

SHS법에 의한 Ti-Si계 세라믹스의 합성 및 소결체의 특성에 관한 연구

김도경 · 박 성 · 조덕호* · 조 건** · 이형복

명지대학교 무기재료공학과

*요업기술원

**한국과학기술원 무기재료공학과

(1994년 2월 1일 접수)

Study on Synthesis and Sintering Characterization of Ti-Si System Ceramics by Self-Propagating High Temperature Synthesis

Do-Kyung Kim, Sung Park, Duk-Ho Cho*,
Kurn Cho** and Hyung-Bock Lee

Dept. of Inorg. Mats. Eng., Myongji Univ.

*Institute of Ceramic Technology, NITI

**Dept. of Ceram. Sci and Eng., KAIST

(Received February 1, 1994)

요 약

SHS법에 의해 진공중에서 Ti분말과 Si분말을 화학양론적으로 혼합하여 금속간 Ti-Si계 세라믹스를 합성하였다. 합성방법으로 Ti_5Si_3 는 20 wt%의 생성물희석법을 Ti_5Si_4 와 $TiSi$ 는 직접점화법을 $TiSi_2$ 는 SHS 화학로법을 사용하였다. 고속카메라를 사용하여 관찰한 연소형태에서 Ti_5Si_3 와 $TiSi_2$ 는 스피연소, Ti_5Si_4 는 진동연소, $TiSi$ 는 정류상태연소 이었으며 Ti/Si의 몰비가 증가함에 따라 연소속도는 감소하였다. 합성분말들을 고온가압 소결한 후 썬임강도를 측정된 결과, $1350^\circ C$ 에서 30분 동안 고온가압소결한 Ti_5Si_4 소결체의 썬임강도값이 215 MPa로서 가장 높은 값을 얻었다.

ABSTRACT

Intermetallic Ti-Si system ceramics were synthesized from stoichiometric mixtures of titanium and silicone powders in vacuum by Self-propagating High-temperature Synthesis(SHS). In each cases of Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 and $TiSi$, and $TiSi_2$ synthesis, 20 wt% product dilution, direct ignition and SHS chemical furnace method were employed. The combustion modes, which were observed during the synthesis process by using the high speed camera, of Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , $TiSi$ and $TiSi_2$ exhibit spin, oscillatory, steady-state, and spin combustion, respectively. With increasing Ti/Si molar ratio an decrease of combustion velocities was found. From the results on the measurement of the flexural strength, the specimen hot pressed at $1350^\circ C$ for 30 min using synthesized Ti_5Si_4 powders showed the highest flexural strength at 215 MPa.

1. 서 론

최근 10~20년간 고강도, 고순도, 내산화성 및 높은 화학적 안정성등 고온특성이 우수한 Ti계 금속간 화합물의 수요가 급증하고 있다. 고온에 대한 저항, 초저항적

성질 및 높은 화학적 안정성^{1,2)} 등이 일반 금속재료보다 월등하거나 독특한 성질을 갖는 Ti계 금속간 화합물은 높은 용점, 고강도 등으로 인하여 수요의 대부분은 핵산업, 항공산업, 방위산업 등과 같은 고부가 가치의 산업기술에 적용되어 사용가치가 높고 평가되는 물질이

다.

Ti계 금속간 화합물중 Ti-Si계 화합물은 silicide계의 세라믹스로서 금속성 광택, 고온강도, 높은 용융점, 취성 등의 특징을 갖고 있다. Ti-Si계 세라믹스는 $MoSi_2$ 와 함께 Titanium 합금중에서도 낮은 밀도값과 높은 산화 저항을 갖는 화합물로서 1300°C 이상의 고온에서 물리적, 기계적 특성이 우수하여 항공기용 부품으로써 주목받는 재료이다. 또한 열적, 전기적 전도성이 상당히 우수하여 전자재료 부분에서도 기대되어지고 있다²⁾.

SHS법은 소련의 Merzhanov가 원소간의 직접반응을 사용하여 borides, carbides, carbonitrides, cermets, chalcogenides, hydrides, nitrides, silicides 그리고 복합체를 합성한 이래 최근에는 고상연소 반응에 의한 advanced material의 합성과 HP, HIP, HPCS와 원심casting과 같은 방법을 사용하여 저기공율(<1%)의 치밀한 생성물을 얻고 있다.

연소합성(Combustion Synthesis)³⁾은 SHS(Self-propagating High temperature Synthesis)법과 열폭발(Thermal Explosion)법의 2가지로 크게 나뉘며, 후자는 때때로 반응소결 또는 자기점화법이라고도 한다. SHS법⁴⁾은 시편의 한쪽끝에 가열코일이나 레이저 빔 등으로 점화하여 강렬한 발열반응을 일으켜 더이상의 추가적인 에너지 공급이 없이도 자기증식적으로 연소전파를 유지시켜 최종생성물을 얻는 공정으로, 반응시 자기연소파의 진행 속도는 0.1 cm/sec에서 25 cm/sec의 범위에 속한다. 열폭발법은 시편의 일부에서 점화되는 것이 아니라 시편의 전체를 일정한 속도로 가열하여 시편의 전체에서 동시에 균질하게 점화하는 방법으로 발열반응이 약한 물질의 점화에 적절하며 점화시키기 이전에 예열을 필요로 한다. 많은 금속간 화합물은 상당히 낮은 생성열을 가지므로 이 열폭발법을 사용하고 있다.

Silicides계 세라믹스중 $MoSi_2$ 는 상당히 많은 연구논문^{5,6,7)}이 발표되고 있으나 Ti-Si계 세라믹스에 대한 연구는 Merzhanov⁸⁾가 Ti-Si계 합성시 연소속도에 영향을 미치는 인자로 시편의 밀도, 지름, Ti분말의 입도, 생성물의 희석량등으로 규정하고 연소속도와 각각의 관계를 보고 하였으며, Rosenkranz⁹⁾는 고온에서 Ti와 Si원소를 직접 반응시켜 합성한 후 HIP를 사용하여 소결후 미세구조를 연구한바 있으나 아직까지 Ti-Si계 세라믹스의 합성이나 특성에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 예열을 필요로 하는 열폭발법¹⁰⁾은 사용하지 않고 좀 더 간단하고 안전한 방법인 SHS법인 펠렛점화법(Ignition pellet)과 화학로법(Chemical furnace)을 사용하였으며, Ti-Si계 세라믹스를 합성하기

위하여 Ti/Si의 몰비를 일정조성에 따라 변화시키면서 합성하였고, 합성중 고속카메라를 사용하여 연소속도와 연소형태의 관찰과 합성분말 및 소결체의 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 합성분말 및 시편제조

Fig. 1은 출발물질로 사용된 금속 Titanium 분말과 Silicon 분말의 SEM 사진과 원료특성을 나타내고 있다.

Silicides 세라믹스에서 silicon은 원자반경(118 pm)이 크기 때문에 침입형 화합물을 생성하지 않고 다양한 화학양론적 비를 갖는 silicides 세라믹스를 생성한다. Fig. 2는 Ti-Si계의 상평형도¹¹⁾로서 Ti와 Si의 반응에 의해 $TiSi_2$, $TiSi$, Ti_5Si_3 , Ti_6Si_5 의 네종류의 화합물이 생성됨을 알 수 있다. Ti_5Si_3 는 2130°C의 높은 congruent 용점과 대략 4 at% 범위의 균질범위를 갖는다. 이 상 평형도에 따르면 각 상간에는 1330°C, 1340°C, 1470°C에서 eutectic 반응이 일어나는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 본 실험에서 합성한 Ti-Si계 세라믹스의 실험 공정도이다. Titanium과 silicon의 몰비를 0.6, 0.8, 1.0, 2.0의 화학양론적 조성으로 무게를 변화시키며 평량한

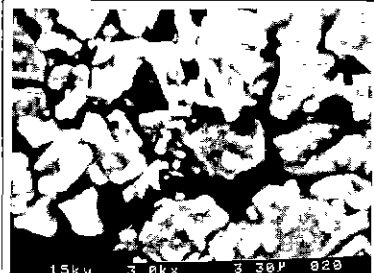
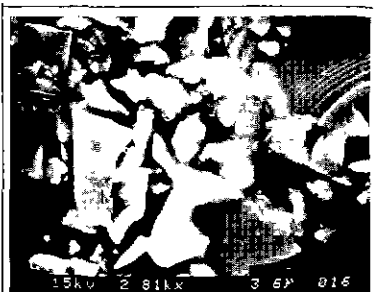
	Titanium
	Osaka Titanium Co. Ltd.
	-16.4(μm)
	>99.0(%)
	Silicon
	Junsol Chemical Co. Ltd.
	-13.6(μm)
	>99.0(%)
	2.33(g/cm ³)

Fig. 1. SEM photographs and characteristics of titanium and silicon powders used as starting materials.

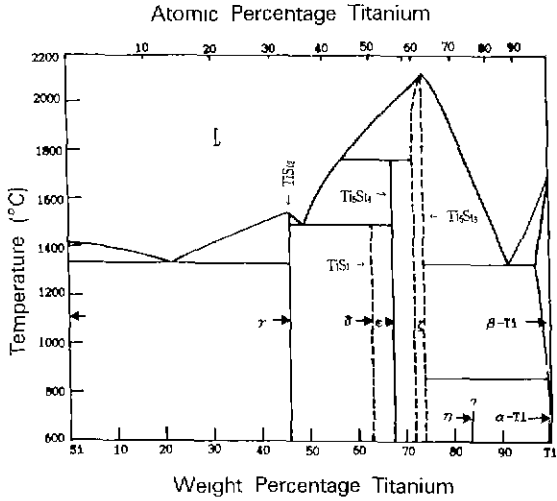


Fig. 2. Phase diagram of Ti-Si system⁹⁾.

후 불밀을 사용하여 24시간 동안 충분히 진식혼합하였다. 혼합분말을 이론밀도의 50~65% 범위의 상대밀도가 되도록 압력을 가하여 직경 18 mm의 pellet 형 시편을 제조하였다. 성형시편을 120°C의 진공건조기에서 5시간 충분히 건조한 후 공기중에서와 수냉식 진공반응기(5×10⁻⁴ torr)에서 carbon sleeve를 통해 15,000볼트의 전압으로 방전시키면 시편의 점화지점으로부터 자기증식적으로 연소파가 진행되면서 Ti-Si계 세라믹스가 합성된다. 각 시편의 점화방법으로는 Ti_5Si_3 는 20 wt%의 생성물 희석법(product dilution), Ti_3Si_2 와 $TiSi$ 는 직접점화법, $TiSi_2$ 는 화학로법(chemical furnace)을 사용하였다. 합성된 Ti-Si계 세라믹스 합성체를 분쇄하여 270 mesh를 전 통시킨 후 Ar 분위기하에서 각 조성의 최적소결온도를 구하여 고온가압 소결하였다.

2.2. 분석 및 측정방법

합성시 연소파의 형태와 속도를 측정하기 위하여 128 frames/sec 고속카메라(Cannon scopic 16MS, ND 8 filter, Krem Znach microlens, 22Exposure)로 반응의 진행과정을 촬영한 후 16 frames/sec 영사기로 연소파 형태를 정밀분석하였다. 화학로를 사용한 $TiSi_2$ 의 경우는 연소파 형태와 연소파의 속도측정이 불가능하여 Ti-C를 점화펠릿(Ignition pellet)으로 하여 측정하였다. 연소파의 속도는 시편의 높이를 연소시간으로 나누어 준 값으로 구하였다. 각각의 조성에 따라 합성된 분말시료의 결정상을 확인하기 위해 X-ray 회절분석(Shimadzu사, model XD-D1, CuK α)기를 사용하여 20~90°의 회절각(2 θ) 범

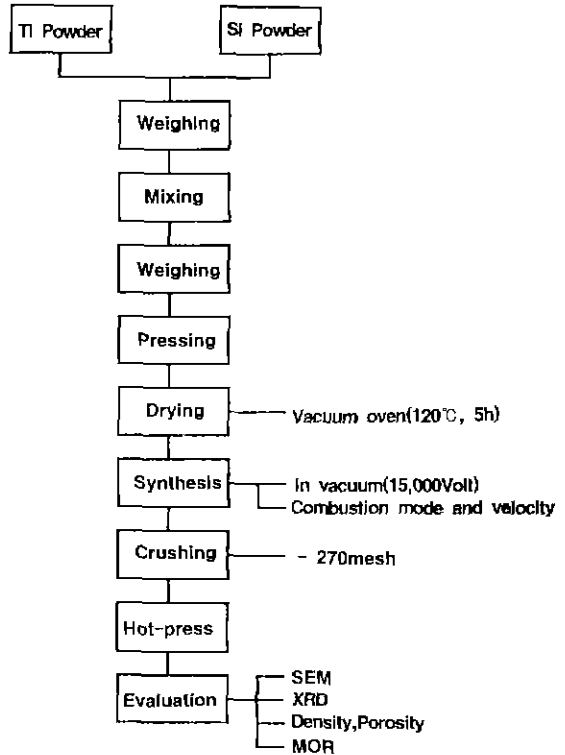


Fig. 3. Flow chart for the experimental procedure.

위에서 분석하였으며 합성시편의 입자크기와 미세구조를 알아 보기위해 massive 상태를 SEM(ISI ABT사, model SX-30E)으로 관찰하였고 입도분석기(Laser micron sizer : 청진사, model PRO-7000S)로 입자의 평균크기를 측정한 후 비교하였다. 소결체의 미세구조는 소결시편을 연마후 35% HNO_3 , 5% HF , 그리고 65% H_2O 로 만든 에칭액에서 30초간 에칭한 후 에칭면을 관찰하였다. 합성 시편과 소결시편의 체적밀도와 기공율은 KSL 3114에 따라 100°C에서 3시간 끓인 후 시편의 부유무게(W_{sus})와 포수무게(W_{sat})를 재어 부피를 계산하고 시편의 건조무게(W_d)로부터 구하였다. 상온 3점 썬임강도는 Instron (Instron Japan사, model 4240)을 사용하여 cross head speed 0.5 mm/min, span 거리 25 mm의 조건으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 연소파의 형태와 연소속도

Fig.4는 시간이 경과함에 따라 생성물을 첨가하지 않은 Ti_5Si_3 의 SHS 반응 진행과정을 촬영한 고속카메라

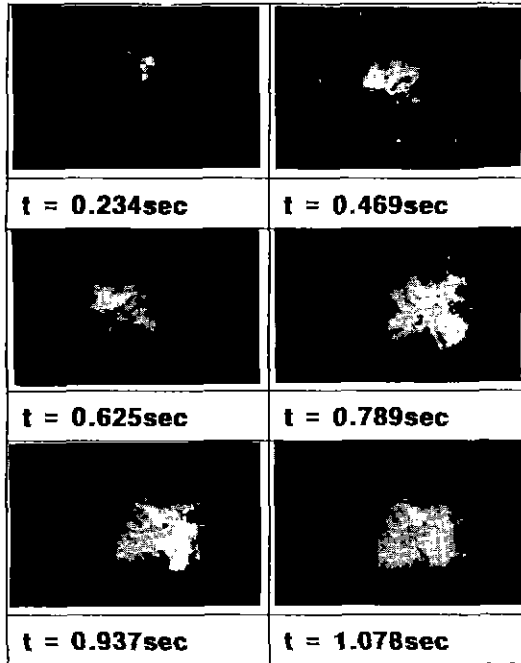


Fig. 4. Self-propagating high-temperature synthesis of $5\text{Ti} + 3\text{Si} \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$ as a function of reaction time.

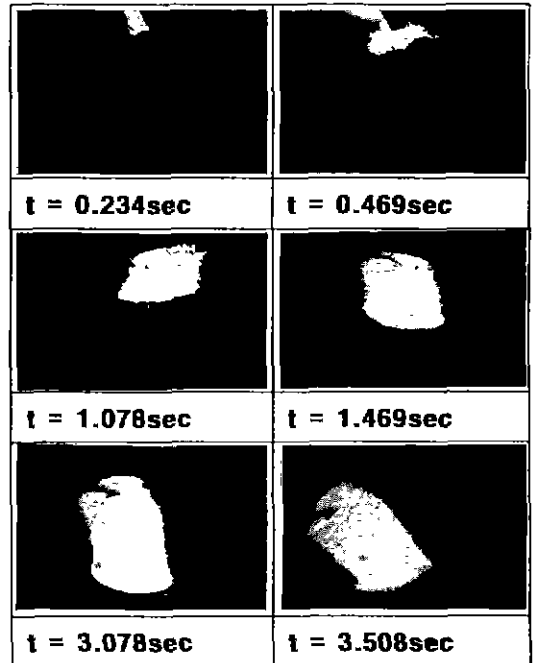


Fig. 5. Self-propagating high-temperature synthesis of $5\text{Ti} + 4\text{Si} \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_4$ as a function of reaction time.

분석사진으로 반응이 폭발적으로 이루어지는 것을 볼 수 있다. 작게 빛나는 점이 시편의 원통바깥 표면에서 나선모양으로 움직이는 것으로 보아 연소파의 형태는 불안정 연소방식중 스피(spm)연소임을 알 수 있다. 따라서 Ti_5Si_3 ($T_{\text{act}} = 2,500 \text{ K}$)의 연소방식을 완전연소형태인 정류상태(steady-state)연소로 전환시키기 위해 본 실험에서는 20 wt%의 생성물을 첨가하여 반응속도(1.16 cm/sec \rightarrow 5.03 cm/sec)와 반응온도¹⁰⁾(2400 K \rightarrow 1850 K)를 낮추었다. 여기서 20 wt%를 사용한 이유는 생성물의 함량변화(0, 10, 20, 30 wt%)에 따라 측정된 체적밀도, 결보기 기공률 및 연소형태 등을 관찰한 결과 20 wt% 첨가한 경우가 가장 최적의 반응완결효과를 기대할 수 있어 선택적으로 실험에 사용하였다. 20 wt%를 빈곡점으로 다시 정류상태 연소방식에서 불안정 연소방식으로 전이되는데 이는 생성물의 양이 많아짐에 따라 단열반응온도가 감소(<1,800 K)하기 때문으로 생각된다. Ti_5Si_3 생성물회석법에서 또 하나의 중요변수는 회석시키는 입자크기가 63 μm 이하이어야 한다¹¹⁾, 입자크기의 중요성은 출발물질에서도 마찬가지로 나타나고 있는데 Ti_5Si_3 의 최종생성물을 얻기 위해서는 반드시 45 μm 이하의 입자크기를 사용하여야 한다. Munir⁹⁾에 의하면 만일 100 μm 이상의 입자크기를

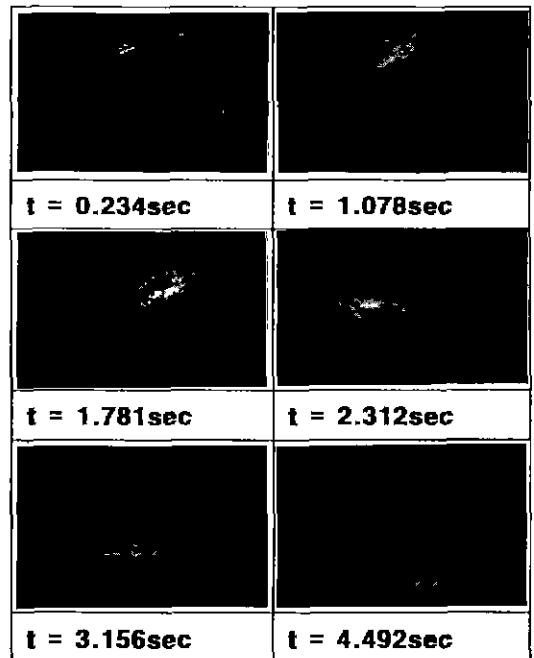


Fig. 6. Self-propagating high-temperature synthesis of $\text{Ti} + \text{Si} \rightarrow \text{TiSi}$ as a function of reaction time.

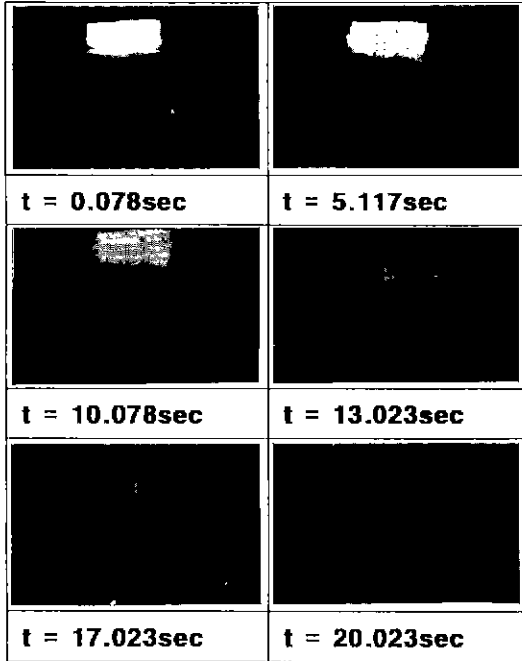


Fig. 7. Self-propagating high-temperature synthesis of $Ti+2Si \rightarrow TiSi_2$ as a function of reaction time.

출발물질로 사용하면 비록 화학양론적 조성의 몰비로 혼합하였다 할지라도 Ti_5Si_3 대신 다른 생성상인 $TiSi_2$ 와 미반응 Ti가 남게 된다고 보고하였다 Fig. 5의 Ti_5Si_3 는 표면의 톱니모양으로 보아 불안정 연소방식중 진동(Oscillatory)연소형태로 이것은 한정할 수 있는 진동수와 일정한 평균과속을 갖는 맥동하는 평면파속이다¹²⁾. Fig. 6의 $TiSi$ 는 반응의 초기에는 약간의 스펀연소를 보이나 반응이 진행함에 따라 정류상대연소로 전환함을 볼 수 있다. Fig. 7의 $TiSi_2$ 는 단열온도가 1,800 K로 너무 낮아 화학로나 첩화펠렛을 사용하지 않으면 반응의 전파를 유지하기가 어렵다. $t=0.078$ 의 밝게 보이는 부분은 점화펠렛으로 사용한 $Ti+C$ 이며, 시편의 하단으로 반응이 잘 전파되지 않는 것을 볼 수 있다. 연소형태는 스펀연소형태를 보이고 있다. 이와 같이 Ti-Si계 세라믹스의 합성시에 여러가지 형태의 연소형태가 나타나는 이유는 불균일한 조성과 성형밀도, 불완전한 반응 등 여러가지의 변수로 인한 복합적인 작용에 기인한 것이나 주원인은 Ti분말의 양에 따라 달라진 것으로 생각된다¹²⁻¹⁴⁾.

Table 1은 Ti/Si의 몰비에 따라 연소파의 속도와 연소형태를 나타낸 것이다. 일반적으로 반응속도에 영향을 미치는 요소로는 반응물의 입도, 펠렛의 지름, 성형밀도, 금속분말의 양 등을 들 수 있다. Ti/Si의 몰비가 증가함에

Table 1. Combustion Velocity and Mode, and Ignition Method for Ti-Si System

Phase	Combustion velocity (cm/s)		Combustion mode	Ignition method
	Air	Vacuum		
Ti_5Si_3	3.12	1.84	Spin	Product dilution (20 wt%)
Ti_5Si_4	1.18	1.06	Oscillatory	Direct
$TiSi$	0.62	0.51	Steady-state	Direct
$TiSi_2$	0.12	0.05	Spin	1. Ig. pellet 2. Chemical furnace

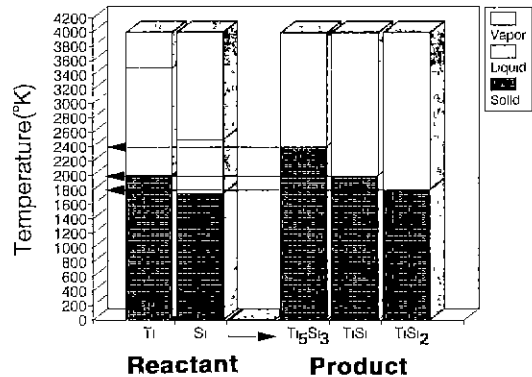


Fig. 8. Phase data for Ti-Si system by SHS method.

따라서 반응속도가 감소하는 것은 Frankhouser와 Sullivan이 열역학적 연구결과¹⁵⁾에서 밝힌 바와 같이 Ti-Si계 세라믹스에서는 Ti분말의 몰비가 증가할수록, 즉 생성물의 분자량이 커짐에 따라 연소가 쉽게 일어나고 Si의 몰비가 증가할수록 반응속도가 줄어든다고 한 것과 잘 일치하고 있다. 또한 공기중에서의 연소속도가 진공중보다 더 빠르게 나타나는 이유는 공기중의 O_2 와 N_2 가 순간적으로 시편외부의 Ti와 반응하여 TiO_2 나 TiN 이 미량(<6 wt%) 생성되어¹⁶⁾ 이때의 반응열이 Ti-Si계의 반응열 보다 높아 반응속도에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 SHS법에 의한 Ti-Si계 세라믹스의 상 데이터로 Si에 대한 금속 Ti의 양이 많아질수록 단열온도가 상승함을 볼 수 있다. 이것은 Table 1의 연소속도와 마찬가지로 금속 Ti의 양이 단열온도에도 영향을 미치는 것을 알 수 있다. Ti_5Si_3 의 단열온도⁸⁾는 2500 K로 반응물인 Ti의 용융점 1938 K 그리고 Si의 용융점 1693 K보다도 수백도 높게 나타나고 있으며. 이것은 다른 생

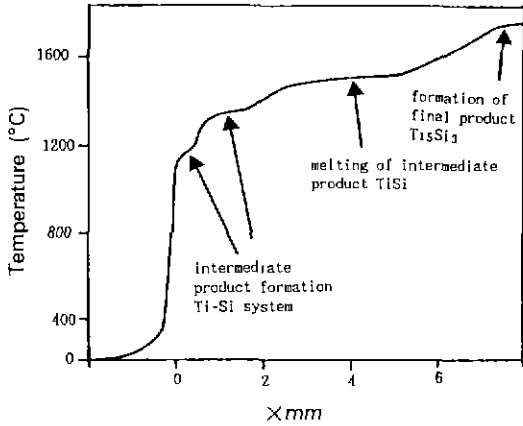


Fig. 9. Thermogram of the combustion of the 5Ti+3Si system (Source: A.A. Zenin and A.G. Merzhanov, 1980).

성상에 비해서도 상당히 높은 온도로 Ti_5Si_3 자체의 용융온도보다도 약간 높게 나타나고 있다. 이 상 데이터에 나타난 바와 같이 모든 생성물은 반응물 두가지중 적어도 한가지는 액상에서 반응하는 것을 알 수 있으며, 이러한 액상중 연소반응으로 인해 zone melting에 의한 정제효과를 기대할 수 있다. Zone melting 효과는 SHS법의 큰 장점중의 하나로 반응시 가열과 냉각시간이 매우 짧아 주변대기와의 오염도 적어지고 고온에서 불순물이 기화되며, 반응물 또는 생성물중 적어도 한가지 이상이 액상형태로 연소파의 진행에 참가하므로 출발물질보다도 오히려 화학적으로 순도가 높은 생성물을 얻을 수 있는 것이다. $TiSi_2$ 의 경우 직접점화법으로 접화가 되지 않은 이유는 연소반응을 유지하는데 필요한 단열온도의 최소한계치인 1800 K와 거의 일치하기 때문이다. 이 $T_{ad} \geq 1800 K$ 는 실험결과치¹⁶⁾로 열역학적 측면에서는 $\Delta H_{298}^\circ / C_{p298} \leq 2.0 \times 10^3$ 이 되지 않으면 자기반응이 유지되지 않는다고 보고되고 있다¹⁷⁾. 이 경우에는 외부에서 에너지를 부차적으로 공급하거나 예열에 의한 점화법인 열폭발법으로 가능하나 실제로 이방법을 사용할 경우에는 많은 변수를 조절해야하는 난점이 수반된다. Munir¹⁸⁾는 Ti_5Si_3 의 열폭발 실험에서 Ti의 입자크기와 가열속도에 따른 최종생성상에 미치는 영향을 규명하였는데, 45 °C/min의 가열속도와 입자크기가 45 μm 인 경우 반이하의 Ti_5Si_3 중간생성상으로 TiSi와 Ti_5Si_4 및 미반응 Ti가 존재하지만 동일한 가열속도와 Ti입자크기 분포가 125 $\mu m < r < 180 \mu m$ 의 범위에서는 거의 90% 이상의 Ti_5Si_3 와 약간의 중간생성상과 미반응 Ti이 남는다고 보고하였다. 가열속도를 125°C/min으로 증가할 경우에는 생성물 자

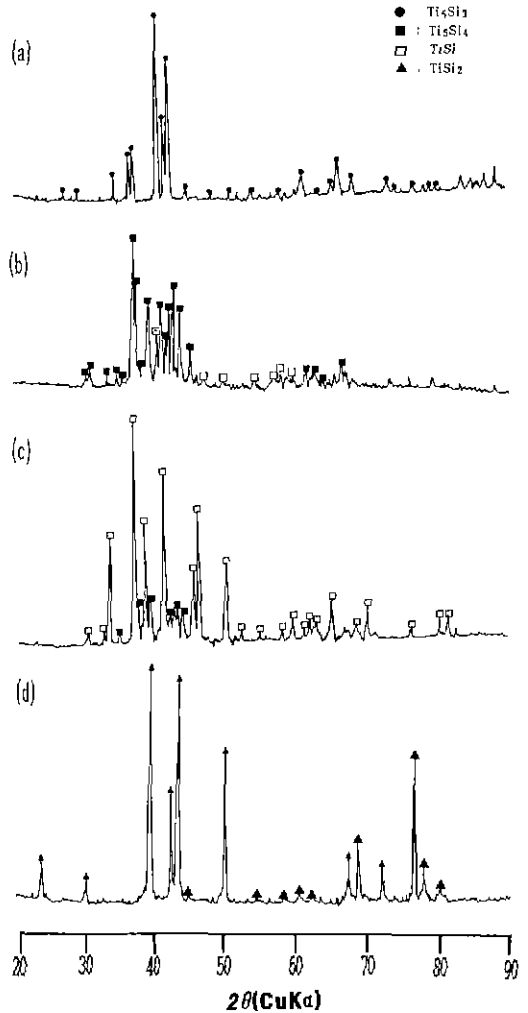


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of Ti-Si system synthesized by SHS method. (a) Ti_5Si_3 (b) Ti_5Si_4 (c) $TiSi$ (d) $TiSi_2$

체는 위에서 지적한 입자크기와 무관하게 모두 Ti_5Si_3 상이 생성된다. 본 실험에서는 이와 같은 변수제어에 어려움이 없는 SHS화학로법에 의해 $TiSi_2$ 생성상의 완벽한 반응완결 효과를 나타내었다.

Fig. 9는 Ti-Si계의 연소열 기록도로서 Merzhanov¹³⁾가 분류한 온도에 관한 SHS파의 4가지 유형이 복합적으로 혼재하여 나타나고 있는 것을 보여준다. 이 계는 1100°C 부근에서 점화되어 1300°C에서 중간생성물을 생성한 후 1450°C 부근에서 TiSi의 용융이 일어나며 1700°C 부근에서 Ti_5Si_3 의 최종생성물이 생성된다. 온도곡선상의 확실한 빈곡점은 연소파가 복잡한 반응을 하는 것으로

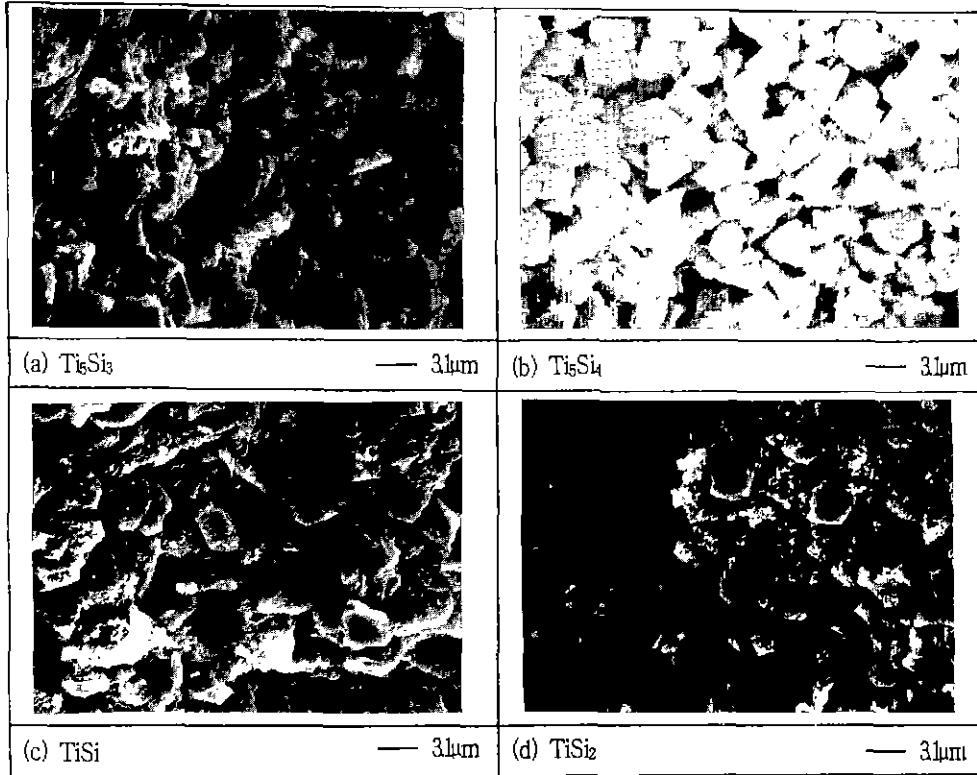


Fig. 11. SEM photographs of surfaces synthesized by SHS method.

두개의 화학반응대가 존재하기 때문이다. 연소열 기록도에서의 등온부분은 연소면으로부터 고온부분으로의 열적작용을 차단하고 화학반응과 반응물 용융과 같은 상전이가 동시에 일어난다. 이 열기록도에 의해 Ti-Si계는 SHS법의 또 다른 장점중 하나인 중간상을 생성하고 있고, 이것은 Fig. 10의 X-ray회절 분석결과와도 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 연소파의 단열구조를 평형과 비평형 메커니즘으로 분류한 것^{4,5,18)} 중에서 본 실험에서 합성한 Ti-Si계 세라믹스는 모두 평형 메커니즘으로 반응면 근처의 좁은대(합성대)에서 화학적 결합, 구조화, 생성물합성이 동시에 일어나며, 이과정에서 열역학적으로 안정한 중간상이 생성된다. 이러한 메커니즘은 연소파의 증식속도가 낮고 상당히 저온에서 반응이 일어나는 고상반응에서 주로 나타난다.

3.2. 합성분말의 특성

Fig. 10은 SHS법에 의해 합성된 Ti-Si계 분말의 X-ray 회절분석 결과로 (a)에서는 거의 모두 Ti_5Si_3 상이 생성됨을 알 수 있고, (b)에서는 Ti_5Si_4 가 주상으로 $TiSi$

peak가 약간 나타나고 있으며, (c)에서는 $TiSi$ 의 주상과 약간의 Ti_5Si_4 결정상이 나타나고, 그리고 (d)는 $TiSi_2$ 결정상만이 나타남을 알 수 있다. 이와 같이 Ti에 대한 Si의 양이 증가함에 따라 약간의 다른 상이 공존하고 있는 것은 위의 Fig. 9에서 설명한 것과 같이 각상의 생성온도와 밀접한 관계가 있으며, 각 상의 단열온도에 따른 합성법의 차이에서 생성된 것으로 생각된다. 한편 (d)의 경우는 화학로를 사용하였기 때문에 다른 상은 나타나지 않는 것으로 생각된다. Fig. 11은 SHS법에 의해 합성된 생성물의 massive 상태에 대한 미세구조사진으로 처음 출발물질보다 입자크기가 매우 작은 $4\mu m$ 이하인 것을 볼 수 있다. 이것은 합성시에 예열대에서 녹은 반응전 Si입자내부로 연소반응에 의해 Ti입자가 용융 Si입자로 빠른 확산을 하여 Ti-Si계(Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , $TiSi$, $TiSi_2$)의 많은 핵생성이 용융 입자들 사이에서 생성되었기 때문이라고 생각되며, 이렇게 생성된 핵은 연소면 통과 후 빠른 냉각과정에서 평균크기가 $3\sim 4\mu m$ 로 갑자기 성장된다¹⁹⁾. 그러나 생성물 입자가 출발원료 분말보다 매우 미세화되었던 것을 알 수 있다.

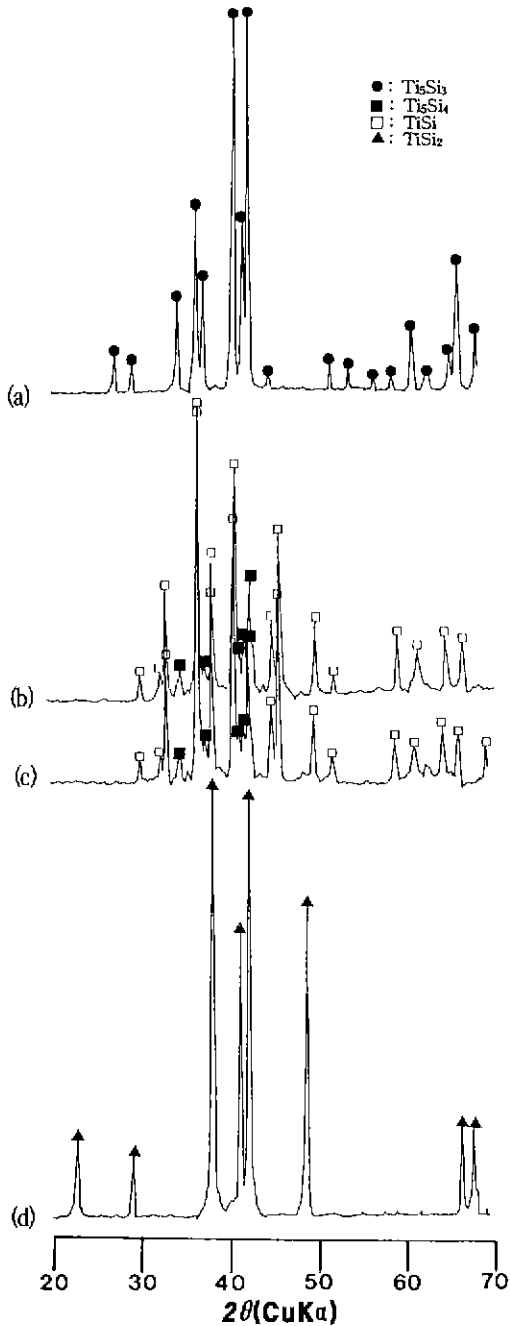


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of sintered Ti-Si system.

(a) Ti_5Si_3 (b) Ti_5Si_4 (c) $TiSi$ (d) $TiSi_2$

3.3. 소결특성

Ti_5Si_3 는 1650°C, Ti_5Si_4 와 $TiSi$ 는 1350°C, 그리고 $TiSi_2$ 는 1250°C로 소결온도를 변화시키며 Ar 분위기에서 20

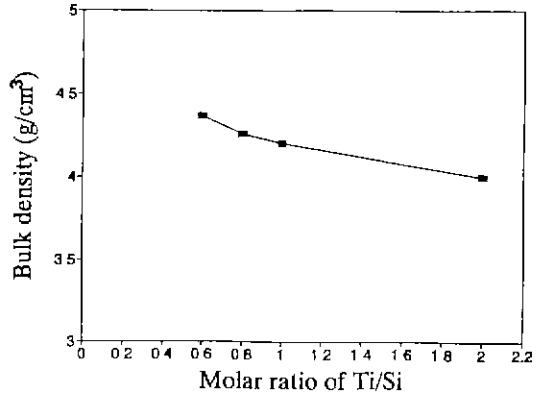


Fig. 13. Bulk density of sintered Ti-Si system as a function of molar ratio of Ti/Si.

MPa에서 30분동안 고온 가압소결한 소결체의 X-ray 회절분석결과를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 10의 합성분말 X-ray 회절결과와 비교해 보면 고온가압 소결후 (b)의 주상이 Ti_5Si_4 에서 $TiSi$ 로 변화함을 볼 수 있다. 이것은 Fig. 9의 연소열 기록도에서 본 바와 같이 Ti-Si계 중 불안정한 중간생성상인 Ti_5Si_4 와 $TiSi$ 가 일정한도가 되면 안정한 상으로 변화한다는 것과 잘 일치하고 있다. Fig. 13은 Ti/Si의 몰비의 변화에 따라 고온가압 소결한 소결체의 밀도변화값으로 고온가압 소결한 Ti_5Si_3 는 4.31 g/cm³, $TiSi_2$ 는 4.05 g/cm³으로 이론밀도의 >99%를 보이며 Ti/Si의 몰비가 증가함에 따라 밀도는 선형적으로 감소함을 볼 수 있다. Fig. 14는 각 소결체의 에칭면 미세구조 사진으로 (a)의 Ti_5Si_3 는 다른 상에 비해 기공이 많고 평균입경이 20~50 μm로 불균질하게 분포되어져 있으며 (b)의 Ti_5Si_4 는 평균입경이 5 μm로 균일하게 분포되어져 있고 (c)의 $TiSi$ 는 30~50 μm, 그리고 (d)의 $TiSi_2$ 는 다면체로 30~35 μm의 입경으로 분포되어져 있으며 전형적인 편상임을 알 수 있다. X-ray 회절분석결과로는 (b)와 (c)가 거의 동일하게 상이 분포되어져 있으나 소결체의 에칭면에서는 (c)가 입성장이 더 많이 이루어져 있는 것을 볼 수 있는데 이것은 $TiSi$ 의 T_m 가 낮기 때문이라 생각된다. Fig. 15는 Ti/Si의 몰비에 따라 소결온도를 변화시키며 Ar 분위기에서 30분 동안 고온 가압소결한 소결체의 상은 3점 쉬임강도값을 나타내고 있다. Ti_5Si_4 를 소결한 시편이 215 MPa로 가장 높게 나타나고 있는데 이것은 X-ray 분석과 미세구조관찰에서 알 수 있듯이 다른 상에 비해 고온 입자분포와 중간생성상인 $TiSi$ 와의 공존에 의한 결과라고 생각되며, $TiSi$ 를 소결한 시편에 Ti_5Si_4 를 소결한 시편보다 낮은 이유는 입성장과 기공 때문이라고 생각된다. 또한 $TiSi_2$ 가 Ti_5Si_3

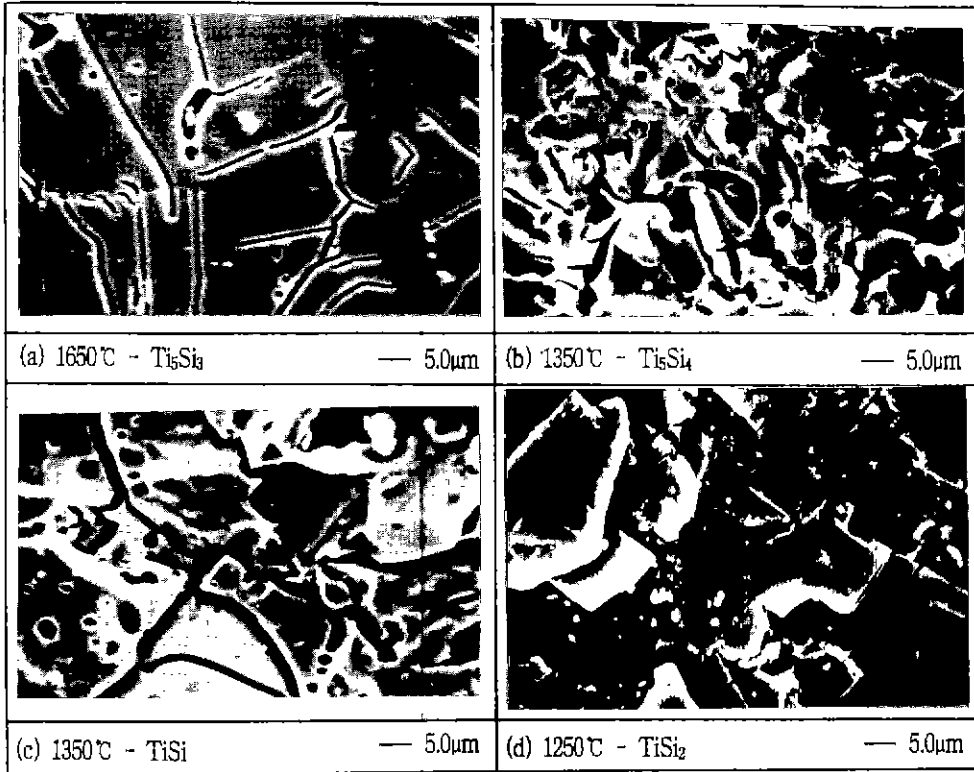


Fig. 14. SEM photographs of the etched surfaces of sintered Ti-Si system at various temperatures for 30 min.

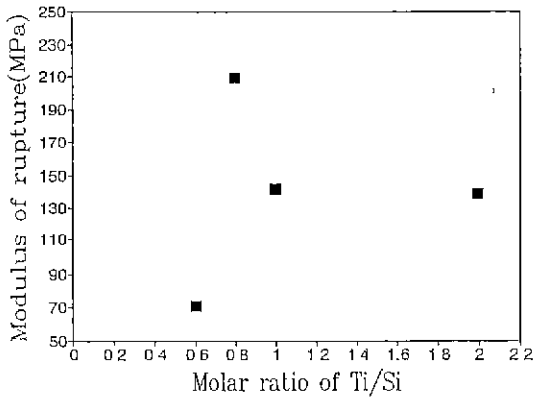


Fig. 15. M.O.R. of sintered Ti-Si system as a function of molar ratio of Ti/Si.

보다 2배 가량 높은 강도값을 나타내는데 이는 $TiSi_2$ 는 C54 구조이며 Ti_5Si_3 는 D8₈ 구조이기 때문에 Si-Si 원자간의 거리가 보다 짧은 $TiSi_2$ 구조가 Ti_5Si_3 구조에 비해 더욱 강한 공유 결합을 하고 있기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 SHS법을 이용하여 Ti-Si계 세라믹스의 몰비를 0.6, 0.8, 1.0, 2.0으로 변화시키면서 합성하였고 각각의 조성에 따라 온도를 변화시키며 고온가압 소결하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 출발물질인 Ti분말과 Si분말의 입도보다 아주 미세한 Ti-Si계 세라믹스 분말을 합성하였다. Ti-Si계 세라믹스의 합성을 위해 Ti_5Si_3 는 생성물 회석법을 이용한 직접 점화법, $TiSi_2$ 는 SHS화학로법과 Ti_5Si_4 , $TiSi$ 는 직접점화법을 사용하여 합성하였으며, 합성시 연소형태는 Ti_5Si_3 와 $TiSi_2$ 는 스펀연소, Ti_5Si_4 는 진동연소이며 $TiSi$ 는 정류상태연소이었다.

(2) Ti/Si의 몰비가 증가할수록 연소속도는 Ti_5Si_3 : 11.6 mm/sec, Ti_5Si_4 : 9.1 mm/sec, $TiSi$: 7.4 mm/sec, $TiSi_2$: 0.6 mm/sec로 감소하였으며 조성의 변화에 따라 소결온도를 변화시키며 고온가압소결한 소결체의 꺾임강도값은 Ti_5Si_4 가 215 MPa로 가장 높았다.

감사의 글

본 연구는 '93년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1993)에 의해 이루어진 것으로서 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. E. Fitzer and W. Remmele, "Possibilities and Limits of Metal-Reinforced Refractory Silicides, Especially Molybdenum Disilicide," *Int. Conf. Compos. Mater., ICCM-V. Conf. Proc.*, 5th, 5. 5 (1985).
2. P.J. Meschter and D.S. Schwartz, Silicide-Matrix Materials for High-Temperature Applications," *J. Met.*, **52** (1989).
3. R. Rosenkranz, G. Frommeyer and W. Smarsly, "Microstructures and Properties of High Melting Point Intermetallic Ti_5Si_3 and $TiSi_2$ Compounds," *Materials Sciences and Engineering*, **A152**, 288-294 (1992).
4. A. Varma and J.P. Lebrat, "Combustion Synthesis of Advanced Materials," *Chemical Engineering Science*, **47** (9-11), 2179-2194 (1992).
5. J.F. Crider, "Self-Propagating High Temperature Synthesis-A Soviet Method for Producing Ceramic Materials," *Ceram Eng. Sci. Proc.*, **3**(9-10), 519 (1982).
6. F.D. Gac and J.J. Petrovic, "Feasibility of a Composite of SiC Whiskers in an $MoSi_2$ Matrix," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C-200 (1985).
7. J.J. Petrovic and R.E. Honnell, "SiC Reinforced- $MoSi_2$ / WSi_2 Alloy Matrix Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**, 734 (1990).
8. T.S. Azatyan and A.G. Mrezhanov, "Some Principles of Combustion of Titanium-Silicon Mixtures," *Fizika Goreniya i Vzryva*, **15**(1), 43-49 (1979).
9. J. Trambukis and Z.A. Munir, "Effect of Particle Dispersion on the Mechanism of Combustion Synthesis of Titanium Silicide," *J Am Ceram. Soc.*, **73**(5), 1240-45 (1990).
10. V.M. Shkiro et al., "Preparation of Tantalum Carbides by Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS)," *Poroshkovaya Metallurgiya*, **4**(196), 14-17 (1979).
11. E.A. Brandes and G.B. Brook, *Smithells Metals Reference Book*, 7th ed.; p.11-462. American Society for Metals, McGraw-Hill Book Co Inc, New York (1992).
12. V.M. Shkiro et al., "Structure of Fluctuations Occurring in the Burning of Tantalum-Carbon Mixtures," *Fizika Goreniya i Vzryva*, **14**(1), 149-151 (1977)
13. A.G. Merzhanov and I.P. Borovinskaya, "A New Class of Combustion Process," *Combustion Science and Technology*(British), **10**, 195-201 (1975).
14. A.G. Mrezhanov et al., "New Phenomena in Combustion of Condensed System," *Doklady Akademii Nauk USSR*, **208**(4), 892-894 (1972).
15. W.L. Frankhouser and S.T. Sullivan, "Thermochemical Consideration in Self-Sustaining Synthesis of Refractory Compound," SPC Report 814, System Planning Corporation, August 1982.
16. N.P. Novikov. I.P. Borovinskaya and A.G. Merzhanov, "Thermodynamic Analysis of Self-Propagating High-Temperature Synthesis Reactions," in *Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy*. Edited by A.G. Merzhanov. Chernogolovka, 1975.
17. Z.A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **67**(2), 342 (1988).
18. A.G. Merzhanov, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis : Twenty Years of Search and Findings," Chernogolovka (1988).
19. 山田 修, "燃焼合成の反応構造を解析する," *New Ceramics*, **3**(6), 53-69 (1990).