

기계적 합금화에 의한 Ni Silicide 분말의 합성

변창섭 · 박상보 · 김삼중* · 김동관 · 이진형**

대전산업대학교 재료공학과, *쌍용중양연구소

**국민대학교 공과대학 금속재료공학부

Synthesis of Ni Silicides by Mechanical Alloying

Chang Sop Byun, Sang Bo Park, Sam Joong Kim*,

Dong Kwan Kim and Jin Hyung Lee**

Department of Materials Engineering

Taejon National University of Technology, Taejon 300-717, Korea

*Center Ssang Yong Corporation, Incheon 305-1540, Korea,

**School of Metallurgical and Materials Engineering

Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received February 26, 1999)

Abstract Nickel silicides (Ni_3Si_2 , Ni_2Si and NiSi) have been synthesized by mechanical alloying (MA) of Ni-27.9at%Si, Ni-33.3at% and Ni-50.0at% powder mixtures, respectively. From in situ thermal analysis, each critical milling period for the formation of the three phases was observed to be 40.2, 34.9 and 57.5 min, at which there was a rapid increase in temperature. This indicates that rapid, self-propagating high-temperature synthesis (SHS) reactions were observed to produce the three phases during room-temperature high-energy ball milling of elemental powders. Each Ni silicide, Ni and Si, however, coexisted for an extended milling time even after the critical milling period. The powders mechanically alloyed after the critical period showed the rapid increase in microhardness. The Hv values were found to be higher than 1000 kgf/mm^2 . The formation of nickel silicides by mechanical alloying and the relevant reaction rates appeared to be influenced by the critical milling period and the heat of formation of the products involved ($\text{Ni}_3\text{Si}_2 \rightarrow -43.1 \text{ kJ/mol.at.}$, $\text{Ni}_2\text{Si} \rightarrow -47.6 \text{ kJ/mol.at.}$, $\text{NiSi} \rightarrow -42.4 \text{ kJ/mol.at.}$).

1. 서 론

Ni 실리사이드 화합물들은 화학적·열적으로 매우 안정하고 전기 저항율이 작기 때문에 집적회로 기술 분야에서 목적 물질판(target material), gate재료, ohmic contacts, 소자연결(interconnector) 등의 고온전자소자로서 최근 많은 연구와 제조가 이루어지고 있다.¹⁻²⁾ 최근에는 저 비용과 짧은 시간에 고품질의 화합물을 제조하기 위한 제조법으로 종래의 분말합성법과는 달리 외부로부터 에너지의 공급이 없이 자체의 화학적 반응열을 이용하여 간단하게 분말을 제조할 수 있는 자전고온합성법(self-propagating high-temperature synthesis, SHS)에 의한 분말제조법이 제

기되고 있다.³⁻⁵⁾ 이 합성법은 화합물의 생성시에 발생하는 반응열이 인접한 반응물까지 전파하여 반응이 연속적으로 발생하도록 하는 것이다. 별도의 고온 가열 등이 필요없기 때문에 시설투자가 적으며 합성 온도도 높아서 반응이 수십초 내에 완결되어 생산성이 높다. 또한 자체반응열을 이용하기 때문에 에너지 효율이 높으며 원료분말이 급속도로 가열되므로 분말표면의 불순물이 일부 승화되어 정제된 분말을 얻을 수 있다.

기계적 합금화 과정에서 밀링조건에 따라 반응엔탈피가 충분히 크다면 SHS반응이 일어날 수 있다고 보고되었으며,⁶⁻¹⁰⁾ 이러한 SHS 반응이 일어나기 위해서는 반응이 점화되기 위한 임계 밀링 시간을 필요로

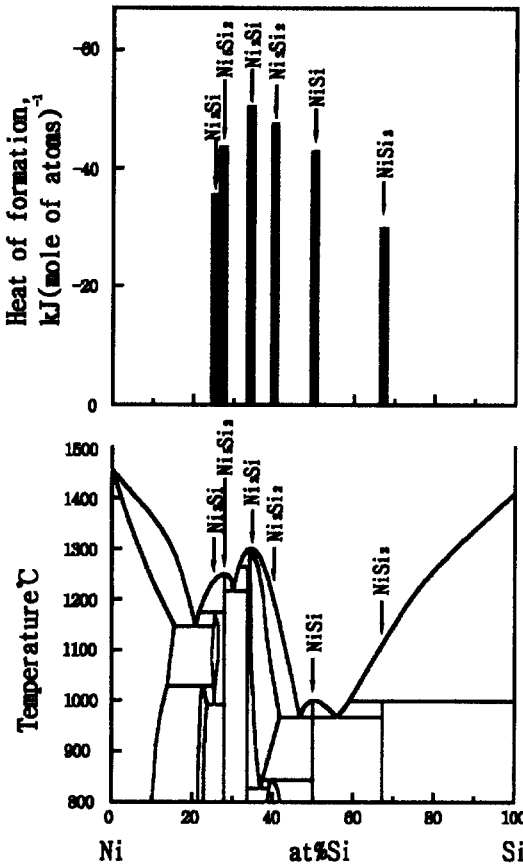


Fig. 1. The ΔH_{298K} diagram for Ni silicides (top) and Ni-Si phase diagram (bottom).

하다고 보고되었다.^{6,10)} 만일 기계적 합금화 과정에서 밀링 용기의 온도를 측정할 수 있다면, 반응이 개시되는 시간을 감지할 수 있을 것이다.⁷⁾ 이렇게 점화시간을 측정함으로써 기계적 합금화가 진행되는 동안 구조적 변화 및 열화학적 변화과정을 규명하는데 많은 자료를 얻을 수 있을 것이다. 본 연구에서는 그림 1의 Ni-Si계 평형상태도¹¹⁾에서 보여주는 6종의 화합물(Ni₅Si, 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.))^{9,12,13)}에 대하여 기계적 합금화과정 및 *in situ* 열분석 실험을 통하여 각 화합물의 조성을 가지는 혼합분말을 기계적 합금화할 때 조성에 따르는 Ni 실리사이드 화합물의 합성유무, 과정 및 기구(mechanism)를 조사하고, 제조된 Ni 실리사이드 화

합물 분말들의 기계적 성질을 알아보려고 한다.

2. 실험방법

본 실험에서 기계적 합금화를 위하여 사용한 원료 분말 Ni 및 Si는 일본 고순도화학연구소의 분말로 순도는 99.95%이상으로 레이저 입도분석기(laser particle size analyser)를 사용하여 구입한 분말들의 입도 분석 결과, Ni분말의 평균입도는 48.8 μm , Si분말의 평균입도는 19.1 μm 이었다. Ni와 Si 혼합분말의 조성은 Ni-Si계 평형상태도에서의 Ni₅Si₂, Ni₂Si 및 NiSi 화합물들의 각 조성비에 따라 Ni-27.9at%Si, Ni-33.3at%Si 및 Ni-50.0at%Si로 각각 평량하여 1회 장입량은 7 g으로 하였다. 이 때 사용된 밀링 매체로서 원통용기(cylindrical vial)재료는 내경 38 mm, 높이 52 mm인 부분 안정화 지르코니아, PSZ(partially stabilized zirconia)용기를 선택하였고, 12.7 mm와 6.4 mm인 고 크롬 강구를 혼합하여 사용하였다. 불과 분말은 중량비 5:1로 하여 용기 속에 장입하였다. 기계적 합금화시 분말의 산화방지를 위하여 glove box를 사용하여 용기 내부를 고순도 Ar 분위기로 하여 용기를 밀봉하였다. 이와 같이 준비된 시료를 기계적 합금화하기 위해 출력이 1/2HP이고 1200 rpm으로 작동되는 SPEX 8000D mixer/mill에 *in situ* 열분석 장치를 부착시킨 MA system을 제작하여 실험을 하였으며, 이 *in situ* 열분석 장치는 합금화 과정중 합성속도와 기구를 결정지을 수 있는 용기 내부의 온도 변화를 조사하기 위한 것으로 비접촉식 적외선 온도 측정법(sensitivity: $\pm 2^\circ\text{C}$)으로 합금화시간에 따른 원통용기 외부표면 중앙의 온도와 K-type 열전대를 이용하여 용기주변온도(ambient temperature)를 측정하여 온도상승 과정을 조사하는 *in situ* 열분석실험을 실행하였다. 기계적 합금화에 의해 제조된 분말들의 X-선 회절분석을 통하여 상변화 과정을 조사하였으며, 제조된 분말의 기계적 성질을 알아보기 위하여 Cu봉에 분말을 부착시켜 연마를 행한 후 하중 25 g으로 Micro-Vickers 경도시험을 분말입자의 단면에 10회 이상 측정후 평균 산출하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 본 실험에 사용한 순수한 원료분말의 형

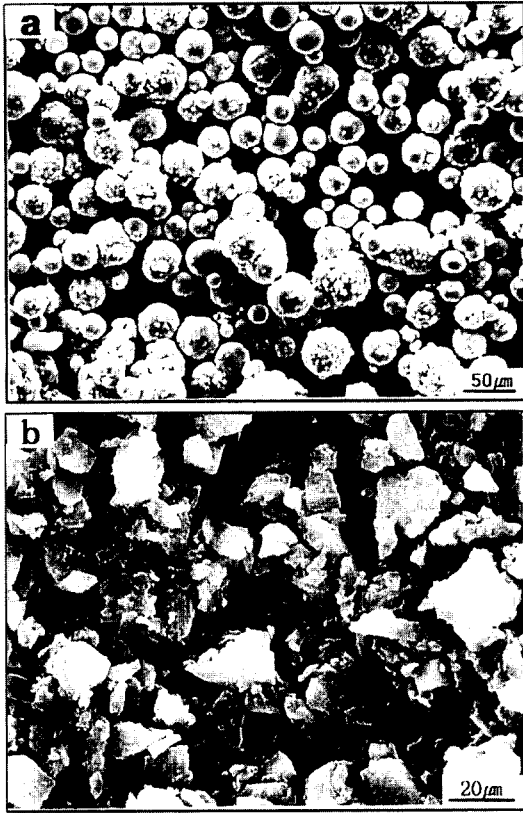
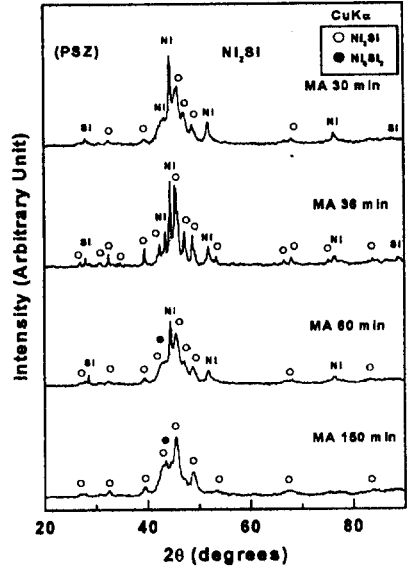


Fig. 2. Scanning electron micrographs of elemental powders. (a) Ni powder and (b) Si powder.

상(powder morphology)을 SEM으로 관찰한 것이다. Ni 분말은 환원법에 의해 제조된 것으로 구형(sphere)의 형태를 보이고 있으며, Si분말은 분쇄된 것으로 각상립(angular)의 형태를 보이고 있다.

그림 3은 Ni-33.3at%Si 혼합분말의 기계적 합금화 과정중 합금화시간에 따른 X선 회절패턴의 변화와 *in situ* 열분석 실험 결과를 나타내고 있다. MA 30 min에서는 약간의 Ni₂Si상이 나타나기 시작하였으나 대부분 원료분말인 Ni와 Si의 peak가 그대로 존재함을 보여주고 있다. *In situ* 열분석 결과와 같이 MA 34.9 min에 46.3°C이었던 용기 표면의 온도가 MA 35.9 min까지 급격한 온도상승(ΔT: 11.0°C)을 보이며, MA 35.9 min에서 57.3°C의 최대 용기 표면온도까지 상승하였다가 서서히 감소하여 MA 종료 150 min에서의 용기 표면온도는 46.3°C를 유지하였다. 이때의 기기 주변온도는 23°C이었다. 이와 같은 결과는 MA 34.9 min에서 MA 35.9 min사이에서의 급격한 발열



Ni-33.3at%Si

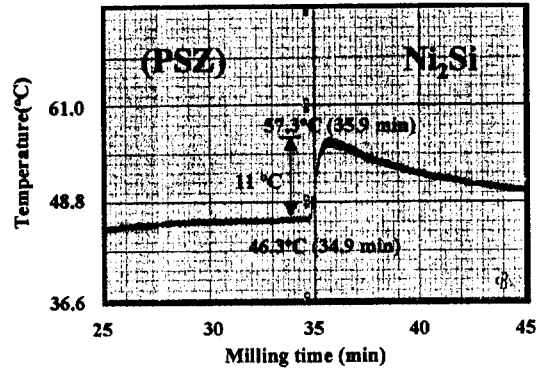
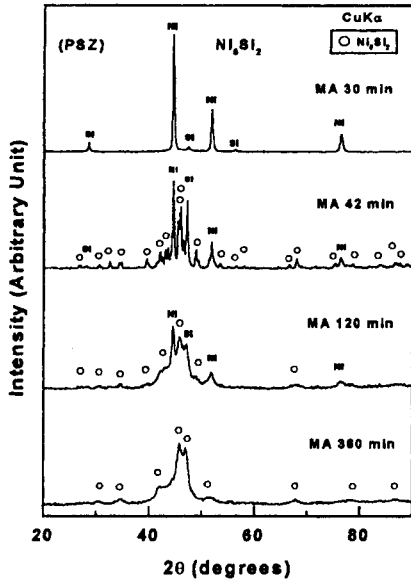


Fig. 3. XRD patterns and *in situ* thermal analysis for Ni-33.3at%Si mechanically alloyed powders.

반응 즉, SHS 반응이 일어났다는 것을 알 수 있다. MA 35.9 min에서 많은 양의 Ni₂Si상이 생성되었으나, 미반응한 Ni 및 Si상들이 계속 존재하고 있다. MA 시간이 증가함에 따라 Ni와 Si의 회절강도는 서서히 감소하고 있으며, MA 150 min에 이르러 미반응한 Ni와 Si상들은 관찰되지 않았으며 상당량의 Ni₂Si과 소량의 Ni₅Si₂을 가지는 분말을 제조할 수 있었다. 여기에서 Ni₅Si₂상의 Si함량은 목표로 하는 Ni₂Si상에 비해 적기 때문에 첨가된 Si의 일부분은 미반응상으로 존재하거나 Si-rich상이 형성되었을 것으로 사료된다.



Ni-27.9at%Si

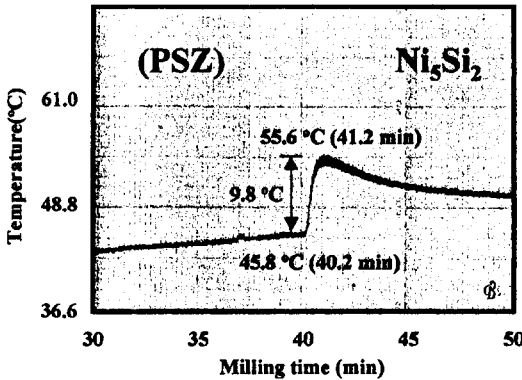
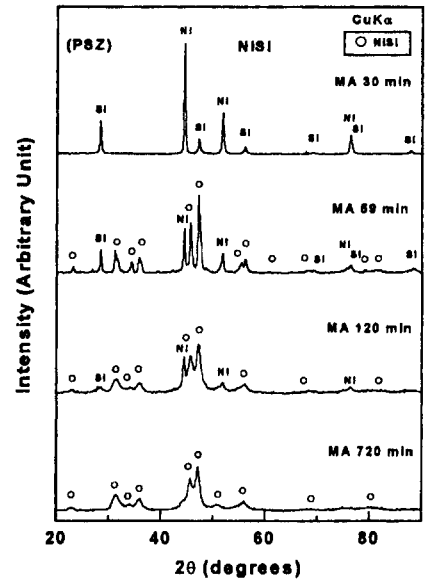


Fig. 4. XRD patterns and *in situ* thermal analysis for Ni-27.9at%Si mechanically alloyed powders.

그림 4는 Ni-27.9at%Si 조성의 혼합분말의 기계적 합금화 과정중 합금화시간에 따라 제조된 분말의 X-선 회절패턴의 변화와 *in situ* 열분석 실험 결과를 보여주고 있다. MA 30 min에서 Ni와 Si의 X-선 회절 강도는 원료분말보다 약간 감소하고 있으나, Ni와 Si의 회절 Peak들만이 그대로 존재하고 있다. 그러나 MA 41.2 min이 되었을 때 용기내부의 갑작스러운 온도증가로 인하여 *in situ* 열분석 실험 결과에서와 같이 급격한 온도 상승 현상이 나타남을 알 수 있다. MA 40.2 min에 45.8°C이던 용기 표면온도가 급격한 온도상승($\Delta T: 9.8^\circ\text{C}$)을 보이며, MA 41.2 min에 55.6



Ni-50.0at%Si

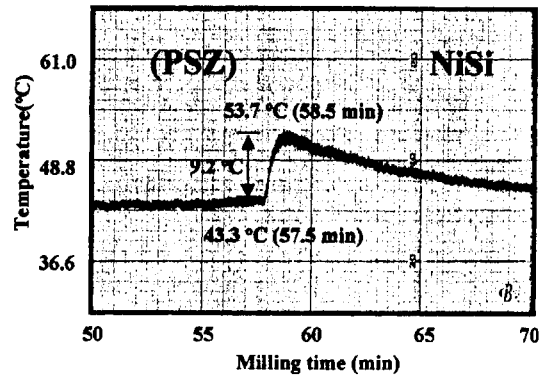


Fig. 5. XRD patterns and *in situ* thermal analysis for Ni-50.0at%Si mechanically alloyed powders.

°C까지 용기 표면온도가 상승하였다가 서서히 감소하여 MA 종료 360 min에서 용기 표면온도가 41.5°C 정도 유지되었고, 이때의 주변온도는 26°C이었다. 이와 같이 MA 40.2 min과 41.2 min 사이에서 급격한 발열반응이 일어났다는 것을 보여 주는 것으로 X-선 회절 패턴에서 나타나듯이 Ni와 Si의 혼합분말들이 MA 41.2 min에서 SHS 반응에 의해 많은 양의 Ni₅Si₂가 합성되었으나, 미반응한 Ni와 Si상들이 여전히 존재하고 있다. MA 시간이 증가함에 따라 Ni와 Si의 회절강도는 서서히 감소하고 있으며, MA 360 min에 이르러서는 미반응한 Ni와 Si상들을 관찰할 수 없었

으며 목적상인 Ni₅Si₂상만이 관찰됨을 보여주고 있다.

그림 5는 Ni-50.0at%Si 혼합분말의 기계적 합금화 과정에서 합금화시간에 따라 제조된 분말의 X-선 회절 패턴의 변화와 *in situ* 열분석 실험 결과를 보여주고 있다. MA 30 min에서 Ni와 Si의 X-선 회절강도는 원료분말보다 약간 감소하고 있으나, 새로운 상의 peak 들은 관찰되지 않았다. *In situ* 열분석의 결과를 검토하여 보면 MA 57.5 min에서 용기 표면온도가 43.3℃이었던 것이 급격한 온도상승(ΔT: 9.2℃)을 나타내었고, MA 58.5 min에 이르면 52.5℃까지 상승하였다가 서서히 감소하였다. MA 종료 720 min에서의 용기 표면온도는 45.3℃정도를 유지하였고, 이때의 기기 주변온도는 28℃이었다. X-선 회절패턴을 보면 MA 58.5 min에서 SHS 반응에 의해 많은 양의 NiSi상이 합성되었으나, 미반응한 Ni와 Si상들이 계속 잔류함을 보여주고 있다. 밀링 시간이 더 진행됨에 따라 미반응한 Ni와 Si상의 회절강도는 서서히 감소함을 보여 주고 있으며, MA 720 min에 이르러 미반응한 Ni와 Si상들은 관찰되지 않고 목적상인 NiSi상만이 관찰됨을 알 수 있었다.

그림 6(a), (b), (c)는 각각 Ni-27.9at%Si, Ni-33.3at%Si와 Ni-50.0at%Si조성으로 Si분말과 Ni분말을 혼합한 후 기계적 합금화 시간에 따른 SHS 반응전후 분말입자의 미소경도 변화를 나타낸 것이다. Ni-27.9at%Si조성의 그림 6(a)는 SHS 반응전인 MA 30 min에서는 Hv값이 410 kgf/mm²이었으나 SHS 반응 최대온도시점인 MA 41.2 min에서는 Hv값이 730 kgf/mm²으로 크게 증가하였으며, 반응후인 MA 60 min에서 MA 360 min까지 MA시간이 증가함에 따라 820 kgf/mm²에서 1300 kgf/mm²으로 증가한 것을 보여주고 있다. Ni-33.3at%Si조성의 그림 6(b)은 반응전인 MA 30 min에서는 Hv값이 600 kgf/mm²이었으나 SHS 반응 최대온도시점인 MA 36 min에서는 1040 kgf/mm²으로 급격하게 증가하였고, 반응후 MA 60 min에서 MA 150 min까지 MA시간이 증가함에 따라 1100 kgf/mm²에서 1350 kgf/mm²으로 증가되는 것을 보여주고 있다. Ni-50at%Si조성의 그림 6(c)는 반응전인 MA 30 min에서 Hv값이 340 kgf/mm²이었으나, SHS 반응 최대온도시점인 MA 59 min에서는 Hv값이 680 kgf/mm²으로 증가를 하였다. 반응후 MA 120 min에서 MA 360 min까지 MA시간이 증가함에 따라 770 kgf/mm²에서 1040 kgf/mm²으로 비교적 완

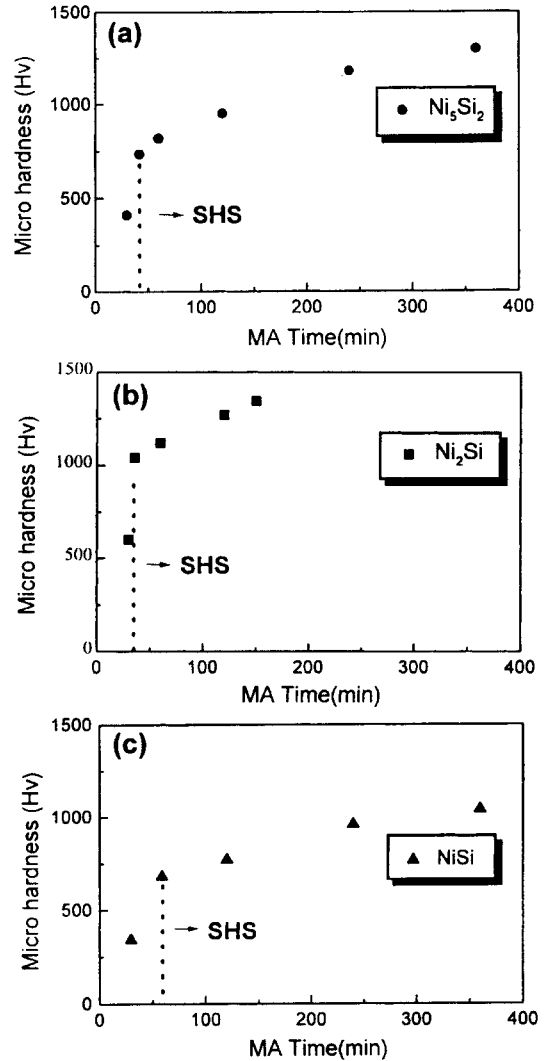


Fig. 6. Micro-Vickers hardness of mechanically alloyed (a) Ni-27.9at%Si, (b) Ni-33.3at%Si and (c) Ni-50.0at% Si powders versus MA time.

만하게 증가하는 것을 보여주고 있다.

이상의 결과를 살펴보면 Ni₂Si, Ni₅Si₂와 NiSi 화합물들은 본 실험의 조건으로 기계적 합금화를 행한 결과, SHS 반응은 일어났으나 이 반응에 의해 화합물들의 완전한 합성은 이루어지지 않았고, SHS 반응후 일정한 시간의 기계적 합금화를 더 진행한 후 화합물들이 완전히 합성되는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 각 화합물이 SHS 반응에 의해 완전히 합성되지 못한 것은 혼합분말이 점화를 일으키는 데 필요한 임계 입

도에 일부분의 혼합분말만이 도달하여 SHS 반응이 부분적으로 일어난 것으로 판단된다. 또한 각 화합물이 지니고 있는 생성열의 음의 값이 SHS 반응 조건에 충족하지 못하였기 때문에 전체가 아닌 부분적으로 반응이 일어난 것으로 생각된다. 결과적으로 이 반응은 전체 혼합분말 내에서 일어난 현상은 아니며, 임계 입도를 갖는 한정된 양의 혼합분말 입자들만이 기계적인 충격으로 인해 반응이 점화되어 발생한 반응열이 인접한 혼합분말 입자들에 전파되어 SHS 반응이 부분적으로 일어났다고 생각된다. 그러나 X-선 회절분석 결과에서 보여 주듯이 같은 조성을 가지는 혼합분말 내에서 갑작스러운 발열반응에 의해 새로운 상의 합성이 급속히 이루어지는 SHS 반응후 MA 시간이 더 진행됨에 따라 미반응한 Ni와 Si의 혼합분말이 고상상태 확산반응에 의해 각 화합물로 서서히 합성되는 것을 알 수 있었다.

각 화합물의 조성비에 따라 기계적 합금화 과정에서 각 화합물의 합성에 미치는 영향을 살펴보면, 각 화합물의 생성열($\text{Ni}_2\text{Si} \rightarrow -47.6 \text{ kJ/mol.at.}$, $\text{Ni}_3\text{Si}_2 \rightarrow -43.1 \text{ kJ/mol.at.}$, $\text{NiSi} \rightarrow -42.4 \text{ kJ/mol.at.}$)^{9,12,13}이 큰 음의 값을 갖는 순서대로 SHS 반응이 빨리 일어남을 알 수 있었다. 즉, SHS 반응이 점화되기 위한 임계 밀링 시간을 비교해 보면 Ni_2Si 는 MA 34.9 min, Ni_3Si_2 는 MA 40.2 min, 그리고 NiSi 는 MA 57.5 min에서 SHS반응이 일어나는 것을 알 수 있었다. SHS 반응 개시후 최대온도에 도달하는 시점에서의 온도상승 (ΔT)값들을 각 화합물에 따라 비교하여 보면 Ni_2Si 는 11.0°C , Ni_3Si_2 는 9.8°C , 그리고 NiSi 는 9.2°C 이며, 이때 오차범위는 $\pm 0.6^\circ\text{C}$ 이다. 이 ΔT 값은 각 화합물의 생성열의 크기에 따라 달라지는 것을 알 수 있다. 초기의 SHS 반응과 그 후의 확산반응에 의해 각 화합물의 완전한 합성을 이루는데 필요한 기계적 합금화 시간(화합물의 합성반응 완결시간)을 비교하여 보면 Ni_2Si 는 MA 150 min, Ni_3Si_2 는 MA 360 min, 그리고 NiSi 는 720 min으로 각 화합물의 생성열의 음의 값이 클수록 그 시간이 짧아진다는 것을 알 수 있다. 그림 6으로부터 각 조성의 분말에서 얻어진 최대 경도 값을 비교하여 보면 각 조성의 화합물의 생성열이 큰 음의 값을 갖는 순($\text{Ni}_2\text{Si} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Si}_2 \rightarrow \text{NiSi}$)으로 높은 경도값을 갖는 것을 알 수 있었다. 또한 SHS 반응후 경도 값이 완만하게 증가하는 것은 SHS 반응후 미반응한 Ni와 Si의 혼합분말이 MA시간이 더 진행

됨에 따라 확산반응에 의해 각 화합물로 서서히 합성되는 것과 더불어 이미 합성된 분말의 mechanical grinding에 의한 것으로 판단된다.

4. 결 론

기계적 합금화과정에서 SHS 반응과 고상 상태 확산반응에 의한 Ni silicide 화합물들의 합성과정에 관하여 조사·검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ni-27.9at%Si, Ni-33.3at%Si 및 Ni-50.0at%Si 조성을 가지는 혼합분말의 기계적 합금화를 행하였을 때, 초기의 SHS 반응과 그후의 고상 상태 확산반응에 의하여 각각 Ni_5Si_2 , Ni_3Si 및 NiSi 화합물들이 완전히 합성되어 짐을 알 수 있었다.

2. *In situ* 열분석결과 각 화합물의 SHS 반응은 생성열($\text{Ni}_2\text{Si} \rightarrow -47.6 \text{ kJ/mol.at.}$, $\text{Ni}_3\text{Si}_2 \rightarrow -43.1 \text{ kJ/mol.at.}$, $\text{NiSi} \rightarrow -42.4 \text{ kJ/mol.at.}$)의 음의 값이 큰 순서대로 빨리 일어나며, 그 반응이 점화되기 위한 임계 밀링 시간은 Ni-33.3at%Si조성에서 MA 35.9 min, Ni-27.9at%Si조성에서 MA 40.2 min이며, Ni-50.0at%Si조성에서는 MA 57.5 min임을 알 수 있었다.

3. 초기의 SHS 반응과 그 후의 확산반응에 의해 각 화합물의 완전한 합성을 이루는데 필요한 기계적 합금화 시간을 비교하여 보면 Ni_2Si 는 MA 150 min, Ni_3Si_2 는 MA 360 min, 그리고 NiSi 는 720 min으로 각 화합물의 생성열의 음의 값이 클 수록 그 시간이 짧아진다는 것을 알 수 있다.

4. 기계적 합금화에 의해 제조된 각 분말의 미소경도 측정결과, SHS 반응직후 경도 값이 급격하게 증가되는 것을 보여 주었고, SHS 반응 후에서의 Hv값이 1000 kg/mm^2 이상의 높은 경도 값을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. W. Mann and L. A. Clevenger: Properties of Metal Silicides, eds. K. Maex and M. Van Rossum, INSPEC, London, United Kingdom, (1995).
2. H. C. Yiand and J. J. Moore: J. Mat. Sci., **25**, (1990) 1159.
3. J. Subrahmanyam and M. Vijayakumar: J. Mat. Sci., **27**, (1992) 6249.
4. B. Y. Kang, S. K. Hwang, H. S. Ryoo, S. W. Kim: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **36** (1998) 1640.

5. H. S. Park and K. S. Shin: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **33** (1995) 750.
6. L. Takacs: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **286** (1993) 413.
7. S. C. Deevi: J. Mater. Sci., **26** (1991) 3343.
8. K. J. Park and S. K. Hwang: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **34** (1996) 296.
9. S. Zhang and A. A. Munir: *ibid.*, **26** (1991) 3685.
10. C. S. Byun, S. H. Lee, D. K. Kim and J. H. Lee: J. Kor. Powder Metall. Inst., **5**(4) (1998) 250.
11. P. Nash and A. Nash: Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, ASM Inter. Mater. Park, (1987) 299.
12. O. Kubaschewski and C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, (1979) 296.
13. R. Pretorius: Thin Solid Films., **290** (1996) 477.