

통전활성 연소에 의한 TiC와 TiC-Al 경사기능재료 합성

손 인 진

전북대학교 공과대학 재료공학과

Synthesis of TiC and TiC-Al Functionally Graded Materials by Electrothermal Combustion (ETC)

In-Jin Shon

Department of Materials Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561-756

(Received November 6, 1997)

ABSTRACT Titanium carbide, TiC-x mole% Al composites, and functionally-graded materials (FGMs) of TiC-x mole% Al were synthesized by an electrothermal combustion (ETC) method. TiC-70 mole% Al composite was not ignited by indirect tungsten coil heating, but can be synthesized by an electrothermal combustion. The velocity of the combustion wave decreased with increasing addition of Al and increased with an increase in the applied electric field. Functionally-graded TiC-Al materials were made from reactant layers with compositions of Ti+C+x mole% Al with x ranging from zero to 70 by an electrothermal combustion. In the FGM products a nearly linear change in composition in the graded region was observed in samples with $0 \leq x \leq 70$ with x being the mole% Al.

1. 서 론

경사기능재료는 최근에 일본에서 처음 제안된 재료로서 세라믹/금속 재료의 성분을 경사지게 만들어서 세라믹재료의 장점과 금속재료의 장점을 가지고 있는 새로운 복합재료로 세계적으로 연구의 초점이 되어 오고 있다.^{1,2)} 경사기능 재료의 내열성과 내마모성이 좋은 세라믹 부분은 수천도의 높은 온도에 견디어야 하는 부분에 사용될 수 있고 금속재료는 열전도도가 좋고 높은 연성과 인성을 갖고 있기 때문에 열충격을 충분히 완화 시킬 수 있어서³⁾ 고온재료로 사용될 수 있다. 경사기능재료는 열분사(thermal spray), 분말야금, 화학증착, 연소합성 방법 등으로 제조되고 있다.¹⁾ 이 방법들 중에서 연소합성 방법(self-propagating high temperature synthesis or combustion synthesis)은 화합물의 구성 원소간의 높은 생성열로 한번 점화되면 몇초내에 매우 높은 온도를 얻을 수 있으므로 고상상태에서 화합물들을 형성할 수 있는 방법이다. 이 방법은 다음과 같은 여러가지 장점이 있어서 세계적으로 많은 연구자들이 연구한 결과 여러

가지 금속산화합물, 세라믹, 및 금속/세라믹 복합재료가 성공적으로 합성되었다.^{4,5)} 첫번째는 생성물은 몇초내에 형성되고 고온가열로가 필요하지 않아서 높은 온도에서 장시간 가열하여야 하는 기존의 소결 방법이나 진공용해 방법에 비해서 많은 에너지와 제조시간을 절약할 수 있고 설비가 간단하기 때문에 경제적인 방법이다.⁶⁾ 두번째는 생성물이 형성되는 동안 생성열에 의해 매우 높은 온도로 올라가기 때문에 불순물이 휘발할 수 있어서 높은 순도의 생성물을 얻을 수 있다.⁷⁾ 세번째는 생성물은 빠른 냉각 속도로 형성되므로 많은 결함이 존재할 수 있기 때문에 소결성이 매우 좋다.⁸⁾

TiC는 높은 용융점(3340 K), 높은 고온강도, 좋은 내마모성 및 내산화성을 갖고 있고,⁹⁾ Al는 높은 열전도도 및 좋은 연성을 갖고 있기 때문에 TiC-Al은 우수한 경사기능 재료가 될 것으로 사료된다. 자기 발열 반응에 의한 화합물의 형성조건은 실험적 연구자료로부터 생성열(ΔH)이 높을수록 생성물의 비열(C_p)이 낮을수록 잘 합성되는데, 그 비($\Delta H/C_p$)가 2000 K 이상 그리고 단열연소온도가 1800 K 이상이면 잘 합

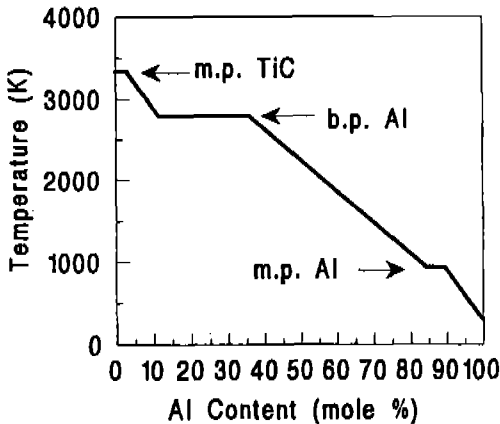


Fig. 1. The dependence of the adiabatic combustion temperature of TiC on the mole% Al addition.

성되고 그 이하이면 합성이 안되는 것으로 보고되고 있다.⁹⁾ TiC 화합물의 단열온도와 생성열과 생성물 비열의 비($\Delta H/C_p$)_{298K}를 열역학 자료¹⁰⁾로 부터 계산하면 각각 3340 K와 5440 K로 경계값보다 높으므로 자기발열반응에 의한 TiC 재료합성이 가능하여 여러 연구자들에 의해 제조되었다.^{9,11,12)} 그러나 Ti+C에 반응하지 않는 Al을 첨가하면 생성열이 작아져서 계산한 연소온도는 그림 1에 나타난 것처럼 낮아지게 된다. 단열연소온도는 약 3 mole%Al 이하에서는 TiC의 용융온도인 3340 K이고 Al량이 증가함에 따라 감소하다가 약 11.4와 35.8 mole% Al사이에서는 Al의 비등온도인 2790 K이고, 다시 Al량이 증가함에 따라 감소하다가 약 84.4와 89.6 mole%Al 사이에서는 Al의 용융온도인 933 K이다. Ti+C에 Al을 65 mole% 이상 첨가하면 계산한 연소온도와 ($\Delta H/C_p$)_{298K}는 경계값보다 낮아지므로 자기발열에너지 만으로는 TiC-Al 복합재료 합성이 가능하지 않을 것으로 판단된다. 따라서 기존의 연소합성방법으로는 65 mole%Al 이상 첨가한 Ti-C-Al 경사기능 재료합성이 가능하지 않는 것으로 분석된다.

본 연구자는 1995년 Munir박사와 공동연구로 연소온도가 경계값보다 낮은 MoSi₂-Nb과 MoSi₂-ZrO₂ 복합재료를 전기장하에서 시편을 텅스텐 발열체로 간접 가열하여 자기발열에너지 외에 전기적인 Joule 에너지를 발생시켜서 성공적으로 합성하였다.¹³⁾ 초기 성형한 MoSi₂-Nb과 MoSi₂-ZrO₂의 비저항은 매우 높아서 전기장만으로는 합성할수 없고, 전기장하에서

시편의 한부분에 텅스텐 발열체로 가열하여 점화되면 Si가 액상이 되면서 비저항 값이 낮아져서 높은 전기적인 에너지를 얻을수 있어서 합성이 가능하였다. 하지만 Ti+C와 Ti+C+Al계에서는 성형한 시편의 비저항은 약 0.15 Ωcm 정도로 낮기 때문에 10×15×10 mm 시편에 15 V 정도 가하면 약 7.5 kW 정도의 전기적에너지가 발생되어 외부에서 텅스텐 발열체로 시편을 가열하지 않아도 자체 전기적 에너지로 점화될 수 있다고 판단된다. 한번 점화되면 Ti와 Al이 액상이 되어 비저항이 더욱 낮아져서 매우 큰 전기적 Joule에너지가 발생되어 화학적 에너지와 더불어 TiC, 65 mole%Al 이상 첨가된 TiC-Al 복합재료와 경사기능재료가 합성될 것으로 분석된다. 본 연구에서는 이와같은 기존의 텅스텐 발열체로 시편을 가열하지 않고 단지 15 V 정도의 낮은 전압을 시편에 가해서 발열량이 작은 계에서도 간편하게 합성할 수 있는 제조방법에 대해서 연구하였다.

2. 실험방법

입자크기가 -325 mesh이고 순도가 99.7%인 Ti분말은 미국 Atlantic Equipment Engineers로부터, 순도가 99.5%인 Al분말은 미국 Consolidated Astronautics 회사로부터, 입자의 크기가 20 nm 이하이고 99.5% 순도인 C분말은 미국 Cabot 회사로부터 구입하였다. 조성계는 Ti+C 조성에 x mole% Al을 만들고(x=0, 10, 25, 35, 50, 60, 70, 100), 화학적 조성의 편차를 줄이기 위해서 한시편에 해당하는 5 g을 평량한후, 회전속도 3,000 rpm인 모터로 연결된 혼합통에 넣고 2시간 동안 혼합시켰다. 혼합한 각 x mole% Al 조성은 가로 10 mm, 세로 15 mm, 높이 100 mm인 직사각형 공구강 다이에 차례로 저충해서 넣고 프레스로 약 100 MPa의 압력을 가해서 성형하였다. 성형한 시편을 스테인레스 용기안에 넣고 가열할 때 Ti, C와 Al의 산화를 막기 위해서 99.99%의 Ar 분위기로 만든 후, 전기장은 그림 2와 같이 두개의 흑연 전극을 이용해서 시편에 수직으로 가해서 시편을 점화시키고 전기장하에서 연소합성을 하였다. 파의 전파속도는 비디오 카메라를 사용해서 1/30초 단위의 정지화면을 관찰할 수 있는 레코더에 녹화한 후, 시편의 한부분에서 다른 부분까지 전파되는 시간을 측정해서 결정하였다. 시편에 가해지는 전기장은 0 V, 10 V, 15

3. 결과 및 고찰

Ti와 C의 원자비가 1:1로 혼합한 후 성형한 시편에 10 V/cm의 전기장을 가해서 연소합성하였으며, 그 과정은 그림 3에 나타내었다. 전기장을 가한 후 4와 11/30초 지나서 시편 중앙부근에서 점화되었으며, 연소파는 주위의 반응물로 전파되기 시작하여 약 0.5초 내에 시편 전체로 전파하였다. 이 생성물의 미세조직과 X선 회절 시험한 결과는 그림 4에 나타내었다. X선 회절도형에서 TiC 회절 피크만 관찰된 것으로 부터 Ti와 C의 분말로부터 TiC가 성공적으로 합성된 것을 알 수 있으며, 미세조직에서는 TiC가 액상이 된 후 응고된 흔적이 관찰되며 이것은 Ti와 C분말로부터 TiC 화합물 형성시 높은 화학적 생성열과 더불어 전기장하에서 전기적인 Joule에너지가 더해져서 연소온도가 TiC 용융온도에 도달했기 때문으로 생각된다. 전기장하에서 연소합성과정을 조사하기 위해

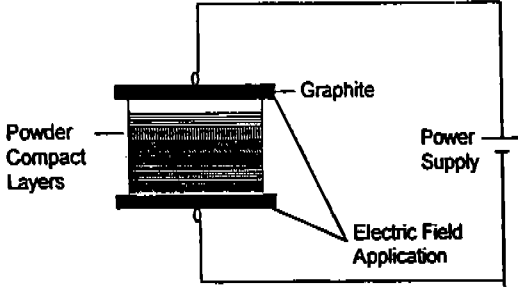


Fig. 2. Schematic representation of electrothermal combustion (ETC) synthesis.

V의 여러 전압을 가해서 변화시키고 파가 전파하는 동안에 동시에 전류계와 전압계를 사용해서 전류와 전압을 측정하여 컴퓨터에 기록하였다. 이 기록된 값들로부터 연소합성하는 과정을 조사하였다. 전기장에 의해 합성된 생성물의 미세조직과 결정상은 각각 EDS를 부착한 주사전자현미경과 X선 회절시험기를 사용하여 분석 조사하였다.

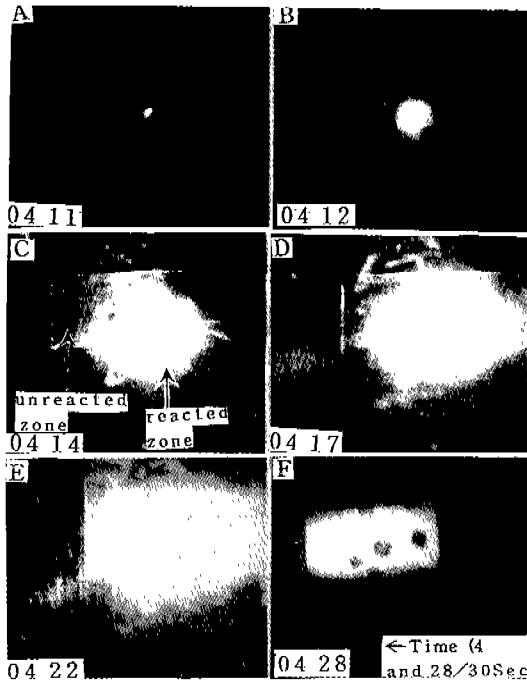


Fig. 3. Propagation of the combustion wave under an electric field (10 V/cm) through reactantse corresponding to the composition of TiC: (A) Start of ignition; (B-E) Sequence of wave propagation during combustion; (F) Photo obtained during the cool-down period.

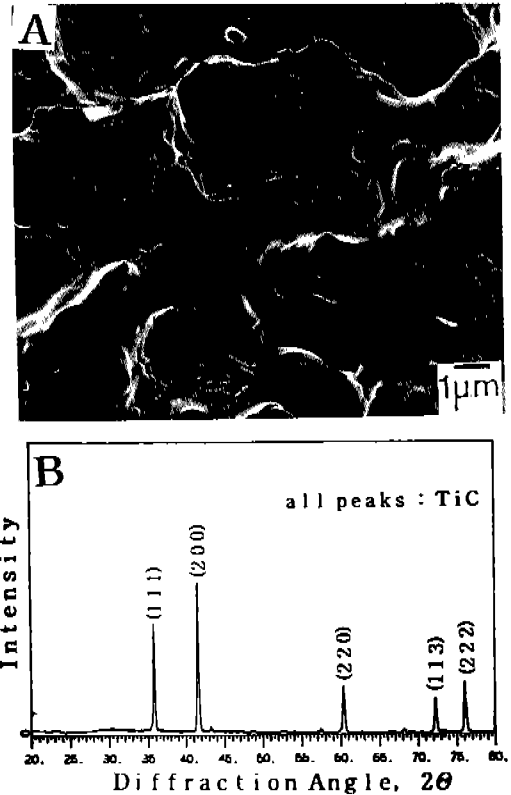


Fig. 4. SEM image (A) and X-ray diffraction pattern (B) of the TiC synthesized by electrothermal combustion (ETC) (E=10 V/cm).

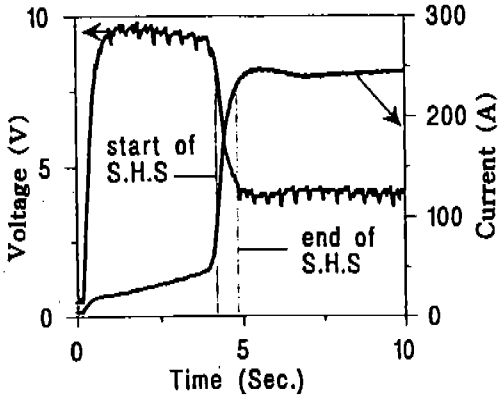


Fig. 5. Voltage and current profiles during the synthesis of TiC by electrothermal ignition ($E=10$ V/cm).

서 시간에 따른 전압과 전류의 변화를 측정하였으며 그 결과는 그림 5에 나타내었다. 전류는 연소합성전까지는 서서히 증가하여 약 50 A에 도달하였지만, 연소합성이 시작하면서 급격히 증가하여 약 250 A에 도달하였으며, 이 값은 연소합성이 완료된 후에도 유지되었다. 이러한 거동은 전기장하에서 텅스텐 발열체로 가열해서 부도체에 가까운 SiC를 연소합성한 경우, 전류는 연소합성 도중에만 국한된 결과¹⁴⁾와는 비교가 된다. 후자는 연소존의 부피가 일정하기 때문이고, 본 연구에서는 연소존의 부피는 연소파가 전파하는 동안 계속 증가하여 비저항이 낮아지기 때문에 전류가 증가된 것으로 생각된다. 전기장에 의해 연소합성한 생성물의 형상과 전기장을 가하지않고 텅스텐 발열체로 시편을 가열해서 연소합성한 생성물의

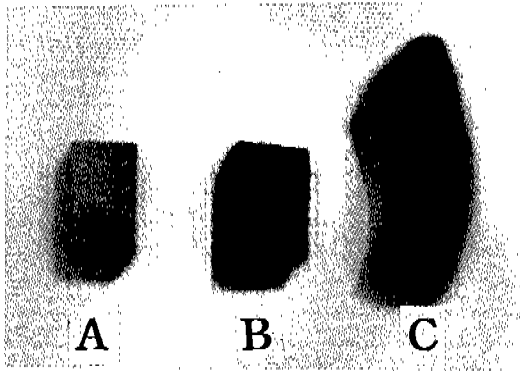


Fig. 6. Photograph of reactant compact (A), product of electrothermal combustion (ETC) (B), and product of combustion with radiative ignition (C).

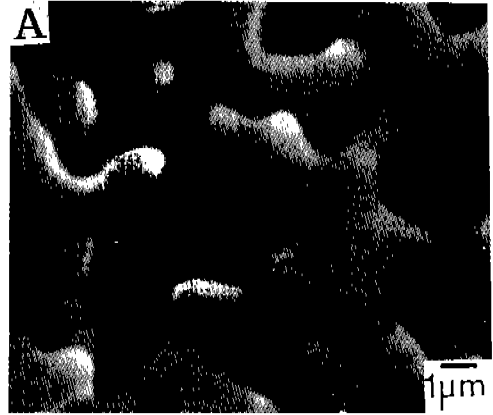


Fig. 7. SEM image (A) and X-ray diffraction pattern (B) of the TiC synthesized without electric field.

형상을 그림 6에 나타내었다. 전기장에 의해 합성된 생성물의 형상(B)은 성형한 반응물 시편의 형상과 거의 비슷하였지만, 텅스텐으로 가열 연소합성한 생성물의 형상(C)은 100% 이상 팽창하였다. 이와같이 팽창한 이유는 연소파가 전파하는 동안 불순물들의 기화가 주요 원인으로 생각된다.¹⁵⁾ 전기장에 의해 합성된 시편은 거의 팽창하지 않았는데, 이것은 그림 5에서 보듯이 연소합성이 시작되기전 약 4초 동안 시편이 예열되어 불순물들이 기화 되었기 때문으로 생각된다. 텅스텐으로 가열해서 연소합성한 생성물의 미세조직과 X-선 회절한 시험결과는 그림 7에 나타내었다. X-선 회절도형에서는 TiC피크만 관찰되었으며, 미세조직에서는 많은 기공을 갖고 있음이 관찰되었다.

여러 전기장하에서 AI량에 따른 연소파의 전파속도를 그림 8에 나타내었다. AI량이 증가함에 따라서 대체로 연소파의 전파속도는 감소하였다. 이것은 AI

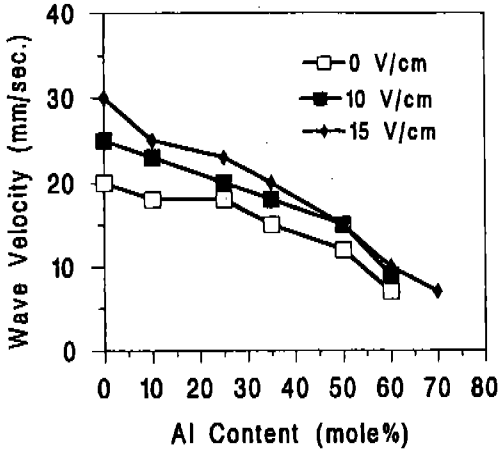


Fig. 8. Variation of the radial wave velocity during the synthesis of TiC formation with Al addition.

량이 증가함에 따라서 TiC생성량이 감소하여 발열량이 작아지기 때문에 생성물의 연소온도가 낮아져서 전파속도가 작아지기 때문으로 생각된다. 그리고 연소파의 속도는 전기장이 클수록 약간 증가하였다. 전기장을 가하지 않고(0 V/cm) 단지 텅스텐 코일로 시편을 가열한 경우, 70 mole%이상의 Al을 첨가한 시편은 접화되지 않았다. 그러나 15 V/cm 이상의 전기장을 가하면 시편의 중앙부근에서 접화된 후, 연소파가 반응물로 전파되어 성공적으로 연소합성할 수 있었다. TiC-70 mole%Al 복합재료를 15 V/cm 전기장으로 합성한 생성물의 미세조직과 X선 회절시험결과는 그림 9에 나타내었다. X선회절 도형에서 TiC와 Al피크만 관찰된 것으로 부터 Al이 Ti와 반응하지 않고 단지 Ti와 C분말이 반응해서 TiC만이 합성되었음을 알 수 있다. 그리고 미세조직에서는 비교적 조대한 부분은 Al이고, 미세하고 구형에 가까운 부분은 TiC이다. 이와같이 Ti+C에 70 mole%의 Al을 첨가하여도 전기장으로 합성할 수 있는 것은, 화학적 에너지와 더불어 전기적 Joule에너지 발생때문으로 생각된다. 지금까지 단열과정에서 자기발열 반응에 대한 Fourier식은 전기장하에서는 전기적 에너지(σE^2) 발생으로 다음과 같이 수정되어야 한다.

$$\rho C_p (\partial T / \partial t) = \partial / \partial x (k \partial T / \partial t) + \rho Q (\partial \eta / \partial t) + \delta E^2 \quad (1)$$

여기서 C_p 는 생성물의 비열($J \cdot Kg^{-1} \cdot K^{-1}$), ρ 는 생성물의 밀도($Kg \cdot m^{-3}$), K 는 생성물의 열전도도($J \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$), Q 는 반응열($J \cdot Kg^{-1}$), T 는 절대온도(K), η 는

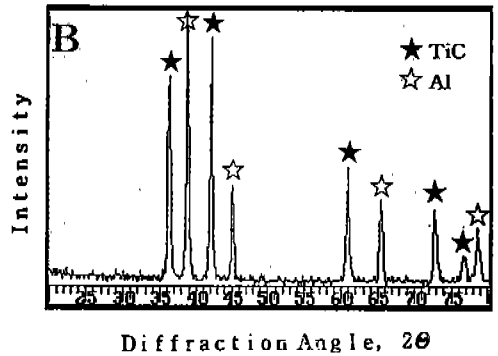
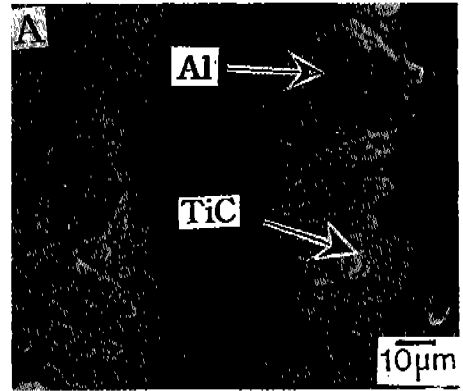


Fig. 9. SEM image (A) and X-ray diffraction pattern (B) of the TiC-70 mole% Al composite synthesized by electrothermal combustion (ETC) ($E=15$ V/cm).

시간(s), X 는 파가 전파하는 길이(m), $(\partial \eta / \partial t)$ 는 반응 속도, δ 는 연소존(Zone)의 전기 전도도($ohm^{-1} \cdot m^{-1}$)이고 E 는 전기장($V \cdot m^{-1}$)이다

그림 10은 TiC-Al 경사기능재료가 되도록 $Ti+C+x$ mole%Al 혼합분말을 x 를 0에서 100으로 변화시킨 후 차례로 적층한 시편에 15 V/cm전기장을 가해서 연소합성하는 과정을 나타낸 것이다. 전기장을 가한 후 2와 4/30초 지나서 시편의 중앙부근에서 접화되었으며, 연소파는 반응물로 전파하기 시작해서 약 0.5초가 지난 후에는 시료전체를 완전히 전파하였다. 이 생성물의 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 그림 11에 나타내었다. EDS로 분석한 결과 A 부분은 TiC화합물만 관찰되었고 D부분은 Al만이 관찰되었으며, B부분은 TiC가 Al보다 더 많은 양이 존재하였고, C부분은 Al이 TiC보다 더 많은 양이 존재하였다. 이 생성물의 생성상과 Ti과 Al원소의 분포를 X선 회절과 X선 강도를 조사한 결과를 그림 12에

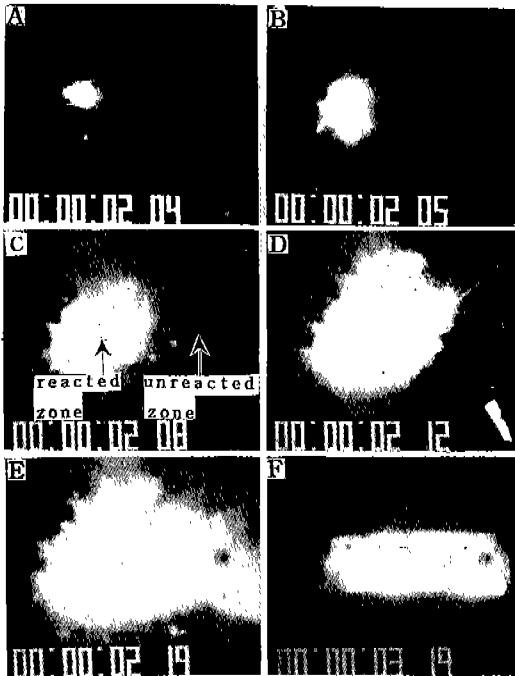


Fig. 10. Propagation of the combustion wave under an electric field (15 V/cm) through reactants corresponding to the composition of TiC-Al functionally graded material: (A) Start of ignition; (B-E) Sequence of wave propagation during combustion; (F) Photo obtained during the cool-down period.

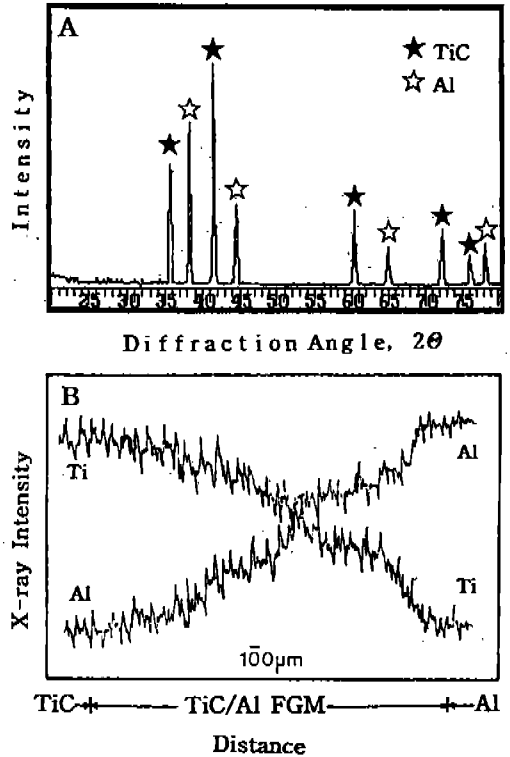


Fig. 12. X-ray diffraction pattern (A) and X-ray line analysis of Ti and Al (B) of the functionally- graded material of TiC-Al system.

나타내었다. X선 회절도형(A)에서 TiC와 Al피크만이 관찰됨으로 Ti와 C분말만이 반응해서 TiC가 형성되었음을 알 수 있으며, 거리에 따른 Al과 Ti의 X선 강도변화(B)로부터 TiC와 Al량이 반대방향으로 경사지게 생성되었음을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

전기장을 가해서 TiC, TiC-Al 복합재료와 경사기능 재료를 연소합성한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. TiC 화합물은 10 V/cm 이상 전기장하에서 합성할 수 있었다.
2. TiC생성물의 형상은, 전기장에 의해 연소합성한 경우 반응물의 형상과 거의 비슷하였지만 텅스텐 발열체로 가열하여 합성한 경우 100% 이상 팽창하였다.
3. TiC-Al 복합재료에서 70 mole%Al 첨가된 경우는 텅스텐 코일로 가열했을 때 점화가 되지 않았지만, 15 V/cm 이상의 전기장하에서는 완전히 연소함

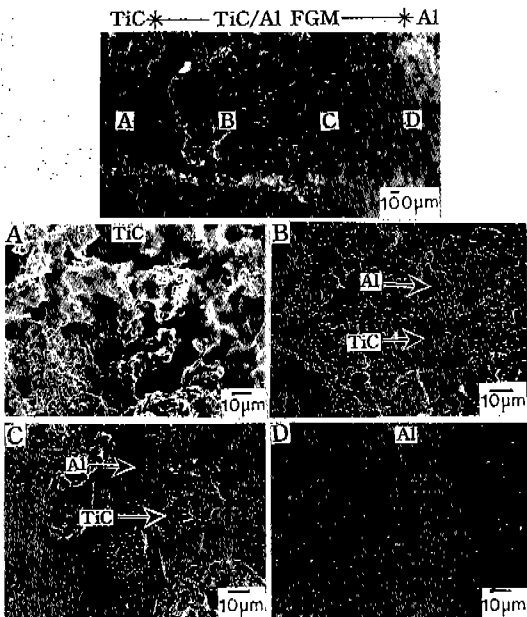


Fig. 11. SEM images of the functionally- graded material of TiC-Al system.

성되었다.

4. TiC-Al 경사기능재료는 15 V/cm 이상의 전기장 하에서, 시편 중앙부근에서 접화된 후 연소파가 시편 전체로 전파되어 완전히 연소합성되었다.

5. 연소파의 전파속도는 Al량이 증가할수록 감소하였으며, 전기장이 클수록 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국과학재단의 핵심전문연구비(961-0805-038-2)에 의해 수행 되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. H. Revin and I. Shiote: MRS, Bulletin, January (1995) 14.
2. J. Birch Holt, M. Koitumi, T. Hirai and Z. A. Munir: *Functionally Gradient Materials*, Ceramic Transactions, **34** (1993) 3.
3. N. Sata, K. Nagata and N. Yanagisaud: *Research and Development on Functionally Gradient Materials by Using a SHS Process, Proceedings of 1st Japan-U.S. Work-shop on Combustion Synthesis, Held in Tsakuba, Jan. (1990) 139.*
4. A. G. Merzhanov: *Self-propagating high temperature synthesis: twenty years of research and findings, in Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*, Z. A. Munir and J. B. Holt (Ed.), VCH Publishers, New York, (1990) 1.
5. Z. A. Munir and U. Anselmi-Tamburini: Mater. Sci. Reports, **3** (1989) 277.
6. Y. Kaieda and T. Hrayama: 일본금속학회회보, **30**(6) (1991) 554.
7. H. C. Yi and J. J. Moore: J. Mater. Sci., **25** (1990) 1159.
8. Z. A. Munir: Ceramic Bulletin, **67**(2) (1988) 142.
9. L. Wang, M. R. Wixon and L. T. Thompson: J. Mater. Sci., **29** (1994) 534.
10. O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmanes: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag (1991).
11. Y. Miyamoto: Ceramic Bulletin, **69** (1990) 686.
12. R. W. Rice: *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **11**(9-10) (1990) 1203.
13. In-Jin Shon and Z. A. Munir: J. Mater. Sic. and Eng., **A202** (1995) 256.
14. A. Feng and Z. A. Munir: Metal. Mater. Trans., **26B** (1995) 587.
15. Z. A. Munir, J. Mater. Synth. Process, **1** (1993) 387.