

가압통전 활성연소에 의한 치밀한 NiSi₂와 NiSi₂-20vol.%Nb 복합재료 제조

김환철 · 손인진 · 박충도
전북대학교 공과대학 재료공학과, 공업기술연구소

Simultaneous Synthesis and Densification of NiSi₂ and NiSi₂-20vol.%Nb Composite by Field-Activated and Pressure-Assisted Combustion

H. C. Kim, I. J. Shon and C. D. Park

Department of Materials Engineering, Research Institute of Industrial Technology,
Chonbuk National University, Chonbuk, 561-756

Abstract A method to simultaneously synthesize and consolidate the silicide NiSi₂ and the composite NiSi₂-20vol.%Nb from powders of Ni, Si, and Nb was investigated. Combustion synthesis was carried out under the combined effect of an electric field and mechanical pressure. The final density of the products increased nearly linearly with the applied pressure. Highly dense NiSi₂ and NiSi₂-20vol.%Nb with relative densities of up to 97% were produced under the simultaneous application of a 60MPa pressure and a 3000A current on the reactant powders. The respective Vickers microhardness values for these materials were 6.0 and 5.8 GPa. From indentation crack measurements, the fracture toughness values for NiSi₂ and NiSi₂-20vol.%Nb were calculated to be 3.3 and 4.7 MPa·m^{1/2}, respectively.

(Received November 7, 2000)

Key words: Combustion synthesis, Densification, Nickel silicides, Composite, Electric field

1. 서 론

실리사이드는 고온 내산화성이 뛰어나고, 높은 용점을 가지고 있어 고온 구조용 재료로서 주목받고 있다. 이중 Ni 실리사이드 화합물은 화학적·열적으로 매우 안정하고, 고온에서의 산화저항성이 높고, 전기 저항이 작고 전기전도도가 우수하기 때문에, 집적회로 기술분야에서 고온전자소자로서 많은 연구와 제도가 이루어지고 있다 [1-3]. 그러나 다른 많은 금속간 화합물의 경우처럼, 연성취성 천이온도 이하에서 파괴인성이 매우 낮기 때문에 [4] 응용분야를 확대하기 위해서는 파괴인성을 향상시켜야 하는 과제를 갖고 있다. 고온 금속간 화합물의 파괴인성을 향상시키기 위한 방법으로서 SiC, TiB₂, TiC, Nb, Ta 및 ZrO₂ 등을 제 2상으로 첨가하는 방법이 일반적으로 이용되고 있다 [5]. 제 2상중에서 Nb가 다음과 같은 이유로 적합한 것으로 사료된다. Nb는 높은 용융점(2472°C)과 연성을 가지고 있어서, 크랙 전파과정 중 크랙은 금속간 화합물 기지와 Nb 계면에서 갈라져서 무디어지므로 전파가 어려워서 파괴인성을 향상시키는 것으로 보고되고 있다 [6].

NiSi₂ 금속간 화합물은 이론적 단열온도(T_{ad}=1050K)와 상온에서 생성열과 비열의 비($\Delta H_{f,298K}/C_{p,298K} = 1200K$)가 실험적으로 보고되어 있는 연소합성이 가능한 한계값 [7] 1800K와 2000K보다 낮기 때문에 자기 발열 반응에 의해 합성할 수가 없다. 또한 Nb와 같은 반응하지 않는 제 2 상을 첨가하면 단열온도와 $\Delta H_{f,298K}/C_{p,298K}$ (생성열과 비열의 비) 값이 더욱 낮아져서 자기발열 반응에 의한 NiSi₂ 및 복합재료의 합성이 불가능하다. 그러나 시편에 전기장을 가한 후 점화시켜서 시편에 화학적 에너지 뿐만 아니라 큰 전기적 에너지를 발생시켜서 화학적 발열량이 작은 SiC, MoSi₂-Nb, MoSi₂-ZrO₂, Ti₅Si₃-Nb, Ti₅Si₃-ZrO₂, TiC-Ni 등의 복합재료를 성공적으로 합성한 예가 있다 [8-11]. 그렇지만 초기분말과 생성물의 밀도차이, 내부가스의 방출로 생성물에 기공이 많이 존재하기 때문에 치밀한 복합재료를 만들어야 하는 과제를 가지고 있다.

본 연구에서는 Ni, Si, Nb 분말로부터 전기장과 기계적인 압력을 동시에 가해서 연소합성 함으로써 치밀한 NiSi₂ 및 NiSi₂-20vol.%Nb 복합재료를 한 공정으로 짧은 시간에 제조하고, 파괴인성의 향상에 대해서 조사하

고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에는 99.5%의 Ni($\sim 5 \mu\text{m}$), Si(-325mesh) 및 99.8%의 Nb(-325mesh) 분말이 사용되었으며, 세 분말 모두 Alfa Products에서 제조되었다. 제 2 상 첨가에 의한 효과를 조사하기 위하여 두가지의 다른 조성이 사용되었는데, 조성 1은 NiSi₂를 합성하기 위한 Ni와 Si의 혼합체이고, 조성 2는 NiSi₂-20vol.%Nb를 합성하기 위한 Ni, Si 및 Nb 분말의 혼합체이다. 화학적 조성의 편차를 줄이기 위해서 분말을 회전속도 1600rpm인 모터로 연결된 분말 혼합기에서 약 2시간 혼합하였다. 본 실험에 사용된 가압통전 활성연소 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 혼합한 분말 9g을 흑연다이(높이 40 mm, 외경 45 mm, 내경 20 mm)에 넣고 20mtorr의 진공분위기로 만든다(1단계). 압력이 상대밀도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 시편에 10~60MPa의 압력을 10MPa단위로 각각 가한다(2단계). 곧바로 3000A의 전류를 흑연다이에 가해서 시편과 흑연다이를 가열한다. 이 때 흑연다이의 온도는 pyrometer로 측정하고, 시편의 수축길이 변화는 LVDT로 측정하였으며, 동시에 가열온도와 가열온도에 따른 길이변화는 기록계에 기록하

였다. 그리고 LVDT의 길이변화로부터 치밀화가 이루어질 때까지 시편과 흑연다이에 전류를 통전하였으며(3단계) 마지막 단계로 합성이 끝나면 시편을 600°C/min의 속도로 상온까지 냉각시켰다(4단계). 가압통전 연소합성에 관한 인자를 Table 1에 나타내었다. 이와 같은 공정으로 제조된 시편의 합성여부를 조사하기 위해서 X-선 회절시험을 행하였다.

합성된 NiSi₂와 복합재료의 상대밀도는 아르키메데스법에 의해 측정하였으며, 압력에 따른 생성물의 상대밀도 변화를 조사·비교하였다. 시편의 미세구조를 관찰하기 위해서 합성된 시편을 연마한 후 HF(10vol.%)와 HNO₃(10vol.%), 그리고 H₂O(80vol.%)의 부식액으로 에칭하였다. 이 시편은 EDS가 부착된 주사전자현미경으로 조직사진과 X-ray mapping 및 성분분석을 실시하였다. 또한 합성된 시편의 기계적 특성을 평가하기 위해 10 Kg의 하중을 가하여 Vickers 경도를 측정하였고, 이 때 발생한 크랙의 길이를 이용하여 파괴인성을 조사하였다.

3. 결과 및 토의

60MPa의 압력하에서 Ni+2Si와 Ni+2Si+20vol.%Nb 제조시 가열온도에 따른 시편의 수축길이 변화율은 Fig. 2.(A)와 (B)에 각각 나타내었다. 두 경우 모두 시편의 수축길이 변화율은 온도가 증가함에 따라서 거의 일정한 값을 유지하다가 약 650°C에서 급격히 증가한 후 그 이상의 온도에서는 다시 거의 일정한 값을 나타내었다. Ni+2Si 시편의 수축길이가 급격히 증가하기 직전의 온도인 630°C까지 가열한 시편과 수축길이가 급격히 증가한 후인 690°C까지 가열한 시편의 X-선 회절시험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 650°C까지 가열한 시편의

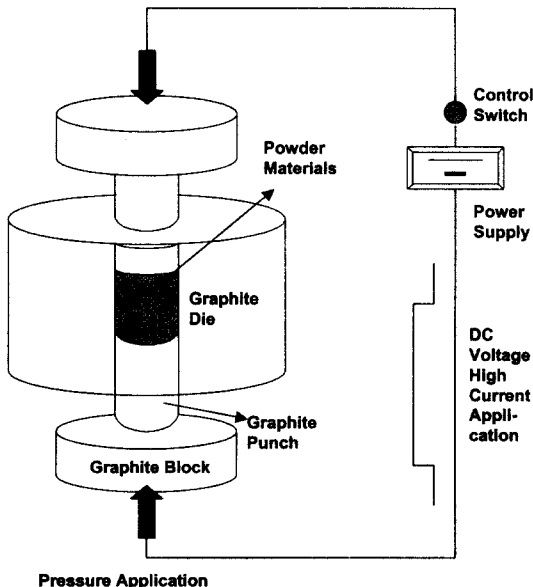


Fig. 1. Schematic diagram of field-activated and pressure-assisted combustion synthesis and densification.

Table 1. Processing parameters for field-activated and pressure-assisted combustion synthesis and densification of NiSi₂ and NiSi₂-20vol.%Nb composite.

Parameter	Applied value
Vacuum level	2×10^{-2} torr
Applied pressure	10~60MPa
Voltage	18V
Current	3000A
Duration	1min
Heating rate	1200°C/min
Maximum temperature	800°C
Cooling rate	600°C/min

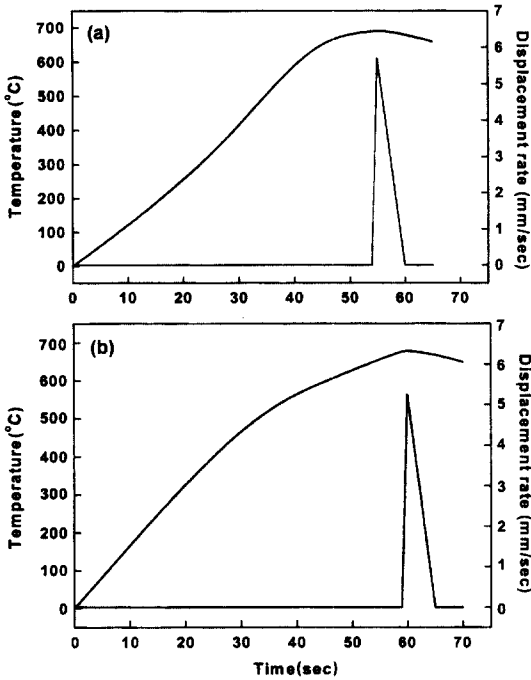


Fig. 2. Variation of shrinkage displacement rate and temperature with heating time during synthesis of NiSi₂(a) and NiSi₂-20vol.%Nb(b) by 60MPa pressure-assisted and 3000 A field-activated combustion.

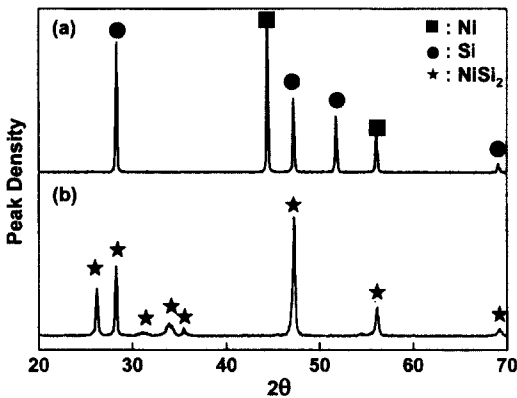


Fig. 3. XRD patterns of the Ni+2Si system heated to 630°C (a) and heated to 690°C(b).

X선 회절도형(A)에서는 Ni와 Si의 회절피크만 관찰되고 NiSi₂ 회절피크는 관찰되지 않았다. 690°C까지 가열한 시편의 X선 회절도형(B)에서는 반응물인 Si와 Ni의 피크는 관찰되지 않고 합성된 NiSi₂ 피크만 관찰되었다. 이것으로부터 시편의 수축길이 변화가 약 650°C에서 급격히 일어나는 것은 이론밀도가 낮은 반응물로부터 이

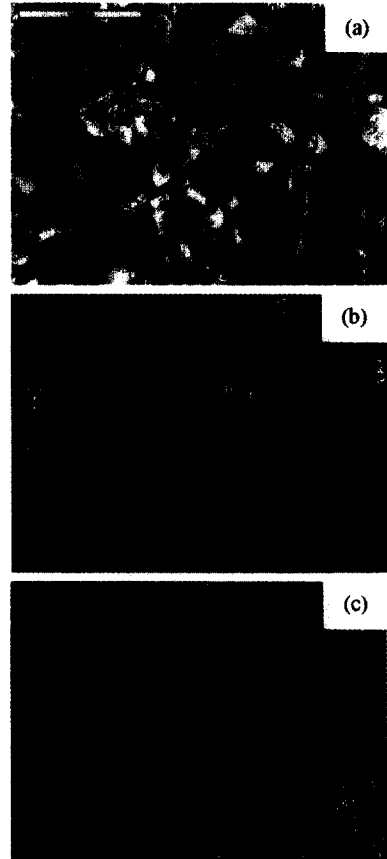


Fig. 4. SEM image and X-ray mapping of Ni+2Si compact heated to 630°C: (a) SEM image of reactant; (b) X-ray mapping : Ni; (c) X-ray mapping : Si.

론밀도가 높은 생성물이 얻어지므로 부피가 감소하고 또한 Ni분말과 2Si분말로부터 NiSi₂ 합성시 발생되는 높은 화학적 에너지와 3000A의 높은 전류의 일부가 시편에 통전되어서 Joule열의 발생으로 NiSi₂가 합성과 동시에 치밀화가 이루어졌기 때문으로 생각된다.

630°C까지 가열한 시편과 690°C까지 가열한 시편의 주사전자현미경 조직과 X-ray mapping 사진을 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다. Fig 4의 Ni와 Si X-ray mapping에서는 Ni와 Si가 각각 분리되어서 나타난 것으로 확인되었다. 또한 EDS로 각 분말을 분석한 결과 반응물인 Ni분말과 Si분말이 분리되어 있고 생성물인 NiSi₂는 관찰할 수 없었다. Fig. 5의 주사전자현미경 사진에서는 약 20 μm 결정립 크기의 다각형 결정립계를 가진 기지가 존재함을 알 수 있다. X-ray mapping에서는 Ni와 Si가 같이 나타나 있고, EDS로 분석한 결과 생

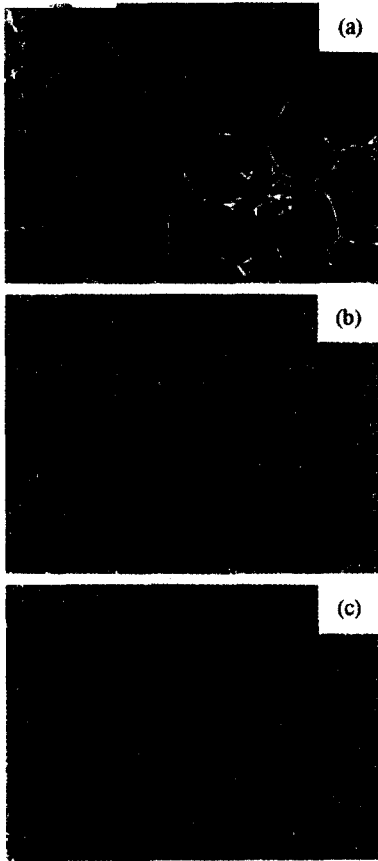


Fig. 5. SEM image and X-ray mapping of combustion synthesized NiSi_2 : (a) SEM image of product; (b) X-ray mapping : Ni; (c) X-ray mapping : Si.

성물인 NiSi_2 임을 알 수 있었다. 주사전자현미경으로 미세조직을 분석한 결과 약 690°C 에서 길이수축이 급격하게 일어나는 것은 치밀한 NiSi_2 생성물이 형성됨에 기인한다는 것을 확인할 수 있었다.

합성된 생성물의 밀도는 약 97%이었다. 가압통전 활성연소에 의해 1분 이내의 짧은 시간에 치밀한 NiSi_2 화합물을 제조할 수 있었고 그 이유는 다음과 같이 생각된다. Ni 분말과 Si 분말이 섞여있는 상태에서 온도가 증가하면서 Ni와 Si분말 사이의 반응에 의해 높은 생성열과 Joule열이 발생하는 것으로 생각된다. 이 생성열과 Joule열에 의해 시편의 온도가 Si의 용융점 이상으로 증가하게 되어 Si가 용융상태로 된다. 이 용융 Si는 모세관 현상에 의해 고상 Ni입자를 둘러싸게 되고 Ni입자는 용융 Si로 확산하게 되어 용융상태를 만든다. 이 용융상태에서 시편이 냉각됨에 따라 NiSi_2 입자가 정

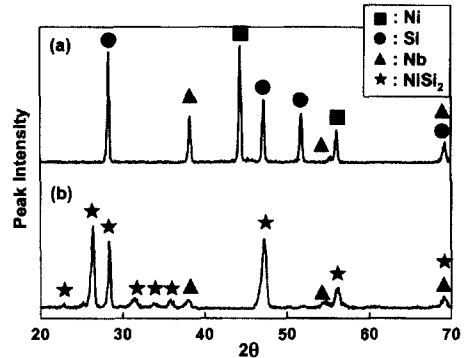


Fig. 6. XRD patterns of the Ni+2Si+20vol.%Nb system heated to 650°C (a) and heated to 700°C (b).

출하기 시작하여 NiSi_2 가 형성된다고 생각된다. 연소합성도중 형성된 액상은 가압시 고상입자 사이의 이동이 용이하고 또한 생성된 NiSi_2 의 재배열이 용이하여 입자사이의 기공을 줄일 수 있어 치밀한 생성물을 얻을 수 있었다고 생각된다.

NiSi_2 의 합성과정에서와 마찬가지로 Ni+2Si+20vol.%Nb 혼합물의 합성과정에서도 670°C 까지 가열하였을 때 반응이 일어나지 않았으며(Fig. 2(B)), 이는 XRD 분석을 통하여 알 수 있었다(Fig. 6). 시편의 수축길이가 급격히 증가하기 이전의 온도인 650°C 까지 가열한 시편과 급격히 증가한 후인 700°C 까지 가열한 시편의 주사전자현미경 사진과 X-ray mapping 결과를 각각 Fig. 7와 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7의 X-ray mapping에서는 Ni와 Si 및 Nb가 각각 분리되어서 나타나고, EDS 분석한 결과 반응물인 Ni분말, Si분말 그리고 복합재료 첨가원소인 Nb가 혼합되어 있고 생성물인 NiSi_2 기지 복합재료는 관찰되지 않았다. Fig. 8의 주사전자현미경 사진에서는 기지 위에 타원형의 상이 분포하고 있다. 각각 X-ray mapping과 EDS로 분석한 결과 기지는 NiSi_2 이고 타원형의 상은 Nb로 분석되었다. 주사전자현미경으로 미세조직을 분석한 결과 약 670°C 에서 길이수축이 급격하게 일어나는 것은 치밀한 NiSi_2 -20vol.%Nb 생성물이 형성됨에 기인한다는 것을 확인할 수 있었다.

실험과정에서 나타내었듯이 가해진 압력은 10~60MPa까지 10MPa 단위로 변화시켰다. 가해진 압력에 따른 소결 밀도의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. NiSi_2 와 Nb첨가 복합재료 모두 10MPa의 압력하에서는 약 85%의 상대밀도를 나타내었으며 압력이 증가함에 따라

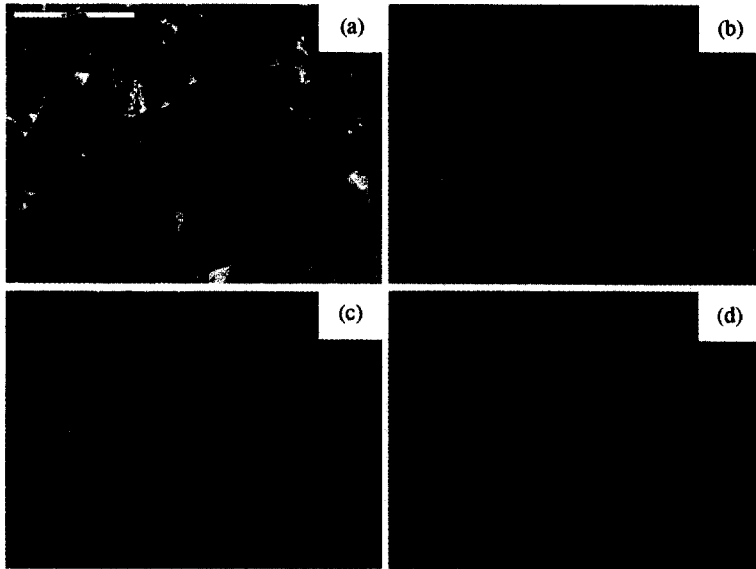


Fig. 7. SEM image and X-ray mapping of Ni+2Si+20vol.%Nb compact heated to 670°C: (a) SEM image of reactant; (b) X-ray mapping : Ni; (c) X-ray mapping : Si; (d) X-ray mapping : Nb.

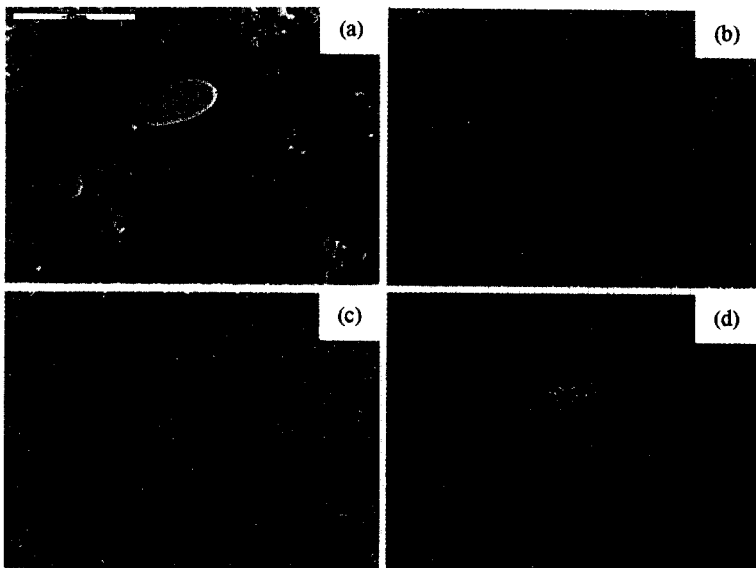


Fig. 8. SEM image and X-ray mapping of combustion synthesized NiSi₂-20vol.%Nb: (a) SEM image of product; (b) X-ray mapping : Ni; (c) X-ray mapping : Si; (d) X-ray mapping : Nb.

상대밀도는 증가하여 60MPa의 압력하에서는 약 97%의 상대밀도를 나타내었다.

시편의 기계적 특성을 조사하기 위하여 NiSi₂와 NiSi₂-20vol.%Nb 복합재료의 에칭면에 10 Kg의 하중을 가하여 Vickers 경도를 측정하였고 그 압흔 형상을 주사전

자현미경으로 관찰하여 Fig. 10에 나타내었다. NiSi₂와 NiSi₂-20vol.%Nb 복합재료의 Vickers 경도값은 약 5.7에서 5.9GPa의 경도를 나타내었다. 경도측정시 압흔의 모서리에서 발생한 크랙의 길이를 측정된 후 다음 식을 이용하여 압흔파괴인성(Kc, MPa·m^{1/2}) 값을 계산하였다[12-13].

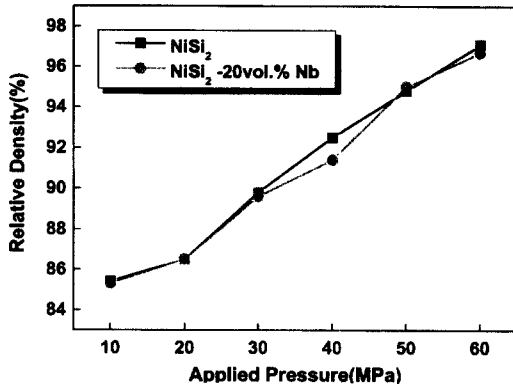


Fig. 9. Variation of relative density of NiSi₂ and NiSi₂-20 vol.%Nb composite with compressive pressure.

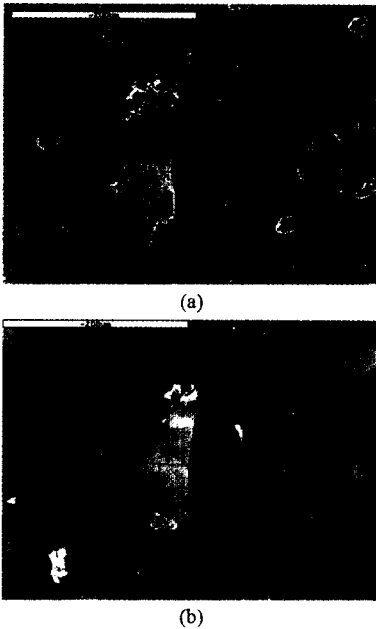


Fig. 10. 10 Kg Vickers microhardness indentations in (a) pure NiSi₂ and (b) 20vol.%Nb-NiSi₂ matrix composite.

$$K_c = 0.203[c/a]^{3/2} \cdot H_v \cdot a^{1/2} \quad (1)$$

여기서 c 는 평균 균열 길이의 반(m), a 는 평균 압입 흔적 대각선 길이의 반(m), 그리고 H_v 는 비커스경도(Pa)를 나타낸다. NiSi₂와 NiSi₂-20vol.%Nb 복합재료의 파괴인성은 각각 3.3MPa·m^{1/2}와 4.7MPa·m^{1/2}를 나타내었다. 이것은 Nb를 첨가하여 복합재료를 제조하였을 경우 순수한 NiSi₂에 비하여 약 1.5배의 파괴인성 향상 효과를 나타내는 것이다. Fig. 11는 NiSi₂에 20vol.%의 Nb를

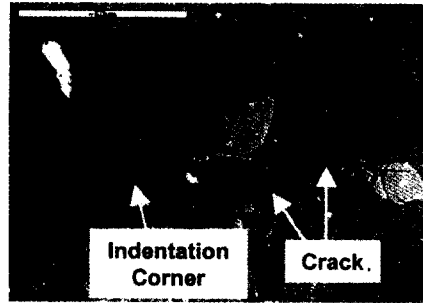


Fig. 11. Indentation radial crack in the 20vol.%Nb-NiSi₂ matrix composite.

첨가한 시편의 indentation radial crack을 고배율로 관찰한 형상이다. 압흔의 모서리에서 크랙이 전파하기 시작하여 기지와 Nb의 계면에서 크랙이 갈라져서 크랙의 전파가 계속 이루어지지 않고 있다. 이것이 복합재료의 파괴인성을 증가시킨다고 생각된다.

4. 결 론

가압통전활성 연소에 의해 NiSi₂와 NiSi₂-20vol.%Nb 복합재료를 제조 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Ni, Si와 Nb분말로부터 전기장과 가압하에서 연소합성하여 상대밀도가 97%인 치밀한 NiSi₂와 NiSi₂-20 vol.%Nb 복합재료를 1분이내의 짧은 시간에 한 공정으로 제조할 수 있었다.

(2) Ni+2Si 분말로부터 NiSi₂ 제조시 시편의 수축길이는 점화온도 직하까지는 일정하다가 점화온도에서 급격히 증가하였다. 수축길이가 급격히 증가한 이유는 이론밀도가 작은 반응물로부터 이론밀도가 큰 생성물이 형성되는 동시에 치밀화가 이루어졌기 때문으로 분석되었다.

(3) NiSi₂와 NiSi₂-20vol.%Nb 복합재료의 상대밀도는 가해진 압력이 증가할수록 증가하였으며, 3000A의 전류와 60MPa의 압력하에서 상대밀도는 약 97%를 나타내었다.

(4) NiSi₂의 파괴인성은 약 3MPa·m^{1/2}이었으며, 20vol.%Nb-NiSi₂ 기지 복합재료의 파괴인성은 4.7MPa·m^{1/2}으로 순수한 NiSi₂의 파괴인성보다 1.5배 큰 값을 가졌다.

후 기

이 논문은 99년도 전북대학교의 지원연구비에 의하여 연구되었음

참고문헌

1. E. Fitzer, H. J. Maeurer, W. Nowak and J. Sdiching: Thin Solid Films, 64 (1979) 305.
2. H. Y. Yiand and J. J. Moore: J. Mater. Sci., 25 (1990) 1159.
3. R. Bianco and R. A. Rapp: Metallurgical and Ceramic Protective Coatings, K. H. Stern (ed.), Chapman & Hall, London (1996) 241.
4. G. Sauthoff: Intermetallics, VCH Publishers, New York (1995) 115.
5. A. K. Vasudevan and J. J. Petrovic: Mater. Sci. Eng., A155 (1995) 115.
6. L. Show and R. Abbaschian: Acta Metall. mater, 42 (1994) 213.
7. Z. A. Munir and U. Anselmi-Tamburini: Mater. Sci. Repts., 3 (1989) 227.
8. A. Feng and Z. A. Munir: Appl. Phys., 76 (1994) 76.
9. I. J. Shon and Z. A. Munir: Mater. Sci. Eng., A202 (1995) 256.
10. I. J. Shon and H. C. Kim: J. Kor. Inst. of Met. & Mater., 35 (1997) 1763.
11. I. J. Shon, H. C. Kim, D. H. Rho and Z. A. Munir: Mat. Sci. Eng., A269 (1999) 129.
12. N. Koichi: Ceramics, 20 (1985) 1218.
13. J. M. Choi, K. H. Lee, J. H. Ryu, W. S. Cho and S. W. Choi: J. Kor. Ceram. Soc., 36 (1999) 451.