

## 기계적 합금화과정에서의 *in situ* 열분석에 의한 Ti-50.0~66.7at%Si 분말의 합성거동

변창섭<sup>†</sup> · 이상호 · 이원희\* · 현창용\*\* · 김동관\*\*

한밭대학교 신소재공학부 재료공학전공

\*세종대학교 신소재공학과

\*\*서울산업대학교 신소재공학과

### Synthesis Behavior of Ti-50.0~66.7at%Si Powders by *In situ* Thermal Analysis during Mechanical Alloying

Chang Sop Byun<sup>†</sup>, Wonhee Lee\*, 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, Sejong University, Seoul 143-747

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

(2004년 2월 26일 받음, 2004년 4월 28일 최종수정본 받음)

**Abstract** Mechanical alloying (MA) of Ti-50.0~66.7at%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-50.0~59.6at%Si powders showed that there were exothermic peaks during MA, indicating TiSi, TiSi<sub>2</sub>, and Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> phase formation by a rapid exothermic reaction of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Those of Ti-59.8~66.7 at%Si powders, however, showed that there were no peaks during MA, indicating any Ti silicide was not synthesised until MA 240 min. For Ti-50.0~59.6at%Si powders, the critical milling times for SHS increased from 34.5 min to 89.5 min and the temperature rise,  $\Delta T$  (=peak temperature-onset temperature) decreased from 26.2°C to 17.1°C as at%Si increased. The critical composition of Si for SHS reaction was found to be 59.6at% and the critical value of the negative heat of formation of Ti-59.6at%Si to be -1.48 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 제조방법 중 하나인 기계적 합금화(mechanical alloying, MA)과정 중 밀링조건에 따라 음의 반응엔탈피의 절대값이 크다면 silicide 화합물의 합성이 자전고온합성(self-propagating high-temperature synthesis, SHS)반응에 의해 급격히 일어날 수 있으며, 음의 반응엔탈피의 절대값이 작다면 화합물의 합성이 고상상태 확산(solid state diffusion)반응에 의해 서서히 일어날 수 있다고 보고 되었다.<sup>1,6)</sup> 또한 이러한 SHS 반응이 일어나기 위해서는 반응이 점화되기 위한 임계 밀링 시간을 필요로 하다고 보고 되었다.<sup>7)</sup>

기계적 합금화에 의한 Ti silicide 분말의 제조에 있어서는 Fig. 1의 Ti-Si계 평형상태도<sup>8)</sup>를 근거로 하여 각 silicide의 조성을 설정하여 합성을 시도하였다.<sup>1,4)</sup> Ti-Si계

평형상태도에 존재하는 5종의 화합물(Ti<sub>3</sub>Si, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, TiSi 및 TiSi<sub>2</sub>)은 각 조성별로 화합물의 합성은 이루어졌다. TiSi(50.0at%Si)조성으로부터 TiSi<sub>2</sub>(66.7at%Si)조성까지의 구간에서는 Ti-Si계 평형상태도상에서 TiSi와 TiSi<sub>2</sub> 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 상변화 거동이 Si조성에 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 TiSi와 TiSi<sub>2</sub>의 반응생성열은 각각 -64.9 kJ/mol·atom, -44.8 kJ/mol·atom<sup>9,10)</sup>

<sup>†</sup>E-Mail : csbyun@hanbat.ac.kr

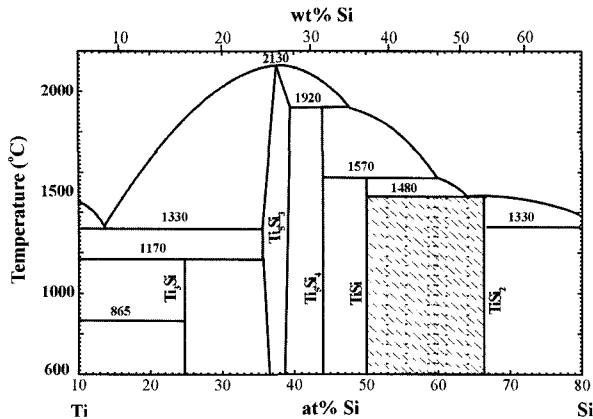


Fig. 1. Phase diagram of Ti-Si system.<sup>8)</sup>

이므로 Si 조성에 따른 혼합분말에서의 반응생성열이 기계적 합금화시 화합물 합성에 미치는 영향을 조사하고자 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 입도 분석 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 바<sup>1)</sup> 있어, 먼저 Si분말을 SPEX mill로 60 min 동안 예비분쇄(premilling)하여 평균입도가 10.1 μm 이 되게 하였다. Ti와 Si 혼합분말의 Si 조성은 50.0at%Si(TiSi 조성)와 66.7at%Si(TiSi<sub>2</sub> 조성)의 구간을 8 간격(0.2~2.8at%Si)으로 나누어 각 조성비에 따라 각각 평량 하여 1회 장입량을 각 7g으로 하였다. 이때 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 75W/(m·K)이고 크기가 12.7 mm와 6.4 mm인 코 크롬 강구를 혼합 하여 사용하였다. 볼과 분말의 중량 비는 5:1이었다. 기계적 합금화시 분말의 산화방지를 위하여 glove box를 사용하였으며, 용기는 고 순도 Ar 가스로 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 얻었다. 이때 각 분말의 채취과정은 *in situ* 열분석 중 최

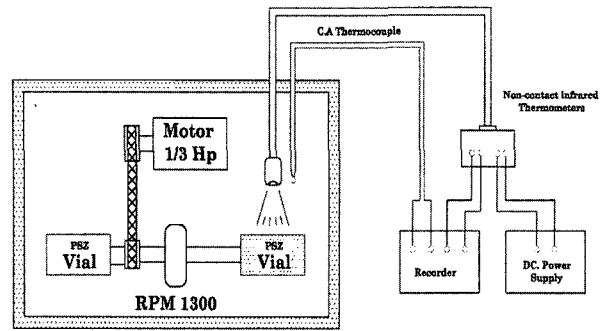


Fig. 2. Schematic illustration of the mechanical alloying system.

대 peak와 MA 완료 후 용기를 0°C로 진정 냉각시킨 후, 고 순도 Ar 가스 분위기에서 채취하여 처리하였다.

본 연구에서는 각 조성별의 실험결과 값을 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 상 변화 거동을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 Ti-50.0~66.7at%Si조성을 갖는 혼합분말의 기계적 합금화 시간에 따른 용기 내부의 온도변화를 간접적으로 보여주는 *in situ* 열분석 실험곡선이다. 50.0at%Si에서 59.6at%Si까지의 조성에서는 MA 과정 중 뚜렷한 발열 peak를 보여주고 있는 것으로 보아 용기내부에서의 급격한 온도상승(SHS반응)이 일어났음을 알 수 있다. Si조성이 증가함에 따라 SHS반응 개시시간(임계밀링 시간)은 34.5 min에서 89.5 min으로 증가하였고, 온도상승, ΔT(최대peak온도 - SHS반응개시온도)는 25.6°C에서 17.1°C로 감소하였다. Fig. 4는 Ti-50.0~66.7at%Si 조성 구간에서 Si함량에 따른 혼합분말 1g당 총 반응생성열(ΔH<sub>total</sub>, kJ/g)과 평형상태도상 상온에서 존재하는 TiSi의 상대적인 양을 나타낸 것이다. at%Si이 증가함에 따라서 혼합분말의 음의 반응생성열의 값의 크기와 TiSi의 상대적인 양이 직선적으로 감소하는 것을 보여주고 있다. Fig. 4에서 평형상태도상 50.0과 59.6at%Si 조성에서 TiSi의 상대적인 양은 각각 100 및 45.0%이고, 7g의 혼합분말에서의 총 반응생성열은 각각 -11.96 kJ(-1.71 kJ/g), -10.35 kJ(-1.48kJ/g)이다. 이것은 50.0at%Si와 66.7at%Si조성 구간에서 SHS반응이 일어나려면 Si의 조성은 59.6at%(상온에 존재하는 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>의 상대적인 양은 45.0% 이상) 이어야 하며 총 반응생성열은 -10.35 kJ(-1.48 kJ/g) 이어야 한다는 것을 알 수 있다. 결과적으로 Ti-50.0~59.6at%Si조성의 혼합 분말의 기계적 합금화에서 평형상태도상 음의 반응 생성열의 절대값이 큰 상(TiSi)의 상대적인 양이 적을수록 SHS반응은 느리게 일어나며 발열

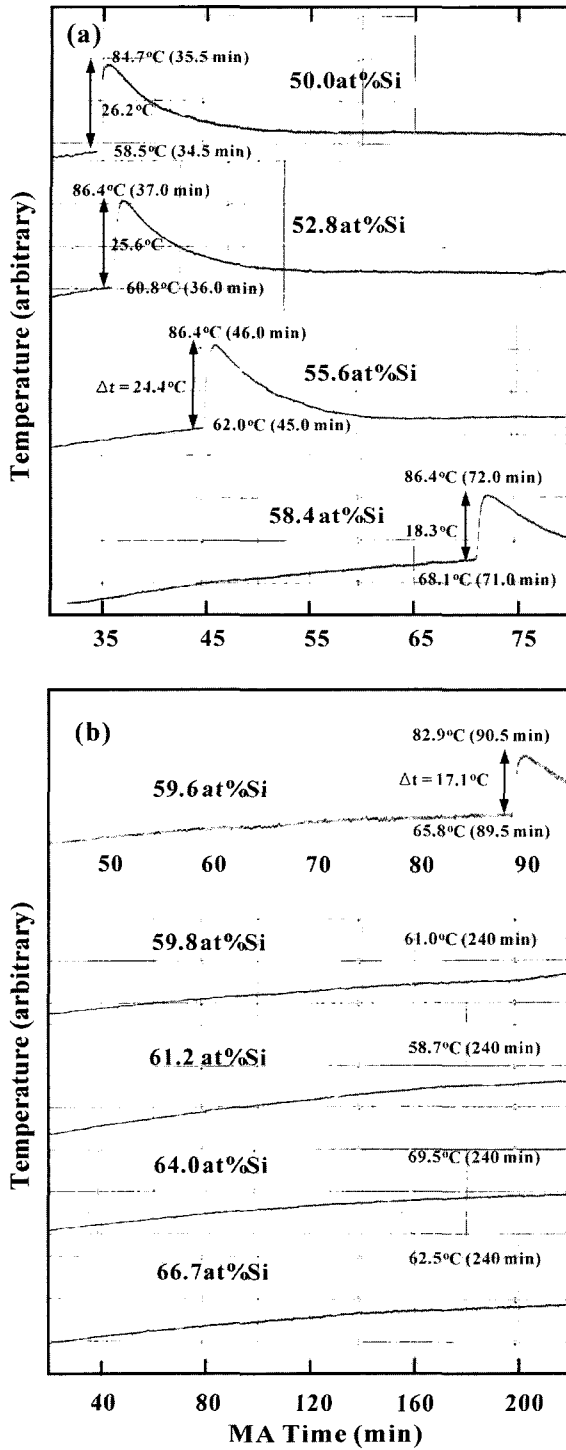


Fig. 3. (a) *In situ* thermal analysis curves of Ti-50.0~58.4at%Si powders during MA. (b) *In situ* thermal analysis curves of Ti-59.6~66.7at%Si powders during MA.

량도 적게 되는 것을 알 수 있었다.

59.8at%Si에서 66.7at%Si까지의 조성에서는 MA 240 min 까지 급격한 발열 peak는 보이지 않고 완만한 온도 증가 곡선을 보여주고 있다. 이는 급격한 발열반응을 수반하는 SHS반응에 의한 합성이라기보다는 불과 분말의 연속적인 충돌로 인해 반응이 국부적으로 서서히 일어나는 고상 상태 확산반응에 의해 일부 합성이 일어났

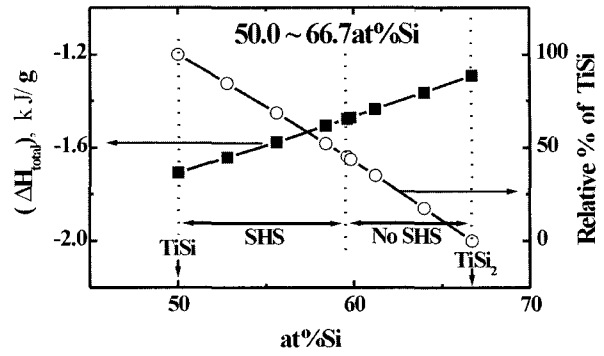


Fig. 4. Total heat of formation( $\Delta H_{total}$ ) of Ti-Si powders and relative % of  $Ti_5Si_3$  present at room temperature with respect to at%Si in the equilibrium phase diagram of Ti-Si.

거나 아무런 반응도 일어나지 않은 것으로 판단된다. Fig. 4에서 보듯이 평형상태도상 59.8at%Si조성에서 상온에 존재하는  $TiSi$ 의 상대적인 양은 43.6%이고, 7g의 혼합분말에서의 총 반응생성열은 -10.31 kJ, 즉 -1.47 kJ/g이다. 이 조성에서의 총 반응생성열은 SHS반응을 일으키기에 충분하지 않은 것으로 보인다.

Fig. 5는 Ti-50.0~66.7at%Si조성구간에서의 기계적 합금화된 분말의 X-선 회절 패턴을 보여주고 있다. Fig. 5(a)는 MA과정 중 *in situ* 열분석 곡선의 최대 발열 peak 시점에서의 Ti-50.0~59.6at%Si분말의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이고, Fig. 5(b)는 SHS반응이 일어나지 않은 59.8at%Si에서 66.7at%Si 조성의 분말을 240 min 동안 기계적 합금화한 후 얻어진 분말의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 5(a)에서 Ti와 Si 원소분말이 MA 과정 중 SHS 반응에 의해 새로운 상인  $TiSi$ 상,  $Ti_5Si_4$ 상(고온상, 저온상) 그리고  $\alpha-TiSi_2$ 상이 생성됨을 보여주고 있다. 또한 at%Si 조성이 증가함에 따라  $TiSi$ 상과  $Ti_5Si_4$ 상의 회절강도는 감소하고  $\alpha-TiSi_2$ 상의 회절강도는 증가하는 것으로 보아  $TiSi$ 와  $Ti_5Si_4$ 의 생성량은 줄어들고  $TiSi_2$ 의 생성량은 늘어나고 있는 것을 알 수 있다. 특히 이 조성구간에서 평형상태도상에서는 존재하지 않는  $TiSi$ 의 인접상인  $Ti_5Si_4$ 상 이 존재하는 이유는 기계적 합금화 중 각 조성의 혼합원소분말이 균일한 혼합에 이르지 못한 상태에서 SHS 반응이 일어나서  $Ti_5Si_4$ 상의 음의 반응생성열(-81.0kJ/mol atom)<sup>9,10</sup>의 크기가 다른 두 상( $TiSi$ ,  $TiSi_2$ )보다 크기 때문에  $Ti_5Si_4$ 상이 생성되기에 열역학적으로 유리한 것으로 사료된다. Fig. 5(b)는 Ti-59.8~66.7at%Si조성의 분말을 240 min 동안 기계적 합금화하는 과정에서 SHS 반응이 일어나지 않은 것으로 미 반응한 Ti와 Si상들만이 존재하였고, 새로운 상들은 관찰되지 않은 것으로 보아 MA 과정 중 아무런 반응이 일어나지 않은 것을 알 수 있었다. 그러나 기 연구 발표된 결과<sup>2</sup>)에서와 같이 원료분말들을 균일하게 혼합하고 밀링매체 재료를 달리하여 기계적 합금화시간을 증가시키면 고상상태 확산반응에 의하여  $TiSi_2$ 의 합성이 가능한 것으로 확인된 바 있다.

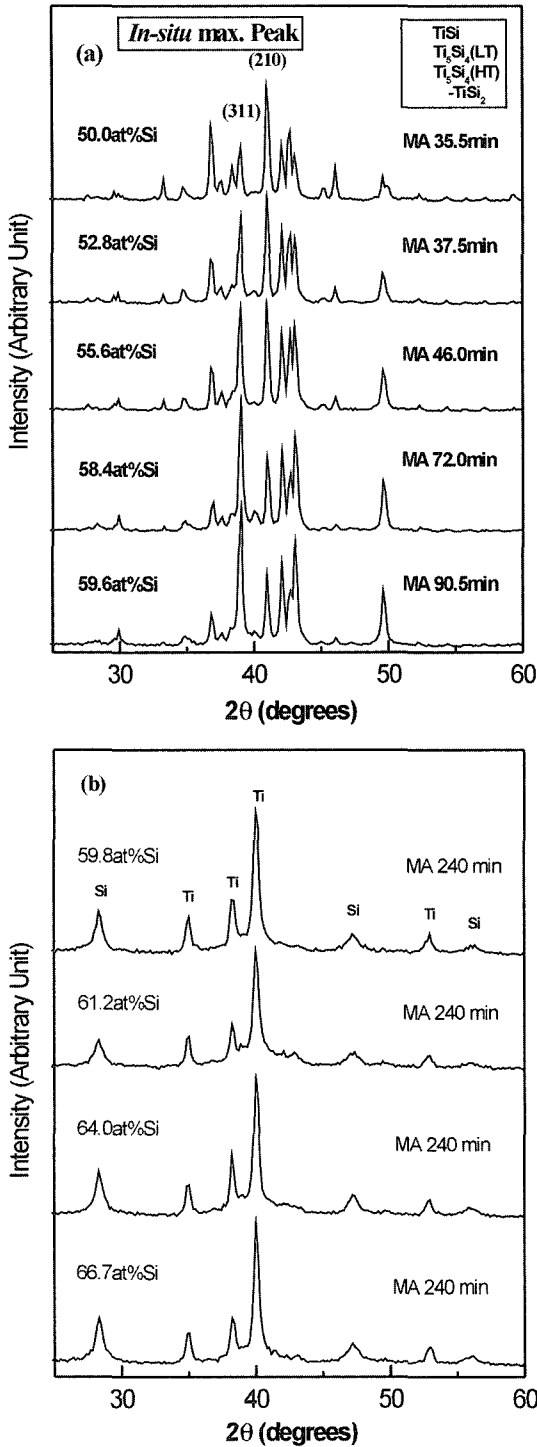


Fig. 5.(a) XRD patterns of the of Ti-50.0~59.6at%Si powders at each peak temperature of *in situ* thermal analysis curves during MA. (b) XRD patterns of the Ti-59.8~66.7t%Si powders mechanically alloyed for 240 min.

Fig. 6은 50.0at%Si와 66.7at%Si의 조성구간에서 MA 과정 중 SHS 반응을 일으키는 데 필요한 임계밀링 시간과 온도상승( $\Delta T, ^\circ\text{C}$ )을 나타낸 것으로 50.0~59.6at%Si 구간에서는 SHS반응 개시시간인 임계밀링 시간은 at%Si의 양이 증가됨에 따라 34.5 min에서 89.5 min으로 증가하였고,  $\Delta T$ (최대 peak 온도-SHS반응 개시온도)는  $26.2^\circ\text{C}$

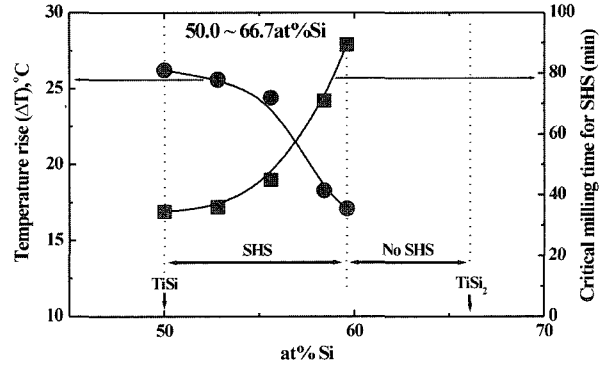


Fig. 6. The temperature rise( $\Delta T$ ) and the critical milling time for SHS vs at%Si.

에서  $17.1^\circ\text{C}$ 로 감소하며 낮은 용기내의 발열온도를 나타내었다. 이것은 at%Si조성이 증가함에 따라 SHS반응을 일으키기 위한 총 반응생성열의 크기가 직선적으로 감소하여 59.6at%Si조성에서는  $-10.35 \text{ kJ}$ , 즉  $-1.48 \text{ kJ/g}$ 이 되어 MA과정 중 SHS 반응개시시간은 점점 길어지고 Ti silicide의 합성에 필요한 발열에너지는 더욱 낮아지는 것을 알 수 있다. 반면에 59.8at%Si이상에서 SHS 반응이 일어나지 않은 것은 No SHS 반응구간에서는 SHS반응을 일으키기에 충분하지 않은 총 반응생성열( $-10.31 \text{ kJ}$  이상, 즉  $-1.47 \text{ kJ/g}$  이상)로 인해 SHS반응을 일으키기 위한 임계밀링 조건에 도달하지 못한 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

1. Ti-50.0at%Si에서 59.6at%Si의 조성구간에서는 기계적 합금화 과정에서 급격한 발열반응을 수반하는 SHS반응에 의해 Ti silicide의 합성이 이루어졌고, 59.8at%Si에서 66.7at%Si의 구간에서는 어떠한 반응도 일어나지 않아 합성이 이루어지지 않았다.
2. SHS반응이 일어난 50.0at%Si에서 59.6at%Si의 구간에서는 at%Si가 증가함에 따라 SHS반응개시 시간은 34.5min에서 89.5min으로 증가하였고, 용기 표면에서 측정된 온도상승은  $26.2^\circ\text{C}$ 에서  $17.1^\circ\text{C}$ 로 감소하였다.
3. 50.0at%Si에서 59.6at%Si까지의 조성구간에서 at%Si조성이 증가함에 따라 TiSi상과  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$ 상의 회절강도는 점점 감소하였고, 상대적으로  $\alpha\text{-TiSi}_2$ 상의 회절강도는 점점 증가하였다.
4. 50.0at%Si와 66.7at%Si의 조성구간에서 SHS반응이 일어나려면 Si의 조성은 59.6at%이하이고 총 반응생성열은  $-10.35 \text{ kJ}$ ( $-1.48 \text{ kJ/g}$ )이하이어야 하며, 음의 반응생성열의 절대값이 큰 상(TiSi)의 상대적인 양이 적을수록 SHS반응은 더 늦게 일어나며 발열량도 적어짐을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2002학년도 한밭대학교 교내 학술연구비 지

원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

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, p. 289, 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).