

## PDS에 의하여 제조된 $\text{MoSi}_2$ 화합물의 미세조직에 미치는 Nb의 영향 (Effect of Nb additions on the microstructure of $\text{MoSi}_2$ composites made by PDS)

부산대학교 박성갑\*, 박용호, 박익민, 부경대학교 배차원

### 1. 서론

$\text{MoSi}_2$ 는 용점이 높고 밀도가 비교적 낮으며 우수한 고온내산화성을 가지고 있는 재료로 발열체, 스페이스 셔틀의 차열재로 기대되어 연구가 활발하게 이뤄지고 있다. 그러나 상온에서의 낮은 인성과 고온에서의 강도저하 등의 문제점을 안고 있다. 인성과 강도를 향상시키기 위해 기지와 열적인 성질이 가깝고 고온에서 화학적으로 안정한 Nb와 W과 같은 고용점 금속 강화재를 첨가하는 것에 의한 복합화가 검토되고 있다. 그러나  $\text{MoSi}_2$ 의 미세조직에 미치는 Nb 첨가의 영향에 대한 연구는 아직도 부족하다. 본 연구에서는 펄스통전가압소결법(PDS)으로  $\text{MoSi}_2$  기지에 Nb이 첨가된 서로 다른 조성의  $\text{MoSi}_2\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 와  $\text{MoSi}_2\text{-NbSi}_2$  화합물을 제조하였고, 그 미세조직에 미치는 Nb의 영향에 대해서 알아보았다.

### 2. 실험방법

본 연구에서는 서로 다른 조성의 두 종류의 소결체를 만들었다. 첫 번째는 시판용  $\text{MoSi}_2$  분말에 직접 Nb 분말을 첨가하여 조성이  $\text{Mo}_{1/3(1-x)}\text{Si}_{2/3(1-x)}\text{Nb}$  ( $x=0.05, 0.1, 0.4375$ )가 되도록 하였고, 두 번째는 Mo, Nb와 Si 원료분말을 혼합하여 조성이  $(\text{Mo}_{1-x}, \text{Nb}_x)\text{Si}_2$  ( $x=0.05, 0.10, 0.20$ )가 되도록 하였다. 이 분말들을 플라스틱 용기 안에서 2시간 동안 건식 혼합하여 50MPa의 압력으로 성형하였다. 이 성형체를 펄스통전가압소결(PDS) 장치를 이용하여 1500°C에서 30분간 56MPa의 압력으로 소결하였다. 소결체는 XRD를 이용하여 상변화를 관찰하였고, SEM을 이용하여 미세조직의 변화를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 첫 번째와 두 번째 조성의 소결체의 X-선회절 결과이다.  $\text{Mo}_{1/3(1-x)}\text{Si}_{2/3(1-x)}\text{Nb}$  ( $x=0.05, 0.1, 0.4375$ )의 조성에서는 C11<sub>b</sub> 결정구조를 가지는  $\text{MoSi}_2$ 상, 정방정계  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 상,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{C}$ 상 그리고 약한 강도의 Nb 금속상 등의 4가지 상이 나타난다. Nb의 첨가량이 늘어날수록  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 와  $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{C}$ 상의 상대적인 피크의 강도가 높아지고,  $\text{MoSi}_2$ 상의 피크가 주된 상으로 나타난다. 그러나 43.75%의 Nb가 첨가된 합금의 경우에는  $\text{MoSi}_2$ 상의 피크의 강도가 약해지고  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 와  $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{C}$ 상이 주된 상이 된다. 43.75%까지 Nb가 첨가되면 대부분의  $\text{MoSi}_2$ 와 Nb가 반응하여  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 와  $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{C}$ 상을 형성함을 알 수 있다.

$(\text{Mo}_{1-x}, \text{Nb}_x)\text{Si}_2$  ( $x=0.05, 0.10, 0.20$ )의 조성에서는 C11<sub>b</sub> 결정구조의  $\text{MoSi}_2$ 와 C40 결정구조의  $\text{NbSi}_2$ 의 2개의 상이 나타난다. Nb의 첨가량이 늘어날수록  $\text{NbSi}_2$ 의 피크의 강도가 증가하지만, 상대적인 강도는 아주 낮다.  $(\text{Mo}_{0.8}, \text{Nb}_{0.2})\text{Si}_2$  조성의 소결체에서는  $\text{NbSi}_2$ 상이 주된 조직이 될 것임을 알 수 있다. 이전의 논문에서 아크 용해법에 의해 제조된 이 조성의 시편에서는 단상의  $\text{NbSi}_2$ (C40)상이 나타난다고 보고되었지만, 본 연구에서는  $\text{MoSi}_2$ 와  $\text{NbSi}_2$ 의 두 상이 나타난다.

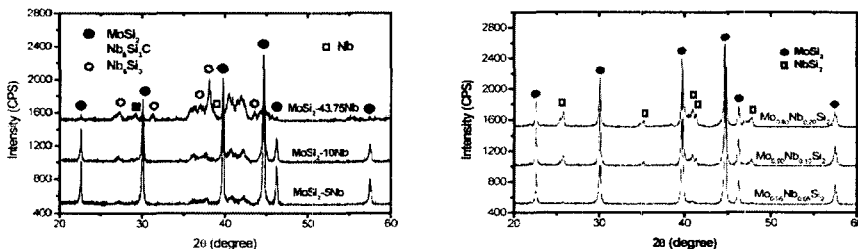


Fig. 1. X-ray diffraction spectrums of  $\text{Mo}_{1/3(1-x)}\text{Si}_{2/3(1-x)}\text{Nb}$  ( $x=0.05, 0.1, 0.4375$ ) and  $(\text{Mo}_{1-x}, \text{Nb}_x)\text{Si}_2$  ( $x=0.05, 0.10, 0.20$ ) samples.

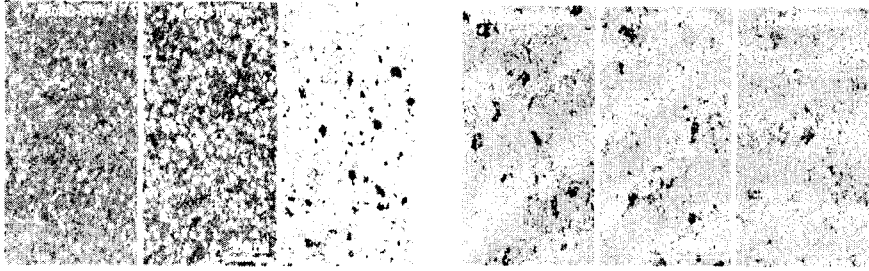


Fig. 2. SEM micrographs of  $Mo_{1/3(1-x)}Si_{2/3(1-x)}Nb$  ( $x=0.05, 0.1, 0.4375$ ) and  $(Mo_{1-x}, Nb_x)Si_2$  ( $x=0.05, 0.10, 0.20$ ) samples.

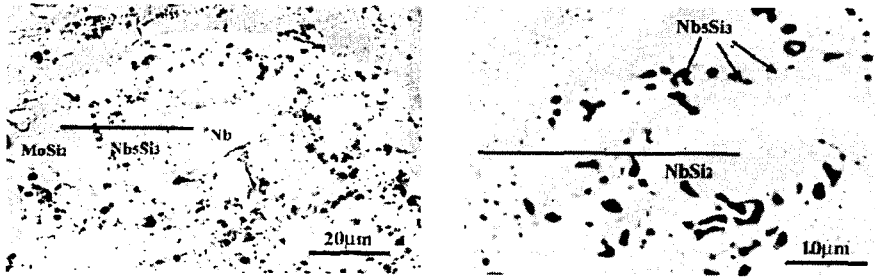


Fig. 3. SEM micrographs of  $MoSi_2-10Nb$  and  $(Mo_{0.8}, Nb_{0.2})Si_2$  samples.

Fig. 2는 첫 번째와 두 번째 조성의 소결체의 SEM 사진이다.  $Mo_{1/3(1-x)}Si_{2/3(1-x)}Nb$  ( $x=0.05, 0.1, 0.4375$ )의 조성에서는 기지상이  $MoSi_2$ 상이고, 5Nb와 10Nb 합금에서 밝은 상은  $Nb_5Si_3$ 와  $Nb_5Si_3C$ 상이다.  $Nb_5Si_3$ 와  $Nb_5Si_3C$ 상의 가운데 부분에 있는 아주 밝은 상은 Nb상이고 검은 부분은 비정질인 실리카 또는 기공이다.  $(Mo_{1-x}, Nb_x)Si_2$  ( $x=0.05, 0.10, 0.20$ )의 조성에서는  $MoSi_2$ 와  $NbSi_2$ 상이 나타난다. 이 시편의 밝은 상은 약간의 Mo를 포함하고 있는  $Nb_5Si_3$  또는  $Nb_5Si_3C$ 상으로 분율이 아주 작기 때문에 Fig. 1에서 피크가 나타나지 않았다고 생각된다.

Fig. 3은 에칭 후의  $MoSi_2-10Nb$ 와  $(Mo_{0.8}, Nb_{0.2})Si_2$ 의 SEM 사진이다. 첫 번째 조성의 소결체에서는 고온에서 소결되면서 Nb 입자와 기지상인  $MoSi_2$ 상이 반응하여  $Nb_5Si_3$ 와  $Nb_5Si_3C$ 상을 형성하였다.  $MoSi_2$ 와 더불어  $Nb_5Si_3$ 와  $Nb_5Si_3C$ 상 등이 혼합된 조성을 이루어서 더 향상된 고온 강도를 가질 것으로 기대할 수 있고, Nb 분말을  $MoSi_2$  분말에 첨가함으로써  $MoSi_2$ 와  $Nb_5Si_3$  또는  $Nb_5Si_3C$  상의 분율을 0에서 100%까지 쉽게 조절할 수 있다. 두 번째 조성의 소결체에서는 Nb상이 Mo와 Si 성분과 모두 반응하여 순수한 Nb상이 나타나지 않았다. 원래의 Nb 자리 근처에 약간의  $Nb_5Si_3$ 상이 존재하고 이  $Nb_5Si_3$ 상 주위에  $NbSi_2$ 상이 존재한다.  $MoSi_2$ 와  $NbSi_2$ 는 서로 다른 결정구조를 가지기 때문에 에칭에 의해 경계부분이 분명하게 나타난다. EDAX 분석으로  $NbSi_2(C40)$ 상 내의 Nb:Mo의 원자비가 22:73임을 알 수 있고,  $NbSi_2(C40)$ 상의 중간부분에서 Nb:Mo의 비가 더 높은 것으로 보아서 더 높은 온도에서 더 오랜 시간 처리를 해준다면  $NbSi_2(C40)$ 상의 분율이 더 커질 것임을 기대할 수 있다.

#### 4. 결론

$MoSi_2$  합금의 미세조직에 미치는 Nb 첨가의 영향에 대해서 알아보았다.

1.  $Mo_{1/3(1-x)}Si_{2/3(1-x)}Nb$  ( $x=0.05, 0.1, 0.4375$ ) 조성의 합금에서는 C11b  $MoSi_2$ ,  $Nb_5Si_3$ 와  $Nb_5Si_3C$ 상과 함께 반응되지 않은 Nb 금속상이 존재 하였다. Nb의 첨가량이 증가할수록  $Nb_5Si_3$ 와  $Nb_5Si_3C$ 상의 부피분율이 증가하고,  $MoSi_2$  상은 Nb의 첨가량이 43.75%가 될 때 까지 주된 상으로 존재하였다.
2.  $(Mo_{1-x}, Nb_x)Si_2$  ( $x=0.05, 0.10, 0.20$ ) 조성의 합금에서는 C11b  $MoSi_2$ , C40  $NbSi_2$ 상과 약간의  $(Nb,Mo)_5Si_3$ 상이 존재하고, Nb의 첨가량이 증가할수록  $NbSi_2$ 의 분율이 증가함을 알 수 있었다. C11b  $MoSi_2$ 상이 기지상이고 소량의 Nb 성분을 포함하고 있으며,  $NbSi_2$ 상은 소량의 Mo 성분을 포함하고 있다. Mo의 양은  $MoSi_2$ 상 근처에서 더 높았지만,  $NbSi_2$  상의 중간부분으로 갈수록 감소하였다.