

기계적 합금화시 Ti_3Si 및 $TiSi_2$ 합성에 미치는 분말 혼합도의 영향

변창섭 · 이상호 · 김동관* · 이진형**

대전산업대학교 재료공학과, *동아전기

**국민대학교 공과대학 금속재료공학부

Effect of Degrees of Powder Mixing on the Synthesis of Ti_3Si and $TiSi_2$ by Mechanical Alloying

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

Dept. of Materials Engineering

Taejon National University of Technology, Taejon 300-717,

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

**School of Metallurgical and Materials Engineering

Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received November 27, 1998)

Abstract Different sizes of Si powder and milling medium materials (steel and partially stabilized zirconia (PSZ)) were used to synthesize Ti_3Si and $TiSi_2$ by mechanical alloying (MA) of Ti-25.0at.%Si and Ti-66.7at.% Si powder mixtures. The formation of each titanium silicide did not occur even after 360 min of MA of as-received Si and Ti powder mixtures due to the lack of homogeneity. Ti_3Si , however, was synthesized after 240 min of MA of Ti and 60 min-premilled Si powder mixture. $\alpha-TiSi_2$ and $TiSi_2$ were produced by jar milling of Ti and 60 min-premilled Si powder mixture for 48 hr and high-energy PSZ ball-milling in a steel vial for 360 min. The formation of each titanium silicide was characterized by a slow reaction rate as the reactants and product(s) coexisted for a certain period of time. The formation of Ti_3Si and $TiSi_2$ and the reaction rates appeared to be influenced by the Si particle size, the homogeneity of the powder mixtures and the milling medium materials.

1. 서 론

일반적으로 금속간화합물은 금속과 세라믹의 장점을 동시에 지니고 있는 경우가 많이 있다. 세라믹은 니켈이나 코발트를 기본으로 한 고온구조용 합금보다 더 우수한 고온환경 저항성을 가지고 있다.¹⁾ 그러나 세라믹은 금속합금들에 비하여 파괴인성과 연신률이 낮아 기계적 성질이나 열적인 부하에 손상을 쉽게 입을 수 있으나 금속간화합물은 대체적으로 상온에서는 취성을 가지고 있으나, 실제 사용 온도범위인 1000~1500℃에서는 상당한 연성을 보이는 경우가 흔하다. 이에 고온구조용 재료로 이용되기 위해서는 먼저 고온강도, creep 저항, 파괴인성 및 피로강도 등의 기계적 특성뿐만 아니라 내산화성, 내부식성 및 고온

안정성 등이 요구되고 있다. 따라서 초고온 구조용 재료로 요구되고 있는 경량화, 고강도 및 내열성을 지닌 재료 개발의 필요성이 증대되고 있고, 높은 비강도와 고융점 특성을 갖는 금속간화합물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁻⁴⁾ 이러한 요구에 적용할 수 있는 재료중 티탄늄 실리사이드계 화합물들이 차세대 고온 구조용 재료로서 요구되는 특성을 만족시킬 수 있는 재료로 주목을 받고 있다. 그러나 다른 금속간화합물과 같이 저온에서의 낮은 파괴 인성과 가공성의 어려움이 있어 기존의 제조방법으로는 생산성이 낮고 기계적 성질들이 좋지 않아 실용화에 난점으로 제기되고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 새로운 방법의 하나로 기계적 합금화법이 기대를 모으고 있다.⁵⁻⁷⁾ 기계적 합금화법은 원료분말을 고에너지

지 불밀에 장입하고 일정시간 밀링을 행하는 고상상태반응(solid state reaction)에 의한 합금기술이며, 고용점 및 미반응성 금속의 합금계에도 적용할 수 있어 많은 관심을 끌고 있다.

Ti-Si 계 평형상태도에서 보여주는 5종의 금속간화합물(Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , $TiSi$, $TiSi_2$)중 기계적 합금화과정 조사 및 *in situ* 열분석실험 결과,⁸⁾ 자전고온합성(Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS) 반응에 의하여 상이 형성된 화합물(Ti_5Si_4 , Ti_5Si_3 , $TiSi$) 이외에 Ti와 Si의 원자 분율 뿐만 아니라 부피 분율도 큰 Ti_3Si 와 $TiSi_2$ 화합물($Ti_3Si \Rightarrow Ti-25.0at.\%Si=Ti-27.3 vol.\%Si$, $TiSi_2 \Rightarrow Ti-66.7at.\%Si=Ti-69.3vol.\%Si$)의 경우에는 미세하게 분포된 균일한 Ti와 Si의 혼합 분말을 얻을 수 없어 일반적인 실험조건으로 기계적 합금화에 의해 상을 합성할 수 없었다. 이에 본 연구에서는 Ti_3Si 와 $TiSi_2$ 화합물을 합성하기 위한 한 가지 방법으로 Ti와 Si 분말이 미세하게 분포된 균일한 혼합 분말을 얻기 위해 취성의 Si 분말만을 예비 분쇄(premilling)한 후 Ti 분말과 혼합하고 밀링매체재료 및 밀링공정을 달리 하여 기계적 합금화함으로써 Ti_3Si 와 $TiSi_2$ 화합물을 합성한 결과를 각 화합물의 상변태 과정과 미세구조의 관찰을 통하여 조사·검토하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 원료분말 Ti 및 Si는 일본 고순도화학연구소의 분말로 순도는 99.95% 이상이고, 입도는 -250 mesh(<61 μm)이었다. Si 원료분말의 입도를 변화시키기 위하여 SPEX mill을 이용하여 Si 분말만을 30 min, 60 min, 240 min 동안 분쇄하였으며, 이와 같이 분쇄된 Si 분말을 Ti-25.0at.%Si 조성으로 Ti 분말과 혼합하여 기계적 합금화하였다. 그리고 분쇄된 Si분말을 Ti-66.7at.%Si 조성으로 Ti 분말을 혼합하여 저에너지 불 밀에 불과 분말의 중량비를 30:1로 48시간 동안 밀링을 행한 후 고에너지 불 밀에서 기계적 합금화 하였다. 이때 장입량은 7g으로 하였으며, 사용된 밀링 매체로서 원통용기(cylindrical vial)재료는 부분안정화 지르코니아(Partially Stabilized Zirconia, PSZ)와 고 크롬 경화강(high Cr-hardened steel) 용기를 선택하였다. 내경 38 mm, 높이 52 mm인 PSZ 용기와 함께 12.7 mm와 6.4 mm인 고 크롬

강구를 사용하였으며, 내경 33 mm, 높이 62 mm인 강(Steel)의 용기로는 고 크롬강구와 동일한 크기인 PSZ 볼을 사용하였다. 불과 분말은 중량비 5:1로 하여 용기 속에 장입하였고, 기계적합금화시 분말의 산화방지를 위하여 glove box를 사용하여 용기내부를 고순도 Ar gas 분위기로 하여 용기를 밀봉하였다.

이와 같이 준비된 시료를 기계적 합금화(Mechanical Alloying, MA) 하기 위해 출력이 1/3HP이고 1300 rpm으로 작동되는 SPEX 8000D mixer/mill에 용기를 장착시킨 후 실험을 하였으며, 기계적 합금화는 각 조성에 따라 MA 60 min에서 상형성의 조건이후 시간까지 행하였다. 기계적 합금화과정중 합성속도와 기구를 결정지을 수 있는 용기 내부의 온도변화를 조사하기 위해 비접촉식 적외선 온도측정법(sensitivity: $\pm 2^\circ C$)으로 기계적 합금화시간에 따른 원통용기의 외부표면 중앙의 온도와 K-type 열전대를 이용하여 용기주변온도(ambient temperature)를 측정하여 온도 상승 과정의 *in situ* 열분석실험을 실행하였고, 기계적 합금화에 의해 얻은 분말의 생성상에 대한 조사를 위해 X-ray 회절분석을 행하였으며 분말을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 고에너지 불밀로 분쇄한 취성인 Si 분말의 입도변화를 분쇄시간에 따라 보여주고 있다. 분쇄하기 전의 Si 분말 입도는 약 9 μm 이하이며 30 min까지는 분말입자들이 서로 응집되어 있는 형상을 보여 주며 60 min에 이르러서는 약 3 μm 이하인 분말 입자들로 미세화가 되었으며, 240 min이후 입자들이 더 이상의 미세화가 되지 못하고 서로가 응집되어지는 모습으로 나타나고 있다. 본 실험에서는 미세화된 Si 분말을 Ti 분말과 혼합하여 Ti-25.0at.%Si과 Ti-66.7 at.%조성에 따른 Ti 분말과 Si 분말의 양적인 차이로 인하여 불균일하게 혼합되는 현상을 개선하여 기계적 합금화에 의한 Ti_3Si 와 $TiSi_2$ 화합물의 합성을 시도하였다.

3.1. Ti_3Si 분말의 합성

그림 2는 Si 원료분말의 입자 미세화에 따라 Ti-25.0 at.%Si 조성으로한 혼합분말을 PSZ 용기와 강구를

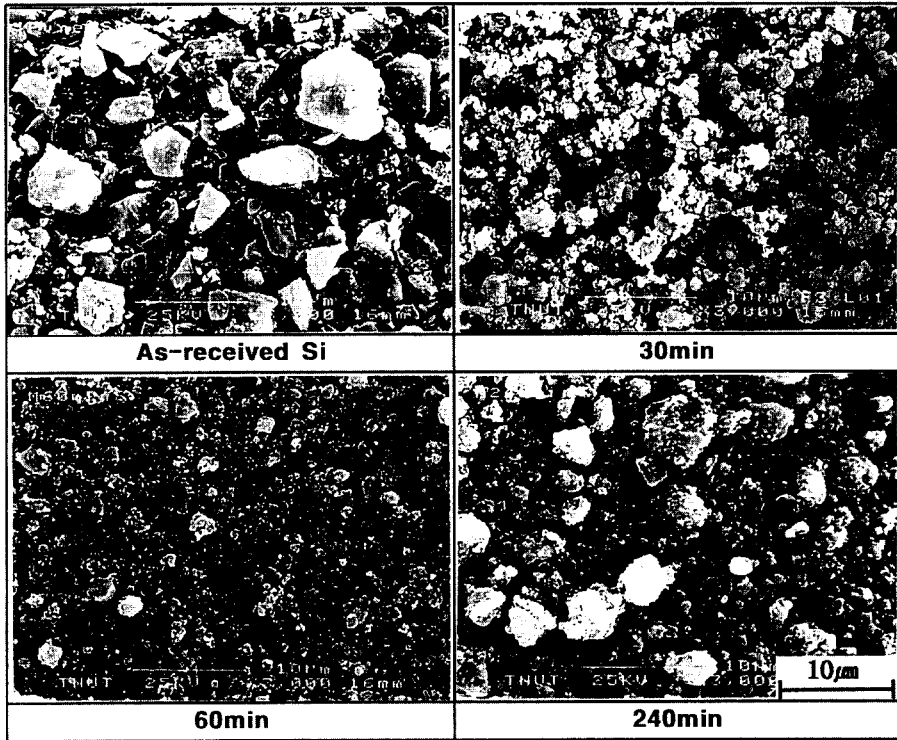


Fig. 1. SEM micrographs of as-received Si powder, 30 min, 60 min and 240 min-premilled Si powders.

사용하여 기계적 합금화를 행한 X-ray 회절패턴의 변화를 나타낸 그림이다. 그림 2(a)는 분쇄전의 Si 원료 분말을 이용하여 기계적 합금화된 분말의 X-ray 회절패턴을 나타낸 그림이고, 그림 2(b)는 SPEX mill에서 Si 원료분말을 60 min 분쇄한 후 Ti-25.0at.%Si 조성의 혼합분말을 기계적 합금화를 행한 X-ray 회절패턴의 변화를 나타낸 그림이다.

그림 2(a)는 MA 60 min에서 약간의 Ti_3Si 상과 저온상의 Ti_5Si_4 를 보여주고 있으나, Ti와 Si의 X-ray 회절패턴의 변화는 없이 그대로 존재하였고, MA 240 min까지도 새로운 상의 형성은 없이 MA 시간이 증가됨에 따라서 Ti와 Si의 X-ray 회절강도만이 감소하는 모습을 보여 주고 있다. 이와 같이 기계적 합금화 시간이 증가하여도 상형성이 이루어지지 않는 것은 Ti-25.0at.%Si 조성에서는 Ti 양에 비해 Si 양이 상대적으로 적고(Ti-27.3vol.%Si) 그림 1에서 보여 주듯이 분쇄전의 Si 분말 입도가 크기 때문에 불균일하게 혼합되어 더 이상의 합금화가 이루어지지 못하는 것으로 판단된다. 이는 기계적 합금화과정의 기본적인 분

쇄, 압접 및 파괴를 반복하면서 이루어지는 합금화과정을 거치지 못하고, 비교적 짧은 MA 시간에도 연성을 가진 Ti 분말이 용기내부벽에 쉽게 부착되어 Si 분말입자와 균일한 혼합을 이루지 못하고 불균일하게 분포되어 있기 때문에 새로운 상의 합성이 일어나지 않은 것으로 판단된다. 따라서 Si 원료분말을 미세화하여 Ti 분말과 균일하게 혼합한 후 기계적 합금화를 행한다면 합성이 가능할 것으로 판단되어 그림 2(b)와 같은 결과에 도달하게 되었다.

그림 2(b)은 MA 60 min과 MA 120 min에서는 연성의 Ti 분말과 취성인 Si분말의 X-ray 회절강도는 원료분말보다 감소하였고, 약간의 Ti_3Si 상과 Ti_5Si_3 상이 생성되어지는 모습과 Ti와 Si의 X-ray 회절강도가 감소되어 가는 모습으로 나타나고 있다. 그러나 MA 180 min과 MA 240 min에서는 새로운 화합물상인 정방정 Ti_3Si 상과 육방정인 Ti_5Si_3 상이 생성되었다. 특히 MA 240 min이르러서는 Ti_3Si 상의 회절강도는 증가하고 Ti_5Si_3 상의 회절강도는 감소하였다. 이와 같이 고에너지 볼 밀에 의해 입도가 미세화된 Si 분

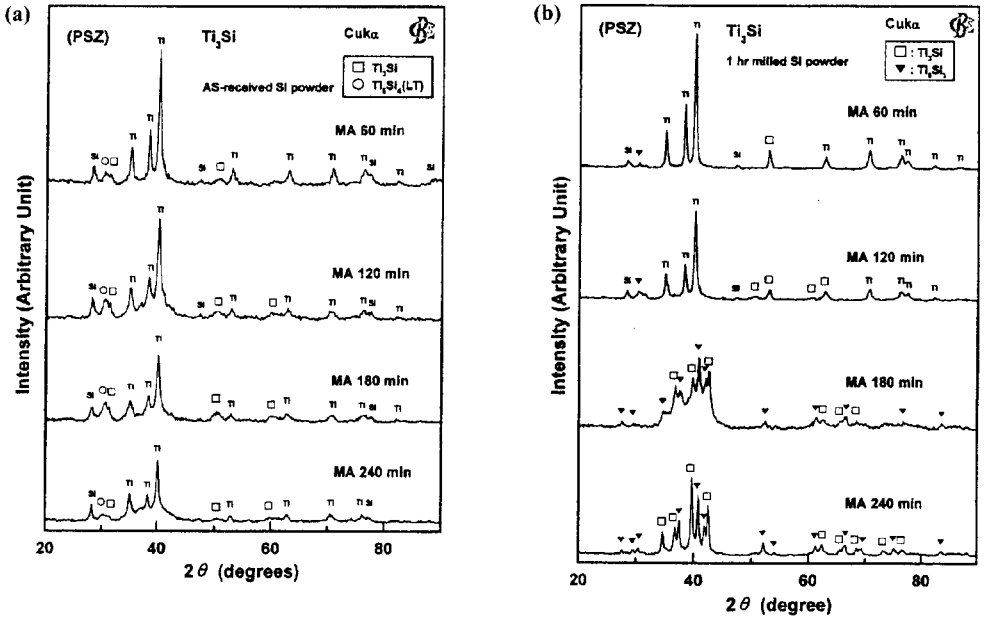


Fig. 2. XRD patterns of the steel ball-milled Ti-25.0 at.%Si powders in a PSZ vial at various MA times; (a) as-received Si powder, (b) 60 min-premilled Si powder.

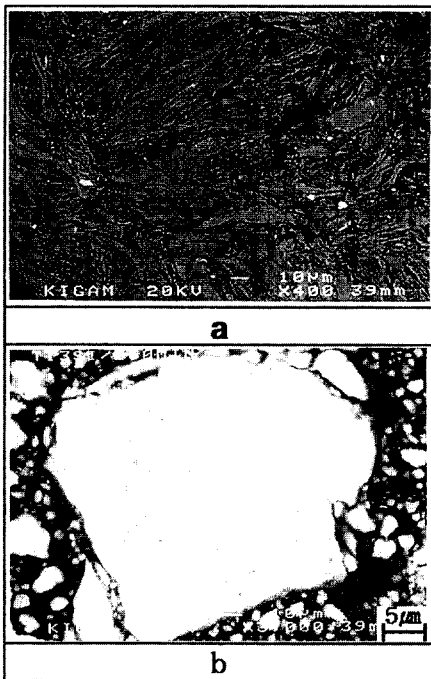


Fig. 3. SEM micrographs of cross-sectional Ti-25.0at.% Si powders mechanically alloyed for 240min by means of a PSZ vial and steel balls. (a) as-received Si powder, (b) 60 min-premilled Si powder.

말을 Ti-25.0at.%Si 조성으로 균일하게 혼합하여 기계적 합금화를 행한 결과 Ti_3Si_3 상과 더불어 Ti_3Si 상을 합성할 수 있었다.

그림 3은 Ti-25.0at.%Si 조성의 혼합분말을 PSZ 용기와 강구를 사용하여 240 min 동안 기계적 합금화한 분말단면을 보여주고 있다. 그림 3(a)는 분쇄하지 않은 Si 분말을 Ti 분말과 혼합하여 기계적 합금화한 것으로 Ti와 Si가 불균일하게 분포되어 있는 층상 구조를 보여주고 있으나, 그림 3(b)은 60 min 분쇄한 Si 분말을 Ti 분말과 혼합하여 기계적 합금화한 것으로 균질한 조직을 보여 주고 있다. 이는 그림 2의 X-ray 분석결과와 일치하고 있다.

3.2. $TiSi_2$ 분말의 합성

$TiSi_2$ 화합물의 합성에서는 Ti 분말과 분쇄하지 않은 Si 분말을 이용하여 PSZ 용기 및 강구와 강(steel)의 용기 및 PSZ 볼을 사용하여 기계적 합금화한 것과 60 min 분쇄한 Si 분말을 Ti 분말과 혼합하여 저에너지 볼밀(jar mill)로 48시간 밀링한 후 고에너지 볼밀(SPEX mill)로 강의 용기 및 PSZ 볼을 사용하여 기계적 합금화를 시행한 과정들을 고찰하고자 한다. 그림 4, 5는 Si 분말의 입자 미세화 및 밀링매체재료

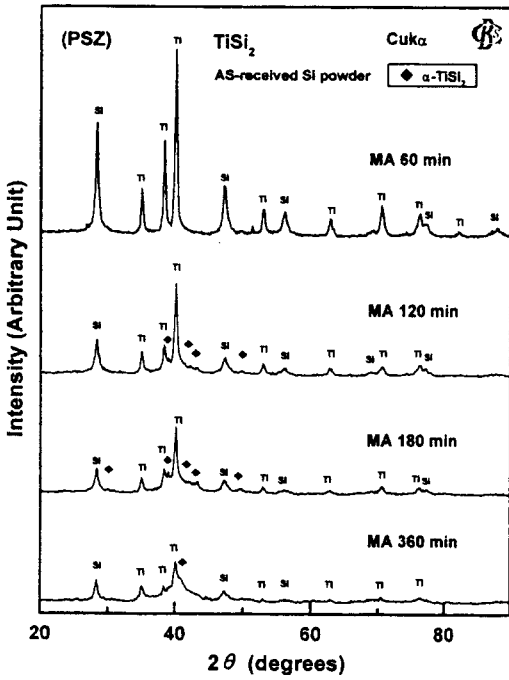


Fig. 4. XRD patterns of the steel ball-milled Ti-66.7at.%Si powders in a PSZ vial at various MA times using as-received Si powder.

에 따라 Ti-66.7at.%Si 조성의 혼합분말을 PSZ 용기와 강의 용기로 기계적합금화를 행한 X-ray 회절패턴의 변화를 나타낸 그림이다. 그림 4와 그림 5(a)는 분쇄하지 않은 Si 분말을 이용하여 PSZ 용기 및 강구(그림 4)와 강의용기 및 PSZ 볼(그림 5(a))로 기계적 합금화한 것이고, 그림 5(b)는 Si 분말을 SPEX mill에서 60 min 동안 분쇄한 후 Ti-66.7at.%Si 조성의 혼합분말을 48시간 동안 jar mill에서 혼합 및 에너지를 부가시킨 혼합분말을 강의 용기 및 PSZ 볼로 SPEX mill에서 기계적 합금화를 행한 X-ray 회절패턴의 변화를 나타낸 그림이다.

그림 4는 MA 60 min과 MA 120 min에서 Ti 분말과 Si 분말의 혼합상의 X-ray 회절 강도의 감소와 약간의 사방정 $\alpha-TiSi_2$ 상이 존재하였고, MA 시간이 180 min에서는 Ti와 Si의 혼합상의 X-ray 회절 강도가 감소하면서 $\alpha-TiSi_2$ 상이 나타나기 시작함을 알 수 있다. 그러나 MA 360 min 정도까지 MA 시간이 증가함에도 Ti와 Si의 혼합상의 회절강도는 서서히 감소하지만, 더 이상 $\alpha-TiSi_2$ 상의 형성이 이루어지지 않았다. 이는 고에너지 볼 밀링에 의해 합성이 이루어진 Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 및 $TiSi$ 화합물에서 사용된 PSZ 용기

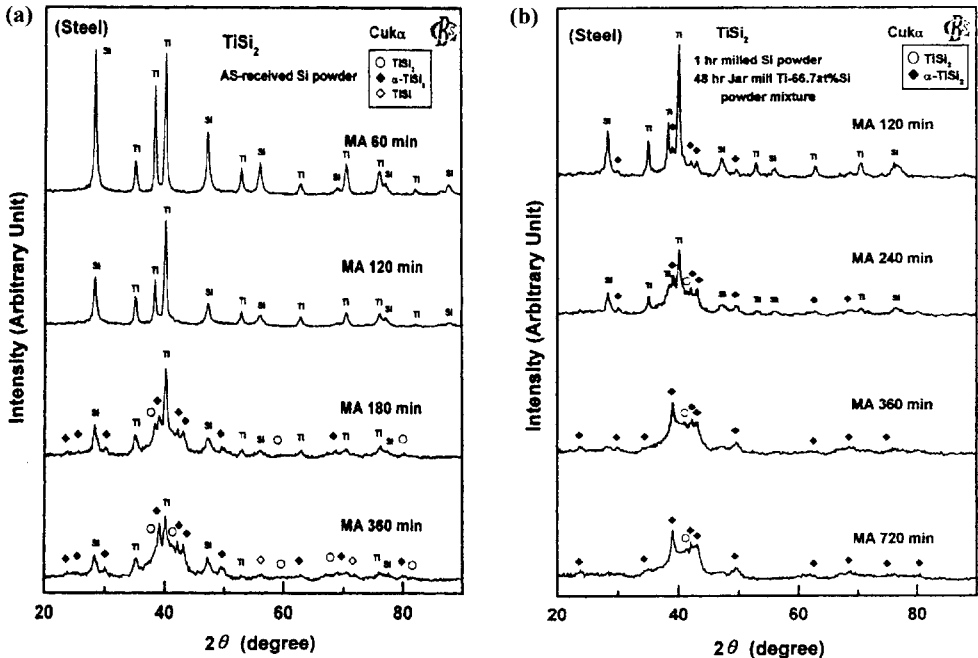


Fig. 5. XRD patterns of the PSZ ball-milled Ti-66.7at.%Si powders in a steel vial at various MA times; (a) as-received Si powder, (b) 60 min-premilled Si powder and 48 h-jar milled powder mixture.

및 강구보다는 용기내부에서 발생된 열에너지가 용기의외부로 방출이 쉽게 이루어지는 강의 용기와 저비중의 PSZ 볼을 이용 한다면 연성의 Ti 분말이 용기내부벽에 부착되는 것을 지연시킴으로써, 합금화가 이루어질 것으로 판단되어 강의 용기 및 PSZ 볼로 밀링매체재료를 변경하여 기계적 합금화를 하였다.

그림 5(a)는 MA 60 min과 MA 120 min에서 Ti 분말과 Si 분말의 X-ray 회절강도가 약간 감소되어 나타나고 있다. 또한 MA 180 min에서 MA 360 min까지는 MA 시간이 증가함에 따라 Ti와 Si 분말의 혼합상의 X-ray 회절 강도는 감소하였고, PSZ 용기 및 강구로 합금화를 한 것보다는 더 많은 α -TiSi₂ 상과 약간의 TiSi₂ 상이 생성됨을 알 수 있었다. 그러나 Ti의 회절선들은 혼합되지 못하고 그대로 존재하고 있다. 이 결과 및 실험조건으로는 부분적인 상의 합성밖에는 이루지 못하였다. 이 두 가지 실험조건 외에도 30 min, 60 min, 240 min 동안 분쇄된 Si 분말을 이용하여 합금화를 시도하였으나 완전한 상의 합성을 이루지 못하였다.

Ti-66.7at.%Si 조성에서 Ti와 Si의 부피분율의 차이(Ti-69.3vol.%)가 크기 때문에 Ti 분말과 Si 분말을 혼합할 때 두 분말의 균일한 혼합이 이루어지기 어렵다. 두 분말이 서로 불균일하게 혼합된 상태에서 MA를 수행하는 과정에서 서로 분리된 연성의 Ti 분말은 볼과 용기벽과의 충격으로 인해 변형이 일어나 용기벽에 달라붙거나 불균일한 혼합 분말이 서로 압착되어 파괴되기 전에 용기벽에 달라붙는 현상이 관찰되었다. Ti 분말과 Si 분말의 혼합도를 증진시키기 위한 방법의 하나로 Si 분말을 예비분쇄하여 미세화된 Si 분말을 Ti 분말과 MA 전에 저에너지 볼밀에서 혼합시키는 방법을 택하였다. 이렇게 함으로써 Si 분말이 Ti 분말과 균일하게 혼합되어 MA 과정에서 압착과 파괴가 반복되어 일어남으로써 Si 분말 미세화 전보다 취성에 가까운 혼합분말이 형성되어 용기벽에 달라 붙는 것을 방지할 수 있었다. 이와 같이 60 min 동안 분쇄한 Si 분말을 합금화과정 및 밀링매체재료를 변화시켜 그림 5(b)와 같은 결과를 얻게 되었다.

그림 5(b)에서는 MA 120 min의 Ti와 Si의 혼합상의 X-ray 회절 강도의 커다란 변화없이 그대로 존재하였고, MA 240 min에서는 Ti와 Si의 혼합상 X-ray 회절 강도가 감소하며 약간의 α -TiSi₂ 상이 나타나기 시작함을 알 수 있다. MA 360 min 이상에서는 Ti와

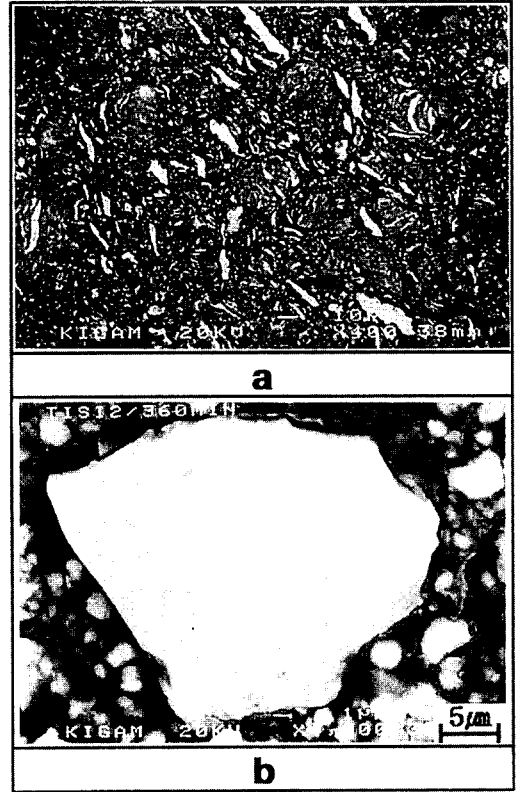


Fig. 6. SEM micrographs of cross-sectional Ti-66.7at.%Si powders mechanically alloyed for 360 min by means of steel vial and PSZ balls. (a) as-received Si powder, (b) 60 min-premilled Si powder and 48 h-jar milled powder mixture.

Si의 X-ray 회절선은 완전히 사라지고 한 개의 TiSi₂ 상 회절선을 제외한 모든 회절선들이 α -TiSi₂ 상으로 나타난 것으로 보아 완전한 상의 합성이 이루어진 것으로 판단된다.

그림 6은 분쇄하지 않은 Si 분말과 60 min 분쇄한 Si 분말을 이용하여 Ti-66.7at.%Si 조성의 혼합분말을 강의용기로 MA 360 min 합성한 분말단면을 보여주고 있다. 그림 6(a)는 Ti 분말과 분쇄하지 않은 Si 분말을 혼합하여 기계적 합금화한 분말을 나타내며 분말내에 Ti(밝은 상)와 Si가 균일하게 분포되지 않은 것을 알 수 있으나, 그림 6(b)는 Ti 분말과 60 min 분쇄한 Si 분말을 혼합하여 기계적 합금화한 분말을 나타내는 것으로 분말내에 균질한 조직을 보여 주고 있다. 이는 그림 5의 X-ray 분석 결과와 일치하고 있다. 기계적 합금화하기전 SPEX mill에서 60 min 동안 분

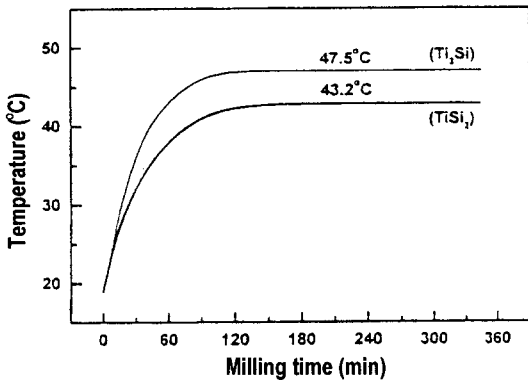


Fig. 7. *In situ* thermal analysis of Ti-25.0at.%Si and Ti-66.7at.%Si powders with respect to milling time.

쇄하여 미세한 입도를 가지는 Si 분말을 제조한 후 Ti-66.7at.%Si 조성의 혼합분말을 48시간 동안 jar mill에서 혼합 및 에너지를 부가시킨 균일한 조성의 혼합분말을 얻음으로써 강의 용기 및 PSZ 볼로 SPEX mill에서 기계적 합금화를 행한 결과 얻고자 하는 상의 완전한 합성을 얻을 수 있었다. 이와 같이 기계적합금화시 Si 분말의 입도, 분말의 혼합도 및 밀링매체재료가 각 조성의 화합물의 합성에 영향을 미치게 됨을 알 수 있었다.

그림 7은 기계적 합금화에 따른 Ti-25.0at.%Si 조성 과 Ti-66.7at.%Si 조성의 *in situ* 열분석을 행한 결과 이며, 열분석 결과 각각 MA 360 min까지 진행하여 보았지만 Ti-37.5at.%Si, Ti-44.4at.%Si 및 Ti-50.0at.%Si 조성의 결과⁸⁾와 같은 뚜렷한 발열 peak가 나타나 지 않았다. 용기표면의 최대온도는 각각 47.5°C와 43.2°C이상 상승하지 않았으며, 용기내의 기본적인 열에너지의 증가만이 감지되었다. 이는 기계적 합금화동안 혼합분말내에서 연소반응이 점화되기 위한 임계온도에 미치지 못 하였기 때문인 것으로 판단되며, 순간적인 발열반응에 의해 분말전체가 갑작스러운 상변화⁸⁾를 보이지 않는 것은 분말과 분말간에 열 전달이 용이하지 않았기 때문인 것으로 사료된다. 또한 Ti-25.0at.%Si와 Ti-66.7at.%Si 조성의 혼합분말을 MA한 결과 연소반응이 발생하지 않는 원인중 하나는 Ti₅Si₄(-81.0 kJ/mol.at.), Ti₅Si₃(-72.5 kJ/mol.at.)와 TiSi(-64.9 kJ/mol.at.)에 비하여 Ti₃Si(-53.0 kJ/mol.at.)와 TiSi₂(-44.8 kJ/mol.at.)의 반응 생성열이 상대적으로 낮기 때문인 것으로 생각된다.

한편, XRD 패턴을 보여주는 그림 2, 4, 5에서보는 바와 같이 미반응한 Ti와 Si 상의 회절 peak들이 MA 시간이 증가함에 따라 점진적으로 감소하고 Ti₃Si와 TiSi₂ 상의 회절 peak들이 서서히 증가하는 것으로 보아 Ti₃Si와 TiSi₂ 상의 화합물이 확산반응에 의해 서서히 생성되는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상으로 보아 이 두 조성의 실리사이드 화합물이 급속한 발열반응을 수반하는 SHS 반응에 의한 합성보다는 볼과 분말의 충돌로 인해 반응이 국부적으로 서서히 일어나는 고상상태의 확산반응(solid state diffusion)에 의하여 점진적으로 상형성이 이루어진 것으로 사료된다.

4. 결 론

Si 분말의 미세화, 밀링매체재료 및 밀링공정을 달리하여 Ti-25.0at.%Si 조성과 Ti-66.7at.%Si 조성을 가지는 혼합분말의 기계적 합금화에 의한 각 화합물의 합성과정에 관하여 조사·검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ti-25.0at.%Si 조성에서 분쇄하지 않은 Si 분말을 Ti 분말과 혼합한 후 고에너지 볼밀로 240 min 기계적합금화 하였을 때에 약간의 Ti₃Si를 제외하고는 거의 대부분 미반응한 Ti와 Si 혼합상으로 존재하였지만, 60 min 분쇄한 Si 분말을 Ti 분말과 혼합하여 180 min이상 기계적 합금화 하였을 때에는 Ti₃Si 및 Ti₅Si₃의 화합물을 합성할 수 있었으며 미반응한 Ti와 Si 혼합상이 관찰되지 않았다.

2. Ti-66.7at.%Si 조성에서 Ti 분말과 분쇄하지 않은 Si 분말을 혼합한 후 PSZ 용기와 강구를 사용하여 360 min 기계적 합금화하였을 경우에는 거의 대부분 미반응한 Ti와 Si 혼합상으로 존재한 반면, 강의 용기와 PSZ 볼로 360 min 기계적 합금화한 후 α-TiSi₂ 및 TiSi₂의 화합물을 합성할 수 있었지만 여전히 미반응한 Ti와 Si 혼합상이 존재하였다.

3. Ti-66.7at.%Si 조성에서 Ti 분말과 60 min 분쇄한 Si분말을 혼합하여 저에너지 볼 밀(jar mill)로 균일한 혼합분말을 제조한 후 강의 용기와 PSZ 볼을 사용한 고에너지 볼 밀에 의한 기계적합금화를 360 min이상 행한 결과, α-TiSi₂ 및 TiSi₂의 화합물을 합성할 수 있었으며 미반응한 Ti와 Si 혼합상은 관찰되지 않았다.

4. Ti-25.0at.%Si 조성과 Ti-66.7at.%Si 조성을 가지는 혼합분말의 기계적 합금화과정에서 X-ray 회절분석 및 *in situ* 열분석을 행한 결과, 두 조성의 실리사이드 화합물들은 급속한 발열반응을 수반하는 SHS 반응에 의해 합성되었다기 보다는 반응이 서서히 일어나는 고상상태의 확산반응에 의해 합성된 것임을 알 수 있었다.

5. 기계적 합금화과정에서 Si 분말의 입도, Ti와 Si분말의 혼합도 및 밀링매체재료 등이 Ti_3Si , $\alpha-TiSi_2$ 및 $TiSi_2$ 의 화합물들의 합성유무 및 정도에 중요한 영향을 미치게 됨을 알 수 있었다.

Trans. JIM, **36** (1995) 797.

2. A. K. Vasudevan and J. J. Petrovic: Mater. Sci. Eng., **A155** (1992) 1.
3. I. J. Shon: Metals and Materials, **3** (1997) 199.
4. Y. M. Kim: J. Korea Inst. Met. and Mater., **35** (1997) 1058.
5. R. B. Schwarz, S. R. Srinivasan, J. J. Petrovic and C. J. Maggiore: Mater. Sci. Eng., **A155** (1992) 75.
6. R. Watanabe, H. Hashimoto, G. G. Lee: Mater. Trans. JIM, **36** (1995) 102.
7. R. Rosenkranz, G. Frommeyer, W. Smarsly: Mater. Sci. Eng., **A152** (1992) 288.
8. C. S. Byun, S. H. Lee, D. K. Kim and J. H. Lee: J. Korean Powder Metall. Inst., **5** (1998) 250.

참 고 문 헌

1. M. Naka, T. Matsui, M. Maeda and H. Mori: Mater.