

반응소결에 의하여 제조된 SiC/MoSi₂ 복합체의 산화 거동

양준환* · 한인섭 · 우상국 · 서동수*

한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀

*충남대학교 공과대학 재료공학과

(1994년 9월 24일 접수)

Oxidation Behavior of SiC/MoSi₂ Composites Prepared by Reaction Sintering Method

Joon-Hwan Yang*, In-Sub Han, Sang-Kuk Woo and Dong-Soo Suhr*

Energy Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research

*Department of Material Science and Engineering, Chung Nam University

(Received September 24, 1994)

요 약

흑연분말을 함유한 SiC 성형체에 MoSi₂와 Si 혼합분말(MoSi₂+Si=100)을 10⁻¹ torr의 진공분위기하에서 직접 용융, 침투시켜 SiC/MoSi₂ 복합체를 제조하고, 이들을 1300°C ~ 1500°C의 온도로 240시간까지 산화 반응시켜서 산화 전후의 중량 변화를 조사하였다. 그리고 주사전자현미경과 X-ray 회절분석을 통하여 산화막의 표면상태와 산화생성상을 분석하므로써 SiC/MoSi₂ 복합체의 산화 거동을 조사하였다. 첨가된 MoSi₂의 양이 증가할수록, 또한 산화온도가 높아질수록 산화 시간에 따라 중량이 포물선적으로 변화되는 것을 알 수 있었다. 또한 모든 조성 및 온도에서 생성된 산화물은 cristobalite의 결정상이었다.

ABSTRACT

The SiC/MoSi₂ composite materials were fabricated by infiltrating the mixture of molybdenum disilicide and metal silicon(MoSi₂+Si=100) to a porous compact of silicon carbide and graphite under the vacuum atmosphere of 10⁻¹ torr. The specimen were oxidized in dry air under 1 atm at 1300°C ~ 1500°C for 240 hours. The oxidation behavior was evaluated by the weight gain and loss per unit area of the oxidized samples. Also, SEM and XRD analysis of the oxidized surface of the samples were carried out. With increasing the MoSi₂ content and oxidation temperature, the passive oxidation was found. The trend of weight gain of all samples was followed the parabolic rate law with the formation of a protective layer of cristobalite on the surface.

1. 서 론

탄화규소(Silicon Carbide, SiC) 세라믹스는 질화규소, Sialon등과 같이 비산화물계 내열구조재료로써, 고온에서 금속재료를 대신할수 있는 물리적, 화학적 성질을 보유하고 있으며 개스터빈, 디젤엔진부품, 열교환기용 튜브, 기계밀봉재 및 버너노즐등으로의 사용이 기대되고 있는 재료이다¹⁻³⁾.

그러나 이러한 탄화규소 세라믹스 부품들의 경우, 고온에서 사용시에 표면 산화등으로 인한 고온 강도 및

전열특성 등의 저하로 인하여 사용에 중요한 문제를 야기시키고 있으며 특히 산화물계 소재에 비하여 고온 산화 저항성이 매우 낮아 사용에 제한이 있다^{4,5)}. 많은 연구가들에 의하여 여러가지 소결 방법으로 제조된 탄화규소 세라믹스의 산화 저항성에 대한 연구가 발표되었으며⁶⁻⁸⁾, 산화 저항성은 재료의 조성, 시험방법 및 분위기등에 의하여 영향을 받는 것으로 보고되었다. MoSi₂는 고온에서 극히 안정하고 내산화성 및 내식성이 우수하여 최근에는 구조용 내열 재료로서 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다^{9,10)}. MoSi₂의 산화 성질에

Table 1. Characteristics of Raw Materials

Raw	α -SiC Materials	Graphite	Silicon	MoSi ₂
Particle Size	44 μ m	1 μ m	44 μ m	44 μ m
Specific Gravity	3.2	2.15	2.33	6.24
Purity	SiC >98% Free SiO ₂ <0.3% Free C <0.1% Total Fe <0.05%	C >99.9%	Si >99.9%	MoSi ₂ >99.9%
Maker	Showadenko, Japan	Acheson, U.K.	Pure Chemical, Japan	Apogee Tech., U.S.A.

Table 2. Mixing Percent of MoSi₂ and Si and the Liquidus Temperature of the Mixture

Sample No.	MoSi ₂ (wt%)	Si (wt%0)	Liquidus Temperature (%)
1	0	100	1550
2	39.7	60.3	1600
3	47.6	52.4	1700

관한 연구는 1900년대 초에 처음으로 시작된 이래로 Fitzer 등¹⁾에 의하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 최근에 Jang²⁾은 MoSi₂에 대하여 400°C ~ 1600°C의 온도에서 산화 실험을 행하고, 그 결과 산소원자의 느린 확산이 전체의 반응을 지배하고 포물선 법칙을 따르고 있다고 보고하였으나 아직까지 완전히 산화거동을 규명하지는 못하였다.

따라서 본 논문은 내산화성이 우수한 MoSi₂의 첨가량이 반응소결 SiC의 산화 거동에 미치는 영향을 고찰하기 위하여, 흑연분말을 함유한 SiC 성형체에 MoSi₂와 Si 혼합분말을 직접 용융, 침투시켜 잔존 실리콘의 양이 적은 SiC/MoSi₂ 복합체를 제조하고, 이들을 1300°C ~ 1500°C에서 240시간까지 산화 반응시켜서 산화 전후의 중량 변화 및 산화막의 표면상태와 산화생성상을 분석하므로써 SiC/MoSi₂ 복합체의 산화 거동을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편의 준비

α -SiC 70 wt%와 흑연분말 30 wt%를 성형보조제인 PEG(Polyethylene Glycol, #4000, France) 4% 용액과 함께 vibration pot mill을 이용하여 습식 혼합한 후 1 inch 원형몰드에서 200 kg/cm²의 성형압력으로 일축가압하여 성형체를 제조하였다. 이때 성형체 제조를 위하여 사용된 분말의 특성은 다음 Table 1과 같다.

반응소결 SiC/MoSi₂ 복합체 시편의 제조는 열처리된 성형체 위에 용융, 침투시킬 혼합 분말을 올려놓고 이들을 boron nitride가 도포된 흑연도가니에 넣어 잠압 장치(10⁻¹ torr)가 되어 있는 진공유도가열로에서 MoSi₂와 Si의 혼합비율에 따라 혼합분말을 용융, 침투시켜 제조하였다. 혼합분말중 MoSi₂와 Si의 혼합비율은 Mo-Si 2성분계 상평형도를 근거로 하여 각 반응온도에 해당하는 MoSi₂와 Si의 혼합비율을 정하였다. 이때 반응온도 및 혼합비율은 Table 2와 같다. MoSi₂를 첨가하지 않은 경우에는 반응소결 온도를 1550°C로 하였다.

2.2. 산화 반응 실험

반응 소결된 SiC/MoSi₂ 복합체를 20×3×2 mm의 크기의 직육면체로 절단한 후, 표면에 존재하는 미소결함을 제거하기 위해 소결시편을 SiC 연마지에서 #600, 800, 1000, 1200으로 차례로 연마한 후 3 μ m의 다이아몬드 페이스트를 이용하여 최종 연마하였다. 초음파 세척기에서 아세톤 용액으로 충분히 세척한 다음 건조로에서 24시간 건조한 후에 미세 천평에서 ± 0.0001 gr의 범위로서 무게를 측정하였다.

SiC/MoSi₂ 복합체의 산화 반응 실험을 위하여 무게가 측정된 시편을 전기로에서 고순도 알루미늄질 내화관에 위치시키고 공기분위기 하에서 1300°C, 1400°C 및 1500°C의 온도로 각각 24시간부터 240시간까지 산화 반응을 시킨 다음 산화 특성을 조사하였다.

2.3. 측정 및 분석

각 조성 및 온도 하에서 시간에 따른 시편의 무게 변화를 측정하였으며, 상분석은 X-ray diffractometer(Rigaku, RTP 300RC, Japan)를 이용하여 30 kV-15 mA의 조건에서 Cu target를 사용하여 분석하였다. 또한 산화막의 표면 미세구조와 단면 미세구조를 광학현미경 및 SEM(Philips, XL-30, Netherlands)을 이용하여 관찰하

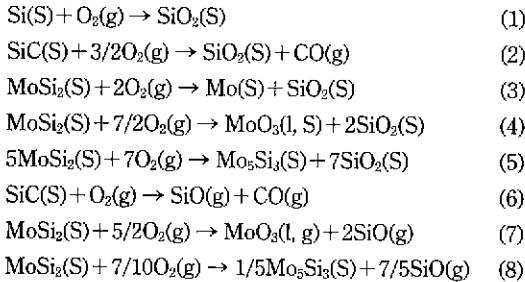
었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MoSi₂의 첨가량에 따른 산화 거동

3.1.1. 무게변화

Fig. 1은 공기분위기, 1400°C에서 MoSi₂의 첨가량에 따른 산화 후 무게변화를 측정된 결과이다. MoSi₂가 첨가되지 않은 시편의 경우, 산화초기에는 약 0.3~0.4 mg/cm²의 무게증가를 나타내었으나 산화 시간이 100시간 이상으로 증가할수록 무게가 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 MoSi₂가 39.7 wt% 및 47.6 wt%가 첨가된 시편의 경우에는 산화 시간이 증가할수록 무게가 포물 선적으로 증가되고 있음을 알 수 있었다. Si, SiC 및 MoSi₂의 경우 고온에서 열역학적으로 매우 불안정한데 이들의 산화 반응식은 다음과 같이 표현된다.



Si, SiC 및 MoSi₂와 O₂와의 반응은 Si-SiO₂, SiC-SiO₂

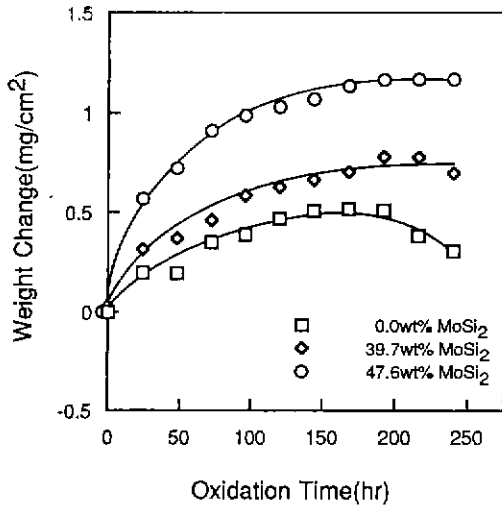


Fig. 1. Effect of oxidation time on the weight change of oxidized SiC/MoSi₂ specimen for 240 hrs at 1400°C.

및 MoSi₂-SiO₂ 계면에서 일어나게 되며, 식 (1)~(5)까지의 산화반응은 소위 "passive oxidation"으로서 재료의 표면에 실리카 산화층을 형성하는 것을 말한다. 반면 식 (6)~(8)의 산화반응은 "active oxidation"으로서 SiO와 다른 화합물을 형성한다. MoSi₂가 첨가되지 않은 시편의 경우, 산화초기에 무게증가가. 나타난 것은 SiC와 잔존 실리콘이 식 (1), (2)의 반응과 같이 반응하여 표면에 SiO₂ 산화층을 생성시키고 있기 때문이나 산화 시간이 100시간 이상으로 증가할수록 무게가 감소하는 것은 실리콘의 용융온도와 관련이 있는 것으로서, 실리콘의 용융온도(약 1410°C) 부근에서 20시간 이상 놓았을 경우 실리콘이 휘발하기 때문에 산화 중량이 감소한다는 Iseki

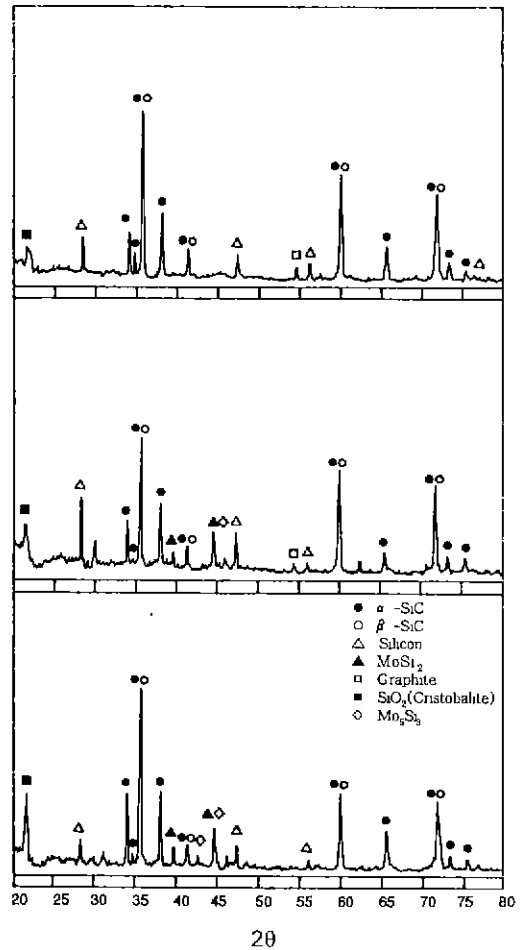


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of oxidized SiC/MoSi₂ specimen for 240 hrs at 1400°C. (A) 0.0 wt%MoSi₂ (B) 39.7 wt%MoSi₂ (C) 47.6 wt%MoSi₂

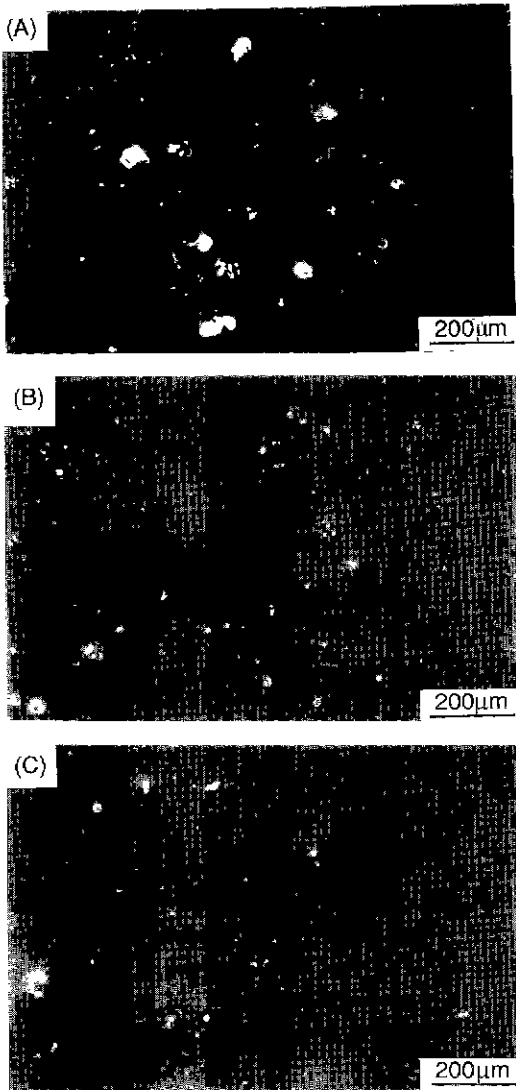


Fig. 3. Backscattered electron images of the surface of oxidized SiC/MoSi₂ specimen for 240 hrs at 1400°C.
(A) 0.0 wt% MoSi₂ (B) 39.7 wt% MoSi₂ (C) 47.6 wt% MoSi₂

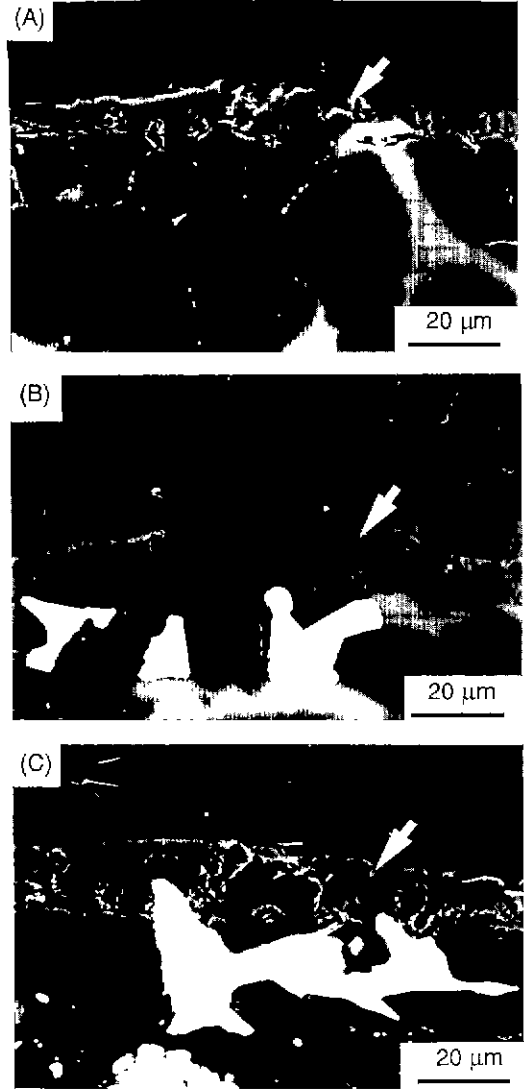


Fig. 4. Backscattered electron images of the cross-section of oxidized SiC/MoSi₂ specimen for 240 hrs at 1400°C.
(A) 0.0 wt% MoSi₂ (B) 39.7 wt% MoSi₂ (C) 47.6 wt% MoSi₂

등¹⁰⁾의 보고와 같이 “active oxidation”이 아니라 실리콘이 휘발하기 때문으로 생각된다.

MoSi₂가 39.7 wt% 및 47.6 wt%가 첨가된 시편의 경우, Fig. 1에서 볼 수 있듯이 MoSi₂를 첨가하지 않은 시편보다 무게 증가가 많은 것을 알 수 있었다. 또한 산화 시간에 대한 산화 무게 증가의 변화가 선형 관계를 나타내지 않고 Fitzer 등¹⁰⁾의 보고와 같이 포물선적으로

변화되고 있는 것을 알 수 있었다. 이와같은 변화는 주로 식 (2)~(5)의 반응을 따라 표면에 SiO₂ 산화층이 생성되며 실리카 층을 통한 산소 원자의 느린 확산에 의하여 실리카 층이 성장하기 때문으로 생각된다.

3.1.2. 산화막의 결정상

Fig. 2는 공기분위기, 1400°C에서 240시간 산화 처리한 시편의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. MoSi₂가

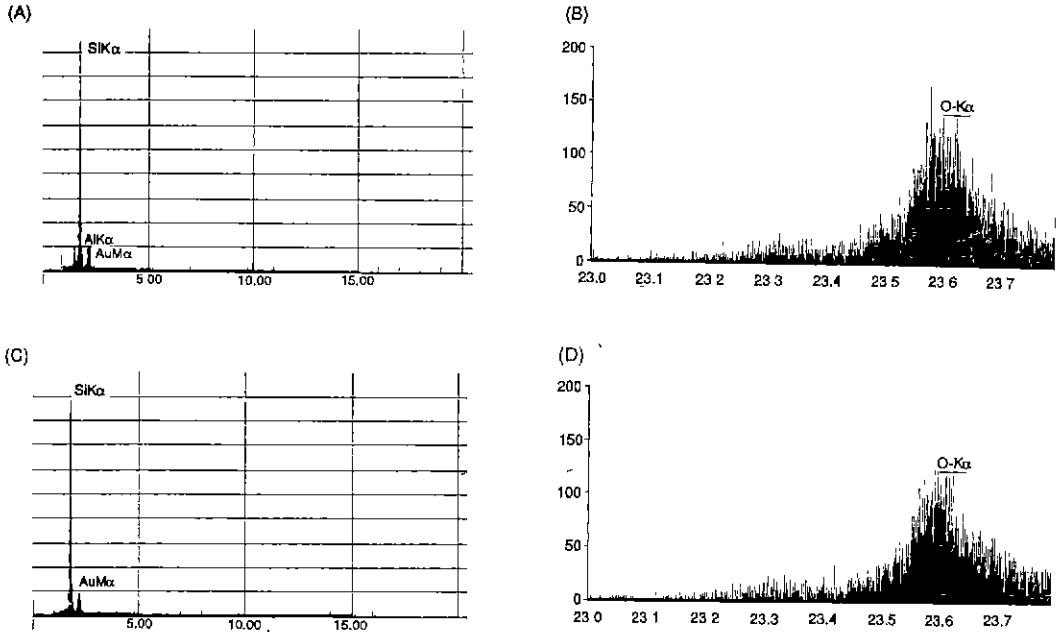


Fig. 5. EDS and WDS spectra of reaction bonded SiC with (A, B) 0.0 wt%Si₂ and (B, D) 47.6 wt%MoSi₂.

첨가되지 않은 시편을 산화 처리한 경우의 X선 회절분석 결과인 Fig. 2(A)에는 결정상이 일반적인 반응소결 SiC에서와 같이 α-SiC, β-SiC 및 잔존 Si가 존재하고 있는 것을 알 수 있었으며 약 22° 근처에서 Iseki 등¹⁰⁾의 보고와 같이 cristobalite의 결정상이 존재하고 있는 것으로 나타났다. 이러한 사실을 통하여 불 때 기지의 표면에서 실리카의 성장을 알 수 있었으며 그 결과 무게가 증가되었던 것으로 여겨진다.

Fig. 2(B, C)는 MoSi₂가 39.7 wt% 및 47.6 wt% 첨가된 시편을 산화 처리한 경우의 X선 회절분석 결과로써 MoSi₂가 첨가되지 않은 경우에서와 같이 α-SiC, β-SiC 및 잔존 Si가 존재하고 있었으며 MoSi₂ 및 소량의 Mo₅Si₃의 결정상도 나타나고 있었다. 이 경우에도 역시 약 22° 근처에서 cristobalite의 결정상이 존재하고 있는 것으로 나타났다. Fig. 2(A, B, C)를 통하여 불 때 MoSi₂ 첨가량이 증가할수록 cristobalite의 결정상의 피크가 강하게 나타남을 볼 수가 있는데 이것은 MoSi₂의 첨가량이 증가할수록 기지의 표면에 산화층이 많아지고 있기 때문으로 생각되며, Fig. 1의 산화 무게증가의 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

3.1.3. 미세구조의 변화

Fig. 3은 공기분위기, 1400°C에서 240시간 산화 처리한 시편의 표면을 SEM을 이용하여 관찰한 미세구조이다. MoSi₂가 첨가되지 않은 시편의 경우(Fig. 3(A)), pore 및

하얀 둥근덩어리의 결정질 모습을 볼 수 있다. pore는 Iseki 등¹⁰⁾이 보고한 것과 같이 Si가 휘발되어 생긴 것으로 생각되며, 하얀 둥근덩어리는 잔존 Si가 산화 열처리 과정 중 용융되어 표면으로 분출된 현상으로 사료된다. Fig. 3(B, C)는 MoSi₂가 39.7 wt% 및 47.6 wt% 첨가된 시편의 표면을 관찰한 결과이다. MoSi₂가 첨가된 시편의 경우, MoSi₂의 양에 관계없이 표면에서 pore를 거의 관찰할 수 없었는데 이것은 MoSi₂가 첨가되지 않은 경우와는 달리 급격한 Si의 휘발 현상이 일어나지 않았기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 공기분위기, 1400°C에서 240시간 산화 처리한 시편의 단면을 SEM을 이용하여 관찰한 결과이다. 맑은 흰색의 MoSi₂, 흐린 흰색의 잔존 Si, 짙은 회색 큰 입자의 α-SiC 및 α-SiC 주위에서 작은 입자로 존재하는 옅은 회색의 β-SiC로 구성되어 있음을 알 수 있었으며 또한 화살표로 표시된 짙은 회색의 산화층을 볼 수 있었다. MoSi₂의 첨가량이 증가할수록 실리카로 여겨지는 산화층의 크기가 증가한 것으로 나타났는데, MoSi₂가 첨가되지 않은 시편의 산화층의 두께는 5~6 μm, MoSi₂가 39.7 wt% 첨가된 시편의 산화층의 두께는 9~10 μm, 그리고 MoSi₂가 47.6 wt% 첨가된 시편의 산화층의 두께는 12~13 μm로 성장하였다. 이러한 산화층의 성분을 규명하기 위하여 SEM에 부착된 EDS(Energy Dispersive Spectrometer) 및 WDS(Wavelength Dispersive

Spectrometer)를 이용하여 성분 분석을 행한 결과 MoSi₂의 첨가량에 관계없이 실리카 임을 확인할 수 있었다(Fig. 5).

3.2. 산화 온도 변화에 따른 산화 거동

3.2.1. 무게변화

Fig. 6은 MoSi₂를 첨가시키지 않고 공기분위기 하에서 1300°C, 1400°C 및 1500°C의 온도에서 산화 실험을 행한 후 무게변화를 측정된 결과이다. 1300°C로 산화 실험을 행한 후 무게변화를 측정된 결과 산화 시간이 증가할수록 산화무게가 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 1400°C로 온도를 증가시킬 경우 산화 초기에는 무게가 증가하다가 산화 시간이 100시간 이상으로 증가될 경우 무게가 서서히 감소하였다. 한편 1500°C로 산화 온도를 증가시킬 경우에는 24시간 이후부터 급격히 무게가 감소하는 것으로 나타났다. 1300°C로 산화 실험을 행하였을 때는 SiC와 잔존 실리콘이 식 (1), (2)의 반응과 같이 반응하여 산화시간이 증가하여도 표면에 SiO₂ 산화층을 계속 생성시키고 있기 때문이나, 1400°C 및 1500°C로 온도를 올렸을 경우에는 액상 실리콘이 공기중의 산소와 반응하여 증기압이 높은 실리콘 산화물(SiO_(g), Si₂O_(g), SiO_{2(g)} 등)을 형성하며 휘발하기 때문에 무게가 감소한 것으로 생각된다.

한편 MoSi₂를 47.6 wt% 첨가하고 공기분위기 하에서 1300°C, 1400°C 및 1500°C의 온도에서 산화 실험을 행한 후 무게변화를 측정된 결과는 Fig. 7과 같다. Fig. 7을

통하여 볼 때 산화온도가 1400°C 이상으로 증가할수록 산화초기에는 급격히 무게가 증가하고 있다. 산화초기의 경우, Jang¹²⁾의 보고와 같이 실리카의 생성 속도가 1400°C 이상에서 매우 빨라지기 때문에 급격히 무게가 증가하는 것으로 생각되며, 그 결과 Fitzer 등¹¹⁾의 보고와 같이 포물선적으로 변화하고 있는 것을 알 수 있었다. 실리카의 생성은 Iseki 등¹⁰⁾의 보고와 같이 Si-SiO₂, SiC-SiO₂ 및 MoSi₂-SiO₂ 계면에서 일어나게 된다. 산화후기에 있어서 무게 증가가 거의 나타나지 않은 것은 산화시간이 지날수록 산소 원자의 느린 확산에 의하여 실리카의 성장 속도가 느려지게 되기 때문이다.

3.2.2. 산화막의 결정상

Fig. 8은 MoSi₂를 첨가시키지 않고 공기분위기하에서 1300°C, 1400°C 및 1500°C의 온도에서 산화 실험을 행한 후 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 8의 X선 회절분석 결과, 결정상이 산화온도와 관계없이 모두 일반적인 반응소결 SiC에서와 같은 것을 알 수 있었으며 모든 온도에서 cristobalite의 결정이 생성되었다. 또한 1400°C로 산화 온도가 증가하면 실리콘의 peak intensity는 감소하였으나 cristobalite의 결정상 peak intensity는 강하게 나타났다. 이러한 것으로 볼 때 기지의 표면에서 산화 온도가 증가할수록 산화층의 성장을 예측할 수 있다. 그러나 1500°C의 경우에는 cristobalite의 결정상 및 실리콘의 peak intensity가 다시 감소된 것으로 나타났는데 이것은 앞서 언급하였던 것처럼 실리콘이 휘발하였기 때문인 것으로 생각된다.

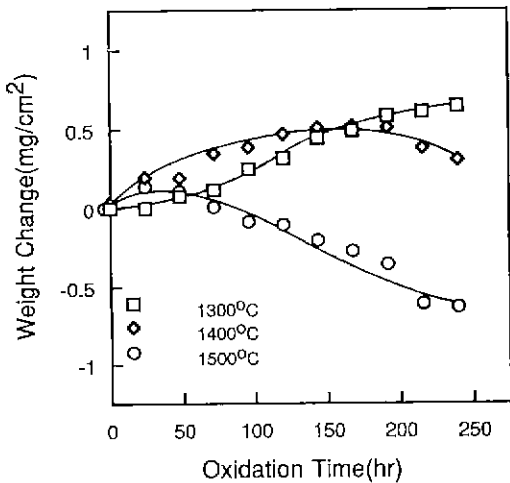


Fig. 6. Effect of oxidation time on the weight change of the specimen with 0.0 wt%MoSi₂ for 240 hrs at various temperature.

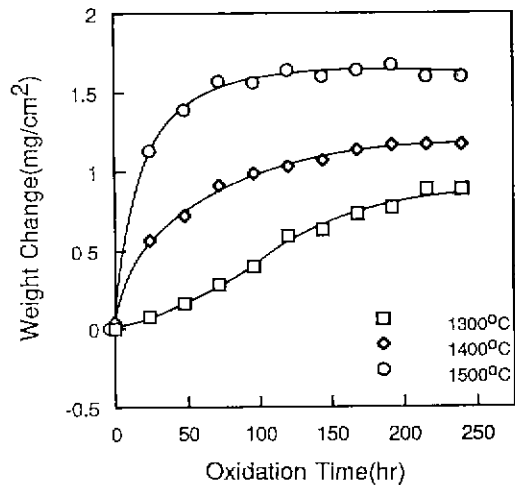


Fig. 7. Effect of oxidation time on the weight change of the specimen with 47.6 wt%MoSi₂ for 240 hrs at various temperature.

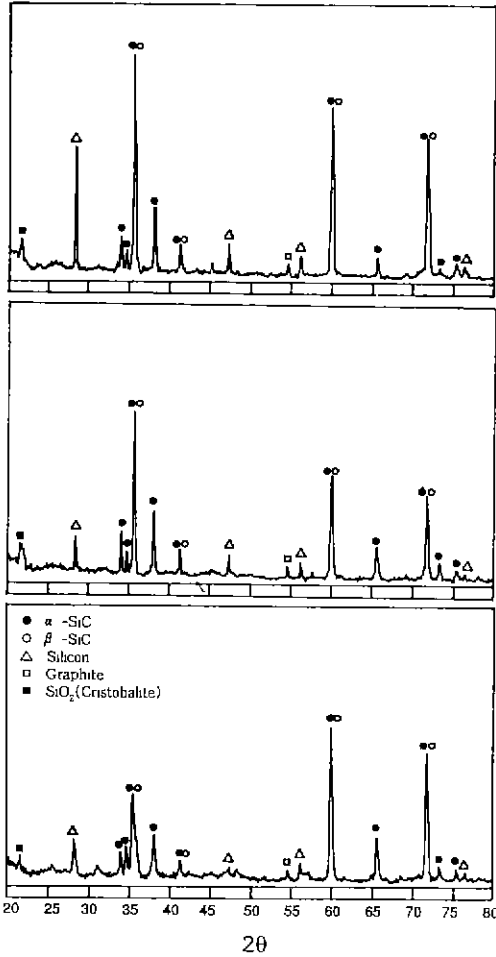


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the specimen with 0.0 wt%MoSi₂ after oxidation for 240 hrs at various temperature.
(A) 1300°C (B) 1400°C (C) 1500°C

Fig. 9는 MoSi₂를 47.6 wt% 첨가하고 공기분위기 하에서 1300°C, 1400°C 및 1500°C의 온도에서 산화 실험을 행한 후 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. X선 회절분석 결과 결정상은 α-SiC, β-SiC, MoSi₂ 및 잔존 Si가 존재하고 있었으며 산화온도가 증가할수록 cristobalite 결정상의 피크가 강하게 나타났다. 이것은 기지의 표면에 산화층이 많아지고 있는 것으로서 무게증가의 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다. 또한 산화온도가 증가할수록 소량의 Mo₅Si₃의 결정상도 나타나고 있었는데, 이것은 고온에서 실리콘의 결핍으로 인하여 나타난 현상으로 생각된다.

3.2.3. 미세구조의 변화

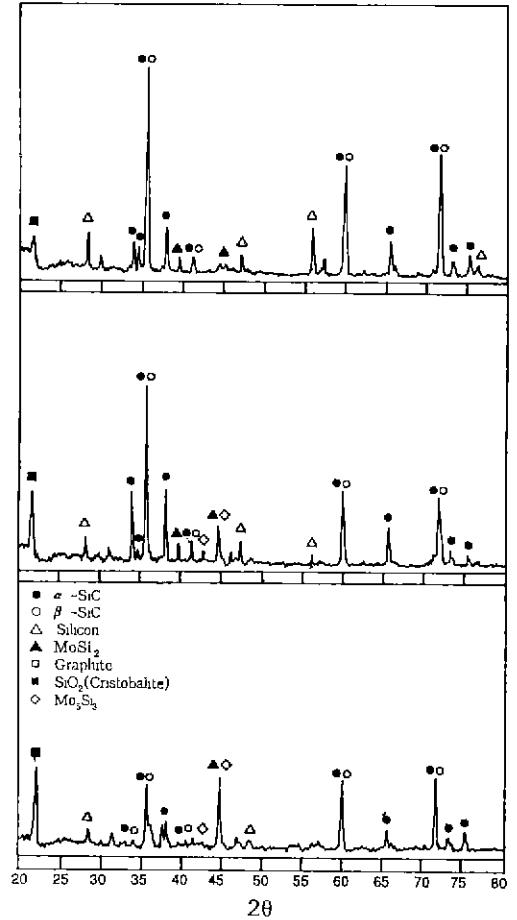


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the after oxidation specimen with 47.6 wt%MoSi₂ for 240 hrs at various temperature.
(A) 1300°C (B) 1400°C (C) 1500°C

Fig. 10은 MoSi₂가 첨가되지 않은 시편 표면의 backscattered electron image를 나타낸 것이다. Fig. 10(A)는 산화 전 반응소결 시편의 표면 사진으로 표면에 거의 기공이 없는 매우 치밀한 모습을 볼 수 있었으며, 연마로 인한 표면 입자들의 모습을 잘 관찰할 수가 있었다. 그러나 얼마간의 검은 부분들을 볼 수 있는데 이것은 원래 금속상(Si)이 존재하였으나 표면 연마시 금속상이 pull out되어 나타난 것으로 생각된다. 반면 Fig. 10(B, C, D)는 공기분위기 하에서 1300°C, 1400°C 및 1500°C의 온도에서 240시간 산화 처리한 시편 표면의 backscattered electron image를 나타낸 것이다. 1300°C에서 산화실험을 행한 시편의 경우(Fig. 10(B))에는 산화보호막이 잘 덮혀 있는 것을 볼 수 있었으나 산화온도가 증가함에 따라

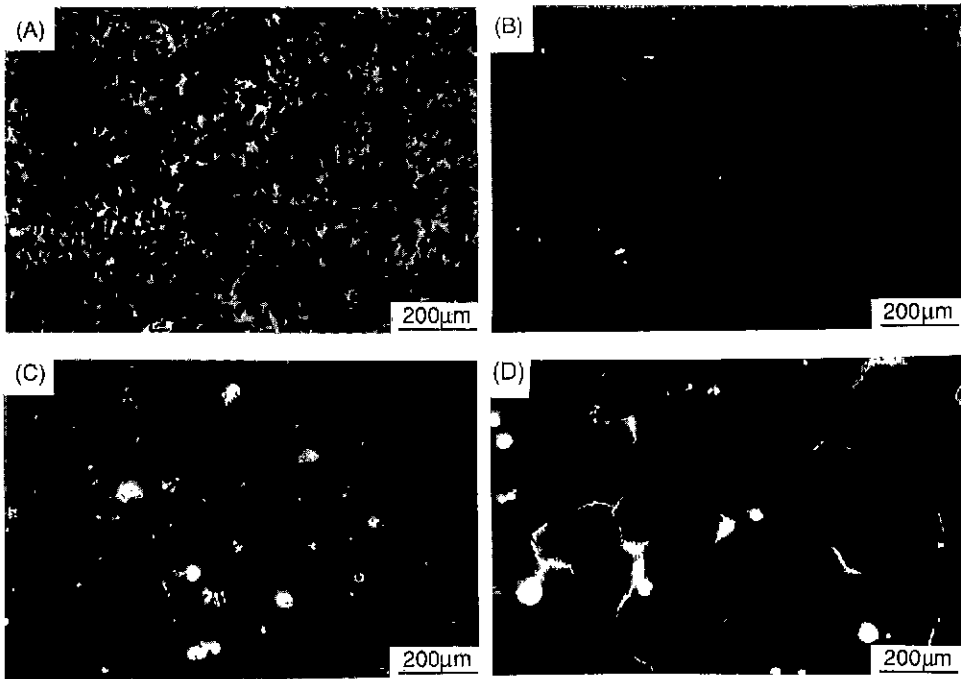


Fig. 10. Backscattered electron images of the surface of the specimen with 0.0 wt%MoSi₂ after oxidation for 240 hrs at various temperature.
(A) as-infiltrated (B) 1300°C (C) 1400°C (D) 1500°C

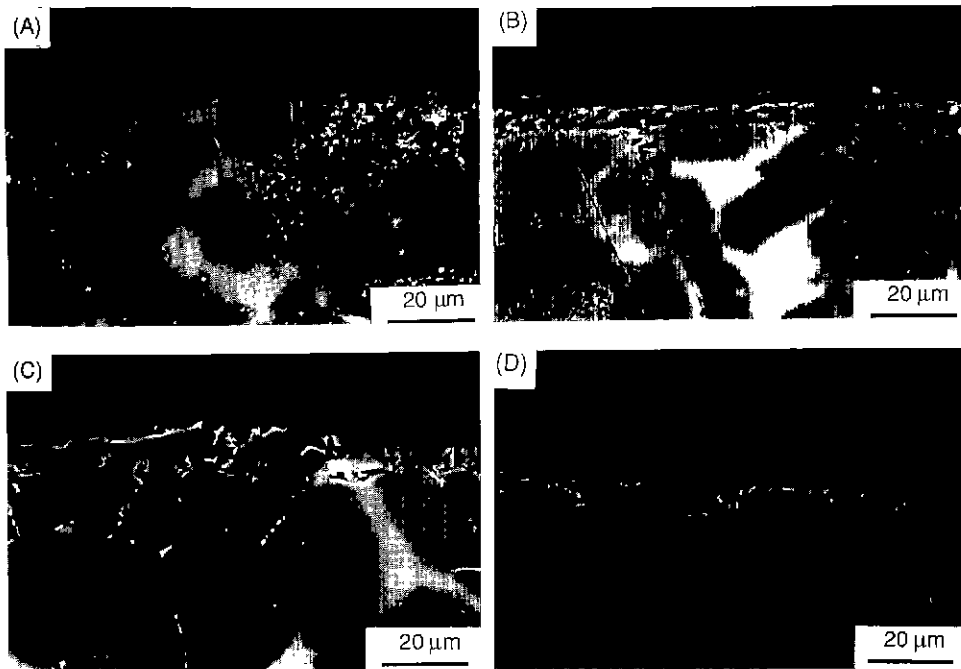


Fig. 11. Backscattered electron images of the cross-section of the specimen with 0.0 wt%MoSi₂ after oxidation for 240 hrs at various temperature.
(A) as-infiltrated (B) 1300°C (C) 1400°C (D) 1500°C

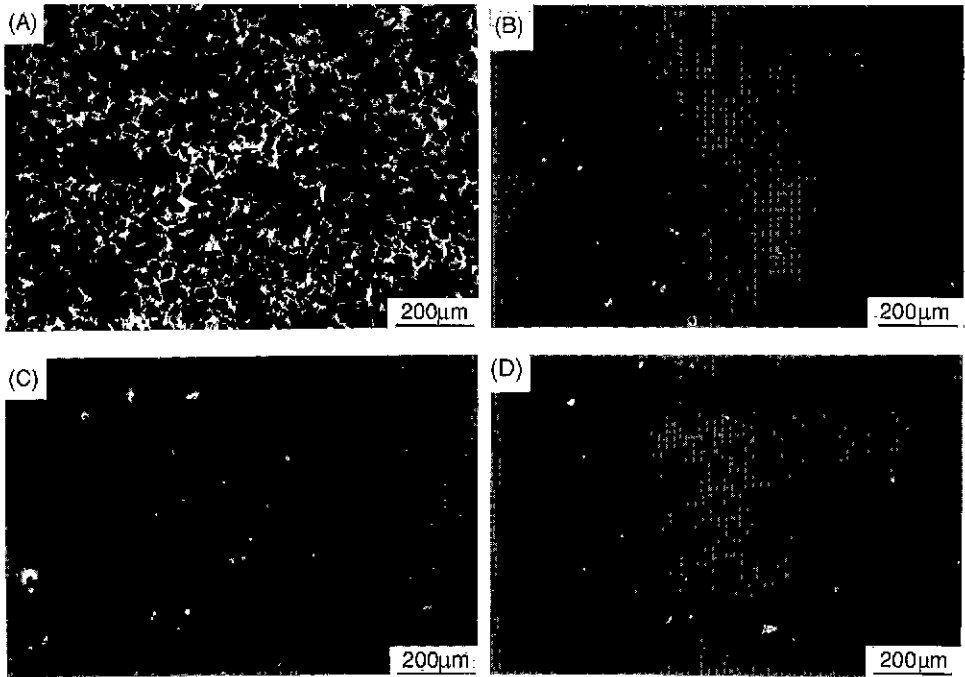


Fig. 12. Backscattered electron images of the surface of the specimen with 47.6 wt%MoSi₂ after oxidation for 240 hrs at various temperature.
(A) as-infiltrated (B) 1300°C (C) 1400°C (D) 1500°C

pore 및 하얀 둥근덩어리의 결정질 모습을 볼 수 있었다. 이것은 앞서 언급한 바와 같이 Si가 휘발되어 생긴 현상이며, 특히 1500°C에서 산화실험을 행한 시편의 경우 (Fig. 10(D))에는 부분적으로 crack이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 이것은 Iseki 등¹⁰⁾이 보고한 것과 같이 SiC와 부분적으로 생성된 cristobalite의 열팽창계수 및 탄성계수의 차이에 의해서 일어난 것으로 보인다.

Fig. 11은 0.0 wt% MoSi₂가 첨가된 시편 단면의 backscattered electron image를 나타낸 것이다. Fig. 11(A)는 산화 전 반응소결 시편의 단면 사진으로서 검은색의 큰 입자로 이루어진 α-SiC, 흐린 흰색 부분인 잔존 Si 및 짙은 회색부분의 작은 입자로 이루어진 β-SiC로 구성되어 있었다. 또한 산화전 시편의 단면은 매우 깨끗하게 연마되어 있는 것으로 나타났으나 산화후 시편의 단면 (Fig. 11(B, C, D))은 산화전 시편의 단면과 달리 표면에 산화층이 생성되어 있음을 알 수 있었다. 1300°C에서 생성된 산화층의 두께는 3~4 μm이었으며 1400°C에서 생성된 산화층의 두께는 5~6 μm로 성장된 것을 볼 수 있었다. 그러나 1500°C의 온도에서 산화실험을 행하였을 경우 (Fig. 11(D))에는 부분적으로 산화층이 없는 모습을 볼 수 있는데 이것을 통하여서도 앞서 언급하였던 것과

같이 Si의 휘발에 의한 무게 감소를 확인할 수 있다.

Fig. 12는 MoSi₂가 47.6 wt% 첨가된 시편 표면의 backscattered electron image이다. Fig. 12(A)는 산화 전 반응소결 시편의 표면 사진으로 표면에 거의 기공이 없는 매우 치밀한 모습을 볼 수 있었으며, 연마로 인한 표면 입자들의 모습을 잘 관찰할 수가 있었다. 그러나 Fig. 12 (B, C, D)는 공기분위기 하에서 1300°C, 1400°C 및 1500°C의 온도에서 240시간 산화 처리한 시편 표면의 backscattered electron image를 나타낸 것이다. 반응온도에 관계없이 MoSi₂가 첨가되지 않은 시편의 경우에서 보이는 커다란 pore를 표면에서 거의 관찰할 수 없었으며 또한 산화전 시편의 표면에서 볼 수 있었던 연마로 인한 표면 입자들의 모습을 관찰할 수 없었다. 따라서 MoSi₂가 47.6 wt% 첨가된 시편의 표면에는 산화층이 잘 발달되어 있는 것을 알 수 있었다.

Fig. 13은 47.6 wt% MoSi₂가 첨가된 시편 단면의 backscattered electron image를 나타낸 것이다. Fig. 13(A)는 산화 전 반응소결 시편의 단면 사진으로서 밝은 흰색의 MoSi₂, 흐린 흰색의 잔존 Si, 검은색 큰 입자의 α-SiC 및 α-SiC 주위에서 작은 입자로 존재하는 짙은 회색의 β-SiC로 구성되어 있음을 쉽게 알 수 있다. 또한 산화전

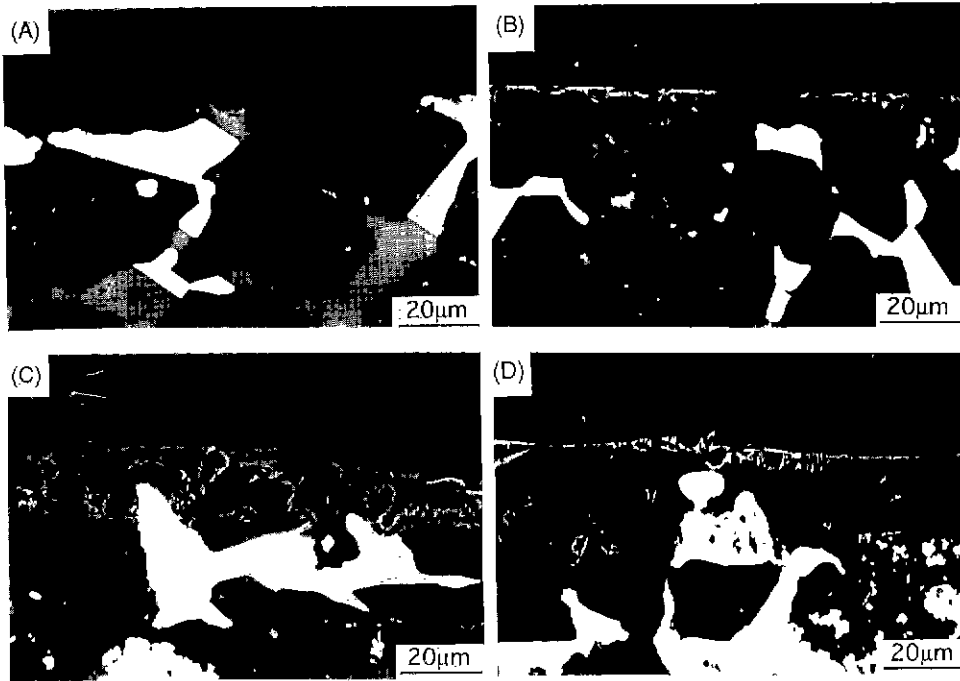


Fig. 13. Backscattered electron images of the cross-section of the specimen with 47.6 wt%MoSi₂ after oxidation for 240 hrs at various temperature.
(A) as-infiltrated (B) 1300°C (C) 1400°C (D) 1500°C

시편의 단면은 역시 매우 깨끗하게 연마되어 있는 것으로 나타났으나 산화후 시편의 단면(Fig. 13(B, C, D))는 산화 전 시편의 단면과 달리 표면에 산화층이 매우 잘 발달되어 있음을 알 수 있었다. 1300°C 에서 생성된 산화층의 두께는 5~6 µm이었으며 1400°C 에서 생성된 산화층의 두께는 9~10 µm, 1500°C 에서 생성된 산화층의 두께는 약 17~18 µm까지 성장된 것을 볼 수 있었다. 이와같이 산화온도가 증가할수록 산화층의 두께가 증가한 것은 실리콘과 산소 원자의 확산 속도가 빨라졌기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

SiC/C의 성형체에 MoSi₂Si의 혼합비를 변화시키면서 용융, 침투시켜 반응 소결체를 제조한 후 1300°C ~1500°C 에서 240시간 산화 반응시키고 산화 거동을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. MoSi₂ 첨가량이 증가할수록, 산화온도가 높아질수록 산화시간에 따른 무게 증가의 변화는 포물선적으로 변화하고 있는 것을 알 수 있었다. 이와같은 결과는 실리카 층을 통한 산소원자의 느린 확산에 의하여 실리카 층이

성장하기 때문이고 산화온도가 높아질수록 산화층의 두께가 증가한 것은 실리콘과 산소원자의 확산 속도가 빨라졌기 때문이다.

2. 모든 조성에 걸쳐서 시편 표면에 안정한 산화층이 생성된 것은 "passive oxidation" 반응에 의하여 표면에 실리카 산화층이 형성되었기 때문이다.

3. MoSi₂가 첨가되지 않은 시편을 1500°C 에서 산화 열처리 할 경우 산화 층량이 감소하는 것은 실리콘 산화물(SiO_{2(g)}, Si₂O_{5(g)}, SiO_{2(s)})이 활발하기 때문으로 생각된다.

4. X선 회절분석 결과, 산화층의 결정상은 산화온도 및 MoSi₂의 첨가량에 관계없이 모든 온도에서 cristobalite의 결정상이 존재하고 있는 것으로 나타났다.

5. MoSi₂가 첨가되지 않은 시편의 경우, 잔존 Si가 산화 열처리 과정 중 용융되어 표면으로 분출된 현상인 pore 및 분화구 형태들을 관찰할 수 있었으나 MoSi₂를 첨가하였을 경우에는 커다란 pore를 표면에서 관찰할 수 없었으며 산화층이 잘 발달되어 있는 것으로 나타났다.

REFERENCES

1. K.M. Taylor, "Improved Silicon Carbide for High Te-

- perature Part," *Materials & Methods*, 92-95 (1956).
2. G.M. Butler, Jr., "Silicon Carbide for Nuclear Reactors," *Am. Ceram. Soc.*, **39**(8), 402-407 (1960).
 3. P. Popper, "The Preparation of Dense Self-Bonded Silicon Carbides," *Special Ceramics*, Heywood, London, 209-219 (1981).
 4. M. Maeda, K. Nakamura and T. Ohkubo, "Oxidation of Silicon Carbide in a Wet Atmosphere," *J. Mat. Sci.*, **23**, 3933-3938 (1988).
 5. R. Forthmann and A. Naoumidis, "Hot-gas Corrosion of Silicon Carbide Temperatures between 1200 and 1400°C," *Mater. Sci. & Eng.*, **A121**, 457-460 (1989).
 6. V.A. Lavrenko, E.A. Pugach, S.I. Filipchenko and Yu. G. Gogotsi, "High Temperature Oxidation of Silicon Carbide Based Materials," *Oxidation of Metals*, **27**(1-2), 83-93 (1987).
 7. D.P. Butt, R.E. Tressler and K.E. Spear, "Silicon Carbide Materials in Metallurgical Heat-Treatment Environments," *Am. Ceram. Soc.*, **71**(11), (1992).
 8. S. Minowa and M. Kto, "Oxidation of Silicon Carbide," *名古屋工業技術試験所報告*, **9**(8), 376-379 (1959).
 9. J. Schlichting, "Molybdenum-Disilicide as Component of Morden High Temperature Composites," *High Temp.-High Pressure*, **10**(3), 241-269, (1978).
 10. C.B. Lim, T. Yano and T. Iseki, "Microstructure and Mechanical Properties of RB-SiC/MoSi₂ Composites," *J. Mat. Sci.*, **24**, 4144-4151 (1989).
 11. E. Fitzer and W. Remmele, "Possibility and Limits of Metal Reinforced Refractory Silicides Especially Molybdenum Disilicides," *ICCM-V, AIME*, 515-530 (1985).
 12. D.K. Jang, "A Study on the Synthesis, Sintering, Oxidation of MoSi₂ Heating Elements," Ph.D. Thesis, Chungnam National University, (1994).