

고주파유도가열 연소합성에 의한 나노구조 $\text{ReSi}_{1.75}$ 제조 및 기계적 성질

김병량^a · 김수철^a · 손인진^{a, b*}

^a전북대학교 신소재공학부 공업기술연구센터

^b전북대학교 수소연료전지 특성화대학원

Mechanical Properties and Fabrication of Nanostructured $\text{ReSi}_{1.75}$ by High Frequency Induction Heated Combustion Synthesis

Byung-Ryang Kim^a, Su-Chul Kim^a and In-Jin Shon^{a, b*}

^aDivision of Advanced Materials Engineering, the Research Center of Industrial Technology,
Chonbuk National University, 664-14 Deokjin-dong 1-ga, Deokjin-gu, Jeonju,
Jeonbuk 561-756, Republic of Korea

^bDepartment of Hydrogen and Fuel Cells Engineering, Specialized Graduate School,
Chonbuk National University, 664-14 Deokjin-dong 1-ga, Deokjin-gu,
Jeonju, Jeonbuk 561-756, Republic of Korea

(Received December 24, 2008; Received in revised form January 19, 2009; Accepted January 29, 2009)

Abstract Nanostructured $\text{ReSi}_{1.75}$ was synthesized to have high density via rapid and cost effective process named as high-frequency induction heated combustion synthesis (HFIHCS) method. For the process, mechanically activated Re-Si powder was used, which had been prepared by mechanical ball milling of Re and Si powders with mixing ratio of 1:1.75. Both combustion synthesis and densification were accomplished simultaneously by applying electric current and mechanical pressure of 80 MPa during the process. The average grain size, hardness, and fracture toughness of the compound were 210 nm, 1085 kg/mm² and 4 MPa·m^{1/2}, respectively. The experimental results show that HFIHCS is a promising process for synthesis of nanostructured $\text{ReSi}_{1.75}$ which has a potential for both high temperature and thermo-electric applications.

Keywords : High-frequency induction heated combustion synthesis, $\text{ReSi}_{1.75}$, Hardness, Fracture toughness

1. 서 론

규소화합물은 높은 용점, 우수한 내 산화성 및 내 크립성, 고온에서 미세구조의 안정성 등 고온재료가 가져야 하는 특성을 갖추고 있으며, 특히 열전도도와 전기전도도가 높아 고온 구조 분야와 전자산업 분야에서 많이 이용되고 있다[1,2]. 그 중에서 레늄 실리사이드는 열전특성 계수($ZT = 2 \alpha T / \rho \kappa$, 여기서 α 는 열전 파워, ρ 는 비저항, κ 는 열전도도, T 는 절대온도이다.)가 1073K 온도에서 0.7로 현재 열전재료로 사용하고 있는 Si-Ge 합금과 비슷하기 때문에 열전

재료로 사용할 수 있는 유망한 재료이다[3]. 또한 고온으로 가열하면 표면에 치밀한 SiO_2 가 형성되어 내 산화성이 향상되기 때문에 고온재료로 사용 가능하다[4].

레늄 실리사이드의 결정구조는 BCT(body-centered tetragonal) $C11_1$ (MoSi_2 -type space group I4/mmm)으로 알려져 왔지만[5], 최근 Gottlib 연구그룹[6], Yamaguchi 연구그룹[7], Takahashi 연구그룹[4]에서 연구한 바에 따르면 격자상수 $a=0.3138$ nm, $b=0.3121$ nm, $c=0.7670$ nm인 단사정(space group P1)으로 밝혀졌다. 또한 레늄 실리사이드는 레늄과 실리

*Corresponding Author : [Tel : +82-63-270-2381; E-mail : ijshon@chonbuk.ac.kr]

큰 성분비가 1:2의 정수비인 ReSi_2 가 아니라 1:1.75의 구성비를 갖는 $\text{ReSi}_{1.75}$ 으로 밝혀 졌다.

고온재료로 사용 가능한 금속간 화합물은 상온에서 기계적 성질이 좋지 않기 때문에 사용하는데 많은 제약을 받고 있다. 나노구조용 재료는 파괴인성의 향상과 동시에 경도를 향상시키는 우수한 물성을 나타내므로 넓은 범위에서 연구가 진행되고 있다[8]. 또한 나노구조 재료는 기존의 소재에서 얻을 수 없는 새로운 전기적, 광학적, 및 자성 특성을 나타내어 신 기능성 소재로서의 응용 가능성도 높은 것으로 보고 되고 있다[9-14].

이와 같이 기계적 특성 및 가능성이 우수한 나노구조 소재를 제조하기 위해 최근에 기계적 및 화학적인 방법으로 제조된 나노분말[15~17]을 성형하는 제조방법이 많이 개발되었다.

일반적인 소결방법을 이용하여 나노분말을 소결할 때 고온에서 장시간 노출됨에 따라 조대한 결정립 성장으로 인하여 나노구조가 갖는 특성을 잃어버리게 된다[18]. 따라서 소결 공정 중 결정립 성장을 방지하는 것이 가장 큰 과제로 대두되고 있다. 최근에 고주파 유도 가열 활성 연소합성법을 이용하여 결정립 성장이 거의 일어나지 않는 나노 구조용 재료 제조에 성공하였다[19].

본 연구에서는 고주파 유도 가열 활성 연소합성(High Frequency induction heated combustion synthesis)에 의한 치밀한 나노구조의 $\text{ReSi}_{1.75}$ 의 제조 가능성을 확인하고, 본 소재의 미세조직 및 상온에서의 기계적 물성을 평가하는 것이 일차적 목표이다. 그러나 향후에는 나노구조화 및 치밀화도 등이 본 소재의 고온 특성 및 열전 특성에 미치는 연구를 추가적으로 수행함으로써 본 소재의 고온 소재 및 열전 소재로서의 응용 가능성을 평가하게 될 것이다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 Re와 Si분말의 순도는 각각 99.9%와 99%이었고, 입자의 크기는 각각 $5 \mu\text{m}$ 와 $45 \mu\text{m}$ 이하이고, 각각 레늄 합금회사(Rhenium Alloy Company)와 알드리치 회사(Aldrich Company)에서 구입하였다. 원하는 조성의 생성물($\text{Re}_{1.75}$)을 얻기 위하여 화학 조성에 맞추어 Re와 Si의 분말을 칭량한 후, 초경블(tungsten carbide)과 분말의 중량비가

30:1이 되도록 하고 250 rpm의 속도로 10시간 동안 행성형 볼밀링(planetary ball milling) 하여 균일하게 혼합과 분쇄를 하였다. 밀링 후 제조된 분말의 입자크기는 X-ray 회절피크 반가폭으로부터 C. Suryanarayana and M. Grant Norton 식을[20] 이용하여 측정하였으며, Re의 입자크기는 약 100 nm이었다.

균일하게 혼합된 분말 약 2 g을 흑연 다이(높이 40 mm, 외경 30 mm, 내경 10 mm)에 충전하여 한국 엘텍 회사에서 만든 고주파유도가열 활성 연소합성 장치 내부에 장착하고 약 40 mTorr의 진공분위기를 형성하였다(1단계). 그리고 치밀한 생성물을 얻기 위하여 80 MPa의 일축의 기계적 압력을 가한 다음(2단계) 곧바로 유도 전류를 가하여 가열하였다. LVDT (Linear Variable Differential Transformer)에 의해 수축 길이 변화를 관찰하면서 치밀화가 이루어질 때까지 전류를 가하였으며, 흑연 다이의 표면온도는 디지털 광 온도계(Pyrometer)로 측정하였다(3단계). 마지막으로 시편을 상온까지 냉각하였다(4단계). 본 실험에 사용된 고주파 유도가열 연소 합성 장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다.

고주파 유도 전류 활성 연소합성으로 제조한 $\text{ReSi}_{1.75}$ 재료의 상대밀도는 아르키메데스(Archimedes)법을 이용하여 측정하였다. $\text{ReSi}_{1.75}$ 의 합성여부를 판단하기 위해 $\text{CuK}\alpha$ 타겟을 사용하여 20~80°의 범위에서 4°/min의 주사속도로 X선 회절시험을 실시하

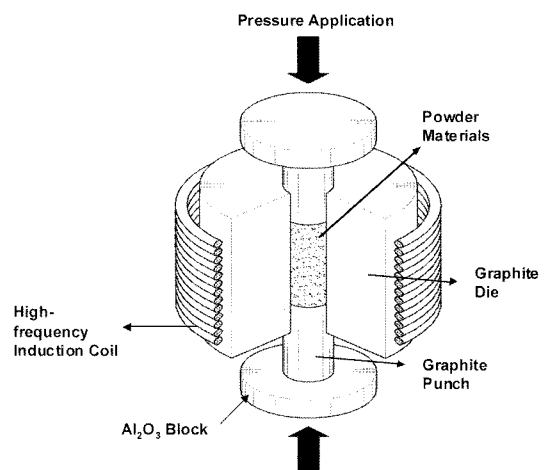


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for high-frequency induction heated combustion.

였다. 이 때 사용된 전압과 전류는 40 kV와 30 mA 이었다.

시편의 미세구조를 관찰하기 위해 시편을 연마한 후 Kroll's reagent(HF (20 vol.%) + HNO₃(20 vol.%) + H₂O(60 vol.%))의 부식액으로 수분 동안 에칭 하였다. 이 시편에 대하여 EDAX가 부착된 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 미세 구조를 관찰하였고, X-선 회절시험 결과로부터 C. Suryanarayana and M. Grant Norton 식을 이용하여 결정립 크기를 구하였다.

$$B_r (B_{\text{crystalline}} + B_{\text{strain}}) \cos\theta = k \lambda / L + \eta \sin\theta \quad (1)$$

여기서, $B_{\text{crystalline}}$: 미세화에 의한 반가폭 증가

B_{strain} : 변형(strain)에 의한 반가폭 증가

k : 상수(0.9)

λ : 파장

L : 결정립크기

η : 변형(strain)

θ : 회절각도

생성된 ReSi_{1.75} 재료의 기계적 특성을 평가하기 위하여 연마된 시편을 비커스 경도계를 사용하여 10 kgf의 하중으로 15초간 유지하여 압흔을 형성시켰다. 형성된 압흔의 크기로부터 경도를 측정 후 균열의 길이로부터 다음 Niihara 식을 이용하여 파괴인성을 계산하였다[21,22].

$$K_{IC} = 0.204(c/a)^{-3/2} \cdot H_v \cdot a^{1/2} \quad (2)$$

여기서, K_{IC} : 파괴인성(MPa · m^{1/2})

C : 평균 균열 길이의 1/2(μm)

H_v : 경도(Pa)

a : 평균 압흔 대각선길이의 1/2

3. 결과 및 고찰

3.1. ReSi_{1.75}의 제조

그림 2는 각각 실험에 사용된 Re와 Si 원료분말의 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타낸 것이다. 입자들은 조대하고 각진 형상을 가지고 있다. 80 MPa의 기계적 압력과 유도 전류를 가한 상태에서 Re+1.75Si 분말 혼합체를 가열했을 때 가열 시간에 따른 수축 길이와 온도의 변화는 그림 3에 나타내었다.

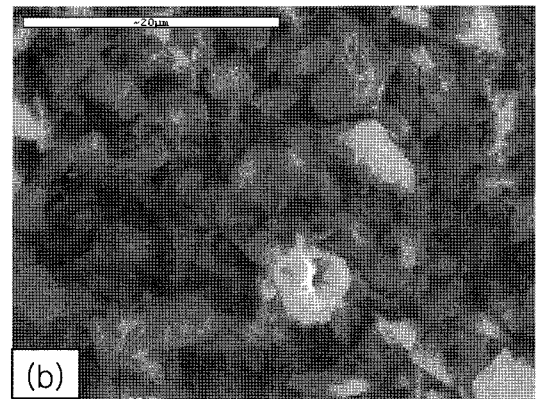
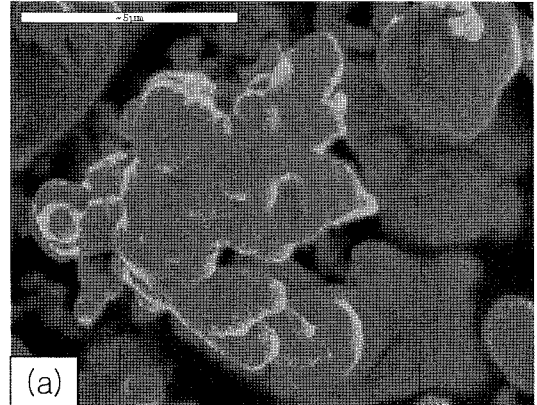


Fig. 2. Scanning electron microscope images of raw materials: (a) Rhenium and (b) Silicon powder.

(a)는 밀링에 의해 분쇄 및 혼합된 상태이고, (b)는 연소합성이 일어나기 직전상태이고, (c)는 연소합성과 생성물이 치밀화된 상태이다. 수축길이는 LVDT로 측정하였고, 온도는 550°C 이상 측정 가능한 디지털 광 온도계를 사용하여 다이 표면을 측정하였다. 유도 전류가 가해지면 시간 경과에 따라 온도가 거의 직선적으로 상승하게 되고, 시편의 수축 길이는 800°C에서 급격한 수축이 일어난 후 그 이상의 온도에서는 거의 일정한 값을 나타내었다.

그림 4는 볼밀링 한 분말시편(a), 시편의 수축 길이가 급격히 증가하기 전인 750°C까지 가열한 시편(b), 급격한 수축이 완료된 1250°C까지 가열한 시편(c)의 X-선 회절시험 결과를 나타낸 것이다. 볼밀링 한 분말은 반응물인 Re와 Si 그리고 기계적으로 합금화된 ReSi_{1.75} 피크가 관찰되었고, 80 MPa의 기계적 압력 하에서 750°C까지 가열한 시편의 X-선 회

절결과의 피크는 볼밀링만 한 상태와 거의 비슷하였다. 그러나 온도가 1250°C 까지 증가하였을 경우 그림 4(c)에서는 반응물인 Re와 Si가 생성물인

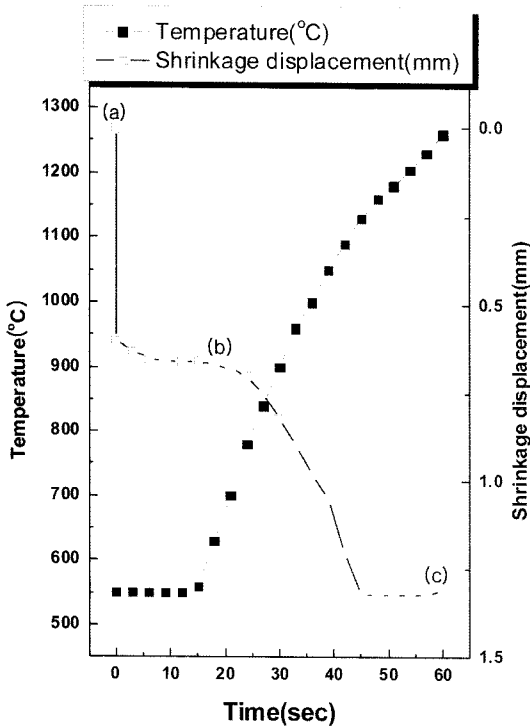


Fig. 3. Variations of temperature and shrinkage displacement with heating time during high frequency induction heated combustion synthesis and densification of $\text{ReSi}_{1.75}$ (under 80MPa).

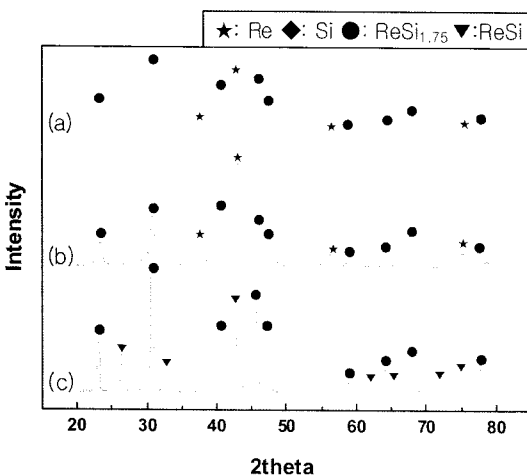


Fig. 4. XRD patterns of the Re+1.75Si system: (a) after milling, (b) before combustion synthesis and (c) after combustion synthesis.

$\text{ReSi}_{1.75}$ 로 모두 전환되었음을 확인할 수 있었으며, 일부 ReSi 피크도 관찰되었다. X-선 회절 피크의 반가폭으로부터 계산한 $\text{ReSi}_{1.75}$ 의 평균 결정립 크기는 210 nm 이었고, 격자상수 $a=0.3140$ nm, $b=0.3115$ nm, $c=0.7665$ nm인 단사정으로 분석되었다.

그림 5는 시편을 1250°C 로 가열하였을 때 미세조직 사진과 X-선 맵핑한 것이다. 미세조직 사진에서 선명하지는 않지만 매우 미세한 조직으로 구성되어 있음을 관찰할 수 있고, Re와 Si 성분은 균일하게 분포하고 있지만, 산소는 부분적으로 존재함을 알 수 있다. ReSi가 존재하는 것은 Si가 가열 중 SiO_2 로 산화되어 Si량이 줄어들었기 때문으로 생각되고, 같은 계에서 SiO_2 의 존재는 Takahashi연구자[7]에 의해서도 관찰되었다.

Re와 Si의 혼합분말에 유도 전류가 가해지면 혼합분말 사이의 화학반응에 의한 발열반응과 유도 전류에 의해 발생하는 Joule 열에 의해 높은 열이 발생하게 되고 연소과가 전파하게 된다. 생성열과 Joule 열로 낮은 용점의 Si가 급속히 용융되고, 용융된 Si 내로 Re가 이동하게 된다. 시편이 냉각됨에 따라 $\text{ReSi}_{1.75}$ 입자가 정출하기 시작하여 치밀한 $\text{ReSi}_{1.75}$ 재료를 형성하게 되는 것으로 생각된다. 가열시간에 따른 수축길이 변화를 나타낸 그림 3에서 약 800°C 에서 급격한 수축길이의 증가는 연소과가 전파되면서 화학반응에 의하여 이론밀도가 낮은 반응물에서 이론밀도가 높은 생성물로 전환되며, 동시에 80MPa의 높은 기계적 압력에 의해 분말내부에 고립되어 있는 기공이 제거되면서 합성과 동시에 치밀화 과정이 진행되기 때문으로 생각된다.

3.2. $\text{ReSi}_{1.75}$ 의 기계적 특성

그림 6은 시편 표면에 생성된 압흔과 균열전파양상을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 고주파 유도전류 활성 연소합성에 의해 제조된 $\text{ReSi}_{1.75}$ 재료의 경도는 압침방법(Indentation method)을 이용하여 5번 측정하였으며, 균열의 길이로부터 파괴인성을 측정하였다. 균열은 압흔 모서리에서 발생된 후 거의 직선적으로 전파되고 있음을 알 수 있다. 측정된 $\text{ReSi}_{1.75}$ 재료의 경도와 파괴인성은 각각 1085 kg/mm^2 과 $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 이었다. 그러나, $\text{ReSi}_{1.75}$ 의 경도와 파괴인성에 대해 보고된 자료가 없어서 결정립 미세화에 의한 기계적 성질에 미치는 영향 평가는 어려웠다.

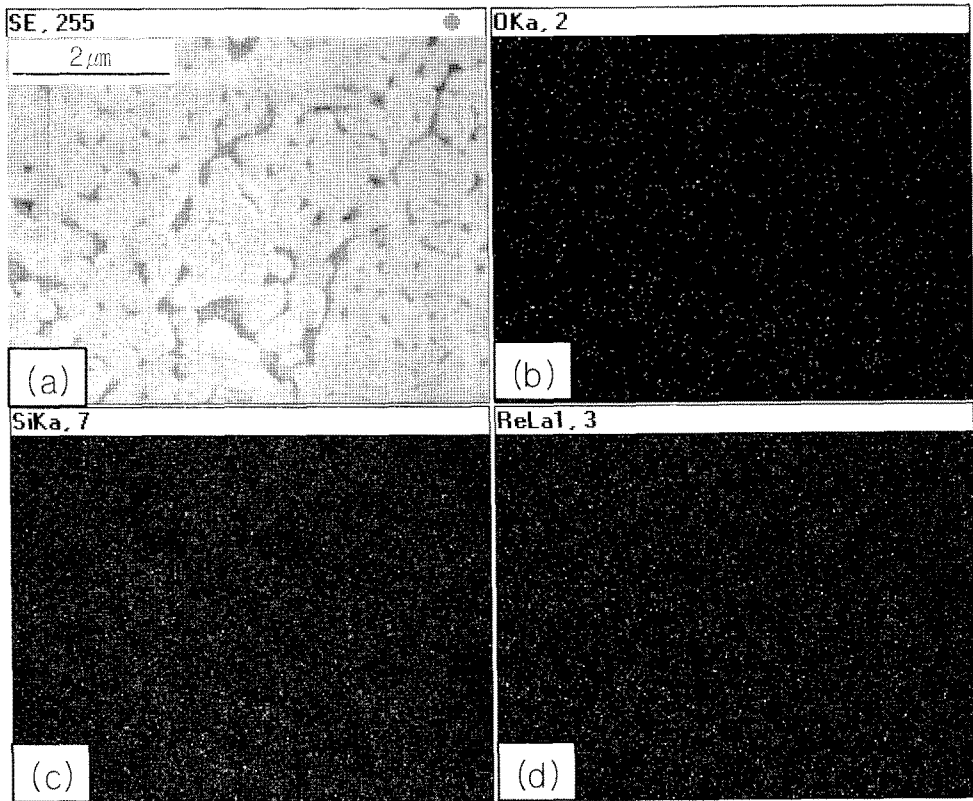


Fig. 5. SEM image and X-ray mapping of $\text{ReSi}_{1.75}$ (a) SEM image, (b) oxygen mapping (c) silicon mapping and (d) rhenium mapping.

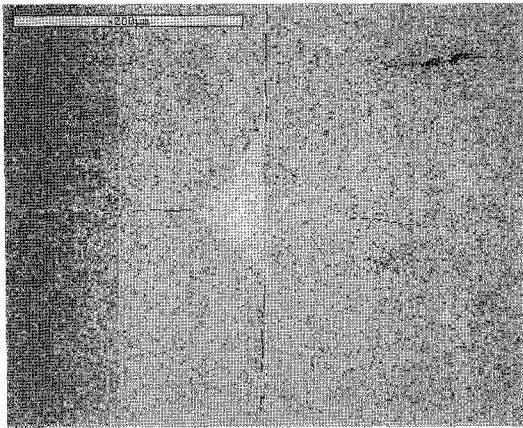


Fig. 6. Vickers hardness indentation in $\text{ReSi}_{1.75}$.

4. 결 론

고주파 유도 전류 활성화 연소합성을 이용하여 $\text{ReSi}_{1.75}$ 의 제조와 기계적 성질을 조사 연구한 결과

다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Re와 Si 분말로부터 80 MPa의 기계적 압력과 유도 전류를 가하여 치밀한 $\text{ReSi}_{1.75}$ 재료를 1분 이내의 짧은 시간에 한 공정으로 제조할 수 있었다.

2. 출발분말로부터 $\text{ReSi}_{1.75}$ 제조 시 시편은 점화온도에서 급격히 수축하였다. 급격한 수축이 일어난 이유는 밀도가 낮은 반응물로부터 밀도가 높은 생성물이 형성됨과 동시에 80 MPa의 높은 기계적 압력에 의해 분말 내부에 고립된 기공이 제거되면서 합성과 동시에 치밀화가 되었기 때문으로 분석되었다.

3. $\text{ReSi}_{1.75}$ 재료의 경도와 파괴인성은 각각 1085 kg/mm^2 과 $4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이었으며, $\text{ReSi}_{1.75}$ 의 경도와 파괴인성에 대해 보고된 자료가 없어서 결정립 미세화에 의한 기계적 성질에 미치는 영향 평가는 어려웠다.

참고문헌

- [1] J. Milne: Instant Heat, Kinetic Metals Inc., Derby, CT

- (1985).
- [2] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and P. G. Klemens: Thermal Conductivity, IFI/Plenum, New York, (1970) 1324.
- [3] A. Heinrich, H. Griebmann, G. Behr, L. Ivanenko, J. Schumann and H. Vinzelberg: Thin solid films, **381** (2001) 287.
- [4] K. Kurokawa, H. Hara, H. Takahashi and H. Takahashi: Vacuum, **65** (2002) 497.
- [5] V. S. Nesphor and G. V. Samsonov: Phys. Met. Metallogr. **11** (1960) 146.
- [6] U. Gottlieb, B. Lambert-Andron, F. Nava, M. Affronte and O. Rouault: J appl Phys., **78** (1995) 3902.
- [7] K. Kuwabara, H. Inui and M. Yamaguchi: Intermetallic. **10** (2002) 129.
- [8] H. Gleiter: Nanostruct. Mater., **6** (1995) 3.
- [9] J. Karch, R. Birringer and H. Gleiter: Nature, **330** (1987) 556.
- [10] A. M. George, J. Iniguez and L. Bellaiche: Nature, **413** (2001) 54.
- [11] D. Hreniak and W. Strek: J. Alloys Compd., **341** (2002) 183.
- [12] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe: Sens. Actuators B, **3** (1991) 147.
- [13] D. G. Lamas, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R. D. Sanchez, D. Garcia and B. Alascio: J. Magn. Mater., **241** (2002) 207.
- [14] E. S. Ahn, N. J. Gleason, A. Nakahira and J. Y. Ying: Nano Lett., **1** (2001) 149.
- [15] Z. Fang and J. W. Eason: Int. J. of Refractory Met. & Hard Mater., **13** (1995) 297.
- [16] A. I. Y. Tok, I. H. Luo and F. Y. C. Boey: Mat. Sci. Eng. A, **383** (2004) 234.
- [17] I. J. Shon, D. K. Kim, I. Y. Ko, J. K. Yoon and K. T. Hong: Mater. Sci. For., **534** (2007) 525.
- [18] M. Sommer, W. D. Schubert, E. Zobetz and P. Warbichler: Int. J. of Refractory Met. & Hard Mat., **20** (2002) 41.
- [19] I.-J. Shon, H.-K. Park, H.-C. Kim, J.-K. Yoon, K.-T. Hong and I.-Y. Ko: Scripta Matere., **56** (2007) 665.
- [20] C. Suryanarayana, M. Grant Norton: X-ray Diffraction A Practical Approach, Plenum Press, New York, (1998) 213.
- [21] D. Y. Oh, H. C. Kim, J. K. Yoon and I. J. Shon: J. Alloys & Compd., **395** (2005) 174.
- [22] K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman: J. Mater. Sci. Lett., **1** (1982) 12.