

이규화몰리·텅스텐 복합재료의 합성에 관한 연구

장 대 규 · R. Abbaschian*

한국자원연구소 활용연구부

*플로리다 대학교, 재료공학과

A Study on Synthesis of (Mo.W)Si₂ Composites

Dae-Kyu Jang and R. Abbaschian*

Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejon 305-343

*Department of Materials Science and Engineering, University of Florida, Gainesville, FL32611, U.S.A.

(1998년 7월 23일 받음, 1998년 11월 27일 최종수정본 받음)

초 록 몰리브덴, 텅스텐 그리고 실리콘 분말을 이용하여 (Mo.W)Si₂ 복합재료를 고온진공 가압기에서 제조하였다. 몰리브덴, 텅스텐 그리고 실리콘은 고용체를 이루었으며, 제조된 복합재료는 XRD, 광학현미경, EDS 그리고 비커스 경도기를 이용하여 미세구조와 기계적 성질을 관찰하였다. 텅스텐은 주로 몰리브덴과 치환하였으며, 1600°C 이상의 반응온도에서 (Mo.W)Si₂로 합성되었음을 알 수 있었다. 반응온도가 증가 할수록 격자상수와 비커스 경도는 증가하였으며, 그 이유는 고용강화에 의한 것으로 생각된다.

Abstract (Mo.W)Si₂ composites were fabricated by vacuum hot-pressing elemental Mo, W and Si powders at various temperatures. Elemental Mo, W and Si powders were alloyed in the proper proportions to form solid solutions. The microstructure and properties of these materials were characterized by using x-ray diffraction, optical microscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy and Vicker's technique. It was found that tungsten was mainly substituted for Mo atoms, and made a completed solid solution of (Mo.W)Si₂ over 1600°C. The lattice parameters and Vickers hardness increased largely with increasing reaction temperature by the most soluble elements, due to the solid-solution hardening.

1. 서 론

1950년 초에 맨 처음 W. A. Maxwell은 이규화 몰리브덴이 고온 구조용 재료로 사용하기에 적합한 것으로 발표하였다.¹⁾ 동시에 스웨덴의 칸탈사는 1940년대 말과 50년대 초에 이미 MoSi₂는 Mo분말과 Si분말을 직접적인 반응에 의하여 합성되는 것으로 알려져 있다.²⁾ 이규화 몰리브덴이 고온발열체로 사용되고 있는 이유는 보호분위기 없이 대기 중에서도 사용이 가능하며, 뛰어난 내 산화성, 높은 용점 (2,030°C), 낮은 밀도 (6.4gcm⁻³), 시간의 경과에 따라 전기적 특성의 변화가 없다는 장점을 가지고 있다. 이러한 장점 때문에 국내에서도 고온발열체로 제조하고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있으며 최근에는 한국자원연구소에서 연구개발이 완료되었다고 보고되었다.³⁾ 근자에는 이 재료의 양호한 고온 특성을 살려 내열합금을 대체하기 위한 구조용 내열재료로서의 활용가능성도 활발하게 연구되고 있다.⁴⁾

MoSi₂-WSi₂ 합금과 이들의 복합재료는 실리사이드 분말의 습식 혼합, 고온 가압, 기계적인 합금법 그리고 확산 코팅에 의한 방법으로 제조되었으며 그 중 이규화 몰리브덴은 여러 가지 방법에 의하여 제조되어왔다. 가령 아르 용융법, 주조법, 기계적인 합금법, 반응 소결법, 자전고온 합성

법(SHS : Self - Propagating High - Temperature Synthesis) 그리고 고온진공 가압법(RHC : Reactive Hot Compaction)이다.^{5~8)} 자전고온합성법은 기존의 분말 공정(PM : Powder Metallurgy) 및 세라믹스 공정에서 상당한 관심을 일으켰다. 그러한 이유는 제조 공정이 단순하고, 에너지가 절약되며, 다품종 소량 생산에 유리하다는 장점등을 갖고 있기 때문이다. 본 연구에서 채택한 고온진공 가압법(RHC)은 자전고온 합성법의 단점인 외부에서의 반응의 제어가 어렵기 때문에 이를 해결함으로써 보다 좋은 생성물이 합성될 수 있도록 한 것이다. 고온진공 가압법(RHC)의 중요한 변수로는 반응물의 모양과 크기, 원료분말의 압축성 정도, 승온율, 반응온도, 시간, 외부의 압력 그리고 분위기 등이다.

본 연구에서는 Mo, W 그리고 Si분말을 사용하여 (Mo.W)Si₂ 복합재료를 합성하고자 하였다. W분말은 Mo분말과 전을 고용합금을 이룰 뿐만 아니라 현재 1900°C에서 사용되는 고온 발열체의 조성을 분석한 결과 상당량의 텅스텐이 함유하고 있다는 보고가 있기 때문이다.⁹⁾ 따라서 고온진공 가압기(RHC)를 이용하여 최적조건의 (Mo.W)Si₂ 복합재료를 합성하고자 하였으며, 합성된 재료의 합성여부와 미세조직을 관찰하여 이를 토대로 1900°C 이상의 초고온 발열체를 연구하는데 도움이 되고자 하였다.

2. 실험 방법

합 성

본 실험에서 사용된 원료분말은 Johnson Matthey 회사 제품의 Mo 분말 (99.9%, -325mesh) 과 Cerac Co. 의 W (99.9%, -325mesh) 분말 및 Si (99.9%, 4~5 μ m) 분말을 사용하였다. 분말의 혼합은 3시간 동안 볼 밀에서 혼합하였으며, 혼합된 분말은 매우 충분한 기공을 갖도록 하기 위하여 매우 낮은 압력으로 냉간 압축 성형하였다. 성형된 시편을 Graphite 몰드에 (직경 30 ϕ) 장입하였다. Graphite 몰드는 반응 중 시료와의 반응을 방지하기 위하여 내부를 Graphite foil로 감쌌다. 시료와 Graphite 사이는 MoSi₂와 카본과의 반응을 억제하기 위하여 BN를 코팅하였다. 이렇게 준비된 시료는 분당 30 $^{\circ}$ C/min.의 승온 속도로 가열하였으며 동시에 300MPa의 압력을 유지하였다. 반응온도는 각각 1400 $^{\circ}$ C, 1450 $^{\circ}$ C, 1500 $^{\circ}$ C, 1600 $^{\circ}$ C에서 3시간 유지하였다. 반응이 끝난 시료는 시편의 물리적 특성을 평가하기 위하여 적당한 크기로 EDM (Electron Discharge Machine) 을 이용하여 절단하였다. 합성 후에 (Mo,W)Si₂의 합성여부, 미 반응 금속 (Mo, W, Si) 분말의 존재 확인 및 상 분석등은 Cu-K α 를 사용하여 분말 X-선 회절시험을 하였다. 생성물의 미세구조 관찰은 광학현미경을 이용하였다. 광학현미경을 통한 미세 조직의 관찰을 위하여 시편은 1 μ m 크기의 다이아몬드 paste를 이용하여 연마하였다. MoSi₂의 경우는 특별한 에칭용액을 사용하지 않고 편광현미경을 이용하여 관찰하였다. 성분분석은 주사전자현미경 (SEM : Scanning Electron Microscopy, Jeol사, Model : JCM6400) 에 부착된 EDS를 이용하였다. 물리적 특성평가의 일원으로서 비커스 경도를 이용하여 경도 값을 측정하였다. 합성된 시편의 경도측정은 500gf의 하중 하에서 15초간 유지하면서 통상 한 시편에 대하여 5개의 측정치의 산술 평균값을 취하였다.

결정구조 분석

합성한 합금의 결정구조는 분말 X-선 회절곡선으로부터 결정하였다. 이 때 Tetragonal 구조를 갖는 C11_b형의 합금은 (002), (101), (110), (103), (0040), (200) 및 (006) 면 지수를 가지고 있다. 상 분석에 있어서 가장 큰 문제점은 MoSi₂와 WSi₂의 결정구조가 같고 격자상수가 거의 유사하기 때문에 이들 두상의 피크들이 중첩하여 분리되지 않는다는 것이다. 다행히 MoSi₂의 (103) 피크와 WSi₂의 (101) 피크의 크기가 증감의 변화가 있다는 점이다. 따라서 본 실험에서는 이들 피크의 적분강도를 나눈 값 즉 I₍₁₀₃₎/I₍₁₀₁₎값이 C11_b 상의 량과 비례한다는 가정하에 각 시편에 포함되어있는 2 상의 상 분율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Mo-W-Si 삼원계 상태도

그림 1은 전을 고용 시 단상조직을 형성한 Mo-W-Si의 삼원계 상태도를 나타낸 것이다.¹³⁾ MoSi₂의 결정구조는 Tetragonal이며 공간 군으로는 I4/mmm이다. 몰리브덴과

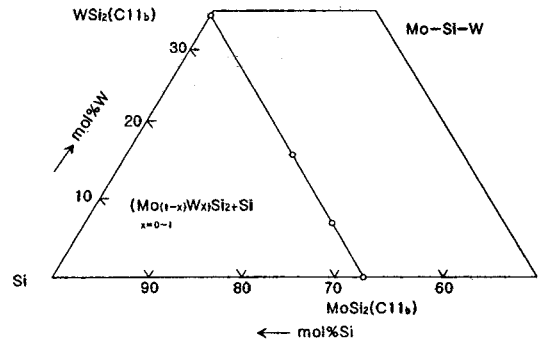


Fig. 1. Partial ternary phase diagram of Mo-W-Si system (1900 $^{\circ}$ C)

텅스텐은 체심입방 구조로서 원자반경 (몰리브덴 : 0.201nm, 텅스텐 : 0.202nm) 및 격자정수 (몰리브덴 : a₀=0.3147nm, 텅스텐 : a₀=0.3165nm)가 거의 유사하여 단상의 합금조직을 만들게 되는 것을 그림에서 알 수 있다. 텅스텐 분말을 Mo-Si조성에 첨가하는 경우에는 MoSi₂와 WSi₂ 사이에 C11_b형 구조의 단상영역을 가지게 된다. 이러한 조직 중에서는 실리콘이 제조공정 중 손실되어 Mo-W이 rich한 조성인 제2의 상이 나타나는 경우도 있다.

상분석

그림 2는 각 온도에서 Mo/Si 분말과 Mo/W/Si 분말간의 반응결과를 나타낸 X선 회절 패턴이다. (a)의 경우는 몰리브덴 분말과 실리콘의 분말을 양론적으로 혼합한 후, 1400 $^{\circ}$ C에서 고온진공 가압기에서 반응시킨 결과이다. 그림 2의 (a)에서 보면 몰리브덴이나 실리콘의 미 반응 피크들이 보이지 않고 거의 단일상의 MoSi₂가 반응되었음을 보여준다. 한편 중간화합물인 Mo₅Si₃가 2 θ 가 41도 근처에서 미미하게 나타남을 보여준다. 중간화합물이 나타나게 되는 이유는 반응 중 실리콘의 손실로 인하여 Mo-W이 rich하기

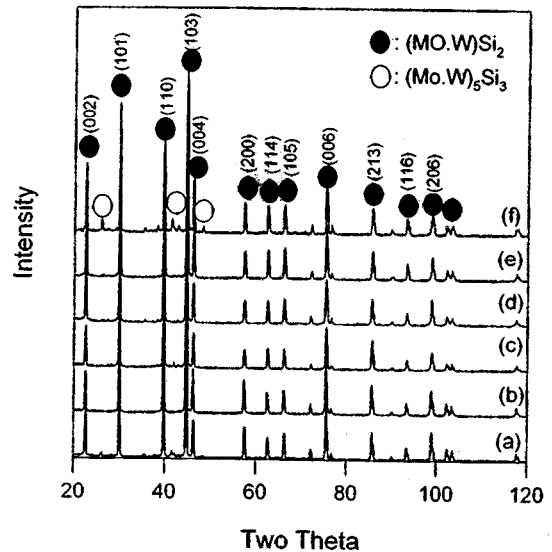


Fig. 2. XRD patterns of (Mo·W)Si₂ composites prepared by vacuum hot press at various temperature. (a) Monolithic MoSi₂, 1400 $^{\circ}$ C, (b) 1400 $^{\circ}$ C, (c) 1450 $^{\circ}$ C, (d) 1500 $^{\circ}$ C, (e) 1600 $^{\circ}$ C, (f) 50% wt.MoSi₂+50%wt.WSi₂, 1600 $^{\circ}$ C

때문이며, 한편으로는 이 그림에서 분말 X-선 회절 패턴으로 확인이 어렵지만 A. Gomez¹⁴⁾에 의하면 반응 중 실리콘이 산화물 형태로 바뀌면서 실리콘이 부족한 중간화합물이 (Mo₃Si₃) 생성된 것으로 보고되었다. 본 연구에서도 2θ가 41도 근처에서 나타난 피크들이 중간화합물 (Mo₃Si₃)로 확인되었다. (b), (c), (d), (e)의 경우는 Mo/W/Si의 분말을 양론적으로 혼합한 후, 각각의 온도에서 반응시킨 분말 X-선 회절 패턴이다. MoSi₂와 WSi₂의 피크는 거의 모든 회절각도에서 일치하는 것으로 알려져 있다(MoSi₂: JCPDS # 6-681, WSi₂: # 11-195). 분말 X-선 회절에 의한 시험결과와 대부분의 피크들이 (Mo.W)Si₂ 피크라고 생각된다. 왜냐하면 중간화합물인 (Mo.W)₃Si₃ 피크들이 회절패턴에서 거의 나타나지 않음을 보여주며 미 반응된 Mo, W 그리고 Si 피크 등은 분말 X-선 회절 피크에서 전혀 보이지 않기 때문이다.

(f)의 경우는 각각 50wt.% MoSi₂와 50wt.% WSi₂ 분말을 혼합한 후 반응시킨 결과이다. 그림에서 보면 상당량의 중간화합물인 (Mo.W)₃Si₃가 나타남을 보여준다. 이는 (a)의 경우와 마찬가지로 MoSi₂나 WSi₂ 중 실리콘의 일부가 SiO₂나 SiO의 형태로 생성되면서 Mo-W이 rich한 조성인 (Mo.W)₃Si₃ 상이 나타남을 알 수 있다. 이러한 중간 생성물은 기계적 혼합에 의하여 제조된 시료⁵⁾의 경우는 전혀 언급이 되어있지 않다. 그림 3은 그림 2의 2θ를 43도에서 46도 까지 확대한 것을 나타낸 것이다. (a)의 경우는 순수 MoSi₂ 분말을 합성한 것이며 (b), (c), (d), (e)는 Mo-W-Si 분말을 양론비로 혼합한 후 각 온도에서 합성한 것이다. 반응 온도가 증가 할 수록 왼쪽으로 즉 저 각 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 저 각 쪽으로 이동하는 것은 원자간의 거리가 증가하는 것을 의미한다. 이는 각 원소 분말들이 새로운 상인 (Mo.W)Si₂로 합성되면서 발생된 내부의 응력과 새로운 상인 (Mo.W)Si₂가 합성되기 때문이라 생각된다.

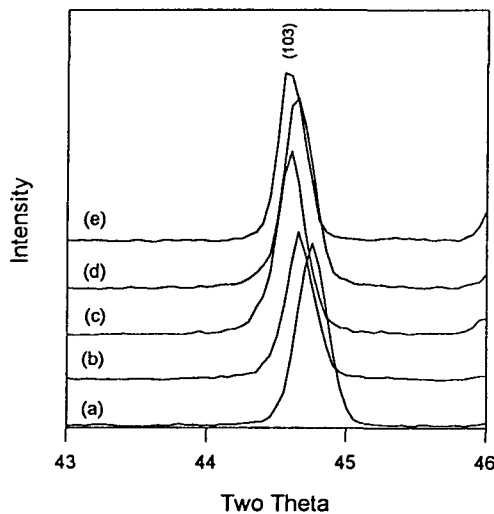


Fig. 3. XRD extended patterns of (Mo·W)Si₂ composites prepared by vacuum hot press at various temperature. (a) Monolithic MoSi₂, 1400°C, (b) (Mo.W)Si₂ composites, 1400°C (c) 1450°C, (d) 1500°C, (e) 1600°C

격자상수 및 상 분율

격자상수는 그림 2의 XRD 중 (002), (101), (110), (103), (004), (200) 그리고 (006) 피크를 이용하여 최소적분법으로 계산하였다. 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보면 격자상수 a 및 c축은 반응 온도가 1500°C까지는 증가하다가 그 이후에는 약간 감소하는 것을 보여준다. 이러한 현상은 고용체 합금이 이루어지면서 발생한 응력과 반응 중 생성된 SiO₂나 Mo-W이 rich한 조성인 (Mo.W)₃Si₃의 상 때문이라고도 생각된다. 순수 MoSi₂ 분말의 경우 격자상수 값이 a=2.9339, c= 7.7349이나 이를 텅스텐 분말을 첨가하여 반응온도가 1400°C에서 (Mo.W)Si₂를 제조하는 경우에는 a=2.9402, c=7.7315로 증가하였다. 이러한 격자상수의 값은 기계적인 합금법⁵⁾에 의하여 제조된 경우보다는 크게 증가하였음을 알 수 있었다.

그림 5는 시판 순수 MoSi₂와 WSi₂ 분말을 혼합한 것과 본 연구에서 제조된 시편의 분말 X-선 회절 강도를 나타낸 것이다. 앞에서도 이미 언급하였듯이 MoSi₂와 WSi₂ 경우 JCPDS가 거의 일치하여 분말 X-선 회절로 (Mo.W)Si₂의 합성 정도를 분간하기가 어렵다. 따라서 이러한 결정상을 정량하는데 대한 기본적인 이해를 위해서는 무엇보다도 제조한 합금 중에 있는 (Mo.W)Si₂ 상의 정량이 필요하다. 이러한 데이터는 향후 이들 합금의 특성을 분석하는데 매우 중요한 역할을 할 것으로 생각된다. 그림 5중 (a)의 경우는 시판 MoSi₂ 분말과 WSi₂분말을 혼합한 시편을 분말 X-선 회절곡선으로부터 MoSi₂(103)와 WSi₂(101)의 상대적분강도를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 순수 WSi₂ 분말의 X-선 적분강도 값은 순수 MoSi₂ 분말에 비하여 강도 값이 높은 것을 보여준다. 따라서 MoSi₂ 분말의 양이 증가할 수록 거의 선형적으로 적분강도 값이 감소하는 것을 알 수 있다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 전체 피크의 총 적분강도에 대한 (103) 적분강도 분율 과 혼합율(wt.%) 사이에는 다음과 같은 직선 비례관계가 성립하며 이로부터 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$I[\text{WSi}_2(101)/\text{MoSi}_2(103)] = -9.1 \times 10^{-3} I_{(103)} + 1.58$$

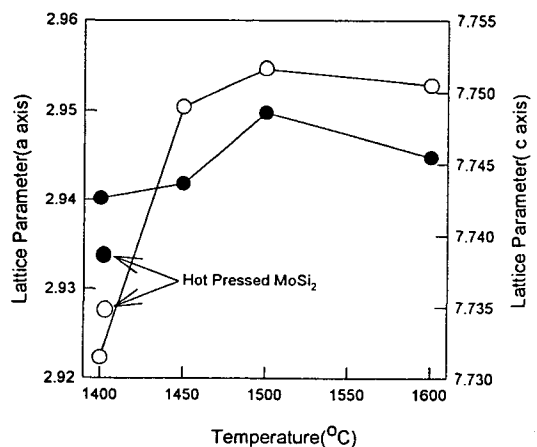


Fig. 4. Variation of lattice parameters along with reaction temperature of the (Mo.W)Si₂ composites.

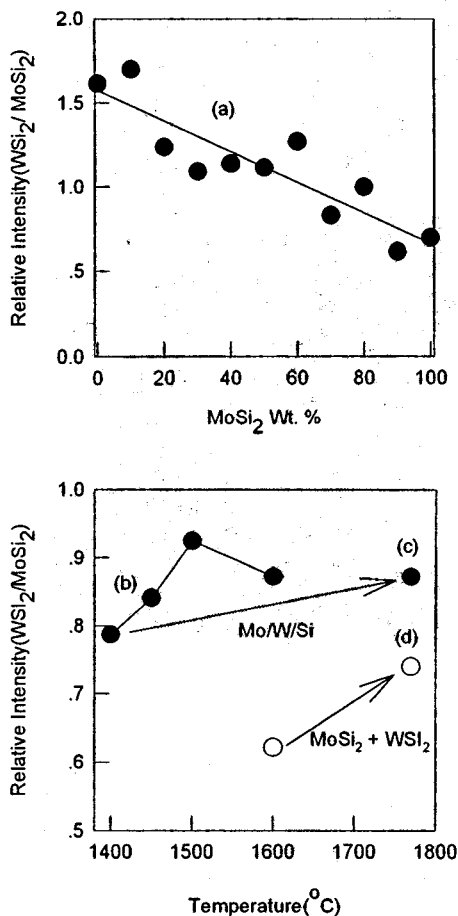


Fig. 5. Relation between the relative x-ray intensity of (Mo,W) Si_2 composites. (a) $MoSi_2 + WSi_2$ (b) This study

(Mo,W) Si_2 중에서 $MoSi_2$ 는 무게 비로 53% 정도 존재하고 있으므로 그림 5중 (a)에서 보면 적분강도 값이 약 1.1 정도이다. 그림 5의 (b)는 본 연구에서 제조한 시편의 분말 X-선 회절 상대 강도로서, 대체로 반응온도가 증가 할수록 적분강도 값이 증가함을 보여준다. 즉 1400 $^{\circ}C$ 인 경우에 0.78에서 1600 $^{\circ}C$ 에서는 약 0.88로 증가함을 보여준다. 반응온도가 낮은 경우는 $MoSi_2$ 가 주로 먼저 반응이 이루어지고 텅스텐 분말은 미미하게 실리콘과 반응이 이루어진 상태이기 때문에 X-선 상대 강도 값이 낮은 값을 가진 것으로 생각된다. 반면에 반응온도가 증가하면서 X-선 상대 값이 증가하는 이유는 WSi_2 가 생성되면서 X-선 회절강도에 영향을 미치기 때문이라 생각된다. 그림 5의 (c), (d)는 1400 $^{\circ}C$, 1600 $^{\circ}C$ 에서 합성한 시편을 1780 $^{\circ}C$ 에서 3시간 열처리 한 후의 X-ray 상대강도를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 1400 $^{\circ}C$ 에서 합성한 Mo/W/Si 분말의 경우 X-ray 상대 강도 값이 0.78이나 이를(그림 5중에서 (c)) 1780 $^{\circ}C$ 에서 3시간 유지한 후 X-ray 상대강도를 측정된 결과 0.87로 증가하였다. 또한 $MoSi_2/WSi_2$ (그림 5중에서 (d)) 분말의 경우도 1600 $^{\circ}C$ 에서 0.62정도이나 같은 조건에서 열처리 한 후 측정결과 0.74로 증가하였다. 이러한 결과로부터 반응온도가 증가하면서 텅스텐 분말들이 실리콘

과 반응을 이루고 이들은 다시 이미 합성이 이루어진 $MoSi_2$ 와 치환을 하면서 고용도의 증가가 이루어지며 최종적으로 단상화 (Mo,W) Si_2 로 합성이 이루어지는 것으로 생각된다. 미세조직

본 연구에서 제조된 복합재료의 반응 메카니즘은 고체 (몰리브덴, 텅스텐) - 액체 (실리콘)의 반응이다. 따라서 이들의 조직이 반응온도에 따라 어떻게 변화하는가를 살펴보고자 하였다.

그림 6은 Mo/W/Si 분말을 혼합 한 후 각각의 반응온도에서 제조한 시편의 미세조직을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 편광 현미경을 사용한 조직사진에서 (a)의 경우 결정입자들이 매우 미세한 것을 볼 수 있다. 이들의 평균 결정입자는 5~6 μm 로서 본 실험에서 사용된 분말의 결정입자와 거의 유사함을 보여준다. 결정입자가 미세한 이유는 반응온도가 1400 $^{\circ}C$ 로서 비교적 낮은 온도이므로 결정입자의 성장이 아직 이루어지지 않았기 때문이라고 생각된다.

(b)의 경우는 1450 $^{\circ}C$ 에서 제조한 시편의 미세 조직으로서 텅스텐, 실리콘 분말을 양분비로 혼합한 후 고온진공가압기에서 반응시킨 결과로서 일부의 몰리브덴과 실리콘 분말이 우선 반응이 시작하였고, 텅스텐은 결정입자의 성장이 거의 이루어지지 않았음을 보여준다. (c), (d)의 경우 반응온도가 증가 할수록 $MoSi_2$ 반응이 활발하게 이루어지면서 결정입자의 성장이 일어나고 텅스텐 분말도 실리콘과 반응이 이루어지면서 $MoSi_2$ 와 치환을 하지 않나 생각된다. 특히 (d)의 경우는 거의 완전하게 치환이 이루어지고 결정입자의 크기가 35~45 μm 로서 Monolithic $MoSi_2$ 보다 6배 이상으로 결정입자가 성장하였음을 보여준다. 이러한 결정입자의 성장은 주로 $MoSi_2$ 가 주도적으로 성장하는 것으로 생각된다.

본 연구에서 사용된 반응 온도에서 Mo/W/Si의 반응은 Mo-W이 고상인 반면에 실리콘이 액상인 고체-액체간의 반응이다. 또한 이들의 반응은 고-액 확산에 의하여 이루어지는 것으로 이미 알려져 있다. 열역학적 자료에 의하면 $MoSi_2$ 의 단일반응 온도는 1670 $^{\circ}C$ 이며 WSi_2 의 단일반응 온도는 1239 $^{\circ}C$ 로 되어있다.¹⁵⁾ 이러한 결과를 보면 반응초기에는 주로 실리콘의 액상이 Mo와 먼저 반응이 이루어진 후에 남은 액상의 실리콘이 W와 반응하지 않나 생각된다.

결정입자의 모양은 Monolithic $MoSi_2$ 가 (Mo,W) Si_2 복합재료에 비하여 균질함을 보여준다. 기공은 Monolithic $MoSi_2$ 와 (Mo,W) Si_2 모두에게서 관찰되었다. 그러나 반응온도가 1400 $^{\circ}C$, 1450 $^{\circ}C$ 인 경우에는 상당량의 기공이 불균질하게 분포되어 있음을 보여준다. 한편 반응온도가 1600 $^{\circ}C$ 경우에는 결정입자가 성장하면서 기공이 줄어드는 것을 보여준다. 이것으로 미루어 보아 단일상의 (Mo,W) Si_2 를 합성하기 위하여는 반응온도가 최소 1600 $^{\circ}C$ 이상이어야 함을 보여준다.

그림 7은 전자현미경에 부착된 EDS의 스펙트럼을 나타낸 것이다. (a)의 경우는 그림 6의 (b) 사진으로서 A구역을 스펙트럼으로서 나타낸 것이다. EDS스펙트럼 결과 결정입자들이 큰 것은 주로 $MoSi_2$ 임을 보여 준다. 그림 6의

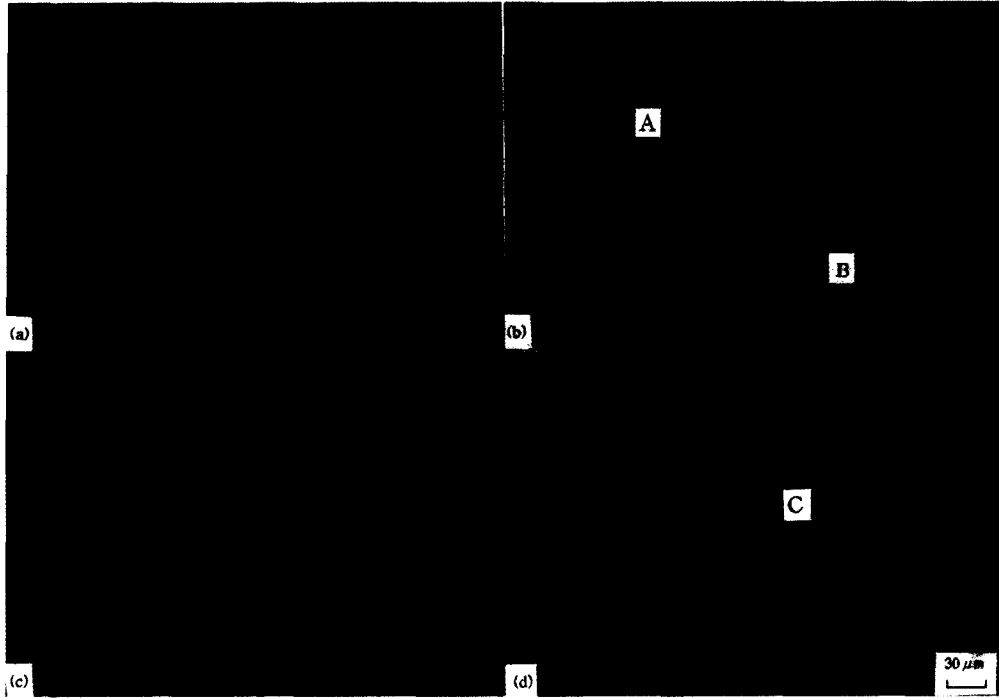


Fig. 6. Optical micrographs showing the microstructures of (Mo,W)Si₂ composites (a) 1400°C, 3hr. (b) 1450°C, 3hr. (c) 1500°C, 3hr. (d) 1600°C, 3hr.

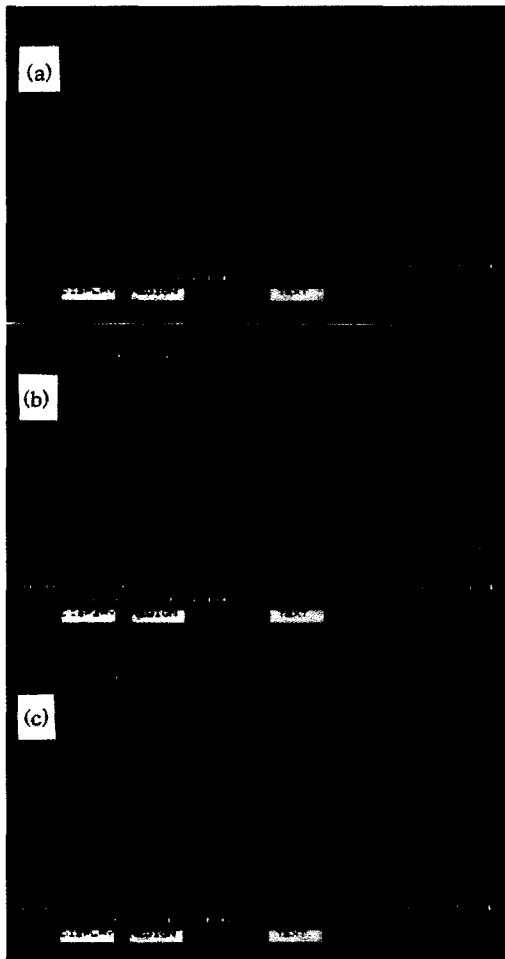


Fig. 7. EDS spectrum showing the composition of (Mo,W)Si₂ composites. Figure (a), (b) and (c) are taken from the positions A, B and C shown in Fig. 6, respectively.

(b)의 경우는 그림 6에서 B구역을 나타낸 것으로서 주로 WSi₂입을 보여준다. (c)의 경우는 그림 6의 (d)중에서 C구역을 나타낸 것으로서 몰리브덴, 텅스텐 그리고 실리콘 분말이 서로 확산 반응하여 (Mo,W)Si₂ 복합재료가 합성된 것으로 생각된다.

미세구조의 관찰결과와 EDS 분석결과를 종합하여 보면 본 연구에서 제조된 시편들은 아래와 같은 반응식에 의하여 합성되리라 생각된다. 즉 반응 온도가 1500°C까지는 MoSi₂와 WSi₂ 상이 따로 공존하다가 1600°C 이상의 온도가 되면 완전히 고용화되어 아래의 반응식으로 단일 상이 이루어지지 않나 생각된다.

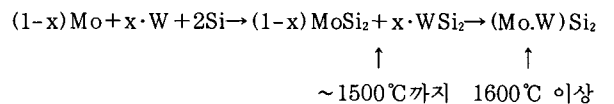


그림 8은 50wt.% MoSi₂+50wt.% WSi₂ 분말을 혼합한 후 고온진공 가압기를 이용하여 (Mo,W)Si₂를 제조한 것을 나타낸 것이다. 그림 8의 (a)는 1600°C에서 3시간 유지한 후의 미세 조직을 나타낸 것이며, (b)는 이를 다시 1780°C에서 3시간 동안 열처리한 후의 미세 조직을 나타낸 것이다. 그림 6의 (d) (Mo/W/Si분말을 이용)의 경우는 비교적 균질한 형태의 결정입자를 가지고 있으나 그림 8의 (a)의 경우는 불균질한 형태의 결정입자를 가지고 있음을 보여준다. 이러한 이유는 아직까지 이 온도에서는 두 개의 물질이 완전한 고용을 하지 않기 때문이라고 생각된다. 반면에 (b)의 경우는 거의 MoSi₂와 WSi₂가 서로 완전하게 고용이 되어서 단상으로 합성되었음을 보여준다. 따라서 MoSi₂/WSi₂의 경우에는 완전 고용체를 얻기 위하여는 반

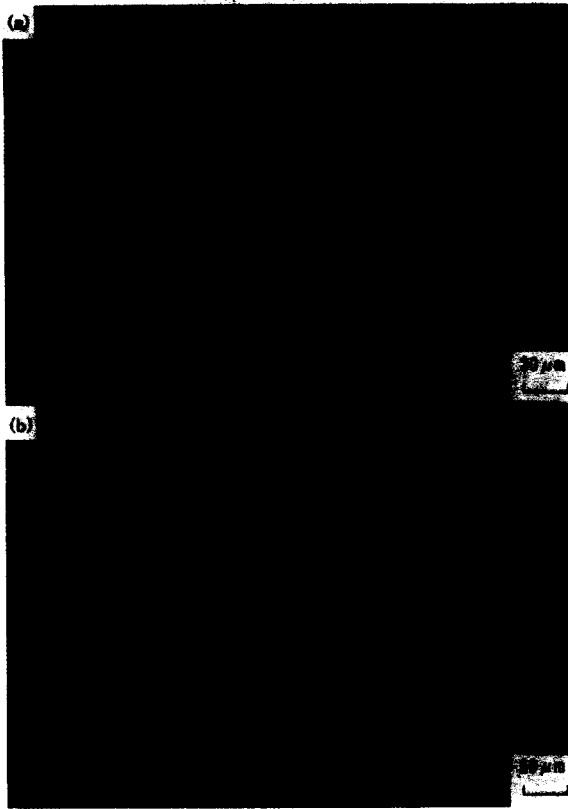


Fig. 8. Optical micrographs showing the microstructures of 50 wt. MoSi₂ + 50 wt. WSi₂, (a) 1600°C, 3hr. (b) 1780°C, 3hr.

응온도가 1800°C 정도이어야 된다고 생각된다.

경도의 변화

일반적으로 재료의 강도는 결정립의 평방근에 반비례 한다는 Hall-Petch 형태의 관계식으로 자주 설명되고 있으며 따라서 재료의 미세구조를 설계하는 하나의 기본이 되어왔다. 한편 세라믹스의 경우에도 이러한 형태의 강화 기구가 자주 보고되었다. 고용체에 용질원자의 첨가는 용질 원자와 용매원자의 크기의 차이에 따라 직접적으로 경도의 증가를 가져오며, 이로 인하여 격자상수의 값을 변화시키면서 순수금속보다 강화되는 경향이 있으며 항복 응력을 증가시킨다고 알려져 있다. 그러나 분명한 것은 두 입자간의 크기의 차에 의해서만 고용강화 효과를 설명할 수 없고 여러 가지의 복합적인 메커니즘에 의하여 강화된다고 알려져 있다.^{16,17)}

그림 9는 반응온도에 따른 제조된 시편의 경도의 변화를 나타낸 것이다. 그림 9에서 볼 수 있는 바와 같이 반응온도가 증가 할수록 경도가 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 결정입의 미세화는 경도를 증가시키는 것으로 알려져 있다. 그러나 그림 9에서 결정입이 큰 1600°C 경우 오히려 경도가 증가하는 것을 보여준다. 경도에 미치는 인자는 재료의 치밀화, 즉 기공도 및 결정입자의 크기등의 여러 인자가 영향을 미친다고 할 수 있다. 반응온도가 증가할수록 경도가 증가하는 이유는 텅스텐이 몰리브덴과 치환하면서 발생하는 격자상수의 변화(그림 4)와 원자간의 강한 화학적 결합에 의하여 경도가 증가하는 것으로 생각된다.

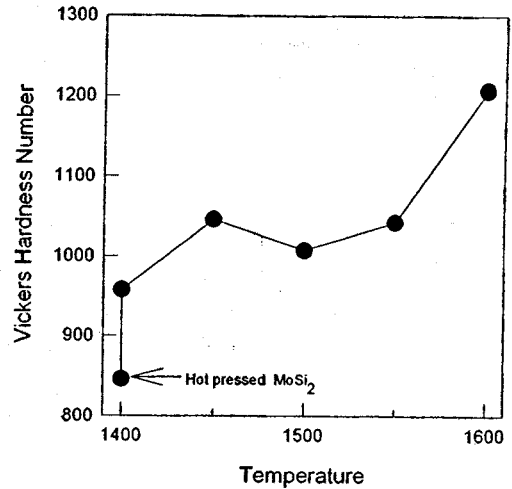


Fig. 9. Vickers hardness of (Mo,W)Si₂ composites as a function of reaction temperature

4. 결 론

Mo, W 그리고 Si 분말을 이용하여 (Mo,W)Si₂ 복합재료를 고온진공 가압기(RHC)에서 제조하고자 하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) X-선 분석결과 단상의 (Mo,W)Si₂ 재료를 제조하였으며 미 반응 몰리브덴, 텅스텐 그리고 실리콘은 발견되지 않았다.
- 2) 반응온도가 1500°C까지는 EDS 분석결과 MoSi₂, WSi₂ 그리고 (Mo,W)Si₂ 상이 공존하였으며 1600°C 이상에서는 단상의 (Mo,W)Si₂가 제조되었다.
- 3) 결정입자의 형태는 반응 온도가 1500°C까지는 두 모드로 존재하였다. 하나는 결정입자가 큰 MoSi₂이었고 다른 하나는 결정입자가 작은 WSi₂이었다. Mo-W-Si분말의 반응에서 MoSi₂의 반응이 이루어진 후에 WSi₂가 반응이 이루어지는 것으로 생각된다. 이러한 결과로 MoSi₂의 결정입자의 성장이 WSi₂ 입자보다 빨라짐을 알 수 있었다.
- 4) 반응온도가 증가 할 수록 경도가 증가하였다. 그 이유는 텅스텐이 몰리브덴과 치환하면서 발생하는 격자상수의 변화와 원자간의 강한 화학적 결합에 의하여 경도가 증가하는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. W.A Maxwell, report RM E9G01(1949), RM E52A04(1952), and E52D09, National Advisory Committee for Aeronautics, 1953
2. Kanthal, Swedish Patent Number 155, 836, 1953
3. 김원백, 장대규, 심진주, 서창열, "이규화물리브덴 고온 발열체의 제조에 관한 연구" 한국재료학회지, 제7권, 제9호, 763-771 (1997)
4. L. Xiao, Y.S. Kim and R. Abbaschian, Mater. Sci. and Eng. A144 227-285i (1991)
5. R.B. Schwarz, S.R. Srinivasan, J.J. Petrovic and C. J. Maggiore, Materials Science and Engineering,

- A155 75-83 (1992)
6. D.E. Alman and R.D. Govier, *Scripta Materialia*, Vol. **34**, No. 8, 1287-1293 (1996)
 7. I.J. Shon, Z.A. unir, K.Yamazaki and K. Shoda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(7), 1875-80 (1996)
 8. Seetharama C. Deevi, *Mater. Sci. and Eng.* **A149** 241-251 (1992)
 9. J.J. Petrovic, R.E. Honnel and T.E. Mitchell, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **12**, 1633-1642 (1991)
 10. L. Xiao and R. Abbaschian, *Mater. Sci. Eng.*, 1992, vol. **A155**, 00.135-145
 11. E.Fitzer, in *Whicker and Fiber-toughened ceramics*, edited by R.A. Bradley, D.E. Clark, D.C.Larsen and J.O.stiegler, (ASTM International TM.1988), p165
 12. K. Kimura, M.Nakamura and T.Hirano, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2487-2492 (1990)
 13. Yoshihisa Harada, Yasufumi Funato and Masahiko Morinaga, *J.Japan Ins. Metal*, vol. **58**, No.11, pp. 1239-1247 (1994)
 14. A. Gomez, Master's Thesies, University of Florida, Dept. of Materrials Science and Engineering, Gainesville, Florida **32611**, 1994
 15. Merzhanov, A.G., Borovinskaya, I.P. *Synthesis of refractory Inorganic Compounds ; Certif.* **255221**, 1170735 (1967)
 16. A.L. Norbury, *Trans. Faraday Soc.*, vol.19, 506-600 (1924)