

## 연소합성공정에 의해 제조된 다공질 $\text{MoSi}_2$ 에서 Si 함량 변화의 영향

송인혁<sup>†</sup> · 김도완 · 윤종열 · 김해두

한국기계연구원 재료연구부

(2004년 5월 18일 접수; 2004년 6월 21일 승인)

### The Effects of Variation in Si Content on the Properties of Porous $\text{MoSi}_2$ Fabricated by Self-Propagating High Temperature Synthesis Process

In-Hyuck Song,<sup>†</sup> Do-Wan Kim, Jung-Yeul Yun, and Hai-Doo Kim

Department of Materials Engineering, Korea Institute of Machinery and Materials, 641-010, Korea

(Received May 18, 2004; Accepted June 21, 2004)

#### 초 록

본 연구에서는 연소합성(SHS) 공정에 의하여 다공성  $\text{MoSi}_2$ 를 제조시 Si 함량 변화에 따른 영향에 대하여 연구하였다. 즉  $\text{MoSi}_2$ 의 화학 양론적인 조성에 추가적으로 Si 분말을 0-20 wt% 첨가함에 따라서 재료의 특성 변화를 고찰하였다. 추가적으로 첨가된 Si는 합성시 반응열의 감소를 초래하기 때문에 이로 인한 불완전 반응을 억제하기 위하여 예열 공정(600°C)을 실시하였다. Si 함량이 증가됨에 따라서 합성 반응 후 부피 감소가 발생하였으며, 이에 따른 기공을 감소에 의하여 통기성이 감소하는 경향을 나타내었다. 비저항을 측정된 결과 사용된 Mo 분말의 크기 변화에 따라서  $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 에서  $0.05 \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 변화를 나타내었다. 또한 조대한 Mo 분말을 사용하여 다공질 재료를 제조한 경우 추가적으로 첨가된 Si가  $\text{MoSi}_2$  입자들로 형성된 응집체를 연결시켜 주는 바인더 역할을 함으로서 기계적 특성을 증가시켰다.

#### ABSTRACT

In this study, the effects of variation in Si content on the properties of porous  $\text{MoSi}_2$  fabricated by Self-propagating High temperature Synthesis (SHS) process were investigated. Excessive Si added to the stoichiometric composition of  $\text{MoSi}_2$  were ranged from 0 to 20 wt%. The preheating process prevented the unstable combustion which might occur because of the decrease in reaction temperature due to the excessive Si. With increasing Si content, the permeability of porous  $\text{MoSi}_2$  material decreased due to decrease in porosity caused by the volume shrinkage after synthesis. Specific resistivity of the synthesized porous  $\text{MoSi}_2$  was varied from  $0.02$  to  $0.05 \Omega \cdot \text{cm}$  as a function of the size of Mo powder. The use of excessive Si increased the rigidity due to the binder effect between clusters of  $\text{MoSi}_2$  particles in case the coarse Mo powders were used to make the preform.

**Key words :** SHS,  $\text{MoSi}_2$ , Heating element, Porous material

#### 1. 서 론

$\text{MoSi}_2$ 는 일반적으로 안정한  $\text{SiO}_2$  피막에 의한 산화 저항성 및 우수한 전기적 특성으로 인하여 비금속 발열체 소재로서 각광을 받고 있다. 또한 최근에는  $\text{MoSi}_2$ 가 용점이 높으며(2300 K), 밀도가 낮고( $6.24 \text{ g/cm}^3$ ), 내산화성, 내부식성 등 제반 특성이 우수하여 고온 구조재료로도 많은 연구가 되고 있다.<sup>1-3)</sup> 이와 같은  $\text{MoSi}_2$ 를 제조하는 방법으로는 전통적인 분말야금법,<sup>2,4,5)</sup> 기계적 합금화법,<sup>6,7)</sup> SHS법<sup>8-10)</sup> 등이 있다. 특히 SHS 공정은 널리 알려진 바와 같이 화합물의 합성시 발생하는 발열을 이용하여 최

종 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 합성장치에 비해 간단한 형태의 반응로에서 합성이 가능하며, 초기 산업화에 소요되는 설비 투자비가 저렴하다.

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

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

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.

MoSi<sub>2</sub> 재료의 경우에는 SHS 공정에 의해 전기 저항식 발열기능을 가지면서 기공 구조를 자유로이 조정할 수 있는 다공질 재료로서 배기가스 필터, 가열 촉매 필터 등 기공특성과 발열특성이 동시에 요구되는 응용 부품을 위한 연구의 가능성이 제기되고 있는 시점이다. 이미 발표된 Song *et al.*<sup>11)</sup> 등의 논문에서는 SHS 공정을 통하여 처음으로 MoSi<sub>2</sub> 다공질 재료의 제조 가능성을 살펴보았으며, 특히 기공이 형성되는 거동을 규명함으로써 앞으로의 SHS 공정에 대한 연구 방향을 제시하였다. 본 연구에서는 이를 기반으로 하여 Mo와 Si 분말 사이에 조성 비율을 주요 실험변수로 실험을 실시하였으며, 즉 예비 성형체 제조시 MoSi<sub>2</sub>의 화학 양론적인 조성에 추가적으로 Si 분말을 0-20 wt% 첨가함에 따라서 다공질 재료의 특성 변화를 고찰하였다. 특히 이와 같이 제조된 발열성 다공질 재료에서 Si 함량 변화에 따른 기공의 미세구조, 통기도 특성, 전기적 및 기계적 특성의 변화에 관하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 원료분말

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

### 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. 혼합된 원료 분말의

조성은 합성 후 최종 조성이 각각 MoSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub> + 5 wt%Si, MoSi<sub>2</sub> + 10 wt%Si, MoSi<sub>2</sub> + 15 wt%Si, MoSi<sub>2</sub> + 20 wt%Si이 되도록 5종류의 조성변수를 가지고 실험을 실시하였다. 혼합된 분말은 연소합성 반응을 위하여 20 MPa의 압력으로 일축성형 하였으며, 이때 시편은 지름 25.4 mm의 원통형 형태로 성형하였다. 또한 발열 반응시 불완전 반응에 따른 미 반응물을 제거하기 위하여 모든 실험에서 동일하게 600°C 예열을 실시하였다. 합성 반응은 텅스텐 발열체를 열원으로 이용하여 Ar 분위기 하에서 실시함으로써 MoSi<sub>2</sub> 발열성 다공질 재료를 제조하였다.

### 2.3. 특성 평가

합성된 다공질 재료의 미세 조직은 주사전자현미경(SEM, JEOL, Japan)으로 관찰하였으며, X-선(Rigaku, Japan) 분석을 실시하였다. 통기도 측정은 PMI사의 Automotive Permporometer(USA)를 이용하였다. 2점 탐침측정법(two-probe measurement)법을 이용하여 전기적인 비저항을 측정하였으며, 이를 위하여 current regulator(HMCR-48A, Korea)와 nanovoltmeter(Keithley Co., USA) 등을 사용하였다. 또한 기계적 특성 평가를 위한 3점 곡강도 실험을 Instron(Series IX, USA)을 이용하여 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

일반적으로 SHS 공정에서 알려져 있는 주요 공정 변수는 실험 조성, 예열 온도, 성형체의 밀도, 분말 크기 등이 있다. 이미 발표된 Song *et al.*<sup>11)</sup> 등의 논문에 의하면 연소합성법에 의해 MoSi<sub>2</sub> 형성을 위한 Mo와 Si 분말간의 합성시 기공의 형성 거동은 용융온도가 낮은 Si이 먼저 용융된 후 용융온도가 높은 Mo 분말을 둘러싸고 이때 Mo과 Si의 발열반응에 의해 기공이 형성되기 때문에 기공의 구조는 Mo 분말의 크기에 의해 결정된다고 보고되었다. 본 연구에서는 기공 형성거동에 미치는 주요 변수로서 원료 분말인 Mo 분말과 Si 분말의 조성 변화를 통하여 기공의 미세구조, 통기도, 기계적 전기적 특성에 대하여 고찰하였다. 또한 본 연구에서는 원료 분말의 조성 변화 시 Mo 분말 크기의 변화에 따른 영향도 고찰하였다.

Fig. 1은 Si 함량 변화에 따른 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. Si 함량 및 Mo 분말의 크기와 관계없이 MoSi<sub>2</sub>가 균일하게 형성된 것을 관찰 할 수 있었다. Si 함

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)

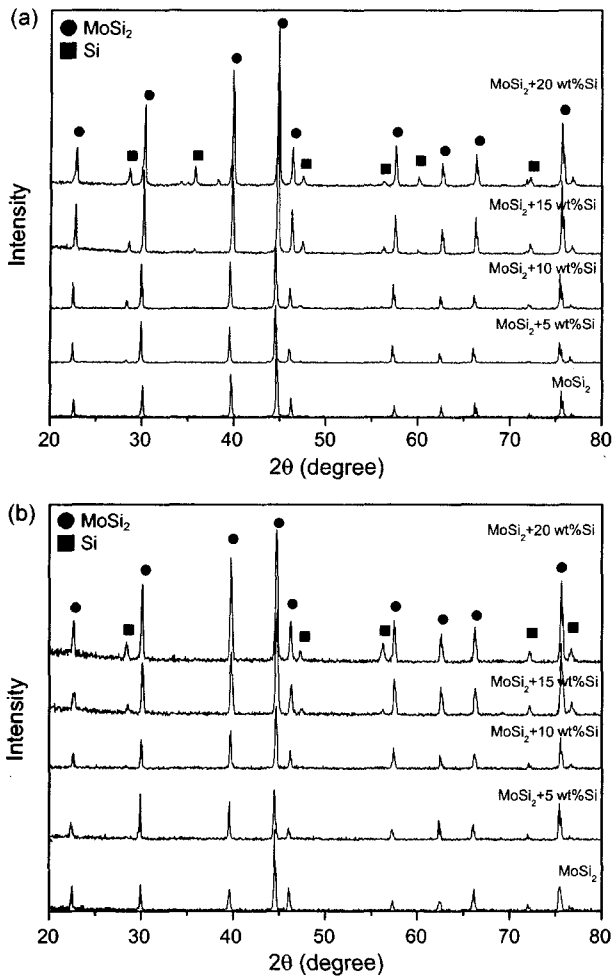


Fig. 1. XRD results of (a) Mo size : 4~5 μm and (b) Mo size : 150~300 μm according to the variations of Si content.

량이 증가함에 따라서 Si 피크가 관찰되기 시작하였으며 미반응 Mo는 관찰 되지 않았다. 이는 Mo 분말이 모두 MoSi<sub>2</sub>로 반응함으로써 미 반응물 형태로 존재하지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 Mo와 Si 간의 연소합성 반응은 Mo 분말과 Si 분말은 화학 양론적으로 혼합하여 상온에서 합성 시킬 경우, 외부로의 열 방출이 없는 단열 상태라고 가정하고 이론적으로 계산하면 이론 단열 반응온도가 1900 K로 알려져 있다.<sup>8)</sup> 이는 일반적인 연소합성 반응에서 실험적으로 자체적인 연소 반응을 가능하게 하는 한계온도로 알려진<sup>12)</sup> 1800 K에 비하여 단지 100 K가 높은 온도이다. 특히 본 실험에서는 Mo 분말과 Si 분말 사이의 화학 양론적인 비율에 추가적으로 발열 반응에 참가하지 않는 Si 분말을 20 wt%까지 첨가시킴으로서, Si 분말의 희석제(dilution agent) 역할을 통하여 단열 반응온도를 낮추기 때문에 Mo 등의 미반응물이 존재할 가능성이 증대된다. 이에 본 연구에서는 불균일 반응에 의한 미반응물 형성을 억제시키기 위하여 시편을 합성시키기 전에 600°C로 예열한 후 발열 합성 반응을 유도하였으며, 이와 같은 예열 공정은 실제적인 단열 반응온도를 증가시켜 불균일 반응을 억제시킨 것으로 판단된다. 또한 크기가 4~5 μm인 작은 Mo 분말을 사용하여 합성한 경우에는 화학양론적인 조성에 추가적인 5 wt%Si 분말이 혼합된 조성에서부터 X-선 회절 분석 상에서 잔류 Si 피크가 관찰되었으며, 크기가 150~300 μm인 조대한 Mo 분말을 사용하여 합성한 경우에는 화학양론적인 조성에 추가적인 10 wt%Si 분말이 혼합된 조성에서부터 잔류 Si 피크가 관찰되었다. 이와 같이 Si 피크가 Mo 분말 크기에 따라서 약간의 차이를 보이는 것은 X-선 회절 분석 오차 한계에 의해 발생하는 것으로 판단된다. X-선 회절 분석 상

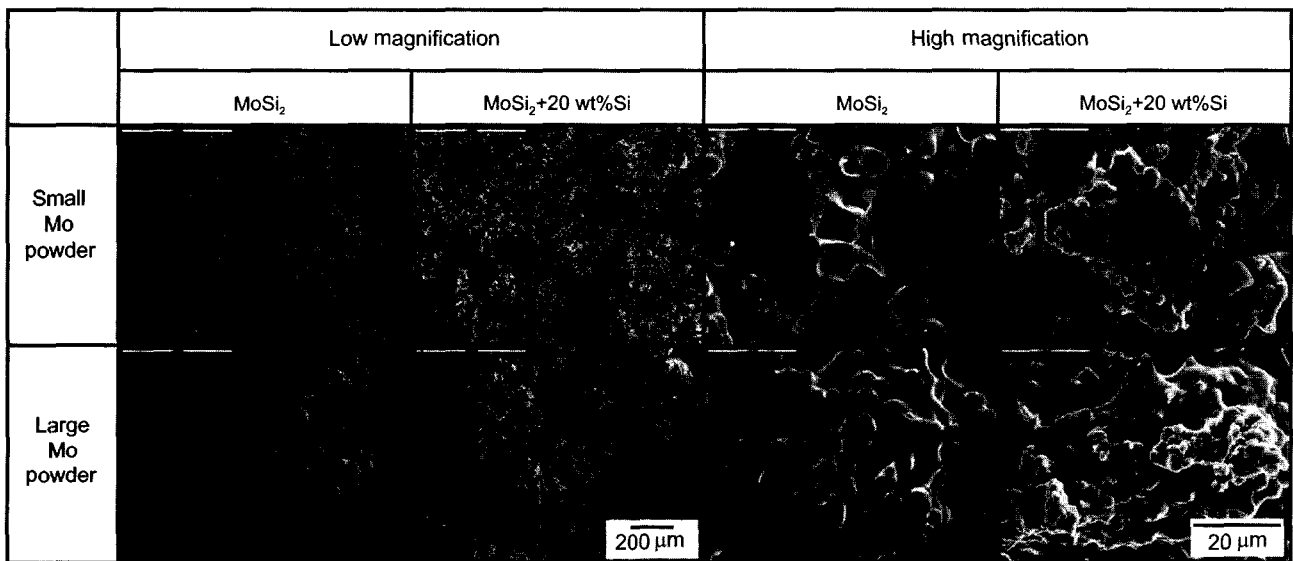


Fig. 2. Fracture morphology of the synthesized MoSi<sub>2</sub> materials with variations in the composition. (Two kinds of Mo powder in the mixture of preform were used according to the change of size).

에서 MoSi<sub>2</sub> 입자와 이와 분리된 형태의 Si 피크가 관찰되는 이유를 Mo와 Si 간의 상변화를 이원계 상태도<sup>12)</sup>를 통하여 살펴보면 MoSi<sub>2</sub>는 화학양론적인 조성에서 금속간 화합물을 형성하며, Si 함량이 증가함에 따라 MoSi<sub>2</sub> 내에 Si의 고용도가 거의 없기 때문에 MoSi<sub>2</sub>와 이와 분리된 형태의 Si이 존재하는 것으로 판단된다.

Fig. 2는 Si 함량 변화 및 Mo 분말 크기 변화에 따른 파단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. Mo 분말의 크기가 증가함에 따라 MoSi<sub>2</sub> 입자들로 형성된 응집체(cluster of MoSi<sub>2</sub> particles)의 크기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이에 따른 기공의 크기가 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다. 이는 이미 보고 되어진 논문<sup>11)</sup>에서 MoSi<sub>2</sub> 입자들로 이루어진 응집체는 Mo의 분말을 액상의 Si이 둘러싼 상태에서 반응이 일어나기 때문에 Mo 입자 크기와 비례하여 MoSi<sub>2</sub> 입자들로 형성된 응집체의 크기가 결정된다고 보고 되었으며, Fig. 2의 파단면 조직의 실험 결과는 이와 유사한 결과이다. 또한 Si 함량 변화에 따른 기공의 크기 및 미세구조의 변화는 저배율 사진에서 관찰되지 않았다. 그러나 고배율 사진에서 보면 화학양론적인 MoSi<sub>2</sub> 조성에서는 Mo 분말의 크기에 관계없이 응집체 내부의 MoSi<sub>2</sub> 입자의 크기가 비교적 조대하게 형성되었으며, Si 함량이 증대된 MoSi<sub>2</sub>-20 wt%Si 조성에서는 MoSi<sub>2</sub> 입자 크기가 상당히 감소된 모습을 보여주고 있음을 관찰할 수 있었다. 이는 발열 반응시 화학양론적인 Si 함량을 초과한 부분이 희석제로서 작용함으로써 단일 반응 온도를 감소시키기 때문이다. 즉 Si 분말의 함량이 증가함에 따라 반응온도가 감소하고 이에 따라 형성되는 MoSi<sub>2</sub> 입자가 성장할 시간이 감소하여 MoSi<sub>2</sub> 입자 크기가 작은 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 Si 함량 변화에 따른 미세구조의 변화를 관찰하기 위한 단면 조직을 나타낸 것이다. 이때 Mo 분말은 크기가 150~300 μm인 조대한 분말의 경우이며, Mo 분말과 Si 분말 사이에 화학양론적인 조성의 경우 형성된 MoSi<sub>2</sub> 입자 크기가 평균적으로 18 μm로서 조대하게 형성되었으며, MoSi<sub>2</sub>-20 wt%Si 조성인 경우에는 MoSi<sub>2</sub> 입자 크기가 5 μm로서 상대적으로 미세하게 형성되었다. 특히 화학양론적인 조성의 경우에는 형성된 MoSi<sub>2</sub> 입자가 각진 형태를 보여줌으로서, MoSi<sub>2</sub> 입자 상호간에 형성된 계면이 전형적인 단일조성 소결체의 미세구조를 보여주고 있다. 또한 MoSi<sub>2</sub>-20 wt%Si 조성인 경우에는 화학양론적으로 형성된 MoSi<sub>2</sub> 입자와 Si 사이에 고용도가 거의 없기 때문에, Si 기지에 MoSi<sub>2</sub> 입자가 구형으로 형성된 모양을 보여주고 있다. 이는 cermet 재료에서 금속 바인더 위에 강화 입자가 형성된 모습과 동일한 형태를 보여주고 있다.

Fig. 4는 Si 조성 변화를 통하여 MoSi<sub>2</sub> 다공질 재료의 통기도 특성을 나타낸 결과이다. 통기도 특성은 다공질 재료로서 중요한 특성 중의 하나로서 Fig. 4에서는 시편의

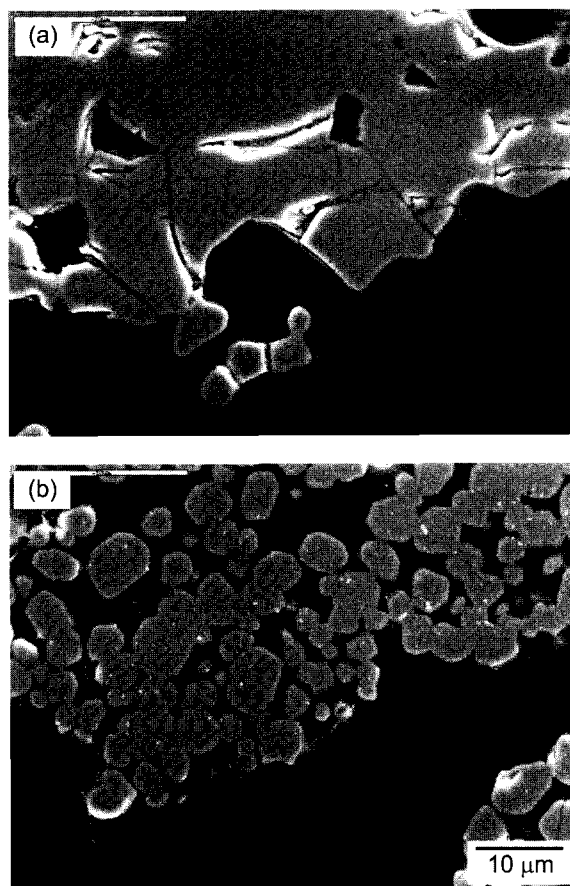


Fig. 3. Microstructure of the synthesized (a) MoSi<sub>2</sub> and (b) MoSi<sub>2</sub>+20 wt%Si (Mo Powder size : 150~300 μm).

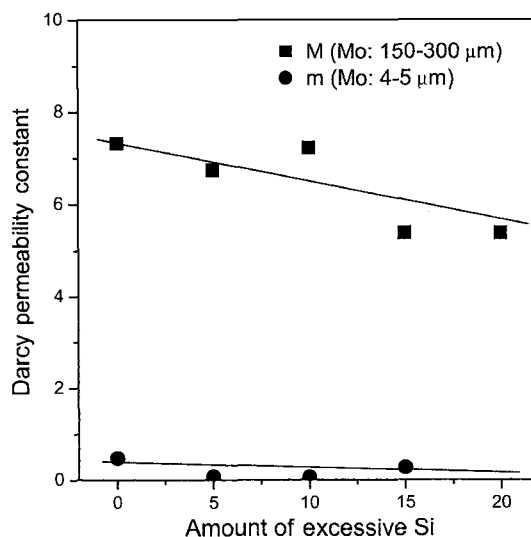


Fig. 4. The results of permeability test of porous MoSi<sub>2</sub> materials with the variation in the amount of excessive Si.

크기에 관계없이 개기공의 특성을 대표할 수 있는 Darcy 통기도 상수(Darcy's Permeability Constant,  $K$ ) 변화를 관찰하였다. 일반적으로 통기성 특성은 식(1)의 Darcy의 법

칙<sup>13)</sup>에 의하여 표현된다.

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

상기의 식에서  $q$ 는 flow rate,  $K$ 는 통기도 계수,  $dp$ 는 압력차,  $\eta$ 는 유체의 점성,  $l$ 은 시편의 두께이다. 통기도 계수( $K$ )는 Mo 분말이 조대한 분말을 사용한 경우 미세한 분말을 사용한 경우에 비하여 10배 이상 높은 값을 보여 주고 있다. 그러나 Si 함량이 증가함에 따라 통기도 계수 즉 통기성이 감소하는 경향을 관찰 할 수 있다. Fig. 5는 연소합성 전후의 성형체의 부피 변화를 나타낸 것이다. Mo 분말의 크기가 4-5  $\mu\text{m}$  크기인 분말을 사용할 경우 합성 전후 약 5-6% 정도의 부피 수축이 발생하고, Mo 분말의 크기가 150-300  $\mu\text{m}$  크기인 분말을 사용하는 경우 합성 전후 약 5-7% 정도의 부피 팽창이 발생하는 것을 관찰 할 수 있다. 또한 Mo 분말의 크기와 관계없이 Si 함량 증가함에 따라 부피가 약간씩 감소하는 경향을 보여주고 있다. 즉 Fig. 4에 나타난 Si 함량이 증가함에 따라 통기도 계수가 약간씩 감소하는 경향은 Fig. 5에 나타난 바와 같이 합성 반응 후 성형체의 상대적인 부피 감소에 따른 기공을 감소에 기인하는 것으로 판단된다.

본 연구에서 다공질 재료로서 MoSi<sub>2</sub>계를 선택하여 연구를 하는 이유는 MoSi<sub>2</sub> 재료가 전형적인 발열 재료로서, 이를 다공질 재료로서 특성을 발현시키는데 응용해 보기 위함이다. 그러므로 발열 재료로서 가장 중요한 특성인 발열 정도를 정량적으로 평가하기 위하여 비저항을 측정하여 발열 재료로서 가능성을 평가해 보았다. Fig. 6은 Si 함량 변화 및 Mo 분말 크기 변화에 따른 비저항을 측정된 결과이다. 조대한 Mo 분말을 사용한 경우에는 비저항 값이 약

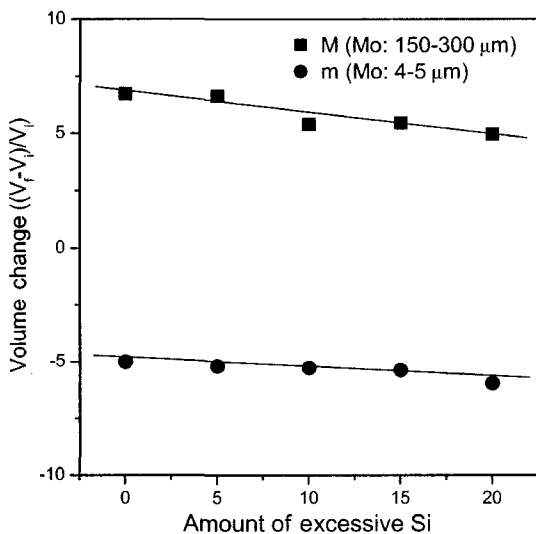


Fig. 5. The results of measuring the volume change after combustion reaction with the variation in the amount of excessive Si.

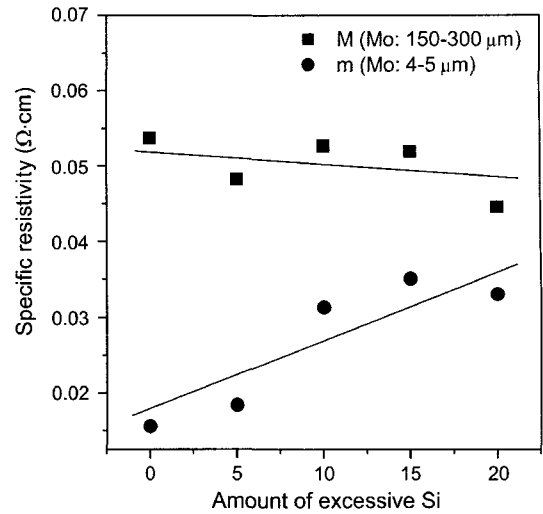


Fig. 6. The results of measuring the specific resistivity of porous MoSi<sub>2</sub> materials with the variation in the amount of excessive Si.

0.05  $\Omega \cdot \text{cm}$ 으로서 비교적 일정한 값을 보여 주었으며, 작은 Mo 분말을 사용한 경우에는 비저항 값이 0.02에서 0.04  $\Omega \cdot \text{cm}$ 로 Si 함량이 증가함에 따라서 비저항이 증가하는 경향을 관찰 할 수 있었다. 이는 Si의 비저항이 MoSi<sub>2</sub>의 비저항보다 높기 때문에 MoSi<sub>2</sub> 입자를 둘러싸고 있는 Si의 양이 증가함에 따라서 비저항이 증가하는 것으로 판단된다. 그러나 조대한 Mo 분말을 사용하였을 경우 Si 함량의 변화에 따른 비저항 값의 변화가 거의 관찰되지 않았다.

일반적으로 발열재료의 비저항 값은 Ni-Cr 발열선인 경우에는  $1.2 - 1.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , Super Kanthal 발열체로 널리 알려진 MoSi<sub>2</sub>계 발열체의 경우에는  $3.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , SiC계 발열체의 경우에는 약 0.1  $\Omega \cdot \text{cm}$  등이다.<sup>14)</sup> 그러므로 본 연구에서 제조된 다공질 재료는 비저항 값이 기존의 MoSi<sub>2</sub>계 발열체 보다는 증가하였으나, SiC 발열체에 비해서는 비교적 낮은 값을 나타내고 있다. 그러므로 이와 같이 비저항 값을 비교하여 보면, 연소합성 법에 의해 제조된 MoSi<sub>2</sub>계 다공성 재료는 발열체로서 응용이 가능할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 다공질 재료의 요구 특성을 최대한 발현시키기 위해서는 필터 기능을 구현할 수 있는 시편의 단면적을 증가시킬 필요성이 증대된다. 시편의 단면적을 증가시키면 아래 식(2)<sup>15)</sup>와 같이 소요되는 시편내의 저항 값이 감소하게 된다.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2)$$

상기의 식에서  $R$ 은 저항( $\Omega$ ),  $\rho$ 는 비저항( $\Omega \cdot \text{cm}$ ),  $l$ 은 길이(cm),  $A$ 는 단면적( $\text{cm}^2$ )이다.

시편의 단면적 증가에 따른 저항의 감소는 발열시 요구되는 전압(voltage)의 감소 및 전류(current) 값의 증대를

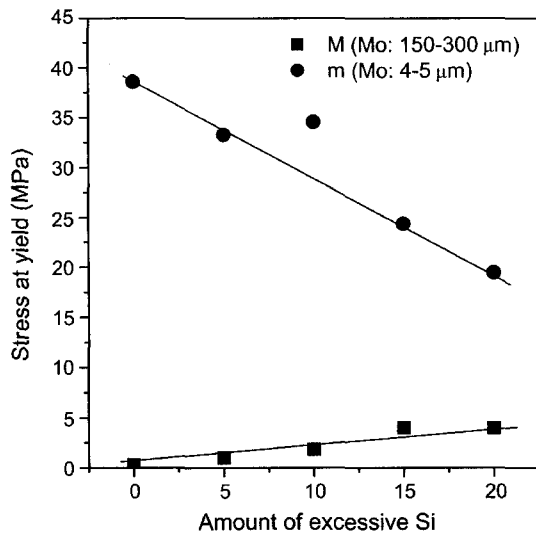


Fig. 7. The results of measuring the bending strength of porous MoSi<sub>2</sub> materials with the variation in the amount of excessive Si.

초래한다( $R = V/D$ ). 즉 발열시 요구되는 전류 값의 과도한 증대는 발열체로서 상용화 등으로 구현하기 위해서는 많은 어려움을 초래할 수 있다. 그러므로 이러한 문제점들을 해결하고 다양한 용도로 응용 범위를 확대시키기 위해서는 재료상수인 비저항을 좀 더 넓은 범위로 변화시킬 필요가 있으며, 이를 위한 바인더 성분 변화 등의 추가적인 연구가 요구되어 진다.

Fig. 7은 제조된 MoSi<sub>2</sub> 다공질 재료의 기계적인 특성 평가를 위하여 곡강도 실험을 실시한 결과이다. 연소합성법에 의하여 제조된 MoSi<sub>2</sub> 재료를 다공성 발열체로서 사용 가능하게 하기 위해서는 양호한 기계적 특성이 요구된다. 특히 본 연구에서 150~300 μm 크기의 조대한 Mo 분말을 사용하여 다공질 재료를 제조한 경우 Mo과 Si 분말의 화학양론적인 비율에서는 우수한 기공 특성에도 불구하고 시편이 부스러지는 등의 기계적 견고성이 결여되어, 실제적으로 응용화에 많은 문제점을 가지고 있었다. 그러므로 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 Si 함량을 증가시킴으로써 형성된 응집체의 결합성을 증대시키고자 하였다. Fig. 7에 나타난 결과와 같이 조대한 Mo 분말을 사용하여 다공질 재료를 제조한 경우 Si 함량이 증가함에 따라 시편의 기계적 특성이 증대되었다. 이는 전술한 바와 같이 Si이 MoSi<sub>2</sub> 입자들로 형성된 응집체(cluster of MoSi<sub>2</sub> particles)를 연결시켜 주는 바인더 역할을 통하여 내구성이 증대된 것으로 평가할 수 있다. 그러나 작은 Mo 분말을 사용하였을 경우에는 Si 분말의 함량이 증가함에 따라 기계적 특성이 감소하는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 발열 온도의 감소로 인하여 입자간의 소결성 감소로 인하여 나타난 결과라고 예측되나, 이에 대한 추가적인 고찰이 요구된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 연소합성(SHS) 공정에 의하여 다공성 MoSi<sub>2</sub>를 제조시 Si 함량 변화에 따른 영향을 연구하였으며, 연구결과를 정리하면 다음과 같다.

1. 연소합성공정에 의한 발열성 MoSi<sub>2</sub> 다공질 재료를 제조하기 위하여 화학양론적인 MoSi<sub>2</sub> 조성에 Si 함량을 0~20 wt% 추가하여 첨가하였으며, 성형체에 예열(600°C) 공정을 실시함으로써 Si 첨가로 인한 불균일 반응을 억제시킬 수 있었다.

2. 화학양론적 조성에 추가되는 Si 함량이 증가됨에 따라 합성 후 형성되는 MoSi<sub>2</sub> 입자크기가 평균적으로 18 μm에서 5 μm의 크기로 감소하였으며, 이는 Si 함량 증가에 따른 단일 반응온도의 감소에 기인하였다.

3. Si 함량이 증가함에 따라 합성 반응 후 부피 감소에 따른 기공률 감소에 의하여 통기성이 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 비저항을 측정된 결과 조대한 Mo 분말을 사용한 경우에는 비저항 값이 약 0.05 Ω·cm으로서 비교적 일정한 값을 보여 주었으며, 작은 Mo 분말을 사용한 경우에는 비저항 값이 0.02에서 0.04 Ω·cm로 Si 함량이 증가함에 따라서 비저항이 증가하는 경향을 나타내었다.

4. 조대한 Mo 분말을 사용하여 다공질 재료를 제조한 경우 Si 함량이 증가함에 따라 시편의 기계적 특성이 증대되었으며, 이는 Si이 MoSi<sub>2</sub> 입자들로 형성된 응집체(cluster of MoSi<sub>2</sub> particles)를 연결시켜 주는 바인더 역할을 통하여 내구성이 증대되었기 때문이다.

#### 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 MoSi<sub>2</sub>/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 MoSi<sub>2</sub>-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 Comp.*, **314** [1-2] 240-50 (2001).
4. L. Sun and J. Pan, "Fabrication and Characterization of TiC-Particle-Reinforced MoSi<sub>2</sub> Composites," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22** [5] 791-96 (2002).

5. T. Dasgupta, A. K. Bhattacharya, and A. M. Umarji, "Synthesis and Structure of Aluminum Substituted MoSi<sub>2</sub>," *Solid State Communications*, **126** [10] 573-78 (2003).
6. H. Zhang and X. Liu, "Analysis of Milling Energy in Synthesis and Formation Mechanisms of Molybdenum Disilicide by Mechanical Alloying," *Int. J. of Ref. Metals and Hard Mater.*, **19** [3] 203-08 (2001).
7. 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).
8. S. W. Jo, G. W. Lee, J. T. Moon, and Y. S. Kim, "On the Formation of MoSi<sub>2</sub> by Self-Propagating High-Temperature Synthesis," *Acta Mater.*, **44** [11] 4317-26 (1996).
9. Y. S. Jang, Y. B. Lee, I. S. Kim, H. C. Park, and K. D. Oh, "Influences of the Molar Ratio of Mo/MoO<sub>3</sub> on Characteristics of MoSi<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites by SHS Methods," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [11] 1209-16 (1996).
10. S. J. Lee, Y. S. Jang, I. S. Kim, H. C. Park, and K. D. Oh, "Synthesis and Sintering of MoSi<sub>2</sub> by SHS Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [9] 1085-91 (1995).
11. I. H. Song, J. Y. Yun, and H. D. Kim, "Fabrication of Porous MoSi<sub>2</sub> Material for Heating Element through SHS Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [1] 62-8 (2004).
12. T. B. Massalski (Ed.), "Binary Alloy Phase Diagram," Second Edition, *ASM International*, Materials Park, OH (1990).
13. D. Muscat and R. A. L. Drew, "Modeling the Infiltration Kinetics of Molten Aluminum into Porous Titanium Carbide," *Metall. & Mater. Trans.*, **25A** 2357 (1994).
14. Website: <http://www.tokaikorea.co.kr/DATA.html>.
15. J. F. Shackelford, "Introduction to Materials Science for Engineers," *Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ*, Fourth Ed., Ch.11 (1998).