

## Nb/MoSi<sub>2</sub> 접합재료의 계면 수정 및 특성

이 상 필<sup>†</sup> · 윤 한 기<sup>\*</sup>

(2002년 10월 5일 접수, 2003년 4월 28일 심사완료)

### Interfacial Moderation and Characterization of Nb/MoSi<sub>2</sub> Bonding Materials

Sang-Pill Lee and Han-Ki Yoon

**Key Words :** Niobium Sheet (Niobium 판재), MoSi<sub>2</sub> Powder(MoSi<sub>2</sub> 분말), ZrO<sub>2</sub> Powder(ZrO<sub>2</sub> 분말), Nb/MoSi<sub>2</sub> Bonding Material (Nb/MoSi<sub>2</sub> 접합재료), Hot Pressing (고온 프레스법), Interfacial Reaction (계면반응), Interfacial Shear Strength (계면전단강도)

#### Abstract

This study dealt with the suppression of interfacial reaction between Nb and MoSi<sub>2</sub> for the fabrication of high toughness Nb/MoSi<sub>2</sub> laminate composites, based on the results of a thermodynamical estimation. Especially, the effect of ZrO<sub>2</sub> particle on the interfacial reaction of Nb/MoSi<sub>2</sub> bonding materials has been examined. Nb/MoSi<sub>2</sub> bonding materials have been successfully fabricated by alternatively stacking matrix mixtures and Nb sheets and hot pressing in the graphite mould. The addition of ZrO<sub>2</sub> particle to MoSi<sub>2</sub> matrix is obviously effective for promoting both the interfacial reaction suppression and the sintered density of Nb/MoSi<sub>2</sub> bonding materials, since it is caused by the formation of ZrSiO<sub>4</sub> in the MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> matrix mixture. The interfacial shear strength of Nb/MoSi<sub>2</sub> bonding materials also decreases with the reduction of interfacial reaction layer associated with the content of ZrO<sub>2</sub> particle and the fabrication temperature.

#### 1. 서 론

최근, 우주왕복선 및 차세대 초음속 항공기의 고성능 제트 엔진 혹은 발전용 고온 가스 터빈 등에 적용할 수 있는 구조용 재료로서, 세라믹스와 금속간화합물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 금속간화합물 중에서도 몰리브덴 실리사이드(MoSi<sub>2</sub>)는 기존의 내열 금속재료에 비해 밀도가 낮고 내산화성이 우수하여 1700 °C까지 산화분위기에서 장시간 사용이 가능하고 다양한 종류의 세라믹 강화재료와 열역학적 안정성을 가지고 있기 때문에 초고온재료로서 기대되고 있다.<sup>(1,2)</sup> 그러나, MoSi<sub>2</sub>를 고온 구조용 재료로 광범위하게 활용하기 위해서는 1000 °C이하에서의 취성 성질과 1200 °C이상에서의 급격한 강도 저하 현상 등을 개선해야만 한다.<sup>(3)</sup> 이러한 MoSi<sub>2</sub>의 결점은 내열

금속, 실리사이드 금속간화합물, 세라믹스 등을 첨가하는 복합화 공정을 통해서 개선되고 있다.<sup>(4-12)</sup> 본 연구자들은 Nb 판재와 MoSi<sub>2</sub> 분말을 조합한 적층복합재료를 제작하여 소결성 및 충격특성의 관점에서 제조 변수의 영향을 평가하고 고인성화를 위한 적층화 방법의 타당성을 조사하였다.<sup>(13)</sup> 또한 동일한 소결밀도를 갖는 MoSi<sub>2</sub> 판재와 Nb 판재를 이용하여 적층복합재료를 제조하여 충격파괴특성에 미치는 Nb 판재의 소성변형과 계면반응층 두께의 관계를 평가하였다.<sup>(14)</sup> 그러나, 초고온 재료로서 Nb/MoSi<sub>2</sub> 복합재료를 실용화하기 위해서는 내산화성을 고려한 소결밀도의 증가가 요구되지만 소결온도의 상승은 계면반응층 두께의 증대에 따른 인성의 저하를 초래하므로 계면 제어는 중요한 과제로 대두되고 있다. Xiao 등은 Nb 판재에 산화피막을 피복하는 방법을 제안하였지만 산화피막과 계면반응층 사이의 접합강도의 저하로 인해 Nb/MoSi<sub>2</sub> 적층복합재료의 인성이 감소하는 것으로 나타났다.<sup>(15,16)</sup> 따라서, Nb/MoSi<sub>2</sub> 적층복합재료의 인성을 개선하기 위해서는 MoSi<sub>2</sub> 기지재의 강인화와

<sup>†</sup> 책임저자, 회원, 동의대학교 기계정보산업공학부

E-mail: splee87@dongeui.ac.kr

TEL: (051)890-1662 FAX: (051)890-2232

<sup>\*</sup> 회원, 동의대학교 기계정보산업공학부

계면반응의 억제를 동시에 조장할 수 있는 첨가원소를 사용하는 방안을 체계적으로 검토할 필요가 있다고 생각된다.

본 연구에서는 MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 분말과 Nb 판재를 사용하여 Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료를 고온프레스법으로 제조하고 ZrO<sub>2</sub> 입자의 첨가에 따른 Nb/MoSi<sub>2</sub> 접합재료의 계면조직 변화를 분석함과 더불어 계면반응 메커니즘을 조사하였다. 또한, ZrO<sub>2</sub> 입자의 체적율과 제조온도의 상승에 따른 계면 반응층의 성장에 관계하는 계면전단강도와 경도를 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 접합재료의 제조

실험에 사용한 MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 혼합분말은 평균입경이 2.8 μm 인 MoSi<sub>2</sub> 분말에 평균입경이 0.1 μm 인 ZrO<sub>2</sub> 분말을 10%, 20%, 30%의 체적율로 변화시켜 회전유성운동식의 볼밀러를 사용하여 제조하였다. MoSi<sub>2</sub> 분말과 ZrO<sub>2</sub> 분말의 혼합속도와 혼합유지시간은 각각 150 rpm 과 3.6 ks 로 하였다. 내열금속 재료로는 순도가 99.9%이고 두께가 0.5 mm 인 Nb 판재를 사용하였다.

Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료는 Nb 판재를 MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 혼합분말 사이에 삽입한 예비성형체를 흑연 금형 속에 장착하여 1.33×10<sup>2</sup> Pa 의 진공분위기에서 고온 가압하여 제조하였다. 제조 온도는 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C로 하였으며 가압력과 가압유지시간은 각각 30 MPa 과 3.6 ks 로 일정하게 하였다. 제조한 Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 치수는 11 mm×20 mm×80 mm 이다.

### 2.2 미세조직 평가

Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 계면조직은 전자선 프로브 마이크로분석기(EPMA JEOL JXA-8900)를 사용하여 분석하였다. 제조 온도의 상승에 따른 MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 혼합분말과 Nb 판재의 계면반응층 두께는 파장분산형 X 선 분광분석기(WDS)로 선분석을 실시하여, Nb 의 성분변화가 인정되는 범위로서 결정하였다. 각 계면 생성물에 대해서는 WDS 점분석을 실시하고 상태도에서 반응상을 결정하였다. 또한, 계면반응 메커니즘을 정의하기 위하여 MoSi<sub>2</sub> 와 MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 소결재에 대해 X 선 회절분석(XRD)을 실시하였다.

### 2.3 계면전단강도 및 경도 평가

Fig. 1 은 계면전단시험에 관한 개략도와 시험편의 형상 및 치수를 나타낸다. 전단시험편은 제조한 접합재료를 절단하여 연마지(#1000)를 사용하

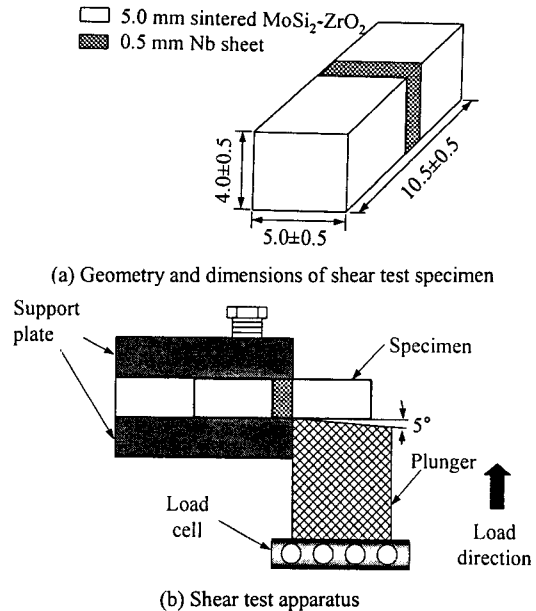


Fig. 1 Schematic diagrams of interfacial shear test

여 4.0 mm×10.5 mm×5.0 mm 의 치수로 연마하였다. 계면전단강도는 만능인장시험기의 로드셀 상부에 전단용 플랜지를 고정하고 멤버에 고정된 시험편에 하중을 부하하는 전단시험을 수행하여 측정하였다. 시험편에 굽힘하중이 걸리는 것을 가능한 억제시키기 위하여 플랜지에는 약간의 각도(약 5°)를 주었으며 플랜지를 그림에서처럼 계면에 가까운 MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 부분을 누르도록 주의 깊게 시험편을 설치하였다. 전단시험은 상온에서 수행하였으며 시험속도는 0.1 mm/min 으로 하였다. 계면전단강도는 각 제조온도에 대해 10 개의 시험편을 사용하여 평가하였다.

Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 각 구성 재료와 계면반응상에 대한 경도특성은 마이크로 비커스 경도기(MVK-G2)를 사용하여 비커스 경도로서 평가하였다. 경도 시험은 시험편의 표면을 연마지(#1500)와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하여 연마한 후 550 배율에서 9.8 N 의 하중을 15 sec 동안 부하하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 미세조직

Fig. 2 는 1350 °C 의 온도에서 제조한 MoSi<sub>2</sub>소결재와 MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 소결재의 미세조직을 나타낸다. MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 소결재에 첨가된 ZrO<sub>2</sub> 입자의 체적율은 20 %이다. MoSi<sub>2</sub>소결재는 비교적 낮은 소결온도로

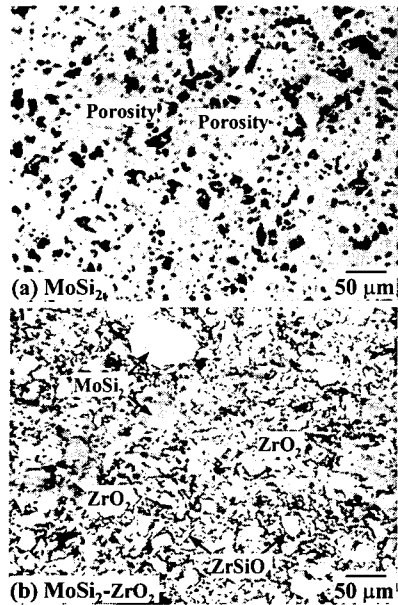


Fig. 2 Microstructure of  $\text{MoSi}_2$  and  $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2$  materials sintered at  $1350^\circ\text{C}$  under 30 MPa and 3.6 ks

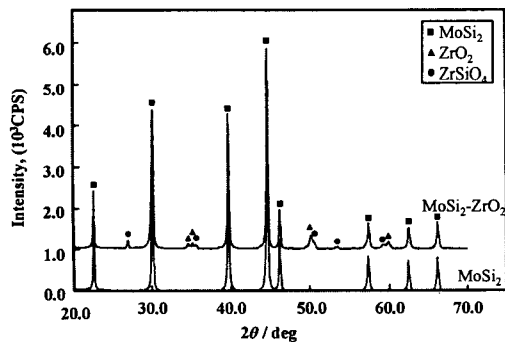


Fig. 3 XRD patterns of  $\text{MoSi}_2$  and  $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2$  materials sintered at  $1623\text{K}$  under 30MPa and 3.6ks (Volume fraction of  $\text{ZrO}_2$ : 20%)

인하여 공동이 많이 관찰되고 상대밀도는 91 %를 나타내었다. 그러나,  $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2$  소결재에서는 동일한 제조온도에서 상대밀도가 97 %로서 공동이 없는 치밀한 조직을 나타내고 있다. 이것은  $\text{MoSi}_2$  입자의 소결과정에서 발생하는 공동 속으로  $\text{MoSi}_2$  입자보다 작은 미세한  $\text{ZrO}_2$  입자가 채워지기 쉽기 때문에 발생한 것으로 생각된다.

Fig. 3은  $1350^\circ\text{C}$ 의 온도에서 제조한  $\text{MoSi}_2$  소결재와  $\text{ZrO}_2$  입자를 체적율 20 % 함유하고 있는  $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2$  소결재에 대한 X 선 회절분석결과를 나타낸다. X 선 회절분석결과에 따르면  $\text{MoSi}_2$  소결재에서는 모든 피크들이  $\text{MoSi}_2$  결정들을 나타내지

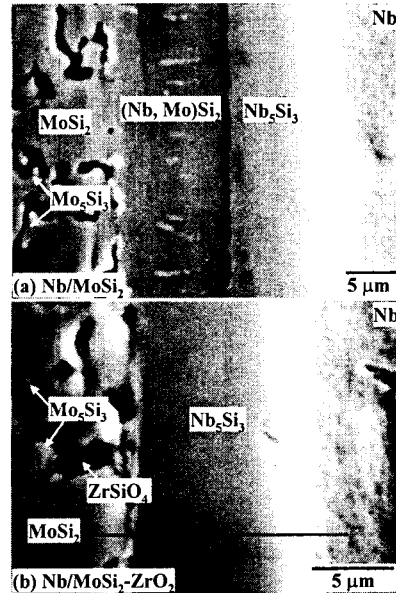


Fig. 4 Interfacial microstructure of  $\text{Nb/MoSi}_2$  and  $\text{Nb/MoSi}_2\text{-ZrO}_2$  laminate composites fabricated at  $1350^\circ\text{C}$  (Volume fraction of  $\text{ZrO}_2$ : 20%)

만,  $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2$  소결재의 경우에는  $\text{MoSi}_2$ 와  $\text{ZrO}_2$  입자들 뿐만 아니라  $\text{ZrSiO}_4$ 라는 새로운 반응생성물이 검출되고 있다.  $\text{ZrSiO}_4$  반응상은 WDS 분석에 의해서도 확인되었으며 재료의 성형 과정에서  $\text{MoSi}_2$ 와  $\text{ZrO}_2$ 의 화학 반응에 의해 생성된 것으로 사료되며 이러한 반응 기구에 대해서는 후술한다.

Fig. 4는  $\text{Nb/MoSi}_2$ 와  $\text{Nb/MoSi}_2\text{-ZrO}_2$  접합재료의 계면조직을 나타낸다. 제조 온도와 첨가한  $\text{ZrO}_2$  입자의 체적율은 각각  $1350^\circ\text{C}$ 와 20 %이다. 계면생성물에 대한 WDS의 점분석 결과를 Table 1에 나타낸다. 이전의 연구에서 보고하였듯이  $\text{Nb/MoSi}_2$  접합재료의 계면영역에서는 Si 원소가 Mo 원소보다 빠르게 Nb 영역으로 확산함에 따라  $(\text{Nb, Mo})\text{Si}_2$ 와  $\text{Nb}_3\text{Si}_3$ 로 구성된 계면 반응층이 생성되었다.<sup>(13)</sup> 그러나,  $\text{Nb/MoSi}_2$  접합재료의 계면조직은  $\text{ZrO}_2$  입자를  $\text{MoSi}_2$  분말에 첨가함으로써 분명히 변화됨을 알 수 있다. 다시 말하면,  $\text{Nb/MoSi}_2\text{-ZrO}_2$  접합재료의 계면영역에는  $(\text{Nb, Mo})\text{Si}_2$  반응층이 거의 생성되지 않고  $\text{Nb}_3\text{Si}_3$  반응층만이 형성되고 있다. 또한,  $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2$  소결재의 영역에서는  $\text{ZrSiO}_4$  반응상이 형성되어 있는 것이 관찰된다.  $\text{ZrO}_2$  입자의 첨가에 의한 계면 반응층의 감소는  $\text{MoSi}_2$ 에서 유리된 Si의 원소가  $\text{ZrO}_2$  입자와 반응하여  $\text{ZrSiO}_4$  반응상을 형성함으로써 Nb 영역으로 확산하는 Si 원소가 감소하였기 때문이라고 생각된다. 그리고 Table 1의

**Table 1** Composition of interfacial products between MoSi<sub>2</sub> and Nb determined by WDS analysis

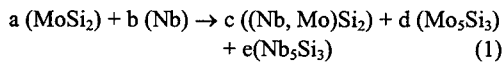
Phase	Mo	Si	Nb
MoSi <sub>2</sub>	30.6	69.4	0.0
Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	71.4	28.6	0.0
(Nb, Mo)Si <sub>2</sub>	0.86	72.2	26.9
Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	0.0	43.3	56.7

WDS 점분석 결과에 따르면, Nb 또는 ZrO<sub>2</sub> 입자와 반응하기 위해 Si의 원소가 유리된 MoSi<sub>2</sub>는 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 상으로 전환된 것으로 생각된다.

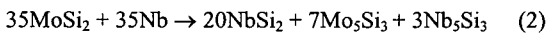
Fig. 5은 Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 계면반응층 두께에 미치는 제조온도의 영향을 나타낸 것이다. MoSi<sub>2</sub> 분말에 ZrO<sub>2</sub> 입자를 첨가하여 ZrSiO<sub>4</sub> 반응상을 형성시킴으로써 Nb/MoSi<sub>2</sub> 접합재료의 계면반응층 두께는 현저히 감소하는 것을 분명히 알 수 있다. 특히, 1350 °C의 제조온도에서 ZrO<sub>2</sub> 입자를 30% 첨가한 경우에 Nb/MoSi<sub>2</sub> 접합재료의 계면반응층 두께(약 20 μm)는 약 8 μm까지 감소하였다. 또한, Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 계면반응층 두께는 ZrO<sub>2</sub> 입자의 체적율이 증가함에 따라 감소하지만, 제조온도가 상승함에 따라 MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>와 Nb 사이의 계면반응층 두께는 서서히 증대하고 있다. 이것은 제조온도의 상승과 더불어 Si의 확산속도가 빨라지게 되었기 때문이라고 생각된다.

### 3.2 계면반응기구

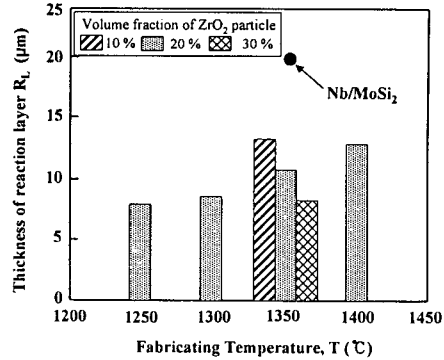
Nb/MoSi<sub>2</sub> 접합재료의 계면에는 (Nb, Mo)Si<sub>2</sub>와 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 반응상이 생성되고 MoSi<sub>2</sub> 부분에는 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>가 형성된다는 것은 Fig. 4와 Table 1의 결과로부터 분명히 밝혀졌다. 따라서, MoSi<sub>2</sub>와 Nb의 반응에 대한 화학반응식은 다음과 같이 표현된다.



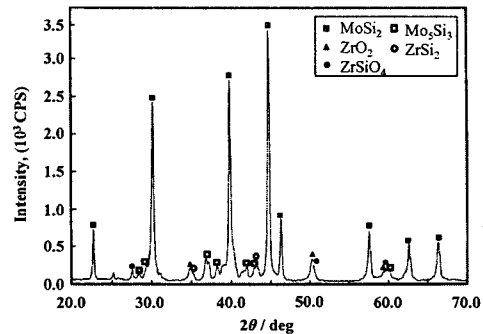
1 mol의 MoSi<sub>2</sub>가 Nb와 완전히 반응하여 우변의 반응생성물을 형성한다고 가정하면 반응식(1)은 반응식(2)로 전환될 수 있다.<sup>(15)</sup> 또한, Table 1의 WDS 점분석 결과에 따라 (Nb, Mo)Si<sub>2</sub> 반응상은 Mo의 고용량이 0.86 atom%로서 매우 작기 때문에 근사적으로 NbSi<sub>2</sub> 상에 지배되는 것으로 반응식(2)에서 가정하였다.



ZrO<sub>2</sub> 입자 첨가는 MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 소결재 내부에 ZrSiO<sub>4</sub> 반응상을 형성하여 Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 접

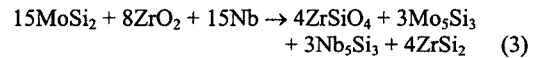


**Fig. 5** Effect of fabricating temperature and ZrO<sub>2</sub> particle content on the thickness of interfacial reaction layer of Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> laminate composites



**Fig. 6** XRD patterns of MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> material heat-treated at 1600 °C for 7.2 ks

합계면에서 (Nb, Mo)Si<sub>2</sub> 반응상은 없어지고 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 반응상만을 형성하므로 Nb/MoSi<sub>2</sub> 접합재료의 계면반응식은 다음과 같이 변화된다.



계면반응식(3)에는 MoSi<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb의 화학반응의 결과로서 MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 소결재 내부에 ZrSi<sub>2</sub> 상이 생성된다는 것을 알 수 있다. ZrSi<sub>2</sub> 상의 존재는 고온 열처리를 실시한 MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 소결재에 대한 X선 회절분석 결과를 나타낸 Fig. 6에서도 분명히 관찰되므로 Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 계면반응식(3)은 타당한 것으로 생각된다. 또한, 1350 °C의 제조온도에서 계산한 계면반응식(2)와(3)에 대한 자유에너지는 각각  $-1.73 \times 10^6$  (J/mol)과  $-4.59 \times 10^5$  (J/mol)로서 음의 값을 나타내므로 이러한 반응은 열역학적 평가에 의해서도 반드시 존재한다는 것을 알 수 있다. 이러한 일련의 결과들로 부터 Nb/MoSi<sub>2</sub>와 Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 계면반응

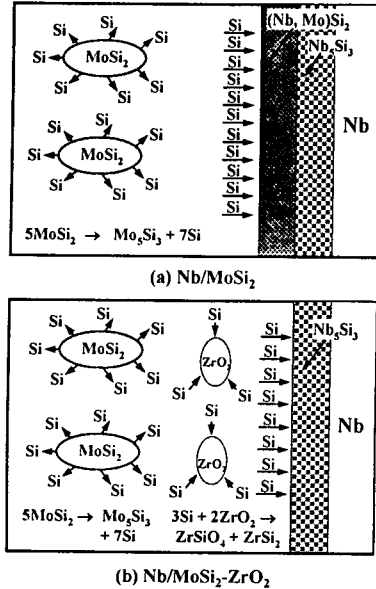


Fig. 7 Schematic illustration of interfacial reaction mechanism of Nb/MoSi<sub>2</sub> and Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> laminate composites

메커니즘은 Fig. 7 과 같이 정리된다. Nb/MoSi<sub>2</sub> 접합 재료의 계면영역에서는 MoSi<sub>2</sub> 로 부터 유리된 Mo 와 Si 원소가 Nb 측으로 확산하여 (Nb, Mo)Si<sub>2</sub> 와 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 반응상이 생성되지만 계면반응층의 생성 및 성장은 Mo 원소보다 Si 원소의 강력한 확산에 기인한다. 그러나, Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 계면 영역에서는 MoSi<sub>2</sub> 로 부터 유리된 Si 원소의 일부 분이 Nb 와 반응하기 전에 ZrO<sub>2</sub> 입자와 반응하여 MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 소결재 내부에 ZrSiO<sub>4</sub> 반응상을 형성함으로써 Si 원소의 확산이 감소하여 계면반응층의 성장이 둔화된 것으로 생각된다. 다시 말하면, ZrSiO<sub>4</sub> 반응상의 생성은 Nb 측으로 확산하는 Si 원소량을 상대적으로 감소시켜 MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 부근에서 (Nb, Mo)Si<sub>2</sub> 반응층의 생성을 억제하여 계면반응층의 두께가 감소한 것으로 생각된다. 따라서, ZrO<sub>2</sub> 입자는 MoSi<sub>2</sub> 와의 화학반응을 통하여 Nb/MoSi<sub>2</sub> 접합재료의 계면반응을 제어할 수 있는 유효한 원소로서 고려될 수 있다.

3.3 계면전단강도 및 경도 특성

Fig. 8 은 체적율 20 %의 ZrO<sub>2</sub> 입자를 함유한 Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 계면전단강도에 미치는 제조온도의 영향을 나타낸다. 또한, 1350 °C 의 온도에서 제조한 Nb/MoSi<sub>2</sub> 접합재료의 계면전단강도를 나타내었다. Nb/MoSi<sub>2</sub> 접합재료의 계면전단강도 (약 75 MPa)은 ZrO<sub>2</sub> 입자를 첨가함으로써 현저히 감소하였다. 또한, Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 계면

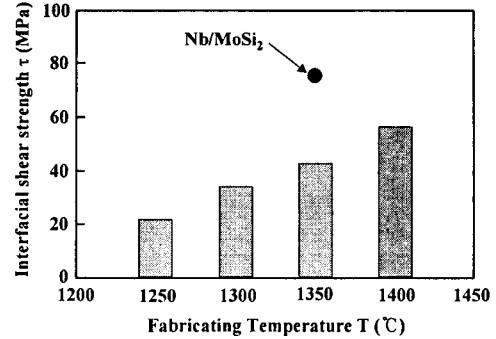


Fig. 8 Effect of fabricating temperature on interfacial shear strength of Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> laminate composites (Volume fraction of ZrO<sub>2</sub>: 20%)

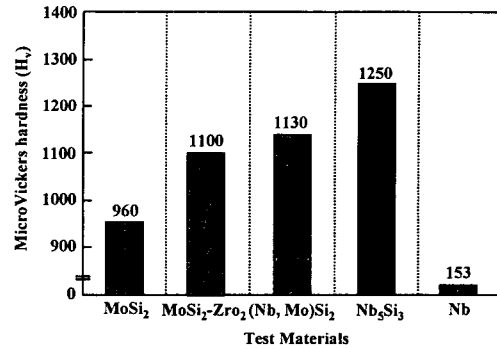


Fig. 9 MicroVickers hardness of interfacial reaction layer and component materials in Nb/MoSi<sub>2</sub> and Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> laminate composites fabricated at 1350 °C

전단강도는 제조온도가 상승함에 따라 선형적으로 증가하였다. 더욱이, Fig. 5 와 Fig. 8 의 결과에 따르면, 제조온도의 상승은 계면반응층 두께의 성장을 유발하고 이와 더불어 계면전단강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 계면전단강도의 증가는 계면반응층의 성장에 따라 MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 분말과 Nb 판재 사이의 접합면적이 증가하기 때문이다.<sup>(14)</sup> 다시 말하면, 제조온도가 증가함에 따라 MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 과 Nb 의 반응이 활성화되어 견고한 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 반응층을 형성하면서 계면 접합이 진행되고 있다는 것을 의미한다. 또한, 제조온도가 낮은 경우에는 계면반응이 불충분하여 접합 계면에서 공동들이 발생하기 쉽기 때문에 계면전단강도가 저하되는 것으로 생각된다. 따라서 본 실험의 제조온도 범위에서는 접합이 진행되고 있는 것으로 생각된다.

Fig. 9 는 1350 °C 의 온도에서 제조한 Nb/MoSi<sub>2</sub> 와 Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 계면조직과 각구성 재료에 관한 마이크로 비커스 경도를 나타낸 것이다. MoSi<sub>2</sub> 분말에 첨가한 ZrO<sub>2</sub> 입자의 체적율은

20 %이다. 미소경도시험에 의하면, Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 계면에서 형성된 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 반응상의 경도는 Hv 1250 로서 MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 소결재의 경도 (Hv 1100)보다 높게 나타났다. 또한, Nb/MoSi<sub>2</sub> 접합재료의 계면에서 형성된 다른 종류의 반응상인 (Nb, Mo)Si<sub>2</sub> 상은 경도가 Hv 1130 으로서 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 반응상의 경도 보다 다소 낮지만 기지재인 MoSi<sub>2</sub> 소결재 (Hv 960)에 비해 현저히 경도를 나타내었다. 이와 같이, Nb/MoSi<sub>2</sub> 와 Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 계면 영역에서는 기지재보다 견고한 금속간화합물 계열의 계면 반응층이 형성한다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

(1) Nb/MoSi<sub>2</sub> 와 Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 계면 영역에서는 제조 공정 중에 MoSi<sub>2</sub> 분말에서 유리된 Si 원소가 Nb 측으로 확산함에 따라 기지재료보다 견고한 계면반응층이 형성되었다.

(2) Nb/MoSi<sub>2</sub> 접합재료의 계면에서 형성된 (Nb, Mo)Si<sub>2</sub> 와 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 의 계면반응층은 MoSi<sub>2</sub> 분말에 첨가한 ZrO<sub>2</sub> 입자를 첨가하여 MoSi<sub>2</sub> 소결재 내부에 ZrSiO<sub>4</sub> 를 형성시킴으로써 억제할 수 있다. 이러한 Nb 와 MoSi<sub>2</sub> 사이의 계면반응 메커니즘은 열역학적 분석에 의해서도 명확히 밝혀졌다.

(3) Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 계면영역에서는 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 반응층이 생성되며 반응층의 두께는 제조온도의 상승과 더불어 성장하였으며 ZrO<sub>2</sub> 입자의 첨가량이 증가할수록 감소하였다.

(4) Nb/MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 접합재료의 계면전단강도는 제조온도의 상승에 따른 계면반응층의 성장과 더불어 증가하였다.

#### 참고문헌

- (1) Petrovic, J. J. and Vasudenvan, A. K., 1999, "Key Developments in High Temperature Structural Silicides," *Material Science and Engineering*, A261, pp. 1~5.
- (2) Courtright, E. L., 1999, "A Comparison of MoSi<sub>2</sub> Matrix Composites with Other Silicon-Base Composite Systems," *Material Science and Engineering*, A261, pp. 53~63.
- (3) Petrovic, J. J. and Vasudenvan, A. K., 1992, "A Perspective on MoSi<sub>2</sub> Based Composites," *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 273, pp. 229~239.
- (4) Zheng, L., Jin, Y. and Li, P., 1997, "High-Temperature Mechanical Behavior and Microstructure of SiC-Whisker-Reinforced MoSi<sub>2</sub> Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 57, pp. 463~469.
- (5) Morris, D. G., Leboeuf, M. and Morris, M. A., 1998, "Hardness and Toughness of MoSi<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub>-SiC Composites Prepared by Reactive Sintering of Powders," *Material Science and Engineering*, A251, pp. 262~268.
- (6) Hebsur, M. G., 1999, "Development and Characterization of SiC<sub>(r)</sub>/MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4(p)</sub> Hybrid Composites," *Material Science and Engineering*, A261, pp. 24~37.
- (7) Sadananda, K., Feng, C. R., Mitra, R. and Deevi, S. C., 1999, "Creep and Fatigue Properties of High Temperature Silicides and Their Composites," *Material Science and Engineering*, A261, pp. 223~238.
- (8) Watanabe, T., Zhang, G. J., Yue, X. M. and Zeng, Y. P., 2001, "Multilayer Composites in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoSi<sub>2</sub> System," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 67, pp. 256~262.
- (9) Sun, L. and Pan, J., 2002, "Fabrication and Characterization of TiC-Particle-Reinforced MoSi<sub>2</sub> Composites," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, pp. 791~796.
- (10) Shaw, L. and Abbaschian, R., 1995, "Toughening MoSi<sub>2</sub> with Niobium Metal-Effects of Morphology of Ductile Reinforcements," *Journal of Materials Science*, Vol. 30, pp. 849~854.
- (11) Badrinarayanan, K., Mckelvey, A. L., Venkateswara, K. T. and Ritchie, R. O., 1996, "Fracture and Fatigue-Crack Growth Behavior in Ductile-Phase Toughened Molybdenum Disilicide: Effects of Niobium Wire vs Particulate Reinforcements," *Metallurgical and Materials Transactions*, 27A, pp. 3781~3792.
- (12) Pickard, S. M. and Ghosh, A. K., 1996, "Bridge Toughening Enhancement in Double-Notched MoSi<sub>2</sub>/Nb Model Composites," *Metallurgical and Materials Transactions*, 27A, pp. 909~921.
- (13) Lee, S. P., Sasaki, G. and Fukunaga, H., 1998, "Effect of Fabricating Conditions on Impact Properties of Nb/MoSi<sub>2</sub> Laminate Composites," *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol. 63, pp. 351~357.
- (14) Lee, S. P. and Yoon, H. K., 2002, "Fabrication and Fracture Properties of Nb/MoSi<sub>2</sub> Laminate Composites," *Transactions of KSME A*, Vol. 26, pp. 1047~1052.
- (15) Xiao, L. and Abbaschian, R., 1992, "Interfacial Modification in Nb/MoSi<sub>2</sub> Composites and Its Effects on Fracture Toughness," *Material Science and Engineering*, A155, pp. 135~145.
- (16) Xiao, L. and Abbaschian, R., 1992, "Role of Matrix/Reinforcement Interface in the Fracture Toughness of Brittle Materials Toughened by Ductile Reinforcement," *Metallurgical and Materials Transactions*, 23A, pp. 2863~2872.