Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 45, No. 9, pp. 544~548, 2008.

Formation of TiB_2-SiC Ceramics from TiB_2-Polycarbosilane Mixtures

Shin-Hyuk Kang, Dong-Hwa Lee, and Deug-Joong Kim†
School of Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea
(Received August 18, 2008; Revised August 29, 2008; Accepted September 3, 2008)

Polycarbosilane을 이용한 TiB_2-SiC 세라믹의 형성

강신혁 · 이동화 · 김득중†
성균관대학교 신소재공학부
(2008년 8월 18일 접수 ; 2008년 8월 29일 수정 ; 2008년 9월 3일 승인)

ABSTRACT

The formation of TiB_2-SiC ceramics from TiB_2-polycarbosilane (PCS) mixtures was investigated. The powder mixture of TiB_2 with PCS was pressed at 300°C with 200 MPa and sintered at 1700~2000°C for 1 h in a flowing Ar atmosphere. The sintered density of TiB_2 with PCS is 93.7% after sintering at 2000°C for 1 h, which is slightly smaller than that of the specimen without PCS. The microstructure of TiB_2 with PCS consists of small and uniform TiB_2 particles with well dispersed SiC particles derived from PCS. It is believed that the addition of PCS was effective to suppress the grain growth of TiB_2.

***Key words*: TiB_2, Polycarbosilane, Sintering, Grain growth**

1. 서 론

공유결합 특성이 강한 TiB_2 세라믹스는 강한 결합특성으로 높은 용융온도(2980°C), 낮은 밀도(4.52 g/cm^3), 높은 경도(2500~3000 kg/mm^2)를 가지며,[1] 높은 전기전도도, 높은 열전도도와 우수한 화학적 안정성을 갖는 재료로써 방탄재료, 절삭공구, 내마모 재료, 전극 재료 등 폭 넓은 응용 범위를 갖는다. 특히 전기 전도성에 의한 방전가공이 가능한 세라믹 재료로써 정밀 가공이 가능하여 응용의 폭을 넓힐 수 있는 중요한 재료 중의 하나이다.[1-6] 반면에 세라믹 고유의 높은 취성과 고온에서의 낮은 자기확산계수 등으로 인한 낮은 소결능에 따른 제조상의 어려움으로 사용상의 걸림돌이 되어 왔다.[1,7,8]

1960년대 초반부터 여러 연구자들이 치밀한 TiB_2 소결체를 제조하려 하였으나, 초기 연구에서는 고온의 소결온도와 소결조제로서 Fe, C 등을 사용하였음에도 불구하고 얻어진 TiB_2 소결체의 상대 밀도는 대부분의 경우 90% 이하였으며, 소결 온도가 2000°C 이상인 몇 경우에서만 약 90% 정도의 상대 밀도를 갖는 TiB_2 소결체를 얻을 수 있었다. 하지만 이러한 고온 열처리는 비정상 입자 성장을 유발시켜 기계적 성질을 크게 악화시키게 되어 사용상의 많은 걸림돌이 되고 있다. 이때 사용된 TiB_2 분말은 일반적인 탄소열환원반응(carbothermal reduction)을 이용한 방법에 의해 제조된 입경이 약 5 μm 이상의 조립의 TiB_2 분말이었으며, TiB_2 세라믹스는 강한 공유 결합성과 결정구조의 강한 이방성을 갖는다는 점 때문에, 상압소결에 의해 치밀한 소결체를 얻기 어려웠다.[8-13]

1980년대 연구자들은 HP, HIP 등의 가압소결 방법을 사용하거나 혹은 Fe이나 Ni 같은 소결조제를 첨가하여 치밀한 TiB_2 소결체를 제조하려 하였다.[7,14] 이 중 대표적인 연구 결과로 약 0.5~2 wt%의 Fe, Ni을 첨가하여 TiB_2 입자를 가압 소결하여 상대밀도가 98% 이상의 치밀한 TiB_2 소결체를 얻을 수 있음이 보고되었다. 우리들의 앞선 연구에서도 Fe와 Cr 첨가가 TiB_2 소결에 미치는 영향을 연구한바 있으며,[15,16] 또 다른 연구에서는 함침법을 이용하여 ploycarbosilane(PCS)를 첨가하고 이것이 TiB_2 소결과 미세조직 형성에 미치는 영향을 살펴본바 있다.[17]

본 연구에서는 고분자 세라믹 전구체인 PCS를 혼합과정에서 TiB_2와 함께 첨가하고 이에 따른 성형조건의 변화가 소결거동에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 탄소열환원반응에 의해 실험실에서 제조된 나노 TiB_2 분말을 사용하였다. 제조된 분말은 평균 입도가 80 nm로 제조 방법은 발표한 논문에 잘 기술되어 있다.[18] 제조된 분말에 소결 조제로서 1 wt% Fe(4~5 μm,

†Corresponding author : Deug-Joong Kim
E-mail : kimdj@skku.edu
Tel : +82-31-290-7394 Fax : +82-31-290-7410

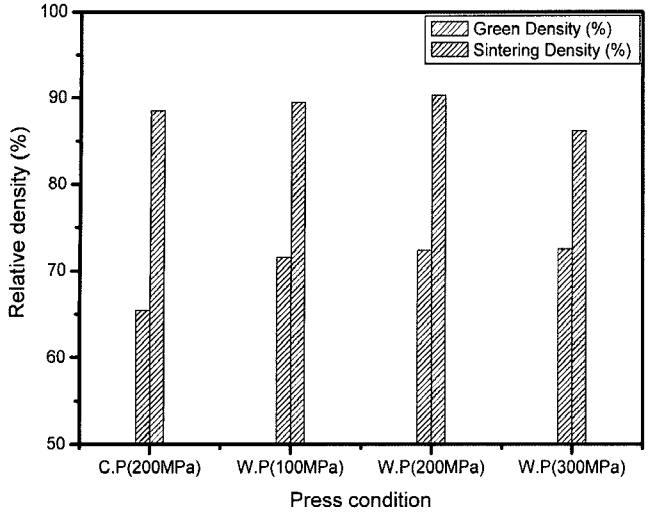

Fig. 1. Green densities and sintering densities of the TiB_2 as a function of pressing condition sintered at 1900°C for 60 min with addition of 1 wt% Fe, 1 wt% Cr and 10 wt% PCS.

>99.5% pure)와 1 wt% Cr(>325 mesh, >99.5% pure)을 첨가하고 10 wt% PCS (Type A, NIPUSI, Japan)를 첨가하였다. 공업용 플라스틱 용기에 Si_3N_4 ball을 사용하여 hexane을 용매로 120분간 습식으로 혼합 및 milling하였다. 혼합된 원료 분말은 rotary vacuum evaporator를 사용하여 80°C에서 용제를 제거하였으며, 건조된 분말은 유발로 분쇄한 후 100 mesh의 체를 통과시켰다. 혼합된 분말은 지름 10 mm 성형틀에 넣어 300°C에서 100~230 MPa의 압력으로 45분간 열간 가압하여 가교(curing) 반응을 시켜 성형체를 제조하였다. 소결은 진공 소결로에서 진행하였고, 최대 10^{-3} torr의 진공도에서 승온 속도는 10°C/min을 유지하였다. 소결 조건에 따라 800°C와 1500°C에서 1시간씩 유지하여 첨가된 PCS가 열분해 과정을 거칠 수 있도록 하였으며 Ar을 주입한 후 1700~2000°C에서 1시간 유지하여 소결하였다.

제조된 시편은 아르키메데스 법으로 밀도를 측정하였으며, 주사전자현미경(SEM) 및 X선 회절기(XRD)를 이용하여 미세 조직 및 상분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 TiB_2에 PCS를 10 wt% 첨가한 시편들의 성형 방법에 따른 성형 밀도 변화와 1900°C에서 소결한 결과를 나타내었다. 먼저 상온에서 200 MPa의 압력으로 일축 성형한 시편은 성형밀도가 약 2.253 g/cm^{3}으로 열분해되기 전의 PCS 밀도(1.1 g/cm^3)를 기준으로 계산된 이론밀도의 약 65%에 달하였다. 이는 PCS를 첨가하지 않은 조성의 성형밀도가 일반적으로 약 55% 정도인 것을 감안하면 10% 정도 향상된 것으로 첨가한 PCS가 윤활제 역할을 하여 성형밀도가 증가했음을 알 수 있었다. 그리고 300°C에서 열간 가압 성형한 시편은 PCS의 열가소성에 의하여 성형밀도가 증가하였고 성형 압력이 증가할수록 성형 밀도도 증가하였다. 100 MPa의 압력으로 열간가압 성형한 경우는 성형밀도가 약 71.5%에 도달하였으며, 200 MPa의 압력을 가한 경우는 72.4%, 그리고 300 MPa의 압력에서는 72.5%의 값을 나타내었다. 또한 이 시편들을 1900°C에서 60분간 소결한 결과 밀도는 약 88~90% 정도로 큰 차이는 아니지만 성형 밀도가 좋을수록 소결 밀도도 향상되었다. 하지만 300 MPa의 압력으로 열간가압성형된 시편은 소결 후 높은 압력에 의한 성형틀 벽과의 마찰로 인한 lamination 현상이 발생하면서 소결밀도가 약 86% 정도로 저하되었다.

Fig. 2는 PCS를 첨가한 조성의 시편을 성형 방법을 달리하여 1900°C에서 60분간 소결한 시편들의 파단면을 관찰한 사진이다. Fig. 2(a)의 일반적인 냉간 가압 성형방법에 의해 제조된 시편의 경우 입자크기가 약 2 μm 정도로 성장하였고, Fig. 2(b)와 Fig. 2(c)에서는 열간 가압 성형을 통해 성형 밀도가 증가된 시편으로 성형 밀도가 증가할수록 소결 밀도도 증가하고 Fig. 2(a)의 경우 보다는 비교적 작은 크기의 입자들로 이루어져 있음을 관찰 할 수 있었다. 이를 통하여 PCS 첨가의 경우 열간가압성형이 성형 밀도 뿐만 아니라 소결 및 입자성장 저지에 효과적임을 알 수 있었다.

Fig. 3은 PCS를 첨가한 시편과 PCS를 첨가하지 않고 Cr과 Fe만 첨가한 시편을 여러 온도구간에서 60분간 소

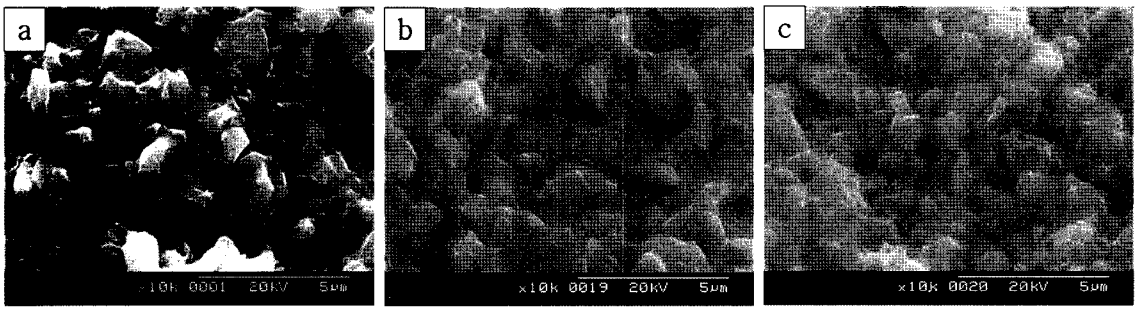

Fig. 2. Fracture surfaces of the TiB_2 as a function of pressing condition sintered at 1900°C for 60 min with addition of 1 wt% Fe, 1 wt% Cr and 10 wt% PCS. (a) cold pressed at 200 MPa, (b) warm pressed at 100 MPa and (c) warm pressed at 200 MPa.

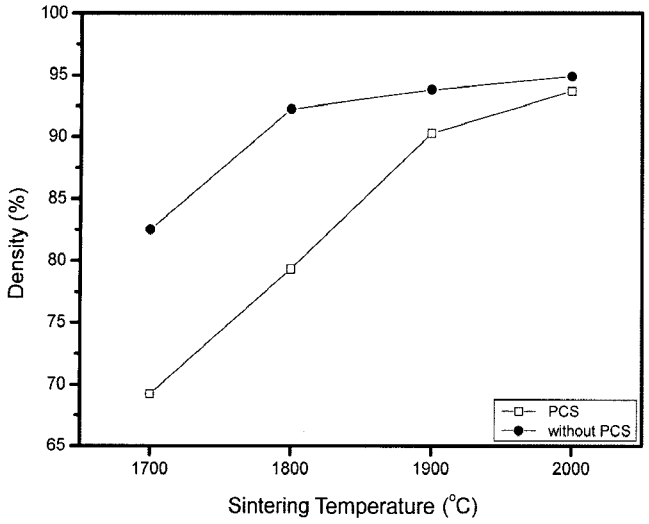

Fig. 3. Relative densities of the TiB_2 as a function of sintering condition with addition of 1 wt% Fe, 1 wt% Cr and 10 wt% PCS.

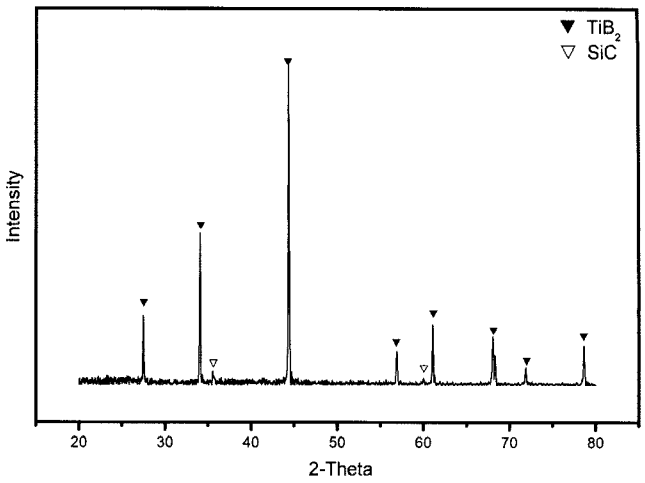

Fig. 6. XRD pattern of the TiB_2 sintered at 2000°C for 60 min with addition of 1 wt% Fe, 1 wt% Cr and 10 wt% PCS.

결한 결과이다. PCS 첨가 시편은 앞의 결과에서 소결 결과가 제일 우수한 300°C에서 200 MPa의 압력으로 열간가압성형하여 가교 반응을 시켜 성형체를 제조하였다. 두 시편의 소결 양상은 눈에 띄게 차이가 나고 있다. PCS 첨가 시편의 경우 1700~1900°C 구간에서 밀도 향상은 급격히 일어나며 1900°C에서 60분간 소결한 결과 밀도가 약 90.3%에 이르렀다. 이후 소결 속도는 완만한 증가세를 보이고, 2000°C에서 60분간 소결한 시편은 이론밀도의 약 93.7%에 도달하였다. 반면에 PCS를 첨가하지 않고 Cr과 Fe만 첨가한 시편의 경우는 낮은 온도에서 이미 소결이 상당히 진행되어 전체적으로 완만한 소결 증가 속도를 보인다. 또한 PCS를 첨가하지 않고 Cr과 Fe만 첨가한 시편이 2000°C에서 60분간 소결했을 때 밀도값이 94.9%에 도달하여 PCS를 첨가한 시편보다 밀도가 조금 높게 나타났다. 이는 일부 PCS가 첨가된 시편에서 부분적으로 큰 기공이 관찰된 것으로 보아 PCS가 열분해 되면서 발생하는 가스가 완전히 빠져나가지 못함으로 인한 기공의 발생으로 치밀화가 약간 저지된 것으로 생각된다.

Fig. 4. Fracture surfaces of the TiB_2 sintered at 1800°C (a), 1900°C (b), and 2000°C (c) for 60 min with addition of 1 wt% Fe, 1 wt% Cr.

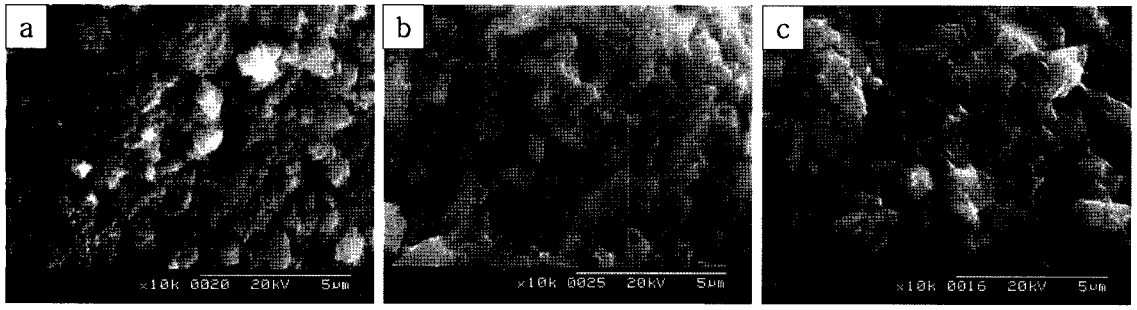

Fig. 5. Fracture surfaces of the TiB_2 sintered at 1800°C (a), 1900°C (b), and 2000°C (c) for 60 min with addition of 1 wt% Fe, 1 wt% Cr and 10 wt% PCS.

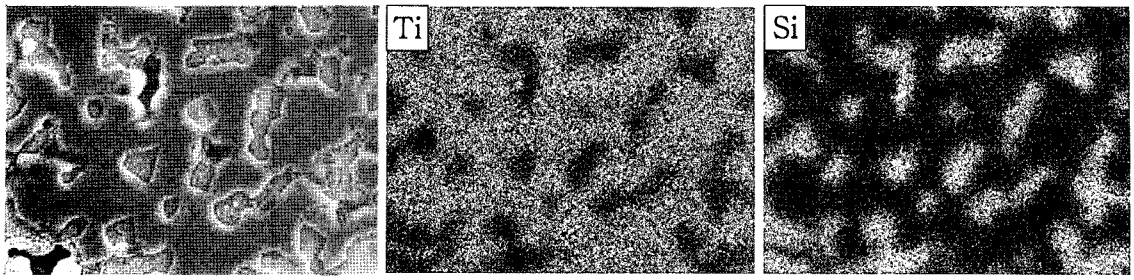

Fig. 7. EDS analysis of TiB_2 sintered at 2000°C for 60 min with addition of 1 wt% Fe, 1 wt% Cr and 10 wt% PCS.

Fig. 4와 Fig. 5는 PCS를 첨가하지 않고 Cr과 Fe만 첨가한 시편과 PCS를 첨가한 시편을 이용하여 소결 온도별로 60분씩 소결한 시편들의 파단면을 보여주고 있다. PCS를 첨가하지 않고 Cr과 Fe만 첨가한 시편의 경우 1800°C에서 이미 입자성장이 관찰되고 있으나 PCS를 첨가한 시편은 급격한 소결이 진행되고 있는 1800°C 까지는 입자성장이 거의 일어나지 않고 있음을 관찰할 수 있었고 1900°C 이후부터 입자성장이 일어나 1 μm 정도로 성장한 각진 형태의 입자가 관찰되었다. 2000°C에서 소결한 시편의 경우 PCS를 첨가한 시편의 경우는 입자크기가 약 1~2 μm 정도인 반면 PCS를 첨가하지 않고 Cr과 Fe만 첨가한 시편의 경우는 3~4 μm 정도로 PCS 첨가가 TiB_2 입자성장 저지에 효과적임을 알 수 있었다. 소결 이론에서 입자성장은 소결초기에는 기공과 같은 이차상의 영향으로 일어나지 않으며 어느 정도 소결이 이루어져 기공이 제거되면 입자성장이 일어나기 시작한다. PCS를 첨가하지 않고 Cr과 Fe만 첨가한 시편은 Fig. 3에서 보다시피 1800°C에서 이미 90%를 넘는 소결 밀도를 보이며 PCS를 첨가한 시편보다 높은 밀도를 보인다. PCS를 첨가한 시편도 1900°C에서는 90% 이상의 밀도를 보이며 이 때 입자성장은 관찰되었다.

Fig. 6은 PCS를 첨가한 시편을 2000°C에서 60분간 소결한 시편의 XRD 분석 결과이다. TiB_2 상외에 SiC 상이 검출되었는데, 이는 $SiC_xH_yO_Z$ 성분의 PCS가 약 150°C 부근에서의 가교반응으로 Si-O-CH_2-Si+H_2O 형태로 변형되고, 반응온도가 높아짐에 따라 Si-H, C-H 결합들이 파괴되면서 600°C에서 비정질상을 형성하여, 1400°C 이상의 불활성 분위기에서 탄소 열환원 반응에 의하여 SiC가 형성되었기 때문인 것으로 볼 수 있었다. Fig. 7은 2000°C에서 60분간 소결한 PCS를 첨가한 시편의 미세조직 사진으로 TiB_2 입자들 사이에 이차상 입자들이 형성된 것을 관찰 할 수 있었고 EDS 분석결과 이차상으로 형성된 부분의 주성분이 Si으로, 첨가된 PCS가 소결 과정 중에 열분해 되어 이차상으로 SiC가 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 10 wt%의 PCS를 첨가한데 비해 형성된 SiC 입자들의 비율이 비교적 높게 나타난 것으로 볼 수 있었다. 이는 PCS의 ceramic yield가 약 64 wt%로 PCS를 10 wt% 첨가한 경우 최종적으로 약 9.3 vol%의 SiC가 형성되지만 초기 원료 제조에 첨가된 carbon이 잔류하여 CO 가스가 발생하는 환원반응에 부족한 탄소가 추가적으로 보충되어 PCS의 ceramic yield보다 많은 양의 SiC가 형성될 수 있도록 도왔기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

TiB_2에 Polycarbosilane(PCS)를 10 wt% 혼합 첨가하여 성형 및 소결거동을 살펴보았다. 300°C에서 200 MPa의 압력으로 열간 가압 성형하여 성형밀도가 72.4%인 시편을 얻을 수 있었다. 이를 소결한 결과 PCS를 첨가하지 않고 Cr과 Fe만 첨가한 시편보다 1700°C 이하의 온도에서 소결속도는 느리게 진행되었으나 이후 급격한 증가를 보여 1900°C 이상에서는 비슷한 소결 속도 양상을 보였다. PCS를 첨가한 시편을 2000°C에서 1시간 소결한 경우 첨가한 PCS가 열분해하여 SiC로 변환 되었고, 소결밀도는 93.7%로 PCS를 첨가하지 않은 경우보다 조금 낮았지만 입자성장은 PCS의 첨가로 인해 생성된 SiC 이차상의 영향으로 억제된 것으로 나타났다.

REFERENCES

1. V. J. Tennery, C. B. Finch, C. S. Yust, and G. W. Clark, "Structure-Property Correlations for TiB_2-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.
2. J. Matsushita, H. Nagashima, and H. Saito, "Preparation and Mechanical Properties of TiB_2 Containing Ni and C," *J. Ceram. Soc. of Japan*, **99** [1] 78-82 (1991).
3. C. H. Yo, Y. Miyamoto, Y. Takano, O. Yamada, and M. Kizumi, "Fabrication of TiB_2-TiC Composites by High-Pressure Combustion Sintering," *MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats.*, **5** 119-24 (1989).
4. T. Lundstrum, "Transition Metal Borides," pp. 351-76 in Boron and Refractory Borides, edited by V. I. Matkovich, Springer-Verlag, New York, 1977.
5. J. B. Todd, "Energy Reduction in Hall-Heroult Cells with

Conventional and Special Electrodes," *J. Met.*, 42-5 (1981).
6. M. L. Wilkins, "Use of Boron Compounds in Light Weight Armor," pp. 643-48 in Boron and Refractory Borides, edited by V. I. Matkovich, Springer-Verlag, New York, 1977.
7. M. K. Ferber, P. F. Becher, and C. B. Finch, "Effect of Microstructure on the Properties of TiB_2 Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [1] C-1-C-4 (1983).
8. C. B. Finch, P. F. Becher, P. Angelini, S. Baik, C. E. Bamberger, and J. Brynestad, "Effect of Impurities on the Densification of Submicrometer TiB_2 Powders," *Adv. Ceram. Mater.*, **1** [1] 50-4 (1986).
9. 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).
10. 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).
11. W. J. Kim, D. H. Kim, E. S. Kang, D. K. Kim, and C. H. Kim, "Two-Step Sintering of a TiB_2-Ni Cermet," *J. Mater. Sci.*, **31** 5805-09 (1996).
12. R. Telle, S. Meyer, G. Petzow, and E. D. Franz, "Sintering Behaviour and Phase Reactions of TiB_2 with ZrO_2 Additives," *Mat. Sci. Eng.*, **A105/106** 125-29 (1988).
13. S. Baik and P. F. Becher, "Effect of Oxygen Contamination on Densification of TiB_2," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** [8] 527-30 (1987).
14. T. Watanabe, "NiP Binder for TiB_2-based Cermets," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59** [4] 485-86 (1980).
15. S. H. Kang, D. 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).
16. Y. S. Kang, S. H. Kang, and D. J. Kim, "Effect of addition of Cr on the sintering of TiB_2 ceramics," *J. Mater. Sci.*, **40** 4153-155 (2005).
17. K. J. Lee, S. H. Kang, and D. J. Kim, "Enhanced Sintering of TiB_2 with SiC Addition Prepared by Polycarbosilane Infiltration," *Key Eng. Mater.*, **287** 102-07 (2005).
18. S. H. Kang and D. J. Kim, "Synthesis of Nano-titanium Diboride Powders by Carbothermal Reduction," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **27** 715-18 (2007).