

수중충격파를 이용하여 충격고화와 반응합성으로 제조된 Ti_5Si_3 금속간 화합물의 표면코팅 층의 특성에 관한 연구

이 상 훈*

한국원자력연구원 원자력재료연구부

Characteristics of the Surface Coating Layer of Ti_5Si_3 Intermetallic Compound Obtained by Shock Compaction and Reaction Synthesis Through Underwater Shock Compression

Sang-Hoon Lee*

Nuclear Material Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute,
Daejeon 305-353, Korea

(Received February 18, 2008; Accepted March 13, 2008)

Abstract The objective of the present study is to investigate the increase in the functional characteristics of a substrate by the formation of a thin coating layer. Thin coating layers of Ti_5Si_3 have high potential because Ti_5Si_3 exhibits high hardness. Shock induced reaction synthesis is an attractive fabrication technique to synthesize uniform coating layer by controlling the shock wave. Ti and Si powders to form Ti_5Si_3 using shock induced reaction synthesis, were mixed using high-energy ball mill into small scale. The positive effect of this technique is highly functional coating layer on the substrate due to ultra fine substructure, which improves the bonding strength. These materials are in great demand as heat resisting, structural and corrosion resistant materials. Thin Ti_5Si_3 coating layer was successfully recovered and showed high Vickers' hardness ($Hv=1183$). Characterization studies on microstructure revealed a fairly uniform distribution of powders with good interfacial integrity between the powders and the substrate.

Keywords : Underwater shock compression, Compaction and reaction synthesis, Ti_5Si_3

1. 서 론

폭발에너지의 사용에 의한 충격고화 및 반응합성법은 여러 가지 벌크재료의 제조에 종래부터 그 연구가 진행되어 왔다[1-2]. 폭약의 사용으로 금속간화합물의 합성을 위한 충격고화 및 반응합성법(Shock compaction and reaction synthesis)은 몇몇 연구자들에 의해 시도되고 제안되어 왔다[3-6]. 이 연구에서는 두 가지 방법이 제안되었다. 첫 번째는 충격파를 가하여 한번에 직접적으로 분말의 고화와 반응합성을 일으키는 것이고 다른 한가지 방법은 충격파를 이용하여 분말을 고화시킨 후 열처리에 의해 반응합성

을 일으키는 방법이다. 이 방법들을 이용해 우수한 특성을 갖는 재료의 제조와 산업 및 상업적인 효과가 기대된다. 본 연구는 수중충격파를 이용한 방법중 전자를 도입하여 직접적인 분말의 고화와 반응합성을 이용하기 위한 것이며, 이 방법을 적용하여 다양한 Bulk재료들을 제조하기 위한 연구 및 실험을 진행하였다. 또한 본 연구에서는 금속기판재료 위에 얇은 금속간 화합물 코팅 층의 적층 가능성을 검토해보고자 한다[7]. 일반적으로 충격파를 이용한 분말고화에 의한 반응합성기술의 긍정적인 효과로 금속간 화합물 코팅 층 구조의 미세화와 기판과 금속간 화합물의 접합력 향상이 기대된다. 하지만 균열이 없는

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8343; E-mail : shlee@kaeri.re.kr]

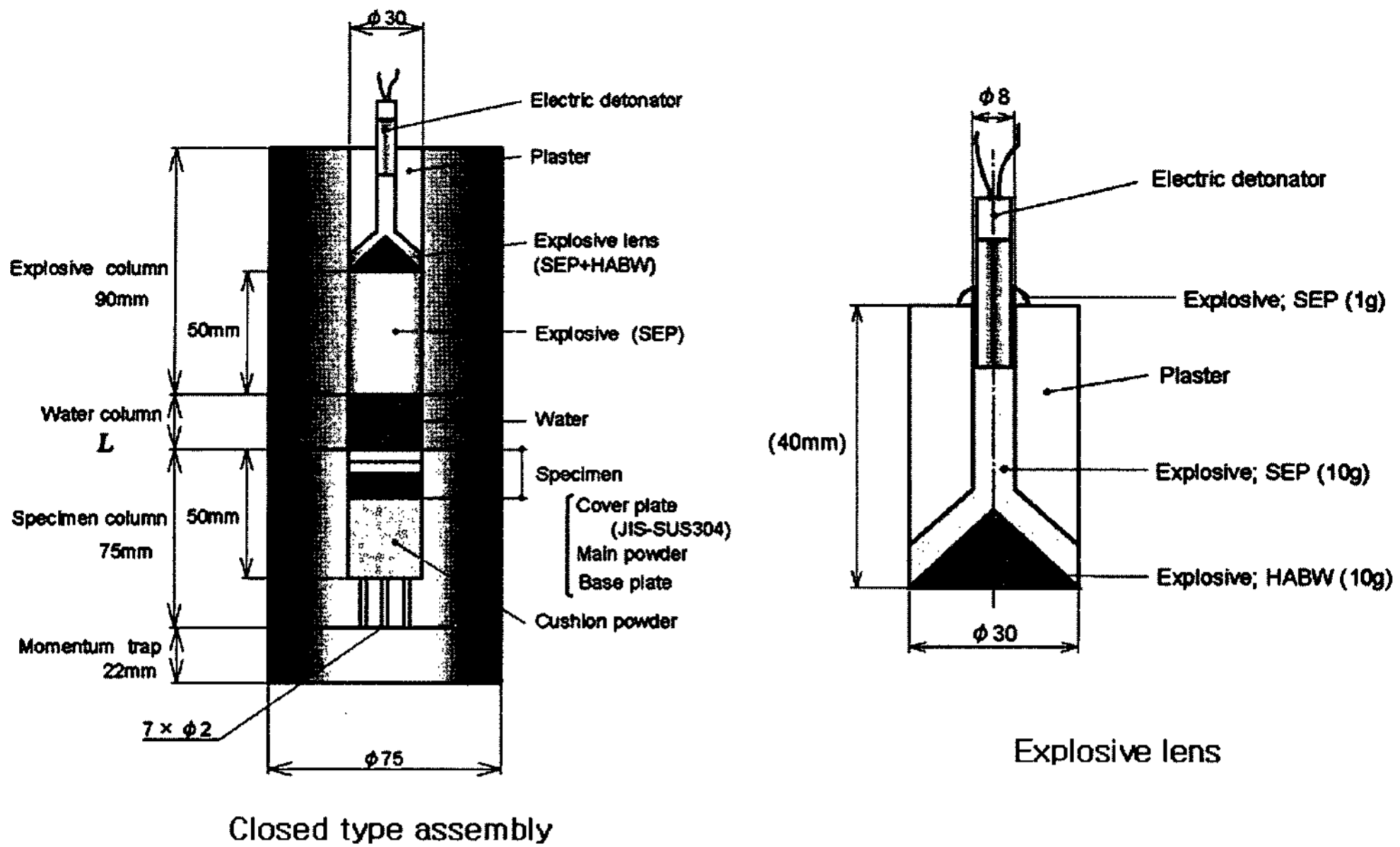


Fig. 1. Schematic illustrations of the closed type assembly and explosive lens.

금속간 화합물재료의 제조에는 몇 가지 어려운 점들이 나타난다. 이는 균열발생의 직접적인 원인이 되는 강한 충격파의 전파, 반응에 의한 과도한 발열과 체적변화 때문이며 이러한 균열들은 재료의 기계적 특성을 저하시킨다. 이런 문제점들을 해결하여 균열이 없는 우수한 특성을 갖는 금속간 화합물을 제조하는 것이 본 연구의 목적이다. 금속간 화합물로서 티타늄(Ti)과 실리콘(Si)으로부터 얻어지는 티타늄실리사이드(Ti_5Si_3)가 금속기판의 코팅재료로 선택되었다. Ti_5Si_3 는 고온재료분야의 응용에 알맞은 재료로 이용되고 연구되어왔다. Ti_5Si_3 는 고용융점, 저밀도, 고경도, 내마모성을 특성으로 갖고 있으며, 또 다른 특성으로는 높은 산화저항성과 열전도특성을 갖고 있기 때문에 다른 산업분야에의 응용이 가능하다. 또한 고온영역에서의 재료의 우수한 기계적 특성이 기대된다[8-13].

2. 실험방법

충격고화의 의한 반응합성을 하기 위한 수중충격파 장치는 그림 1과 같은 밀폐형(closed-type) 장치가 적용되었다[14]. 이 밀폐형 수중충격파 장치는 Mild steel재질로 이루어진 폭약용기(Explosive

Table 1. Material properties of explosives used

Explosive	Density ρ (kg)	Detonation velocity D (ms)	Chapman-Jouguet(CJ) Detonation pressure P_{CJ} (GPa)
SEP	1310	6970	15.9
HABW	2200	4750	12.4

column), 수압용기(Water column), 분말용기(Powder column) 그리고 석고틀 안에 설계된 기폭렌즈(Explosive lens)의 총 4개의 부분으로 구성된다. 본 연구에 사용된 폭약의 특성은 표 1에 나타내었다. 폭약용기에는 충격파를 발생시키는 주 폭약으로서 사이즈에 영향을 받지 않고 안정한 폭발속도를 갖는 SEP(produced by Asahi-Kasei Chemicals Corp., Japan) 라는 폭약이 사용되었고, 사용된 폭약의 밀도는 1300 kg/m^3 , 폭발속도 6970 m/s 이었다. 또한 기폭렌즈를 설계할 때 사용되는 HABW는 밀도 2200 kg/m^3 , 폭발속도 4750 ms 그리고 폭발압력은 12.4 GPa 이다. 직경 30 mm 의 폭약용기 내에 SEP를 50 mm 높이로 충전 한 후, 충격파의 압력을 제어할 수 있도록 설계된 수압용기 내에 두었다. 본 실험에서는 수압용기의 두께(L)을 5 mm 로 하였으며, 수압용기의 두께를 조절함으로써 충격파의 압력을 용이하게 제

어할 수 있다. 분말용기의 내부는 제일 상부에 3 mm 두께의 Cover plate(SUS304), 중간부에 티타늄/실리콘 혼합분말과 금속기판 그리고 하부에 충격완충분말로 구성되어 있다. 여기서 2 mm 두께의 SUS304 Cover plate는 충격파로 인한 Ti/Si 혼합분말의 이탈을 억제하고 성형체 형상을 유지하는데 중요한 역할을 하며 균일한 충격파의 전달에 도움을 준다. 티타늄/실리콘 혼합분말은 압축기로 압축하면서 분말용기 내에 충전 한다. 충격완충분말은 강한 충격파가 혼합분말과 기판을 통과하여 용기 바닥에 작용하여 발생하는 반사파를 완화시키고자 위치한다. 마지막으로 SEP와 HABW가 혼합 설계되어 평면파를 발생시켜 주 폭약인 SEP를 기폭 시키는 기폭렌즈로 구성된다. 그림 3에서의 압력수치는 수압용기의 두께(L)를 5 mm에서 40 mm까지 변화시키면서 분말의 중앙부분의 압력을 Manganin-gauge와 수치해석을 통해 얻었다. 본 실험에서는 수압용기의 두께 L을 5 mm로 하여 실험하였다. 실험에 사용된 3 mm 두께의 티타늄기판은 직경 30 mm의 분말용기에 삽입할 수 있는 크기인 20 mm × 20 mm의 크기로 절단하였고, 표 3에서 나타낸 것처럼 사용된 티타늄분말의 크기는 -45 μm , 실리콘분말의 크기는 -325 mesh로 하였다. 티타늄/실리콘 분말은 원자비 5:3으로 혼합되어 고에너지볼밀(High-energy ball mill P-7(Fritsch))을 이용하여 아르곤(Ar) 가스분위기에서 기계적으로 300 rpm, 3시간 밀링하였고, 분말용기에 이룬밀도 0.6으로 충전 하였다. 본 실험을 통해 얻어진 샘플의 특성평가는 광학현미경, 비커스 경도기, XRD를 이용하여 관찰하였다. 표 2는 실험에 사용한 분말의 특성을 나타낸 것이며, 표 3은 본 실험의 조건들과 그 결과에 대한 것이다.

Table 2. Powders employed

Powders	Source	Powder size
Ti	Sumitomo Sitix Corp.	-45 μm
Si	CERAC	-325 mesh

Table 3. Experimental conditions

No.	Powder	Base plate	Main explosive	L (mm)	Cover plate	Powder thickness	Results
TSC1	5Ti+3Si	Ti Plate 3 mm	SEP	5	SUS (304)	1 mm	Fully coated and partial reaction
TSC2	*Atomic ratio (5:3)					1.5 mm	Fully coated and reaction
TSC3						2 mm	

3. 결과 및 고찰

그림 1은 본 연구에 사용된 밀폐형(Closed type) 충격고화장치이다. 이 장치는 높은 충격압을 발생시켜 분말의 고화 및 반응합성에 유리하지만 얻어지는 샘플의 크기가 제한적이다. 이런 문제점을 해결하기 위해 개방형(Open type) 충격고화장치를 이용한 실험이 진행중이다. 또한 충격파를 이용한 공정에서 제기될 수 있는 기판의 변형에 관한 문제점이 제기되었다. 하지만 본 연구에서 사용된 밀폐형 충격고화장치는 평면충격파를 발생하기 때문에 기판중앙부분의 변형이 일어나지 않는다. 티타늄/실리콘 분말층의 두께에 따른 코팅샘플들은 성공적으로 코팅되었고 이 결과는 표 3에 나타내었다.

수압용기의 두께를 5 mm로 했을 때 실험으로부터 얻어진 실제압력수치와 수치해석압력수치가 거의 일치하는 것을 그림 2에서 확인할 수 있다. 수치해석에 의해 얻어진 측정압력수치는 13 GPa이고 실제 측정압력수치는 12.7 GPa이다. 수압용기의 두께 변화에 따른 실제압력수치와 수치해석계산수치의 감쇠경향의

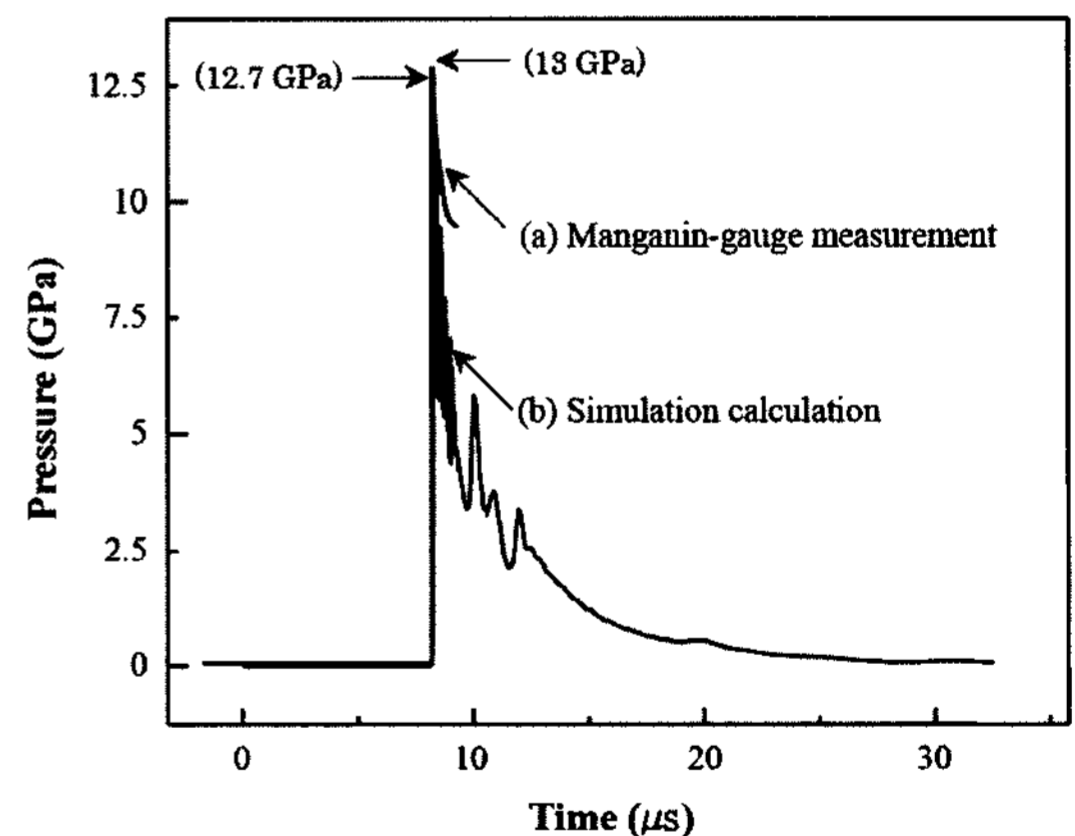


Fig. 2. 5 mm-thick of water container. (a) pressure history by manganin-gauge method and (b) Numeric calculation result.

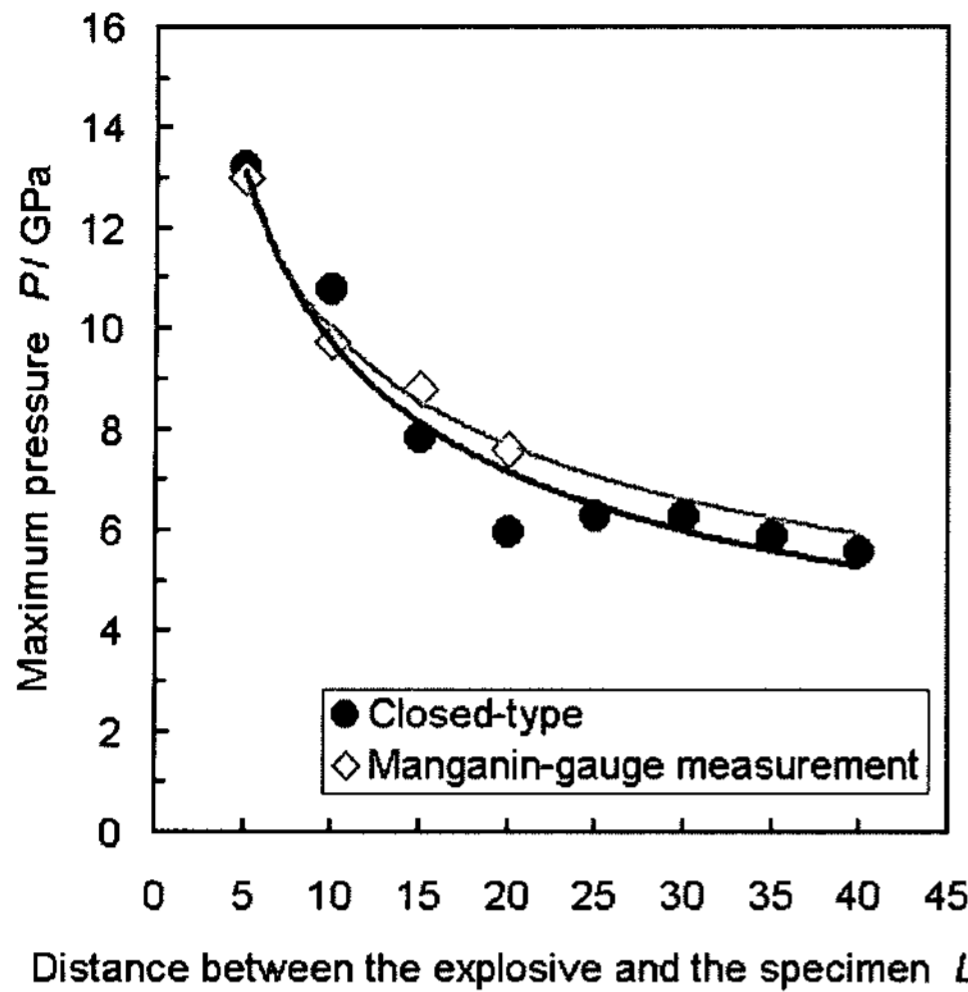


Fig. 3. Simulated maximum pressure with the distance between the explosive.

차이는 약 5% 범위 내에서 잘 일치한다는 것을 그림 3에서 알 수 있다. 얻어진 실제압력수치와 수치 해석계산수치는 수압용기의 두께가 증가할수록 감소

하였다.

따라서 본 방법의 이점은 수압용기의 두께(L)의 변화에 의해 충격파의 압력을 비교적 용이하게 제어할 수 있다는 점이다. 얻어진 샘플들의 표면사진을 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 보는 바와 같이 세가지 종류의 코팅샘플들은 높은 충격파의 작용에 의해 Ti_5Si_3 코팅 층이 깨지거나 균열을 보이지 않고 성공적으로 코팅되었다. 그림 5에서는 코팅된 Ti_5Si_3 의 단면 조직사진을 나타내었다. 그림 5(a)에서 보는 바와 같이 1 mm의 샘플은 Ti/Si 코팅층의 중앙부분에서만 부분적으로 반응합성이 일어난 것을 확인할 수 있고, 그림 5(a)의 오른쪽 옆 광학현미경 사진에서는 티타늄과 실리콘 분말이 단지 혼합된 상태, 즉 반응합성이 일어나지 않은 것을 확인할 수 있다.

그림 5(b)와 5(c)는 전체적인 반응합성을 한 그림 4(b)와 4(c)시편의 단면을 관찰한 것이다. 시편은 하얗게 보여지는 Ti_5Si_3 부분과 Ti와 Si이 반응하면서 생기는 높은 반응열에 의하여 발생하는 기공구조 (pore structure)를 형성하며 금속기판 위에 코팅되었

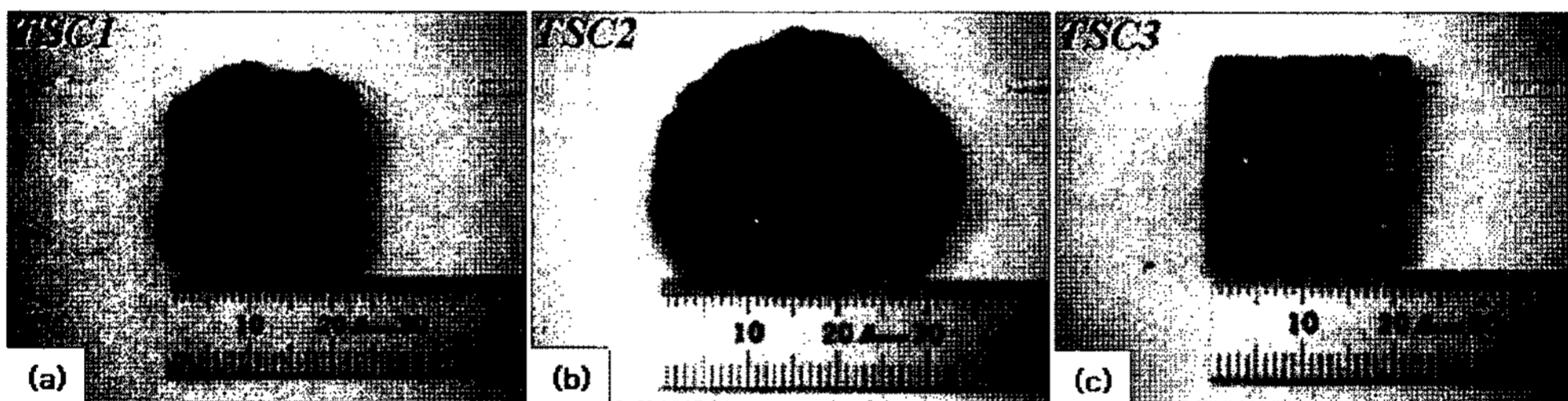


Fig. 4. Upper views of Ti_5Si_3 samples coating layer. (a) 1 mm, (b) 1.5 mm and (c) 2 mm

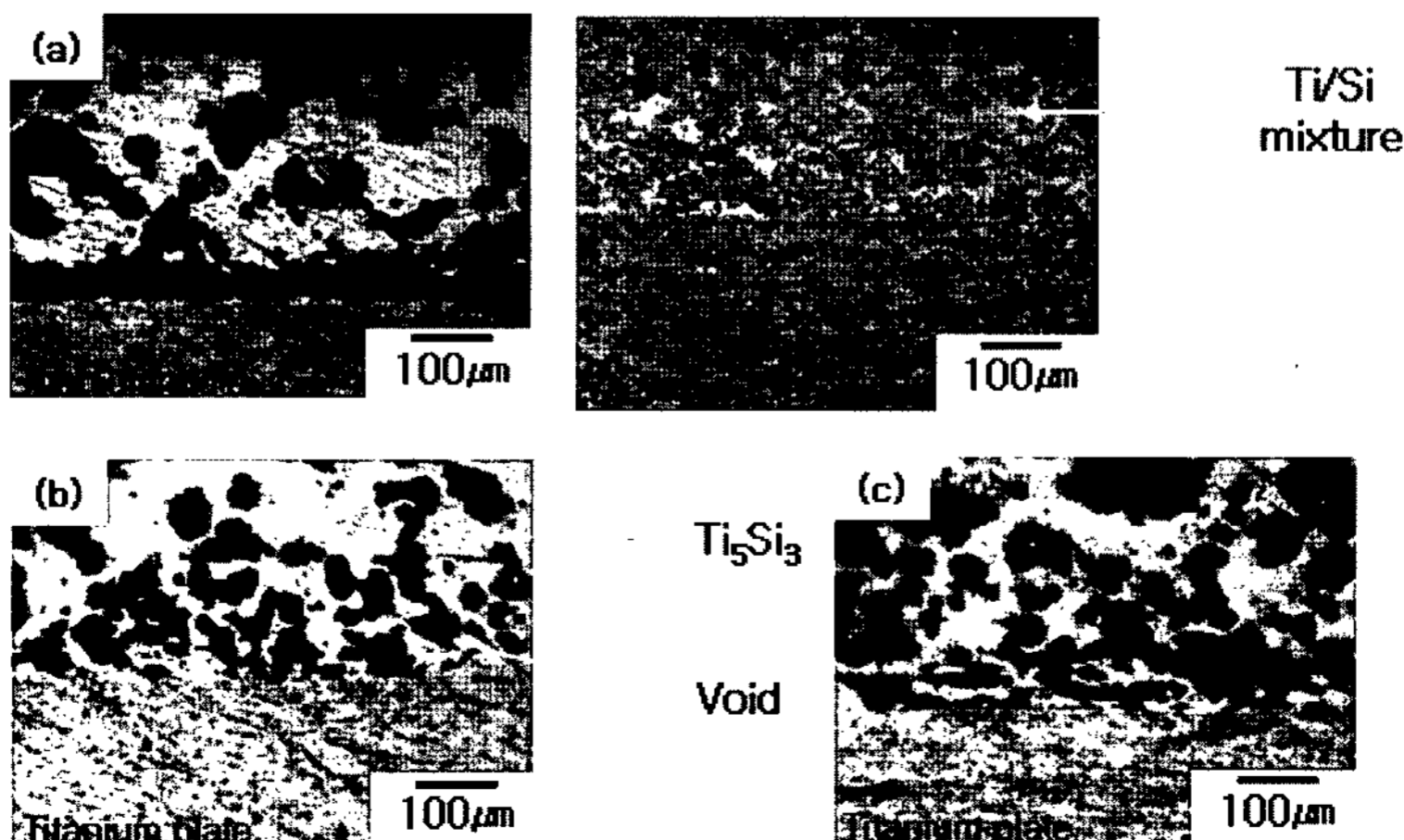


Fig. 5. Optical micrographs of Ti_5Si_3 samples coating layer. (a) 1 mm, (b) 1.5 mm and (c) 2 mm.

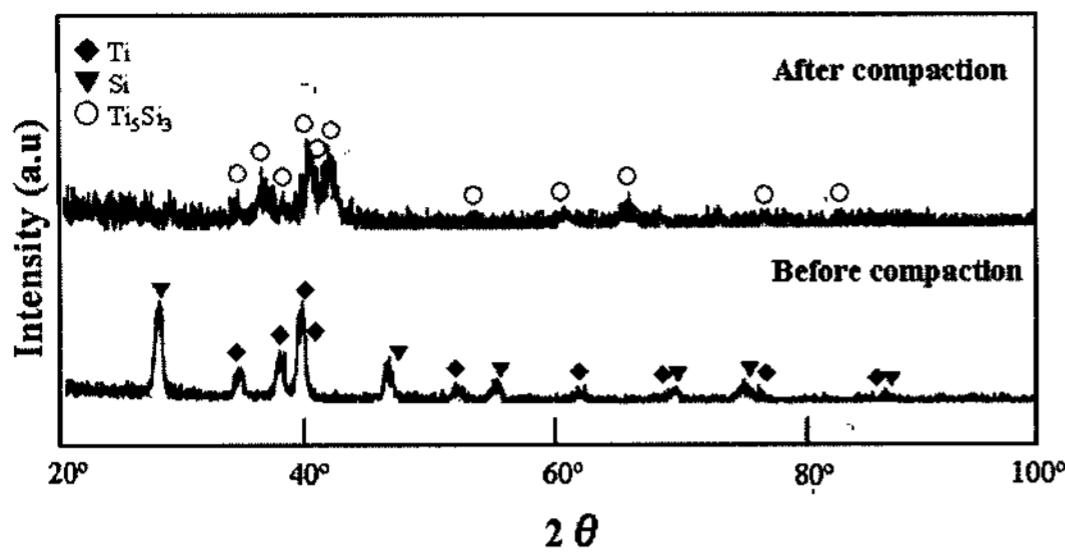


Fig. 6. XRD patterns (Cu-K α) before and after compaction for experiment when thickness of powders at 1.5 mm.

음을 알 수 있다. 하지만 이러한 기공들은 조직의 기계적 특성을 저하시키는 중요한 요인이 되기 때문에, 이러한 기공들을 제거하기 위한 방법이 요구된다. 이곳에서 관찰되는 기공은 단순히 분말의 적층이 아니고 서로 다른 분말간의 고화 및 반응합성으로 형성된 것이다. 이러한 원소분말들의 반응합성에 의한 기공 구조는 다른 연구보고서에서 확인할 수 있다[1, 15].

원자비를 5:3으로 혼합한 Ti와 Si 분말의 두께를 1 mm, 1.5 mm, 2 mm로 변화시키면서 실험을 실행하였고, 그 결과 혼합분말의 두께가 1 mm인 경우 시편의 중앙부분에만 반응이 일어났고 그 이외의 부분에서는 반응 합성이 일어나지 않았다. 혼합분말의 두께를 1.5 mm와 2 mm로 한 샘플의 경우는 전체적으로 완전한 반응합성의 특성을 나타내었다. 동일한 실험 조건하에서 이러한 현상이 나타나는 이유는 혼합분말에 충격파가 전해져 반응이 일어날 때 원소들이 서로 충돌하여 반응에너지를 발생시키는 공간 및 분말의 양이 충분하지 못하기 때문에 반응에너지 결핍으로 완전한 반응합성이 일어나지 못하는 것이다. 티타늄/실리콘 코팅 분말층의 두께를 1.5 mm로 적층하여 반응 합성된 샘플(TSC2)의 XRD피크를 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 보는 바와 같이 $2\theta=40^\circ$ 부근에서 나타나는 Ti_5Si_3 의 Main Peak가 확인되었고, 반응하지 않은 티타늄과 실리콘 상에 대한 Peak는 나타나지 않았다. 이러한 결과를 토대로 기공이 없는 완전히 반응된 흰색의 Ti_5Si_3 부분에 가중시간 15초, 0.1N의 하중으로 비커스 경도를 측정하였고 현재 일반적으로 상용화된 Ti_5Si_3 ($Hv=350-400$)보다도 높은 경도($Hv=1183$)를 나타내었다. 이것은 높은 충격파의 작용에 의해 반응 합성된 Ti_5Si_3 조직의 결정립 미세화에 기인한다. 이러한 높은 경도는 K. Hokamoto[1]와

N. N. Thadhani[16]의 연구논문에서 보고되어 있다. 하지만 그림 5에서 보는 바와 같이 조대한 기공들이 재료조직의 결함으로 작용하기 때문에, 이후 실험에서는 TiAl, TiC, SiC등과 같이 안정한 분말들을 첨가하여 반응 합성시 발생하는 반응열을 조절하여 조직의 결함으로 작용하는 기공을 억제할 수 있는 방법을 적용할 예정이다[1]. 결과적으로, 폭약을 이용한 수중충격공정에 의해 얻어진 시편은 조직의 미세화에 기인한 우수한 기계적 특성을 얻을 수 있다.

4. 결 론

수중충격파에 의한 충격고화 및 반응합성법을 이용한 금속간 화합물의 새로운 표면 코팅법이 제안되었고, 실험을 통하여 우수한 기계적 특성을 갖는 표면코팅 층의 제조가 가능함을 확인하였다. Ti_5Si_3 조직내의 기공생성을 억제하기 위하여 추후 공정제어 및 반응열을 조절할 수 있는 TiAl, TiC, SiC분말 등을 첨가한 후속연구가 요구된다.

감사의 글

본 논문을 쓰는데 많은 도움을 주신 한국원자력연구원 원자력 나노소재 응용랩과 일본 구마모토 대학의 21세기 COE 프로그램 “Pulsed Power Science”와 JSPS에 깊은 감사의 마음을 전합니다.

참고문헌

- [1] K. Hokamoto, J. S. Lee, M. Fujita, S. Itoh and K. Raghukandan: J. Mater. Sci., **37** (2002) 4073.
- [2] P. S. Decarli and J. C. Jamieson: Science, **133** (1961) 821.
- [3] N. N. Thadhani, A. H. Mutz and T. Vreeland Jr: Acta Metall., **37** (1989) 897.
- [4] M. A. Meyers: Dynamic Behavior of Materials, Wiley, (1994).
- [5] M. A. Meyers and S. L. Wang: Acta Metall., **36** (1988) 925.
- [6] K. Hokamoto, S. Tanaka, M. Fujita, T. Kodama and Y. Ujimoto: Scripta Mater., **39** (1998) 1383.
- [7] S.-H. Lee, K. Hokamoto, J. S. Lee and S.H. Khamehneh Asl: Proc. ACHPR-2, Nara, Japan Nov.1-5, 2004, (2005). (Total 6 pages as CD-ROM).
- [8] S. A. Namjoshi and N. N. Thadhani: Scr. Mater.,

- 40** (1999) 1347.
- [9] P. J. Counihan, A. Crawford and N. N. Thadhani: Mater. Sci. & Eng. A, **267** (1999) 26.
- [10] A. Mori, K. Hokamoto and M. Fujita: Mater. Sci. Forum, **465-465** (2004) 307.
- [11] K. Hokamoto, Y. Ujimoto and M. Fujita: Mater. Trans., **45** (2004) 2897.
- [12] K. Hokamoto, T. Izuma and M. Fujita: Metall. Trans. A, **24A** (1993) 2289.
- [13] K. Hokamoto, S. Tanaka and M. Fujita: Int. J. Impact Eng., **24** (2000) 631.
- [14] A. Chiba, M. Fujita, M. Nishida, K. Imamura and R. Tomoshige: Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena in Materials, M. A. Meyers, L. E. Murr and K. P. Staudhammer(Ed.), Marcel Dekker, New York, (1992) 415.
- [15] L. H. Yu and M. A. Meyers: J. Mater. Sci., **26** (1991) 601.
- [16] N. N. Thadhani, S. Namjoshi, P. J. Counihan and A. Crawford: Journal of Materials Processing Technology, **85** (1999) 74-78.