

기계적 합금화에 의한 수소연소 터빈용 Mo-Si계 금속간화합물의 개발에 관한 연구

이충호

목포대학교 재료공학과, 무안, 534-729

Development of molybdenum silicides for hydrogen fueled combustion turbine by mechanical alloying

Chung-Hyo Lee

*Department of Materials Science and Engineering, Mokpo National University,
Muan-gun 534-729, Korea*

요 약 Molybdenum silicides MoSi_2 및 Mo_5Si_3 를 제조하기 위하여 순금속 Mo과 Si의 혼합 분말을 볼밀법으로 실온에서 기계적 합금화시켰다. $\text{Mo}_{33}\text{Si}_{67}$ 조성의 혼합분말을 100시간 볼밀처리한 결과 금속간화합물 MoSi_2 가 생성되었으며 725°C까지 후열처리시킴으로써 단상의 MoSi_2 로 상변태함을 알 수 있었다. 얻어진 분말의 결정립 크기는 19 nm로 시판 MoSi_2 분말보다 약 1/4로 매우 미세하였다. 또한 $\text{Mo}_{62}\text{Si}_{38}$ 조성의 혼합분말도 300시간 볼밀처리를 함으로써 금속간화합물 Mo_5Si_3 가 생성되었는데 1000°C까지의 후열처리로 단상 Mo_5Si_3 의 미세 결정립 분말을 얻었다. 이와같이 볼밀처리에 의한 기계적 합금화시 Mo_5Si_3 상이 형성되기 어려운 것은 금속간화합물 Mo_5Si_3 이 가지고 있는 복잡한 결정구조와 매우 큰 단위격자에 기인하는 것으로 판단하였다. 볼밀법에 의해 제조한 초미세 결정립 분말재료는 기계적 성질을 향상시켜 초고온 구조재료에 응용이 기대된다.

Abstract We applied mechanical alloying process by ball milling to produce molybdenum silicides MoSi_2 and Mo_5Si_3 using a mixture of elemental molybdenum and silicon powders at room temperature. The intermetallic compound MoSi_2 have been obtained by ball milling of $\text{Mo}_{33}\text{Si}_{67}$ mixture powders for 100 h, which is transformed to single MoSi_2 phase by subsequent heat treatment up to 725°C. The grain size of the MoSi_2 powders thus obtained

was 19 nm, being approximately four times smaller than that of the commercial alloy. The intermetallic compound Mo_5Si_3 with grain size of 30 nm have been also obtained by ball milling of $\text{Mo}_{62}\text{Si}_{38}$ mixture powders for 500 h, which is transformed to single Mo_5Si_3 phase by heating up to 1000°C. We believe that the retarded ball milling time for the formation of Mo_5Si_3 phase is attributed to its complicated crystal structure and large unit cell. The finer grain size in the ball-milled molybdenum silicides powders is expected to improve room-temperature mechanical properties for high-temperature structural materials.

1. 서 론

최근 지구환경문제에 관심이 높아지면서 고 효율이고 clean energy인 수소를 이용하려는 연구가 주목을 받고 있다. 이것은 수소가 연소시 산소와 반응하여 H_2O 를 생성하는 무공해 에너지원이기 때문이다. 또한 열효율의 향상 및 에너지 절약의 관점에서 보다 고온에서 사용할 수 있는 재료의 개발이 강하게 요구되고 있다[1,2]. 수소연소 분위기는 1500°C 이상, 50기압에 미치는 수소, 산소 및 고온 수증기 등이 공존하는 가혹한 분위기로[3] 이러한 환경에서 실용화될 수 있는 고온재료로서 W이나 Mo를 중심으로 한 고용점 금속재료를 생각할 수 있다. 그러나 W이나 Mo은 고온에서 그 산화물이 불안정하기 때문에 산화성 분위기에서의 단체금속의 사용은 불가능하다. 한편 Ni-Al 및 Ti-Al로 대표되는 알루미늄나이드계 금속간화합물은 용점이 비교적 낮고 수소와의 상호작용 문제로 수소 분위기에서의 사용은 문제가 있다. 따라서 수소연소 분위기에서 실용화될 수 있는 초고온용 재료로서는 고용점 및 내산화성에서 우수한 Mo-Si계 금속간화합물의 적용이 유망하다.

MoSi_2 및 Mo_5Si_3 로 대표되는 Mo-Si계 금

속간화합물은 지금까지 아크용해법, 반응소결법등에 의해 주로 제조되었으나[4,5] 제조과정에서 혼입되는 산소가 입계에 SiO_2 비정질상으로 편석하여 고온영역에서의 기계적 특성에 결정적인 악영향을 미쳐 실용화에 문제가 되어왔다[4,6]. 이 중에서 MoSi_2 는 대기중에서 1700°C 이상의 고온까지 우수한 내산화성을 가지며 높은 용점과 비교적 낮은 밀도, 우수한 내부식성으로 초합금등 종래의 금속재료가 사용 불가능한 고온에 있어서 우수한 특성을 나타낸다[7,8]. 그러나 MoSi_2 는 저온에서 연성의 부족으로 가공이 불가능하여 지금까지 고온 발열체 재료등의 용도로 사용되어 왔고 고온용 구조재료로서 사용이 제한되어 왔다[9].

따라서 본 연구에서는 Mo-Si계 금속간화합물을 수소연소 터어빈용 초고온재료에 응용할 목적으로 볼밀법에 의한 기계적합금화(Mechanical Alloying : MA) 공정[10,11]을 이용하여 제조하고자 한다. 특히 불순물 함량이 적고 나노크기의 결정립을 가진 양질의 초미세 결정립 분말재료의 합성을 시도한다. 얻어진 분말시료에 대하여 볼밀처리에 따른 상변태, 불순물의 양, 결정구조 및 미세조직을 조사하여 Mo-Si계 금속간화합물의 형성 과정을 분명히 하고자 한다.

2. 실험 방법

Mo(99.9 %, 평균입경 $150 \mu\text{m}$, 고순도화 학제) 및 Si(99.9 %, 평균입경 $50 \mu\text{m}$, 고순 도화학제) 분말을 $\text{Mo}_{33}\text{Si}_{67}$ (MoSi_2) 및 $\text{Mo}_{62}\text{Si}_{38}$ (Mo_5Si_3) 조성으로 배합한 후 불밀(유성 형 불밀장치, Fritsch P-5)을 사용하여 고순 도 아르곤 가스(99.999 %) 분위기에서 불밀 처리를 행하였다. 사용한 불밀은 회전식 불 밀과 달리 자전·공전방식에 의한 강한 원심 가속력을 기본으로 한 고에너지형 불밀로 pot 회전속도를 변화시켜 불밀에너지의 제어 가 가능하다. 각종 분말의 취급은 표면산화 와 수분흡착을 피하도록 고순도 아르곤가스로 치환된 glove box내의 불활성 분위기에서 행하였다.

불밀법에 의한 기계적 합금화에 있어서 공 정변수인 불밀 분위기온도, 불밀처리매체 및 불밀용기의 회전수등이 고상반응속도 및 상 변태에 영향을 미쳐 최종 생성상이 달라질 수 있다[12-14]. 본 연구에서는 본 연구자의 이와같은 연구결과를 토대로 불밀을 행하였 는데 적용한 불밀조건은 MoSi_2 및 Mo_5Si_3 조 성에서 용기회전수 450 rpm로 실온에서 불 밀링을 행하며 사용한 불밀용기는 소입 다이 스강(SKD11)제 그리고 불의 재질은 WC로 하였다. 이와같은 불밀조건은 초미세 결정립 분말재료의 합성에 유리하며 불밀처리매체로 부터의 불순물 혼입을 최소화 할 수 있었다.

불밀처리한 분말시료 및 열분석후의 생성 상을 동정하기 위하여 X선회절(Cu-K α)을 행하였다. 측정은 step scan 및 continuous scan mode를 적용하였다. 열분석은 DSC에 의해 최고 725°C 까지 행하였고 그 이상 온 도영역에서의 열분석은 DTA를 사용하였다. 또한 분말의 미세조직 및 조성분석은 각각 주사전자현미경(SEM) 및 EPMA를 사용하

였고 불순물의 정확한 정량분석이 필요한 경 우에는 ICP 발광분석법으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 $\text{Mo}_{33}\text{Si}_{67}$ 조성의 혼합분말을 각 종 시간동안 불밀처리 하였을 때 X선 회절 분석 결과를 나타내었다. 불밀링 0 hr의 출 발시료와 불밀링 50 hr은 회절선의 강도를 1/2배로 나타내었다. 불밀링 50 hr에서 Mo 및 Si의 회절선 peak는 폭이 넓어지고 (broadening) 강도가 감소되고 있음을 볼 수 있다. 이것은 불밀처리에 의해서 결정립의 크기가 점점 작아짐과 동시에 불균일 쥘 (strain)가 증가하기 때문이다[15]. 또한 Mo 보다 Si의 경우가 현저하게 불균일 쥘의 도 입 및 결정립의 미세화가 일어나고 있음을 알 수 있다. 여기서 불밀링 시간을 100 hr까 지 증가시키면 Mo이 소량 잔존하지만 거의 $\alpha\text{-MoSi}_2$ 의 단일상이 형성되었다. 한편 160

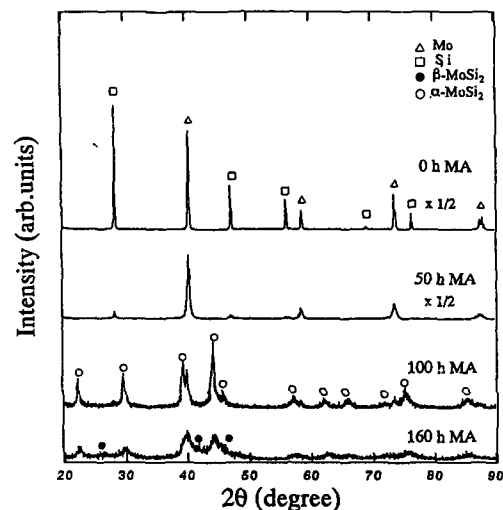


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for $\text{Mo}_{33}\text{Si}_{67}$ powders as a function of total milling time.

hr까지 불밀처리를 행하면 고온에서 안정한 β - MoSi_2 상의 생성이 시작되며 α 상과 β 상의 2상이 공존하게 된다. 또한 250 hr까지 불밀 처리한 시료에서 β - MoSi_2 상의 X선 회절 peak가 보다 뚜렷하게 나타나는 것이 확인되었다. 이것은 100 hr시간 이상 불밀링한 결과 단상의 α - MoSi_2 가 형성되고 이것을 계속 불밀링함으로써 계의 자유에너지가 여기 되어 보다 고온에서 안정한 고온 β 상이 형성되었다고 사료된다. 이러한 결과는 단상의 금속간화합물을 불밀처리할 때 비정질상등 열역학적으로 비평형인 새로운 상의 생성과정에서도 관찰된다[16,17].

Fig. 2에는 불밀링 0 hr의 출발시료와 불밀링 100 hr 시료에 대하여 주사전자현미경

(SEM) 관찰 결과를 나타내었다. 불밀링 0 hr의 경우 순 Mo 및 순 Si의 물리적인 혼합 상태로, Mo은 평균입경 150 μm 이상의 비교적 크고 둥근 형태의 분말입을 알 수 있다. 또한 Si은 Mo보다 미세하며 각형의 입자형태임을 볼 수 있다. 한편 100 hr 불밀링을 행한 분말의 경우 평균입경이 0.5 μm 정도의 매우 미세한 입자와 10 μm 정도의 입자로 구성되어 있으며, 덩어리진 큰 입자는 매우 작은 입자의 집합체임을 알 수 있다.

Fig. 3은 불밀링 100 hr의 분말시료를 725 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온 열처리시켜 얻어진 α - MoSi_2 분말과 시판품(일본 고순도화학연구소제)을 X선 회절시험에 의해 비교한 것이다. 불밀링에 의해 얻어진 MoSi_2 분말은 시판품에 비하

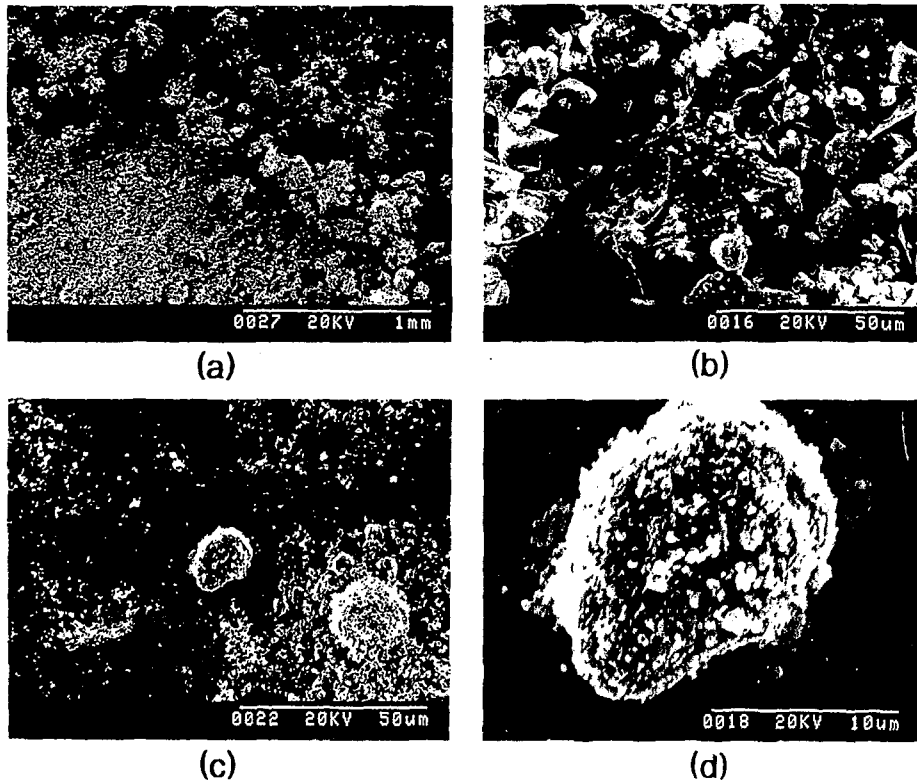


Fig. 2. Scanning electron micrographs for (a)(b) a mixture of pure Mo and Si powders and (c)(d) $\text{Mo}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ powders ball milled for 100 h.

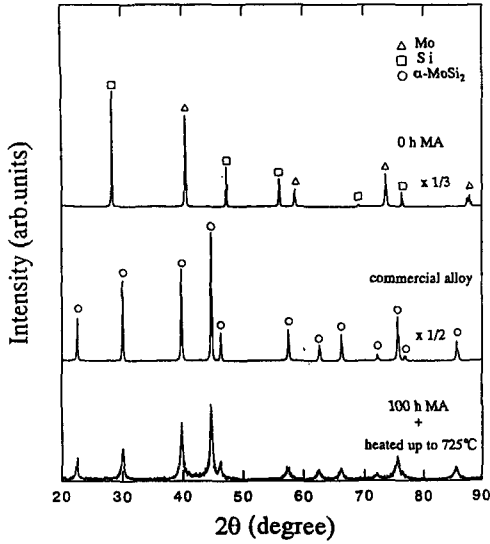


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for the commercial MoSi_2 powders and 100 h-ball milled sample after heat treatment up to 725°C .

여 회절선의 폭이 매우 넓으며 peak 강도가 낮아 미세한 결정립의 분말임을 예상할 수 있다. Fig. 4에는 위 시료에 대한 X선 회절 peak의 반가폭(half-width)을 이용하여 Hall-plot한 결과를 나타내었다. Hall plot에 의해 얻어진 직선의 Y축 절편으로부터 결정립의 평균크기를 구하면 볼밀링에 의해 제조한 분말의 결정립 크기는 19 nm이었고, 시판의 MoSi_2 분말은 75 nm로 그 크기가 볼밀법에 의하여 제조한 분말보다 약 4배에 달했다. 이것은 볼밀링과 열처리법을 적용하여 미세한 결정립의 MoSi_2 분말을 제조할 수 있음을 나타내는 것이다.

Fig. 5는 $\text{Mo}_{62}\text{Si}_{38}$ 조성의 혼합분말을 각종 시간동안 볼밀링 하였을 때 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 이 경우에도 볼밀링 초기단계에서는 Mo과 Si에 의한 회절 peak의 broadening 및 각 회절선의 강도가 점차적으로 줄어들고 있음을 볼 수 있다. 여기서 Mo

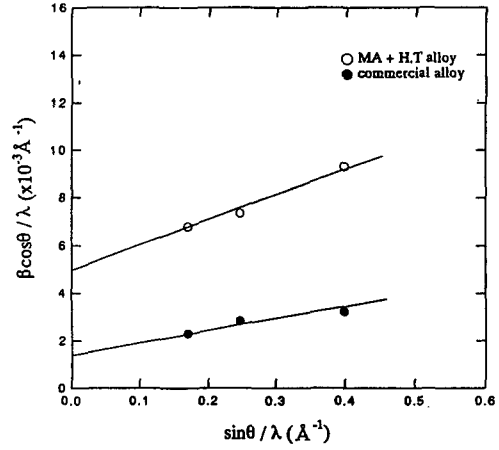


Fig. 4. Hall plot for the samples shown in Fig. 3.

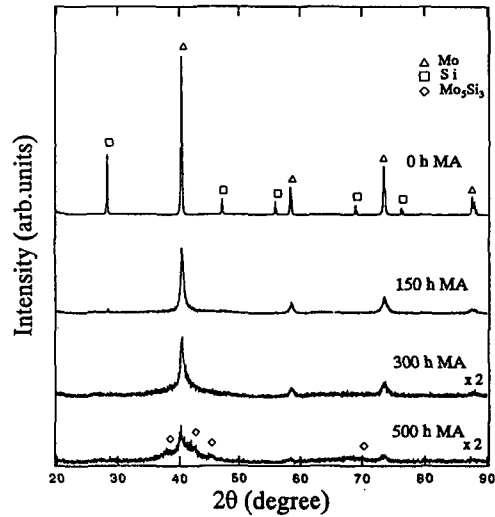


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for $\text{Mo}_{62}\text{Si}_{38}$ powders ball milled for various time intervals.

은 Si보다 우선적으로 결합이 축적되어 결정립의 미세화가 일어나는 것으로 판단된다. 그러나 $\text{Mo}_{33}\text{Si}_{67}$ 의 볼밀링 결과와 다르게 Mo_5Si_3 상이 형성되는데는 500 hr 이상의 볼밀처리가 필요하였다. 금속간화합물 Mo_5Si_3 (t138) 및 $\alpha\text{-MoSi}_2$ (t16) 상은 모두 체심정방정(bct)

구조를 하고 있으며 전자는 후자보다 매우 큰 단위격자를 가지며 단위포내 38개의 원자를 포함하는 규칙상이다. 이와같이 불밀링에 의해 Mo_5Si_3 상이 형성되기 어려운 것은 복잡한 Mo_5Si_3 의 결정구조에 기인하는 것으로 생각된다.

불밀링한 $Mo_{62}Si_{38}$ 의 분말시료에 대하여 불밀 처리시간에 따른 열분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 모든 시료에서 발열반응을 관찰되었다. 또한 불밀링 시간이 길어짐에 따라 발열 peak가 점차 저온측으로 shift되고 발열량이 적어짐을 알 수 있었다. 이때 발열반응은 Fig. 7의 X선회절 결과와 함께 판단해 볼 때 Mo_5Si_3 상의 형성에 의한 것이며 발열 peak의 shift는 불밀링 시간이 길어짐에 따라서 보다 낮은 온도에서의 열처리로 Mo_5Si_3 상의 합성이 가능함을 암시하는 것이다. Fig. 7에는 500 hr 불밀링을 행한 분말을 각 온도까지 열분석하여 X선회절분석에 의한 구조변화를 조사한 결과를 나타내었다. 725 °C까지 열분석을 행한 시료에서는 Mo에 의한 회절선이 일부 잔존하나 대부분 Mo_5Si_3 으로 상변태가 일어남을 알 수 있었다. 또한 이 시료를 1000 °C까지 승온시

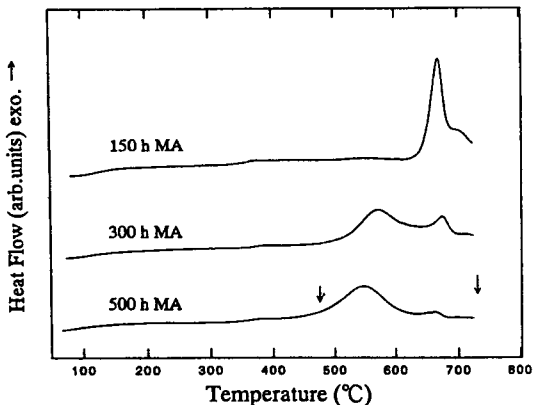


Fig. 6. DSC spectra for $Mo_{62}Si_{38}$ powders ball milled for various time intervals.

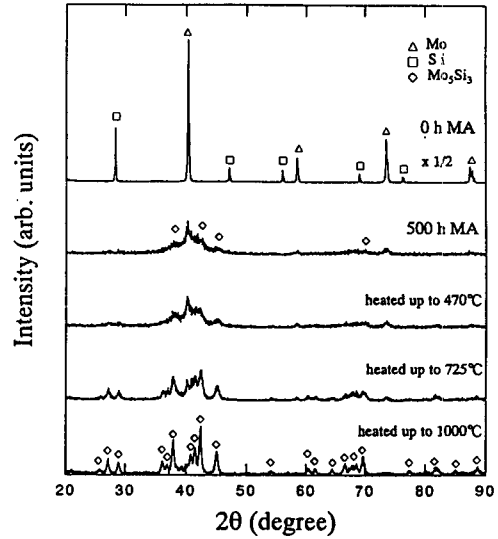


Fig. 7. Effect of heat treatment on the phase transformation for $Mo_{62}Si_{38}$ powders ball milled for 500 h.

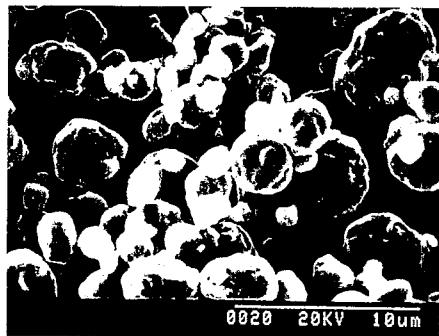
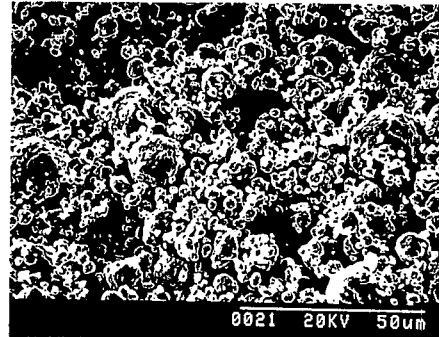


Fig. 8. Scanning electron micrographs for $Mo_{62}Si_{38}$ powders ball milled for 500 h.

Table 1
Grain and particle sizes for the ball-milled $\text{Mo}_{33}\text{Si}_{67}$ and $\text{Mo}_{62}\text{Si}_{38}$ powders

Material	Grain size (nm)	Particle size (μm)
MoSi_2		
100 h MA	14	0.5-1
100 h MA + HT (725°C)	19	1
commercial alloy	75	5-10
160 h MA + HT (1000°C)	25	2
Mo_5Si_3		
500 h MA + HT(1000°C)	30	3-5

키면 단상의 Mo_5Si_3 분말이 얻어졌으며, Hall-plot에 의하여 평균 결정립의 크기를 구한 결과 30 nm임이 확인되었다.

Fig. 8에는 500 hr 볼밀링을 행한 Mo_5Si_3 조성의 분말형상에 대하여 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 MoSi_2 분말보다는 비교적 크고 둥근 형태의 균일한 분말이 얻어졌으며 평균 분말 입경은 3-5 μm 이었다.

Table 1에는 본 연구에서 볼밀법에 의하여 제조한 분말의 평균결정립과 분말의 크기를 나타내었다. MoSi_2 상의 경우 평균결정립과 분말의 크기가 각각 14-25 nm 및 2 μm 이하이었고 특히 결정립 크기는 시판품(日本高純度化學製, 珪化モリブデン, 99.9%)의 1/4정도로 매우 미세하였다. Mo_5Si_3 조성에서는 MoSi_2 상보다 평균결정립과 분말의 크기가 모두 약간 큰 값을 보였다.

볼밀법에 의한 기계적 합금화 공정에서는 볼밀용기 및 금속볼로부터의 불순물 혼입에 대하여 주의하지 않으면 안된다. 실제로 볼밀처리시 볼밀처리 매체나 분위기 가스로부터의 불순물 혼입으로 최종 생성상이 달라지는 경우가 있다. 따라서 본 연구에서는 볼밀링 과정에서 분말시료에 혼입되는 불순물의 양을 EPMA 및 ICP 발광분석을 통하여 조

사하였다. EPMA에 의한 분석결과에 의하면 본 연구의 모든 시료에 있어서 불순물은 확인되지 않았다. 한편 Fig. 9에는 ICP 발광분석을 통하여 볼밀용기 성분인 Fe과 불성분인 W의 양에 대하여 조사한 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 볼밀법으로 제조한 MoSi_2 및 Mo_5Si_3 분말에 있어서 Fe과 W의 양이 0.1 wt% 이하로 매우 불순물이 적은 양질의 분말재료가 얻어졌음을 알 수 있었다.

4. 결 론

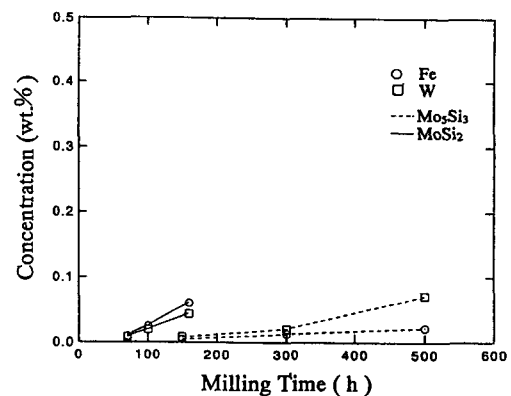


Fig. 9. Contents of Fe and W impurities introduced during ball milling.

1) 순금속 Mo과 Si의 혼합분말을 불밀법에 의하여 기계적 합금화시킨 결과 $Mo_{33}Si_{67}$ 및 $Mo_{62}Si_{38}$ 조성에서 단상의 금속간화합물 $MoSi_2$ 와 Mo_5Si_3 을 얻을 수 있었다.

2) 불밀법에 의하여 제조한 분말의 평균 결정립 크기와 분말의 크기는 매우 미세하며 $MoSi_2$ 상의 경우 결정립 크기는 시판품의 1/4 정도이었다.

3) 불밀법에 의하여 제조된 시료에 있어서 밀링시 혼입된 Fe 및 W의 양은 0.1 wt% 이하로 매우 불순물의 양이 적은 양질의 분말을 얻을 수 있었다.

4) 본 연구에서 제조한 초미세 결정립 분말재료는 금속간화합물의 가공성을 향상시켜 수소연소 터빈 재료와 같이 초고온 구조재료에 응용이 기대된다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 河面慶四郎, 燃料協會誌 70 (1991) 10.
 [2] 長島隆一, 內燃機關 30-381 (1991) 45.
 [3] R.V. Boyle and J.C. Ripple, Mechanical Engineering (July 1987) 38.
 [4] F.D. Gac and J.J. Petrovic, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) C200.
 [5] R.D. Grinthal, J. Electrochem. Soc. 107(1) (1960) 59.
 [6] J.D. Cotton, Y.S. Kim and M.J. Kaufman, Mater. Sci. Eng. A144 (1991) 287.
 [7] L. Brewer, A.W. Searcy, D.H. Templeton and C.H. Dauben, J. Am. Ceram. Soc. 33 (1950) 291.
 [8] J. Schlichting, High temp. High Pressures 10 (1978) 241.
 [9] T.A. Kircher and E.L. Courtright, Mater. Sci. Eng. A155 (1992) 67.
 [10] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. Mckamey and J.O. Scarbrough, Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 1017.
 [11] L. Schultz, J. Less-Common Metals 145 (1988) 233.
 [12] 李 忠孝, 福永俊晴, 水谷宇一郎, 粉 および粉末冶金 40 (1993) 87.
 [13] C.H. Lee, T. Fukunaga, Y. Yamada, H. Okamoto and U. Mizutani, J. Phase Equilibria 14 (1993) 167.
 [14] U. Mizutani and C.H. Lee, J. Mat. Sci. 25 (1990) 399.
 [15] W.H. Hall, J. Inst. Met. 75 (1948) 1127.
 [16] R.B. Schwarz and C.C. Koch, Appl. phys. Letters 49 (1986) 146.
 [17] C.H. Lee, M. Mori and U. Mizutani, J. Non-Cryst. Solids 117/118 (1990) 733.