

3성분계 나노 층상 세라믹스

박상환, 황성식
한국과학기술연구원 복합기능세라믹스 연구센터
spark@kist.re.kr

1. 서 론

나노 층상 세라믹스 소재는 삼원계 화합물로 $M_{n+1}AX_n$ ($n=1-3$) 과 같은 일반적인 화학 구조식을 갖으며, 여기에서 M은 Ti, Zr, Hf 및 Nb 등의 전이 금속이며, A는 대부분 주기율 표에서 IIIA 및 IVA족에 속하는 Al, Si, Sn, Ge, Pb, Zn, Cd등의 금속이며, X는 C 또는 N으로 이루어져 있다. 이제까지 알려진 H-Phase 나노 층상 세라믹스 소재의 구조는 Jeitschko 및 Nowotomy에 의해 1960년대 초에서 1970년대에 걸쳐 40여 가지가 밝혀졌다.¹⁾ 이제까지 이러한 나노 층상 구조를 갖는 세라믹스는 합성공정의 어려움 때문에 이들 재료에 관하여 많이 알려지지 않았다. 최근 90년대 후반부터 분말야금 방법에 의해 Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_3AlN_2 , Ti_2SnC , Zr_2SnC 등 나노 층상 구조를 갖는 삼원계 탄화물 및 질화물계 세라믹스 합성/소결 공정이 개발되면서 이들 재료에 관한 활발한 연구 개발이 이루어지고 있다. 이들 나노 층상 세라믹스 소재는 특이한 특성으로 새로운 차세대 소재로 주목받고 있다.^{2,8)}

나노 층상 세라믹스의 가장 두드러진 특성은 금속 및 세라믹스 재료 특성을 함께 갖고 있는 것이다. 금속 및 세라믹 특성을 동시에 갖는 재료는 이제까지 찾아볼 수 없었기 때문에 이들 나노 층상 세라믹스 재료는 별칭으로 “경이적인 세라믹스(Remarkable Ceramics)” 또는 “Metal like Ceramic”로 불리어지고 있다. 금속 재료와 같이 나노 층상 세라믹스 재료는 우수한 전기 및 열전도체이며, 경도가 낮고 우수한 기계가공성을 갖고 있으며, 높은 내열충격 특성을 갖고 고온에서뿐만 아니라 일부 재료는 상온에서도 소성변형을 하는 것으로 알려져 있다. 동시에 세라믹스 재료의 일반적인 특성으로 나노 층상 세라믹스 재료는 높은 용

점, 우수한 화학적 안정성, 낮은 열팽창계수, 낮은 밀도 및 높은 탄성계수를 지니고 있다. 특히, 나노 층상 세라믹스는 이제까지 초 내열 합금이 견딜 수 없는 온도에서도 높은 고온강도를 유지하는 것으로 알려지고 있다.⁹⁻¹³⁾

이들 H-Phase 나노 층상 세라믹스 소재 중 가장 활발히 연구되고 있는 소재는 Ti_2AlN , Ti_2AlC 및 Ti_4AlN_3 와 312 phase로 규정되는 M_3AX_2 화학 구조식을 갖는 Ti_3SiC_2 및 Ti_3AlC_2 이다. 본 기술 자료에서는 이들 나노 층상 세라믹스 소재를 중심으로 나노 층상 세라믹스의 합성 방법 및 특성에 대해 요약하였다.

2. 나노 층상 세라믹스의 합성 방법

$M_{n+1}AX_n$ 일반적인 화학 구조식으로 이루어진 나노 층상 세라믹스 구조는 전이금속 탄화물 및 질화물의 near-close-packed layer에 IIIA 또는 IVA족 금속원소로 이루어진 층을 끼운 것과 같은 결정구조를 갖고 있기 때문에 나노 층상 구조를 갖게 되는 것으로 알려져 있다. H-Phase인 M_2AX 화학식을 갖는 나노 층상 세라믹스에서는 Fig. 1에서 보여주는 것과 같이 매 세 번째 층이 순수한 IIIA 또는 IVA족 금속 원소로 이루어진 층이 되며, M_3AX_2 화학식을 갖는 결정 구조에서는 매 4 번째 층이 순수한 IIIA 또는 IVA족 금속원소 층이며, M_4AX_3 화학식을 갖는 결정구조에서는 매 5째 층이 순수 금속 원소로 이루어진 층이 된다.^{14,20)}

나노 층상 구조를 갖는 세라믹스는 합성공정이 어렵기 때문에 초기에는 화학증착 방법(chemical vapor deposition) 등으로 합성이 이루어졌으나, 최근에는 분말야금 방법에 의해 Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_3AlN_2 , Ti_2SnC , Ti_4AlN_3 등 나노 층상 구조를 갖는 삼원계 탄화물 및 질화물 세라믹스

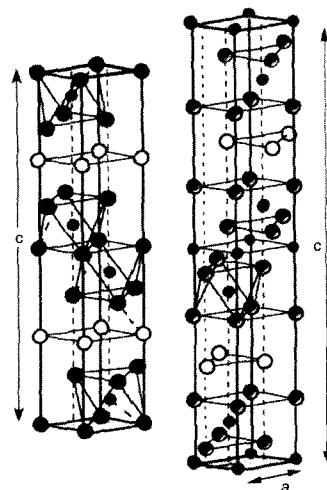


Fig. 1. Crystal structure of nano laminating ternary ceramics with general formula $M_{n+1}AX_n$. ($n=2,3$ ○ IIIA/IVA metal element ● transition metal • C or N).²⁰⁾

의 합성 및 소결 공정이 개발되었다. 이들 나노 층상 세라믹스 중에 가장 활발히 연구되고 있는 세라믹스는 Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlN , Ti_2AlC 및 Ti_3AlN_3 등이며 이들 나노 층상 세라믹스의 합성/소결 공정은 다음과 같다. 그러나 나노 층상 세라믹스에 대한 합성공정에 대한 많은 연구가 이루어져 왔으나 아직까지 정확한 합성기구는 제안되고 있지 않다.

Ti_3SiC_2 합성은 출발 물질로 $Ti-SiC-C$, $Ti-Si-C$ 및 $Ti-C-Ti-C$ 등을 사용하여 1380-1700°C 온도 구간에서 일반적으로 가압소결(hot pressing) 및 열간 정수압 소결(hot isostatic pressing) 방법으로 합성 및 소결이 이루어진다.^{15,16)} 합

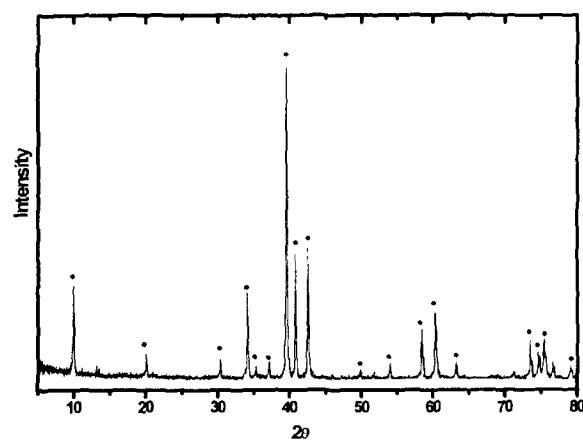


Fig. 2. XRD patterns of synthesized Ti_3SiC_2 (KIST).



Fig. 3. SEM microstructure of synthesized Ti_3SiC_2 (KIST).

성된 Ti_3SiC_2 의 XRD pattern 및 미세구조는 Figs. 2 및 3에서 보여주는 것과 같다. 합성공정 및 출발원료 조성에 따라 합성되는 Ti_3SiC_2 의 순도 및 미세구조는 민감하게 영향을 받게 되며, 이제까지 합성된 가장 순도가 높은 Ti_3SiC_2 는 98-99 vol% 정도인 것으로 알려져 있다. 최근에는 plasma discharge 소결 방법으로 1300°C, 50 MPa 압력으로 고순도의 Ti_3SiC_2 를 합성 및 소결하는 방법이 제안되었다.^{11,17)}

Ti_3AlC_2 의 합성은 $Ti-Al-C$ 및 $Ti-Al_4C_3-C$ 를 출발원료로 사용하여 열간 가압소결 및 열간 정수압 소결 방법으로 1400-1500°C 온도 구간에서 Ti_3SiC_2 의 합성공정과 같은 소결 방법으로 합성 및 소결이 이루어진다.¹⁸⁾ 합성된 Ti_3AlC_2 의 XRD pattern 및 미세구조는 Figs. 4 및 5에서 보여주며, 합성된 Ti_3AlC_2 의 순도 및 소결체의 미세구조는 Ti_3SiC_2 와 같이 합성 공정 및 출발원료 조성에 영향을 크게 받는 것으로 나타났다. Ti_2AlC 의 합성공정은 Ti_3AlC_2 의 합성공정과 유사하며, 출발원료와 조성에서 차이가 있다.^{19,23)}

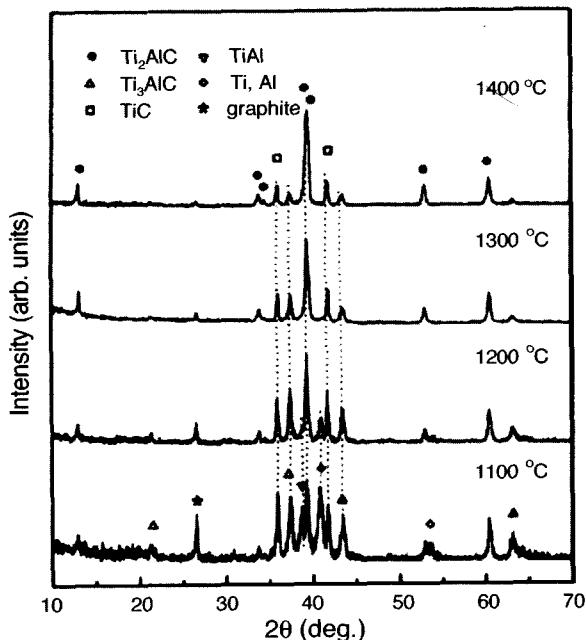


Fig. 4. XRD patterns of synthesized Ti_3AlC_2 .²³⁾

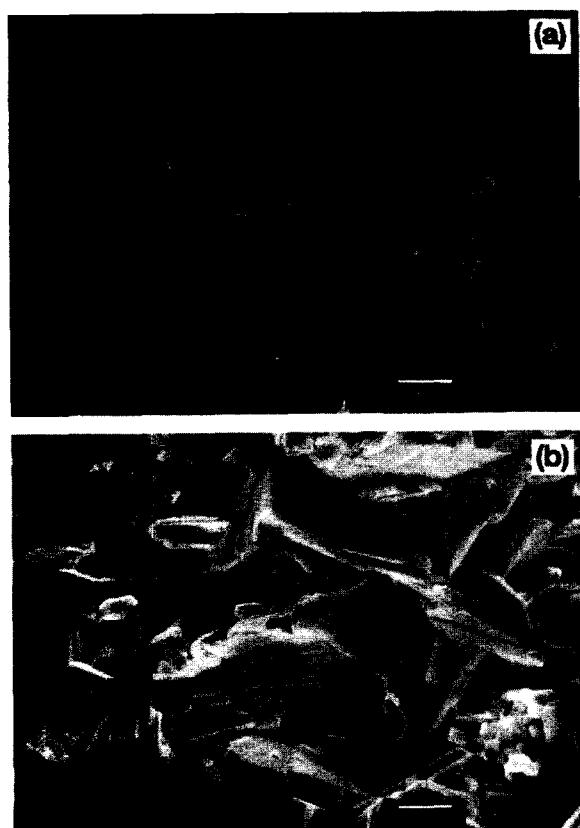


Fig. 5. SEM microstructure of synthesized Ti_3AlC_2 .¹⁹⁾

Ti_4AlN_3 및 Ti_2AlN 의 합성은 $\text{TiH}\text{-}\text{TiN}\text{-}\text{AlN}$ 또는 $\text{Ti}\text{-}\text{AlN}$ 을 출발원료로 사용하여 고온 가압소결 또는 고온 정수압 소결공정으로 합성 및 소결이 이루어지며, 소결체의 미세구조는 H-Phase의 구조적 특성인 나노 층상구조를 이루고 있다.²⁰⁾

3. 나노 층상 세라믹스의 특성

나노 층상 구조를 갖는 삼원계 탄화물 및 질화물 계 세라믹스에서 가장 연구가 많이 진척되어 있는 재료는 Ti_3SiC_2 및 Ti_3AlC_2 소재이며, Ti_3SiC_2 및 Ti_3AlC_2 소재는 기존의 세라믹스가 갖지 못한 여려 독특한 특성들을 가지고 있어 큰 주목을 받고 있다. 나노 층상 세라미스 소재는 육방정계의 결정 구조를 가지고 있는 금속 결합성이 강한 재료로, 두께가 수~수십 nm, 너비 및 폭이 수~수백 μm 인 판상의 입자들이 쌓여 있는 Figs. 3 및 5에서 보여주는 것과 같이 층상 구조를 가지고 있다. 따라서, 나노 층상 세라믹 소재의 특이한 특성은 나노 층상 세라미스 소재의 원자 결합 특성 및 나노 층상 구조적 특성으로부터 나타나게 된다.

Ti_3SiC_2 및 Ti_3AlC_2 나노 층상 세라믹스의 파괴강도는 Fig. 6에서 보여주는 것과 같다. Ti_3SiC_2 소재의 상온 파괴강도는 결정립의 크기에 따라 300~620 MPa 정도로 나타나며, 결정립의 크기가 작을수록 파괴강도는 증가되는 것으로 나타났다. 25 μm 크기의 결정립을 갖는 Ti_3AlC_2 소

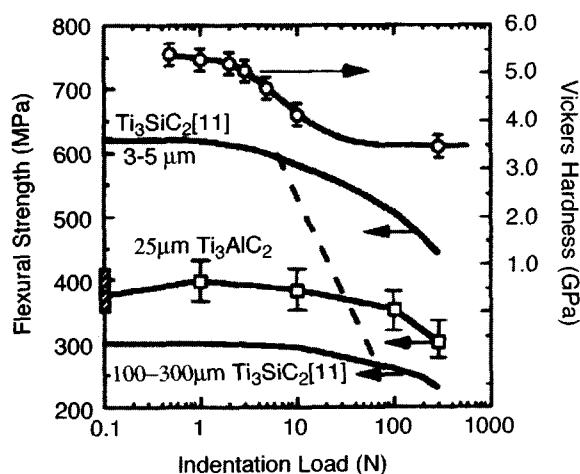
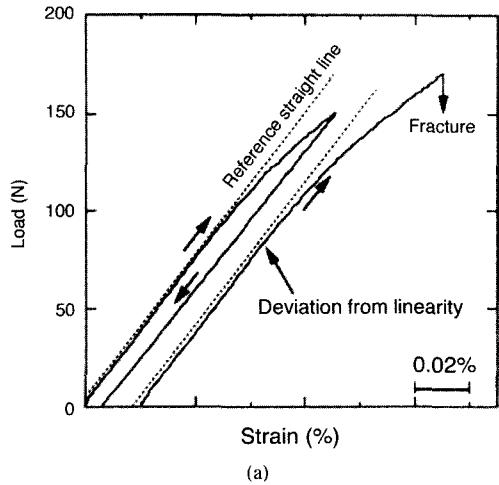
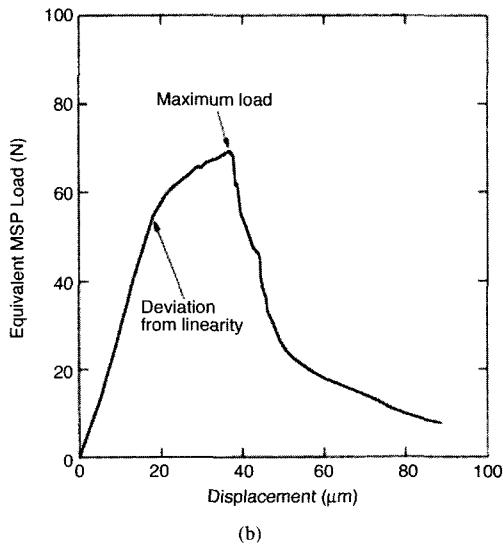


Fig. 6. Variation of flexural strength as a function of indentation load at room temperature.¹⁹⁾



(a)



(b)

Fig. 7. Ambient temperature load-strain curves of the polycrystalline Ti_3SiC_2 (a) measured at 4-point bending strength and (b) measured by the MSP test.¹¹⁾

재의 파괴강도는 400 MPa 정도이었다. Ti_3SiC_2 및 Ti_3AlC_2 소재에서 파괴강도는 indentation load가 100N에 도달할 때까지 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 이로부터 나노 층상 소재는 damage tolerance를 갖는 것으로 생각되며 취성 파괴 특성을 갖는 일반적인 세라믹스와 구별된다. 또한, Ti_3SiC_2 및 Ti_3AlC_2 소재의 파괴인성은 미세구조 및 순도에 따라 다르게 나타났지만 $5\text{-}7 \text{ MPam}^{1/2}$ 정도이었다.^{19,21,22)}

수 백 μm 크기의 결정립을 갖는 Ti_3SiC_2 소재는 상온에서도 소성변형이 일어나는 것으로 알려지고 있으며, Ti_3SiC_2

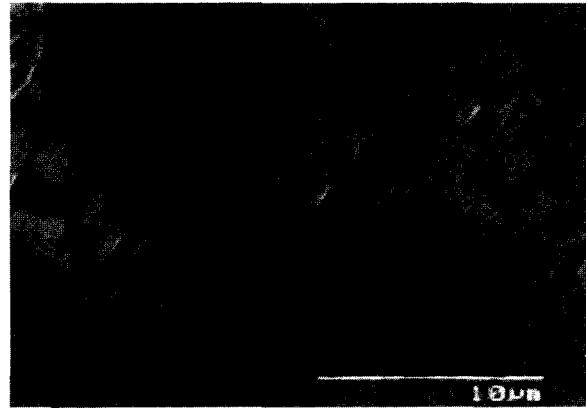


Fig. 8. SEM micrographs of tensile surface.¹¹⁾

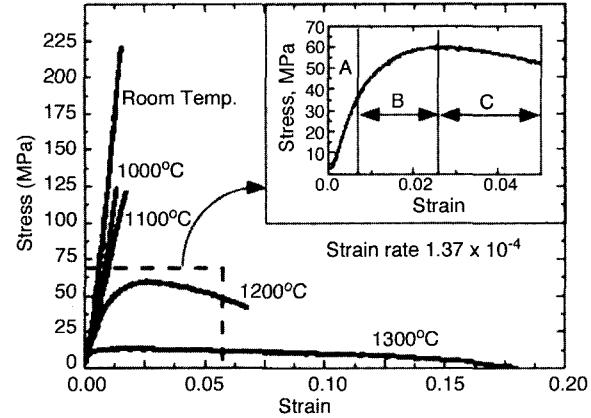


Fig. 9. Typical stress-strain curves of fine-grained Ti_3SiC_2 as a function of testing temperature.⁹⁾

소재의 상온 4-점 굽힘강도 시험에서 나타나는 load-strain curve는 Fig. 7에서 보여주는 것과 같다. 선형의 load-strain 관계는 최대 하중의 50%까지 유지되고 그 이상의 하중에서는 비선형 load-strain 관계가 나타난다. 하중이 제거되었을 때 나타나는 load-strain curve에서 보여주는 것과 같이 비선형 현상은 일반적인 취성 파괴 특성을 갖는 세라믹스와는 달리 Ti_3SiC_2 소재의 비 탄성 특성 때문에 나타난다. Ti_3SiC_2 소재는 파괴되기 전에 인장 응력이 걸리는 시편 표면에서 Fig. 8에서 보여주는 것과 같이 일반적인 세라믹스에서는 나타나지 않는 상당량의 crack deflection이 일어나고 층상구조 사이에서 slip 및 층상구조의 pull out 현상이 일어나기 때문에 일반적인 세라믹스와는 달리 catastrophic failure가 일어나지 않는 것으로 알려져 있다.^{11,21)}

Fig. 9에서 보여주는 것과 같이 Ti_3SiC_2 및 Ti_3AlC_2 와 같

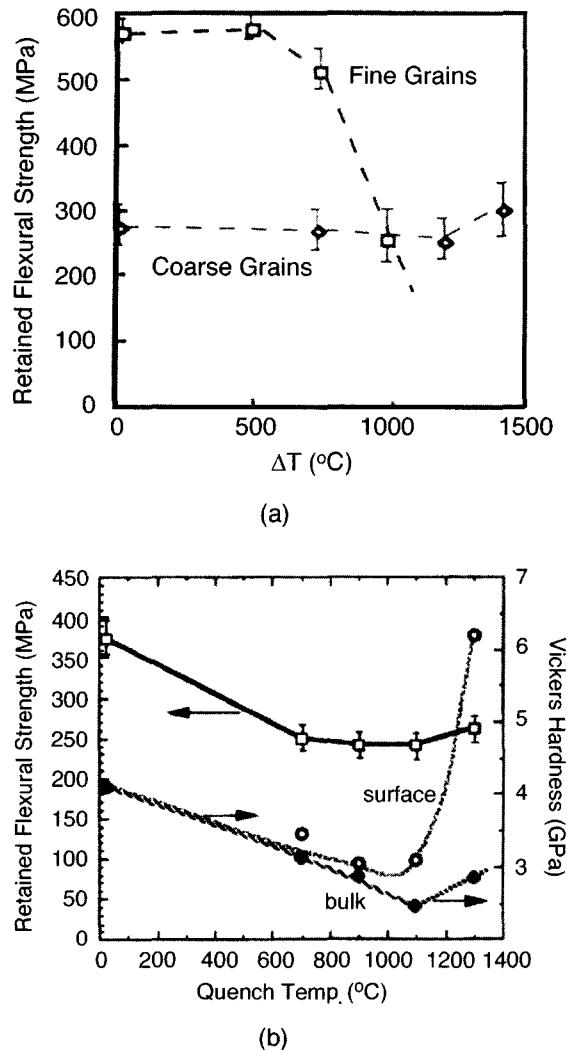


Fig. 10. Retained flexural strength after quenching. (a) Ti_3SiC_2 ²²⁾ and (b) Ti_3AlC_2 ¹⁹⁾

은 나노 층상 소재는 1150°C 이상의 온도에서 소성변형을 하는 것으로 알려져 있으며, 이를 온도 이상에서는 취성 파괴에서 연성파괴로 전이가 일어나게 된다. Ti_3SiC_2 및 Ti_3AlC_2 소재에서 나타나는 소성변형은 basal plane에서 층상 구조의 sliding, delamination, grain buckling 및 kink band 형성에 따른 것으로 알려지고 있다.

Ti_3SiC_2 및 Ti_3AlC_2 소재의 열충격 저항은 Fig. 10에서 보여주는 것과 같이 일반 엔지니어링 세라믹스와 비교하여 현저하게 증가되는 것으로 알려지고 있다. 100–300 μm 크기의 결정립을 갖는 Ti_3SiC_2 의 내열충격 온도는 1400°C 보다 크게 나타났으며 결정립의 크기가 2–5 μm인 Ti_3SiC_2

는 내열 충격 온도가 800°C 정도이었다. 또한, Ti_3AlC_2 소재도 Fig. 10에서 보여주는 것과 같이 높은 내열 충격 특성을 보여준다.^{19,22)}

Ti_3SiC_2 및 Ti_3AlC_2 소재의 Vickers 경도는 Fig. 6에서 보여주는 것과 같이 2–9 GPa로 일반적인 세라믹스의 Vickers 경도와 비교하여 현저하게 낮게 나타났으며, indentation load가 증가 될수록 감소되었다. 나노 층상소재는 낮은 경도로 인하여 graphite에 비견할 수 있는 우수한 기계가공 특성이 나타나며, 윤활제의 사용 없이 일반적인 절삭공구로 나노 층상 세라믹스를 가공할 수 있는 것으로 알려져고 있다. Ti_3SiC_2 및 Ti_3AlC_2 나노 층상 소재의 낮은 경도는 Ti와 Si 및 Al 등과 같은 금속 원소 사이에서 낮은 결합력 때문인 것으로 이해되고 있다. 또한, indentation 시 나노 층상 소재에서는 균열이 발생되지 않고 나노 층상 소재 결정립의 delamination, sliding 및 buckling 현상으로 indentation한 주위가 핵물하는 형태(microdamage)로 나타난다. 따라서, 이러한 quasi plasticity 현상은 나노층상 소재가 damage tolerant한 소재인 것을 간접적으로 나타내주고 있다.

Ti_3SiC_2 및 Ti_3AlC_2 소재의 온도에 따른 전기저항 및 전기 전도도 변화를 Fig. 11에서 보여준다. 나노 층상 소재의 전기 전도도는 온도가 120 K에서 300 K로 증가될수록 금속도체와 같이 선형으로 증가되는 것으로 나타났으며, 상

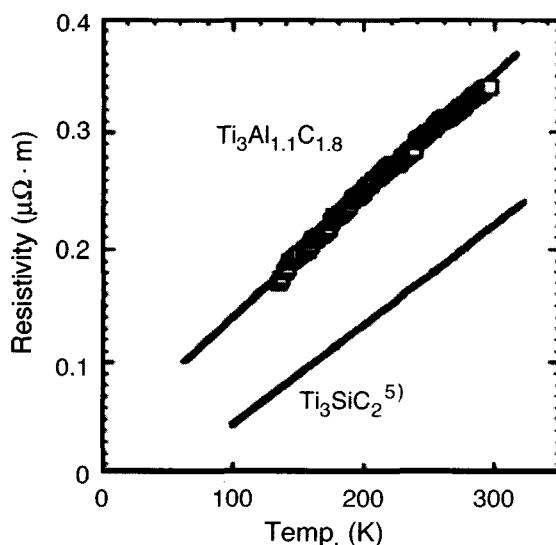


Fig. 11. Electrical resistivity and conductivity of Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 .¹⁹⁾

Table 1. Comparison of Some Physical Properties of Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 and Ti_3GeC_2 ¹⁹⁾

Property	Value		
	$Ti_3Al_{1.1}C_{1.8}$	Ti_3SiC_2	Ti_3GeC_2
Molecular weight	194.68 g/mol	195.78 g/mol	240.3 g/mol
Elementary cell	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Lattice constants			
a	0.30654 nm	0.30665 nm	0.30874 nm
c	1.8487 nm	1.7671 nm	1.7806 nm
Density			
Theoretical	4.247 g/cm ³	4.531 g/cm ³	5.57 g/cm ³
Measured	4.2 g/cm ³	4.5 g/cm ³	5.22 g/cm ³
Coefficient of thermal expansion	$9.0 \times 10^{-6} K^{-1}$	$9.2 \times 10^{-6} K^{-1}$	
Electrical conductivity	$2.9 \times 10^6 S/m$	$4.5 \times 10^6 S/m$	$4.5 \times 10^6 S/m$
Temperature coefficient of resistivity, α	0.0031 K ⁻¹	0.004 K ⁻¹	
Hardness (Vickers)	3.5 Gpa	4 Gpa	5 Gpa
Young's modulus	297 Gpa	333 Gpa	
Shear modulus	124 Gpa	139 Gpa	
Poisson's ratio	0.2	0.2	

온 전기 전도도는 Ti 금속의 전기전도도의 2배 이상인 것으로 나타났다.¹⁹⁾

Table 1은 Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 및 Ti_3GeC_2 소재의 물적 특성을 요약 비교하여 보여준다. 나노 층상 소재의 물적 특성은 TiC 결정에 삽입된 금속 원소의 종류에 따라 크게 다르게 나타나지 않는다. 따라서, 나노 층상 소재의 물리적 특성은 대부분 나노 층상 구조 및 원자 결합구조 특성에 의해 결정되는 것으로 생각된다.²⁾

4. 나노 층상 세라믹스의 미래 전망

나노 층상 세라믹 소재에 대한 연구 개발이 최근 3~4년에 활발히 이루어져 왔으나, 아직까지 나노 층상 세라믹 소재를 이해하고 이를 응용한 소재 부품 개발에 있어서 많은 연구가 요구되고 있다. 또한, 나노 층상 세라믹 소재는 금속 및 세라믹 소재의 특성을 동시에 구현할 수 있기 때문에 이를 특성을 효과적으로 활용하고 단점을 보완하는 연구 개발이 지속적으로 이루어지면 새로운 기능이 부여된 미래형 세라믹 소재의 개발이 가까운 미래에 가능할 것으로 생각된다. 새로운 기능이 부여된 나노 층상 세라믹 소재를 응용한 새로운 형태의 세라믹스 소재의 개발은 21세기 산업에서 요구되는 고 효율 및 환경친화 시스템 개발을 가능하게 할 수 있을 것으로 생각된다. 또한, 세라믹 나노 복합재료를 포함한 엔지니어링 세라믹스 국내, 외 시장은 년 10~15% 이상 빠른 속도로 성장하고 있고, 21세기에는 산업체 시스

템 및 운송 시스템의 고 효율화를 실현하기 위한 노력이 가속화되면서 새로운 기능성이 부여된 우수한 열, 기계적 특성을 갖는 세라믹스 재료의 미래 시장의 규모는 크게 증가될 것으로 생각된다.

참고문헌

- W. Jeitschko and H. Nowotny, "Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 -ein neuer Komplexcarbid-Typ," Monatsh. Chem., **98**, 329-37 (1967).
- Z. Yanchun, S. Zhimei, W. Xiaohui, and C. Shengqi, "Ab Initio Geometry Optimization and Ground State Properties of Layered Ternary Carbides Ti_3MC_2 (M=Al, Si and Ge)," J. Phys., **13**, 10001-10 (2001).
- J. C. Viala, N. Peillon, F. Bosselet, and J. Bouix, "Phase Equilibria at 1000°C in the Al-C-Si-Ti Quaternary System: An Experimental Approach," Mat. Sci. and Eng. A, **229**, 95-113 (1997).
- J. Morgiel, J. Lis, and R. Pampuch, "Microstructure of Ti_3SiC_2 -based Ceramics," Mat. Lett., **27**, 85-89 (1996).
- M. Naka, M. Maeda, H. Sakai, and H. Mori, "Formation and Thermal Stability of Amorphous Ti-Si-C Alloys," Mat. Sci. Eng. A, **226-8**, 774-8 (1997).
- J. Lis, R. Pampuch, T. Rudnik, and Z. Wgrzyn, "Reaction Sintering Phenomena of Self-propagating High-temperature Synthesis-derived Ceramic Powders in the Ti-Si-C System," Solid State Ionics, **101-3**, Part 1, 59-64 (1997).
- E. H. Kisi, J. A. A. Crossley, S. Myhra, and M. W. Barsoum, "Structure and Crystal Chemistry of Ti_3SiC_2 ," J. Phys. and Chem. of Sol., **59**, 1437-43 (1998).

8. M. W. Barsoum, L. Farber, and T. El-raghy, "Dislocations, Kink Bands, and Room-Temperature Plasticity of Ti_3SiC_2 ," *Meta. and Mat. Trans. A*, **30A**, 1727-30 (1999).
9. M. Radovic, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, J. Seidensticker, and S. Wiederhorn, "Tensile Properties of Ti_3SiC_2 in the 25-1300°C Temperature Range," *Acta Materialia*, **48**, 453-59 (2000).
10. T. El-Raghy, P. Blau, and M. W. Barsoum, "Effect of Grain Size on Friction and Wear Behavior of Ti_3SiC_2 Wear," **238**, 125-30 (2000).
11. J.-F. Li, W. Pan, F. Sato, and R. Watanabe, "Mechanical Properties of Polycrystalline Ti_3SiC_2 at Ambient and Elevated Temperatures," *Acta Materialia*, **49**, 937-45 (2001).
12. Y. Zhou and Z. Sun, "Micro-scale Plastic Deformation of Polycrystalline Ti_3SiC_2 under Room-temperature Compression," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21**, 1007-11 (2001).
13. M. Radovic, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, and S. Wiederhorn, "Tensile Creep of Fine Grained(3-5 μm) Ti_3SiC_2 in the 1000-1200 °C Temperature Range," *Acta Materialia*, **49**, 4103-11 (2001).
14. M. W. Barsoum, T. El-Raghy, C. J. Rawn, W. D. Porter, H. Wang, E. A. Payzant, and C. R. Hubbard, "Thermal Properties of Ti_3SiC_2 ," *J. Phys. and Chem. of Sol.*, **60**, 429-39 (1999).
15. J. Lis, R. Pampuch, Y. Miyamoto, and K. Tanihata, " Ti_3SiC -based Materials Prepared by HIP-SHS Techniques," *Mat. Let.*, **22**, 163-8 (1995).
16. S. Sambasivan and W. T. Petuskey, "Phase Relationships in the Ti-Si-C System at High Pressures," *J. Mater. Res.*, **7**, 1473-7 (1992).
17. N. F. Gao, J. T. Li, D. Zhang, and Y. Miyamoto, "Rapid Synthesis of Dense Ti_3SiC_2 by Spark Plasma Sintering," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22**, 2365-70 (2002).
18. X. H. Wang and Y. C. Zhou, "Microstructure and Properties of Ti_3AlC_2 Prepared by the Solid-liquid Reaction Synthesis and Simultaneous in-situ Hot Pressing Process," *Acta Materialia*, **50**, 3143-51, (2002).
19. N. V. Tzenov and M. W. Barsoum, "Synthesis and Characterization of Ti_3AlC_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**[4], 825-32 (2000).
20. S. Myhra, J. A. A. Crossley, and M. W. Barsoum, "Crystal-chemistry of the Ti_3AlC_2 and Ti_4AlN_3 Layered Carbide/Nitride Phases Characterization by XPS," *J. Phys. and Chem. of Sol.*, **62**, 811-17 (2001).
21. T. El-Raghy and M. W. Barsoum, "Processing and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 : I, Reaction Path and Microstructure Evolution," **82**[10] *J. Am. Ceram. Soc.* (1999).
22. T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A. Zavalangos, and S. R. Kalidindi, "Processing and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 : II, Effect of Grain Size and Deformation Temperature," **82**[10] (1999).
23. W. Xiaohui and Z. Yanchun, "Solid-liquid Reaction Synthesis of Layer Machinable Ti_3AlC_2 Ceramic," *J. Mater. Chem.*, **12**, 455-60 (2002).

박상환

· 1987 미국 펜실베니아 주립대학 박사
 · 1987 한국과학기술연구원
 - 1996 선임연구원
 · 1996 한국과학기술연구원 복합
 - 현재 기능세라믹스 연구센터 책임연구원

**황성식**

· 2001 국민대 자동차 공학대학원 석사
 · 2001 국민대 자동차 공학대학원
 - 현재 박사과정

