

## 기계적 합금화에 의한 $\text{MoSi}_2\text{-TiC}$ 복합분말의 제조

윤종열 · 한유동 · 전재호

한국기계연구원 재료기술연구부

### Fabrication of $\text{MoSi}_2\text{-TiC}$ Composite Powders by Mechanical Alloying

Jung-Yeul Yun, Yoo-Dong Hahn and Jae-Ho Jeon

Korea Institute of Machinery and Materials, 66 Sangnam-Dong,  
Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

(Received May 6 1999)

**Abstract**  $\text{MoSi}_2\text{-TiC}$  composite powders were fabricated by in-situ reaction through mechanical alloying. Also the monolithic  $\text{MoSi}_2$  as well as TiC were synthesized by mechanical alloying for comparison. An abrupt increase of vial surface temperature was detected due to a sudden reaction between elemental powders during milling. The reaction time for synthesis of composite powders decreased with increasing the content of (Ti+C) powder. It was found that a significant decrease of Ti grain size was observed with increasing the milling time. And the synthesis reaction of  $\text{MoSi}_2\text{-TiC}$  composite powders were largely dependent on the reaction between Ti and C powders.

### 1. 서 론

현재  $\text{MoSi}_2$ 는 우수한 전기적 특성과 표면에 형성되는 안정한  $\text{SiO}_2$  피막에 의한 내산화성이 우수하여 고온 발열체로 사용되고 있다. 또한  $\text{MoSi}_2$ 는 용점이 높으며(2300 K), 밀도가 낮고( $6.24 \text{ g/cm}^3$ ), 내산화성, 내부식성 등 제반 특성이 우수하여 향후 고온 구조재료로 사용될 것으로 기대되고 있다. 그러나  $\text{MoSi}_2$ 는 다른 많은 고온 금속간화합물과 마찬가지로 저온에서의 낮은 파괴인성, 고온에서의 강도저하 등과 같은 문제점을 갖고 있다.<sup>1-6)</sup> 이러한 문제점을 해결하기 위해서  $\text{MoSi}_2$ 에 제2상이 첨가된 복합재료를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로  $\text{MoSi}_2$ 를 강화하는 방법으로  $\text{WSi}_2$ 에 의한 고용강화 또는 SiC,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , TiC,  $\text{TiB}_2$  등과 같은 제2상 첨가에 의한 강화 등이 연구되고 있다.<sup>7-9)</sup> 여러 가지 강화재 중 TiC는  $\text{MoSi}_2$ 와 열팽창계수가 비슷하여 강화재로 첨가하면  $\text{MoSi}_2$ 의 고온강도를 개선시킬 가능성이 크다. 또한  $\text{MoSi}_2\text{-TiC}$  복합재료를 1700℃의 고온에서 hot pressing 하거나 1600℃에서 오랜 시간 열처리한 경우에도 불안정한 중간상이나 반응층을 보이지 않

는다는 연구결과가 최근에 보고된 바 있다.<sup>10-11)</sup>

이러한  $\text{MoSi}_2$ 계 복합재료를 제조하는 방법으로는 분말야금법,<sup>12-14)</sup> 기계적 합금화법,<sup>5,15)</sup> SHS법<sup>16)</sup> 등 있다. 기계적 합금화법은 원료분말을 고에너지 볼밀에 장입하고 일정시간 밀링함으로써 저온에서 원하는 화합물을 제조할 수 있으며, 합성온도가 낮으므로 밀링시 불활성분위기를 유지하면  $\text{MoSi}_2$ 의 기계적 성질을 약화시키는 역할을 하는 결정립계에서의  $\text{SiO}_2$  석출을 억제할 수 있는 장점이 있다. 또한 기계적 합금화법은 복합재료의 제조시 SiC, TiC,  $\text{TiB}_2$  등과 같은 제2상을 원료분말로부터 in-situ 반응에 의해 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 기계적 합금화법을 이용하여 분말 조성, 볼과 분말의 장입비율, 밀링시간 등을 변화시켜 TiC를 강화상으로한  $\text{MoSi}_2\text{-TiC}$  복합 분말의 in-situ 합성 반응 거동에 대해 조사하였으며,  $\text{MoSi}_2$  및 TiC의 단독 분말 합성에 대해서도 조사하였다.

### 2. 실험방법

본 연구에서는 Mo 분말(99.5%, 평균 입도 2.86

**Table 1. Chemical compositions of element powders for mechanical alloying**

| No. | Composition             | at %  |       |       |       |
|-----|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
|     |                         | Mo    | Si    | Ti    | C     |
| I   | MoSi <sub>2</sub>       | 33.33 | 66.67 |       |       |
| II  | TiC                     |       |       | 50.00 | 50.00 |
| III | MoSi <sub>2</sub> +TiC  | 16.70 | 33.30 | 25.00 | 25.00 |
| IV  | 2MoSi <sub>2</sub> +TiC | 22.23 | 44.47 | 16.65 | 16.65 |
| V   | 4MoSi <sub>2</sub> +TiC | 26.67 | 53.33 | 10.00 | 10.00 |

**Table 2. Variations of Ball to Powder Ratio (BPR)**

| BPR  | 볼무게(kg) | 분말무게(g) |
|------|---------|---------|
| 10:1 | 107.5   | 10.75   |
| 15:1 | 107.5   | 7.17    |
| 20:1 | 107.5   | 5.38    |
| 30:1 | 162.15  | 5.38    |

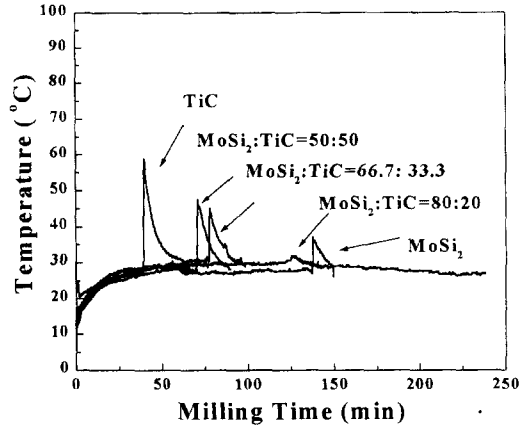
μm), Si 분말(99%, 평균 입도 39.63 μm), Ti 분말(99%, 평균 입도 39.63 μm), C 분말(99%, 평균 입도 0.7 μm)을 원료로 사용하였다. 표 1은 본 연구에서 최종적으로 합성하고자 하는 생성물과 이에 필요한 원료분말의 조성을 나타낸 것이다.

각 목표 조성별로 혼합된 분말들은 SPEX 8000 Mill(Sytech Corporation, USA)을 사용하여 기계적 합금화시켰다. 이때 내경 40 mm, 높이 38 mm 크기의 원통형 tungsten carbide vial을 사용하였으며, 7/16 inch 직경의 tungsten carbide 볼을 분쇄 매질로 사용하였다. 볼과 분말의 무게비(BPR : ball to powder ratio) 및 분말의 장입량은 표 2에 나타내었다.

또한 분말과 대기중의 산소와 반응을 방지하기 위하여 원료분말을 알곤가스로 충전된 glove box내에서 칭량하였다. 마찬가지로 glove box내에서 기계적 합금화를 실시하였으며, 밀링은 조건에 따라 30~600분 동안 단계별로 실시하였다. 밀링이 진행되는 동안 비접촉식 적외선 온도계를 사용하여 vial 표면의 온도를 측정하였다. 밀링이 완료된 분말은 X선 회절장비(RIGAKU사)를 이용하여 합금화 과정에서 생성되는 상을 분석하였으며, Warren-Averbach법으로 입자크기를 계산하였다.

### 3. 실험결과

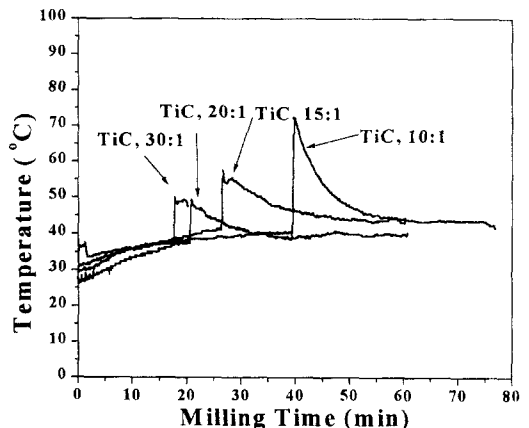
#### 3.1. 분말조성 및 BPR에 따른 incubation time의 변화



**Fig. 1. Temperature variations of vial surface during milling (BPR=10:1)**

그림 1은 각 혼합분말의 밀링 과정에서 관찰된 vial 표면온도의 변화를 나타낸 것이다. 그림을 살펴보면 (Mo+2Si) 분말(시편 I)의 경우에는 약 130분이 경과한 후에 갑작스런 온도 상승이 일어나는 것을 알 수 있다. 또한 (Ti+C) 분말의 경우(시편 II) 약 40분 경과 후 vial 표면온도가 급상승하였다.

MoSi<sub>2</sub>-TiC 복합분말을 목표 조성으로 한 혼합분말의 경우(시편 III, IV, V)에도 시편 I과 II의 경우와 동일하게 일정한 밀링 시간이 경과한 후에 갑작스런 온도상승이 일어나지만 (Ti+C) 분말의 양이 줄어들수록 시편 II 비해 갑작스런 온도상승이 일어나는 시간이 길어짐을 알 수 있다.



**Fig. 2. Temperature variations of vial surface for the formation of TiC under different ball to powder ratio.**

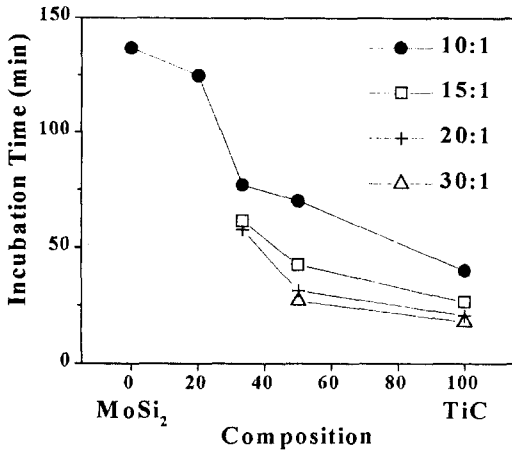


Fig. 3. Variations of reaction time against material composition.

그림 2에는 (Ti+C) 분말(시편 II)을 불과 분말의 무게비를 달리하여 기계적 합금화 시켰을 때 관찰된 vial 표면의 온도변화를 나타내었다. 불과 분말의 무게비가 증가할수록 갑작스런 온도상승이 일어나는데 소요되는 시간이 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 불과 분말의 무게비가 증가할수록 원료분말에 가해지는 밀링 에너지가 커질 것이기 때문에 갑작스런 온도상승이 빨리 일어나는 것으로 사료된다.

그림 2에서 관찰되는 갑작스런 온도상승에 필요한 밀링시간은 원료분말의 양에 비례하여 변화하는 것으로 판단되었다. 불과 무게가 30:1의 경우에는 불의 무게를 107.5 g으로 동일하게 하여 실험하였을 경우 온도상승이 관찰되지 않아 원료 분말의 장입량을 표 2와 같이 증가시켰으며, vial 표면의 온도상승 정도가 20:1의 경우와 비슷하게 관찰되었다.

그림 3에는 MoSi<sub>2</sub>-TiC 복합재료의 조성과 BPR에 따른 incubation time의 변화를 나타내었다. 앞에서 언급하였듯이 TiC의 함량이 증가함에 따라 갑작스런 온도상승이 일어나는데 소요되는 시간이 단축됨을 알 수 있다. 또한 불과 분말의 무게비(BPR)이 증가할수록 갑작스런 온도상승이 일어나는데 걸리는 시간이 단축됨을 알 수 있다.

3-2. 밀링시간에 따른 상변화

기계적 합금화 공정에서 밀링시간에 따른 상변화를 알아보기 위하여 시편 I, II, III, IV, V을 X선 회절 분석하였다. 시편 I의 경우, 그림 4와 같이 약 120분

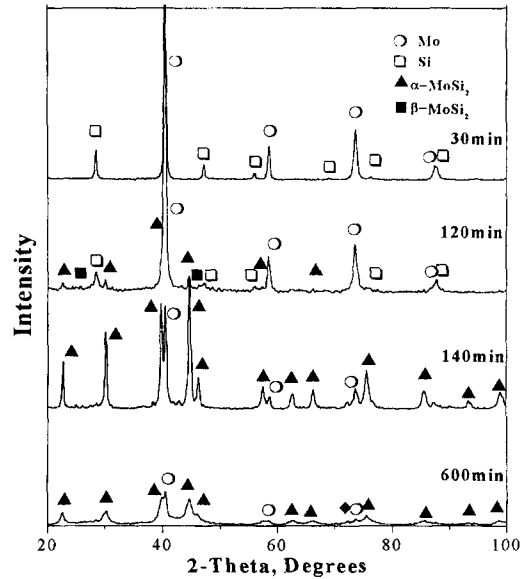


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (Mo+2Si) powder after various milling time.

의 밀링 후에 소량의 α-MoSi<sub>2</sub>상이 나타나기 시작하였으며, 30분간 밀링한 분말의 X선 회절결과와 비교하면 α-MoSi<sub>2</sub>상의 회절강도는 증가하고, Mo와 Si분말의 회절강도는 감소하였으며, 소량의 β-MoSi<sub>2</sub>가 나타났다. 갑작스런 온도상승이 일어난 후인 140분 동안 밀링된 분말은 다량의 α-MoSi<sub>2</sub>와 소량의 미반응 Mo로 이루어져 있음을 알 수 있다. 또한 600분 동안 밀링된 분말도 다량의 α-MoSi<sub>2</sub>와 소량의 미반응 Mo로 이루어졌고, 단지 입자미세화 효과에 의해 X선 회절강도가 감소되었음을 알 수 있다. 이러한 갑작스런 온도상승에 의한 MoSi<sub>2</sub>의 합성은 S. N. Partankar와 E. Ma 등이 보고한 결과와 일치한다.<sup>17,18)</sup> 이상의 X선 분석결과를 살펴보면 vial 표면온도 측정결과에서 예측한 것처럼 MoSi<sub>2</sub>의 경우 약 130분 밀링한 후에 갑작스런 반응이 일어났음을 알 수 있다.

그림 5에는 시편 II의 밀링시간에 따른 X선 회절 분석 결과를 나타내었다. Vial 표면의 온도측정에서 관찰된 incubation time(40분)이 경과한 분말은 모두 TiC 화합물의 회절 peak만 관찰되었고, 원재료인 Ti와 C분말의 회절 peak는 전혀 관찰되지 않았다. 그림 6은 시편 III의 밀링시간에 따른 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 75분간 밀링시켰을 때 다량의 α-MoSi<sub>2</sub>와 TiC, 소량의 미반

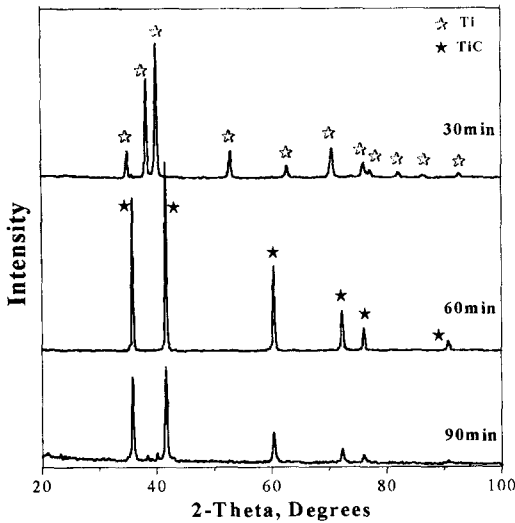


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of (Ti+C) powder after various milling time.

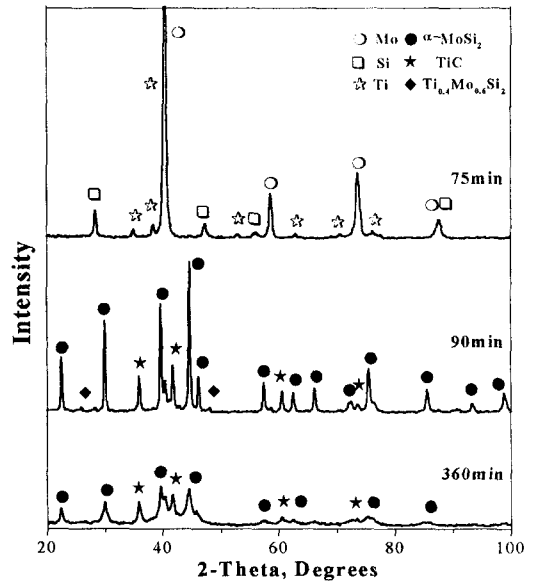


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of composite (2MoSi<sub>2</sub>+TiC) powder after various milling time.

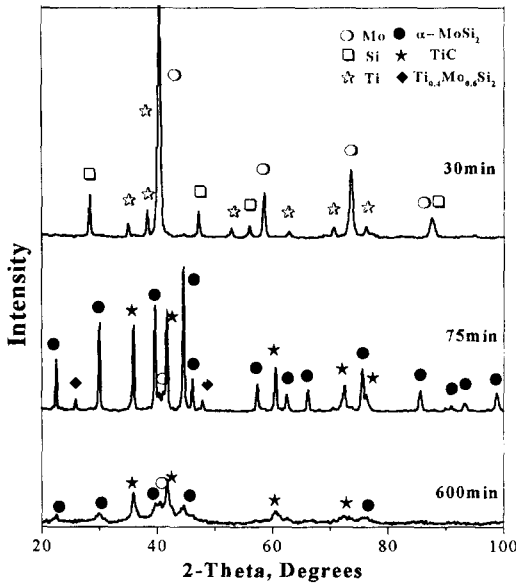


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of composite (MoSi<sub>2</sub>+TiC) powder after various milling time.

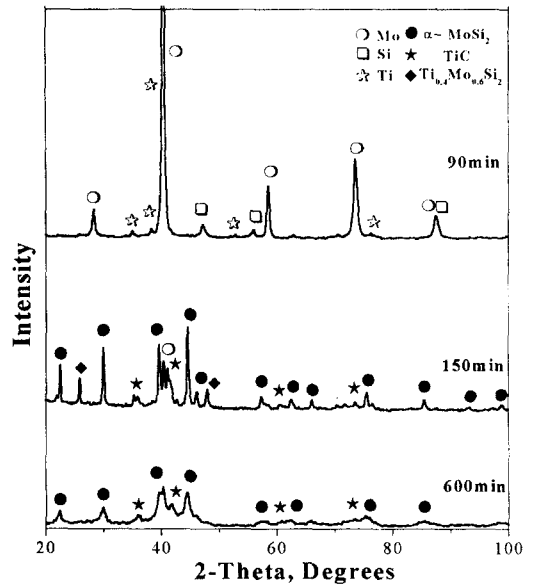


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of composite (4MoSi<sub>2</sub>+TiC) powder after various milling time.

응 Mo와 Ti<sub>0.4</sub>Mo<sub>0.6</sub>Si<sub>2</sub>상이 나타났다. 밀링시간을 더욱 증가시켜 600분 동안 밀링하면, 소량의 미반응 Mo가 존재하지만 대부분의 상이 α-MoSi<sub>2</sub>와 TiC로 이루어졌음을 알 수 있다.

그림 7은 시편 IV의 밀링시간에 대한 X선 회절분석 결과를 나타낸 것으로서 시편 III의 경우와는 달리

75분간 밀링하여도 원료분말 이외의 다른 상은 관찰되지 않지만 90분의 밀링시간에 도달하였을 때는 소량의 Mo와 Ti<sub>0.4</sub>Mo<sub>0.6</sub>Si<sub>2</sub>가 존재하기는 하지만 대부분의 상들이 α-MoSi<sub>2</sub>와 TiC로 구성되었음을 알 수 있다. 360분간 밀링한 후에는 대부분의 화합물이 α-

MoSi<sub>2</sub>와 TiC로 구성되어 있음을 알 수 있다. 그림 8은 밀링시간에 따른 시편 V의 X선 분석결과로서 150분간 밀링된 분말은 대부분 α-MoSi<sub>2</sub>와 TiC로 합성되었음을 알 수 있다.

평형조건하에서는 오직 1900℃ 이상에서만 존재한다고 알려진 준안정 β-MoSi<sub>2</sub>는 기계적합금시 밀링에 의해 Si이 Mo나 MoSi<sub>2</sub>의 결정격자에 고용된 준안정상으로 존재할 수 있다. 이 β-MoSi<sub>2</sub>는 자유에너지 곡선상에서 혼합분말과 α-MoSi<sub>2</sub>의 중간에 위치하며 계속된 밀링에 의해 α-MoSi<sub>2</sub>로 변화된다고 보고되고 있다.<sup>19,21)</sup> 모든 (Mo+Si+Ti+C) 혼합분말(시편 III, IV, V)에서 밀링 후 관찰된 Ti<sub>0.4</sub>Mo<sub>0.6</sub>Si<sub>2</sub>는 β-MoSi<sub>2</sub>와 동일한 결정구조인 P622 구조를 가지고 있다.<sup>22)</sup> 이것으로 보아 본 연구에서 관찰된 Ti<sub>0.4</sub>Mo<sub>0.6</sub>Si<sub>2</sub>는 β-MoSi<sub>2</sub>의 Mo자리에 Ti가 일부분 치환되어 있는 준안정상으로 볼 수 있다. 일반적으로 MoSi<sub>2</sub>의 단독 합성시 준안정상인 β-MoSi<sub>2</sub>가 밀링시간이 지남에 따라 감소함과 같이 MoSi<sub>2</sub>-TiC 혼합분말에서도 밀링시간이 지남에 따라 준안정상인 Ti<sub>0.4</sub>Mo<sub>0.6</sub>Si<sub>2</sub>의 양은 점차 감소하여 결국 없어진다. 또한 Ti<sub>0.4</sub>Mo<sub>0.6</sub>Si<sub>2</sub>상의 상대적인 회절강도 크기에 의해 Ti<sub>0.4</sub>Mo<sub>0.6</sub>Si<sub>2</sub>상의 생성량을 유추하여 보면 Ti분말의 함량이 감소할수록 많은 양의 Ti<sub>0.4</sub>Mo<sub>0.6</sub>Si<sub>2</sub>가 생성된다. 이것은 TiC의 반응에 의해 발생하는 반응열이 Mo와 Si 분말 전체를 α-MoSi<sub>2</sub>로 합성시키지 못하기 때문에 이로 인해 준안정상으로 존재하는 양이 증가하는 것으로 사료된다.

### 3-3. MoSi<sub>2</sub>-TiC 복합분말의 밀링시간에 따른 결정입자 크기 변화

본 연구에서는 Warren-Averbach법을 이용하여 각 조성별로 밀링시간에 따른 결정입자의 크기를 계산하였다. Warren-Averbach법은 Cauchy 함수와 Gaussian함수를 이용하여 다음과 같은 식을 정의하였다.

$$\frac{\delta 2\theta^2}{\tan^2 \theta_0} = \frac{k\lambda}{L} \left( \frac{\delta 2\theta}{\tan \theta_0 \sin \theta_0} \right) + 16e^2 \quad (1)$$

여기서  $\delta 2\theta$ 는 적분강도폭,  $\theta_0$ 는 최대 회절강도의 위치,  $\lambda$ 는 사용된 X선의 파장,  $L$ 은 결정입자의 평균크기,  $e$ 는 격자변형에 기인한 내부스트레인,  $k$ 는 상수로서 통상 1로 한다.

그림 9는 시편 III, IV, V에서 MoSi<sub>2</sub>와 TiC로의 반

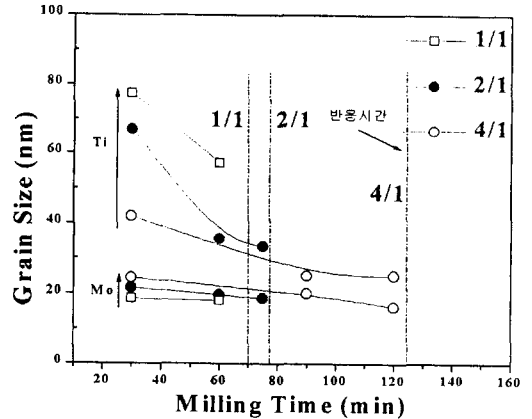


Fig. 9. Grain size variation of Mo and Ti powders with milling time.

응이 일어나기 전의 Mo와 Ti분말의 결정입자 크기 변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 밀링시간이 경과함에 따라 Mo와 Ti분말의 결정입자 크기가 감소함을 알 수 있다. 한편 (Mo+Si+Ti+C) 혼합분말에서 (Ti+C)의 양이 감소함에 따라(시편 III, IV, V) 반응이 일어나기 직전의 Ti분말의 결정입자 크기는 각각 57 nm, 30 nm, 25 nm, Mo분말의 결정입자 크기는 18 nm, 18 nm, 16 nm으로 Ti분말의 결정입자 크기의 감소가 Mo분말보다 현저하게 큰 것을 알 수 있다. 이것은 Ti 분말의 경우는 입자미세화가 steady state에 도달하지 못하였고, Mo분말의 경우 미세화가 빨리 진행되어 이미 steady state에 도달하였기 때문으로 사료된다. 기계적 합금화에 의한 MoSi<sub>2</sub> 합성반응에서 S. N. Patankar 등은 갑작스런 합성반응 직전에 Mo분말의 결정입자 크기를 21.5 nm, B. K. Yen 등은 19 nm로 보고하였다.<sup>17,23)</sup> 본 연구에서도 합성반응이 진행되기 직전 Mo분말의 결정입자 크기는 이들의 연구결과와 유사한 값을 보이고 있으나, (Mo+Si+Ti+C) 혼합분말(시편 III, IV, V)의 경우에는 Ti분말의 결정입자 크기가 밀링시간이 경과함에 따라 크게 감소하는 것으로 나타났다.

## 4. 고 찰

기계적 합금화에 의한 화합물의 합성반응에서 incubation time에 영향을 주는 변수로는 원료분말의 조성 및 분말의 특성(크기, 표면상태 등), 밀링시간, BPR 등을 들 수 있다. 본 연구에서 관찰된 바와 같은

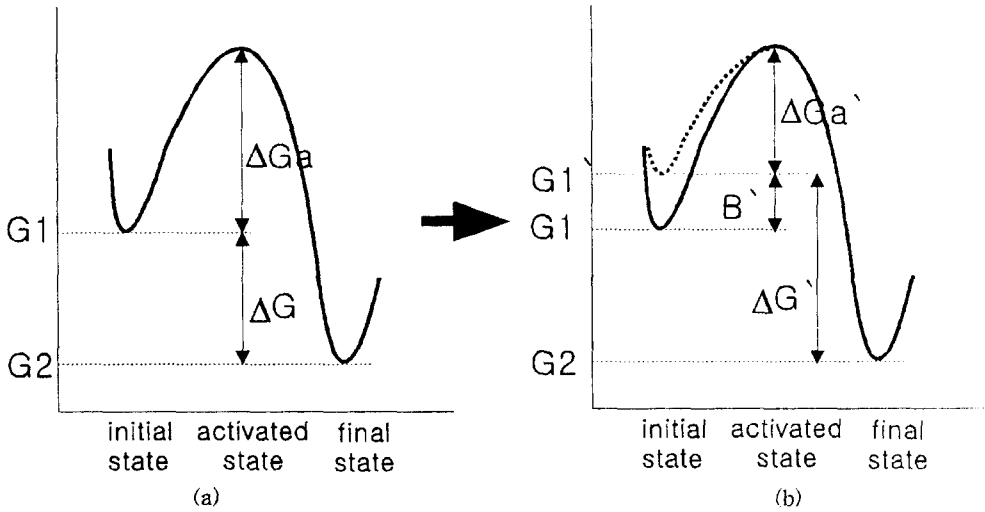


Fig. 10. Changes of energy state through mechanical alloying (a) before milling, (b) after milling.

갑작스런 반응은 기계적 합금화 과정 중 원료 분말 사이의 확산반응 보다는 자전고온합성(SHS: self-propagating high temperature synthesis)반응에 의해 일어나는 것으로 보고되고 있다.<sup>17)</sup> 기계적 합금화 과정 중에는 미세한 혼합상의 계면에너지 축적과 심한 변형에 의한 변형에너지의 축적 및 열에너지 등으로 인해 혼합분말의 에너지 상태가 증가하게 되어 혼합분말과 화합물의 에너지 차이의 반응구동력에 의해 갑작스런 반응이 일어난다고 보고되고 있다.<sup>22,24)</sup>

이와 같은 기계적 합금화 반응에 의한 혼합분말의 합금화 공정을 활성화에너지와 반응구동력으로 표시

하면 그림 10과 같이 나타낼 수 있다. 그림 10(a)는 기계적 합금화 전의 에너지 상태로서, 혼합분말의 합금화에 대한 구동력은  $\Delta G$ 이며, 합금화 반응이 일어나기 위해서는 활성화에너지  $\Delta G_a$ 가 필요하다. 기계적 합금화시 발생하는 미세한 혼합상의 계면에너지 축적과 심한 변형에 의한 변형에너지의 축적 및 열에너지 등으로 인해 혼합분말의 에너지상태가 그림 10(b)에 나타난 것처럼  $G1$ 에서  $G1'$ 으로 증가하므로 반응구동력  $\Delta G$ 가 증가하고 ( $\Delta G \rightarrow \Delta G'$ ) 상대적으로 활성화에너지  $\Delta G_a$ 는 작아지게 된다( $\Delta G_a \rightarrow \Delta G_a'$ ).

MoSi<sub>2</sub>와 TiC의 반응구동력과 활성화 에너지를 그

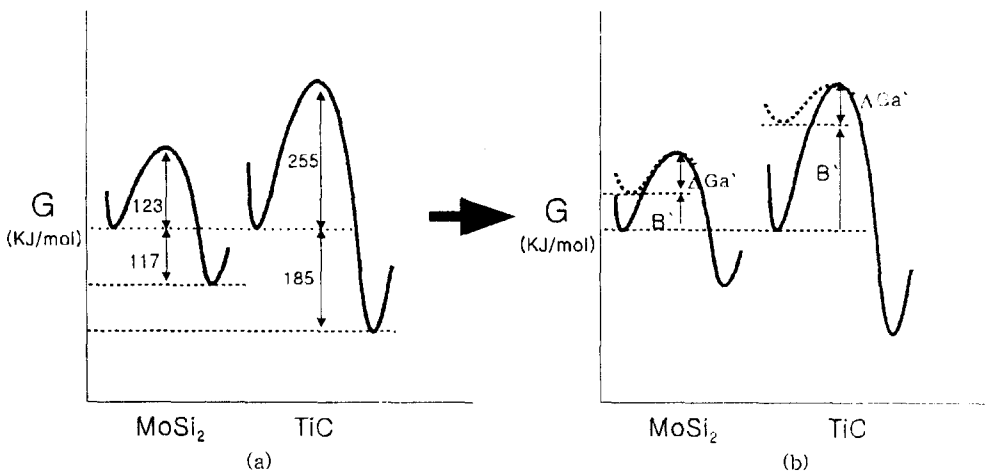


Fig. 11. Changes of energy state for MoSi<sub>2</sub> and TiC through mechanical alloying.

림 11의 (a)에 표시하였다. 그림에 나타난 바와 같이 SHS반응의 경우 TiC합성의 활성화에너지 값은 255 KJ/mol이며, MoSi<sub>2</sub>의 경우에는 139.4 KJ/mol이다. 또한 반응구동력은 TiC의 경우 185 KJ/mol, MoSi<sub>2</sub>의 경우 117 KJ/mol이다.<sup>25,26)</sup> 일반적으로 반응속도는 활성화 에너지가 작을수록 빠르므로, MoSi<sub>2</sub>가 TiC보다 합성이 빨리 이루어질 것으로 예상된다. 그러나 본 연구의 기계적 합금화에서는 TiC가 MoSi<sub>2</sub>보다 반응이 빠른 것으로 나타났다. 이러한 현상은 그림 11 (b)에 나타난 바와 같이 기계적 합금화 공정에 의해 분말의 에너지 상태가 변화하기 때문인 것으로 생각된다. SHS 반응시의 활성화에너지 값은 TiC가 MoSi<sub>2</sub>보다 크지만, 기계적 합금화를 실시할 경우에는 단위 시간당 볼과 분말의 충돌에 의한 계면에너지, 변형에너지 및 열에너지 등의 에너지 축적(B')이 (Ti+C)분말이 (Mo+2Si) 분말보다 더 클 것으로 판단된다.

이러한 이유는 본 연구에서 관찰된 결과를 종합하여 보면 다음과 같이 해석할 수 있다. 먼저 합성반응 직전의 분말의 입자미세화 영향이다. 그림 9의 갑작스런 반응이 일어나기 직전의 Mo분말과 Ti 분말의 결정입자 크기 변화를 살펴보면, Mo 분말에 비해 Ti 분말이 밀링에 의한 입자미세화의 효과가 큼을 알 수 있다. 즉 입자미세화로 인한 계면에너지 축적과 심한 변형에 의한 변형에너지 축적이 Mo분말보다 Ti 분말에서 더 클 것으로 생각된다. 두 번째로 열전도도의 차이이다. Mo와 Si의 열전도도는 각각 1.38, 1.48 W/(cm · K)이며, Ti와 C의 열전도도는 각각 0.219, 1.29 W/(cm · K)이다. 따라서 기계적 합금화시 볼과 분말, 볼과 볼 등의 충돌에 의해 발생하는 열에너지는 (Mo+2Si) 분말보다는 (Ti+C) 분말에 더 많이 축적될 것으로 생각된다. 이상으로부터 (Mo+2Si)보다는 (Ti+C)가 밀링을 통해 MoSi<sub>2</sub>와 TiC로 합성반응이 일어나기 직전의 에너지상태로 에너지가 축적되는 시간이 짧아서 반응이 빨리 일어나는 것으로 생각된다.

본 연구에 의하면 MoSi<sub>2</sub>-TiC 복합 분말의 합성에서 합금화 반응에 필요한 밀링 시간은 MoSi<sub>2</sub> 단독 분말의 경우보다는 짧았으나 TiC 단독 분말의 경우보다는 긴 것으로 나타났다. 또한 TiC 함량이 증가할수록 합금화에 필요한 밀링 시간이 짧아졌다. 복합 분말의 합성을 위해 Mo, Si, Ti, C 등의 원료 분말을 밀링할 때 시간에 따라 모든 원료 분말의 에너지 상태는 함께 높아질 것이다. 그런데 앞에서 언급한 바와

같이 Mo 분말보다 Ti 분말에 축적되는 에너지가 더 많기 때문에 TiC 합성 반응이 먼저 일어나고 이때 발생하는 반응열이 MoSi<sub>2</sub> 합성 반응을 촉진시킴으로써 연쇄적으로 복합 분말이 합성되는 것으로 추정된다. TiC 단독 분말보다 복합 분말에서 TiC가 합성되는데 필요한 밀링 시간이 더 긴 이유는 함께 첨가한 Mo와 Si 분말이 TiC 합성 반응이 일어나기 전까지는 TiC 합성 반응에 대한 희석적 역할을 하기 때문일 것이다. 즉 Mo와 Si 분말은 밀링 중 Ti와 C 분말이 만나는 빈도수를 감소시키기 때문에 TiC 단독합성의 경우보다 Ti와 C 분말의 에너지 상태가 더 높아질 때까지 밀링시켜야 비로소 복합 분말에서 TiC의 합성 반응이 일어나는 것이다. 따라서 복합 분말에서 (Ti+C) 분말의 함량이 증가할수록 합성 반응을 위한 밀링 시간은 짧아지게 된다.

본 연구에서는 기계적 합금화시 마치 SHS반응과 유사한 반응을 통해 복합분말의 제조가 가능하다는 것과 이와 관련된 mechanism에 대해 기술하였다. 일반적으로 반응속도에 영향을 미치는 요인으로는 본 연구에서 관찰된 입자미세화에 의한 계면에너지 및 변형에너지 축적, 열에너지 축적 외에 반응 분말간의 접촉 계면의 증가, 확산계수의 온도의존성 등이 복합적으로 영향을 미치리라 생각되며 이에 대한 추가 연구가 필요하리라 생각된다.

## 5. 결 론

지금까지 기계적 합금화 방법으로 MoSi<sub>2</sub>와 TiC 등의 단독 분말을 합성한 연구 결과는 많이 보고되었으나 본 연구에서는 MoSi<sub>2</sub>와 TiC 단독분말과 함께 MoSi<sub>2</sub>-TiC 복합 분말의 기계적 합금화 거동에 대해 처음으로 조사하였다. TiC의 SHS반응에 필요한 활성화 에너지는 MoSi<sub>2</sub>의 그것보다 더 큰 것으로 보고되고 있으나 기계적 합금화에서는 동일한 조건에서 MoSi<sub>2</sub>보다 TiC가 더 빨리 합성되는 것으로 나타났다. 그 이유는 밀링 중 (Mo+2Si) 분말보다 (Ti+C) 분말에 더 많은 에너지가 축적되기 때문인 것으로 추정되었다. (Ti+C) 분말을 첨가한 (Mo+2Si) 분말을 기계적 합금화시키는 경우 TiC 합성반응이 MoSi<sub>2</sub>의 합성 반응을 촉진시킴으로써 MoSi<sub>2</sub> 단독 분말보다 짧은 시간에 MoSi<sub>2</sub>-TiC 복합분말을 합성시킬 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. Nobuya: J. the Japan Soc. of Powder and Powder Metall., **37** (1990) 652.
2. B. K. Yen: Mat. Sci and Eng., **A220** (1996) 8.
3. B. B. Bokhonov: J. Alloys and Compounds, **218** (1995) 190.
4. S. Jayashankar: J. Mater. Res., **8** (1993) 1605.
5. 박형상, 신광선: 대한금속학회지, **22** (1995) 750.
6. 이승익, 문인형: 분말야금학회지, **3** (1996) 167.
7. A. K. Vasudevan: Mat. Sci. and Eng, **A155** (1992) 1.
8. William H. Boettinger: Mat. Sci. and Eng., **A155** (1992) 33.
9. H. Wiedemeier: J. Mat. Sci., **27** (1992) 2974.
10. R.Gobaia: Mat. Sci. and Eng., **A155** (1992) 147.
11. J.Subrahmanyam: J. Mater. Res., **10** (1995) 1226.
12. S. E. Riddle: Mat. Res. Soc. Proc., **322** (1994) 291.
13. K. Zeitsch: High Temp.-High Press., **2** (1970) 471.
14. S. Bose: Mat. Sci. and Eng., **A155** (1992) 217.
15. M. Atzmon: Mat. Sci. Eng., **A134** (1991) 1326.
16. 조성원, 김용석: 대한금속학회지, Vol. **33** (1995) 107.
17. S. N. Patankar: J. Mater. Res., **8** (1993) 1311.
18. E. Ma: J. Mater. Res., **8** (1993) 1836.
19. D. L. Zhang: J. Mater. Sci. Let., **14** (1995) 1509.
20. C. H. Lee: Appl. Phys. Let., **65** (1994) 2666.
21. R. B. Schwarz: Mat. Sci. and Eng., **A155** (1992) 75.
22. Handbook of Ternary Phase Diagrams. Vol.10.
23. Bing K. Yen: J. Am. Ceramic. Soc., **79** (1996) 2221.
24. P. Y. Lee: Mater. Sci. Eng., **A192/19** (1995) 604.
25. S. Zhang: J. of Mat. Sci., **26** (1991) 3685.
26. 이희철, 연소합성의 화학. 반도출판사. (1995).