

Ti₃SiC₂의 고온산화거동

고재황, 이동복*

성균관대학교 신소재공학과

High Temperature Oxidation Behavior of Ti₃SiC₂

J. H. Ko, D. B. Lee*

Department of Advanced Materials & Engineering, Sungkyunkwan University,
 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Kyungi, 440-746, Korea

(Received 1 December 2004 ; accepted 20 December 2004)

Abstract

Ti₃SiC₂ material was synthesized via the powder metallurgical route, and oxidation tested between 900 and 1200°C in air for up to 100 hr. The oxidation of Ti₃SiC₂ material resulted in the formation of TiO₂ and SiO₂, accompanying the evolution of CO or CO₂ gases from the initial stage of oxidation. The oxidation resistance of Ti₃SiC₂ mainly owes the protectiveness of highly stoichiometric SiO₂. During the initial stage of oxidation, the dominant reaction was the inward transport of oxygen into the matrix. As the oxidation progressed, an outer TiO₂ layer and an inner (TiO₂ + SiO₂) mixed layer formed. Between these layers and inside the oxide scale, numerous fine voids formed. Numerous, fine oxide grains formed at 900°C developed into the outer coarse TiO₂ grains and an inner fine (TiO₂ + SiO₂) mixed grains at the higher temperatures. The oxidation resistance of Ti₃SiC₂ progressively deteriorated as the oxidation temperature increased, forming thick scales above 1000°C. The outer coarse TiO₂ grains formed above 1100°C grew rapidly mainly along (211).

Keywords : Ti₃SiC₂, Oxidation, TiO₂, SiO₂

1. 서 론

삼성분계 층상화합물인 Ti₃SiC₂는 금속과 세라믹의 특성을 모두 가지고 있어, 구조재료 뿐만 아니라, 앞으로 다양한 응용이 기대되어 최근 활발히 연구되고 있다. 금속적 성질로서는 뛰어난 전기전도도와 열전도성, 용이한 가공성, 다른 탄화물과 비교하여 연성(경도 = 4GPa) 및 뛰어난 열충격저항이 있으며, 세라믹 성질로서는 높은 탄성율(Young's Modulus = 320 GPa), 내크립성, 진공 및 불활성 분위기에서는 1700°C까지의 무반응성 및 낮은 밀도이다. 이와 같이 우수한 Ti₃SiC₂를 고온 구조재료 사용하고자 할 경우 산화성질을 조사함은 필수적이다. 그러나, Ti₃SiC₂의 산화성질에 관한 최근의 활발한 연구에도 불구하고, Ti₃SiC₂내의 제조방법, 불

순물 함량 및 미세조직에 따라 상이한 고온 산화성질이 보고되고 있다.

예를 들어, Barsoum 등¹⁾은 불순물로 존재하는 2vol%TiC를 함유한 Ti₃SiC₂ 시편을 900~1400°C, 500분동안 산화시켰을 때, 산화속도는 포물선적 법칙을 따랐으며, 산화반응의 활성화 에너지는 320~370 kJ/mol이고, 산화막은 TiO₂외부층과 (TiO₂ + SiO₂)내부 혼합층으로 이루어짐을 보고하였다. Sun 등^{2,3)}은 (7, 12)wt%TiC를 함유한 Ti₃SiC₂시편을 900~1300°C, 20시간 산화시켰을 때, 산화 속도는 900~1100°C에서는 포물선적, 1200~1300°C에서는 산화속도가 빨라지는 선형적 법칙을 따랐으며, 산화 활성화에너지는 350 kJ/mol이고, TiO₂ 외부층내에는 SiO₂ 중간층이 존재함을 보고하였다. Racault 등⁴⁾은 Ti₃SiC₂ 분말을 1050~1250°C에서 산화시켰을 때 Ti₃SiC₂가 TiC보다 내산화성은 우수하였으나, 12시간 이후에는 TiO₂와 SiO₂로 완전히 산화됨을 보고하였다.

*Corresponding author. E-mail : dlee@yurim.skku.ac.kr

이와 같이, 각 연구자들은 다양한 산화조건에 따라 산화속도는 포물선적^{1-3,5-8}, 선형적^{2,3}, 포물선적 산화거동 후 선형적거동^{6,8-10}을 나타내었으며, 산화 활성화에너지는 240¹¹, 300⁵, 295⁸, 312.5¹², 325⁶, 350² kJ/mol로 상이한 값들이며, 산화막은 (TiO₂+SiO₂)이 혼합된 단층², TiO₂ 외부층/(TiO₂+SiO₂) 내부혼합층으로 구성된 두 층^{1,6,7,10,13}, TiO₂ 외부층/SiO₂ 샌드위치층/TiO₂ 외부층/(TiO₂+SiO₂) 내부혼합층으로 구성된 두 층^{2,3}으로 보고되고 있으며, 생성되는 산화물인 TiO₂는 항상 rutile이지만 SiO₂는 비정질^{1,4,6,11,13}, tridymite^{2,3}, cristobalite^{1,4,8,14} 등으로 다양한 형태가 생성되었다.

본 연구의 목적은 국내에서는 처음으로 Ti₃SiC₂의 고온산화거동시 생성되는 산화막 특성분석 및 산화막 내에서 Ti, Si, C원소들의 분포와 역할을 조사하기 위함이다.

2. 실험 방법

TiC_{0.67}(<45 μm)분말과 Si(<70 μm)분말을 3:1의 몰비율로 측량한 후, SPEX shaker에서 10분간 혼합하고, 1360~1420°C/25 MPa하에서 90분간 Ar분위기에서 고온압축(hot pressing)하여 직경 19 mm, 두께 10 mm의 원판형 Ti₃SiC₂ 시편을 제조하였다. 분말 야금법으로 제조된 시편을 10×5×5×mm³의 크기로 절단한 후, SiC연마지 #1000까지 연마하고, 아세톤과 알코올내에서 초음파 세척한 후, 대기 중 900~1200°C에서 최고 100시간까지 산화시켰다. 생성된 산화막은 주사전자현미경(SEM), 오제전자분광기(AES), 미소탐침분석기(EPMA) 및 X선 회절기(XRD)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)와 (b)는 Ti₃SiC₂ 시편의 산화기구를 조사하기 위해 산화전 시편 표면에 백금을 스퍼터링한 후, 900°C에서 각각 2분, 4분 동안 대기 중 산화시킨 후의 AES depth profile이다. Ti-Si-C 원소물질 중 Ti는 비교적 빠른 성장속도를 가진 TiO₂로 산화되었으며, Si의 SiO₂로의 성장속도는 아주 느리기 때문에 전체적으로 Ti의 농도가 Si보다 높게 나타나고 있다. 짧은 시간동안 산화시켰음에도 불구하고 탄소는 거의 검출되지 않으므로 Ti₃SiC₂ 시편내의 탄소는 다음 반응에 의해 CO 또는 CO₂로 대기중으로 탄소가 탈출함을 알 수 있다.

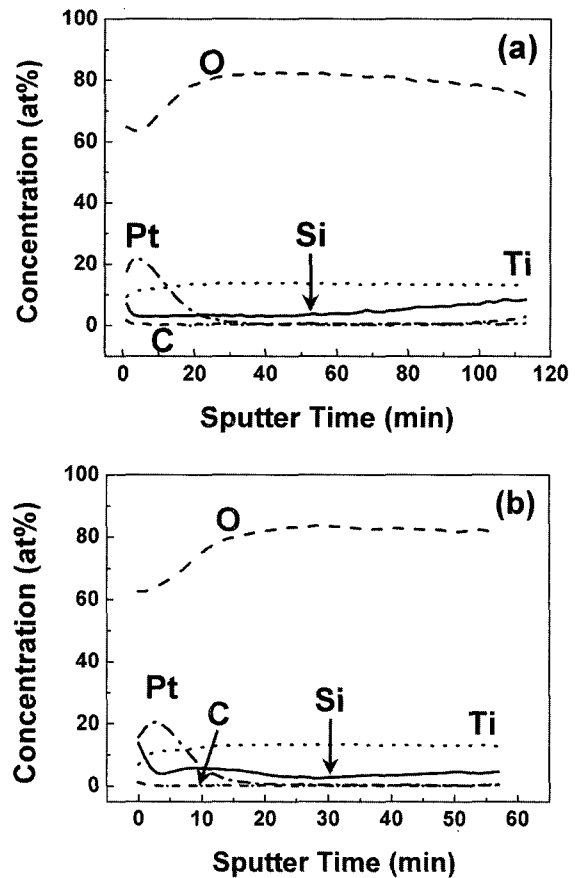
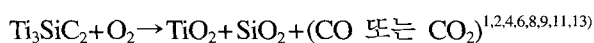


Fig. 1. AES depth profile of Ti, Si, Pt and O after oxidation at 900°C. (a) 2 min, (b) 4 min. The sputtering rate is 50 nm min⁻¹ for reference Ta₂O₅.

marker의 역할을 하는 Pt의 위치로부터 산화초기 단계에서 산소의 내부확산이 전체 산화반응을 지배하며, Ti와 Si의 외부확산은 표면 근처에서만 약간 발생함을 알 수 있다. 비양론적 화합물인 TiO₂는 침입형 양이온결합 또는 산소기공을 가지기 때문에¹⁵, 표면근처의 TiO₂는 침입형 Ti⁴⁺이온의 외부확산에 의해 성장하고, 표면직하의 TiO₂는 내부확산하는 산소이온이 +2가의 유효전하를 가진 산소기공과의 자리바꿈하는 과정에 의해 성장함을 알 수 있다. ¹⁸O 동위원소를 이용한 실험에 의하면, SiO₂의 성장은 산소의 내부확산에 의해 지배되는데¹⁶, 그림 1에서도 SiO₂는 주로 산소의 내부확산에 의해 성장함을 알 수 있다. 표면근처의 SiO₂가 Si⁴⁺이온의 외부확산에 의해 성장한 이유는 TiO₂와 공존하는 SiO₂는 100%순수하지 않았기 때문으로 사료된다. 산화시간이 길어질수록 표면에서의 Si의 농도가 높아지는 이유는 Ti₃SiC₂내에서 Si가 Ti보다 활성이기 때문으로 추측되지만, 아직까지 Ti₃SiC₂내의 Si와 Ti의 활동도와 확산속도를 모르기 때문에 열역학적 분석은 불가능하였다.

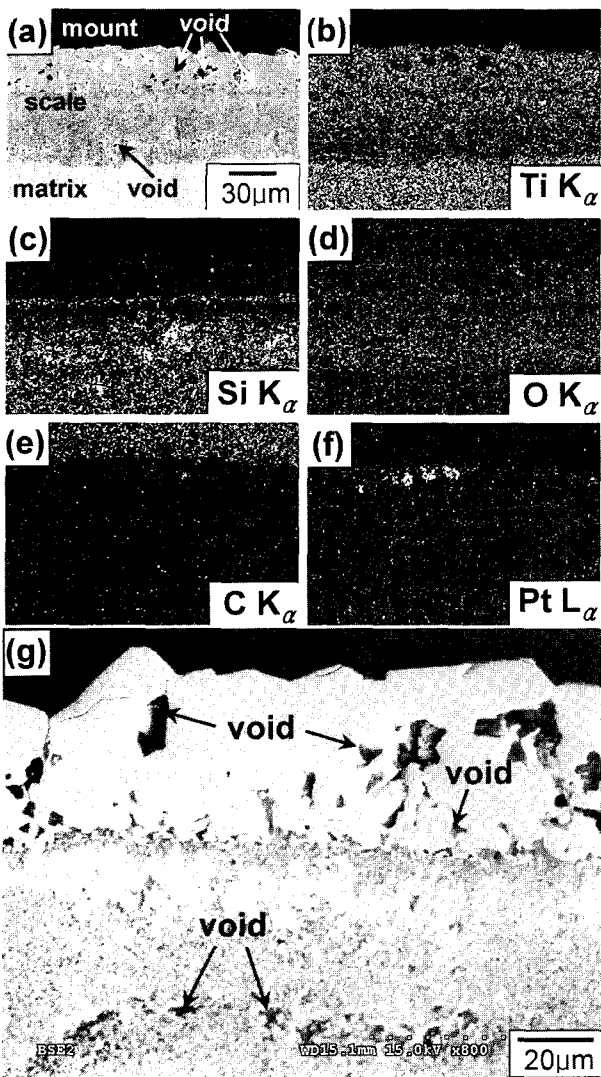


Fig. 2. Ti_3SiC_2 after oxidation at $1100^\circ C$ for 48 hr in air. (a) cross-sectional SEM image, (b) Ti map, (c) Si map, (d) O map, (e) C map, (f) Pt map, (g) enlarged view of the outer and inner oxide layers.

그림 2(a)~(f)는 Ti_3SiC_2 시편을 대기중, $1100^\circ C$ 에서 48시간동안 산화시킨 후의 횡단면 사진이다. 기존의 연구와 같이 유사하게^{1,6,7,10,13}산화막은 TiO_2 외부층과 $(TiO_2 + SiO_2)$ 내부혼합층으로 구성되어 있으며, 다수의 기공이 외부층, 외부층과 내부혼합층의 경계부 및 내부혼합층의 하부에 산재해 있다. TiO_2 외부층에서의 기공은 TiO_2 가 외부에서 빠른 속도로 이방성 성장함이 주원인으로 사료되며, 외부층내부 혼합층 경계주변에 배열된 미세한 기공은 (TiO_2, SiO_2) 상경계에서의 상이한 산화물의 성장에 의함이 주원인으로 사료되고, 내부혼합층 하부에 있는 불연속적인 기공은 TiO_2 외부층을 형성하기위해 Ti가 외부확산함에 의한 것으로 사료된다. 또한, Ti_3SiC_2 에서 탄소가 외부로 탈출함에 따라 기공의 생성은 보다 용이해 진다^{6,13}. 일반적으로, 기공은 응력집중 원으로 작용하여 산화막의 접착성을 크게 저하시킨다. 그림 2(a)에서 산화막내의 흰색반점은 Pt로서(그림 2(f) 참조), 산화기구를 알기위해 시편표면에 Pt분말을 산화전에 뿌려놓았던 것이다. TiO_2 외부층을 형성하기 위하여 Ti이온이 외부확산함에 따라 marker역할을 하는 Pt분말이 위쪽으로 소성유동(plastic flow)하여 Pt분말이 TiO_2 외부층 내에 파묻혀있다. Ti_3SiC_2 의 내산화성은 TiO_2 보다는 SiO_2 의 보호성에 의존하는데, 그림 2(c)의 Si map에서 내부혼합산화막에 존재하는 SiO_2 는 불연속적이고 치밀하지 못하게 생성되었음을 알 수 있다. 이러한 모양은 확대 사진인 그림 2(g)에서도 알 수 있다. 여기서, 원자대비(atomic contrast)에 의해 TiO_2 는 회색으로, SiO_2 는 검은색으로 나타나있다.

그림 3은 Ti_3SiC_2 시편을 $1100^\circ C$ 에서 5시간동안 산화시켰을 때의 횡단면 분석결과로서, 기공은 짧은 시간동안 산화시켰을 때도 산화막내에 존재함을 알

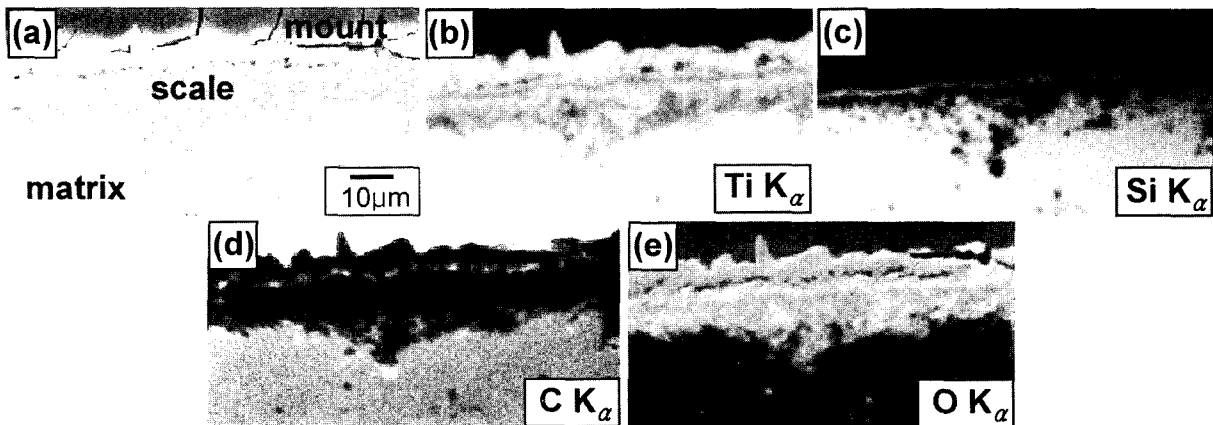


Fig. 3. EPMA analytic results of the scale formed on Ti_3SiC_2 after oxidation at $1100^\circ C$ for 5 hr. (a) cross-sectional image, (b) Ti map, (c) Si map, (d) C map, (e) O map.

수 있다. 산화막내에서 TiO_2 는 전체적으로 분포하고 있으며, SiO_2 는 외부층에는 없고 내부층에 혼재되어 있으며, 탄소는 존재하지 않는다. 산화막내에

일렬로 배열된 C(그림 3(d))는 기공에 의해 난반사된 신호 때문이다. 산화막 아래의 Ti_3SiC_2 모재에는 Ti, Si, C가 비교적 균일하게 분포되어 있으며 분말 야금법으로 시편을 제조할 때 생성된 약간의 산재된 기공도 관찰된다. 1100°C에서 생성된 산화막은 전반적으로 수십 μm 두께로 두꺼워서, Ti_3SiC_2 시편의 1100°C에서의 내산화성은 열악함을 알 수 있다.

그림 4는 Ti_3SiC_2 시편을 대기중 100시간동안 산화시켰을 때 생성된 산화막 횡단면에 대한 파단사진이다. 산화막 결정립들은 900°C에서는 아직까지 산화물이 충분히 성장하지 못하였기 때문에 미세하고 둥글며 산화막의 중앙부위에는 미세기공이 관찰된다. 1100°C에서는 TiO_2 외부결정립은 자유표면에서 성장하므로 조대하며, 이 직하의 상경계면에는 미세한 기공들이 존재하고, ($TiO_2 + SiO_2$) 내부혼합층에는 TiO_2 와 SiO_2 가 한정된 공간에서 경쟁적으로 성장하기 때문에 무척 미세함이 특징이다. 그림 4(a)에서 산화되지 않고 남아있는 기지상에는 층상형태의 Ti_3SiC_2 결정립들이 불규칙하게 배열되어 있음을 확인할 수 있다.

그림 5는 Ti_3SiC_2 시편을 900~1200°C에서 100시간동안 산화시켰을 때의 산화막 외표면에 대한 미세조직사진이다. Ti_3SiC_2 는 900°C에서는 산화속도와 산화물 성장속도가 느리기 때문에, 미세한 산화물 결정립들이 보이고 있으며, 튀어나온 부분인 X지역에서는 TiO_2 만 보이지만, 평활한 부분인 Y지역에서는 TiO_2 와 SiO_2 가 공존하고 있다(그림 5(a)-(c)). 이와 같은 산화물의 외표면에서의 국부적인 불균질성

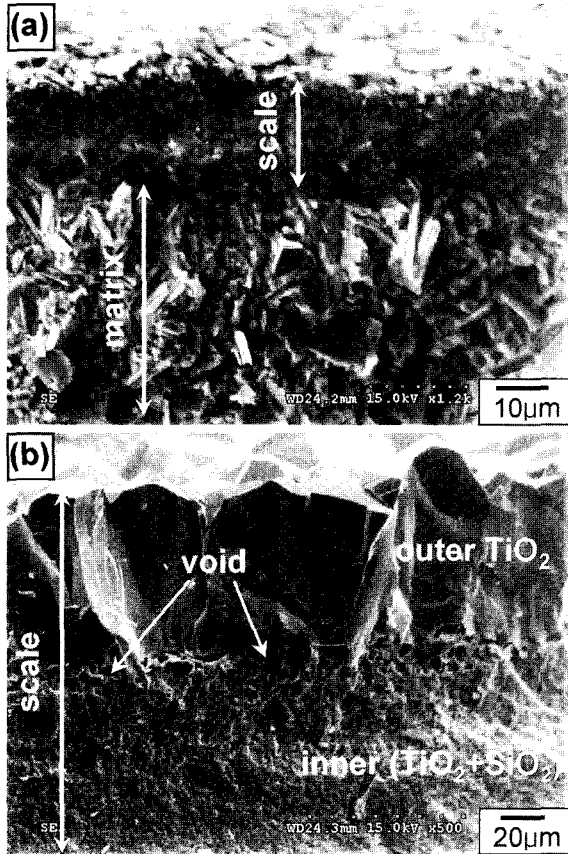


Fig. 4. SEM fractography of the scale formed on Ti_3SiC_2 after oxidation for 100 hr. (a) 900°C, (b) 1100°C.

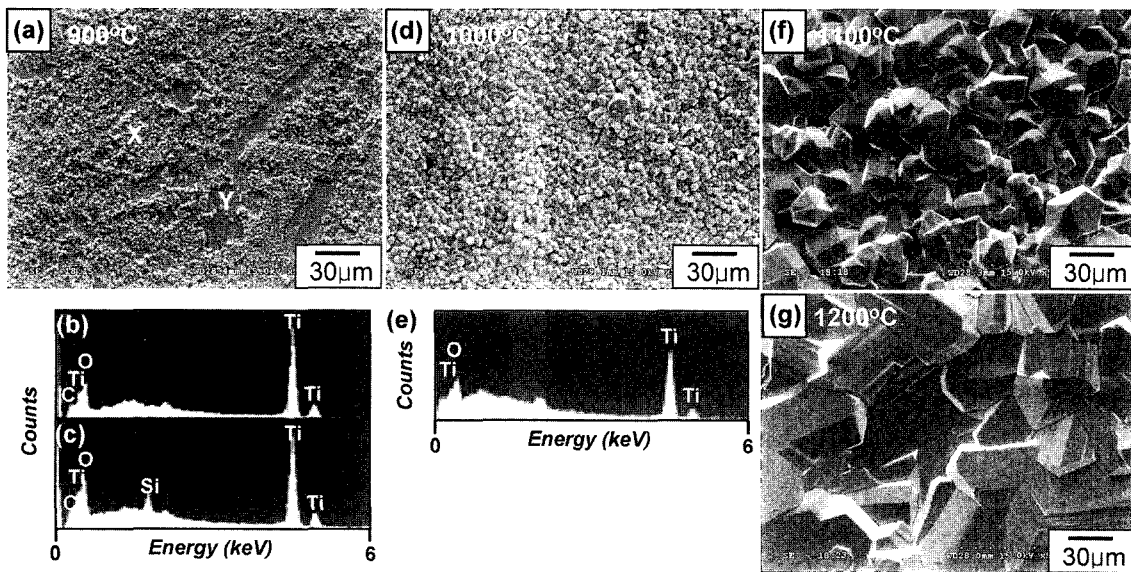


Fig. 5. SEM top view/EDS spectrum of the oxide scale formed on Ti_3SiC_2 after oxidation for 100 hr in air. (a) 900°C, (b) EDS spectrum of area X, (c) EDS spectrum of area Y, (d) 1000°C, (e) EDS spectrum of (d), (f) 1100°C, (g) 1200°C.

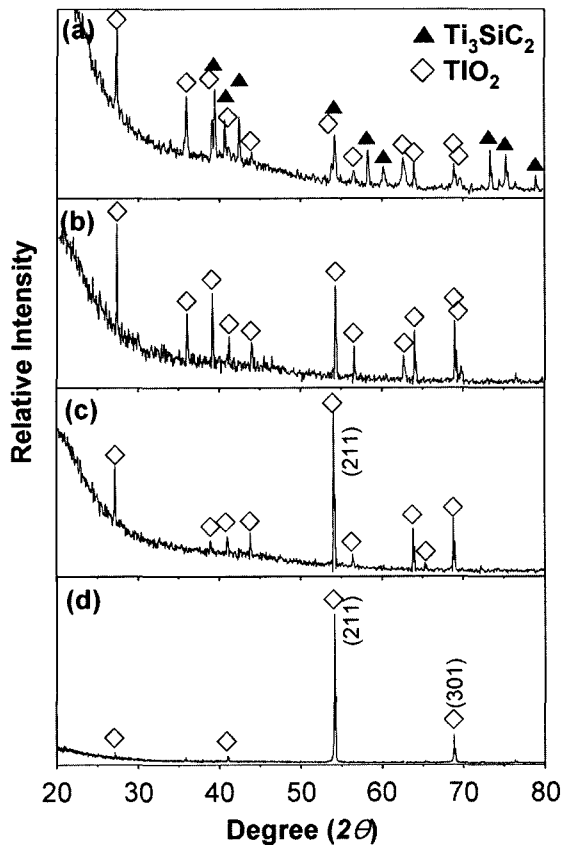


Fig. 6. XRD pattern of oxide scale formed on Ti_3SiC_2 after oxidation in air. (a) 900°C/100 hr, (b) 1100°C/100 hr, (c) 1200°C/20 hr, (d) 1200°C/100 hr.

은 SiO_2 의 성장이 우세한 지역에서는 TiO_2 의 성장이 억제되기 때문이다. 그림 5(d)와 (e)는 1000°C의 경우로서, 산화가 많이 진행되었기 때문에 외표면은 완전히 TiO_2 로 덮여져 있다. 산화온도가 더욱 높아지면 그림 5(f)와 (g)에서와 같이 TiO_2 (rutile)은 쌍정을 가진 원주 모양으로 점차 발달하고 있다. 한편, Li 등¹³⁾은 치밀한 TiO_2 외부층은 산소의 확산을 지연시키는 확산장벽역할을 함을 설명하였으나, TiO_2 는 내부결합이 많은 비양론적 화합물이기 때문에 산화보호막이 될수 없으며, 그림 5(g)와 같이 치밀한 TiO_2 외부층의 형성은 오히려 내산화성이 저하될 경우 관찰가능하다. Ti_3SiC_2 에서 확산장벽역할은 TiO_2 가 아니고, 양론적 화합물로서 성장속도가 무척 느린 SiO_2 가 행한다.

그림 6은 Ti_3SiC_2 시편위에 생성된 산화막에 대한 X선회절패턴이다. 그림 6(a)의 900°C의 경우, Ti_3SiC_2 기지 회절패턴이외에 산화물로서는 TiO_2 (rutile)만 관찰된다. 이 산화물과 동시에 생성된 SiO_2 는 비정질이어서 나타나지 않았다. 그림 6(b)의 1100°C의 경우에도 비정질 SiO_2 는 나타나지 않고 TiO_2 의 선택방위는 없었다. 그림 6(c)의 1200°C/20시간의 경

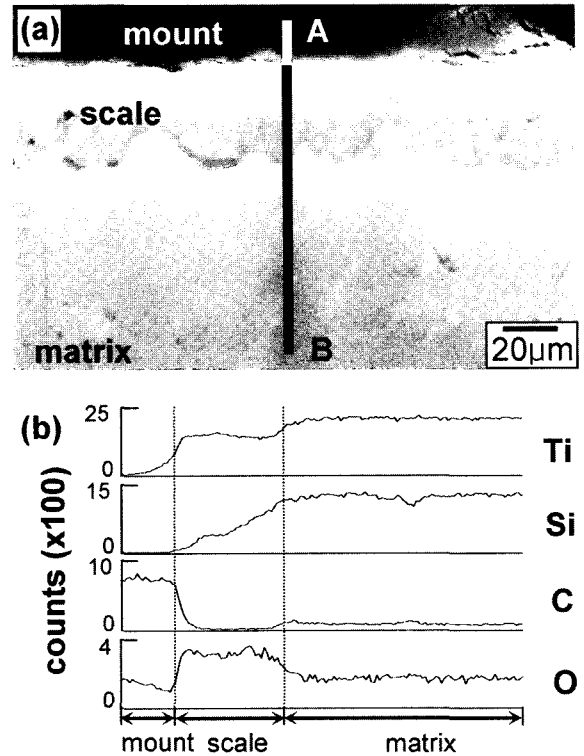


Fig. 7. EPMA image and elemental line profiles of the oxide scale formed on Ti_3SiC_2 after oxidation at 900°C for 100 hr.

우도 동일하지만 TiO_2 가 (211)방향으로 선택방위를 갖기 시작하며, 그림 6(d)의 1200°C/100시간의 경우에는 (211), (301) 방향으로의 선택방위가 뚜렷해졌다. 따라서, 외부 TiO_2 층의 성장이 빠를수록 TiO_2 는 표면에너지를 낮추기 위해 선택방위를 가지며, 이때의 선택방위는 산화초기단계에서부터 발생하는 것은 아님을 알 수 있다.

그림 7은 Ti_3SiC_2 시편을 900°C에서 100시간동안 산화시켰을 때 형성된 산화막에 대한 EPMA 분석 결과이다. 비교적 얇은 산화막의 외부는 TiO_2 로, 내부는 ($TiO_2 + SiO_2$)로 구성되어 있지만, 아직까지 두 층으로 뚜렷이 구별되지는 않으며, 산화막내의 C는 대기중으로 탈아남을 알 수 있다. 표준상태에서는 SiO_2 보다 TiO_2 가 열역학적으로 안정하여, Ti의 산화가 Si보다 용이하기 때문에 산화초기에는 TiO_2 가 먼저 생길 수 있지만, Ti_3SiC_2 의 경우는 Ti와 Si의 활동도를 아직까지 모르기 때문에 두 층으로 발달되는 산화막에 대한 열역학적 고찰은 불가능하였다.

그림 8은 산화온도/시간에 따른 산화막의 두께 변화를 나타낸 것이다. 산화온도와 시간이 증가함에 따라 전체 산화막의 두께는 두꺼워졌으며, Ti_3SiC_2 시편을 1200°C에서 산화시킬 경우 빠른 성장속도를 가진 TiO_2 가 많이 생성되어서 산화속도가 상당히 빨라져 두꺼운 산화막이 형성되었다. 1100°C에

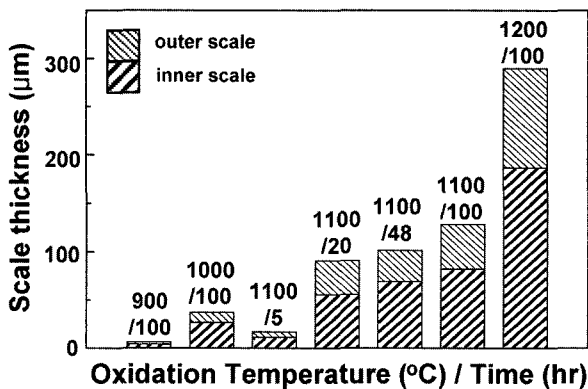


Fig. 8. Variation of thickness of the scale formed on Ti_3SiC_2 as a function of oxidation temperature and time.

서는 산화시간에 따라 산화막의 두께를 측정하였는데, 5~20시간 구간에서는 산화속도가 빠르지만 산화막이 두꺼워지는 20~100시간 구간에서는 산화속도가 느려져 대략 Ti_3SiC_2 시편은 포물선적으로 산화됨을 알 수 있다. 그리고, TiO_2 외부층보다 ($TiO_2 + SiO_2$) 내부혼합층의 두께가 모든 산화조건에서 항상 큰 이유는^{1,17)} 내부층에는 SiO_2 가 존재하여 TiO_2 의 성장을 억제하기 때문이다.

4. 결 론

분말야금법으로 제조된 Ti_3SiC_2 시편에 대한 고온 산화실험으로부터 다음의 사실을 관찰하였다. 산화막은 TiO_2 (rutile)과 SiO_2 (비정질)으로 구성되며, 탄소는 외부로 달아난다. 산화가 진행됨에 따라 산화막은 TiO_2 외부층과 ($TiO_2 + SiO_2$)내부 혼합층으로 뚜렷이 구별되며, 내산화성은 양론적 화합물인 SiO_2 의 성장과 분포에 의해 지배된다. 산화막내에는 다수의 미세기공이 존재하며, 특히 TiO_2 외부층은 산화온도가 높아질수록 (211)선택방향을 가진 조대한 결정립으로 성장한다. 이와 비교하여 내부 혼합층은 미세한 결정립으로 구성되지만, 내부 혼합층내에 있는 SiO_2 가 충분한 확산 장벽 역할을 하지 못하기 때문에 외부 산화막보다 내부 산화막이 항상 두꺼웠다. 따라서, 900°C에서는 비교적 얇은 산화막이 형성되었지만, 산화가 진행됨에 따라 1200°C/

100시간 산화조건인 경우 산화막의 두께는 수백 μm 로 증가하는 심각한 내산화성 저하 현상을 보였다.

후 기

본 연구는 과학기술부 및 한국과학재단 우수연구센터사업(센터번호 : R-11-2000-086-0000-0) 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. M. W. Barsoum, T. El-Raghy, L. U. J. T. Ogbuji, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 2508.
2. Z. Sun, Y. Zhou, M. Li, *Corros. Sci.*, 43 (2001) 1095.
3. Z. Sun, Y. Zhou, M. Li, *Acta Mater.*, 49 (2001) 4347.
4. C. Racault, F. Langlais, R. Naslain, *J. Mater. Sci.*, 29 (1994) 3384.
5. M. W. Barsoum, T. El-Raghy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 1953.
6. S. B. Li, L. F. Cheng, L. T. Zhang, *Mater. Sci. Eng.*, A341 (2003) 112.
7. S. B. Li, L. F. Cheng, L. T. Zhang, *Comp. Sci. Tech.*, 63 (2003) 813.
8. N. F. Gao, Y. Miyamoto, D. Zhang, *Mater. Lett.*, 55 (2002) 61.
9. M. W. Barsoum, L. H. Ho-Duc, M. Radovic, T. El-Raghy, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) B166.
10. R. Radhakrishnan, J. J. Williams, M. Akinc, *J. Alloys Comp.*, 285 (1999) 85.
11. T. Chen, P. M. Green, J. L. Jordan, J. M. Hampikian, N. N. Thadhani, *Metall. Mater. Trans.*, 33A (2002) 1737.
12. A. Feng, T. Orling, Z. A. Munir, *J. Mater. Res.*, 14 (1999) 925.
13. S. B. Li, J. X. Xie, L. T. Zhang, L. F. Cheng, *Mater. Lett.*, 57 (2003) 3048.
14. S. L. Yang, Z. M. Sun, H. Hashimoto, Y. H. Park, T. Abe, *Oxid. Met.*, 59 (2003) 155.
15. Y. M. Chiang, D. P. Birnie III, W. D. Kingery, *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, NY, (1996) 109.
16. P. Kofstad, *Oxid. Met.*, 44 (1995) 3.
17. G. M. Liu, M. S. Li, Y. Zhang, Y. C. Zhou, *Mater. Sci. Eng.*, A360 (2003) 408.