

Ti 및 Si 혼합 분말의 전기방전소결에 의한 Titanium Silicide의 합성 연구

천연옥 · 오낙현 · 김영훈 · 변창섭^a · 이상호^a · 이원희*
세종대학교 신소재공학과, ^a한밭대학교 신소재공학과

Synthesis of Titanium Silicide by Electro-Discharge-Sintering of Ti and Si Powder Mixture

Y. W. Cheon, N. H. Oh, Y. H. Kim, C. S. Byun^a, S. H. Lee^a and W. H. Lee*

Department of Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

^aDepartment of Materials Engineering, Hanbat University, Taejon 136-702, Korea

(Received October 31, 2005; Accepted December 13, 2005)

Abstract The synthesis and consolidation of titanium silicide by electro-discharge-sintering has been investigated. As-received Ti powder was in flaky shape and the mean particle size was 45.0 μm , whereas the mean particle size of the pre-milled Si powder with angular shape was 8.0 μm . Single pulse of 2.5 to 5.0 kJ/0.34 g elemental Ti and pre-milled Si powder mixture, with the composition of Ti-37.5 at.% Si was applied using 300 μF capacitor. The solid with Ti_3Si_3 phase has been successfully fabricated by the discharge with the input energy more than 2.5 kJ in less than 129 μsec . Hv values were found to be higher than 1000 kgf/mm². The formation of Ti_3Si_3 occurred through a fast solid state diffusion reaction.

Key words : Titanium silicide, Intermetallics, Electro discharge, Micro hardness

1. 서 론

고도로 발달되는 산업사회로 가면서 거의 모든 구조용 재료는 고강도에 경량화를 지향하고 있다. 이러한 소재로 주목 받고 있는 것이 금속간 화합물이며, 최근에는 Ni_3Al 및 Ti_3Al 과 같은 경량성을 겸비한 aluminide 계 금속간 화합물들이 사용하게 온도가 약 1100°C인 Ni기 초합금(superalloy)의 대체 재료로서의 사용 가능성에 관한 연구가 연구되고 있다¹⁾. 그러나 aluminide계 금속간 화합물은 650°C 이상의 온도에서 내산화성이 악화되어 표면처리를 해야 하는 문제점을 가지고 있으며, 특히 상온에서의 취성과 1200°C 이상의 온도에서 강도가 급격히 저하되는 단점을 가지고 있다^{1,2)}.

따라서 1200°C 이상에서도 사용할 수 있는 고온 구조용 재료의 연구가 시급하며, 현재 이를 만족시킬

수 있는 재료로서 Si기 세라믹 재료들이 주목을 받고 있다³⁻¹⁰⁾. 금속 실리사이드 화합물들은 차세대 구조용 재료로서 요구되는 고온 강도, creep 저항, 파괴인성 등의 기계적 특성과 내산화성 및 경량화 등의 특성을 만족시킬 수 있으며 열적화학적으로 매우 안정한 것으로 보고되고 있다¹¹⁻¹⁷⁾. 그 중에 Ti-37.5at.%Si의 조성으로 이루어진 Ti_3Si_3 는 융점이 2130°C이고 4.32 g/cm³의 비교적 낮은 밀도를 가지고 있으며 저비중의 고온강도용 재료로서 현재 많은 주목을 받고 있는 재료다¹⁸⁻²⁰⁾.

금속 실리사이드 화합물을 제조하기 위한 방법에는 기계적합금화(mechanical alloying)와 자전고온합성법(SHS: self-propagating high-temperature synthesis)등이 있다²¹⁻²⁴⁾. 자전고온합성 방법은 텅스텐 필라멘트나 칸탈와이어 등과 같은 발열체에 의해 국소적 가열로 점화가 시작되면 이때 발생하는 열이 다음의 혼합 분

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-3408-3779; E-mail : whlee@sejong.ac.kr]

말층으로 전파되어 연쇄적인 점화반응이 일어남으로써 성형체를 얻을 수 있다. 그러나 자전고온합성법으로 얻은 성형체는 기공이 많이 함유되어있어 사용범위가 크게 제한되고 있다. 또한 기계적 합금화된 분말을 이용하여 성형체를 제조함에 있어 추가적인 고온소결공정은 불가피하다.

이에 본 연구에서는 기계적 합금화와 고온소결 공정을 생략할 수 있는 전기방전소결(EDS: electro-discharging-sintering) 장비를 이용하여 Ti과 Si의 혼합분말로부터 단일공정에 의해 Ti_3Si_3 소결체를 제조하였고 공정조건인 input energy 변화에 따른 성형체의 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 원료분말인 Ti과 Si은 일본 고순도화학 연구소의 순도 99.9% 이상으로써 평균입도가 $45\ \mu\text{m}$ 인 분말을 사용하였다. Si 분말의 입도를 변화시키기 위하여 고 에너지 불밀을 이용하여 60분간 예비밀링을 실시하였고 분쇄된 Si 분말을 Ti-37.5 at.%Si의 조성비로 Ti분말과 혼합하여 볼과 분말의 중량비를 5:1로 설정한 후 10시간 동안 밀링하여 혼합 분말을 제조하였다. 제조된 0.34 g의 혼합분말을 내경이 4 mm인 석영관에 장입하고 5분간 vibrator를 이용하여 분말과 분말이 잘 충전되도록 하였다. 전기방전시 발생하는 열을 빠른 시간 내에 제거하기 위해 구리관을 석영 몰드 주위에 장착하였으며 전극봉

은 자동로딩 장치에 의해 10 kg의 하중을 가하여 분말 위쪽에 연결시켰다. 방전이 이루어지는 챔버내를 2×10^{-3} torr 정도의 진공으로 유지시킨 후 고정된 300 μF 의 capacitor와 2.5, 3.0, 5.0 kJ의 input energy를 이용하여 전기방전을 실시하였다. 방전시 분말을 통과한 전압과 전류는 각각 high voltage probe와 high current probe를 사용하여 실시간 측정하였다. 그림 1은 본 실험에서 사용된 전기방전소결(EDS)장비의 개략도를 보여주고 있다.

3가지의 서로 다른 전기방전조건에 의해 제조된 시편을 마운팅한 후 연마하여 단면을 SEM(scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰하였고 x-선 회절분석을 실시하였다. 아울러 제조된 시편의 단면에 대한 미세경도를 측정하여 전기방전조건에 따른 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 분쇄된 Si 원료분말의 형상과 60분간 예비밀링한 Si 분말의 SEM 사진으로써 분쇄 전에는 평균입도가 $45\ \mu\text{m}$ 인 각진 형태의 입자들이 관찰되었고 예비분쇄한 Si 입자들은 평균입도가 $8\ \mu\text{m}$ 인 미세화된 구형의 형상을 보여주고 있다. 그림 3(a)는 Ti 원료분말의 SEM사진으로써 평균입도가 $45\ \mu\text{m}$ 인 각진 형태를 나타내고 있다. 그림 3(b)는 Ti 원료분말과 예비밀링한 Si 분말을 Ti-37.5at.%Si의 조성비로 혼합한 후 저에너지 불밀로 10 시간 밀링한 혼합분

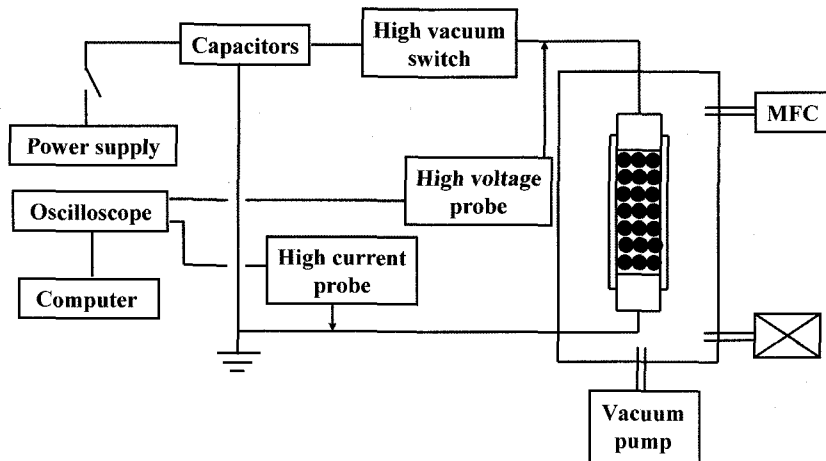


Fig. 1. Schematic diagram for the electro-discharge-sintering.

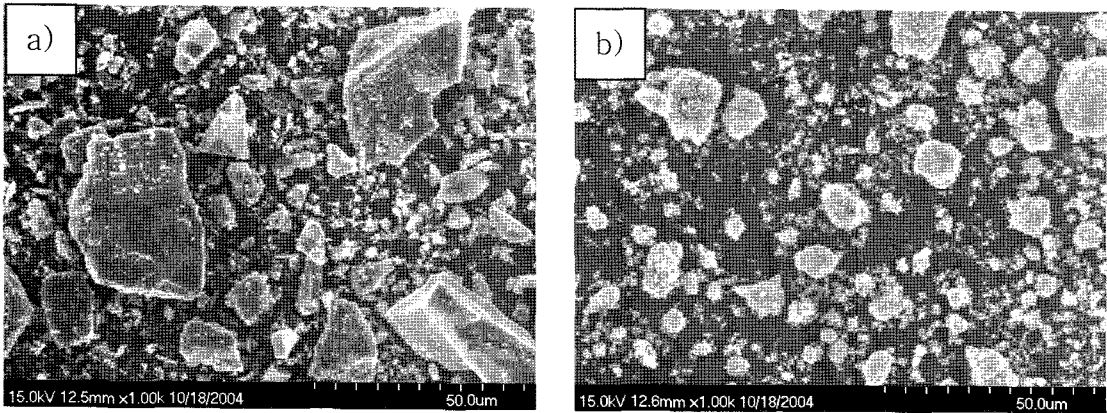


Fig. 2. SEM micrographs of (a) as-received Si and (b) 60 min pre-milled Si powders.

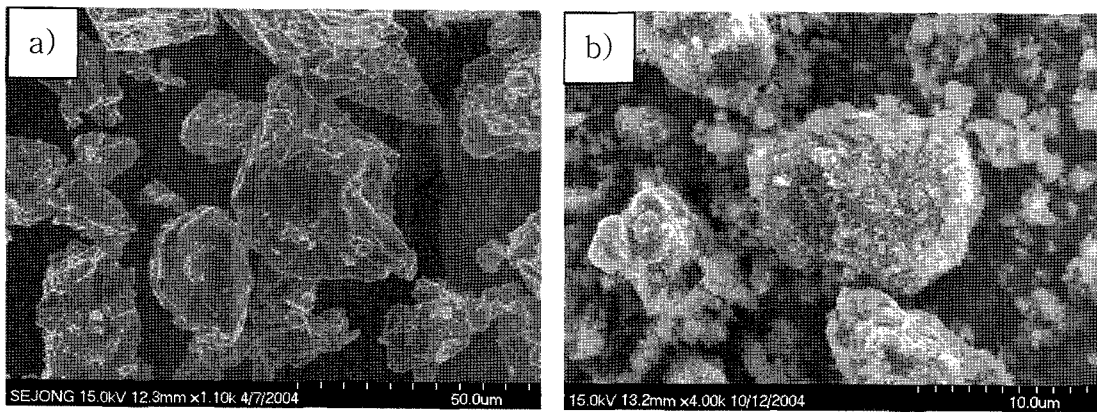


Fig. 3. SEM micrographs of (a) as-received Ti powder and (b) 10 hour milled Ti and Si powder mixture.

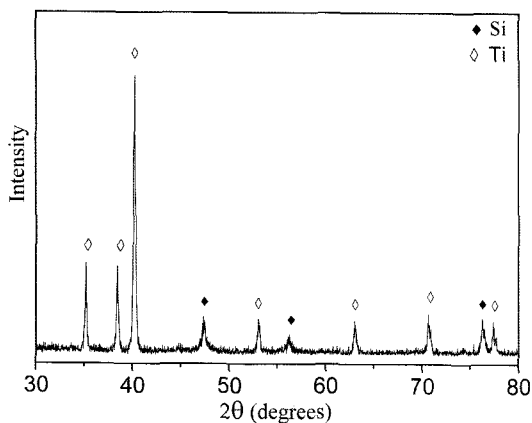


Fig. 4. XRD patterns for 10 hours milled Ti and Si powder mixture.

말의 형상을 보여주고 있다. 입도가 작아진 Si 분말들이 Ti 분말에 엉겨 붙어있는 형상을 관찰할 수 있

었으며 아울러 Si 분말들이 서로 엉겨 붙어 있는 형상도 관찰할 수 있었다. 혼합분말의 입도는 12~30 μm 로 나타났으며 평균입도가 감소한 것을 알 수 있었으나 분포폭이 비교적 넓은 것을 확인할 수 있었다. 이는 Si 분말들이 서로 엉겨 붙어 일정한 입도값을 얻지 못했기 때문으로 사료된다.

그림 4는 Ti-37.5at.%Si 혼합분말의 x-선 회절패턴을 보여주고 있으며 순수한 Ti과 Si의 회절패턴만이 서로 혼합되어 나타난 것을 알 수 있다. 이는 혼합분말을 제조하기 위해 사용된 10시간의 저에너지 볼밀링은 원료분말들간의 합성에 전혀 영향을 미치지 않았음을 보여주고 있다.

고정된 300 μF 의 capacitance와 3가지의 input energy(2.5, 3.0, 5.0 kJ)를 이용하여 혼합분말에 대한 전기방전소결을 실시하였다. 2.5 kJ 미만의 input energy를 사용하여 혼합분말을 전기방전 소결시킨 경

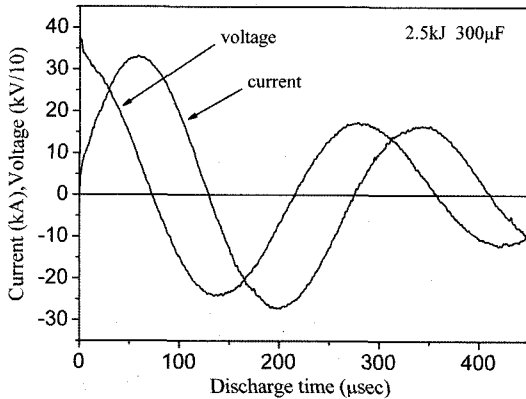


Fig. 5. Typical discharge curve measured current and voltage on oscilloscope (discharge condition: 300 μ F, 2.5 kJ).

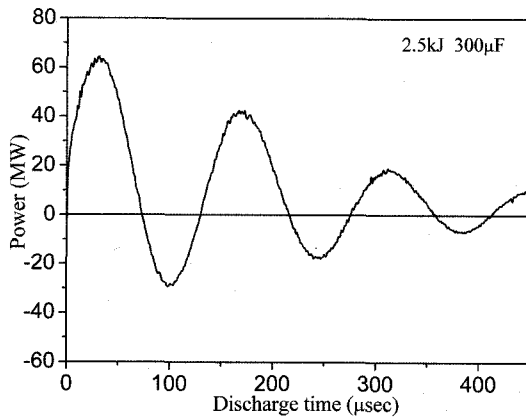


Fig. 6. Typical power curve versus discharge time (discharge condition: 300 μ F, 2.5 kJ).

우 혼합분말들간의 소결은 원활히 이루어지지 않았으며 상변화 없는 순수 혼합분말 상태로 존재하였다. 이를 통해 분말의 합성을 위해서는 최소한의 input energy가 필요함을 알 수 있었고, 그 최소 에너지는 2.5 kJ이었다. 예비실험을 바탕으로 최소의 input energy를 2.5 kJ로 설정하고 단계적으로 input energy를 증가시켜 전기방전소결을 실시하였다.

그림 5는 시간에 따른 전압과 전류의 방전곡선으로써 300 μ F의 capacitance (C)와 2.5 kJ의 input energy (E)를 사용하여 혼합분말을 전기방전시켰을 때 얻은 그래프이다. Input voltage(V)는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$E = CV^2/2 \quad (1)$$

그림 5에서 peak current는 약 33.6 kA이고 peak

Table 1. Typical peak voltage, peak current and discharge time for the discharge under various conditions

Capacitance (μ F)	300		
Input Energy (kJ)	2.5	3.0	5.0
Peak voltage (kV)	3.8	4.1	5.2
Peak current (kA)	33.6	36.8	48.8
Discharge time (μ sec)	129.4	129.7	129.4

voltage는 3.8 kV 임을 알 수 있다. 전기방전 조건에 따른 peak current 및 peak voltage는 각각 33.6~48.8 kA와 3.8~5.2 kV로 나타났고 input energy의 크기에 비례하였다. 방전시간에 따른 power(watt) 곡선을 다음 식으로부터 얻어 그림 6에 나타냈으며 power curve의 첫 번째 cycle을 기준으로 방전시간을 산출하였다.

$$P(\text{watt}) = \text{current}(\text{A}) \times \text{voltage}(\text{V}) = I^2R(\text{J/sec}) \quad (2)$$

표 1은 input energy에 따른 peak voltage, peak current, discharge time을 나타내고 있다.

그림 7(a)는 30분간 고에너지 볼밀링에 의해 얻은 Ti_3Si_3 분말을 3 톤의 하중으로 냉간성형 후 1200 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 소결한 성형체의 단면 사진을 보여주고 있다. Ti_3Si_3 분말들이 서로 용융되어 합체된 모습이 관찰되었으며 다공성의 형상을 보여주고 있다. 그림 7(b), 7(c), 7(d)는 각각 다른 input energy에서 혼합분말을 전기방전에 의해 소결시킨 성형체 단면의 SEM사진들이다. 전기방전에 의해 혼합분말이 용융되어 화합물로 합성된 기공이 없는 solid core의 단면조직을 볼 수 있으며 적은 양의 input energy를 사용한 경우 부분적으로 용융되지 않은 혼합분말들도 관찰되었다. 이는 전기방전 전 혼합분말들의 불균일한 충전에 의해 전기에너지가 충분히 전달되지 않은 것으로 사료되며 input energy 증가에 따라 용융되지 않은 혼합분말의 양은 크게 줄어든 것을 알 수 있다. EDS 분석결과 전기방전소결에 얻은 성형체의 주요 원소는 Ti, Si, C으로써 조성은 각각 75.05, 19.2, 5.75 wt.%의 범위로 나타났다.

그림 8은 서로 다른 input energy에서 전기방전소결한 시편들의 x-선 회절패턴을 보여주고 있으며 모든 시편들은 전형적인 Ti_3Si_3 상에 해당하는 peak들을 가지고 있으며 원료분말인 Ti과 Si에 해당되는 peak들도 관찰되었다. 이는 그림 7에서 확인한 바와

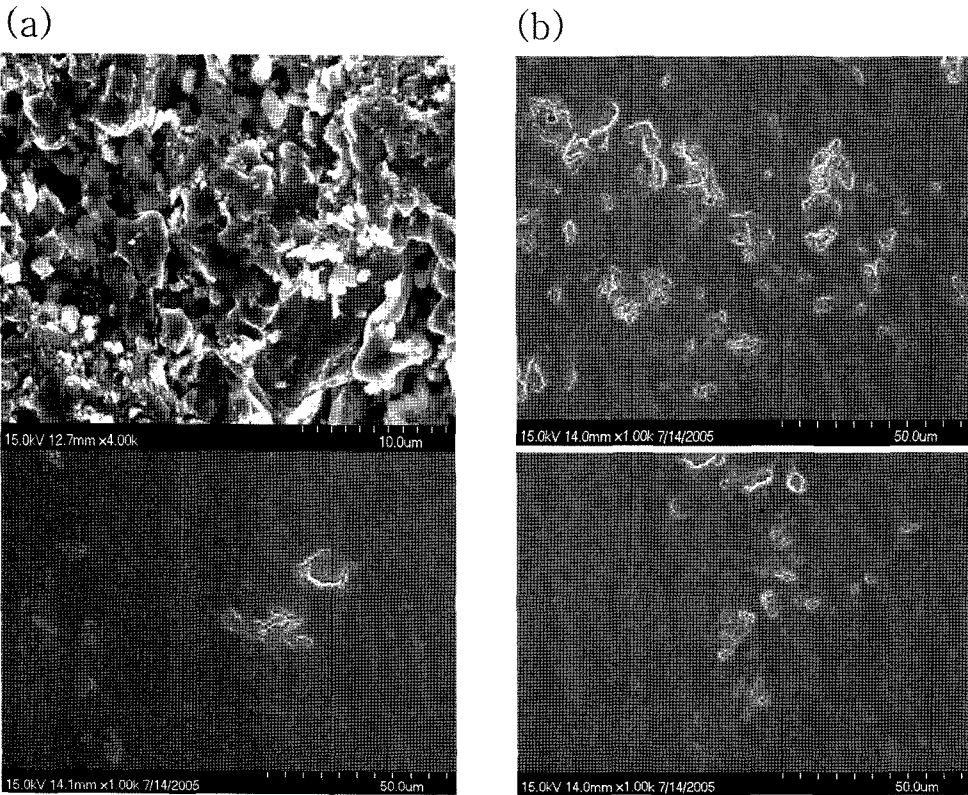


Fig. 7. SEM micrographs of (a) sintered Ti_5Si_3 powder compact at $1200^{\circ}C$ for 2 hours and electro-discharge-sintered compacts with (b) 2.5, (c) 3.0, and (d) 5.0 kJ input energies using Ti and Si powder mixture.

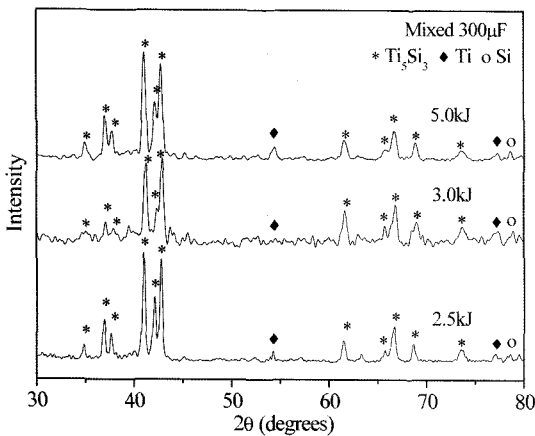


Fig. 8. XRD patterns for electro-discharge-sintered compacts with 2.5, 3.0, 5.0 kJ input energies.

같이 혼합분말을 전기방전에 의해 1초 내에 화합물로 거의 용융시켜 Ti_5Si_3 소결체를 얻을 수 있음을 확인 할 수 있었다.

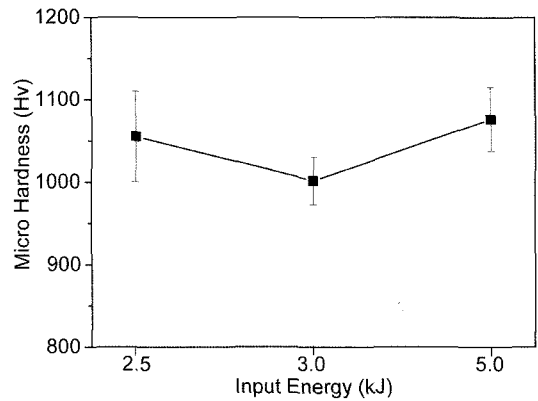


Fig. 9. MicroVickers hardnesses of electro-discharge-sintered compacts with 2.5, 3.0, 5.0 kJ input energies.

그림 9는 전기방전소결된 소결체 단면의 경도값을 나타낸 것으로 평균적으로 Ti_5Si_3 의 경도값을 상회하는 결과를 보여주고 있다.

4. 결 론

Ti₅Si₃의 조성비(Ti-37.5at.%Si)를 갖는 Ti와 Si의 원료분말을 10시간의 저에너지 밀링을 거쳐 혼합 후 0.34 g의 혼합분말을 300 μF의 capacitor에 2.5, 3.0, 5.0 kJ의 input energy를 충전 및 방전시켜 Ti₅Si₃ 소결체를 제조하였다. 혼합분말의 전기방전소결시 요구되는 최소 input energy는 2.5 kJ이었으며 소결체의 단면 사진으로부터 solid core의 용융된 화합물 조직을 관찰할 수 있었다. 또한 Ti₅Si₃의 경도값에 해당하는 Hv 1000 이상의 높은 경도값을 얻을 수 있었으며 이는 전기방전에 의해 혼합분말을 소결할 경우 Ti₅Si₃ 소결체를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 공정시간이 129 μsec 이내에 이루어짐으로써 장시간 소요되는 기계적 합금화 및 고온소결 과정을 생략할 수 있는 고효율 공정법임을 시사하고 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 선도연구자 지원사업 (KRF 2003-041-D00315)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. W. Jo, G. W. Lee, J. T. Moon and Y. S. Kim: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **33** (1995) 107.
2. A. K. Vasude and J. J. Petrovic: Mater. Sci. Eng., **A155** (1992) 1.
3. J. K. Tien, G. E. Vignoul and W. M. Kopp: Mater. Sci. Eng., **A143** (1991) 43.
4. M. Oehring and R. Bormann: Mater. Sci. Eng., **A134** (1991) 1330.
5. D. Parlapanaki, S. Denev, S. Ruseva and E. Gatev: J. Less-Common Met., **171** (1991) 231.
6. J. H. Ahn, H. S. Chung, R. Watanabe and Y. H. Park: Mater. Sci. Forum., **88** (1991) 347.
7. M. A. Morris and D. G. Morris: J. Mater. Sci., **26** (1991) 4687.
8. K. Omuro and H. Miura: Jpn. J. Appl. Phys. Lett., **60** (1992) 1433.
9. K. Omuro and H. Miura: Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991) L851.
10. F. Padella, E. Paradiso, N. Burgio, M. Magini, S. Martelli, W. Guo and A. Iasonna: J. Less-Common Met., **175** (1991) 79.
11. K. Okadome, K. Uhno and T. Arakawa: J. Mater. Sci., **30** (1995) 1807.
12. J. Schlichting: High Temp-High Pressure, **10** (1978) 241.
13. F. D. Gac and J. J. Petrovic: J. Amer. Ceram. Soc., **68** (1985) 200.
14. T. C. Lu, Y. G. Deng, C. G. Levi and R. Mehrabian: Advanced Metal Matrix Composites for Elevated Temperatures Conference Proceedings, eds. M. N. Gungor, E. J. Lavernia and S. G. Fishman, ASM International, Materials Park, Ohio (1991) 11.
15. T. C. LU, A. G. Evans, R. J. Hecht and R. Mehrabian: Acta Metall. Mater., **39** (1991) 1853.
16. P. J. Mestcher and D. S. Schwartz: J. Met., **41** (1989) 52.
17. J. D. Cotton, Y. S. Kim and M. J. Kaufman: Mater. Sci. Eng., **A144** (1991) 287.
18. J. J. Petrovic: MRS Bulletin, **7** (1993) 35.
19. G. Frommeyer, R. Rosenkranz, and C. Ludeke: Z. Metallkde., **81** (1990) 307.
20. A. J. Thom, Y. M. Kim, and M. A. Kim: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **288** (1992) 1037.
21. S. W. Jo, G. W. Lee, J. T. Moon and Y. S. Kim: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **33** (1995) 107.
22. H. S. Park and K. S. Hwang: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **33** (1995) 750.
23. D. A. Hardwick, P. L. Martin and R. J. Moores: Scr. Meter. **27** (1992) 319.
24. K. J. Park and S. K. Hwang: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **34** (1996) 296.