

고온 자전 합성시 반응열 제어가 TiAl 미세 조직에 미치는 영향에 관한 연구

文鍾太 · 廉宗澤 · 辛奉文* · 金容奭 · 李龍鎬

弘益 大學校 金屬 · 材料 工學科

*大田 産業大學校 金屬 工學科

The Effect of SHS Reaction Heat Control on the Microstructure of TiAl

Jong Tae Moon, Jong Tak Yum, Bong Moon Shin*, Yong Ho Lee, Yong Seok Kim

Dept. of Material Science and Metallurgy, Hong Ik University, Seoul 121-792

*Dept. of Metallurgy, Taejon National University of Technology.

Abstract TiAl intermetallic compound has been extensively studied for possible high temperature structural applications because of its high specific strength at high temperature, high creep resistance, and good oxidation resistance at elevated temperatures. In addition to its good properties, an economic manufacturing route should be developed for this material to be used more extensively. One of the promising route in manufacturing TiAl intermetallics is the Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) method. Thus in this study, an attempt was made to study the mechanism of the SHS process in TiAl synthesis. The composition of the sample was Ti-(45, 50, 53)at% Al and the microstructures of the products were analyzed using optical microscope and scanning electron microscope. When the phases formed at the main SHS reaction of which combustion temperature is higher than the melting temperature of aluminum were identified as TiAl and Ti_3Al ; Ti_3Al cores surrounded by TiAl phase. In order to increase the combustion temperature, carbon was added 5 and 10at.%. When the carbon content was 10at.%, the heat of the reaction was large enough to melt the phase formed and that is consistent with the theoretical calculation results of the adiabatic temperature. The combustion temperature, which was measured by a computer data acquisition system, increased with the carbon content. The phases formed from the reaction involving the carbon added were identified as TiAl and Ti_2AlC using XRD. The vickers hardness of the reaction product increased with the carbon content.

1. 서 론

차체의 경량화와 엔진 성능을 향상시키기 위하여 Ti 합금 사용이 주목되고 있다. Ti 합금은 비교적 낮은 밀도($4.54g/cm^3$)와 높은 용점(약 $1670^\circ C$)을 가지고 있으며 내식성이 좋을 뿐만 아니라 고온에서의 기계적 성질도 우수하므로 자동차용 재료로서 엔진 밸브, 커넥팅 로드, T/C로터 등에 적용이 가능하다^{1,2}. 이러한 부품에 사용되는 재료는 우수한 기계 가공성, 경량성을 가져야 하고, 우수한 고온강도, 크리프 강도, 피로 강도 및 고융점, 내열 내구성등 고온성질이 우수해야 하며, 엔진 밸브의 경우에는 배기 가스에 의한 산화에 대해서 높은 저항성을 지녀야 한다. 티타늄 합금

중 TiAl, Ti_3Al 과 같은 금속간 화합물을 이들 부품에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행이 되고 있다. 예를 들면 작동 온도가 비교적 높은 배기 밸브용으로는 기존 티타늄 합금보다 용점이 높은 TiAl금속간 화합물을 적용할 수 있다. 기존의 Ti합금은 사용가능 온도가 $600^\circ C$ 이하로 한정되어 있는것에 비하여 γ -TiAl 금속간 화합물은 Ti합금에 비하여 훨씬 좋은 피로 성질, 크리프 저항, 고온 산화 특성을 가지며 배기 밸브로 사용되고 있는 초내열 합금과 비슷한 성질을 가지고 있기 때문이다.

그러나 위에서 언급한 것과 같은 고온 경량 구조용 재료이면서도 우수한 기계적인 성질을 갖고 있는 γ -TiAl계 금속간 화합물이 현재 사용되고 있는 초내열 합금의 대체 소재로서

실용화 되지 못하는 이유중의 하나는 이 화합물을 경제적으로 제조할 수 있는 공정이 개발되지 못하였기 때문이다. 전통적인 용해 주조법으로 TiAl을 제조할 경우 Ti가 노내의 반응성이 크고 Ti와 Al의 용점 차이가 1000°C에 이르러 증기압의 차이가 매우 크기 때문에 조성을 제어하기가 힘들다. 이러한 문제점을 극복하고 주조재를 얻어도 단상의 γ -TiAl계 금속간 화합물 조직을 얻기 위하여서는 1200-1400°C의 고온에서 수백 시간의 균질화 열처리 공정이 필요하다. 또한 TiAl 금속간 화합물을 원하는 형상으로 가공시에는 700°C 미만에서는 연성이 거의 없음으로 소재를 가열하여 고온상태에서 열간가공을 해야하기 때문에 제조 비용의 상승을 피할수가 없다^{3,4)}.

본 실험에서는 위에서 언급한 TiAl 합금 제조시의 공정상의 문제점들을 해결할수 있고, 에너지 절약형 합성법으로 주목 받고 있는 자전 고온 합성법(SHS: Self-propagating High-temperature Synthesis)^{5,6)}을 TiAl의 합성에 적용하고자 하였다.

2. 실험 방법

Ti-(45, 50,53)at%Al 조성의 원료 분말을 Ar 분위기의 glove box내에서 정량한후 spex mill에서 2시간 동안 건식 혼합하였다. 이때 사용한 원료 분말의 크기는 모두 -325mesh를 사용하였다. 혼합분말 표면의 불순물은 진공로에서 탈가스 처리를 한 후, 유압 프레스를 이용하여 냉간 성형하여 지름 12.8mm, 두께 6.0mm, 무게 2.35g의 원형 펠렛 형태로 제조하였다. 이렇게 제조한 성형체는 반응로를 이용하여 800°C까지 승온 속도 20°C/min으로 하여서 반응을 시켰다. 또한 Ti-Al 반응 과정을 살펴보기 위하여 반응중인 시료를 알코올과 드라이 아이스를 혼합한 냉매에 집어 넣어 급냉 실험을 하였다.

반응물의 조직은 광학 현미경과 주사 전자 현미경을 이용하였고, 생성물을 확인하기 위하여 X-ray회절 실험을 하였다. 또한 연소 온도(combustion temperature)를 증가시키기 위하여 탄소를 Ti-(50-x)at%Al-xC(x=2, 5, 10, 15)조성으로 하여 SHS의 열폭발법으로 반응을 하였으며, 반응시의 연소 온도는 data

acquisition system을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 Ti-Al 반응 기구 관찰

반응물의 조직 관찰

Photo 1은 Ti-53at%Al을 열폭발법으로 제조한 반응물의 미세 조직을 관찰한 것으로 core structure를 보여주고 있다. 이들 core structure를 중심으로 하여 A지점과 B지점을 성분 분석한 결과를 Photo 1(b)에 나타냈다. 성분 분석 결과 반응물이 내부로 갈수록 Ti의 양이 많아지는 것으로 나타났고 이것은 Ti-Al의 반응이 용융된 Al의 확산에 의하여 반응이 진행 된다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 core structure 형성과정을 좀더 자세히 설명하면 외부에서 가해주는 온도가 성형체내의 Al을 용융시키면 액상의 Al이 고상의 Ti쪽으로 확산해 들어감에 따라 발열 반응이 점화가 되는데 반응 초기에는 발열 반응 온도가 높고 농도 차이에 의한 구동력이 큼으로 인해서 내부로 확산해 들어가는 속도가 빨라서 TiAl상을 용이하게 만들지만 반응시간이 경과되면 반응열이 외부로 방출됨으로 온도가 감소하고 상들간의 농도 차이의 감소로 인한 구동력의 감소로 인하여 core structure가 형성되는 것으로 생각이 된다.

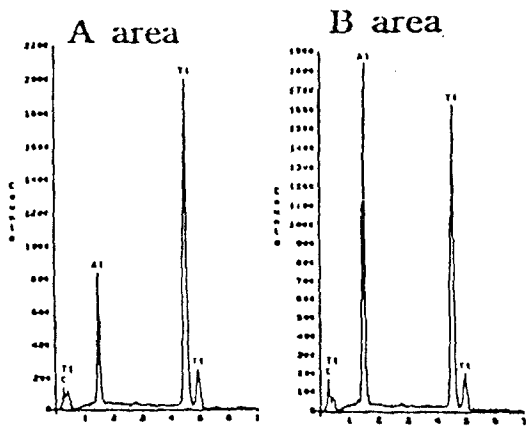
급냉 실험

Ti-Al고온 자전 반응 결과 사진 1에서와 같이 내부에는 Ti가 rich하고 외각 부분에는 Al이 rich한 core structure형태로 형성되는데 이들의 반응과정을 살펴보기 위하여 고온 자전 반응의 반응대 전과법으로 반응중인 진공 밀봉된 시료를 Fig. 1(A)에서와 같이 알코올과 드라이 아이스의 혼합물에 급냉 처리 하였다. 반응물을 급냉 처리시 생성열이 높아 급냉중 표면에서는 반응이 정지되었지만, 시료 내부에서는 계속하여 반응이 진행되었다. 이들 시료를 Fig. 1(B)에서와 같이 절단하여 시편 외곽으로부터 내부로 이동하면서 주사 전자 현미경으로 관찰하였다.

Photo. 2(a)는 Ti-53at%Al 조성의 반응물 최외부로서 원료 분말이 혼합된 상태 그대로를 보여 주고 있으며, 이보다 약간 안쪽 부분의 미세 조직인 2(b)의 경우에는 Ti분말의 바깥 부분을 따라 액상의 Al이 덮여 있는 모습



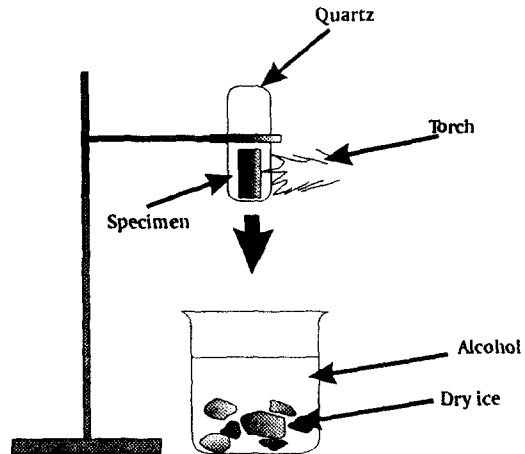
(a)



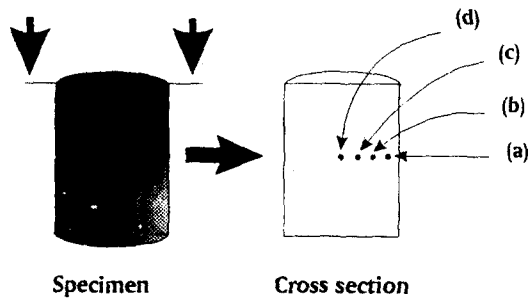
(b)

Photo. 1. The core structure of Ti-53at%Al reactant by thermal explosion mode. (a) microstructure (b) EDS analysis

을 볼수가 있다. 냉각 효과가 상대적으로 적은 시편 중앙의 미세 조직(Photo. 2(c))에서는 Ti분말의 외부영역에는 액상의 Al이 부드럽게 wetting한 모습이 더욱 발달되어 있음을 볼수가 있다. Photo. 2(d)는 거의 정상 연소 반응이 진행된 시편의 중앙 부분으로 파단면은 층상 구조와 유사한 형태를 보여주고 있다.



(a)



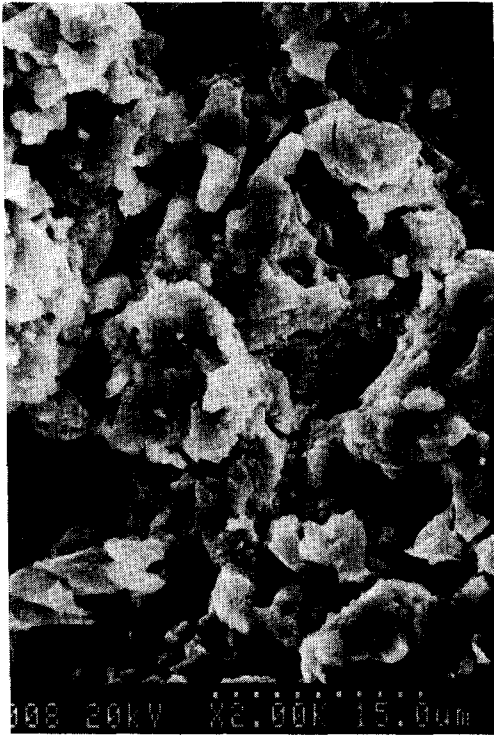
(b)

Fig. 1. A schematic of rapid cooling on reaction.

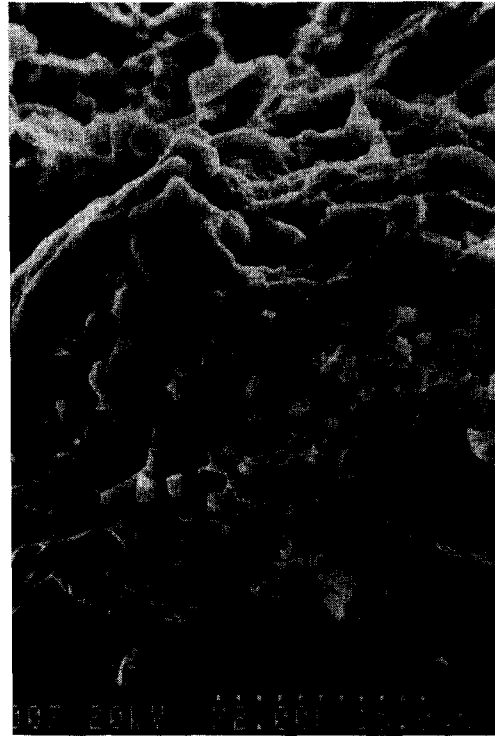
Photo. 3은 Ti-45at%Al 조성의 성형체를 진공 밀봉하고 반응대 전파법에 의하여 점화한 뒤 반응도중 Fig. 1(A)의 방법으로 급냉 처리한 시편의 단면 사진이다. Phot. 3(a)는 반응물의 외각 부분의 미세 조직 사진으로 EDS 분석 결과, Photo. 1에서와 유사하게 기지 조성은 TiAl이고 core영역은 Ti_3Al 조성에 근접하게 나타났다. 사진 3(b)(c)는 (a)보다 중심쪽으로 Ti_3Al 성분의 core형태의 주변부위가 분해되는 모습을 볼 수가 있다. Photo. 3 (d)는 시편의 중심 부근으로 분해된 앞의 (b)(c)의 반응 결과 Ti_3Al 가 분해되어 TiAl기지 조직위에 분산 되어 있는 것을 알 수가 있다.

Ti-Al반응 기구

Fig. 2는 Ti-Al의 반응 결과 core structure



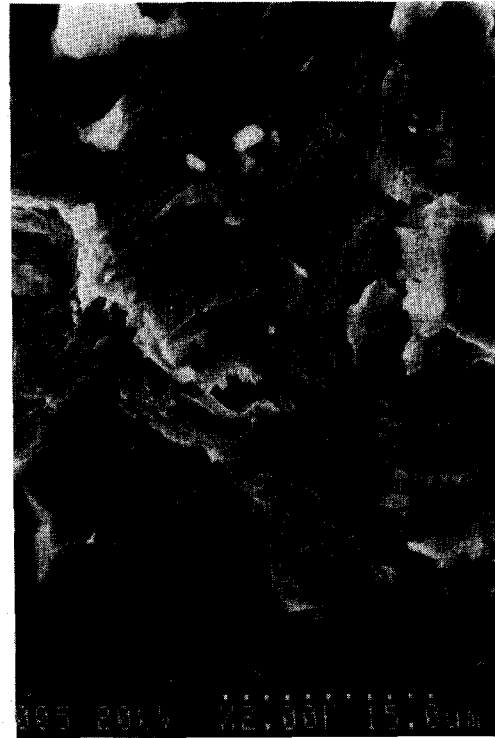
(a)



(b)



(c)



(d)

Photo. 2. The fracture micrographs of Ti-53at%Al reactant by rapid cooling on reaction (a) (b) (c) (d) (outside → inside).

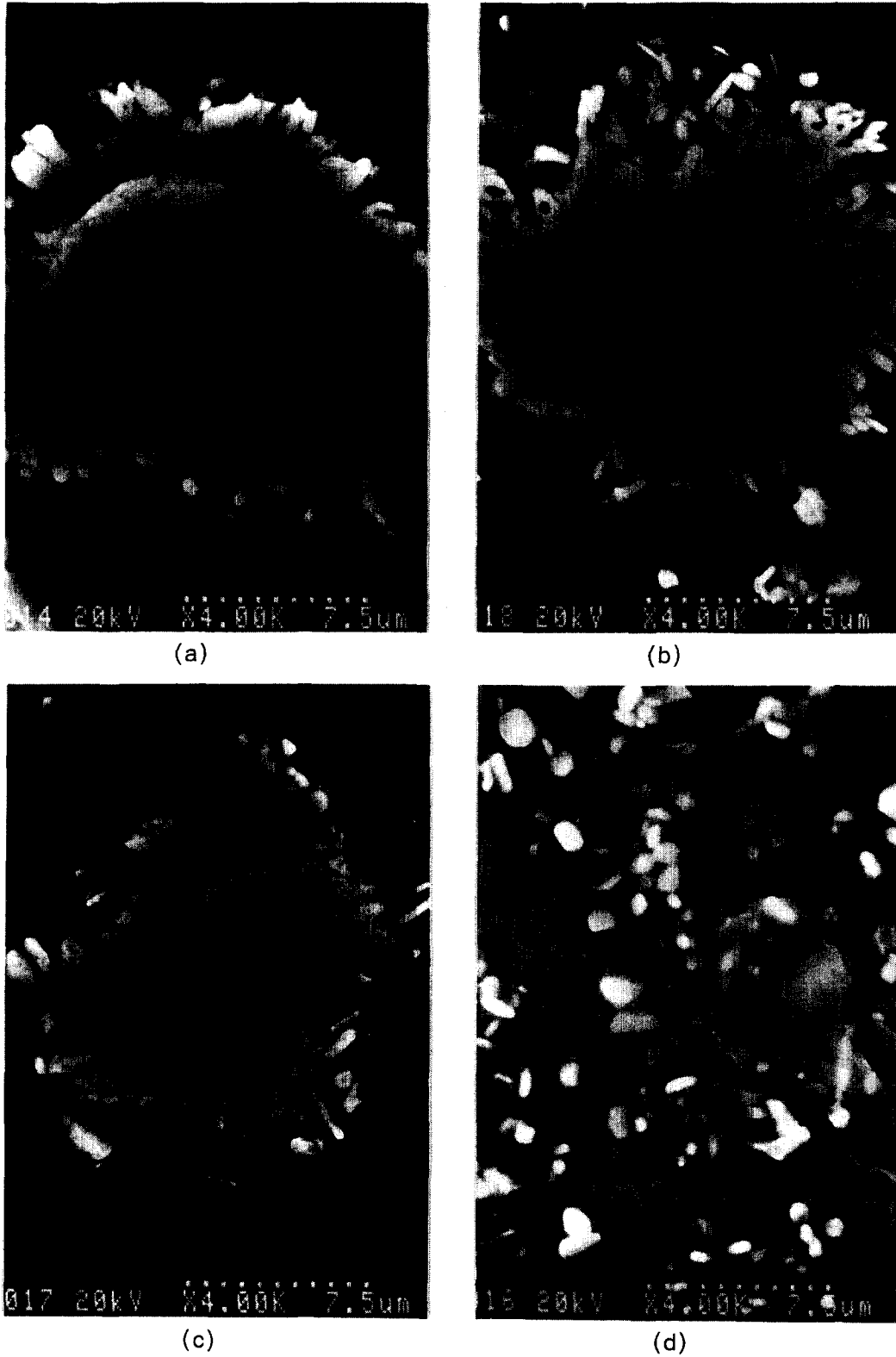


Photo. 3. The SEM micrographs of Ti-45at%Al reactant by rapid cooling on reaction. (a) (b) (c) (d) (outside → inside).

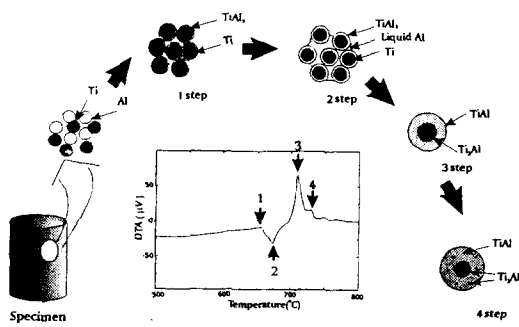


Fig. 2. Ti-Al reaction mechanism.

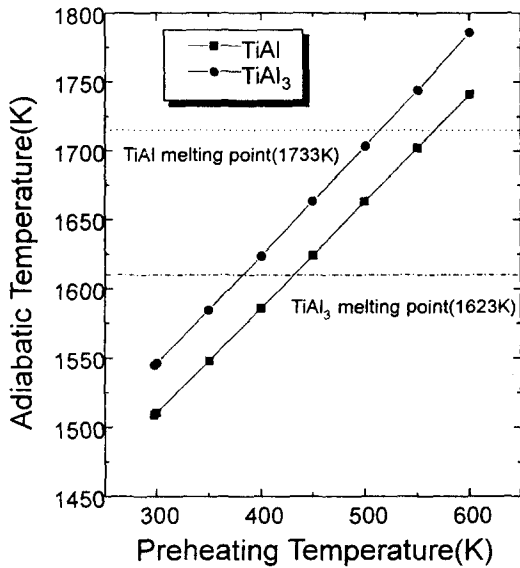


Fig. 3. A adiabatic temperature of TiAl, TiAl₃ with preheating temperature.

가 형성되는 과정을 급냉 실험과 열분석 실험 결과를 기준으로 하여 모식적으로 나타낸 것이다. 열분석 실험 결과를 보면 먼저 Al의 용융을 나타내는 흡열 피크와 이들 액상의 Al이 Ti와 반응을 하는 발열 피크를 관찰할 수가 있다. DTA 실험 결과중 Fig. 2의 1단계는 Al이 용융되는 660°C이전에 해당하는 온도이며, 620°C에서 등은 실험을 하게되면 고상 (Al)-고상(Ti)반응을 하게 된다. 이때 생성되는 상들은 1단계에서 나타나듯이 Ti와 Al의 계면에서 Al의 고상 확산에 의하여 TiAl₃라는 얇은 반응층이 형성된것을 알수가 있었다^{7,8)}. 2단계는 Al이 용융된뒤 Ti내부쪽으로 확산하여 들어가는 모습을 보여주고 있다. 3단계는

Ti표면에 이미 형성되었던 TiAl₃가 Ti와 Al의 반응열에 의하여 TiAl로 용융된 것을 나타낸다. 4단계는 core structure내부영역에 해당하는 Ti₃Al상과 또한 급냉 실험결과 관찰되듯이 Al의 확산에 의하여 반응이 지속됨에 따라 Ti₃Al영역 일부분이 분해되어 구형 형태로 TiAl 기지 내에 산재하는 것으로도 생각이 된다.

3-2Ti-Al 반응시 반응열의 제어

이론적으로 구한 TiAl 반응의 단열 연소 온도

Fig. 3은 Ti-Al반응시 발생하는 연소 온도를 이론적으로 계산한 결과이며 TiAl의 경우 초기 온도를 298K로 가정하면 T_{ad}는 1508K 정도가 되며, 예열온도를 상승시킴에 따라 T_{ad}가 상승함을 알 수 있다. 또 성형체가 약 590°C이상으로 예열된 상태에서 반응을 하게 되면 반응온도는 TiAl의 용융 온도인 1733K에 도달하는 것을 알 수 있다. Ti-Al의 반응은 Al의 용융에 의하여 반응이 진행되므로 단열 온도는 TiAl의 용융 온도이상으로 될 것으로 생각된다. 그러나 TiAl액상 잠열에 대한 data 부족으로 TiAl이 액상으로 변한후의 온도 변화에 대해서는 정확한 값을 구하지 못하였다. 이와 같이 연소열이 TiAl은 용융온도 이상으로 증가하면 반응물이 액상으로 용융된뒤 응고에 의하여 단상의 TiAl금속간 화합물이 형성될 것으로 예상된다. 그러나 앞의 실험 결과 Ti-Al 2원계 반응에서는 반응 결과 조직이 조성적으로 불균질한 core structure가 형성되는 것을 알수가 있었다.

연소 온도의 증대 (탄소 첨가의 영향)

반응열에 의하여 응고된 조직을 갖는 TiAl 금속간 화합물을 제조하기 위해서는 적어도 반응 온도가 TiAl반응물을 용융시킬수 있는 온도인 1733K 이상 증가시켜야만 한다. 그러나 성형체를 660°C에서 점화를 시켜도 단열 온도가 TiAl의 용융 온도보다 높지 않기 때문에 반응열이 TiAl 반응물을 용융시키기에 부족하다. 따라서 반응물의 온도를 증가시키고자 Ti와 반응시 단열 온도가 3200°C에 달하는 탄소를 2, 5, 10, 15at%첨가하여 반응을 시켰다. Fig. 4는 탄소를 5at%, 10at% 첨가하여 반응시킬때 반응물의 예열 온도에

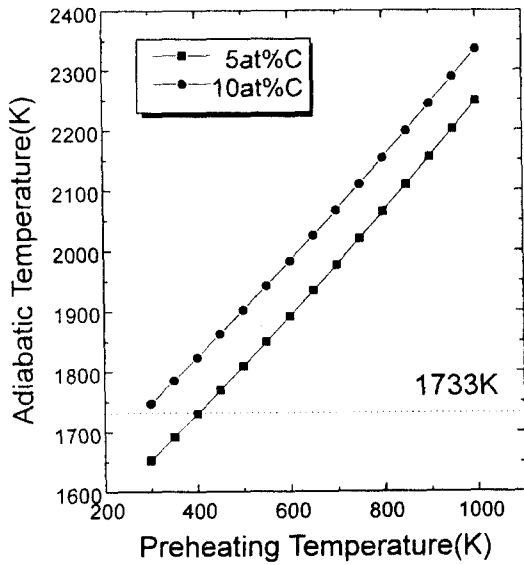


Fig. 4. A adiabatic temperature of carbon content according preheating temperature.

다른 단열 온도를 이론적으로 구한 값이다. 탄소를 5at% 첨가할 경우, 반응물의 예열 온도가 400K이며 TiAl의 용융 온도인 1733K에 이르는 것을 알 수 있다. 또한 탄소는 10at% 첨가할 경우에는 반응물의 예열 온도가 300K 정도에서 반응이 일어난다면 TiAl의 용융 온도에 도달하는 것을 알 수 있다.

반응 점화 온도와 연소 온도의 측정

Fig. 5는 Ti-50at% Al, Ti-45at% Al-5at% C, Ti-40at% Al-10wt% C 조성의 성형체를 Ar 분위기에서 승온 속도를 60°C/min로 가열하면서 반응시 R type의 thermal couple를 반응물에 직접 삽입하여 반응시간에 따른 점화 온도와 연소 온도를 data acquisition system을 이용하여 측정된 값이다. Ti-50at% Al 조성의 성형체를 반응시킬때의 점화 온도는 Al의 용융점 660°C보다 낮은 634°C이며, 이 온도에서 반응이 점화되었고 연소 온도는 1358°C이다. Al의 용융 온도 아래서 반응이 점화되는 것은 Ti와 Al의 접촉점에서 고상 상태의 Al 원자와 Ti의 반응에 점화가 된 것을 알 수 있다. Ti-50at% Al 조성의 성형체를 반응 용기에서 약 660°C까지 예열시킨 뒤 자전 고온 반응법 중 열폭발법으로 반응시켰으나 연소 온도가

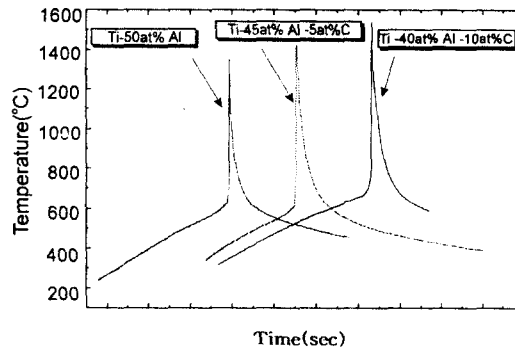


Fig. 5. The combustion temperature of Ti-50at% Al, Ti-Al-5at% C, Ti-40at% Al-10at% C reactant according preheating temperature.

TiAl 용융점에 도달하지 않음으로 TiAl 반응물이 용융되지 않았다. 이와 같이 이론적으로 계산된 값에 비하여 실험적으로 측정된 연소 온도가 떨어지는 이유는 반응에 사용한 Ti와 Al 분말 크기의 비, 반응 분말의 입도 분포, 성형 밀도, 가열 속도 등의 변수들을 이론적인 계산에 포함시킬 수가 없기 때문인 것으로 생각 된다.

Fig. 5에서 반응 점화 온도는 탄소를 5at% 첨가한 경우 Al 용융 온도보다 약간 높은 666.8°C에서 점화되었고 10at%를 첨가한 경우에는 678°C에서 점화 되었다. 이와 같이 탄소를 첨가함으로써 점화 온도가 높아지는 것을 Ti-50at% Al 조성의 경우에는 Al이 액상으로 용융되지 않아도 Ti와 Al의 접촉점에서 Al의 고상 확산에 의하여 발열 반응 점화가 가능하나, 탄소를 첨가함에 따라 이들 탄소가 Ti와 Al의 접촉점의 수를 감소시키고, Al 원자가 Ti로 확산해 들어갈 때 확산 경로를 방해하기 때문에 반응 점화 온도가 상승하는 것으로 생각 된다.

또한 탄소를 10at% 첨가한 경우에는 TiAl의 용융 온도보다 약 80°C 정도가 높은 1542°C까지 증가되었다. 이와 같이 연소 온도가 반응물의 용융 온도를 넘음에 따라 반응물이 반응열에 의하여 액상으로 상변화를 거친 뒤에 응고한 반응물을 얻을 수 있었다. Fig. 4는 반응 전후의 성형체 외관을 촬영한 것으로 (a)는 반응 전의 성형체 (b)는 Ti-50at% Al (c)는

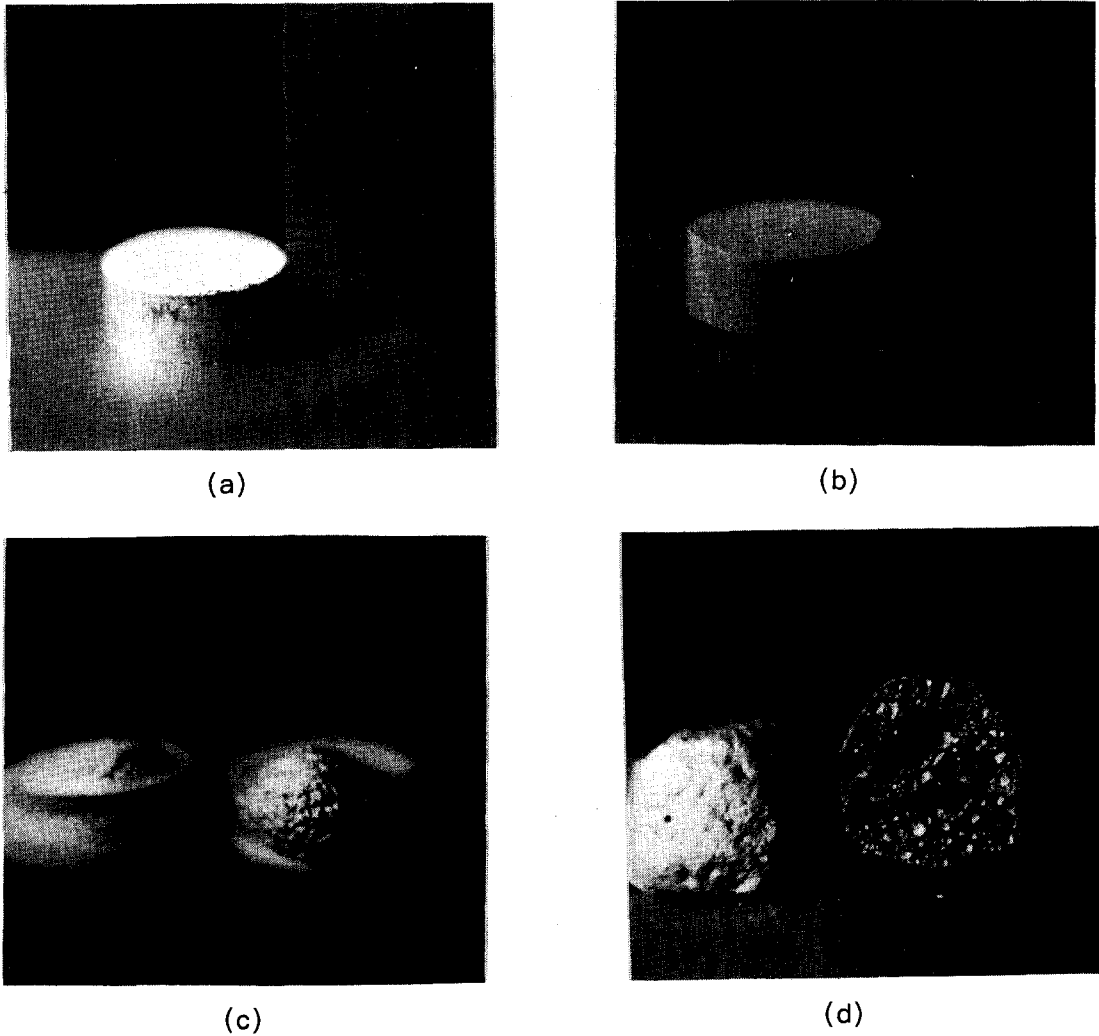


Photo. 4. The reactant shape (a) before reaction, (b) Ti-50at%Al, (c) Ti-45at%Al-5at%C, (d) Ti-40at%Al-10at%C.

Ti-45at%Al-5at%C (d)는 Ti-40at%Al-10at%C 조성의 반응 합성물이다. 탄소를 5at% 첨가한 경우에는 반응물이 부분 용융된 것을 알 수가 있으며 탄소를 10at% 첨가하여 반응시킨 경우에는 반응물이 완전히 용융된 모습을 관찰할 수가 있다.

3-3 Ti-Al-C 반응물의 XRD 분석 및 조직 관찰

XRD 분석

Fig. 6은 열폭발법으로 제조한 Ti-Al-C 반응 합성물의 상분석을 위하여 x-ray 회절 분석한 결과이다. (a)는 Ti-50at%Al (b)는 Ti-48at

%Al-2at%C (c)는 Ti-45at%Al-5at%C (d)는 Ti-40at%Al-10at%C 조성 반응물을 XRD 분석한 결과이다. 탄소를 첨가하지 않은 경우에는 확산 모드에 의해 형성된 TiAl 및 Ti₃Al 상 등의 다상 peak가 검출되었다. 그러나 탄소의 양을 5at% 첨가함에 따라 Ti₃Al 상의 peak는 점점 감소하고 강화상으로 형성된 Ti₂AlC 상의 peak가 높게 나타났다. 탄소를 10at% 첨가한 경우에는 연소열이 반응물을 완전히 용융시킴에 따라 기지 조직인 TiAl 상과 강화상인 Ti₂AlC 상 peak만이 나타났다.

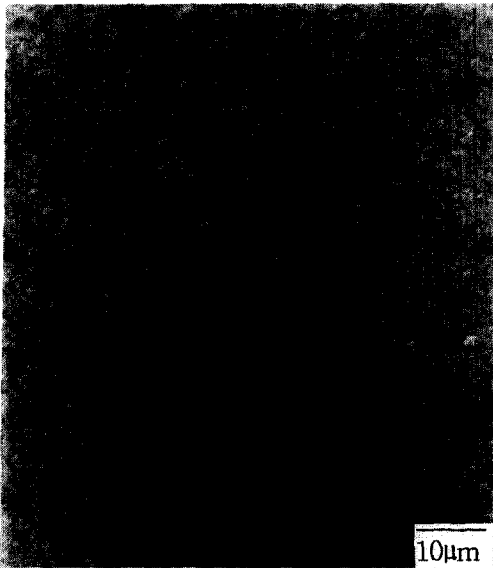
조직 관찰



(a)



(b)



(c)

Photo. 5. The optical microstructure (a) Ti-48at%Al-2at%C (b) Ti-45at%Al-5at%C (c) Ti-40at%Al-10at%C.

Photo. 5(a)는 Ti-48at%Al-2at%C 조성 반응물의 광학 사진으로 TiAl 및 Ti_3Al 등의 core structure와 이들 사이에 강화상이 형성된 모습을 볼수가 있다. 미세 조직이 core structure로 형성된것은 반응기구가 확산 모드에 의하여 진행이 되었다는 것을 간접적

로 증명하는 것이며, 이러한 조직은 열역학적으로 불안정하기 때문에 실제 고온 사용시 상변화를 유발시키기 때문에 바람직하지 못한 것으로 생각이 된다.

Photo. 5(b)는 반응열을 증가시켜 주기 위하여 탄소를 5at% 첨가하여 반응시켜 제조한

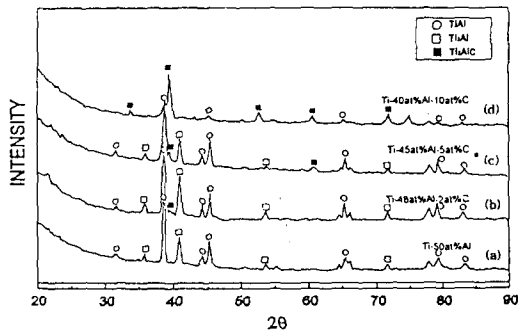


Fig. 6. XRD patterns of reactant according to carbon content.

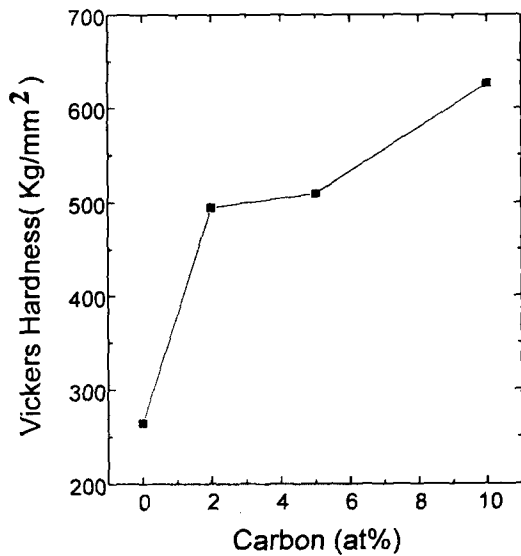


Fig. 7. The value of microvickers hardness with carbon content.

반응물의 조직 사진이다. Photo. 5(a)에 나타났던 core structure 사이에 부분적으로 용융된 영역이 동시에 존재하며 이들 용융된 영역에서는 판상 형태의 Ti_2AlC 강화상이 생성되었다.

Photo. 5(c)는 탄소의 양을 10at% 첨가하여 반응시킨 반응물의 조직 사진으로 사진 5(a), (b)에서 존재하던 core structure는 보이지 않고 반응물 전체가 용융된 뒤 응고한 조직을 보여주고 있고 기지 조직위에 Ti_2AlC 강화상이 균일하게 형성되어 있는 것을 관찰할 수가 있다.

미소 경도 측정

Fig. 7은 반응 합성물의 경도값을 측정한 것이다. 탄소를 첨가하지 않은 경우에는 Hv 값이 260 정도이지만 탄소를 5at% 첨가하여 부분 용융된 반응물에서는 TiAl의 경도값의 2배인 500까지 증가하였으며, 탄소를 10at% 첨가한 반응물의 경도값은 650까지 상승하였다. 이와 같이 경도값이 증가하는 이유는 탄소의 양이 5at%, 10at%로 증가함에 따라 Ti_2AlC 강화상이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

- 1) Ti-Al의 반응은 액상의 Al이 Ti쪽으로 확산하여 반응되는 확산 모드에 의하여 진행이 되었다.
- 2) Ti-Al 2원계의 경우 미세 조직 내부는 Ti의 양이 많고 외부는 Al의 양이 많은 core structure가 형성되었다.
- 3) Ti-Al-C 3원계의 경우 연소 온도는 증가하였고, Ti-40at%Al-10at%C 조성의 경우 반응물이 완전히 용융되었다.
- 4) data acquisition system을 이용하여 반응물의 연소 온도를 측정하여 본 결과 Ti-40at%Al-10at%C인 경우 연소 온도가 TiAl의 용융점 이상인 1815K이었다.
- 5) Ti-Al-C 3원계의 조성에서 용융된 반응물의 조직에서 Ti_2AlC 상이 강화상으로 생성되었다.
- 6) 미세 경도를 측정하여 본 결과 Ti_2AlC 상이 증가함에 따라 경도값은 상승하였다.

참 고 문 헌

1. Y-W Kim : Journal of metals 41 (1989) 24-30.
2. F.H. Froes, C. Suryanarayana, and D. Eliezer : Journal of Materials Science 27 (1992) 5113-5140
3. G. Sauthoff : Z. Metallkde., 77 (1986) 654-666.
4. Y-W Kim : Acta Met. 40 (1992) 1121-1134.
5. A.P. Hardt, P.V. Phung : Combust. Flame. 21 (1973) 77.

6. Z.A. Munir : Ceram. Eng. Sci. Proc., 4 21 (1973) 61-71.
(1978) 519.
7. E.J.J van Loo and G.D. Rieck : Acta Met., 21 (1973) 73-84.
8. F.J.J. van Loo and G.D. Rieck : Acta Met., 21 (1973) 73-84.