

A - 14

알루미나와 티타늄 사이의 계면반응생성물에 대한 열역학 계산 및 실험적 확인

(Experimental Identification and Thermodynamic calculation on Interfacial Reaction Product between Alumina and Titanium)

한국표준과학연구원 소재특성평가센터 이우천, 이 병 주, 권 오 양
서울 대학교 공과대학 강 춘 식

1. 서 론

지금까지 보고되어 오고 있는 고온에서 활성금속 Ti과 알루미나 세라믹 사이의 최인접계면반응 생성물은 그림1에 요약해 도식한 바와 같이 크게 TiO , Ti_3Al , $TiAl$, $(Ti, Al)_2O_3$ 등¹⁻⁶⁾으로 분류되며, 각각 열역학 계산을 근거로 제시되어 오고 있다. 더욱이, TiO 는 γ - TiO , TiO_x ($1 < x < 1.5$), δ - TiO , TiO_{1+x} ($x=0.1$) 등의 여러 형태로 보고되고 있다. 그러나, 분명히 이러한 계면반응생성물들은 알루미나와 접해 있는 금속이 순금속인가 합금형태인가 또한 고체인가 액체인가에 따라 변화하며, 결국 알루미나/금속 접합체의 기계적 및 전기, 전자적특성에 결정적 영향을 미친다. 따라서, 이 두 경우에 대한 알루미나 계면에서의 반응생성물의 상평형 열역학계산을 수행하고, 실험적으로 확인해서 각각의 경우를 명확히 구분 제시하고자 하였다.

2. 열역학 계산 및 실험방법

열역학계산은 알루미나에 고체 $Ti(Al-Ti-O계)$ 이 접해있는 경우는 - 관심대상의 온도 1193K⁶⁾에서 - 표준상태를 β - Ti , O_2 gas 및 FCC Al로 하였고, 합금을 적용한 경우는 액상 $Cu-10at\%Ti$ ($Cu-Ti-Al-O계$)이 알루미나와 접해 있다고 가정해서 CALPHAD법⁷⁾을 이용해 계산하였다. 실험적 확인은 0.2mm두께의 99.9% Ti -sheet, Ag-Cu-(1.5, 3, 6.2%) Ti , Cu-(5, 10, 20%) Ti 및 약 6000Å 두께로 코팅시킨 Ti -film을 이용해 1193-1273K, 1.2-3.6ks 사이의 선택적조건으로 확산접합 및 진공브레이징한 시편들을 사용하였고, 조직분석 및 계면반응생성물의 확인은 EDAX(Philips, PV 9900)가 장치되어 있는 SEM(AKASHI: ISI-DS130C)과 G-XRD(Rigaku Rotaflex RTP 300RE, 50kV, 150mA)를 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 알루미나에 고체 Ti 을 적용한 경우 1193K에서 계산된 3원계 상태도이며, 계면반응생성물로서 Ti_3Al , α - Ti 및 Ti_3Al , $TiAl$ 이 형성됨을 알 수 있다. 계산된 상태도는 X.L.LI 등⁴⁾의 계산 결과와 거의 일치하였으며, 사진 i b)에 나타난 바와 같이 $TiAl$ 이외에도 Ti_3Al 및 $TiAl_3$ 도 확인하였다. 합금 $Cu-10at\%Ti$ 을 적용한 경우($Cu-Ti-Al-O계$)의 열역학 계산결과는 여기에 도식화해서 나타내지는 않았으나, 1193K에서 $Liq+HCP+FCC/HCP+FCC/HCP+FCC+\alpha-TiO/FCC+\alpha-TiO/FCC+\alpha-TiO+TiO(nonstoichiometric:ns)/FCC+TiO(ns)$ 의 반응경로를 갖는것으로 나타났다. 즉, Ti 이 합금화되어 알루미나에 액상으로 접해서 반응할 경우 Ti -aluminide는 형성되지 않으며, 반드시 TiO 가 형성되고 이 화합물도 계면에서 산소농도와 온도에 따라 α - TiO 과 nonstoichiometric $-TiO$ 가 형성되는 영역이 변화하는 것으로 나타났다. 이 경우가 사진1 a)이며 여기서 브레이징합금 Ag-Cu-Ti의 Ag는 계면반응과 전혀 무관하므로 Cu-Ti합금 결과를 확대 해석할 수 있다. 즉, 적용된 Ti 이 순수한 고체인가 합금화된 상태의 액상인가에 따라 계면에서 분해된 Al과 O 이온의 거동(즉, 계면으로부터 멀리 확산되는 용이도)이 변화하기 때문에 계면반응생성물이 $TiAl$ 및 TiO 로 구분되어 형성됨을 알 수 있다.

4. 결 론

1. 1193K에서 알루미나와 순금속 Ti 및 합금화된 $Ti(Cu-10at\%Ti)$ 과의 반응에 대한 열역학계산 결과와 실험결과가 잘 일치하였다.

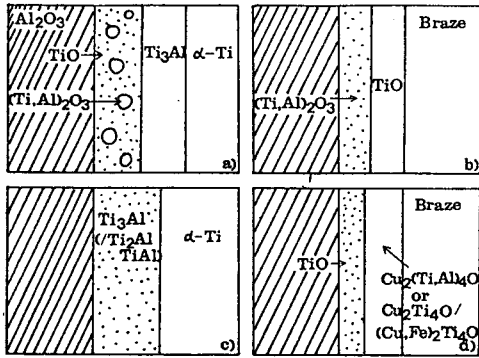


Fig 1. Schematic classification of reaction products between Al_2O_3 and Ti reported up to date.

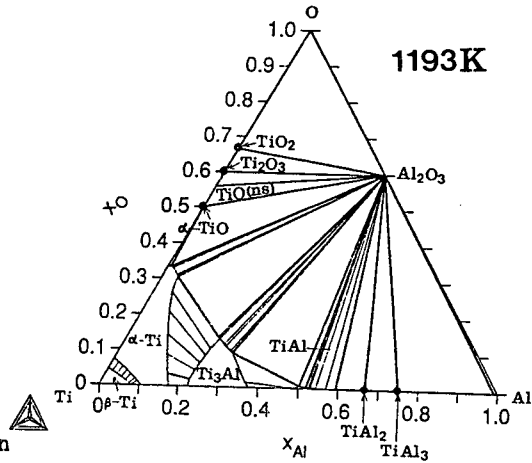


Fig 2. Al-Ti-O ternary phase diagram calculated by use of CALPHAD.

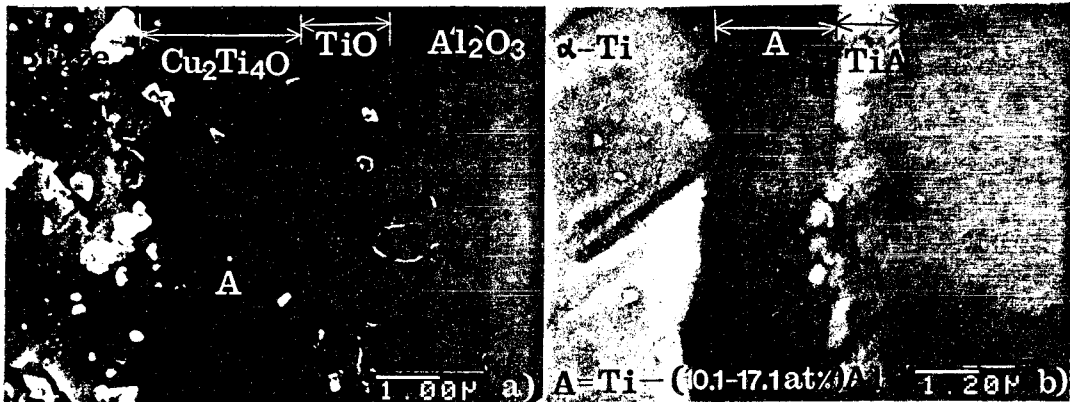


Photo 1. SE and BE image of SEM on reaction products formed at the Al_2O_3 /a) Ag-Cu-6.2at%Ti and /b) pure Ti sheet interface.

2. 1193K에서 알루미늄과 순금속 고상 Ti 사이의 최인접반응생성물은 TiAl(tetragonal: $a=2.82 \text{ \AA}$, $b=4.08 \text{ \AA}$, $c=1.448 \text{ \AA}$) 및 Ti_3Al 이다.

3. 1193K에서 알루미늄과 합금화된 액상 Ti(Cu-Ti, Ag-Cu-Ti) 사이의 최인접반응생성물은 TiO_{1+x} ($x=0.1$: monoclinic, $a=5.85 \text{ \AA}$, $b=9.34 \text{ \AA}$, $c=4.14 \text{ \AA}$)이다.

5. 참고 문헌

1. R.E.Tressler, T.L.Moore and R.E.Crane : J. Mater. Sci., 8 (1973) 151
2. M.Naka, K.Asami and I.Okamoto : Trans.JWRI, 15 (1986) 81
3. Changmo Sung : J.Mater. Sci., 27 (1992) 3807
4. X.L.Li, etc. : Acta Metall., 40 (1992) 3149
5. 이우천, 권오양, 강춘식 : 한국재료학회 '92 추계학술논문발표개요집 (1992) 78
6. 이우천, 권오양, 강춘식 : 대한금속학회지 4 (1993)
7. I.Kaufman and H.Bernstein : Computer Calculation of Phase Diagram, Academic Press, New York (1990)