

MoSi₂ 복합재료의 제조 및 기계적 특성

박이현* · 이상필** · 이성은*** · 진준옥* · 김사옹* · 이진경** · 윤한기**

*동의대학교 대학원 기계공학과

**동의대학교 기계 · 정보산업공학부 기계공학과

***동의대학교 산업기술대학원 기계공학과

Fabrication and Mechanical Properties of MoSi₂ Based Composites

YI-HYUN PARK*, SANG-PILL LEE**, SUNG-EUN LEE*, JOON-OK JIN*, SA-WOONG KIM*

JIN-KYUNG LEE** AND HAN-KI YOON**

*Department of Mechanical Engineering, Graduate school of Dong-Eui University, Busan, Korea

**Division of Mechanical · Information and Industrial Engineering, Dong-eui University, Busan, Korea

***Department of Mechanical Engineering, Graduate school of Industrial Technology, Dong-Eui University, Busan, Korea

KEY WORDS: MoSi₂ 몰리브덴 실리사이드, Additive materials 첨가물, Hot pressing 고온 프레스법, Microstructure 미세조직, Mechanical property 기계적 성질

ABSTRACT: This study dealt with the characterization of MoSi₂ based composites containing three types of additive materials such as SiC, NbSi₂ and ZrO₂ particles have been investigated, based on the detailed examination of their microstructures and fracture surfaces. The effects of reinforcing materials on the high temperature strength of MoSi₂ based composites have been also examined. MoSi₂ based composites were fabricated by the hot press process under the vacuum atmosphere. The volume fraction of reinforcing materials in the composite system was fixed as 20 %. The microstructures and the mechanical properties of MoSi₂ based composites were investigated by means of SEM, EDS, XRD and three point bending test.

1. 서 론

구조용 금속간 화합물은 우주항공기술의 급속한 발달과 함께 산업적 · 군사적 적용에 대한 새로운 접근방안으로 연구되고 있다. 몰리브덴 실리사이드(MoSi₂)는 발전시설, 가스터빈 및 제트 엔진에 있어서 고온 열교환기, 여과기, 터빈 블레이드, 베인, 컴버스터(Combustor), 노즐 등과 같은 구조용 부품의 적용에 유망한 금속간 화합물로 인식되고 있다(E. L. Courtright, 1999, J. J. Petrovic and A. K. Vasudenvan, 1999). MoSi₂는 1700 °C 부근의 높은 온도에서도 뛰어난 산화저항성, 우수한 기계적 특성 그리고 기존의 니켈 초합금보다 낮은 밀도를 가진다. 특히, SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, TiB₂, TiC와 같은 많은 종류의 세라믹 강화재들과의 열역학적 호환성 때문에 미세구조과 기계적 특성의 개선에 있어서 대단한 잠재력을 가지고 있다(Vasudevan and Petrovici, 1992). 그러나 MoSi₂를 실용화하기 위해서는 상온 취성, 페스트(Pest) 산화거동, 온도 상승에 따른 항복강도와 크리프 저항성의 감소 등의 결점들이 보완되어야 한다. 이러한 MoSi₂의 손상임계 특성의 개선에 대한 노력은 연성 또는 취성 강화재를 결합하는

복합공정을 통해 수행되고 있다(이상필 등, 1999, Lee and Fukunaga, 2000, Badrinarayanan, Mckelvey, Venkateswara and Ritchie, 1996). 많은 연구에서 Nb, Ta와 같은 연성 강화재를 사용한 MoSi₂는 다른 세라믹 강화재를 사용한 것 보다 파괴인성이 더 높다고 보고하고 있다. 그러나 연성 강화재를 첨가한 MoSi₂복합재료에서는 제조공정에서 견고한 금속간 화합물 계열의 계면 화합물이 과도하게 생성되고 성장하므로 계면반응의 억제가 중요한 과제로 거론되고 있다. 반면에 세라믹 강화재는 표면에서의 분산강화와 화학적 안정성 때문에 MoSi₂ 복합재료의 고온강도를 향상시키는데 상당한 효과가 있다(Hebsur, 1999, Sun and Pan, 2002, Shaw and Abbaschian, 1995). 특히, MoSi₂ 복합재료의 고온 적용성을 검토하기 위해서는 실제 적용온도에서의 기계적 성질에 대한 데이터의 확보는 중요하다. 또한, 복합화 공정에서 발생하는 기공은 재료의 기계적 성질과 고온 산화 특성에 영향을 미치기 때문에 MoSi₂복합재료의 고밀도화를 조성하는 것이 반드시 필요하다(Castro, Smith, Rollett and Stanek, 1992, Morris, Leboeuf and Morris, 1998).

본 연구에서는 상온과 고온에서 SiC, NbSi₂, ZrO₂와 같은 첨가재가 MoSi₂ 복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향과 미세구조와 소결 밀도를 함께 연구하였다. 또한, MoSi₂ 복합재료의 파괴기구를 설명하기 위해 파단면을 관찰하였다.

제1저자 박이현 연락처: 부산시 진구 가야동 산24번지

052-890-2109 02gm086@dongeui.ac.kr

2. 실험방법

MoSi_2 복합재료를 제조하기 위해서 $\text{MoSi}_2\text{-NbSi}_2$, $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$, $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2$ 와 같은 세 종류의 혼합분말이 사용되었다. 기지재로는 평균 입자 크기가 $2.8 \mu\text{m}$ 인 상용 MoSi_2 분말을 사용하였다. Table 1은 기지재로 사용한 MoSi_2 분말의 화학 조성을 나타내고 있다. 본 실험에 사용된 강화재로는 평균입경이 $3 \mu\text{m}$ 인 SiC , 평균입경 $3.5 \mu\text{m}$ 의 NbSi_2 그리고 Y_2O_3 가 5.14 wt\% 첨가된 $0.1 \mu\text{m}$ 의 평균입경을 가지는 ZrO_2 를 사용하였다. 실험에 사용한 각 분말 소재의 특성은 Table 2에 나타내었다. MoSi_2 에 분산된 각 강화 재의 양은 20 vol\% 로 일정하게 하였다. 분말은 지르코늄으로 된 직경 10 mm 의 볼과 용기로 된 ball milling 장비를 이용하여 150 rpm 으로 3.6 ks 동안 혼합하였다. MoSi_2 복합재료는 진공 고온프레스법을 이용하여 3.6 ks 동안 1350°C 의 온도, 30 MPa 의 압력에서 제조하였다. 소결과정 동안 진동도는 $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ 로 유지하였다. MoSi_2 단일체(monolithic) 또한 동일한 핫프레스 공정으로 제조되었다. 제작된 소결 복합재료의 치수는 $40 \times 40 \times 3 \text{ mm}^3$ 이다.

MoSi_2 단일체와 복합재료의 미세구조 특성은 EDS 분석 장치가 달린 주사전자현미경(SEM)과 WD / ED Combined Micro-analyzer (JEOL JXA-8900RL)를 이용하여 조사하였다. 또한, MoSi_2 와 $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2$ 내의 상을 확인하기 위해서 X-ray 회절 분석을 실시하였다. MoSi_2 단일체와 복합재료의 기계적 성질을 평가하기 위해서 3점 굽힘 시험을 이용하였다. 시험편은 다이아몬드 절단기를 이용하여 판재형상의 소결재료로부터 절단하고 알루미나 분말을 이용해 연마하여 $4 \times 2 \times 25 \text{ mm}^3$ 의 치수로 가공하였다. 굽힘 시험에 사용된 지지대의 스판(span) 길이와 크로스헤드 스피드는 각각 18 mm 와 0.1 mm/min 이다. 모든 재료는 상온과 아르곤 분위기에서 800°C 와 1200°C 에서 실험이 실시되었다. 시험편 주위의 온도를 균일하게 분포시키기 위해 각 실험 온도에서 3.6 ks 동안 유지를 한 후 실험을 실시하였다.

Table 1 Chemical composition of MoSi_2 powder (mass %)

Mo	Si	C	O	Fe
63.67	35.80	0.05	0.42	0.06

Table 2 Properties of commercial powders used in the experiment

Raw materials	Size (μm)	Density (g/cm^3)	Purity (mass %)
Base powder MoSi_2	2.8	6.23	99.4
Additive particle	SiC	3.0	99.9
	NbSi_2	3.5	99.4
	ZrO_2	0.1	94.8

3. 결과 및 고찰

3.1 밀도와 미세구조

Fig. 1은 SiC , NbSi_2 , ZrO_2 의 첨가가 MoSi_2 단일체의 소결밀도에 미치는 영향을 나타내고 있다. 각 소결재료의 상대밀도는 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정한 실험 밀도와 복합법칙을 이용하여 계산된 이론밀도의 비로서 표현되었다. MoSi_2 , $\text{NbSi}_2/\text{MoSi}_2$, SiC/MoSi_2 , $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 의 소결밀도는 각각 $5.50 \text{ g}/\text{cm}^3$, $5.19 \text{ g}/\text{cm}^3$, $4.93 \text{ g}/\text{cm}^3$, $5.96 \text{ g}/\text{cm}^3$ 으로 측정되었다. 또한, MoSi_2 , $\text{NbSi}_2/\text{MoSi}_2$, SiC/MoSi_2 , $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 의 상대밀도는 각각 87% , 84% , 87% , 95% 로 나타났다. MoSi_2 단일체의 경우, 비교적 큰 입자 크기를 가지는 MoSi_2 원료를 사용을 했기 때문에 상대밀도가 낮게 나타나고 있다. 그러나 MoSi_2 입자 크기와 비슷한 크기를 가지는 SiC 와 NbSi_2 를 첨가한 것과 나노 사이즈를 가지는 ZrO_2 를 첨가한 것을 비교 해 보면 ZrO_2 를 첨가한 것이 MoSi_2 재료의 상대밀도를 현저하게 증가시키는 것을 알 수 있다. 이것은 나노 사이즈의 ZrO_2 입자들이 소결과정에서 MoSi_2 단일체에 존재하는 큰 기공과 구멍을 채워주기 때문일 것으로 생각된다. 따라서 ZrO_2 입자가 MoSi_2 복합재료의 소결밀도를 향상시키는데 아주 효과적으로 사용될 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 고온 프레스법으로 제조된 MoSi_2 , SiC/MoSi_2 , $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 재료의 미세조직을 나타낸다. 또한, $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 복합재료에서 나타나는 반응생성물은 WDS(Wave dispersive spectrometer) 분석을 통해서 조사되었다. MoSi_2 단일체와 SiC/MoSi_2 복합재료에서는 많은 양의 기공이 생성되었다. $\text{NbSi}_2/\text{MoSi}_2$ 복합재료 또한 MoSi_2 단일체와 비슷한 미세구조를 보였다. 그러나 ZrO_2 입자를 첨가한 MoSi_2 는 복합재료의 기지영역에 약간의 기공은 존재하지만 비교적 치밀한 조직을 나타내었다. WDS 분석 결과로부터 $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 복합재료에 ZrSiO_4 와 같은 반응생성물이 형성된다는 것을 알 수 있었다. ZrSiO_4 상은 XRD 분석을 통해서 명확하게 확인되었다.

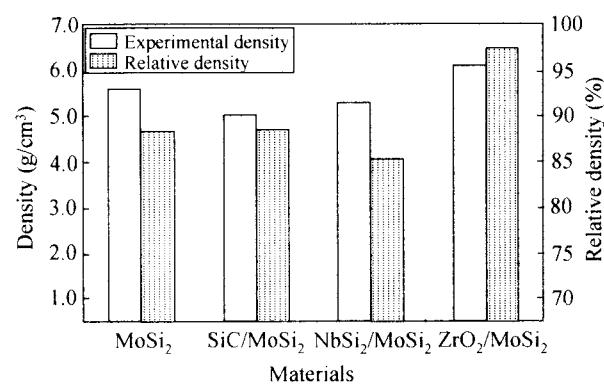


Fig. 1 Effect of additive materials, SiC , NbSi_2 and ZrO_2 particles on the sintered densities of monolithic MoSi_2 material

Fig. 3은 MoSi₂ 단일체와 ZrO₂/MoSi₂ 복합재료의 XRD 패턴을 나타낸다. ZrO₂/MoSi₂ 복합재료에서는 MoSi₂입자와 대부분의 ZrO₂ 입자들이 반응하여 MoSi₂, ZrO₂ 뿐만 아니라 ZrSiO₄라는

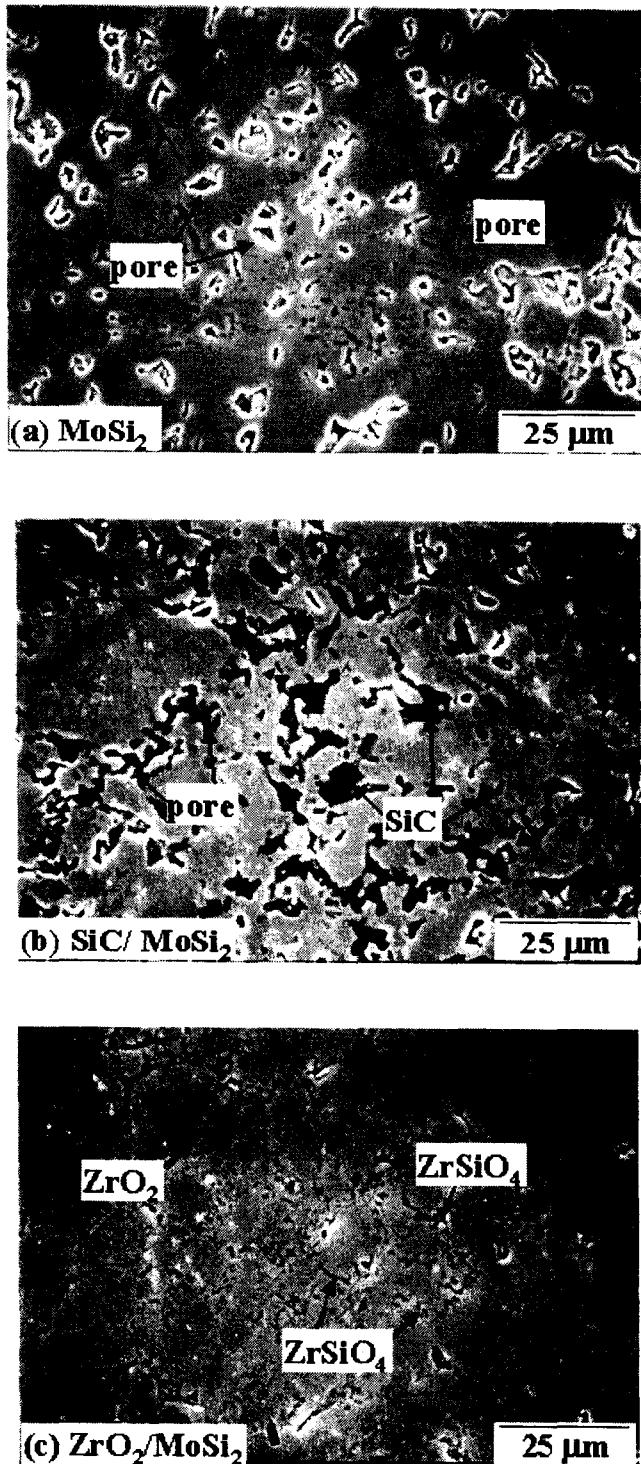


Fig. 2 Microstructures of MoSi₂, SiC/MoSi₂ and ZrO₂ materials fabricated by hot press process

새로운 반응상이 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 바꾸어 말하면 ZrO₂/MoSi₂ 복합재료에서는 MoSi₂에서 분리된 많은 양의 Si 원소가 ZrO₂ 입자들과 반응을 하여 ZrSiO₄반응상을 형성하는 것으로 생각된다. 또한, ZrO₂와 Si가 반응을 한 후 MoSi₂와 ZrO₂ 상들은 각각 적은 양의 Mo₅Si₃와 ZrSi₂ 상들로 전환하게 된다. MoSi₂와 ZrO₂의 반응에 대한 열역학적 해석들은 이전의 연구 결과로부터 확인할 수 있다(Niihara and Suzuki, 1999).

3.2 기계적 성질

Fig. 4는 MoSi₂ 단일체 재료의 상온 기계적 특성에 미치는 SiC, NbSi₂, ZrO₂입자들의 영향을 나타내고 있다. 모든 재료는 최대 파괴 하중을 지나서 안정적인 균열진전이 없이 전형적인 취성 파괴 특성을 나타내었다. SiC, NbSi₂, ZrO₂입자들의 첨가는 MoSi₂단일체의 굽힘강도와 파괴 변형률의 변화를 유발하고 있다. 상온에서 MoSi₂ 단일체의 최대 굽힘강도와 파괴 변형률은 각각 324 MPa과 2.4 %로 나타났다. MoSi₂에 NbSi₂입자를 첨가한 경우 상대밀도의 감소 때문에 MoSi₂ 단일체보다 굽힘강도가 감소한다는 것을 알 수 있다.

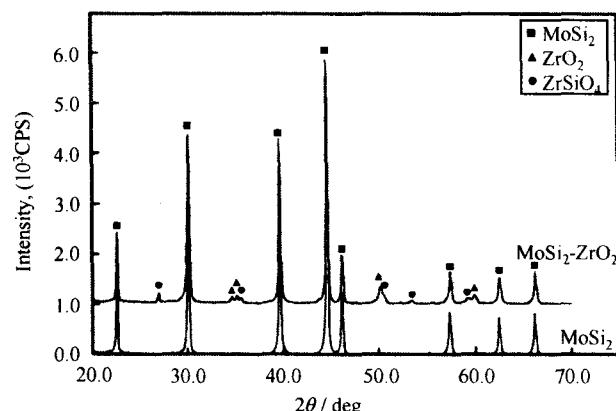


Fig. 3 XRD patterns for monolithic MoSi₂ and ZrO₂/MoSi₂ composites

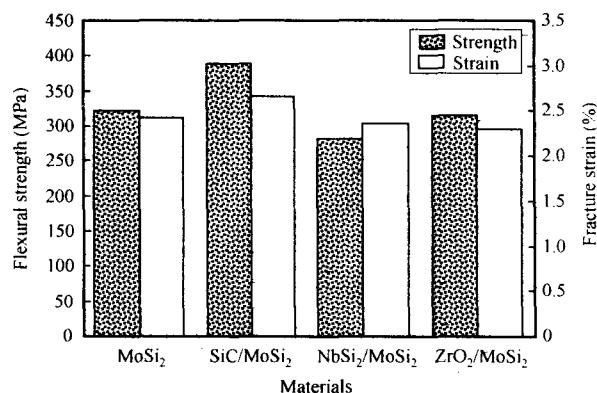


Fig. 4 Effect of the addition of SiC, NbSi₂ and ZrO₂ particles on the room temperature mechanical properties of monolithic MoSi₂

반면에 SiC/MoSi_2 복합재료는 강력한 분산강화에 기인하여 MoSi_2 단일체보다 우수한 390 MPa의 굽힘강도를 나타내고 있다. 또한, $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 복합재료 역시 MoSi_2 단일체와 비슷한 레벨의 굽힘강도를 나타내었다.

Fig. 5는 고온 프레스법에 의해 제조된 MoSi_2 , SiC/MoSi_2 , $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 재료들의 굽힘강도에 미치는 실험온도의 영향을 나타낸다. MoSi_2 단일체, SiC/MoSi_2 복합재료, $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 복합재료들의 굽힘강도는 실험온도가 상승함에 따라 비슷한 경향을 나타내고 있다. 모든 재료들은 상온에서의 강도를 실험온도가 800 °C로 증가할 때까지 유지하였다. 800 °C의 실험온도에서 MoSi_2 단일체, SiC/MoSi_2 복합재료, $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 복합재료들의 굽힘강도는 각각 상온에서의 굽힘강도보다 높은 355 MPa, 420 MPa, 360 MPa를 나타내었다.

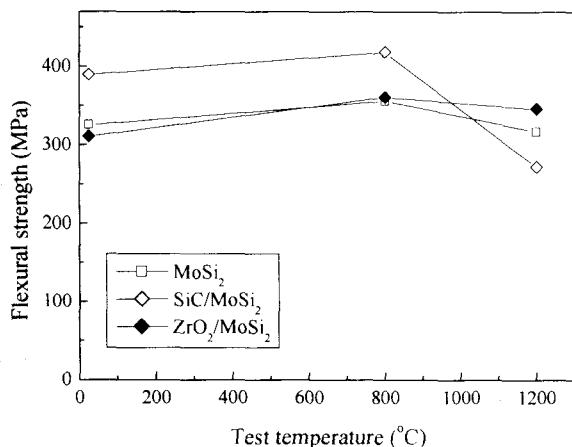


Fig. 5 Effect of test temperature on the fracture strength of MoSi_2 , SiC/MoSi_2 and $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ materials

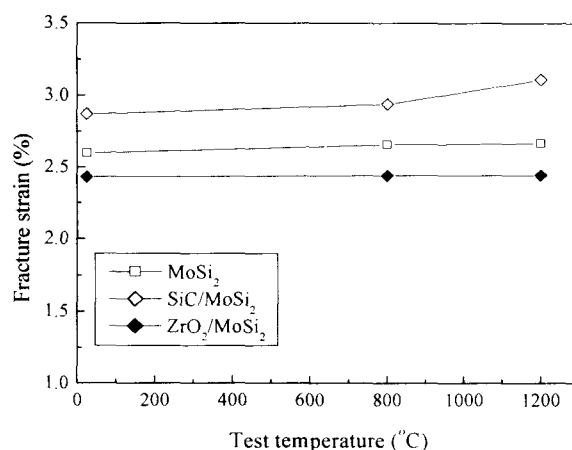


Fig. 6 Effect of test temperature on the strain of MoSi_2 , SiC/MoSi_2 and $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ materials

이러한 MoSi_2 단일체, SiC/MoSi_2 복합재료, $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 복합재료들의 굽힘강도는 1200°C 실험온도에서 급격히 감소하였다. 그러나, 높은 밀도를 소유하고 있는 $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 복합재료는 1200 °C의 실험온도에서 MoSi_2 단일체, SiC/MoSi_2 복합재료와 비교할 때 우수한 강도를 보였다. 1200 °C의 온도에서 나타나는 MoSi_2 단일체와 SiC/MoSi_2 복합재료의 강도저하는 재료의 연질화 현상에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 MoSi_2 단일체, SiC/MoSi_2 복합재료, $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 복합재료들의 연신율에 미치는 실험온도의 영향을 나타낸다. 실험온도가 상승함에 따라 MoSi_2 단일체와 SiC/MoSi_2 복합재료의 연신율은 증가하는 경향을 나타내지만 $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 복합재료는 거의 일정하게 유지하고 있다. 이것은 MoSi_2 단일체와 SiC/MoSi_2 복합재료가 실험온도 800 °C 이상에서 점점 연화되기 시작한다는 의미를 나타낸다. 다시 말하면, MoSi_2 계열의 재료는 고온에서 연화되어 파괴모드가 취성모드에서 연성모드로 변환되어 연신율의 증가를 가져온다고 추정할 수 있다. 특히, SiC/MoSi_2 복합재료의 경우, 실험온도 800 °C 이상에서의 연신율이 크게 상승하는 것을 볼 수 있는데 이것은 Fig. 5에서 보는 것과 같이 1200 °C에서 SiC/MoSi_2 복합재료의 굽힘강도가 다른 재료에 비해 급격하게 저하시키는 원인이라 할 수 있다. 따라서 MoSi_2 계열의 재료는 일반적으로 800 °C 이상의 높은 온도에서 연화현상이 발생하여 변형률은 증가하고 강도는 감소한다고 생각된다. 이러한 실험온도의 증가에 따른 파괴모드의 차이는 MoSi_2 계열의 재료에 관한 연성-취성 천이 온도에 대한 연구들과 일치하였다(Aikin, 1992, Niihara and Suzuki, 1999).

4. 결 론

(1) 나노 크기인 ZrO_2 입자의 첨가는 MoSi_2 단일체 재료의 밀도를 향상시키는데 효과적이었다. 또한 ZrO_2 와 MoSi_2 의 화학적 반응에 의해서 $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 복합재료의 조직에서 많은 양의 ZrSiO_4 상이 존재하였다.

(2) MoSi_2 단일체 재료에 SiC 입자의 첨가가 ZrO_2 나 NbSi_2 입자의 첨가에 비해 상온 강도를 증가시켰다. SiC/MoSi_2 복합재료의 굽힘강도는 강력한 분산강화로 인해 약 390 MPa로 나타났다.

(3) MoSi_2 , SiC/MoSi_2 , $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 재료의 굽힘강도는 800°C 이상의 온도에서 급격히 저하하는 경향이 나타났다. 높은 밀도를 가지는 $\text{ZrO}_2/\text{MoSi}_2$ 복합재료는 SiC/MoSi_2 복합재료에 비해 1200°C의 실험온도에서 우수한 강도를 보였다.

(4) 800°C보다 높은 온도에서 MoSi_2 계열의 파괴 모드는 취성파괴에서 연성파괴로 변하였다. 고온에서의 SiC/MoSi_2 복합재료의 향상을 위해서는 기지 조직의 밀도 향상이 필요할 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 동의대학교 두뇌한국21 (BK21) 지역대학 육성사업

단의 지원으로 이루어 졌으며, 이에 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- 이상필, 윤한기 (1999). "Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 경도특성에 미치는 제조온도의 영향", 한국해양공학회지, 제13권, 제4호, pp 37~44.
- 이상필, 윤한기 (1999). "Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 제조온도에 의한 경도특성 평가", 한국해양공학회 춘계학술대회 강연논문집, pp. 220-225.
- E. L. Courtright (1999). "A comparison of MoSi₂ matrix composites with other silicon-base composite systems", Material Science and Engineering, A261, pp. 53-63.
- J. J. Petrovic and A. K. Vasudevan (1999). "Key developments in high temperature structural silicides", Material Science and Engineering, A261, pp. 1-5.
- A. K. Vasudevan and J. J. Petrovic (1992). "A comparative overview of molybdenum disilicide composites", Materials Science and Engineering, A155, pp. 1-17.
- K. Badrinarayanan, A. L. Mckelvey, K. T. Venkateswara Rao and R. O. Ritchie (1996). "Fracture and fatigue-crack growth behavior in ductile-phase toughening molybdenum disilicide: effects of niobium wire vs particulate reinforcements", Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 27A, pp.3781-3793.
- S. P. Lee and H. Fukunaga (2000). "Interfacial Reaction Layer of Nb/MoSi₂ Laminate Composites and Its Effect of Fracture Characteristics", Scripta Materialia, Vol.43, pp.795-799.
- S. P. Lee, J. Pan and H. Fukunaga (2000). "Effect of Interfacial Shear Strength on Impact Properties of Nb/MoSi₂ Laminate Composites", Materials Transdacyion, JIM, Vol. 41, No. 7, pp. 831-836.
- D. G. Morris, M. Leboeuf and M. A. Morris (1998). "Hardness and toughness of MoSi₂ and MoSi₂-SiC composites prepared by reactive sintering of powders", Material Science and Engineering, A251, pp. 262~268.
- M. G. Hebsur (1999). "Development and characterization of SiC(f)/MoSi₂-Si₃N₄(p) hybrid composites", Material Science and Engineering, A261, pp. 24~37.
- L. Sun and J. Pan (2002). "Fabrication and characterization of TiC-particle-reinforced MoSi₂ composites", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 22, pp. 791~796.
- L. Shaw and R. Abbaschian (1995). "Toughening MoSi₂ with niobium metal-effects of morphology of ductile reinforcements", Journal of Materials Science, Vol. 30, pp. 849~854.
- R. G. Castro, R. W. Smith, A. D. Rollett and P. W. Stanek (1992). "Toughness of dense MoSi₂ and MoSi₂/tantalum composites produced by low pressure plasma deposition", Scripta Metallurgical et Materialia, Vol. 26, pp. 207~212.
- K. Niihara and Y. Suzuki (1999). "Strong monolithic and composite MoSi₂ materials by nanostructure design", Material Science and Engineering, A261, pp 6-15.
- R. M. Aikin, Jr (1992). "Strengthening of discontinuously reinforced MoSi₂ composites at high temperatures", Material Science and Engineering, A155, pp.121-133.