

Mo-65.8at%Si 혼합분말의 기계적 합금화에 미치는 밀링매체 재료의 영향

박상보 · 변창섭 · 박인용 · 김동관 · 이진형*

대전산업대학교 재료공학과, *국민대학교 금속재료공학부

Effect of Milling Medium Materials on Mechanical Alloying of Mo-65.8at%Si Powder Mixture

Sang Bo Park, Chang Sop Byun, In Yong Park, Dong Kwan Kim and Jin Hyung Lee*

Department of Materials Engineering Taejon National University of Technology, Taejon 300-717, Korea

*School of Metallurgical and Materials Engineering Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received June 24, 1997)

ABSTRACT Milling media of steel and zirconia were used to produce MoSi₂ by mechanical alloying (MA) of Mo and Si powders. The effect of milling media on MA of Mo-65.8at%Si powder mixture has been investigated by SEM, XRD, DTA and in-situ thermal analysis. The powders mechanically alloyed by milling medium of steel for 8 hours showed the structure of fine mixture of Mo and Si, and those mechanically alloyed by milling medium of zirconia for longer milling time showed the structure of fine mixture of Mo and Si. The tetragonal α -MoSi₂ phase and the tetragonal Mo₅Si₃ phase appeared with small Mo peaks in the powders milled by milling medium of steel for 4 and 8 hours. The α -MoSi₂ phase and the hexagonal β -MoSi₂ phase were formed after longer milling time. The α -MoSi₂ phase appeared with large Mo peaks in the powders milled by milling medium of zirconia for 4 hours. The phases, α -MoSi₂ and β -MoSi₂, were formed in the powders milled for longer milling time. DTA and annealing results showed that Mo and Si were transformed into α -MoSi₂ and Mo₅Si₃, while β -MoSi₂ into α -MoSi₂. In-situ thermal analysis results demonstrated that there were a sudden temperature rise at 212 min and a gradual increase in temperature in case of milling media of steel and zirconia, respectively. The results indicate that MA can be influenced by materials of milling medium which can give either impact energy on powders or thermal energy accumulated in vial.

1. 서 론

MoSi₂는 고융점(2020°C) 금속간 화합물로서 고온에서 매우 안정하여 내산화성 및 부식성이 우수하며, 밀도도 6.24 g/cm³로 비교적 작고 고온에서 높은 탄성계수를 가지기 때문에 고온 구조용 재료로서 많은 주목을 받고 있다.¹⁾ 특히 1600°C까지도 견딜 수 있는 유망한 항공엔진용재료중 하나로 기대되고 있다. 그리고 전기전도도는 실온에서 강과 비슷하고 열전도도는 Ni와 비슷하여 고온발열체로 이용되고 있다. MoSi₂의 내산화성이 우수한 것은 표면에 SiO₂가 형성되기 때문이며, 형성된 SiO₂는 고온에서 장시간동안 무게변화 및 균열 등의 변화가 거의 없으며, 유리상 및 결정질인 SiO₂의 성장은 일차적으로 형성된

SiO₂층을 통한 산소분자의 느린 확산에 의존한다.^{2,3)} 고 보고 있으며, 이에 따라 MoSi₂는 고온에서 내산화성이 우수하다. 그러나 이 재료는 상온에서 취약한 결점이 있다. 따라서 미래의 고온재료로 사용하기 위해서는 고온강도, creep저항, 파괴인성 및 피로강도 등의 기계적 특성이 요구되며 내산화성, 고온안정성 및 저밀도 등이 요구되고 있다. 이러한 요구를 충족하기 위해서 기존의 MoSi₂제조방법과는 다른 새로운 제조방법으로 기계적합금화법(MA, mechanical alloying)이 연구되고 있다.⁴⁻⁸⁾

기계적합금화법은 1970년 J. S. Benjamin에 의해 Ni가 초합금에 석출경화와 산화물분산을 동시에 조합할 수 있는 방법으로 개발된 새로운 합금제조기술이다.^{9,10)} 고 에너지 불밀에 합금에 필요한 분말들을 분

말상태로 장입한 후 고속 교반시킴으로써, 원료분말과 불사이의 충돌에 의한 강한 압축응력으로 분말이 연신되고 파괴되며 이에 따라 나타나는 청정면이 서로 냉간압접되고 그 혼합분말이 다시 파괴된다. 이런 현상이 무수히 반복되어 혼합분말내의 Mo와 Si 원소를 균일하게 분포시키며, 결국 균일하고 미세한 nano-size의 결정립조직을 가지는 MoSi₂의 금속간 화합물을 생성할 수 있다. 특히 기계적합금화법은 MoSi₂와 같은 고용점 재료의 제조에 적합한 방법이다. 또한 기계적합금화시 불활성 분위기를 유지하여 MoSi₂의 고온의 기계적 성질을 약화시키는 역할을 하는 결정립계로의 유리상 SiO₂의 편석을 억제할 수 있다.^{11,12)} 이에 따라 기계적합금화 공정개발에 관련된 많은 연구가 수행되고 있는데, 공정변수중 밀링매체(용기와 불)의 재료가 다른 경우, 예를 들어 금속과 세라믹일 경우에 각 재료의 성질에 따라 불이 분말에 전달하는 에너지의 크기 및 불과 분말의 충돌로 인해 발생한 열에너지중 용기 내부에 축적되는 열 에너지의 크기가 다를 것이며 이로 인해 분말에 미치는 효과가 각 재료에 따라 다르게 될 것이다. 이러한 효과를 조사하기 위해서 본 연구에서는 Mo와 Si 원소분말을 기계적합금화에 의해 MoSi₂로 합성하기 위하여 사용된 밀링매체의 재료(강과 zirconia)에 따라 밀링된 분말의 미세구조의 변화, 합금화 과정 및 상변태 거동을 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 원료분말은 고순도의 Mo 분말(Strem Chemicals Co., U.S.A.)과 Si 분말(Kema Nord Co., Sweden)을 사용하였다. Mo 분말의 순도는 99.95% 이상이고 그 입도는 -250 mesh(<61 μm)이며, Si 분말의 순도는 99.99% 이상이고 그 입도는 -250 mesh(<61 μm)이었다. Mo와 Si 혼합분말의 조성은 Mo-65.8at%Si로 하였으며, 1회 장입량은 7g으로 하였다. 이때 실험에 사용된 밀링매체의 재료는 고 크롬 경화강(high Cr-hardened steel)과 zirconia이었다. 고 크롬 경화강 용기(vial)의 크기는 내경 33 mm, 높이 62 mm이며, 고 크롬 경화강 불중에서 큰 것의 지름은 12.7 mm이고 작은 것의 지름은 6.4 mm이었다. zirconia 용기의 크기는 내경이 38 mm이고 높이가 52 mm이며, zirconia 불 중에서 큰 것의 지름은 12.7 mm이고 작은 것의 지름은 6.4 mm이었다. 불과 분말

의 중량비는 5:1로 하여 용기속에 장입하였다. 기계적합금화시 분말의 과잉압접을 방지하기 위해 공정제어제(PCA, process control agent)는 스테아린산(CH₃(CH₂)₁₆COOH) 0.5 wt%를 첨가하였으며, 밀링중 분말의 산화를 방지하기 위해 glove box를 사용하여 용기내부를 고순도의 Ar gas 분위기로 하여 용기를 밀봉하였다. 이와 같이 준비된 시료의 기계적합금화(MA, mechanical alloying)는 1200 rpm으로 작동되는 미국 SPEX사의 SPEX 8000D Mixer/Mill에 용기를 장착시킨 후 실험을 행하였으며, 밀링은 1시간부터 48시간까지 행하였다.

기계적합금화과정중 얻어진 복합분말의 미세조직, 합금화 과정 및 상변태 거동을 조사하기 위하여 각 밀링시간의 분말들을 열처리한 후 X-선회절(XRD, X-ray diffraction)분석, 시차열분석(DTA, differential thermal analysis), 주사전자현미경(SEM)관찰 및 in-situ 열분석을 행하였다.

열처리중 분말의 산화 방지를 위하여 석영관을 사용하여 진공상태에서 봉입하였으며, 분말시료의 열처리는 Lindberg사의 전기로를 이용하여 승온속도 10°C/min의 조건으로 원하는 온도에서 30분간 열처리후 노냉하였다. 열처리된 각각의 분말시료의 XRD 분석은 Philips사의 PW1710 BASED를 이용하여 40 kV와 20 mA에서 scan speed를 4°/min로, 2θ를 20°에서 90°까지 행하였다. DTA는 DuPont사의 910TA를 이용하여 승온속도 20°C/min으로 1200°C까지 가열한 후 200°C/min으로 냉각시켰다. SEM관찰을 위한 시료준비는 Bakelite powder와 MA한 분말의 중량비를 5:1로 혼합하여 직경 3 mm의 stainless steel tube에 장입한 다음 mounting하였으며, SiC(silicon carbide) paper(1000-1500 mesh)로 연마한 후 Al₂O₃(0.05 μm)로 polishing한 다음 Philips 535 M SEM을 이용하여 분말 단면의 미세구조 및 형상을 관찰하였다. In-situ 열분석에서는 기계적합금화 과정중 용기내부의 온도변화를 조사하기 위해 민감도가 ±2°C인 비접촉 적외선센서를 이용하여 시간에 따른 용기외부벽 중앙의 온도를 측정하고, K-type 열전대로 용기주위의 온도를 측정함으로써 온도상승과정을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말의 형상 및 미세구조 변화

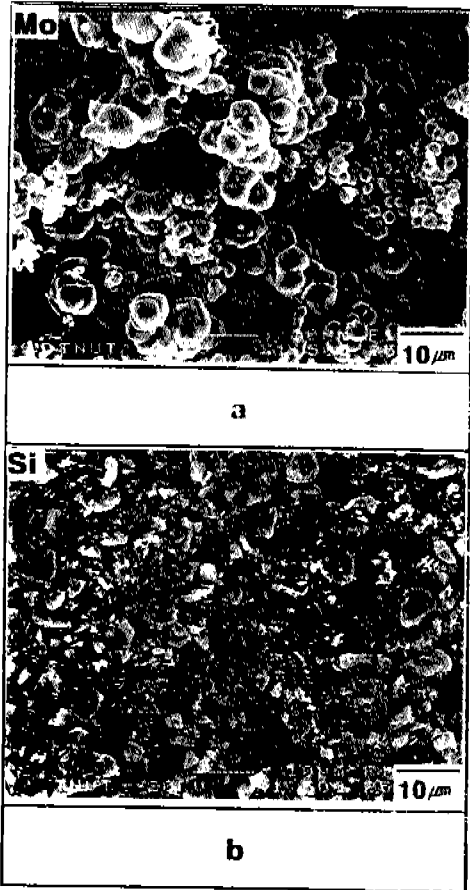


Fig. 1. Scanning electron micrographs of elemental powders. (a)Mo powder and (b)Si powder.

그림 1은 본 실험에 사용한 순수한 원료분말의 형상(powder morphology)을 SEM으로 관찰한 것이다. Mo분말(그림 1(a))은 수소환원법에 의해 제조된 것으로 불규칙한(irregular) 형태를 보이고 있으며, Si분말(그림 1(b))은 분쇄된 것으로 각상립(angular)의 형태를 보이고 있다.

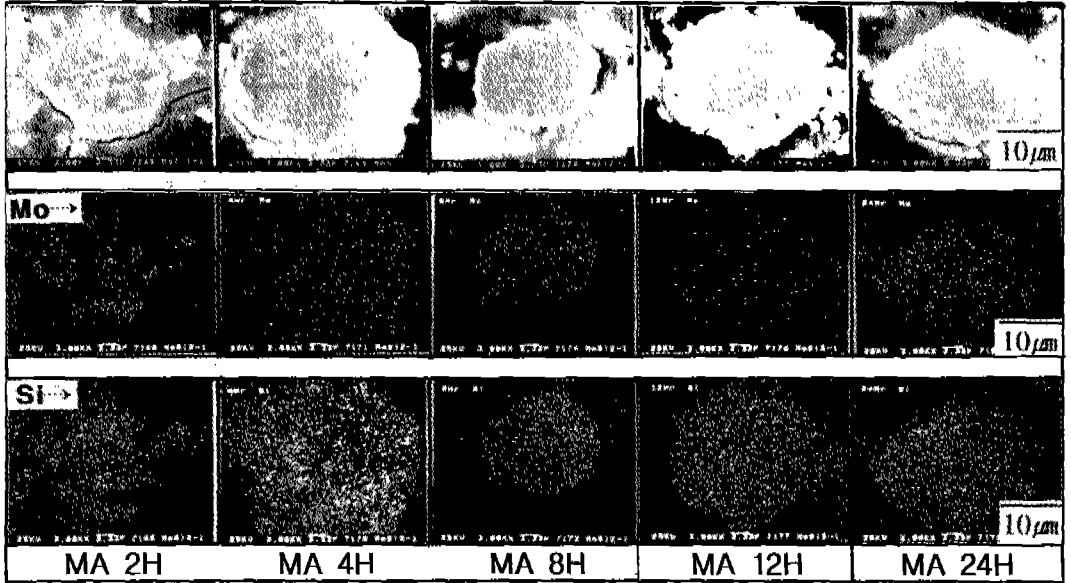
그림 2는 기계적합금화시간에 따른 혼합분말 단면의 SEM 사진과 dot mapping 사진이다. 취성을 가지는 Si 입자들은 미세한 입자로 파괴되는 반면, 연성을 가지는 밝은상의 Mo 입자들은 소성변형에 의해 납작해지는 것을 보여 주고 있다. 강의 밀링매체를 사용한 경우(그림 2(a))에는 2시간의 밀링에서 분말이 파괴된 후 냉간압접이 일어나 덩어리진 분말 내부에 층상 내지는 입상구조를 나타내고 있다. 그러나 4시간의 밀링에서는 그 구조가 미세한 혼합 분말로

된 후 8시간이 지나면서 그림에서 보이는 것과 같이 Mo 및 Si 입자들이 균질한 조성을 갖는 분말로 변화하게 된다. 그러나 zirconia의 밀링매체를 사용한 경우(그림 2(b))에는 층상 내지는 입상 구조를 가지는 것은 위의 경우(그림 2(a))와 유사하나 균질한 조성을 갖는 분말로 변화하기 위해서는 위의 경우(그림 2(a))와 비교하여 12시간 보다 긴 밀링시간을 필요로 한다는 것을 보여 주고 있다.

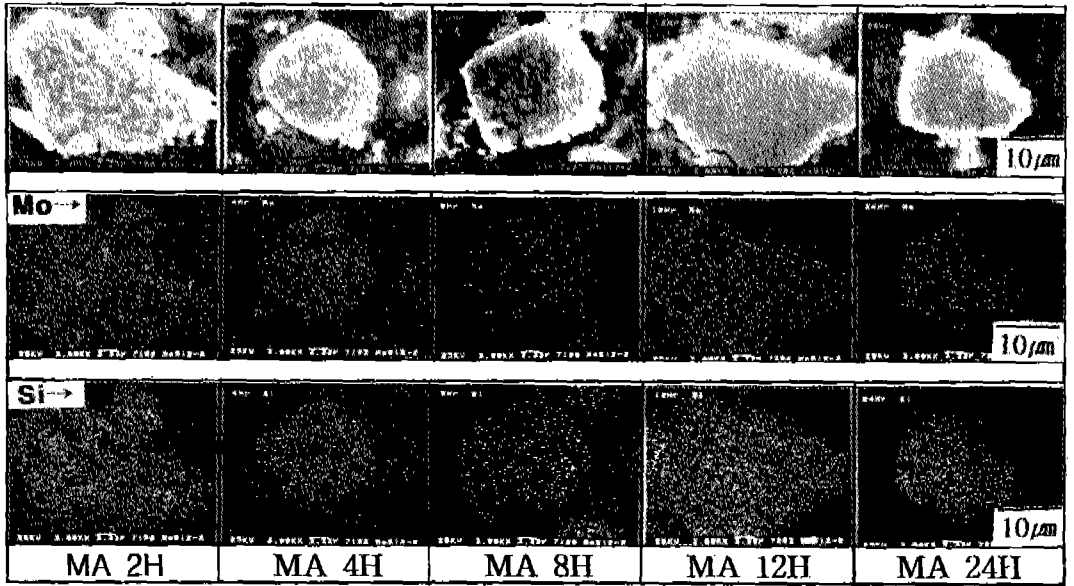
이와 같이 사용한 밀링매체의 재료에 따라 밀링시간에 따른 혼합분말의 구조가 달라지고 그 분말내의 Mo 및 Si 입자들이 미세하고 균질한 조성을 갖는데 걸리는 시간이 달라진다는 것을 알 수 있었다. 이것은 강과 zirconia의 비중이 다르기 때문에 같은 크기의 볼일 경우 볼이 분말입자에 충돌할 때 분말에 가해지는 충격량은 볼의 무게에 비례하게 될 것이다. 그러므로 볼이 분말입자에 전달하는 에너지의 크기가 다르기 때문에 볼의 비중에 따라 Mo 및 Si 입자들이 미세하고 균질한 조성을 가지는 분말을 얻는데 필요한 시간이 다르게 된다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 기계적합금화 과정

그림 3은 Mo-65.8at%Si 조성을 가지는 혼합분말의 기계적합금화시간에 따른 X-선회절패턴의 변화를 밀링매체의 재료에 따라 보여주고 있다. 그림 3(a)는 강의 밀링매체를 사용하여 기계적합금화한 분말의 X-선회절패턴 변화를 나타내고 있으며, 그림 3 (b)는 zirconia의 밀링매체를 사용하여 기계적합금화한 분말의 X-선회절패턴의 변화를 나타내고 있다. 그림 3(a)에서 Mo의 회절강도가 밀링시간이 증가함에 따라 점점 감소하고 있는 반면, Si의 회절강도는 4시간이 후 충분히 감소하여 X-선회절패턴에서 거의 관찰되지 않고 있다. 이는 연성을 가지는 Mo 분말에 비해 취성을 가지는 Si 분말의 분쇄화정도와 입자의 미세화속도가 매우 크기 때문인 것으로 보고되었다.¹³⁾ 밀링 4시간에 이르러 체심정방정인 α -MoSi₂ 상의 회절 peak가 Mo peak에 비해 크게 나타나고 체심정방정인 Mo₅Si₃상의 회절 peak가 작게 나타나고 있다. 밀링 12시간에서는 Mo₅Si₃상의 회절 peak가 관찰되지 않고 있으며 α -MoSi₂상의 회절 peak의 폭은 넓어지는 경향을 보이며, 밀링 24시간에 이르러서는 α -MoSi₂상의 회절 peak의 폭은 더 넓어지고 육방정인 β -MoSi₂의 새로운 상의 회절 peak가 나타나기 시작



(a)



(b)

Fig. 2. Scanning electron micrographs and dot mapping diagrams of Mo-65.8at%Si powders mechanically alloyed for 2, 4, 8, 12 and 24 hours. (a) steel vial and balls, and (b) zirconia vial and balls.

한다. 결국 밀링 24시간에서는 α -MoSi₂상과 β -MoSi₂상의 회절 peak들이 존재하고 있다. 그림 3(a)에서 보듯이 밀링 4시간과 8시간에서 Mo₃Si₃상이 나타난 이유는 기계적합금화과정에서 혼합분말내의 Mo와

Si가 불균일하게 분포된 결과로 사료된다.

Zirconia의 밀링매체를 사용한 경우(그림 3(b))는 강의 경우(그림 3(a))와는 서로 다른 양상을 띠고 있다. MA시간이 증가함에 따라 Mo와 Si의 회절 peak

의 강도가 강의 경우에서 보다 더 서서히 감소하는 경향을 보여 주고 있으며, α -MoSi₂상이 나타나기 시작하는 MA시간은 4시간이지만 α -MoSi₂상의 회절 peak의 강도가 서서히 증가하는 것을 보이고 있으며, MA 8시간에서 β -MoSi₂상의 회절 peak가 나타나기 시작한다. MA 12시간에서 Mo의 회절 peak의 강도를 비교해 보면 zirconia의 경우에 그 회절 peak 강도가 강의 경우보다 더 크다. 그러나 MA 24시간에 이르러서는 두 가지 경우가 같은 경향을 띠며, MA 48시간에서는 두 가지 모두 α -MoSi₂와 β -MoSi₂상들만이 존재함을 알 수 있다.

그림 3의 (a)와 (b)를 비교하면 강의 경우(그림 3(a))에서는 기계적합금화과정에서 대부분의 혼합분말 내의 Mo와 Si원소가 비교적 짧은 시간에 새로운 상으로 변화하지만, zirconia의 경우(그림 3(b))에서는 Mo와 Si의 회절 peak의 강도가 서서히 감소하고 새로운 상의 회절 peak의 강도도 서서히 증가하는 것으로 보아 혼합분말의 Mo와 Si가 부분적으로 새로운 상으로 변화하여 가는 것으로 사료된다. 이와 같이 고비중의 강구를 사용하게 되면 분말에 전달되는 에너지가 커서 분말의 반복된 분쇄, 냉간압접 및 파괴가 효율적으로 일어나 비교적 짧은 시간에 대부분의

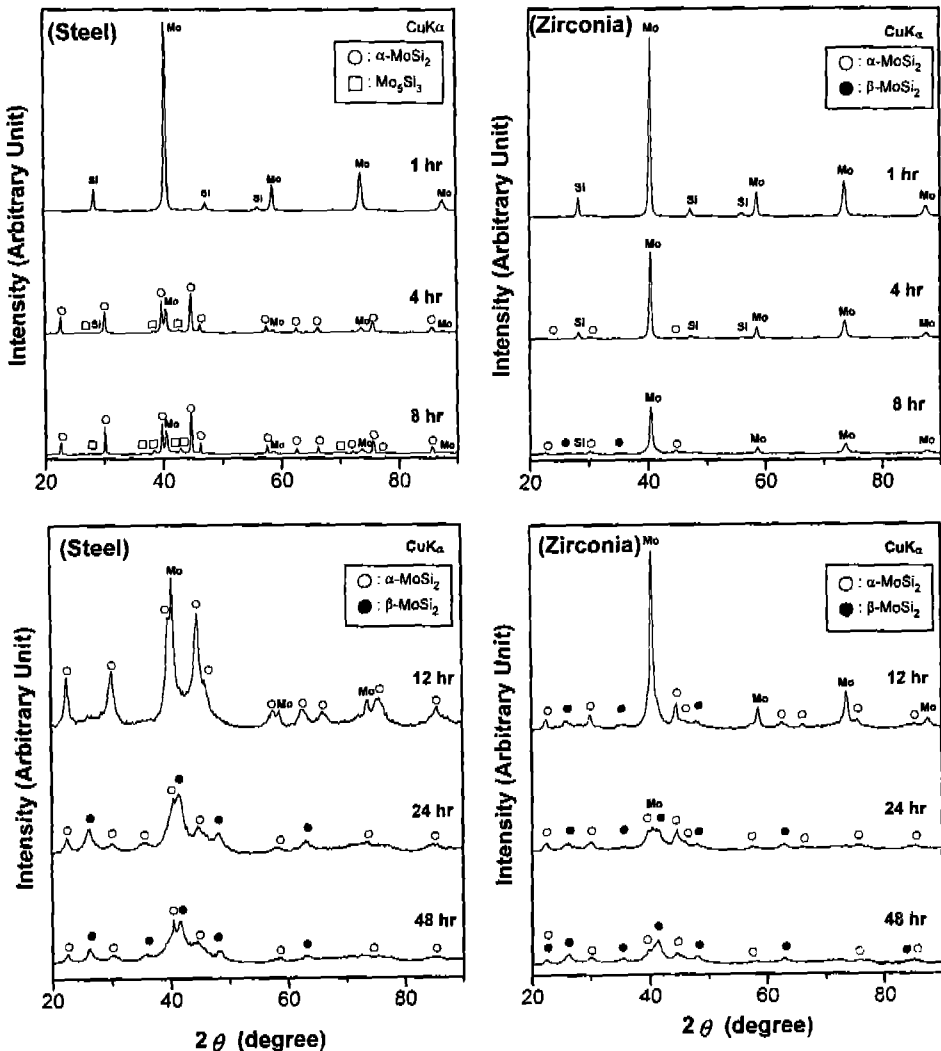


Fig. 3. XRD patterns of the mechanically alloyed Mo-65.8at%Si powders at various MA times. (a) steel vial and balls and (b) zirconia vial and balls.

혼합분말이 새로운 상으로 변화한다. 반면에 비중이 작은 몰(zirconia)을 사용하게 되면 분말에 전달되는 에너지가 강에 비해서 작아져 분말의 반복된 분쇄, 냉간압접 및 파괴가 서서히 일어나며 부분적인 Mo 및 Si의 혼합분말이 새로운 상으로 변화한다.

MA에 사용되는 밀링매체의 열전도도의 크기를 비교하면 MA과정에서 생기는 열이 용기내부에 축적되는 정도를 알 수 있다. 열전도도가 큰 재료인 강의 밀링매체(75 W/m · K)¹⁴⁾를 사용하면, MA 과정중에 생기는 열이 용기내부에 축적되기 보다는 용기외부로 방출되는 양이 더 많을 것이다. 이때에 MA에 기여하는 에너지는 몰이 분말에 전달하는 에너지 중 분말의 반복된 분쇄, 냉간압접 및 파괴에 필요한 에너지가 중요한 역할을 하게 된다. 열전도도가 작은 재료인 zirconia(2.0 W/m · K)¹⁵⁾의 밀링매체의 경우에는 MA 과정 중에 생기는 열은 용기 외부로 방출되기 보다는 용기내부에 더 많이 축적될 것이다. 앞서 언급한 바와 같이 저비중의 zirconia몰에 의해 분말에 축적되는 에너지가 상대적으로 작아서 서서히 상변화가 진행됨을 그림 3(b)에서 알 수 있다. 그러나 밀링 24시간 이후에는 몰에 의해 분말에 축적되는 에너지와 더불어 용기내부에 축적된 열에너지가 상변화과정에 영향을 미친 것으로 사료된다.

3.3. 열분석

강과 zirconia의 밀링매체에 대해서 24시간 밀링한 분말의 온도에 따른 상변태거동을 조사하기 위해 DTA실험과 그에 따른 열처리실험을 행한 후 X-선회절분석을 하였다. 그림 4는 밀링매체의 재료에 따라 24시간 밀링한 분말의 DTA결과를 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 강의 밀링매체로 밀링된 분말에서는 두개의 peak를 보여주는데, 하나의 발열 peak는 420°C 부근에 나타나고 다른 하나의 흡열 peak는 990°C 부근에서 나타나고 있다. 반면에 zirconia의 밀링매체로 밀링된 분말에서는 500°C 부근에서 발열 peak와 850°C 부근에서 흡열 peak를 나타내고 있다.

이와 같은 고상상태 반응(solid state reaction)시 온도에 따른 생성상과 생성정도를 확인하기 위해서 24시간 밀링한 분말을 위의 DTA결과로부터 얻은 각각의 peak 온도부근에서 열처리실험을 한 후에 X-선회절분석을 하였다. 그 결과는 그림 5에 보여주고 있다. 밀링매체로서 강을 사용한 경우(그림 5(a))에

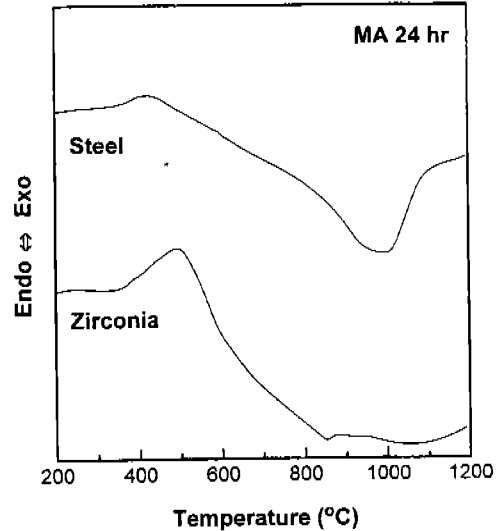


Fig. 4. DTAs of Mo-65.8at%Si powders mechanically alloyed for 24 hrs.

24시간 밀링한 분말을 450°C와 600°C에서 소둔한 후 X-선회절분석 결과는 미반응한 Mo와 Si의 혼합상이 α -MoSi₂상으로 변화하고 β -MoSi₂상이 α -MoSi₂상으로 변화하는 것을 보여주고 있다. 이것은 Park 등¹³⁾의 XRD결과와 일치하고 있는 것을 보여주고 있다. 1000°C와 1100°C소둔 후 X-선회절분석 결과는 미반응한 Mo와 Si의 혼합상이 Mo₅Si₃상으로 변화하는 것을 보여주고 있다. 이것은 본 연구에서 Mo와 Si의 혼합분말의 원자조성비는 1Mo:2Si가 아니라 그 조성이 Mo-65.8at%Si이기 때문에 혼합상의 일부가 체심정방정인 Mo₅Si₃상으로 변화된 것으로 판단된다. Mo-Si계의 평형상태도에 의하면 65.8at%Si에서 약 5%정도의 Mo₅Si₃상이 생길 수 있다는 것을 알 수 있다.

Zirconia의 밀링매체를 사용한 경우(그림 5(b))에 24시간 밀링한 분말을 500°C와 700°C에서 소둔한 후 X-선회절분석 결과는 그림 5(a)와 같이 미반응한 Mo와 Si의 혼합상이 α -MoSi₂상으로 변화하고 β -MoSi₂상이 α -MoSi₂상으로 변화하여 700°C에서는 미반응한 혼합상이 Mo₅Si₃로 변화하기 시작하는 것을 보여주고 있다. 그리고 850°C, 900°C, 및 1000°C 소둔 후 X-선회절분석 결과는 미반응한 Mo와 Si의 혼합상으로부터 Mo₅Si₃상이 생성되는 흡열반응을 나타내고 있으며, 1000°C소둔 후에는 Mo의 회절선은 관찰되지 않고 모든 X-선회절선이 α -MoSi₂와 Mo₅Si₃상의 회절선으로 관찰되며 그 강도가 뚜렷하게 증가했음을 보

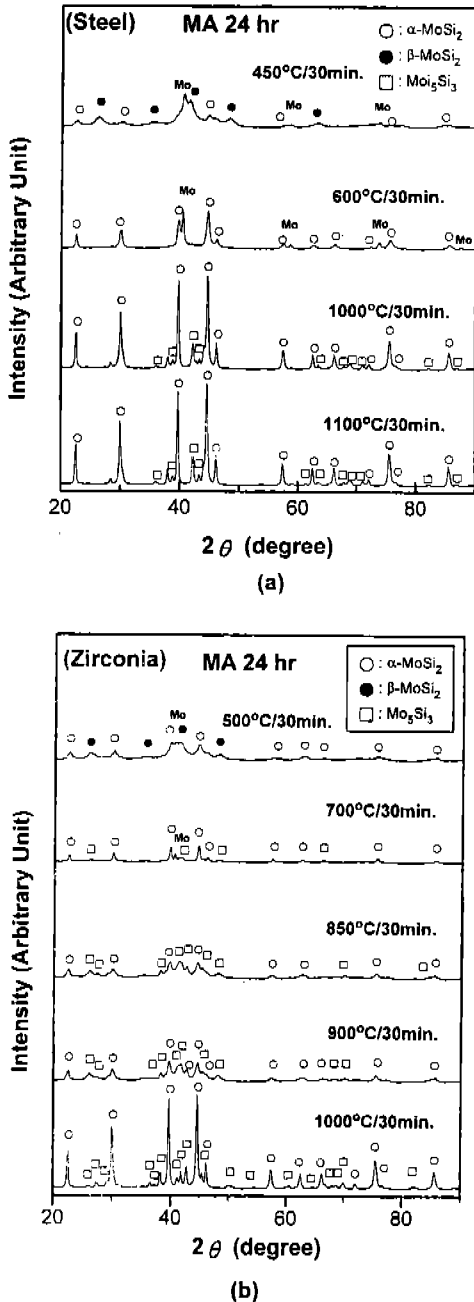


Fig. 5. XRD patterns of Mo-65.8at%Si powders mechanically alloyed for 24 hrs and annealed at different temperatures for 0.5 hr. (a) steel vial and balls and (b) zirconia vial and balls.

여주고 있다. 위의 X-선회절분석 결과 기계적합금화된 분말은 온도에 따라 미반응한 Mo와 Si의 혼합상이 체심정방형 α -MoSi₂상과 체심정방형 Mo₅Si₃상으로

변화하였으며, 준안정한 β -MoSi₂상은 안정한 α -MoSi₂상으로 변화한 것을 알 수 있었다.

In-situ 열분석에서는 민감도(sensitivity)가 $\pm 2^\circ\text{C}$ 인 비접촉 적외선센서를 이용하여 밀링시간에 따른 용기외부벽 중앙의 온도를 측정하고, K-type 열전대를 이용해서 용기주위의 온도(ambient temperature)를 측정함으로써 온도상승을 관찰하였다. 강과 zirconia의 밀링매체에 따른 in-situ 열분석결과를 그림 6에 보여주고 있다. 강의 밀링매체를 사용한 경우(그림 6(a))에 밀링시간이 212분에 이르러 갑작스러운 온도상승이 감지되었다. 이때 주위온도는 27.4°C 이었으며, 용기외부벽 중앙의 온도는 비접촉 적외선센서에 의해 약 20초 동안에 40.2°C 에서 51.2°C 로 변화되는 것이 감지되었다. 이와 같은 결과는 기계적합금화에 의한 TiC합성시에 관찰된 in-situ 열분석의 결과¹⁶⁾와 같다는 것을 알 수 있다. 이것은 발열반응이 갑자기 일어난다는 것을 의미하며 그림 3(a)에서 MA 4시간의 X-선회절 패턴에서 나타나듯이 Mo와 Si원소가 α -MoSi₂와 Mo₅Si₃상으로 변태한 것임을 알 수 있다. 그리고 갑작스러운 온도상승이 20초 동안에 일어난 것은 강의 용기의 두께가 10 mm이기 때문에 열이 전달되는데 걸리는 시간으로 생각된다. 그러나 zirconia 밀링매체를 사용한 경우(그림 6(b))에서는 기계적합금화 시간에 따라 온도상승이 완만하게 증가하는 것을 보여주고 있으며, 이는 저비중의 볼에 의해 분말에 축적되는 에너지가 강의 볼에 비해 상대적으로 작아서 서서히 반응이 진행되었다고 판단된다. 이것은 그림 3(b)에서 보듯이 새로운 α -MoSi₂와 β -MoSi₂상이 서서히 생성되고 있음을 의미한다.

그림 6(a)에서 보이듯이 MA과정 중에 고상상태 반응이 미세한 혼합상의 확산반응보다는 자전고온합성(SHS, self-propagating high-temperature synthesis)에 의해 일어났기 때문에 갑작스러운 상형성과 발열반응을 나타내는 것으로 보고되고 있다.^{16,17)} 이는 미세한 혼합상의 계면에너지의 축적과 심한 변형에 의한 탄성에너지의 축적으로 인해 혼합분말의 에너지 상태가 증가하게 되어 혼합분말과 열역학적 평형상인 MoSi₂상의 자유에너지 차이에 의해 주어지는 반응구동력의 증가로 인해 이러한 반응이 일어난다고 설명되어 지고 있다.¹³⁾ 반면에 zirconia의 밀링매체를 사용한 경우에는 위의 경우와는 다른 경향을 보여주고 있는데, 저비중의 볼에 의해 분말에 축적되는 에

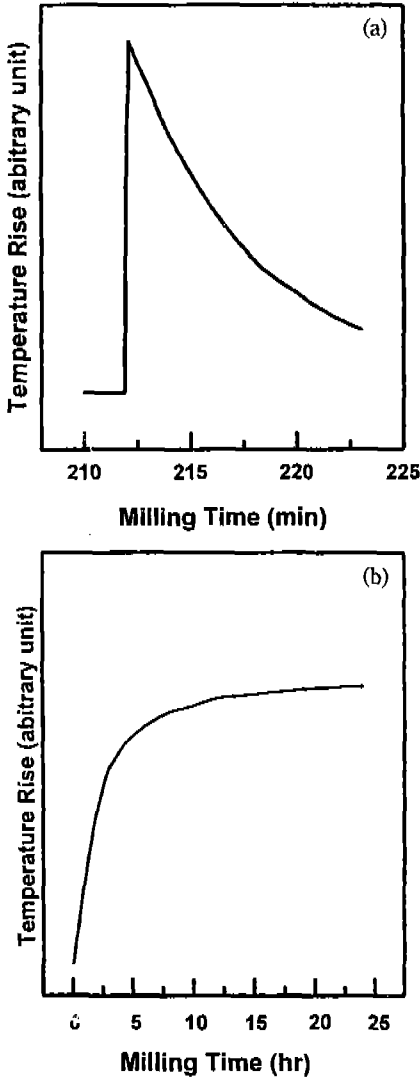


Fig. 6. In-situ thermal analysis of Mo-65.8at%Si powder with respect to milling time. (a) steel vial and balls and (b) zirconia vial and balls.

너지가 상대적으로 작아져서 전반적인 자전고온반응 보다는 용기내부에 축적되는 열에너지의 도움을 받아 부분적인 확산반응과 국부적인 자전고온반응을 통해서 상변화가 일어난 것으로 사료된다.

기계적합금화에 의해 생기는 에너지를 E_{MA} 이라고 한다면 E_{MA} 을 크게 둘로 분류할 수 있다. 하나는 분말입자에 전달되는 반복된 분쇄, 냉간압접 및 파괴에 기인하는 energy, E_M 이고, 다른 하나는 분말입자에 전달되는 열에너지 및 볼과 용기내부에 축적되는 열

에너지, E_{Th} 일 것이다. 따라서, $E_{MA} = E_M + E_{Th}$ 라고 할 수 있다. 강과 zirconia의 E_M 을 비교하면 비중이 큰 강 $E_{M,강}$ 이 저비중의 zirconia의 $E_{M,zirconia}$ 보다 클 것이며, E_{Th} 를 비교하면 일반적으로 금속인 강 $E_{Th,강}$ 이 세라믹인 zirconia의 $E_{Th,zirconia}$ 보다 작게 될 것이다. E_{Th} 는 기계적합금화되는 분말과 사용되는 밀링매체재료의 기계적, 물리적 성질에 따라 달라지게 될 것이다. 위와 같이 동일한 MA시간에 MA에 의해 생기는 에너지의 크기는 여러 가지 변수에 의해 영향을 받을 것이며, 밀링매체재료 및 분말의 성질에 의해 혼합분말에 주어지는 에너지의 종류와 크기가 상대적으로 달라져서 기계적합금화에 미치는 영향이 달라질 것이다.

4. 결 론

순수한 Mo와 Si 원소분말을 기계적합금화하여 $MoSi_2$ 를 합성하기 위해 사용된 밀링매체의 재료(강과 zirconia)에 따라 밀링된 분말의 미세구조변화, 합금화과정 및 상변태 거동에 관하여 조사 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기계적합금화시 강 $MoSi_2$ 의 밀링매체를 사용한 경우 8시간 이상의 밀링에서 Mo 및 Si 입자들이 미세하고 균질한 조성의 혼합분말을 얻은 반면, zirconia의 용기와 볼을 사용한 경우 12시간 보다 긴 밀링시간에서 미세하고 균질한 조성의 혼합분말을 얻었다. 이것은 강과 zirconia 볼의 비중차이때문에 강 $MoSi_2$ 의 볼이 분말에 가하는 충격에너지가 더 크기 때문이다.

2. Zirconia의 용기와 볼을 사용하였을 때 4시간 이상의 밀링에서 정방정 $MoSi_2$ 와 육방정 $MoSi_2$ 상만이 합성되었으나, 강 $MoSi_2$ 의 밀링매체를 사용한 경우 4시간 및 8시간의 밀링에서 위의 두 상과 더불어 정방정 Mo_5Si_3 상이 합성된 것은 혼합분말내의 Mo와 Si의 불균일한 분포에 따른 것으로 사료된다.

3. 밀링한 분말의 DTA 및 후속열처리결과 미반응한 Mo와 Si의 혼합상은 $\alpha-MoSi_2$ 와 Mo_5Si_3 상으로 변화하였으며, $\beta-MoSi_2$ 상은 $\alpha-MoSi_2$ 상으로 변화하였고, Mo_5Si_3 상으로 변화한 것은 Mo와 Si의 혼합분말의 원자조성비가 1Mo:2Si가 아니고 그 조성이 Mo-65.8at%Si이기 때문이라고 사료된다.

4. In-situ 열분석결과 강 $MoSi_2$ 의 밀링매체를 사용한 경우 밀링시간이 212분에 도달하였을 때에 급격한 온

도상승을 보여주고 있으나, zirconia의 불과 용기를 사용한 경우 24시간의 밀링시간까지도 온도상승이 완만하게 증가하는 것을 보여주고 있다.

참 고 문 헌

1. A. K. Vasudévan and J. J. Petrovic : *Mater. Sci. Eng.*, **A155** (1992) 1.
2. W. Kaufman and E. Fitzer: *Dtsch. Pat.*, **1027820** (1957).
3. L. Xiao and R. Abbaschian: *Mater. Sci. Eng.*, **A155** (1992) 135.
4. R. K. Viswanadham, S. K. Mannan and S. Kumar: *Scripta Metall.*, **22** (1988) 1011.
5. M. Atzmon: *Mater. Sci. Eng.*, **A134** (1991) 1326.
6. M. Atzmon: *Metall. Trans.*, **23A** (1992) 49.
7. M. A. Morris and D. G. Morris: *Mater. Sci. Eng.*, **A110** (1989) 139.
8. T. Ohashi and Y. Tanaka: *Mater. Trans. JIM*, **32** (1991) 587.
9. J. S. Benjamin: *Metall. Trans.*, **1** (1970) 2943.
10. J. S. Benjamin: *Sci. Amer.*, **234(5)** (1976) 40.
11. Y. S. Kim, M. R. Johnson, R. Abbaschian and M. J. Kaufman: *Am. Ceram. Soc., Annual Meeting*, Cocoa Beach, FL (1991).
12. R. B. Schwarz, S. R. Srinivasan, J. J. Petrovic and C. J. Maggiore : *Mater. Sci. Eng.*, **A155** (1992) 75.
13. 박형상, 신광선: *대한금속학회*, **33** (1995) 754.
14. R. M. Rose, L. A. Shepard and J. Wulff: *Structure and Properties of Materials*, vol. **4** (1966) 67.
15. ASM International Handbook Committee: *Ceramics and Glasses*, S. R. Lampman (ed.), Metals Park, Ohio, (1991) 974.
16. Z. G. Liu, J. T. Guo, L. L. Ye, G. S. Li and Z. Q. Hu: *Appl. Phys. Lett.*, **65(21)** (1994) 2666.
17. H. C. Yi and J. J. Moore; *J. Mater. Sci.*, **25** (1990) 1159.