

기계적 합금화에 의한 Ni Silicide 분말의 합성에 미치는 원소 분말의 입도 및 형상의 영향

변창섭 · 임승만 · 박상보 · 김동관 · 이진형*

대전산업대학교 재료공학과

*국민대학교 공과대학 금속재료공학부

Effects of Elemental Powder Particle Size and Shape on the Synthesis of Ni Silicides by Mechanical Alloying

Chang Sop Byun, Seung Mahn Lim, Sang Bo Park, Dong Kwan Kim and
Jin Hyung Lee*

Department of Materials Engineering

Taejon National University of Technology, Taejon 300-717

*School of Metallurgical and Materials Engineering

Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received June 14, 1999)

Abstract The synthesis of Ni_5Si_2 , Ni_2Si and $NiSi$ has been investigated by mechanical alloying (MA) of Ni-27.9at%Si, Ni-33.3at%Si and Ni-50.0at%Si powder mixtures. As-received and premilled elemental powders were subjected to MA. The as-received Ni powder was spherical and the mean particle size $48.8 \mu m$, whereas the premilled Ni powder was flaky and the mean particle diameter and thickness were found to be 125 and $5 \mu m$, respectively. The mean surface area of the premilled Ni powder particle was 3.5 times as large as that of the as-received Ni powder particle. The as-received Si powder was angular and the mean particle size $19.1 \mu m$, whereas the mean particle size of the premilled Si powder was $10.0 \mu m$. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) reaction, followed by a slow reaction (a solid state diffusion), was observed to produce each Ni silicide during MA of the as-received elemental powders. In other word, the reactants and product coexisted for a long period of MA time. Only SHS reaction was, however, observed to produce each Ni silicide during MA of the premilled elemental powders, indicating that each Ni silicide formed rather abruptly at a short period of MA time. The mechanisms and reaction rates for the formation of the Ni silicides appeared to be influenced by the elemental powder particle size and shape as well as the heat of formation of the products ($Ni_5Si_2 \rightarrow -43.1 \text{ kJ/mol.at.}$, $Ni_2Si \rightarrow -47.6 \text{ kJ/mol.at.}$, and $NiSi \rightarrow -42.4 \text{ kJ/mol.at.}$).

1. 서 론

최근의 Ni 실리사이드계 재료는 고온 내 산화성 및 강도가 우수함과 동시에 화학적·열적으로 매우 안정하고 전기 저항율이 작기 때문에 집적회로 기술 분야에서 고온전자소자로서 최근 많은 연구와 제조가 이루어지고 있다.¹⁻⁴⁾

최근에는 저 비용과 짧은 시간에 고품질의 화합물

을 제조하기 위한 방법의 하나로 Mo silicide,⁵⁾ Ti silicide,⁶⁻⁸⁾ Ni silicide⁹⁾ 화합물 등의 합성에 있어 기계적 합금화과정 중 자전고온합성법(self-propagating high-temperature synthesis, SHS)¹⁰⁻¹²⁾을 이용한 분말의 제조에 관심을 끌고 있다. 위의 화합물들을 제조함에 있어 각 silicide 화합물들이 지니고 있는 음의 값의 생성열의 크기에 따라 급속한 발열반응을 수반하는 SHS반응에 의해 합성이 이루어 질 수 있

음을 보여주고 있다. 또한 각 화합물들이 지니고 있는 생성열의 음의 값이 큰 순으로 합성속도를 결정하고 있으며, 취성인 Si분말의 입도 미세화 또는 혼합도 및 여러 공정변수에 따라 SHS 반응에 의한 합성이 가능함을 보여주었다.

본 연구에서는 Ni-Si계 평형상태도¹³⁾에서 보여주는 6종의 화합물(Ni₃Si, Ni₅Si₂, Ni₂Si, Ni₃Si₂, NiSi, NiSi₂)중 생성열이 비교적 큰 음의 값을 갖는 3종의 화합물(Ni₅Si₂ → -43.1 kJ/mol.at., Ni₂Si → -47.6 kJ/mol.at., NiSi → -42.4 kJ/mol.at.)^{3,14,15)}에 대하여 예비 밀링 함으로써 취성의 Si분말 입도를 미세화하고 연성의 Ni분말 입자의 표면적을 증가시킨 후 기계적 합금화를 행한다면 기계적 합금화(mechanical alloying, MA)의 공정시간 단축 및 균일한 조성의 화합물의 제조가 가능할 것이다. 따라서 원소분말의 입형 및 입도를 변화시켜 위 3종의 화합물 조성을 가지는 혼합분말을 기계적 합금화할 때 Si분말 입도와 Ni분말입자 형태가 각 화합물의 합성 기구 및 속도에 미치는 영향을 규명하기 위하여 (i) 예비 밀링 전 각형(angular)의 Si분말과 구형의 Ni분말을 혼합하고, (ii) 이 원소분말을 각각 예비 밀링한 후 얻은 미세한 Si분말과 편상(flake)의 Ni분말을 혼합한 후, 기계적 합금화를 행하였다. 이와 같이 제조된 각 분말을 X-선 회절분석, *in situ* 열분석 및 미소경도시험을 통하여 각 조성에 따르는 Ni 실리사이드 화합물의 합성 과정과 MA 시간에 따른 분말의 경도변화를 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 기계적 합금화하기 위한 원료분말 Ni 및 Si는 일본 고순도 화학연구소의 분말로 순도는 각각 99.95%이상으로 레이저 입도 분석기(laser particle size analyser)를 사용하여 구입한 분말들의 입도 분석 결과, Ni분말의 평균 입도는 48.8 μm, Si분말의 평균 입도는 19.1 μm이었다. 기계적 합금화 과정 중 Si분말 입도와 Ni분말 입자 형태가 각 화합물의 합성과정에 미치는 영향을 규명하기 위하여 (i) 예비 밀링 전 각형(angular)의 Si분말과 구형의 Ni분말을 혼합하였고, (ii) 저 에너지 볼밀(jar mill)에서 60분 동안 예비 밀링한 미세한 Si분말(평균입도, 10.0 μm)과 고 에너지 볼밀로 예비 밀링한 편상

(flake)의 Ni분말을 각각 혼합한 후 기계적 합금화를 행하였다. 이때 예비 밀링한 편상의 Ni분말 입자의 평균 표면적을 구하기 위하여 먼저 편상 입자의 평균 직경을 optical image analyser로 측정하였다. Ni와 Si 혼합분말의 조성은 Ni₅Si₂, Ni₂Si, 및 NiSi 화합물들의 각 조성비에 따라 Ni-27.9at%Si, Ni-33.3 at%Si 및 Ni-50.0at%Si로 각각 평량하여 1회 장입량은 7 g로 하였다. 이때 사용된 밀링 매체로서 원통용기(cylindrical vial)재료로는 부분안정화 지르코니아(partially stabilized zirconia, PSZ)용기를 선택하였고, 용기의 크기는 내경 38 mm, 높이 52 mm이었다. 이때 사용된 볼의 크기는 12.7 mm와 6.4 mm인 고 크롬 강구를 혼합하여 사용하였다. 볼과 분말의 중량비는 5:1로 하여 용기 속에 장입 하였으며, 기계적 합금화시 분말의 산화방지를 위하여 glove box를 사용하여 용기 내부를 고 순도 Ar 가스 분위기로 하여 밀봉하였다. 이와 같이 준비된 시료를 기계적 합금화하기 위해 출력이 1/3HP이고 1300 rpm으로 작동되는 SPEX 8000D mixer/mill에 *in situ* 열분석 장치를 부착시킨 기계적 합금화 system을 제작하여 실험을 하였다. 이 *in situ* 열분석 장치는 합금화 과정 중 합성 기구와 속도를 결정지을 수 있는 용기 내부의 온도 변화를 조사하기 위해 비접촉식 적외선 온도측정기(sensitivity: ±2°C)로 합금화시간에 따른 원통용기 외부표면 중앙의 온도를 측정함으로써 *in situ* 열분석 실험을 실행하였다.

기계적 합금화에 의해 제조된 분말은 X-선 회절분석을 통하여 상변화 과정을 분석하였으며, 제조된 분말의 기계적 성질을 알아보기 위하여 Cu봉에 분말을 부착시켜 연마를 행한 후 하중 50 g로 micro-Vickers 경도시험을 분말입자의 단면에 10회 이상 측정 후 경도 값을 평균 산출하였고, SEM으로 분말의 형상을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 예비 밀링 전의 Si 및 Ni분말의 형상과 예비 밀링 후의 Si 및 Ni분말의 형상을 나타낸 것이다. 예비 밀링 전의 Si분말은 각형(angular)이고 Ni분말은 구형의 크고 작은 입자들이 관찰되고 있으며, 예비 밀링 후의 Si분말은 더욱 미세화되고 Ni분말은 편상(flake)의 형태를 보여주고 있다. 이때 예비 밀링

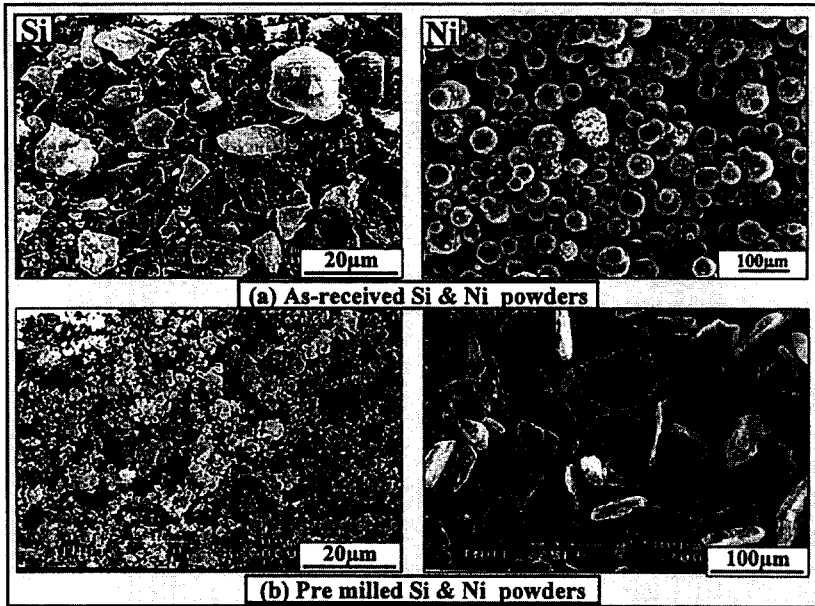


Fig. 1. SEM morphology of the as-received (a) and 60 min pre-milled (b) elemental powders of Si and Ni.

후 편상으로 변형된 Ni분말 입자의 평균 직경(D_m)을 구하기 위하여 optical image analyser로 측정된 후 입도분포 분석결과, $D_m=125 \mu\text{m}$ 이었다. 그림 1에서 보이듯이 예비 밀링 중 구형의 Ni분말 입자가 편상

으로 변형만 되고 파괴가 일어나지 않았다고 가정하면 밀링 후 편상의 Ni분말입자의 평균 두께는 $5 \mu\text{m}$ 이었으며, 편상의 Ni분말입자의 평균 표면적은 예비 밀링 전의 구형의 Ni분말 입자의 평균 표면적보다 3.5배인 $2.65 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ 이었다.

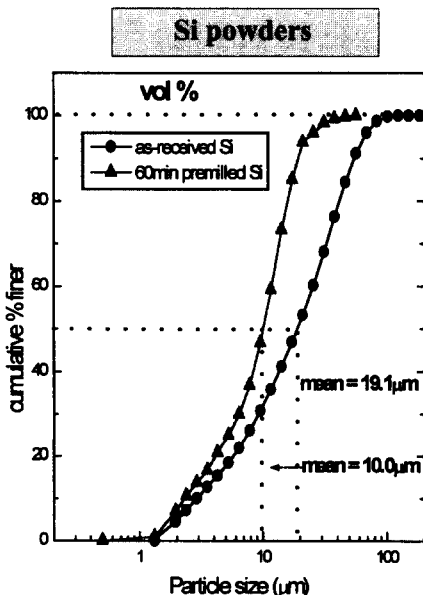


Fig. 2. Cumulative particle size distribution of the as-received and 60 min pre-milled Si powders.⁸⁾

그림 2는 예비 밀링 전과 후의 Si분말의 입도 분포 분석결과를 보여주고 있다. 예비 밀링 전의 Si분말의 평균 입도는 $19.1 \mu\text{m}$ 이고 최대 입도는 $123.6 \mu\text{m}$ 이었고, 예비 밀링 후의 Si분말의 평균 입도는 $10.0 \mu\text{m}$, 최대 입도는 $56.1 \mu\text{m}$ 이었다.

그림 3은⁸⁾ 예비 밀링 전의 Ni과 Si분말을 각 화합물의 조성으로 혼합한 후 기계적 합금화시간에 따라 제조된 분말의 X선 회절패턴의 변화를 나타내고 있다. Ni-27.9at%Si 조성(그림 3(a))에서는 MA 30 min에서 Ni와 Si의 X선 회절강도는 원료분말보다 약간 감소하고 있으나, *in situ* 열분석 결과 MA 41.2 min에서 SHS 반응에 의해 많은 양의 Ni_5Si_2 상이 형성 되었고, 그 후 MA 시간이 증가함에 따라 Ni와 Si의 회절강도는 서서히 감소하고 있으며, MA 360 min에 이르러 Ni_5Si_2 상만이 관찰됨을 보여 주고 있다. Ni-33.3at%Si 조성(그림 3(b))에서는 MA 30 min에서 약간의 Ni_2Si 상이 나타나기 시작하였으나 대부분 원료분말인 Ni와 Si의 peak가 그대로 존재함을

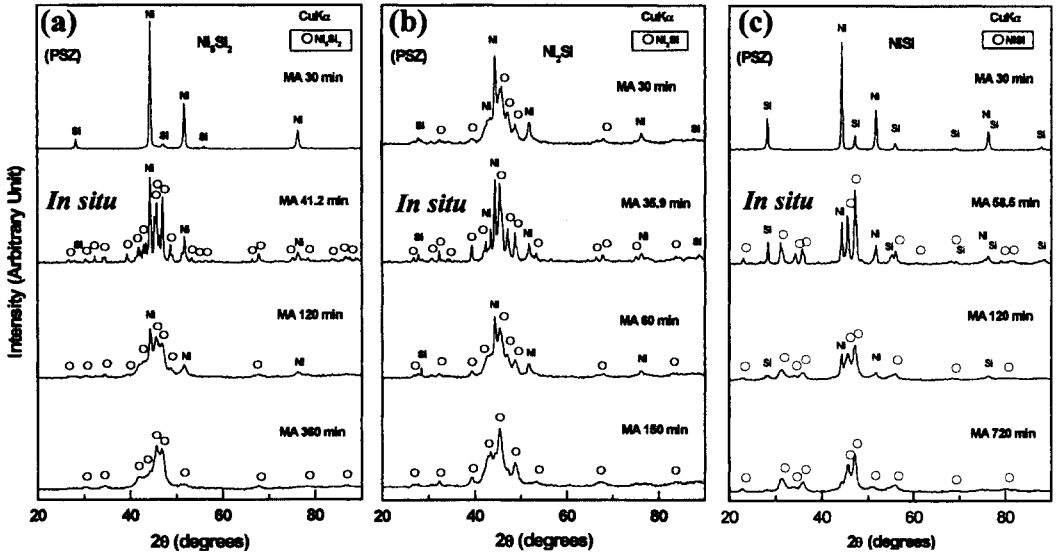


Fig. 3. XRD patterns of the steel ball-milled (a) Ni-27.9at%Si, (b) Ni-33.3at%Si and (c) Ni-50.0at%Si powders in a PSZ vial at various MA times. Note as-received elemental powders without premilling were used during MA.⁹⁾

보여주고 있다. MA 35.9 min에서는 SHS 반응에 의해 일부의 Ni₂Si상이 생성되었고, MA 150 min에 이르러 Ni₂Si상으로 형성되는 것을 보여주고 있다. Ni-50.0at%Si 조성(그림 5(c))에서의 X선 회절패턴을 보면 MA 58.5 min에서 SHS 반응에 의해 일부의 NiSi상만이 합성됨을 보여주고 있으며, 밀링 시간이

더 진행된 MA 720 min에 이르러 미 반응한 Ni와 Si상들은 관찰되지 않고 NiSi상만이 관찰됨을 보여주고 있다.

그림 4, 5 및 6은 예비 밀링 전과 후의 각 원소 분말을 각각 Ni-27.9at%Si, Ni-33.3at%Si 및 Ni-50.0at%Si 조성으로 혼합한 후 기계적 합금화 과정

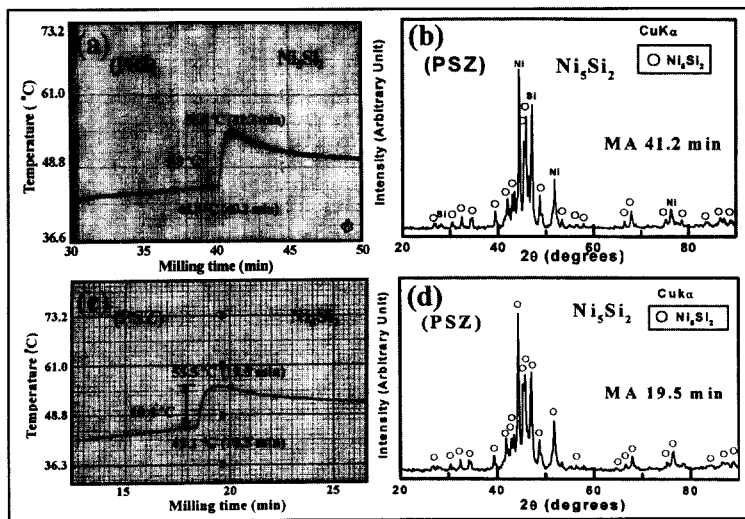


Fig. 4. *In situ* thermal analysis and XRD patterns on the peak of SHS reaction during MA of Ni-27.9at%Si powders. Note (a) & (b) correspond to using as-received elemental powders without premilling and (c) & (d) to using premilled elemental powders during MA.

중 용기 내부에서 급격한 발열반응에 의한 온도변화를 보여주는 *in situ* 열분석 결과 (a)와 최대온도시점에서 채취한 분말의 X선 회절분석 결과(b)이다. 그림 4, 5 및 6에서 (a)와 (b)는 예비 밀링 전의 Si 및 Ni분말을 사용한 경우이며, (c)와 (d)는 예비 밀링한 후 미세화 된 Si분말과 표면적을 증가시킨 편상의 Ni분말을 사용한 경우이다.

그림 4(Ni-27.9at%Si 조성)의 (a)에서 *in situ* 열분석 결과와 같이 용기표면온도가 MA 40.2 min과 41.2 min사이에서 45.8°C로부터 55.6°C까지 급격한 온도상승($\Delta T: 9.8^\circ\text{C}$)을 보이고 있으며, 최대온도상승시점인 MA 41.2min에서 채취한 분말의 X선 회절패턴(그림 4(b))은 부분적으로 Ni₅Si₂상으로 생성되었으나 미 반응된 Ni 및 Si회절 peak가 존재하는 것을 보여주고 있다. 반면에 예비 밀링한 Si과 Ni분말을 사용한 경우인 그림 4(c)와 (d)에서는 용기표면 온도가 MA 18.5min과 19.5min사이에서 45.1°C로부터 55.5°C까지 급격한 온도상승($\Delta T: 10.4^\circ\text{C}$)을 보이며, 최대온도 상승시점인 MA 19.5 min에서 채취한 분말의 X선 회절분석결과 그림 4(b)와는 달리 미 반응한 Ni 및 Si의 회절 peak는 관찰되지 않았으며 Ni₅Si₂상으로만 합성되었음을 알 수 있었다. 이와 같이 원소분말을 예비 밀링함으로써 Ni₅Si₂분말의 합성

시간을 21.7 min이나 단축시킬 수 있었고 용기표면의 온도가 10.4°C로 증가된 것으로 보아 Ni₅Si₂ 화합물의 합성 반응속도와 용기내부에서의 발열량을 증가시켜 그림 4(d)와 같이 Ni₅Si₂상을 가지는 균일한 분말이 제조될 수 있었음을 알 수 있었다.

그림 5(Ni-33.3at%Si조성)의 (a)와 (b)에서 보이는 바와 같이 *in situ* 열분석 결과 MA 34.9 min과 35.9 min사이에서 용기표면온도가 46.3°C로부터 57.3°C까지 급격한 온도상승($\Delta T: 11.0^\circ\text{C}$)을 보이며, MA 36 min에서 채취한 분말의 X선 회절분석결과 미 반응된 Ni 및 Si회절 peak가 존재하면서 일부분의 Ni₂Si상으로 생성됨을 알 수 있었다. 한편 그림 5(c)와 (d)는 Si 및 Ni분말을 예비 밀링한 후 기계적 합금화한 것으로 MA 21.3 min과 22.3 min사이에서 용기표면온도가 48.8°C로부터 60.4°C까지 급격한 온도상승($\Delta T: 11.6^\circ\text{C}$)을 보이며, MA 22.3 min에서 채취한 분말의 X선 회절패턴에서 보듯이 그림 5(b)의 원소 분말의 예비 밀링 전에 보여지던 미 반응된 Si 및 Ni회절 peak는 관찰되지 않고 Ni₂Si상만이 생성됨을 알 수 있었다. 이와 같이 예비 밀링한 원소분말을 사용한 경우 Ni₂Si분말의 합성시간은 13.7 min 단축되었고 용기표면의 온도는 11.6°C 증가된 것으로 보아 Si분말의 미세화 및 Ni분말의 표면적 증가로 인해

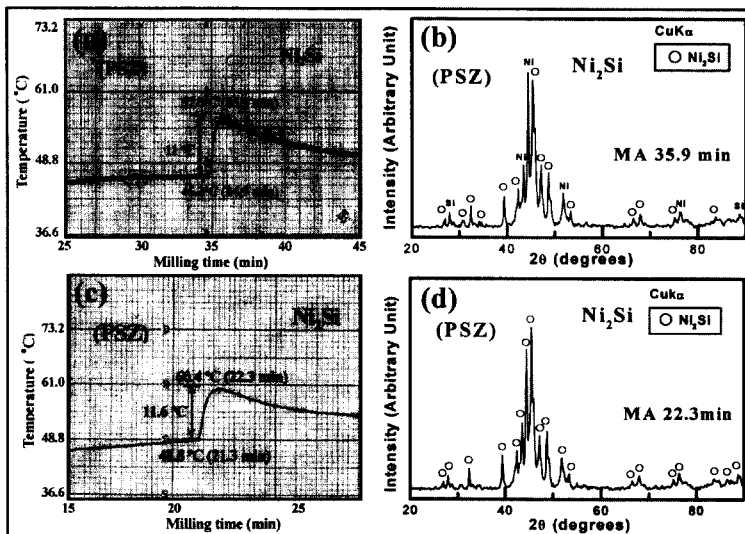


Fig. 5. *In situ* thermal analysis and XRD patterns on the peak of SHS reaction during MA of Ni-33.3at%Si powders. Note (a) & (b) correspond to using as-received elemental powders without premilling and (c) & (d) to using premilled elemental powders during MA.

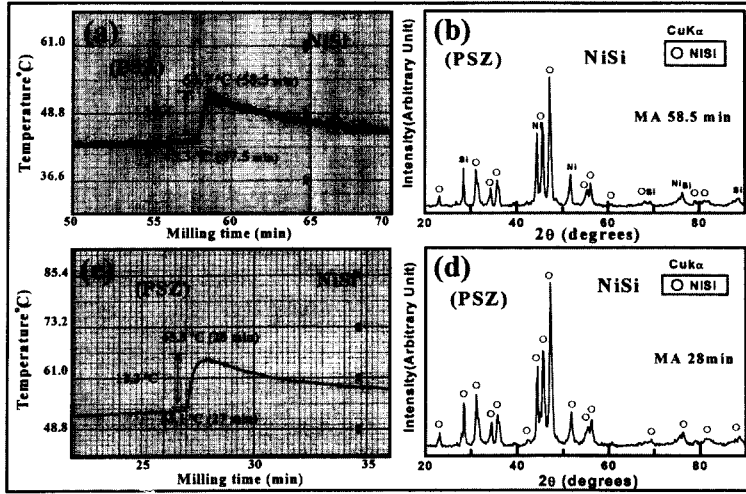


Fig. 6. *In situ* thermal analysis and XRD patterns on the peak of SHS reaction during MA of Ni-50.0at%Si powders. Note (a) & (b) correspond to using as-received elemental powders without premilling and (c) & (d) to using premilled elemental powders during MA.

Ni₂Si 화합물의 합성 반응속도와 용기내부에서의 발열량이 증가되어 Ni₂Si상을 가지는 분말을 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

그림 6(Ni-50.0at%Si조성)의 (a)과 (b)에서 보이듯이 *in situ* 열분석 결과 MA 57.5 min과 58.5 min 사이에서 용기표면온도가 43.3°C로부터 53.7°C까지 급격한 온도상승(ΔT :10.4°C)을 나타내었고, MA 58.5 min에서 채취한 분말의 X선 회절분석결과 미 반응된 Si 및 Ni회절 peak와 일부의 목적상인 NiSi상으로 생성됨을 알 수 있었다. 반면에 원소분말을 각각 예비 밀링하여 Si의 미세화 및 Ni의 편상화한 후 혼합한 후 기계적 합금화를 행한 결과인 그림 6(c)과 (d)에서는 용기표면온도가 MA 27.0 min와 28.0 min 사이에서 53.1°C로부터 65.3°C까지 급격한 온도상승(ΔT :12.2°C)을 보이며, MA 28.0 min에서 채취한 분말의 X선 회절패턴을 관찰하면 그림 6(b)에서와 같이 예비 밀링 전에 보여지던 미 반응한 Ni와 Si회절 peak는 관찰되지 않았으며 NiSi상만이 생성됨을 알 수 있었다. 즉, 원소분말을 예비 밀링한 후 기계적 합금화했을 경우 NiSi분말의 합성시간을 31 min이나 단축시킬 수 있었고 용기표면온도를 12.2°C만큼 증가시켰으므로 NiSi 화합물의 합성반응을 촉진시켜 NiSi상을 가지는 분말을 제조할 수 있었다.

위의 결과에서 보여주듯이 예비 밀링 전의 원소분

말을 혼합하여 기계적 합금화한 경우 각 화합물의 합성은 초기에는 혼합분말의 일부분만이 SHS반응에 의해 이루어진 후 MA 시간이 진행됨에 따라 서서히 고상 상태의 확산반응에 의해 완료됨을 알 수 있었다. 그러나 원소분말을 예비 밀링하여 Si분말을 미세화하고 Ni분말을 구형에 비해 표면적이 큰 편상으로 변형시켜 기계적 합금화 과정 중 Si분말과의 접촉면적을 증가시켰으므로 각 화합물의 합성반응을 촉진시켜 SHS 반응만으로 각 화합물의 분말을 짧은 시간에 걸쳐 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

일반적으로 SHS 반응이 일어날 수 있는 조건들을 살펴보면, 반응 생성열이 큰 음의 값을 가지거나 반응이 점화되기 위한 임계 밀링 시간을 필요로 한다고 보고되었다.^{9,10)} 위의 세 가지 Ni silicide 화합물(Ni₅Si₂, Ni₂Si, NiSi)의 반응 생성열이 Ni₃Si와 NiSi₂(Ni₃Si → -37.2 kJ/mol.at., NiSi₂ → -29.3 kJ/mol.at.)에 비해 큰 음의 값(Ni₅Si₂ → -43.1 kJ/mol.at., Ni₂Si → -47.6 kJ/mol.at., NiSi → -42.4 kJ/mol.at)을 가지고 있다.

본 연구에서 원소분말을 예비 밀링함으로써 충분히 미세화된 Si분말과 표면적이 큰 편상의 Ni분말을 혼합하여 기계적 합금화하였을 때 SHS 반응을 위한 임계 밀링 시간이 원소분말의 예비 밀링 전의 경우보다 18.5 min(Ni₅Si₂), 21.3 min(Ni₂Si) 및 27 min

(NiSi) 이내로 단축되었다. 여기에서 Ni분말이 예비 밀링에 의해 구형에 비해 표면적이 큰 편상으로 변형되었다는 것은 기계적 합금화 과정 중 편상의 Ni 분말이 미세한 Si분말과의 접촉면적이 더 컸다는 것을 의미한다. 따라서 예비 밀링 전의 원소분말을 사용한 경우에서 보다 미세 혼합상의 분말을 가지는 정상상태에 이르는 시간이 더 짧아지고 더 많은 정상상태의 미세 혼합상의 분말입자들이 존재하게 된다. 그리고 이러한 분말입자들에서 반응이 점화되어 발생한 더 많은 양의 발열이 주위 분말입자들에 순간적으로 전파될 수 있어 SHS 반응이 더욱 촉진되어 그 반응개시 시간도 단축될 수 있었을 것이다.

그림 4, 5 및 6의 *in situ* 열분석 결과⁸⁾에서 보듯이 원소분말의 예비 밀링 전의 경우에는 각 화합물의 SHS반응은 생성열의 음의 값이 큰 순서(Ni₂Si → Ni₅Si₂ → NiSi)대로 빨리 일어났으나, 원소분말의 예비 밀링 후의 경우에는 각 화합물들이 지니고 있는 생성열의 음의 값 크기보다는 각 화합물의 Si조성비가 작을수록, 즉 Si양이 적을수록 임계 밀링 시간이 짧아지는 것을 알 수 있다. 이는 각 화합물의 합성 과정에서 각 화합물들이 지니고 있는 생성열의 크기의 영향보다는 원소분말의 예비 밀링에 의해 Si분말의 미세화와 Ni분말의 입자변형(구형 → 편상)에 따른 표면적이 증가로 인해 Ni분말이 Si분말과의 접촉면적이 증가되는 영향이 더 크게 작용하고 있음을 알 수 있다. 즉, 예비 밀링한 원소분말을 혼합하여 기계적 합금화한 경우, Si의 조성비가 작을수록 보다 미세 혼합상의 분말을 가지는 정상상태에 이르는 시간이 더 짧아지게 되어 임계 밀링 시간에 도달하는 시간이 단축되었을 것이다.

그림 7(a), (b), (c)는 예비 밀링 전의 Ni 및 Si분말과 밀링 후의 Ni 및 Si분말을 각각 Ni-27.9at%Si, Ni-33.3at%Si와 Ni-50.0at%Si조성으로 혼합한 후 기계적 합금화하였을 때 합금화시간에 따른 SHS 반응 전과 후 제조된 분말의 미소경도 변화를 나타낸 것이다. 예비 밀링 후의 경우 MA에 의해 제조된 분말의 경도는 SHS 반응 최대온도시점에서 급격히 증가하여 예비 밀링 전의 경우 MA에 의해 제조된 분말에서 MA완료시점의 최대 경도값과 거의 같다는 것을 보여주고 있다. 이는 그림 4, 5, 6에서의 *in situ* 결과 및 X선 회절결과와 같이 예비 밀링 후의 경우 SHS 반응 최대온도시점에서 각 화합물의 합성이 완

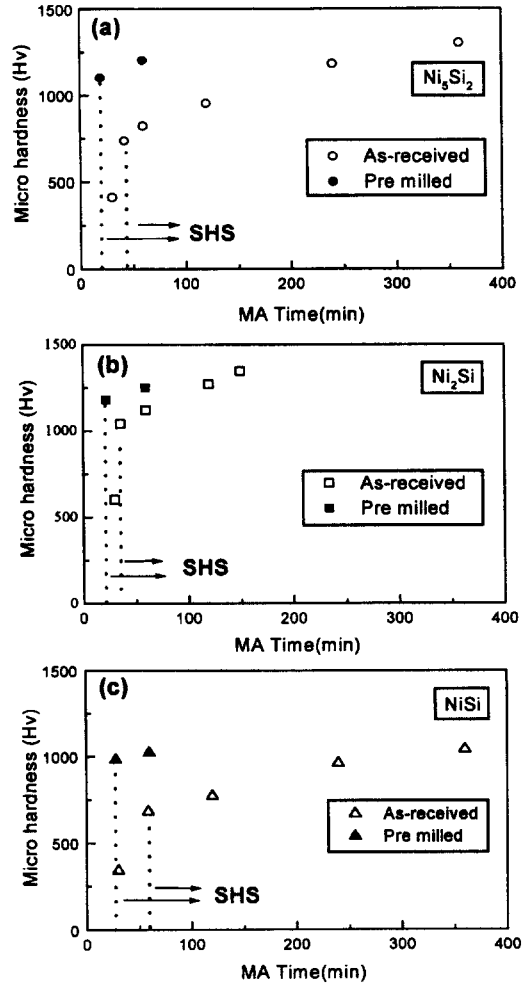


Fig. 7. Micro-Vickers hardness of MAed (a) Ni-27.9at%Si, (b) Ni-33.3at%Si and (c) Ni-50.0at%Si powders versus MA time. (○, □, △: as-received powders. ●, ■, ▲: pre-milled powders.)

료된 반면, 예비 밀링 전의 경우 각 화합물의 합성이 초기에는 SHS 반응에 의해서 일어났지만 그후 확산 반응에 의해서 서서히 일어나게 되어 합성이 완료되었다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 예비 밀링 전의 경우 SHS 반응 후에도 경도값이 서서히 증가하는 것은 SHS반응 최대온도시점 후에 미 반응한 Si와 Ni가 확산 반응에 의한 화합물의 합성뿐만 아니라 이미 합성된 분말의 mechanical grinding에 의한 심한 변형에 의한 것으로 판단된다.

그림 8는 원소분말(Ni 및 Si)의 예비 밀링 전(I)과 후(II)의 경우에 대하여 기계적 합금화하였을 때 각

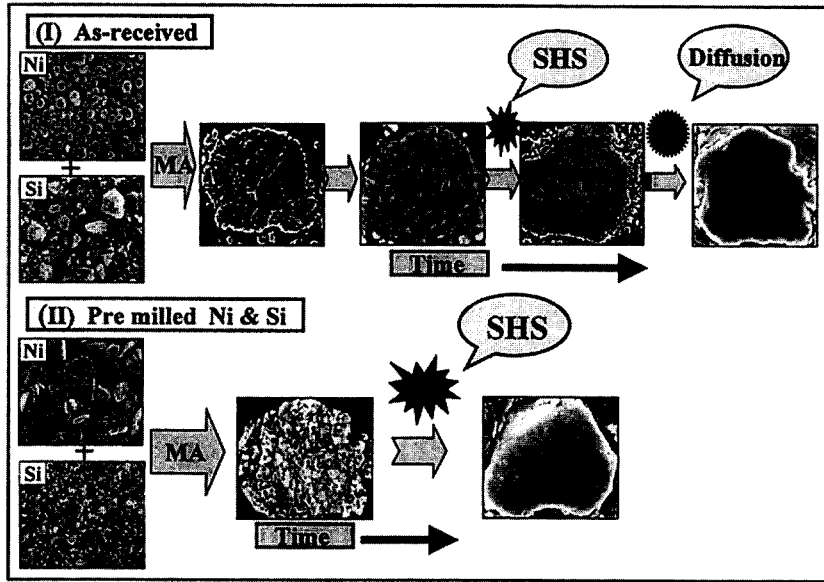


Fig. 8. Schematic diagram of the sequence of MA using the as-received (I) and premilled (II) elemental powders of Ni and Si.

화합물의 합성이 이루어지는 과정을 제조된 분말 단면형상으로 비교한 그림이다. 그림 8(I)에서와 같이 기계적 합금화의 기본적인 공정단계 과정을 거치면서 미세한 혼합상의 분말입자들이 형성되어 이 미세 혼합상의 분말입자와 불의 충돌에 의하여 SHS 반응이 점화되어 주위 분말입자들에 전파되어 SHS반응이 일어났으나, X선 회절분석결과와 같이 미 반응한 혼합상의 분말입자들이 관찰되었다. 그 후 기계적 합금화가 진행됨에 따라 미 반응한 혼합상의 분말입자들이 서서히 고상상태 확산반응에 의하여 각 화합물로 합성이 이루어짐을 알 수 있었다. 그러나 그림 8(II)에서와 같이 기계적 합금화시 Ni분말이 Si분말과의 접촉면적을 증가시키기 위하여 각 원소분말을 각각 예비 밀링 함으로써 미세화 된 Si분말과 구형의 Ni분말입자의 표면적에 비해 약 3.5배 증가된 편상의 Ni분말입자들을 혼합하여 기계적 합금화하였을 때에는 각 원소분말의 예비 밀링 전과 달리 각 화합물의 합성이 확산 반응을 수반하지 않는 SHS 반응만으로 짧은 시간 내에 이루어지는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

Ni-27.9at%Si, Ni-33.3at%Si 및 Ni-50.0at%Si조성

의 혼합분말을 기계적 합금화하였을 때 원소분말입자의 크기 및 형상의 변화가 Ni silicide분말의 합성에 미치는 영향을 조사·검토한 바 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 각형의 Si분말(19.1 μm)과 구형의 Ni분말(48.8 μm)을 각각 예비 밀링함으로써 미세화된 Si분말(10.0 μm)과 구형의 Ni분말입자의 표면적이 3.5배 증가된 편상의 Ni분말(직경=125 μm, 두께=5 μm)을 혼합하여 기계적 합금화하였을 때 각 화합물을 각각 19.5 min(Ni₅Si₂), 22.3 min(Ni₂Si), 28 min(NiSi)에서 합성할 수 있었고, 이것은 원소분말의 예비밀링 전의 경우에서 보다 각 화합물의 합성시간을 각각 340 min, 128 min, 629 min 정도 단축시킬 수 있었다.

2. In situ 열분석 결과 원소분말의 예비 밀링 전의 경우에는 각 화합물의 SHS반응은 생성열의 음의 값이 큰 순서(Ni₂Si → Ni₅Si₂ → NiSi)대로 SHS반응이 일어났으나, 예비 밀링 후의 경우 각 화합물들이 지니고 있는 생성열의 음의 값 차이보다는 각 화합물의 Si조성비, 즉 Si양이 큰 순으로 일어났으며, 이때 각 화합물에 대하여 예비 밀링 전과 후의 임계 밀링 시간을 비교하면 40.2 min ⇒ 18.5 min(Ni₅Si₂), 34.9 min ⇒ 21.3 min(Ni₂Si), 57.5 min ⇒ 27.0 min(NiSi)이었다

3. 원소분말의 예비 밀링 후의 경우 MA에 의해 제조된 분말의 경도는 SHS 반응 최대온도시점에서 급격히 증가하여 예비 밀링 전의 경우 MA에 의해 제조된 분말에서 MA완료시점의 최대 경도값과 거의 같다는 것을 알 수 있었다.

4. 각 원소분말을 각각 예비 밀링 함으로써 미세화된 Si분말과 표면적이 증가된 편상의 Ni분말을 혼합하여 기계적 합금화하였을 때에 각 원소분말의 예비 밀링 전의 경우와 달리 각 화합물의 합성이 확산 반응을 수반하지 않는 SHS 반응만으로 짧은 시간 내에 이루어지는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. James W. Mayer and S. S. Lau: *Electronic Materials Science for Integrated Circuits in Si and GaAs*, Macmillan Publishing Co., New York, (1990) 306.
2. M. Ohring: *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, Inc., Boston, (1992) 389.
3. R. Pretorius: *Thin Solid Films*, **290** (1996) 477.
4. R. W. Mann and L. A. Clevenger: *Properties of Metal Silicides*, eds. K. Maex and M. Van Rossum, INSPEC, London, United Kingdom, (1995) 1.
5. S. B. Park, C. S. Byun, I. Y. Park, D. K. Kim and J. H. Lee: *J. Kor. Powder Metall. Inst.*, **4**(3) (1997) 179.
6. C. S. Byun, S. H. Lee, D. K. Kim and J. H. Lee: *J. Kor. Powder Metall. Inst.*, **5**(4) (1998) 250.
7. C. S. Byun, S. H. Lee, D. K. Kim and J. H. Lee: *J. Kor. Powder Metall. Inst.*, **6**(1) (1999) 103.
8. C. S. Byun, D. K. Kim and J. H. Lee: *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **37**(5) (1999) 562.
9. C. S. Byun, S. B. Park, D. K. Kim and J. H. Lee: *J. Kor. Powder Metall. Inst.*, **6**(2) (1999) 145.
10. J. Surbrahmanyam, M. Vijayakumar: *J. Mat. Sci.*, **27** (1992) 6249.
11. Z. G. Liu, J. T. Guo, L. L. Ye, G. S. Li and Z. Q. Hu: *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 2666.
12. S. Zhang and Z. A. Munir: *J. Mater. Sci.*, **26** (1991) 3685.
13. P. Nash and A. Nash: *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, ASM Inter. Mater. Park, Ohio, (1987) 299.
14. R. W. Mann and L. A. Clevenger: *Properties of Metal Silicides*, eds. K. Maex and M. Van Rossum, INSPEC, London, United Kingdom, (1995) 57.
15. O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed., Pergamon Press, New York, (1979) 296.