

기계적 합금화과정에서의 *in situ* 열분석에 의한 Ti-25.0~37.5at%Si 분말의 합성거동

변창섭[†] · 현창용* · 김동관*

한밭대학교 신소재공학부 재료공학전공
*서울산업대학교 신소재공학과

Synthesis Behavior of Ti-25.0~37.5at%Si Powders by *In situ* Thermal Analysis during Mechanical Alloying

Chang Sop Byun[†], Chang Yong Hyun* and Dong Kwan Kim*

Dept. of Materials Engineering, Div. of Advanced Materials, Hanbat National University, Daejeon 305-719

*Dept. of Advanced Materials Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743

(2004년 2월 26일 받음, 2004년 4월 19일 최종수정본 받음)

Abstract Mechanical alloying (MA) of Ti-25.0~37.5at%Si powders was carried out in a high-energy ball mill, and *in situ* thermal analysis was also made during MA. In order to classify the synthesis behavior of the powders with respect to at%Si, the synthesis behavior during MA was investigated by *in situ* thermal analysis and X-ray diffraction (XRD). *In situ* thermal analysis curves and XRD patterns of Ti-25.0~26.1at%Si powders showed that there were no peaks during MA, indicating Ti_5Si_3 was synthesised by a slow reaction of solid state diffusion. Those of Ti-27.1~37.5at%Si powders, however, showed that there were exothermic peaks during MA, indicating Ti_5Si_3 and Ti_3Si phase formation by a rapid exothermic reaction of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). For Ti-27.1~37.5at%Si powders, the critical milling times for SHS decreased from 38.1 to 18.5 min and the temperature rise, ΔT (= peak temperature - onset temperature) increased from 19.5°C to 26.7°C as at%Si increased. The critical composition of Si for SHS reaction was found to be 27.1at% and the critical value of the negative heat of formation of Ti-27.1at%Si to be -1.32 kJ/g.

Key words mechanical alloying(MA), *in situ* thermal analysis, self-propagating high-temperature synthesis(SHS), Ti silicide.

1. 서 론

고온 구조용 재료인 Ti Silicide 원료분말의 제조에 있어서는 다양한 방법으로 시도되고 있으며, 이중 저 비용과 단시간에 고품질의 화합물을 제조하기 위한 방법으로 기계적 합금화(mechanical alloying, MA)과정에서의 자전 고온합성법(self-propagating high-temperature synthesis, SHS)¹⁻⁴⁾이 소개된 바 있다. 기계적 합금화 과정 중 밀링조건에 따라 음의 반응 엔탈피의 절대 값이 크다면 화합물의 합성이 SHS 반응에 의해 일어날 수 있다고 보고 되었으며,^{5,6)} 이러한 SHS 반응이 일어나기 위해서는 반응이 점화되기 위한 임계 밀링시간을 필요로 한다고 보고 되었다.⁷⁾

기계적 합금화에 의한 Ti silicide 분말의 제조에 있어서는 Fig. 1의 Ti-Si계 평형상태도⁸⁾를 근거로 하여 각 silicide의 조성을 설정하여 합성을 시도하였다.¹⁻⁴⁾ Ti-Si계

평형상태도에 존재하는 5종의 화합물(Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , $TiSi$ 및 $TiSi_2$)은 각 조성별로 화합물의 합성은 이루어졌다. Ti_3Si (25.0at%Si)조성에서부터 Ti_5Si_3 (37.5at%Si)조성까지의 구간에서는 Ti-Si계 평형상태도상에서 Ti_3Si 와 Ti_5Si_3 의 혼합상이 존재하며 Si조성에 따라 혼합상의 상대적인 양과 총 반응생성열이 달라질 것이다. 만약 이 구간을 여러 간격으로 세분화하여 Si 조성에 따라 기계적 합금화한다면, 각 화합물의 합성 시간, 합성기구 및 상 변화 거동이 Si 조성에 따라 달라질 것이다.

따라서 본 연구에서는 Si 조성에 따라 조성구간을 8 간격으로 세분화하여 기계적 합금화 과정 중 시간에 따른 온도변화 곡선을 관찰하기 위해 *in situ* 열분석 실험을 행함으로써 각 Ti silicide의 합성 시간과 기구를 조사하고, 열분석 곡선의 peak 유무에 따라 peak시와 기계적 합금화 완료시의 분말을 X-선 회절분석 함으로써 상변화 거동을 검토하고자 한다. 또한 Si 조성에 따른 혼합분말을 기계적 합금화 할 때 각 화합물의 반응생성열($Ti_3Si \rightarrow -53.0 \text{ kJ/mol} \cdot \text{atom}$, $Ti_5Si_3 \rightarrow -72.5 \text{ kJ/mol} \cdot \text{atom}$)^{9,10)}이 화

[†]E-Mail : csbyun@hanbat.ac.kr

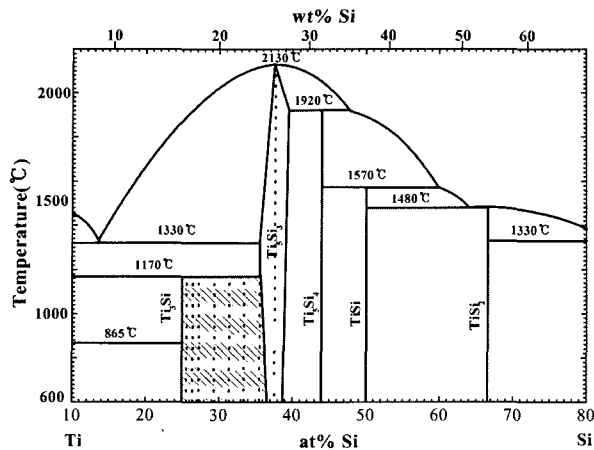


Fig. 1. Phase diagram of Ti-Si system.⁸⁾

합금합성에 미치는 영향을 조사하여 Ti-Si계 평형상태도 상에서 Ti Silicide화합물을 제조함에 있어 보다 세부적인 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험 방법

기계적 합금화하기 위한 원료분말 Ti 및 Si는 일본 고순도화학연구소의 분말로 순도는 각각 99.95% 이상으로 레이저 입도분석기(laser particle size analyser)를 사용하여 각 분말들의 입도분석 결과, Ti분말의 평균입도는 72.1 μm 이었고, Si분말의 평균입도 19.0 μm 이었다. 기계적 합금화과정 중 Si분말의 입도가 화합물의 합성에 미치는 영향이 큰 것으로 조사된 바¹⁾ 있어, 먼저 Si분말을 SPEX mill로 60 min 동안 예비분쇄(premilling)하여 평균입도가 10.1 μm 이 되게 하였다. Ti와 Si 혼합분말의 Si 조성은 25.0at%Si(Ti_3Si_2 조성)와 37.5at%Si(Ti_5Si_3 조성)의 구간을 8 간격(0.3~2.1at%Si)으로 나누어 각 조성비에 따라 각각 평량하여 1회 장입량을 각 7g으로 하였다. 이 때 사용된 용기는 원통형(cylindrical vial)으로, 열전도도가 2.0 W/(m·K)인 부분안정화 지르코니아(partially stabilized zirconia, PSZ)용기를 선택하였고, 용기의 크기는 내경 38 mm, 높이 52 mm이었다. 볼은 열전도도가 75 W/(m·K)이고 크기가 12.7 mm와 6.4 mm인 고 크롬 강구를 혼합하여 사용하였다. 볼과 분말의 중량 비는 5:1이었다. 기계적 합금화시 분말의 산화방지를 위하여 glove box를 사용하였으며, 용기는 고 순도 Ar 가스 분위기로 밀봉하였다.

In situ 열분석 실험을 하기 위해 Fig. 2와 같이 출력이 1/3HP이고 회전수가 1300 rpm으로 작동하는 SPEX 8000D mixer/mill에 chromel/alumel 열전대와 비접촉식 적외선 온도계(sensitivity: 0.2%)를 부착하였다. 기계적 합금화 시간에 따른 Ti silicide의 합성 속도와 기구를 결정지을 수 있는 용기 내부의 온도 변화는 비접촉식 적외선 온도계로 측정하였으며, 용기주변의 온도를 K-type 열전대로 측정함으로써 시간에 따른 온도변화 곡선을 얻

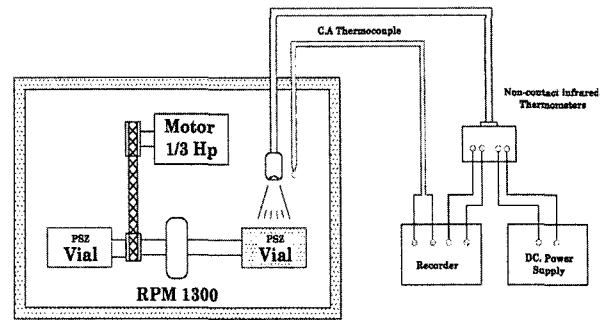


Fig. 2. Schematic illustration of the mechanical alloying system.

었다. 이때 각 분말의 채취과정은 *in situ* 열분석 중 최대 peak와 MA 완료 후 용기를 0°C로 진정 냉각시킨 후, 고 순도 Ar 가스 분위기에서 채취하여 처리하였다.

본 연구에서는 각 조성별의 실험 결과치를 선정하기 위하여 각 조성별 3회 이상의 data를 선정하여 분석을 하였다. 기계적 합금화과정 중 *in situ* 열분석 실험을 통하여 얻은 결과를 이용하여 각 조성별로 제조된 Ti silicide 분말의 합성속도와 기구를 분석하였고, 기계적 합금화에 의해 제조된 분말을 X-선 회절분석 함으로써 상변화 거동을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 Ti-25.0~37.5at%Si 조성의 혼합 분말의 기계적 합금화 시간에 따른 용기 내부의 온도변화를 간접적으로 보여주는 *in situ* 열분석 실험결과를 나타낸 것이다. 25.0at%Si에서 26.1at%Si 조성까지는 90 min까지의 MA 과정 중 급격한 발열 peak는 보이지 않고 약간의 온도상승과 함께 완만한 온도상승 곡선을 보여주고 있다. 이는 급격한 발열반응을 수반하는 SHS반응에 의한 합성 보다는 불과 분말의 연속적인 충돌과 마찰열로 인해 반응이 국부적으로 서서히 일어나는 고상상태 확산반응에 의해 일부 합성이 일어났거나 아무런 반응도 일어나지 않은 것으로 판단된다. Fig. 4는 Ti-25.0~37.5at%Si 조성구간에서 at%Si 따른 혼합분말 1g당 총 반응생성열 (ΔH_{Total} , kJ/g)과 평형상태도상 상온에서 존재하는 Ti_5Si_3 의 상대적인 양을 나타낸 것이다. Si함량이 증가함에 따라 혼합분말의 음의 반응생성열의 값의 크기가 직선적으로 증가하고, 평형상태도상 상온에서 존재하는 Ti_5Si_3 의 상대적인 양은 증가하는 것으로 나타나고 있다. Fig. 4에서 보듯이 평형상태도상 26.1at%Si 조성에서 상온에 존재하는 Ti_5Si_3 의 상대적인 양은 8.3%이고, 7g의 혼합분말에서의 총 반응생성열은 -8.96 kJ, 즉 -1.28 kJ/g이다. 이 조성에서의 총 반응생성열은 SHS반응을 일으키기에 충분하지 않은 것으로 보인다.

27.1at%Si와 37.5at%Si의 조성구간에서는 MA 과정 중 뚜렷한 발열 peak를 보여주고 있는 것으로 보아 용기내부에서 발열반응에 의한 급격한 온도상승(SHS반응)이 일

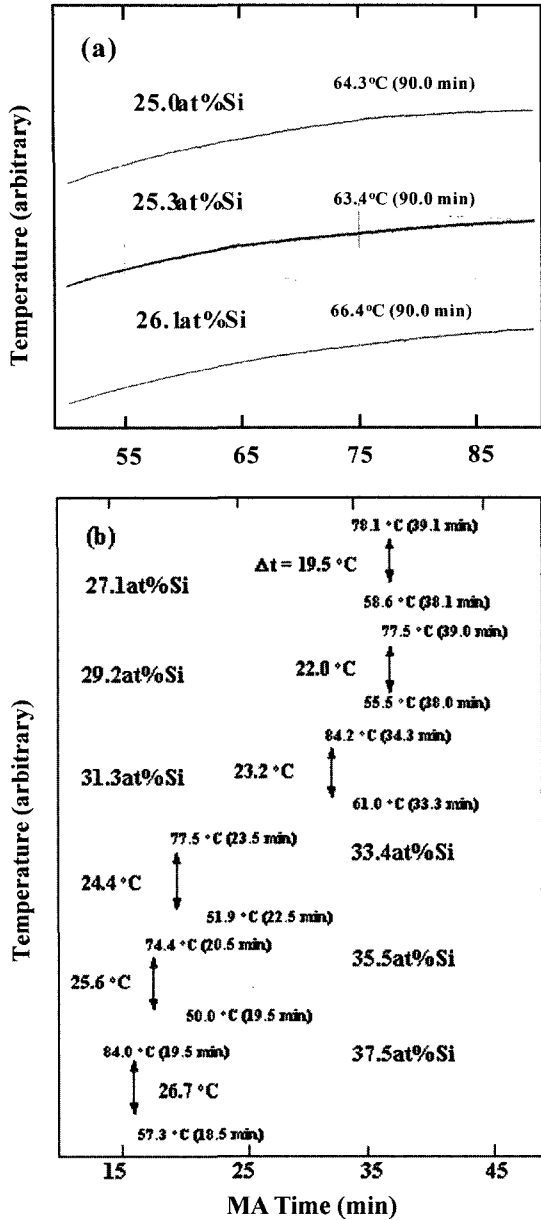


Fig. 3. (a) *In situ* thermal analysis curves of Ti-25.0~26.1at%Si powders during MA. (b) *In situ* thermal analysis curves of Ti-27.1~37.5at%Si powders during MA.

어났음을 알 수 있다. Si 조성이 증가함에 따라 SHS반응 개시시간(임계밀링시간)은 38.1 min에서 18.5 min으로 감소하였고, 온도상승, ΔT (최대peak온도 -SHS반응개시온도)는 19.5°C에서 26.7°C로 증가하였다. Fig. 4에서 평형상태도상 27.1과 37.5at%Si 조성에서 상온에 존재하는 Ti_5Si_3 의 상대적인 양은 각각 15.9 및 100%이고, 7g의 혼합분말에서의 총 반응생성열은 각각 -9.26 kJ(-1.32 kJ/g), -12.54 kJ(-1.79 kJ/g)이다. 이것은 25.0at%Si와 37.5at%Si 조성 구간에서 SHS반응이 일어나려면 Si의 조성은 최소 27.1at%(상온에 존재하는 Ti_5Si_3 의 상대적인 양은 15.9%) 이상이어야 하며 총 반응생성열은 -9.26 kJ(-1.32 kJ/g) 이하이어야 한다는 것을 알 수 있다. 결과적으로 Ti-27.1~37.5at%Si 조성의 혼합 분말의 기계적 합금화에서 평형

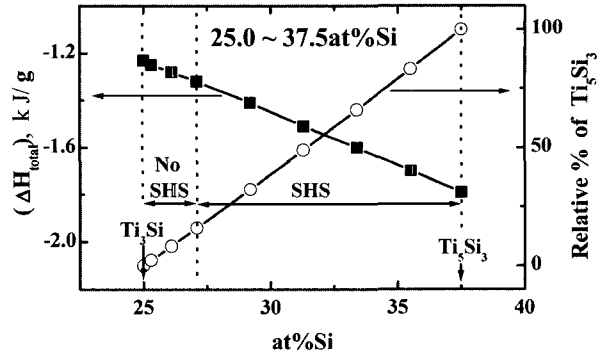


Fig. 4. Total heat of formation(ΔH_{total}) of Ti-Si powders and relative % of Ti_5Si_3 present at room temperature with respect to at%Si in the equilibrium phase diagram of Ti-Si.

상태도상 음의 반응 생성열의 절대값이 큰 상(Ti_5Si_3)의 상대적인 양이 많을수록 SHS반응은 빨리 일어나며 발열량도 많아짐을 알 수 있다.

Fig. 5는 Ti-25.0~37.5at%Si 조성구간에서의 기계적 합금화된 분말의 X-선 회절 패턴을 보여주고 있다. Fig. 5(a)는 MA과정 중 SHS반응이 일어나지 않은 25.0at%Si에서 26.1at%Si 조성의 분말을 90 min까지 기계적 합금화한 분말의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이고, Fig. 5(b)는 MA 과정 중 *in situ* 열분석 결과 SHS 반응의 최대 발열 peak 시점에서의 Ti-27.1~37.5at%Si 분말의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 5(a)는 25.0at%Si에서 26.1at%Si 조성까지는 Si 조성을 각각 0.3, 1.1at% 증가하여 실험을 행한 결과로 미 반응한 Ti와 Si상들이 대부분 존재하였고, 약간의 육방정인 Ti_5Si_3 상의 peak들이 관찰되었으며, Si조성이 1.1at% 증가된 26.1at%Si 조성에서는 Ti_5Si_3 상의 peak들이 증가됨을 보여주고 있다. Ti_3Si 상의 peak들이 관찰되지 않은 이유는 Ti_5Si_3 의 반응생성열(-72.5 kJ/mol atom)의 절대 값이 Ti_3Si 의 반응생성열(-53.0 kJ/mol atom)의 절대 값보다 크기 때문에 열역학적으로 유리한 Ti_5Si_3 상의 합성이 먼저 이루어지는 것으로 사료된다. 기 연구 발표된 결과^{9,11)}에서와 같이 기계적 합금화시간이 증가하면 고상상태 확산반응에 의하여 Ti_3Si 의 합성이 가능한 것으로 확인된바 있다. Fig. 5(b)에서 Ti와 Si 원소분말이 MA 과정 중 SHS 반응에 의해 새로운 상인 정방정 Ti_3Si 상과 육방정 Ti_5Si_3 상이 생성됨을 보여주고 있다. 또한 Ti_3Si 상의 (212)면의 회절강도는 27.1at%Si에서 35.5at%Si까지 점점 감소하였고, 상대적으로 Ti_5Si_3 상의 회절강도는 점점 증가하였으며, 37.5at%Si에서는 전체가 육방정인 Ti_5Si_3 상의 회절강도를 나타내고 있다. 이 현상은 평형 상태도에서 보듯이 반응 생성열의 절대 값이 큰 Ti_5Si_3 상의 상대적인 양이 많아 지면서 Ti_3Si 상의 합성이 먼저 일어나 발열량이 많아지기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 6은 25.0at%Si와 37.5at%Si 구간에서의 MA 과정 중 SHS 반응을 일으키는 임계밀링시간과 온도상승(ΔT, °C)을 나타낸 것으로 25.0~26.1at%Si 구간에서는 SHS

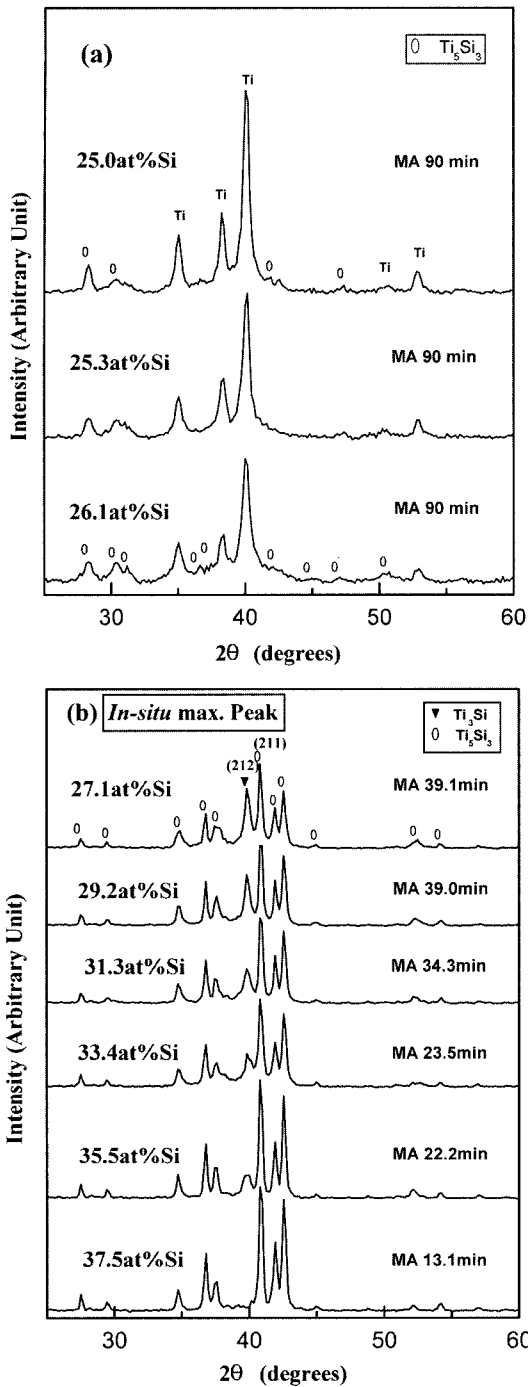


Fig. 5. (a) XRD patterns of the Ti-25.0~26.1at%Si powders mechanically alloyed for 90 min. (b) XRD patterns of the Ti-27.1~37.5at%Si powders at each peak temperature of *in situ* thermal analysis curves during MA.

반응이 일어나지 않았고, 27.1at%Si 이상에서는 SHS반응 개시시간인 임계밀링시간은 at%Si의 양이 증가됨에 따라 38.1 min에서 18.5 min으로 감소하였고, ΔT (최대 peak 온도 -SHS반응 개시온도)는 19.5°C에서 26.7°C로 증가하며 높은 용기내의 발열온도를 나타내었다. 이는 No SHS 반응구간에서는 SHS반응을 일으키기에 충분하지 않은 총 반응생성열(-8.96 kJ 이상, 즉 -1.28 kJ/g 이상)로

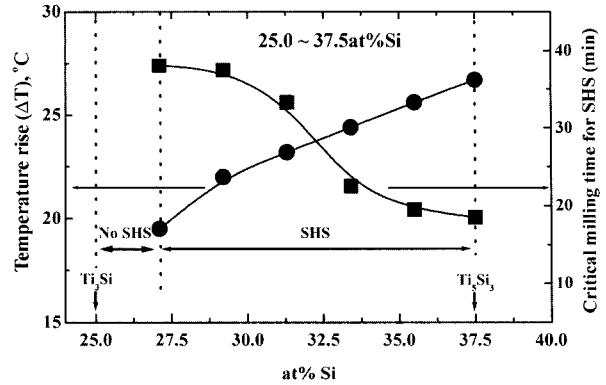


Fig. 6. The temperature rise(ΔT) and the critical milling time for SHS vs at%Si.

인해 SHS반응을 일으키기 위한 임계밀링 조건에 도달하지 못한 것으로 사료된다. 반면에 SHS 반응이 시작된 27.1at%Si 조성부터는 SHS반응을 일으키기 위한 최소의 총 반응생성열(-9.26 kJ, 즉 -1.32 kJ/g)이하 이므로 점차적으로 증가된 총 반응생성열에 의하여 MA과정 중 순간적으로 불과 분말의 충돌에 의한 SHS반응에 일어나 점화된 높은 열에너지가 분말사이에 빠르게 전파하게 되어 짧은 시간에 높은 발열에너지를 나타낸 것이며, 이 열에너지에 의하여 Ti silicide의 합성이 가능한 것으로 사료된다.

4. 결 론

1. Ti-25.0at%Si에서 26.1at%Si 조성구간에서는 기계적 합금화 과정에서 서서히 진행되는 고상상태 확산반응에 의해 Ti_5Si_3 의 합성이 이루어지는 것을 알 수 있었고, 27.1at%Si에서 37.5at%Si 조성구간에서는 SHS 반응에 의하여 Ti_3Si 와 Ti_5Si_3 의 합성이 가능함을 알 수 있었다.
2. SHS반응이 일어난 27.1at%Si에서 37.5at%Si구간에서는 at%Si가 증가함에 따라 SHS반응개시 시간은 38.1 min에서 18.5 min으로 짧아짐을 알 수 있으며, 또한 용기 표면에서 측정된 온도상승은 19.5°C에서 26.7°C로 증가되었다.
3. 25.0at%Si에서 26.1at%Si까지의 조성구간에서는 미반응한 Ti와 Si상들이 대부분 존재하였고, 약간의 육방정인 Ti_5Si_3 상의 peak들이 증가되었으며, 27.1at%Si에서 35.7at%Si까지의 조성구간에서는 Ti_3Si 상의 회절강도는 점점 감소하였고, 상대적으로 Ti_5Si_3 상의 회절 강도는 점점 증가하였으며, 37.5at%Si에서는 Ti_5Si_3 상만이 관찰되었다.
4. 25.0at%Si와 37.5at%Si의 조성 구간에서 SHS반응이 일어나려면 Si의 조성은 최소 27.1at% 이상이고 총 반응생성열은 -9.26 kJ(-1.32 kJ/g)이하이어야 하며, 음의 반응 생성열의 절대값이 큰 상(Ti_5Si_3)의 상대적인 양이 많을수록 SHS반응은 빨리 일어나며 발열량도 많아짐을 알 수 있었다.

참고 문헌.

1. C. S. Byun, S. H. Lee, D. K. Kim and J. H. Lee, J. Kor. Powder Metall. Inst., **5**(4), 250 (1998).
2. C. S. Byun, S. H. Lee, D. K. Kim and J. H. Lee, J. Kor. Powder Metall. Inst., **6**(1), 103 (1999).
3. C. S. Byun, D. K. Kim and J. H. Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **37**(5), 562 (1999).
4. W. H. Lee, C. S. Byun, S. B. Park, D. K. Kim, C. Y. Hyun and P. J. Reucroft, Journal of Materials Science, **36**, 363 (2001).
5. G. B. Schaffer and P. G. McCormick, Metall. Trans., **21A**, 2789 (1990).
6. L. Takacs, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **286**, 413 (1993).
7. S. C. Deevi, J. Mater. Sci., **26**, 3343 (1991).
8. J. L. Murray, Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, p289, ASM Inter. Mater. Park, OH, USA, (1987).
9. O. Kubaschewski and C. B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., p.296, Pergamon Press, New York, USA, (1979).
10. R. Pretorius, Thin Solid Films, **290**, 477 (1996).