

## Mo-25.0at%Si 혼합분말의 기계적 합금화에 미치는 밀링매체 재료의 영향

박상보 · 변창섭 · 김동관\* · 이진형\*\*

대전산업대학교 재료공학과, \*동아전기

\*\*국민대학교 금속재료공학부

## Effect of Milling Medium Materials on Mechanical Alloying of Mo-25.0at%Si Powder Mixture

Sang Bo Park, Chang Sop Byun, Dong Kwan Kim\* and Jin Hyung Lee\*\*

Department of Materials Engineering

Taejon National University of Technology, Taejon 300-172, Korea

\*Dong-Ah Electric Motors Co., Seoul 133-123, Korea

\*\*School of Metallurgical and Materials Engineering

Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received March 5, 1998)

**ABSTRACT** Milling media of steel and partially stabilized zirconia(PSZ) were used to produce Mo<sub>3</sub>Si by mechanical alloying(MA) of Mo-25.0at%Si elemental powder mixture. The effect of milling medium materials on MA of the powder mixture have been investigated by XRD and DTA. The reaction rate and the end-product noticeably depended upon the milling medium material. The formation of Mo<sub>3</sub>Si and Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> phases by PSZ ball-milling took place after 15 hr of MA and was characterized by a slow reaction rate as Mo, Si, Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Mo<sub>3</sub>Si coexisted for a long period of milling time. The formation of a new phase by steel ball-milling, however, did not take place even after 96 hr of MA. DTA and annealing results showed that Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Mo<sub>3</sub>Si were formed after heating the ball-milled powder specimens to different temperatures. At low temperatures, Mo and Si were transformed into Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. At high temperatures, the formation of Mo<sub>3</sub>Si can be partially attributed to the reaction, 7Mo+Si+Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>→4Mo<sub>3</sub>Si. The formation of Mo<sub>3</sub>Si and Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> phases by mechanical alloying of the powder mixture and the relevant reaction rate appeared to depend upon the milling medium material as well as the thermodynamic properties of the end-products.

### 1. 서 론

고온구조용 재료로 이용되기 위해서는 먼저 고온 강도, creep저항, 파괴인성 및 피로강도 등의 기계적 특성이 요구되며, 내산화성, 내부식성 및 고온 안정성 등이 요구되고있다. 특히 1000℃이상의 고온에서 이러한 요구를 충족시킬 수 있는 재료중 하나로서 Mo 실리사이드계 화합물들이 많은 주목을 받고 있다.<sup>1-5)</sup> 이 화합물들중 MoSi<sub>2</sub><sup>5-11)</sup>와 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub><sup>12-16)</sup>에 대한 연구는 많이 이루어지고 있으나, Mo<sub>3</sub>Si에 대한 연구<sup>17-19)</sup>는 활발하게 이루어지고 있지 않다. Mo<sub>3</sub>Si화합물은 2025℃

에서 포정반응을 통해 용해되며, 그 결정구조는 입방 격자(A15 type)이고, 밀도는 8.4 g/cm<sup>3</sup>이다. 기존의 용융법과는 다른 자전고온합성(SHS, self-propagating high-temperature synthesis)법 또는 기계적합금화(MA, mechanical alloying)법을 이용하여 Mo<sub>3</sub>Si를 합성하려는 시도가 있었으나, 합성하는데 실패한 것으로 보고<sup>17-19)</sup>되었다. 본 연구에서는 기계적합금화법을 이용하여 Mo<sub>3</sub>Si를 합성하려는 시도를 하였다.

MA는 J. S. Benjamin<sup>20,21)</sup>에 의해 Ni기 초합금에 산화물을 분산시켜 분산강화할 목적으로 개발된 새로운 고상상태반응에 의한 합금제조기술이다. 합금

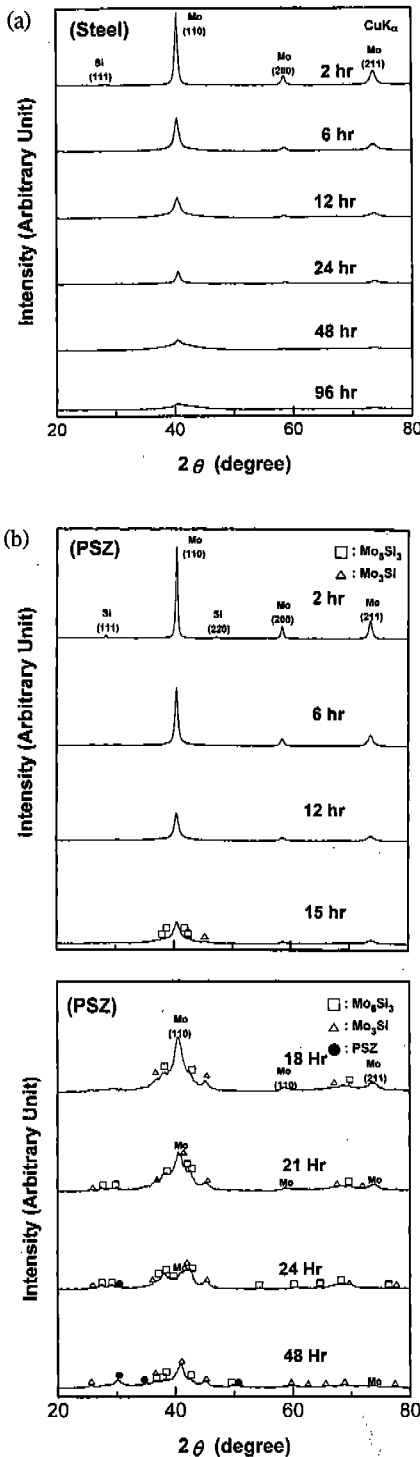


Fig. 1. XRD patterns of the mechanically alloyed Mo-25.0at%Si powders at various MA times: (a) milling medium of steel, and (b) milling medium of PSZ.

유는 불과 분말의 충격으로인한 결정립미세화 및 분말입자 내부의 불균일 변형에 의한 것으로 사료된다. 위의 결과는 E. Ma 등<sup>19)</sup>이 강의 밀링매체로 Mo-25.0 at%Si 혼합 분말을 20시간 밀링한 후에도 새로운 상을 합성할 수 없었다는 결과와 일치하고 있다.

그림 1(b)에서는 Mo의 회절강도가 MA 12시간까지 그림 1(a)에 비해 서서히 감소하고 있으나, MA 15시간에 이르러서는 새로운 상인 입방정의 Mo<sub>3</sub>Si와 체심정방정의 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>의 회절선이 관찰되기 시작하여 그 이후에는 Mo의 회절강도는 점점 감소하며 Mo<sub>3</sub>Si와 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>의 회절강도가 점점 증가하는 것을 보여 주고 있다. MA 48시간에 이르러서는 Mo의 회절선은 거의 사라지고 대부분의 Mo<sub>3</sub>Si 회절선과 약간의 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>의 회절선이 관찰되었다. 그리고 MA 24시간 이상에서 밀링매체의 재료인 PSZ의 회절선이 관찰되었으며 이는 PSZ볼들의 마모로 인해 PSZ 분말이 Mo-25.0at%Si분말에 혼합되었기 때문인 것으로 사료된다. 주목할 만한 것은 MA 15시간이후에 Mo<sub>3</sub>Si상의 회절강도는 증가하고 있으나 MA 24시간 이후에 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>상의 회절강도는 Mo의 회절강도와 함께 점점 감소하고 있는 것을 보여주고 있다. 이것은 Mo, Si 및 생성된 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>가 서로 반응하여 Mo<sub>3</sub>Si가 합성되고 있음을 보여주는 것으로 사료된다. MA 15시간 이상에서 Mo<sub>3</sub>Si상과 더불어 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>상이 생성되는 이유는 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>의 생성열,  $\Delta H_{f,298K}$ (heat of formation)가 -39 kJ/mole of atoms<sup>28)</sup>인 것에 비해 Mo<sub>3</sub>Si의 생성열,  $\Delta H_{f,298K}$ 는 -29 kJ/mole of atoms<sup>28)</sup>이기 때문에 열역학적으로 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>의 생성이 더 유리하며, Barlet 등<sup>29)</sup>이 보고한 바와 같이 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>의 생성속도가 Mo<sub>3</sub>Si의 생성속도보다 크기 때문인 것으로 사료된다.

그림 1에서 관찰된 바와 같이 동일 조성의 혼합분말을 밀링매체의 재료를 달리하여 기계적합금화하였을 때 새로운 상의 합성유무가 밀링매체의 재료에 따라 결정되어지는 것을 알 수 있다. 금속인 강의 밀링매체를 사용했을 때에는 MA 96시간까지도 새로운 상이 생성되지 않았지만, 세라믹인 PSZ를 사용했을 때에는 MA 15시간이상에서 새로운 상이 생성되었다. 이것은 밀링매체 재료의 성질이 다르면 기계적합금화과정에서 분말에 미치는 영향이 다르게 된다는 것을 의미한다.

강의 밀링매체를 사용한 경우 강과 PSZ의 비중차이(강=7.87 g/cm<sup>3</sup>, PSZ=5.5 g/cm<sup>3</sup>)로 인하여 강의 볼

에 필요한 분말들을 볼과 함께 용기에 장입한 후 고 에너지의 볼밀을 이용하여 혼합분말의 분쇄, 냉간압 접 및 파괴의 과정이 무수히 반복된다. 이러한 현상으로 혼합분말내의 원소들이 균일하게 분포되어 균질하고 미세한 구조를 가지는 분말로 되어 결국 비정 질상<sup>22-24)</sup>이나 nanometer 크기의 결정질상<sup>25)</sup>이 합성될 수 있다.

본 연구에서는 기계적합금화의 공정변수중 볼과 분말의 중량비를 선택하여 밀링매체(용기와 볼)의 재료가 다른 경우(즉, 금속 및 세라믹일 때), 각 재료의 성질에 따라 볼이 분말에 전달하는 충격에너지 크기 및 볼과 분말의 충돌로 인해 용기 내부에 축적되는 열에너지 크기가 각각 다르게 될 것이라는 것을 착안하여 기계적합금화시 각 밀링매체의 재료가 분말에 미치는 영향을 조사하였다. 이러한 영향을 조사하기 위하여 Mo-25.0at%Si 혼합분말을 MA에 의해 Mo<sub>3</sub>Si로 합성시킬 때 사용된 밀링매체의 재료(강과 zirconia)에 따라 제조된 분말의 합금화 및 상변태 과정, 시차 열분석결과를 비교 검토하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 Mo 분말은 미국 Strem Chemical사에서 구입한 것으로 순도는 99.95% 이상이며, 입도는 -250 mesh(<61 μm)이다. Si 분말은 스웨덴 Kema Nord사에서 구입한 것으로 순도는 99.99% 이상이며 입도는 -250 mesh(<61 μm)이다. Mo<sub>3</sub>Si를 합성하기 위해 혼합분말의 조성비율을 Mo-25.0at%Si로 하고 1회 장입량을 7g으로 하였다. 이때 사용된 원통형 용기(cylindrical vial)와 볼의 재료는 고크롬 경화강과 부분안정화 지르코니아(PSZ, partially stabilized zirconia)이었다. 고크롬 경화강 용기의 크기는 내경 33 mm, 높이 62 mm이며, PSZ 용기의 크기는 내경 38 mm, 높이 52 mm이었다. 고 크롬 경화강과 PSZ의 볼은 같은 크기를 사용하였으며, 큰 볼의 지름은 12.7 mm, 작은 볼의 지름은 6.4 mm이었다. 볼과 분말의 중량비는 5:1로하여 용기속에 볼과 분말을 장입하였다. 기계적합금화시 분말의 파잉 압접을 방지하기 위하여 공정제어제로 스테아린산(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH) 0.5 wt%를 첨가하였으며, 기계적합금화시 분말의 산화방지를 위해 glove box를 사용하여 고순도의 Ar gas 분위기에서 용기를 밀봉하였다. 이와 같이

준비된 용기를 회전수가 1200 rpm이고 출력이 1/3 HP인 미국 Spex사의 SPEX8000-D Mixer/Mill에 장착시킨 후 준비된 시료의 기계적합금화를 행하였다. 기계적합금화시간에 따른 분말의 합금화과정을 조사하기 위해 Philips사의 PW1710 BASED를 이용하여 CuKα선으로 제조된 분말의 X선 회절분석을 행하였으며, 이때 40 kV, 20 mA에서 scan speed는 4°/min, 2θ는 20°~80°이었다. 시차열분석(DTA, differential thermal analysis)은 DuPont사의 910TA를 이용하여 기계적합금화에 의해 제조된 분말을 승온 속도를 20°C/min으로 가열한 후 200°C/min으로 냉각시켰다. 제조된 분말 시료의 열처리시 분말의 산화방지를 위해 석영관을 이용하여 진공상태에서 봉입한 후 Lindberg사의 전기로에서 승온속도 20°C/min으로 1040°C까지의 온도에서는 1시간 유지한 후 공냉시켰으며, 1100°C에서는 1시간 유지한 후 노냉하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1. 기계적합금화 과정

그림 1은 Mo-25.0at%Si 조성을 가지는 혼합분말의 기계적합금화시간에 따른 X-선회절 패턴의 변화를 밀링매체의 재료에 따라 보여주고 있다. 그림 1(a)는 강의 밀링매체를 사용하여 기계적합금화된 분말의 X-선회절 패턴을 나타내고 있으며, 그림 1(b)는 PSZ의 밀링매체를 사용하여 기계적합금화된 분말의 X-선회절 패턴을 나타내고 있다. 그림 1(a)에서 Si의 회절강도는 2시간 이후 충분히 감소하여 6시간이상의 밀링에서는 X-선회절 패턴상에서 거의 관찰하지 않고 있다. 이것은 연성을 가지는 Mo분말에 비해 취성을 가지는 Si분말의 분쇄화정도와 입자의 미세화 속도가 더 크기 때문인 것으로 보고<sup>10)</sup>되었다. 이와같은 결과는 15시간동안 기계적합금화된 Al-20.0at%Ti 혼합분말에서도 Ti의 회절선이 관찰되지 않았으나, TEM 관찰에서 nanometer 크기의 Ti 입자를 보여주고 있는 것<sup>26)</sup>으로 보아 Si가 Mo에 고용된 것<sup>27)</sup>으로 보기도는 분말의 분쇄화와 입자의 미세화 속도가 크기 때문에 X-선회절상에 Si의 회절선이 관찰되지 않는 것으로 보는 것이 타당한 것으로 사료된다. MA 96시간까지 Mo의 회절강도는 점점 감소하고 Mo 회절선의 폭이 점점 증가하였지만 새로운 상의 회절선은 관찰되지 않았다. Mo회절선의 폭이 증가하는 이

무게가 PSZ의 불무게보다 크므로 불이 분말에 가하는 충격에너지가 크게 될 것이며 분말의 결정립 미세화와 불균일 변형이 크게 되어 X-선회절 강도는 PSZ를 사용한 경우에 비해서 더 빨리 감소하였다. 그러나 강의 열전도도( $75\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})^{30}$ )는 PSZ( $2.0\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})^{31}$ )보다 훨씬 더 크기 때문에 용기 및 불과 분말의 충격으로 인해 강의 용기 내부에 생긴 열은 쉽게 용기외부로 방출되어 새로운 상의 합성에 필요한 에너지를 분말에 충분히 전달하지 못하여 MA 96시간에 이르러서도 새로운 상이 생성되지 않은 것으로 사료된다.

PSZ의 밀링매체를 사용한 경우 불의 무게가 강에 비해 작아서 용기와 불이 분말에 가하는 충격에너지가 작게 될 것이며 결정립 미세화와 분말입자 내부의 불균일 변형 또한 작게 일어날 것이다. 그러나 PSZ의 열전도도가 강에 비해 현저히 작기 때문에 용기 및 불과 분말의 충격으로 인해 생긴 열이 용기내부에 축적될 것이다. 이 축적된 열에너지의 도움을 받아 MA 15시간이상에서 새로운  $\text{Mo}_3\text{Si}$ 와  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 상이 생성되었다고 사료된다. 즉, PSZ의 경우 MA에 의해 분말에 전달되는 기계적 에너지와함께 이로 인해 생긴 용기내부에 축적된 열에너지가 새로운 상을 합성하는데 큰 기여를 하였다고 사료된다. 따라서 혼합분말의 기계적합금화에 의하여 열역학적으로 생성가능한 상의 합성가능성 유무는 그 분말에 주어지는 에너지의 종류와 크기에 따라 결정되어 진다고 생각된다.

### 3.2. 열분석

강과 PSZ의 밀링매체에 대하여 기계적합금화된 분말의 온도에 따른 상변화과정을 조사하기 위하여 DTA 및 후속 열처리를 행한 후 X-선회절분석을 하였다. 그림 2(a)는 강의 밀링매체로 48시간 기계적합금화된 분말의 DTA결과를 보여주고 있으며, 그림 2(b)는 PSZ의 밀링매체로 12시간 기계적합금화된 분말의 DTA결과를 보여주고 있다. 그림 2(a)는  $850^\circ\text{C}$ 와  $980^\circ\text{C}$ 에서 두개의 발열 peak를 보여 주고 있으며, 그림 2(b)는  $890^\circ\text{C}$ 와  $1040^\circ\text{C}$ 에서 두개의 발열 peak를 보여 주고 있다.

상변화후의 생성상을 조사하기 위하여 DTA결과로부터 얻은 peak온도에서 열처리한 후 X-선회절분석 결과를 그림 3에 보여주고 있다. 강의 밀링매체를 사용하여 48시간 기계적합금화된 분말을 열처리한

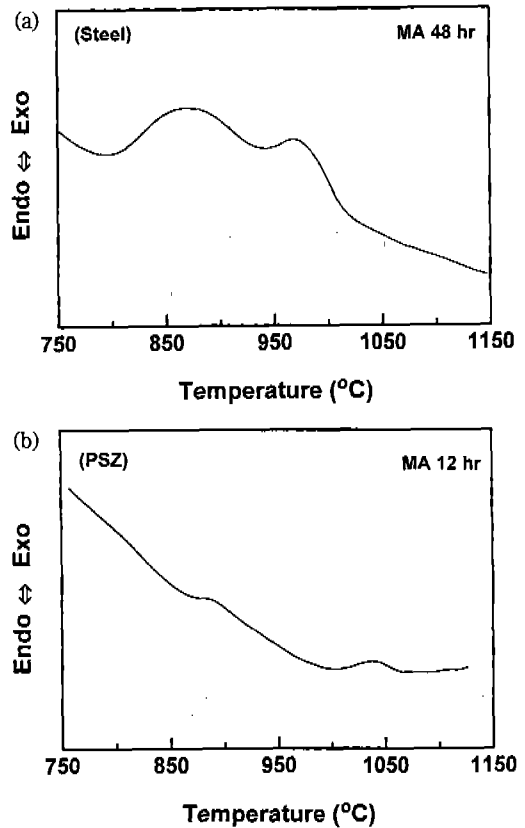


Fig. 2. DTA data of the mechanically alloyed Mo-25.0 at%Si powders: (a) MA 48 hrs, milling medium of steel, and (b) MA 12 hrs, milling medium of PSZ.

후 X-선회절분석 결과 그림 3(a)에 나타낸 바와 같이  $850^\circ\text{C}$ 에서 Mo와 Si 원소가  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 상으로 변화하였으며,  $980^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{Mo}_3\text{Si}$ 상으로 변화한 것을 보여주고 있다. PSZ의 밀링매체를 사용하여 12시간 기계적합금화된 분말을 열처리한 결과(그림 3(b)),  $890^\circ\text{C}$ 에서 Mo와 Si원소가  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 상으로 변화하였다.  $1040^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{Mo}_3\text{Si}$ 상으로 변화한 것을 보여주고 있다.  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 상이 먼저 생성된 다음에  $\text{Mo}_3\text{Si}$ 가 생성되는 이유는 앞서 언급하였듯이  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 의 생성열이  $\text{Mo}_3\text{Si}$ 보다 더 큰 음의 값을 가지며,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 의 생성속도가  $\text{Mo}_3\text{Si}$ 보다 더 크기 때문인 것으로 사료된다. 그림 3(b)에서 열처리후에 PSZ가 생긴 것은 기계적합금화 시 PSZ의 불이 마모되어 PSZ의 분말이 불순물로 혼입된 것으로 사료된다.

그림 3에 나타나는 바와 같이 상변태과정을 살펴 보면 Mo와 Si원소가  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 상으로 변태한 후, Mo

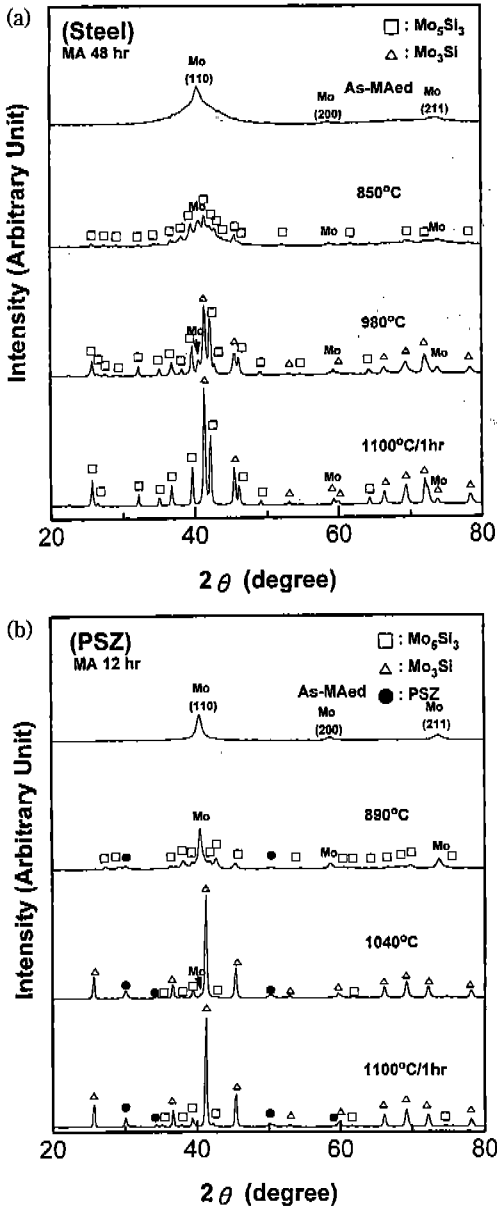


Fig. 3. XRD patterns of the Mo-25.0at%Si powders mechanically alloyed and annealed at different temperatures: (a) MA 48 hrs, milling medium of steel, and (b) MA 12 hrs, milling medium of PSZ.

회절강도가 크게 감소하며 특히 1100°C에서 1시간 소둔한후 X-선회절분석 결과에서 Mo의 회절선이 거의 사라지고, Mo<sub>3</sub>Si상이 회절강도가 크게 증가하는 것으로 보아 Mo와 Si 및 Mo<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>가 서로 반응하여 Mo<sub>3</sub>Si가 생성되는 것으로 사료된다. 즉,  $7\text{Mo} + \text{Si}$

$\text{Mo}_3\text{Si}_3 \rightarrow 4\text{Mo}_3\text{Si}$ . 이와 같이 Mo<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>상이 생성된 후 Mo<sub>3</sub>Si상으로 변태한 결과를 Yen 등<sup>18)</sup>에서 보여주고 있는데 그 반응을  $4\text{Mo} + \text{Mo}_3\text{Si}_3 \rightarrow 3\text{Mo}_3\text{Si}$ 로 설명하고 있다. 그러나 Si 입자의 미세화로 인해 Si회절선이 관찰되지 않았다고 하여 Si를 수반하지 않는 반응으로 Mo<sub>3</sub>Si가 생성되었다고 하는 것은 타당성이 없다고 판단된다.

Yen 등<sup>18)</sup>은 기계적합금화에 의하여 Mo<sub>3</sub>Si가 합성되지 못하고 적은 양의 Mo<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>가 합성되었으며, 100시간 동안 기계적합금화된 분말을 열처리한 후 Mo<sub>3</sub>Si가 합성되었다고 보고하였는데, 이것은 사용한 볼과 분말의 중량비가 2.3:1이었기 때문에 분말에 충분한 에너지를 공급할 수 없게 되어 기계적합금화시 Mo<sub>3</sub>Si가 합성되지 않은 것으로 판단된다. 또한 Zhang 등<sup>17)</sup>은 Mo<sub>3</sub>Si가 상대적으로 작은 음의 생성열로 인하여 Mo-25.0at%Si 혼합분말을 500°C까지 예열한 후에도 점화시킬 수 없었기 때문에 자전고온합성(SHS, self-propagating high-temperature synthesis) 같은 합성반응법으로는 Mo<sub>3</sub>Si를 합성할 수 없다고 하였다. 그러나 본 연구에서는 사용한 볼과 분말의 중량비가 5:1이었기 때문에 Yen 등<sup>18)</sup>의 MA 100시간보다 훨씬 더 짧은 시간인 15시간이상의 기계적합금화에 의해서도 Mo<sub>3</sub>Si상이 합성될 수 있었다. 다시 말해서, 기계적합금화의 공정변수를 적절하게 조절한다면 혼합분말에 충분한 에너지를 공급할 수 있어 Mo<sub>3</sub>Si상을 합성할 수 있다고 사료된다. 그리고 그림 1(b)에서 보이는 바와 같이 Mo<sub>3</sub>Si상이 MA 15시간부터 MA 48시간까지 서서히 생성되었다. 이것은 Mo<sub>3</sub>Si상의 합성이 급작스러운 발열반응을 수반하는 자전고온합성(SHS)반응에 의한 것이 아니라, 볼과 분말의 충격으로 분말입자의 강한 압축응력에 의한 입자내의 결함 및 결정입계의 고밀도화와 온도상승에 의해 고상상태확산(solid state diffusion)이 촉진되어 일어난 것으로 사료된다.

Mo<sub>3</sub>Si상은 강의 밀링매체에 의해 기계적합금화시 생성되기 어려우나, PSZ의 밀링매체에 의해 생성 가능하다는 것을 알 수 있었다. 이것은 Mo<sub>3</sub>Si상을 합성하기 위하여 단지 강의 볼이 분말에 가하는 충격에너지만으로는 Mo-25.0at%Si 혼합분말에 충분한 에너지를 공급하기 어려운 것으로 사료된다. 그러나 PSZ의 밀링매체를 사용했을때, 비록 저 비중의 PSZ볼이 분말에 가하는 충격에너지는 고 비중의 강의 볼에 비해

작지만 PSZ 용기내부에 열에너지가 점진적으로 축적될 것이다. 즉,  $\text{Mo}_3\text{Si}$  상을 합성하기 위한 에너지를 분말에 충분히 전달할 수 있게 되어  $\text{Mo}_3\text{Si}$  상이 합성되었다고 사료된다. 반면에 Mo-65.8at% 조성을 가지는 혼합분말을 밀링한 결과 밀링매체에 관계없이  $\text{MoSi}_2$  상이 합성될 수 있었던 것<sup>32)</sup>은  $\text{MoSi}_2$ 의 생성열,  $\Delta H_{f,298\text{K}}(-44 \text{ kJ/mole of atoms}^{28})$ 이  $\text{Mo}_3\text{Si}$ 의 생성열( $-29 \text{ kJ/mole of atoms}^{28}$ )보다 상대적으로 큰 음의 값을 가지므로 열역학적으로  $\text{MoSi}_2$ 의 생성이 더 유리하며,  $\text{MoSi}_2$ 의 생성속도가  $\text{Mo}_3\text{Si}$ 의 생성속도보다 더 크기 때문인 것으로 사료된다. 따라서, 기계적합금화시 다른 공정변수가 일정할 때 밀링매체재료의 성질을 비교하여 재료를 적절하게 선택하게 되면, 기계적합금화에 의해 분말에 전달되는 에너지의 종류와 크기를 변화시킬 수 있기 때문에 열역학적으로 생성가능한 상을 합성시킬 수 있다고 사료된다.

#### 4. 결 론

Mo-25.0at%Si 혼합분말을 기계적합금화하여  $\text{Mo}_3\text{Si}$  상으로 합성하기 위해 사용된 밀링매체의 재료(강과 PSZ)를 달리 하였을 때, 분말에 미치는 밀링매체재료의 영향을 조사하기 위하여 제조된 분말의 합금화 및 상변태과정에 관하여 조사검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 금속인 강을 밀링매체를 사용한 경우 MA 96시간까지의 밀링에서도 새로운 상이 합성되지 않았지만, 세라믹인 PSZ를 사용했을 때에는 MA 15시간 이상의 밀링에서 새로운 상인  $\text{Mo}_3\text{Si}$ 와  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 가 합성되었다. 이는 PSZ의 경우 MA에 의해 분말에 전달되는 기계적 에너지와 함께 이로 인해 생긴 용기 내부에 축적된 열에너지가 새로운 상을 합성하는데 큰 기여를 하였다고 사료된다.

2.  $\text{Mo}_3\text{Si}$  상이 MA 15시간부터 MA 48시간까지 서서히 생성되는 것으로 보아 급작스러운 발열 반응을 수반하는 자전고온합성(SHS)반응에 의한 것이 아니며 밀링된 입자내의 결합과 결정립계의 고밀도화 및 온도상승에 의해 고상상태확산(solid state diffusion)이 촉진되어  $\text{Mo}_3\text{Si}$  상이 합성된 것으로 사료된다.

3. 기계적합금화된 분말의 시차 열분석(DTA)결과에서 강을 밀링매체에서는 MA 48시간 밀링한 분말은 850℃와 980℃에서 두개의 발열 peak를 보여주었

으며, PSZ의 밀링매체로 12시간 밀링한 분말은 890℃와 1040℃에서 두개의 발열 peak를 보여주고 있다.

4. 밀링한 분말의 DTA 및 후속열처리후 X-선회절 분석결과에서 첫번째 peak의 온도에서는 Mo와 Si 원소가  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  상으로 변화하였으며, 두번째 peak의 온도에서는  $\text{Mo}_3\text{Si}$  상으로 변화하였다. 밀링한 분말의 온도에 따른 반응순서는  $5\text{Mo}+3\text{Si} \rightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3+7\text{Mo}+\text{Si} \rightarrow 4\text{Mo}_3\text{Si}$ 로 사료되며,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  상이 먼저 생성된 후  $\text{Mo}_3\text{Si}$ 가 생성되는 이유는  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  상의 생성열이  $\text{Mo}_3\text{Si}$ 보다 더 큰 음의 값을 가지며,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 의 생성속도가  $\text{Mo}_3\text{Si}$ 보다 더 크기 때문인 것으로 사료된다.

5. 기계적합금화시 다른 공정변수가 일정할 때 밀링매체의 재료의 성질을 비교하여 재료를 선택하게 되면, 기계적합금화에 의한 분말에 전달되는 에너지의 종류와 크기를 변화시킬 수 있기 때문에 생성열이 상대적으로 작은 음의 값을 가지는 화합물일 경우에도 그 화합물을 합성시킬 수 있다고 사료된다.

#### 후 기

본 연구의 일부는 대전산업대학교 학술연구보조비 지원에 의하여 연구된 논문이며 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. W. Kaufman and E. Fitzner, Dtsch. Pat., **1027820** (1957).
2. L. Xiao and R. Abbaschian, Mater. Sci. Eng., **A155** (1992) 135.
3. R. K. Viswandham, S. K. Mannan and S. Kumar, Scripta Metall., **22** (1988) 1011.
4. M. Atzmon, Mater. Sci. Eng., **A134** (1991) 1326.
5. A. K. Vasudévan and J. J. Petrovic, Mater. Sci. Eng., **A155** (1992) 1.
6. M. Atzmon, Metall. Trans., **23A** (1992) 49.
7. M. A. Morris and D. G. Morris, Mater. Sci. Eng., **A 110** (1989) 139.
8. T. Ohashi and Y. Tanaka, Mater. Trans. JIM, **32** (1991) 587.
9. J. J. Petrovic, MRS Bull., **18**(7) (1993) 35.
10. H. S. Park and K. W. Shin, J. Kor. Inst. Met & Mater., **33** (1995) 750.
11. S. Bose, Mater. Sci. Eng., **A155** (1992) 217.
12. D. L. Anton and D. M. Shah, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **213** (1991) 733.
13. K. Sandanada and C. R. Feng, *ibid.*, **322** (1994) 157.

14. R. W. Bartlett, J. W. McCamont and P. R. Gage, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(11) (1965) 551.
15. R. Beyers, *J. Appl. Phys.*, **56**(1) (1984) 147.
16. J. B. Berkowitz-Mattuck and R. P. Dils, *J. Electrochem. Soc.*, **112**(6) (1965) 583.
17. S. Zhang and Z. A. Munir, *J. Mater. Sci.*, **26** (1991) 3685.
18. B. K. Yen, T. Aizawa and J. Kihara, *Mater. Sci. For.*, **235-238** (1997) 157.
19. E. Ma, J. Pagan, G. Cranford, and M. Atzmon, *J. Mater. Res.*, **8** (1993) 1836.
20. J. S. Benjamin, *Metall. Trans.*, **1** (1970) 2943.
21. J. S. Benjamin, *Sci. Amer.*, **234**(5) (1976) 40.
22. A. E. Ermakov, E. E. Yurchikov and V. A. Barinov, *Phys. Met. Metallogr.*, **52**(6) (1981) 50.
23. A. E. Ermakov, V. A. Barinov and E. E. Yurchikov, *ibid.*, **54**(5) (1982) 90.
24. R. B. Schwarz and W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **51** (1983) 415.
25. J. Karch, R. Birringer and H. Gleiter, *Nature*, **330** (1987) 556.
26. H. S. Kim, D. S. Shur, G. H. Kim and D. W. Kum, *Metals and Materials*, **2** (1996) 15.
27. R. B. Schwarz, S. R. Srinivasan, J. J. Petrovic and C. J. Maggiore, *Mater. Sci. Eng.*, **A155** (1992) 75.
28. O. Kubaschewski and C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed., Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, (1979) p.296.
29. R. W. Barlett, P. R. Gage and P. A. Larsen, *Trans. AIME*, **230** (1964) 1528.
30. R. M. Rose, L. A. Shepard and J. Wulff, *Structure and Properties of Materials*, vol. **4** (1966) 67.
31. ASM International Handbook Committee, *Ceramics and Glasses*, p.974, S. R. Lampman (ed.), Metals Park, Ohio, (1991).
32. S. B. Park, C. S. Byun, I. Y. Park, D. K. Kim and J. H. Lee, *J. Kor. Powder Metall. Inst.*, **4** (1997) 179.