

반응결합 소결에 의한 SiC-TiC계 복합재료 제조

한인섭 · 김홍수 · 우상국 · 양준환 · 정윤중*

한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀

*명지대학교 공과대학 무기재료공학과

(1994년 5월 3일 접수)

Manufacture of SiC-TiC System Composite by the Reaction-Bonded Sintering

In-Sub Han, Hong-Soo Kim, Sang-Kuk Woo,

Joon-Hwan Yang and Yun-Joong Chung*

Energy Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research

*Department of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji University

(Received May 3, 1994)

요 약

TiC와 SiC의 단일조합 또는 TiC+C와 SiC+C의 성형체에 Ti+Al의 혼합분말을 용융침투시켜 침투 액상에 따른 소결체의 미세구조적 거동 및 결정상의 분석을 수행하였다. Ti+Al의 혼합비가 변하면서 성형체에 침투됨에 따라 Ti+Al 용액내에서 성형체와 반응하여 생성되는 결정상은 Ti_3AlC , $Al_2Ti_4C_2$ 또는 Al_4C_3 등의 세가지 결정상이 주로 나타남을 알 수 있었다. TiC 입자의 형태는 Ti_3AlC 생성시는 구상, $Al_2Ti_4C_2$ 의 생성시는 주상으로 변화하였으며, Al_4C_3 의 생성시는 TiC 입자의 형태는 변화됨이 없이 nodular 또는 intergranular 형태의 미립의 Al_4C_3 가 TiC 입자의 주위에서 생성되고 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The microstructural evolution and crystalline phases of the infiltration of Ti+Al liquids in TiC, SiC, TiC+C, and SiC+C preforms have been investigated. As the Ti and Al mixing ratio in Ti+Al infiltrated liquid changes, the newly formed reaction products, which were reacted from the Ti+Al liquid with preforms, consisted of three major phases as Ti_3AlC , $Al_2Ti_4C_2$ or Al_4C_3 . The TiC grain shape was changed to spheroid, when Ti_3AlC was formed. In case of $Al_2Ti_4C_2$ formation, the platelet grain was formed from the original TiC grain. When Al_4C_3 was formed, nodular or intergranular fine-grained Al_4C_3 was formed around the TiC grain, while the original TiC grain shape was not changed.

1. 서 론

세라믹 소결체의 제조방법중 반응소결(Reaction Sintering)은 반응소결 탄화규소(SiC)의 제조¹⁾를 시작으로 현재까지 기계구조용 세라믹스의 제조에 있어서 많이 이용되고 있다. 반응소결의 가장 대표적인 방법은 용융 금속 또는 합금을 연속적인 기공을 포함하고 있는 세라믹 성형체에 침투시킴으로써 세라믹-금속 복합체를 제조하는 것으로 이러한 금속(또는 금속간 합금)의 용융침투에 의한 방법은 소결후 완전 치밀한 복합체를 제조할수

있다는 장점이 있다.

일반적으로 용융침투 방법을 이용함에 있어 금속계의 젖음성(wettability)은 상호간의 용해도나 금속간 화합물의 형성으로 인하여 매우 쉽게 이루어질수 있으나 금속(또는 금속간 합금)과 세라믹스등의 비금속계간 젖음성은 금속계에 비해 낮은 것이 사실이다. 그러나 많은 금속간 화합물은 우수한 고온 내산화성 및 높은 항복강도를 보유하고 있어 최근에는 이러한 금속을 용융침투시키는 반응소결법을 이용하여 세라믹-금속간의 복합체를 제조하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다.

현재까지 알려진 반응소결에 의한 세라믹-금속 복합체는 SiC-Si계를 연구하는 과정에서 도출된 이래로 SiC-금속간 복합체의 연구가 다양하게 진행되었다. 즉, SiC filament에 Fe, Co 및 Ni 등의 금속을 감압분위기하에서 반응시키거나 nickel-based superalloy 또는 Fe-Cr-Al-Y alloy 등을 반응시켜 SiC-metal 복합체를 제조한 연구가 보고된 바 있으며²⁻⁴⁾, aluminium이나 aluminium-based alloy를 SiC 입자들간에 결합시켜 SiC matrix 복합체를 제조함으로써 SiC의 파괴인성을 증진시키고자 하는 연구도 진행되었다⁵⁻⁸⁾. 또한 더욱 최근에는 SiC와 Si₃N₄ 등과 같은 silicon-based 세라믹스에 여러가지 형태의 superalloy를 반응시키는 연구 및 이러한 복합체의 반응현상학적 특성 및 반응기구 등에 대한 보고도 발표되고 있다⁹⁾. 이밖에도 Si-Ti-C계에 관해서는 SiC에 Ti 금속을 고상반응시킨 복합체에 있어서 Si, C 및 Ti의 확산에 의한 반응생성물의 반응기구가 밝혀져 있다¹⁰⁾. 그러나 이러한 방법의 대부분이 silicon-based 세라믹스를 상압소결이나 가압소결에 의해 제조한 것으로 titanium-based 세라믹스에 대한 연구는 아직 미흡한 상태이다. 특히 TiC는 자체가 치밀한 조직의 소결체 제조가 어렵고 또한 불순물의 질이나 양에 대한 제어가 불가능한 것으로 알려져 있어 TiC 소결체 물성에 대해서는 명확하게 밝혀져 있지 않으며, 반응소결에 의한 TiC와 금속 또는 금속간 합금과의 복합체의 제조에 대한 연구는 R. Warren¹¹⁾ 등 소수에 불과하다.

따라서 본 연구에서는 TiC, TiC+C, SiC, SiC+C 및 TiC+SiC 성형체내에 Ti+Al 혼합분말을 용융침투시켜 TiC-Ti/Al계, 또는 SiC-Ti/Al계 복합체를 제조하여 반응소결법에 의한 복합체 제조의 가능성을 검토하고 또한 Ti+Al 금속의 혼합조성을 변화시킴으로써 이 혼합분말이 TiC 또는 SiC와 반응함에 따른 생성물의 미세구조적

거동 및 결정상을 분석하여 그 생성기구를 고찰함을 목적으로 한다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 성형시편의 제조

본 실험에서 사용된 출발원료인 TiC, SiC 및 탄소분말은 평균입경이 각각 2~5 μm, 33 μm 및 1 μm인 분말을 사용하였으며, 용융침투시킬 알루미늄과 티타늄 금속은 평균입경이 모두 44 μm인 분말을 사용하였다. Table 1에 이들 분말의 특성을 나타내었다.

성형체 제조를 위한 분말처리는 TiC, TiC+C, SiC, SiC+C 및 TiC+SiC 분말을 각각 폴리에틸렌 용기에서 성형보조제인 PEG(Polyethylene Glycol, #4000, France) 4% 용액과 함께 vibration pot mill을 이용하여 2 시간 동안 아세톤 용액 중에서 습식혼합하였다. 혼합된 분말은 건조시켜 100 mesh 체를 통과시킨후 15 mmφ 크기의 원형몰드에서 일축가압하여 성형체를 제조하였으며, 이때의 성형압력은 성형체내에 용융금속의 침투를 최대로 도모하기 위해 50 kg/cm²로 하였다.

2.2. 소결시편의 제조

성형된 시편은 소성공정에 들어가기 전에 다공성 성형체로 만들어 반응소결 온도에서 모세관력에 의한 용융금속의 침투를 쉽게하기 위해 실온에서 600℃ 까지 50 °C/h의 승온속도로 질소가스 중에서 열처리를 하여 PEG를 휘발시켰다. 반응소결을 위한 Ti+Al 금속의 혼합조성은 TiC와 SiC 또는 TiC+SiC 성형체에 침투시킬 경우 Al의 첨가량을 각각 0, 10, 20, 30, 50, 70, 80, 90 wt. % 및 100 wt.%로 변화시켰으며, TiC+C와 SiC+C 성형체에 침투시킬 경우 0, 50 및 100 wt.%로 변화시켰다.

Table 1. Physical and Chemical Characteristics of Raw Materials

Materials Property	α-SiC	TiC	Graphite	Aluminium	Titanium
Av. Particle size	33	2~5	1	44	44
Specific gravity	3.21	4.93	2.15	2.69	4.50
Purity	SiC >98% SiO ₂ <0.3% C >0.1% Fe <0.05%	TiC >99.9%	C >99.9%	Al >99.9%	Ti >99.9%
Maker	Showadenko. Japan	Aldrich, U.S.A.	Acheson, U.K.	Aldrich, U.S.A.	Aldrich, U.S.A.

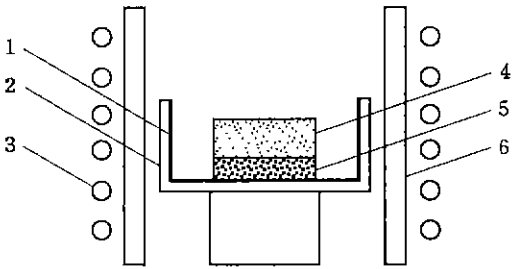


Fig. 1. Schematic diagram of melt infiltration system.

- 1. BN Coating 2. Graphite Crucible
- 3. Induction Coil 4. Metal
- 5. Preform 6. Graphite Susceptor

이때 Ti+Al 혼합조성에 따른 두 금속은 충분히 혼합한 후 성형체의 제조에서와 동일한 원형물드에서 200 kg/cm²의 압력으로 성형하여 사용하였다. 반응소결은 Fig. 1에서와 같이 BN(Boron Nitride)가 도포된 흑연도가니에 성형 시편과 용융침투시킬 금속을 차례로 놓고 감압장치가 되어 있는 진공유도로(Vacuum Induction Furnace)를 이용하여 10⁻¹ torr의 초기진공도로 각 조성별 혼합금속이 용융되어 침투가 완료되는 온도에서 실시하였으며, 유지시간은 5분으로 하였다.

2.3. 측정 및 분석

Ti+Al 혼합조성에 따라 반응소결된 각각의 시편은 미세구조 관찰 및 생성물의 결정상을 조사하였다. 미세

구조는 각각의 소결시편을 9, 6, 3, 1 및 0.25 μm의 다이아몬드 페이스트에서 차례로 경면연마한 후 SEM(Philips, XL-30, Netherlands)을 이용하여 관찰하였다. 반응 생성물의 성분분석을 위하여 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 하였으며, 특히 탄소성분의 감지는 WDS(Wavelength Dispersive Spectroscopy)를 이용하였다. 이때 EDS 및 WDS의 가속전압은 20 kV이었다. 결정상의 분석은 XRD(Rigaku, RTP 300RC, Japan)를 이용하여 30 kV-15 mA의 조건에서 Cu target를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ti+Al 혼합분말의 젖음성

TiC, SiC, TiC+SiC, TiC+C(5 wt.% C) 또는 SiC+C(5 wt.% C)의 성형체에 대해 Ti+Al 혼합분말이 용융침투되는 정도를 알아본 결과는 Table 2와 같다. 그 결과를 보면 Al을 포함하고 있지 않는 100 wt.% Ti의 경우 TiC 단일조합의 성형체에서 부분적으로 침투한 것을 제외하고는 모든 성형체에 대해 용융된 티타늄 금속이 표면에 얇은 박막으로 코팅된 결과를 나타내었다. Ti+Al의 혼합분말에 있어서도 TiC나 TiC+C(5wt.% C)의 성형체를 제외하고는 100 wt.% Ti의 경우와 동일한 결과를 나타내었다. 또한 100 wt.% Al의 경우에는 TiC, TiC+C(5 wt.% C) 또는 SiC+C(5 wt.% C)에서만 완전한 침투가 진행되었다.

이러한 결과로 용융금속에 대한 각 성형체의 젖음성

Table 2. Change of Sinterability of Ti+Al Infiltration System in Various Preforms as a function of Infiltrated Metal Composition

Ti+Al Ratio(wt %)	Preforms	TiC (100 wt.%)	SiC (100 wt %)	TiC+SiC (50+50 wt.%)	TiC+C (95+5wt.%)	SiC+C (95+5 wt.%)
100+0						
90+10						
80+20						
70+30						
50+50						
30+70						
20+80						
10+90						
0+100						

: Completely Infiltration, : Partially Infiltration, : Surface Coating, : Almost Infiltration, : Not Processed

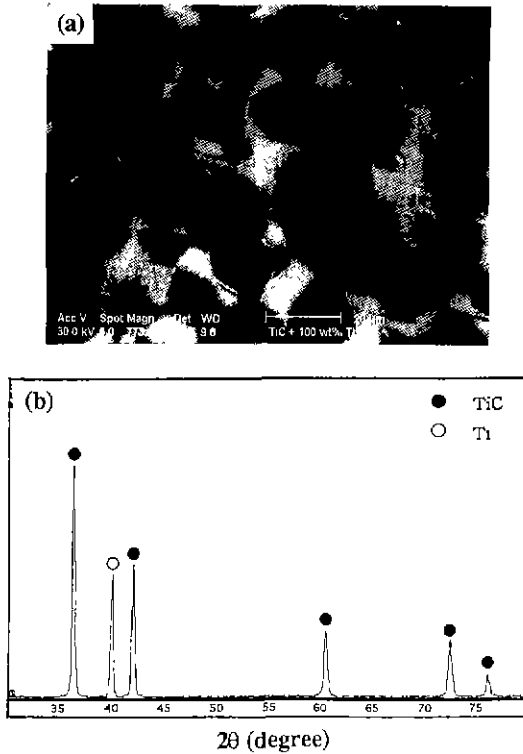


Fig. 2. Microstructure and X-ray diffraction pattern of the TiC-Ti reaction product obtained by the infiltration of 100 wt.% Ti melt
(a) Backscattered electron image
(b) X-ray diffraction pattern

또는 침투성을 구분하여 보면 용융된 금속의 조합에 관계없이 SiC계가 TiC계에 비해 용융금속에 대한 젖음성은 우수하나 침투성은 떨어지고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 SiC계 표면에서 용융된 Ti, Al 금속 또는 Ti+Al 혼합금속의 표면 반응성 및 부착력이 TiC계에 비해 훨씬 크다는 것을 의미한다. RP. Messner¹²⁾ 등에 의하면 이러한 표면반응은 freeze-choking 현상, 즉 용융된 금속이 성형체 표면에서 매우 빠르게 반응하여 이 반응속도가 용융금속의 침투속도보다 빠르게 진행된다면 표면에서만 반응을 하고 내부로 더 이상의 침투반응이 진행되지 않는 현상을 일으키게 된다고 보고하고 있으며, 따라서 SiC계에서 freeze-choking 현상이 더 지배적으로 발생하기 때문에 대부분 표면코팅 되는 결과를 나타내었다고 생각된다

3.2. 미세구조 및 결정상

Fig. 2는 TiC 성형체에 100 wt.% Ti 분말이 용융침투

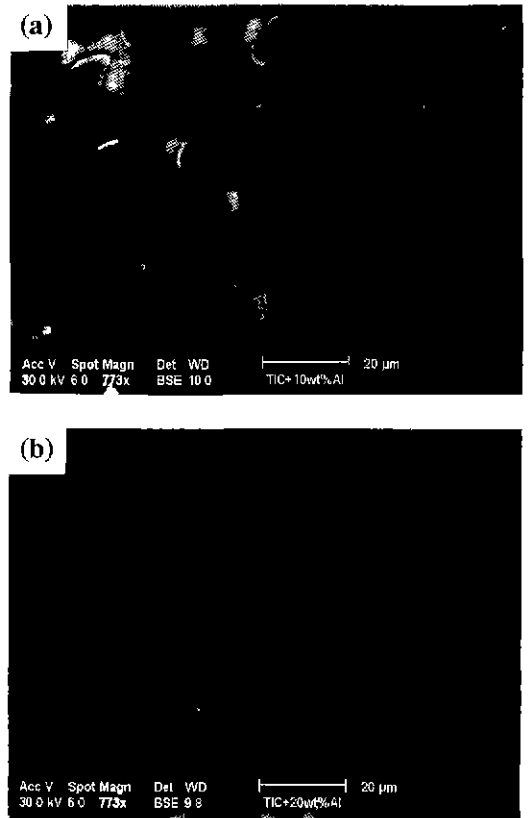


Fig. 3. Backscattered electron images of the TiC-Ti/Al reaction product obtained by the infiltration of Ti+Al melt.
(a) 90+10 wt.% Ti+Al
(b) 80+20 wt.% Ti+Al

되어 반응소결된 TiC-Ti의 미세구조 및 X-ray 회절분석 결과이다. 전술한 바와 같이 100 wt.% Ti 조합에서 일부 지역은 침투가 되지 않은 부분도 있었으나 용융된 Ti가 성형체에 침투된 부분은 등축상(equiaxial) 또는 각진(angular) 형태의 TiC와 그 사이에 액상의 Ti가 존재하여 산류기공이 없는 치밀한 미세구조를 나타내고 있으며, X-ray 결과도 이와 일치하고 있다. TiC 입자의 크기를 보면 약 20 μm 전후인 것을 알 수 있으며, 이는 출발원료 TiC의 입자크기인 2~5 μm에 비해 상당히 증가된 것이다. 이는 입자들의 대부분이 서로 결합하고 있으며, 입자내에 갇혀 있는 액상도 관찰이 되고 있는 것으로 보아 Ti 용액내에서 TiC의 입성장이 진행되고 있는 것으로 생각된다. 이와같은 입자성장은 형태와 크기가 차이 나는 고체에 액상이 존재할 경우 고체입자의 입계계를 통해 침투한 액상이 적거나 각진 형태의 고체입자를 용해시키고 이 용해된 액상내에서 상대적으로 큰 입자에 재

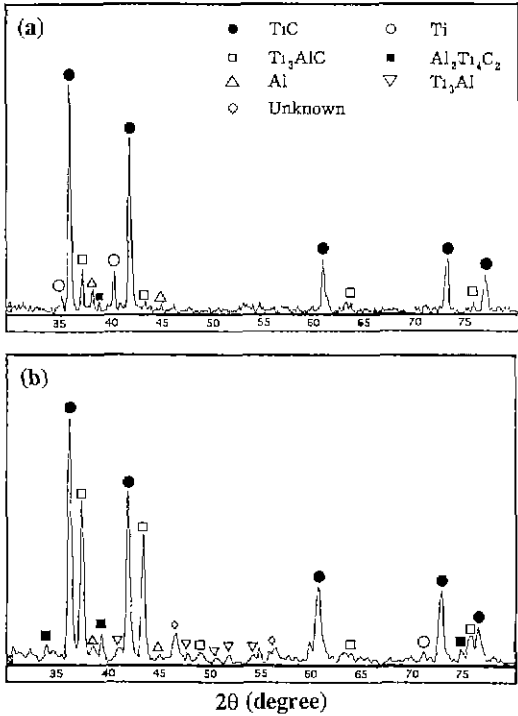


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the TiC-Ti/Al reaction product obtained by the infiltration of Ti +Al melt.
 (a) 90+10 wt.% Ti+Al
 (b) 80+20 wt.% Ti+Al

석출되어 성장하는 용해-석출기구(Ostwald ripening process)^{13,14}에 의한 것이라 생각된다.

Fig. 3은 90+10 wt.% 및 80+20 wt.%의 Ti+Al 혼합 분말이 용융침투된 TiC-Ti/Al 복합체의 미세구조이다. Fig. 2의 100 wt.% Ti 조합의 경우에 비해 TiC 입자의 형태가 구상으로 변하고 있음을 볼수 있다. 일반적으로 Ostwald ripening process에서 두개의 고체입자가 액체 내에서 접촉하게 되면 평형상태가 인어지게 되고 입자간에 서로 접촉한 곳에서 입자크기의 비율은 평형이면각(equilibrium dihedral angle)에 의해 결정이 된다. 이때 구형화(spheroidization)는 이면각이 180°에 근접할수록 증가하게 되고 입자간 접촉점에서 입경계는 구형화를 동반하면서 점차 더 낮은 에너지 경계로 변하게 된다. 입경계의 자유에너지가 영(zero)으로 감소될때 두입자는 더 큰 구형의 입자를 형성하기 위해 합체(coalescence) 되는 것으로 알려져 있다. 따라서 상기한 조합에서 입자의 형태가 구상으로 변하고 있는 것은 Ti 분말에 Al이 첨가됨으로써 용액내에 있는 TiC 입자가 평형반응에

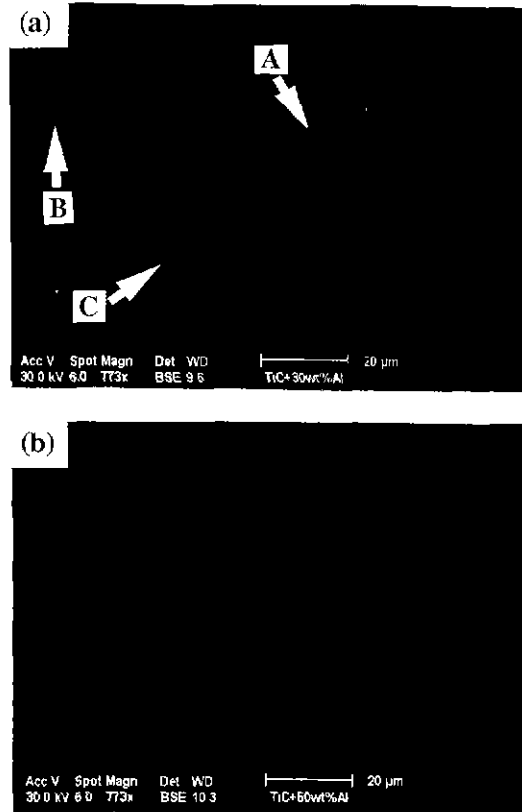


Fig. 5. Backscattered electron images of the TiC-Ti/Al reaction product obtained by the infiltration of Ti+Al melt.
 (a) 70+30 wt.% Ti+Al
 (b) 50+50 wt.% Ti+Al

의한 화학적 자유에너지(chemical free energy)와 계면 에너지(interfacial energy)를 최소화하여 더 안정된 결정으로 재석출 및 성장하려는 것으로 생각되며, 이는 대부분의 구상 입자들이 액상내에서 서로 연결되어 있는 형태로써도 예측할 수 있다. 한편 80/20 wt.%의 Ti+Al 혼합분말이 침투된 소결시편에서는 구상 입자의 크기가 약간 감소되고 있는데, 이는 20 wt.% Al이 첨가된 혼합 분말이 10 wt.% Al에 비해 용융온도가 낮아지므로 상대적으로 더 낮은 온도에서 입자성장이 진행되기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4는 Fig. 3의 시편에 대한 X-ray 회절분석 결과이다. 두 시편의 경우 모두 출발원료인 cubic 구조를 갖는 TiC 결정의 peak가 기본적으로 존재하고 Ti, Al 및 C의 3성분계 화합물인 cubic 구조의 Ti₃AlC 결정이 제 2상으로 나타나고 있으며, hexagonal 결정구조를 갖는 Ti₃Al

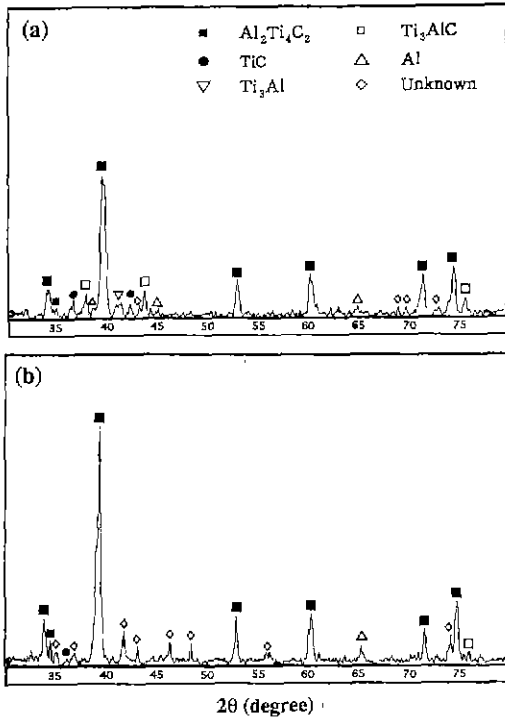


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the TiC-Ti/Al reaction product obtained by the infiltration of Ti + Al melt.

- (a) 70+30 wt.% Ti+Al
- (b) 50+50 wt.% Ti+Al

및 $Al_2Ti_4C_2$ 의 결정 peak도 약하게 나타나고 있다. 또한 Al의 첨가량이 20 wt.%로 증가한 소결시편에서 Ti_3AlC 결정 peak의 크기가 증가하고 있는 것으로 보아 그 생성량이 증가되고 있음을 알 수 있다. 따라서 Ti+Al 혼합용액내에서 Al의 양이 증가하면서 TiC의 일부가 용해되어 Ti_3AlC (및 극히 일부의 $Al_2Ti_4C_2$) 조성의 새로운 화합물로 생성이 되고 있음을 예측할 수 있다.

Fig. 5는 70+30 wt.% 및 50+50 wt.%의 Ti+Al 혼합분말이 침투되어 반응소결된 TiC-Ti/Al 복합체의 미세구조이다. 30 wt.%의 Al이 첨가되면서 구상의 TiC 또는 Ti_3AlC 로 존재하던 입자들의 일부가 주상으로 변하고 있음을 알 수 있으며, 50 wt.%의 Al이 첨가된 경우에는 모두 주상으로 변해 있음을 볼 수 있다. 이들 각각의 시편에 대한 X-ray 회절분석의 결과, Fig. 6에서 보는 바와 같이 30, 50 wt.% Al 모두 TiC peak는 거의 소멸되면서 Ti, Al 및 C의 3성분체 화합물인 hexagonal 결정구조의 $Al_2Ti_4C_2$ 결정이 기본적인 결정상으로 나타나고 50 wt.% Al의 침투시편에서 주 peak의 크기가 성장하고

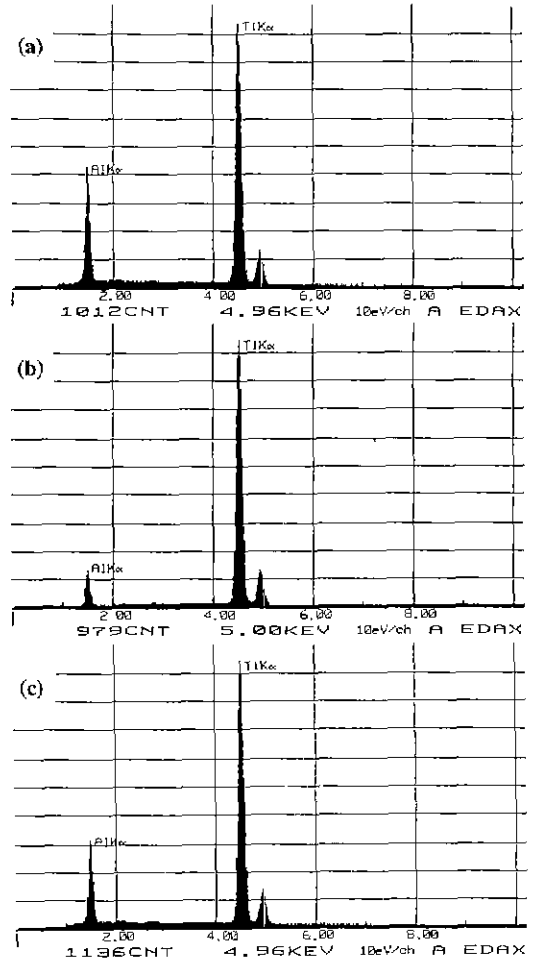


Fig. 7. EDS spectra of the TiC-Ti/Al reaction product obtained by the infiltration of 70+30 wt.% Ti + Al melt.

- (a) Grain of the arrow A
- (b) Grain of the arrow B
- (c) Liquid phase of the arrow C

있으며, 여러 2-theta 각도에서 미확인 peak가 나타나는 것으로 보아 TiC의 용해에 의한 비화학양론적인 화합물도 생성되고 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 5(a)의 미세구조 사진에서 A, B 및 C로 표시한 부분에 대한 Fig. 7의 EDS 및 Fig. 8의 WDS 분석한 결과를 보아도 주상의 입자(A 입자)에서 Ti, Al 및 C의 세성분이 모두 검출이 됨으로써 $Al_2Ti_4C_2$ 의 생성을 확인할 수 있다. 이와 함께 구상(B 입자)에서는 Al, 액상(C 입자)에서는 C가 존재하는 결과를 보이면서도 Ti+Al 혼합용액내에서 TiC의 용해에 의한 새로운 화합물의 형성을 예측할 수 있다.

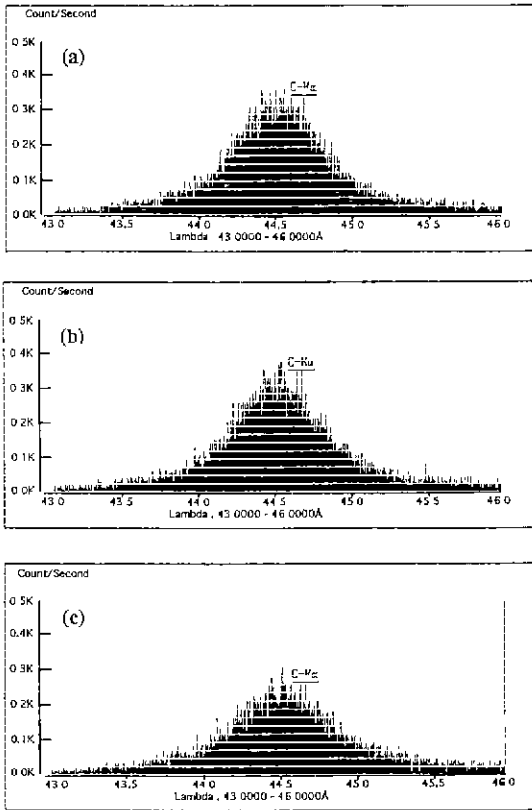


Fig. 8. WDS spectra of the TiC-Ti/Al reaction product obtained by the infiltration of 70+30 wt.% Ti + Al melt.

- (a) Grain of the arrow A
- (b) Grain of the arrow B
- (c) Liquid phase of the arrow C

따라서 지금까지의 결과를 종합하여 Ti+Al 액상의 침투에 의한 TiC의 미세구조적 변화를 단계적으로 모델화하여 보면 Fig. 9와 같이 나타낼 수 있다. 즉 Ti+Al 혼합용액내에 있는 TiC(Step 1)는 Al의 양이 증가(30~50 wt.% Al)됨에 따라 용액내에서 열역학적으로 불안정하게 되어 TiC 계면으로부터 용해가 되기 시작하고 용해되는 Ti 및 C 원자는 TiC 표면으로부터 Ti+Al 용액과 반응을 하기 시작한다(Step 2). 이와 같은 반응이 계속 진행되어 액상내의 Ti, Al 및 C의 농도가 Ti₃AlC 또는 Al₂Ti₄C₂의 평형상수를 초과하게 될때 화합물을 형성하여 석출하게 되고(Step 3, Step 4) 석출된 화합물이 입자성장을 하게 된다(Step 5)고 생각된다. 이때 Ti+Al 용액내에서 TiC의 용해 및 (TiAl)C계 화합물을 생성하기 위한 가능한 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

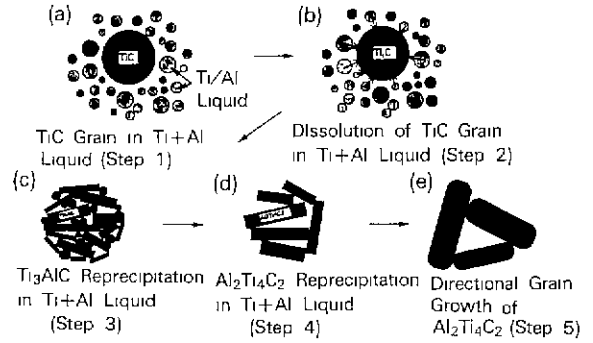
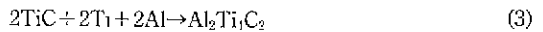
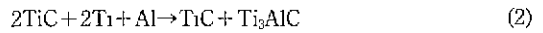


Fig. 9. Schematic representation of the microstructural evolution of TiC grain along infiltration of Ti + Al melt.



따라서 Ti+Al 용액내에서 TiC의 분해반응은 식 (1)의 반응이며, 분해된 Ti와 C가 30 wt.% Al이 첨가된 용액내에서 (TiAl)C계 화합물을 생성시키는 반응은 식 (2), 50 wt.%의 Al이 첨가된 용액내에서 (TiAl)C계 화합물을 생성시키는 반응은 식 (3)의 반응으로 진행되는 것으로 생각된다.

Fig. 10은 Ti+Al의 혼합금속에서 Al의 함량을 70~100 wt.%로 증가시킨 소결시편의 미세구조를 나타낸 것이다. Al의 함량이 증가함으로써 주상으로 존재하던 결정이 점차 사라지고 시작하여 80 wt.% 이상의 Al이 첨가될 경우에는 주상의 입자는 거의 존재하지 않고 작은 등축상의 입자와 그 사이에 용융된 금속이 존재하는 단순한 미세구조를 하고 있음을 볼 수 있다. 이들 각각에 대해 X-ray 회절분석한 Fig. 11의 결과에서도 Al의 함량이 증가함으로써 Al₂Ti₄C₂의 결정 peak가 작아지면서 TiC 및 Al 결정의 peak가 나타나고 있으며, 90 및 100 wt.% Al이 침투된 소결시편에서는 TiC와 Al 결정만이 존재함을 알 수 있어 미세구조에서 작은 등축상으로 나타나는 입자는 TiC이고 주위의 액상은 Al임을 뒷받침 해주고 있다. 그러나 상기한 식 (2)와 (3)으로 유추하여 볼 때 Al의 양이 증가하면 더 많은 TiC의 용해가 진행되어 용융된 액상내에서 Ti와 C의 농도가 증가됨으로써 주상의 Al₂Ti₄C₂의 생성량도 증가되어야 할 것으로 생각되나 미세구조 및 X-ray 결과에서 주상의 결정들이 감소되는 것은 Al의 양이 증가하면서 혼합금속의 용융온도는 급격히 낮아지게 되어 80 wt.% 이상의 Al이 첨가되면 Ti+Al 혼합금

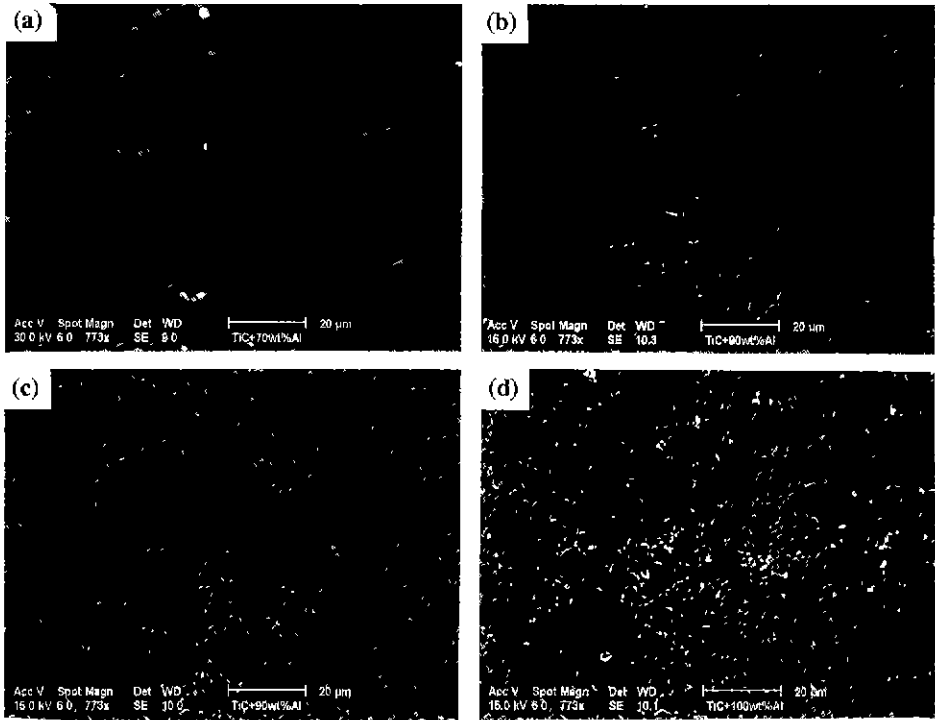


Fig. 10. Secondary electron images of the TiC-Ti/Al reaction product obtained by the infiltration of Ti+Al melt.

- (a) 30+70 wt.% Ti+Al (b) 20+80 wt.% Ti+Al
 (c) 90+10 wt.% Ti+Al (d) 100 wt.% Al

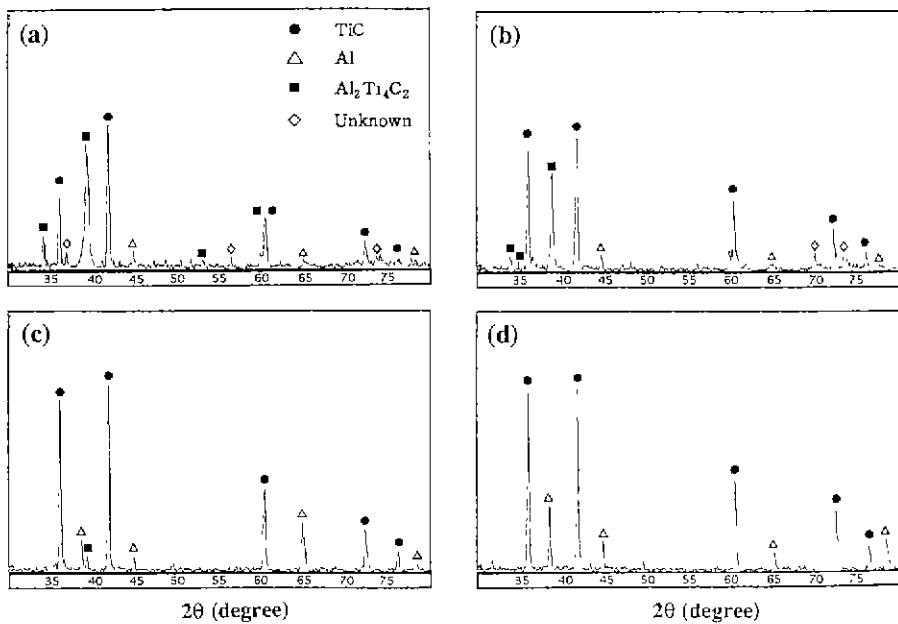


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of the TiC-Ti/Al reaction product obtained by the infiltration of Ti+Al melt.

- (a) 30+70 wt.% Ti+Al (b) 20+80 wt.% Ti+Al
 (c) 90+10 wt.% Ti+Al (d) 100 wt.% Al

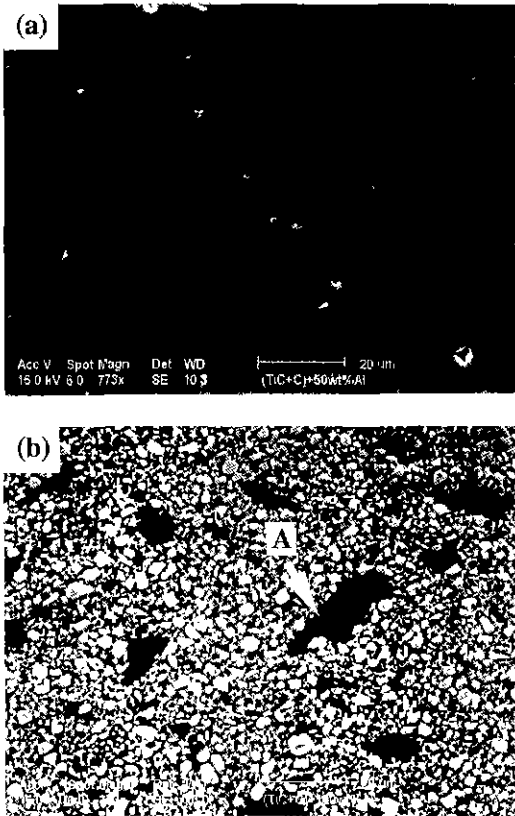


Fig. 12. Secondary electron images of the (TiC+C)-Ti/Al reaction product obtained by the infiltration of Ti+Al melt.
(a) 50+50 wt.% Ti+Al (b) 100 wt.% Al

속의 용융온도가 Al의 용융온도 부근인 700~800°C 정도에서 반응이 진행되기 때문에 이 온도에서는 TiC의 용해가 진행이 되지 않기 때문이라고 생각된다.

지금까지의 결과를 토대로 하여 탄소침가의 영향을 알아보기 위해 TiC와 SiC성형체내에 탄소를 각각 5 wt.% 첨가한 후 Ti와 Al이 침투함에 따른 미세구조의 변화를 알아본 결과는 Fig. 12와 같다. Table 2에서 언급했던 바와 같이 TiC+C 성형체인 경우에는 50+50 wt.% Ti+Al 및 100 wt.% Al 조합에서 용융금속이 완전히 침투한 소결체가 얻어졌다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 전자의 경우에는 전술한 탄소가 포함되지 않은 성형체의 경우와 같이 모두 주상의 결정들이 존재하는 것으로 보아 Al₂Ti₃C₂의 결정이 생성되었음을 알 수 있다. 그러나 후자의 경우에는 탄소가 포함되지 않은 성형체의 경우[Fig. 10 (d)]와 TiC 입자 및 액상은 큰 차이가 없으나 부분적으로 nodule 형태의 새로운 결정상(A지역)이 나타나고 있음을

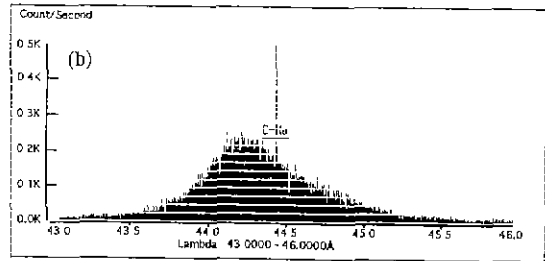
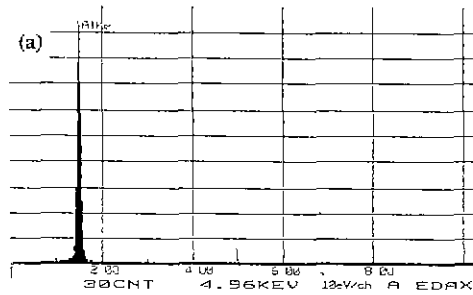


Fig. 13. EDS and WDS spectra of the nodular grain in the (TiC+C)-Al reaction product obtained by the infiltration of 100 wt.% Al melt.
(a) EDS spectrum (b) WDS spectrum

볼 수 있다. 이에 따라 nodule 형태의 새로운 결정상이 어떠한 성분으로 구성되어 있는 결정인지를 확인하기 위해 이 부분에 대한 EDS 및 WDS의 분석 결과, Fig. 13에 나타난 바와 같이 Al과 C가 검출되고 있었으며, X-ray 회절분석 결과[Fig. 14(b)]에서 보면 TiC와 Al이 주 결정상 이외에 미약하게 Al₄C₃ 결정의 peak가 나타나고 있음을 알 수 있다.

따라서 Al의 용융온도 부근에서도 Al과 C의 반응은 잘 진행되고 있음을 알 수 있었다. 이 과정의 Al₄C₃ 생성은 TiC의 용해됨이 없이 진행되는 반응으로 아래의 식 (4)의 반응식으로 나타낼 수 있고 이와 같은 Al₄C₃의 생성은 여러 연구자들에 의해 이미 보고된 바 있다. N. Eustathopoulos¹⁵⁾ 등에 의하면 660°C, J.A. Cornie¹⁶⁾ 등에 의하면 1000K에서 Al₄C₃가 생성되고 그 생성량은 온도와 시간에 따라 증가한다고 보고하고 있어 본 실험의 온도조건(약 700°C)에서도 Al₄C₃가 충분히 생성될 수 있음을 알 수 있다.



환원 SiC+C의 성형체에 용융금속을 침투시킨 결과에서는 Table 2에서 언급했던 바와 같이 100 wt.% Al만이 거의 침투된 소결체를 이루었으며, 그 미세구조는 Fig. 15에 나타내었다. 부분적으로 작은 기공은 있으나

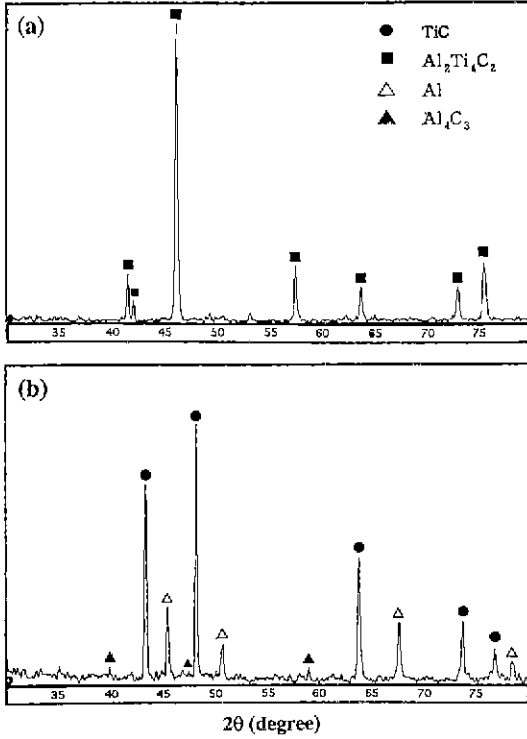


Fig. 14. X-ray diffraction patterns of the (TiC+C)-Ti/Al reaction product obtained by the infiltration of Ti+Al melt.
(a) 50+50 wt.% Ti+Al (b) 100 wt.% Al

출발원료인 각진 형태의 α -SiC(화살표 A)와 액상(화살표 B) 및 작은 미립으로 α -SiC 및 액상과 결합하고 있는 intergranular 형태의 새로운 결정상(화살표 C)으로 구성되어 있음을 볼 수 있다. Fig. 16 및 Fig. 17은 화살표 B 및 C로 표시한 부분에 대한 EDS 및 WDS 분석을 한 결과로써 B의 액상 부분에서 Si와 Al, C 부분에서는 Al과 C가 검출됨으로써 intergranular 형태의 새로운 결정상이 (AlC)의 화합물임을 예측할 수 있다. 소결시편의 X-ray 회절분석 결과, Fig. 18에서 보는 바와 같이 α -SiC, Al, Si 및 Al_4C_3 의 네가지 결정상이 공존하고 있음을 알 수 있다. 따라서 이 결과를 전술한 TiC+C계의 X-ray 회절분석[Fig. 14(b)]의 결정상과 비교하여 보면 각각 출발원료인 TiC, SiC와 침투된 액상인 Al로 구성되어 있는 것은 동일하다. 그러나 Al과 C의 반응에 의한 Al_4C_3 의 결정 peak의 세기에는 큰 차이가 있으며, 또한 SiC+C계에서는 free Si의 peak가 존재한다는 것이 TiC+C계에서 free Ti peak가 없다는 것과 다른 점이다. 즉 free Si의 peak가 존재한다는 것은 식 (5)에 나타난

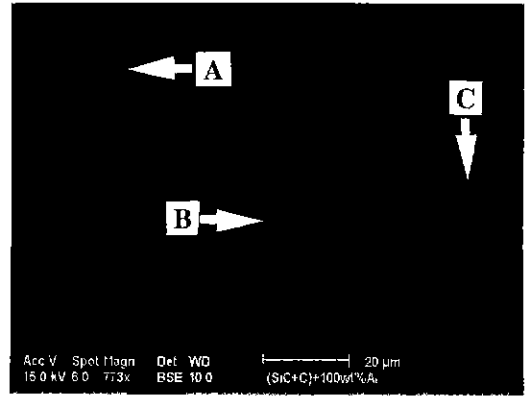


Fig. 15. Backscattered electron image of the (SiC+C)-Al reaction product obtained by the infiltration of 100 wt.% Al melt.

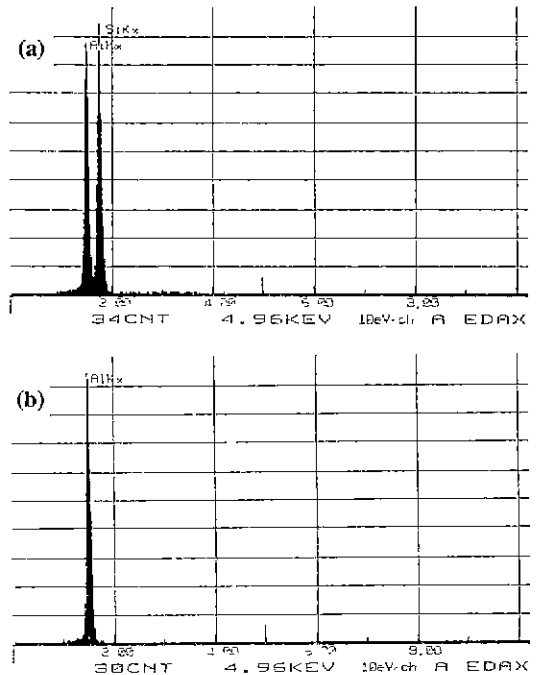


Fig. 16. EDS spectra of the (SiC+C)-Al reaction product obtained by the infiltration of 100 wt.% Al melt.
(a) Liquid phase of the arrow B
(b) Newly formed fine grain of the arrow C

바와 같이 Al의 용액내에서 일부의 SiC가 용해되어 Si와 C로 분해되었음을 의미하는 것이며, 이러한 용해는 Al 용액내에서 C의 농도를 증가시키는 원인이 되어 Al과 C반응에 의한 Al_4C_3 의 생성을 더욱 가속화시키는 작용을

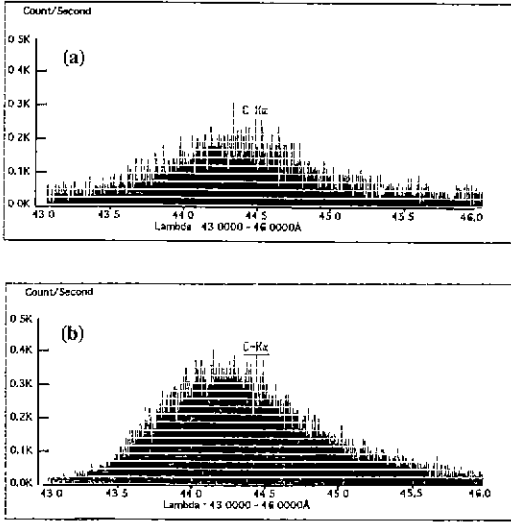


Fig. 17. WDS spectra of the (SiC+C)-Al reaction product obtained by the infiltration of 100 wt.% Al melt.
 (a) Liquid phase of the arrow B
 (b) Newly formed fine grain of the arrow C

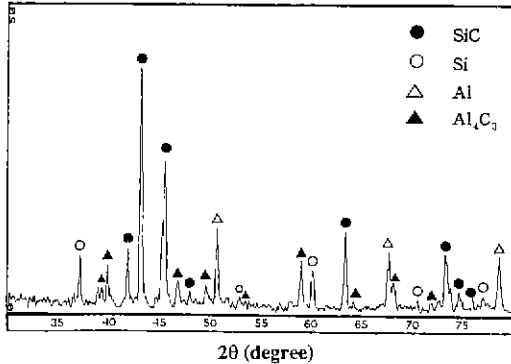
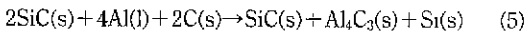


Fig. 18. X-ray diffraction patterns of the (SiC+C)-Al reaction product obtained by the infiltration of 100 wt.% Al melt.

하게 되었다고 생각된다. 이에 따라 X-ray 회절분석 결과에서도 SiC+C계가 TiC+C계보다 Al₄C₃ peak의 세기가 증가되었다고 생각되며, 미세구조에서도 Al₄C₃의 양은 차이가 있음을 확인할 수 있다.



따라서 탄소가 첨가된 성형체에 100 wt.% Al이 침투하여 반응하는 시스템에서 Al₄C₃의 생성량을 비교하여

볼 때 SiC+C계가 더 많은 Al₄C₃ 존재하는 것으로 보아 Al 용액내에서 SiC가 TiC에 비해 열역학적으로 더 불안정하여 Si+C로 쉽게 분해되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

TiC, SiC, TiC+SiC, TiC+C 또는 SiC+C의 성형체에 Ti+Al 혼합분말을 용융침투시켜 TiC-Ti/Al 또는 SiC-Ti/Al계 복합체를 제조하고 미세구조 및 생성물의 결정상을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 액상의 Ti+Al 혼합분말에 대한 젖음성과 침투성을 살펴본 결과 SiC계에서는 대부분이 성형체의 표면에서만 반응을 하여 내부로 침투하지 못하였으며, TiC계에서 대부분의 액상이 침투된 소결체가 제조되었다.
2. TiC의 단일조합에 Ti+Al 혼합분말이 침투될 경우 Al의 함량이 50 wt.%까지 증가됨에 따라 TiC 출발 모입자는 구상에서 주상으로 변화하였으며, 이때의 결정상 변화는 TiC→Ti₃AlC→Al₂Ti₄C₂의 반응으로 진행되고 있었다.
3. Ti₃AlC 또는 Al₂Ti₄C₂의 생성반응은 Ti+Al 액상내에서 TiC가 용해되어 새로운 화합물로 재석출 및 성장하는 용해-석출기구에 의한 것이라 생각되며, 이와 같은 반응은 30~70 wt.% Al의 범위내에서 지배적으로 발생하였다.
4. 성형체내에 탄소가 첨가된 경우, TiC+C계는 50 wt.% Al 조합에서는 TiC 단일조합의 결과와 동일한 결과를 나타내었으나 100 wt.% Al 조합에서는 탄소와 알루미늄과의 반응으로 인한 Al₄C₃의 생성을 확인할 수 있었다.
5. SiC+C계는 100 wt.% Al 조합만이 완전하게 침투된 소결체가 제조되었으며, 새로 생성되는 결정상은 TiC+C계와 같이 Al₄C₃로 확인되었다. 또한 이러한 Al₄C₃가 SiC 입자들 주위에서 intergranular 상으로 고르게 분포되어 있는 것으로 보아 TiC+C계에 비해 그 생성량이 증가되었음을 알 수 있으며, 이는 Al 용액내에서 SiC의 일부가 용해되어 용액내의 탄소의 농도가 증가됨으로써 더 많은 Al과 반응하였기 때문인 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 93년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1993)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. P. Popper, "The Preparation of Dense Self-Bonded Silicon Carbide," *Special Ceramics*, pp. 209-219, Heywood, London, (1960).
2. J.C. Rawyers, W.R. Wrzesinski. "Melt Infiltration of Selected Intermetallics into SiC," *J Mat. Sci Lett*, **9**, 503-505 (1990).
3. S. Morozumi, M Endo, M Kikuchi, "Bonding Mechanism between Silicon Carbide and Thin Foils of Reactive Metals," *J. Mat Sci*, **20**, 3976-3982 (1985).
4. R.L. Mehan R.B. Bolon, "Interaction between Silicon Carbide and a Nickel- Based Superalloy at Elevated Temperatures," *J. Mat Sci*, **14**, 2471-2481 (1979).
5. J.D. Seitz, G.R. Edwards, G.D. Martins, and P.Q. Campbell, "Infiltration Mechanisms and Kinetics of Liquid Aluminium Infiltration of α -SiC Compacts," *Interfaces in Metal Ceramic Composites* (Ed. by R. Y. Lin, R. J. Arsenault, G.P. Martins and S.G. Fishman, TMS Society, 1989) pp. 197-212.
6. A. Levy and J. M. Papazian, "Tensile Properties of Short Fiber-Reinforced SiC/Al Composites: Part II, Finite-Element Analysis," *Metallurgical Trans. A*, **21A**, 411-420 (1990).
7. E. Kakada, Y. Kagawa, and H. Terao, "Fabrication Method of SiC Fiber Reinforced Aluminum and Aluminum Alloy Composites by Squeeze Casting Method," *Reported of the Casting Research Laboratory, Waseda Univ.* **34**, 27-36 (1983).
8. S.V. Nar, J.K. Tien, and R.C. Bates, "SiC-Reinforced Aluminium Metal Matrix Composites," *Int. Metals Reviews*, **30**(6), 275-290 (1985).
9. R.L. Mehan, D.W. Mckee, "Interaction of Metals and Alloys with Silicon-Based Ceramics," *J Mat Sci*, **11**, 1009-1018 (1976).
10. J.K. Choi, M Chandrasekaran, M.J. Brabers, "Interaction between Titanium and SiC," *J. Mat. Sci.*, **25**, 1957-1964 (1990).
11. R. Warren. "Solid-Liquid Interaction Energies in Binary and Pseudo-Binary Systems," *J Mat. Sci*, **15**, 2489-2496 (1980).
12. R.P. Messner and Y.M. Chiang. "Processing of Reaction-Bonded Silicon Carbide without Residual Silicon Phase," *Ceram. Eng. Sci Proc*, **9**(7-8), 1052-1060 (1988).
13. D.S. Buist, B. Jackson, I.M. Stephenson, W.F. Ford, and J. White, "The Kinetics of Grain Growth in Two-Phase(Solid-Liquid) Systems," *Trans Brit. Ceram Soc.*, **64**, 173-209 (1965).
14. Y. Masuda, R. Watanabe, "Ostwald Ripening Processes in the Sintering of Metal Powders," *Sintering Process* (Ed. by G. C. Kuzynski, Plenum Press, New York and London. 1979) pp. 3-21.
15. N. Eustathopoulos, J.C. Joud, P. Desre, "The Wetting of Carbon by Aluminum and Aluminium Alloys," *J. Mat Sci*, **9**, 1233-1242 (1974)
16. J.A. Cornie, G.D. Zhang, Q. Li, S.Y. Zhang, B. Kowing, and J.T. Blucher, "Pressure Infiltration Processing of P-55(Graphite) Fiber Reinforced Aluminum Alloys," *Ceram. Trans. Vol. 19* (Ed. by M.D. Sacks, Am. Ceram. Soc. Inc., Westerville, Ohio) pp. 851-876.