

상압소성된 TiC-TiB₂ 복합내화재의 미세구조

심광보, 김현기, 오근호

한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

On the microstructure of pressureless sintered TiC-TiB₂ composite refractory

Kwang Bo Shim, Hyun Ki Kim and Keun Ho Auh

Ceramic Processing Research Center, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 단일상으로서의 치밀한 소결이 힘든 TiC 와 TiB₂ 혼합조성을 상압소결하여 얻어진 TiC-TiB₂ 고온복합체의 소결밀도와 미세구조를 연구하였다. 소성조제의 입계첨가량은 1 wt% Fe 및 3 wt% Ni으로 최대 소결밀도는 약 95 %이었다. TiC-TiB₂ 복합체의 미세구조에서 TiC 상은 matrix로서 TiB₂입자성장을 저지하였고, wave 혹은 계단식 상계면의 존재는 석출된 Ni-rich phases가 소결중 액상으로 존재하다가 냉각시 고화한 것으로 TEM분석결과 확인할 수 있었다. 또한, 이들 Ni-rich phases는 matrix grain안에서 dislocation형성 요인으로 작용하고 있음이 확인되었다.

Abstract Relative density and microstructure of the pressureless sintered TiC-TiB₂ composite has been studied. The maximum sintered density was 95 % and the critical amounts of sintering aids were 1 wt% Fe and 3 wt% Ni. It was found that TiC matrix phase inhibited effectively grain growth of the dispersed TiB₂ phase. The TEM investigation reveals that the Ni-rich precipitates were solidified from the liquid phase, confirmed by the presence of the waved and/or step phase boundaries. The precipitates also acts as the origin of the dislocation formation in the matrix phases.

1. 서 론

TiC와 TiB₂는 공통적으로 금속성이 강한 공유결합을 하고 있으며, 용융온도가 높고

(약 3000℃), 열 및 전기 전도성이 매우 우수하며, 기계적 강도가 매우 높은 특성으로 산업적 응용에 매우 흥미로운 세라믹재료이다[1-6]. 그러나, 이 재료의 단일상으로서 응용잠재성은 1960년대 이후 많은 연구에도 불구하고 현실화되지 못하였다. 즉, 단일상으로서 소결도가 매우 낮아, 치밀한 소결체를 얻기 위해서 2000℃이상의 고온에서 장시간 동안 유지하는 등 하여야 하는데, 이상열팽창(anisotropic thermal expansion)특성으로 소결후 냉각시 내부응력을 유발하여 cracks을 도입하는 취약점을 가지고 있다[7]. 따라서, 많은 연구자들에 의해서 ① 소결조제로서 전이금속등을 사용하거나, ② 극미세(submicron-sized)분말을 초기원료로 사용하거나, 혹은 ③ hot pressing 이나 hiping등과 같은 고가장비이용을 제안하고 있다[8,9]. 한편, TiC재료는 800℃이상의 온도에서 5개의 독립적인 slip system을 갖기 때문에 파괴에 대한 높은 저항성을 갖고 있고[3], TiB₂는 마모와 고온에 대한 높은 저항성을 가지므로[7,11], 단일상으로서의 취약점을 보완하고 고강도 및 고인성을 갖는 TiC-TiB₂ 복합재료를 제조하려는 것이 이 연구의 목적이다.

본 연구에서는 소결특성이 극도로 낮은 두성분의 복합체를 경제적인 상압소성법으로 제조하고자 한다. 여기서 TiC와 TiB₂가 복합체를 형성할 때 물성증진의 가능성은 ① TiC와 TiB₂는 화학적으로 조화를 잘 이루며, ② TiB₂의 높은 이상열팽창특성(1000℃까지 42% 이상)이 일반적으로는 평균결정입도가 큰(coarse) 단일상 세라믹의 특성을 저해하는 요인으로 작용하지만, TiC와 복합체를 이룰 때 crack deflection과 같은 인성(toughness) 증가 기구(mechanism)를 가능케 할 수 있고[7], ③ 두성분의 결정구조상

(TiC: NaCl구조, TiB₂: hexagonal AlB₂구조) 구조적 응집 가능성이 매우 높다는 점이다[12]. 따라서, 복합체의 미세구조내에서 상계 및 결정입계분율(phase and grain boundary fraction)을 증가시킴으로 인성증진의 효과를 극대화 할 수 있다고 보고, TiC + TiB₂ 복합체를 다양한 batch조성으로 취한 후 상압소성(pressureless sintering)을 하여 그 미세구조의 변화를 광학 및 전자현미경으로 분석하였다.

2. 실험 과정

2.1. TiC-TiB₂ 혼합물의 batch 조성

Fig. 1에 나타낸 TiC-TiB₂ 2성분계 상평형도를 보면, TiC가 약 60 wt%, TiB₂가 약 40 wt%의 조성에서 eutectic(공융점)조성을 보여주며 eutectic 온도는 대략 2600℃이다[12]. 본 연구의 TiC-TiB₂혼합물의 조성은 eutectic조성 부근에서 양쪽에 위치한 조성을 선택하였는데, TiC를 60.25 wt% 함유한 조성은 Eutectic조성(이하 EU로 표기), 50.27 wt%를 함유한 조성을 Hypoeutectic(이하 HO로 표기), 그리고 70.66 wt% 함유한 조

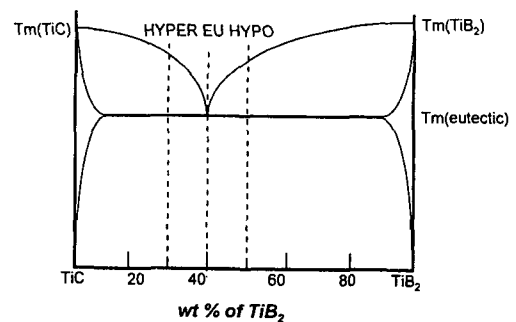


Fig. 1. Phase diagram of TiC-TiB₂ binary system.

Table 1
Chemical composition of TiC-TiB₂ mixtures[wt%]

Composition	Starting powder	1	2	3	4
HO	TiC	50.27	49.26	47.68	46.73
	TiB ₂	47.72	46.76	45.26	42.39
	Fe	0.51	0.99	2.07	4.00
	Ni	1.50	2.99	5.00	6.88
EU	TiC	60.25	58.99	57.14	54.71
	TiB ₂	37.72	36.95	35.79	34.27
	Fe	0.52	1.03	2.03	4.00
	Ni	1.51	3.03	5.04	7.02
HR	TiC	70.66	69.20	67.03	64.24
	TiB ₂	27.34	26.78	25.94	24.86
	Fe	0.50	0.99	2.01	3.90
	Ni	1.50	3.03	5.03	7.00

성을 Hypereutectic(이하 HR로 표기)이라 명명하였다. 소결증진체로서 Fe는 0.5~4 wt% 범위로 Ni는 1.5~7 wt%로 변화하면서 첨가하였다. 따라서, HO-4는 TiC가 46.73 wt%, TiB₂가 42.39 wt%, Fe가 4 wt% 그리고 Ni가 6.88 wt%가 각각 첨가된 조성이다. Table 1은 각 시편의 batch조성을 나타낸다.

2.2. 각 Batch 조성의 소성

순도 99.5%, 입도 3.6 μm 의 TiB₂분말과 순도 99.5%, 입도 7 μm 의 TiC분말 및 소결증진체(Ni 또는 Fe)를 각 batch조성에 따라 정확히 측량한 후, toluene을 매체로 하여 polyethylene jar에서 습식혼합하였다. 이때 오염을 막기 위해 미리 소결한 순수한 TiB₂ bar를 사용하였으며 일축가압성형기로 40 MPa의 압력으로 지름 9 mm, 길이 13 mm로 성형하였다. 이때 성형체의 green densi-

ty는 강도가 매우 낮아서 측정하지 않았다. 얻어진 성형체는 graphite vacuum furnace에서 1600°C 및 1800°C에서 각각 2시간 그리고 2000°C에서는 2시간 및 20시간 동안 아르곤 분위기로 소성하였다. 온도측정은 2 color compensation optical pyrometer로 측정하였고, 이때 측정오차는 약 $\pm 15^\circ\text{C}$ 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소성밀도

각 조성으로 소결된 시편의 밀도는 mercury immersion 법[13]으로 측정하였다. 복합체의 이론밀도는 '소성하는 동안에 어떠한 고용체나 새로운 화합물도 생성되지 않았으며 시편의 조성은 단순히 사용된 components의 혼합물이다' 라는 가정하에 다음

과 같은 혼합물규칙(Rule of Mixture)을 사용하여 계산하였다.

$$d_t = d_1 d_2 d_3 d_4 / (x_1 d_2 d_3 d_4 + x_2 d_1 d_3 d_4 + x_3 d_1 d_2 d_4 + x_4 d_1 d_2 d_3)$$

여기서, x₁ : 사용된 components 의 무게비

$$d_1 : d_{(TiC)} = 4.93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$d_2 : d_{(TiB_2)} = 4.52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$d_3 : d_{(Fe)} = 7.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$d_4 : d_{(Ni)} = 8.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

계산된 이론 밀도는 다음과 같다.

Mixture	1	2	3	4
HO	4.765	4.808	4.876	4.996
EU	4.807	4.852	4.918	5.006
HR	4.851	4.895	4.961	5.047

밀도측정시 각 시편에 대해 세 번씩 행한 후 평균값을 취하였고, 계산된 소성밀도는

Table 2에 나타내었다. 소성조제를 첨가하지 않은 모든 조성(HO, EU, HR)에서는 소결온도가 각각 1600℃, 1800℃, 2000℃로 증가함에 따라 소결밀도가 증가하였고, 2000℃에서 소성시간을 20시간으로 증가하여도 소성밀도에는 별다른 증가량을 보이지 않았다. 또한, 모든 조성에서 소결증진제 Fe의 양이 약 1 wt%이고 Ni의 양이 약 3 wt%인 조성[HO-2, EU-2, HR-2]에서 소결밀도가 급격히 증진되었으나, 그이상으로 첨가하였을 경우는 오히려 감소되는 현상을 보였다.

3.2. 소성체의 미세구조

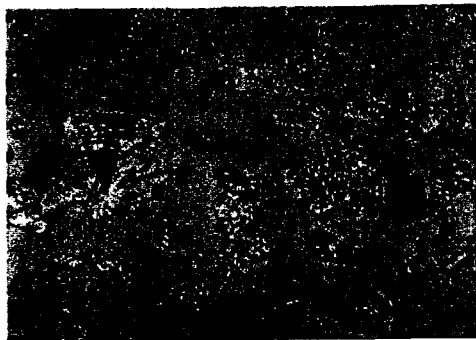
소결된 시편의 밀도측정 결과, 가장 높은 소결밀도를 갖은 HO-3, EU-3, 그리고 HR-2의 미세구조를 광학현미경(OM)과 주사전자현미경(SEM)으로 분석하였다. 분석용 시편은 먼저 SiC paper와 30 μm, 3 μm 그리고 1 μm 다이아몬드 paste를 사용해 표

Table 2

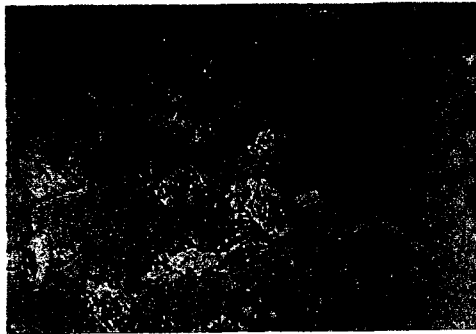
Relative densities of the sintered specimens[% of theoretical]

Composition		Sintering conditions			
		1600℃ -2 hrs	1800℃ -2 hrs	2000℃ -2 hrs	2000℃ 20 hrs
HO	HO1	82.79(0.40)	86.98(0.32)	89.02(0.29)	90.53(0.31)
	HO2	-	-	-	93.17(0.15)
	HO3	-	-	-	94.18(0.08)
	HO4	-	-	-	92.49(0.24)
EU	EU1	81.50(0.46)	86.01(0.62)	88.11(0.54)	89.32(0.04)
	EU2	-	-	-	94.46(0.46)
	EU3	-	-	-	94.48(0.11)
	EU4	-	-	-	93.12(0.23)
HR	HR1	82.50(0.16)	87.02(0.18)	88.66(1.29)	88.86(0.08)
	HR2	-	-	-	94.81(0.07)
	HR3	-	-	-	94.44(0.10)
	HR4	-	-	-	93.65(0.26)

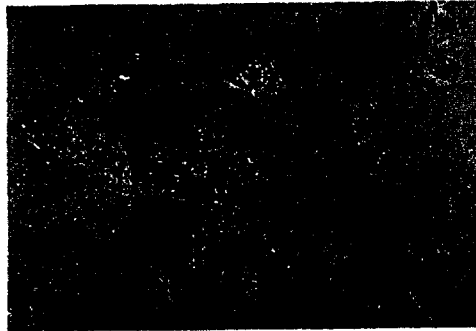
면연마를 하였다. 연마를 한 후, 약 70초 동안 10 : 1 의 HCl-HNO₃ 용액으로 etching[12]을 한 뒤 표면관찰을 하였다. 투과 전자현미경(TEM)시편준비는 지름 3 mm, 두께 약 0.2 mm로 cutting을 한 후, diamond paste를 사용하여 100 μ m까지 polishing을 하였고, 약 20 μ m까지 dimpling



(a) HO 3



(b) EU 3

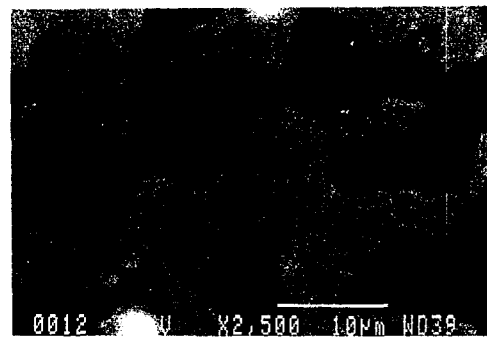


(c) HR 2

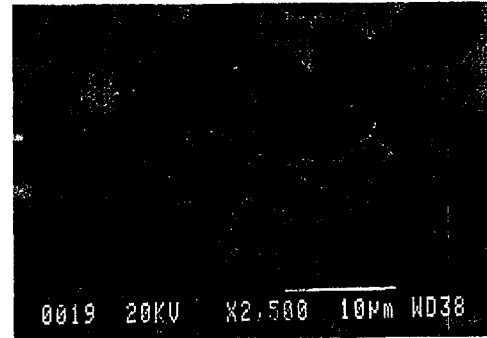
Fig. 2. Optical micrographs of three different compositions showing the maximum density.

[Gatan, Model 656]을 한후 4 kV-0.1 mA 에서 12°의 각도로 시편에 구멍이 보일 때까지, argon ion beam thinning[Gatan, Model 600DIF]을 하였다.

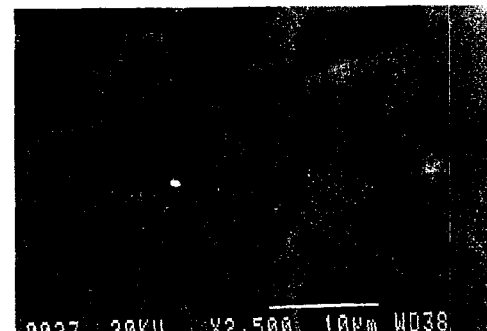
Fig. 2는 광학현미경 사진으로 TiB₂입자가 TiC matrix에서 균일하고 불연속적으로 분포하고 있음을 보여주고 있으며, HO조성에



(a) HO 3



(b) EU 3



(c) HR 2

Fig. 3. Backscattered SEM of the same samples in Fig. 2, showing the clear compositional contrast.

서 HR조성으로 갈수록 TiC matrix의 양이 증가하는 것을 알 수 있다. 광학현미경이 두 개의 상에 대한 contrast를 편광을 이용하여 구별하려 하였으나, 편광효과를 얻기에는 표면에 금속이온 coating과 같은 각별한 시편 준비를 요하므로 피했다.

Fig. 3은 backscattered electrons을 이용한 SEM 사진으로 검은부분(dark area)은 TiB₂을 나타내고, 회색부분(grey area)은 TiC matrix를 나타낸다. SEM에 부착되어 있는 EDS분석결과 미량의 텅스텐원소가 검출되었는데, 이는 TiC분말의 원료에 포함되어 있는 잔류불순물에 의한 것으로 사료된다. 사진에서 알 수 있듯이 TiB₂의 결정입크기가 약 10 μm로 초기 TiB₂분말의 입도(7 μm)와 큰 변화가 없는 것으로 보아 TiC matrix안에서 TiB₂의 입자 성장이 저지되었음을 보여주고 있다.

TiC-TiB₂ 복합재료의 미소결합과 잘 발달된 상계면을 관찰하기 위하여 TEM분석을 했다. Fig. 4는 TiB₂ grain과 TiC matrix의 계면, 그리고 TiC matrix안의 triple junction에 존재하는 Ni-rich phase의 모습을 보여주는데, 이러한 Ni-rich phase는 소결중 phase boundaries에서 액상으로 존재하여 소결을 증진시킨 뒤, 냉각시 그대로 고화된 것으로 생각되어진다. 이런 사실은 Fig. 5에서 보여주고 있는 고상소결에서는 흔히 볼 수 없는 액상소결의 특징인 steps이 지고 wave한 형태의 boundaries를 갖고 있음으로 증명된다[14]. Fig. 6의 사진에서는 TiC matrix안에 형성하고 있는 전위구조를 보여주고 있는데, 이 전위 주변에는 아주 미세한(nanometer size) Ni-rich phase과 결합하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 Ni-rich phase와 내부 matrix의 lattice mismatch가 dislocation을 형성시키는 origin이 되고 있음



(a)



(b)

Fig. 4. TEM of Ni-rich phases (a) in the phase boundary between a discontinuous TiB₂ and continuous TiC matrix, (b) on the triple junction of the TiC matrix.



Fig. 5. TEM of the waved and/or stepped grain boundary present in the microstructure.

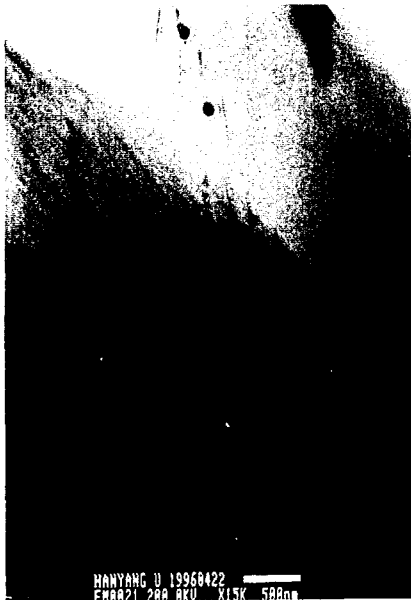


Fig. 6. TEM of the nanometer-sized Ni-rich phase in the matrix grains.

[13,15]을 증명하여 주고 있다.

4. 결 론

1 wt% Fe와 3 wt% Ni의 첨가는 TiC-TiB₂ 고온복합체의 소결을 급진적으로 증진시켰지만 그 임계량 이상에서는 오히려 소결 밀도를 감소시키는 양상을 보였으며, 상압소결로 얻을 수 있는 최대상대밀도는 약 95%이었다. 상압소결된 TiC-TiB₂ 복합체의 미세구조에서 TiC matrix안에서 TiB₂입자의 성장이 효율적으로 저지되었고, TiB₂는 TiC matrix안에서 균일하고 불연속적인 상(phase)으로 분포하고 있었다. TiC grain의 triple junction과 TiC와 TiB₂의 phase boundaries에서 Ni-rich phases가 석출되었다. 이러한 사실은 소결중 액상으로 존재하던 Ni-rich phase가 냉각시 그대로 고화된 것으로 사료되며, 액상소결에서나 관측이 가능한 wave하고 step한 형상의 boundaries가 이 설명을 뒷받침해 준다. 또한, Ni-rich phases가 nanometer size로 matrix grain안에 분포되어 있는데, 이것은 Ni-rich phase가 dislocation형성의 origin 역할을 하고 있음을 보여주고 있다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 후반기 한양대학교 산업과학기술연구소 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] F. de Mestral and F. Thevenot, J. Mat. Sci. 26 (1991) 5547.
- [2] P.C. Cobb, Material & Design 11 (1990) 156.
- [3] J.D. Latva, Metal Progress 82 (1962) 139.
- [4] A.D. McLead, J.S. Haggerty and D. R. Sadoway, J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) 705.
- [5] C.H. McMurtry, W.D.G. Boecker, S. G. Seshadri, J.S. Zanghi and J.E. Garnier, Am. Ceram. Soc. Bull. 66 (1987) 321
- [6] H. Itoh, S. Naka, T. Matsudaira and H. Hamamoto, J. Mater. Sci. 25 (1990) 533
- [7] R. Telle and G. Petzow, Mat. Sci. and Eng. A105/106 (1988) 97.
- [8] C. Mroz, Am. Ceram. Soc. Bull. 72 (1993) 120.
- [9] S. Baik and P.F. Becher, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 527.
- [10] G. Das, K.S. Mazdiyasn and H.A. Lipsitt, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) 104.
- [11] T. Lundström, Boron and Refractory Borides (1977) 351.
- [12] H.L. Holleck, H. Leiste and W. Schneider, in High Tech Ceramics, edited by P. incenzini, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1987) 2609.
- [13] K.B. Shim, J. Kwincinski, M.J. Edirisinghe and B. Ralph, Mater. Char. 31 (1993) 39.
- [14] K.B. Shim, K.H. Auh and B. Ralph, J. Korean. Asso. Cry. Growth 6 (1996) 431.
- [15] W.A. Zdaniewski, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 793.