

통전 활성 연소에 의한 Ti_5Si_3 와 $Ti_5Si_3-ZrO_2$ 복합재료 합성

손인진* · 고인용

*전북대학교 재료공학과
전북대학교 금속공학과

Electric Field-activated Self-propagating Synthesis of Ti_5Si_3 and $Ti_5Si_3-ZrO_2$ Composites

In-Jin Shon* and In-Yong Ko

*Department of Materials Engineering, Chonbuk University
Department of Metallurgical Engineering, Chonbuk University

초 록 Ti_5Si_3 와 $Ti_5Si_3-ZrO_2$ 복합재료의 연소합성에 미치는 전기장의 영향에 관하여 연구하였다. 45mole% ZrO_2 이상 첨가한 $Ti_5Si_3-ZrO_2$ 복합재료는 전기장하에서만 연소합성할 수 있었다. Ti_5Si_3 -45mole% ZrO_2 와 Ti_5Si_3 -60mole% ZrO_2 복합재료는 전기장을 가지지 않은 상태에서는 불안정한 연소파가 전파되었지만 반응은 완전히 일어나지 않았다. 즉, 불안정한 연소파는 시편의 중앙 부근까지 전파된 후 멈추었다. $Ti_5Si_3-ZrO_2$ 복합재료의 연소파 속도는 시편에 가해준 전기장에 의해 약간 증가하였다.

Abstract The influence of an electric field on the combustion synthesis of $Ti_5Si_3-x ZrO_2$ ($0 \leq x \leq 0.6$) was investigated. Composite of $x \geq 0.45$ can only be synthesized in the presence of an electric field. Although in the absence of an electric field the systems with $x = 0.45$ and $x = 0.6$ can sustain a non-steady combustion wave, the reaction is not complete. That is, an unstable wave propagates to the middle of the sample and then becomes extinguished. Wave velocity of the $Ti_5Si_3-ZrO_2$ composites slightly increases with the imposition of external electric field across the sample.

1. 서 론

Ti_5Si_3 금속간 화합물은 융점(2403K)이 높고, 고온강도, 내크립성, 내산화성이 매우 우수하며, 밀도(4.32g/cc)가 낮기 때문에 미래의 고온재료로서 연구의 초점이 되어 있다^[1~3]. 그러나 많은 금속간 화합물의 경우처럼, 연성-취성 천이온도 이하에서 Ti_5Si_3 금속간 화합물의 파괴인성은 약 2.5Mpa · m^{1/2}으로^[4] 매우 낮기 때문에 인성을 높여야 하는 과제를 갖고 있다. 파괴 인성을 높이기 위해서는 전형적으로 제2상을 첨가하고 있는데 제2상 중에서 ZrO_2 가 아래와 같은 이유로 적합한 것으로 사료된다. ZrO_2 는 융점(2950K)이 높고, 내산화성이 좋으며, 또한 약 1500K 이상의 온도에서 냉각되거나 크랙 선단 부근에서는 준안정상인 테트라고널(tetragonal) 구조에서 모노크리스탈(mon-

clinic) 구조로 마르텐사이트 변태가 발생되어 유동전위가 도입되는데, 이 유동전위가 외부응력을 완화시킬 수 있으므로 파괴 인성을 향상시킨다고 보고되고 있다^[5].

Ti_5Si_3 금속간 화합물은 이론적 단열온도($T_{ad} = 2403K$)와 상온에서 생성열과 비열의 비($\Delta H_{298K}/C_p, 298K = 3093K$)가 실험적으로 보고되어 있는 연소합성이 가능한 한계값^[6] 1800K와 2000K보다 매우 높기 때문에 자기 발열 반응에 의해 성공적으로 합성할 수 있다^[7,8]. 그러나 반응하지 않는 제2상을 첨가하게 되면 단열온도와 $\Delta H_{298K}/C_p, 298K$ (생성열과 비열의 비) 값이 낮아지기 때문에 자기발열 반응에 의한 Ti_5Si_3 제2상 복합재료의 합성은 불가능하게 된다. 최근에 이와같이 낮은 단열온도를 갖는 물질계에 대해서도 연소합성이 가능한 새로운 방법이 보고되었다. 이 방법은 통전활성 연소

Table 1. Thermodynamic Data for Ti_5Si_3 and ZrO_2 .

Compound	Heat capacity of solid(J/mol.K)				$\alpha \rightarrow \beta$	ΔH	Melting point(K)	Latent Heat, ΔH_m (KJ/mol)	Formation enthalpy at 298K ΔH° (KJ/mol)
	A	B	C	D	trans.	$\alpha \rightarrow \beta$			
Ti_5Si_3	196.439	44.769	-2.008	0			2403	178.88	579.484
ZrO_2	70.120	7.021	-1.423	0		1478	6861	2950	87.013
	α								1,101
	β	78.601							

합성(Electric field-activated combustion synthesis)이라고 하며, 외부에서 시편에 전기장을 가함으로써 기존의 연소 합성 방법으로는 얻을 수 없는 반응물질에 연소파가 전파될 수 있다. 이 방법에 의해 $MoSi_2-Nb$, $MoSi_2-ZrO_2$, $MoSi_2-SiC$ 등의 복합재료 합성에 성공하였다^{9~11)}.

본 연구에서는 통전활성연소에 의한 $Ti_5Si_3-ZrO_2$ 복합재료 합성에 관해서 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용한 순도 99.7% 티타늄 분말은 Atlantic Equipment Engineers로부터, 순도 99.5% 실리콘 분말, 모노 크리닉 구조를 갖고 순도 99%인 지르코니아 분말은 Alfa products로 부터 구입하였으며, 모든 분말의 크기는 325mesh($44\mu m$)이하였다. 티타늄, 실리콘 그리고 지르코니아 분말을 조성이 Ti_5Si_{3+x} mole % ZrO_2 ($x=0, 30, 45, 60$)가 되도록 평량한 후 혼합하였다. 공구강 금형에 5g의 혼합 분말을 넣고 약 150MPa의 일축 압력을 가해서 $10 \times 15 \times 13 mm^3$ 의 크기를 가진 직육방정 성형체를 만들었다. 이 성형체의 상대밀도는 약 55% 이었다. 성형체는 Fig. 1에 나타낸 실험장치의 시편 holder에 장치하고 대기압 알곤 분위기 중에서 자기 연소에 의해 합성하였다. 연소온도는 시편의 한 부분에 $\phi 2x$ 길이 5mm의 구멍을 뚫어 W-5%Re/W-26%Re 열전대를 삽입해서 측정하였고, 전파속도는 시간코드가 내장된 비디오 시스템을 사용하여 시편의 한 부분에서 다른 부분 끝까지 전파되는 시간을 측정하여 정하였다. 전기장은 두개의 흑연 전극을 사용하여 연소파가 전파하는 수직방향으로 가하였으며, 연소파가 전파하는 동안의 전류와 전압의 변화를 동시에 측정하였다. 생성상은 X-선회절 도형은 Fig. 3에 나타내었다. X-선회절 도형에서 모든 피크는 Ti_5Si_3 상을 나타내었으며, Ti_5Si_3 는 수지상 형태의 미세조직을 보여주고 있으며 많은 기공을 갖고 있다. 이 많은 기공은 첫번째로 초기 성형한 시편이 갖고 있는 기공(기공율 45%)이 생성물에 도입되고, 두번째는 생성물 형성시 생성물 Ti_5Si_3 의 이론적 밀도($4.32 g/cc$)가 반응물($5Ti + 3Si$)의 이론적 밀도($3.62 g/cc$)보다 크므로 기공이 형

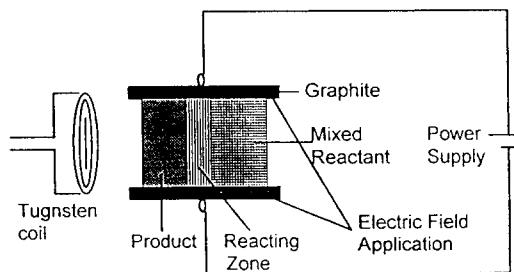


Fig. 1. Schematic process of field-activated S.H.S.

학분석은 EDAX를 부착한 주사전자현미경으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Ti_5Si_3 와 $Ti_5Si_3-ZrO_2$ 복합재료의 단열 연소온도는 열역학 데이터(Table 1)로부터 계산하였으며, 계산한 단열 연소온도와 측정한 연소온도는 Fig. 2에 나타내었다. 계산한 단열온도는 고상에서 액상으로 변태시 잠열 때문에 약 23mole% ZrO_2 첨가까지는 2403K(Ti_5Si_3 용융온도 = 2403K)이었고 그 이상 ZrO_2 첨가할 때는 ZrO_2 첨가함에 따라서 발열량의 감소로 직선적으로 감소하였다. 측정한 연소온도는 연소과정중 대류와 복사에 의한 열 손실 때문에 단열온도보다 약 300K 정도 낮았다. $Ti : Si = 5 : 3$ 이 되도록 혼합한 $5Ti + 3Si$ 혼합분말을 연소합성하였다. 합성한 화합물의 미세조직과 X-선회절 도형은 Fig. 3에 나타내었다. X-선회절 도형에서 모든 피크는 Ti_5Si_3 상을 나타내었으며, Ti_5Si_3 는 수지상 형태의 미세조직을 보여주고 있으며 많은 기공을 갖고 있다. 이 많은 기공은 첫번째로 초기 성형한 시편이 갖고 있는 기공(기공율 45%)이 생성물에 도입되고, 두번째는 생성물 형성시 생성물 Ti_5Si_3 의 이론적 밀도($4.32 g/cc$)가 반응물($5Ti + 3Si$)의 이론적 밀도($3.62 g/cc$)보다 크므로 기공이 형

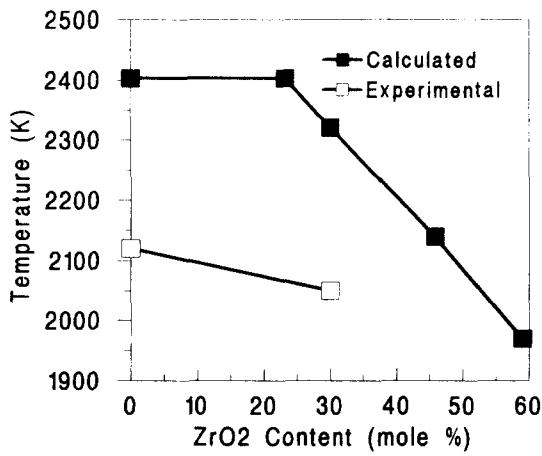


Fig. 2. The variation of the combustion temperature of $Ti_5Si_3-ZrO_2$ composites with the concentration of ZrO_2 .

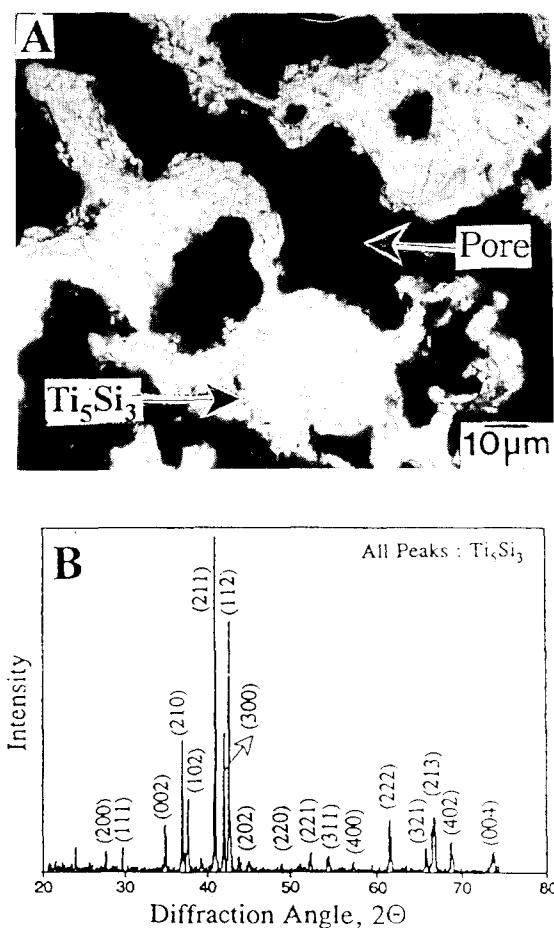


Fig. 3. Back-scattered electron image (A) and X-ray diffraction pattern (B) of the Ti_5Si_3 -ZrO₂ composite.

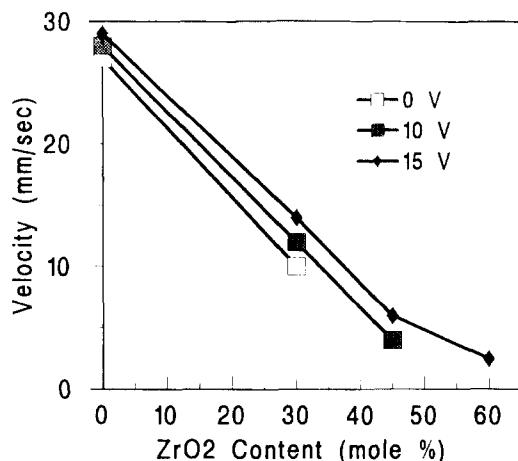


Fig. 4. The variation of combustion wave velocity of $Ti_5Si_3-ZrO_2$ composites with the concentration of ZrO_2 .

성되고 세 번째로 연소합성 도중 초기분말에 함유된 가스가 방출되기 때문에 사료된다.

$Ti_5Si_3-ZrO_2$ 복합재료 합성 중 ZrO_2 함유량에 따른 전파속도와 전기장의 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 전파속도는 ZrO_2 량이 증가함에 따라서 감소하였으며 이러한 이유는 다음같이 설명할 수 있다. 연소파의 전파속도는 일반적으로 비열(Cp), 열전도도(K), 연소온도(Tc)에 비례한다^[12]. Ti_5Si_3 의 비열과 열전도도는 ZrO_2 보다 크고^[13,14], 연소온도는 ZrO_2 함량이 증가함에 따라서 낮아지기 때문에, 전파속도는 ZrO_2 함량이 증가할수록 작아진다고 사료된다. 또한 Ti_5Si_3 -30mole% ZrO_2 복합재료는 전기장을 가하지 않고서도 합성되었고, Ti_5Si_3 -45mole% ZrO_2 복합재료는 10V 이상 전압 하에서만 합성될 수 있으며 Ti_5Si_3 -60mole% ZrO_2 복합재료는 15V 이상 전압 하에서만 합성될 수 있었다. Ti_5Si_3 -45mole% ZrO_2 와 Ti_5Si_3 -60mole% ZrO_2 복합재료는 연소합성 중 전기장을 가지 않으면 연소파가 시편의 중간부근까지 전파하다가 멈추기 때문에 시편전체를 합성할 수 없었다. 하지만 전기장하에서는 Fig. 5에서와 같이 전기장에 수직방향으로 파가 완전히 전파되어 3.7초에 시편전체를 합성할 수 있었다. Fig. 6은 Ti_5Si_3 -60% mole ZrO_2 복합재료를 전기장을 가한 경우와 가지 않은 경우의 미세 조직을 나타낸 것이다. Ti_5Si_3 와 Ti는 회색을 나타내고 Si와 ZrO_2 는 같은 회색을 나타내

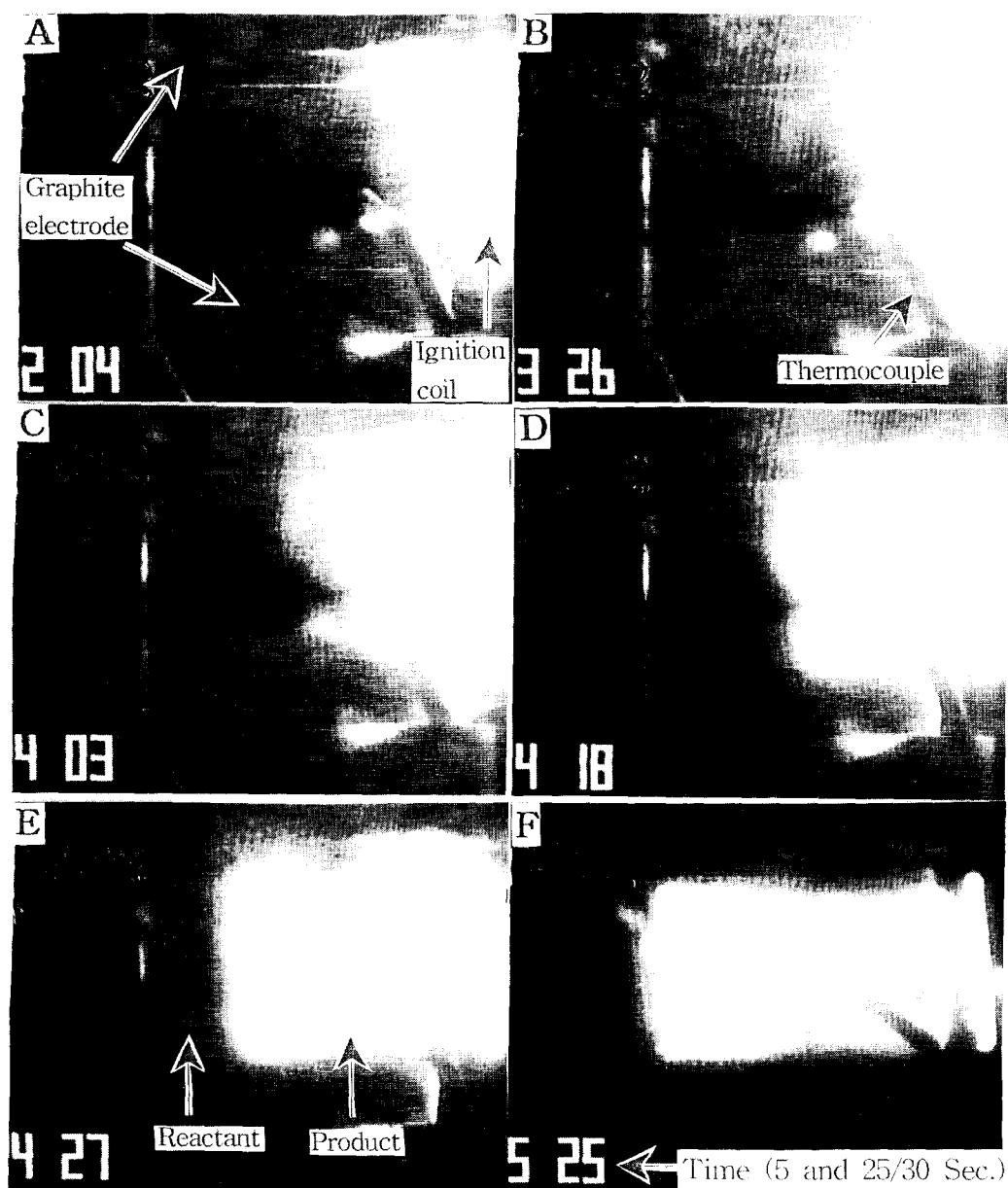


Fig. 5. Propagation of the combustion wave under the electric field (10V) through the reactants corresponding to the composition of Ti_3Si_3 -45 mole% ZrO_2 . (a) Prior to ignition. (b-e) Sequential photographs obtained during the propagation of combustion wave. The glowing front separates the product from the reactants ahead of the front. (f) Photograph obtained during the cool-down period.

기 때문에 육안으로 확실하게 구분되지 않지만 이런 상들은 EDAX로 분석하였다. 전기장을 가하지 않은 경우 (A)는 반응된 구역과 반응되지 않는 구역으로 나누어지는데 반응된 구역에서는 Ti_3Si_3 가 관찰되고 반응하지 않은 구역에서는 반응열에 의해 용융된 후에 응고

된 흔적을 갖고 있는 Si와 반응하지 않은 Ti가 관찰된다. 하지만 15V의 전기장하에서 연소합성한 경우에는 Ti와 Si은 관찰되지 않고 단지 Ti_3Si_3 와 ZrO_2 만 관찰되었다. 이러한 결과는 X-선 회절 분석에서 재확인 할 수 있었다. Fig. 7의 X-선회절 도형에서 (A)는 혼합된 반응물

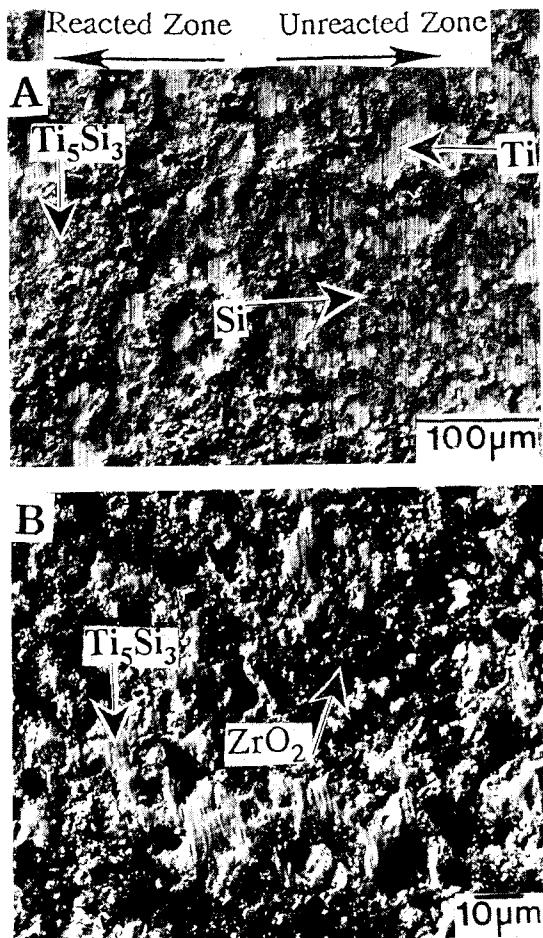


Fig. 6. Back-scattered electron images of products of the $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 60$ mole% ZrO_2 reaction.

- (a) synthesized without a field
- (b) synthesized with a field (15V).

을 나타낸 것으로 Ti , Si 그리고 ZrO_2 피크만이 관찰되었다. (B)는 전기장을 가하지 않은 상태에서 연소합성한 시료의 X-선회절 도형을 나타낸 것으로 반응한 Ti_5Si_3 피크와 반응하지 않은 Ti 와 Si 피크가 동시에 관찰됨으로서 시편 전체가 완전히 연소합성되지 않았음을 나타낸다. 하지만 전기장하에서 합성한 시편의 X-선회절도형(C)에서는 반응물 Si 와 Ti 는 관찰되지 않고 반응한 Ti_5Si_3 와 반응하지 않는 첨가물 ZrO_2 가 관찰됨으로써 시편 전체가 성공적으로 모두 합성된 것을 나타낸다. 연소합성 중 전기장의 효과를 조사하기 위해서 15V 전압하에서 $\text{Ti}_5\text{Si}_3-60$ mole% ZrO_2 시편을 연소시켜 반응하는 동안의 전류와 전압 변화를 측정하였다. Fig. 8 (A)는 점화코일로 가열하지 않

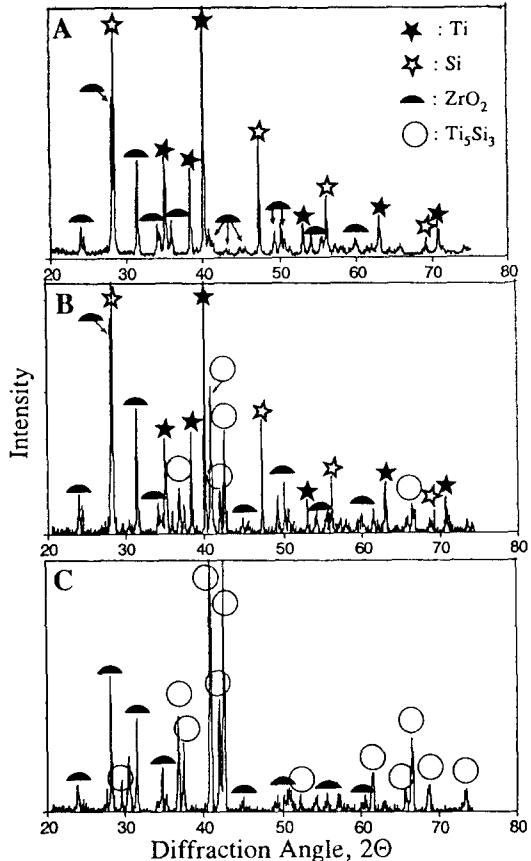


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the system $5\text{Ti} + 3\text{Si} + 60$ mole% ZrO_2 .

- (a) reactant mixture
- (b) combusted without field
- (c) combusted with 15V

고 단지 전기장만 시편에 가한 경우로 전압과 전류는 시간에 따라서 변화하지 않고 일정한 값을 유지하였으며 특히 전류는 매우 낮은 값이었다. 하지만 전기장하에서 점화코일로 시편을 가열한 경우는 Fig. 8 (B)에서 보듯이 연소파가 전파하는 동안 전압은 감소하고 전류는 급격히 증가하였다. 전류가 급격히 증가하는 이유는 초기성형한 시편의 전기저항은 매우 높지만 점화되면 생성열에 의해 Si 와 Ti 가 액상이 되면서 저항이 낮아지기 때문으로 생각된다. 그리고 전기장을 걸어준 연소합성 중에는 화학적 에너지($\rho Q \partial \eta / \partial t$)뿐만 아니라 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 연소파가 전파하기 시작해서 완료될 때까지 약 9KJ의 전기적 Joule 에너지(σE^2)가 발생하므로, 열 평형에

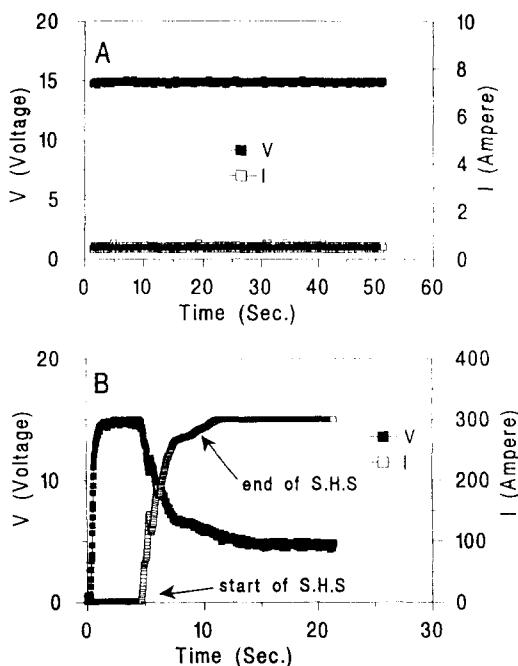


Fig. 8. Voltage and current profiles during the synthesis of Ti_3Si_5 -60 mole% ZrO_2 .

- (a) Field application (15V) without ignition
- (b) Field application (15V) with ignition

대한 Fourier 식은 다음의 (1)식과 같이 수정되어야 한다.

$$\rho C_p (\partial \eta / \partial t) = \partial / \partial \chi (\kappa \partial T / \partial \chi) + \rho Q (\partial \eta / \partial t) + \sigma E^2 \quad (1)$$

여기서, C_p 는 생성물의 비열(cal.g⁻¹.K⁻¹), ρ 는 생성물의 밀도(g/cc), κ 는 생성물의 열전도도(cal.cm⁻¹.K⁻¹.S⁻¹), Q 는 반응열(cal.g⁻¹), T 는 절대온도(K), t 는 시간(S), X 는 파가 전파하는 길이(cm), $\partial \eta / \partial t$ 는 반응속도, σ 는 연소구역에서의 전기 전도도(ohm⁻¹.cm⁻¹) 그리고 E 는 전기장(V.cm⁻¹)이다. Fig. 4에서 연소파의 전파속도는 전기장이 증가함에 따라 약간 증가하였다. 이것은 연소합성중 전기적 에너지 발생으로 연소온도가 증가하여 전파속도가 증가한 것으로 생각된다.

4. 결 론

연소합성에 의한 Ti_3Si_5 와 Ti_3Si_5 - ZrO_2 복합재료 합성시 전기장을 영향을 조사하였다. Ti_3Si_5 에 30 mole%의 ZrO_2 를 첨가한 경우는 전기장

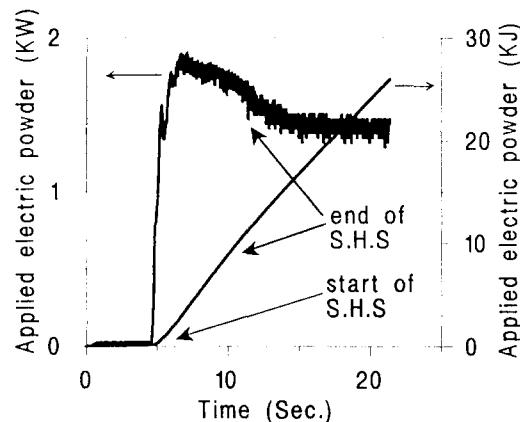


Fig. 9. Applied electric power profile during the synthesis of Ti_3Si_5 -60 mole% ZrO_2 under the electric field (15V).

을 가하지 않아도 연소합성이 되었지만, Ti_3Si_5 에 45 mole%의 ZrO_2 를 첨가한 경우는 10V 이상의 전기장을, Ti_3Si_5 에 60 mole%의 ZrO_2 를 첨가한 경우는 15V 이상의 전기장을 가해야지만 연소파가 완전히 시편 전체로 전파하여 연소합성이 되었다. 연소파의 전파속도는 전기장이 증가함에 따라 약간 증가하였으며, ZrO_2 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 95년도 학술 진흥재단(지방대학 육성) 연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D.M. Shah, D. Berczik, D.L. Alton and R. Hecht, "Appraisal of Other Silicides as Structural Materials", Mater. Sci. Eng., A **155**, 45 (1992).
2. P.J. Meschter and Daniel S. Schwartz, "Silicide-Matrix Materials for High Temperature Applications", JOM, November, **52** (1989).
3. T. Sandwick and K. Rajan, "The Oxidation of Titanium Silicide", J. Electronic Materials, **19**, 1193 (1990).
4. A.K. Bhattacharya, "Effect of Silicon Carbide Reinforcement on the Properties of Combustion-synthesized Titanium Sili-

- cide", J. Am. Ceram. Soc., **74**, 2707 (1991).
5. J.J. Petrovic, A.K. Bhattacharya, R.E. Honnell, and T.E. Mitchell, "ZrO₂ and ZrO₂-SiC Particle-reinforced MoSi₂ Matrix Composites", Mater. Sic. Eng., **A155**, 259 (1992).
6. Z.R. Munir and U. Anselmi-Tamburini, "Self-propagating Exothermic Reactions", Mater. Sic. Repts., **3**, 227 (1989).
7. J. Trambukis and Z.A. Munir, "Effect of Particle Dispersion on the Mechanism of Combustion Synthesis of Titanium Silicide", J. Am. Ceram. Soc., **73**, 1240 (1990).
8. S.B. Bhaduri, R. Radhakrishnan and Z.B. Qian, "Combustion Synthesis of Single Phase Ti₃Si₅", Scripta Met et Mater., **29**, 1089 (1993).
9. I.J. Shon and Z. A. Munir, "Synthesis of MoSi_{2-x} Nb and MoSi_{2-y} ZrO₂ Composites by the Field-activated Combustion Method", Mater. Sci. Eng., A **202**, 256 (1995).
10. S. Gedevanishvili and Z.A. Munir, "Field-assisted Combustion Synthesis of MoSi₂-SiC Composites", Scripta Metall. Mater., **31**, 741 (1994).
11. Z.A. Munir, W. Lai and K. Ewald, "Field-assisted Combustion Synthesis", US Patent, Serial No.081027, 965, Allowed, July **28**, 1994.
12. B.I. Khaikin and A.G. Merzanov, "Theory of Thermal Propagation of a Chemical Reaction Front", Comb. Explos. Shock Waves **2**, 22 (1966).
13. O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann, "Thermo-Chemical Properties of Inorganic Substances" Springer-verlag Berlin, Heidelberg (1991).
14. Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho and P.G. Klemens, "Thermal Conductivity", IFI/Plenum, New York-Washington (1970).