

## 기계적 합금화에 의한 Ti-37.5at%Si 분말의 합성 및 소결 특성

이상호 · 변창섭 · 김동관  
한밭대학교 재료공학전공

### The Synthesis of Ti-37.5at%Si Powders by MA and Their Sintering Characteristics

Sang Hou Lee, Chang Sop Byun and Dong Kwan Kim

Department of Materials Science & Engineering Hanbat National University, Taejon 305-719

(Received 12 July 2001, in Accepted form 13 August 2001)

**Abstract** Ti-37.5at%Si elemental powder mixtures were mechanically alloyed by a high-energy ball mill, followed by CIP (cold isostatic pressing) and HIP (hot isostatic pressing) for different processing conditions. Only elemental phases (Ti and Si) were observed for the 5 min mechanically alloyed (MA 5 min) powder, but only  $Ti_5Si_3$  phase was observed for the 30 min mechanically alloyed (MA 30 min) powder.  $Ti_5Si_3$  phase was observed for the HIPed compact of MA 5 min and 30 min powders at 150 and 190 MPa for 3 hr at 1000°C. For the HIPed compacts, the highest sintered density was obtained to be 99.5% of theoretical density by a HIP step at 1350°C at 190 MPa for 3 hr. The hardness values of the HIPed  $Ti_5Si_3$  compacts at 1350°C at 150/190 MPa for 3 hr were higher than HRC 76. The densification and mechanical property of HIPed  $Ti_5Si_3$  compacts was found to depend on more HIP temperature than HIP pressure.

**Keywords:** mechanical alloying,  $Ti_5Si_3$ , HIP(hot isostatic pressing)

## 1. 서 론

금속 실리사이드 화합물들(metal silicides)은 차세대 구조용 재료로서 요구되는 고온 강도, creep 저항, 파괴인성 등의 기계적 특성과 내 산화성 및 경량화 등의 특성을 만족시킬 수 있는 재료로서 주목받고 있다.<sup>1-4)</sup> 그러나 다른 금속간 화합물(intermetallic compounds)과 같이 저온에서 낮은 파괴인성과 가공의 어려움이 있어 기존 제조 방법<sup>1,5)</sup>으로는 생산성이 낮고, 기계적 성질들이 좋지 않아 이런 화합물의 분말을 얻기 위한 새로운 제조방법의 하나로 기계적 합금화(MA, mechanical alloying)<sup>6,7)</sup>를 이용하였다.

본 실험에서는 Ti silicide 화합물 중 가장 높은 융점(2130°C)을 가지고, 큰 음의 값의 생성열(-72.5 kJ/mol at.)을 가지며, 밀도가 4.356 g/cm<sup>3</sup>인 육방정의  $Ti_5Si_3$  화합물<sup>8,9)</sup>조성비의 원소분말을 사용하였다. Ti-

37.5 at%Si조성의 혼합분말을 기계적 합금화함으로써 MA 시간에 따라 제조된 분말 중에서  $Ti_5Si_3$  화합물이 합성되지 않은 분말과 자전고온합성(SHS, self-propagating high temperature synthesis)반응에 의해 합성된 분말을 in situ 열분석,<sup>10,11)</sup> X-선 회절분석과 시차열분석(DTA, differential thermal analysis)을 이용하여 선택하였다. 온도와 압력을 변수로 하여 두 가지 분말을 열간 등압 성형(HIP, hot isostatic pressing)한 후, 최적의 HIP 조건을 찾고자 두 가지 분말의 소결체의 밀도, 미세구조 및 경도 등을 조사하여 비교·평가하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 기계적 합금화하기 위하여 평균입도가 72.1 μm인 불규칙한 Ti분말, 평균 입도가 19.0 μm인

각상립의 Si 분말을 사용하였다.

Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 화합물의 조성비에 따라 Ti-37.5at%Si로 평량하여 MA 5 min(SHS 반응 전)과 MA 30 min(반응 후)동안 기계적 합금화를 행하였고, *in situ* 열분석을 행하였다. 각각 제조된 분말의 DTA 실험과 X선 회절분석을 행하였다.

이와 같이 제조된 분말을 성형체를 만들기 위해 직경이 13 mm인 pellet die를 이용하여 1차로 성형을 하였으며, 이때 상·하압프레스의 가해진 압력은 220 MPa이었고, 450×10<sup>-3</sup> torr의 진공 상태를 유지하여 degasing을 행하였다. 그리고 성형체의 밀도를 높이기 위해 냉간 등압 성형(CIP, cold isostatic pressing)를 이용하여 360 MPa 압력 하에서 2차 성형을 하였다. 치밀화된 소결체를 얻기 위하여 고온에서 고압의 가스를 이용하는 등방 가압 소결 방식인 HIP를 이용하였다. 이때 사용된 밀폐용기로 SUS 304 stainless steel can을 사용하였으며, can내부의 압력 매개체는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하였고, 시료와의 이형제로는 고온용 Boron nitride spray로 건성피막을 형성하였다. 이때 can 내부는 450×10<sup>-3</sup> torr의 vacuum 상태를 유지하여 degasing하면서 밀봉하여 can을 제작하였다. HIP 조건은 다음과 같이 설정하였다. 150과 190 MPa 압력 하에서 1000, 1200 및 1350°C로 2 시간동안 각각 HIP 처리하였다. 이때 압력매개체는 고순도의 Ar 가스를 사용하였다.

이와 같이 제조된 소결체의 치밀화 정도를 확인하기 위하여 소결밀도를 측정하고, 소결체의 합성유무를 알아보기 위하여 X선 회절분석, 소결체의 내부기공 등을 관찰하기 위하여 미세 조직관찰, 기계적인 성질을 알기 위하여 경도 시험 등을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Ti-37.5at%Si 분말의 제조 및 성형

기계적 합금화에 의해 제조된 Ti-37.5at%Si 분말의 성형체를 소결하기 앞서 SHS반응 전과 반응 후의 분말을 선택하기 위해 기계적 합금화 시간에 따라 제조된 분말의 X선 회절분석 결과를 Fig. 1에 보여주고 있다. MA 5 min 이하에서는 Ti와 Si의 원소, 미반응한 혼합상들이 관찰되었으나, MA 8 min 이상에서는 SHS 반응에 의해 합성된 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>상으로 완전한 합성이 이루어진 것을 보이고 있다. 또한 MA 60

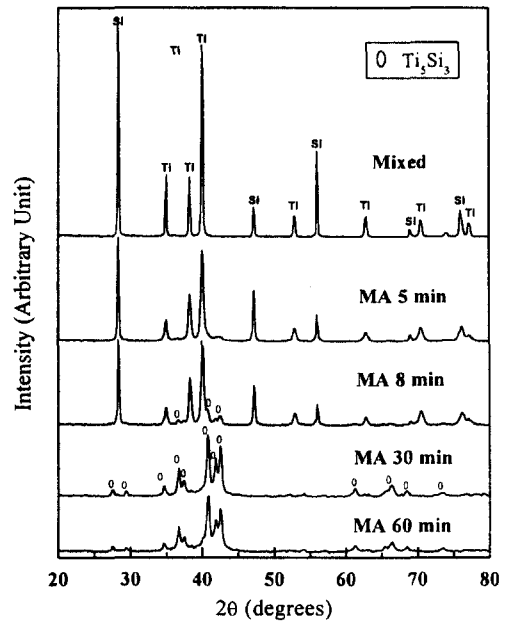


Fig. 1. XRD patterns of Ti-37.5at%Si powders mechanically alloyed at various MA times.

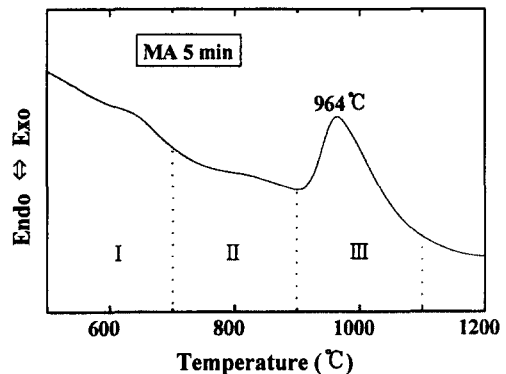


Fig. 2. DTA of Ti-37.5at%Si powders mechanically alloyed 5 min.

min에서는 화합물상의 회절강도가 약간 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과에 따라, SHS 반응 전(MA 5 min)과 후(MA 30 min)의 밀링 조건에서 분말을 제조하였다.

Fig. 2는 MA 5 min 분말의 열적인 상변화과정을 관찰하기 위하여 DTA분석을 행한 것으로, 964.5°C에서 발열반응의 최대 peak를 보였다. 그림에 나타난 I, II 및 III 구간들에서 MA 과정에서 상변화 과정

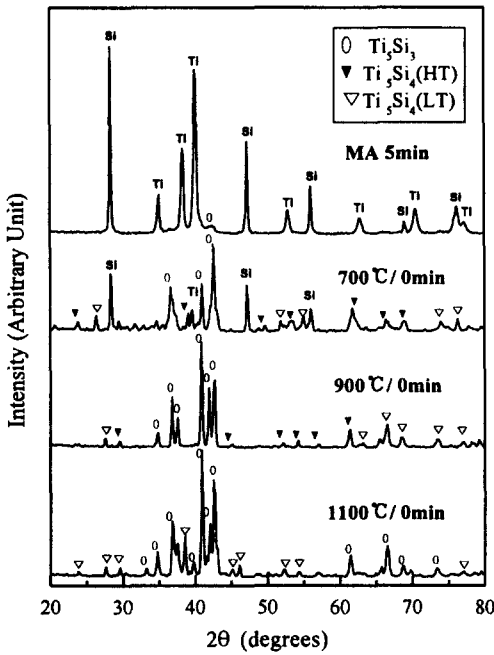


Fig. 3. XRD patterns of the annealed Ti-37.5at%Si powders at different temperatures after mechanical alloying for 5 min.

을 관찰하기 위하여 각 온도구간에서 진공 열처리한 분말의 X선 회절분석 결과를 Figs. 3에 나타내었다.

DTA 결과에 따라 Ti-37.5at%Si 조성의 MA 5 min 분말을 진공 열처리한 후의 X선 회절분석 결과(Fig. 3), 700°C/0 min에서 미 반응한 Ti와 Si상, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>상 그리고 Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>의 고온상과 저온상이 동시에 나타났고, 900°C/0 min에서는 미 반응된 혼합상의 회절선들은 완전히 사라지고 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>상 외에 Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>의 고온상과 저온상이 관찰되었다. 또한 1100°C/0 min의 경우에는 대부분은 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>상이 관찰되었으며, Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>의 고온상은 사라지고 일부의 저온상이 존재하는 것을 알 수 있었다.

이와 같이 혼합상태의 분말을 열처리한 경우에 구간에서의 상 변화과정은 MA 5 min 분말을 열처리한 결과 I = Ti + Si + Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>(HT, LT) + Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, II = Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>(HT, LT) + Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, III = Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>(LT) + Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>로 나타낼 수 있으므로, MA에 의해 기계적인 에너지를 부여함으로써 화합물의 합성완료 온도를 낮출 수 있었다. 이상과 같은 분말들의 특성에 따라서 HIP 처리시 소결 온도는 1000(1273K), 1200(1473K), 1350°C

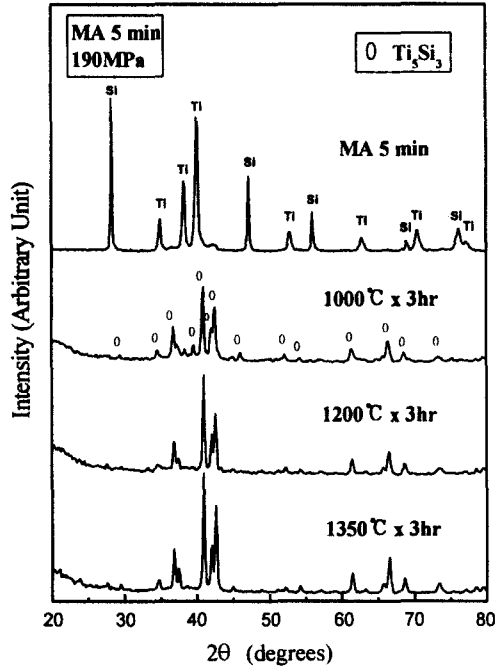


Fig. 4. XRD patterns of the as-5 min MAed Ti-37.5at%Si powder and the hot isostatically pressed compacts at 190 MPa for 3 hr at different temperatures.

(1623K)이며, 이 때의 각 homologous temperature ( $T/T_m$ )는 0.53, 0.61, 0.68이고 소결 시간은 3시간으로 하였다.

Ti-37.5at%Si조성의 분말을 상·하압프레스와 CIP를 이용하여 성형체를 제조한 후, 각 성형체의 소결전의 밀도 측정된 결과 220 MPa로 상·하압프레스를 행한 후 362 MPa의 압력으로 CIP 처리한 결과, MA 5 min(반응 전)의 분말 성형체의 상대밀도는 67.0%에서 75.9%로 증가하였다. MA 30 min(반응 후)의 분말 성형체의 상대밀도는 61.8%에서 67.8%로 증가하였다. 이와 같이 MA 30 min의 분말보다 MA 5 min 분말 성형체의 상대밀도가 더 높게 나타났다. 이는 MA 30 min 분말의 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>상의 강도가 MA 5 min의 원소분말보다 더 크므로 MA 30 min 분말이 소성변형 되기 어렵기 때문이다.

### 3.2. 성형체의 소결

Fig. 4는 MA 5 min(반응 전)분말 (SHS 반응 전) 성형체를 190 MPa의 압력으로 각각 1000, 1200, 1350°C에서 3 hr동안 HIP 처리한 소결체의 X선 회

절 분석결과를 보여주고 있다. 1000°C/3 hr 처리했을 때, 모든 Ti와 Si 분말의 혼합상이 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상만으로 관찰되었고, 소결온도가 증가함에 따라 회절강도가 증가하는 것을 보여주고 있다. Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>상의 회절강도가 증가한 것은 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 소결체의 결정립이 성장하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 150 MPa 압력에서의 HIP 처리 경우에서도 이와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

MA 30 min(SHS 반응 후) 성형체를 Fig. 4와 같은 조건으로 제조한 소결체의 X선 회절분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. MA 30 min에서 제조된 분말의 X선 회절분석 결과에서 모든 혼합상이 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상만으로 합성되었듯이, HIP 처리 후의 경우에서도 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상이 외의 어떠한 상도 관찰되지 않았으며, 소결 온도가 증가됨에 따라 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>상의 회절강도만 증가되었다. 이와 같은 결과가 150 MPa 압력의 경우에도 190 MPa의 조건과 같은 것으로 보아, HIP 처리시 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>의 합성은 압력보다는 MA 시간과 HIP 온도에 의존한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 HIP 조건에 따른 각 분말의 소결 밀도를 나타내 것으로, 각 분말의 소결체에 대해서 HIP온도

가 증가함에 따라 소결 밀도가 완만하게 증가하는 것을 알 수 있다. 150 MPa의 압력에서 1200°C/3 hr과 1350°C/3 hr동안 HIP 처리한 결과, MA 5 min의 경우 소결체의 소결 밀도는 각각 98.7과 99.2%이었고, MA 30 min의 경우에는 각각 98.6과 99.3%이었다. 190 MPa의 압력에서 1200°C/3 hr과 1350°C/3 hr의 HIP처리한 결과, MA 5 min의 경우에는 소결 밀도는 각각 98.9와 99.1%이었고, MA 30 min의 경우에는 각각 99.1과 99.5%이었다.

이와 같이 HIP에 의한 MA 5 min과 MA 30 min 분말의 소결 밀도는 HIP 압력보다는 HIP 온도에 더 지배적인 영향을 받는 것을 알 수 있다. 위의 결과로부터 100%의 소결밀도를 얻으려면 분말 성형체의 밀도(HIP 전 밀도), HIP 시간, 온도를 증가시킴으로써, 확산 또는 고온압축변형에 의한 미세한 구형의 폐기공을 소멸시킬 수 있을 것이다.

그러나 진공 소결의 경우, SHS 반응이 일어나지 않은 MA 5 min 분말의 소결체는 미 반응한 원소들이 소결 과정에서 SHS 반응에 따른 휘발성증기의 방출 및 팽창에 의해 소결체 내부 및 외부의 균열 및 파손이 일어난 소결체 밖에 얻을 수 없었다. 반면에 SHS 반응이 일어난 MA 30 min 분말의 소결체

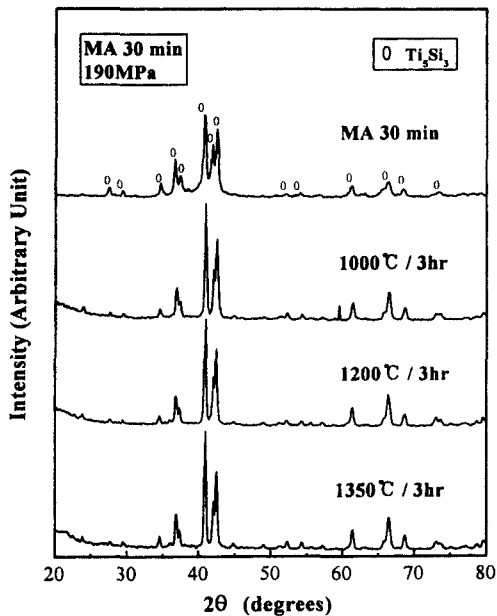


Fig. 5. XRD patterns of the as-30 min MAed Ti-37.5at%Si powder and hot the isostatically pressed compacts at 190 MPa for 3 hr at different temperatures.

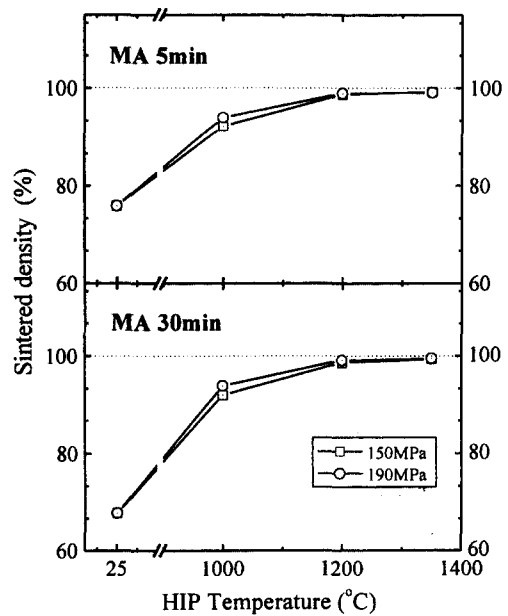


Fig. 6. Effect of HIP temperatures on the sintered density of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> HIPed compacts at different pressures.

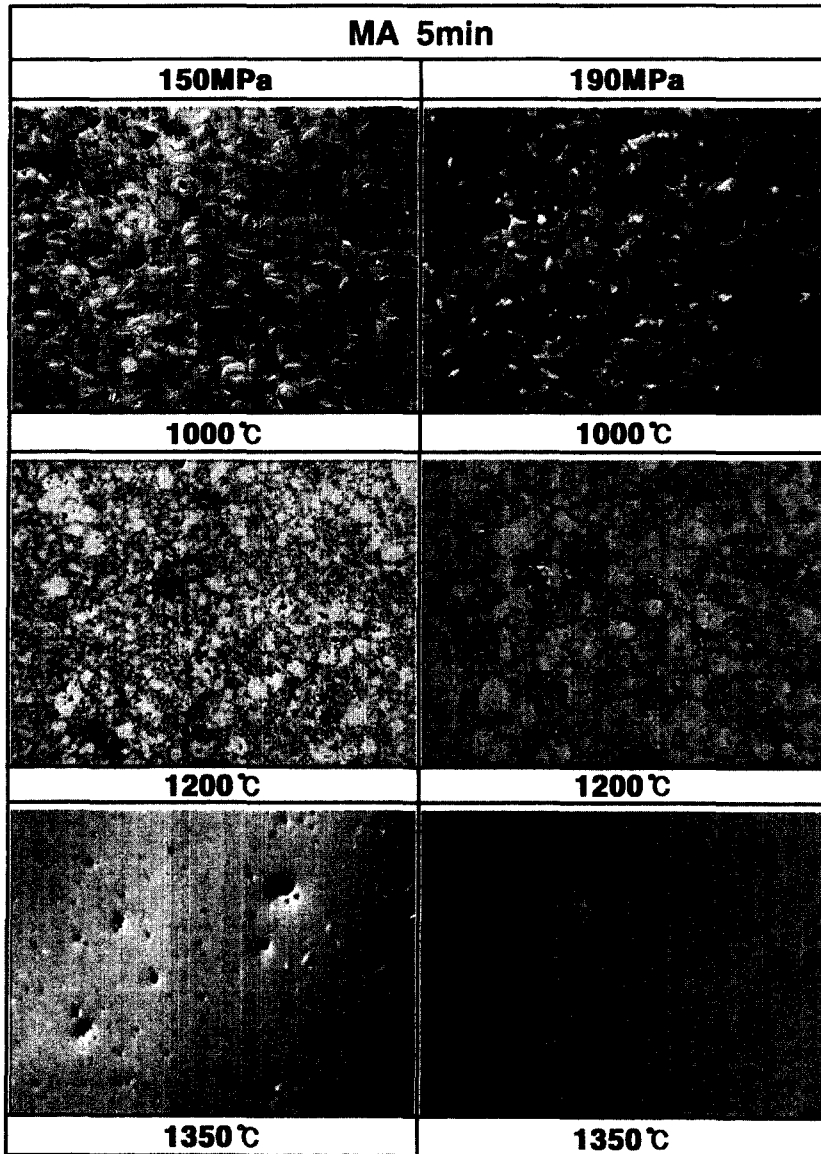


Fig. 7. Microstructures of the hot isostatically pressed  $Ti_5Si_3$  compacts. (a) 5 min MAed powder and (b) 30 min MAed powder.

는 비교적 위와 같은 현상을 보이지는 않았다. 그러나 MA 30 min분말의 최대 소결 밀도는 1350°C/3 hr 에서 78.6%로 소결 전 성형체의 상대 밀도(67.8%)에 비해 10.8% 밖에 증가하지 않았다.

이와 같이 진공 소결의 경우, 소결 밀도를 높이기 위해서는 SHS 반응이 일어난 분말을 사용하거나, 성형압력을 증가시켜 분말 성형체의 밀도를 높이는 것이 바람직하다. 더 높은 밀도의 소결체를 얻기 위한

소결 방법으로 소결 과정 중 온도와 압력을 함께 가해주는 vacuum hot pressing(진공 열간 가압) 또는 HIP와 같은 방법을 이용하면 밀도가 높고 우수한 소결체를 제조할 수 있을 것이다.

### 3.3 소결체의 미세 조직 관찰

MA 5 min과 MA 30 min 분말 성형체를 150과 190 MPa에서 각각 1000, 1200 및 1350°C에서 3 hr

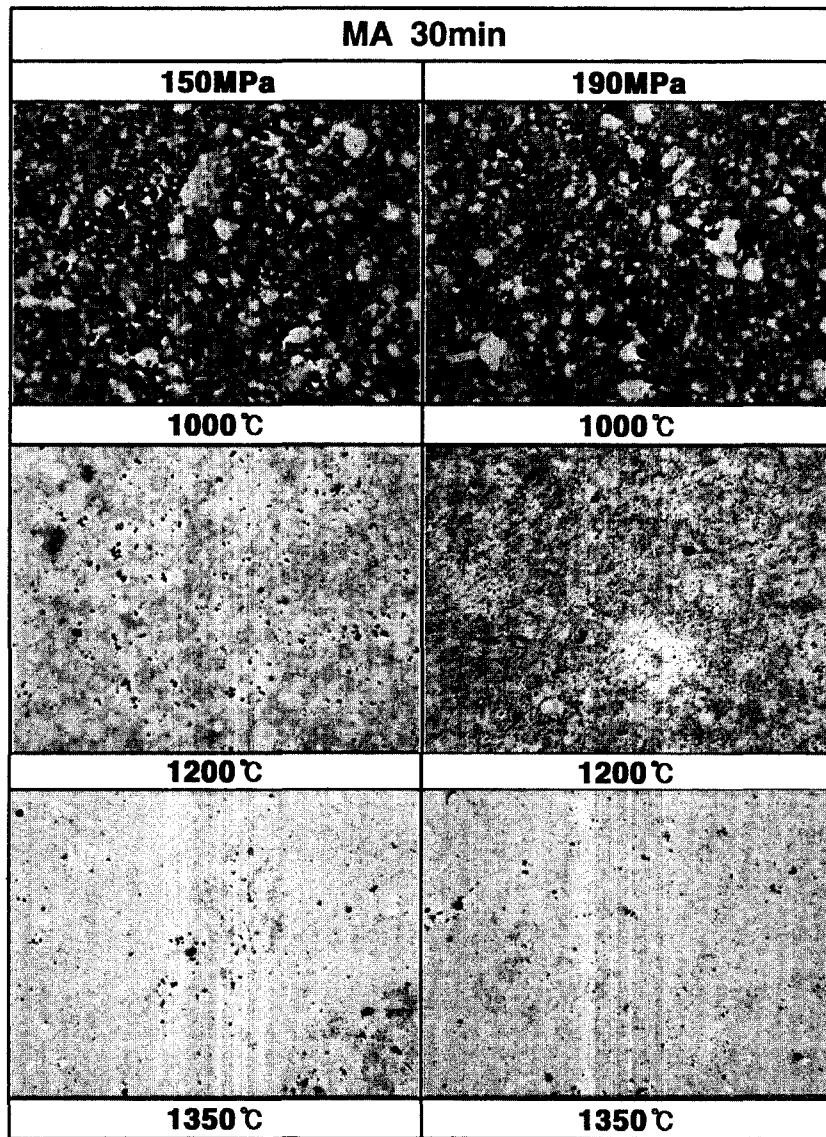


Fig. 7. Continued.

동안 HIP 처리한 소결체의 치밀화 정도를 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

MA 5 min 분말 성형체 (Fig. 7(a)에서 1000°C/3 hr 동안 HIP 처리한 결과 소결 온도가 낮아서 다량의 조대한 상호 연결된 개 기공들이 존재하였으며, HIP 온도가 증가함에 따라 치밀화가 진행되어 소결체 전체에 분포되어 있던 기공들이 감소하고, 미세한 구형의 폐 기공들(closed pores)만이 존재하고있다. 이때의 소결밀도는 99.1% 이상이었다.

MA 30 min 분말의 성형체(Fig. 7(b)에서는 1000°C/3 hr 동안 HIP 처리한 소결체의 경우 MA 5 min의 경우 보다 시료전체에 분포된 조대한 구형의 기공들이 감소한 것을 보여주고 있으며, HIP 온도가 증가됨에 조대한 기공들은 거의 소멸되고 미세한 구형의 폐 기공들의 수도 감소하는 모습을 보여주고 있다.

1350°C/3 hr에서의 소결 밀도는 99.5% 이상이었다. 또한 높은 압력(190 MPa)에서 기공의 크기가 더 작아지는 형상을 보여주고 있다. 이것은 동일한 온도에

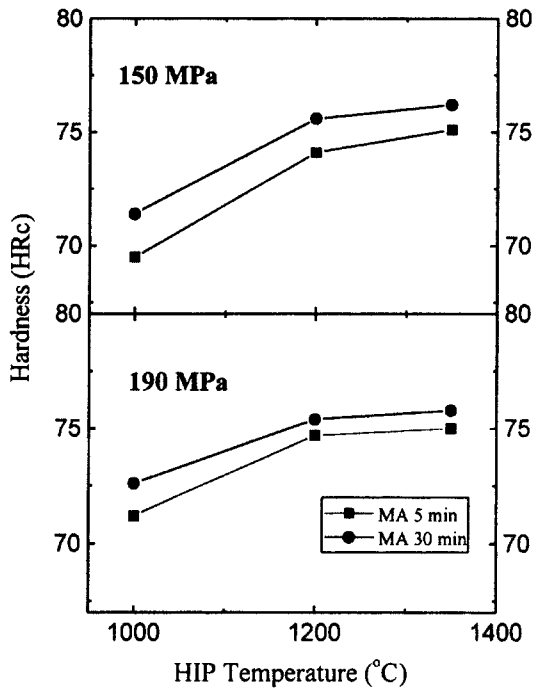


Fig. 8. Effect of HIPed temperatures and pressure on the hardness of  $Ti_5Si_3$  HIPed compacts.

서 더 높은 압력을 가할 때 분말 및 기공의 압축변형이 더 커지기 때문일 것이다.

3.4 소결체의 기계적 성질

기계적 합금화에 의해 제조된 Ti-37.5at%Si 분말 소결체의 경도에 미치는 소결 온도와 HIP 압력의 영향을 Fig. 8에 나타내었다. 소결 온도가 증가함에 따라 소결체의 경도가 증가하고, MA 30 min(반응 후) 분말 소결체의 경도가 MA 5 min(반응 전) 분말 소결체보다 더 높은 것을 보여주고 있다. 그러나 HIP 압력이 두 분말 소결체의 경도에 미치는 영향은 온도에 비해 그리 크지 않다는 것을 보여주고 있다. 이는 압력보다는 온도가 증가함에 따라 소결 밀도가 더 증가하기 때문이다. 또한 낮은 압력에서는 MA 5 min 소결체와 MA 30 min 소결체의 경도 차이가 더 크게 나타나는 것은 SHS 반응 전의 MA 5 min 분말이 온도가 증가함에 따라 발열 반응이 일어나서 온도상승 효과는 있지만 진공 소결에서 관찰한 바와 같이 소결 과정에서 SHS 반응에 따른 휘발성 증기의 방출 및 팽창에 의해 생긴 폐기공들을 낮은 압력

으로 압축 변형하여 소멸시키기 어렵기 때문일 것이다. 따라서 MA 5 min 소결체의 밀도가 낮아질 것이다. 반면에 높은 압력에서 두 소결체의 경도 차이가 작은 것은 이 폐기공들을 높은 압력으로 압축 변형할 수 있어 소멸시킬 수 있으므로 두 소결체의 밀도 차이가 크지 않기 때문일 것이다. 이와 같은 이유로 MA 30 min 분말의 소결 밀도가 MA 5 min 분말 소결 밀도보다 높기 때문에 동일 압력과 온도에서 MA 30 min 소결체의 경도가 MA 5 min 보다 더 높은 것으로 판단된다. 한편 HIP에 의한 소결체의 최대 경도 값은 HRC 약 76으로 고속도공구강(예, SKH 57의 경우 HRC 70이하)보다 높은 경도를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

기계적 합금화에 의한 SHS 반응 전과 후의 Ti-37.5at%Si 분말 성형체를 및 열간 등압 성형(HIP)한 후 각각 제조된 소결체의 X선 회절분석, 소결 밀도, 미세구조 및 경도 특성 등을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MA 5 min 분말에서는 Ti와 Si의 원소 혼합상이 관찰되었으나, MA 30 min 이상에서는 SHS 반응에 의해  $Ti_5Si_3$  상만이 합성됨을 알 수 있었다.
2. MA 과정 중 SHS 반응이 일어나지 않은 MA 5 min 분말을 HIP 처리한 결과, 1000°C/3 hr에서  $Ti_5Si_3$  상으로 합성됨을 알 수 있었다.
3. 기계적 합금화에 의해 제조된 SHS 반응 전과 후의 분말 성형체를 각각 HIP 처리한 결과, 190 MPa와 1350°C/3 hr에서 각각 99.2와 99.5%의 높은 소결 밀도를 얻을 수 있었으며, 이때 적은 수의 미세한 구형의 폐 기공들만이 관찰되었다.
4. 150 MPa과 190 MPa 압력으로 1350°C에서 3 hr 동안 HIP 처리한  $Ti_5Si_3$  소결체의 경우, HRC 75 이상의 높은 경도 값을 나타내었다.
5. Ti-37.5at%Si 분말 성형체의 HIP 처리결과, HIP 압력보다는 HIP 온도가 소결체의 치밀화 및 기계적 성질에 영향을 미치게 됨을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 1999학년도 한밭대학교 교내 학술연구

비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. A. K. Vasudvan and J. J. Petrovic, *Mater. Sci. Eng.*, **A155** (1992) 1
2. F. D. Gac and J. J. Petrovic, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **68** (1985) C-200
3. T. C. LU, A. G. Evans, R. J. Hecht and R. Mehrabian, *Acta Metall. Mater.*, **39** (1991) 1853
4. P. J. Mestcher and D. S. Schwartz, *JOM*, **41** (1989) 52
5. Y. M. Kim, *J. Kor. Inst. Met. and Mater.*, **35(8)** (1997) 1058
6. J. S. Benjamin, *Trans. AIME*, **1** (1970) 2943
7. J. S. Benjamin, *Scientific Am.*, **234(5)** (1976) 40
8. R. W. Mann and L. A. Clevenger, *Properties of Metal Silicides*, eds. K. Maex and M. Van Rossum, INSPEC, London, United Kingdom (1995) 55
9. R. Pretorius, *Thin Solid Films*, **290** (1996) 477
10. C. S. Byun, D. K. Kim and J. H. Lee, *J of the Kor. Inst. of Met. and Mater.* **37(5)** (1999) 562
11. C. S. Byun, D. K. Kim, W. H. Lee, B. J. Bae and J. H. Lee, *Scripta Mater.*, **44** (2001) 97