

## High-Temperature Oxidation Behavior of TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Ceramic Composites Manufactured by Polymer Pyrolysis

Beom-Seob Kim, Deug-Joong Kim, and Dong-Bok Lee<sup>†</sup>

School of Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received June 30, 2006; Accepted July 27, 2006)

### 고분자 열분해 방법으로 제조된 TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 세라믹 복합체의 고온 산화 거동

김범섭 · 김득중 · 이동복<sup>†</sup>

성균관대학교 신소재공학부

(2006년 6월 30일 접수; 2006년 7월 27일 승인)

#### ABSTRACT

A new TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> bulk composite was synthesized from preceramic, inorganic polymer (methylpolysilsesquioxane) and TiH<sub>2</sub> filler powders via polymer pyrolysis. Using this process, ceramics with high melting points can be produced relatively easily to a near net shape. The TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> composite oxidized slowly during heating to 1000°C. During heating at the temperatures of at 700 and 800°C, TiN oxidized to Rutile-TiO<sub>2</sub>, whereas Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> resisted to oxidation. The oxide scale formed consisted primarily of TiO<sub>2</sub> containing Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

**Key words :** TiN, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Polymer pyrolysis, TiO<sub>2</sub>

#### 1. 서 론

TiN은 열적 안정성과 경도가 높아 내마모 코팅재로서, 전기전도성이 좋아서 전도성 세라믹스로서 널리 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 그러나 TiN은 낮은 확산속도를 가져 소결이 어려워 화학증기증착법(CVD)으로 코팅형태로 주로 제조되며, 필요에 따라 성형 및 소결과정을 거쳐 덩어리 형태로 제조하고 있으나, 치밀화 및 복잡한 형상 제조는 아직까지 어려운 실정이다. 또한, TiN은 500°C 이상에서 급격히 산화되는 단점이 있어 TiN의 내산화성을 증진시키기 위해 Llauro 등<sup>2)</sup>은 TiN 코팅에 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>를 CVD법으로 첨가한 후 고온 산화성질을 조사하였다. 제조된 Ti-N-Si계 코팅은 860~1170°C, 200시간의 대기중 산화시 TiO<sub>2</sub>, 비정질 SiO<sub>2</sub> 및 비정질 TiSiO로 산화되었다. Suehiko 등<sup>3)</sup>은 Ti와 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말을 기계적 합금화(MA), 진공 고온 압축법(vacuum hot pressing) 및 열처리 절차를 거쳐 TiN-20 wt%Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 복합재료를 제조하였다. 제조된 초미립(TiN+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) 2상 미세조직은 뛰어난 변형성을 가졌다. 그러나 현재까지 본 연구에서와 같이 무기고분자의 열분해(pyrolysis)를 이용하여 TiN/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 복합체를 만들고, 고온 산화 특성을 조사

한 연구는 없는 실정이다.

한편, 기존 전통적인 분말을 이용한 소결법은 성형의 어려움, 높은 소결 온도에 따른 고온, 고비용의 경제적 제약이 있으나, 무기 고분자 열분해법은 점도 조절이 용이하고 젖음성(wettability)이 좋아 분자 수준의 혼합이 가능하고 성형성이 우수한 무기 고분자를 가교(cross-linking) 반응을 통해 비교적 저온에서 균일한 세라믹을 얻을 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서 제조된 복합체내의 TiN 기지상에 2차상으로 공존하는 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 금속간화합물은 고용융점(2130°C), 낮은 밀도(4.3 g/cm<sup>3</sup>), 850°C 이하에서의 뛰어난 내산화성(<0.05 mg/cm<sup>2</sup>/h) 및 크립 저항을 지녀 고온 재료로 사용 가능하지만, 취성(파괴인성=2.1 MPam<sup>1/2</sup>), 1100°C 이상에서의 낮은 인성을 가지고 있다. Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>의 고온 대기중 내산화성은 Mitra 등<sup>4)</sup>과 Taniguchi 등<sup>5)</sup>은 1250°C까지 뛰어난 내산화성을 보고하였으나, Thom 등<sup>6)</sup>과 Abba 등<sup>7)</sup>은 850°C 이상에서는 열악하다는 상반된 보고를 하였다. 이는 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>의 양론성과 대기중의 질소가 고온산화성질에 큰 영향을 미쳤기 때문으로 사료된다.<sup>8)</sup> 본 연구의 목적은 앞에서 설명한 TiN 세라믹과 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 금속간화합물의 고온 산화성질을 바탕으로 고분자 열분해법에 의해 제조된 TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 세라믹 복합체의 고온 산화성질을 조사하여, 차후 복잡한 형상의 열전도성 고온 구조재료로서 응용하기 위함이다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Dong-Bok Lee

E-mail : dlee@yurim.skku.ac.kr

Tel : +82-31-290-7355 Fax : +82-31-290-7371

## 2. 실험 방법

고분자 세라믹 전구체(pre-ceramic polymer precursor)로는 분자식은  $[CH_3SiO_{3/2}]_n$ 이고, 평균 분자량이 9,400 g/mol 인 독일 Wacker사의 Methylpolysilsesquioxane(MK)을 사용하였으며, 충전제로서는  $TiH_2$ 를 사용하여 고분자(MK)의 분해반응에 의한 부피수축을 보완하고, Ti-source로서 역할을 하도록 하였다. 사용한  $TiH_2$ 의 물성은 밀도=3.9(g/cm<sup>3</sup>), 분해온도=450°C, 순도=99%, 입도=44 μm이었으며, 반응성이 매우 높아 다루기 까다로운 Ti 분말을 대신하였다. 고분자(MK)에 70 vol%의  $TiH_2$ 를 첨가하고, 가교반응을 위한 촉매로서 Aluminumacetylacetonate(CHAIO)를 MK량의 2 wt%를 첨가한 후,  $Si_3N_4$  불을 사용하여 15시간 동안 건조 혼합하였다.

혼합된 분말은 400 mesh sieve를 이용하여 불과 분리시킨 후, 일반적인 플라스틱 성형법과 유사하게 지름 20, 40 mm 크기의 성형틀에 넣어 4°C/min의 속도로 230°C까지 가열한 후, 230°C에서 30 MPa의 압력으로 45분 동안 유지시켰다. 고분자(MK)의 분해반응이 대략 450°C에서 시작되고,  $TiH_2$ 의 탈수소반응이 600~650°C 부근에서 발생하므로 질소 분위기에서 0.5°C/min의 속도로 850°C까지 천천히 가열시켜 충전제와 고분자로부터 방출되는 각종 분해가스를 완전히 제거하였다. 이렇게 충분히 안정화된 시편을 가압로에서 최종 열분해온도인 1600°C에서 1시간

동안 20 atm의 아르곤 압력하에서 가압하였다.

제조된 TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 세라믹 복합체 시편은 열천칭(TGA), 주사전자현미경(SEM) 및 X선 회절기를 이용하여 대기중, 산화온도변화에 따른 무게변화량, 산화시험 전후의 미세 조직 및 존재상을 각각 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 제조된 TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 세라믹 복합체의 X선 회절 시험 및 SEM/EDS 분석 결과이다. Fig. 1(a)에서 강한 TiN (JCPDS #38-1420) 회절선과 상대적으로 약한 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (JCPDS #29-1362) 회절선이 보이며, 고분자(MK) 열분해 반응시 생성가능한  $TiN_xC_y$  등의 불순물은 없었다. Fig. 1(b)-(d)에서 TiN 기지내에 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>상이 섬(island)형태로 대략 32 vol% 산재하고 있음을 알 수 있다. 이들 두 상간의 결합력은 우수하지 않고, 경도 차이가 있어 연마 과정 중 TiN 또는 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상의 일부가 떨어져 나가서 Fig. 1(b)에서 기공이 존재하고 있는 것 같이 보이고 있다. Gas pycnometer로 측정한 시편의 밀도는 99.2%, 열린 기공량은 0.03 vol%이었다.

Fig. 2(a)는 제조된 TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 세라믹 복합체를 대기중에서 실온으로부터 1000°C까지 3°C/min의 속도로 가열할 때의 산화온도변화에 따른 무게변화 곡선이다. 전체 무게증량이 최고 260 μg/cm<sup>2</sup>일 정도로 상당히 작으며, 온도 증

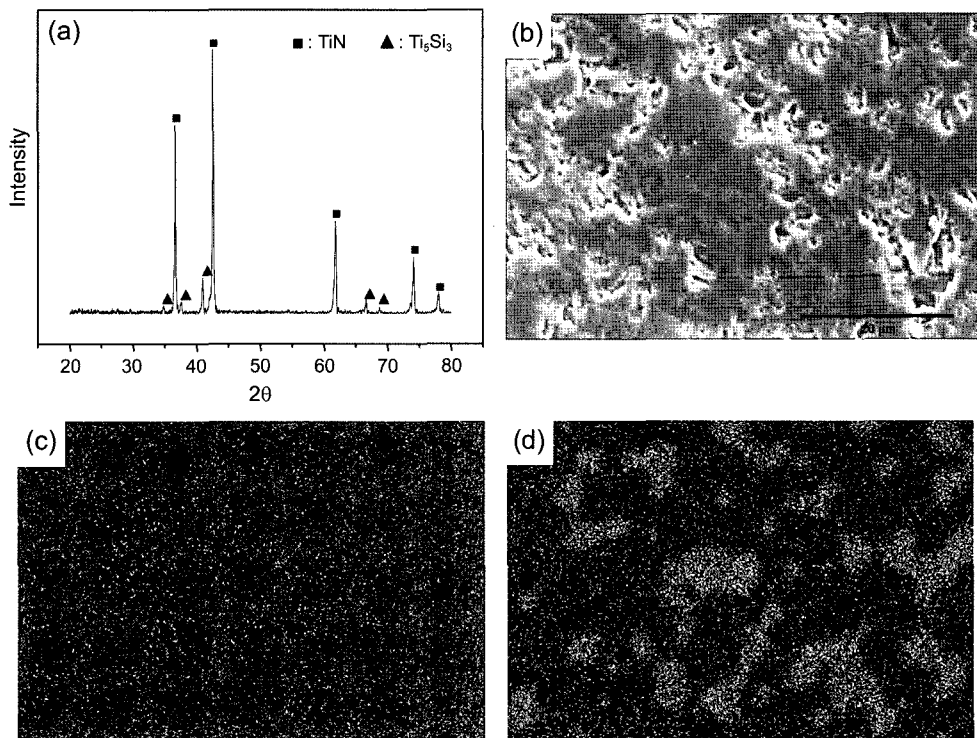


Fig. 1. TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> composite: (a) XRD pattern, (b) SEM image, (c) Ti map of (b), and (d) Si map of (b).

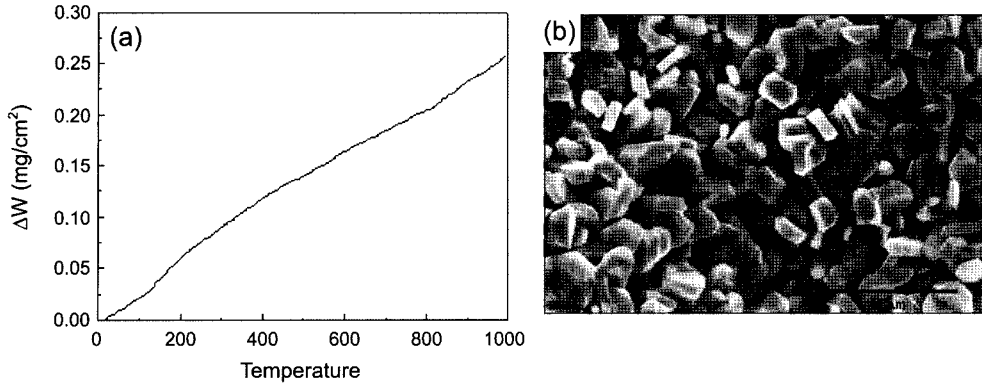


Fig. 2. TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> composite: (a) weight gain vs. oxidation temperature curve obtained during heating from room temperature to 1000°C in air with a heating rate of 3°C/min and (b) SEM top view of the oxide scale.

가에 따라 산화량은 선형적으로 서서히 증가한다. Fig. 2(b)의 산화막의 표면 조직사진에서 2~3 μm 크기의 봉형태의 rutile 구조의 TiO<sub>2</sub> 입자들이 관찰된다. 한편, TiN의 산화는 다음 반응식에서



표준 반응 자유에너지, ΔG°가 800°C에서는 -513 kJ일 정도로 큰 음수값이어서, 정반응쪽으로 쉽게 진행되며, TiO<sub>2</sub> 산화막내에 산소의 확산에 의해 산화반응이 지배된다.<sup>2,9)</sup> 그런데, Fig. 2(b)의 외표면은 TiN내의 질소의 표면쪽에서의 이탈과 TiO<sub>2</sub>의 이방성 성장에 의해 치밀하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 3은 산화 실험 후 시편표면에 대한 XRD 분석 결과이다. 700°C에서 산화시켰을 때 시편의 표면은 산화량이 적어서 TiO<sub>2</sub>뿐만 아니라, 기지 성분인 TiN, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상들도 동시에 관찰되며, 800°C에서는 산화막이 점차 두꺼워져서 TiO<sub>2</sub> 회절선이 강해지면서 기지상으로는 주된 상인 TiN

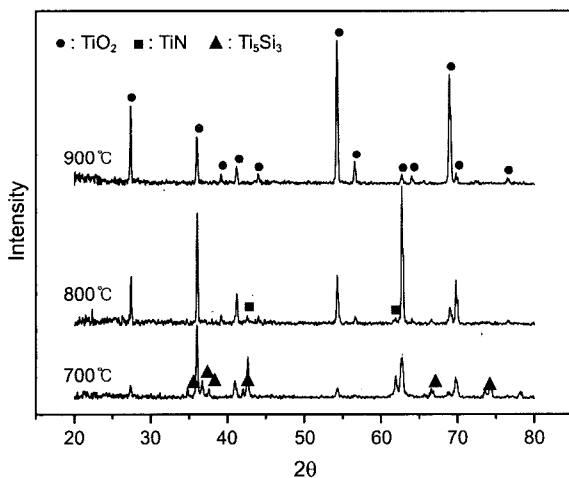
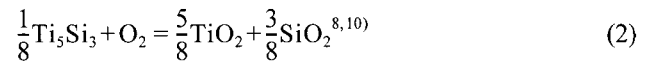


Fig. 3. XRD pattern of the TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> composite after oxidation at 700, 800, and 900°C for 60 h in air.

상만 약하게 관찰되고 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상은 관찰되지 않는다. 900°C의 산화시에는 산화막이 충분히 두꺼워져서 단지 TiO<sub>2</sub> 산화막만 관찰된다.

Fig. 4는 800°C에서 60시간 동안 산화시킨 시편의 SEM/EDS 표면분석 결과이다. TiN 기지가 선택적으로 산화되어 미세한 입자들로 구성된 TiO<sub>2</sub> 군락들이 TiN 기지표면에 존재하고 있으며, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 위쪽에는 산화물이 인식되지 않을 정도로 산화막이 얇게 형성되어 800°C에서는 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>의 내산화성이 좋음을 알 수 있다. 이는 다음의 산화 반응식에서



TiO<sub>2</sub>와 함께 생성되는 SiO<sub>2</sub>가 양론적 화합물이어서, SiO<sub>2</sub>가 일단 생성되면 TiO<sub>2</sub>의 성장은 억제되기 때문이다. 기존의 연구에서도<sup>4-8)</sup> Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>는 850°C까지는 항상 뛰어난 내산화성을 지님을 보고한 바 있다. 한편, SiO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 성장은 산소의 내부확산에 의해 주로 지배되는데, 산소의 확산속도가 rutile상(D<sub>1070K</sub> = 10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)에서 보다 실리카 상(D<sub>1070K</sub> = 5 × 10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)에서 훨씬 느려서 SiO<sub>2</sub>내에서의 산소의 확산은 거의 무시될 수 있다. Fig. 4(d)는 시편 표면위에 존재하는 산화막의 파단면 조직사진으로서 미세한 등근 TiO<sub>2</sub> 입자들로 산화막이 구성되어 있으며, TiN내의 질소의 표면쪽에서의 이탈, TiO<sub>2</sub>의 이방성 성장과 이에 따른 부피팽창(식 (1)에서 ~166 vol%)에 의해 소량의 기공이 보인다.

Fig. 5는 700°C에서 산화시킨 시편 표면위에 생성된 산화막의 전과정을 보여주는 조직사진이다. Fig. 5(a)에서와 같이 TiN상 위에 얇고 평활하게 생성된 TiO<sub>2</sub> 피막은 산화시간이 경과함에 따라 Fig. 5(b)에서와 같이 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상 위쪽까지 점점 퍼져 나가면서 TiO<sub>2</sub> 피막은 두꺼워지고, 동시에 표면이 거칠어짐을 알 수 있다.

Fig. 6은 700°C에서 60시간 산화시킨 시편의 EPMA 형

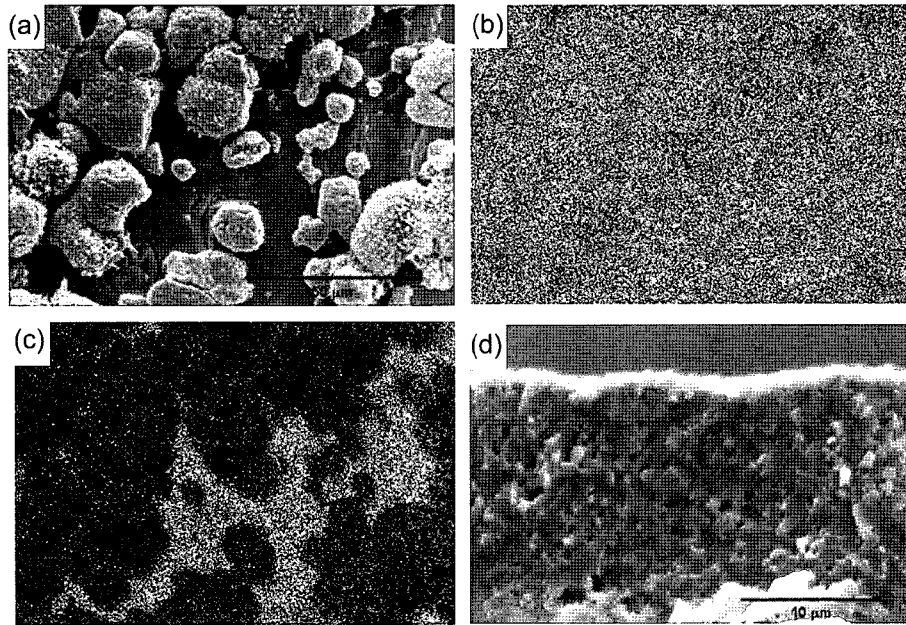


Fig. 4. SEM/EDS analysis of the TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> composite after oxidation at 800°C for 60 h in air: (a) SEM top view, (b) Ti map of (a), (c) Si map of (a), and (d) fracture surface of the oxide scale.

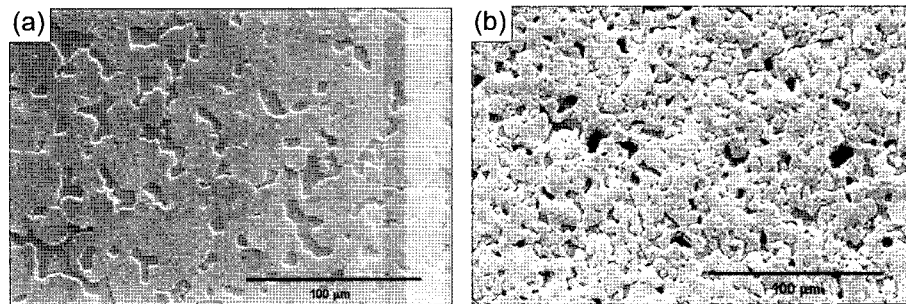


Fig. 5. SEM top view of the oxide scale formed on TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> composite after oxidation at 700°C in air: (a) for 60 h and (b) for 120 h.

단면 분석 결과이다. 약 10 μm 두께의 산화막은 치밀하게 기지위에 생성되었으며(Fig. 6(a)), 산화막은 TiO<sub>2</sub>로 구성되어 있으며(Fig. 6(b)), Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 입자는 거의 산화되지 않고 TiO<sub>2</sub> 산화막내에 파묻혀 있으며(Fig. 6(b), (c)), 질소는 대부분 대기 중으로 이탈함을 알 수 있다(Fig. 6(e)). 따라서 Fig. 5(b)에서 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 표면 위까지 거의 완전히 덮였던 TiO<sub>2</sub> 피막은 TiN상이 TiO<sub>2</sub>로 지속적으로 성장함에 따라 생성된 것임을 알 수 있다.

Fig. 7은 800°C에서 80시간 산화시킨 시편의 SEM/EDS 횡단면 분석 결과이다. 약 25 μm 두께의 TiO<sub>2</sub> 산화막 내에 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>상은 거의 산화되지 않고 원래 모양을 유지하고 있으며, 모재쪽에도 TiN상 사이에 존재하는 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 결정립들이 관찰된다. Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 표면에는 무척 얇은 SiO<sub>2</sub>로 덮여져 있을 것으로 예상되지만, 두께가 너무 얇고, 이 또한 비정질이어서 X선회절 시험에서는 항상 Fig. 3에서와 같이 TiO<sub>2</sub> 산화물만 검출되었다. 한편, Ti-Si 합금의 고온 산화

시 Si는 생성된 TiO<sub>2</sub> 내에 고용되거나, SiO<sub>2</sub>로 산화되어 합금 내로의 산소의 침투를 감소시키고, TiO<sub>2</sub> 내의 Si의 확산속도를 감소시키고, 산화막 내의 응력을 이완시키는 등의 유익한 역할을 한다.<sup>10)</sup> 본 실험조건에서는 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 결정립은 내 산화성을 가져 거의 산화되지 않았는데, 산화 온도 증가와 같은 보다 심한 산화 조건에서 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>가 산화되더라도, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>는 기지재료 전체의 내산화성을 저하시키지는 않을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

고분자 열분해법을 이용하여 TiN-32 vol% Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 세라믹 복합체를 세계 최초로 제작하였다. 본 신물질은 고온 전도성 세라믹 재료로 사용 가능하여 대기중에서 고온 산화 성질을 조사하였다. 500°C 이상에서 급격히 산화되는 TiN은 본 실험에서도 TiO<sub>2</sub>로 산화되었으며, 850°C까지는 항상 우

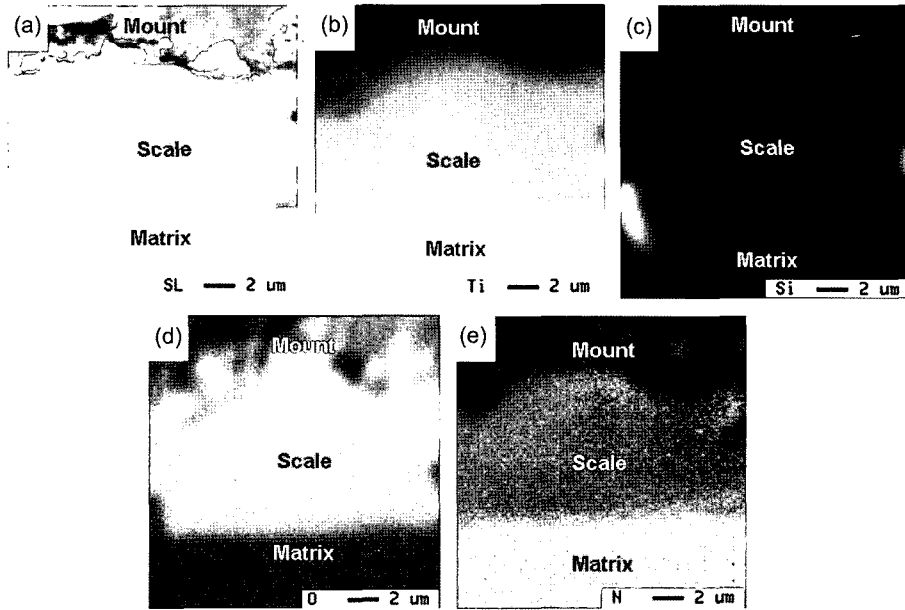


Fig. 6. EPMA analysis of the TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> composite after oxidation at 700°C for 60 h in air: (a) cross-sectional image, (b) Ti map, (c) Si map, (d) oxygen map, and (e) nitrogen map.

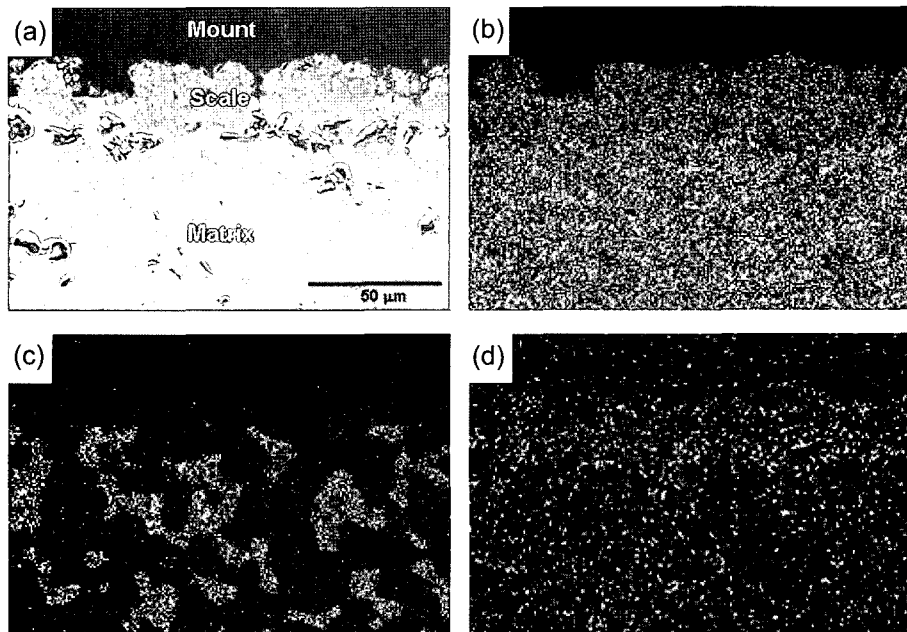


Fig. 7. SEM/EDS analysis of the TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> composite after oxidation at 800°C for 80 h in air: (a) cross-sectional image, (b) Ti map, (c) Si map, and (d) oxygen map.

수한 내산화성을 가지는 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>는 거의 산화되지 않고 TiO<sub>2</sub> 산화막내에 존재하였다. 고온 산화시 질소는 분위기 중으로 이탈하였으며, 산소는 내부 쪽으로 침투하였다.

## REFERENCES

1. H. Kuwahara, N. Mazak, M. Takahash, T. Watanabe, X. Yang, and T. Aizawa, "Mechanical Properties of Bulk Sintered Titanium Nitride Ceramics," *Mater. Sci. Eng.*, **A319-321** 687-91 (2001).
2. G. Llauro, F. Gourbilleau, F. Sibieude, and R. Hillel, "Oxidation Behavior of CVD TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Composite Coatings," *Thin Solid Films*, **315** 336-44 (1998).
3. Y. Suehiko and K. Ameyama, "Formation of a TiN-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Nano-Grain Composite by a Non-Equilibrium PM Process,"

- J. Mater. Proc. Technol.*, **111** 118-21 (2001).
4. R. Mitra and V. V. Rama Rao, "Elevated-Temperature Oxidation Behavior of Titanium Suicide and Titanium Silicide-Based Alloy and Composite," *Metall. Mater. Trans.*, **A29** 1665-75 (1998).
  5. S. Taniguchi, T. Minamida, and T. Shibata, "Oxidation Behavior of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> at Temperatures between 1400 and 1700 K," *Mater. Sci. Forum*, **251-254** 227-34 (1997).
  6. A. J. Thom, Y. M. Kim, and M. Akinc, "Effect of Processing on Oxidation of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **288** 1037-42 (1993).
  7. A. Abba, A. Galerie, and M. Caillet, "High-Temperature Oxidation of Titanium Silicide Coatings on Titanium," *Oxid. Met.*, **17** 43-54 (1982).
  8. J. J. Williams and M. Akinc, "Oxidation Resistance of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>Z<sub>x</sub> at 1000°C (Z=C, N, or O)," *Oxid. Met.*, **58** 57-71 (2002).
  9. M. Wittmer, J. Noser, and H. Melchior, "Oxidation Kinetics of TiN Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **52** 6659-64 (1981).
  10. D. Vojtech, B. Bartova, and T. Kubatik, "High Temperature Oxidation of Titanium-Silicon Alloys," *Mater. Sci. Eng.*, **A361** 50-7 (2003).