

기계적합금화에 의한 Ti Silicide 화합물의 합성

변창섭 · 이상호 · 김동관* · 이진형**
대전산업대학교 재료공학과, *동아전기
**국민대학교 공과대학 금속재료공학부

Synthesis of Titanium Silicides by Mechanical Alloying

Chang Sop Byun, Sang Ho Lee, Dong Kwan Kim* and Jin Hyung Lee**

Department of Materials Engineering

Taejon National University of Technology, Taejon 300-717

**Dong-Ah Electric Motors Co., Seoul 133-123*

***School of Metallurgical and Materials Engineering*

Kookmin University, Seoul 136-702

(Received August 31, 1998)

Abstract The synthesis of titanium silicides (Ti_3Si , $TiSi_2$, Ti_5Si_4 , Ti_5Si_3 , and $TiSi$) by mechanical alloying has been investigated. Rapid, self-propagating high-temperature synthesis (SHS) reactions were observed to produce the last three phases during room-temperature high-energy ball milling of elemental powders. Such reactions appeared to be ignited by mechanical impact in an intimate, fine powder mixture formed after a critical milling period. During the high-energy ball milling, the repeated impact at contact points leads to a local concentration of energy which may ignite a self-propagating reaction. From in-situ thermal analysis, each critical milling period for the formation of Ti_5Si_4 , Ti_5Si_3 and $TiSi$ was observed to be 22, 35.5 and 53.5 min, respectively. Ti_3Si and $TiSi_2$, however, have not been produced even till the milling period of 360 min due to lack of the homogeneity of the powder mixtures. The formation of titanium silicides by mechanical alloying and the relevant reaction rates appeared to depend upon the critical milling period, the homogeneity of the powder mixtures, and the heat of formation of the products involved.

1. 서 론

첨단 산업이라 할 수 있는 우주 항공분야의 첨예화에 따라 경량화, 고강도 및 내열성을 지닌 재료의 필요성이 증대되고 있으며, 따라서 높은 비강도와 고융점 특성을 갖는 금속간 화합물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2)} 금속간 화합물들은 강한 원자결합력 특징에 기인하여, 고융점 특성 이외에 고온강도, 고탄성계수, 크리프저항성 및 저 비중, 저 밀도와 내산화성 등을 갖고 있다. 최근의 관심은 특히 고온강도가 우수한 금속간 화합물의 기계적인 거동에 광범위한 연구 활동이 진행되고 있다.^{3,4)} 이러한 요구에 부응할 수 있는 티타늄 실리사이드 화합물들은 차세대 고온 구조용 재료로서 요구되는 특성을 만족시킬

수 있는 재료로서 주목을 받고 있다. 그러나 다른 금속간 화합물과 같이 저온에서의 낮은 파괴 인성과 가공의 어려움이 있어 기존 제조 방법으로는 생산성이 낮고 기계적 성질들이 좋지 않아 새로운 제조 방법이 요구되고 있다.⁵⁻⁸⁾ 따라서 이러한 문제점을 극복하기 위한 새로운 방법의 하나로 기계적합금화법이 기대를 모으고 있다. 기계적합금화법은⁹⁻¹⁰⁾ 고상상태 반응(solid state reaction)에 의한 합금제조기술이며, 고융점 및 미반응성 금속의 합금계에 적용할 수 있어 많은 관심을 끌고 있다.¹¹⁻¹³⁾ 기계적합금화법에 의한 금속 실리사이드 화합물들 가운데 Mo-Si계 화합물들($MoSi_2$, Mo_5Si_3 , Mo_3Si)의 기계적합금화에¹⁴⁻¹⁹⁾ 대한 연구는 국내외에서 비교적 활발히 진행되고 있지만, 그 외의 실리사이드 화합물에 대한 연구는 기초적인

Table 1. Properties of Ti, Si and titanium silicides in Ti-Si system^{20,23}

Phase	Heat of Formation ΔH_{298}° (kJ/mol at.)	Melting Point (°C)	Density (g/cm)	Crystal Structure	Lattice Parameters (Å)
α Ti	0.0	1680	4.504	Hexagonal P6 ₃ /mcm(194)	a=2.950 c=4.686
Si	0.0	1410	2.330	Cubic Fd3m(227)	a=5.4301
Ti ₃ Si	-53.0	1170	4.088	Tetragonal P42/n(86)	a=10.39 c=5.17
Ti ₅ Si ₃	-72.5	2130	4.356	Hexagonal P6 ₃ /mcm(193)	a=7.444 c=5.143
Ti ₅ Si ₄ (LT)*	-81.0	1920	4.254	Tetragonal P41212(92)	a=6.713 c=12.190
Ti ₅ Si ₄ (HT)*	-81.0	1920	4.260	Orthorhombic Pbnm(62)	a=6.645 b=6.506 c=12.69
TiSi	-64.9	1570	4.243	Orthorhombic Pnma(62)	a=6.544 b=3.638 c=4.997
TiSi ₂	-44.8	1500	3.850	Orthorhombic Cmcm(63)	a=3.62 b=13.76 c=3.605

단계에 머물고 있다. 따라서 본 연구에서는 기계적합금화법을 이용하여 Ti-Si계 실리사이드 화합물들(Ti₃Si, Ti₅Si₃, Ti₅Si₄, TiSi, TiSi₂)의 합성에 대하여 조사 검토 하였으며, 이 실리사이드 화합물들의 일반적인 성질 들을 Table 1^{20,23})에 보여 주고 있다. 본 연구는 Ti-Si 계에서의 각 화합물의 조성을 가지는 혼합분말을 기계적합금화시 공정시간에 따른 각 화합물의 합성유무, 합성기구, 합성속도를 규명하여 Ti-Si계의 지속적인 연구의 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서 기계적합금화를 위하여 사용한 원료 분말 Ti 및 Si는 일본 고순도화학연구소의 분말로 순도는 99.95%이상이고, 입도는 -250 mesh(<61 μm)이었다. Ti와 Si 혼합분말의 조성은 그림 1의 Ti-Si계 평형상태도²⁴)에 나타난 바와 같이 Ti₃Si, Ti₅Si₃, Ti₅Si₄, TiSi 및 TiSi₂ 화합물들의 각 조성비에 따라 Ti-25.0 at%Si, Ti-37.5at%Si, Ti-44.4at%Si, Ti-50.0at%Si 및 Ti-66.7at%Si로 각각 평량하여 1회 장입량은 7 g으로 하였다. 이 때 사용된 밀링 매체로서 원통용기(cylindrical vial)재료는 부분 안정화 지르코니아, PSZ (partially stabilized zirconia)용기를 선택하였고, PSZ

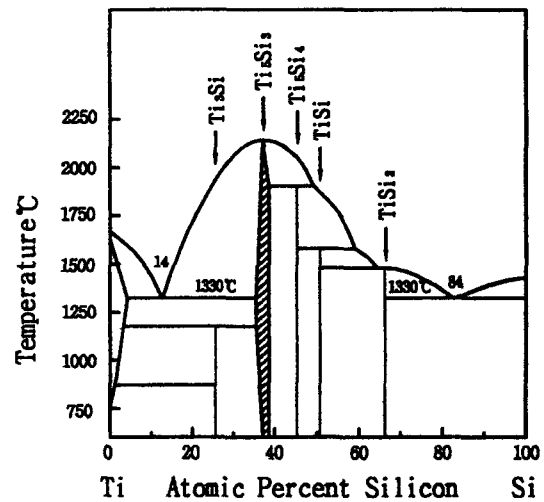


Fig. 1. Phase diagram of Ti-Si system.²⁴

용기의 크기는 내경 38 mm, 높이 52 mm이었으며, 볼은 12.7 mm와 6.4 mm인 고 크롬 강구를 혼합하여 사용하였다. 볼과 분말은 중량비 5:1로 하여 용기 속에 장입하였다. 기계적합금화시 분말의 산화방지를 위하여 glove box를 사용하여 용기 내부를 고순도 Ar gas 분위기로 하여 용기를 밀봉하였다. 이와 같이 준비된 시료를 기계적합금화(MA:mechanical alloy-

ing)하기 위해 출력이 1/3HP이고 1300 rpm으로 작동되는 SPEX 8000D mixer/mill에 용기를 장착시킨 후 실험을 하였으며, 기계적합금화시간은 각 조성에 따라서 MA 10 min에서 상형성의 조건 이후 시간까지 하였다. 기계적합금화에 의해 얻은 혼합분말을 X-선 회절분석을 하였으며, 기계적합금화 과정중 합성속도와 기구를 결정지을 수 있는 용기 내부의 온도 변화를 조사하기 위해 비접촉식 적외선 온도측정법 (sensitivity: $\pm 2^{\circ}\text{C}$)으로 기계적합금화시간에 따른 원통용기의 외부벽 중앙의 온도와 K-type 열전대를 이용하여 용기주변온도(ambient temperature)를 측정하여 온도상승 과정의 in-situ 열분석실험을 실행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

기계적합금화시 밀링조건에 따라 두 가지 반응기구가 제기되고 있다.^{19,25)} 하나는 불과 분말의 충돌로 인해 반응이 국부적으로 서서히 일어나게 되어, 확산 기구에 의해 점진적으로 상변태가 일어난다는 것이고, 또 하나는 반응엔탈피가 충분히 크다면 자전고온 합성(self-propagating high-temperature synthesis, SHS) 반응이 일어날 수 있다는 것이다. 이러한 SHS 반응이 일어나기 위해서는 반응이 점화되기 위한 임계 밀링 시간을 필요로 하며, 만일 기계적합금화 과정에서 밀링 용기의 온도를 측정할 수 있다면, 반응이 개시되는 시간을 감지할 수 있을 것이다. 이렇게 점화시간을 측정함으로써 기계적합금화 동안 구조적 변화 및 화학적인 변화과정을 규명하는데 많은 자료를 얻을 수 있을 것이다.

따라서 본 연구의 고찰은 그림 1의 Ti-Si계 평형상 태도에서 보여주는 5종의 금속간 화합물(Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , TiSi , TiSi_2) 중 기계적합금화과정 조사 및 in-situ 열분석 실험 결과, SHS 반응에 의하여 상이 형성되는 화합물(Ti_5Si_4 , Ti_5Si_3 , TiSi)과 본 실험조건으로는 기계적합금화에 의한 상형성이 일어나지 않은 화합물(Ti_3Si , TiSi_2)에 대하여 구분하여 검토하고자 한다.

3.1. Ti_5Si_4 , Ti_5Si_3 및 TiSi 의 합성

그림 2는 Ti-44.4at%Si 조성의 혼합분말의 기계적합금화 시간 변화에 따른 X-선회절패턴의 변화를 나타낸 그림이다. MA 20 min 정도에서는 연성의 Ti분말과 취성인 Si분말의 X-선 회절강도는 원료분말의

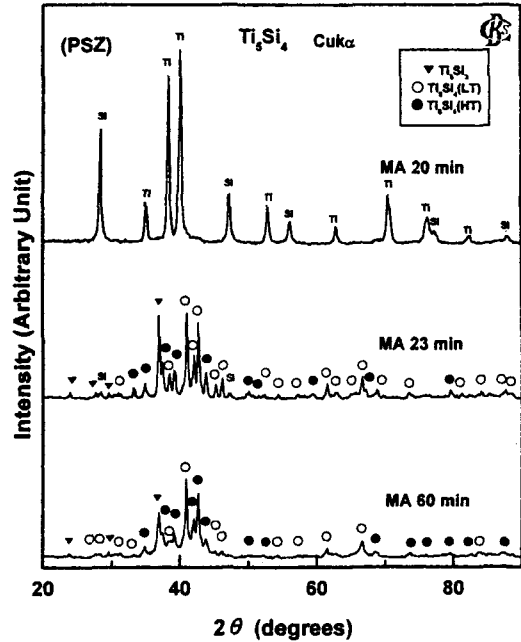


Fig. 2. XRD patterns of the steel ball-milled Ti-44.4 at%Si powders in a PSZ vial at various MA times.

강도보다 약간 감소하고 있으나, 순수한 Ti와 Si분말의 회절 Peak만이 그대로 존재하고 있다. 그러나 밀링 시간이 증가하여 MA 23 min이 되었을 때 용기내부의 온도증가로 인하여 그림 3에서와 같이 급격한 온도 상승 현상이 나타남을 알 수 있다. 그림 3의 in-situ 열분석 결과를 검토하면 MA 22 min에 36.6°C 이던 용기표면온도가 급격한 온도상승($T: 25.6^{\circ}\text{C}$)을 보이며, MA 23 min에 62.2°C 까지의 용기표면의 온도

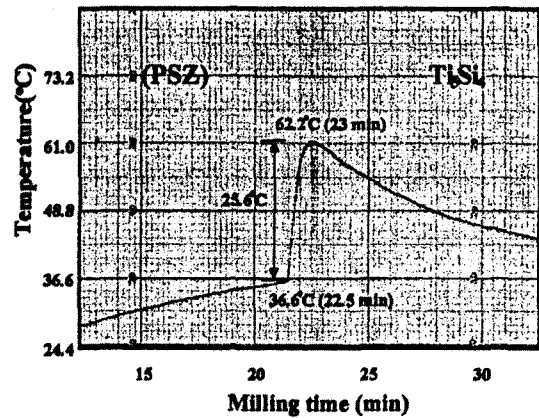


Fig. 3. In-situ thermal analysis of Ti-44.4at% Si powder with respect to milling time.

가 상승하였다가 서서히 감소하여 MA종료 120 min 까지 용기표면온도가 40.2℃정도 유지되었고, 이때의 주변온도는 23℃이었다. 이는 MA 진행중 22 min과 23 min 사이에서 급격한 발열반응이 일어났다는 것을 보여 주는 것으로 그림 2의 X선 회절 패턴에서 나타나듯이 Ti와 Si원소가 MA 23 min에서 SHS 반응에 의해 새로운 상인 Ti_5Si_4 가 생성되었으며, 이때 저온상인 Ti_5Si_4 와 고온상인 Ti_5Si_3 가 함께 생성되어 있음을 알 수 있었고, 또한 약간의 Si와 Ti_5Si_3 상이 나타나고 있음을 알 수 있다. MA 60 min에 이르면 Si peak은 완전히 사라지고, Ti_5Si_3 상도 감소하는 모습이 보이고 있다. 또한 저온상의 Ti_5Si_4 상이 MA시간이 진행됨에 따라 고온상으로 변해 가는 모습으로 보여 주고 있으며, MA 60 min에서는 거의 Ti_5Si_4 상이 생성됨을 알 수 있었다.

그림 4는 Ti-37.5at%Si 혼합분말의 기계적합금화 시간에 따른 X선회절패턴의 변화를 나타내고 있으며, 기계적합금화에 의한 상형성 과정을 나타낸 그림이다. MA 30 min에서는 약간의 Ti_5Si_3 상이 나타나기 시작하였으나 대부분 원료분말의 순수한 Ti과 Si의 peak이 그대로 존재함을 알 수 있다. 또한 이 조성의

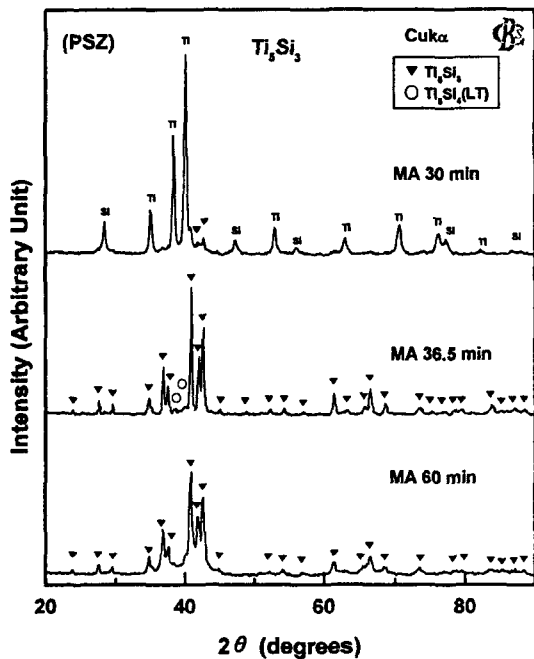


Fig. 4. XRD patterns of the steel ball-milled, Ti-37.5 at%Si powders in a PSZ vial at various MA times.

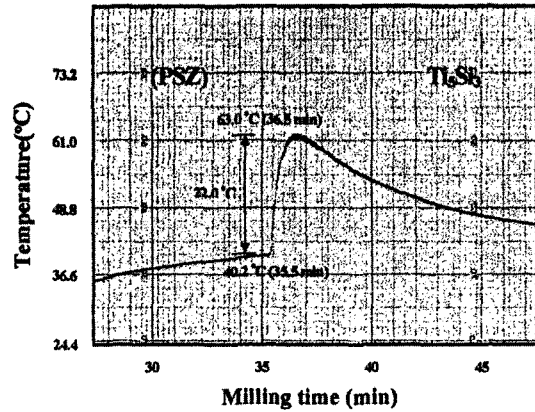


Fig. 5. In-situ thermal analysis of Ti-37.5at%Si powder with respect to milling time.

in-situ 열분석 결과를 그림 5에 나타난 것과 같이 MA 35.5 min에 40.2℃이었던 용기표면의 온도가 MA 36.5 min까지 급격한 온도상승($T: 22.0^\circ\text{C}$)을 보이며, MA 36.5 min에서 63.0℃의 최대용기표면온도까지 상승하였다가 서서히 감소하여 MA종료 120 min에서의 용기표면온도는 42.6℃를 유지하였다. 이때의 기기 주변온도는 21℃이었다. 이와 같은 결과는 MA 진행 중 35.5 min과 36.5 min 사이에서 급격한 발열반응이 일어났다는 것을 보여 주는 것으로 SHS 반응에 의해 MA 36.5 min정도에서 대부분 Ti_5Si_3 상이 생성됨을 알 수 있었다. 또한 MA 60 min의 X선 회절 패턴을 관찰하여 보면 Ti_5Si_3 상만이 관찰되고 있다. 다시 MA 36.5 min의 X선 회절 패턴과 MA 60 min의 X선 회절 패턴을 비교하여 보면 MA 36.5 min의 X선 회절 패턴보다 MA 60 min의 X선 회절 패턴의 peak의 강도가 감소되었음을 알 수 있는데 이는 이미 MA 36.5 min에서 SHS 반응에 의해 형성된 Ti_5Si_3 상이 밀링 시간이 증가함에 따라 mechanical grinding이 되어 가는 현상으로 생각되어진다.

그림 6은 Ti-50.0at%Si 혼합분말의 기계적합금화 시간에 따른 X선회절패턴의 변화를 보여주고 있는 그림으로서, MA 30 min까지는 Ti와 Si분말의 X선 회절 강도가 MA시간이 증가함에 따라 서서히 감소하고 있다. 그림 7은 Ti-50.0at%Si 조성의 in-situ 열분석을 행한 결과이다. MA 53.5 min에 용기 표면온도가 40.2℃이었던 것이 급격한 온도상승($T: 22.6^\circ\text{C}$)을 보이며, MA54.5min에 이르면 62.8℃의 온도까지 상승하였다가 서서히 감소하였다. MA종료 120 min에

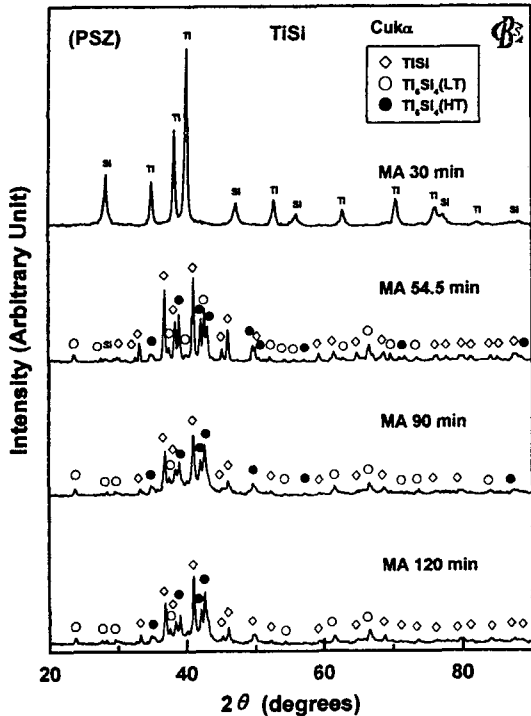


Fig. 6. XRD patterns of the steel ball-milled Ti-50.0at% Si powders in a PSZ vial at various MA times.

서의 용기표면온도는 41.4°C 정도를 유지하였고, 이때의 기기 주변온도는 19°C 이었다. MA 54.5 min에 이르면 SHS 반응에 의해 TiSi상과 Ti₅Si₄상이 형성됨을 알 수 있다. 밀링 시간이 더 진행된 MA 90 min과 MA 120 min에 이르면 TiSi상의 회절 peak 수는 증가하고 저온상 및 고온상의 Ti₅Si₄ 회절 peak 수는 감소하면서 TiSi상으로 변화해 가는 현상을 알 수 있었다. 이것은 본 실험에서 Ti와 Si의 혼합분말 일부가 균일한 조성비를 가지기 전에 발열반응에 의해 저온상과 고온상의 Ti₅Si₄ 혼합상이 합성된 것으로 판단되며, MA 120 min에 이르러 TiSi상의 X선 회절 수는 증가하고 저온상의 Ti₅Si₄상 및 고온상의 Ti₅Si₄들의 회절 수는 감소하면서 TiSi상으로 변태한 것은 관찰되지 않은 미반응 Si와 Ti₅Si₄가 서로 반응하여 TiSi상이 형성된 것으로 사료된다.

이상의 결과를 살펴보면 Ti₅Si₄, Ti₅Si₃, TiSi의 실리사이드 화합물은 본 실험의 조건하에서는 기계적합금화 중 SHS 반응에 의해 상형성이 가능한 것으로 나타났다. 이는 혼합분말에서 급작스러운 다량의 티타늄 실리사이드의 생성은 속도가 느린 계면확산반

응으로는 설명하기 어렵다. 급속한 발열반응에 의해 열이 발생되지 않는다면 기계적인 충돌만으로는 수백 도의 온도밖에 얻을 수 없으며 대부분의 합금계에서는 확산기구에 의해 합성이 10h-20h 정도 소요되는 것으로 보고되고 있다.²⁶⁻²⁷⁾ 일반적으로 SHS 반응이 일어날 수 있는 조건들을 살펴보면, 반응 생성열이 큰 음의 값을 가지거나 혼합분말이 미세화되어 임계 입도에 도달할 때 SHS 반응이 일어날 수 있다.²⁸⁻²⁹⁾ 또한 분말성형체에서 최고연소온도(the maximum combustion temperature)가 1500 K 이하에서는 SHS 반응이 일어나기는 불가능하고 1500 K에서 2500 K 사이에서는 SHS 반응이 일어나기 힘들다고 알려져 있지만 반응물을 가열하거나 기계적합금화와 같은 특별한 방법을 부가한다면 가능하다고 알려져 있다.³⁰⁾ 따라서 본 화합물들이 SHS 반응에 의해 상이 형성된 것은 혼합분말이 충분히 미세화되어 점화를 일으키는 데 필요한 임계 입도에 도달하여 SHS 반응이 일어난 것으로 사료된다. 그러나 전체 분말 입도가 균일하다고는 볼 수 없으므로 이러한 반응은 전체 혼합분말내에서 일어나는 현상은 아니며, 임계 입도를 갖는 혼합분말입자들의 국부적인 부분에서 기계적인 충격으로 인해 점화되어 발생한 열이 주위분말에도 순간적으로 전파되어 SHS 반응이 전반적으로 일어난다고 생각된다. MA에 의해 심한 변형과 고밀도의 결합 및 결정입계를 갖는 혼합분말이 형성되어 SHS 반응의 점화온도가 순수한 분말보다는 낮아져 쉽게 SHS 반응이 일어나는 것으로 추측된다. 더욱이 지르코니아 용기를 사용하였을 경우, 강(steel)의 용기를 사용하였을 때보다 내부에서 발생한 열에너지를 용기외부로 방출되는 양보다 내부에 더 많이 축적되어 용기내부의 온도를 증가시킴으로써 자전고온합성반응이 촉진되었을 것이다.

성형체에서의 반응 전파 속도를 살펴보면 Ti₅Si₃에서는 1.9 cm/s³¹⁻³²⁾이고 TiSi에서는 1.44 cm/s³¹⁻³²⁾인 반면에 일반적인 실리사이드 화합물들의 확산 계수는 ~10⁻¹⁰ cm²/s인 것으로 알려져 있으므로 확산계수에 비해 전파속도가 현저하게 커서, 기계적합금화에 의한 티타늄 실리사이드의 합성은 SHS 반응에 의해 일어날 수 있다고 생각된다. 또한 그림 3, 그림 5 및 그림 7의 in-situ 열분석에서 보듯이 각 화합물의 생성열(Ti₅Si₄ -81.0 kJ/mol.at., Ti₅Si₃ -72.5 kJ/mol.at., TiSi -64.9 kJ/mol.at.)과 화합물의 조성비에 따라 기계적합

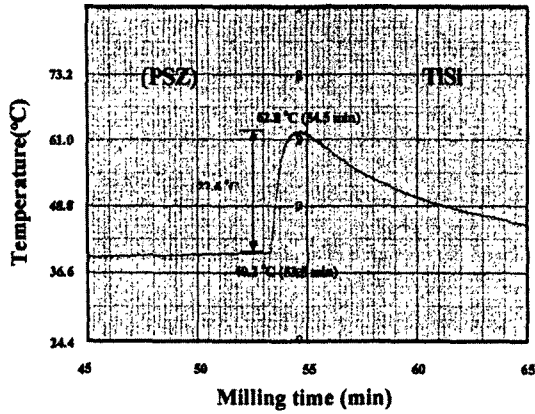


Fig. 7. In-situ thermal analysis of Ti-50.0at%Si powder with respect to milling time.

금화에서 상형성에 미치는 영향은 음의 값의 생성열이 큰 순서대로 반응이 빨리 일어나며, 그 반응이 점화되기 위한 임계 밀링 시간을 비교해 보면 Ti_5Si_3 는 MA 22 min, Ti_5Si_3 은 MA 35.5 min, $TiSi$ 는 MA 53.5 min에서 상형성이 이루어지는 것을 알 수 있었다. 이는 MA과정 중에 새로운 상이 계면에서의 열역학적 조건에 따라 국부적으로 일어나는 속도가 느린 확산 반응에 의해 상형성이 일어난 것이 아니라, X-선회절 분석결과에서 보여 주듯이 같은 조성을 가지는 혼합 분말에서 갑작스러운 발열반응에 의해 새로운 상의 합성이 전반적으로 급속히 이루어지는 자전고온합성에 의해 일어난 것으로 생각된다.

3.2. Ti_3Si 및 $TiSi$ 의 합성

그림 8은 Ti-25.0at%Si 조성 혼합분말의 기계적합금화시간에 따른 X-선회절패턴의 변화를 나타낸 그림이다. MA 60 min에서 약간의 Ti_3Si 상과 Ti_5Si_4 저온상을 보여주고 있으나, Ti와 Si분말의 X-선회절패턴의 변화는 없이 그대로 존재하였다. 또한 MA 240 min까지도 새로운 상의 형성은 없고 MA시간이 증가됨에 따라서 Ti와 Si혼합분말의 X-선의 회절강도만이 감소하는 모습의 형태로 나타나고 있다. 이렇게 기계적합금화시간이 증가하여도 상형성이 이루어지지 않는 것은 Ti-25.0at%Si 조성에서는 Ti양에 비해 Si양이 상대적으로 적은 관계로 Ti분말과 Si분말이 균일한 혼합을 이루지 못하고 불균일하게 혼합되어 더 이상의 합금화가 이루어지지 못하고 있다. 그림 9는 Ti-25.0at%Si 조성의 in-situ 열분석을 행한 결과이

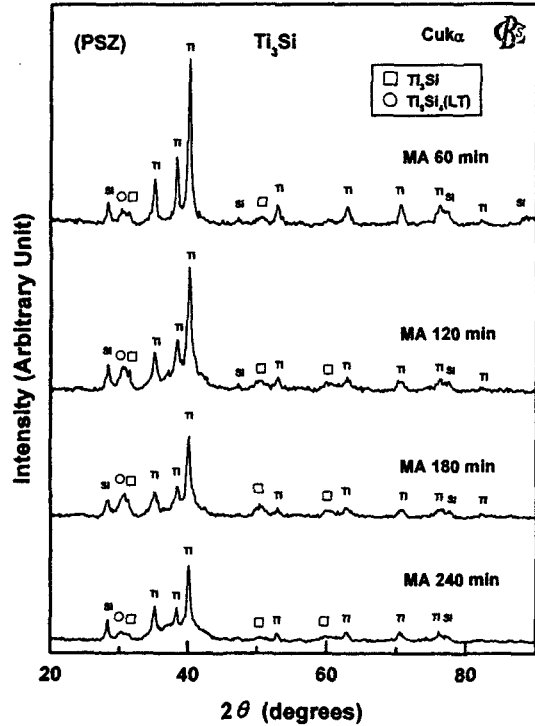


Fig. 8. XRD patterns of the steel ball-milled Ti-25.0 at%Si powders in a PSZ vial at various MA times.

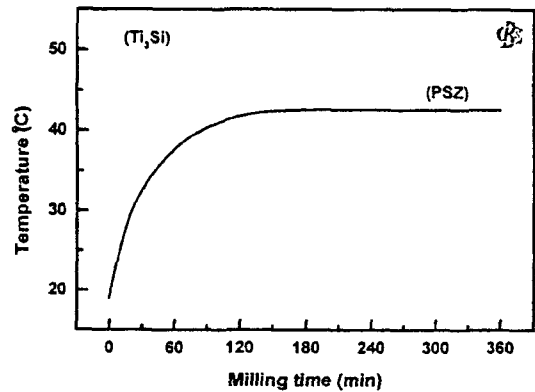


Fig. 9. In-situ thermal analysis of Ti-25.0at%Si powder with respect to milling time.

며, 열분석결과 MA 360 min까지 진행하여 보았지만 용기표면의 최대온도가 44°C 이상 상승하지 않았으며, 그림 3, 5, 7과 같은 용기내의 발열반응은 일어나지 않고 용기내의 기본적인 열에너지의 증가만이 감지되어 나타났다.

그림 10은 Ti-66.7at%Si 조성 혼합분말의 기계적합

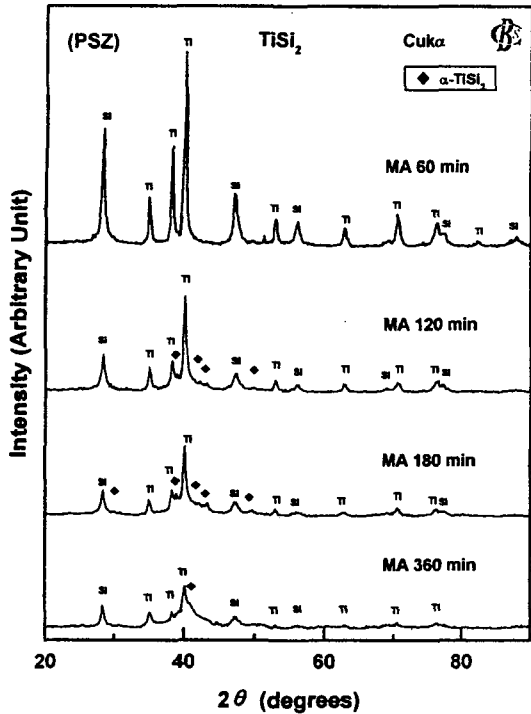


Fig. 10. XRD patterns of the steel ball-milled Ti-66.7 at%Si powders in a PSZ vial at various MA times.

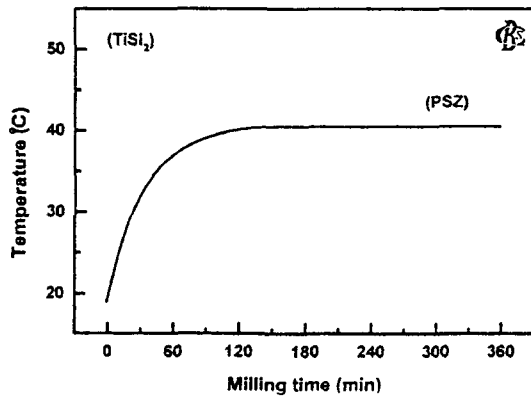


Fig. 11. In-situ thermal analysis of Ti-66.7at%Si powder with respect to milling time.

금화시간에 따른 X-선회절패턴의 변화를 나타낸 그림이다. MA 60 min의 Ti분말과 Si분말의 혼합상의 X-선회절 강도의 커다란 변화없이 그대로 존재하였고, MA시간이 120 min에서는 Ti와 Si분말의 혼합상 X-선회절 강도가 감소하며 약간의 사방정 α -TiSi₂상이 나타나기 시작함을 알 수 있다. 그러나 MA 360

min정도까지도 MA시간이 증가함에 따라 Ti분말과 Si분말의 혼합상 peak들은 감소하지만, 더 이상 α -TiSi₂상의 형성이 이루어지지 않는 모습을 보이고 있다. 그림 11은 Ti-66.7at%Si조성의 in-situ 열분석을 행한 결과이며, MA 360 min까지 진행하여 보았지만 용기표면의 최대온도 39.5°C이상을 나타내지 못하였다. 그림 9에 설명한 바와 같이 용기내의 새로운 상의 형성에 의한 발열반응은 일어나지 않고 용기내의 기본적인 열 에너지의 증가만이 감지되었다. 이상의 결과로 보아 Ti-25.0at%Si 및 Ti-66.7at%Si조성의 경우 본 실험 조건으로는 기계적합금화에 의한 합성이 이루어 지지 않음을 알 수 있었다.

4. 결 론

Ti-Si계에서의 각 화합물의 조성을 가지는 혼합분말을 기계적합금화법에 의해 각 화합물의 합성과정에 관하여 조사 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기계적합금화시 Ti₅Si₄, Ti₅Si₃ 및 TiSi의 실리사이드 화합물이 급속한 발열반응을 수반하는 SHS 반응에 의해 합성됨을 알 수 있었고, 본 실험의 조건으로는 Ti₅Si 및 TiSi₂의 화합물이 형성되지 않음을 알 수 있었다.
2. In-situ 열분석 결과, 각 화합물의 생성열, ΔH_{298K}^0 (Ti₅Si₄ -81.0 kJ/mol.at., Ti₅Si₃ -72.5 kJ/mol.at., TiSi -64.9 kJ/mol.at.)과 화합물의 조성비에 따라 기계적합금화에서 상형성에 미치는 영향은 음의 생성열 값이 큰 순서대로 반응이 빨리 일어나며, 그 연소반응이 점화되기 위한 임계 밀링 시간을 비교해 보면 Ti₅Si₄는 MA 22 min, Ti₅Si₃은 MA 35.5 min, TiSi는 MA 53.5 min에서 상형성이 이루어지는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. I. J. Shon: *Metals and Materials*, 3(3) (1997) 199.
2. A. K. Vasudevan and J. J. Petrovic: *Mater. Sci. and Eng.*, **A155** (1992) 1.
3. M. Naka, T. Matsui, M. Maeda and H. Mori: *Mater. Trans., JIM*, **36**(7) (1995) 797.
4. R. Rosenkranz, G. Frommeyer, and W. Smarsly: *Mater. Sci. and Eng.*, **A152** (1992) 288.
5. G. B. Schafer, and P. G. McCormik: *Scripta Metall.*,

- 23 (1989) 835.
6. H. C. Yi and J. J. Moore: *J. Mater. Sci.*, **25** (1990) 1159.
 7. J. B. Holt and Z. A. Munir: *J. Mater. Sci.*, **21** (1986) 251.
 8. I. S. Cho and S. K. Hwang: *J. Kor. Inst. Met and Mater.*, **32**(4) (1994) 455.
 9. J. S. Benjamin: *Metall. Trans.*, **1** (1970) 2943.
 10. J. S. Benjamin: *Sci. Amer.*, **234**(5) (1976) 40.
 11. K. J. Park and S. K. Hwang: *J. Kor. Inst. Met and Mater.*, **34**(3) (1996) 296.
 12. H. C. Yi and J. J. Moore: *J. Mater. Sci.*, **25** (1990) 1159.
 13. Z. G. Liu, J. T. Guo, L. L. Ye, G. S. Li, and Z. Q. Hu: *Appl. Phys. Lett.*, **65**(21) (1994) 2666.
 14. S. B. Park, C. S. Byun, I. Y. Park, D. K. Kim, and J. H. Lee: *J. Kor. Powder Metall. Inst.*, **4** (1997) 179.
 15. S. B. Park, C. S. Byun, D. K. Kim, and J. H. Lee: *J. Kor. Inst. Met and Mater.*, **36** (1998) 110.
 16. B. J. M. Aikin, and T. H. Courtney: *Metall. Trans.*, **24A** (1993) 674.
 17. J. Subrahmanyam and M. Vijayakumar: *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 6249.
 18. S. N. Patanker, S-Q. Xiao, J. J. Lewandowski and A. H. Heuer: *J. Mater. Res.*, **8** (8) (1993) 1311.
 19. G. B. Schaffer and P. G. McCormick: *Metall. Trans.*, **21A** (1990) 2789.
 20. O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed., Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, (1979) 296.
 21. K. Maex, M. Van Rossum and A. Reader: *Properties of Metal Silicides*, eds. K. Macxand, M Vah Rossum, INSPEC, London, United Kingdom, (1995) 3.
 22. M. J. Buerger, C. H. MacGillavry, N. F. M. Henry, J. S. Kasper and K. Lonsdale: *International Tables for X-Ray Crystallography: vol. I, II*, Symmetry Groups, Kynoch Press, Birmingham, England, 1982.
 23. R. Pretorius: *Thin Solid Films.*, **290-291** (1996) 477.
 24. J. L. Murray: *Alloy Phase Diagrams of Binary Titanium*, ASM Inter. Mater. Park, **3** (1987) 367.
 25. L. Takacs: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **286** (1993) 413.
 26. C. C. Koch: *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **19** (1989) 121.
 27. R. M. Davis, B. McDermott and C. C. Koch: *Metall. Trans. A*, **19A** (1988) 2867.
 28. S. C. Deevi: *J. Mater. Sci.*, **26** (1991) 3343.
 29. S. Zhang and A. A. Munir: *ibid.*, **26** (1991) 3685.
 30. A. G. Merzhanov: *Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials*, eds. Z. A. Munir and J. B. Holt, VCH, New York, (1990) 1.
 31. Z. A. Munir and V. Anselmi-Tamburini: *Mater. Sci. Rep.*, **3** (1989) 277.
 32. N. P. Novikov, I. P. borovinskaya and A. G. Merzhanov: *Combustion Process in Chemical Technology and Metallurgy*, ed. A. G. Merzhanov, Chernogolovka, (1975) 174.