

## 분말야금법에 의한 $Ti_5Si_3$ 합성과 Cu 첨가의 영향

박경재\* · 황선근

\*동부제강 주식회사 중앙연구소  
인하대학교 금속공학과

### Synthesis of $Ti_5Si_3$ by Powder Metallurgical Method and Effect of Cu Addition

Kyoung Jae Park\*, Sun Keun Hwang

DongBu Steel Co., LTD. # 590-1, Gajwa-Dong, Seo-Ku, Incheon 404-250

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon 402-751

초 록 원소 분말을 합성하여  $Ti_5Si_3$  화합물을 합성하는 방법을 연구 하였다. 합성법으로서는 기본적으로 반응소결법을 사용하였으며, 치밀화를 위하여는 유사-열간 정수압 성형법(PHIP, pseudo-hot isostatic pressing)을 사용하였다. 반응소결법에서는 분말의 입도, 반응온도 및 유지시간이 소결밀도에 영향을 주었으며, PHIP법에 의한 치밀화에서는 압력 및 유지 시간이 주요 변수로 사용되었다. 이들 변수중 미세한 입도와 유지시간이 기공을 감소시켰다. 또한 Cu의 첨가 영향을 연구하였는데, 약 6wt.% 이내의 Cu 첨가는 밀도 향상에 좋은 영향을 미쳤다. 반응소결 및 PHIP를 통해  $Ti_5Si_3$ -Cu의 상대밀도를 약 99% 까지 높일 수 있었으며, 이때 Cu의 효과는 감도지수 이론에 부합됨을 확인하였다.

**Abstract** Elemental powder metallurgy(EPM) was employed to synthesize intermetallic compounds based on  $Ti_5Si_3$ . Copper was chosen as a sintering aid element on the basis of the figure of merit theory and its effect on improving the density was verified experimentally. Reactive sintering as well as pseudo-hot isostatic pressing(PHIP) were utilized to increase the integrity of the compound. Reducing the particle size of elemental powders or prolonging the reactive sintering heat treatment time decreased porosity. A high relative density of about 93% was obtained under a condition of 6wt.% Cu addition, fine Ti powder and 7h holding time at sintering temperature(1450°C). The PHIP enhanced the density of reactive sintered compound further to approximately 99%, which was explained in terms of particle rearrangement.

### 1. 서 론

$Ti_5Si_3$  금속간화합물은 융점이 높고 밀도가 낮아 고온구조용 재료로서의 그 사용 가능성이 매우 큰 재료이다. 특히 밀도 대 강도비를 나타내는 비강도는 다른 금속간화합물에 비해 우수하다. 그러나 연성면에 있어서는 보통의 금속간화합물과 마찬가지로 낮다는 단점이 있다. 본 실험의 목적은 German 등<sup>1-3)</sup>이 제시한 감도지수 이론(Figure of Merit Theory)에 의해 선정된 소결조제인 Cu를 첨가하여 반응소결로  $Ti_5Si_3$ -Cu계 금속간화합물을 제조하고 이것으로 Cu가 소결성에 미치는 영향을 실험

적으로 규명하는데 있다. 감도지수 이론에 의하면, 소결첨가물이 소결밀도를 증가시킨다. 이것을 응용하여 홍준기 등<sup>4)</sup>은  $Ti_5Si_3$ 화합물의 합성에 Cu를 첨가하는 방법을 시도하였다. 원소 분말 상태의 Ti와 Si를 반응소결하여  $Ti_5Si_3$ 를 합성할 때 각종 첨가물의 효과를 조사한 결과, Cu의 감도지수가 가장 높았으며, 측정된 소결밀도 또한 이론과 일치하였다. 따라서, 경량 고강도 내열소재로써 많은 사람들에 의해 연구 개발되고 있는  $Ti_5Si_3$  합성 가능성이 제시 되었다<sup>5-9)</sup>. 그러나, 반응소결 만으로는 잔류기공이 많으므로 재료의 전전도 및 기계적 성질이 미흡할 것이 예측되어 실험적인 합

금제조 방법인 PHIP(Pseudo-Hot Isostatic Pressing)법을 본 합금제조에 응용하여 기공을 줄이고 상대밀도를 향상시키는 것이 본 연구의 목적이었다.

## 2. 실험 방법

반응소결법과 PHIP법을 이용하여 원소분말 혼합체로부터  $Ti_5Si_3$ 계 화합물을 합성시키는 첫 단계는 원소분말들을 기계적으로 혼합하는 것이었다. 목표 조성은  $Ti_5Si_3$ 의 Ti:Si원자비를 고정시킨 상태에서 Cu를 소결 매체로 첨가하였고, 각각은 A( $Ti_5Si_3$ ), B( $Ti_5Si_3-1Cu$ ), C( $Ti_5Si_3-3Cu$ ) 및 D( $Ti_5Si_3-6Cu$ )의 4종류로 정하였다. 이때 Cu의 양은 wt.%를 나타낸다. 원소분말들은 CERAC사 제품으로써 Ti, Si 및 Cu의 순도는 각각 99.4-99.5%, 98.0% 및 99%이었고, Si 및 Cu의 평균 입도는  $2.9\mu m$  와  $2.6\mu m$  이었다. Ti 분말은 Ti-I (nodular type) 및 Ti-II (sponge type)으로 명명하였으며, 각각의 입도는  $15\mu m$  및  $109\mu m$  였다. Si 분말은 불규칙한 다면체인 반면 Cu 분말은 구형 입자이었다. 기계적 혼합은 attritor를 사용하여 아르곤 기체 분위기하의 헥산 속에서 250rpm으로 12시간 동안 행하였으며, 혼합에 사용된 볼과 분말의 장입 비는 무게 비로 30:1 이었다. 혼합된 분말은 성형후  $450^\circ C$ 에서 탈기(degassing) 열처리 되었고,  $1450^\circ C$  진공 분위기( $10^{-3}$  torr) 하에서 3시간 동안 반응 소결처리 되었다.

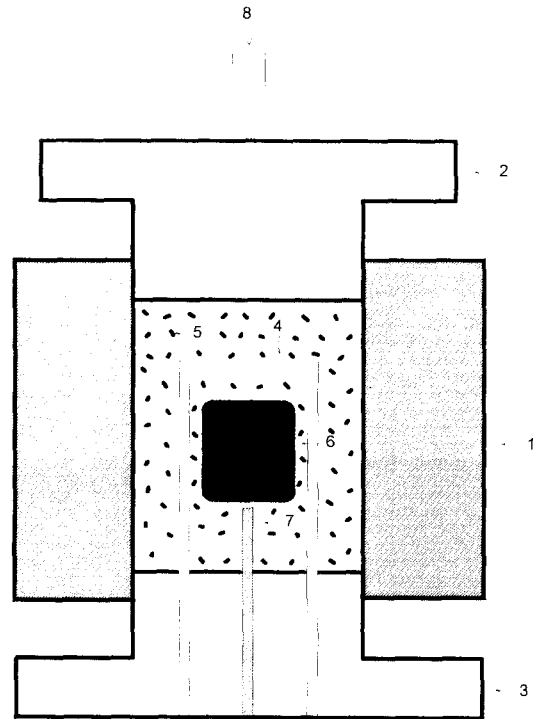
PHIP방법으로 치밀화를 시키기 위해서 반응 소결된 화합물을 몰타르로 -100mesh까지 분쇄한 다음 스테인레스 강으로 만든 캔에 장입하여 성형하였다. 탈기처리를 거친 캔을  $1250^\circ C$ 에서 PHIP처리하였으며, 압력 및 유지시간 범위는 각각  $50\sim 250MPa$ 와 10~120분 이었다. PHIP 장치의 개략도는 Fig. 1에 보인 바와 같으며, 지르코니아( $ZrO_2-35vol.\%SiO_2$ )를 압력전달매체(PTM, Pressure Transmitting Medium)로 사용하였다.

밀도는 ASTM B 328-73에 의거하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### A. 합금원소들의 감도 지수 계산 및 검증

분말소결 중 원자 확산 경로에는 입계, 표면 및 체적 등이 있으며, 소결 중 액상 또는



- |                        |                    |
|------------------------|--------------------|
| 1. Container           | 2. Upper piston    |
| 3. Lower piston        | 4. Heating coil    |
| 5. Ceramic powder(PTM) | 6. Specimen        |
| 7. Thermocouple        | 8. Hydraulic Press |

Fig. 1. Schematic of PHIP apparatus

제2의 고상이 생성되는 경우, 이들 또한 확산 경로의 역할을 할 수 있다<sup>1)</sup>. 본 연구에서는 Ti-Si계의 소결과정에 영향을 줄 수 있는 몇 원소들을 선택하여, 그들의 치밀화 효과를 이론적으로 계산하였으며, 또한 밀도 측정을 통해 이론적 예측을 검증하였다.

활성 소결중 액상 또는 제2의 고상을 생성시키므로써 치밀화를 돕는 원소들의 역할은 3가지의 관점에서 평가할 수 있다. 첫째는 기지금속과 첨가물의 상호 용해도이다. 첨가 원소의 기지금속으로의 용해도를  $X_A$ 라 하고 기지금속의 첨가원소 속에서의 용해도를  $X_B$ 라 할 때,  $X_A < X_B$ 인 조건은 첨가원소의 편석을 유도하여 치밀화를 촉진시키며, 반대의 경우는 부풀음(swelling) 및 기공을 유발할 수 있다. 둘째,  $X_A$  값은 작을수록 치밀화 효과가 크며, 기지금속 원소에 비해 반경이 작은 첨가물 원소일수록 치밀화 효과가 크다. 셋째,

편석된 제2상이 빠른 확산 경로를 제공하기 위해서는 기지금속 원소의 편석상으로의 확산 속도가 빨라야 한다. 즉 기지금속 원소의 자기 확산(self-diffusion)계수와 편석상으로의 확산 계수를 각각  $D_B$ ,  $D_P$ 라 할 때,  $D_P > D_B$ 가 치밀화를 돕는 조건이다.

Madan과 German등<sup>1-3)</sup>이 상기와 같은 개념을 수식화 한 것은 아래와 같은 감도 지수(Figure of Merit,  $\Omega$ )의 표현이다.

$$\Omega = c_1 a_1 + c_2 a_2 + c_3 a_3 \quad (1)$$

윗식에서  $c_i$ 는 상수이며,  $a_1$ ,  $a_2$  및  $a_3$ 는 각각 용해도, 편석 및 확산을 뜻하는 지수이다. 지수  $a_i$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$a_1 = 100 X_B^2 \quad (2)$$

$$a_2 = 100(1 - X_A)^2 \quad (3)$$

$$a_3 = 100 \{ [1 - T_{mB}/T_{mB}] + [1 - Q_P/Q_B] \} \quad (4)$$

윗식에서  $T_{mB}$  및  $T_{mP}$ 는 각각 기지금속 원소와 편석상의 용점이며,  $Q_B$  및  $Q_P$ 는 각각 기지금속 원소의 자기 확산 활성화에너지와 편석상에서의 확산 활성화에너지이다. 활성화에너지 값은 순수한 기지상과 계면 편석상의 결정구조에 따라 달라진다. 각각의 상에 대한 정확한 결정구조가 알려져 있지 않으므로 본 연구에서는  $Q_P = Q_B$ 를 가정하였다.

감도지수의 계산은 소결온도 1450°C를 기준으로 하였다. 용해도  $X_A$  및  $X_B$ 의 결정을 위해서는 상태도를 이용하였으며, 예를 들어 첨가 원소가 Al인 경우, 기지금속을 Ti라고 가정할 때, Fig. 2와 같이  $X_B$  및  $X_A$ 를 결정하였다.

감도지수  $\Omega$ 를 계산하기 위한 첫 단계는 첨가물 원소들을 각각 Ti 및 Si와 대응시켜  $\Omega_{Ti}$  및  $\Omega_{Si}$ 를 구하는 것이다. 본 연구에서 선정된 첨가물들은 Al, Cr, Fe, Ni 및 Cu의 다섯 종류였으며, 식 (2)-(4)로부터  $a_i$ 를 계산하고, 각각의 첨가원소에 대한  $\Omega_{Ti}$  및  $\Omega_{Si}$ 를 구하였다. 이 과정에서 상수  $c_i$  값이 결정되어야 하며, 이들은 다중회귀법으로 구해졌다. 이 계산과정은 홍과 황의 논문 4)에 상세히 서술되어 있으며, 그 결과는 다음과 같다.

$$\Omega_{Ti} = a_1 + 1.05a_2 + 13.92a_3 \quad (5)$$

$$\Omega_{Si} = a_1 + 4.94a_3 \quad (6)$$

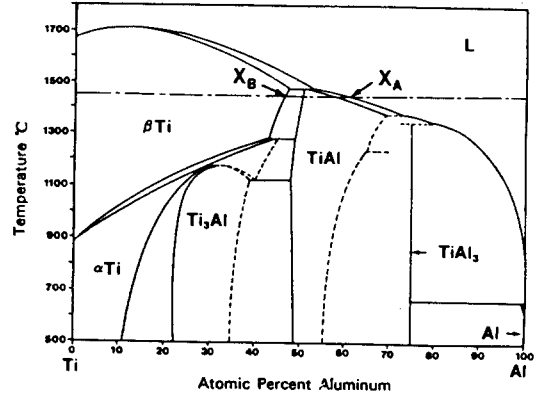


Fig. 2. Determination of  $X_A$  and  $X_B$  in Ti-Al system

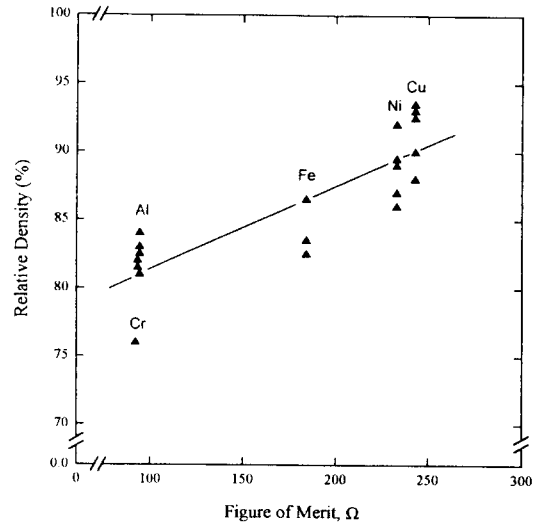


Fig. 3. Relationship between reactive-sintered density and the figure of merit for the sintering additives in  $Ti_5Si_3$ (Ref. 4)

$$\Omega_{Ti_5Si_3} = \frac{5}{8}\Omega_{Ti} + \frac{3}{8}\Omega_{Si} \quad (7)$$

식(6)에서  $a_2 = 0$ 으로 간주한 이유는 Si 기지와 선정된 첨가원소들 간에는  $X_A$ 가 1에 가깝기 때문이다. 각 첨가원소들에 대한  $\Omega_{Ti_5Si_3}$  값은 Cr의 경우 92, Cu의 경우에 대해 243이었으며, 실험적으로 측정된 소결밀도와 계산된  $\Omega_{Ti_5Si_3}$  값은 Fig. 3과 같은 비례적 경향을 보였다.

#### B. Cu가 첨가된 $Ti_5Si_3$ 의 소결 특성

전 절에서 설명한 바와 같이, 이론적 계산 및 실험적 검증으로부터, 원소분말을 이용하여  $Ti_5Si_3$ 를 소결 합성할 경우 Cu의 첨가가

효과적임을 알았다. 따라서, Cu를 첨가한 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Cu를 원소분말로부터 반응소결(reactive sintering)하여 합성하였고 반응소결이 끝난후의 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 화합물 형성 여부를 X선 회절법으로 검사하였다. 그 결과, Ti 및 Si의 순수 상태에 해당하는 회절 선은 발견되지 않았고, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 화합물에 대한 회절 스펙트럼이 얻어졌으며, 이로써 반응소결이 완결되었음을 확인하였다.

반응소결된 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>의 상대밀도는 72%로서, 매우 기공이 많았다. Cu를 첨가함에 따라 밀도 값은 상승하였으며, 이 효과는 미세한 Ti 분말(Ti-I, nodular)을 사용하였을 때, 더욱 현저히 나타났다. Fig. 4는 1450°C에서 7시간 반응소결했을 때의 Cu 함유량에 따른 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Cu 화합물의 밀도변화를 나타낸다. Cu의 상대밀도 상승 효과는 과다한 Cu 첨가일 경우는 보이지 않았다. Cu를 10wt.% 첨가한 경우는 부풀음 현상이 일어났으며 많은 개기공(open pores)들이 나타났다.

반응소결된 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Cu의 합금들은 약 10 $\mu$ m 정도의 미세한 입도를 갖고 있었으나 입자 내부에 미세한 균열들이 발견되었다. 이는 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 화합물의 이방적(anisotropic) 열팽창이 한 원인이 될 수 있다. 즉 [0001] 방향의 열팽창 계수가 [2110]방향에 비해 4배 이상 크다<sup>10)</sup>.

반응소결된 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-6wt.%Cu의 미세조직에

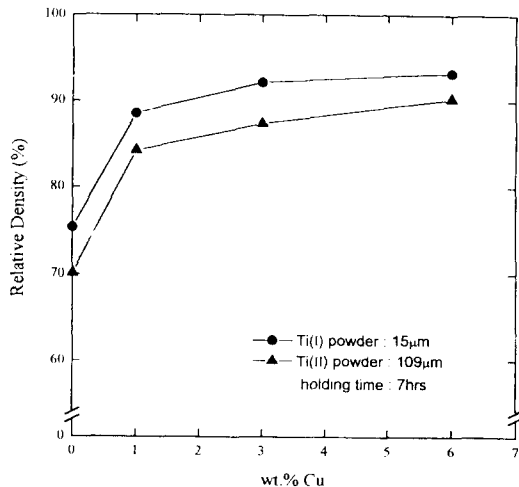


Fig. 4. Effect of Cu and particle size of Ti powder on relative density of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Cu alloy reactive-sintered for 7 hours at 1450°C.

서 각 원소들의 분포특성을 AES(Auger Electron Spectroscopy)로 분석해 본 결과, Fig. 5와 같이 Ti와 Si이 입자 내부에 고루 분포되어 있는 반면 Cu는 입계에 집중되어 있었다. 반응소결중 특히, Si의 고용도가 적은 고상의 Cu는 주로 입계에서 제3상을 형성하여 Ti와 Si의 상호 확산을 돕는다<sup>11)</sup>.

고온에서 이 상이 액상으로 변하면 모세관 현상에 의해 입계의 기공을 소멸시키고, 형성된 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 입자들의 재배열을 통한 기공 소멸을 촉진시킬 것이다. 이러한 추론은 Fig. 4에 나타난 것과 같은 Ti 입자의 소결밀도에 대한 영향과 일치한다. Ti 분말의 평균 입도가 작을수록 상대밀도는 컸으며, 이러한 결과는 미세한 입자들일 수록 Cu가 편석할 수 있는 표면적을 증가시킴으로써, 모세관 현상을 촉진시켜서 기공을 효과적으로 소멸시킨 때문으로 생각된다. 결국 액상소결에 의한 입자재배열 효과와 반응소결시의 Ti와 Si의 고상확산 효과가 소결밀도를 증대시키는 것으로 판단된다.

반응소결된 합금의 상대밀도는 Cu의 함량과 반응소결 유지시간에 따라 증가했다. Fig. 6은 미세한 Ti-I 분말을 사용했을 때, Cu 첨가량에 따라 변하는 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Cu 합금의 상대밀도를 소결 유지시간별로 나타낸 것이다. 결과적으로 7시간의 유지시간을 통해 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-6wt.%Cu 합금에서 93.3%의 상대밀도가 얻어졌다. 소결반응중 입자들의 재배열은 미세기공 소멸의 중요한 기구이며<sup>12)</sup>, 이 과정은 기본적으로 시간의 지배를 받을 것이다.

반응소결후 분쇄된 분말을 성형하여 PHIP 처리를 했을 때, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Cu 합금의 상대밀도는 현저히 증가했다. 이때 PHIP 공정에 사용한 압력은 50~250MPa 영역이었으며, 압력 및 유지시간에 따라 Fig. 7과 같이 밀도가 증가하였다. 본 실험에서 사용한 PHIP 장치의 한계치인 250MPa에서 2시간 유지했을 때, 미세한 Ti 분말을 사용한 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-1wt.%Cu에서 99.2%의 상대밀도가 얻어졌다. 상대밀도의 증가는 광학현미경 관찰을 통한 기공의 비교를 통해서도 확인할 수 있었으며, 미세 분말을 사용한 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Cu 합금의 반응소결 후의 상태와 반응소결 및 PHIP 처리후의 상태를 Fig. 8에

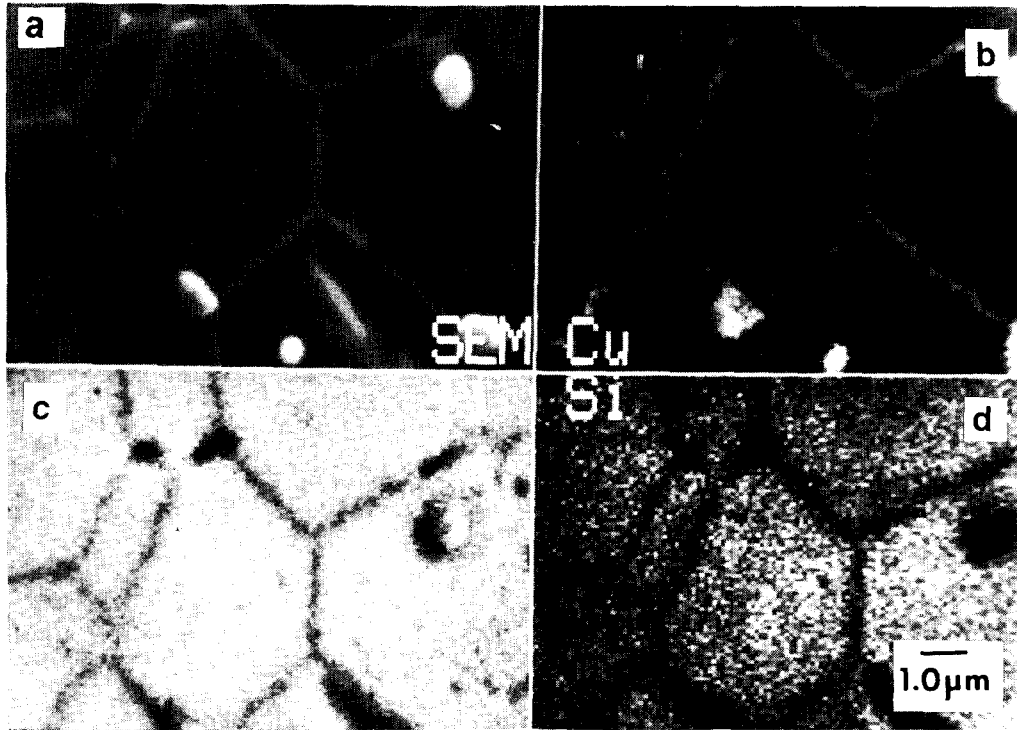


Fig. 5. Dot mapping of elements in reactive-sintered  $Ti_5Si_3$ -6wt.%Cu by Auger electron spectroscopy: (a) SEM image, (b) Cu map, (c) Ti map, and (d) Si map.

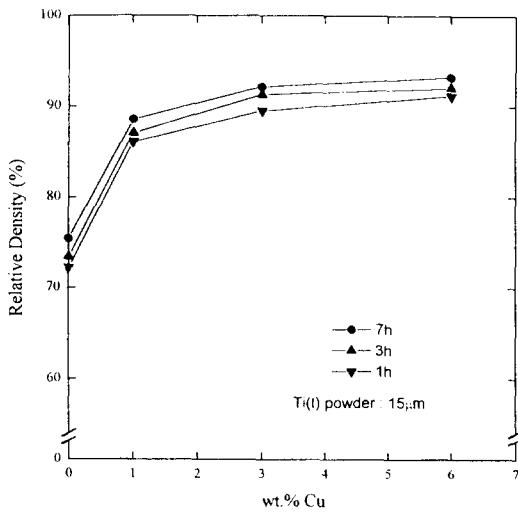


Fig. 6. Effect of Cu on the relative density of  $Ti_5Si_3$ -Cu alloy reactive-sintered for various length of holding time.

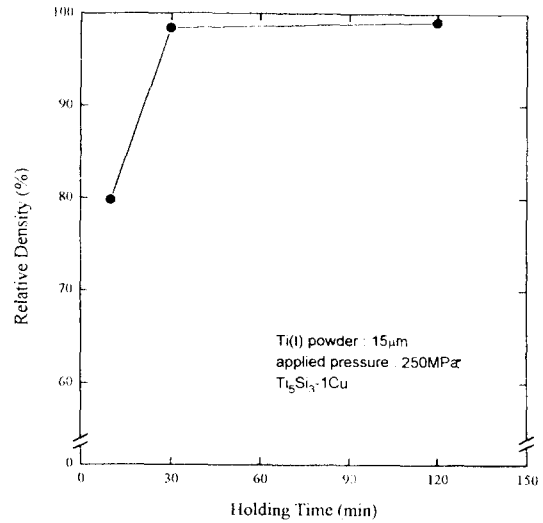


Fig. 7. Effect of holding time during PHIP on the density of reactive-sintered  $Ti_5Si_3$ -1wt.%Cu alloy.

나타냈다. 이 결과는 열간 정수압 성형(HIP) 공정이  $Ti_5Si_3$ -Cu계 합금의 미소 기공들을 감소시키는 효과가 있음을 입증하는 것이다.

#### 4. 결 론

원소분말의 반응소결에 의해  $Ti_5Si_3$ 계 화합

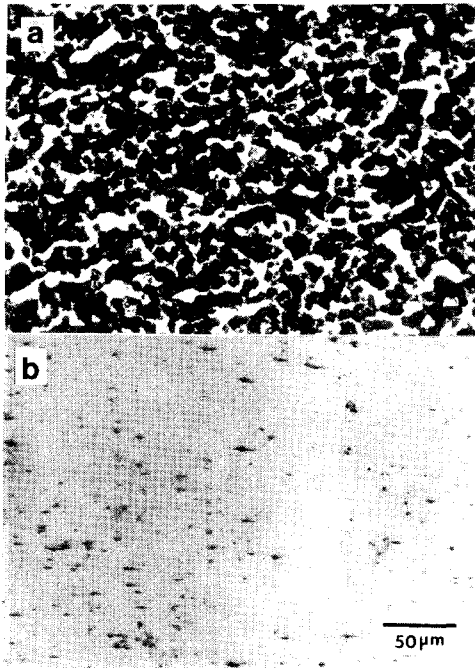


Fig. 8. Comparison of the porosity in metallographically prepared specimens of (a) reactive-sintered Ti<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>-1wt.%Cu and (b) reactive-sintered and PHIP'ed Ti<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>-1wt.%Cu.

물을 합성하는 방법을 연구한 결과, Cu 첨가가 기공도를 줄이고 상대밀도를 높일 수 있음을 알았다. 또한, Cu의 첨가량, 반응소결의 온도와 유지시간 및 Ti 분말의 입도 등이 합성의 중요한 변수임을 밝혔다. 반응소결된 화합물을 유사 열간 정수압(PHIP) 방법에 의해 상대밀도 99.2%의 건전한 상태로 만듦으로서 열간 정수압법 이용 가능성을 제시하였다. 본 연구 결과는 Miodownik등이 제안한 감도지수에 의한 소결첨가제 선정이론과 일치하는 것이다.

## 후 기

본 연구는 인하 대학교 교내 연구비(93년도)에 의해 이루어졌습니다.

## 참 고 문 헌

1. R.M. German, B.H. Rabin: *Powd. Metall.*, 28, 27(1985)
2. D.S. Madan and R.M. German: *Powd. Metall.*, 33, 45(1990)
3. A.P. Miodownik: *Powd. Metall.*, 28, 151 (1985)
4. 홍준기, 황선근: 제4회 분말야금 심포지움 프로시딩, 79(1992)
5. J.J. Petrovic: *MRS Bulletin*, 7, 35(1993)
6. G. Frommeyer, R. Rosenkranz, and C. Ludeke: *Z. Metallkde.*, 81, 307(1990)
7. A.J. Thom, Y.M. Kim, and M.A. Kinc: *Proc. MRS Symp.*, 288, 1037(1992)
8. Y. Murata, T. Higuchi, Y. Takeda, M. Morinaga, and N. Yukawa: *Proc. Inter. Symp. on intermetallic Compounds (JIMIS-6)*; O. Izumi, Ed., Sendai, Japan, 627 (1991)
9. C. T. Liu, E.H. Lee, and T.J. Henson: *Rep. No. 6435*, ORNL, 1988.
10. Y. Umakoshi and T. Nakashima: *Scripta Metall. et Mater.*, 30, 1431(1994)
11. T.B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, v.3, American Society of Metals, Metals Park, Ohio 1986
12. W. A. Kaysser, M. Zivkivic, and G. Petzow: *J. Mater. Sci.*, 20, 578(1985)