

연소합성법에 의한 발열성 다공질 MoSi₂계 재료의 제조

송인혁[†] · 윤종열 · 김해두

한국기계연구원 재료연구부

(2003년 10월 23일 접수; 2004년 1월 14일 승인)

Fabrication of Porous MoSi₂ Material for Heating Element through Self-propagating High Temperature Synthesis Process

In-Hyuck Song,[†] Jung-Yeul Yun, and Hai-Doo Kim

Department of Materials Engineering, Korea Institute of Machinery & Materials, Deajeon 641-010, Korea

(Received October 23, 2003; Accepted January 14, 2004)

초 록

본 연구에서는 SHS 공정에 의하여 기공의 크기를 조절함으로써 전기저항 발열 특성을 가지는 다공성 MoSi₂를 제조하는 공정에 관하여 연구하였다. 결합이 억제된 다공질 재료를 제조하기 위하여 Si 함량 변화 및 예열 공정을 실시하였으며, 성형체 제조에 사용되는 Mo 분말의 크기 변화에 따른 기공 형성 거동에 대하여 연구하였다. 실험 결과 합성된 MoSi₂ 입자의 크기는 Mo 입자의 크기와는 관계없이 연소 합성시 발열되는 발열양에 의해 좌우되었으며, 기공의 크기는 Mo 입자의 크기에 따라 결정되었다. 또한 기공 경사 MoSi₂ 다공질 재료를 만들기 위하여 150~300 μm Mo 분말과 4~5 μm Mo 분말을 단계별로 5층으로 혼합하여 합성한 결과 거시적으로 순차적인 기공 크기 분포를 나타내었으며, 이를 통하여 포집 효율 등이 우수한 다공성 발열체 재료의 제조가 가능하였다.

ABSTRACT

In this study, SHS process has been employed to fabricate porous MoSi₂ material with electric-resistive heating capability through the control of pore size. The preform for SHS reaction was consisted of molybdenum powder with different sizes and silicon powder with different contained quantity. The size of the MoSi₂ particles thus formed was determined by the generated heat of combustion, not by the size of molybdenum powder. However, the pore size of MoSi₂ composite was proportional to the particle size of molybdenum powder. That is, the coarser the molybdenum powder used, the larger the formed pore size. Based on these results, the porous MoSi₂ composite could be fabricated with a desired pore size. By orienting the porous molybdenum disilicide-based material in the form of pore size gradient, porous materials used for filters with improved dirt-holding capacity can be manufactured.

Key words : SHS, MoSi₂, Heating element, Porous material

1. 서 론

MoSi₂는 융점이 높으며(2300 K), 밀도가 낮고(6.24 g/cm³), 내산화성, 내부식성 등 제반 특성이 우수하여 고온 구조 재료로 많은 연구가 되어지고 있다.¹⁻³⁾ 뿐만 아니라 MoSi₂는 우수한 전기적 특성과 표면에 형성되는 안정한 SiO₂ 피막에 의한 내산화성이 우수하여 고온 발열체로 사용되고 있다. 또한 최근 들어 다공질 재료에 대한 관심이 증대되어짐에 따라 MoSi₂ 재료의 경우에도 전기 저항식 발열기능을 가지면서 기공구조를 자유로이 조절할 수 있는 다공질 재료로서 배기가스필터, 가열촉매필터

등의 응용 부품을 위한 연구의 가능성이 제기되고 있는 시점이다.⁴⁾

이러한 MoSi₂를 제조하는 방법으로는 분말야금법,^{2,5,6)} 기계적 합금화법,^{7,8)} SHS법⁹⁻¹¹⁾ 등이 있다. 특히 연소합성(SHS : Self-propagating High temperature Synthesis)공정은 널리 알려진 바와 같이 화합물의 합성시 발생하는 발열을 이용하여 최종 화합물을 합성하는 방법이다. 이와 같은 SHS 공정은 자체적으로 발생하는 발열을 이용하므로 분말의 합성에 필요한 에너지 소모가 매우 적다. 또한 SHS 공정의 장점으로는 첫째, 고온에서 진행되는 합성반응에 의해 원료분말에 혼입되어 있는 불순물이 휘발되어 고순도의 화합물을 얻을 수 있다. 둘째, 합성반응이 0.1~20 cm/sec의 빠른 속도로 진행되어 종래의 로(furnace)를 이용한 합성방법과는 비교가 되지 않을 정도로 생산성이 높아 생산 단가를 절감할 수 있다. 셋째, 기존의 합성장

[†]Corresponding author : In-Hyuck Song
E-mail : sih1654@kmail.kimm.re.kr
Tel : +82-55-280-3534 Fax : +82-55-280-3399

치에 비해 간단한 형태의 반응로에서 합성이 가능하며, 초기 산업화에 소요되는 설비 투자비가 저렴하다. 넷째, 높은 반응온도와 빠른 냉각속도에 의해 평형상의 화합물과는 다른 비평형상 혹은 준안정상을 얻을 수 있으며, 복합재료의 즉석 (*in-situ*) 제조 공정이 가능하다.

이와 같은 SHS 공정에 의하여 제조되는 재료들의 형태는 일반적으로 30% 이상의 기공을 함유하는 다공성의 형상을 보여주고 있다. 그러나 실제적으로 지금까지 SHS 공정에 의해 제조된 재료가 지향하는 최종 형태는 분말 형태(*powder type*)와 기공이 억제된 벌크 형태(*bulk type*)로 구분하여 연구가 집중되었다. 즉 분말형의 경우 대부분 세라믹 분말들로서 탄화물, 붕화물, 질화물 등으로 쉽게 합성되지만 분쇄 공정을 통해서만 원하는 입도의 분말을 얻을 수 있다. 또한 *bulk* 형태의 경우 기존의 분말 형태의 SHS 화합물을 소결하여 복합재료를 만들거나 또는 연소합성 반응 후 반응 온도가 감소하기 전에 성형공정을 통하여 기공이 억제된 최종 재료를 만드는데 목적을 두고 있다. 그러나 이와 같이 추가적인 공정을 통하여 분말 형태나 벌크 형태로 변화시키는 것보다는 SHS 공정에 의해서 형성된 다공성 특성을 그대로 발현시키는 것이 공정의 효율성 측면에서 보다 유리할 것으로 판단된다. 그러므로 본 연구를 통하여 고유특성인 다공 특성을 적절하게 조절함으로써 최종 목적 물질로 구현하는 것이 앞으로 SHS 공정 연구의 바람직한 방향이라는 것을 제시하고자 한다.

본 연구에서는 Mo-Si 혼합분말을 이용하여 SHS 공정에 의해 다공성의 MoSi₂ 발열성 재료를 제조하고자 하였으며, 특히 예비 성형체를 제조시 Mo 분말의 크기 변화를 통하여 기공 형성 거동을 규명하고자 하였다. 또한 다공질 재료의 기공크기 경사화를 통하여 필터로서의 분진 보유 능력(*dirt holding capacity*)을 증진시키고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료분말

연소합성 반응을 위해 본 실험에서 사용된 원료분말의 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Average Particle Size and Purity of Raw Powder

| Materials | Purity (%) | Average particle size (μm) | Manufacturer |
|-------------|------------|----------------------------|-------------------------------|
| Mo (type m) | 99.9 | 4~5 | High Purity Chemicals (Japan) |
| Mo (type M) | 99.9 | 150~300 | Hana Metals Co. (Korea) |
| Si | 99 | -45 | Aldrich Chemical Co. (USA) |

2.2. 혼합, 성형 및 합성

연소합성 반응을 위한 원료 분말의 혼합은 내경 50 mm, 높이 70 mm 크기의 원통형 스테인레스 강철 용기에 원료 분말을 칭량한 후 스펙스밀(Sytech Corporation, USA)을 이용하여 10분 동안 혼합하였다. 원료 분말의 조성은 Mo과 Si 분말의 MoSi₂ 합성을 위한 화학 양론적인 조성 이외에 기계적 특성 향상을 위하여 추가적으로 5 wt%의 Si를 추가하였다. 또한 연소발열 거동의 불완전성을 방지하기 위하여 모든 실험에서 동일하게 500°C 예열을 실시하였다. 혼합된 분말은 연소합성 반응을 위하여 20 MPa의 압력으로 일축성형 하였으며, 이때 시편은 지름 25.4 mm의 원통형 형태로 성형하였다. 기공 크기의 경사도를 주기 위한 다층형 (5층) 성형체를 제조하기 위하여 150~300 μm Mo(M) 분말과 4~5 μm Mo(m) 분말을 Si 분말과 혼합하여 다단 프레스링(*multi-pressing*)을 실시하였으며, 성형 압력 등의 변수는 단층형 재료의 성형체 제조와 동일하였다. 합성 반응은 텅스텐 발열체를 열원으로 이용하여 Ar 분위기 하에서 실시함으로써 MoSi₂ 발열성 다공질 재료를 제조하였다.

2.3. 특성 평가

합성된 다공질 재료의 미세 조직은 주사 전자 현미경(SEM, JEOL, Japan)으로 관찰하였으며, X-선(Rigaku, Japan) 분석을 실시하였다. 통기도 및 기공 분포를 위한 측정은 PMI사의 Automotive Perm-Porometer(USA)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 예열 및 Si 함량 영향

일반적으로 SHS 공정에서 알려져 있는 주요 공정 변수는 실험 조성, 예열 온도, 성형체의 밀도, 분말 크기 등이 있다. 본 연구에서는 기공 형성거동을 고찰하기 위한 주요 연구 변수로서 원료분말의 크기 변화에 따른 기공 형성 거동을 규명을 위하여 Mo 분말 크기를 변화 시켰다. Mo 분말의 크기에 변화를 준 이유는 기존의 연구결과⁹⁾에 의하면, Mo 분말과 Si 분말의 혼합에 따른 MoSi₂의 합성시 반응 메카니즘이 초기에 Si 분말이 먼저 액상으로 변화되고 Mo 분말 주위를 *wetting*시킨 후 Mo 분말과 반응함으로써 MoSi₂ 형태로 합성되는 것으로 보고되고 있기 때문이다.⁹⁾

그러나 이와 같은 반응 기구는 MoSi₂ 형성 거동에 대해서만 관찰되었을 뿐 이때 형성되는 기공에 관해서는 어떠한 문헌도 발표되지 않았다. 그러므로 본 연구에서는 기존의 연구결과를 기초로 하여 용융 온도가 높은 Mo 분말의 크기를 기준으로 하여 기공의 크기가 결정될 수 있다는 가정을 할 수 있었으며, 이에 대한 규명을 실시하고자 하였다.

다공질 재료의 기공 형성 제어에 관련된 연구에 앞서 우선 구조적으로 건전한 형태의 다공질 재료를 합성하기 위하여 실험조성 및 예열 온도에 변수를 주었다. 연소합성 공정에서 예열 공정을 통하여 단일 반응 온도를 상승 시킴으로서 연소 거동의 불균일 반응을 방지시킬 수 있다. 특히 Mo와 Si 분말을 화학 양론적으로 혼합하여 상온에서 합성시킬 경우, 외부로의 열 방출이 없는 단일 상태로 가정하고 이론적으로 계산하면 이론 단일 반응온도가 1900 K로 알려져 있다.⁹⁾ 이는 일반적인 연소합성 반응에서 실험실적으로 자체적인 연소 반응을 가능하게 하는 한계 온도로 알려진¹¹⁾ 1800 K와 큰 차이가 없음을 알 수 있으며, MoSi₂의 반응이 불완전한 반응을 일으킬 수 있다. 그러므로 본 실험에서는 시편을 500°C로 예열을 실시함으로써 이론적으로 단일 반응온도를 2303 K까지 증가시킬 수 있으며, 이를 통하여 연소 거동의 불균일 반응에 의한 균열 등의 발생을 억제시킬 수 있을 것으로 판단된다. 또한 합성 반응을 위한 실험 조성에서 화학 양론적인 Mo과 Si의 비율에서 추가적으로 5 wt%의 Si 분말을 추가함으로써 최종 합성물이 MoSi₂와 여분의 5 wt% Si 형태로 형성되도록 조성을 맞추었다. 이는 반응 후 잔류 Si를 통하여 다공성재료의 기계적인 견고함을 제공하기 위함이다. 그러나 추가되는 Si 함량이 5% 이상일 경우에는 시편의 단일 반응 온도를 낮추어서 안정된 합성 반응이 일어나기 어렵기 때문에 추가되는 Si 함량을 5%로 고정하여 실험을 실시하였다.

Fig. 1은 조성 변화 효과 및 예열 효과를 고찰한 실험 결과로서 기존의 상온에서 합성반응 이외에 추가적으로 500°C의 예열을 실시하여 합성한 합성체의 외형을 비교하였으며, 또한 일반적으로 합성에 사용되는 화학 양론적인 Mo 분말과 Si 분말의 혼합뿐만 아니라 추가적으로 Si 함량을 5 wt% 추가 혼합하여 합성한 합성체의 외형을 비교한 결과이다. 실험 결과 Mo 분말의 크기와 관계없이 화학 양론적인 Mo와 Si 분말을 혼합한 상태에서 예열 공

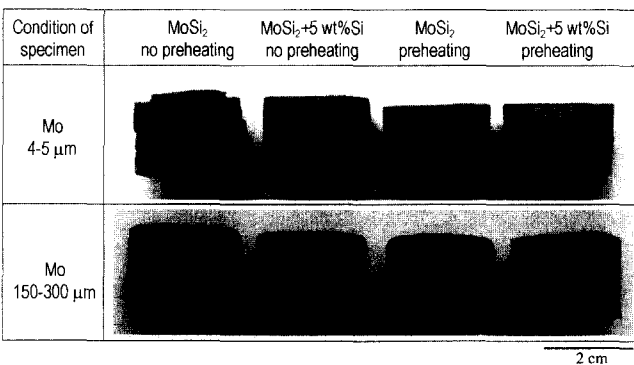


Fig. 1. The optical micrographs of synthesized porous MoSi₂ materials with variations in the composition and the preheating (Two kinds of Mo powder in the mixture of preform were used according to the change of size).

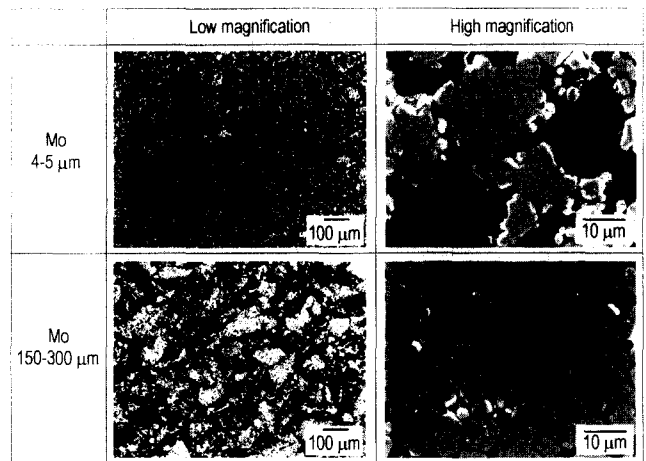


Fig. 2. Microstructure of the synthesized MoSi₂ material.

정 없이 상온에서 합성 시킨 경우에는 연소과의 진행 방향과 수직으로 많은 크랙(crack) 등의 결함이 관찰되었다. 단순히 추가적으로 5 wt%의 Si만을 증가시켜 실험을 실시한 경우에는 작은 Mo 분말을 사용한 경우에는 크랙 결함이 많이 관찰되었으나 조대한 Mo 분말을 사용한 경우에는 크랙이 거의 관찰 되지 않았다. 또한 단순히 500°C로 예열을 실시한 경우에는 Mo 분말의 크기와 관계없이 거시적인 크랙은 발생하지 않았으나, 조대한 Mo 분말을 사용하면 합성 후 시편이 쉽게 부서러지는 등 기계적인 내구성의 취약성을 나타내었다. 분말 혼합시 추가적인 Si 함량과 예열을 동시에 실시한 경우에는 Mo 입자 크기에 관계없이 크랙 등의 결함은 물론 기계적 취약성도 개선되었다. 그러므로 본 연구에서는 모든 실험 시편의 기준 변수로서 화학 양론적인 MoSi₂ 조성 이외에 5 wt%의 Si를 추가하였으며, 500°C의 예열을 실시하였다.

Fig. 2는 합성반응 후 MoSi₂ 다공질 재료의 미세구조를 나타낸 것이다. 저 배율에서 관찰한 경우 어두운 부위는 기공을 나타내며, 밝은 부위는 MoSi₂ 상이 형성된 것을 나타낸다. 저배율 사진에서 관찰할 수 있는 바와 같이 합성 전의 예비 성형체에 사용된 Mo 분말의 크기가 증가함에 따라 기공의 크기도 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 기공의 크기가 Mo 분말 입자 크기에 따라 결정된다는 것을 판단할 수 있는 기준이 될 것이다. 특히 크기가 150-300 μm인 Mo 분말을 사용한 경우 Mo 분말의 입자 크기가 합성 후 생성물의 입자크기와 거의 유사한 것을 관찰 할 수 있다. 또한 고배율에서는 저배율사진에서 관찰된 생성물의 입자들이 여러 개의 MoSi₂ 입자들이 뭉쳐진 형태라는 것을 관찰할 수 있었으며, Mo 분말의 크기와 관계없이 합성된 MoSi₂ 입자의 크기는 큰 차이를 보이지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 그러므로 Mo 입자의 크기 변화는 기공의 크기에는 영향을 주지만 MoSi₂ 입자의 크기에는 큰 영향을 미치지 못하는 것을 알 수 있

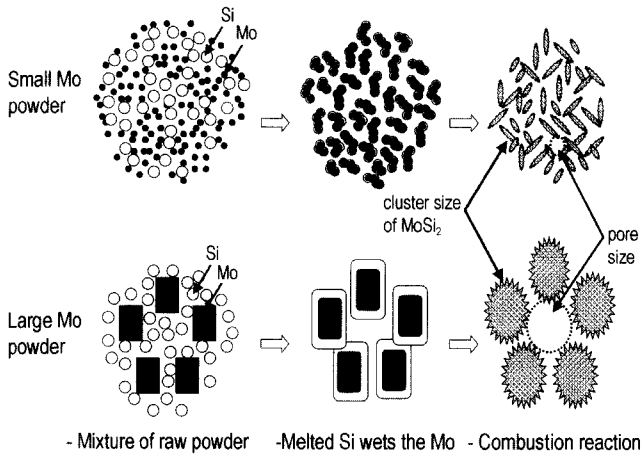


Fig. 3. Suggested pore formation mechanism of SHS process.

다. 이는 실험 변수인 Mo 분말의 입자 크기가 변화해도 시편의 조성 및 질량이 변화하지 않으므로 전체 시편에서의 Mo 분말과 Si 분말간의 합성 발열량을 일정하게 유지함으로써, 합성반응에 의해 형성된 MoSi₂ 입자가 성장하기에 동일한 열적 조건을 부여하였기 때문에 MoSi₂ 입자의 크기에 변화를 주지 못하였다.

Fig. 3은 Fig. 2의 미세조직 사진을 토대로 Mo 분말 크기 변화에 따른 MoSi₂ 합성시 기공의 형성 거동을 도식적으로 제시한 것이다. 이때 Si 분말의 크기는 Mo 분말의 크기 변화에 상관없이 동일하며, Si은 반응 초기에 먼저 액상으로 용해되어 Mo 분말 주위를 둘러싼다. 물론 Mo 분말의 크기가 작을 경우 그림에서 보는 바와 같이 각각의 Mo 분말을 둘러싸는 것이 아니라 일정한 개수의 Mo 분말이 서로 응집(agglomeration)된 응집체 주위를 Si 분말이 둘러싼다. 그리고 실제 MoSi₂ 형성을 위한 Mo와 Si 사이의 발열 반응은 액상의 Si과 Mo 분말 계면에서부터 발열 반응이 일어 날 것으로 기대된다. 그리고 이때 형성되는 MoSi₂ 입자는 진술한 바와 같이 각각의 Mo 입자를 둘러싼 Si 액상을 중심으로 각각의 연소 반응이 진행되어 하나의 MoSi₂ 입자군(cluster of MoSi₂ particles)을 형성하게 된다. 이와 같이 형성된 MoSi₂ 입자 군들의 사이 공간은 결국 기공으로 형성되며, 이는 기공의 크기가 MoSi₂ 입자군의 크기에 비례하여 증가하는 것으로 판단된다. 그러므로 Mo 입자의 크기가 증가함에 따라 MoSi₂ 입자군의 크기를 증가시킬 수 있으며, 결국 기공의 크기를 증가시키는 결과를 보여 준다.

Fig. 4는 합성 후 MoSi₂ 다공질 재료의 Mo 입자 변화에 따른 X선 분석 결과이다. Mo 입자 분말의 크기에 상관없이 화학 양론적인 MoSi₂ 피크가 검출되었으며, 추가적인 5 wt%의 Si 첨가에 의하여 미세한 잔류 Si 피크가 검출되었다. 그러나 Mo의 미 반응물피크나 Mo₅Si₃ 상과 같은 제2상은 관찰되지 않았다.

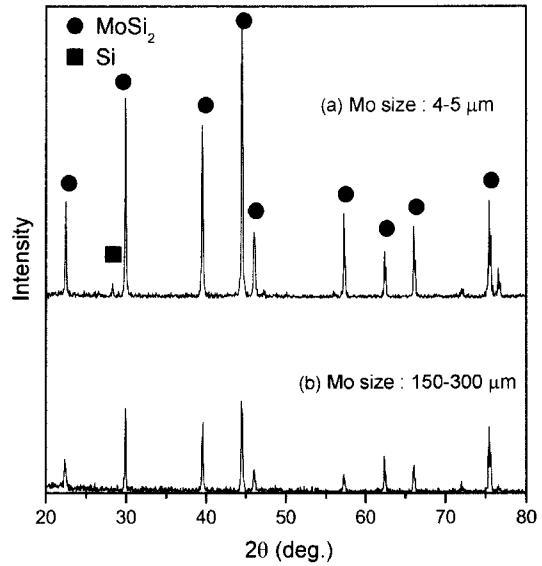


Fig. 4. XRD results of (a) Mo size: 4–5 μm and (b) Mo size: 150–300 μm.

3.2. 기공의 경사 기능 구조

본 연구에서 고찰하고 있는 MoSi₂ 다공질 재료는 기공 특성을 조절함으로써 발열(heating)과 동시에 여과(filtration) 특성을 발현시키고 극대화 시킬 수 있어야 한다. 여과특성을 증진시키는 일반적인 방법은 다른 크기의 기공을 가진 물질을 적층시키는 방법이 많이 사용되어져 왔다. 이는 이종의 기공크기를 가지는 물질을 적층시킴으로써 필터 재료로서 중요한 특성중의 하나인 분진 보유능력(dirt hold capacity)을 증진시킬 수 있기 때문이다. 본 연구에서는 이와 같은 목적을 달성하기 위하여 Mo 분말의 크기를 이용하여 기공 크기의 경사화를 실현시키고자 하였다. 그러나 앞 절에서 언급된 2가지 종류의 Mo 분말 즉 4–5 μm 크기의 Mo 분말과 150–300 μm 크기의 Mo 분말을 2단계로 적층하여 사용하는 경우 기공 크기 및 수축율의 차이로 인하여 박리 현상 등이 발생한다. 특히 수축율의 경우에는 Mo 분말의 크기가 4–5 μm 크기인 분말을 사용할 경우 합성 전후 약 5% 정도의 부피 수축이 발생하고, Mo 분말의 크기가 150–300 μm 크기인 분말을 사용하는 경우 합성 전후 약 6% 정도의 부피 팽창이 발생한다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 상기 2종의 Mo 분말을 일정 비율로 혼합하여 다층으로 제조하는 방법을 사용하였다. 따라서 본 연구에서는 5층의 기공 크기 변화를 가지는 다공질 재료를 제조하고자 하였으며, 구체적인 적층 방법은 다음과 같다. Fig. 5와 같이 성형체 제조 시 최상층 부위는 크기가 4–5 μm인 Mo 분말을 사용하였으며, 아래쪽으로는 각각 크기가 4–5 μm인 Mo 분말과 크기가 150–300 μm인 Mo 분말을 75:25, 50:50, 25:75의 무게 비율로 혼합하여 사용하였으며, 최하층 부위는 크기가 150–300 μm인 Mo 분말을 사용하였다. 물론 이때

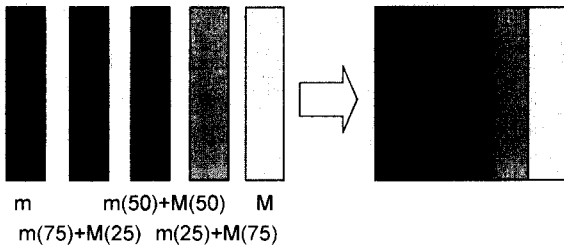


Fig. 5. The schematic representation of the preform stacking method for the 5 layered porous MoSi₂ (“m” represents the small Mo powder and “M” represents the large Mo powder.).

성형체 제조는 Mo 분말을 화학 양론적인 비율의 Si 분말 이외에 5 wt% 추가적인 Si과 같이 혼합하여 제조하였다.

Fig. 6은 5층으로 적층하여 합성한 MoSi₂ 다공질 재료의 미세구조를 나타낸 것으로서 거시적으로 순차적인 기공분포거동을 보여주고 있으며, 조대한 Mo 분말을 많이 사용할수록 조대한 기공의 분포가 나타남을 관찰할 수 있었다. 또한 각각 5개 층의 계면에서도 특정한 형태의 결합은 관찰되지 않았으며, 연속적인 기공 분포거동을 나타내고 있다.

Fig. 7은 5층 경사 다공질 재료의 통기성 특성과 평균

기공 크기를 나타낸 것이다. 본 결과는 5층 적층에 의하여 경사화된 다공질 재료와 비교하기 위하여 5개의 층을 각각의 시편으로 제조하여 비교한 결과이다. Fig. 6의 미세구조에서 예상할 수 있는 바와 같이 조대한 Mo 분말이 많이 함유됨에 따라 기공의 통기성을 나타내는 유속 (flow rate)은 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 평균 기공의 크기(mean flow pore diameter)는 조대한 Mo 분말(M)이 100%인 경우에는 기공 크기가 10.5 μm이었으며 미세한 Mo 분말(m)이 100%인 경우에는 기공의 크기가 1.0 μm로 측정되었다. 이와 같은 결과를 통하여 5층 경사 다공질 MoSi₂는 기공의 크기가 큰 부위와 작은 부위를 비교하였을 때, 각 층별 통기성과 기공 크기는 10배 이상의 경사 특성을 보여주고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 5층 경사 다공질 MoSi₂ 시편 전체를 통하여 측정된 결과 통기성과 기공 크기는 Mo 분말의 크기가 큰 경우와 작은 경우의 중간 지점에 해당한다는 것을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 이종의 기공 크기가 적층된 경우 기공 특성은 기공의 크기가 가장 작은 부위에 의해서 결정되어야 함에도 불구하고 기공 특성이 적층하지 않은 시편의 중간 값을 가지는 것에 대한 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 일반적으로 통기성 특성은 식(1)의 Darcy

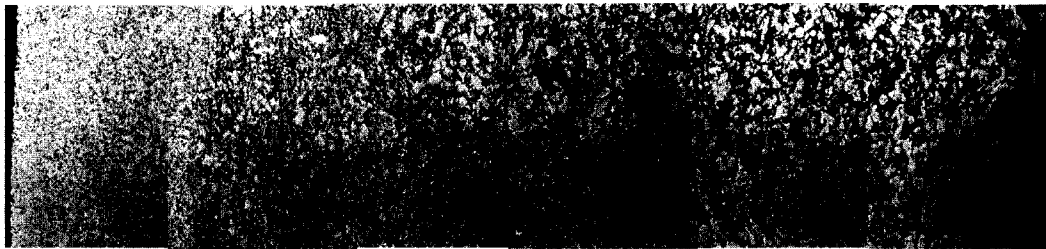


Fig. 6. Microstructure of the 5 layered porous MoSi₂.

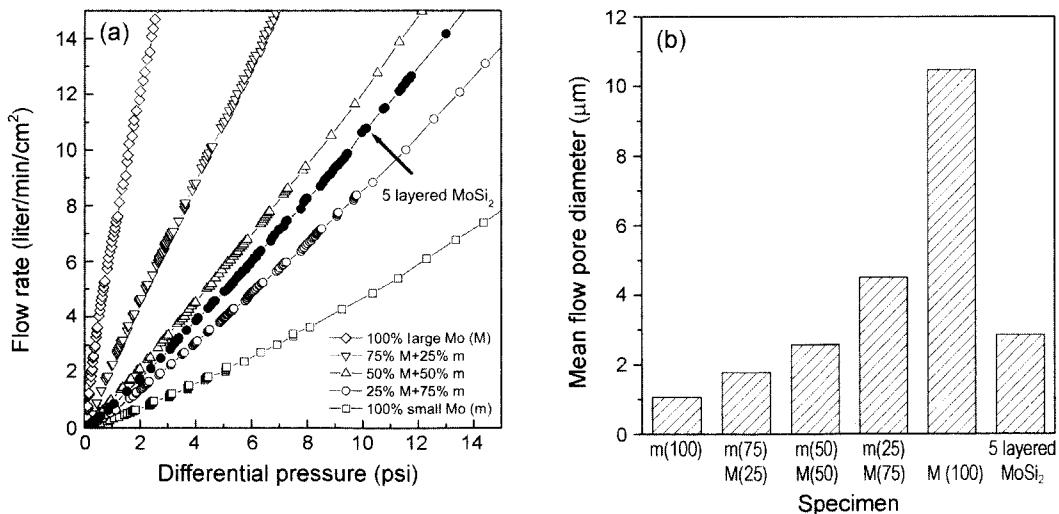


Fig. 7. The characterization of 5 layer porous MoSi₂ of (a) the result of permeability test and (b) the results of mean pore size measurement.

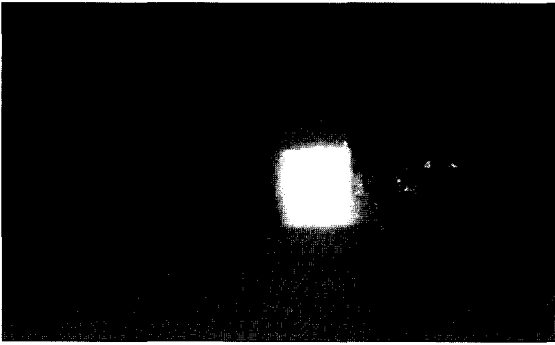


Fig. 8. The photography of heating field test in the condition of 30 A, 2.5 V (the dimension of specimen : 5 × 5 × 30).

의 법칙¹²⁾에 의하면 시편의 두께(l)에 의해서 영향을 받는다.

$$q = \frac{K \cdot dp}{\eta \cdot l} \quad (1)$$

상기의 식에서 q 는 flow rate, K 는 통기도 계수, dp 는 압력차, η 는 유체의 점성, l 은 시편의 두께이다. 즉 시편의 두께와 다공체 내부의 유속(flow rate)은 반비례의 관계를 가지고 있다. 5층 경사 다공질 재료에서 실제로 통기성을 결정하는 작은 Mo 분말을 이용하여 형성된 미세한 기공층의 두께는 전체 시편의 1/5에 불과 하기 때문에 시편 두께의 감소효과에 따라서 전체가 작은 Mo 분말을 이용하여 형성된 기공층에 비하여 통기성이 증가하게 된다.

이와 같이 연소합성법에 의하여 제조된 5층 층상의 다공질 MoSi₂ 재료는 전술한 바와 같이 발열체용 재료이므로 기공의 구조를 가질 경우 발열 조건에 따른 발열 특성평가는 필수적이다. Fig. 8은 연소합성법에 의해 제조된 5층 층상 다공질 MoSi₂ 발열체를 30A, 2.5V의 조건에서 실험한 발열 특성 평가 결과이다. 시편의 부위별 구성은 좌측에서 우측으로 갈수록 성형체 내부에 사용된 Mo 입자크기가 증가하는 순서로 제조되었다. Fig. 8의 결과에서 관찰할 수 있는 바와 같이 조대한 Mo 분말이 사용되어 조대한 기공을 형성한 부위가 우선적으로 발열하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 조대한 Mo 입자를 사용한 부위에서 조대한 기공 형성에 따른 비저항의 증가에 기인한 것으로 판단되며, 실제로 크기가 150–300 μm 인 조대한 Mo 분말을 사용한 경우와 4–5 μm 인 미세한 Mo 분말을 사용하여 단독으로 합성된 다공질체를 사용하여 전기적 비저항을 측정한 결과 각각 0.05 $\Omega \cdot \text{cm}$ 와 0.02 $\Omega \cdot \text{cm}$ 로 측정되었다. 이와 같은 연구결과를 통하여 다공성 발열 특성을 가지는 MoSi₂ 재료를 성공적으로 합성할 수 있었으며, 또한 기공의 경사도를 효율적으로 이용할 수 있도록 발열체를 디자인함으로써 원하는 위치에 저항을 증가시켜 국부적으로 원하는 부위의 가열이 가능하였다.

4. 결 론

연소합성 공정에 의한 발열성 다공질 MoSi₂ 합성에 관한 연구결과는 다음과 같다.

1. 연소합성에 의한 발열성 MoSi₂ 다공질 재료를 제조하기 위한 기준 변수로서 화학 양론적인 MoSi₂ 조성 이외에 5 wt%의 Si를 추가하였으며, 500°C의 예열을 실시함으로써 결합이 억제된 미세구조를 얻을 수 있었다.

2. 합성된 다공질체의 기공 크기는 예비 성형체에 사용된 Mo 분말의 크기가 증가함에 따라 증가하였으며, 형성된 MoSi₂ 입자군 내부의 MoSi₂ 입자의 크기에는 큰 영향을 미치지 못하였다.

3. 경사 기능성 MoSi₂ 다공질 재료를 만들기 위하여 150–300 μm Mo(M) 분말과 4–5 μm Mo(m) 분말을 단계별로 5층으로 혼합하여 합성한 결과 거시적으로 순차적인 기공 크기 분포를 나타내었으며, 양호한 발열특성을 나타내었다.

4. 5층의 MoSi₂ 경사 다공질 재료의 기공 특성을 평가한 결과 각 층별 통기성과 기공 크기는 최대 10배 이상의 차이를 나타내었으며, 5층 경사 다공질 재료의 평균 통기성 및 기공크기는 각층을 단독으로 제조한 재료에 비하여 중간 정도의 값을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 사업의 차세대 소재성형 기술개발 사업단으로부터 연구비 지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. P. La, Q. Xue, and W. Liu, "Study of Wear Resistant MoSi₂/SiC Composites Fabricated by Self-propagating High Temperature Synthesis Casting," *Intermetallics*, **11** [6] 541-50 (2003).
2. Z. Yuping, C. N. Xu, and T. Watanabe, "The Effects of Carbon addition on the Mechanical Properties of MoSi₂-TiC Composites," *Ceram. Int.*, **28** [4] 387-92 (2002).
3. C. Gras, D. Vrel, E. Gaffet, and F. Bernard, "Mechanical Activation Effect on the Self-sustaining Combustion Reaction in the MoSi System," *J. of Alloys and Compounds*, **314** [1-2] 240-50 (2001).
4. M. A. Alvin, "Impact of Char and Ash Fines on Porous Ceramic Filter Life," *Fuel Processing Technology*, **56** [1-2] 143-68 (1998).
5. L. Sun and J. Pan, "Fabrication and Characterization of TiC-Particle-reinforced MoSi₂ Composites," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22** [5] 791-96 (2002).
6. T. Dasgupta, A. K. Bhattacharya, and A. M. Umarji, "Synthesis and Structure of Aluminum Substituted MoSi₂," *Solid State Communications*, **126** [10] 573-78 (2003).

7. H. Zhang and X. Liu, "Analysis of Milling Energy in Synthesis and Formation Mechanisms of Molybdenum Disilicide by Mechanical Alloying," *Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater.*, **19** [3] 203-08 (2001).
8. B. K. Yen, T. Aizawa, and J. Kihara, "Synthesis and Formation Mechanisms of Molybdenum Silicides by Mechanical Alloying," *Mater. Sci. Eng. A*, **220** [1-2] 8-14 (1996).
9. S. W. Jo, G. W. Lee, J. T. Moon, and Y. S. Kim, "On the Formation of MoSi₂ by Self-propagating High-temperature Synthesis," *Acta Mater.*, **44** [11] 4317-26 (1996).
10. A. L. Dumont, J. P. Bonnet, T. Chartier, and J. M. F. Ferreira, "MoSi₂/Al₂O₃ FGM : Elaboration by Tape Casting and SHS," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21** [13] 2353-60 (2001).
11. J. J. Moore and H. J. Feng, "Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I. Reaction Parameters," *Prog. Mater. Sci.*, **39** 243-73 (1995).
12. D. Muscat and R. A. L. Drew, "Modeling the Infiltration Kinetics of Molten Aluminum into Porous Titanium Carbide," *Metall. & Mater. Trans.*, **25A** 2357 (1994).