

Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 경도특성에 미치는 제조온도의 영향

이 상 필* · 윤 한 기**
(99년 6월 23일 접수)

Effect of Fabricating Temperature on Hardness Characteristics of Nb/MoSi₂ Laminate Composite

Lee Sang-Pill* · Yoon Han-Ki**

Key Words : Nb/MoSi₂ Laminate Composite(Nb/MoSi₂ 적층복합재료), Fabricating Temperature(성형온도), Grain Size(결정크기), Interfacial Reaction Layer(계면반응층), Micro Vickers Hardness(마이크로 비커스 경도), Fracture Mechanism(파괴기구)

Abstract

Hardness characteristics and microstructures of Nb/MoSi₂ laminate composites were evaluated from the variation of fabricating conditions such as preparation temperature, applied pressure and pressure holding time. Nb/MoSi₂ laminate composites composed of MoSi₂ powder and Nb sheets were fabricated by the hot press. From experimental results, it was found that the lamination from Nb sheet and MoSi₂ powder was an excellent strategy to improve hardness characteristics of monolithic MoSi₂. However, interfacial reaction products like(Nb, Mo)SiO₂ and Nb₂Si₃ formed at the interface of Nb/MoSi₂ and increased with fabricating temperature.

1. 서 론

차세대 초음속 항공기의 제트 엔진과 고온 발전용 가스터빈의 개발에 따른 고온, 고압 환경에서 사용되는 신소재 개발에 관심의 초점이 모아지고 있다. 이와 관련된 연구는 니켈합금, Ni-Al₂O₃ 금

속간화합물, Ti-Al₂O₃ 금속간화합물등이 연구되고 있다.¹⁻³⁾ 그리고 1200℃ 이상 온도범위에 사용할때는 내산화성이 우수한 MoSi₂재가 주목받고 있다. 그러나 MoSi₂는 고온 크리프 강도와 내산화성은 우수한 반면, 전 온도영역에서 취성거동을 나타내며, 기계 가공이 어려운 결점 등도 갖고 있

* 일본 교토대 에너지 이공학연구소

** 중신회원, 동의대학교 기계공학과

다. 따라서 MoSi₂의 실온취성거동을 개선하기 위해, 세라믹과 금속 강화상과의 복합화가 행해지고 있다. 그 중에서도 Nb강화상은 뛰어난 연성 및 MoSi₂와 거의 같은 열팽창계수를 가지고 있으므로 MoSi₂의 상대재료로써 아주 활발한 연구가 행해지고 있다.⁴⁻⁹⁾ 또 Nb 강화상은 고연성 때문에 고온점 실리사이드와 알루미늄이트 금속간 화합물 같은 저온 취성재료의 인성증대에 대해서도 아주 효과가 있다고 보고되어 있다.¹⁰⁻¹³⁾ Nb/MoSi₂복합재료에 대한 연구는 국내외적으로 아직 연구되고 있지 않은 상태이며 소결밀도와 제조조건 최적화 및 제조온도에 따르는 계면반응층의 성장에 대한 기초적 연구가 매우 중요하며 특히 계면 반응층은 Nb/MoSi₂ 복합재료의 인성에 기여하는 Nb판은 소성가공을 억제하므로 정확한 반응층의 특성평가는 매우 중요하다고 생각된다.

본 연구에서는 적층 금속간 화합물계 복합재료로서 Nb판과 MoSi₂분말을 조합시켜, 제조온도, 가압력, 가압유지시간을 변수로하여 핫프레스에 의한 제조실험을 행하여, 제조조건이 Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 소결밀도 및 계면 반응층의 성장에 미치는 영향을 검토하고, 마이크로 비커스 경도기, 광학현미경 및 EPMA를 사용하여 제조온도의 상승에 따라 변화하는 Nb/MoSi₂적층복합재료의 경도 및 미세조직을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료

실험에 사용한 기지재료로서는, 평균입자지름 2.8 μm의 MoSi₂분말(일본신금속(株) 제작 : MoSi₂-F)을 사용하였다. MoSi₂분말의 화학성분을 Table 1에 나타내었다.¹⁴⁾ 강화재는 순도 99.9%, 두께 0.2 mm의 Nb판을 사용하였다. Table 2는 MoSi₂과 Nb의 물성치를 나타낸 것이다.

Nb판 표면의 산화막을 제거하기 위해 전해연마를 실시하였다.

Table 1 Chemical composition of molybdenum disilicide powder(MoSi₂) (mass %)

Mo	Si	C	O	Fe
63.67	35.80	0.05	0.42	0.06

Table 2 Physical and mechanical properties of MoSi₂ and Nb

Property	MoSi ₂	Nb
Crystal structure	bct	bcc
Density (Mg/m ³)	6.23	8.57
Melting point (K)	2303	2688
Coefficient of thermal expansion, α (K ⁻¹)		
at 293 K	~6.8×10 ⁻⁶	~7.3×10 ⁻⁶
at 1473 K	~10×10 ⁻⁶	~9.6×10 ⁻⁶
Young's modulus, E(GPa)	440	103
Tensile strength at 293 K(MPa)	325	170
Yield strength at 1473 K(MPa)	325	55
Elongation (%)	-	30
Brittle-ductile transition temp.(°C)	1000~1200	-100

Fig. 1은 전해연마장치의 개략도를 나타낸 것이다. 전해연마액은 체적율로 황산(농도 97% H₂SO₄) 90%, 불산(농도 46% HF) 10%의 혼합용액을 사용하였다. 플라스틱 비이커에 연마액을 넣어서, 양극에는 20 mm×85 mm로 절단한 Nb판을, 음극에는 스텐인레스판을 접속하였다. 전해연마는 전류 0.4 A(전압 약 14 V)로 유지해 3분간 처리하였다.

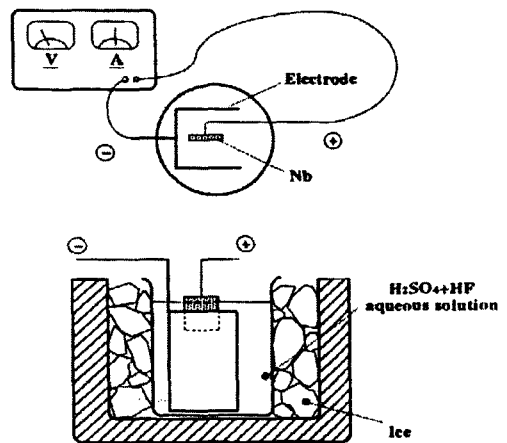


Fig. 1 Electrolysis polishing apparatus removing the surface oxide layer of Nb sheet

연마액의 온도상승을 방지하기 위해 연마는 빙수 탱크내에서 행하고, 용액은 상시교반을 행하였다. 전해연마 종료후, Nb판을 꺼내어 이온교환수로 세정하여 건조시켰다.

2.2. 제조방법

Nb/MoSi₂ 적층복합재료는 Fig. 2와 같이 고진공, 고온에서 가압하는 핫프레스법에 의해 제조하였다. 핫프레스장치는 모델 P20VSR-16/20을 사용하였다.

Nb/MoSi₂ 적층복합재료는 MoSi₂분말과 4장의 Nb판을 조합시킨 예비성형체를 진공 핫프레스함으로써 제작하였다.

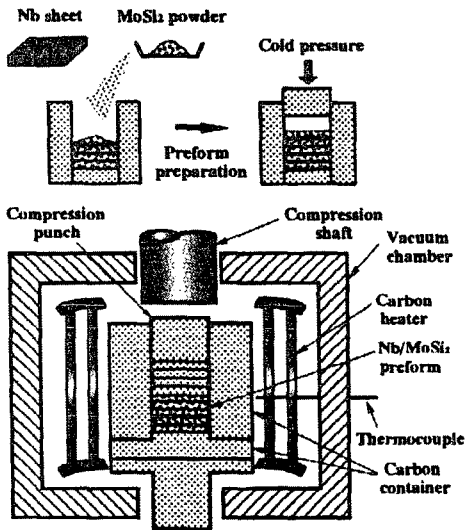


Fig. 2 Schematic diagram of preform preparation and hot press apparatus used for the fabrication of Nb/MoSi₂ laminate composite

2.3. 미세조직 분석

핫프레스에 의해 제작한 Nb/MoSi₂적층복합재료의 계면조직분석을 파장분석형 X선 분광분석(WDX)에 의해 행하였다. 사용한 장치는 전자선 probe micro analyzer(일본전자(株) : EPMA JXA-8900)이다. Nb와 MoSi₂의 계면반응층의 두께는 WDS의 선분석에 의해 정성분석을 행하고, Nb의 성분감소

범위으로써 결정하였다. 또, 계면반응층의 성분은 WDS의 점분석에 따라 반정량분석을 행하였다. 분석에 사용한 시료는 표면을 #100에서 #1500까지 연마하여 Al₂O₃ 분말로 polishing을 실시하였다. 다음에 Nb/MoSi₂ 적층복합재료를 구성하는 공시재의 미세조직을 광학현미경으로 관찰하여 제조온도에 따른 입계성장의 변화를 관찰하였다. Nb판의 입계성장은 핫프레스로 뜨임한 시료를 사용해서 관찰하였다.

2.4. 소결밀도 측정 및 경도시험

Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 소결밀도는 아르키메데스의 원리를 이용한 수중중량법에 따라 측정하였다. 핫프레스로 제작한 적층복합재료의 시료를 #200까지 연마하여 공기중에서 중량을 측정한다. 그 재료를 순수한 용기 안에 넣어 진공으로 만들어서 내부의 공기를 뺀 후, 공기중에서 중량을 측정한다. 다음에 순수한 용기안에 넣어서 흡수후 중량을 측정하여 식(1)에 나타낸 소결밀도의 유도식에 의해 측정하였다.

$$D = \rho_w A / (C - B) \quad (1)$$

D : 소결체밀도 [Mg/m³]

ρ_w : 온도에 의한 수밀도 [Mg/m³]

A : 공기중 중량 [g]

B : 수중 중량 [g]

C : 흡수후 중량 [g]

Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 상대밀도는 식(2)로 계산하였다. 적층복합재료의 이론밀도는 각 구성재료의 밀도를 사용해서 복합한 쪽에 의해 환산한 값(6.53 Mg/m³)을 사용하였다.

$$D_R = 100 \times D / \rho_L \quad (2)$$

D_R : 상대밀도 [%]

ρ_L : 적층복합재료의 이론밀도 [Mg/m³]

Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 계면반응층 및 각 구성재료에 대해 마이크로 비커스 시험기(MVK-G2)를 사용하여, 비커스 경도를 측정하였다. 시료는 #

1500 연마까지 사용하여 연마한 후, Al₂O₃분말로 polishing하였다. 측정조건은 550배율로 하중 100g(9.8N), 가압시간 5초로 하였다. 9점을 측정한 것 들 중에 최대치 및 최소치를 뺀 나머지의 7점의 평균치를 재료의 정도로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 소결밀도

재료내부의 공공은 기계적성질에 큰 영향을 주기 때문에 분말야금법으로 제작한 재료에서는 프 로세스 조건에 따른 소결밀도의 향상이 중요한 과 제로 되어있다.

Table 3은 핫프로세스에 의해 얻어진 Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 소결밀도를 제조온도, 가압력, 및 가압유지시간을 파라미터로서 나타낸 것이다. 제조 온도, 가압력, 가압유지시간이 증가함에 따라 MoSi₂분말의 치밀화에 따른 적층복합재료의 밀도는 향상되었다. 재료의 밀도를 고려해서 가능한 낮은 온도, 압력에서 단시간에 밀도를 크게 하는 조건에서 최적소결조건으로 1773K, 30MPa, 3.6ks를 선택할 수 있다.

Table 3 Sintered density of Nb/ MoSi₂ laminate composites fabricated under various hot press conditions

Fabricating temperature (T, K)	Fabricating time (ta, ks)	Fabricating pressure (Pa, MPa)	Average density (Da, Mg/m ³)	Relative density (Dr, %)
1473	3.6	30	5.18	79
1523			5.65	86
1573			5.91	90
1623			5.97	91
1773			6.17	94
1623	0.9	30	5.61	86
	1.8		5.95	91
	3.6		5.96	91
1623	3.6	20	5.85	89
		30	5.95	91
		40	6.07	93

3.2. 미세조직

(a) MoSi₂ 소결체와 Nb 판의 조직

Fig. 3은 1523K와 1773K의 온도에서 핫프레스로 소결한 MoSi₂ 단체의 미세조직을 관찰한 것이다. 가압력과 가압유지시간은 각각, 30MPa, 3.6ks이다. 제조온도의 상승에 따라, 1773K에서 소결한 MoSi₂ 단체에서 나타난 공극(흑색상)은 현저히 감소되며, 치밀한 조직을 형성한다. 따라서 1523K 온도에서 제작한 MoSi₂단체의 소결밀도는 약 79%인것에 대비해, 1773K의 온도에서는 약 94%를 나타내었다.

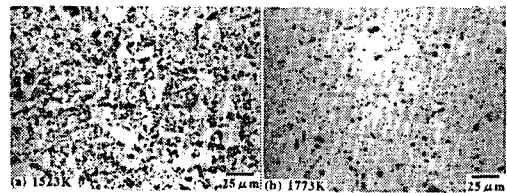


Fig. 3 Optical microscope images of monolithic MoSi₂ materials sintered at different temperatures. (a) 1523K, (b) 1773K

Fig. 4는 뜨임한 Nb판의 결정립을 관찰한 것이다. 뜨임온도는 1473K와 1623K이다. 뜨임온도 1623K 쪽이 Nb판의 결정립이 약간크다.



Fig. 4 Optical microscope images of Nb sheet after tempered at different temperatures. (a) 1473K, (b) 1623K

(b) MoSi₂분말과 Nb판의 계면조직

Fig. 5는 핫프레스로 제작한 Nb/MoSi₂적층복합 재료의 횡단면을 관찰한 것이다.

제조조건은 온도 1773K, 가압력 30MPa, 가압유지시간 3.6ks 이다. 흰 층은 Nb, 검은 층은 MoSi₂ 분말의 소결체이고, Nb판은 분말상의 사이에 균일 하게 기여있다.

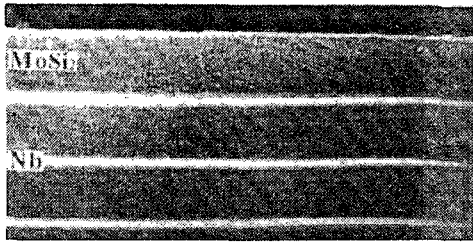


Fig. 5 Optical microscope images of multi-layer laminate composites consisting of Nb sheets and MoSi₂ powders fabricated by hot press processing

Fig. 6은 1773K, 30MPa, 3.6ks의 조건으로 제조한 Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 접합계면영역을 파장분산형 X선분광분석(WDS)으로 면분석을 행한 결과이다. 이에, 계면영역에서는 Mo, Nb, Si의 삼원소가 공존해 있고, Nb와 MoSi₂와의 화학반응에 의한 반응층이 생긴 것을 알았다. 계면반응층은 Mo와 Si의 원소가 Nb측으로 확산함에 의해 생성되었다고 생각할 수 있다.

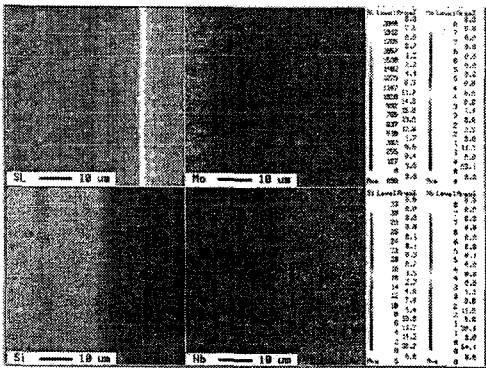


Fig. 6 WDS map analysis of the interfacial reaction zone in Nb/MoSi₂ laminate composites fabricated at 1773K under 30MPa and 3.6ks

Fig. 7은 1773K, 30MPa, 3.6ks의 조건으로 제조한 Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 계면반응층을 주사전자현미경(SEM)관찰 및 파장분산형 X선분광분석(WDS)의 선분석(점은선부분)을 행하고, 그 두께를 측정 한 결과이다. Nb와 MoSi₂의 반응층에서는 Mo, Nb, Si의 구성비율에 따라 색이 다른 2개의

층이 생겨, Si원소가 보다 깊게 Nb측으로 확산되어 있는 것을 볼 수 있다. 선분석에 따르면 흑색의 반응층에서는 Mo가 감소하면서 Si와 Nb가 서서히 증가하고, 백색의 반응층에서는 Nb와 Si만을 나타내었다.

식(3)에서 나타낸 Xiao와 Abbaschian¹⁵⁾의 데이터를 이용해서 계산하면, Nb와 MoSi₂의 계면반응층 안에서는 1773K에서 Nb속의 Si와 Mo 확산계수가, 각각 6.16×10^{-13} 과 $8.37 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 된다. 이에따라, 반응층의 성장과 성분은 Mo보다 신속히 Nb 쪽으로 확산되는 Si의 량에 지배되고 있다고 생각할 수 있다.

$$D_{Si} = 0.51 \times 10^2 \exp(-48000/RT) \quad (3)$$

$$D_{Mo} = 92 \exp(-122000/RT)$$

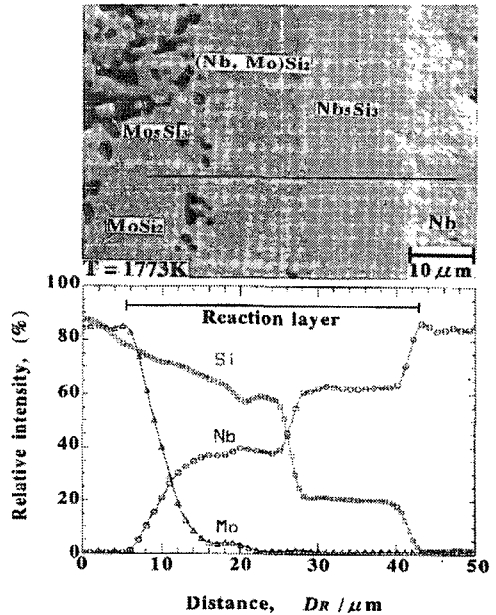


Fig. 7 SEM micrograph and WDS line analysis of the interfacial reaction layer in Nb/MoSi₂ laminate composites fabricated at 1773K under 30MPa and 3.6ks

Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 계면영역에서는 WDS에 의해 반정량분석을 행한 결과를 Table 4에 표시하였다. 식(4)와 같은 금속간화합물의 반응

상이 생성된다. 계면영역에서는 MoSi₂쪽에서 Nb측으로 Si와 Mo가 확산됨에 따라 (Nb, Mo)Si₂ 상과 Nb₅Si₃상이 생기고 있다. 즉, Nb측으로 Si의 확산이 Mo보다 빠르기 때문에 MoSi₂측에는 Mo가 소량 고용된(Nb, Mo)Si₂ 상이 생기면서 제2상으로서 (Nb, Mo)₅Si₃가 생성된다고 예상되지만, (Nb, Mo)₅Si₃상 속에는 Nb의 양이 상당량 고용되어, Nb₅Si₃상으로서 존재하였다고 생각된다.



Table 4 Composition of the interfacial reaction layer between MoSi₂ and Nb displayed in Fig. 7, as determined by WDS semi-quantitative analysis (at %)

Phase	Mo	Si	Nb
MoSi ₂	36.5	63.5	0.0
Mo ₅ Si ₃	60.3	39.7	0.0
(Nb, Mo)Si ₂	13.3	67.5	19.2
Nb ₅ Si ₃	0.0	43.5	56.5
Pure Nb	0.0	0.0	100

Fig. 8은 제조온도를 파라미터로한 Nb/MoSi₂적층복합재료의 계면반응층두께를 나타낸 것이다. 계면반응층의 두께는 WDS선 분석에 따라 측정된 결과에서 Nb의 성분감소범위로서 결정하였다. 제조온도의 상승에 따라 반응층의 두께는 성장하며, 이 결과는 Arrhenius의 식을 따르고 있다. 1473K의 온도에서는 반응층의 두께가 약 8μm이지만, 1773K의 경우에는 약 35μm로 4배 이상 성장해 있다. 이것은 제조온도의 상승에 따라 Si의 확산속도가 빨라졌기 때문이라고 생각된다.

3.3. 제조온도와 반응층에 대한 비커스경도

Fig. 9는 제조온도를 변수하여 제작한 Nb/MoSi₂적층복합재료속의 MoSi₂층과 Nb판의 비커스경도를 측정된 결과이다. 가압력과 가압유지시간은 각각, 30MPa, 3.6ks이다. 제조온도가 상승함에 따라 MoSi₂단체의 경도는 현저히 증가하고, 1773K의 온

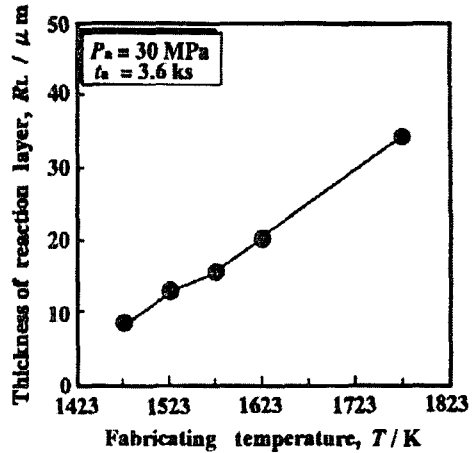


Fig. 8 Thickness of the interfacial reaction layer depending on fabricating temperature of Nb/MoSi₂ laminate composites

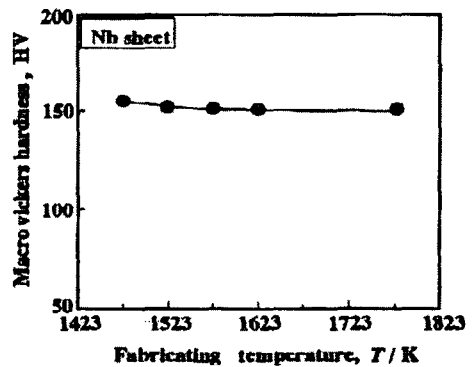
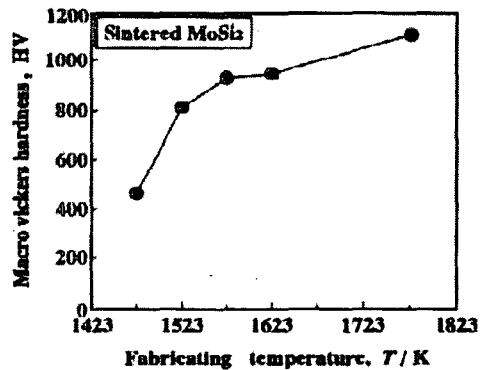


Fig. 9 Effect of fabricating temperatures on micro Vickers hardness of monolithic MoSi₂ and Nb sheet

도에서 제작한 경우에는 약 HV1200을 나타내었다. 이것은 제조온도의 상승에 따라, 소결밀도가 증가하기 때문이라고 생각된다. 한편, Nb판은 제조온도의 상승에 따라 경도는 약간 감소하는 경향을 나타내었지만, 1523K이상의 제조온도에서는 약

HV155로 거의 일정하게 되고 있다. 따라서 Nb 판은 1773K에서 뜨임하면 결정립은 크게 성장하지만, 이 제조온도 이상을 주어도 경도는 그다지 변하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 10은 1773K, 30MPa, 3.6ks의 제조조건으로 제작한 Nb/MoSi₂적층복합재료의 계면반응층에 대한 경도시험결과이다. 비교를 위해 그림에서는 동일조건으로 제작한 MoSi₂단체의 경도를 나타내었다. Nb와 MoSi₂와의 계면에서 형성된 (Nb, Mo)Si₂상과 Nb₅Si₃상의 경도는 각각 HV1247과 HV1421을 나타내어, MoSi₂단체의 경도 (HV1160)에 비해 확연히 높다. 이와 같이, 계면반응층은 매트릭스보다 단단하며, 경도 시험에서 취약함을 확인하였다. 그리고, 탄성계수가 높을 것으로 예상된다.

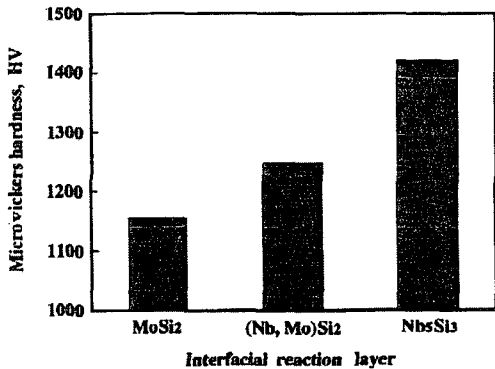


Fig. 10 Micro Vickers hardness of interfacial reaction layers in Nb/MoSi₂ laminate composites fabricated at 1773K under 30MPa and 3.6ks

4. 결 론

Nb판과 MoSi₂분말을 조합하여, 제조온도, 가압력, 가압유지시간을 파라미터로한 진공 핫 프레스에 의해 적층복합재료를 제작하여, 제조조건이 Nb/MoSi₂적층복합재료의 소결밀도 및 계면반응층

의 성장에 미치는 영향과 제조온도변화에 따른 경도특성 및 미세조직을 관찰하였다.

- 1) Nb/MoSi₂적층복합재료의 최적 제조조건은 소결밀도 및 비커스경도치의 관점에서 생각하면, 온도 1773K, 가압력 30MPa, 가압유지시간은 3.6ks 이다.
- 2) Nb/MoSi₂적층복합재료의 계면영역에서는 Nb측으로의 Mo와 Si의 확산에 의해 (Nb, Mo)Si₂상과 Nb₅Si₃상이 생기는 것을 알았다. 또, 적층복합재료의 제조온도 상승에 따라 계면반응층은 크게 성장하였다. 반응층의 성장은 Mo보다 빨리 Nb쪽으로 확산되는 Si의 양에 지배된다고 생각할 수 있다.
- 3) Nb/MoSi₂적층복합재료의 제조온도 상승에 의해, MoSi₂판의 경도는 증가하지만, Nb판의 경도는 거의 동일한 정도를 나타내었다. 또, 계면반응층의 경도는 동일조건에서 제작된 MoSi₂판에 비해 높고, Nb판 부근에 Nb₅Si₃상의 경도가 (Nb, Mo)Si₂상보다 높게 됨을 알았다.

참고문헌

- 1) Stoloff, N. S. and D. E. Almar, "Powder Processing of Intermetallic Alloys and Intermetallic Matrix Composite", Mater. Sci. Eng., A144, pp.51-62, 1991
- 2) Gnanamoorthy, R., Y. Mutoh, N. Masahashi and Y. Mizuhara, "Fracture Toughness of Gamma-Base Titanium Aluminides", Metall. Mater. Tran., Vol. 26A, pp.305-313, 1995
- 3) Yang, J. M., W. H. Kao and C. T. Liu, "Development of Nickel Aluminide Matrix Composite", Mater. Sci. Eng., A107, pp.81-91, 1989
- 4) Venkateswara Rao, K. T., W. O. Soboyejo and R. O. Ritchie, "Ductile-Phase Toughening and Fatigue-Crack Growth in Nb-Reinforcement Molybdenum Disilicide Intermetallic Composite", Metall. Mater. Trans., Vol. 23A, pp. 2249-2257, 1992
- 5) Almar, D. E. and N. S. stoloff, "Effect of

- Ductile Reinforcement Morphology toughening of MoSi₂", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 273, pp. 247-252, 1992
- 6) Alman, D. E. and N. S. Stoloff, "The effect of Niobium Morphology on the Fracture Behavior of MoSi₂/Nb Composites", Metall. Mater. Trans., Vol. 26A, pp. 289-303, 1995
 - 7) Soboyejo, W. O., F. Ye and D. S. Schwartz, "Fatigue and Fracture Behavior of Nb Fiber-Reinforced MoSi₂ Composites", Metall. Mater. Trans., Vol. 26A, pp.2263-2273, 1995
 - 8) Xiao, L. and R. Abbaschian, "On the Flow Behavior of Constrained Ductile Phases", Metall. Mater. Trans., Vol. 24A, pp.403-415, 1993
 - 9) Shaw, L. and R. Abbaschian, "Toughening MoSi₂ with Niobium Metal-Effects of Size and Orientation of Ductile Laminate", Metall. Mater. Trans., Vol. 24A, pp.403-415, 1993
 - 10) Deve, H. E., A. G. Evans, G. R. Odette, R. Mehrabian, M. L. Emiliani and R. J. Hecht, "Ductile Reinforcement Toughening of γ -TiAl: Effects of Debonding and Ductility", Acta Metall. Mater., Vol. 38, pp.1491-1502, 1990
 - 11) Kajuch, J., J. D. Rigney and J. J. Lewandowski, "Processing and Properties of Nb₅Si₃ and Tough Nb₅Si₃/Nb Laminates", Mater. Sci. Eng., A155, pp.59-65, 1992
 - 12) Short, J., J. Kajuch and J. J. Lewandowski, "Processing and Properties of Nb₅Si₃/Nb Laminates", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 350, pp.285-289, 1994
 - 13) Kajuch, J., J. Short and J. J. Lewandowski, "Deformation and Fracture Behavior of Nb in Nb₅Si₃/Nb Laminates and its Effect on Laminate Toughness", Acta Metall. mater., Vol. 43, pp.1955-1967, 1995
 - 14) 日本新金屬株式會社, Data Sheet
 - 15) Xiao, L. and R. Abbaschian, "Interfacial Modification in Nb/MoSi₂ Composites and its Effect on Fracture Toughness", Mater. Sci. Eng., A155, pp.135-145, 1992