論 文

Ti기 (TiC+TiB) 하이브리드 복합재료 반응생성합성 및 정밀주조

성시영† · 박근창 · 이상화* · 김영직

In-situ Synthesis and Investment Casting of Titanium Matrix (TiC+TiB) Hybrid Composites

Si-Young Sung†, Keun-Chang Park, Sang-Hwa Lee* and Young-Jig Kim

Abstract

The aim of the present work is to investigate the possibility of in-situ synthesis and net-shape forming of the titanium matrix (TiC+TiB) hybrid composites using a casting route. From the scanning electron microscopy, electron probe micro-analyzer, X-ray diffraction and thermodynamic calculations, the spherical TiC and needle like TiB reinforced hybrid titanium matrix composites could be obtained in-situ by the conventional melting and casting route between titanium and B_4C. No melt-mold reaction occurred between the titanium matrix (TiC+TiB) hybrid composites and the SKK mold, since the mold is consisted with interstitial and substitutional metal-mold reaction products. Not only the sound in-situ synthesis but also the economic net-shape forming of the titanium matrix (TiC+TiB) hybrid composites could be possible by the conventional casting route.

Key words : In-situ synthesis, Titanium matrix composites, Investment casting, Alpha-case

(Received May 7, 2004 ; Accepted June 19, 2004)

1. 서 론

Titanium (이하 Ti)기 복합재료의 높은 비강도와 우수한 고온 특성 특히, 내마모와 내산화 특성에 대한 잠재력은 더 이상 강조할 필요가 없을 정도로 널리 알려져 있다. 그러나 Ti기 복합재료는 경제성 보다는 성능이 중요시 되는 군수 산업 등의 특수한 분야에만 국한되어 활용되어 오고 있는 것이 현 실정이다[1-4]. 이는 Ti기 복합재료의 우수한 기계적 특성이 오히려 경제적인 정형가공을 힘들게 하는 난가공성 소재이기 때문이다. Ti기 복합재료에 관한 기존의 연구는 강화상의 reactive coating을 이용한 경우, 고상에서의 HIP 접합이 가지는 계면반응 생성 및 강화상과 수직방향의 기계적 성질 저하라는 한계를 지니고 있다[5]. 이를 극복하기 위하여 Ti기 복합재료의 연구와 적용은 분말공정의 특성상 발생하는 크기, 형상 및 건전성에 문제가 있음에도 불구하고 분말을 이용한 반응생성 합성이 주를 이루고 있다[6,7]. 분말 공정이 아니라 주조공정을 이용한 반응생성 합성은 크게 세 가지의 문제점을 가지고 있다. 먼저 일반적인 내화물 도가니 및 주형은 기지 금속인 Ti 용탕의 활성으로 사용할 수 없으며, 다음으로, 내화물 도가니로 부터의 오염을 배제할 수 있는 플라즈마 아크 용해 및 진공 아크 재용해 방법을 이용한 반응생성 합성의 경우는 건전한 합성은 가능하지만 용탕에 충분한 과열을 부여할 수 없어서 강화상 합성에 따른 용탕의 유동성 저하로 결함없는 정형가공이 어려운 현실이다. 마지막으로, 건전하게 합성된 경우 입자강화 Ti기 복합재료는 형성된 강화상에 의한 우수한 특성이 기계가공을 어렵게 하는 난가공성의 문제가 있다[8-10].

성균관대학교 신소재공학과(Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea)
*동아대학교 금속공학과(Department of Metallurgical Engineering, Donga University)
†E-mail : hurtler@skku.edu

이러한 배경으로부터 본 연구에서는 Ti기 복합재료의 정형가공을 실용화하기 위한 기초연구로 Ti기 입자강화 복합재료 합성과 정밀주조의 가능성을 고찰해보고자 한다. 이를 위해 본 연구에서는 B_4C와 Ti를 이용하여 용융 공정에 따른 건전한 (TiB+TiC) hybrid 복합재료의 합성여부와, 고온의 활성 Ti기 복합재료 용탕의 정밀주조를 위해 개발된 SKK 주형을 이용하여 정밀주조를 행한 후, 계면조직 사진, 정성 및 정량 분석이 가능한 Electron Probe Micro-Analyzer, XRD 분석 및 열역학적 고찰을 통해 반응생성 입자강화 Ti기 복합재료의 경제적 정형가공 가능성을 살펴보고자 한다.

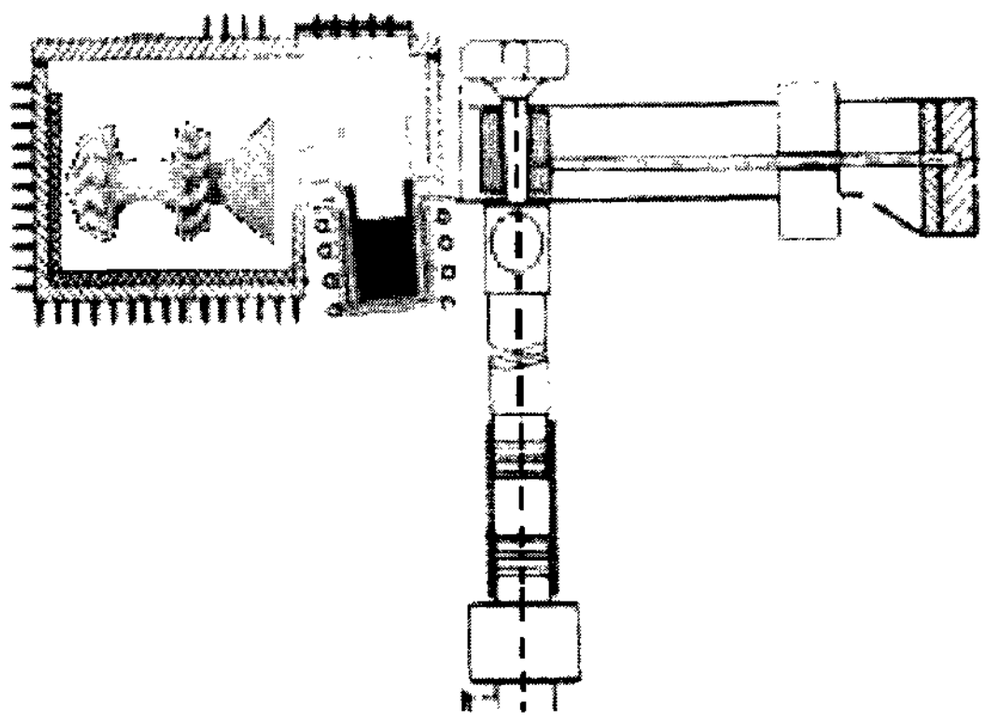

Fig. 1. Schematic diagram of vacuum induction melting and horizontal centrifugal casting machine.

2. 실험 방법

2.1 정밀주조 주형제조

Ti기 복합재료의 정밀주조에 있어서 용탕과 주형의 계면반응 및 용탕의 유동성을 검토하기 위하여, 곡률과 박육을 동시에 가지는 복잡한 형상의 turbo-charger를 주형으로 선정하였다. 주형재료는 Ti의 정밀주조의 계면반응생성 기구에 대한 선행 실험을 바탕으로 개발된 SKK 주형재료를 사용하였다. turbo-charger 왁스패턴은 불순물 및 코팅층 제거를 위해 이소프로필 알콜에 1분간 침지 후 수세하고, 에틸 알콜에서 2분간 초음파 세척하였다. 이렇게 준비된 왁스패턴은 Table 1과 같이 준비된 SKK 주형재료와 colloidal silica로 이루어진 slurry로 침적하고, 조분입자로 피복시킨 뒤 항온항습기에서 건조 (25°C, 습도: 40±1%, 시간: 4 h)시켰다. 이러한 일련의 과정을 3회 반복 후, 샤모트를 이용하여 최종 피복하였다. 주형은 균열이 거의 발생하지 않고 왁스의 회수가 가능한 autoclave에서 150°C, 0.5 MPa의 수증기를 이용하여 탈왁스하였으며, 주형에 강도를 부여하고, 수분 또는 탈왁스 후의 잔류 왁스 및 불필요한 성분을 없애기 위해서 950°C에서 2시간 동안 소성하였다.

Table 1. Type of oxides, binders and the viscosity of slurry for titanium matrix composites investment casting

Oxide	Binder	Viscosity(Zahn Cup #4)
SKK	Colloidal Silica	1st : 45~55 s 2nd : 30~35 s 3rd : 23~25 s
Chamotte	Colloidal Silica	1st : 35~40 s 2nd : 25~30 s 3rd : 20~23 s

2.2 Ti기 복합재료 반응생성 합성 및 정밀주조

본 연구에서는 건전한 Ti기 복합재료의 반응생성을 위하여 용해 분위기 및 온도를 비교적 자유롭게 조절할 수 있는 진공유도용해를 선택하였으며, 반응생성으로 형성된 강화상에 의한 용탕의 유동성 저하를 극복하기 위하여 원심주조법을 택하였다. 따라서 본 실험은 Fig. 1에 나타낸 수평형 진공유도용해 원심주조기를 이용하여, 반응생성 복합재료 합성과 동시에 원심을 이용한 정밀주조를 행하였다. 진공유도용해에 사용된 고순도 흑연 도가니는 반응생성 합성에 앞서 불순물의 영향을 최소한으로 줄이기 위해 1.33×10^{-3} Pa 진공을 유지하면서 백열상태로 연소하였다. 한편, 반응생성으로 10 vol%의 (TiC+TiB) 강화상을 형성하기 위하여 grade 2 cp Ti에 1~3 mm 입자형상의 99% 순도 B_4C를 1.88 wt% 첨가하여 고순도 흑연 도가니에 장입 후 1.33×10^{-3} Pa까지 배기 후 Ar가스를 1.5×10^{5} Pa로 가압하였으며, 천천히 단계별 유도가열 출력 조절로 반응생성 합성을 유도하였으며, 용탕의 충분한 과열 조절 및 균일한 강화상 분포를 위하여 용융된 용탕을 30초간 유지 후 300 rpm으로 원심주조를 행하였다. 정밀주조된 시편의 계면반응여부는 Keller 용액 (5 ml HF + 20 ml HCl + 20 ml HNO_3 + 20 ml H_2O)을 이용하여 에칭 후 광학현미경을 이용하여 관찰하였으며, Ti기 복합재료의 반응생성 합성여부 확인은 EPMA 및 XRD를 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Ti기 복합재료 반응생성 합성

분말을 이용한 반응생성 합성은 소결조건에 따라서 기지금속과 강화상간의 계면반응이 없는 복합재료의 제조가 가능하지만, 분말의 특성상 발생하는 기공이 기지와 강화상의 계면에 다수 존재한다는 문제점을 가지고 있다[7]. 그러나 용탕을 이용한 반응생성의 경우에는 Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 기지와 강화상간에 계면반응이 없을 뿐만 아니라 기공의 결함 또한 없음을 확인할 수 있다. 한편, Fig. 2의 Ti와 B_4C간의 반응생성물로 형성된 강화상은 미세한 구상과 침상의 형태가 공존하는 것을 알 수 있다. 반응생성으로 합성된 서로 다른 형태로 존재하는 구상과 침상이 각각 어떠한 강화상으로 존재하는지를 확인하기 위하여, X-선 분석 중에서 특성 X-선을 이용하여 화학성분을 분석할 수 있는 EPMA로 강화상들의 원소를 확인했으며, 산란 X-선을 이용하여 결정구조를 분석할 수 있는 XRD 분석을 통해 EPMA에서 검출된 원소가 어떠한 강화상 형태로 존재하는지를 확인하였다. Fig. 3의 EPMA mapping 결과에서는 미세한 구형의 강화상에서는 탄소가 검출되고 있으며, 침상의 강화상에서는 보론이 검출되고 Ti는 두 가지 종류의 강화상에서 거의 비슷한 정도로 검출되고 있음을 확인할 수 있다. 이러한

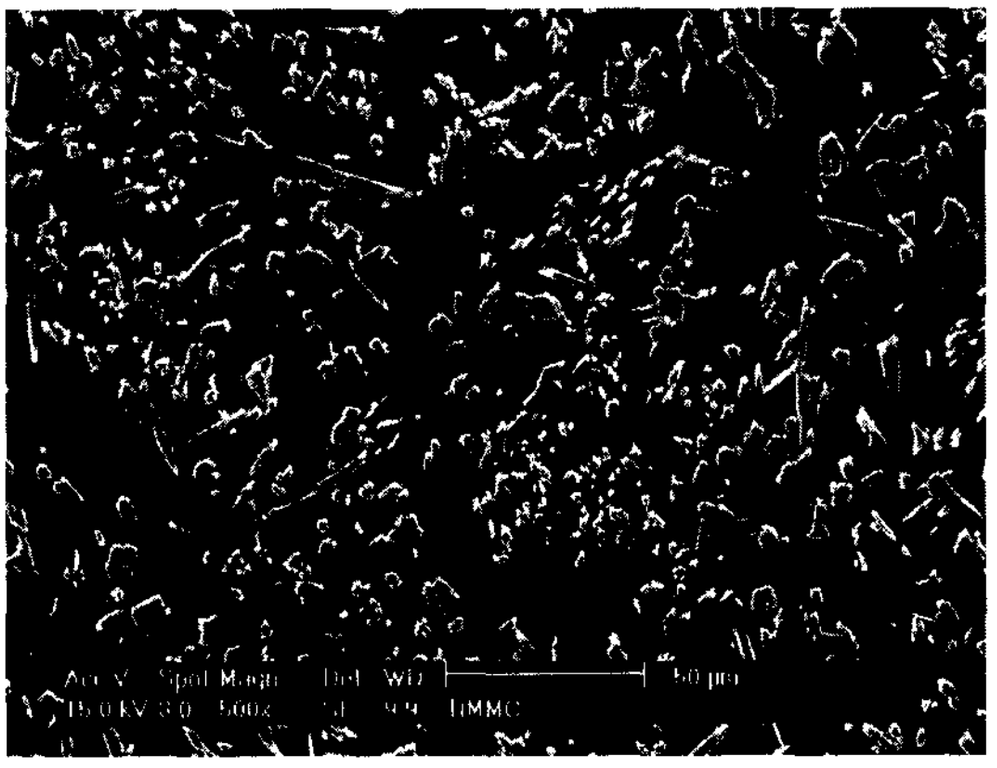

Fig. 2. SEM image of microstructure of in-situ synthesized titanium matrix composites between titanium and B_4C.

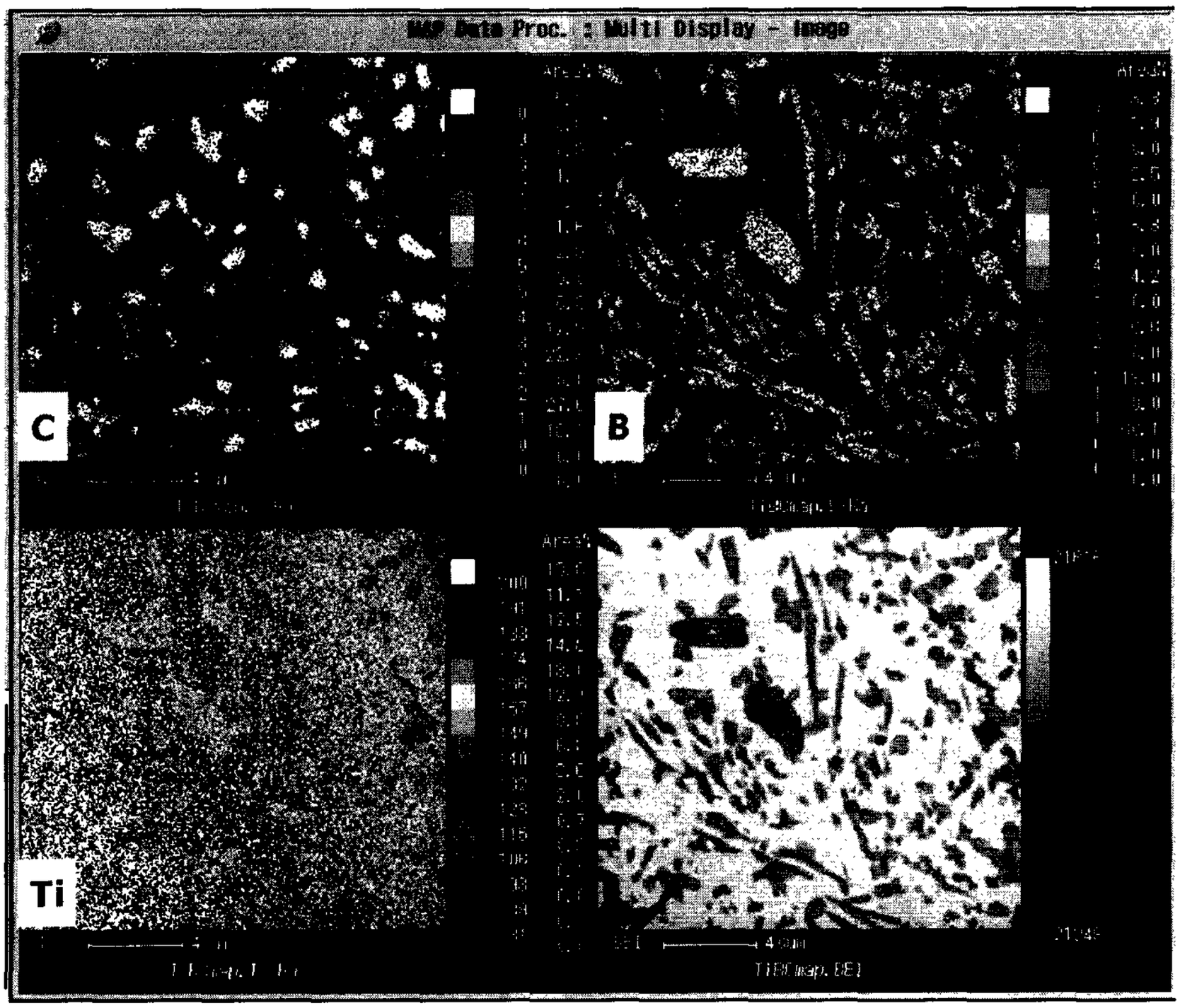

Fig. 3. Comparison of elemental mapping images of C, B and Ti by EPMA

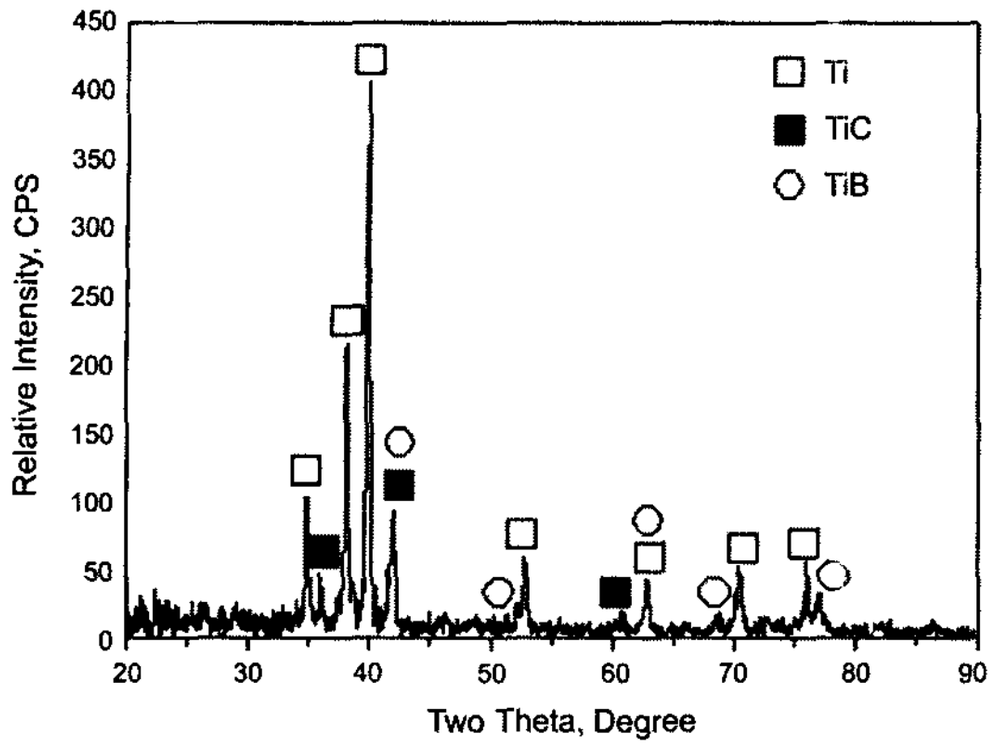

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of in-situ synthesized titanium matrix composites between titanium and B_4C.

자체로 남아있는 것이 아니라 탄소와 보론의 형태로 분해되어, 각각 구상과 침상의 강화상을 형성하고 있음을 의미한다. 특성 X-선을 이용한 EPMA 결과에서 검출된 탄소와 보론이 어떠한 상으로 존재하는지를 확인하기 위한 Fig. 4의 산란 X-선 분석은 탄소와 보론이 각각 TiC와 TiB로 존재하고 있음을 나타낸다. 따라서 Ti와 B_4C간의 반응생성물은 반응물의 분율이 10 vol%에서는 TiC와 TiB임을 확인할 수 있다. 이러한 실험 및 분석 결과에 관하여 열역학적 계산을 통한 검증을 실시하였다. 열역학적 고찰은 비열, 엔탈피, 엔트로피 등을 모두 고려해야 하는 복잡한 계산이 필요없는 Joint of Army-Navy-Air Force (JANAF) 열화학표를 이용하였으며, 2000 K의 Ti 용탕과 B_4C가 반응을 한다고 가정할 경우 다음과 같다[11].

$$3Ti(l) + B_4C(s) = 2TiB_2(s)+TiC(s)$$
$$\Delta G^o = -1042.379\ kJ/mol \quad (1)$$

$$5Ti(l) + B_4C(s) = 4TiB(s) + TiC(s)$$
$$\Delta G^o = -1308.743\ kJ/mol \quad (2)$$

$$TiB_2(s) + Ti(l) = 2TiB(s)$$
$$\Delta G^o = -258.310\ kJ/mol \quad (3)$$

식 (1)~(3)의 열역학적 고찰 결과에서 확인할 수 있듯이, Ti와 B_4C는 (TiC+TiB)의 강화상을 형성하는 것이 (TiC+TiB_2)를 형성하는 것보다 표준생성자유에너지가 266.364 kJ/mol 정도 더 낮은 자발적인 과정임을 알 수 있다. 또한, (TiC+TiB_2) 강화상이 형성될 지라도 TiB_2가 잉여 Ti와의 반응으로 TiB로 분해되는 것이 자발적인 반응이므로, Ti와 B_4C간의 반응생성물은 준안정상인 TiB_2가 TiB로 반응할 수 있는 잉여 Ti가 존재하는 10 wt% B_4C 이하 범위에서는 (TiC+TiB) 강화상을 형성하는 것이 자발적인 것임을 확인할 수 있다. 따라서 실험, 분석 결과 및 열역학적 고찰을 바탕으로 합성된 TiB_2가 TiB로 분해될 수 있는 Ti와 10 wt% 이하 B_4C 사이에서는 구상의 TiC와 침상의 TiB 강화상이 형성됨을 알 수 있다. 본 연구 결과로부터, 분말을 통한 반응생성 합성이 아니라 용탕을 이용할 경우 보다 건전한 반응생성 합성이 가능함을 확인할 수 있었으며, 향후로 B_4C 첨가량과 합성온도 및 조건에 따른 강화상 형성의 종류 및 분율에 대한 보다 체계적인 연구가 필요함을 알 수 있었다.

3.2 Ti기 복합재료 정밀주조

Ti기 복합재료의 경제적인 활용을 위해서는 크기와 형상 및 건전성에 구애받지 않고, 후가공을 최소한으로 줄일 수 있는 정형가공 기술의 개발이 반드시 필요하며, 이를 위해서는 용융 및 응고과정을 통한 반응생성 합성 및 정형가공이 동시에 이루어질 수 있는 공정 적용이 최적이라고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 용탕의 충분한 과열을 부여할 수 있는 진공유도용해 및 강화상 합성에 따른 용탕의 유동성 문제를 극복할 수 있는 수평형 원심주조방식을 선정하였다. Fig. 5(a) 및 (b) 에서 볼 수 있듯이, 수평형 원심주조방식을 적용함

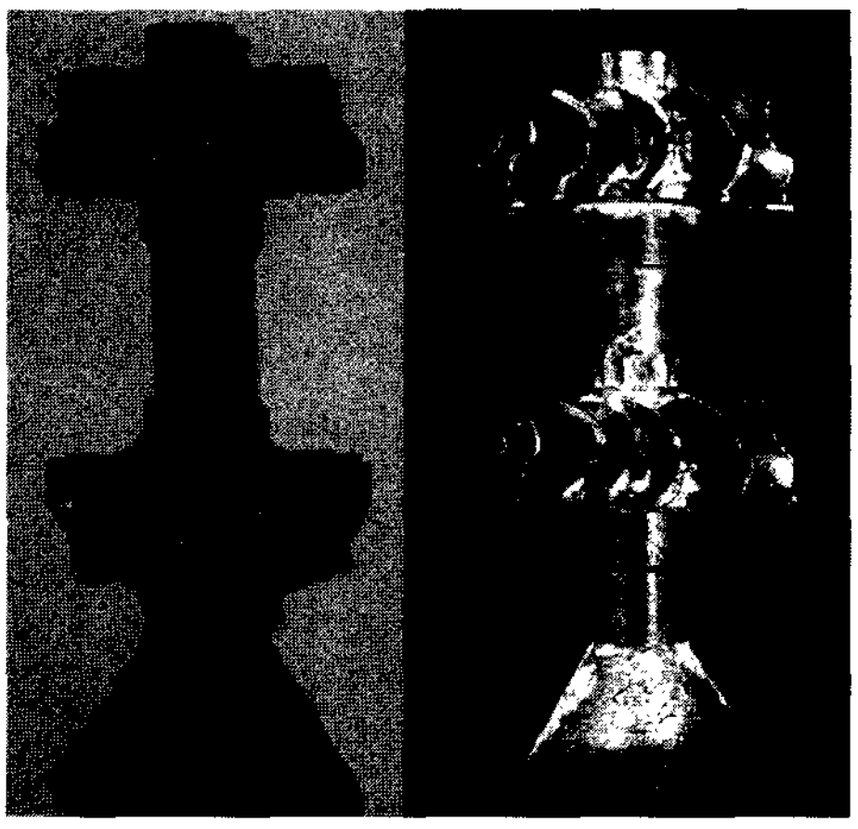

Fig. 5. Photographs of titanium matrix (TiC+TiB) hybrid composite castings poured into (a) Al_2O_3 mold and (b) SKK mold.

으로써, 강화상 합성에 따른 유동성 저하와 상관없이 기존의 Al_2O_3 주형과 본 연구에서 개발한 SKK 주형, 모두 박육과 곡률을 동시에 가지는 복잡한 형상의 turbo-charger를 미충전 없이 성형할 수 있었다. 그러나 주조품의 표면은 Al_2O_3 주형의 경우, 육안 관찰에서도 케미칼 밀링 등의 후가공이 필요할 정도로 심한 반응층을 형성하고 있음을 확인할 수 있지만, SKK 주형은 Fig. 5(b)에서 보이듯 Ti 복합재료 특유의 광택을 그대로 유지하고 있을 뿐만 아니라, Fig. 6의 계면 미세조직에서도 전혀 계면반응에 의한 이상 조직은 관찰할 수 없다. SKK 주형의 경우 Ti기 복합재료를 후가공이 거의 필요 없이 건전하게 주조가 가능한 것은 SKK 주형이 치환형 및 침입형 α-case 형성기구에 기초하여 개발되었기 때문이다[12]. 기존의 α-case는 Ti 주조시 활성이 강한 용탕과 내화물 주형 간에 산소, 질소 및 탄소 등의 침입형 원자, 특히 주형재료에서 분해되어 Ti에 33at%까지 고용이 가능한 산소의 확산에 의한 TiO_2 반응층인 것으로 알려져 있다[13]. 이를 바탕으로 주형에서 분해된 산소에 의한 α-case를 최소화하기 위하여, 표준상태에서 Ti의 산화물 표준생성자유에너지(ΔG^o)보다 낮은 ΔG^o를 가지는 Al_2O_3를 사용한 경우에는 Fig. 5(a)와 같이 계면반응을 형성한다. 이러한 기존의 열역학적 데이터에 기초한 예상 계면반응과 실제 계면반응간의 차이는 Ti가 용탕상태에서 만능용매라고 불리울 정도로 심한 반응성을 가지고 있기 때문에 정밀주조의 계면반응은 주형재료에서 분해된 산소와의 반응일 것이라는 선입견에서 비롯된 것으로 판단된다. 그러나 계면반응 생성물에 대한 정확한 분석과 열역학적 고찰을 바탕으로 Ti 정밀주조시 계면반응물은 주형재료에서 분해된 산소와 금속성분이 각각 침입형과 치환형 α-case를 형성함을 알 수 있었으며, 이를 바탕으로 주형에 미리 침입형 및 치환형 반응생성물을 생성시킨 SKK 주형을 사용함으로써 Ti 및 Ti 합금뿐만이 아니라, Fig. 5(b) 및 Fig. 6에서 확인 할 수 있듯이, Ti기 복합재료까지 후가공을 최소한으로 줄일 수 있도록 계면반응이 없는 주조품을 제조할 수 있었다.

Fig. 6. Microstructure of the interface between titanium matrix (TiC+TiB) hybrid composite and SKK mold.

4. 결 론

Ti기 복합재료의 정형가공을 실용화하기 위해 Ti와 B_4C 사이의 반응생성을 이용한 복합재료 합성 및 정밀주조에 대한 기초연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Ti와 B_4C를 이용하여 용탕 반응생성합성으로 기공결함 및 기지와 강화상간에 계면반응이 없는 건전한 구상의 TiC 및 침상의 TiB 입자강화 Ti기 복합재료의 반응생성 합성이 가능함을 확인할 수 있었다.

2) 용융 및 응고과정을 통한 Ti와 B_4C 사이의 반응생성에서는 10 wt% B_4C 이하 범위에서는 (TiC+TiB) 강화상 형성이 (TiC+TiB_2) 강화상 형성보다 자발적인 반응이며, TiB_2가 형성될 지라도 TiB로 다시 분해되는 것이 자발적인 과정임을 분석 및 열역학적 고찰로 확인할 수 있었다.

3) Ti기 (TiC+TiB) 하이브리드 복합재료는 침입형 및 치환형 계면반응 생성물을 함유하고 있는 SKK 주형을 사용함으로써 후가공을 최소화할 수 있도록 계면반응이 없는 주조품을 제조할 수 있었다.

4) 용탕 반응생성합성과 주조공정을 통하여 크기와 형상에 구애받지 않고 건전한 Ti기 복합재료의 합성 및 정형가공이 가능함을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 1999학년도 성균관대학교 63 학술연구비 및 2002학년도 동아대학교 RRC 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] P. R. Smith and F. H. Froes : Journal of Metals, "Developments Titanium Metal Matrix Composites", 36(3) (1984) 19-26.

[2] L. Guozhen, Z. Quanpu and D. Ju : Titanium '95, "The Research and Development of TMCs", (1995) 2704-2713.
[3] S. Ranganath : J. Mater. Sci., "A review on particulate-reinforced titanium matrix composites", 32 (1997) 1-16.
[4] F. H. Froes, H. Friedrich, J. Kiese and D. Bergoint : Journal of Metals, "Titanium in the Family Automative : The Cost Challenge", 56(2) (2004) 40-44.
[5] C. M. Ward-Close, L. Chandrasekaran, J.G. Robertson, S. P. Godfrey and D.P. Murgatroyde : Mater. Sci. Eng. A, "Advances in the fabrication of titanium metal matrix composite", A263 (1999) 314-318.
[6] B. V. R. Bhat, J. Subramanyam and V. V. B. Prasad : Mater. Sci. Eng. A, "Preparation of Ti-TiB-TiC & Ti-TiB composites by in-situ reaction hot pressing", A325 (2002) 126-130.
[7] J. J. Moore and H. J. Feng : Prog. Mater. Sci., "Combustion synthesis of advanced materials : Part II. Classification, application and modelling", 29 (1995) 275-316.
[8] S. Ranganath, M. Vijayakumar and J. Subrahmanyam : Mater. Sci. Eng. A, "Combustion-assisted synthesis of Ti-TiB-TiC composite via the casting route", A149 (1992) 253-257.
[9] X. Zhang, W. Lu, D. Zhang and R. Wu : Scripta Materailia, "In situ technique for synthesizing (TiB+TiC)/Ti composites", 41(1) (1999) 39-46.
[10] E. Zhang, S. Zeng and B. Wang : J. of Mater. Pro. Tech., "Preparation and microstructure of in situ particle reinforced titanium matrix alloy", 125-126 (2002) 103-109.
[11] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud : JANAF Thermochemical Tables, American Chemical Society and American Institute of Physics (1985) 256-1818.
[12] S. Y. Sung, M. H. Kang, M. G. Kim and Y. J. Kim : Proceedings of the 1st Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, "Influence of Al contents on alpha-case formation of Ti-Al alloys", Edited by S.M.Lee, K.Ogi and T.W.Nam, (2003) 61-64.
[13] M. J. Donachie Jr. : Titanium-A technical guide, 2nd ASM International (2000) 39-45.