Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 5, No. 4, 1998

Ni 첨가가 볼밀링한 $MoSi_2$ 분말성형체의 소결속도에 미치는 영향

최선호 · 홍경태* · 김영도 · 문인형
한양대학교 재료공학과, CPRC
*한국과학기술연구원, 금속연구부

The Effect of Ni Addition on the Sintering Kinetics of Ball-milled $MoSi_2$ Powder Compacts

S. H. Choi, G. T. Hong, Y. D. Kim and I. H. Moon
CPRC, Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
**Div. of Metals, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea*
(Received August 28, 1998)

Abstract Sintering kinetics of ball-milled $MoSi_2$ was studied with the addition of Ni. $MoSi_2$ powder with the average particle size of 1 μm was obtained from ball-milling of 10 μm powder. Small amount of Ni was added to the ball-milled $MoSi_2$ powder by salt solution and reduction method. The powder was compacted into cylindrical shape at 200 MPa and isothermally sintered in a H_2 atmosphere at the temperature range of 1100~1400℃ for 3~600 minutes. The changes of linear shrinkage and sintered density were monitored as a function of sintering time. The microstructure was observed by using optical microscopy and scanning electron microscopy. Phases were identified by X-ray diffratometer and electro-probe micro analysis. Sintering kinetics of Ni-added powder was compared to as-milled powder and the apparent activation energy was calculated from Arrhenius plot.

1. 서 론

고융점금속에 미량의 활성제를 첨가하여 저온에서 소결을 가능하게 해주는 활성소결법은 학문적으로 관심의 대상이 되고 있다. 특히, W 계에 미량의 Ni 첨가에 의한 활성 소결 현상은 Agte[1]에 의해 최초로 시도된 후 Vacek,[2] Brophy[3] 등 많은 사람들에 의해 발표된 이래 지금까지 많은 연구가 진행되어 왔다. 하지만, 일정한 화학적 조성비로 이루어진 금속간화합물에 미량의 활성제를 첨가하여 저온에서 치밀화를 가져오는 활성소결법에 관한 연구는 진행되지 않았다.

상온에서의 기계적인 난가공성으로 인하여 $MoSi_2$의 제조방법은 가압소결법,[4-6] 반응소결법[7,8] 등과 같이 주로 분말야금법에 의해 이루어지고 있다. $MoSi_2$의 기계적 성질을 향상시키고 고온 구조용 재료로 사용하기 위해서는 기본적으로 높은 소결밀도가 요구된다. 높은 소결밀도를 얻기 위한 이전의 실험방법으로는 고온등압성형법, 고온압축성형법[4,5]이 사용되고 있지만, $MoSi_2$을 원료분말로 사용한 무가압소결에 대한 연구는 보고된 바가 적은 실정이다.

순수 $MoSi_2$를 원료분말로 사용하여 90% 이상의 소결밀도를 얻기 위해서는 1600℃, 10시간 이상의 높은 소결온도와 장시간의 소결이 필요하다.[9] 그러나 최근 상압에서의 소결성 향상을 위해 볼밀링을 실시하여 입도를 미세화하거나[10] Ni을 첨가하는 활성소결의 방법[11,12]을 사용하고 있다. $MoSi_2$ 분말에 Ni을 첨가하면 Si이 Ni 속으로 확산함에 따라 Ni의 융점이 낮아져 1306℃보다 높은 소결온도구간에서는 Ni과 Si이 반응하여 형성된 Ni-Silicide 상이 액상으로 존재하여 빠른 물질이동이 일어나 소결성이 향상된다고 하였다. 따라서, $MoSi_2$-Ni 활성소결계에서 소결시 치밀화가 일어나는 온도구간은 1250~1300℃ 근방이었으며 이는 같은 입도를 갖는 순수 $MoSi_2$ 분말의 치밀화 온도구간보다 약 200~300℃ 낮은 온도이다. 이들 소결성 향상의 원인은 Ni-rich상 또는 상계면을

통한 물질이동의 촉진으로 생각되어지고 있다. 그러나 이 연구에서는 Ni의 첨가가 소결성을 얼마나 빠르게 향상시키는지에 대한 정량적인 연구가 부족하였다. 순수 $MoSi_2$ 분말의 소결에 관한 현재까지의 연구결과에서 단지 Mo의 확산이 전체적인 소결속도를 결정한다는 가정만이 보고[9]되어 있기 때문에 실소결계에서 $MoSi_2$ 분말의 속도론적인 고찰이 필요하다. 만일 Mo의 확산이 전체 소결의 속도를 결정한다면 고융점 금속 분말의 활성소결시 이용되는 대표적인 활성제 Ni을 첨가하여 Mo의 확산을 활성화시킴으로써 향상된 소결성을 Ni을 첨가하지 않은 분말과 비교, 분석할 필요가 있다.

$MoSi_2$의 기계적 성질을 향상시키기 위하여 SiC,[13] Nb,[14] Al[15] 등을 첨가하여 최종의 결과물이 복합재료의 형태를 띠고 있는 경우 내산화성이 현격히 떨어지고 있다고 보고되고 있다.[16] 따라서 Ni과 같이 내산화성이 취약한 원소의 첨가가 내산화성에 미치는 영향에 대하여도 추후 조사해 보아야할 필요성이 있다.

지금까지 금속간화합물의 확산에 관한 연구는 비교적 그 구조가 간단하고 규칙적 금속간화합물(ordered intermetallic compound)에 국한되어 있다. 일정한 금속간화합물의 확산에 필요한 활성화에너지는 순금속 혹은 고용체합금에서의 확산에 필요한 활성화에너지와 규칙적인 구조를 유지하기 위한 규칙화에너지(ordering energy)의 합으로 알려져 있다.[17] 이와 같은 이유로 복잡한 구조($C11_b$)를 갖는 금속간화합물인 $MoSi_2$의 소결기구 해석에 있어서 많은 어려움이 있다. 하지만, 실소결계에서의 활성소결은 소결초기 활성제의 양, 존재위치 및 화학적 상태 등에 크게 의존한다.

본 연구에서는 Ni 첨가량에 따른 정량적인 소결속도와 적정 Ni 함량을 조사하기 위하여 Ni 첨가량을 0.1~2 wt.%까지 변화시켰고, Ni이 Mo와 Si의 빠른 확산통로를 제공한다는 활성소결 관점에서 소결온도, 소결시간에 따른 선수축률 변화를 측정하였다. 소결시간과 선수축률(linear shrinkage)의 관계로부터 등온소결에서의 시간 지수값을 계산하여 활성소결기구를 정량적으로 분석하였고, Ni의 존재위치 및 화학적 상태에 대한 관찰은 주사전자현미경(SEM) ,X-선 회절기(XRD) 그리고 EPMA를 통하여 조사하였다. 마지막으로, 액상소결 온도구간에서 입자성장에 관련된 기구를 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 입도의 미세화를 위하여 다각형 형태의 평균입도가 10 μm인 원료분말을 초경볼과 1 : 10의 중량비로 플라스틱 용기에 장입하고 3 차원 Turbula mixer에서 15시간 동안 42 rpm으로 습식(ethanol) 볼밀링하여 평균입도가 1 μm 분말을 제조하였고, 원료분말과 볼밀링한 분말의 특성을 각각 조사하였다. 평균입도와 비표면적은 입도분석기(laser particle size analyzer)를 사용하여 조사하였고, 볼밀링법으로 분말제조시 볼의 마찰로 인해 유입되는 불순물의 오염정도는 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-AES)를 이용하여 정량분석을 실시하였다.

볼밀링한 $MoSi_2$ 분말에 활성제 Ni을 첨가시키는 방법은 균일한 혼합 효과를 얻을 수 있는 염용액 환원법을 사용하였고 적정량으로 칭량된 Ni염($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)을 볼밀링한 분말과 혼합하여 에탄올 용매에 용해시킨 후, hot plate 상에서 가열하여 에탄올과 수분을 제거하였으며, Ni이 첨가된 $MoSi_2$ 분말을 건조로에서 24시간 동안 건조시켜 잔류하는 수분을 완전히 제거하였다. 수분이 제거된 분말은 600℃, 수소분위기에서 2시간 동안 환원하여 잔존하는 Cl기를 제거하여 금속 Ni만이 존재하도록 하였으며, 이 때 Ni양은 0.1~2 wt.%가 되도록 각각 첨가하였다.

활성제 Ni을 첨가하지 않은 분말과 Ni을 첨가한 분말을 직경이 12 mm인 원통형 다이에서 200 MPa 압력으로 양단 압축성형하였다. 이 때 분말과 성형체 다이의 마찰을 감소시키기 위하여 zinc stearate를 윤활제로 사용하였다. 성형체의 높이는 10.8 mm이었으며, 각 성형체의 밀도는 이론 밀도의 55±1%로 유지하였다.

소결은 수평식 관상로에서 수소가스 분위기하에 행하였으며 시편을 소결로의 중심부에 장입시킨 후 소결온도까지 승온속도는 10 K/min으로 일정하게 유지시키고, 소결온도(1100~1400℃)와 소결시간(3~600 분)을 변화시켜 등온소결 하였다.

소결체의 밀도변화는 micrometer를 이용한 기하학적인 방법으로 측정하였으며, 각 시편을 5회 이상 측정하여 평균값을 취하였다. 미세구조의 관찰을 위해 경면연마 후 증류수 75 ml+HNO_3(1.39) 35 ml+HF 15 ml의 용액으로 30~60초간 에칭하였다. 시편의 연마면이나 파단면을 광학현미경과 SEM으로 관찰하였고, XRD와 EPMA방법을 이용하여 상분석을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 원료분말과 볼밀링한 분말의 특성 비교

볼밀링 후 원료분말(그림 1(a))의 평균입도가 약 1 μm로 감소(그림 1(b))하였다. 그림에서 보는 바와 같이 볼밀링으로 인해 다각형의 원료분말이 불규칙한 모양의 분말로 변함을 알 수 있었으며, 원료분말과 15시간 볼밀링한 분말에 대한 입도 변화, 비표면적 변화 그리고 화학 조성을 표 1에 나타내었다. 초경볼로 습식 볼밀링한 후 입도는 미세화되었지만 Co, C, O_2의 함량이 상대적으로 증가하였다.

3.2. $MoSi_2$ 분말의 소결속도와 소결기구

그림 2는 $MoSi_2$-Ni 활성소결계에서 소결시 치밀화가 일어나는 온도구간이 1250℃~1300℃인 점에 근거하여 1200℃ 및 1300℃에서 소결시간과 Ni 첨가량에 따른 선수축률($\Delta l/l_o$, linear shrinkage)의 변화를 나

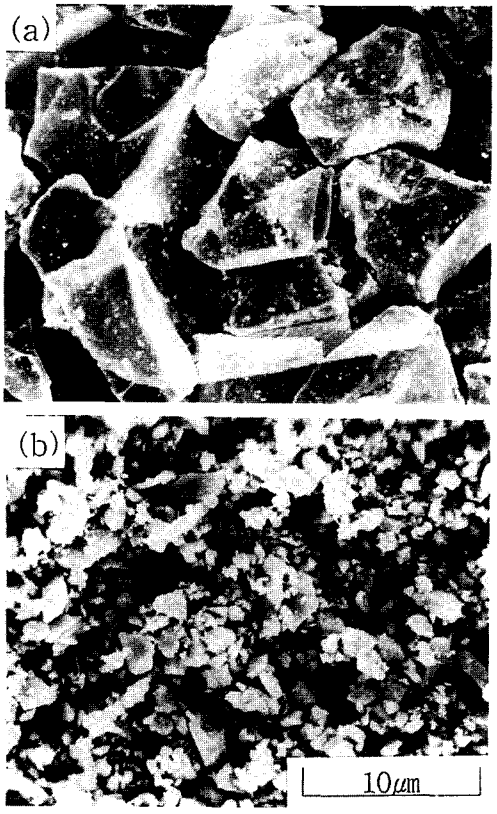


Fig. 1. SEM micrographs of (a) as-received powder and (b) ball-milled powder for 15 h.

Table 1. Powder characteristics before and after ball-milling

	as-received powder	ball-milled powder
Particle size (μm)	10.48	1.07
Specific area (m^2/g)	0.9778	6.9887
Impurities (wt.%)		
Ni	0.0026	0.003
Fe	0.041	0.076
Cr	0.02	0.0176
Co	0.005	0.1288
Al	0.8	0.77
C	0.05	0.4
O_2	0.3	1.8

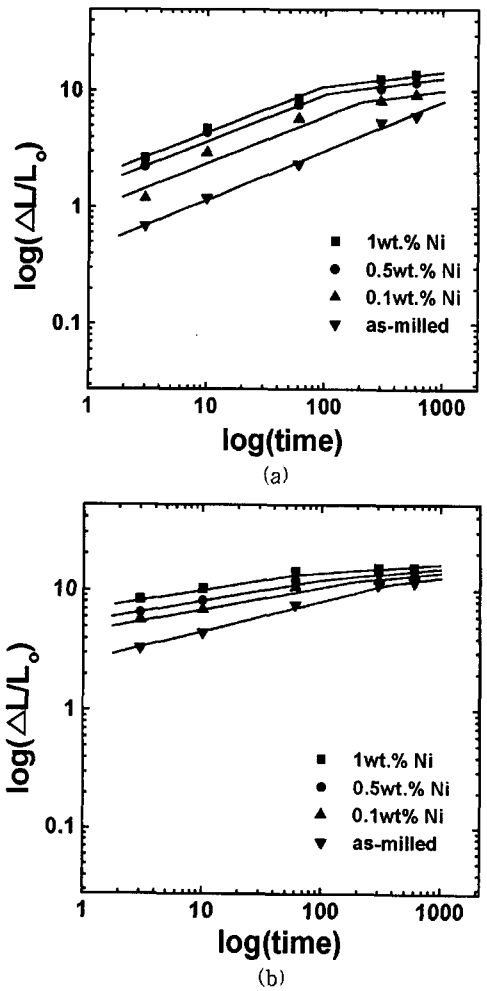


Fig. 2. Time dependence of linear shrinkage for ball-milled $MoSi_2$ doped with 0, 0.1, 0.5 and 1 wt.% Ni sintered at (a) 1200 °C and (b) 1300 °C in H_2 atmosphere.

타낸 것이다. 1200℃에서 Ni을 첨가하지 않은 성형체의 경우 소결 중간 단계와 소결 마지막 단계가 뚜렷이 나타나지 않았으며, Ni을 첨가한 경우 소결 마지막 단계, 즉 결정립 성장의 단계는 0.1에서 1 wt.% Ni로 변함에 따라 200분에서 50분으로 빨리 나타남을 알 수 있었다. 또한 소결온도가 1300℃로 증가함에 따라 0.5, 1 wt.% Ni을 첨가한 경우 소결 마지막 단계가 빨리 나타나며 변곡점이 뚜렷이 구분되지 않았고 Ni 함량이 0.5 wt.%이상에서는 소결 마지막 단계로 접어드는 시간의 차이가 크게 나타나지 않았다.

첨가한 Ni의 양을 2 wt.%까지 변화시켜 소결시간을 1시간으로 일정하게 유지시킨 경우 Ni 첨가량에 따른 각 온도구간에서의 linear shrinkage 변화를 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 나타난 바와 같이 모든 온도구간에서 1 wt.% 이상의 Ni을 첨가시켜도 같은 소결조건에서 linear shrinkage 차이는 크게 나타나지 않았으며, 0.5 wt.%를 중심으로 기울기가 변함

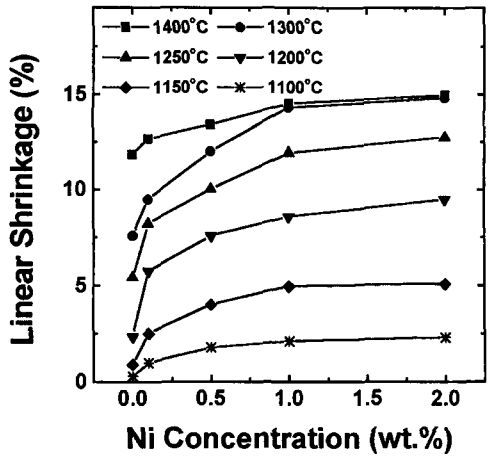


Fig. 3. The changes of linear shrinkage with Ni concentration sintered for 1 h. in H_2 atmosphere.

을 알 수 있었다. 따라서 $MoSi_2$(평균입도 1 μm)-Ni 활성소결계에서 최적의 Ni 첨가량은 0.5~1 wt.%로

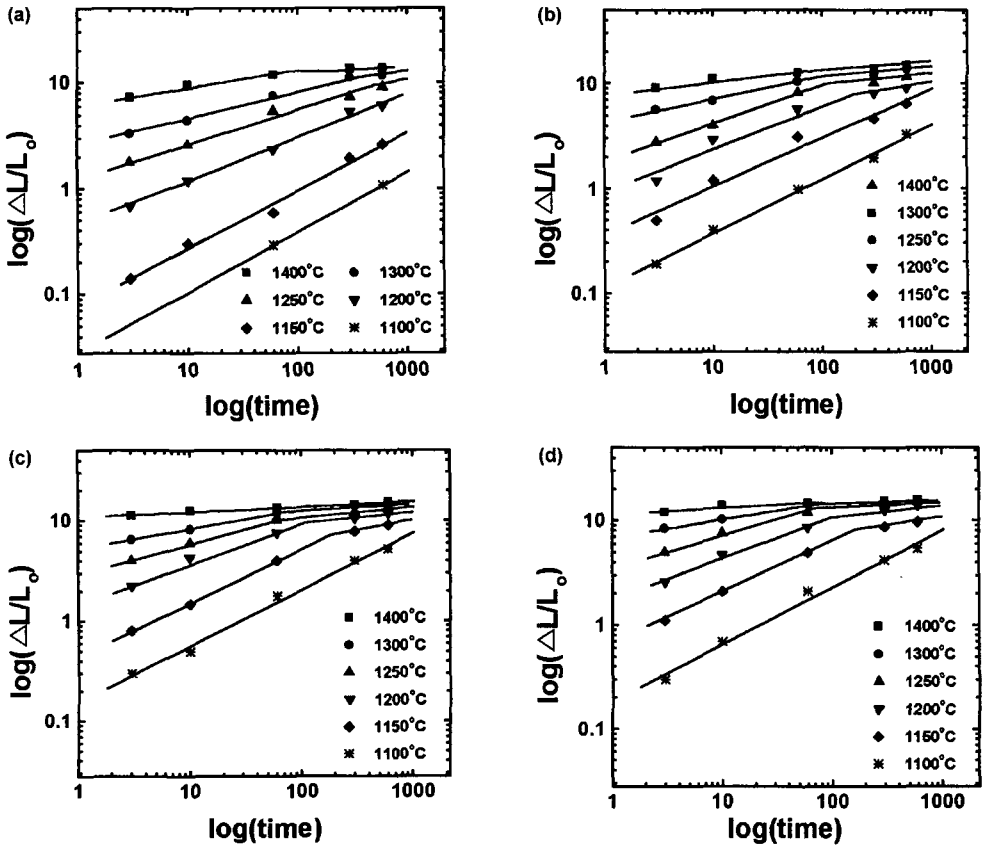


Fig. 4. Time dependence of linear shrinkage for ball-milled $MoSi_2$ doped with (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.5 and (d) 1 wt.% Ni.

생각된다.

그림 4는 볼밀링한 $MoSi_2$ 성형체와 활성제 Ni을 첨가하였을 경우 Ni 첨가량에 따른 소결속도의 변화와 주된 수축기구를 조사하고자 소결시간과 linear shrinkage를 양대수 plot한 것이며, 시간지수 값 m은 아래의 식 (1)을 이용하여 구하였다.

$$\frac{\Delta l}{l_o} = \left(\frac{K\gamma\Omega D}{kTR^p}\right)^n t^m \qquad (1)$$

여기서, $(\Delta l/l_o)$는 선수축률, γ는 표면에너지, Ω는 원자체적, D는 확산계수, k는 상수, T는 소결온도, R은 입자반경, t는 소결시간을 나타내며 K, p, m은 소결시 수축기구에 따라 특정한 값[18-22]을 갖는다.

그림 4에서 나타난 바와 같이 등온소결단계에서의 기울기 즉, 시간지수 m 값은 등온소결과정중의 각 온도범위에서 변함을 알 수 있었으며 이러한 사실은 온도에 따라 소결기구가 다름을 의미한다. 소결온도와 Ni 함량이 증가할수록 소결 마지막 단계의 변곡점이 빨리 나타나며, 1400℃인 경우에서는 Ni을 첨가한 성형체만 변곡점이 나타나지 않았다. 이러한 현상은 높은 온도에서의 소결시 linear shrinkage의 변화가 더 이상 일어나지 않고 입자성장만이 일어났기 때문이다.

Ni을 첨가하지 않은 경우 1200~1300℃ 구간에서 그리고 Ni을 0.1~1% 첨가한 경우 1150~1250℃ 구간에서의 시간지수 m 값은 약 0.3을 나타내었으며, 각각의 경우 이보다 낮은 온도 구간에서는 약 0.41을 나타내었다. 이와 같이 소결중기 단계에서 주된 수축기구가 Mo와 Si의 입계를 통한 확산임을 알 수 있었다. Ni 양과는 상관없이 치밀화 기구는 입계를 통한 확산으로 동일하다고 생각되며, 치밀화가 되는 온도구간은 Ni을 첨가하지 않은 경우가 Ni을 첨가한 경우보다 높은 것으로 보아 Ni의 첨가가 Mo와 Si의 확산을 촉진시킨 것으로 생각된다. 하지만, 소결시 입계를 통한 체확산의 영향도 고려하여야 될 사항이다. 따라서, 소결시 치밀화되는 주된 기구는 입계를 통한 확산에 지배적으로 좌우되지만, 입계를 통한 체확산도 치밀화에 기여한다고 생각된다.

이러한 실험결과는 현재 $MoSi_2$ 분말의 소결 중 치밀화가 일어나는 온도구간에서는 입계확산에 의한 소결기구가 체확산에 의한 소결기구보다 더 우세하게 작용하는 것으로 알려진 기존의 결과9)와 비교하여 볼 때 동일한 것으로 나타났다.

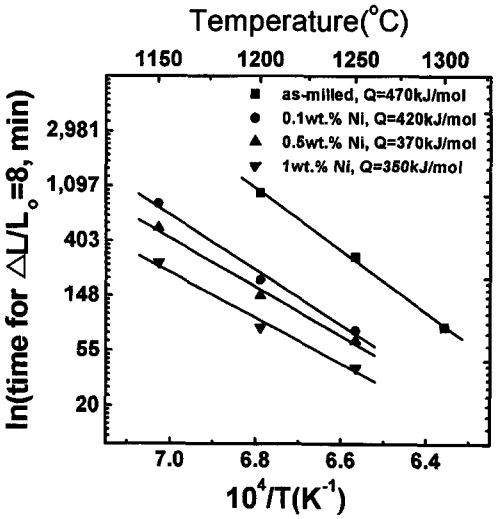


Fig. 5. Arrhenius plot of ball-milled $MoSi_2$ with Ni concentration.

그림 5는 $MoSi_2$-Ni 분말성형체의 등온소결과정 중 수축에 관련된 활성화에너지를 구하기 위하여 linear shrinkage 측정 결과인 그림 4에서 같은 기울기를 갖는 구간을 선택하여 8%의 linear shrinkage에 도달하였을 때 걸리는 시간과 소결 온도 역수의 함수로 나타낸 Arrhenius plot이다. 그림 5로부터 소결 중 겉보기 활성화에너지 값은 볼밀링한 $MoSi_2$ 성형체의 경우 약 470 kJ/mol의 값을 나타내었으며, 0.1, 0.5, 1 wt.% Ni을 첨가한 경우의 겉보기 활성화에너지값은 각각 약 420, 370, 350 kJ/mol의 값을 나타내었다. Ni을 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 낮은 겉보기 활성화에너지 값을 나타내었으며 Ni 함량을 증가시킬수록 낮은 활성화에너지를 나타내었다. 기존의 산화실험 및 크리프실험 데이터로부터 얻은 $MoSi_2$ 내에서의 Mo와 Si의 확산에 필요한 활성화에너지는 각각 350~540 kJ/mol, 250 kJ/mol으로 알려져 있다.[23-25]

3.3. 소결속도의 증가에 미치는 Ni의 역할

금속간화합물에서의 확산에 필요한 활성화에너지는 그 금속간화합물 자체의 안정한 결합을 끊고 확산에 참여할 수 있는 활성화에너지와 규칙적인 구조를 유지하기 위한 규칙화에너지(ordering energy)의 합으로 나타낸다.[17] $MoSi_2$ 내의 Mo와 Si의 확산에 의한

소결의 진행도 Mo와 Si 원자가 고유의 금속간화합물 결합을 끊고 다른 곳으로의 물질이동이 일어나는 과정으로 보아야 한다. Mo-Si 확산쌍 실험에서 Ni이나 Co의 얇은 층을 통한 Si의 확산의 촉진효과가 보고되었다.[26,27] 이 연구에 의하면 Ni이 열적으로 활성화되면 Si과 Si 원자 사이의 강한 공유결합을 끊으며 확산이 자유로운 Si 원자가 Mo와 결합하여 Ni이 없는 경우보다 쉽게 $MoSi_2$ 상을 형성할 수 있다고 하였다. 따라서 Ni이 첨가된 경우 소결체 내에서 그 양이 증가할수록 겉보기 활성화에너지의 값이 지속적으로 감소하였으므로 첨가량이 어떤 임계량에 도달할 때까지 Ni의 첨가가 지속적으로 $MoSi_2$ 분말의 소결 속도를 증가시키고 $MoSi_2$ 내에서 원자간의 안정한 결합을 끊는 데 필요한 에너지를 낮추는 역할을 한 것으로 추측된다. 하지만, 이와 같은 요소 중에 어느 효과가 최종 소결속도를 결정하는 것인지에 대한 여부는 현재의 연구결과로는 정확하게 구분 지을 수 없었다.

Ni의 첨가에 의한 소결속도의 증가는 $MoSi_2$-Ni 분말 소결시 생성되는 중간상의 역할에 관해서도 고려해야 한다. 이전의 연구에서 치밀화 온도구간이 δNi_2Si 상의 융점(1306℃)부근이라는 것이 보고되었다.[11,12] Ni과 Si이 반응하여 Ni-rich 상이 생성되는 온도구간과 화학적 조성은 DSC 그리고 XRD 분석을 통해 알 수 있었다. 그림 6은 2 wt.% Ni을 첨가한 분말의 DSC 분석 결과로써, 620℃ 근방의 발열 피크로부터 Ni-silicide 형성은 600℃ 근방임을 알 수 있었다. 이

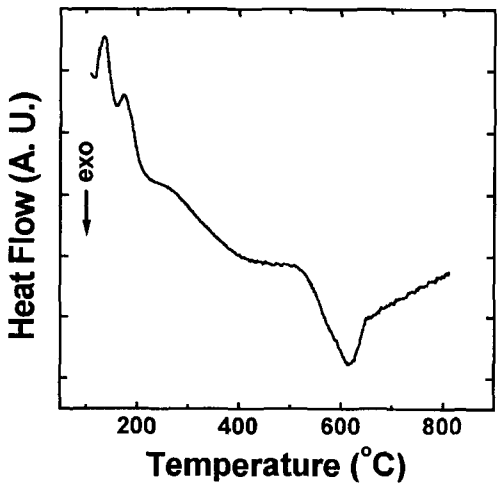


Fig. 6. DSC curve of ball-milled $MoSi_2$ powder doped with 2 wt.% Ni.

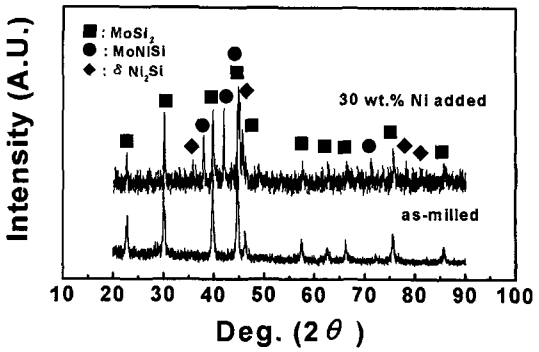


Fig. 7. XRD patterns of as-milled $MoSi_2$ powder and 30 wt.% Ni added powder annealed at 1000℃.

러한 실험결과는 기존의 Ni-Si 성분계 상태도에서 나타난 생성온도구간과 일치하였다.[28] 2 wt.% Ni을 첨가한 분말은 XRD 분석이 가능할 만큼의 충분한 양의 Ni-silicide 상이 형성되지 않아 생성된 상에 대한 피크를 관찰할 수 없었다. 따라서, 30 wt.% Ni을 첨가하여 1000℃에서 열처리한 후 XRD 분석을 실시하였다. 그림 7은 XRD 분석 결과를 나타낸 그림으로 반응 생성된 상은 실리사이드 화합물중 δNi_2Si임을 알 수 있었다. δNi_2Si 상은 소결 전 이미 형성된 상이며, 소결시 치밀화 온도 구간이 δNi_2Si 상의 융점 부근과 일치한다는 것은 고상으로 존재하는 δNi_2Si 상이 준액상과 같은 거동을 하여 물질이동의 경로로 작용한다는 것을 추측케 한다. 물질이동통로로 작용하는 δNi_2Si 상의 존재위치는 미세조직관찰에서 확인할 수 있었다.

또한 30 wt.% Ni을 첨가함으로써 전체 계에서의 평형조성이 바뀔 수 있으므로 2 wt.% Ni을 첨가하여 1400℃에서 1시간 소결 후 경면연마하여 EPMA 분석을 실시한 결과를 그림 8에 나타내었다. 그림 8에 나타난 희게 보이는 부분에 대한 구성원소의 정량분석결과 Mo, Ni 그리고 Si의 함량비가 1:1:1인 MoNiSi 상으로 생각되어지며, 이러한 상의 형성이 소결시 치밀화에 어떤 영향을 미치는 지에 대해서는 차후 더 연구해 보아야 할 사항이다.

3.4. 미세조직 관찰

그림 9는 Ni 첨가량을 변화시켜 1250℃에서 1시간 소결한 시편의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 그림 9에서 보여지듯이 Ni 함량이 증가함에

	(atomic %)
Mo	36
Si	33
Ni	31

Fig. 8. Backscattered electron image of the ball-milled $MoSi_2$ doped with 2 wt.% Ni sintered at 1400 °C for 1 h. in H_2 atmosphere.

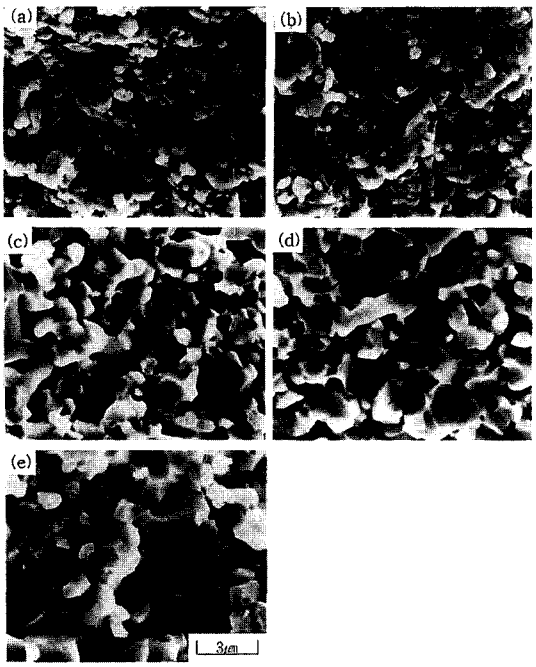


Fig. 9. SEM-fractographs of ball-milled $MoSi_2$ doped with (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1 and (e) 2 wt.% Ni sintered at 1250 °C for 1 h. in H_2 atmosphere.

따라 결정립 성장이 뚜렷해져 다면체 구조로 치밀화가 진행됨을 알 수 있었다. Ni 함량이 0.1 wt.% 이하인

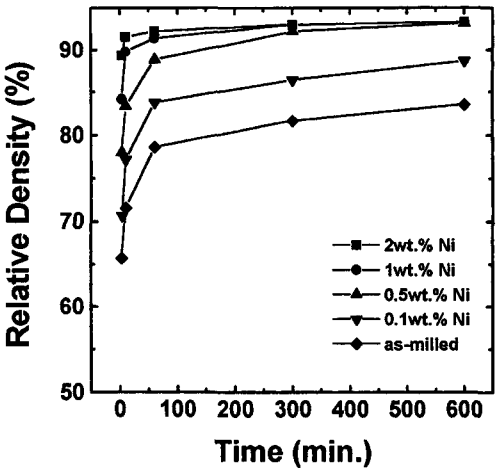


Fig. 10. The changes of sintered density with sintering time sintered at 1400 °C in H_2 atmosphere.

경우 소결체의 미세구조가 목형성 단계에 불과하였지만 0.5 wt.% 이상인 경우 입자사이의 목성장이 관찰되기 시작하면서, 1 wt.%에서부터 골격구조가 발달하면서 2 wt.%에서는 다면체 구조를 보여주고 있다.

그림 10은 입자성장을 뚜렷이 관찰하기 위해 1400 ℃에서 소결하였을 때 소결시간과 Ni 양에 따른 소결밀도변화 곡선으로 0.5, 1, 2 wt.% Ni을 첨가한 경우 5시간 소결하였을 때 비이론밀도가 모두 90%이상으로 비슷하였다. 이러한 연구결과는 이전의 연구자들이 $MoSi_2$를 원료분말로 사용하여(평균입도 1 μm) 1600℃에서 100시간 소결시킨 후 약 90%의 소결밀도를 얻은 것과 비교하여 볼 때 향상된 소결효과를 볼 수 있었다. 이들 세 소결체에 대한 미세구조의 광학사진(그림 11)을 살펴보면, Ni 첨가량이 증가할수록 결정립의 크기가 커졌으며 이는 Ni 양이 증가할수록 확산경로를 통한 보다 많은 물질이동에 기인한 것으로 생각되어진다.

그림 12는 Ni-rich phase의 존재유무와 존재위치를 파악하기 위해 2 wt.% Ni을 첨가한 성형체를 1400℃에서 5시간 소결한 시편의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. Ni의 존재위치 및 양은 SEM에 부착된 EDS를 통한 분석으로는 분해능의 한계 때문에 정확히 관찰할 수 없었지만, 그림 12에서 A point는 Mo의 함량이 거의 없는 것으로 보아 δNi_2Si 상으로 생각되어지며, 존재 위치는 3 중점 또는 입계에서 관찰되었다.

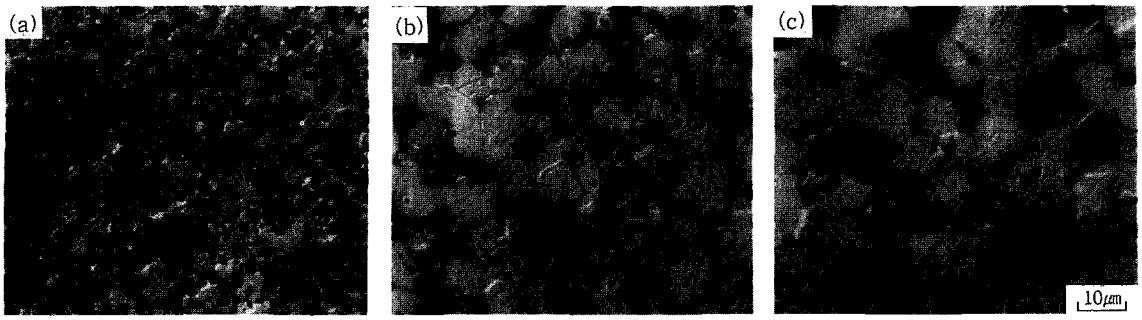
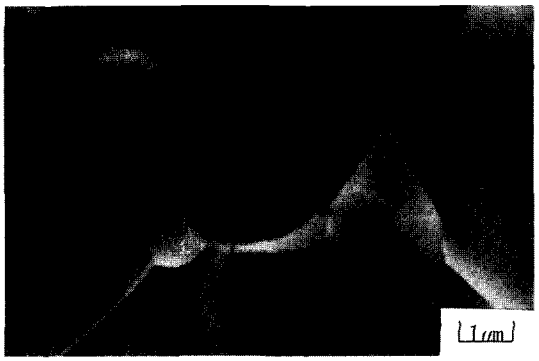


Fig. 11. Microstructural developments of the ball-milled $MoSi_2$ doped with (a) 0.5, (b) 1 and (c) 2 wt.% Ni sintered at 1400℃ for 5 h. in H_2 atmosphere.



(at. %)

area / element	B
Si	33.46
Ni	65.39
Mo	1.35

Fig. 12. SEM fractograph of ball-milled $MoSi_2$ doped with 2 wt.% Ni sintered at 1400℃ for 5 h. in H_2 atmosphere.

3.5. 입자성장기구

그림 13은 액상소결단계에서 2 wt.% Ni을 첨가한 경우 소결시간에 따른 입자크기와 밀도변화를 나타낸 것이다. 그림 13에서 알 수 있듯이, 소결초기에 이론밀도에 거의 도달하여 소결시간이 증가하여도 더 이상의 밀도증가는 보이지 않았다. 하지만, 입도 크기는 소결시간이 점점 길어짐에 따라 입자가 계속적으로 성장하고 있는 것을 알 수 있었다. 입자성장 지수 n값을 구하기 위한 식은 (2)와 같다.

$$G^n \approx k \cdot t \qquad (2)$$

여기서 G는 결정립의 크기, n은 성장 지수, k는 속도

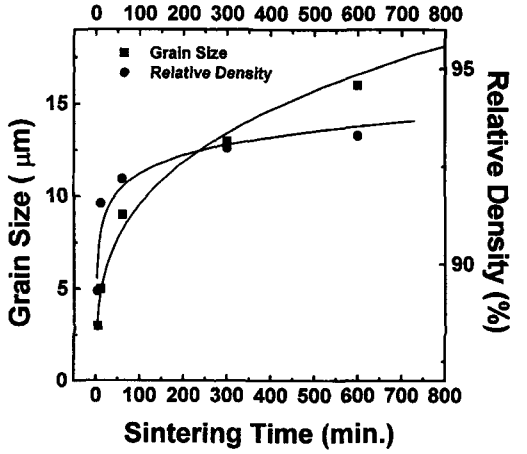


Fig. 13. The changes of sintered density and grain size with sintering time for ball-milled $MoSi_2$ doped with 2 wt.% Ni sintered at 1400℃ in H_2 atmosphere.

상수, t는 소결시간이다.

그림 13에서 나타난 소결시간에 따른 입자크기를 양대수로 나타내었을 때, 그 기울기는 약 0.31을 나타내었다. 소결시간이 증가함에 따라 결정립의 크기가 거의 직선적으로 성장함을 확인할 수 있었으며, 기울기의 역수를 취한 값 3.22로부터 치밀화가 일어난 후 결정립 성장 기구는 확산지배기구(diffusion controlled)에 의한 입자성장으로 생각된다. 성장 지수가 2일 때는 입계지배기구(interface controlled)라고 알려져 있다.[29]

4. 결 론

1. 1200℃에서 소결 후 Ni을 첨가하지 않은 성형체는 소결 중간 단계와 소결 마지막 단계가 뚜렷이 나타나지 않았지만, Ni을 첨가한 경우 소결 마지막 단

계, 즉 결정립 성장의 단계는 0.1에서 1 wt.% Ni로 증가함에 따라 200분에서 50분으로 빨리 나타남을 알 수 있었다.

2. Ni 첨가량을 2 wt.%까지 증가시켜 Ni 함량에 따른 선수축률 변화를 조사하였다. Ni 함량이 1 wt.% 이상에서는 큰 차이를 나타내지 않았으며, 적정 Ni 함량은 0.5~1 wt.%임을 알 수 있었다.

3. 볼밀링한 $MoSi_2$ 분말의 겉보기 활성화에너지 값은 470 kJ/mol, 볼밀링한 분말에 0.1, 0.5, 1 wt.% Ni을 첨가한 경우 각각 420, 370, 350 kJ/mol로 Ni의 양이 증가할수록 낮은 겉보기 활성화에너지 값을 나타내었다.

4. Mo와 Si 입계확산이 $MoSi_2$ 등온소결에서 치밀화의 주된 소결기구라고 생각되고, 소결속도는 Ni 첨가 후 증가하며, 이는 소결 이전에 형성된 δNi_2Si 상의 입계를 통한 물질이동에 기인한다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. Agte, J. Vacek: *Tungsten and Molybdnum*, (1963) 112.
2. J. Vacek: Planseeb. Pulvermet. **7** (1959) 6.
3. J. H. Brophy, L. A. Shepard, J. Wulff: Powder Metallurgy, (1961) 113.
4. S. E. Riddle, S. Jayashankar and M. J. Kaufman: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **322** (1994) 291.
5. K. Zeitsch and E. Fitzer: High Temp-High Press, **2** (1970) 471.
6. Kanthal: Swed. Patent 155, 836, 1953.
7. S. C. Deevi: J. Mater Sci. **26** (1991) 3343.
8. 조성원, 이기욱, 문종태, 김용석: 대한금속학회지, **33** (1995) 107.
9. J. J. Petrovic and J. S. Idasetima: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **332** (1994) 107.
10. 이승익, 유명기, 김영도, 문인형: 한국분말야금학회지, **3** (1996) 167.
11. 이승익, 유명기, 김영도: 한국분말야금학회지, **4** (1997) 298.
12. Y. D. Kim, S. I. Lee and I. H. Moon: Script. Mater., **39** (1998) 277.
13. A. C. Silva and M. J. Kaufman: Metall. Trans. A, **25A** (1994) 5.
14. K. T. V. Rao, W. O. Soboyejo and R. O. Ritchie: Metall. Trans. A, **23A** (1992) 2249.
15. D. E. Alman and R. D. Govier: Script. Mater., **34** (1996) 1287.
16. D. E. Alman and N. S. Stoloff: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **332** (1994) 255.
17. 이동복, 정승부: 대한금속학회회보, **11** (1998) 3.
18. D. L. Johnson: J. Appl. Phys., **40** (1969) 192.
19. W. D. Kingery, M. Berg: J. Appl. Phys., **26** (1955) 1205.
20. R. L. Coble: J. Amer. Ceram. Soc., **41** (1958) 55.
21. D. L. Johnson, I. B. Culter: J. Amer. Ceram. Soc., **46** (1963) 541.
22. D. L. Johnson, T. M. Clark: Acta Met., **12** (1964) 1173.
23. K. Sadananda, C. R. Reng, H. Jones and J. J. Petrovic: Mat. Sci. and Eng., **A155** (1992) 227.
24. R. W. Bartlett, P. R. Gage and P. A.: Larssen, Trans. AIME., **230** (1964) 1528.
25. P. Kofstad: High-Temperature Oxidation of Metals, (1966) 300.
26. R. S. Rastogi, V. D. Vankar and K. L. Chopra: Thin Solid Films, **199** (1990) 107.
27. R. S. Rastogi, V. D. Vankar and K. L. Chopra: Thin Solid Films, **206** (1991) 34.
28. P. Nash and A. Nash: Bulletin of Alloy Diagrams, **8** (1987) 6.
29. 강석중: 소결(치밀화, 입자성장과 미세조직), 과학문화사, 대전, (1997) 183.