

용융 Si 침윤에 의한 Ti_3SiC_2 의 합성

이승석 · 박상환 · 임병선 · 권혁보* · 정윤중**

한국과학기술연구원 복합기능세라믹스 연구센터

*경남대학교 신소재 공학부

**명지대학교 공과대학 무기재료공학과

(2000년 10월 18일 접수)

The Synthesis of Ti_3SiC_2 by Si Melt Infiltration

Seung-Seok Lee, Sang-Whan Park, Byoung-Sun Lim, Hyok-Bo Kwon* and Yun-Joong Chung**

Multi-functional Ceramics Research Center, KIST, Seoul, 136-791, Korea

Dept. Materials Sci. & Eng. Kyungnam Univ., Masan, 631-701, Korea

**Dept. of Inog. Mater. Eng., Myong-ji Univ., young-in, 449-728, Korea

(Received October 18, 2000)

초 록

Ti 및 C 입자로 이루어진 다공질 성형체에 용융 Si의 침윤 및 반응으로 새로운 Ti_3SiC_2 합성공정이 개발되었다. 용융 Si 침윤에 의한 Ti_3SiC_2 합성공정에서는 이제까지 연구된 합성방법 보다 넓은 조성 범위에서 Ti_3SiC_2 의 합성이 이루어졌다. 용융 Si을 활성 매질로 사용한 Ti_3SiC_2 의 합성에서는 성형체 조성, 원료 입자 크기 및 침윤되는 용융 Si의 양에 따라 합성되는 상 및 각 합성상의 양이 다르게 나타났다. Ti : Si : C=3 : 1 : 6 조성을 제외한 모든 조성의 시편에서 Ti_3SiC_2 상이 합성되었으며, 일부 조성을 제외한 모든 조성의 시편에서 Ti_3SiC_2 , TiC 및 SiC가 함께 합성되었다. 작은 Ti 입자로 이루어진 성형체를 사용하여 합성한 시편에서 Ti_3SiC_2 상의 합성이 용이하게 이루어졌으며, 성형체 조성 및 침윤되는 Si의 양이 화학양론적으로 Ti_3SiC_2 에 근접한 조성을 갖는 시편에서 Ti_3SiC_2 를 높은 수율로 합성할 수 있었다.

ABSTRACT

A new synthesis process for Ti_3SiC_2 was developed using Si melt infiltration process into the porous preform consisting of Ti and C powder. It was found that the newly developed synthesis process provided the wide range of composition for the synthesis of Ti_3SiC_2 phase. The synthesized phase using Si melt infiltration process was closely affected by the starting composition and particle size in preform as well as the amounts of Si infiltrated. Ti_3SiC_2 phase was synthesized in the presence of TiC and SiC as minor phases in every specimen with composition employed in this experiment except the specimen with composition of Ti : Si : C = 3 : 1 : 6. Ti_3SiC_2 phase was synthesized more properly using preform consisting of small Ti particles. The synthesis yield of Ti_3SiC_2 was increased in the specimen with composition close to the stoichiometric Ti_3SiC_2 .

Key words : Ti_3SiC_2 , Synthesis, Si melt infiltration

1. 서 론

Ti_3SiC_2 소재는 TiH_2 , Si, graphite를 출발 원료로 하여 2000°C에서 화학 반응법에 의해 처음 합성되었다.¹⁾ 이제까지 알려진 Ti_3SiC_2 소재의 특성은 열전도도가 $10 \times 10^{-10} C^{-1}$, 전기전도도 $4.5 \times 10^6 \Omega^{-1} m^{-1}$ 로서 Ti 금속 보다 우수하고, 열충격 저항성이 높으며^{2,3)} 상온에서도 ductility 특성 및 우수한 기계 가공성 등 금속 재료와 같은 특성과 3000°C 이상의 높은 용점 및 우수한 내산화 특성과 같은 세라믹스 재료로서의 우수한 특성을 함께 갖는 것으로 알려져 있다.³⁻⁵⁾ Ti_3SiC_2 소재 합성 방법은 CVD(Chemical vapor deposition) 법,¹⁾ 그 밖에 hot pressing,³⁾ self-propagating high temperature synthesis(SHS),⁶⁾ arc-melting,⁷⁾ solid-state reaction⁸⁾

등과 같은 합성법이 연구 개발되었다. 기존의 합성 방법으로 합성된 Ti_3SiC_2 는 대부분 Ti_3SiC_2 와 함께 TiC, SiC 등과 같은 탄화물과 Ti_5Si_3 , $TiSi_2$ 와 같은 silicides가 존재하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 최근에 개발된 NaF를 이용한 solid-liquid 합성법은 1200-1300°C 범위에서 Ti_3SiC_2 를 합성한 후 HF, $(NH_4)_2SO_4$, H_2SO_4 를 사용하여 $TiSi_2$, TiC 등을 제거하는 후처리 공정을 거쳐 비교적 순도 높은 Ti_3SiC_2 를 합성할 수 있는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 이제까지 개발된 합성방법은 높은 순도의 Ti_3SiC_2 를 합성하기 어려우며, hot pressing²⁾ 방법을 제외한 합성법은 합성공정 후에 제품화를 위하여 분말 처리공정, 성형공정 및 소결공정 또는 용융 금속 침윤 공정이 요구된다.

본 연구에서는 Ti, graphite 분말 및 반응 활성 매질로

용융 Si를 사용하여 기존 합성방법의 단점을 보완하여 비교적 낮은 온도에서 짧은 시간내에 높은 순도의 Ti₃SiC₂를 합성할 수 있는 새로운 Ti₃SiC₂ 합성공정을 개발하기 위한 연구를 수행하였다. 또한, Ti₃SiC₂ 합성 후 성형체의 형상을 그대로 유지할수 있도록 Ti 및 graphite 분말로 이루어진 성형체에 용융 Si 침윤공정으로 Ti₃SiC₂ 합성하였으며, 성형체내 Ti 및 graphite 조성 및 활성화 매질로 사용된 용융 Si의 침윤 양이 Ti₃SiC₂ 반응 합성 공정에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

2. 실험방법

출발원료로서 사용된 Ti 분말(Sumitomo Sitix Co.)은 평균입자 크기가 40 μm 및 10 μm인 두 가지 종류를 사용하였으며 graphite 분말은 99.5%이상 결정성을 갖고 평균입자 크기가 10 μm인 SGP-10(SEC, Japan) graphite를 사용하였다. Si은 반도체용 고순도 Si(순도 > 99.999%)을 사용하였다. 본 실험에 사용된 출발 성형체 원료의 조성 및 종류와 활성화 매질로서 침윤되는 Si 조성은 Table 1에서 보여주는 것과 같다.

Ti 분말과 graphite 분말을 유발과 막자를 사용하여 30분 동안 혼합한 후 12×25 mm 사각 몰드를 사용하여 5 kN의 압력으로 일축가압 성형하였다. 성형체내 기공율은 40±3% 범위내였으며, 성형체의 기공율은 원료조성에 따라 크

Table 1. Composition of Preform and Si Melt Infiltrated as an Active Medium Used in This Experiment

Composition (mol %)	Ti powder size used
Ti:Si:C = 3:5:2.5	40 μm,
Ti:Si:C = 3:3.75:2.5	40 μm:10 μm = 7:3(wt.%)
Ti:Si:C = 3:2:2	40 μm,
Ti:Si:C = 3:1.4:2	40 μm:10 μm = 7:3 (wt.%)
Ti:Si:C = 3:1:2	40 μm, 10 μm
Ti:Si:C = 3:1:4	
Ti:Si:C = 3:1:6	

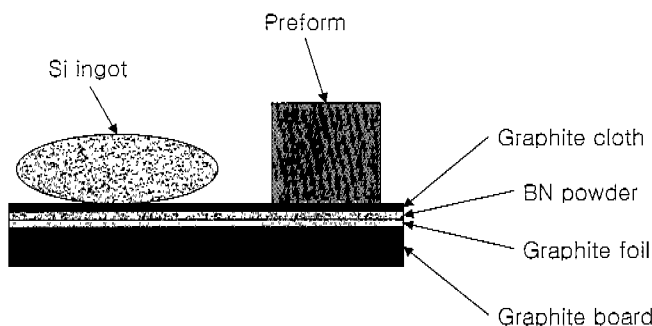


Fig. 1. Schematic of the experimental set-up for the synthesis process of Ti₃SiC₂ using Si melt infiltration process.

게 다르게 나타나지 않았다. Fig. 1은 Ti 및 graphite 분말로 제조된 성형체에 활성화 매질로서 용융 Si를 침윤시키기 위한 experimental set-up을 보여주며, 성형체와 Si ingot를 carbon cloth에 위치시켜 vacuum graphite furnace 내 hot-zone에 위치시켰다. Si의 용융점 이상의 온도에서 graphite foil과 반응하는 것을 최소화시키기 위하여 graphite foil위에 BN을 도포하여 사용하였다. Carbon cloth 위의 Si은 용융점 이상의 온도에서 carbon cloth를 따라 성형체내에 활성화 침윤되며, 반응합성 공정 시 사용된 Si의 양은 목표 출발 원료 조성에서 필요한 Si의 양과 carbon cloth에 침윤되는 양 및 Si이 증발되는 양을 고려하여 결정하였다.

용융 Si이 carbon cloth를 통하여 Ti-C 조성의 시편으로 활성화 침윤되어 합성 반응이 일어남에 따라 고온에서 Si이 증발되는 양과 carbon cloth에 들어가는 Si의 양이 항상 일정하지 않기 때문에 합성반응 후 시편내의 Si/C 비는 실제 목표한 것과 다르게 나타날 수 있지만, 충분한 실험을 통해 합성반응후의 무게변화를 계산하여 침윤되는 Si의 양을 결정하였다.

용융 Si 활성화 매질을 이용한 합성반응은 10⁻¹ torr, 1550 °C 온도에서 30분간 이루어졌으며, 반응 합성 시 승온 속도는 10°C/min 이었으며, 냉각속도는 20°C/min 이었다. 합성반응이 완료된 일부 시편은 quartz tube에 진공 sealing 한 후 승온 속도 10°C/min으로 1200°C까지 가열한 후 20시간 열처리하였으며, 열처리 후 로냉하였다. 반응 합성 공정 및 진공 열처리 후 XRD를 사용하여 합성된 상을 조사하였으며, 반응 합성된 시편을 polishing 한 후 EPMA를 이용하여 합성된 상의 원소분석을 수행하였다. 또한 20% HF용액에 약 20초간 etching 한 면을 전자주사현미경(SEM)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 입자 크기가 40 μm와 10 μm인 Ti 분말을 7 : 3 으로 혼합하여 제조한 성형체에 침윤되는 Si의 양을 증가시키며 반응 합성한 시편의 X-ray diffraction(XRD) pattern을 보여준다. Ti : Si : C=3 : 1.4 : 2 조성을 갖는 시편에서는 Ti₃SiC₂ 상만이 주요 반응 형성물로 관찰되었으며, Si/C 조성비가 1 이상인 시편에서는 Ti₃SiC₂ 이외에 주요 반응물로 TiC가 형성되었다. Si의 양이 가장 많은 조성인 Ti : Si : C=3 : 5 : 2.5 조성을 갖는 시편에서는 minor phase로 SiC가 형성되었다. 따라서, 용융 Si를 사용한 Ti₃SiC₂ 상의 합성 반응 공정에서 Ti₃SiC₂ 상 형성에 요구되는 화학 양론적 Si 양보다 Si를 증가시킨 조성에서도 Ti₃SiC₂ 상이 형성되는 것을 알 수 있었으며, Si/C의 비가 2 이상인 경우 SiC가 형성되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 용융 Si를 활성화 매질로 사용하여 합성된 Ti : Si : C=3 : 1.4 : 2 인 조성 시편의 back-scattered electron 미

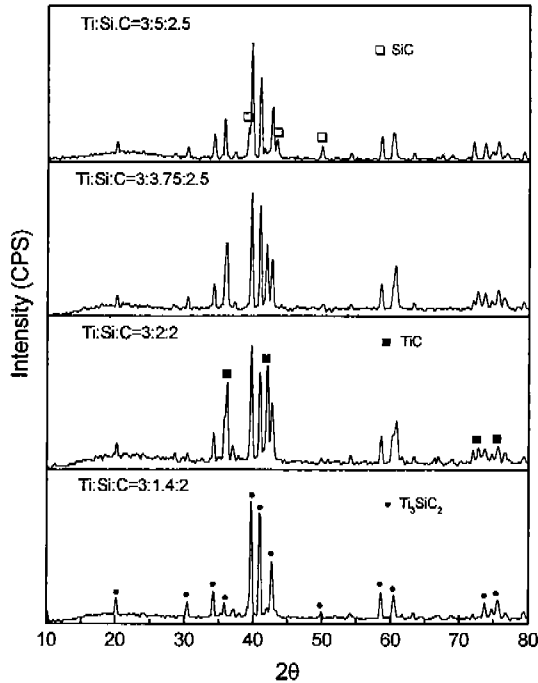


Fig. 2. XRD patterns of Ti-Si-C specimen synthesized using Si melt infiltration process using Si melt. (Ti powder: $40 \mu\text{m} : 10 \mu\text{m} = 7 : 3$).

세구조 및 WDS 정성 분석 결과를 보여준다. 반응 합성된 시편의 미세구조는 뚜렷하게 구분되어 나타나지는 않았으나, 회색 부분(A), 흰색 부분(B) 및 검은색 부분(C) 등의 세가지 상으로 구분할 수 있다. A 부분은 정량분석 결과 화학양론적으로 Ti_3SiC_2 와 일치하였으나, B 및 C 부분에서는 Si rich Ti-Si-C 상이 형성되는 것으로 관찰되었다. B 및 C 부분에서 Si rich Ti-Si-C 상의 형성은 짧은 반응시간으로 침윤된 미반응 Si의 영향 또는 불안정한 Ti_3SiC_2 상의 형성에 따른 것으로 생각되며, 형성되는 상 또는 잔류하는 Si의 양이 상대적으로 매우 적기 때문에 XRD 결과에 관찰되지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 평균 입경이 $40 \mu\text{m}$ 인 Ti 분말만을 사용하여 제조한 Ti-C의 성형체에서 Ti : C의 조성이 3 : 2 및 3 : 2.5 인 시편에 침윤되는 Si의 양을 증가시키며 반응 합성시킨 시편의 XRD pattern을 보여준다. 입자 크기가 $40 \mu\text{m}$ 와 $10 \mu\text{m}$ 인 Ti 분말을 7 : 3 비로 혼합하여 제조한 성형체를 사용하여 합성시킨 시편과는 달리 Ti : Si : C의 조성이 3 : 1.4 : 2인 시편에서 Ti_3SiC_2 및 TiC 상이 주요 반응 생성물로 관찰되었으며, 침윤되는 Si의 양이 증가될수록 TiC의 생성량은 증가되었다. Ti : C=3 : 2.5 조성을 갖는 성형체를 사용하여 합성된 시편에서는 침윤되는 Si의 양이 증가할수록 SiC상이 주요 반응 생성물로 Ti_3SiC_2 , TiC와 함께 합성되었다. 성형체에 사용된 Ti 분말의 평균 입경의 증가로 인한 Ti 분말 표면적 감소에 의해 Ti의 반응 활성도가 낮아지기 때문에 용융 Si 침윤에 의한 합성반응 초기에

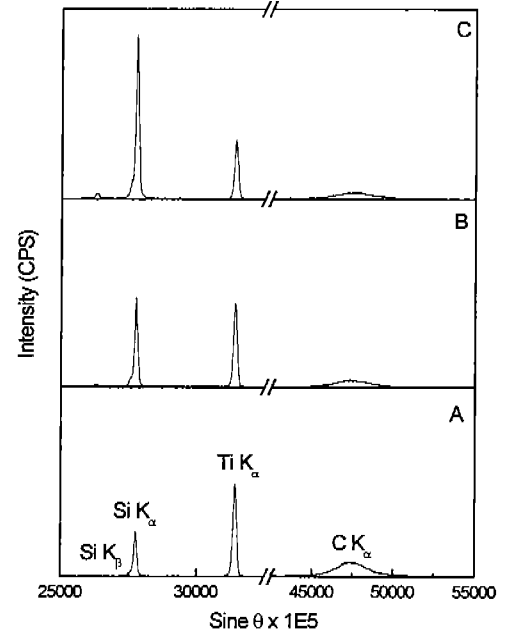
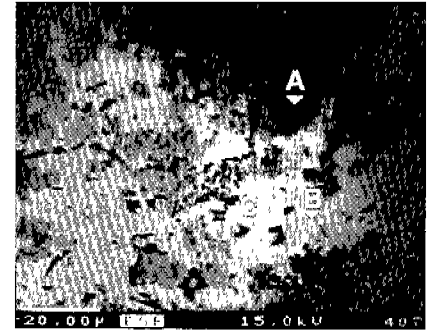


Fig. 3. Backscattered electron image and WDS analysis of Ti:Si:C=3:1.4:2 composition specimen synthesized by Si melt infiltration process.

SiC의 합성이 유리하게 되며, Ti와 Si 사이에서의 반응이 감소되어 추가적인 C와의 반응에 의한 Ti_3SiC_2 합성반응이 감소되는 것으로 생각된다. 또한, Si 및 C의 양이 증가될수록 용융 Si 침윤 초기에서 SiC의 합성이 우선적으로 이루어지는 것으로 생각된다. Fig. 5는 출발 원료로 평균 입경이 $40 \mu\text{m}$ 인 Ti 분말을 사용하고 Ti : Si : C 조성비가 3 : 3.75 : 2.5인 시편의 back-scattered electron image를 보여준다. Ti : Si : C=3 : 3.75 : 2.5 조성인 시편의 미세구조에서는 회색으로 나타나는 Ti_3SiC_2 상과 검은색으로 보이는 SiC상이 흰색의 잔류 Si과 같이 관찰되었으며, WDS 정성 분석 결과와 X-ray 회절 분석 결과와 일치하였다. Fig. 6은 $40 \mu\text{m}$ Ti 분말 또는 $10 \mu\text{m}$ Ti 분말만을 사용한 성형체를 사용한 시편에서 침윤되는 Si의 양을 고정하고 C의 양을 증가시키며 반응 합성한 시편의 XRD pattern을 보여준다. Ti : Si : C=3 : 1 : 4인 조성에서는 Ti_3SiC_2 가 주요 반응 생성물로 TiC 및 SiC가 형성되었으나, Ti : Si : C=3 : 1 : 6인 조성의 시편에서는 Ti_3SiC_2 가 형성되지

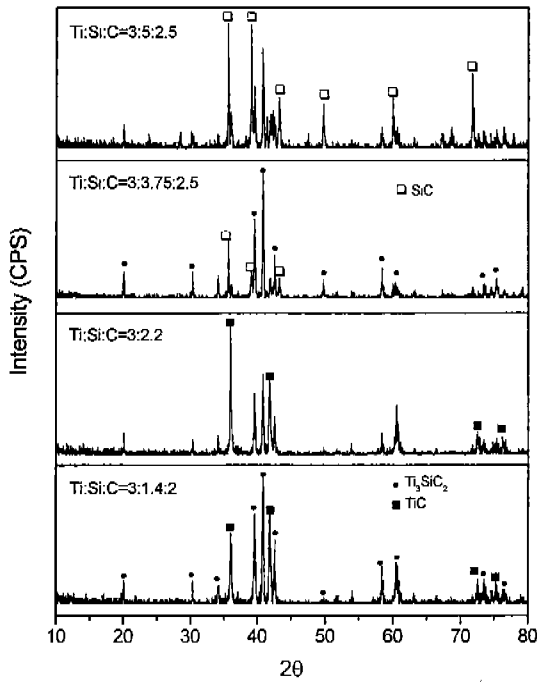


Fig. 4. XRD patterns of Ti-Si-C specimen synthesized by an active medium process using Si melt. (Size of Ti powder : 40 μm only).

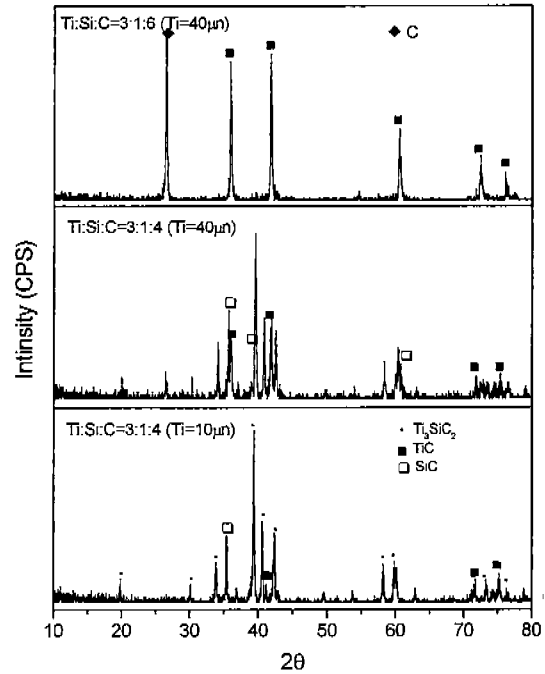


Fig. 6. XRD patterns of Ti-Si-C specimen synthesized using Si melt infiltration process.

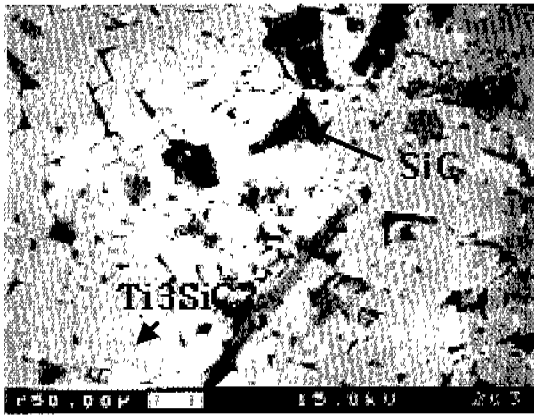


Fig. 5. Backscattered electron image of Ti:Si:C =3:3.75:2 specimen synthesized using Si melt infiltration process.

않고 TiC만이 미반응 graphite 상과 같이 관찰되었다. 또한, 40 μm 크기의 Ti 분말을 사용한 시편의 XRD pattern은 10 μm Ti 분말을 사용한 시편과 비교하여 합성된 TiC와 SiC의 양이 증가하였다. Fig. 7은 Ti : Si : C의 조성이 3 : 1.4 : 2, 3 : 2 : 2, 3 : 3.75 : 2인 시편을 1200°C에서 20시간동안 진공 열처리한 시편의 XRD pattern을 보여주며, 열처리 후 TiC의 분율이 감소되는 것을 관찰 할 수 있었다. 진공에서 열처리하는 시편내의 추가 반응을 가능하게 하여 Ti_3SiC_2 상의 합성이 일어나는 것으로 생각되며, 열처리 시 Si의 증발에 따른 Ti_3SiC_2 상의 분해 반응은 일어나지 않았다. Table 2는 출발 성형체의 조성 및 성형체에 사용된

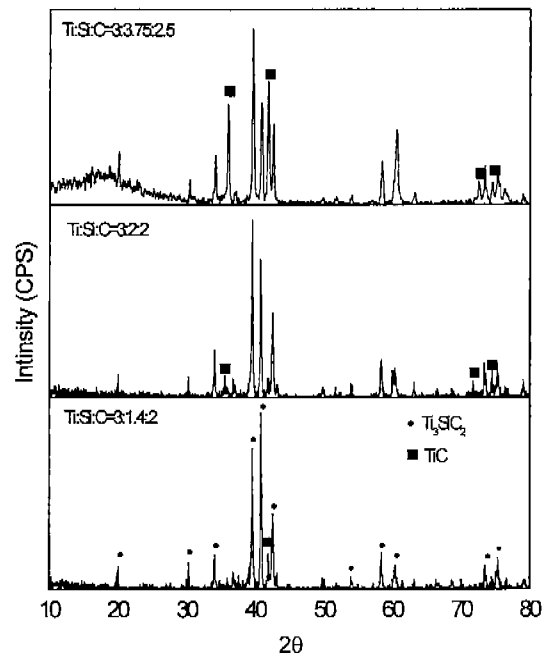


Fig. 7. XRD patterns of Ti-Si-C specimen synthesized by an active medium process using Si melt after heat treatment at 1200°C for 20 h. (Ti powder : 40 μm : 10 μm = 7 : 3).

Ti 분말의 평균 입자크기에 따른 XRD 분석 결과를 요약하여 보여준다.

용융 Si를 활성 매질로 사용한 반응공정에 사용된 성형체 내에는 carbon source로서 graphite가 첨가되어 있기 때문에

Table 2. Crystalline Phase in Ti-Si-C and Specimen Synthesized Using Si Melt Active Medium

composition	Ti powder size	XRD (intensity in order)
Ti:Si:C = 3:1.4:2	40 μm :10 μm = 7:3	Ti ₃ SiC ₂
Ti:Si:C = 3:2:2		Ti ₃ SiC ₂ , TiC
Ti:Si:C = 3:3.75:2.5		Ti ₃ SiC ₂ , TiC
Ti:Si:C = 3:5:2.5		Ti ₃ SiC ₂ , SiC, TiC
Ti:Si:C = 3:1.4:2	40 μm	Ti ₃ SiC ₂ , TiC
Ti:Si:C = 3:2:2		TiC, Ti ₃ SiC ₂
Ti:Si:C = 3:3.75:2.5		Ti ₃ SiC ₂ SiC, TiC
Ti:Si:C = 3:5:2.5		SiC, Ti ₃ SiC ₂ , TiC
Ti:Si:C = 3:1:2	40 μm	Ti ₃ SiC ₂ SiC, TiC
Ti:Si:C = 3:1:4	40 μm , 10 μm	Ti ₃ SiC ₂ , SiC, TiC
Ti:Si:C = 3:1:6	40 μm	C, TiC

carbon cloth를 따라 이동된 용융 Si이 성형체내 카본에 의해 활성화 침윤되며, 침윤된 Si과 graphite의 발열반응에 의해 성형체내에 국부적으로 2000°C 이상의 온도가 유지된다고 알려져 있다.^{10,11)} 따라서, 용융 Si을 활성 매질로 사용한 반응공정에서는 용융 Si의 침윤과 동시에 반응 전단에서는 Ti을 용해시킬 수 있을 정도로 온도가 충분히 높을 것으로 생각되며, arc-melting 방법에서와 같이 짧은 시간에 Ti₃SiC₂의 합성이 가능한 것으로 생각된다. 본 연구 결과로부터 용융 Si과 graphite의 반응시 SiC 안정상이 우선적으로 형성되지 않고 Si melt 내에 carbon이 dissolution 되어 Si-C pair를 형성하게 되며¹¹⁾ 이에 따른 발열반응에 의해 용해된 Ti과의 반응으로 Ti₃SiC₂를 형성하는 것으로 생각된다. 시편 조성에서 Ti/C 비 및 Si/C의 비가 같이 낮아지면 Si와 C와의 반응열의 감소로 Ti의 dissolution이 낮아지게 되어 TiC 반응이 우선적으로 일어나, 시편 내 Ti₃SiC₂의 합성이 충분히 이루어지지 않게 되는 것으로 생각된다. 또한, 시편 조성내 Si 및 C 함량이 높은 조성의 시편에서는 용융 Si과 graphite의 반응열이 충분함에 따라 Si-C상과 용해된 Ti과의 반응으로 Ti₃SiC₂가 우선적으로 합성되며, 잉여 Si 및 graphite에 의해 SiC가 합성되는 것으로 생각된다. 따라서, 용융 Si 활성 매질을 이용한 Ti₃SiC₂ 반응 합성 공정에서는 반응 합성시 생성 자유 에너지가 낮은 TiC 및 SiC의 선택적 합성반응을 억제하여야 Ti₃SiC₂의 합성이 활성화되는 것으로 생각되며, 그를 위해 Ti 및 카본 입자의 크기 조절 및 조성내 Ti/C 및 Si/C 비율의 제어가 요구된다.

4. 결 론

본 연구에서는 용융 Si을 활성 매질로 사용하여 Ti 및 C

입자로 이루어진 성형체에 용융 Si의 침윤 및 반응으로 새로운 Ti₃SiC₂ 합성공정이 개발되었으며, Ti₃SiC₂ 합성반응이 이제까지 연구된 합성방법 보다 넓은 조성범위에서 이루어졌다. 용융 Si을 활성 매질로 사용한 Ti₃SiC₂의 합성 방법에서는 출발 성형체 조성, 출발 원료 입자 크기의 변화 및 침윤되는 용융 Si의 양에 따라 합성되는 상이 다르게 나타났다. Ti : Si : C=3 : 1 : 6 조성을 제외한 모든 조성의 시편에서 Ti₃SiC₂ 상이 합성되었으며, 일부 조성을 제외한 모든 조성에서 Ti₃SiC₂, TiC 및 SiC가 함께 합성되었다. 작은 Ti 입자로 이루어진 성형체를 사용하여 합성한 시편에서 Ti₃SiC₂ 상의 합성이 더 용이하게 이루어졌으며, 성형체 조성 및 침윤되는 Si의 양이 화학양론적으로 Ti₃SiC₂에 근접한 조성을 갖는 시편에서 높은 순도의 Ti₃SiC₂의 합성을 이룰 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(1999-2-301-014-3) 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

1. W. Jeitschko, H. Nowotny, *Monatsh Chem.*, **98**, 329-337 (1967).
2. T. E. Raghy, M. W. Barsoum, A. Zavaliangos and S. Kalidindi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2855-2860 (1999).
3. M. W. Barsoum and T. E. Raghy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1553 (1996).
4. E. H. Kisi, J. A. A. Crossley, S. Myhra and M. W. Barsoum, "Structure and Crystal Chemistry of Ti₃SiC₂," *J. Phys. Chem. Solids*, **59**(9), 1437-1443 (1998).
5. R. Pampuch, J. Lis, L. Pickarczyk and L. Stobiensky, *J. Mater. Synth. Proc.*, **1**, 93 (1993).
6. T. Goto and T. Hirai, "Chemically Vapor Deposited Ti₃SiC₂," *Mater. Res. Bull.*, **22**, 2295-202 (1987)
7. J. Lis, Y. Miyamoto, R. Pampuch and K. Tamihata, *Mater. Lett.*, **22**, 163 (1995).
8. S. Arunajatesan and A. H. Carim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 667 (1995).
9. C. Racault, F. Langlais and R. Naslain, *J. Mater. Sci.*, **29**, 3384 (1994).
10. R. Pampuch, E. Walasek and J. Bialoskoreki, "Reaction Mechanism in Carbon - Liquid Silicon Systems at Elevated Temperatures," *Ceramic International*, **12**, 99-106, (1986).
11. J. N. Ness and T. F. Page, "Microstructural Characterization of Reaction-bonded Silicon Carbide," *J. Mater. Sci.*, **21**, 1377-1397, (1986).