Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 13, No. 6, 2006

In-Process합성에 의한 고기능 금속간화합물의 복합성형

한정현 · 박성갑 · 박용호*
부산대학교 재료공학부

Complex Forming of the High-Functional Intermetallic Compound by the In Process Synthesis

Jung-Hyun Han, Seong-Kab Park and Yong-Ho Park*
School of Material Science and Engineering, Pusan National University, 30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea
(Received October 27, 2006; Accepted November 24, 2006)

Abstract $MoSi_2$ alloys with Al, B or Nb were prepared by an advanced consolidation process that combined mechanical alloying with pulse discharge sintering (complex forming) to improve the mechanical properties. Their microstructure and mechanical properties were investigated. The $MoSi_2$ alloys fabricated by complex forming method showed very fine microstructure when compared with the sample sintered from commercial $MoSi_2$ powders. Alloys made from powders milled in Ar gas had fewer silica or alumina phases as compared to their counterparts sintered from powders milled in air. In densification of the sintered body, addition of B was more effective than Al or Nb. Both Vickers hardness and tensile test indicated that the alloy fabricated by the complex forming method showed better properties than the sample sintered from commercial $MoSi_2$ powders. The Al added alloy sintered from the powders milled in air had the superior mechanical properties due to the suppression of SiO_2 and formation of fine Al_2O_3 particles.

Keywords : $MoSi_2$ alloys, Complex forming method, Microstructure, Mechanical property

1. 서 론

최근 지구환경과 자원절약에 대한 관심이 전세계적으로 고조됨에 따라, 항공기 엔진과 발전용 가스터빈 재료로 대표되는 고온구조재료의 고출력, 고효율화에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히 기존에 적용되고 있는 고중량의 초내열합금인 Ni기 내열합금은 제조공정이 복잡하고, 내열특성이 한계에 도달하여 새로운 초내열합금의 개발에 대한 연구가 절실히 필요하다. 고기능성 재료인 $MoSi_2$화합물은 Ni기 초내열합금에 비해 고융점(2,027°C) 소재로서, 고온강도가 양호할 뿐만 아니라 밀도(6.24g/cm^3)가 낮고 뛰어난 내산화성을 발현하기 때문에 Ni기 초내열합금을 대체하는 차세대 고온구조재료로서 활발한 연구가 진행되고 있다[1]. 그러나, 실온에서의 낮은 연전성과 1,200°C 이상에서 고온강도 저하 등의 문제점을 가지고 있기 때문에 기지소재(metallic silicide)인 $MoSi_2$와 제 2상인 고융점 금속, 탄소[2-7], 세라믹입자 및 whisker, fiber[8-11] 등을 첨가하여 복합화함으로써 물성향상에 관련된 연구가 시도되고 있다. 그러나 규화물의 제조는 합성, 고화 및 성형공정이 동시에 요구될 뿐만 아니라 제조온도 또한 고온이 요구되므로 공정개선이 필요하다. 한편 인성향상을 위해 제 2상인 고융점 금속을 복합화할 경우 기지소재와의 계면반응 생성물로 인해 인성요소의 기능손실이 문제점으로 제기되고 있다.

따라서 본 연구에서는 기존의 합성고화성형공정에서의 문제점을 극복하기 위하여 합성 및 성형과 강

*Corresponding Author : [Tel : +82-51-510-2339; E-mail : yhpark@pusan.ac.kr]

인화를 동시에 만족하는 공정을 개발하고자 하였다. 이를 위해 보편적으로 적용되고 있는 기계적합금화(mechanical alloying: MA)를 이용하여 고체내부에 에너지를 축적시킴으로써 metallic silicide의 합성온도를 저하시키고 고화소결성형을 동시에 가능하게 하는 복합성형공정(complex forming process)의 공정조건을 명확하게 하고자 한다.

2. 실험 방법

원료분말은 Mo(순도: 99.9%, 입경: 3 μm 이하), Si(순도: 99%, 입경: 74 μm 이하), Al(순도: 99.9%, 입경: 10 μm 이하), B(순도: 99%, 입경: 48 μm 이하) 및 Nb(순도: 99.9%, 입경: 48 μm 이하)분말을 사용하였다. 각각의 원료분말은 $MoSi_2$-3~10 at.%X (X=Al, B, Nb)조성으로 혼합하여 Ar 가스분위기의 glove box와 대기 중에서 밀링용기에 충진하여 밀폐한 후 진동볼밀(진동주파수: 25 Hz, 진폭: 2.5~3.0 mm)을 사용하여 기계적합금화를 실시하였다. 밀링용 볼은 효율적으로 $MoSi_2$ 전구체를 합성할 수 있는 25.4 mm의 베어링용 강구(SUJ-2)를 사용하였다. 밀링한 분말은 밀 용기 내벽과 볼 표면에 부착하여 회수할 수 없는 것을 제외하고 전량 회수하였다. 회수한 분말은 흑연주형(graphite mold)에 충진하여 예비성형한 후 압력 55 MPa, 온도 1400°C에서 펄스통전가압소결(Pulse Discharge Sintering: PDS)을 실시하였다. 밀링분말과 소결체는 SEM에 의한 조직관찰, XRD에 의한 상 동정 및 EDS 분석을 하였다. 소결

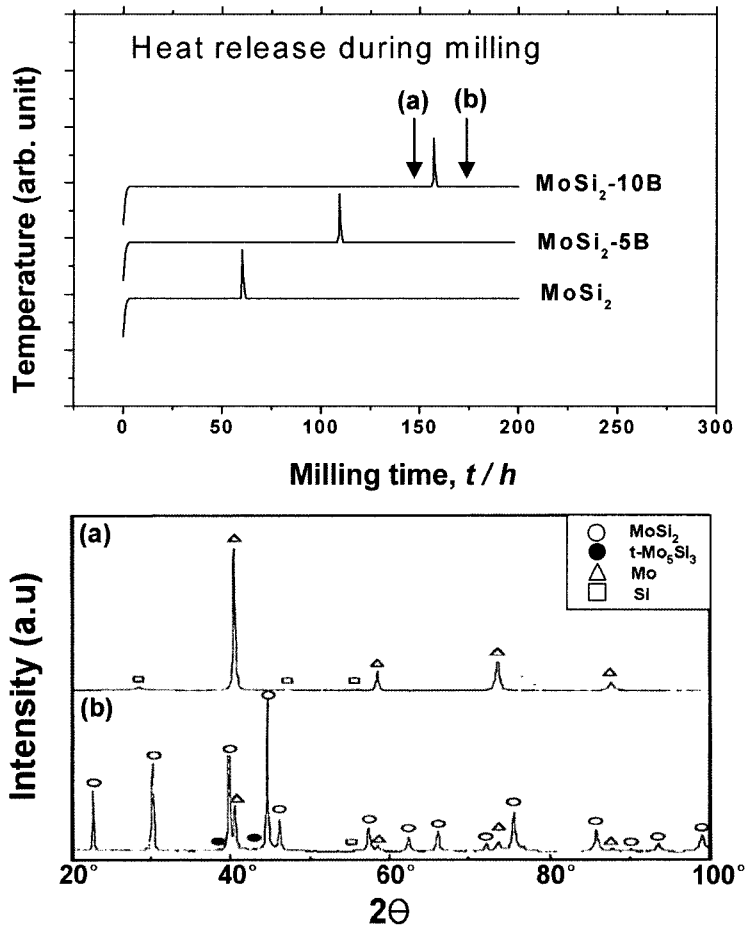

Fig. 1. Heat release during milling for $MoSi_2$ and $MoSi_2$-5B and $MoSi_2$-10B alloys and X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed powders. (a) before the exothermic reaction (b) after the exothermic reaction.

체에서 인장시험편을 채취하여 Instron사의 인장시험기를 이용하여 cross head 이동속도 0.05 mm/mim, 실온과 1000°C에서 인장시험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Mo-Si 및 Mo-Si-B 혼합분말을 기계적 합금화하였을 때 밀링용기의 온도변화와 발열 전후의 분말을 XRD를 통해 상동정한 결과를 나타내고 있다. 그림에서 확인할 수 있는 바와 같이 용기의 온도는 밀링 초기(1-2h)에 상승한 후 포화하며 지속적으로 밀링을 실시하였을 때 60시간 후 급격한 발열피크가 관찰되며, 제2상(B)의 첨가량이 증가할수록 피크 발생이 늦어지는 경향을 나타내었다. 발열 전후의 분말의 XRD 분석결과에서 확인할 수 있는 바와 같이 발열 전 분말은 원료분말과 동일하며, 발열 후 분말은 원료분말의 피크가 대부분 소멸하고 $MoSi_2$ 금속간 화합물 피크가 관찰되었다. 밀링 중의 급격한 발열은 in-situ에서 연소합성반응(Self Propagating High Temperature Synthesis: SHS)의 발생에 의한 것으로 추정되며 반응결과 안정한 $MoSi_2$화합물이 형성된 것으로 생각된다.

그림 2는 소결온도에 따른 $MoSi_2$의 밀도변화를 나타낸 것으로서, 소결체의 밀도는 소결온도의 상승에 따라서 증가하고 1300°C에서 포화하는 경향을 나타내었으며, 포화한 상대밀도는 $MoSi_2$이론밀도의 97.5%에 도달하였다. 소결체의 상대밀도가 이론밀도에 도달하지 않는 이유는 내부의 폐기공의 형성과 밀링 및 소결과정에서 산소가 Si와 반응하여 SiO_2를 형성하였기 때문으로 생각된다(그림 3).

그림 3은 소결체에서 상의 형성과 산소의 혼입에 의한 기지의 Si농도변화를 규명하기 위하여 4개 조성의 분말을 대기 및 Ar 가스분위기에서 밀링을 실시하여 소결한 재료의 조직과 성분분석을 상세하게 나타내고 있다. EDS 분석결과 소결체는 $MoSi_2$기지(그림 3: SEM사진의 회색부분), SiO_2상(검은색 부분) 및 Mo_5Si_3(백색부분) 등 3종류의 상으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. Ar 가스분위기에서 밀링한 (e)~(h)와 비교하여 대기 중에서 밀링한 (a)~(d)가 다량의 SiO_2상과 Mo_5Si_3상이 형성된 것을 알 수 있다. 대기 중에서 밀링한 시료의 Mo-rich한 Mo_5Si_3상의 형성은 밀링과정에서 산소와 Si가 반응하여 SiO_2상을 형성함으로써 Si의 손실이 그 원인으로 생각되며 Si의 손실은 Mo-Si의 평형상태를 $MoSi_2$-Mo_5Si_3의 2상 영역으로 이동하는 것으로 추정할 수 있다. 그러나, 그림 4에 표시한 XRD 회절패턴에서는 SiO_2상의 명확한 피크가 관찰되지 않았다. 이것은 밀링과정에서 생성된 SiO_2는 결정상이 아니고 많은 결함을 함유한

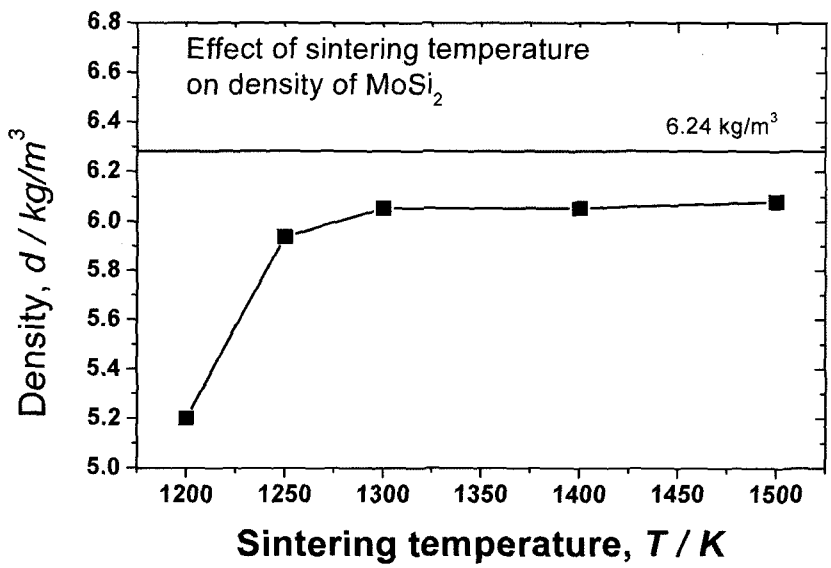

Fig. 2. Effect of sintering temperature on the density of $MoSi_2$ made from powders milled in Air.

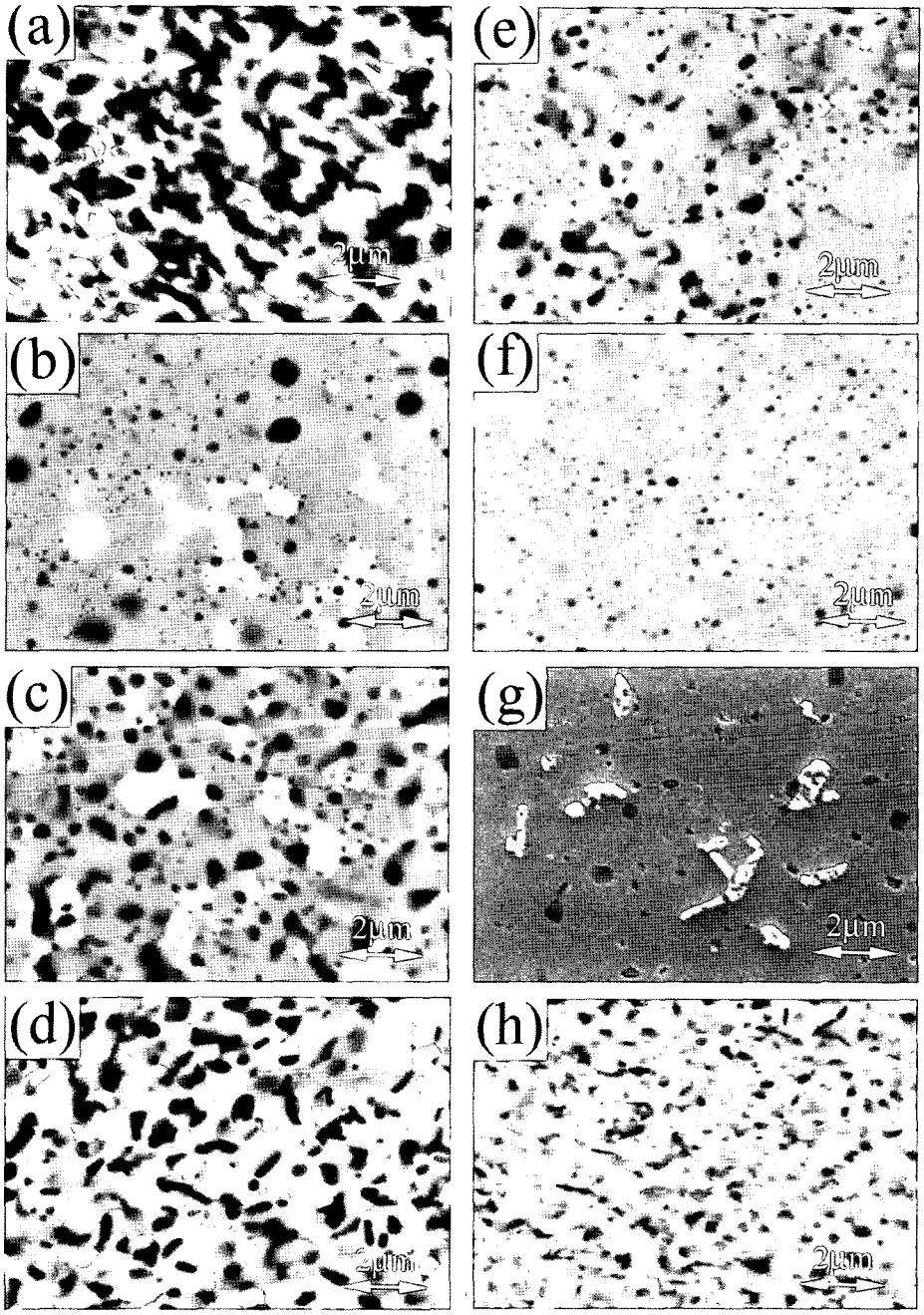

Fig. 3. SEM images of $MoSi_2$ and $MoSi_2$-X (X=Al, B, Nb) alloys fabricated by MA-PDS process (a) $MoSi_2$, (b) $MoSi_2$-3at.%Al, (c) $MoSi_2$-5at.%B and (d) $MoSi_2$-5at.%Nb were milled in air; (e) $MoSi_2$, (f) $MoSi_2$-3at.%Al, (g) $MoSi_2$-5at.%B and (h) $MoSi_2$-5at.%Nb were milled in argon.

준안정 또는 비정질상으로 생각되어진다.

Al을 3at.% 첨가한 경우(그림 3.(b))에 나타나는 SEM사진의 검은색 부분을 EDS로서 분석한 결과, Si의 농도가 아주 낮고 Al과 산소가 고농도로 검출되어 이 부분은 Al_2O_3로 판단된다. 즉, $MoSi_2$기지에 Al_2O_3상이 형성되어 있으며 Al의 첨가에 의하여

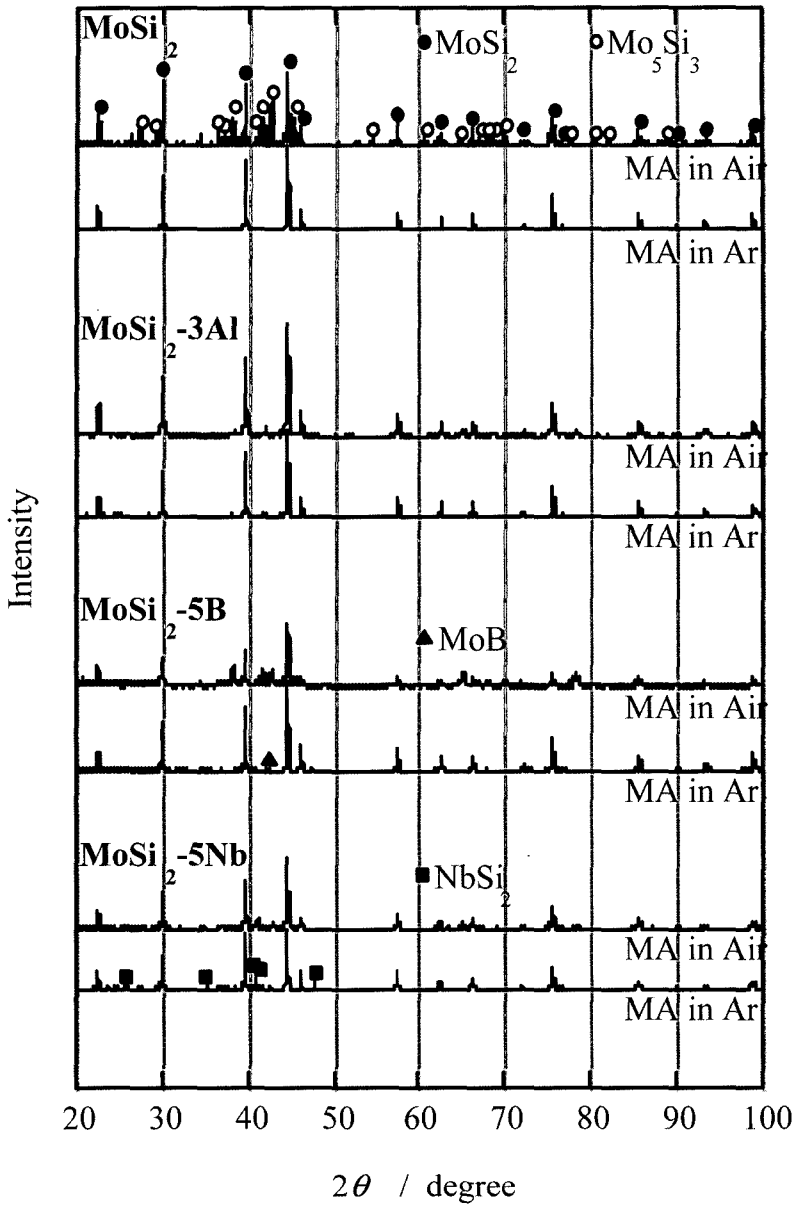

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $MoSi_2$ and $MoSi_2$-X (X=Al, B or Nb) alloys fabricated by MA-PDS process

SiO_2상의 형성이 억제된 것으로 생각된다. 이 반응은 Silva와 Kaufman[12]에 의하여 보고되었고, 다음과 같은 반응으로 나타낼 수 있다.

$$4Al(\alpha_{Al}) + 3SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Si(\alpha_{Si} \text{ in } MoSi_2 \text{ or Mo-Si-Al})$$

α_{Al} 및 α_{Si}는 $MoSi_2$ 또는 Mo-Si-Al합금에서의 Al과 Si의 활동도이다. Silva와 Kaufman은 Mo-Si-Al의 3원계 상태도에서 $MoSi_2$-3at.%Al의 경우 $C11_b$ + C40 +Si상이 형성된다고 보고되었다. 그러나, 그림 3, 4의 SEM-EDS분석 및 XRD회절패턴의 결과는 C40과 Si는 관찰되지 않고 $C11_b(MoSi_2)$상만이 관찰되었다. 이것은 첨가한 Al이 $MoSi_2$기지에 고용되지 않고 SiO_2의 산소와 반응하여 Al_2O_3로 변화한 것에

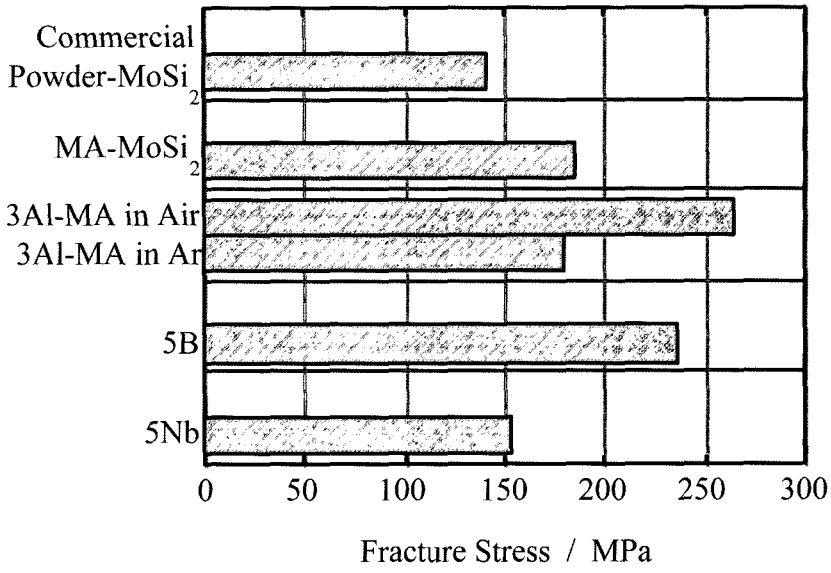

Fig. 5. Fracture stress of MoSi2 sintered from a commercial powder, $MoSi_2$ and $MoSi_2$-X (X=Al, B, Nb) alloys fabricated by MA-PDS process.

기인한다고 생각된다. 이러한 것은 SEM사진에서 나타낸 것과 같이 대기 및 Ar 분위기에서 형성된 Al_2O_3의 양과 사이즈에서도 추측이 가능하다. 또한, 대기 중에서 밀링한 소결체의 Mo_5Si_3상은 $MoSi_2$상에 비하여 아주 소량 형성된 것을 알 수 있다. 이 결과에서 첨가한 Al은 대기 중에서 밀링할 때 Si의 손실

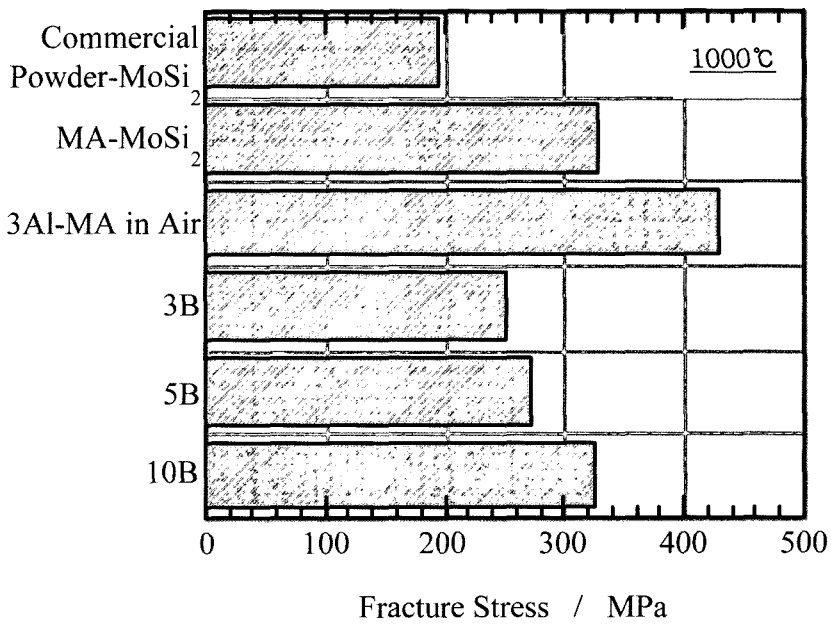

Fig. 6. Fracture stress values at 1273 K of $MoSi_2$ sintered from a commercial powder, $MoSi_2$ and $MoSi_2$-X (X=Al, B) alloys fabricated by MA-PDS process.

을 억제하는 효과가 있는 것으로 생각된다.

5at.%B을 첨가한 경우(그림 3.(c), (g)) Ar 분위기와 대기중에서 밀링한 분말의 소결체는 조직이 상이하며, Ar 분위기에서 밀링한 것이 대기중에서 밀링한 것에 비교하여 소량의 SiO_2가 형성되었고, 대기중에서는 Mo_5Si_3상이, Ar 분위기에서 밀링한 것은 MoB상이 각각 형성되었다. Nb를 5at.% 첨가한 경우(그림 3.(d), (h)), 대기 중에 비하여 Ar 분위기에서 밀링한 소결체의 조직이 미세하였다. 밀링 분위기의 상이에 의한 형성상과 조직에 미치는 영향에 대한 기구의 해명은 앞으로의 과제로 생각되어진다.

시판 $MoSi_2$분말의 소결체와 본 연구에서 제조한 $MoSi_2$ 및 $MoSi_2$-3~5at.%X(X=Al, B, Nb) 소결체의 실온에서의 인장시험결과에서 시판분말의 소결체에 비하여 본 연구에서 제조한 소결체가 높은 인장강도를 나타내었다. 그 중에서 3at.%Al을 첨가하여 대기중에서 밀링한 분말 소결체의 강도가 가장 높은 값을 나타내었다. 이것은 밀링 및 소결과정에서 다량 생성된 Al_2O_3가 기지에 미세하게 분산하여 분산강화효과 및 $MoSi_2$ 기지의 결정립 성장 억제효과에 기인하는 것으로 생각된다(그림 5).

동일 조성의 소결체를 1000°C에서 인장시험을 하였을 때 본 연구에서 제조한 $MoSi_2$ 소결체가 시판 $MoSi_2$분말의 소결체에 비하여 높은 값을 나타내며(그림 6), 1000°C에서는 입계에 형성된 SiO_2에 의한 강도의 저하는 크지 않은 것을 알 수 있다. 3at.%Al을 첨가하여 대기 중에서 밀링을 실시한 분말의 소결체가 가장 높은 강도값을 나타내며 이것은 SiO_2 형성의 억제와 Al_2O_3의 양적 증가에 의한 분산강화효과에 의한 것으로 생각된다.

5. 결 론

원료분말을 볼 밀링하면 볼의 충격작용에 의하여 in-situ공정으로 합금화가 가능하며 합금전구체를 잘 이용하면 소결온도의 저하 및 반응제어의 가능성을 시사하고 있다. 산소와 친화력이 높은 원소의 첨가는 SiO_2상 형성의 억제에 효과적이며 Al을 첨가하면 Al_2O_3상의 미세분산에 의한 실온 및 고온(1000°C)강도의 개선에 효과적인 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 학술진흥재단에서 지원한 신진교수 연구지원 사업으로 수행한 과제입니다.

참고문헌

1. A. K. Vasudevan and J. J. Petrovic: Mater. Sci. Eng. A, **155** (1992) 1.
2. T. C. Lu, A. G. Evans, R. J. Hecht and R. Mehrabian: Acta. Metall., **39** (1991) 1853.
3. S. Maloy, A. H. Heuer, J. Lewandowski and J. J. Petrovic: J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991) 2704.
4. L. Xiao and R. Abbaschian: Metall. Trans. A, **23** (1992) 2863.
5. R. G. Castro, R. W. Smith, A. D. Rollete and P. W. Stanek: Mater. Sci. Eng. A, **155** (1992) 101.
6. L. Xiao and R. Abbaschian: Mater. Sci. Eng. A, **155** (1992) 135.
7. L. Shaw and R. Abbaschian: J. Am. Ceram. Soc., **76** (1993) 2305.
8. J. J. Petrovic and R. E. Honell: J. Mater. Sci., **25** (1990) 4453.
9. R. M. Aikin, jr: Mater. Sci. Eng. A, **155** (1992) 121.
10. R. Gibala, A. K. Ghosh, D. C. VanAken, D. J. Srolovitz, A. Basu, H. Chang, D. P. Mason and W. Yang: Mater. Sci. Eng. A, **155** (1992) 147.
11. J. J. Petrovix, A. K. Bhattacharya, R. K. Wade and K. J. Meclellan: Mater. Sci. Eng. A, **155** (1992) 259.
12. A. C. Silva and M. J. Kaufmann: Mater. Sci. Eng., **195A** (1995) 75.