

Ti-Al의 고온 자전 반응 합성과정의 열시차 분석

문종태 · 이용호

홍익 대학교 금속재료공학과

Differential Thermal Analysis of the Self-propagating High-temperature Synthesis of Ti-Al mixture

Jong-Tae Moon, Yong-Ho Lee

Department of metallurgical & Mat. Eng., Hong Ik University.

초 록 본 연구에서는 TiAl 금속간 화합물을 자전 고온 반응법을 이용하여 제조시 반응과정을 열시차 분석 방법으로 분석하였다. 합금 조성은 Ti-45at% Al, 53at% Al, 알루미늄 분말 크기, 승온 속도, 성형 밀도 등을 변화시켜 이들이 반응 과정에 미치는 영향을 관찰하였다. 분말이 미세할수록, 승온 속도가 느릴수록, 성형 밀도가 낮은수록 반응 점화 온도 및 연소 온도가 감소하였으며, 고상 Ti와 고상 Al간의 반응정도가 증가하는 것이 관찰되었다. 고상 Ti와 고상 Al간의 반응에서 생성되는 것은 XRD 분석 결과 TiAl₃상으로 확인되었다. 이에 비하여 반응 점화 온도가 알루미늄의 용융 온도보다 높을 경우에는 생성되는 상이 Ti₃Al, TiAl₂상으로 확인되었다. 이러한 상의 생성 원인에 대하여 확산 계수 및 알루미늄의 용해도등의 요인으로 설명하였다.

Abstract In this study, Differential Thermal Analysis (DTA) was performed on the Ti-Al powder compact in order to study the process of the Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) of the mixture. The effects of chemical compositions, heating rate, the size of aluminum powder, compact density on the ignition temperature and combustion temperature were investigated. As the size of aluminium powder, heating rate, and compact density decrease, the ignition temperature and combustion temperatures were found to decrease. It was found that TiAl₃ phase was formed at the precombustion stage. On the other hand, Ti₃Al, TiAl₂ phase were found to form at the main SHS reaction. The causes of the different phase formation at the different reaction stages were discussed on the basis of the diffusion rate and the solubility of Al in Ti.

1. 서 론

자전 고온 합성법(Self-propagation High-temperature Synthesis, SHS)^{1,2)}에 의한 세라믹 및 금속간 화합물의 합성은 1967년 구소련의 G.Merzhanov의 연구로 부터 시작하여, 현재까지 이 공정을 통하여 약 300종 이상의 화합물이 합성 가능³⁾한 것으로 보고되고 있으며 이 중 몇몇 화합물은 상품 생산이 이루어지고 있다. 이들 상품중 대표적인 화합물로는 고온 발열체로 사용되는 MoSi₂, 형상기억 합금인 TiNi, 연마제인 TiC 등은 연간 수천톤이 상업적으로 생산, 공급되고 있다.

한편 SHS법으로 합성되는 금속간 화합물은

미반응물 또는 중간상이 생성되는 것으로 알려져 있다⁴⁾. 즉 SHS 반응시 반응 온도가 낮거나 합성기간이 너무 짧아서 열역학적으로 안정한 상이 생성되지 못하는 것이다. 따라서 SHS 반응시 특징적인 온도 이력을 파악하는 것이 필수적이라 하겠다. Ti-Al 혼합 분말이 SHS 방법에 의하여 합성될 때의 시료의 온도 이력을 모식적으로 나타내면 그림 1과 같다. 먼저 시료가 가열되기 시작하면 알루미늄의 용융 온도보다 낮은 온도인 Tig₁에서 SHS 예비 연소 반응이 개시되어, 재료의 승온 속도보다 빠른 온도 상승을 시작한다. 승온 속도가 느리거나 접촉 면적이 클 경우에는 (a)와 같이 주 SHS 반응이 알루미늄의 용융 온

도보다 낮은 온도($T_{ig(2)}$)에서 개시된다. 이에 비하여 가열 속도가 빠르거나 접촉 면적이 작은 경우에는 (b)와 같이 알루미늄이 용융된 후 주 SHS반응이 개시된다. 여기에 이러한 두가지의 반응모드는 SHS 합성에 의하여 제조되는 생성상의 형태, 양 및 종류에 영향을 미칠 것으로 예상되나 이러한 다른 온도 이력이 미치는 영향에 대한 연구가 진행되지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 합성 반응 모드에 영향을 미치는 제조 변수의 영향을 파악하고, 각 반응 모드에서 생성되는 생성상의 종류에 대하여 파악하고자 하였다. 본 연구에서는 반응 점화 온도를 결정하기 위하여 열시차 분석기(Differential Thermal Analysis, DTA)를 이용하였고, 반응 결과 얻어진 반응물을 XRD, SEM/EDS 등을 이용하여 분석하였다.

2. 실험방법

Ti 원료 분말은 순도 99.7%인 -325mesh를 사용하였고, Al은 5 μ m(99.5%), -250mesh(99.7%), -100mesh(99.7%)등의 세가지 크기의 분말을 사용하였다. 이 원료 분말들을 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 Ti-45at% Al, Ti-53at% Al 조성으로 계량한 후, Al₂O₃ 볼($\phi=5\sim 7$ mm)과 플라스틱 용기에 넣어 Spex Mill로 2시간 동안 건식 혼합하였다. 입도분포는 알코올을 용매로 사용하여, 레이저 입도 분석기를 이용하였으며 분포도는 그림 2에 나타내었다. 이때 사용된 원료 분말의 형상을 주사전자 현미경으로 관찰하여 사진 1에 나타내었다.

이들 혼합된 원료 분말은 흡착된 불순물을 제거하기 위하여 진공로를 이용하여 500°C에서 5시간동안 탈가스 처리를 하였다. 이렇게 처리된 시료를 강재 몰드에 장입한후 성형 압력 27MPa를 가하여 지름 11.85mm, 두께 6mm의 실린더형 성형체로 제조하였다.

Ti-Al 성형체의 반응 온도는 열시차 분석기(MAC SCIENCE, 일본)를 이용하였다. 시료의 양은 20mg으로 하였고, 분위기는 아르곤 가스로 하였다. 승온 속도는 1, 5, 10, 15, 20°C/min로 변화시켰다. 또한 예비 반응 온도($T_{ig(1)}$) 부근에서 점화하여 생성되는 화합물

을 조사하기 위하여, Ti-53at% Al 조성의 혼합 성형체를 Al의 용융 온도이하인 620°C에서 2, 5시간 진공 분위기로 유지하여 반응을 시켰다. 이렇게하여 생성된 화합물을 XRD, SEM등을 이용하여 분석하였다. SHS주반응 온도($T_{ig(2)}$) 부근에서 생성되는 화합물을 조사하기 위하여 Ti-53at% Al 조성의 혼합 성형체를 800°C까지 온도를 올려 반응시켜 생성상을 조사하였다. 이때 승온 속도는 10, 90°C/min로 승온 속도에 따른 생성상의 양을 조사하였다.

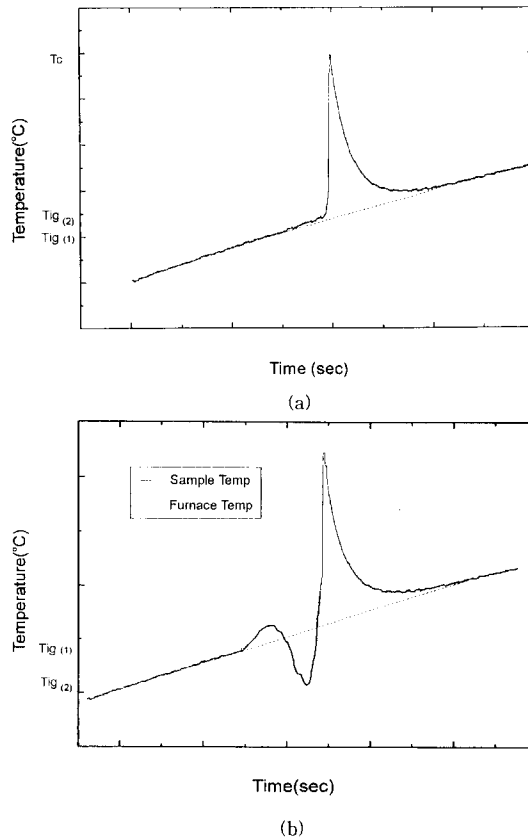
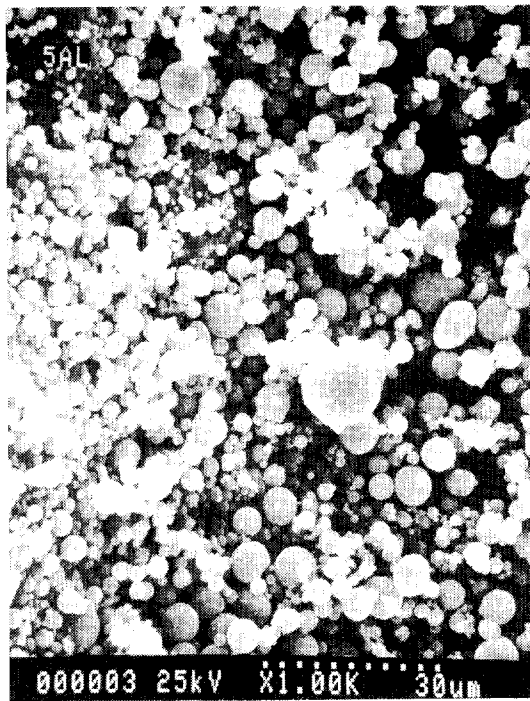


Fig. 1. The schematic diagram of temperature profile during SHS. (a) when the SHS reaction is ignited below the melting point of aluminum and (b) when the SHS reaction is ignited above the melting point of aluminum.

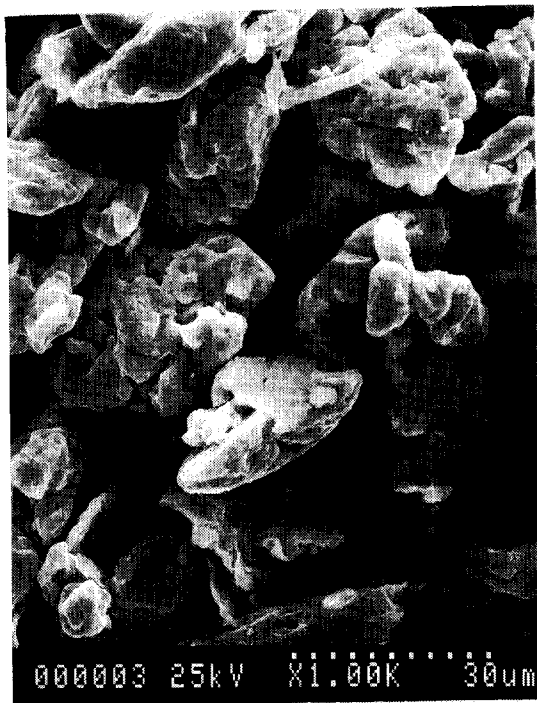
3. 결과 및 고찰

3-1. 열시차 분석 실험

Ti-Al간의 SHS 합성시에 이들간의 반응은 Ti-Al간의 계면에서 발생할 것인데, 반응 속도를 결정하는 것은 Ti-Al간의 분말간의 접촉 면적, 반응시간등일 것이다. Ti-Al 분말간

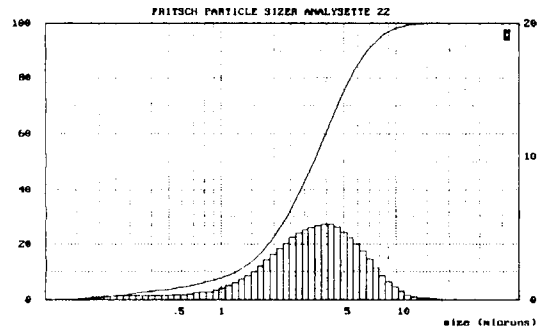


(a)

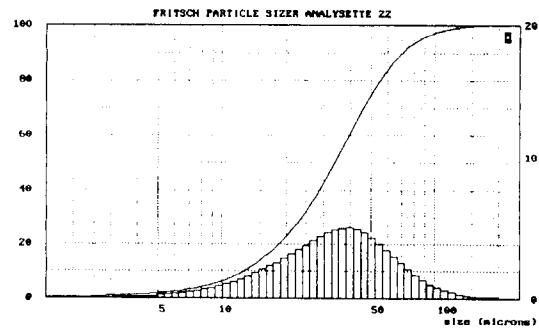


(b)

Photo. 1. The SEM morphology of powder (a) 5 μ m Al powder (b)-325mesh Ti powder.



(a)



(b)

Fig. 2. The powder size distribution (a) 5 μ m Al powder (b) -325mesh Ti powder.

의 접촉면적에 영향을 미치는 제조 변수로서는 알루미늄 분말의 크기, 알루미늄/티탄간의 상대 함량, 성형 밀도등이 있을 것이다. 반응 시간에 영향을 미치는 요인은 반응 온도까지의 승온 속도일 것이다. 따라서 이들의 제조 변수들을 변화시켜, 이들이 SHS 반응 거동에 미치는 영향을 열시차 분석기를 이용하여 분석하였다.

1) 승온 속도의 영향

그림 3은 5 μ m 크기의 알루미늄 분말을 사용한 Ti-45at%Al 조성의 시편을 승온 속도 1 $^{\circ}$ C/min, 5 $^{\circ}$ C/min, 10 $^{\circ}$ C/min, 15 $^{\circ}$ C/min, 20 $^{\circ}$ C/min로 변화시켜, 열시차 분석한 결과이다. 승온 속도가 1 $^{\circ}$ C/min에서 20 $^{\circ}$ C/min로 증가함에 따라서 예비 반응 온도(Tig₍₁₎)는 그림 (b)에서 보는 바와 같이 470 $^{\circ}$ C에서 545 $^{\circ}$ C까지 증가하고, SHS 주 반응 점화 온도(Tig₍₂₎)는 500 $^{\circ}$ C

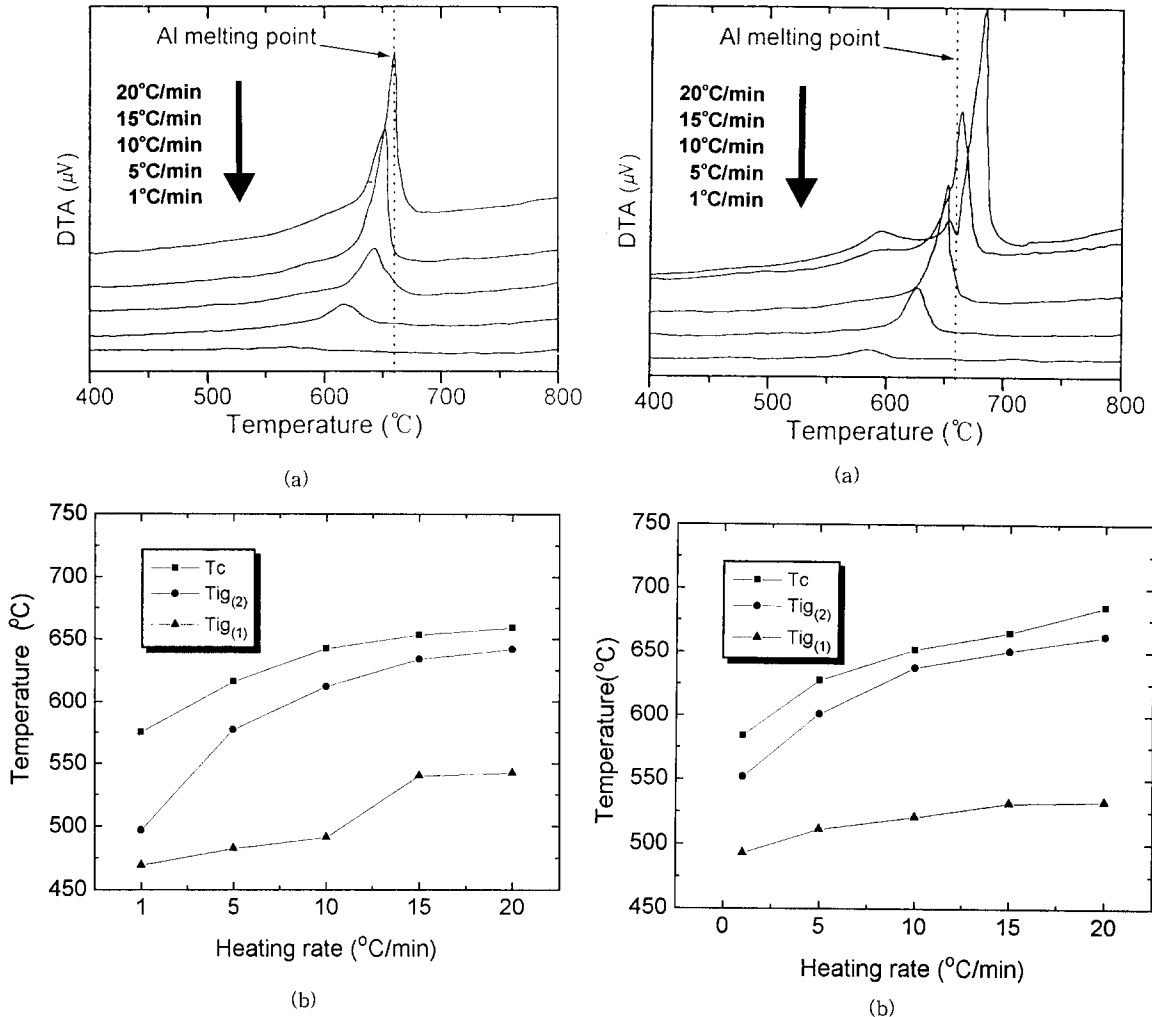


Fig. 3 (a) DTA of Ti-45at% Al powder compact with different heating rate. Ti particle size is ~ 325 mesh, and Al particle size is $5\mu\text{m}$ and (b) ignition temperatures and combustion temperature from the curves of (a).

에서 620°C 까지 증가하는 것으로 측정되었다. 또한 연소 온도(T_c)도 570°C 에서 672°C 로 증가하였다. 즉 승온 속도가 증가함에 따라 반응 점화 온도와 연소 온도가 증가하는 것을 알 수 있다. 알루미늄의 입도가 $5\mu\text{m}$ 일 경우에는, 대부분의 반응이 알루미늄의 용융 온도 이하에서 점화되고, 최고 반응 온도인 연소 온도도 알루미늄의 용융 온도 이하에서 발생하는 것을 알 수 있다.

그림 4는 Al 함량을 45at%에서 53at%로 증가시킨 시료를 승온속도를 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $15^\circ\text{C}/\text{min}$, $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 변화시켜 열시차 분석한 결과이다. 이 경우에도 Ti-

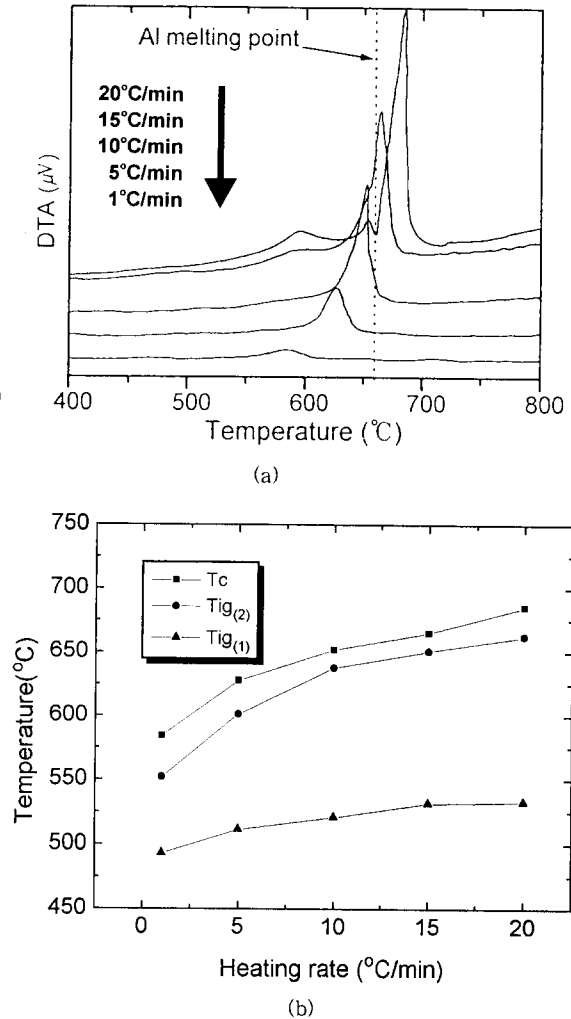


Fig. 4 (a) DTA of Ti-53at% Al powder compact with different heating rate. Ti particle size is ~ 325 mesh, and Al particle size is $5\mu\text{m}$ and (b) ignition temperatures and combustion temperature from the curves of (a).

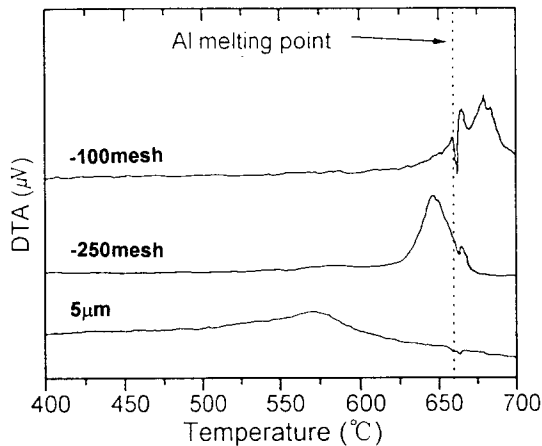
45at% Al의 조성과 유사하게 승온 속도가 증가함에 따라서 예비 반응 온도($T_{ig(1)}$)도 증가하였고, SHS 주 반응 점화 온도($T_{ig(2)}$)와 연소 온도(T_c)도 증가하였다. 그러나 45at%와는 달리 승온 속도가 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 인 경우에는 620°C 부근에서 완만한 흡열 피크가 나타나고 있고, $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 인 경우에는 660°C 부근에서 Al의 용융을 나타내는 약한 흡열 피크가 나타나는 것을 알 수가 있다.

이와 같이 승온 속도가 증가함에 따라서 반응 점화 온도 및 연소 온도가 증가하는 현상은 승온중에 반응 시간이 감소하여 Ti와 Al 분말간의 접촉점에서의 예비 반응량이 감소하

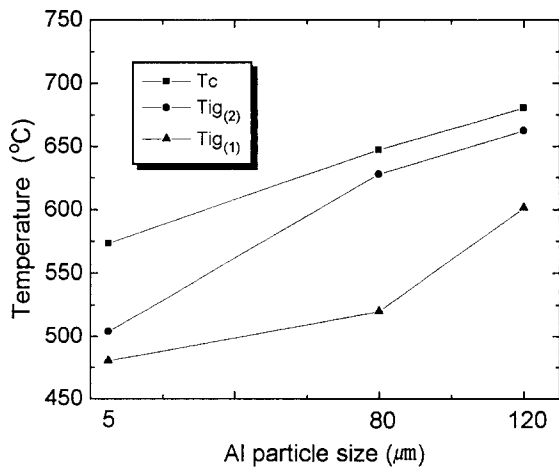
기 때문으로 생각된다. 즉 승온 속도가 증가할수록 예비 연소 반응에 의하여 생성되는 계면의 금속간 화합물의 양이 감소하고 반응열이 높은 주 SHS 반응이 발생시 확산 장애로 작용하는 계면 금속간 화합물의 두께가 얇게 될 것이다. 이에 따라 주 SHS 반응이 상대적으로 많은 분량 발생할 수 있어 연소 온도가 증가하는 것으로 생각된다.

2) 알루미늄 분말 입도의 영향

그림 5는 Ti-45at% Al 혼합 분말을 1°C/min의 승온 속도로 열시차 분석한 결과이다. Ti 분말은 -325mesh를 사용하였으며, Al분말은 평균 크기 5 μ m, -250mesh, -100mesh의 세



(a)



(b)

Fig. 5 (a) DTA of Ti-45at% Al powder compact heated at a rate 1°C/min with 5 μ m, -250mesh, -100mesh and (b) ignition temperatures and combustion temperature from the curves of (a).

가지로 변화시켰다. 5 μ m Al 분말을 사용한 경우에는 Ti와 Al간의 반응은 예비 점화 온도가 약 515°C 부근으로 측정되었고, SHS 주 반응은 535°C 부근에서 시작이 되어 연소 온도는 580°C 부근으로 측정되었다. 즉 이 경우에는 예비 반응 온도와 주 반응 온도가 모두 Al의 용융 온도이하로 측정되었다. 즉 이와 같이 분말의 크기가 미세하고 승온 속도가 낮은 경우에는 고상의 Al과 고상의 Ti간의 상호 확산에 의한 반응이 일어난다는 것을 알 수 있다.

알루미늄의 입도를 -250mesh로 증가시킨 경우에는 예비 반응 온도는 5 μ m의 경우와 유사하게 520°C로 측정되었으나, SHS 주 반응 온도는 630°C로 증가하였고 연소 온도는 641°C로 측정되었다. 특히 반응이 완료되고 난 후에는 알루미늄의 용융 온도 부근에서 흡열 피크가 발생하는 것으로 보아 미 반응된 알루미늄이 용융되는 것으로 생각된다. 알루미늄의 분말의 크기를 -100mesh로 증가시킨 경우에는, 600°C부근에서 예비 반응이 시작되었으나, 이 반응열에 의하여 알루미늄이 용융되고, 알루미늄이 용융된 후 660°C에서 SHS 주 반응이 개시되었다. 즉 알루미늄 분말의 크기를 증가시키에 따라서 SHS 주 반응이 고상Ti-고상Al간의 반응에서 고상 Ti-액상 Al간의 반응으로 천이되는 것을 알 수 있다.

이와 같이 알루미늄 분말의 입도가 감소함에 따라서 예비 반응 및 SHS 주 반응 온도가 감소하는 현상은 Ti-Al분말간의 접촉면적에 의하여 영향을 받는 것으로 생각된다. 즉 알루미늄 분말의 입도가 감소하면 Ti-Al분말간의 접촉면적이 증가하게 되고, 이에 따라서 저온에서부터 Ti와 Al간의 반응정도가 증가하게 될 것이다. 특히 알루미늄 분말의 크기가 5 μ m과 같이 미세한 경우에는 고상 Ti와 고상 Al간의 반응이 상당히 진행되어, 이들 계면에서 융점이 높은 금속간 화합물이 생성되는 것이다. 이 계면의 금속간 화합물은 반응이 지속적으로 진전되는 것을 방해하게 되어 주 SHS 반응의 정도를 감소시키게 되어 연소 온도가 580°C 부근으로 낮게 측정되는 것으로 생각된다. 이에 비하여 입도가 큰 경우에는 Ti와 Al이 계면에서 접촉하는 면적이 줄어들게되고 이에 따라서 저온에서 반응 정도도 감소하여 계면의 금속간 화합물 생성을 억

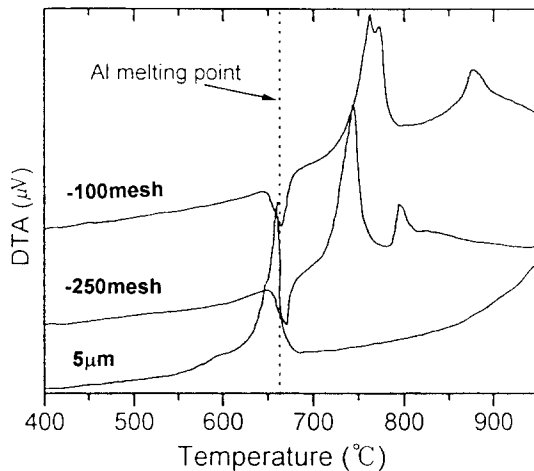
제하게 된다. 이에 따라서 주 SHS반응의 발생 정도가 증가하게 되고, 연소 온도도 증가하는 것으로 생각된다.

한편 열시차 분석시 승온 속도를 상승시키는 것은 승온중 반응 시간을 단축시키기 때문에 분말의 입도를 증가시키는 것과 유사한 영향을 반응거동에 미칠것으로 예상된다. 즉 승온 속도를 증가시키면, 시료가 가열되는 동안 생성되는 화합물의 양이 감소할 것이기 때문이다. 그림 6은 동일한 알루미늄 분말 입도를 가진 Ti-45at% Al 조성의 시편을 20°C/min의 승온 속도로 가열하면서 열 시차 분석한 실험 결과이다. 그림 6의 5 μ m 알루미늄 분말을 사

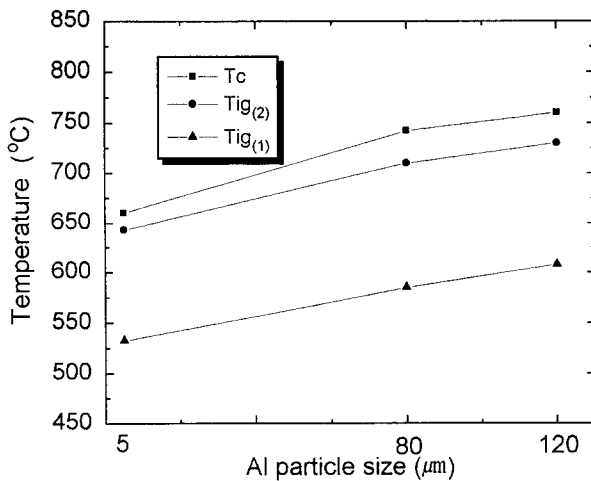
용한 경우에는 예비 반응 온도가 530°C이었고, 주 SHS 반응 온도는 645°C, 연소 온도는 659°C로 측정되었다. 앞에서 예상한 바와 같이 승온 속도가 1°C/min에서 20°C/min으로 증가함에 따라서 반응 온도 및 연소 온도가 100~120°C가량 증가하였는데, 이것은 승온 속도가 빠름에 따라 승온 도중에 고상 Ti-고상 Al간의 반응이 감소하여 이들 계면에 금속간 화합물의 생성 정도가 감소하였기 때문으로 생각된다.

알루미늄 분말의 입도를 -250mesh를 사용한 그림 6(b) 경우는 예비 반응 온도가 585°C이고 주 SHS 반응 온도는 알루미늄이 용융된 710°C로 측정되었다. 이 경우 연소 반응 온도는 743°C와 796°C의 2개의 발열 피크로 분리되어 관찰되었다. -100mesh 알루미늄 분말을 사용한 6(c)의 경우에도 예비 반응 온도가 610°C, 주 SHS 반응 점화 온도는 알루미늄의 용융 온도보다 높은 725°C로 증가하였고 연소 반응시에는 763.1°C, 774.1°C, 및 880.1°C의 3개 발열 피크가 관찰되었다. 결국 반응 온도 및 연소 반응 온도가 승온 속도를 증가시킴에 따라서 증가하는 것이 확인되었고, 연소 반응은 여러 단계를 거쳐 발생하는 것으로 생각된다. 이와 같이 반응 점화 온도 및 연소 반응 온도가 알루미늄의 입도 및 승온 속도에 영향을 많이 받는 것으로 관찰되었는데, 이것은 생성되는 화합물의 종류 및 양에도 영향을 미칠 것이 예상된다.

한편 위의 결과에서 보면 Ti-Al간의 SHS 주 반응은 단순히 알루미늄의 용융에 의하여 점화되는 것이 아니라 반응이 발생하기 위해서는 반응이 발생하기 위한 시간을 필요로 하는 것임을 알 수 있다. 즉 용융된 알루미늄이 Ti 분말에 젖게(wetting)되면 Ti-Al간의 접촉면적이 급격히 증가하게 될 것이다. 만약 연소 반응이 단순하게 접촉 면적과 화학 반응 속도에 의하여 율속된다면, 알루미늄의 용융과 더불어 급격한 연소 반응이 발생할 것으로 예상된다. 그러나 그림 5)에서 볼 수 있듯이 연소 반응은 알루미늄의 용융이 발생한 후에도 상당시간 지체한 후에 개시되는 것을 알 수 있다. 이것은 연소 반응이 개시되기 위해서는 어느정도의 시간이 필요하다는 것을 나타내는데, 이러한 잠복 시간은 알루미늄의 용



(a)



(b)

Fig. 6 (a) DTA of Ti-45at% Al powder compact heated at a rate 20°C/min with 5 μ m, -250mesh, -100mesh and (b) ignition temperatures and combustion temperature from the curves of (a).

용에 소요되는 시간, 알루미늄이 Ti 분말을 젖는데 소요되는 시간, 알루미늄이 기 생성된 금속간 화합물을 확산하여 반응하는데 필요한 시간등이 있을 것이다. 만약 잠복 시간이 알루미늄의 용융에 의하여 결정된다면, 열시차 분석시 온도는 알루미늄이 용융되는 동안 증가하지 않을 것이다. 또한 알루미늄이 기 생성된 금속간 화합물을 확산하기 위한 시간에 의하여 반응이 제어된다면, 예비 반응의 정도가 큰 미세한 분말에서 주 SHS 반응 점화 온도가 낮을 것이다. 이러한 점들을 살펴보면, 분말의 입도가 증가할 수록 주 SHS 반응 점화 온도가 증가하는 현상은 용융된 알루미늄이 Ti 분말을 젖는데 필요한 시간이 증가하기 때문으로 생각된다. 즉 알루미늄 분말의 입도가 증가하면, Ti와 알루미늄 분말간의 간격이 증가하게 되고, 용융된 알루미늄이 모세관 현상에 의하여 Ti 분말에 젖는데 필요한 시간이 증가하게 될 것이다. 이에 따라서 SHS 반응 점화 온도가 증가하는 것으로 생각된다.

3) 알루미늄 함량의 영향

성형체의 Al함량을 45at%에서 53at%로 증가시키어 반응 점화 온도 및 연소 온도에 미치는 영향을 살펴 보았다. 그림 7은 Al함량을 53at%로 증가시키고 1°C/min의 승온 속도로 하여 열 시차 분석한 결과이다(참조: 알루미늄의 함량이 45at%인 경우는 그림 5에 나타내었다). 그림 7중 5 μ m 크기의 알루미늄 분말을 사용한 경우에는 예비 반응 온도는 465°C, SHS주 반응 점화 온도는 553°C, 반응 연소 온도는 587°C로 측정되었다. 즉 알루미늄의 함량을 45at%에서 53at%로 증가시키에 따라서 반응 점화 온도 및 연소 온도가 증가하는 것을 알 수 있다. -250mesh 크기의 알루미늄 분말의 경우에도 45at%조성에서는 반응 점화 온도와 연소 온도가 알루미늄 용융 온도 이하로 측정되는 것에 비하여, SHS 주 반응 점화는 알루미늄이 용융된 후 발생하는 것을 알 수 있다. -100mesh 알루미늄 분말을 사용한 경우에서도 예비 반응 점화 온도가 587°C이고, SHS 주 반응 점화 온도가 676°C로 알루미늄 용융후에 관찰되었다. 이와 같이 반응 개시 온도가 Al함량에 따라 증가하는 현상은 Al 함량이 증가함에 따라 Al-Al 접촉 면적이 Al-Ti 접촉 면적에 비하여 상대적으로

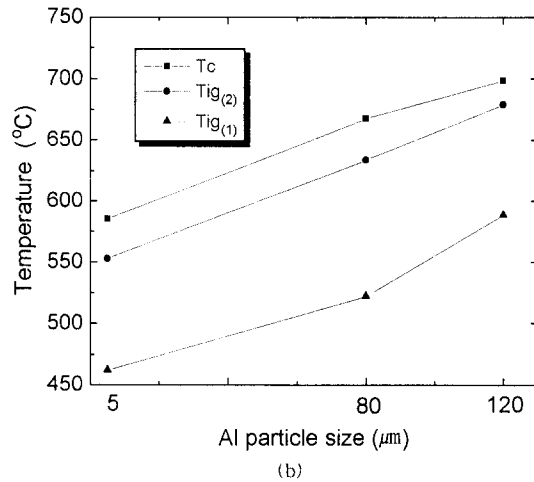
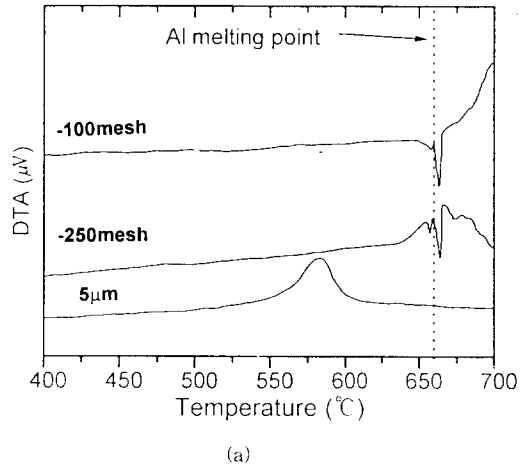


Fig. 7 (a) DTA of Ti-53at% Al powder compact heated at a rate 1°C/min with 5 μ m, -250mesh, -100mesh and (b) ignition temperatures and combustion temperature from the curves of (a).

로 증가하기 때문으로 생각된다.

그림 8은 Ti-53at% Al의 혼합 분말을 20°C/min의 승온 속도로 열시차 분석한 결과이다. 이 경우에도 5 μ m을 사용한 경우에 있어서는 반응 개시 온도가 45at% Al을 사용한 경우에는 (그림 6) SHS 주반응이 Al 용융 온도 이하에서 개시되는 것에 비하여, 53at%의 경우(그림 8)는 Al 용융점 이상에서 발생하는 것을 알 수 있다. -250mesh, -100mesh 크기의 알루미늄 분말을 사용한 경우에도 반응 개시 온도는 45at% Al 시료의 경우와 유사하게 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 입도가 충분히 커서 접촉 면적이 감소하여 SHS 주반응 이전

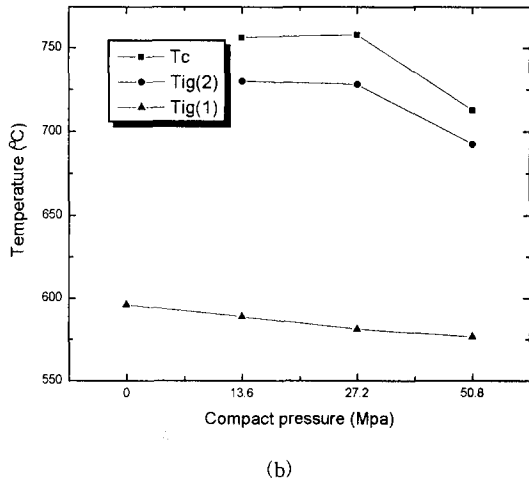
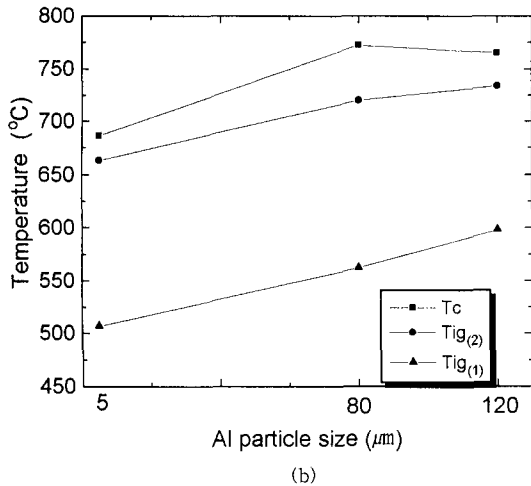
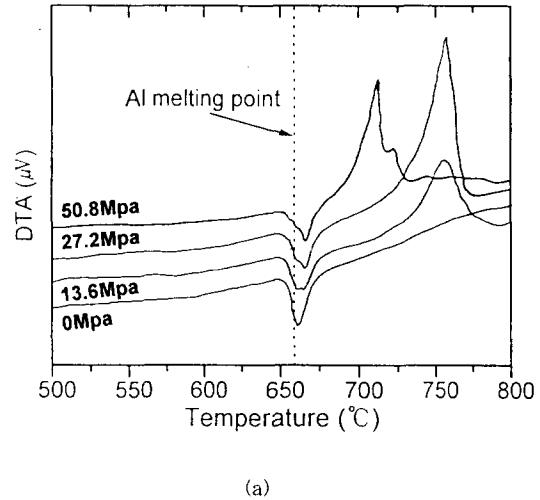
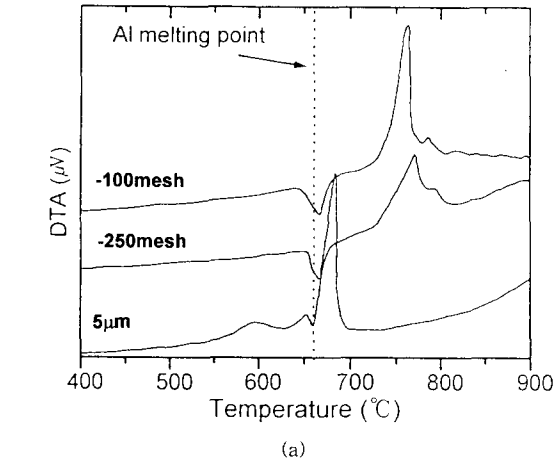


Fig. 8 (a) DTA of Ti-53at%Al powder compact heated at a rate 20°C/min with 5μm, -250mesh, -100mesh and (b) ignition temperatures and combustion temperature from the curves of (a).

Fig. 9 (a) DTA of Ti-50at%Al powder compact with different compact pressures and (b) ignition temperatures and combustion temperature from the curves of (a).

에 반응이 많이 발생하지 않기 때문으로 생각된다.

4) 성형 밀도에 따른 영향

성형체내에서의 Ti와 Al간의 접촉면적에 따른 상대적인 영향을 살펴보기 위하여 Ti-50at%Al조성으로 -100mesh Al을 사용하여 성형 압력을 0MPa, 13.6MPa(65% TD), 27.2Mpa(72% TD), 50.8Mpa(78% TD)로 변화시켜 압분체를 제조하였다. 그림 9는 승온 속도는 20°C/min로 하여 이들 시료에 대하여 열시차 분석한 결과이다. 압력을 가하지 않은 상태에서는 Al의 흡열 peak만 관찰이 되었고 주반응은 거의 관찰되지 않았다. 성형 압력을 증

가시킴에 따라 예비 반응 온도(Tig₍₁₎), SHS 주 반응 점화 온도(Tig₍₂₎)가 감소하고 연소 반응 온도(Tc)도 감소하는 것이 관찰되었다. 이와 같이 압분체의 성형 압력이 증가할수록 점화 온도가 감소하고 연소 온도가 감소하는 것은 Ti와 Al의 반응 접촉 면적이 증가하여 예비 연소에 의한 계면 금속간 화합물의 생성량이 증가하기 때문으로 생각된다.

이와 같은 열시차 분석 종합하여 보면, Al 입도가 증가할수록, 성형체의 압력이 감소할수록 Ti-Al간의 접촉 면적이 감소하여 예비 반응 점화 온도 및 SHS 주 반응 점화 온도가 증가하고 이에 따라서 연소 온도가 증가하는

것을 알 수 있다. 또한 승온 속도가 증가할수록 접촉 시간이 감소하게 되어, 예비 반응 점화 온도 및 SHS주 반응 점화 온도가 증가하고 연소 온도가 증가하는데 이러한 현상은 접촉 면적의 감소와 유사한 결과이다. 이와 같이 예비 반응 점화 온도에서 생성되는 금속간 화합물은 알루미늄의 확산에 대한 장애로 작용하게 되어 SHS 법으로 합성되는 최종 생성물의 종류, 양, 형태에 영향을 미치게 될 것이다.

3-2. 예비 반응 온도 Fig.11에서의 생성상

예비 연소 반응 개시 온도 부근에서 시료를 냉각시켜 XRD 분석을 실시한 결과, 반응정도가 미미하고 시료의 양이 적어서 생성상을 확인하기가 곤란하였다. 따라서 본 연구에서는 Ti-53at%Al(5 μ m)을 27Mpa 압력으로 냉간 성형한 시편을 반응을 촉진시키기 위하여 620 $^{\circ}$ C에서 2시간, 5시간 유지한 후 생성상을 X-ray 분석하였다. 그림 10(a)는 냉간 성형한 반응물의 X-ray결과로서, 순수 Al과 Ti의 peak만이 검출되었지만, 620 $^{\circ}$ C에서 2시간 유지한 시료(그림 10(b)) 및 5시간 유지한 시료

(그림 10(c))에서는 순수 Ti와 Al의 peak는 감소하고 TiAl₃ 금속간 화합물 peak가 점점 증가하는 것을 알 수가 있다. 결국 예비 연소 반응에서는 상태도상의 Ti₃Al, TiAl, TiAl₃ 중의 세가지 상중에서 TiAl₃가 주로 생성되는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 알루미늄의 함량을 45at%로 변호하여도 유사한 결과가 관찰되었다.

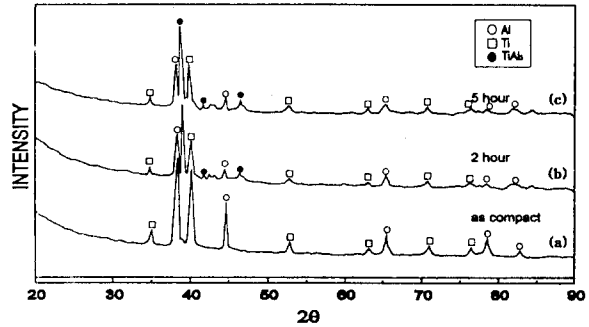
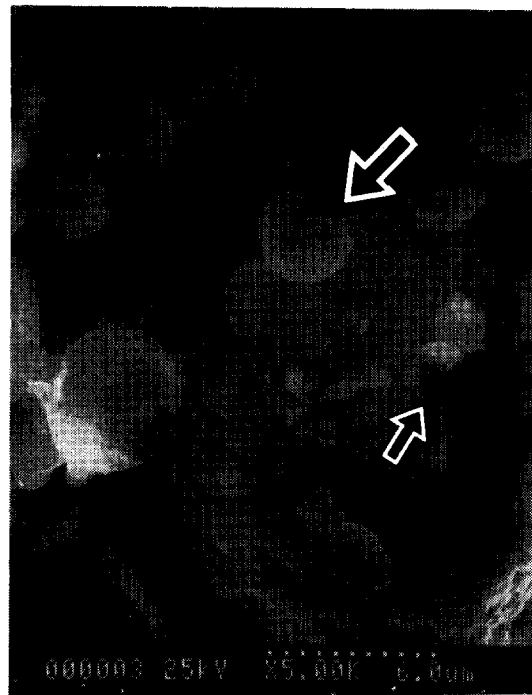


Fig. 10. XRD pattern of Ti-53at%Al heated at 620 $^{\circ}$ C for (a) as compact, (b) 2hours, and (c) 5hours.

사진 2는 620 $^{\circ}$ C에서 5시간 유지한 반응물의 광학 및 반응물 표면의 주사 전자 현미경



(a)



(b)

Photo. 2. The microstructures of TiAl₃ layer formed by heating at 620 $^{\circ}$ C for 5hour.

사진이다. 사진 2(a)에서 화살표에 나타난 것과 같이 Ti분말 사이의 Al 입자가 Ti쪽으로 확산하여 반응층을 형성한 것을 볼 수 있으며, Ti분말 외각 부분에 1~3 μ m 정도의 반응층이 형성된 것을 볼 수가 있다. 사진 2(b)는 시료의 과단면을 표면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 미반응된 구형의 Al 입자와 큰 화살표로 표시한 것과 같이 Ti 분말 표면으로 확산하여 구형의 Al 입자가 소멸된 듯한 형태를 보여주고 있다. 또한 작은 화살표로 표시한 것과 같이 Ti입자 표면에 Al이 일부분만 남아있는 투명한 알루미늄나 겹질이 붙어 있는 모습도 볼 수 있다. 이와같은 구형의 알루미늄나 겹질은 Ti 입자와 Al 입자사이의 접촉점에서 고상의 Al원자들이 접촉점을 통하여 Ti 내부로 확산해 들어감으로, 분말의 외부의 Al₂O₃가 잔존한 것으로 생각이 된다. 또한 반응전 Ti분말 표면은 비교적 매끄러운 상태이었으나, 반응 결과 이들 Ti 표면에는 구형의 반응물(TiAl₃)이 형성되어 있고, 일부분에는 표면 균열이 존재하였다.

한편 Ti-53at%Al 성형체를 620°C에서 2, 5시간 유지하여 고상 반응을 시킨후 온도를 800°C까지 상승시켜 SHS 합성방법중의 하나인 열폭발법으로 반응을 시켜 생성상을 X-ray회절 분석하였다(그림11). 분석 결과 예비 반응 과정에서 2~5 μ m 두께로 형성되었던 TiAl₃상은 나타나지 않고 TiAl상과 Ti₃Al상만이 관찰되었다. 이러한 실험 결과에 의하면, 예비 연소 반응시에는 TiAl₃가 생성되고, 연소 온도가 880°C이상의 온도에 도달하게 되면 TiAl₃상이 Ti등과 반응하여 TiAl, Ti₃Al상들을 형성하는 것으로 생각된다.

예비 연소 과정에서의 합성 과정은 Ti와 Al간의 확산쌍의 실험 조건과 유사한 조건인

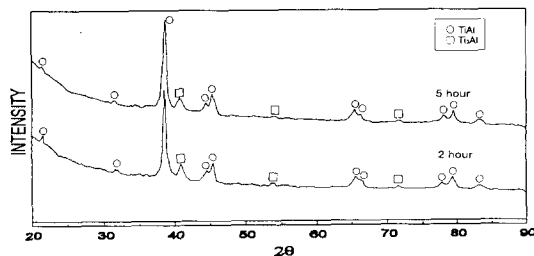


Fig. 11. XRD pattern of Ti-53at%Al heated at 620°C for 2, 5 hours followed by the reaction at 800°C.

데, Loo와 Rieck⁵⁾ 등은 Ti와 Al계면에서의 생성상에 대하여 Al의 조성과 소둔 온도에 따라 반응계면에서 생성되는 상들에 대한 연구 결과를 발표하였다. 이들의 연구 결과에 따르면 Ti와 Al의 계면 온도가 640°C이하에서는 Ti와 Al의 접합계면에서 TiAl₃상만을 형성한다고 보고하였다. 또한 이들은 α -Ti가 β -Ti로 상전이하는 880°C 이상의 온도에서는 Ti-TiAl₃ 접합 계면을 114시간 열처리한 결과가 계면 부근에는 Ti-Ti₃Al-TiAl-TiAl₂-TiAl₃상등 여러상이 형성되었으며 Ti₃Al상의 반응층이 증가하였다는 연구 결과를 보고하였다. 이들에 의하면 저온에서 TiAl₃이 주로 생성되는 것은 TiAl₃내의 확산속도 및 Ti내의 Al용해도로서 설명하고 있다. 즉 Ti입자 내에서의 Al과 TiAl₃내의 Al의 확산 속도를 계산한 결과(그림 12) TiAl₃내의 Al 확산 속도가 매우 빠르는데, 이것은 알루미늄이 TiAl₃의 입계 확산을 통하여 발생하기 때문으로 보고하였다⁶⁾. 한편 Ti-Al 상태도에 의하면 600°C 부근에서 Ti내에 Al의 용해도가 10at%정도인 반면에 Al내의 Ti용해도가 거의 없다. 따라서 Ti-Al이 접촉하는 경우 Ti내로 알루미늄이 확산하여 10% 용해도를 충족한 후 Ti₃Al을 형성하는데 걸리는 시간보다 확산이 거의 필요없는 TiAl₃가 먼저 생성될 것이다. 이렇게 생성된

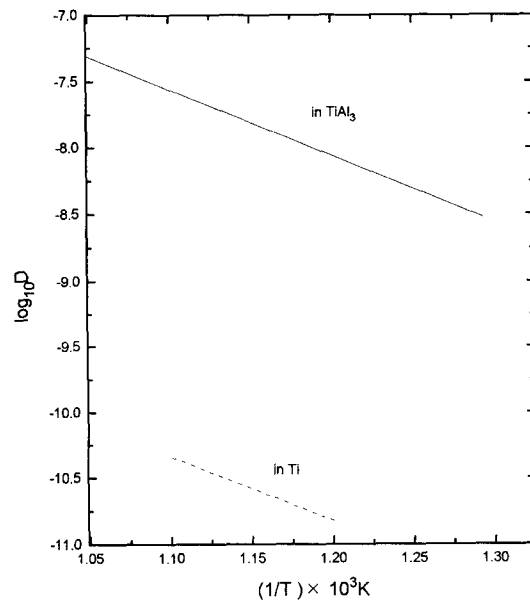
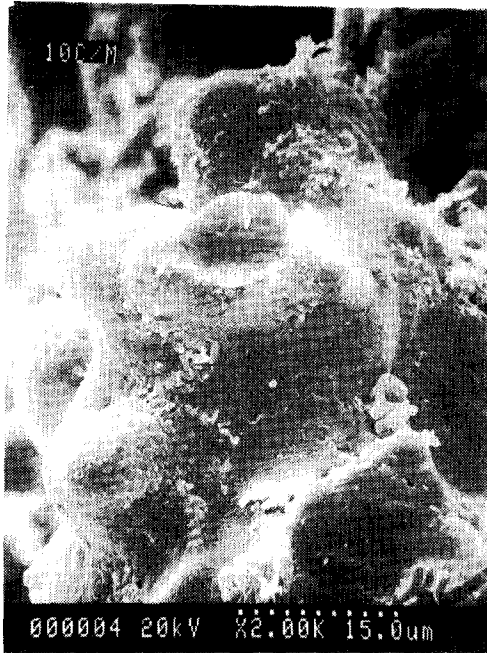


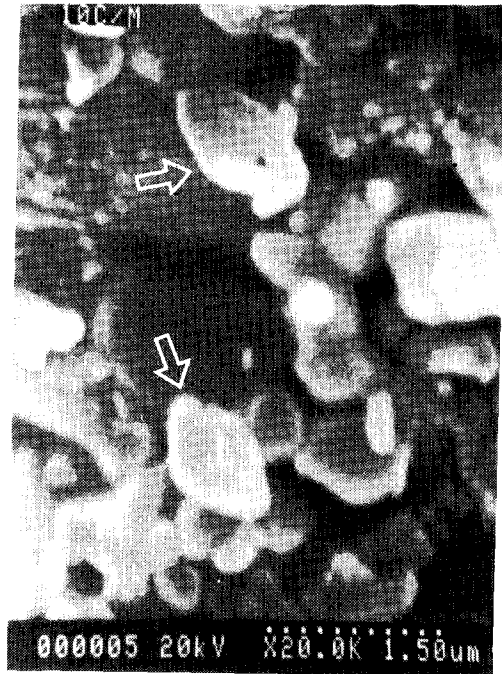
Fig. 12. Al diffusivities in TiAl₃ and Ti.

TiAl₃내에서 Al의 확산이 매우 빠르기 때문에, TiAl₃층이 지속적으로 성장한다는 것이다. 한편 반응 온도가 880°C 이상에서는 TiAl₃상 이외의 여타상이 관찰되는데 이것은 Ti β상내에

서는 알루미늄의 확산 계수가 증가하기 때문으로 설명되어지고 있다. 즉 알루미늄의 확산 계수가 Ti내에서 증가하기 때문에 알루미늄 용해도 이상으로 과포화되어 TiAl, Ti₃Al 상등



(a)



(b)



(c)



(d)

Photo. 3. SEM micrographs of Ti-53at%Al reactant surface at heating rate (a)(b) 10°C/min (c)(d) 90°C/min.

이 생성되는 것으로 설명되어지고 있다. 그러나 본 SHS 반응의 경우에는 TiAl, Ti₃Al 상이 주로 관찰되고 예비 반응과정에서 생성된 TiAl₃상이 관찰되지 않는 것은 연소 온도가 높기 때문에, 예비 연소 반응에서 형성된 TiAl₃가 미반응 Ti등과 반응하여 TiAl₃가 분해되고 열역학적으로 좀더 안정한 TiAl, Ti₃Al 상등이 생성되는 것으로 생각된다.

사진 3은 Ti-53at%Al 조성을 승온속도 10°C/min, 90°C/min로 하여서 반응시켜 제조한 반응물의 표면((a), (c)) 및 이들 부분을 확대한 ((b), (d)) SEM 사진이다. 승온 속도가 10°C/min인 경우에는 사진 3(b)에서와 같이 화살표로 표시한 1.5μm이하의 생성상이 분말 표면에 생성되어 있는것을 볼 수가 있다. 이들 상의 형태를 관찰하여 보면 둥근 형태 또는 모서리가 둥근 형태의 TiAl₃상들이 관찰되는데, 이것은 예비 연소 반응에 의하여 생성된 TiAl₃상들이, 높은 연소 온도로 인하여 Ti와 반응을 하여 TiAl상등으로 분해하여 반응물 표면에 존재하는 것으로 생각된다. 승온 속도가 90°C/min인 경우의 3(c)에서는 승온 속도가 10°C/min인 반응물의 표면과는 달리 예비 연소 과정에서 생성된 TiAl₃상의 양이 아주 적으며 표면이 매끄럽게 형성된것을 관찰할 수가 있다. 또한 반응물의 표면을 확대한 사진 3(d)에서 볼 수 있듯이 반응물의 표면은 Ti₃Al/TiAl의 lamellar 구조와 유사한 층상 구조로 형성되어 있는것을 볼 수가 있다. 이러한 결과는 TiAl₃상과 미반응 Ti와 반응하는 것을 간접적으로 나타내는 실험 결과라 하겠다.

4. 결 론

1. 열분석 실험 결과 Ti-Al간의 반응은 예비 반응 점화 단계와 SHS주 반응 점화 단계로 구분할 수 있는데, Al의 분말 크기와 승온 속도가 증가함에 따라서 점화 온도가 증가하였다.
2. 열분석 실험 결과 성형 밀도가 증가함에 따라 접촉 면적이 감소하여 반응 점화 온도가 감소하였다.
3. X-ray 분석 결과 Ti-Al 고온 자전 반응중 예비 점화 단계에서는 Ti와 Al의 계면에서

TiAl₃가 주요 생성상으로 관찰되었다.

4. 예비 점화 단계에서 주 반응 생성물인 TiAl₃는 Al내의 Ti가 용해도가 작고 TiAl₃내에서 Al의 확산 계수가 크기 때문에 생성되는 것으로 생각된다.
5. X-ray분석 결과 SHS 주 반응후의 생성물은 TiAl과 Ti₃Al상으로 관찰되었다.
6. SHS 주 반응에서는 TiAl과 Ti₃Al이 관찰되는 것은 Ti내의 알루미늄 확산 계수가 증가하고, 예비 반응 단계에서 생성된 TiAl₃이 미반응된 Ti와 반응하여 대부분 분해하는 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 1994년 홍익 대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. H.C. Yi and J.J Moore, "Self-propagating High-temperature(combustion) Synthesis (SHS) of powder-compacted materials", J. Materials Science, 25 (1990), pp. 1159-1168.
2. James W. McCauley, "An historical and technical perspective on SHS", Ceram. Eng., Sci, Proc, 11 [9-10], 1990, pp. 1137-1181.
3. A.P. Hardt, P.V. Phung, Combust. Flame, 21 77 (1973).
4. Jc. Rawers, W.R. Wrzesinski, "Reaction-sintered hot-pressed TiAl" J. Materials science 27 (1992) 2877-2886.
5. F.J.J. van Loo and G.D. Rieck, "Diffusion in the Titanium-Aluminium System-II. Interdiffusion in the Composition Range between 25 and 100at% Ti", Acta Met., 21 (1973), pp. 73-84.
6. F.J.J. van Loo and G.D. Rieck, "Diffusion in the Titanium-Aluminium System-I. Interdiffusion Between Solid Al and Ti, Ti-Al alloys," Acta Met., 21(1973), pp. 61-71.