

Ti₃SiC₂ MAX Phase 합성을 위한 Arc Melting 공정 제어

노창완¹, 김병근², 배상현¹, 최순목¹ 

¹ 한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부

² 경북IT융합산업기술원 연구개발부 차량연구팀

Process Parameter Control of Arc Melting Process for Ti₃SiC₂ MAX Phase Synthesis

Chang Wan Nou¹, Byeong Guen Kim², Sang Hyun Bae¹, and Soon-Mok Choi¹

¹ School of Energy, Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan 31253, Korea

² Vehicle Engineering Team, Research Development Division, Gyeongbuk Institute of IT Convergence Industry Technology, Gyeongsan 38463, Korea

(Received September 12, 2020; Revised October 12, 2020; Accepted October 15, 2020)

Abstract: The Ti₃SiC₂ MAX phase was synthesized by arc-melting process under three different processing times. We confirmed that the reaction between the TiC_x phase and Ti-Si liquid phase is important for the synthesis of the Ti₃SiC₂ MAX phase. Results suggest that the Ti₃SiC₂ MAX phase decomposed when the arc-melting time was greater than 80s. Herein, we aim to determine the detailed parameters for the reported arc-melting process, which can provide useful insights on the synthesis of the Ti₃SiC₂ MAX phase by arc-melting process. Furthermore, we compared the electrical characteristics and densities of the three samples.

Keywords: MAX phase, Ti₃SiC₂, Arc melting, Electrical characteristics

1. 서론

전이금속(M)과 13~14족의 원소(A) 그리고 탄소 혹은 질소(X)의 3성분계 화합물들의 집합인 MAX 상이 근래에 주목을 받고 있으며 그중 가장 연구가 활발한 물질은 Ti₃SiC₂이다. Ti₃SiC₂를 포함한 MAX 상은 나노적 층형(nano-laminated) 구조 덕분에 금속과 세라믹의 우수한 특징들을 동시에 가지고 있다. 금속처럼 전기전도성과 열전도도가 우수하고 가공이 쉽고 충격저항성을 가지며 세라믹과 마찬가지로 우수한 내산화성과 높은 용점 그리고 우수한 내열충격성을 가진다 [1]. Ti₃SiC₂의 비커스 경도, Young's modulus, 파괴 인성, 이론

적 밀도는 각각 4 GPa [2], 320~326 GPa [2], 7 MPa m^{1/2} [3], 4.52 g/cm³ [4]이며 전기 전도도는 최대 4.5×10⁶ Ω⁻¹m⁻¹ [5], 열전도도는 37 Wm⁻¹K⁻¹ [6]이다. 게다가 상온에서는 취성을 나타내며 고온에서는 소성 변형이 가능하다 [7]. 이렇게 많은 장점들에 비해서 Ti₃SiC₂를 포함한 MAX 상은 제조할 때 발생하는 TiC_x, TiSi₂, Ti₅Si₃C_x 등과 같은 불순물들 제어가 쉽지 않아, MAX 소재 산업 응용 범위를 넓히기 위해서는 순도 높은 제품을 제조하는 것이 주요 과제이다 [1,8].

Ti₃SiC₂는 1967년에 최초로 2,000°C의 온도에서 화학반응을 통해 합성된 이래로 현재까지 bulk, film, powder의 형태들로 제조되어 왔다 [9]. Bulk 형태의 Ti₃SiC₂는 여러 가지 설비들로 합성되어 왔으며 hot isostatic pressing (HIP) [10,11], hot pressing (HP) [12,13], pressureless sintering [7], self-propagating high temperature synthesis (SHS) [14], spark plasma sintering (SPS) [8], vacuum sintering [15], 아크

✉ Soon-Mok Choi ; smchoi@koreatech.ac.kr

멜팅 공정(arc melting method) [1]들이 대표적이다. 전기 방전을 이용하는 SPS나 아크 멜팅 공정의 경우 샘플을 비교적 높은 목표온도까지 가열하기가 쉬우며 아주 짧은 시간의 공정이 가능해지고 반대로 상대적으로 저온에서 합성하는 것 또한 가능하다. 관련 문헌에 따르면 아크 멜팅 공정으로 제조한 Ti_3SiC_2 샘플의 경우 밀도가 낮고 다공성 구조를 가지게 되는데 이는 우수한 damping capacity와 열 방출 계수로 연결된다 [1]. 밀도가 높은 제품들의 경우 가스버너 노즐, heating elements 그리고 고온 전극 등의 잠재적인 대체품으로 각광받고 있지만 동시에 아크 멜팅 공정으로 제조한 것과 같이 다공성이고 밀도가 낮은 제품들 역시 극한환경에서 낮은 무게를 필요로 하는 디젤 입자 필터, 열 교환기, 촉매 기판 및 내 충격 구조물에 충분한 적용 가능성이 있다 [16,17].

그중 아크 멜팅 공정으로 제조된 샘플에 대해서 2차 상에 대한 분석과 Ti-Si-C system에서의 반응 메커니즘은 보고된 바 있지만 각 공정조건에 따른 전기적인 특성에 대한 연구는 많이 진행되지 않았다 [1]. 본 연구의 목적은 서로 다른 아크 멜팅 공정 시간을 거친 샘플들을 x선 회절 분석과 미세구조 관찰을 통해 순도를 높이고 2차상을 최소화하는 연구에 더해 측정 온도 변화에 따른 전기적 특성을 측정하여 서로 다른 아크 멜팅 공정 시간으로 제조된 Ti_3SiC_2 샘플들의 전기적 특성과 상 분석 결과 사이의 연관성을 조사하는 것이다.

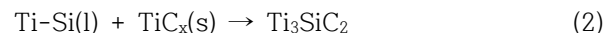
2. 실험 방법

원료 분말들은 Ti, Si, graphite 분말들을 사용했다. Ti (<45 um, 99.98%), Si (-325 mesh, 99%), graphite (-325 mesh, 99.9995%) 분말들을 각각 3:1.2:2의 몰비율로 계량했다. 과량의 Si를 첨가해 주는 것은 반응이 일어나는 동안 실리콘 액상을 과잉으로 유지해 주어 TiC_x 2차상의 형성을 억제하는 역할과 또 공정 중 실리콘의 증발이 발생하기 때문에 필수적이라 할 수 있다. 계량한 분말들은 zirconia jar에 8Pi zirconia ball 8개들을 함께 투입하여 planetary ball mill을 이용해 혼합해 주었다. 분말들은 상온, 공기 분위기에서 300 RPM으로 1 h 동안 혼합되었으며 그 후 직경 10 mm 스테인리스 몰드에서 20 Mpa의 압력으로 압축해 주어 높이 14 mm의 3개의 pellet들을 제조하였다. 제조된 pellet들의 green density는 이론 밀도의 약 60% 정도였으며 pellet들은 각각 구리 crucible 위에

위치시켰고 시편과 arc gun과의 거리는 5 mm로 고정시켰다. 진공은 5.0×10^{-5} torr의 환경으로 맞춰 준 뒤 Ar gas를 챔버의 압력이 350 torr가 될 때까지 투입해 주었다. 그 후 각각의 pellet들은 1,020 W의 동일한 전력으로 10초, 80초, 120초 동안 아크가 조사되었다. 문헌에 따르면 이 조건에서 Ti:Si:C = 3:1.2:2 pellet의 온도는 약 2,000°C까지 상승할 수 있다고 보고되었다 [1]. 완성된 pellet들은 아르키메데스 밀도측정법을 통해 밀도를 측정 후 X선 회절분석을 통해 Ti_3SiC_2 상과 그 외 2차상들을 분석했으며 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 파단면을 관찰했고 EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석법으로 sand paper로 연마된 면을 mapping하여 상을 분석하였다. 마지막으로 쿼츠 튜브의 진공을 3.1×10^{-5} torr로 조성하고 4.1×10^{-5} torr까지 Ar gas를 4회 purge한 뒤 4 point probe 방식을 사용하여 상온에서 600°C까지 5°C/min의 승온 속도로 샘플들의 비저항을 측정했다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에서 보이는 그림은 각 공정 시간별 시편들의 XRD 회절 peak를 나타낸다. 그림의 주 상(main phase)은 Ti_3SiC_2 (ICSD:25762)이며, 원과 마름모 기호들은 각각 2차상들인 TiC_x (ICSD:18494), $TiSi_2$ (ICSD:96029)들을 뜻한다. 아크 멜팅 공정을 통한 Ti_3SiC_2 상 제조 시에 상 형성 메커니즘은 다음과 같이 보고되었다 [18].



아크 멜팅 공정이 진행되는 동안 Ti 분말은 식 (1)처럼 가장 먼저 탄소와 반응하여 많은 양의 TiC_x 상을 형성하게 된다. 이 상이 아크 멜팅 공정 온도에서 열역학적으로 가장 안정하기 때문이다. 그리고 다음 단계에서 미반응한 Ti 분말들이 Si 분말과 함께 용융물을 형성하고 TiC_x 와 반응하여 Ti_3SiC_2 가 형성되는 메커니즘이 현재 지배적 이론이다 [18]. 그림 1에서 10초 동안 공정을 거친 샘플을 분석해 보면 주 상(main phase)인 Ti_3SiC_2 상 외의 2차상들 중 잔류 TiC_x 의 함량이 가장 높고 $TiSi_2$ 의 함량이 상당히 적음을 알 수 있다. 이것은 앞서 설명한 식 (1)의 메커니즘에 의해 생성된 TiC_x 상이 2차상으로 많이 잔류함을 알 수 있다. 이로서 아

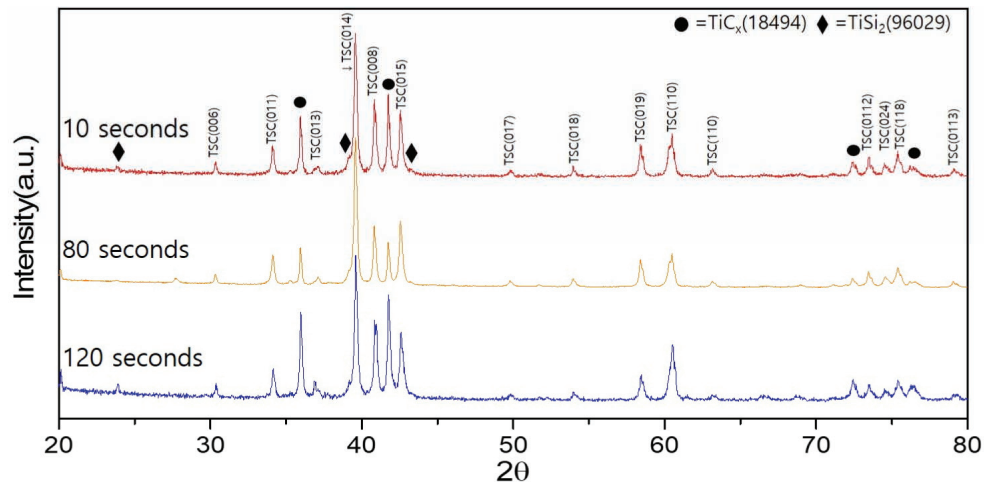


Fig. 1. XRD analysis results of MAX phase samples of different arc-melting times (a) 10s, (b) 80s, and (c) 120s.

직 (2)번 단계의 반응이 진행되기에는 에너지와 시간이 부족했음을 유추할 수 있다. 다음으로 80초 공정을 거친 샘플에서 TiC_x 의 peak의 비율이 상당히 낮아진 것을 확인할 수 있는데 이것은 TiC_x 가 형성된 후 발생한 Ti-Si 용융물과 반응하기 위한 에너지와 시간이 충분했을 것으로 이해할 수 있다. 이후 120초까지 공정이 오래 진행된다면 샘플의 2차상 peak들이 오히려 늘어난 것을 확인할 수 있는데 이는 앞선 반응 메커니즘으로는 설명이 불가능한 결과로서, 공정 중에 형성된 Ti_3SiC_2 주 상(main phase)이 미반응한 탄소들과 반응하여 TiC_x 와 Si (g) 또는 TiC_x 와 $TiSi_2$ 로 재분해가 일어나기 때문으로 설명할 수 있다 [1,19]. 아크 멜팅 고온 공정이 진행될 때 지속적으로 증발하는 Si 손실 또한 $TiSi_2$ 의 형성을 방해하여 $TiSi_2$ 의 peak이 작아지고 TiC_x 의 peak가 증가하는 현상에 영향을 주었을 것으로 추측할 수 있다.

그림 2는 각 시편들의 파단면에 대한 SEM 이미지들이다. MAX 상 특유의 층상구조들이 잘 확인된다. 10초, 80초, 120초의 시편들 간 입자의 크기는 유효할 만큼 차이가 나지 않는 것으로 관찰되었다. 이는 모든 시편들의 XRD 상 분석 결과 주 상(main phase)은 모두 Ti_3SiC_2 상으로 관찰된 결과와 일치한다. XRD 상 분석 결과 TiC_x 2차상의 피크 세기가 비교적 컸던 10초 샘플의 경우 TiC_x 입자들이 발견되었는데 80초 샘플부터는 관찰하기가 어려웠다. 이는 공정 시간이 최적화되면서 TiC_x 입자들이 Ti-Si 액상과 반응하여 Ti_3SiC_2 MAX 상을 형성한 결과로 생각된다. 120초 샘플의 미세구조에서 2차상이 검출되지 않는 것처럼 보이는 것은 설명이 필요하다. 120초의 경우 공정 시간이 너무 길었던 관

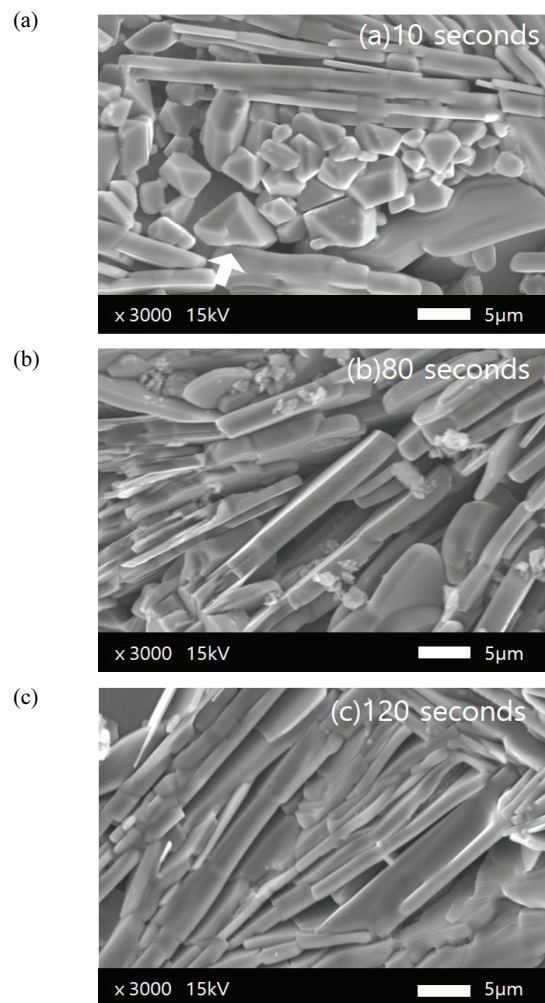


Fig. 2. Fracture surfaces SEM images of the arc melted specimens with different melting times (a) 10s, (b) 80s, and (c) 120s.

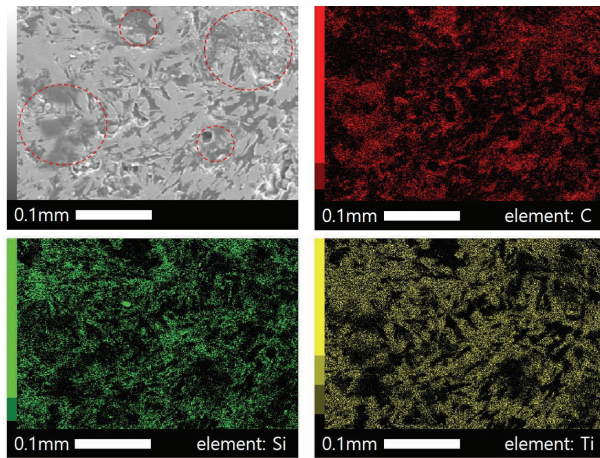


Fig. 3. Surface EDS mapping result for the arc melted sample in 80s.

계로 MAX 상이 분해되어 TiC_x 2차상이 다시 검출되며 XRD 강도가 증가하였음에도 불구하고 120초 샘플의 SEM 결과에서는 2차상이 검출 안 되는 것처럼 보이는 이유는 120초 샘플에서 분해 진행 중인 TiC_x 2차상은 일단 MAX 상을 합성했던 후에 재분해되는 과정 중이어서 완전히 개별입자로 석출되지 않았기에 morphology (형상)가 MAX 상과 구별하기 힘든 것으로 추정된다 [15]. 우리가 앞서 그림 1에서 언급하였듯이 80초에서 120초로 공정이 진행되는 동안 반응에 참여하지 못한 탄소와 Ti_3SiC_2 가 반응하여 재분해가 일어나는 현상을 설명하기 위해서는 80초 샘플에서 반응하지 못한 미반응 잔류 탄소가 검출되어야 한다. 이에 대한 증거로서 그림 3의 표면을 연마한 80초 샘플의 EDS mapping 결과에 C (카본) 분석 결과를 살펴볼 필요가 있다. EDS 결과에서 잔류 카본으로 확인된 대표적인 영역들을 붉은색 원으로 표시하였으며 이 부분에서 Si와 Ti는 검출되지 않았다. Ti_3SiC_2 주 상(main phase) 외에 다량 발견되는 잔류 카본과 Ti_3SiC_2 주 상(main phase)이 반응하여 재분해가 발생한다는 그림 1의 결과를 확인시켜 준다. 이상으로부터 Sato 등에 의해 보고된 아크 멜팅 공정을 통한 Ti_3SiC_2 상 형성 메커니즘 [17]과 Abu 등이 보고한 Ti_3SiC_2 상의 재분해 반응 메커니즘 [1,19]을 확인할 수 있었다.

다음으로서 세 가지 시편들의 비저항과 밀도를 분석하였다. 그림 4의 비저항 측정 결과를 보면 2차상이 많은 10초, 120초 샘플들의 비저항이 낮고 2차상이 적은 80초 샘플의 비저항이 비교적 높은 것을 알 수 있다. 이것은 2차상들이 샘플의 비저항에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 그중 TiC_x 의 비저항은 Ti_3SiC_2 상의 이

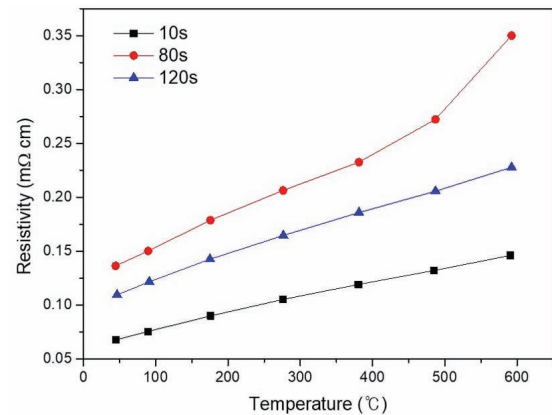


Fig. 4. Temperature dependence of the electrical resistivities of all the samples arc-melted.

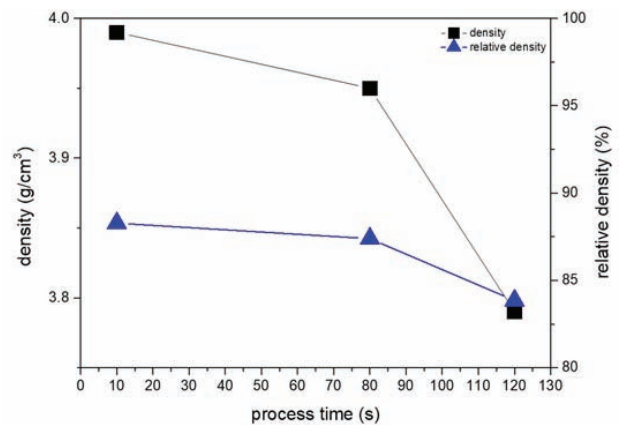


Fig. 5. Arc-melting process time dependence of the density of all the specimens.

론 비저항 값보다 높지만 $TiSi_2$ 의 비저항 값($10 \mu\Omega cm$)은 Ti_3SiC_2 의 이론 비저항 값($22 \mu\Omega cm$)보다 낮다[5,20,21]. 결과적으로 $TiSi_2$ 상의 낮은 비저항이 샘플 전체의 비저항에 영향을 끼친다는 사실을 알 수 있었다. 120초 샘플의 비저항이 10초 샘플의 비저항보다 더 큰 이유는 그림 5의 밀도 측정 결과에서 보면 10초 샘플의 밀도가 120초 샘플의 밀도보다 높기 때문으로 생각된다. 또한 10초 샘플과 120초 샘플 간의 XRD 분석 결과를 확인해 봤을 때 지속적인 Si의 증발로 인해 120초 샘플의 $TiSi_2$ peak 강도가 상대적으로 10초 샘플보다 작은 것도 120초 샘플의 비저항이 큰 이유일 수 있다. 그리고 공정 시간이 길어질수록 밀도가 감소하는 이유는 고온 환경과 Ti_3SiC_2 의 재분해로 인한 Si의 증발이 증가하여 기공을 더욱 많이 생성하기 때문으로 생각할 수 있다.

4. 결 론

3Ti/1.2Si/2C (= 3:1:2)의 비율로 칭량된 분말들을 pellet으로 만들어 Ar 분위기 하에서 1,020 W의 전력으로 아크를 조사하여 저밀도에 다공성의 구조를 가진 Ti_3SiC_2 시편들을 제조하는 데 성공하였다. 이때 시편들은 3가지 공정시간, 10초, 80초, 120초로 각각 진행되었다. 이들 시편들의 물성을 비교한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 세 가지 시편들 모두 Ti_3SiC_2 상을 주상(main phase)으로 얻을 수 있었으며 2차상으로서 TiC_x 상과 $TiSi_2$ 상이 미량 검출되었다. 아크 조사 시간 80초 시편의 경우 2차상이 가장 적었다. 상 분석 결과 Sato 등에 의해 보고된 아크 멜팅 공정을 통한 Ti_3SiC_2 상 형성 메커니즘을 확인하였다.
- 2) 제조 공정진행 중에 지속적으로 Si 성분의 휘발이 진행되어 밀도는 Si의 증발로 인해 아크 조사 시간 120초 시편이 가장 낮았다. 이 결과로서 아크 멜팅 공정에서 80초 이상으로 아크를 조사하면 Ti_3SiC_2 주상이 Abu 등이 보고한 바와 같이 재 분해 반응이 일어남을 확인할 수 있었다. 이는 고온 환경에서 MAX 상의 안정성에 영향을 미칠 수 있다. 이 재분해 반응에는 미반응 탄소가 관여하는 것으로 추정된다.
- 3) 비저항은 10초와 120초 샘플들이 상대적으로 낮았으며 이는 Ti_3SiC_2 주상보다 $TiSi_2$ 상의 비저항이 낮기 때문으로 생각된다. 결과적으로 Si 성분의 증발에 따른 밀도 저하와 $TiSi_2$ 상의 낮은 비저항으로 인해 아크 조사 시간 80초 시편의 비저항이 가장 높았으며 10초 시편의 비저항이 가장 낮았다.
- 4) 향후 추가적인 연구를 통해 Si의 함량, 아크 출력, 아크조사 방법 등을 조절하여 저밀도의 고순도 Ti_3SiC_2 를 제조하는 공정 최적화 연구의 진행이 필요하다.

Research Program (NRF-2017R1D1A1A09000570) and the Industrial Core Technology Development Program (10083640). This research was also supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (No.NRF-2018R1D1A1A02086218).

이 논문은 2020년도 한국기술교육대학교 교수 교육연구진흥과제 지원과 한국기술교육대학교 산학협력단 공동기기분석실의 지원으로 연구되었습니다 (XRD, SEM). 또한 이 논문은 2018년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구지원사업입니다 (No.NRF-2018R1D1A1A02086218).

REFERENCES

- [1] M. J. Abu, J. J. Mohamed, and Z. A. Ahmad, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **47**, 86 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.06.022>]
- [2] M. W. Barsoum and T. El-Raghy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1953 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x>]
- [3] S. B. Li, L. F. Cheng, and L. T. Zhang, *Mater. Sci. Technol.*, **18**, 231 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1179/026708301225000653>]
- [4] M. W. Barsoum, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, (Germany, 2013). [ISBN: 978-3-527-33011-9]
- [5] M. W. Barsoum, H. I. Yoo, I. K. Polushina, V. Y. Rud', Y. V. Rud', and T. El-Raghy, *Phys. Rev. B*, **62**, 10194 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.10194>]
- [6] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, C. J. Rawn, W. D. Porter, H. Wang, E. A. Payzant, and C. R. Hubbard, *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 429 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00313-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00313-8)]
- [7] M. A. El Saeed, F. A. Deorsola, and R. M. Rashad, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **35**, 127 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.05.001>]
- [8] A. Pourebrahim, H. Baharvandi, H. Foratirad, and N. Ehsani, *J. Alloys Compd.*, **789**, 313 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.062>]
- [9] W. Jeitschko and H. Nowotny, *Monatsh. Chem.*, **98**, 329 (1967). [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00899949>]
- [10] T. El-Raghy and M. W. Barsoum, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2849 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02166.x>]
- [11] N. F. Gao, Y. Miyamoto, and D. Zhang, *J. Mater. Sci.*, **34**, 4385 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1004664500254>]
- [12] S. H. Amiri, M. G. Kakroudi, T. Rabizadeh, and M. S. Asl,

ORCID

Soon-Mok Choi

<https://orcid.org/0000-0002-7014-6481>

감사의 글

This research was supported by the Basic Science

- Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **90**, 105232 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105232>]
- [13] C. Chen, F. Z. Li, C. H. Xu, H. B. Zhang, S. M. Peng, and G. J. Zhang, *Adv. Appl. Ceram.*, **115**, 288 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1144396>]
- [14] V. Gauthier, B. Cochevin, S. Dubois, and D. Vrel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 2899 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01120.x>]
- [15] H. Li, L. M. Peng, M. Gong, J. H. Zhao, and L. H. He, *Z. Phys. Chem.*, **219**, 1411 (2005). [DOI: https://doi.org/10.1524/zpch.2005.219.10_2005.1411]
- [16] S. Zhang, *Thesis, Study of Chemical Reactivity of MAX Phase Single Crystals*, p. 39-45, Université Grenoble Alpes, Saint-Martin d'Hères (2018).
- [17] B. Velasco, E. Gordo, and S. A. Tsipas, *J. Alloys Compd.*, **646**, 1036 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.235>]
- [18] F. Sato, J. F. Li, and R. Watanabe, *Mater. Trans.*, **41**, 605 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.605>]
- [19] N. F. Gao, J. T. Li, D. Zhang, and Y. Miyamoto, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2365 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00021-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00021-3)]
- [20] J. F. Shackelford, Y. H. Han, S. Kim, and S. H. Kwon, *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, CRC Press, United States, 4 edition, (2015). [ISBN: 9781482216530]
- [21] S. Zhou, X. Liu, Y. Lin, and D. Wang, *Angew. Chem.*, **120**, 7795 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.200802744>]