간 거리가 증가함에 따라 X-선 회절각이 작아지는 쪽으로 작용한다.

또한 Ti(원자반경 1.46 Å)과 Zr(원자반경 1.60 Å)은 각각 원자가 4가의 금속원소이며, 화학적, 결정학적으로 동일한 특성을 나타내고, C와의 공유형태가 입방정계로 동일하다.^{7,9)} 두 원소간의 원자반경의 차이도 8.5%로 금속원소의 고용체 형성의 한계라 알려진 15% 범위 안에 속한다. 따라서 초고온 상태에서 Ti과 Zr이 C와 입방정계를

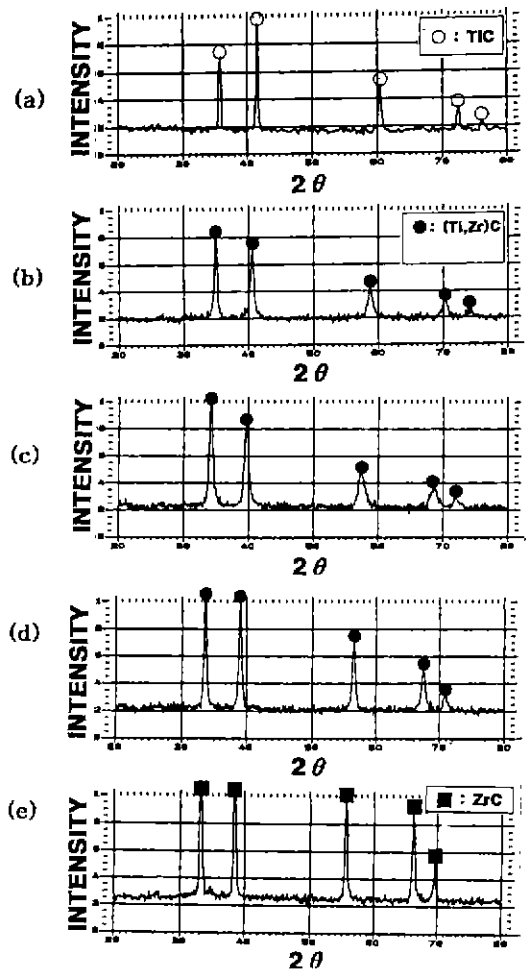


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $(Ti_xZr_{1-x})C$ powder prepared by SHS method. (a) $x=1$ (b) $x=0.7$ (c) $x=0.5$ (d) $x=0.3$ and (e) $x=0$

형성하면서 금속원소간의 치환이 일어나고 급냉으로 인하여 준 안정상인 고용체가 형성되는 것으로 생각된다.

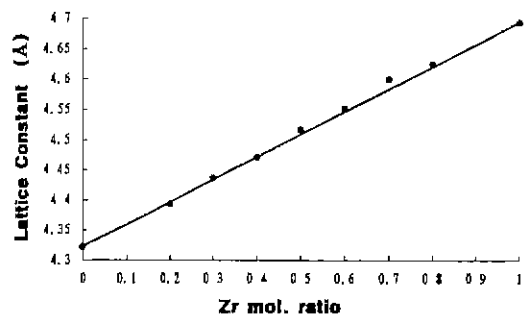


Fig. 3. Lattice parameter of $(Ti_xZr_{1-x})C$ solid solution as a function of Zr mole fraction.

Fig. 3은 금속원소의 조성 변화에 따라 면지수(111), (200), (220), (311), (222)에서 격자상수 값을 계산한 결과이다. 원자반경이 큰 Zr의 물비가 증가함에 따라 격자상수는 매우 규칙적으로 증가함을 관찰할 수 있으며 이는 $(Ti_xZr_{1-x})C$ 가 모든 조성에서 고용체가 형성되었음을 알 수 있다.

Fig. 4는 Ti과 Zr의 조성을 변화시켜가며 합성한 합성물의 SEM 사진이다. (a)에서는 Ti이 Zr보다 상대적으

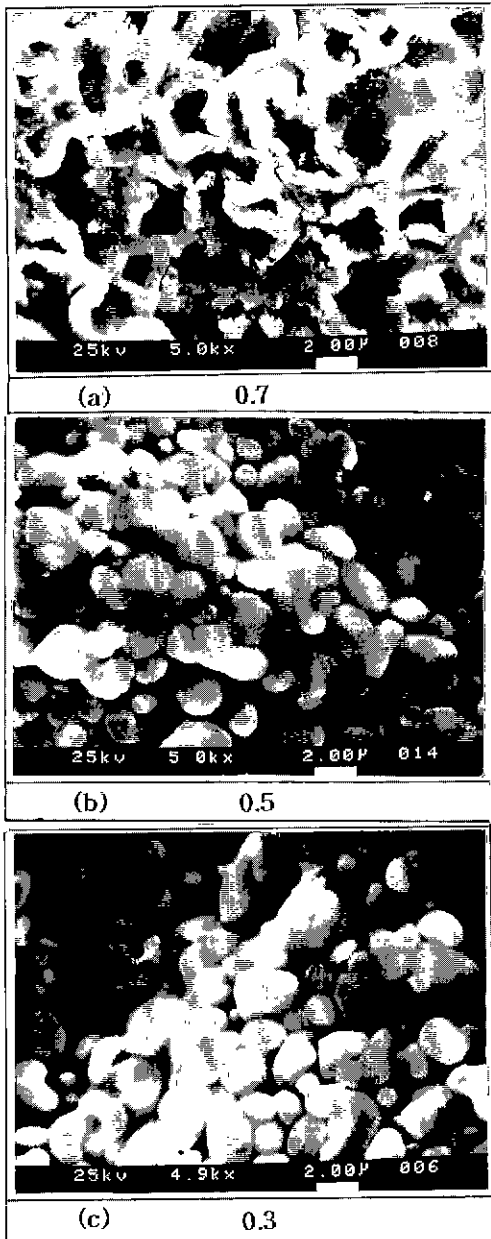


Fig. 4. SEM photographs of the surface

로 많은 조성으로 용융상과 응집상으로 나타나 있는 것을 알 수 있다. 이는 Ti이 Zr보다 용융점이 낮고, 연소반응 중 가장 높은 연소 온도를 나타내었기 때문에 Ti금속 원소가 용융된 것으로 생각된다. (b)와 (c)에서 Ti이 Zr과 같거나 적은 조성에서는 용융상보다는 3µm 이내의 구형 입자들이 형성되어 있음을 알 수 있다.

3.2. 연소 온도와 연소 속도

Fig. 5는 합성중의 연소 온도와 연소 속도를 조사하기 위하여 temperature profile¹⁰⁾을 행한 결과이다. 시험편

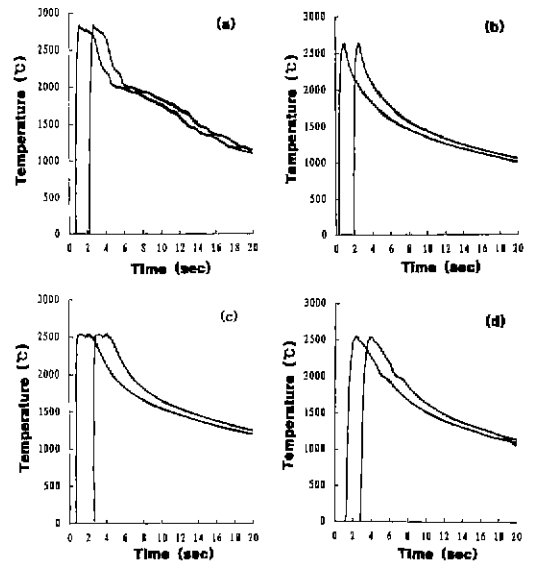


Fig. 5. Temperature profile of $(Ti_xZr_{1-x})C$ solid solution at various Ti/Zr molar ratio. (a) x=0.7 (b) x=0.6 (c) x=0.5 and (d) x=0.4

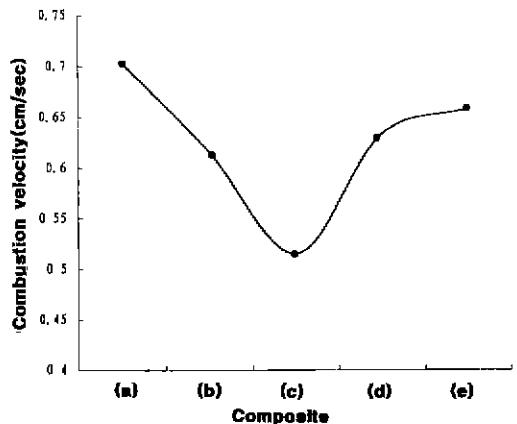


Fig. 6. Combustion velocity of $(Ti_xZr_{1-x})C$ solid solution at various Ti/Zr molar ratio. (a) x=0.7 (b) x=0.6 (c) x=0.5 (d) x=0.4 and (e) x=0.3

에 접화되어 연소과가 시편 중앙부의 제 1번 thermocouple에 도달하면서 data의 측정은 시작되며, 이로부터 10 mm간격의 제 2번 thermocouple에 연소과가 도달할 때까지 걸린 시간으로 연소속도를 구한다. 최고 연소 온도는 $(Ti_{1.07}Zr_{0.3})C$ 조성에서 $2830^{\circ}C$ 로 측정되었고, x의 값이 0.5인 조성에서 연소온도는 $2550^{\circ}C$ 로 최소점을 나타내었으며, 이 최소점에서 x값이 감소할수록 연소온도는 점차 완만히 증가함을 알 수 있다. $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})C$ 조성에서 최소 온도를 나타낸 것은, Ti과 Zr이 치환되는 고용물비가 크기 때문에 연소시간이 증가하고, 발생하는 열량이 금속원소의 치환에 작용했기 때문으로 생각된다. Fig. 6은 각 조성에서 연소 속도를 나타낸 것으로써 연소 온도와 유사한 경향을 나타내고 있다. (a) 조성에서 0.7 cm/sec의 연소 속도로 가장 빠르게 측정되었으며, (c) 조성에서 0.51 cm/sec로 최소 연소 속도를 나타내었다. 금속 원소간의 고용물비가 크기 때문에 반응경로가 증가하고, 연소 온도가 낮아 연소 속도도 최소값

을 나타낸 것으로 생각된다.

3.3. 소결 특성

Fig. 7은 소결 온도 $1900^{\circ}C$ 에서 1시간동안, 30 MPa의 압력으로 Ar분위기에서 소결한 소결체의 X-선 회절분석 결과이다. Fig. 2의 합성물질에 대한 X-선 회절분석 결과에서는 전 조성에서 단일상의 고용체가 형성되었음을 알 수 있었지만, 소결을 행한 결과 전 조성에서 고용체가 TiC와 ZrC로 상분리되어 TiC-ZrC 복합체가 형성되었음을 알 수 있다. 일반적으로 TiC와 ZrC는 공유결합을 갖는 난소결성 물질로 neck 형성이 잘 형성되지 않는 특성을 가지고 있기 때문에 소결시 소결조제 없이는 구조적으로 치밀화를 이룰 수 없다. 그러나 이 상분리 현상은 소결중 물질의 소결 구동력과 물질이동을 증가시켜 인위적인 소결 조제 없이 이론밀도에 근접한 소결 밀도를 얻을 수 있다. Fig. 8은 소결 후 소결체의 밀도를 측정된 것으로서 모든 조성에서 상대밀도 96%이상의 소결 밀도를 얻을 수 있었으며, 합성 시 고용물비가 가장 컸던 (c) 조성에서 상대밀도 99%의 매우 높은 소결 밀도를 나타내었다. 이것은 소결시 소결 구동력으로 작용한, 금속 원자의 재배열에 의한 상분리 현상이 많이 일어나는 조성일수록, 소결시 물질 이동의 증가로 구조적 치밀화가 이루어진 것으로 생각된다. Fig. 9는 $1900^{\circ}C$ 에서 소결한 소결체의 3점 꺾임강도 측정 결과이다. 소결밀도가 이론밀도에 가장 근접했던 (c) 조성과 (d) 조성에서 500 MPa 이상의 꺾임강도를 보였으며 (d) 조성에서 최고값인 525 MPa를 나타냈다. Fig. 10은 $1900^{\circ}C$ 에서 소결한 소결체의 미소경도 측정 결과를 나

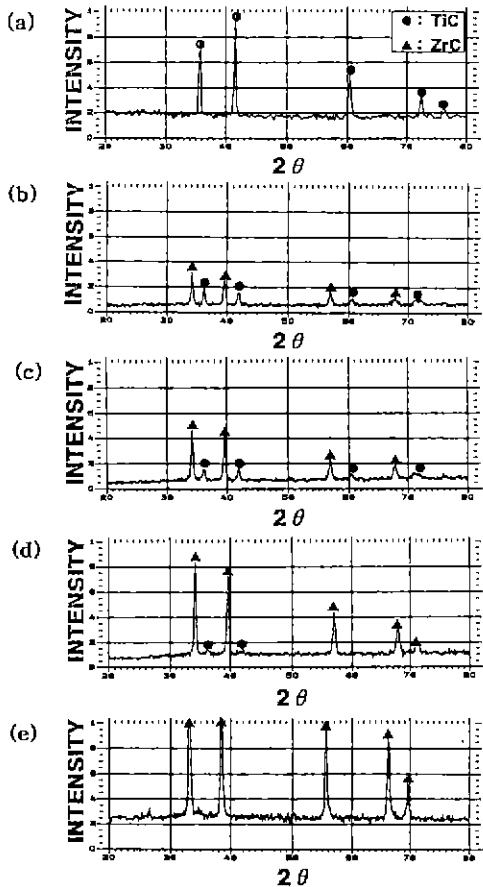


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of hot-pressed $(Ti_xZr_{1-x})C$ solid solution at $1900^{\circ}C$ for 60 min. (a) $x=1$ (b) $x=0.7$ (c) $x=0.5$ (d) $x=0.3$ and (e) $x=0$

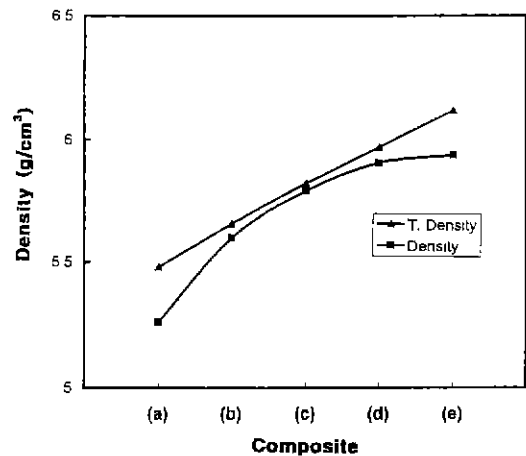


Fig. 8. Bulk Density of TiC-ZrC composites sintered at $1900^{\circ}C$ for 60 min with a ratio of TiC and ZrC. (a) 0.7:0.3 (b) 0.6:0.4 (c) 0.5:0.5 (d) 0.4:0.6 and (e) 0.3:0.7

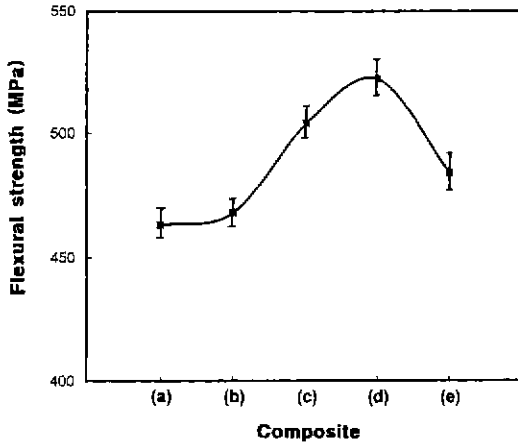


Fig. 9. Flexural strength of TiC-ZrC composites sintered at 1900°C for 60 min. (a) 0.7:0.3 (b) 0.6:0.4 (c) 0.5:0.5 (d) 0.4:0.6 and (e) 0.3:0.7

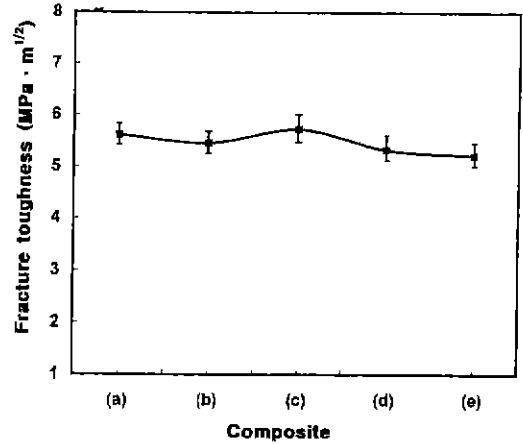


Fig. 11. Fracture toughness of TiC-ZrC composites sintered at 1900° for 60 min. (a) 0.7:0.3 (b) 0.6:0.4 (c) 0.5:0.5 (d) 0.4:0.6 and (e) 0.3:0.7

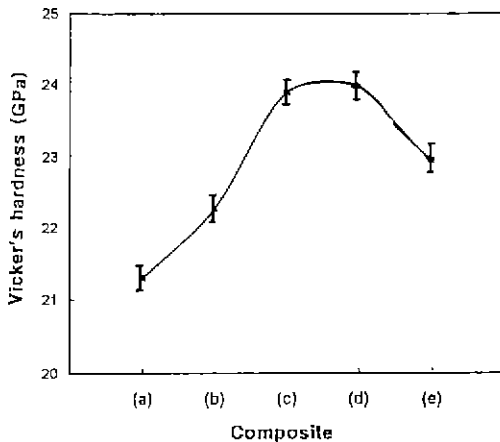


Fig. 10. Vicker's hardness of TiC-ZrC composites sintered at 1900° for 60 min. (a) 0.7:0.3 (b) 0.6:0.4 (c) 0.5:0.5 (d) 0.4:0.6 and (e) 0.3:0.7

타낸 것이다. 꺾임 강도 결과와 마찬가지로 (c), (d) 조성에서 각각 23.8 CPa, 24 CPa의 매우 높은 경도 값을 나타냈다. (a) 조성의 경우 다른 조성에 비하여 경도 값이 낮게 측정된 것은 ZrC보다 경도 값이 낮은 TiC의 함량이 많기 때문이라고 생각된다. Fig. 11은 1900°C에서 소결한 시편의 파괴인성 측정 결과이다. 모든 조성에서 5.5 MPa m^{1/2} 정도의 균일한 파괴인성값을 나타내고 있다. Fig. 12는 1900°C에서 소결한 소결체의 SEM 사진이다. 일반적인 탄화물계 세라믹스에서는 볼 수 없는 매우 치밀한 미세구조를 나타내고 있다. (a)의 조성에서는 약간의 용융상들과 기공이 존재하지만 (b), (c) 조성에서는 입방정계의 입자들이 매우 균일하고 치밀하게 분포되어 있는 것을 알 수 있으며, 기공 또한 매우 적은

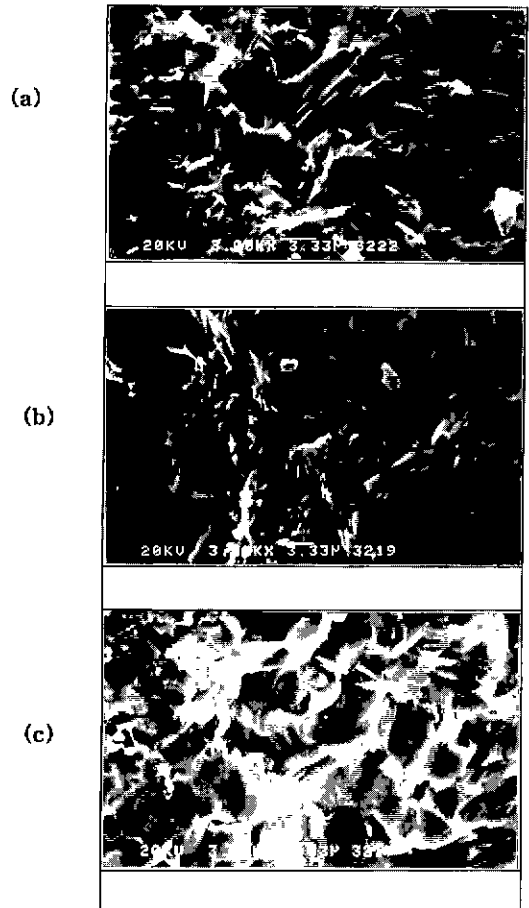


Fig. 12. SEM photograph of TiC-ZrC composites sintered at 1900° for 60 min. (a) 0.7:0.3 (b) 0.5:0.5 and (c) 0.3:0.7

양의 미세기공만이 관찰되고 있다.

4. 결 론

SHS법을 사용하여(Ti_xZr_{1-x})C 고용체($0 < x < 1$)를 합성하고 1900°C의 온도에서 1시간, 30 MPa의 압력으로 고온가압 소결하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SHS 직접점화법을 사용하여(Ti_xZr_{1-x})C 고용체($0 < x < 1$)를 모든 조성에서 합성하였다.

2. 합성시 온도측정결과(Ti_xZr_{1-x})C 고용체에서 $x=0.5$ 인 경우 연소온도 2550°C, 연소 속도 0.51 cm/sec의 최소값을 나타내었다.

3. (Ti_xZr_{1-x})C 고용체분말로 1900°C에서 소결 조절 없이 고온가압소결을 행한 결과 모든 조성에서 TiC와 ZrC로 상분리되어 TiC-ZrC 복합체를 얻을 수 있었으며 $x=0.4$ 에서 상대밀도 99%, 꺾임 강도 525 MPa, 경도 24 CPa의 매우 높은 기계적 특성 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 96년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1996)에 의해서 이루어진 것으로 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. D. L. Harrod and L. R. Fleisher, "Anisotropy in Sin-

gle Crystal Refractory Compounds," (F. W. Valdiek and S. A. Mersol, eds.), Vol. 1, pp. 341, Plenum Press, New York (1968).

2. R. A. Cutler and K. M. Rigtrup "Synthesis, Sintering, Microstructured and Mechanical Properties of Ceramics made by Exothermic Reactions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), (1992).

3. A. E. Merzhanov and I. P. Brovinkaya, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Refractory Inorganic Compounds," *Acad. Sci. USSR. Chem. Phys.* 204. pp. 336-369 (1972).

4. Farr J. D., Witterman W. G., Stone P. L. and Westrum E. F., Jr. (1965) 3rd Symp. Thermophys. Properties, parperers, La Fayette, Ind., Thermophysical Properties at Extreem Temperature and Pressures (S. Gratch, ed.) pp. 162, Am. Soc. Mech. Engrs) (1965).

5. A. Savitzky and M. J. E. Golay, "Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least-Squares Procedures," *Anal. Chem.* **36**(8), 1627 (1964).

6. R. V. Sara., "Characterization of the Zr-ZrC System," *J. Am. Ceram. Soc.*, pp 48, 234, 125-129, (1965).

7. W. S. Williame., "Transiton Metal Carbides Zirconium Cabide System," *Prog. Sol. State Chem*, 6, pp. 57-115 (1971).

8. C. H. Yo, Y. Miyamoto, Y. Takano, O. Yamada and M. Kizumi. "Fabrication of TiB_2-TiC Composite by High Pressure Combustion Sintering," *MRS Int'l. Mts. on Adv. Mater.* 5, pp. 119-124 (1989).

9. S. D. Dunmead, Z. A. Munir and J. B. Holt, "Temperature Profile Analysis in Combustion Synthesis: I, Theory and Background" *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), pp. 175-179 (1992).

10. 이 홍림 "엔지니어링 세라믹스," 반도출판사 pp. 226-235 (1990).