

금속간화합물 Ti-51at%Al 분말 내의 불순물 분석

최 국 선 · 이 동 회

연세대학교 금속공학과

Impurity Analysis of Intermetallic Ti-51at%Al Powders Produced by Plasma Rotating Electrode Process

Good-Sun Choi and Dong-Hi Lee

Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

초 록 플라즈마 회전전극법으로 제조된 Ti-51at%Al 금속간화합물 분말에 함유된 불순물의 함량변화를 분석하였다. 산소와 탄소의 함량은 각각 600 및 200ppm 정도로 분말입도에 따라 변하였으며, 이는 주로 원재료에 포함된 불순물의 영향이었다. AES 분석에 의하면 분말표면 산화물은 주로 Ti 및 Al과 산소 및 탄소의 복합화합물로 구성되었으며, 그 두께는 약 100 및 200 μm 크기의 분말에 대하여 각각 7 및 3.4nm 정도로 측정되었다. 분말의 제조로 산소와 탄소의 함량이 오히려 감소되는 것의 구체적인 기구는 아직 확인되지 않았으나 플라즈마 고열에 의한 정련현상에 기인하는 것으로 생각된다.

Abstract Unusual surface impurity levels of PREPped Ti-51at%Al powders were analyzed using Auger spectroscopy and they were compared with these obtained from bulk starting electrode. Oxygen and carbon contents were varied very much with particle size. Powder surfaces were believed to be mainly covered by a complex compound containing Ti, Al, O, and C. The decrease in contents of oxygen and carbon of powders were attributed to the certain refining reaction of transfer type DC Ar plasma during the powder production.

차세대 우주 항공재료로 각광받고 있는 TiAl(γ) 금속간화합물에 분말야금법을 적용하기 위해서는 깨끗하고 미세구조가 제어된 구형분말이 요구되는 바, 플라즈마 회전전극법(Plasma Rotating Electrode Process, PREP)이 널리 이용되고 있다^{1,2)}.

금속간화합물 TiAl에 침입형원소로 고용하는 산소, 탄소, 염소, 수소 등은 상변태과정과 기계적 성질에 유해하며 특히 분말의 경우, 분말표면에 존재하는 이들의 산화 생성물은 그 조성과 분포에 따라 소결과정은 물론 소결체의 기계적 성질에 큰 영향을 미치는 것으로 알려졌다^{1,3)}. 이들 불순물은 원재료에 혼입된 것 외에 Ti의 고반응성으로 인하여 PREP법의 소모전극용 잉고트의 용해, 주조 및 분말 제조 과정에서 오염될 것으로 예상된다. PREP로 제조된 Ti-51at%Al 조성의 분말에 포함된 산소 및 탄소와 함께 분말표면에 생성

된 산화물 두께를 AES분석한 결과를 보고한다.

표 1(a)에 보인 바와 같이 공업용 순도의 스폰지 Ti와 Al 지금을 calcia 도가니에서 진공 유도용해하여 주조한 후⁴⁾, 일정규격의 소모전극으로 가공하였다. 이를 transfer type DC Ar plasma를 열원으로 하는 PREP 장치에 장착하여 기발표된 방법⁵⁾에 따라 분말로 제조하였다(운전조건: 표 1(b) 참조). 분말이 제조되는 용기 내부에 있는 산소를 제거하기 위하여 진공배기와 가스 재충진을 3회 반복(N₂ 2회 및 Ar 1회)후, 최종적으로 1기압 보다 약간 높은 압력의 Ar 분위기를 유지하였으며, 이때 사용된 가스는 공업용이었다.

제조된 분말의 입도는 50~350 μm 범위에서 주로 bimodal형태의 분포를 갖는 구형분말이었다⁶⁾. 평균입경(mean volume-surface diameter)은 1차입자(굵은 쪽) 및 2차입자가 각각

Table 1. (a) Impurity(ppm) of sponge titanium and aluminium ingot.

(a)	(Unit : ppm in wt.)								
	Fe	Mg	Mn	Si	O	C	Cl	H	N
Al ingot*	1436	10	7	287	120	20	NM	NM	NM
sponge Ti*	800	400	100	NM	1200	1000	800	40	200
Powder [@]	1216	24	72	130	570	176	NM	NM	NM

* : min. 99.8wt% Al(ALCAN, Canada)

: min. 99.6wt% Ti(Toho titanium Co., Japan)

@ : as-prepared TiAl powders ranging 180~210 μ m in size.

NM : not measured

(b)	
Plasma current	170A
Plasma voltage	20V
Plasma gas flow rate	7 l/min
Rotating speed of electrode	25000rpm

195 μ m와 95 μ m였다. 본 실험에서는 입도가 180~210 μ m와 90~106 μ m외에 가장 미세한 53~63 μ m의 입도구간을 택하여, 산소와 탄소 함량을 각각 LECO TC-136 및 CS-244로 측정하였다. AES분석(Perkin-Elmer Co., PHI-610)시, 전압은 3kV, 전류는 500 μ A였으며, compositional depth profile은 연속적인 스퍼터링과 AES분석에 의하여 얻어졌다.

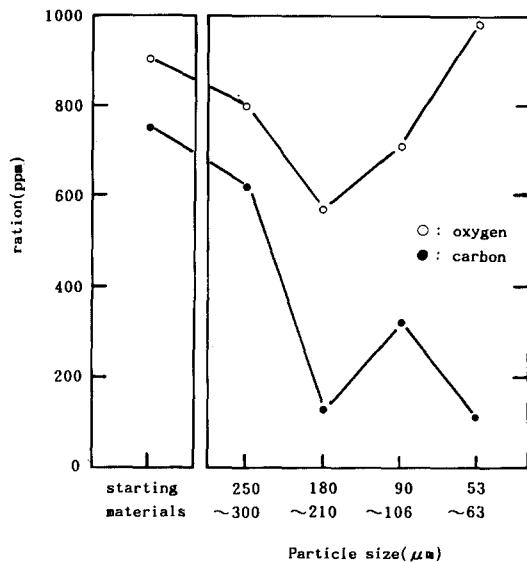


Fig. 1. Variation oxygen and carbon contents in consumable electrode(as-cast starting material) and as-prepared powders of various particle sizes.

표 1에서 알 수 있듯이 분말에 함유된 불순물의 양은 원재료와 다르며, 전체적으로 불순물의 양이 감소하는 경향을 보였다. 이중, 산소와 탄소의 함량변화를 분말제조 전의 잉고트(소모전극재) 및 분말입도에 따라 분석결과를 그림 1에 보였다. 잉고트에 존재하던 900ppm의 산소와 750ppm의 탄소함량은 입자의 크기에 따라 변하지만 전체적으로 감소하는 경향을 보였다(단 미세한 분말(53~63 μ m)은 예외). 특히 탄소의 경우 그 경향이 컸다. 사진 1에 보인 바와 같이 AES 분석을 행한

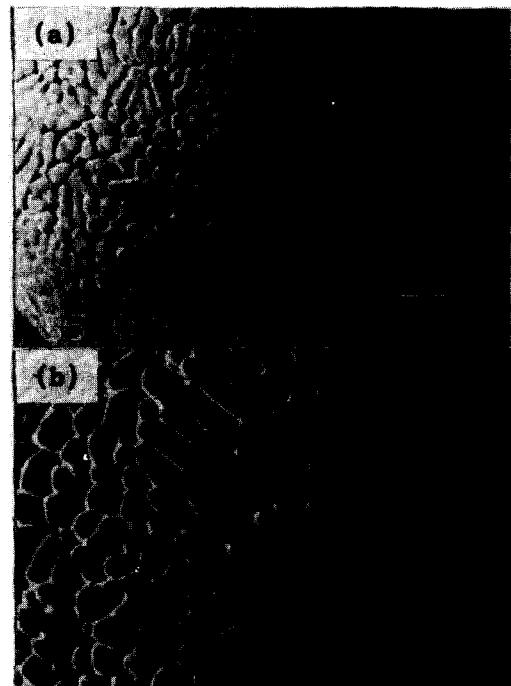


Photo 1. Surface morphology of TiAl powders of (a) 100 μ m and (b) 200 μ m in size used for AES analysis.

약 100 μm 및 200 μm 크기 분말(이하 각각 100 μm 및 200 μm)의 표면은 dendrite 구조로 이루어졌으며, 용고시의 냉각속도는 대략 각각 1×10^4 및 5×10^4 K/s로 추정되었다⁶⁾. AES spectrum에 의하면, 분말표면 상의 화학조성은 분말입도에 따라 거의 차이가 없었다. 200 μm 분말에 대한 표면조성을 그림 2에 보였다. Ti 및 Al 외에, 잉고트에 함유된 다른 원소들도 발견되었다.

주요 원소에 대하여 표면으로부터 약 48nm 깊이까지 조성분석한 결과, 입도에 상관없이 Ti과 Al의 농도는 내부보다 표면에서 낮았다(그림 3). 반면에 탄소, 산소 및 Si은 이와 반대의 경향을 보였고, 그 농도도 상당히 높게 측정되고 있다. 따라서 분말표면에서는 이들 원소의 산화물 또는 탄화물의 복합체일 것으

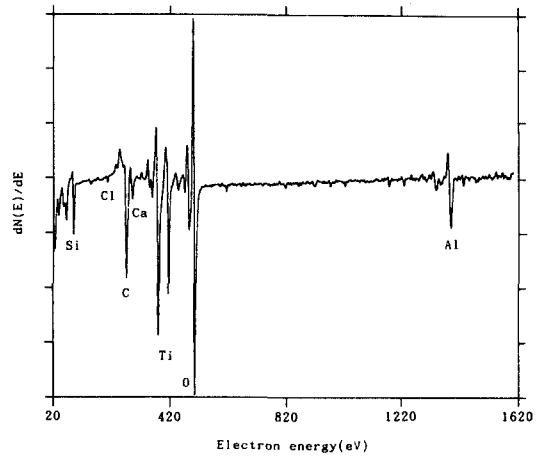


Fig. 2. Auger surface spectrum of PREPped TiAl powders of 200 μm in size.

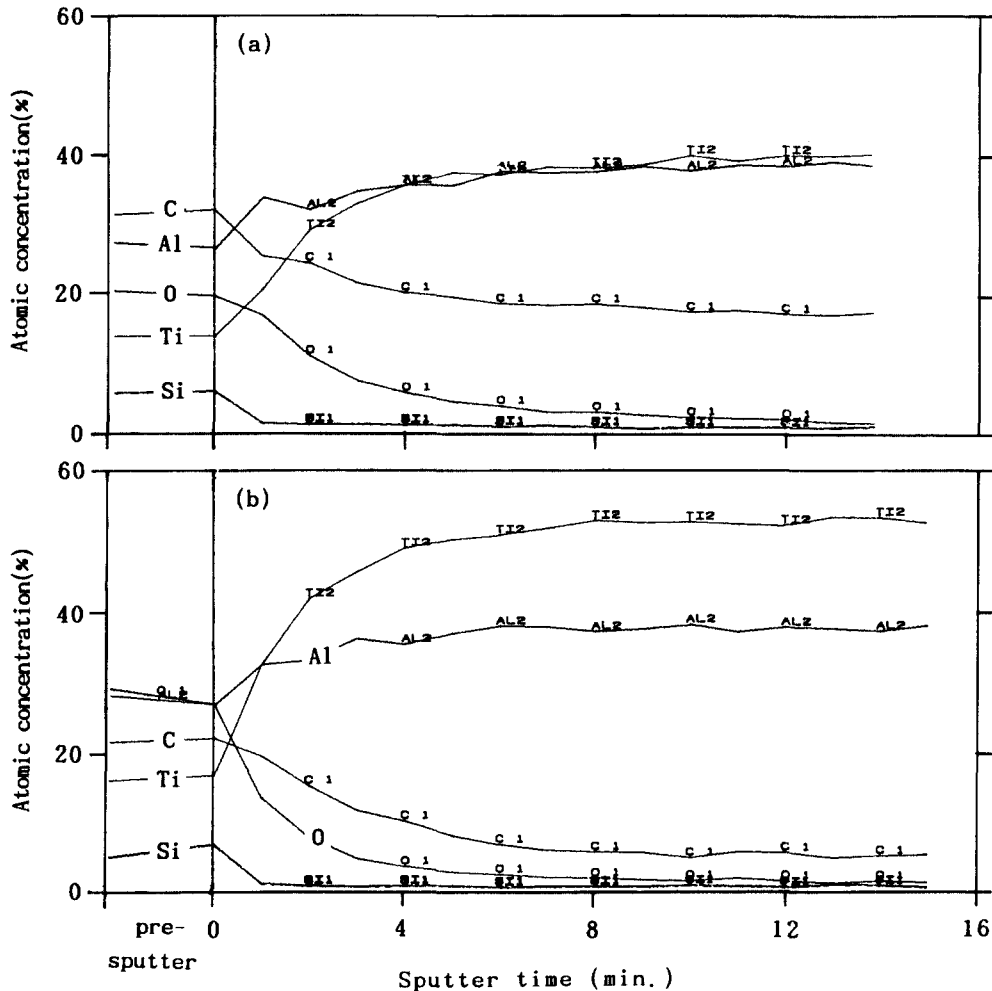


Fig. 3. AES depth profiles for the surface layers of PREPped TiAl powders of (a) 100 μm and (b) 200 μm in size shown in Photo. 1(sputtering rate : 3nm/min)

로 예상되나 XRD로 확인 불가능하였다. 입도에 따라 Ti와 Al의 농도가 약간 다른 것은 응고시 나타난 편석으로 설명된다.

분말에 포함된 산소총량(그림 1)은 분말제조 전의 잉고트에 함유된 것과 제조시 표면산화에 의한 것의 합으로 생각할 수 있다. 그림 3에서 최대 산소농도의 절반(half maximum oxygen intensity)이 되는 깊이로 측정된 산화물 두께는 100 및 200 μm 크기의 입자에 대하여 대략 각각 7.0nm 및 3.4nm였으며, 이는 가스 및 수분 무법으로 제조된 스테인레스 분말에서 측정되는⁷⁾ 10nm보다 작은 값이다. 분말이 미세할수록 산소함량이 높아지는 것은 비표면적의 증가로 인한 산화의 촉진으로 추정된다.

탄소의 경우 원재료 및 용해 주조공정 외에, 분말제조시에 오염되는 경우는 과정 전체를 통하여 없을 것이므로, 분말이 미세해짐에 따라 감소하는 경향은 고온반응중에 제거되기 때문에 생각된다. 그러나 분말 내의 탄소함량을 평균 200ppm 정도로 보면 표면부의 높은 탄소함량(그림 3)은 탄화물과 같은 복합체로 되어 타원소의 산화물과 함께 잔존하기 때문이 아닌가 생각된다. 본 논고에서는 분말제조시의 산화로 분말표현에서의 산소함량 증가에도 불구하고 전체적으로 분말내의 산소와 탄소의 함량이 동시에 낮아지는 현상에 주목할 필요가 있다. 즉, 소모전극이 플라즈마의 고열에 의해 순간적으로 용융되어 원심력에 의하여 약 42 μm 두께의 액막을 형성하며⁸⁾ 원주부로 흘러갈 때 플라즈마 가스와 접촉됨으로써 그 기구는 아직 밝혀지지 않았으나 모종의 정련현상이 동반되어 나타난 효과로 생각된다. 가능한 반응으로서 탄소환원반응(C(in TiAl)

+O(in TiAl)→CO), 산화물의 증발등^{9,10)}을 예상할 수 있으나 현단계에서는 그 기구를 정성·정량적으로 입증할 만한 자료와 실험결과가 부족한 실정이다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 1989년도 목적기초 연구과제 지원금으로 수행되었으며, 이에 감사드리는 바입니다.

참 고 문 헌

- 1) J.H.Moll, C.F.Yolton and B.J.McTiernan, Int.J.Powder Metall., 26(2), 149(1990)
- 2) 최국선, 김진영, 이동희, 대한금속학회지, 30(7), (1992) 게재예정
- 3) C.Suryanarayana, F.H.Froes and R.G. Rowe, Int.Met.Rev., 36(3), 85(1991)
- 4) 박표준, 최창우, 홍준표, 대한금속학회지, 29(6), 562(1991)
- 5) 최우석, 최국선, 이동희, 응용물리, 4(1), 112(1991)
- 6) 최국선, 이동희, 대한금속학회지, 30(8), (1992) 게재예정
- 7) L.Nyborg, T.Tunberg, P.X.Wang and I.O Iefjord, in PM90's-World conf. on Powder Metallurgy, Inst. Met., London, 3, 199 (1990)
- 8) K. Halada, H. Suga and Y.Muramastu, (ibid, 1, 193)
- 9) 吉偉良, 三村耕司, 谷内研太郎, 輕金屬, 31(7), 462(1981)
- 10) 정용석, 연세대학교 석사학위 논문(1992)