

## SHS법에 의한 고온발열체용 MoSi<sub>2</sub>의 합성 및 소결

이승재 · 장운식 · 김인술\* · 박홍채 · 오기동

부산대학교 무기재료공학과

\*포항제철 기술연구소

(1995년 7월 19일 접수)

### Synthesis and Sintering of MoSi<sub>2</sub> by SHS Process

S. J Lee, Y. S Jang, I. S. Kim\*, H. C Park and K. D. Oh

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Pusan Nat. Univ.

\*Technical Research Laboratories, POSCO

(Received July 19, 1995)

#### 요 약

Mo, MoO<sub>3</sub>, Si 및 Al분말을 화학양론적으로 혼합하여 SHS법으로 MoSi<sub>2</sub>를 합성하였으며 그 합성물로 소결하였다. Mo/MoO<sub>3</sub> 몰 비, 반응조 내의 Ar가스압 및 압분체의 성형압이 합성에 미치는 영향을 조사하였다. 몰 비가 증가함에 따라 h-MoSi<sub>2</sub>에서 t-MoSi<sub>2</sub>로 상전이 하였으며, 3.5 : 1(몰비) 이상에서 t-MoSi<sub>2</sub> 상만이 동정되었다. Ar가스압 및 성형압의 변화에 대한 생성상의 변화는 없었다. 연소반응온도는 2,500°C 이상이었으며, 생성물은 용융상태에서 점차 응고하여 MoSi<sub>2</sub>(금속간화합물)와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(슬라그)로 비중분리하여 생성되었다. 소결체의 물성은 꺾임강도 82 MPa, 경도 5.368 GPa, 밀도는 5.43 g/cm<sup>3</sup>이었다.

#### ABSTRACT

Molybdenum disilicide (MoSi<sub>2</sub>) was synthesized from Mo, MoO<sub>3</sub>, Si and Al powders by self-propagating high temperature synthesis (SHS). The effect of processing parameters such as Mo/MoO<sub>3</sub> molar ratio, Ar gas pressure in the reactor and pressing pressure of compacts in synthesis of MoSi<sub>2</sub> were investigated. h-MoSi<sub>2</sub> was transformed into t-MoSi<sub>2</sub> with increasing the Mo/MoO<sub>3</sub> mole ratio, and only t-MoSi<sub>2</sub> phase was identified above 3.5 : 1 (molar ratio). The synthesized phases did not change with the variation of Ar gas pressure and pressing pressure of compacts. It was found that the combustion temperature was above 2,500°C. The products were separated into MoSi<sub>2</sub> (s) and α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the difference of their specific gravities. Bending strength, hardness and density of sintered specimen exhibited 82 MPa, 5.368 GPa and 5.43 g/cm<sup>3</sup>, respectively.

**Key words:** Molybdenum disilicide (MoSi<sub>2</sub>), Self-propagating high-temperature synthesis (SHS)

#### 1. 서 론

규소와 IV, V, VI족 천이금속 원소로 구성된 2원 화합물인 규화물은 일반적으로 산화저항성이 우수하고 약 1,370°C까지 강도가 유지되어 비금속 발열체의 소재로서 각광을 받고 있다. 특히 MoSi<sub>2</sub>는 다른 규화물에 비하여 높은 열전도도, 낮은 열팽창계수, 높은 용점(2,030°C) 및 내산화저항성이 우수하여 전기저항 발열체로서 실용화 되어 있으며<sup>1)</sup>, 또한 가스터어빈, 노즐 등의 내열 구조 재료로서도 그 응용이 기대된다.

기존의 MoSi<sub>2</sub> 제조방법은 에너지가 많이 필요하고

생산성이 낮은 단점이 있다. 또한 이 방법으로 제조된 분말은 2~10 vol% SiO<sub>2</sub>를 함유하는 것으로 알려져 있으며, 이 SiO<sub>2</sub>는 MoSi<sub>2</sub> 및 그의 복합재료의 강도를 저하시키는 주요원인으로 알려져 있다. 따라서, 에너지 소모가 적고 가능한 한 SiO<sub>2</sub> 함유량이 적은 제조방법으로 기계적 합금화법<sup>2)</sup>, 반응소결법, 스프레이 성형법<sup>3)</sup>, 고온 자전 합성법(SHS)<sup>4,5)</sup> 등이 고안되었다.

이 중 SHS공정은 반응물의 반응열을 이용한 방법으로, 자전적 반응에 의해 고온에서 아주 짧은 시간내에 반응이 완결됨으로서 고순도의 생성물을 얻을 수 있으며, 또한 에너지 절감 및 제조장비의 단순화 등으로 이용가치가

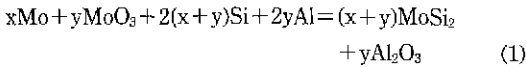
높은 것으로 보고되고 있다<sup>45)</sup>.

본 연구에서는 고온자전합성법으로 Mo, MoO<sub>3</sub>, Si 및 Al을 출발물질로 하여, Mo/MoO<sub>3</sub> 몰 비, reactor내의 Ar가스압 및 압분체의 성형압을 공정인자로 하여 MoSi<sub>2</sub>를 합성하고 그 합성물질로 소결체를 제조하여 이의 물성을 검토하였다.

2. 실험방법

본 실험의 출발원료로는 Mo분말(고순도 화학연구소, 99.9%), MoO<sub>3</sub> 분말(Shinyo pure chemical Co., 시약특급), Si분말(Junsei사, 시약급) 및 산화물의 환원제로 Al분말(고순도 화학연구소, 99.9%)을 사용하였으며, Fig. 1에 이들의 입도분포를 나타내었다.

시료의 조성은 Table 1과 같이 MoO<sub>3</sub> 분말을 기준으로 하여 Mo/MoO<sub>3</sub> 몰비를 0.5 : 1~4 : 1로 하고 Si 및 Al은 식(1)에 의해 화학양론적인 조성을 취하였다.



전체적인 실험과정을 Fig. 2에 나타내었다.

조합된 시료에 결합제로 PVB, 분산매로 아세톤을 사용하여 자기교반기(magnetic stirrer)로 6시간동안 습식 혼합하였다. 혼합 후 분산된 현탁액을 회전증발진공건조기(rotary vacuum evaporator)로 건조하였으며, 건조 후 마모유발을 이용하여 분쇄하고 -140 mesh로 과립

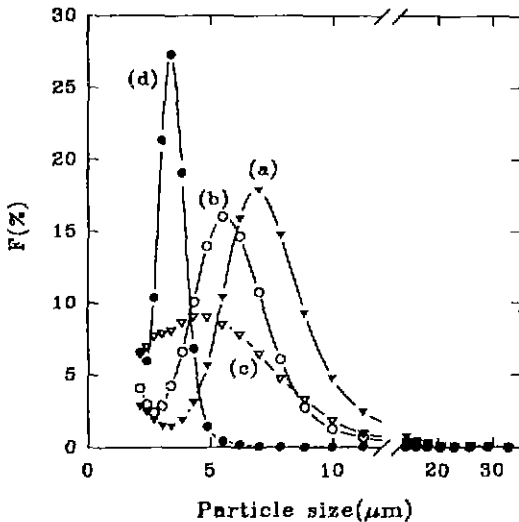


Fig. 1. Particle size distribution of starting materials. (a) Al, (b) Si, (c) MoO<sub>3</sub>. (d) Mo

화하였다.

과립화한 시료를 유압프레스를 이용하여 160, 200, 240, 및 300 bar의 압력으로 일축가압성형하여 φ20×14 mm의 콤팩트형 시편을 만들었다. 성형된 시편을 흑연 도가니에 넣고 자체 제작한 SHS로(Fig. 3)에서 reactor내의 분위기를 0.6~2.4 atm의 알곤압으로 MoSi<sub>2</sub> 합성을 시도하였다. 예열시 reactor내의 온도측정은 Pt-Pt13%Rh 열전대를, 합성시 반응물의 온도측정은 광고온계(Nippon Netukeisokukogyo. Co. Ltd.)를 사용하였다.

합성된 물질의 결정상을 동정하기 위하여 X선 회절 분석기(D/max-IIA, Rigaku Co., Ltd., Japan)를 사용하여 단색화한 Cu Kα 선으로 측정하였다.

합성된 MoSi<sub>2</sub> 특성을 조사하기 위하여 합성물을 vibration mill(type 09.005, Fritsch Co., Germany)로 10분간 미분쇄하고, 분쇄된 합성물에 2% PVA 용액을 5% 첨가하여 1000 kg/cm<sup>2</sup>로 일축가압성형 한 후 3000 kg/cm<sup>2</sup>로 정수압 성형을 하였다. 이 성형체를 110°C에서 24시간 건조 후 분위기가압소결로(FPW 100/150-2200-100-LA, KCE special Furnace Co., Ltd., Roedenthal Germany)에서 Ar 1 bar로 1,750°C, 30분간 소결하였다. 소결체의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였으며, 꺾임 강도는 4×4×50 mm 크기의 시편으로 절단하여 표면을 연마한 후 Instron(Model-6025, Instron, England)을 이용하여 cross head speed 0.5 mm/min로 4점 하중법으로 측정하였다.

합성물질 및 소결체의 미세구조 관찰은 EDS(Roran Series-III, USA)가 부착된 주사형 전자현미경(Joel JSM-5400, Japan)을 사용하여 가속전압 200 KV의 조건으로 관찰하였다.

Table 1. Batch Composition of Starting Materials for Synthesis of MoSi<sub>2</sub> (Unit, mol%)

Material Batch	Mo	MoO <sub>3</sub>	Si	Al
A	0.50	1.00	3.00	2.00
B	0.75	1.00	3.50	2.00
C	1.00	1.00	4.00	2.00
D	1.25	1.00	4.50	2.00
E	1.50	1.00	5.00	2.00
F	2.00	1.00	6.00	2.00
G	2.50	1.00	7.00	2.00
H	3.00	1.00	8.00	2.00
I	3.50	1.00	9.00	2.00
J	4.00	1.00	10.00	2.00

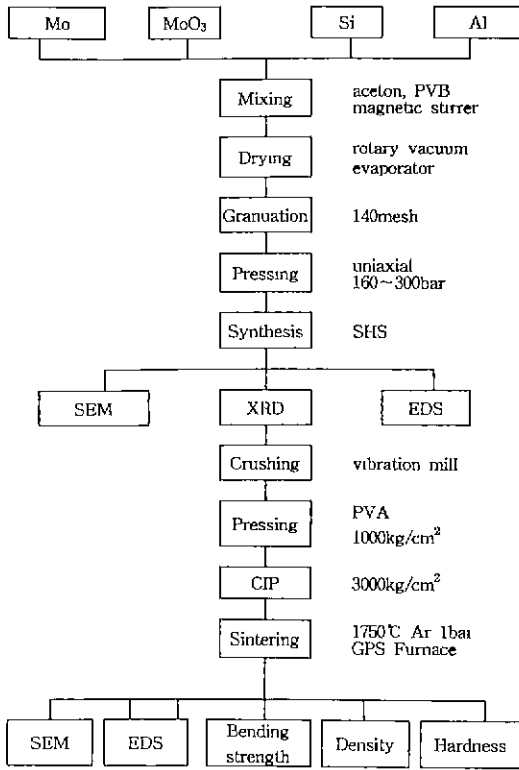


Fig. 2. Experimental procedure of MoSi<sub>2</sub>.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 생성물의 형상

Mo/MoO<sub>3</sub> 몰 비를 0.5 : 1~4 : 1까지 변화시키면서 SHS법으로 합성하였을 때 합성된 물질은 주생성물(블리브덴 규화물)과 슬래그(알루미나)의 두 부분으로 분리되었다. 반응후 생성물의 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 몰 비가 증가할수록 두 부분으로 잘 분리되는 경향을 보였다.

연소합성시의 반응온도를 광온계로 측정된 결과 2,500°C 이상의 아주 고온임을 확인하였다<sup>7)</sup>. 따라서 두 부분으로 분리되는 이유는 합성과정 중의 연소온도가 생성물의 용점보다 높기 때문에 두 생성물이 용융상태에서 응고할 때 그 비중차에 의해<sup>8)</sup> MoSi<sub>2</sub>(s)와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 분리되었다고 추론된다.

#### 3.2. 생성물의 X선 회절분석

합성한 물질의 상을 확인하기 위하여 X선 회절분석을 행하고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. t-MoSi<sub>2</sub>, h-MoSi<sub>2</sub> 및 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상이 동정되었으며, 출발물질인 Mo, MoO<sub>3</sub>,

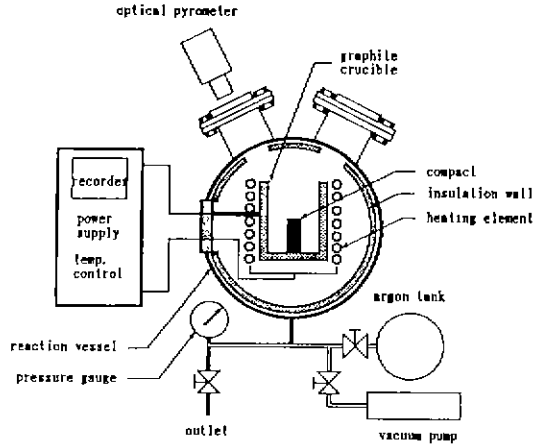


Fig. 3. Schematic diagram of SHS furnace.

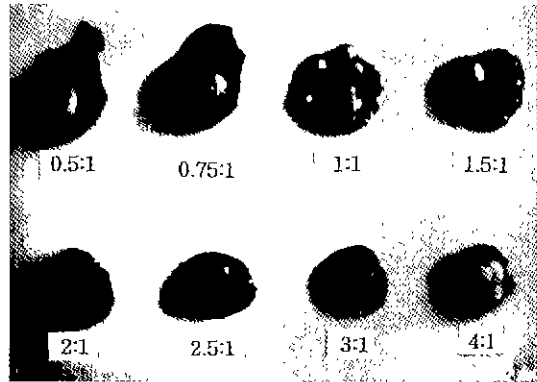


Fig. 4. Photographs of synthesized products for Mo/MoO<sub>3</sub> molar ratio.

Si 및 Al 등의 미반응물질은 관찰되지 않았다. 또한 Fig. 6에 t-MoSi<sub>2</sub>, h-MoSi<sub>2</sub> 및 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상의 회절피크의 상대적 강도의 비를 반정량적으로 나타내었다. h-MoSi<sub>2</sub> 상은 Mo/MoO<sub>3</sub> 몰 비가 0.5 : 1일 때 약 42%의 양을 나타내었지만 1 : 1까지는 증가하다가 점차 감소하여 3.5 : 1 이후에는 동정되지 않았으며, Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상은 0.5 : 1일 때 18%의 양을 나타내었지만 몰 비가 증가함에 따라 감소하여 2 : 1 이후에는 나타나지 않았다. t-MoSi<sub>2</sub> 상은 Mo/MoO<sub>3</sub> 몰 비가 증가함에 따라 점차 증가하여 3.5 : 1 이상에서 t-MoSi<sub>2</sub> 상만이 동정되었다. 생성물 중 슬래그 부분의 X선 회절분석을 한 결과 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, t-MoSi<sub>2</sub> 및 h-MoSi<sub>2</sub> 상이 동정되었으며, 몰 비가 증가함에 따라 주된 상인 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 증가함을 알 수 있었다.

한편 Mo/MoO<sub>3</sub> 몰비가 4 : 1인 시료에서 얻은 MoSi<sub>2</sub>의

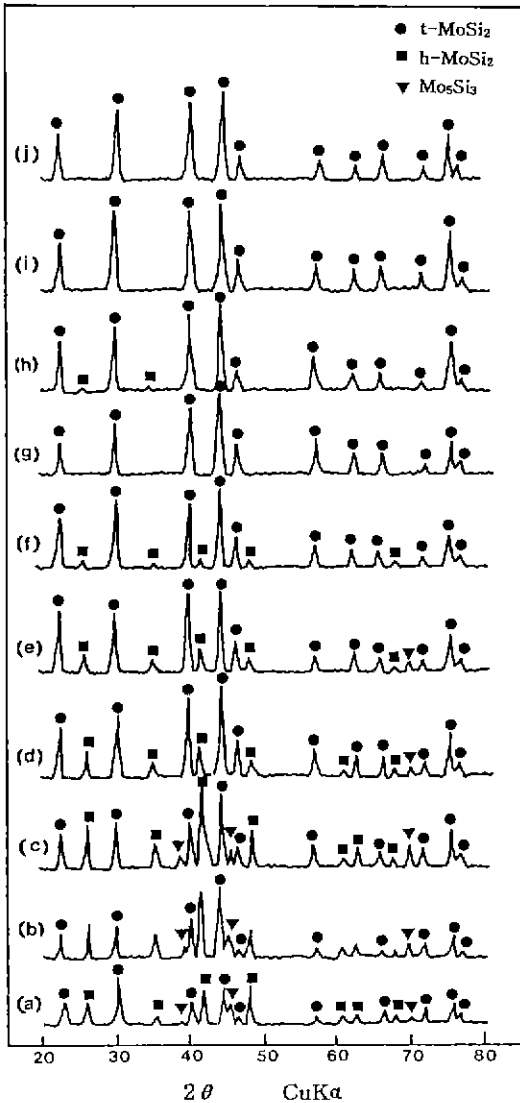


Fig. 5. XRD of synthesis products as a function of Mo/MoO<sub>3</sub> molar ratio at Ar gas pressure=1.2 atm.  
(a) 0.5:1, (b) 0.75:1, (c) 1:1, (d) 1.25:1, (e) 1.25:1, (f) 1.5:1, (g) 2.5:1, (h) 3:1, (i) 3.5:1, (j) 4:1

격자상수는  $a=3.1998$ ,  $c=7.8428$ 로서 이론치와 거의 일치하였다<sup>8)</sup>.

### 3.3. 공정인자의 영향<sup>9-11)</sup>

Fig. 7은 reactor내의 Ar가스압이 1.2 atm, 압분체의 성형압이 200 bar일 때 Mo/MoO<sub>3</sub> 몰 비의 변화에 대한

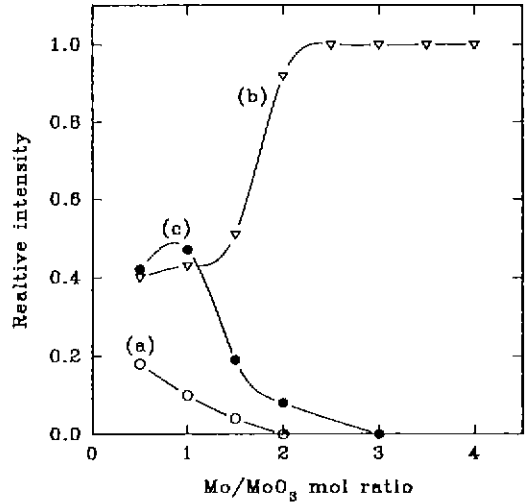


Fig. 6. Intensity of X-ray diffraction peak of t-MoSi<sub>2</sub>, h-MoSi<sub>2</sub> and Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> for Mo/MoO<sub>3</sub> molar ratio. (a)  $I_{Mo_5Si_3}/\Sigma I$ , (b)  $I_{t-MoSi_2}/\Sigma I$ , (c)  $I_{h-MoSi_2}/\Sigma I$

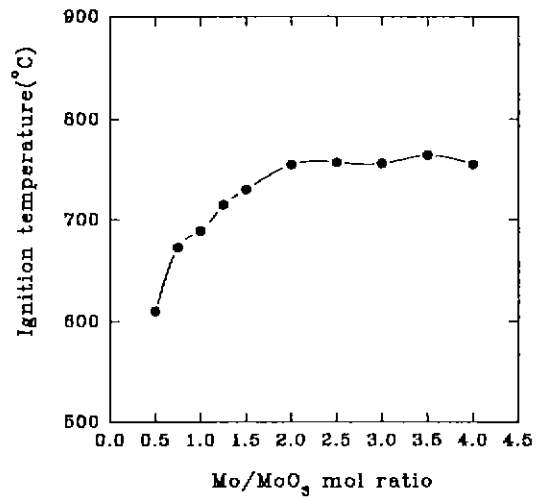


Fig. 7. Change of ignition temperature for Mo/MoO<sub>3</sub> molar ratio.

점화개시 온도의 변화를 나타낸 것이다. 몰 비가 증가함에 따라 점화개시온도가 점차 증가하는 경향을 보였다. Mo/MoO<sub>3</sub> 몰 비가 0.5 : 1일 때 610°C였고, 4 : 1일 때는 755°C였다. 이 온도는 Pt-Pt13%Rh 열전대를 사용하여 측정하였으며, 반응개시후 30~60초간 반응이 유지되었다.

Fig. 8은 Mo/MoO<sub>3</sub> 몰 비가 4 : 1, 압분체의 성형압이 200 bar 일 때 reactor 내의 Ar가스압이 0.6~2.4 atm까지

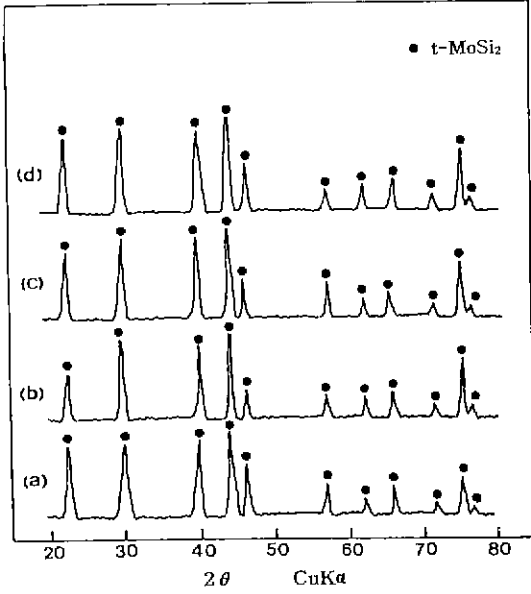


Fig. 8. XRD of synthesis products as a function of Ar gas pressure at Mo/MoO<sub>3</sub> molar ratio=4.1 atm. (a) 0.6 atm, (b) 1.2 atm, (c) 1.8 atm, (d) 2.4 atm

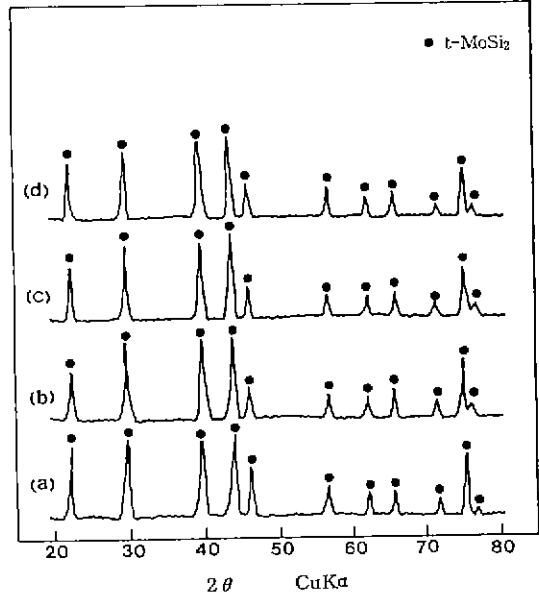


Fig. 10. XRD patterns of synthesis products as a function of pressing pressure at Mo/MoO<sub>3</sub> molar ratio=4:1. (a) 160 bar, (b) 200 bar, (c) 240 bar, (d) 300 bar

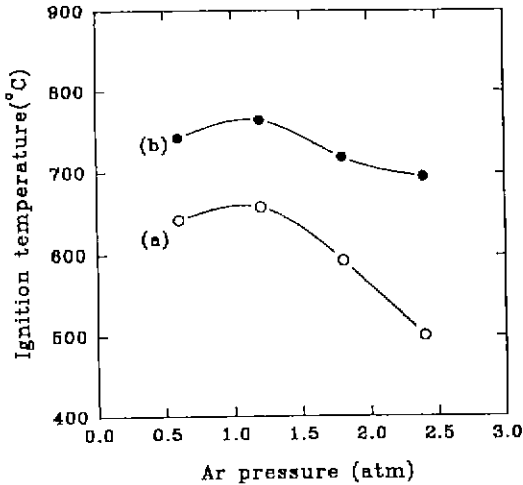


Fig. 9. Change of ignition temperature for Ar gas pressure.

(a) Mo/MoO<sub>3</sub>=1:1, (b) Mo/MoO<sub>3</sub>=4.1

변화에 대한 생성물의 X선 회절분석을 나타낸 것이다. Ar가스압의 변화에 따른 동정된 상의 변화는 없었으며 모두 t-MoSi<sub>2</sub> 상만이 동정되었다. 이것으로 Ar가스압이 생성물의 상에는 그다지 영향을 미치지 못함을 알 수

있었다.

Fig. 9는 reactor 내의 Ar가스압의 변화에 대한 압분체의 점화개시 온도를 나타낸 것이다. Ar가스압이 증가함에 따라 점화개시 온도는 감소하는 경향을 알 수 있었다.

Fig. 10은 Mo/MoO<sub>3</sub> 몰 비가 4:1, reactor 내의 Ar가스압이 1.2 atm 일 때 압분체의 성형압의 변화에 대한 생성물의 X선 회절분석을 나타낸 것이다. 성형압의 변화에 따른 동정된 상의 변화는 없었으며 모두 t-MoSi<sub>2</sub> 상만이 동정되었다. 이것으로 성형압도 생성물의 상에는 아무런 영향이 없음을 알 수 있었다.

### 3.4. 합성물 및 소결체의 미세구조와 물성

Fig. 11은 Mo/MoO<sub>3</sub> 몰 비가 4:1, reactor 내의 Ar가스압이 1.2 atm 일 때 SHS 합성후의 생성물의 SEM 사진과 정확한 성분분석을 위하여 입계부분과 입내부분의 EDS분석을 나타낸 것이다. 연소반응온도가 2,500°C 이상의 고온에서 반응후 급냉됨에도 결정상이 잘 발달함을 알 수 있었다. 입계부분에서는 합성된 물질의 MoSi<sub>2</sub>의 성분으로 Mo와 Si만이 분석되었으며, 입내부분에서는 Mo와 Si 뿐만 아니라 Al(2.56 wt%)도 분석되었다.

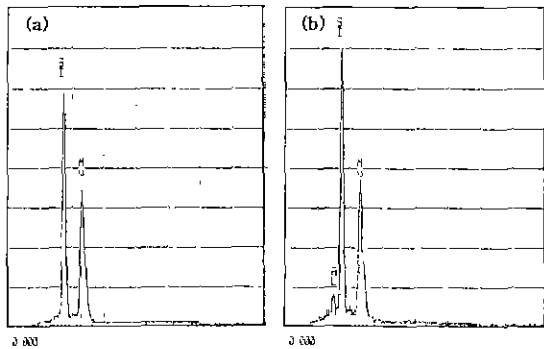


Fig. 11. SEM of synthesized product and its EDS spectrum.

(a) grain boundary, (a) grain interior



Fig. 12. SEM of sintered specimen and its EDS spectrum.

합성물을 분쇄하여 소결한 소결체의 SEM 사진을 Fig. 12에, 소결체의 상온 파단면의 SEM 사진을 Fig. 13에 각각 나타내었으며, 또한 소결체의 입내, 입계 및 기공부



Fig. 13. SEM of fractured surface of sintered specimen.

Table 2. EDS spectrum of Sintered Specimen.

(Unit: mol%)

Element	Grain interior	Grain boundary	Pore
Mo	33.12	32.50	57.67
Si	65.75	65.98	35.05
Al	1.13	1.52	7.28

Table 3. Characteristics of Sintered Specimen\*.

Characteristics	Measured value
Bending strength	82 MPa
Density	5.43 g/cm <sup>3</sup>
Hardness	5.368 GPa
Lattice parameter	a=3.199750 (3.20), c=7.842828 (7.85)

\*Mo/MoO<sub>3</sub> mol ratio=4:1, Ar gas pressure=12 atm ( ). MoSi<sub>2</sub>

분의 EDS 분석을 Table 2에 나타내었다. 합성물에서는 입계부분에 Al이 존재하지 않았지만 소결체에서는 Al (1.52 wt%)이 존재하였으며, 또한 기공부에서는 비정상적으로 많은 양의 Al이 분석되었다. 이것은 MoSi<sub>2</sub> 소결과정중 입내의 Al이 확산되어 나와 입계 및 기공부분에 분포됨을 의미하며 이 현상이 소결체의 파괴형태에 영향을 미친다고 추론된다. 또한 Fig. 13에서 보듯이 slip marking이 관찰되며, 이는 MoSi<sub>2</sub>가 상온에서 취성을 나타낸다는 것을 알 수 있다<sup>9)</sup>. 또한 대부분의 파괴가 입내파괴임을 알 수 있는데 R.K. Wade 등에 의하면

MoSi<sub>2</sub> 소결체는 MoSi<sub>2</sub>의 결정학적 이방성으로 인하여 합체 및 냉각과정에서 입자내에 이방적 응력의 발생과 입체사이의 결합력이 적층구조로 인하여 형성된 벽면의 결합력보다 강하기 때문에 입내파괴가 지배적으로 일어난다고 보고하고 있다<sup>20)</sup>. 따라서 본 실험의 입내파괴는 입내의 Al이 입체로 확산되어 나와 입체사이를 강하게 결합함으로써 나타났다고 사료된다.

MoSi<sub>2</sub> 합성물(Mo/MoO<sub>3</sub>=4:1)을 분위기가압소결로에서 Ar 1 bar로 1,750°C에서 30분간 소결한 소결체의 물성을 Table 3에 나타내었다. 꺾임강도는 비교적 낮은 값을 나타내었으며, 소결체는 다공질이며 밀도는 낮았다.

#### 4. 결 론

Mo, MoO<sub>3</sub>, Si 및 Al을 출발물질로 하고, 공정변수는 Mo/MoO<sub>3</sub>(몰 비), 반응조 내의 Ar분위기압, 압분체의 성형압 등으로 하여 MoSi<sub>2</sub>를 SHS 합성하고 그 특성을 검토하였다.

1. 본 실험의 연소반응온도는 2,500°C 이상이었으며, 생성물은 비중차이로 인하여 MoSi<sub>2</sub>(주생성물) 부분과 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(슬래그) 부분으로 분리되었다.

2. Mo/MoO<sub>3</sub> 몰비에 따라 생성물의 상이 달랐으며, Mo/MoO<sub>3</sub> 몰비가 4:1일 때 t-MoSi<sub>2</sub> 단일상의 주생성물을 얻을 수 있었다.

3. 반응 분위기압이나 압분체의 성형압은 주생성물상에는 아무런 영향을 주지 않고 다만 점화개시온도에 영향을 주었다.

4. 소결체의 물성은 꺾임강도 82 MPa, 밀도 5.43 g/cm<sup>3</sup>, 그리고 경도는 5.368 GPa이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 학술연구조성비(신소재분

야)에 의하여 "SHS공정에 의한 고온발열체용 MoSi<sub>2</sub> 세라믹스 제조"의 과제명으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. V. Bizzarri, B. Linder and N. Lindskog, "Molybdenum Disilicide Heating Elements," *Ceram. Bull.*, **68**(10), 1834-1835 (1989).
2. R.B. Schwarz, S.R. Srinivasan, J.J. Petrovic and C.J. Maggiore, "Synthesis of Molybdenum Disilicide by Mechanical Alloying," *Mater. Sci. Eng.*, **A155**, 75-83 (1992).
3. Y.L. Jeng and E.J. Lavernia, "Processing of Molybdenum Disilicide," *J. Mater. Sci.*, **29**, 2557-2571 (1994).
4. S.C. Deevi, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Molybdenum Disilicide," *J. Mater. Sci.*, **26**, 3343-3353 (1991).
5. Z.A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-propagating Combustion Methods," *Ceram. Bull.*, **67**(2), 342-349 (1988).
6. H.C. Yi and J.J. Moore, "Self-propagating High-Temperature Synthesis (SHS) of Powder-compacted Materials," *J. Mater. Sci.*, **25**, 1159-1168 (1990).
7. 山田 修, "연소합성의 화학," 小川先惠, 100 (1993).
8. T.A. Adler and C.R. Houska, "Integrated Intensities and Lattice Parameters for MoSi<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(3), 182-183 (1978).
9. 김도경, 이형직, 이형복, "SHS (Self-propagating High Temperature Synthesis) 세라믹스공정," *요업학회지*, **8**(3), 279-289 (1993).
10. 김상환, 박원훈, "SHS 공정에 의한 첨단세라믹의 합성," *요업재료의 과학과 기술*, **6**(11), 24-37 (1991).
11. R.W. Rice, "Microstructural Aspects of Fabricating Bodies by Self-propagating Synthesis," *J. Mater. Sci.*, **26**, 6533-6541 (1991).
12. R.K. Wade and J.J. Petrovic, "Fracture Modes in MoSi<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(6), 1682-84 (1992).