

이규화몰리브덴 고온발열체의 고온산화거동

徐昌烈 · 張大圭 · 沈建周 · 趙德鎬* · 金源伯

한국자원연구소 자원활용·소재연구부, *대전산업대학교 금속공학과

High-Temperature Oxidation of MoSi₂ Heating Elements

Changyoul Seo, Daekyu Jang, Gunjoo Shim, Duckho Cho and Wonbaek Kim

Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejeon 305-343

*Dept. of metallurgical engineering, Taejeon National University of Technology, Taejeon 305-3

Abstract MoSi₂ heating elements were fabricated by sintering of MoSi₂ powders which were synthesized through SHS (Self-propagating high-temperature synthesis). Their high-temperature oxidation behavior in air at 1000-1600°C was investigated through a high-temperature X-ray diffractometer and isothermal heating in a muffle furnace. The thermal expansion of MoSi₂ and SiO₂ was studied by measuring their lattice parameters on heating. The linear expansion coefficient of MoSi₂ along c-axis was about 1.5 times larger than that along a-axis showing a strong thermal anisotropy. Few μm -thick Mo₅Si₃ layer was found beneath SiO₂ layer suggesting that the major reaction products would be SiO₂ and Mo₅Si₃. The Si-rich bentonite resulted in the faster growth of MoSi₂ grains probably by enhancing the mass transport when they are melted during high-temperature oxidation.

1. 서 론

이규화몰리브덴(MoSi₂)은 용점(2,020°C)이 높고 고온에서의 내산화성 및 기계적 성질이 양호하여 대표적인 고온발열체로 사용되고 있으며 현재 최고 1900°C까지 사용하는 상용 제품이 판매되고 있다¹⁾. 최근에는 MoSi₂의 양호한 고온특성을 이용하여 고온 구조용재료로 사용하기 위한 연구도 진행되고 있어 그 응용 범위가 확대되고 있으며 이들의 산화거동에 대한 관심도 재연되고 있다²⁾.

MoSi₂의 산화현상은 온도구간에 따라 Mo과 Si이 선택적으로 산화되며 특히 400°C~600°C의 온도구간에서는 Mo의 산화가 집중적으로 일어나서 발열체가 분말상태로 파괴되는 소위 저온취성(pest)현상을 일으키는 것으로 알려져 있다. 따라서 실제 이 발열체를 사용하는 경우 이 구역에서 장시간 유지하지 않도록 주의가 필요하다. 한편 고온구간에서는 자체보수능력이 있는 실리카 보호막이 형성되어 MoSi₂를 보호하여 고온에서의 장시간 사용을 가능하게 한다.

이들 발열체가 광범위하게 실용화되어 있음에도 불구하고 보호 SiO₂ 산화막의 형성기구 및 속도, 상의 종류 및 형태등에 관한 문헌상의 데이터들은 많은 차이를 보이고 있다. 이러한 차이점들은 MoSi₂의 경우 산화 현상이 시료의 상태에 크게 의존하기 때문인 것으로 생각된다. SiO₂의 상에 대한 연구결과들을 보면 Glushko등³⁾은 1100°C+에서 α -trydimite가 형성되며 1200와 1400°C에서 cristobalite가 형성된다고 하였다. 한편 Fitzer⁴⁾, Rubisch⁵⁾, Schlichting⁶⁾등은 1700°C 이상의 온도에서도 순수한 유리상의 SiO₂가 형성된다고 하였다. Rubisch⁵⁾는 1,200°C에서 유리상의 SiO₂로부터 결정상의 cristobalite가 형성된다고 주장하고 있다.

본 연구에서는 고온자전반응으로 MoSi₂ 분말을 제조하고 이를 소결하여 MoSi₂ 발열체를 제조하였으며 발열체 제조에 있어 필수적인 이들의 산화거동을 살펴보았다. 산화의 온도구간은 일반적으로 산화의 기구가 다른 것으로 알려진 저온취성구간을 제외하고 SiO₂의 보호산화피막이 초기에 형성되는 것으로 알려

진 1000–1600°C 구간을 중심으로 살펴보았으며 이들 온도구간에서의 산화막의 형성속도, 상, 형성기구 및 계면의 조성변화등을 조사하였다. 아울러 고온X-선 회절실험을 통해 각 온도에서의 MoSi₂ 및 SiO₂ 산화층의 구조변화를 살펴보고자 하였다. 또 각 온도에서의 고온X-선 회절데이터로부터 MoSi₂와 SiO₂ 산화층의 격자상수 및 열팽창계수를 측정하였다.

2. 실험장치 및 방법

시료

본 실험에 사용된 MoSi₂ 분말은 4~5μm로서 자전고온합성법으로 합성하였으며 4wt% Bentonite, 1wt% Si₃N₄, 0.1wt% B, 0.1wt% ThO₂ 등을 첨가하였다. 혼합조에서 고무상상태로 수분함량이 조절된 시료는 진공압출기를 통하여 직경이 7mm인 봉상으로 압출하였다. 압출된 시료봉은 1차소결(1350°C, 3시간 수소분위기)한후 이론밀도의 96%정도를 나타내었다. 소결후 직경이 6mm인 시편을 절단하여 12mm×5mm×1mm의 바형태로 가공하였다. 가공된 시료는 연마지 #240, 320, 400, 600으로 연마한 후 1μm 크기의 알루미나분말로 최종 연마하였으며 산화실험전에 진공건조기에서 수분을 제거하였다.

실험장치 및 방법

MoSi₂의 산화는 두가지 장치를 사용하여 수행하였다. 첫번째는 고온X-선회절장치(Rigaku Co. Model RTP 300RC)를 사용하여 승온시에 각 온도에서 생성되는 산화물의 형성과정과 MoSi₂의 변화를 관찰하고자 하였다. 고온X-선회절기를 이용한 산화거동 실험에는 CuKα를 사용하였으며 30kV, 40mA, 3°/min의 조건으로 측정하였다. 이 때 백금로의 승온속도는 20°/min로 하였으며 800°C–1300°C 구간에서 승온하면서 측정하였다.

두번째 산화실험은 muffle로를 사용하여 대기중에서 수행하였다. 산화에 따른 무게변화를 측정하기 위해 산화전후의 무게를 전자천칭을 사용하여 측정하였다. 이때 각 조건에서의 산화에는 5개의 시편을 사용하여 평균값을 취하였다.

물리적특성의 측정

Muffle로에서 산화가 끝난 시편은 X-선 회절기를 사용하여 산화상 및 결정상태등을 분

석하였다. 이들 시편의 격자상수는 회절기에 내장된 프로그램을 사용하여 측정하였다. 표면 및 미세조직 관찰에는 일본 Olympus사의 광학현미경과 일본 Jeol사(JCM6400)의 전자현미경을 사용하였다. 산화시 생성된 산화물의 성분분석은 SEM(Scanning Electron Microscopy)에 부착된 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

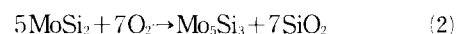
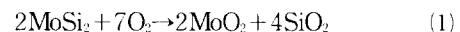
고온 X-선 회절에 의한 상분석

MoSi₂의 고온산화중 생성되는 SiO₂를 확인하기 위해 800–1300°C의 온도 구간에서 고온X-선 회절실험을 수행하였다. Fig 1은 MoSi₂시편을 대기중에서 가열하면서 각 온도에서 측정된 X선회절 패턴을 나타낸것이다. ●로 표시한 것들이 MoSi₂의 피크들이며 온도가 상승함에 따라 저각측으로 이동하고 있어 격자가 팽창하고 있음을 알 수 있다. ○로 표시한 피크들은 SiO₂ 산화물을 표시한 것이다. SiO₂ 피크는 900°C에서부터 나타나고 있으며 온도가 상승함에 따라 두께가 증가하여 MoSi₂ 피크들에 비해 상대적으로 강도가 증가하고 있다. 이 피크들은 표준 패턴과 비교한 결과 고온상인 β-cristobalite (JCPDS 27-605)로 확인되었다. 그러나 SiO₂ 피크가 나타난 900–1300°C의 온도구간에서 quartz, tridymite 등은 확인 할 수 없었다.

Fig. 1에서 보인 고온X-선 회절패턴상에는 MoSi₂와 SiO₂(β-cristobalite)외에 일부 Mo의 산화물 피크들도 보이고 있다. ▽은 MoO₃의 피크들로 나타났으며 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 1000°C에서 가장 크며 이후 점차 감소하여 1300°C에서는 거의 소멸되고 있다. 따라서 이 구간에서 MoSi₂(s)+3O₂(g)=MoO₃(s)+2SiO₂(s)의 산화반응이 진행하고 있는 것으로 생각된다.

MoSi₂의 등온산화층 분석

Wirkus등²⁾에 의하면 MoSi₂의 산화는 800°C 이하의 저온에서는 (1) 반응이 그리고 고온에서는 (2)반응이 지배적으로 일어난다고 하였다.



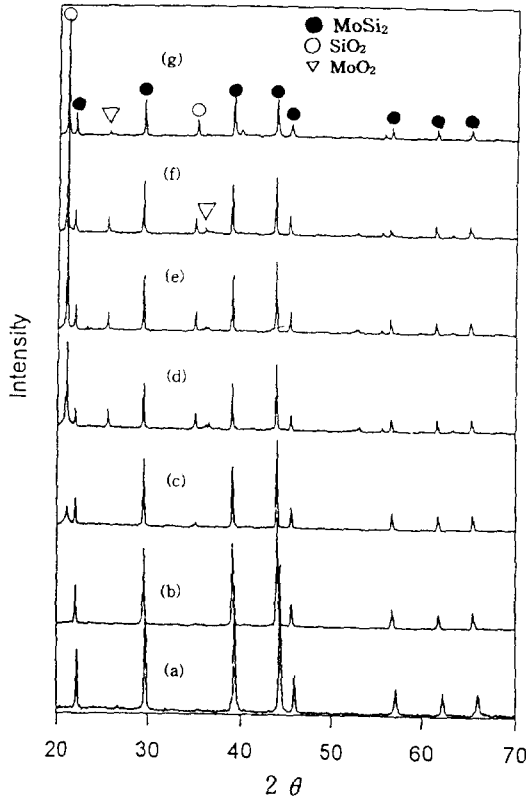


Fig. 1. High-temperature X-ray diffraction patterns of MoSi₂ specimen during heating from 850°C to 1300°C in air. The heating rate was 20°C/min. (a) 800°C (b) 850°C (c) 900°C (d) 1000°C (e) 1100°C (f) 1200°C (g) 1300°C

Fig. 2는 1200, 1300, 1400, 1500, 1600°C에서 각각 1시간 동안 등온산화시킨 MoSi₂ 시편의 X-선회절곡선을 보여주고 있다. 1600°C에서 산화시킨 시편의 패턴(e)에서 ○로 표시된 피크들이 SiO₂의 피크들이며 ■로 표시된 것이 Mo₅Si₃의 피크들이다. Mo₅Si₃는 1600°C 이하의 온도에서도 산화시간이 긴 경우 확인되고 있다. MoO₃는 융점이 795°C이며 낮은 온도에서도 증기압이 높다. 따라서 800°C 이상의 온도에서는 MoO₃가 다량 휘발하게 되어 MoSi₂의 산화가 주로 반응 (2)에 의해 일어날 것으로 생각되며 반응생성물 Mo₅Si₃는 SiO₂/MoSi₂의 계면에서 생성될 것이 예상된다.

Fig. 2에서 볼 수 있는 것처럼 muffle로에서 산화시킨 시편들의 SiO₂ 산화물 피크들은 Fig. 1의 고온X-선회절패턴들에서 볼 수 있었던 것과 같이 뚜렷하지 않았다. 이들은 표

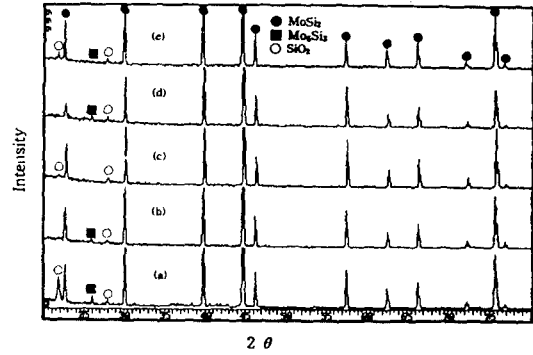


Fig. 2. X-ray diffractions of MoSi₂ specimens oxidized for 1 hour in air. (a) 1200°C (b) 1300°C (c) 1400°C (d) 1500°C (e) 1600°C

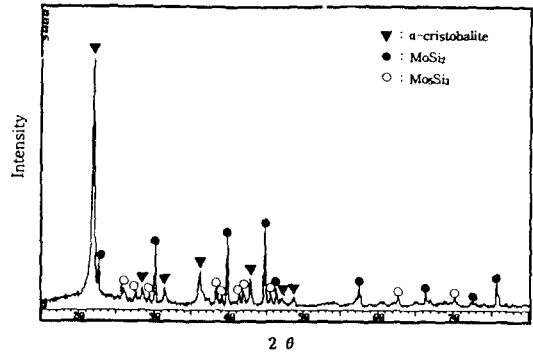


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of pure MoSi₂ powder oxidized at 1000°C for 1 hour in air.

준 피크들과 비교한 결과 α-cristobalite가 아닌가 생각되었으나 피크의 강도 및 수가 작아서 명확하게 확인할 수는 없었다. 이러한 등온 산화에 따른 SiO₂ 피크들을 보다 확실하게 확인하기 위해 시약급의 MoSi₂ 분말을 사용하여 같은 조건에서 산화 실험을 수행하였다. 이때 등온산화중에 생성되는 산화물의 양을 증가시킬 목적으로 평균입도 4-5μm 정도의 미세한 분말을 사용하였다. 분말시료를 사용하는 경우 반응표면적이 커서 산화의 초기에 증기압이 큰 물리브덴산화물로 다량 손실되기 때문에 노가 일정온도가 도달 한후 분말시료를 장입하여 급속히 가열하였으며 산화후에는 바로 공냉하였다.

Fig. 3은 1000°C에서 1시간동안 산화시킨 MoSi₂ 분말시료의 X-선 회절 패턴을 보여주고 있으며 예상한대로 확실한 SiO₂ 피크들을 얻을 수 있었다. 패턴에서 ▼로 표시한 것이

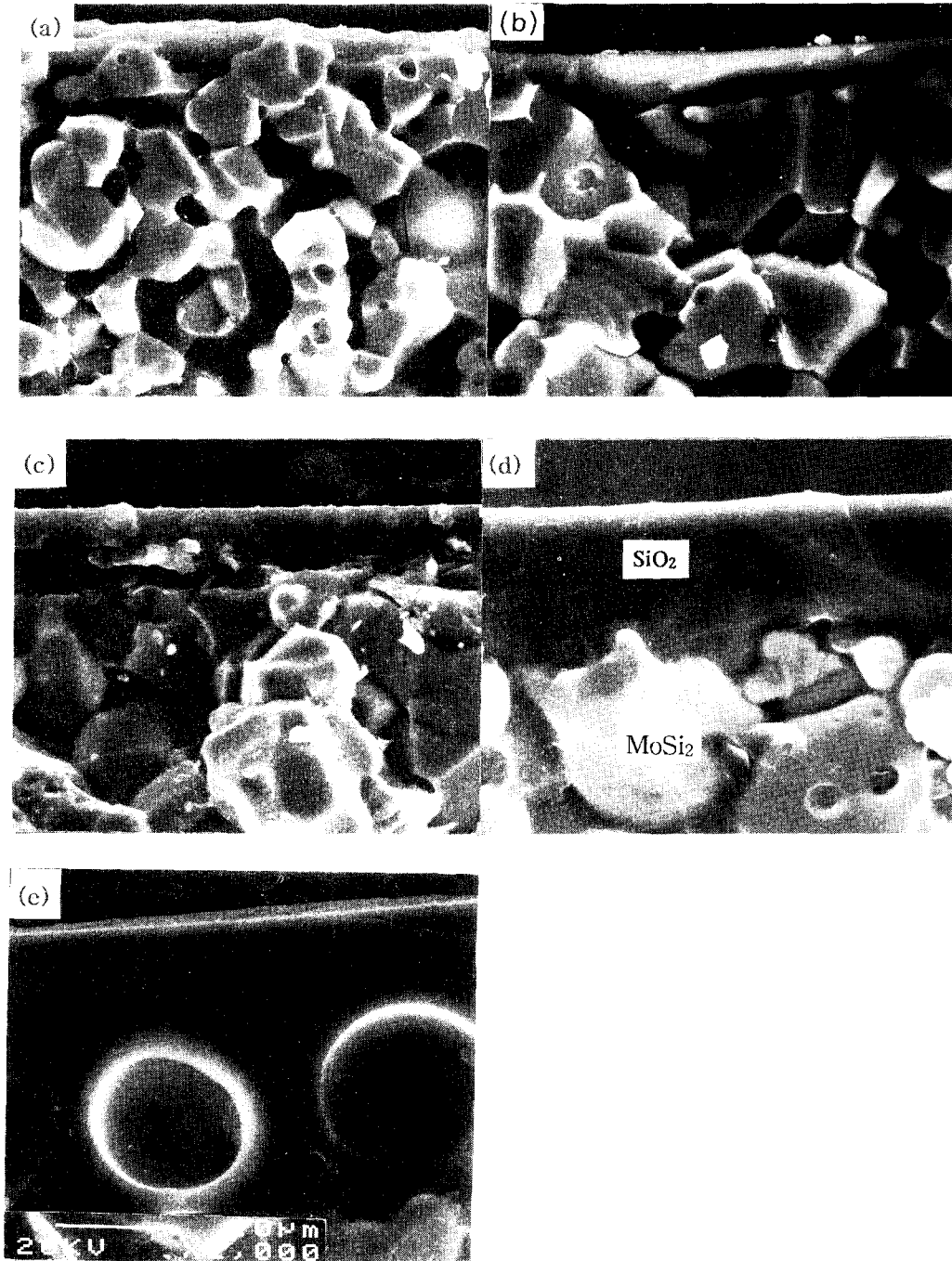


Fig. 4. SEM micrographs of MoSi₂ specimen oxidized for 1 hour in air. (a) 1200°C (b) 1300°C (c) 1400°C (d) 1500°C (e) 1600°C

α -cristobalite 피크(JCPDS 11-695)들이다. MoSi₂와 Mo₃Si₅ 피크들은 각각 ● 과 ○로 표시하였다. 따라서 고온 X-선회절 결과 및 분

말의 등온산화실험 결과들로부터 MoSi₂를 대기중에서 산화시킬때 생성되는 SiO₂는 가열중에 β -cristobalite로 변태되며 이들은 냉각중에

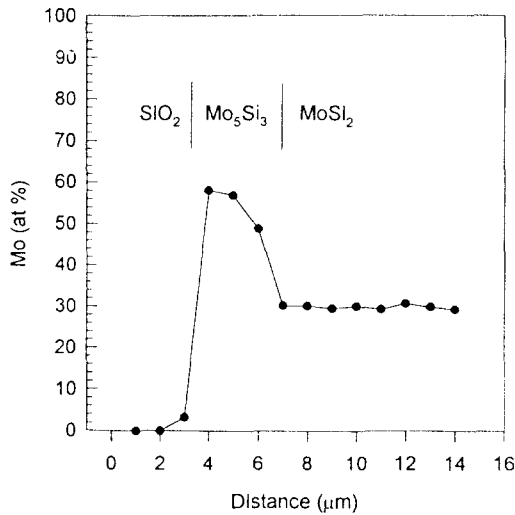


Fig. 5. EDS profile of Mo content across the $\text{SiO}_2/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ layer.

다시 α -cristobalite로 변태한다는 것을 알 수 있다. 본 실험에서 사용한 어떤 산화 조건에서도 quartz 및 trydimite는 관찰할 수 없었다.

Mo_5Si_3 반응층

Fig. 4는 1200, 1300, 1400, 1500 및 1600 °C에서 각각 1시간동안 산화시킨 시편의 단면을 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 표면의 SiO_2 층의 두께가 산화온도가 증가함에 따라 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. Mo_5Si_3 층은 X-선 회절에 의해 확인할 수 있었으나 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 미세조직관찰에 의한 확인은 용이하지 않다. 이 층은 산화반응과 동시에 생성되며 SiO_2 층이 성장함에 따라 변화하기 때문에 조직이 치밀하지 못하며 두께가 얇기 때문에 직접 관찰하기가 어려운 것으로 생각된다. 대신 이 Mo_5Si_3 층의 존재 및 두께에 관한 정보는 EDS 성분분석을 통해 얻을 수 있었다.

Fig. 5는 1600 °C에서 1시간동안 산화처리한 시편(Fig. 4의 (e))의 단면의 Mo 조성곡선을 표시한 것이다. 성분분석은 표면의 SiO_2 층으로부터 시작하여 1μm씩 내부로 이동하면서 측정하였다. Mo_5Si_3 는 Mo가 62.5 at% 이며 Si는 37.5 at% 이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 SiO_2 층이 끝나고 바로 밑에 Mo가 약 60%로 급증하고 있으며 이후 MoSi_2 의 조성인 약 30%의 Mo가 유지 되고 있다. 따라서 X-

선 회절 결과 확인된 Mo_5Si_3 층은 SiO_2 산화층 바로 밑에 생성되어 있음을 알 수 있으며 반응 (2)에 의한 산화가 일어났음을 확인시켜 주고 있다. 이러한 Mo_5Si_3 층의 두께는 그림에서 알 수 있는 바와 같이 약 3~4μm 정도이었다.

MoSi_2 표면층의 결정립성장

Fig. 6은 1400 °C에서 1차소결한후 1600 °C에서 10분간 산화처리한 MoSi_2 발열체의 단면의 미세조직을 표면으로부터 시작하여 내부쪽으로 가면서 관찰한 SEM 사진이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 표면부근 (a)의 조직은 조대하며 SiO_2 로 추정되는 검은 부분의 크기도 내부보다 2배 이상 크게 크다.

Fig. 7은 SEM 사진상에서 희게 나타난 MoSi_2 부분과 검은 부분의 EDS 스펙트럼을 보여주고 있다. 여기서 (a)는 MoSi_2 부분을 그리고 (b)는 검은 부분의 조성을 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 흰 부분 (a)에서는 예상대로 Mo와 Si만이 검출되고 있어 MoSi_2 결정립을 알 수 있다. 한편 검은 부분 (b)의 조성은 1at% Mo, 12at% Al, 그리고 87at% Si인 것으로 밝혀졌다. 따라서 이 부분은 산소가 침투하여 MoSi_2 의 열린 기공에 생긴 SiO_2 산화층이 아니라는 것을 알 수 있다. 이 부분에서 상당량의 Al이 검출된 것으로 미루어 보아 가스제로 첨가한 벤토나이트가 용융하여 기공을 채우고 있는 것으로 판단된다. 실제로 벤토나이트를 열분석한 결과에 의하면 약 1200 °C 부근에서 액상을 형성하는 것으로 나타나 이러한 가정을 뒷받침하고 있다.

Fig. 8은 1400 °C에서 3시간 소결한후 1600 °C에서 10분간 산화시킨 직경 6mm의 펠렛형 시편의 편광현미경 사진이다. 여기서 a)는 표면부근 b)는 내부의 MoSi_2 결정립들을 보여주고 있다. MoSi_2 결정립이 성장하기 위해서는 Mo와 Si의 느린 고체확산이 요구된다. 한편 Si를 포함하는 액상(벤토나이트 조성)이 MoSi_2 의 기공을 채우고 있는 경우 MoSi_2 결정의 성장에 필요한 Si를 용이하게 제공하기 때문에 액상소결과 비슷한 현상에 의해 MoSi_2 결정의 성장이 촉진되는 것이 아닌가 생각된다. 실제로 이와같은 액상에 의한 결정립조대화현상을 확인하기 위해 순수한 MoSi_2 분말에 1~20%의 벤토나이트만을 첨가하고 동일조건에

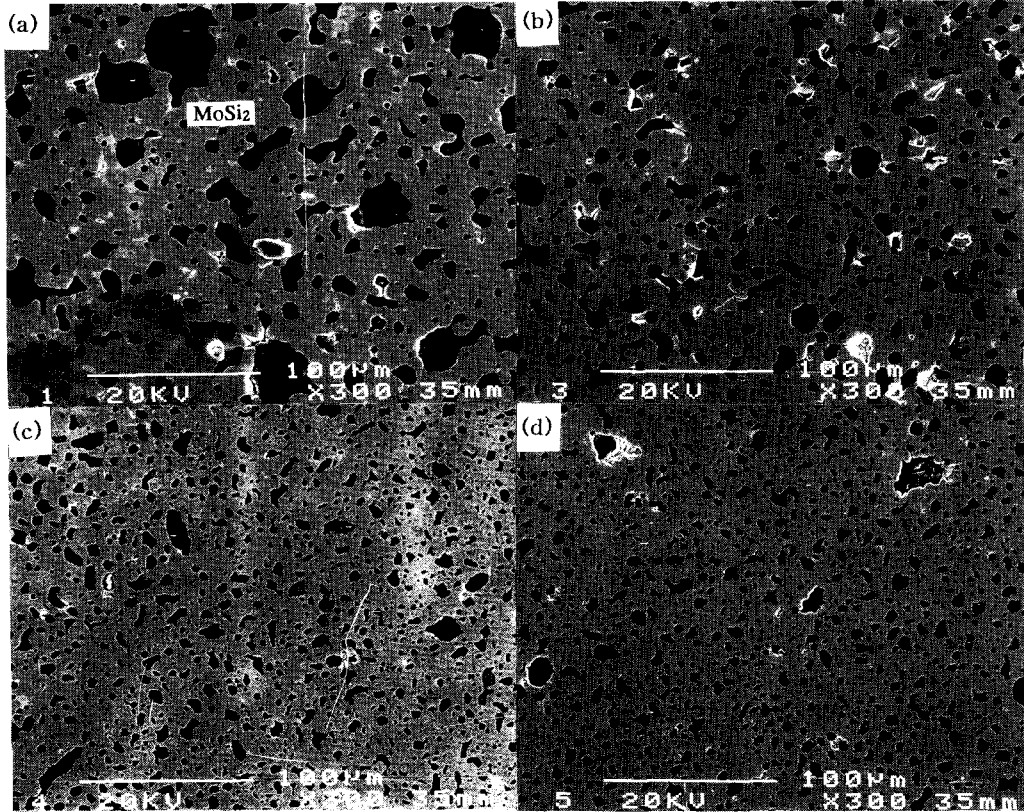


Fig. 6. SEM micrographs of MoSi_2 specimen sintered at 1400°C for 3 hours in H_2 and oxidized at 1600°C for 10 minute in air.

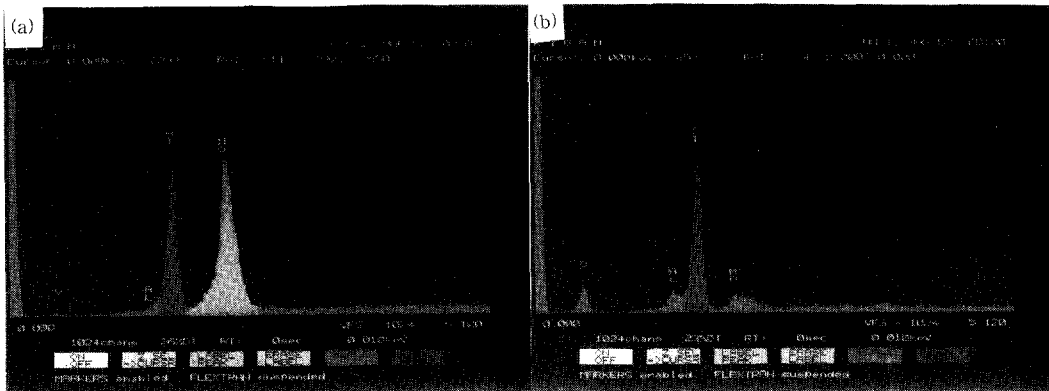


Fig. 7. EDS spectrum of MoSi_2 specimen shown in Figure 6. (a) MoSi_2 matrix (b) black region

서 소결한 결과 벤토나이트량이 4%이상이 되면 현저하게 MoSi_2 결정립이 커지는 것을 발견하였다. 아울러 벤토나이트등의 첨가물을 넣지 않은 순수 MoSi_2 의 경우 이러한 현상이 일어나지 않았다. 따라서 표면 부위의 MoSi_2

결정이 성장한 것은 가소제로 첨가한 벤토나이트때문이라는 것에는 의문의 여지가 없는 것으로 보인다. 그러나 일단 표면부의 MoSi_2 결정립 성장 기구가 벤토나이트의 액상에 의한 것이라고 하더라도 이러한 액상이 내부부

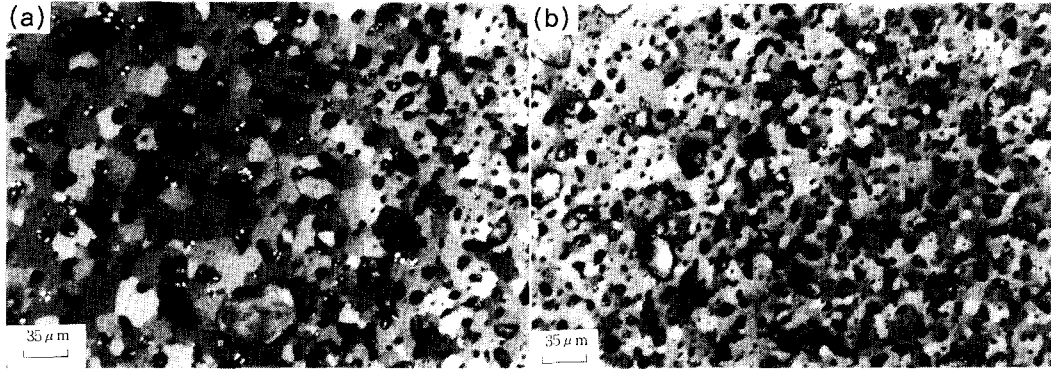


Fig. 8. Optical micrographs of the cross section of MoSi_2 specimen shown in Figure 6. (a) near surface (b) interior

다 표면부에 다량 있어야만 내외부 결정립 성장의 차이를 설명할 수 있다. 현재 이러한 차이점은 내외부의 온도차이 또는 산화층/ MoSi_2 계면 부위에서 조성변화에 기인하는 것으로 생각되고 있으나 더 확실한 원인을 알기 위해서는 보다 집중적인 연구가 필요할 것이다. 발열체를 고온에서 장시간 유지하기 위해서는 결정립의 조대화가 바람직하지 못하며 실제 발열체의 경우 ThO_2 등의 첨가물을 사용하여 결정립의 열적안정성을 꾀하고 있다. 또한 기공을 채우고 있는 액상 (벤토나이트 조성)은 MoSi_2 와 열팽창등의 성질들이 다를 것이므로 가열과 냉각의 반복에 따른 열균열등의 원인으로 기계적 특성을 저하될 것으로 예상된다. 따라서 MoSi_2 발열체를 제조하는 경우 가능하면 벤토나이트의 양을 줄일 필요가 있을 것으로 생각된다.

산화속도 측정

MoSi_2 를 muffle로에서 일정시간 산화시킨후 공냉하고 산화 전후의 무게를 칭량하여 산화속도를 측정하였다.

Fig. 9는 1200, 1300, 1400, 1500 및 1600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 MoSi_2 시료의 산화에 따른 무게변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 산화초기는 직선적인 무게증가를 보이고 있으며 이후 표면에 산화층이 형성됨에 따라 포물선적인 무게증가를 나타내고 있어 SiO_2 의 성장이 느린 확산반응에 의해 일어나고 있다는 것을 말해주고 있다. SiO_2 의 산화반응을 일반적인 포물선 법칙에 따라 무게 증가와 속도상수로 표시하게 되면

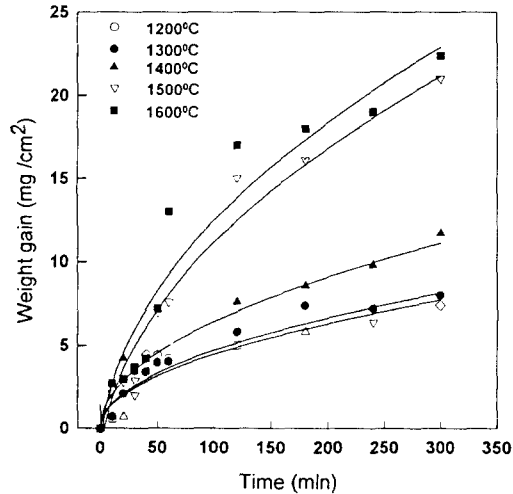


Fig. 9. Weight gain of MoSi_2 specimen with oxidation time at various temperatures.

(a) 1200 $^{\circ}\text{C}$ (b) 1300 $^{\circ}\text{C}$ (c) 1400 $^{\circ}\text{C}$ (d) 1500 $^{\circ}\text{C}$ (e) 1600 $^{\circ}\text{C}$

$$(\Delta W)^2 = K_p t \quad (3)$$

가 되며 여기서 ΔW 는 무게 변화, K_p 는 산화속도상수 그리고 t 는 산화시간을 표시한다.

Fig. 10은 시간 t 와 무게변화 ΔW^2 의 관계를 표시한 것으로 산화초기의 직선적인 증가구역을 제외하고 산화시간이 40분 이상인 경우만을 표시하였다.

MoSi_2 의 산화의 경우 산화초기에는 Si의 산화와 Mo의 산화가 경쟁적으로 일어나게 된다. MoO_3 와 같은 Mo 산화물들은 평형증기압이 매우 높아 휘발손실이 크다. 따라서 산화

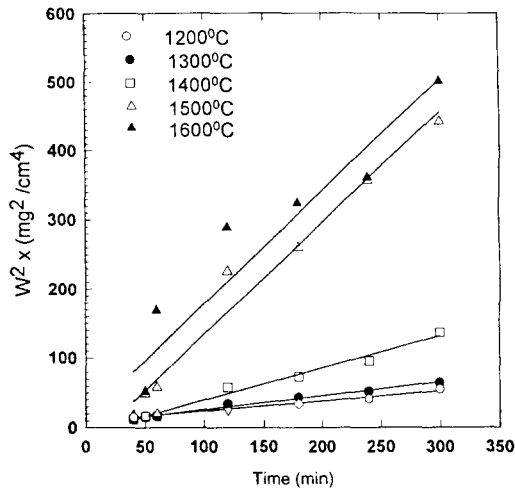


Fig. 10. Plot of ΔW^2 with oxidation time at various temperatures.

(a) 1200°C (b) 1300°C (c) 1400°C (d) 1500°C (e) 1600°C

초기에 무게 감소가 일어날 수 있으며 이러한 표면에 1차적으로 전체적인 SiO_2 피막이 형성 되도록 예비산화한 후 산화실험을 하는 경우도 있다.

MoSi_2 산화반응의 활성화에너지는 (3)식에 의해 반응상수를 계산하여 측정하였다. 이와 같이 계산한 MoSi_2 산화의 활성화에너지는 22.8kcal/mol 이었으며 이는 Norton⁵⁾이 실리카내의 산소의 투과에 대해 얻은 20kcal/mol 과 일치하고 있다. 실제로 SiO_2 산화층의 성장모드를 살펴보기 위해 백금분말을 inert marker로 하여 산화실험을 한 결과 백금분말은 SiO_2 의 산화막 표면에만 잔류하고 있어 소위 inward growth를 하는 것으로 확인되었다. 따라서 위의 결과들로부터 MoSi_2 의 보호피막인 SiO_2 의 성장속도는 주로 산소가 SiO_2 층을 확산하는 속도에 달려있는 것으로 보여진다.

격자상수 및 열팽창계수 측정

X-선 회절곡선으로부터 각온도에서의 MoSi_2 및 SiO_2 의 격자상수를 측정하여 이들의 열팽창계수를 계산하였다. 고온 X-선 회절기를 사용하여 열팽창계수를 측정하는 경우 격자상수를 측정하기 때문에 열팽창현상에 대한 가장 기본적인 특성을 측정하게 되며 또 vacancy나 불순물등에 의한 시편의 치수변화등의 문제점이 없다. 그러나 이경우 다른 방법에 비

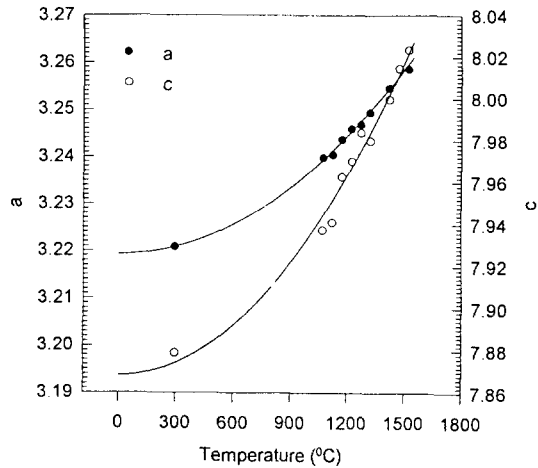


Fig. 11. Variation of lattice parameters of MoSi_2 with oxidation temperature.

해 측정방법의 정밀도가 그리 크지 못하다는 단점이 있는 것으로 알려져 있다⁹⁾.

Fig. 11은 (002), (101), (110), 및 (103) 피크들로부터 구한 MoSi_2 격자상수의 온도의존성을 표시한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 온도가 증가할수록 tetragonal 구조를 갖고 있는 MoSi_2 의 격자상수가 증가하고 있으며 c축의 경우가 증가폭이 a축보다 큰 것을 알 수 있다. 실선은 격자상수 데이터를 2차방정식으로 표시한 것으로 이를 온도에 대한 함수로 나타내면

$$a(T) = 3.2193(1 + 0.5402 \cdot 10^{-8} T^2) \quad (4)$$

$$c(T) = 7.8683(1 + 0.8398 \cdot 10^{-8} T^2) \quad (5)$$

가 되며 따라서 이들의 a, c축 방향의 열팽창계수는 각각

$$\alpha_a(T) = 1.0804 \cdot 10^{-8} T(K^{-1}) \quad (6)$$

$$\alpha_c(T) = 1.6797 \cdot 10^{-8} T(K^{-1}) \quad (7)$$

가 된다.

그러므로 각 온도에서의 MoSi_2 의 열팽창계수의 비(α_c/α_a)는 1.555가 되며 c축방향의 열팽창계수가 a축방향의 계수보다 현저하게 큰 이방성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이러한 열팽창의 이방성은 MoSi_2 를 발열체로 사용할때 가열 및 냉각사이클에 의한 열균열 발생 및 파괴의 한 원인이 될 수 있을 것으로

생각된다. 본 실험에서 얻어진 MoSi_2 의 열적 이방성에 대한 결과는 Thomas등¹⁰⁾이 MoSi_2 의 단결정을 사용하여 저온구간(9~300K)에서 X-선 회절을 통해 얻은 결론과 일치하고 있다. 그러나 본 실험에서 구한 값($\alpha/\alpha_0=1.56$)은 이들이 계산한 값 ($\alpha/\alpha_0=1.1$)과 큰 차이를 보이고 있다. 현재로서는 이러한 차이점이 시편의 차이 즉 단결정과 다결정의 차이인지 또는 본 실험에서 측정된 고온구간에서는 Thomas 등이 실험한 저온구간과 달리 MoSi_2 의 결정구조가 변화하기 때문인지 알 수 없다. 이외에도 본 실험에서는 저온구간과 달리 고온에서 실험을 하였기 때문에 β -cristobalite층이 생성되었으며 이층과 모재 MoSi_2 층과의 열팽창계수의 차이에 의한 거시응력이 상호 작용하여 격자상수 측정치에 영향을 미칠 가능성도 있을 것으로 생각되고 있다.

SiO_2 (β -cristobalite)의 열팽창계수도 같은 방법으로 계산할 수 있다. Fig. 12는 고온X-선회절 결과로부터 각 온도에서의 β -cristobalite의 격자상수를 계산할 결과이다. β -cristobalite는 fcc의 결정구조를 가지며 MoSi_2 에 비해 피크가 약하였기 때문에 (111) 및 (220) 피크만을 격자상수 계산에 사용하였다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 이들의 격자상수도 온도가 상승함에 따라 증가하고 있으며 실선은 2차방정식으로 표시한 것이다. 그러나 그림에서 볼 수 있는 것처럼 데이터들은 전 구간에서 잘 일치하였던 곡선과 달리 약 1050°C 부근을 경계로 하여 두개의 곡선에 일치하고 있다. 현재로서는 다른 피크들이 없는 것으로 보아 변태의 종류에 관해서는 현재로서는 명확한 결론을 내릴수는 없다. 그러나 MoSi_2 의 경우 전온도범위에서 예상과 일치하였던 것으로 미루어 보아 데이터 자체는 비교적 일관성이 있는 것으로 보이며 따라서 이 온도부근에서 어떤 형태의 SiO_2 결정의 변화가 있는 것으로 생각되며 이에 관해 좀더 연구가 필요할 것으로 생각된다.

앞서와 마찬가지로 SiO_2 의 격자상수를 온도의 함수로 표시하면 (8)은 저온 구역 (9)는 고온구역에 대한 식이 되며

$$a(T)=7.1528(1+0.8324 \cdot 10^{-6}T^2) \quad (8)$$

$$a(T)=7.1910(1+0.5126 \cdot 10^{-6}T^2) \quad (9)$$

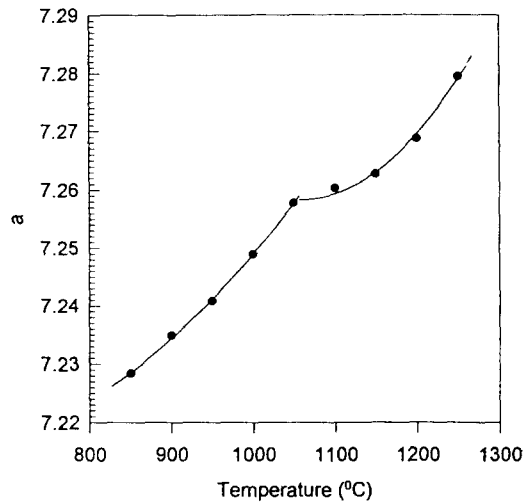


Fig. 12. Variation of lattice parameters of SiO_2 with oxidation temperature.

따라서 이들의 a, b축방향의 열팽창계수는

$$\alpha_a(T)=1.6648 \cdot 10^{-6}T(K^{-1}) \text{ for } 800 \sim 1050^\circ\text{C} \quad (10)$$

$$\alpha_a(T)=1.0252 \cdot 10^{-6}T(K^{-1}) \text{ for } 1050 \sim 1300^\circ\text{C} \quad (11)$$

가 된다. 위와 같은 방법으로 계산한 MoSi_2 의 상온에서의 열팽창계수는 $\alpha_0=3.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 및 $\alpha=5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 가 되며 이들로부터 tetragonal 구조는 MoSi_2 의 체팽창계수를 계산하면 $11.46 \times 10^{-6}/\text{K}$ 가 된다. 이값은 문헌상¹¹⁾의 MoSi_2 의 열팽창계수 $7 \sim 10 \times 10^{-6}/\text{K}$ 보다 다소 큰 것으로 나타났다. 한편 SiO_2 에 대해 같은 방법으로 계산하면 상온에서의 체팽창계수는 저온구역에서의 값이 $14.9 \times 10^{-6}/\text{K}$ 로 고온구역의 $9.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 보다 다소 높다.

이러한 차이점이 측정방법의 차이에 따른 것인지 또는 MoSi_2 와 SiO_2 층과의 열팽창계수의 차이에 의한 열응력이 작용하여 격자의 팽창에 작용한 것인지 불확실하다. 실제로 MoSi_2 및 SiO_2 의 고온X-선회절실험에 있어 두 층간의 밀착이 완벽한 경우 상호간의 열팽창계수의 차이에 의한 응력이 작용하여 이들의 격자상수가 영향을 받을 수 있을 것이다. 이 경우 측정된 이들의 격자상수는 순수한 열팽창에 의한 변화만을 표시하지는 않게 된다. 그러나 실제 MoSi_2 와 SiO_2 사이에는 Mo_3Si_5 와 같은 반응생성물이 있었으며 또한 이 층은 조밀한

구조를 갖지 못한것으로 미루어 보아 이 두 층간에 거시응력이 작용하여 격자상수를 변화시킬 가능성은 거의 없는 것으로 생각된다.

4. 결 론

1) 고온 X-선회절 산화 실험도중 생성된 SiO_2 는 900°C - 1300°C 구간에서 β -cristobalite로 밝혀졌다. 한편 muffle로에서 산화시킨 시편의 경우는 α -cristobalite로 확인되었으며 냉각중에 $\beta \rightarrow \alpha$ 변태가 일어나는 것으로 생각된다. 저온평형상인 quartz 및 trydimite는 발견되지 않았다.

2) 고온X-선회절 실험에 의해 측정된 MoSi_2 의 열팽창계수는 a축과 c축방향이 크게 다른 이방성을 보였으며 c축 방향의 선팽창 계수가 a축방향의 값의 약 1.5배에 달하는 것으로 나타났다. 상온에서의 체팽창계수는 MoSi_2 가 $11.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 으로 문헌상의 값들보다 다소 높았다.

3) MoSi_2 의 산화반응은 포물선법칙을 따르고 있는 것으로 나타났으며 이때 활성화에너지는 약 23kcal/mol 이었다. 이값은 SiO_2 중의 산소의 확산 활성화에너지에 대한 문헌상의 값들과 일치하며 산화 반응이 산소 원자의 확산에 지배를 받는 것으로 생각된다. 백금 분말을 inert marker로 사용한 산화실험에서 SiO_2 층이 inward growth mode로 성장하는 것으로 나타나 이를 뒷받침하고 있다.

4) 산화온도가 높거나 산화시간이 긴 경우 Mo_5Si_3 상이 SiO_2 산화층 바로 밑에 생성되는 것으로 확인되었으며 따라서 MoSi_2 의 산화가 $5\text{MoSi}_2 + 7\text{O}_2 \rightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3 + 7\text{SiO}_2$ 의 반응에 의해 일어나고 있다는 것을 알 수 있다.

5) 소결 및 산화공정중 표면부의 결정립이 내부의 결정립보다 크게 성장하였다. 이러한 표면부 MoSi_2 결정립의 조대화는 Si을 다량 함

유하는 벤토나이트가 액상을 형성함에 따라 액상소결과 비슷한 조건에 따라 생긴것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Catalog for Kanthal Super 1900 heating element.
2. E.W. Lee, J. Cook, A. Khan, R. Mahapatra and J.Waldman, J. of Metals, 54 (March 1991)
3. P.I.Glushki, G.I.Postogvard, N.S. Pugachev, S.F. Dudnik and V.P. Podtykan, Prot. Met. vol 13, 187 (1977).
4. E.Fitzer, Molybdandisilizid als Hochtemperaturwerkstoffe, In F. Benesovsky (ed.), Warmfest und Korrosionbestandige Sinterwerkstoffe, 2nd plansee Seminar, June 19-23, 1955, Reutte, Tirol, Springer, Vienna, 56 (1956).
5. O.Rubisch, Ber.Dtsch.Keram.Ges., vol 41 120 (1964).
6. J.Schlichting, Mater.Chem, vol 4 93 (1979).
7. C.D.Wirkus and D.R. Wilder, J.Am.Cer. Soc., vol 49 (4) 173 (1966).
8. J.F. Norton, Nature vol 191 701 (1961).
9. B.Yates, Thermal Expansion, Plenum Press N.Y. (1972).
10. O.Thomas, J.P. Senatorm, R. Madar, O. Laborde, and E.Rosencher, Solid State Communications, vol 55 (7) 629 (1985).
11. G.V. Samsonov, Plenum Press Handbook of High Temperature Materials, No. 2 Properties Index, Plenum Press N.Y. (1964).