

Ti-Al-C 합금의 고온 자전 합성 반응시 생성상에 관한 연구

문종태 · 한창석 · 이용호
홍익대학교 금속·재료공학과

A Study on the Formation Phase of Self-propagating High-temperature Synthesis of Ti-Al-C alloys

Jong-Tae Moon, Chang-Suk Han and Yong-Ho Lee
Department of Metallurgical & Mat. Eng., Hong Ik University,
Seoul 121-791, Korea
(Received May 17, 1995)

ABSTRACT In this study, an attempt was made to fabricate TiAl as well as its *in situ* composite via combustion synthesis. The processing variable of the combustion synthesis which include aluminum content and the heating rate were found to affect the combustion temperature. The combustion temperature measured, however, was lower than the melting temperature of TiAl and the reaction product were found to include incomplet reaction products. Carbon was added in order to increase the combustion temperature as well as to form *in situ* reinforcements. The reaction products showed homogeneous microstructures with carbide phases formed within indicating that the addition of carbon increased the combustion temperature above the melting temperature of TiAl.

1. 서 론

금속간 화합물은 세라믹 재료가 갖고 있는 경량, 내열성과 금속 재료 사용시 요구되는 강도를 동시에 갖고 있는 재료로 주목을 받고 있다.¹⁾ 특히 TiAl, Ti₃Al, NiAl, Ni₃Al 등의 알루미늄이드계 금속간 화합물을 고온, 경량 구조용 재료로 사용하기 위한 연구는 활발히 진행되고 있다.²⁾ 이들 알루미늄이드계 금속간 화합물 중에서도 TiAl 금속간 화합물은 1950년경 미국 Illinois 대학의 Bumps 교수 등³⁾이 미공군의 군수용품으로 고온 재료를 개발하기 위하여 연구한 것이 처음인 것으로 알려지고 있다. TiAl 주조재의 경우 변형 기구를 중심으로 상온 연성을 높이기 위한 합금 설계, 열처리 조건의 변화 등을 통한 미세 조직의 제어 등에 관하여 연구하고 있다. 또 다른 제조 공정으로는 TiAl 금속간 화합물을 분말야금 공정을 이용하여 near-net-shape 형태로 제조하여 낮은 가공성을 해결하기 위한 노력도 진행이 되고 있다.

그러나 TiAl 금속간 화합물은 밀도가 낮고 내산

화성이 좋은 반면 상온에서의 연성과 인성이 작고 고온에서의 creep 저항성이 높지 않다. 따라서 TiAl 금속간 화합물을 기지로 하고 TiC, TiB₂, SiC, Al₂O₃ 등을 fiber, particle, whisker 형태의 강화상으로 분산시킨 금속간 화합물 복합 재료를 제조하여 creep 저항성을 향상시키고자 하고 있다. 이들 금속간 화합물 복합재료를 제조하는 공정은 고온점인 금속간 화합물을 용해한 후 강화재를 첨가하여야 하기 때문에 주조재의 균질화 처리, 열간 가공 등의 공정이 많아 제조 원가가 비싸다. 또한 제조 온도가 높기 때문에 강화재와 기지 재료간의 반응을 일으켜 복합 재료의 성능을 저하시키는 단점이 있다.

반면 분말 야금 공정을 이용하는 방법은 급냉 응고, XD process, SHS 등이 있는데, J. C. Rawers 등은 자전 고온 합성법의 반응열을 이용하여 반응 원료 분말 Ti와 Al에 강화재로서 SiC, Al₂O₃ 등을 첨가하여 성형체를 만든 후 wave mode로 TiAl+Ti₃Al 금속간 화합물 기지에 SiC, Al₂O₃ 등을 분산시켰다고 보고하였다.⁴⁾ 그러나 이와 같은 공정은 제조 온도가 비교적 낮은 장점이 있지만 강화재가 기지

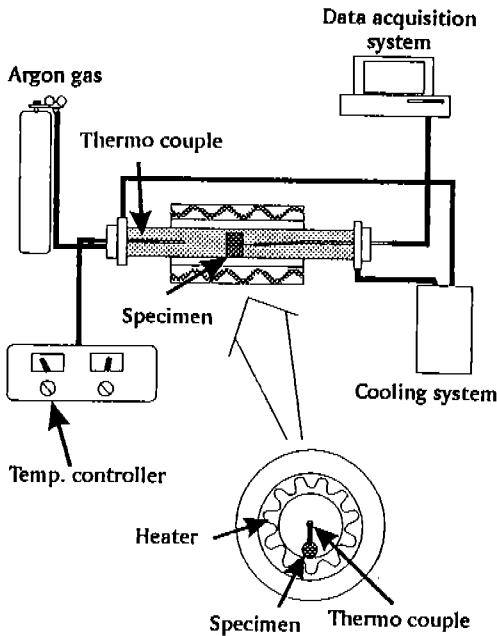


Fig. 1. The schematic diagram of the thermal explosion mode experiment.

내에 균일하게 분포해야 하며, 분말 사용으로 인한 제조 원가의 상승 등의 문제점이 있다. 위와 같은 문제점을 해결하기 위해서는 원료 분말을 사용하여 금속간 화합물을 제조할 때 강화상을 기지에 동시에 합성시키는 공정을 개발하는 것이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 먼저 Ti-Al 2원계 합금을 고온 자전 반응시 Al의 함량, 승온 속도에 따른 연소 온도의 변화를 data acquisition system을 이용하여 측정하고, Ti-Al 2원계 합금에 carbon을 첨가하여 연소열을 증가시키고 동시에 TiAl 기지에 Ti-Al-C 3원계에 존재하는 중간상인 H(Ti₂AlC)상, P(Ti₃AlC)상을 생성시키는 *in-situ* 금속간 화합물 복합 재료에 관한 연구를 하였다.

2. 실험방법

원료 분말을 Ar 분위기의 glove box에서 Ti-(30, 45, 53)at%Al 조성으로 하여 Spex Mill에서 2시간 동안 전식 혼합하였으며 진공로를 이용하여 500°C에서 5시간 동안 탈가스 처리를 하였다. 혼합 분말은 강 몰드를 이용하여 27.2 MPa 압력하에 냉간 프레스로 이룬 밀도 68~72% 정도의 pellet 형태 압

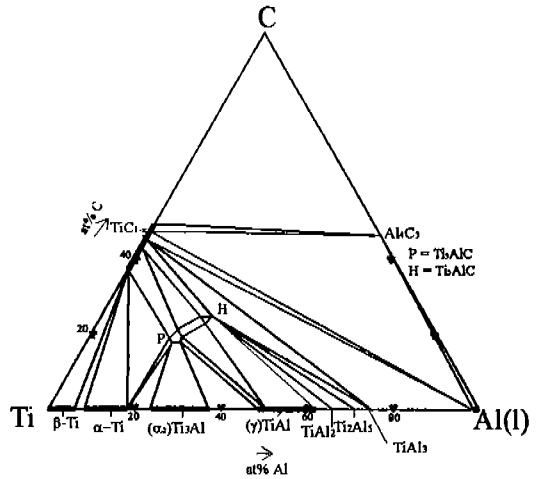


Fig. 2. Ti-Al-C phase diagram at 1000°C.

분체를 성형하였다. 펠렛 형태의 성형체내에 2 mm 구멍을 중심부위까지 가공하여 R type의 열전대를 삽입하여 Al 함량에 따른 점화 온도와 연소 온도를 측정하였다. 그림 1은 실험 장치를 나타낸 것으로 반응 용기는 석영관으로 하여 반응 과정을 외부에서 관찰할 수 있게 하였고 반응물의 온도 이력을 data acquisition system을 이용하여 측정하였다. 생성물 확인과 미반응물을 분석하기 위하여 X-Ray 회절 실험을 하였으며 반응물의 미세 조직은 광학현미경을 이용하였고 파단면은 주사전자현미경을 이용하였다.

그림 2는 Ti-Al-C 3원계의 상태도로서 중간상 H (Ti₂AlC), P(Ti₃AlC)상의 2가지가 존재하는 것을 알 수가 있으며,⁵⁾ 중간상 조성 부근에서 TiAl 기지에 P상 및 H상을 강화상으로 생성시키기 위하여 표 1의 조성으로 반응을 시켰고 파단면을 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Carbon 첨가의 영향

Ti-Al 2원계 합금 반응시 예열 온도에 따라서 발생하는 단일 반응 온도(Adiabatic Temperature)를 이론적으로 계산하면 단일 최고 온도가 TiAl 용융점 (1460°C)에 도달하는 것은 예열 온도가 237°C일 때이다(그림 3). 그리고 Ti-Al 합성 반응이 Al의 용융 (660°C)에 의하여 점화가 되기 때문에 반응시 연소

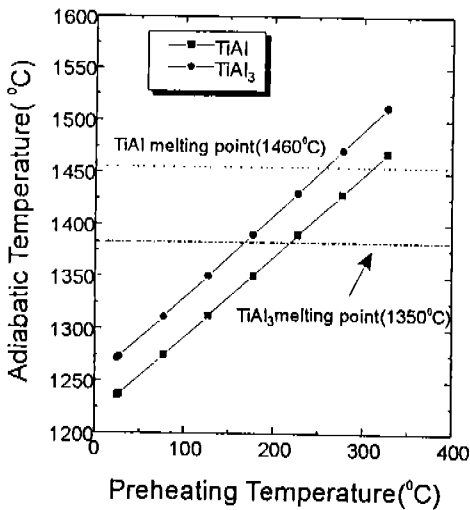


Fig. 3. The adiabatic temperature of Ti-Al reaction with preheating temperature.

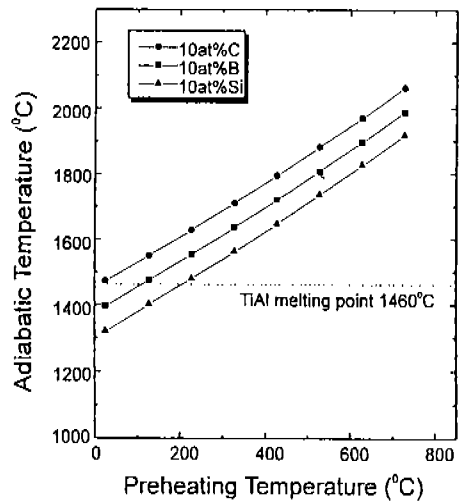


Fig. 4. The adiabatic temperature of Ti-40 at%Al-10 at%(C, B, Si) reactant with preheating temperature.

열에 의하여 반응물이 응고 조직을 가져야 한다. 그러나 실제 반응시 온도를 측정하여 보면 주위의 열손실, 미반응물의 존재 등으로 이론치 보다도 작게 나타난다.⁶⁾ 이와 같이 연소 온도(Combustion Temperature)가 낮아 반응물이 완전히 용융되지 않게 되면 조성적으로 불균일하여 고온에서 불안정한 core structure 조직과 같은 다상 조직을 갖는 것으로 알려지고 있다.⁷⁾ 따라서 Ti-Al 반응물이 반응 결과 용융, 균일 응고 조직을 가지게 하기 위해서는 반응시 연소 온도를 증가시켜 주어야 한다. 반응시 연소 온도를 증가시킬 수 있는 원소로는 Ti와 화합물 형성시 높은 반응열을 나타내는 carbon, boron, silicon 등이 있는데⁸⁾ 이들 원소를 Ti-40 at%Al-10 at%X(X=C, B, Si) 조성으로 하여 단일 반응 온도를 이론적으로 계산하여 보면 그림 4와 같다. 그림 4에서 carbon을 10 at% 첨가한 경우에는 27°C 부근에서 Ti-Al-C 반응이 일어나면 TiAl 반응물의 용융 온도 1460°C를 넘는 것을 알 수가 있다.

또한 SHS 반응시 Ti-Al-C 3원계에서 생성 가능한 화합물은 $TiAl_3$, $TiAl$, Ti_3Al , TiC , $Ti_2AlC(H)$, $Ti_3AlC(P)$, Al_4C_3 등이 있는데 이들 화합물의 생성 여부를 결정하는 것은 연소 온도이다. 이 중에서 Ti와 C이 반응을 하여 TiC가 생성될 수 있는 반응 점화 온도는 Ti의 용융 온도보다 70°C 정도 낮은 1600°C로 알려지고 있다.⁹⁾ 그러나 성형체를 고르게 가열해서 반

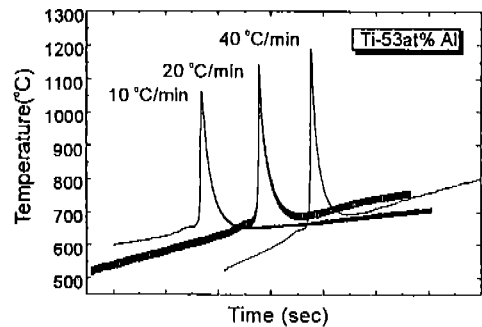


Fig. 5. The temperature profile of Ti-53 at%Al reactant according to heating rate.

응을 시키는 열폭발법(Thermal Explosion Mode)인 경우에는 Ti-Al의 반응만으로는 TiC를 합성하는데 필요한 점화 온도인 1600°C 이상까지 올릴 수가 없다. 따라서 Ti-Al에 carbon을 첨가하여 Al의 용융에 의하여 반응이 진행되는 열폭발법인 경우에는 TiC 강화상은 생성되지 않고 중간상인 H상, P상의 생성이 가능하다.

3.2. 승온 속도 및 Al 함량에 따른 연소 온도

그림 5는 열폭발법으로 Ti-53 at%Al 성형체 합성시 승온 속도를 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min로 증가시켰을 경우의 온도 변화를 측정된 것이다. 이때 사용한 Al의 분말 크기는 5 μ m이었으며, Ti의 분말

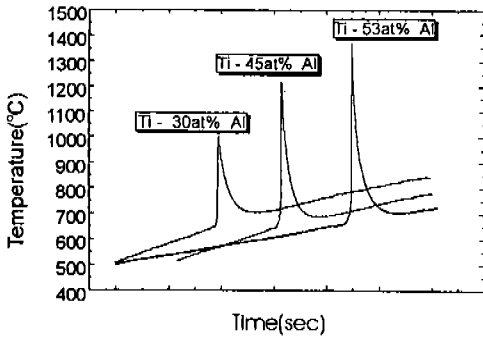


Fig. 6. The temperature profile of Ti-(30, 45, 53) at%Al reactant at heating rate 40°C/min.

크기는 -325 mesh를 사용하였다. 승온속도가 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min로 증가됨에 따라 점화 온도는 634°C, 628.4°C, 634.2°C로 큰 차이를 나타내지는 않았지만 연소 온도는 1060.5°C, 1115°C, 1195°C로 증가하였다. 이와 같이 승온속도를 증가시킴에 따라 연소 온도가 증가하는 것은 앞선 연구 결과에서 보고하였듯이,¹⁰⁾ 예비 점화 단계에서 Ti-Al 계면에서 TiAl₃상의 생성량이 감소하기 때문으로 생각된다. 그림 5에서 TiAl의 고상(Ti)-액상(Al) 반응 결과 생기는 급격한 주 발열 피크 전에 나타나는 작은 상승 피크들은 냉간 성형한 반응물의 접촉점에서 Al의 확산에 기인하는 고상 반응 결과로 생각된다.

그림 6은 승온 속도를 40°C/min로 고정하고 Al의 조성을 30, 45, 53 at%로 증가시켜 조성에 따른 온도 이력을 측정한 것이다. 이때 사용한 Al의 크기는 -100 mesh, Ti는 -325 mesh를 사용하였다. 연소 온도(T_{com})는 Al함량이 증가할수록 증가하였으며, Al의 조성이 30 at%의 경우에는 998°C, 45 at% 경우에는 1253.5°C, 53 at% 경우에는 1370°C로 증가하였다.

이와 같이 Al의 함량이 증가함에 따라 연소 온도가 상승하는 것은, 발열량이 상대적으로 많은 TiAl의 생성량이 증가하고 Ti-Al 계면이 Al-Al 계면에 비하여 상대적으로 감소하기 때문으로 생각된다.

3.3. 승온 속도가 연소 온도에 미치는 영향

그림 7는 Ti-(30, 45, 53)at%Al의 승온 속도에 따른 연소 온도를 측정한 것이다. 조성에 무관하게 승온 속도가 증가함에 따라 연소 온도는 상승을 하였으며

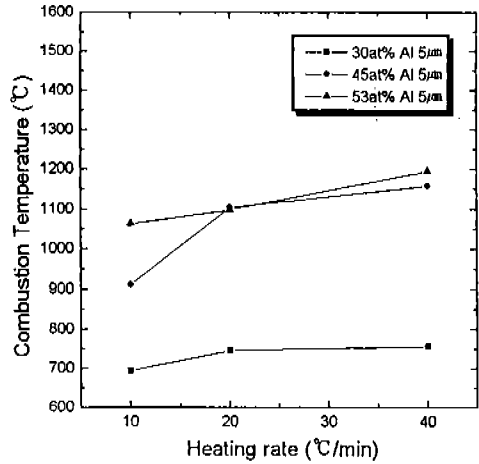


Fig. 7. The combustion temperature of Ti-(30, 45, 53)at%Al reactant according to heating rate.

Al의 함량에 따른 연소 온도차이를 보면 승온 속도가 40°C/min이고, 30 at%Al의 경우 연소 온도가 750°C이지만 53 at%Al의 경우에는 1250°C로 약 500°C 이상 반응 온도가 증가하였다. 이것은 반응전의 성형체 내에서 Ti와 Al간의 접촉점에서의 precombustion된 양이 적기 때문에 반응전에 소모된 Al 양이 적고, Al 양이 많아지면 이들이 용융되어 액상으로 되는 양이 많은 것에 기인하는 것 같다. 이러한 실험에 의하면, SHS 주 반응 점화 온도까지 승온 속도를 증가시키고, Al 함량을 증가시킴에 따라서 연소 온도가 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 이렇게 하여 얻어진 최고 연소 온도도 TiAl의 용융 온도인 1460°C 보다는 낮은 것임을 알 수 있다.

3.4. X-Ray 회절 분석

그림 8은 Ti-Al-C 3원계 상태도(1000°C)를 나타낸 것으로 상태도상의 ●, ○ 표시는 표 1의 조성을 나타낸 것이다. ● 표시는 열폭발 모드로 반응시 연소 온도가 높음으로 인하여 반응물이 용융된 뒤 응고한 조직을 나타낸 것이고, ○는 연소 온도가 낮아 반응물이 부분 용융된 조성들을 나타낸 것이다. 그림 8을 보면 H상(Ti₂AlC)을 중심으로 한 조성에서는 반응물이 용융이 되었으나 P상(Ti₃AlC) 영역에서는 용융이 일어나지 않은 것을 알 수가 있었다.

그림 9는 이들 반응물을 x-ray 회절 분석한 결

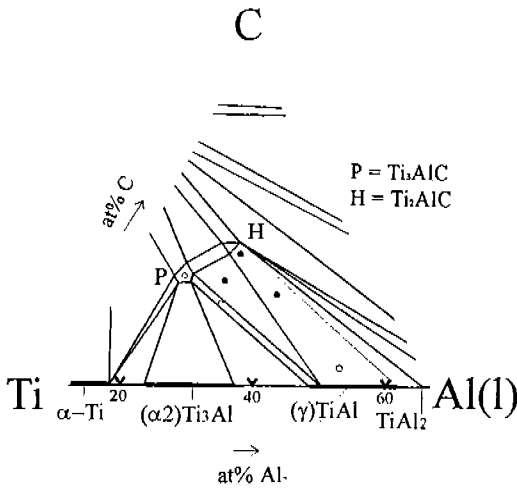


Fig. 8. Ti-Al-C phase diagram at 1000°C.

Table 1. Nominal compositions of the experimental alloys (at%)

| Composition | Ti | Al | C |
|-------------|------|------|------|
| 1 | bal. | 26 | 22.5 |
| 2 | bal. | 38 | 13 |
| 3 | bal. | 51 | 3 |
| 4 | bal. | 27 | 18 |
| 5 | bal. | 19.5 | 19 |
| 6 | bal. | 30 | 12.5 |

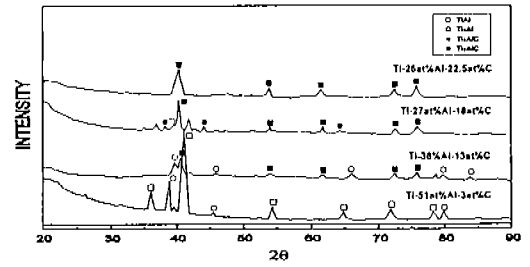


Fig. 9. XRD pattern of Ti-Al-C reactant.

과로서 반응물이 용융된 조성에서는 중간상인 H, P상의 peak가 검출됨을 알 수가 있다. H상영역에 제일 근접한 Ti-26 at%Al-22.5 at% C의 조성에서는 Ti_2AlC 상의 peak만이 나타남을 알 수가 있었다.

3.5. Ti-Al-C 반응물 미세 조직 및 파단면 관찰

그림 10은 3원계 조성에서 열폭발법으로 반응시 연소열에 의하여 용융된 조성(●)의 반응물을 광학 현미경으로 관찰한 것이다. (a), (b)는 3원계 상태 상에서 TiAl과 Ti_2AlC (H phase)의 2상 영역이며 조성은 Ti-38 at%Al-13 at% C, Ti-26 at%Al-22.5 at% C이다. 사진 (c)는 TiAl, Ti_2AlC (H phase), Ti_3AlC (P phase)의 3상 영역이며 조성은 Ti-27 at%Al-18 at% C이다. TiAl상과 H상이 공존하는 (a) (b)의 조직을

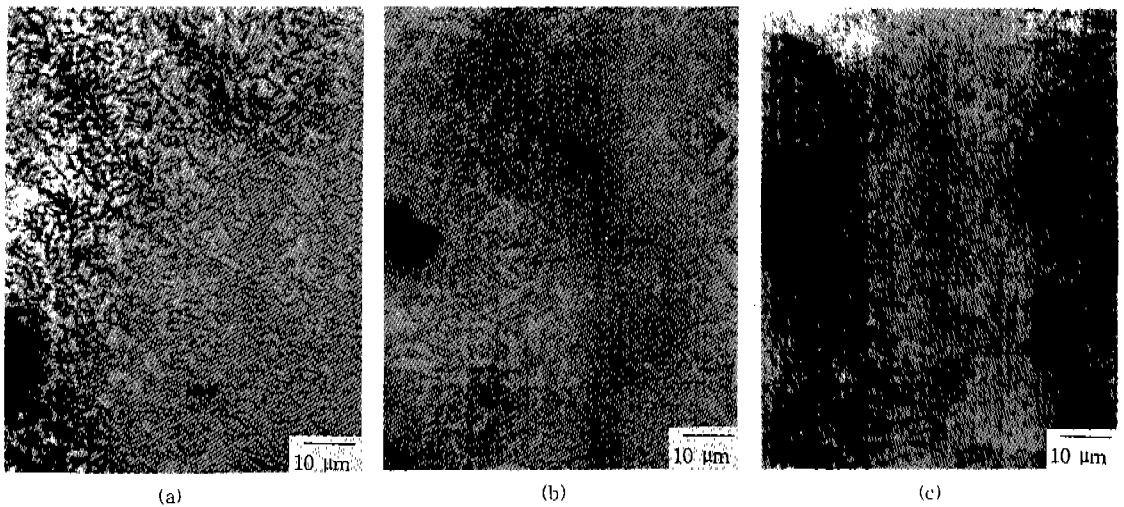


Fig. 10. The optical micrographs of Ti-Al-C reactant by thermal explosion mode. (a) Ti-38 at%Al-13 at% C, (b) Ti-26 at%Al-22.5 at% C, (c) Ti-27 at%Al-18 at% C.

보면 기지 조직위에 판상의 강화상이 (a)의 조성에서는 길이 5 μm , 두께 1~2 μm 생성되어 있지만 H상에 근접한 (b) 조성의 경우에는 강화상이 기지 조직인 TiAl을 완전히 뒤덮고 있으며 강화상의 크기도 길이 10 μm , 두께 3~4 μm 정도로 2배 정도 성장한 것으로 보아 이들 생성상의 크기는 H상 조성에 근접할수록 성장한 것을 볼 수 있다. TiAl, H상, P상이 공존하는 3상 영역의 조성인 (c)의 경우에는 판상형태의 강화상과 구형형태의 생성상이 동시에 나타나고 있다.



Fig. 11. The SEM micrographs of Ti-19.5 at%Al-19 at%C reactant fracture surface.

그림 11은 Ti-19.5 at%Al-19 at%C로서 상태도에서 P상에 해당하는 곳으로 반응물의 파면을 보여주고 있다. 파면을 관찰한 결과 원료 분말이 대부분 원형 그대로 존재하고 있으며 파단면이 뚜렷하게 구분할 수가 없는 것으로 보아 전혀 반응이 일어나지 않은 것을 알 수가 있다. 이와 같이 P상영역의 조성에서 반응이 일어나지 않는 것은 원료 분말 중 Al의 함량이 19.5 at%로 적음에 따라 액상의 Al이 Ti와 접촉할 수 있는 양이 적고, carbon의 함량이 19 at% 정도로 매우 많기 때문에 이들 carbon들은 liquid Al이 Ti쪽으로 확산시 확산 통로를 방해하여 Ti와 Al 사이의 반응을 방해한 것으로 생각이 된다.

그림 12는 P상과 Ti_3Al 상 영역의 조성인 Ti-30 at%Al-12.5 at%C에서 반응물을 반응시킨 경우이다. 이 조성에서는 반응물이 부분 용융되었으며 그림 12의 (a)는 부분 용융된 영역의 표면과 파단면을 관찰한 것이다. 반응물 표면은 액상의 Al이 응고하여 덮고 있는 것을 볼 수가 있으며 표면부분에 구형의 생성상이 분포되어 있는 것을 볼 수가 있다. 그림 12의 (b), (c)는 파단면을 고배율로 관찰한 것으로 취성 파괴를 나타내고 있지만 반응 결과 core structure 외부 영역에 0.1 μm 정도의 미세한 간격의 lamellar 조직이 형성된 것을 관찰할 수가 있다.

그림 13의 (a), (b)는 X-ray 회절 분석결과 Ti_2AlC 상이 검출되었던 그림 9의 Ti-38 at%Al-13 at%C의 파면과 반응물 표면을 관찰한 것이고, 그림 13의

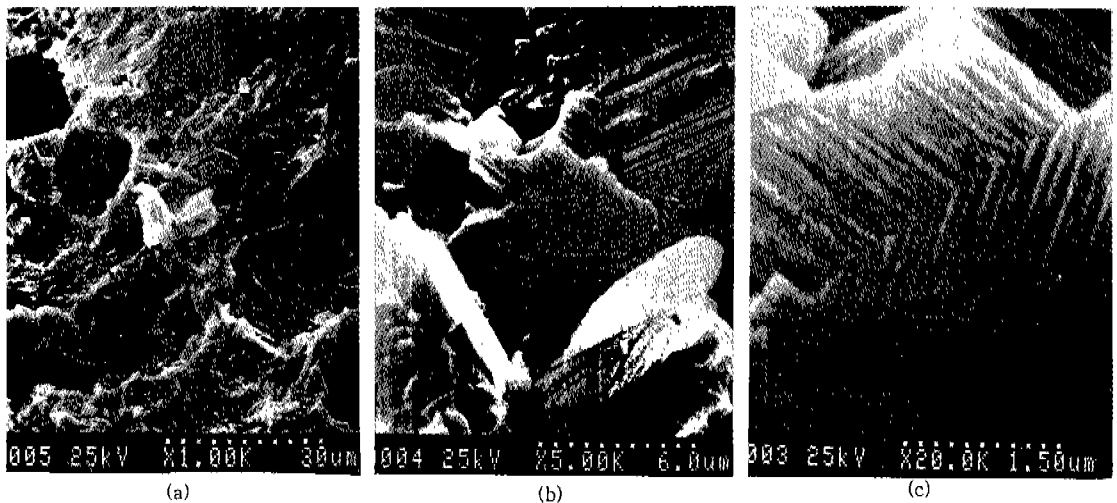


Fig. 12. The SEM micrographs of Ti-30 at%Al-12.5 at%C reactant fracture surface.

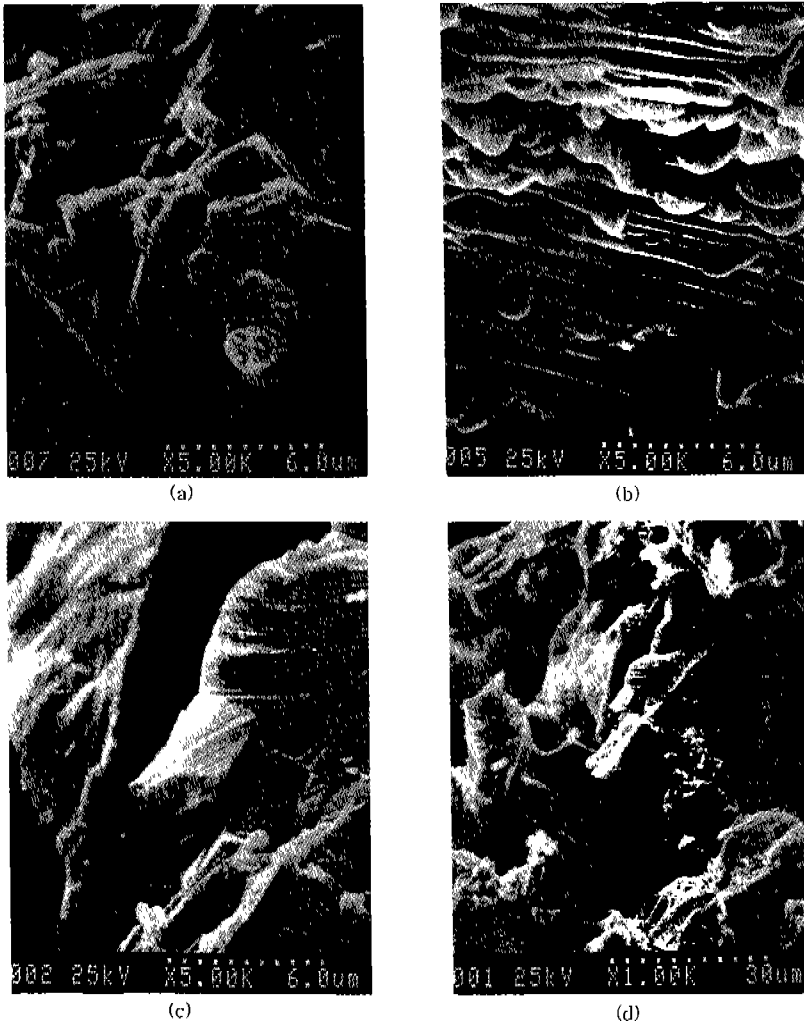


Fig. 13. The SEM micrographs of Ti-38 at%Al-13 at%C (a), (b), Ti-51 at%Al-3 at%C (c), (d) reactant fracture surface.

(c), (d)는 Ti_2AlC 상이 생성되지 않은 그림 9의 Ti-51 at%Al-3 at%C의 표면과 파단면을 관찰한 것이다. 그림 13(a)를 보면 파단면은 연성이 없는 취성 파괴 형태를 보여주고 있으며 (b)는 반응물의 표면 사진으로 지름 $5\mu m$ 이하의 구형의 생성물이 형성, 분포되어 있는 모습을 관찰할 수가 있다. Carbon의 양이 3 at% 정도인 (c), (d)의 경우에는 Ti-Al 반응만이 진행된 것을 알 수가 있다.

그림 14는 Ti-26 at%Al-22.5 at%C 조성의 파단면 및 반응 표면을 관찰한 사진이다. 그림 14의 (a)는 반응물내에 형성된 공공의 표면을 관찰한 것으로 약

$3\mu m$ 정도의 구형 생성상이 반응물 표면에 존재하는 것을 볼 수가 있다. 그림 14의 (a) 부분을 확대한 (b)를 보면 기지조직에서 구형의 생성상이 석출하기 전에 응집되어 있는 듯한 상태를 관찰할 수가 있다. 그림 14의 (c)는 반응물의 파단면으로 cleavage 형태를 나타내고 있다.

그림 15는 3원계 상태에서 TiAl, Ti_2AlC (H phase), Ti_3AlC (P phase)이 공존하는 영역인 Ti-27 at%Al-18 at%C 조성의 반응물이다. 이들 화합물을 열폭발법(Thermal Explosion Mode)으로 합성을 하였는데, SHS 반응의 2가지 모드가 순차적으로 진

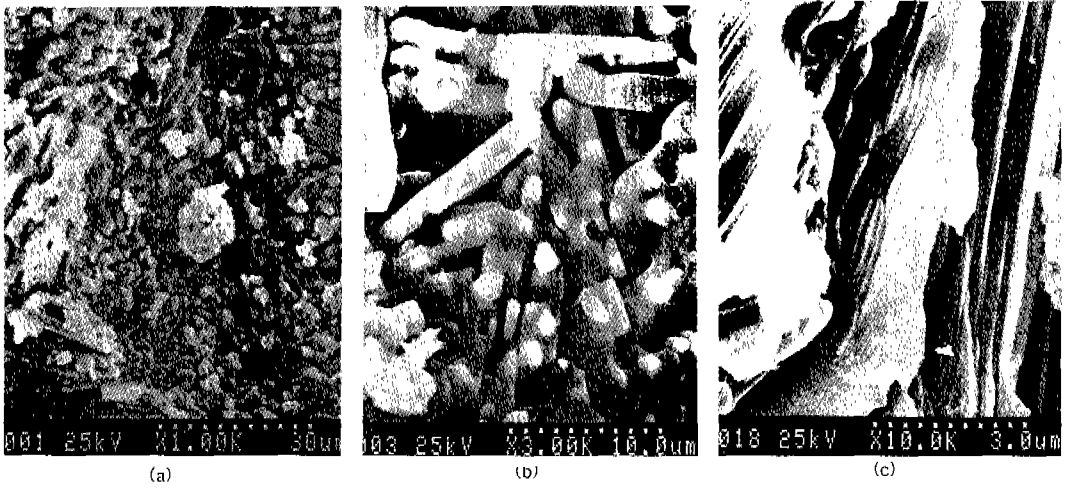


Fig. 14. The SEM micrographs of Ti-26 at%Al-22.5 at%C reactant fracture surface.

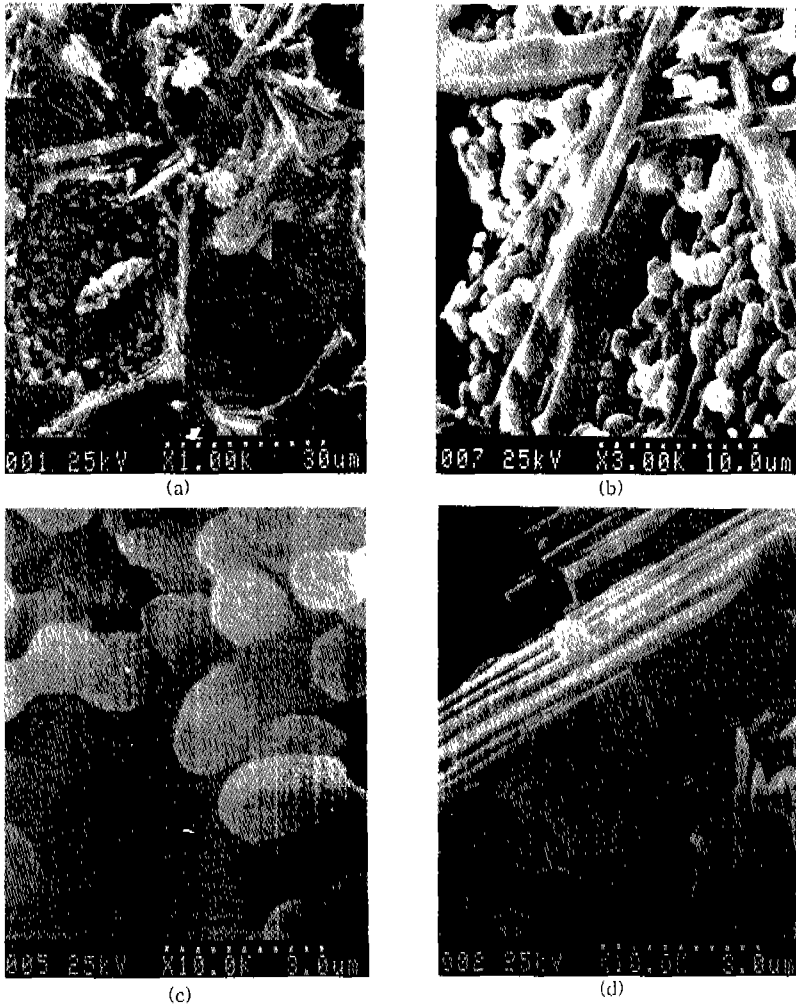


Fig. 15. The SEM micrographs of Ti-27 at%Al-18 at%C fracture surface.

행이 되었다. 즉 열폭발법으로 반응시 액상의 Al과 Ti간의 반응으로 반응물이 적열된 뒤, 적열된 상태에서 반응물의 한 끝에서 점화가 일어나 반응대 전파법으로 진행이 되는 것을 관찰할 수가 있었다. 이와 같이 반응모드가 연속적으로 진행이 되는 것은 열폭발법에 의하여 Ti-Al 반응시 생성된 연소열이 반응물 전체를 가열하게 되고 가열된 반응물에서 국부적(반응물의 외각부분) 영역이 Ti-Al-C 반응에 필요한 점화 온도 이상으로 상승하여 H상, P상을 형성하는 반응이 진행되고, 이때 발생하는 연소열에 의하여 반응대가 미반응 지역으로 전파되는 것으로 생각된다.

그림 15의 (a)는 반응물의 파면과 단면을 나타낸 것으로 반응물 내부에 형성된 공공들을 발견할 수가 있으며 이들 공공내부에 구형의 생성상이 분포되어 있는 것을 볼 수가 있다. 이 부분을 확대한 그림 15의 (b)를 보면 구형의 생성상과 두께 2~3 μm 의 판상 형태의 상이 골격을 이루며 상호 연결되어 있고 이들 판상 형태의 사이에 구형의 생성상이 형성되는 것을 관찰할 수가 있다. 그림 15의 (c)는 이렇게 생성된 상의 크기를 관찰한 것으로 지름이 약 1.5 μm 구형으로 형성되어 있는 것을 볼 수가 있다. 그림 15의 (d)는 반응물의 파단면으로서 cleavage을 나타내고 있다.

4. 결 론

1) Ti-53 at%Al의 경우 승온 속도를 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 증가시킴에 따라 연소 온도는 1060.5 $^{\circ}\text{C}$, 1115 $^{\circ}\text{C}$, 1195 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가하였다.

2) Al의 함량을 30, 45, 53 at%로 증가시킴에 따라 연소 온도는 998 $^{\circ}\text{C}$, 1253.5 $^{\circ}\text{C}$, 1370 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가하였다.

3) Ti-Al-C 3원계의 경우 X-ray 회절 시험 결과, Ti-38 at%Al-13 at%C 조성에서는 Ti₂AlC상, Ti-27 at%Al-18 at%C 조성에서는 Ti₂AlC, Ti₃AlC상, Ti-26 at%Al-22.5 at%C 조성에서는 Ti₂AlC상의 peak가 검출되었다.

4) Ti-Al-C 3원계의 경우 반응물이 용융된 조성에서는 판상 및 구형 형태의 강화상이 생성되었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 홍익대학교 교내 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. D. Destefani : *Advanced Materials & Process*, **2** (1989) 37-41
2. S. Sen and D. M. Stefanescu : *JOM*, **44**(5) (1991) 30-34
3. E. S. Bumps *et al.* : *Journal of Metals*, **4**(6) (1952) 609-614
4. W. R. Wrzesinski and J. C. Rawers : *J. of Mater. Lett.* **9** (1990) 432-435
5. F. H. Hayes : *Ternary Alloys*, Vol. 7, G. Petzow and G. Effenberg (Ed.), VCH, Weinheim (1992) 305
6. 염종택, 문종태, 김용석, 이용호 : 1994년도 대한금속학회 추계 학술발표대회 발표 논문.
7. 염종택, 문종태, 김용석, 이용호 : 1994년도 대한금속학회 춘계 학술발표대회 발표 논문.
8. J. Subrahmanyam, M. Vijayakumar : *J. Materials Science*, **27** (1992) 6249
9. J. B. Holt and Z. A. Munir : *J. Mater. Sci.*, **21** (1986) 251
10. 문종태, 이용호 : *한국재료학회지*, **5**(3) (1995) 345