

기계적 합금화에 의한 Ni-33.3at%Si 분말의 합성 및 소결 특성

박상보 · 변창섭[†] · 이원희* · 김동관

한밭대학교 재료공학전공

*세종대학교

Synthesis of Ni-33.3at%Si Powders by MA and Their Sintering Characteristics

Sang Bo Park, Chang Sop Byun[†], Won Hee Lee* and Dong Kwan Kim

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

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

(2001년 6월 27일 받음, 2001년 8월 10일 최종수정본 받음)

Abstract Ni-33.3at%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 (Ni and Si) were observed for the 15 min mechanically alloyed (MA 15 min) powder, but Ni₂Si and elemental phases were observed to coexist for the 30 min mechanically alloyed (MA 30 min) powder. Elemental Ni and Ni₂Si phases were observed for the HIPed compact of MA 15 min powder at 100 and 150 MPa for 2 hr at 800°C. Only the Ni₂Si phase was, however, observed for the HIPed compacts of MA 30 min powder. For the HIPed compacts, the highest sintered density was obtained to be 99.5% of theoretical density by a HIP step at 1100°C at 150 MPa for 2 hr. The hardness values of the HIPed Ni₂Si compacts at 1100°C at 100/150 MPa for 2 hr were higher than HRC 66. The densification and mechanical property of HIPed Ni₂Si compacts were found to depend on more HIP temperature than HIP pressure.

Key words: mechanical alloying, Ni₂Si, 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.^{1~4)} 또한 이 화합물들은 화학적·열적으로 매우 안정하고 전기 저항률이 작기 때문에 집적회로기술분야에 고온소자로서 gate 재료, 소자 연결(interconnector), ohmic contacts 그리고 발열체 재료로서 최근 많은 연구가 이루어지고 있다.^{5~8)} 그러나 다른 금속간 화합물(intermetallic compounds)과 같이 저온에서 낮은 파괴인성과 가공의 어려움이 있어 기존 제조 방법^{1,9)}으로는 생산성이 낮고, 기계적 성질들이 좋지 않아 이런 화합물의 분말을 얻기 위한 새로운 제조방법의 하나로 기계적 합금화(MA, mechanical alloying)^{10,11)}를 이용하였다.

본 실험에서는 Ni silicide 화합물 중 가장 높은 용점(1255°C)을 가지고, 가장 큰 음의 값의 생성열(-47.6kJ/mol at.)을 가지며, 밀도가 7.267g/cm³인 사방정의 Ni₂Si 화합물^{12,13)} 조성비의 원소분말을 사용하였다. Ni-33.3at% Si 조성의 혼합분말을 기계적 합금화함으로써 MA 시간에 따라 제조된 분말 중에서 Ni₂Si 화합물이 합성되지 않은 분

말과 자전고온합성(SHS, self-propagating high temperature synthesis)반응에 의해 합성된 분말을 *in situ* 열분석^{14,15)}, 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. 실험 방법

본 실험에서는 기계적 합금화하기 위하여 평균입도가 48.8 μ m인 구형의 Ni분말과 평균입도가 19.0 μ m인 Ni 분말을 사용하였다. Ni₂Si 화합물의 조성비에 따라 Ni-33.3at%Si로 평량하여 MA 15min(SHS반응 전)과 MA 30min(SHS반응 후) 동안 기계적 합금화를 행하였고, 이때 *in situ* 열분석을 하였다. 각각 제조된 분말의 DTA 실험과 X-선 회절분석을 행하였다.

이와 같이 제조된 분말의 성형체를 만들기 위해 직경이 13mm인 pellet die를 이용하여 1차로 성형을 하였으며, 이때 상·하압 프레스에 가해진 압력은 220MPa이었고, 450 \times 10⁻³torr의 진공 상태를 유지하여 degassing을 행하였다. 그리고 성형체의 밀도를 높이기 위해 냉간 등압 성형

[†] E-mail: csbyun@hanbat.ac.kr

(CIP, cold isostatic pressing)를 이용하여 360MPa 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 매개체로는 Al_2O_3 분말을 사용하였고, 시료와의 이형제로는 고온용 boron nitride spray로 전성피막을 형성하였다. 이때 can 내부는 450×10^{-3} torr의 vacuum 상태를 유지하여 degassing하면서 밀봉하여 can을 제작하였다. HIP 조건은 다음과 같이 설정하였다. 100과 150MPa 압력 하에서 800, 1000 및 1100°C로 2시간동안 각각 HIP 처리하였다. 이때 압력매체로는 고순도의 Ar 가스를 사용하였다.

이와 같이 제조된 소결체의 치밀화 정도를 확인하기 위하여 소결밀도를 측정하고, 소결체의 합성유무를 알아보기 위하여 X-선 회절분석, 소결체의 내부기공 등을 관찰하기 위하여 미세구조 관찰, 기계적인 성질을 알기 위하여 경도 시험 등을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ni-33.3at%Si 분말의 제조 및 성형

기계적 합금화에 의해 제조된 Ni-33.3at%Si 분말의 성형체를 소결하기에 앞서 SHS 반응 전과 후의 분말을 선택하기 위해 기계적 합금화 시간에 따라 제조된 분말의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 1에 보여주고 있다. MA 15 min 이하에서는 Ni와 Si의 원소 혼합 상만이 관찰되었으나, MA 30 min 이상에서 SHS 반응에 의해 합성된 Ni_3Si 상과 미반응한 원소 혼합 상이 여전히 혼재되어 있다. 이에 따라 두 가지 분말, 즉, SHS 반응 전의 분말로 MA 15 min과 반응 후의 분말로 MA 30 min을 선택하여 성형에 앞서 제조하였다.

MA 15 min과 MA 30 min 분말의 소결 온도를 결정하기 위하여 온도에 따른 각 분말의 상 변화를 조사하는 시차 열분석(DTA, differential thermal analysis)과 생성 상을 확인할 수 있는 X-선 회절분석을 행한 결과를 Fig. 2와 3에 각각 나타내었다. MA 15 min 분말에서는 757°C에서 커다란 발열 peak를 보여주고 있고, MA 30 min에서는 865°C에서 작은 발열 peak를 보여 주고 있다. 생성 상을 확인하기 위하여 MA 15 min 분말을 800°C/0 min 그리고 MA 30 min 분말을 900°C/0 min에서 진공 열처리한 후, 각 분말을 X-선 회절 분석하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 각 분말에서 보여주는 발열 peak는 미반응한 원소 혼합 상이 Ni_3Si 상과 Ni_5Si_2 상으로 변화하는 과정임을 알 수 있다. 이에 따라 각 분말의 소결 온도를 800°C (0.70 T_m K), 1000°C (0.84 T_m K) 및 1100°C (0.90 T_m K)로 결정하였다.

MA 15 min과 MA 30 min 분말을 상·하압 프레스로 220 MPa를 가한 후 360 MPa로 CIP 처리한 결과, MA 15 min 분말 성형체의 상대밀도는 62.3%에서 65.5%로 증가하였고, MA 30 min 분말 성형체의 상대밀도는 57.6%에서 62.2%로 증가하였다. MA 30 min에서 더 낮은 상

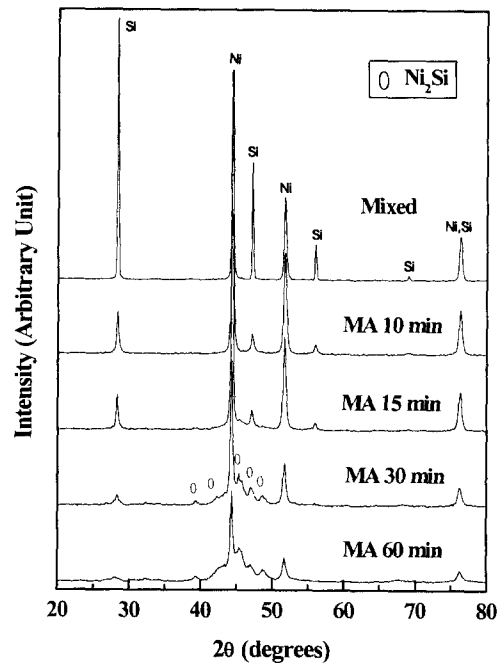


Fig. 1. XRD patterns of Ni-33.3at%Si powders mechanically alloyed at various MA times.

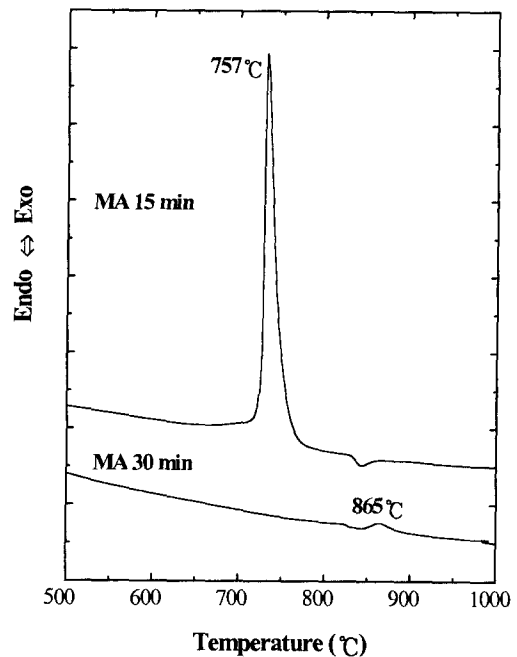


Fig. 2. DTA,s of Ni-33.3at%Si powders mechanical alloyed for 15 min and 30 min.

대밀도를 갖는 것은 MA 15 min 분말은 가공 경화된 미반응한 원소 상들만으로 이루어져 있지만, MA 30 min 분말은 Ni_3Si 상과 Ni_5Si_2 상이 합성되고 미반응한 원소들의 가공 경화가 더 크게 되어 분말의 강도가 커져서 분말을 압축하기 어렵기 때문일 것이다.

3.2 성형체의 소결

Fig. 4는 MA 15 min 분말(SHS 반응 전) 성형체를 150 MPa 압력으로 800, 1000, 1100°C에서 2 hr동안 HIP 처리한 소결체의 X-선 회절분석 결과를 보여주고 있

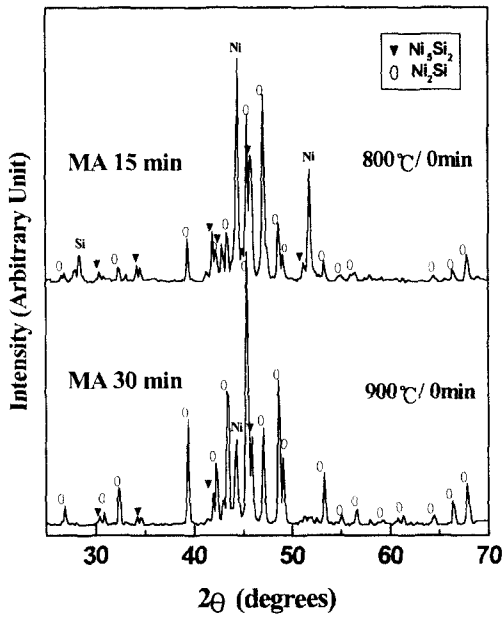


Fig. 3. XRD patterns of the annealed Ni-33.3at%Si powders at different temperatures after mechanical alloying for 15 min and 30 min.

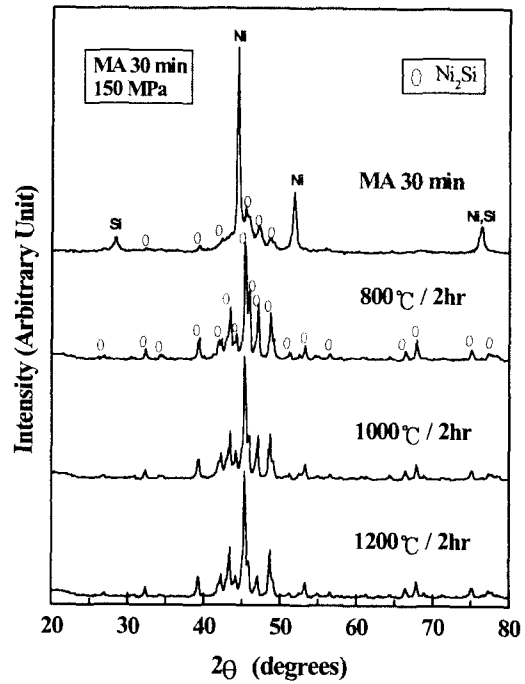


Fig. 5. XRD patterns of the as-30 min MAed Ni-33.3at%Si powder and the hot isostatically pressed compacts at 150 MPa for 2 hr at different temperatures.

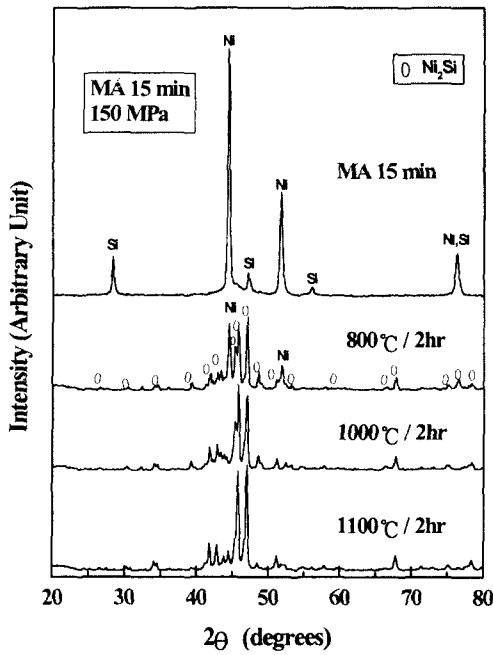


Fig. 4. XRD patterns of the as-15 min MAed Ni-33.3at%Si powder and the hot isostatically pressed compacts at 150 MPa for 2 hr at different temperatures.

다. 800°C/2 hr에서는 미 반응한 Ni상 일부와 대부분 Ni₂Si상이 확인되었으며, 온도가 증가함에 따라 Ni₂Si상만이 관찰되고 회절강도가 증가하는 것을 보여주고 있다. Ni₂Si상의 회절강도가 증가한 것은 Ni₂Si 결정립이 성장하기 때문일 것이다. 또한 100 MPa 압력에서의 HIP 처리 경우에서도 이와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

MA 30 min 분말(SHS 반응 후) 성형체를 위와 같은 조건으로 제조된 소결체의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 5

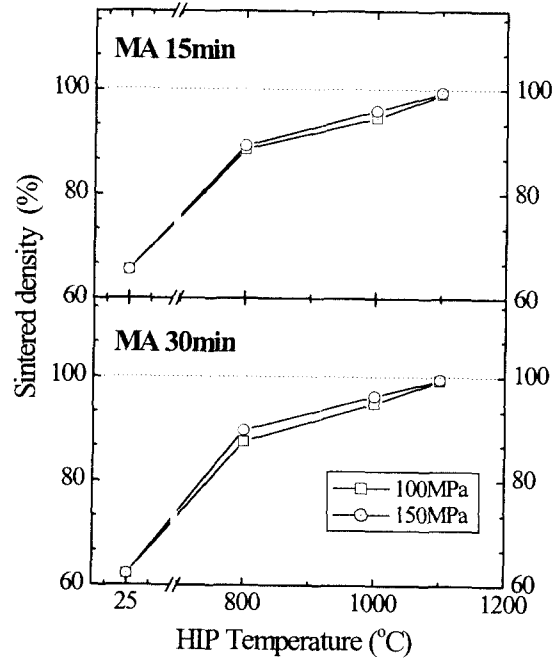


Fig. 6. Effect of HIP temperature on the sintered density of Ni₂Si HIPed compacts at different pressures.

에 나타내었는데, MA 15 min 경우와는 달리 800°C/2 hr 부터 미 반응한 원소 혼합 상은 관찰되지 않고 Ni₂Si상만을 확인할 수 있었다. 이는 MA 시간이 증가함에 따라 Ni₂Si상이 일부 이미 합성되고, 미세하고 균일한 원소 혼합 상을 가지는 정상상태의 분말을 얻을 수 있으므로, HIP 처리시 낮은 온도에서도 Ni₂Si 화합물의 합성이 활성화되기 때문

일 것이다. 이와 같은 결과가 100MPa 압력의 경우에도 마찬가지인 것으로 보아, HIP 처리시 Ni₃Si의 합성은 예상한 대로 압력보다는 MA 시간과 HIP 온도에 크게 의존한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 HIP 조건에 따른 각 분말의 소결 밀도를 나타낸 것으로, 각 분말의 소결체에 대해서 HIP 온도가 증가함에 따라 소결 밀도가 거의 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 100 MPa 압력에서 1000°C/2 hr과 1100°C/2 hr 동안 HIP 처리한 결과, MA 15 min 분말의 소결 밀도는 각각 94.5와 99.1%이었고, MA 30 min의 경우에는 각각 94.9와 99.3%이었다. 150 MPa 압력에서 1000°C/2 hr과 1100°C/2 hr 동안 HIP 처리한 결과, MA 15 min의 경우에는 소결 밀도는 각각 95.9와 99.4%이고, MA 30 min의 경우에는 각각 96.3과 99.5%이었다.

이와 같이 HIP에 의한 MA 15 min과 MA 30 min 분말의 소결 밀도는 HIP 압력보다는 HIP 온도에 더 지배적인 영향을 받는 것을 알 수 있다. 위의 결과로부터 100%의 소결 밀도를 얻으려면 분말 성형체의 밀도(HIP 전 밀도), HIP 시간, 온도 또는 압력을 증가시킴으로써, 확산 또는 고온압축변형에 의해 미세한 구형의 폐기공을 소멸시킬 수 있을 것이다.

그러나 진공 소결의 경우, SHS 반응이 일어나지 않은 MA 15 min 분말의 소결체는 미 반응한 원소들이 소결 과정에서 SHS 반응에 따른 휘발성 증기의 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 소결체는 비교적 위와 같은 현상을 보이지는 않았다. 그러나 MA 30 min 분말의 최대 소결 밀도는 1100°C/2 hr에서 77.6%로 소결 전 성형체의 상대밀도(62.2%)에 비해 15.4% 밖에 증가하지 않았다.¹⁶⁾

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 압축) 또는 HIP와 같은 방법을 이용하면 밀도가 높고 우수한 소결체를 제조할 수 있을 것이다.

3.3 소결체의 미세구조 관찰

MA 15 min과 MA 30 min 분말 성형체를 100과 150 MPa에서 각각 800, 1000 및 1100°C에서 2 hr 동안 HIP 처리한 소결체의 치밀화 정도를 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. MA 15 min 분말 소결체(Fig. 7(a))에서 800°C/2 hr의 경우, 소결 온도가 낮으므로 다량의 조대하고 상호 연결된 개기공들(open pores)이 존재하며, 소결 전 분말의 원래 형상을 보여주고 있다. HIP 온도가 증가함에 따라 치밀화가 진행되어 소결체에 분포되어 있던 기공들이 감소하고, 미세한 구형의 폐기공들(closed pores)만이 존재하였다. 1100°C/2 hr에서의 소결 밀도는 99.1% 이상이었다.

MA 30 min 분말 소결체(Fig. 7(b))에서 800°C/2 hr의 경우, MA 15 min의 경우보다 소결체에 분포된 조대한 기공들이 감소하였으며, HIP 온도가 증가함에 따라 조대한

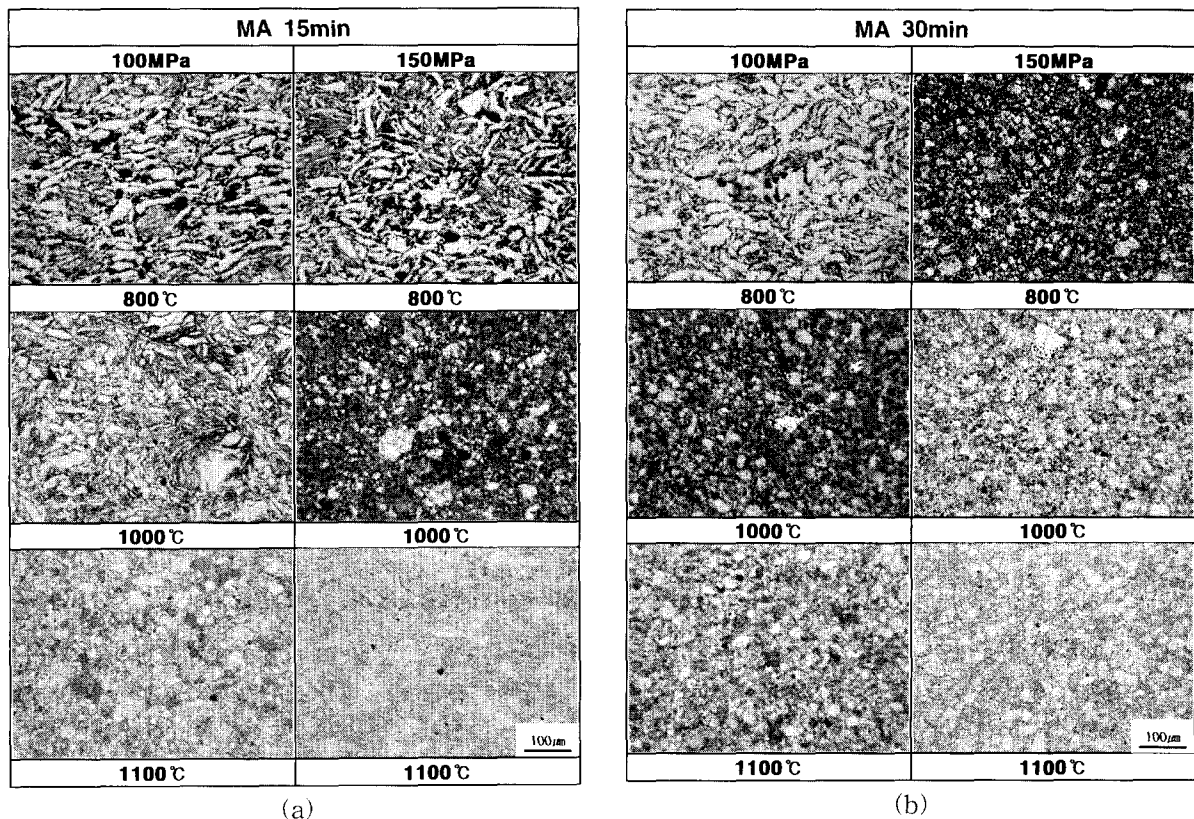


Fig. 7. (a) Microstructures of the hot isostatically pressed Ni₃Si compacts. (a) 15 min MAed powder and (b) 30 min MAed powder.

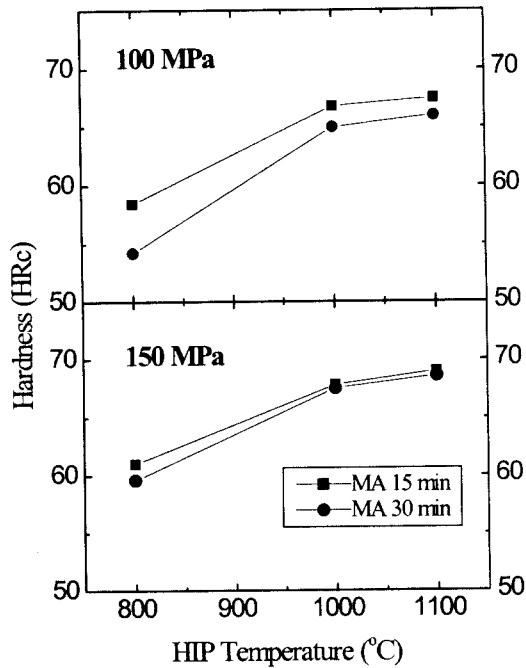


Fig. 8. Effect of HIP temperature and pressure on the hardness of Ni₂Si HIPed compacts.

기공들은 거의 소멸되고 미세한 구형의 폐기공들의 수도 감소하는 모습을 보여주고 있다. 1100°C/2 hr에서의 소결 밀도는 99.3% 이상이었다. 한편 높은 압력(150 MPa)에서 기공의 크기가 더 작아지는 모습을 보여주고 있다. 이것은 같은 온도에서 더 높은 압력을 가할 때 분말 및 기공의 압축변형이 더 커지기 때문일 것이다.

3.4 HIP 소결 조건에 따른 경도변화

MA 15 min과 MA 30 min 분말 소결체의 경도에 미치는 HIP 온도 및 압력의 영향을 Fig. 8에 나타내었다. HIP 온도가 증가함에 따라 소결 밀도가 증가하므로 소결체의 경도가 증가하는 것을 보여주고 있다. 그리고 소결체의 경도에 미치는 HIP 압력의 영향은 HIP 온도의 영향에 비해 작다는 것을 알 수 있다. 이는 압력보다는 온도가 증가함에 따라 소결 밀도가 더 증가하기 때문이다. 또한 낮은 압력에서는 MA 15 min 소결체와 MA 30 min 소결체의 경도 차이가 더 크게 나타나는 것은 SHS 반응 전의 MA 15 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 압력으로 압축 변형하여 소멸시키기 어렵기 때문일 것이다. 따라서 MA 15 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 밀도차이가 크지 않기 때문일 것이다. 이와 같은 이유로 MA 30 min 분말의 소결 밀도가 MA 15 min 분말 소결 밀도보다 높기 때문에 동일 압력과 온도에서 MA 30 min 소결체의 경도가 MA 15 min 보다 더 높은 것으로 판단된다. 한편 HIP에 의한 소결체의 최대 경도 값은 HRC 약

69로 고속도공구강(예, SKH 57의 경우 HRC 70이하)과 거의 같은 정도의 높은 경도 값을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

기계적 합금화에 의한 SHS 반응 전과 후의 Ni-33.3at%Si 분말 성형체를 열간 등압 성형(HIP)한 후, 각각 제조된 소결체의 X-선 회절분석, 소결 밀도, 미세구조 및 경도 특성 등을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) MA 15 min 이하에서는 Ni와 Si의 원소 혼합 상만이 관찰되었으나, MA 30 min 이상에서 SHS 반응에 의해 합성된 Ni₂Si상과 미 반응한 원소 혼합상이 여전히 혼재되어 있으며, 각 분말에서 보여주는 발열 peak(MA 15 min 분말에서는 757°C, MA 30 min에서는 865°C)는 미 반응한 원소 혼합상이 Ni₂Si상과 Ni₃Si₂상으로 변화하는 과정을 알 수 있었다.

2) MA 15 min 분말을 HIP 처리하였을 때, 800°C/2 hr에서는 미 반응한 Ni상 일부와 대부분 Ni₂Si상이 확인되었으며 온도가 증가함에 따라 Ni₂Si상이 관찰되었으나, MA 30 min 분말을 HIP 처리하였을 때에는 800°C/2 hr부터 미 반응한 원소 혼합상은 관찰되지 않고 Ni₂Si상만을 확인할 수 있었다. HIP에 의한 Ni₂Si 합성은 HIP 압력보다는 MA 시간과 HIP 온도에 크게 의존한다는 것을 알 수 있었다.

3) 기계적 합금화에 의해 제조된 SHS 반응 전과 후의 분말 성형체를 각각 HIP 처리한 결과, 150 MPa와 1100°C/2 hr에서 각각 99.4%와 99.5%의 높은 소결 밀도를 얻을 수 있었으며, 이때 적은 수의 미세한 구형의 폐기공들만이 관찰되었다.

4) 100 MPa와 150 MPa 압력으로 1100°C에서 2 hr 동안 HIP 처리한 Ni₂Si 소결체의 경우, HRC 66 이상의 높은 경도 값을 얻을 수 있었다.

5) Ni-33.3at%Si 분말 성형체의 HIP 처리결과, HIP 압력보다는 HIP 온도가 소결체의 치밀화 및 기계적 성질에 더 큰 영향을 미치게 됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1999학년도 한밭대학교 교내 학술연구비지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. A. K. Vasudvan and J. J. Petrovic, Mater. Sci. Eng., **A155**, 1 (1992).
2. F. D. Gac and J. J. Petrovic, J. Amer. Ceram. Soc., **68**, C-200 (1985).
3. T. C. LU, A. G. Evans, R. J. Hecht and R. Mehrabian, Acta Metall. Mater., **39**, 1853 (1991).
4. P. J. Mestcher and D. S. Schwartz, JOM, **41**, 52 (1989).
5. R. W. Mann and L. A. Clevenger, Properties of Metal Silicides, eds. K. Maex and M. Van Rossum, INSPEC, London, United Kingdom, 55 (1995).

6. J. W. Mayer and S. S. Lau, *Electronic Materials Science for Integrated Circuits in Si and GaAs*, MacMillan Publishing Co., New York, 306 (1990).
7. M. Oehring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, Inc., Boston, 389 (1992).
8. G. Shim, D. Jang, C. Suh, W. Kim and T. Cho, *J of Kor. Inst. of Met. and Mater.* Vol. 32, 7, 815 (1994).
9. Y. M. Kim, *J. Kor. Inst. Met. and Mater.*, **35**(8), 1058 (1997).
10. J. S. Benjamin, *Trans. AIME*, **1**, 2943 (1970).
11. J. S. Benjamin, *Scientific Am.*, **234**(5), 40 (1976).
12. R. W. Mann and L. A. Clevenger, *Properties of Metal Silicides*, eds. K. Maex and M. Van Rossum, INSPEC, London, United Kingdom, 55 (1995).
13. R. Pretorius, *Thin Solid Films*, **290**, 477 (1996).
14. C. S. Byun, D. K. Kim and J. H. Lee, *J of the Kor. Inst. of Met. and Mater.* Vol. 37, 5, 562 (1999).
15. C. S. Byun, D. K. Kim, W. H. Lee, B. J. Bae and J. H. Lee, *Scripta Mater.*, **44**, 97 (2001).
16. C. S. Byun, ph. D. thesis, Kookmin University., (February, 2001).