

반응 가압 소결 방법으로 합성된 nano laminating Ti_3SiC_2 의 기계적 특성

황성식*(국민대 자동차 공학대학원), 박상환(한국과학 기술연구원), 김찬목(국민대 자동차 공학대학원)

Mechanical Properties of Synthesized Nano Laminating Ti_3SiC_2 by Reaction Press Sintering

S. S. Hwang(Graduate School of Automotive Eng. KMU), S. W. Park(Multifunctional Ceramic Research Center, KIST), C. M. Kim(Graduate School of Automotive Eng. KMU)

ABSTRACT

A new synthesis process for nano laminating Ti_3SiC_2 has been developed using TiC_x ($x=0.67$) and Si powder as starting materials by a reaction hot pressing. Bulk Ti_3SiC_2 was fabricated using a green body consisting of TiC_x and Si by a hot pressing under the pressures of 25 MPa at 1420-1550 °C for 90 min. The synthesized Ti_3SiC_2 was consisting of only TiC_x and Ti_3SiC_2 . The relative density of sintered bulk Ti_3SiC_2 was increased as the hot pressing temperature was increased, which was mainly due to the increase in TiC_x contents in synthesized Ti_3SiC_2 . The synthesized Ti_3SiC_2 bulk was consisted of nano sized lamella structure of 20-100 nm in thickness. It was found that TiC_x particles in Ti_3SiC_2 would increase the 3-point bending strength of synthesized Ti_3SiC_2 bulk. The maximum 3-P. bending strength of synthesized Ti_3SiC_2 bulk was more than 800 MPa. The Vickers hardness of synthesized Ti_3SiC_2 bulk was as low as 5 Gpa, which was decreased with the indentation load. The quasi-plastic deformation behaviors were observed around indentation mark on Ti_3SiC_2 .

Key Words : Ti_3SiC_2 , Synthesis, $TiC-Ti_3SiC_2$ composite, mechanical property

1. 서론

Ternary carbide 인 Ti_3SiC_2 는 metal 과 같은 특성과 함께 ceramic 의 특성을 동시에 가지는 이상적인 재료이다. Ti_3SiC_2 는 Ti 보다 2 배나 높은 우수한 전기 전도도($4.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$), 높은 열전도도, 열 팽창 계수($10 \times 10^{-6} C^{-1}$), 고온에서의 연성, 우수한 기계 가공성과 같은 금속적인 특성과 낮은 밀도($4.5 g/cm^3$), 높은 강도, 내 산화 특성, 고인성($6-8 MPa \cdot m^{1/2}$) 및 2000 °C 이상의 높은 용점을 갖는 세라믹적인 특성을 나타낸다.¹⁻³⁾ 또한 Ti_3SiC_2 는 높은 탄성계수(320 GPa)와 기존의 세라믹 재료에서는 볼 수 없는 약 4 GPa 정도의 낮은 Vickers Hardness 를 가지며 상온에서도 plastic 거동을 보이고 $Hv/E = 0.03$ 으로 연성 금속의 특징을 보인다.¹⁻³⁾ Ternary carbide 인 Ti_3SiC_2 는 기존의 세라믹 및 금속 소재들이 가지고 있지 않은 많은 장점을 보유하고 있지만 고 온도 Ti_3SiC_2 의 합성에는

많은 어려운 점이 있는 것으로 알려져 있다. 초기 Ti_3SiC_2 의 합성은 출발 물질로 TiH_2 , Si, C 를 사용하여 화학 반응법으로 Jeischko 와 Nowotny 가 처음으로 합성 하였다.¹⁾ 이후 Goto 와 Hirai 는 H_2 , CCl_4 , $SiCl_4$, $TiCl_4$ 를 출발 가스로 CVD 법을 사용하여 Ti_3SiC_2 를 합성하였다.⁵⁾ 하지만 이러한 방법들은 bulk Ti_3SiC_2 를 제조하는데 한계가 있기 때문에 hot pressing⁶⁾, self-propagating high temperature synthesis(SHS)⁷⁾, hot isostatically press(HIP)⁸⁾, gas-pressure combustion synthesis(GPCS)⁹⁾, arc-melting¹⁰⁾, solid-liquid reaction¹¹⁾, pulse discharge sintering¹²⁾ 등과 같은 bulk Ti_3SiC_2 를 합성할 수 있는 분말 야금 방법을 이용한 합성 방법들이 개발되었다. 지금까지 개발된 bulk Ti_3SiC_2 제조 공정은 고온 고압 하에서 장시간의 반응 합성 시간이 요구되며, 합성 과정시에 출발 원료간의 반응으로 Ti_3SiC_2 상과 함께 이차상으로 TiC, SiC 등과 같은 탄화물과 Ti_5Si_3 ,

TiSi₂ 가 존재하는 것으로 알려져 있으며, Ti₃SiC₂ 에 존재하는 TiC, SiC 등과 같은 불순물들은 Ti₃SiC₂ 의 기계적 성질에 많은 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. El-Raghy 등은 출발 물질로써 Ti, SiC, C 를 사용하여 HIP 법으로 제조된 Ti₃SiC₂ matrix 내에 불순물로써 ~ 3vol %의 TiC 가 존재할 때 vickers hardness 는 indentation load 가 0.5 N-100 N 으로 증가할 때 fine grain 에 있어서 약 8-4 GPa, coarse grain 에 있어서는 약 5-4 GPa 로 감소한다고 보고하였다.^{11,13)} Y. Zhou 와 Z. Sun 은 출발 물질로써 Ti, Si, C 를 사용하여 HP 법으로 제조된 Ti₃SiC₂ matrix 내에 불순물로써 7 vol %의 TiC 및 SiC 가 존재할 때 상온 압축실험 시 최대 응력이 약 700 MPa 이라고 보고하였다.¹⁵⁾ 또한 N. F. Gao 등은 출발 물질로써 Ti, Si, TiC 를 사용하여 HIP 법으로 제조된 Ti₃SiC₂ matrix 내에 불순물로써 ~2 vol %의 TiC 가 존재할 때 최대 굽힘 강도는 537 MPa, Vickers hardness 는 4 GPa 이라고 보고하였으며¹⁶⁾ J. F. Li 등은 출발 물질로써 Ti, Si, C 를 사용하여 HIP 법으로 제조된 Ti₃SiC₂ matrix 내에 불순물로써 2 vol%의 TiC 포함 시 파괴인성이 4.52 MPa m^{1/2} 이라고 보고하였다.¹⁷⁾ 본 연구에서는 이제까지의 Ti₃SiC₂ 의 합성법과는 다른 새로운 출발 원료를 사용하여 소결 시 반응기구를 단순화시켜 낮은 압력과 낮은 온도에서 불순물의 종류를 최소화한 Ti₃SiC₂ 를 합성하였으며 반응 가압 소결 온도에 따라 이차상으로 TiCx 를 포함하고 있는 Ti₃SiC₂ 의 기계적인 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 대한 출발 물질의 화학 양론적인 비율과 실험 조건은 Table 1 에서 보여주는 것과 같다. 출발원료는 Ti, graphite 및 Si 분말이 사용되었다. Ti 분말(Sumitomo Sitix Co.)은 99.9%의 순도를 가지며 평균입자 크기가 40 μm인 분말을 사용하였다. Graphite (SEC SGP-10, Japan) 분말은 99.5% 이상 결정성을 갖으며 평균 입자 크기가 10 μm였다. Si 분말은(High Purity Chem.) 99.9%의 순도를 가지며 평균입자 크기가 70 μm인 분말을 사용하였다. Ti₃SiC₂ 를 합성하기 위하여 우선 TiCx 를 합성하였다. TiCx 는 Ti : C = 3 : 2 몰 비로 혼합 후 12-20 kN 의 압력으로 일축 가압 성형하여 vacuum graphite furnace 를 사용하여, 진공도 10⁻¹ torr, 1550 °C 온도에서 3 시간 동안 합성하였다. 반응 합성 시 승온 속도는 10 °C /min 이었으며 냉각은 로냉 시켰다. 합성된 TiCx 를 325 mesh 이하의 분말 크기로 분쇄하여 Si 분말과 TiCx : Si = 3 : 1 몰 비로 혼합하였다. Ti₃SiC₂ 합성은 HP(hot

press)를 이용한 고온 가압 합성법을 사용하였다. Hot press 를 이용한 고온 가압 합성은 혼합된 TiCx -Si 분말을 hot press graphite mold 에 장입하였으며 분말과 graphite mold 사이의 반응을 최소화 하기 위하여 BN 을 도포하였다. 반응합성은 Ar 분위기 (purity > 99.999%) 하에서 이루어졌다. 반응 합성을 위하여 25MPa 의 압력으로 1420 °C ~1550 °C 온도 범위에서 90 min 동안 유지하였다. 합성된 Ti₃SiC₂ 에 형성되는 이차상을 분석하기 위하여 X-Ray Diffraction (XRD) 방법으로 반응 합성된 결정상을 조사하였으며 증류수 : 질산 : 불산 = 1 : 1 : 1 의 부피 비로 혼합하여 polishing 면을 etching 후 주사전자 현미경(SEM)을 사용하여 파단면과 함께 미세구조를 조사하였다. 소결된 소결체의 밀도는 아르키메데스 법을 이용하여 측정하였다. 표면 연마된 시편을 사용하여 Load 크기에 따른 Vickers hardness 변화를 조사하였으며, 3 점 굽힘 실험 방법으로 소결온도 변화에 따른 파괴강도의 변화를 측정하였다. 3-점 굽힘 강도 실험 시 사용된 span 길이는 20mm 이었으며, cross head speed 는 0.5mm/min 이었다.

Table 1 Composition of Starting Materials to Synthesize Ti₃SiC₂ Ceramic

Starting Material	Mole Ratio	Processing Condition (temp./ pressure /holding time)
	3:1	1420 °C/ 25 MPa/ 90 min
TiCx, Si	3:1	1470 °C/ 25 MPa/ 90 min
	3:1	1550 °C/ 25 MPa/ 90 min

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 은 출발원료로 사용하기 위하여 vacuum graphite furnace 내에서 1550 °C, 3 시간 동안 반응 합성시킨 TiCx(x=0.67)의 XRD pattern 결과이며, 합성된 TiCx 상 이외에는 비 반응 Ti 및 graphite 상은 존재하지 않았다. Fig. 2 는 hot press 를 사용하여 TiCx : Si = 3 : 1 의 몰 비로 혼합된 성형체를 사용하여 1420 °C ~ 1550 °C 온도범위에서 25 MPa 의 압력으로 90 분 동안 반응 소결된 Ti₃SiC₂ 시편의 소결 온도 변화에 따른 XRD pattern 결과를 보여주며, 1420 ~ 1500°C 온도 범위에서 90 분 동안 가압 반응 소결된 Ti₃SiC₂ 시편의 XRD pattern 결과에서는 일차 상인 Ti₃SiC₂ 와 이차 상으로 미량

의 TiC_x 이외에는 다른 상이 존재하지 않았다.

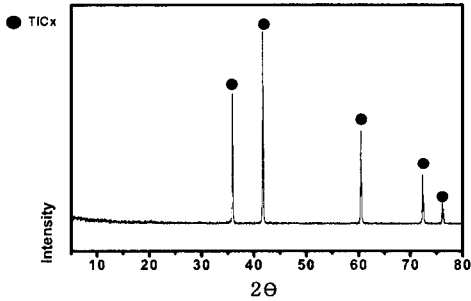


Fig. 1 XRD patterns of synthesized TiC_x with vacuum graphite furnace

Fig. 2 에서 보여주는 것과 같이 가압 소결온도가 증가될수록 이차상인 TiC_x 의 양이 증가되었으며, 다른 이차상의 형성은 관찰되지 않았다. 이제까지 Ti_3SiC_2 에 대한 많은 연구들은 출발물질로 $Ti-Si-C$, $Ti-Si-TiC$, $Ti-SiC-TiC$, $Ti-Si-C$ 등을 사용하여 Ti_3SiC_2 를 합성하였다. 출발 원료로 사용된 Ti 는 높은 반응성을 갖기 때문에 합성 반응을 위한 승온 시 TiC , SiC , Titanium silicide 등이 합성된다. 이들 초기 반응물의 형성은 합성온도에서 된다. 이러한 초기 반응물의 형성은 Ti_3SiC_2 합성 온도에서 열역학적으로 안정한 Ti_3SiC_2 를 합성하는데 있어 복잡한 반응 기구를 거쳐야 하기 때문에 합성 온도 및 시간의 증가가 요구되며, TiC 이외의 불순물을 형성할 수 있는 가능성이 증가되게 된다. 출발 물질로 TiC_x 및 Si 을 출발 원료로 사용한 Ti_3SiC_2 합성 반응기구는 아래 반응식에 따라 Si 용점 이상의 온도에서 solid-liquid 직접 반응으로 중간 반응물 형성 없이 이루어진다.

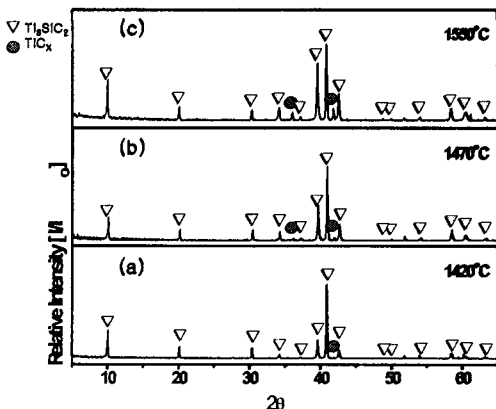
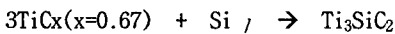


Fig. 2 XRD patterns of synthesized Ti_3SiC_2 using hot press with 25 MPa at (a) 1420 °C, (b) 1470 °C, (c) 1550 °C for 90 min

Fig. 3 은 1420 °C 및 1550 °C에서 25MPa 의 압력으로 90 분 동안 반응 합성 시킨 Ti_3SiC_2 의 에칭된 연마 표면의 SEM 미세구조를 보여준다. 합성된 Ti_3SiC_2 의 결정립들은 312 phase ternary carbide 특징 중에 하나인 층상구조를 보여준다. 반응합성 온도가 증가됨에 따라 Ti_3SiC_2 의 결정립의 크기의 큰 변화는 나타나지 않았으며, Ti_3SiC_2 결정립의 길이 방향의 크기는 30 μm ~ 100 μm 범위이었다. Fig. 3 에서 보여주는 것과 같이 합성된 Ti_3SiC_2 내에는 나노 및 마이크로 크기의 TiC_x 이차상이 Ti_3SiC_2 결정립 계면 및 결정립내의 층상구조내에 형성되었다. 또한, 반응 합성온도가 증가될수록 형성되는 TiC_x 입자의 크기 및 부피는 증가되었으며, TiC_x 는 대부분 Ti_3SiC_2 결정립 계면에서 관찰되었다. 따라서, 합성반응 온도가 증가됨에 따라 TiC_x 양 및 크기는 증가되며, Ti_3SiC_2 의 층상구조 내에 형성되는 TiC_x 의 양은 감소되는 것으로 생각된다.

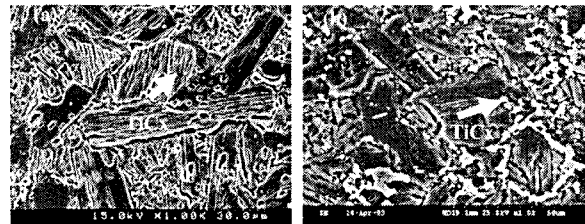


Fig. 3 SEM polishing microstructure of synthesized Ti_3SiC_2 using hot press with 25 MPa at (a) 1420 °C, (b) 1550 °C for 90 min

Fig. 4(a)는 1420 °C ~ 1550 °C에서 25 MPa 의 압력으로 90 분 동안 반응 합성 시킨 Ti_3SiC_2 의 밀도 변화를 보여준다. Fig 2 에서 보여주는 것과 같이 TiC_x 상이 많이 나타나지 않은 1420 °C, 90 분 동안 반응 합성 시킨 시편의 밀도는 Ti_3SiC_2 의 이론 밀도와 비슷한 수준의 밀도를 보여주며, 합성반응 온도가 증가될수록 높은 밀도의 TiC ($d=4.93 \text{ g/cm}^3$) 의 형성이 증가되기 때문에 합성되는 Ti_3SiC_2 소결체의 밀도가 증가하였다. Fig. 4(b)는 반응 가압 소결 온도에 따라 합성된 Ti_3SiC_2 의 3 점 굽힘 강도 변화를 보여준다. 반응 합성온도가 증가될수록 합성된 Ti_3SiC_2 의 3 점 굽힘 강도는 약 460 MPa 에서부터 830 MPa 까지 증가하였다. 반응 합성온도가 증가될수록 합성된 Ti_3SiC_2 소결체의 3 점 굽힘강도의 증가는 미세구조에서 Ti_3SiC_2 결정립의 크기 차가 크지 않기 때문에 Ti_3SiC_2 기지 내에 존재하는 TiC_x 양의 증가에 의한 것으로 생각된다. Ti_3SiC_2 기지 내에 형성된 TiC_x 입자는 층상구조를 갖는 Ti_3SiC_2 에 가해진 응력 하에서 층상구조의 delamination 을 억제해주고 입계 사이에 형성된

TiCx 입자는 균열의 전파를 어렵게 하여 파괴강도가 증가되는 것으로 생각되지만 나노 크기의 층상 구조를 갖는 Ti₃SiC₂의 파괴기구를 이해하기 위해서는 이에 관한 구체적인 연구가 요구된다.

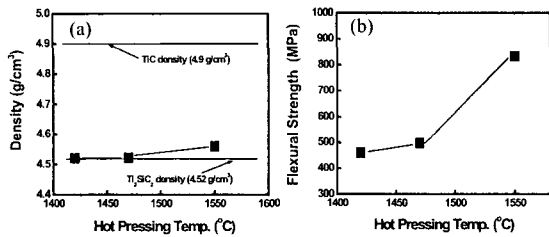


Fig. 4 Relationship between (a) sintered density vs hot pressing temp. and (b) flexural strength and hot pressing temp. of synthesized Ti₃SiC₂ by reaction hot pressing

Fig. 5는 1420 °C(a) 및 1550 °C(b)에서 25 MPa의 압력으로 90 분 동안 반응 합성시킨 Ti₃SiC₂ 파단면의 SEM 미세구조를 보여주며 층상 구조의 Ti₃SiC₂ layer와 step을 포함하고 있는 Ti₃SiC₂ cluster가 많이 관찰되었다. 이러한 미세구조는 균열이 Ti₃SiC₂ 결정립 안쪽으로 통과 되어질 때 발생하는 crack deflection 현상 때문으로써 Ti₃SiC₂ 소결체의 파괴는 반응합성 온도가 증가 될수록 대부분 파괴가 Ti₃SiC₂ 결정립 내부로 진행되는 균열에 의해 나타나는 것으로 관찰되었다. 이러한 파괴 경로의 변화는 Ti₃SiC₂ 소결체 파괴강도의 증가에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 또한, Ti₃SiC₂ 소결체 파단면의 미세구조에서는 층상구조의 Ti₃SiC₂ layer의 delamination 및 layer pull-out 현상이 관찰되었다. Ti₃SiC₂ 소결체에서 나타나는 층상 구조의 delamination 및 pull-out 현상은 Ti₃SiC₂의 basal plane이 균열 전파 방향에 수평 할 때 basal plane을 따라 진행되는 균열 및 crack deflection에 의하여 발생되며 crack deflection의 많은 양이 증가될 수록 균열 전파 에너지는 분산되어 파괴인성을 증가시킬 것으로 생각된다. 이러한 Ti₃SiC₂ 파단면의 미세구조 특징은 Ti₃SiC₂ 소결체의 결정립이 nano 두께(2 ~ 100 nm) 크기를 갖는 lamella 구조를 갖는 것 때문인 것으로 생각된다.

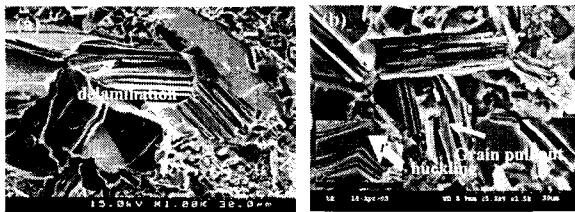


Fig. 5 SEM fracture microstructure of synthesized Ti₃SiC₂ using hot press with 25 MPa at (a) 1420 °C, (b) 1550 °C for 90 min

Fig. 6(a)는 indentation load 크기에 따른 vickers hardness의 변화를 보여준다. Indentation load의 값이 50 N에서 500 N으로 증가할수록 Vickers hardness의 값은 5 ~ 6 Gpa에서 4 ~ 5 Gpa로 감소하였으며 반응합성온도가 증가할수록 Ti₃SiC₂ 기지내 TiCx 입자 양의 증가에 따라 vickers hardness가 증가하였다. Fig. 6(b), (c)는 Ti₃SiC₂ 시편 표면의 indentation mark의 SEM 미세구조를 보여준다. 500 N 크기의 indentation load 적용 시에도 indentation mark 주변에는 균열의 전파가 나타나지 않았으며, 이러한 현상은 이제까지 알려져 있는 엔지니어링 세라믹 재료에서는 나타나지 않았던 현상이었다. Fig. 6(c)에서 보여주는 것과 같이 Ti₃SiC₂ 표면의 indentation mark 주변에서는 Ti₃SiC₂ bending grain들과 delamination 현상이 관찰되었으며, 이러한 quasi-plastic deformation 현상은 나노 층상구조의 Ti₃SiC₂ 소결체가 갖는 파괴 특성 때문인 것으로 생각된다.

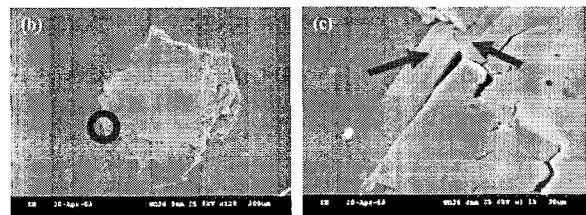
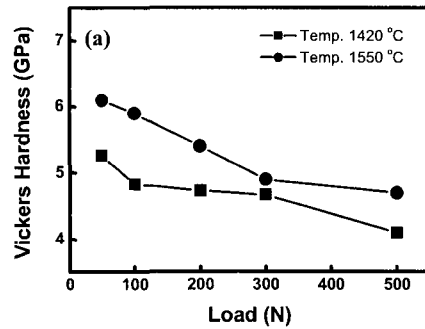


Fig. 6 SEM image and relationship between vickers hardness vs indentation load of synthesized Ti₃SiC₂ by reaction hot pressing ; (a) Vickers hardness vs indentation load, (b) SEM image of indentation mark, (c) Magnification around indentation mark

4. 결론

고 온도 bulk Ti₃SiC₂를 제조하기 위하여 이제까지의 합성 법과는 다른 출발 물질(TiCx와 Si 분말)을 사용하여 낮은 온도(1420 °C)와 낮은 압력(25 MPa)에서 가압 반응 합성을 통하여 고 온도의 bulk Ti₃SiC₂를 제조하였다. 고온 가압 반응 합성 시 온도가 증가함에 따라서 이차상인 TiCx의 양이 증가하였으며 TiCx 이외의 불순 물은

생성되지 않았다. 90 분 동안 반응 합성 시킨 시편의 SEM 미세구조에서는 Ti_3SiC_2 결정립은 두께가 20 ~ 100 nm 크기 두께의 lamellae 구조로 이루어져 있으며, Ti_3SiC_2 결정립의 크기는 수십 μm ~ 150 μm 범위이었다. 반응 가압 소결 온도와 3 점 굽힘 강도의 관계에서는 반응 온도가 증가할수록 3 점 굽힘 강도는 약 460 MPa 에서부터 830 MPa 까지 증가하였다. 밀도 측정 시 반응 합성 온도가 증가함에 따라서 TiC_x 의 양이 증가하여 Ti_3SiC_2 의 이론 밀도 보다 높게 측정 되었다. Vickers hardness 와 indentation load 의 관계에서는 indentation load 의 값이 50 ~ 500 N 으로 증가할수록 vickers hardness 의 값은 약 6 ~ 4 GPa 까지 감소 하였다.

후 기

이 연구는 과학기술부 21C 프론티어 연구개발 사업(나노 소재 기술 개발사업)의 연구비 지원과 BK 21 사업의 일부 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. W. Barsoum and T. El-Raghy, J. Am. Ceram. Soc., 79 [7] 1953 (1996)
2. I.M. Low, J. Eu. Ceram. Soc., 18 709 (1998)
3. T. El-Raghy, M. W. Barsoum and M. Sika, Mat. Sci. and Eng., A298 174 (2001)
4. W. Jeitschko and H. Nowotny, Monatsh. Chem., 98 329 (1967)
5. T. Goto and T. Hirai, Mater. Res. Bull., 22 1195 (1987)
6. L. Farber, M. W. Barsoum, A. Zavaliangos and T. El-Raghy, J. Am. Ceram. Soc., 8 [6] 1677 (1998)
7. J. Lis, R. Pampuch, T. Rudnik and Z. Wegrzyn, Sol. Sta. Ion., 101 59 (1994)
8. N.F. Gao, Y. Miyamoto and D. Zhang, J. Mat. Sci., 34 4385 (1999)
9. J. Lis, Y. Miyamoto, R. Pampuch and K. Tanihata, Mat. Lette., 22 163 (1995)
10. S. Arunajatesan and A.H. Carim, Mat. Lette., 20 319 (1994)
11. S. Zhimeri, Z. Yi and Z. Yanchun, Scr. Mat. 41 [1] 61 (1999)
12. Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto and T. Abe, Scr. Mat., 45 1461 (2001)
13. T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A. Zavaliangos and S. R. Kalidindi, J. Am. Ceram. Soc., 82 [10] 2849 (1999)
14. T. Rudnik and J. Lis, Arch. Metall., 42 59 (1997)
15. Y. Zhou and Z. Sun, J. Eu. Ceram. Soc., 21 1007 (2001)
16. N. F. Gao, Y. Miyamoto and D. Zhang, Mat. Lette., 3451 (2001)
17. J. F. Li, W. Pan, F. Sato and R. Watanabe, Act. Mat., 49 937 (2001)