

Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 제조 및 파괴특성

이 상 필[†], 윤 한 기*

(2001년 7월 16일 접수, 2002년 3월 29일 심사완료)

Fabrication and Fracture Properties of Nb/MoSi₂ Laminate Composites

Sang-Pill Lee and Han-Ki Yoon

Key Words : Nb/MoSi₂ Laminate Composites (Nb/MoSi₂ 적층복합재료), Impact Properties (충격특성) Tensile Properties (인장특성), Shear Strength (전단강도), Interfacial Reaction Layer (계면 반응층)

Abstract

The impact value, the interfacial shear strength, the tensile strength and the fracture strain of Nb/MoSi₂ laminate composites, which were associated with the interfacial reaction layer, have been investigated. Three types of Nb/MoSi₂ laminate composites alternating sintered MoSi₂ layers and Nb foils were fabricated as the parameter of hot press temperature. The thickness of interfacial reaction layer of Nb/MoSi₂ laminate composites increased with increasing the fabrication temperature. The growth of interfacial reaction layer increased the interfacial shear strength and led to the decrease of impact value in Nb/MoSi₂ laminate composites. It was also found that in order to maximize the fracture energy of Nb/MoSi₂ laminate composites, interfacial shear strength and the thickness of interfacial reaction layer must be secured appropriately.

1. 서 론

몰리브덴 실리사이드(MoSi₂)는 우수한 내산화성, 다양한 강화재료에 대한 열역학적 안정성 및 니켈 초경합금보다 낮은 밀도를 소유하기 때문에 차세대 가스터빈 및 하이퍼소닉엔진등에 적용할 수 있는 고온 구조용 재료로서 고려되고 있다.⁽¹⁾ 그러나, MoSi₂는 페스트 산화거동, 낮은 상온파괴인성 및 1200 °C 이상에서의 급격한 강도저하 등 몇몇 결점들이 실용화를 위해서 개선되어야만 한다. 최근, MoSi₂에 관한 대부분의 연구들은 파괴 에너지를 증가시키기 위하여 내열금속 혹은 세라믹 강화재들을 첨가하는 복합화 공정에 집중되고 있다.⁽²⁻⁷⁾ 특히, Nb 혹은 Ta 와 같이 높은 연성을 갖는 내열 금속을 첨가함으로써 MoSi₂ 재료의 파괴인성을 충

분히 개선할 수 있다고 보고되고 있다.⁽²⁻⁴⁾ 또한, 본 연구자는 MoSi₂ 분말과 Nb 판재를 이용한 적층화 방법을 통해 MoSi₂의 충격파괴에너지를 크게 개선시킬 수 있다는 것을 규명하였다.^(8,9) 그러나, 제조공정 중에 발생하는 계면반응층은 Nb 판재의 소성변형을 억제하여 Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 충격파괴에너지를 감소시키는 요인으로 간주되었다. 따라서, Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 제조 공정을 확립하기 위해서는 Nb 판재의 파괴에너지를 극대화할 수 있는 접합강도를 고려하고 접합강도와 연계되는 계면반응층의 두께를 적절히 검토하는 것이 중요하다고 사료된다.

본 연구에서는 Nb/MoSi₂ 적층복합재료를 고온가압 (Hot press)으로 제조하고 파괴변형을 및 구속된 Nb 판재의 파괴형태를 검토하여 계면반응층의 두께, 계면 전단강도, 충격치의 상관관계를 조사하였다. 또한, Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 계면 영역, 미세 조직 성분 및 파단면을 분석 및 관찰하였다.

[†] 책임저자, 회원, 동의대학교 기계공학과

E-mail : splce87@dongeui.ac.kr

TEL : (051)890-1662 FAX : (051)890-2232

* 회원, 동의대학교 기계공학과

2. 실험방법

2.1 Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 제조

실험에 사용한 MoSi₂ 판재는 평균입경이 2.8 μm 인 MoSi₂ 분말을 사용하여 1500 °C, 30 MPa, 3.6 ks 의 조건으로 가압 소결한 것으로 상대밀도가 96 %이며 Nb 판재의 순도는 99.99 %이다. 1.44 mm 와 3.0 mm 두께의 MoSi₂ 판재와 0.2 mm 와 0.5 mm 두께의 Nb 판재를 사용하여 3 종류의 Nb/MoSi₂ 적층복합재료를 고온 가압법으로 제조하였다. 충격시험용 적층복합재료는 두께가 1.44 mm 인 MoSi₂ 판재 5 층과 두께가 0.2 mm 인 Nb 판재 4 층을 상호 적층하여 흑연금형 속에서 고온 가압하여 제조하였다. 인장시험용 적층복합재료는 1.44 mm 두께의 2 층의 MoSi₂ 판재 사이에 0.2 mm 두께의 Nb 판재를 삽입하여 제조하였다. 또한, Nb 판재와 MoSi₂ 판재간의 계면전단강도를 평가하기 위하여, 두께가 3 mm 인 MoSi₂ 판재 2 층과 0.5 mm 두께의 Nb 판재 1 층을 사용하여 적층복합재료를 제조하였다. Table 1 은 Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 제조 조건을 나타낸다. 제조변수는 가압온도로 하였다.

2.2 기계적특성 평가

Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 충격특성은 적층에 수직인 방향으로 하중이 가해지는 플레이트 와이즈 (Flat wise) 시험편을 사용하여 개장화 샤프피 충격 시험기로 상온에서 평가하였다. 충격시험편의 형상과 치수는 Fig. 1 에 나타낸다. U 형 노치는 방전 가공으로 제작하였다. 시험속도와 스패 길이는 각각 3.3 m/sec 와 40 mm 로 하였다.

전단 시험과 인장 시험은 0.1 mm/mim 의 속도로 상온에서 실시하였다. MoSi₂ 와 Nb 간의 계면전단 강도는 4.0 mm × 6.5 mm × 5.0 mm 의 시험편을 시험기의 플레임에 고정시킨 후 로드셀 상단에 설치된 플런저를 사용하여 전단력을 부하하는 플런저법(Plunger method)으로 측정하였다. 본 연구에서 계면전단강도는 파괴하중을 시험편의 파단면으로 나누어 구하였다. 인장특성은 양단에 U 형 노치를 방전 가공한 더블노치 시험편을 사용하여 평가하였다. 인장시험편의 치수는 3.0 mm × 4.0 mm × 50.0 mm 이며 게이지 길이는 10 mm 로 하였다. 인장시험편의 양단에 가공한 U 형 노치의 폭과 깊이는 각각 1.0 mm 와 1.2 mm 이다.

3. 결 과

Table 1 Fabricating conditions of Nb/MoSi₂ laminate composites

Volume fraction of Nb sheet (%)	Temperature (°C)	Applied pressure (MPa)	Pressure holding time (ks)	Vacuum pressure (Pa)
10	1200, 1250, 1300, 1350, 1500	30	3.6	1.33×10 ⁻²

Table 2 Composition of interfacial products between MoSi₂ and Nb determined by WDS analysis

Phase	Mo	Si	Nb
(Nb, Mo)Si ₂	13.3	67.5	19.2
(Nb, Mo) ₅ Si ₃	20.5	46.8	32.7
Nb ₅ Si ₃	-	37.3	62.5

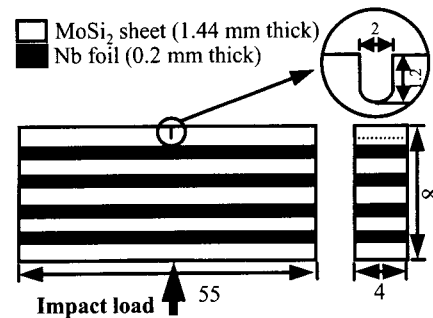


Fig. 1 Structure and dimension of laminate composites for impact test

3.1 계면 조직

Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 계면영역은 JEOL JXA-8900RL WD/ED Combined Microanalyzer 를 사용하여 분석하였다. 계면반응층은 주사전자 현미경을 사용하여 관찰하고 성분은 WDS (Wave Dispersive Spectrometer)를 사용하여 결정하였다. Fig 2 는 1500 °C에서 제조한 Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 계면조직과 WDS 의 분석 결과를 나타낸다. 또한 계면생성물에 대한 WDS 의 점분석 결과를 Table 2 에 나타낸다. 선분석과 점분석의 결과에 따르면, 계면영역에서는 Mo 원소에 비해 Si 원소가 Nb 영역으로 더욱 깊이 확산하여 (Nb, Mo)Si₂, (Nb, Mo)₅Si₃, Nb₅Si₃ 와 같은 반응 생성물을 형성한다는 것을 알 수 있다. 이것은 Nb 의 영역으로 움직이는 Si 원소의 확산 속도가 Mo 원소보다 빠르기 때문이다.⁽¹⁰⁾ 적층복합재료의 계면반응층 두께에 미치는 제조온도의 영향은 Table 3 에 나타내었다.

3.2 충격특성

제조온도의 상승에 따른 Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 최대 충격하중, 파단변위 및 충격흡수에너지를 정리하여 Table 3에 나타내었다. 충격흡수에너지는 충격하중-변위 곡선에서 최대 충격하중 이전의 면적을 나타내는 균열발생에너지와 최대 충격하중 이후의 면적을 나타내는 균열진전에너지로 구분하여 표시하였다.^(8,9) 적층복합재료의 최대 충격하중과 파단변위는 1250 °C의 제조온도에서 최대값을 나타내었다. 또한, 적층복합재료를 파단하는데 소모되는 전체 충격흡수에너지는 1250 °C이

상의 온도에서 급격히 감소하는 경향을 나타내고 각 제조온도에 있어서 균열진전에너지는 균열발생에너지보다 크다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 충격치에 미치는 제조온도의 영향을 나타낸 것이다. 또한, 1500 °C에서 제조한 MoSi₂ 소결재의 충격치를 나타내었다. 충격치는 충격하중-변위곡선의 면적으로 나타낸 전체 충격흡수에너지를 충격시험편의 파단면으로 나누어 구하였다. Nb 판재를 MoSi₂ 판재와 적층함으로써 MoSi₂ 소결재의 충격치는 크게 향상된다는 것을 알 수 있다. 그러나, 적층복합재료의 충격치는 1250 °C이상의 제조온도에서 급격히 저하되었다. 1250 °C에서 제조한 적층복합재료의 충격치는 23.8 KJ/m²이며 1500 °C에서 제조한 경우에 충격치는 12.4 KJ/m²를 나타내었다.

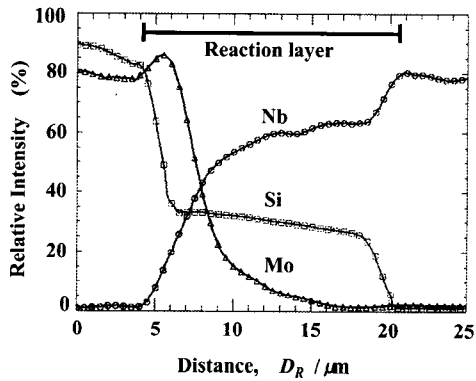
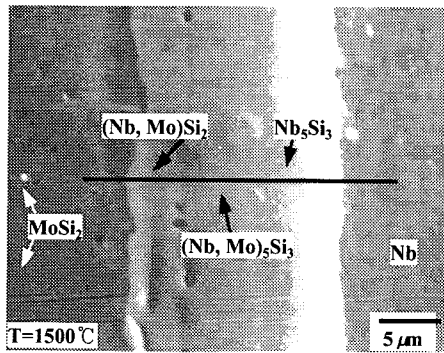


Fig. 2 SEM micrograph and WDS analysis for interfacial regions of Nb/MoSi₂ laminate composites fabricated 1500 °C

3.3 전단 및 인장 특성

Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 제조온도가 계면전단강도, 최대 인장강도 및 파단변형률에 미치는 영향을 Table 4에 나타내었다. 파단변형률은 10 mm의 게이지 길이를 사용하여 측정하였다. 적층복합

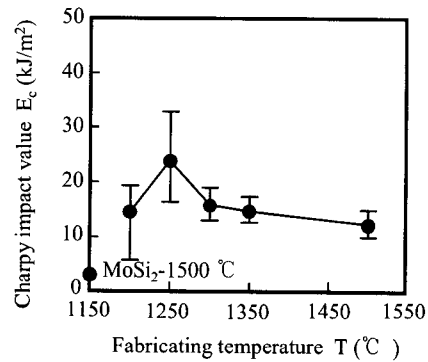


Fig. 3 Effect of fabricating temperature on impact value of Nb/MoSi₂ laminate composites

Table 3 Impact properties and thickness of interfacial reaction layer of Nb/MoSi₂ laminate composites depending on fabricating temperatures

Fabricating temperature (°C)	Thickness of reaction layer (μm)	Impact load (N)	Fracture displacement (mm)	Crack initiation energy (J)	Crack propagation energy (J)
1200	3.0	439.0	2.41	0.08	0.31
1250	5.0	474.8	2.51	0.15	0.45
1300	7.5	470.0	2.10	0.13	0.32
1350	9.5	461.4	2.03	0.11	0.28
1500	17.5	389.9	1.90	0.09	0.24

Table 4 Effect of fabricating temperature on interfacial shear strength, ultimate tensile strength and fracture strain of Nb/MoSi₂ laminate composites

Fabricating temperature (°C)	Shear strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Fracture strain (%)
1200	11.6	63.8	6.1
1250	22.4	65.5	5.4
1300	24.6	69.0	4.9
1350	26.2	74.5	3.4
1500	37.0	85.3	2.5

재료의 계면전단강도는 제조온도의 상승과 더불어 증가하였다. 1500 °C의 온도에서 제조한 적층복합재료의 전단강도는 37.0 MPa로서 1250 °C에서 제조한 적층복합재료의 전단강도에 비해 약 3 배 증가하였다. 또한 Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 최대 인장강도는 제조온도의 상승과 더불어 증가하였지만 파단변형률은 감소하는 경향을 나타내었다.

4. 고찰

Fig. 4는 적층복합재료의 계면반응층 두께와 인장 및 전단 시험으로 얻어진 계면전단강도와 파단변형률의 관계를 나타낸다. 계면반응층의 성장은 계면전단강도를 증가시키지만 파단변형률의 감소를 유발하였다. 이러한 계면전단강도의 증가는 계면반응층의 성장에 따른 MoSi₂와 Nb 간의 접합면적이 증가하였기 때문이라고 생각된다. 다시 말하면, Fig. 5의 전단파단면에 나타내었듯이, 1500 °C에서 제조한 적층복합재료는 (Nb, Mo)₅Si₃ 및 Nb₅Si₃와 같은 계면생성물을 주로 나타내는 반면에 1250 °C에서 제조한 적층복합재료는 MoSi₂상과 (Nb, Mo)₅Si₃ 상들을 주로 나타내고 있다. 특히, 1250 °C에서 제조한 적층복합재료는 1500 °C에서 제조한 적층복합재료에 비해 더욱 많은 MoSi₂부분을 나타내고 있다. 이러한 결과로부터, 제조온도(1250 °C)가 낮은 경우에는 불충분한 계면반응 때문에 계면에서 공동들이 발생하기 쉽고 계면접합을 의미하는 정미면적이 감소하여 계면전단강도가 저하되는 것으로 생각된다. 또한, 파단변형률의 감소는 Nb 판재의 소성변형이 계면전단강도의 증가로 인해 국소화되기 때문이라고 생각된다. Fig. 6에 나타내었듯이, 적층복합재료는 계면접합강도에 따라 다른 파괴형태를 나타내고 있다. 1250 °C에서

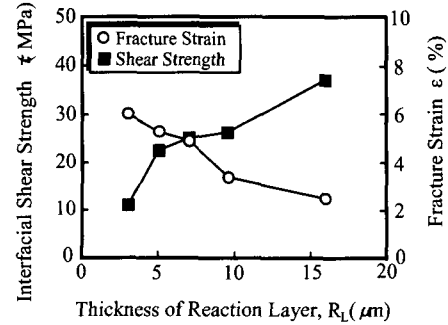


Fig. 4 Interfacial shear strength and fracture strain of Nb/MoSi₂ laminate composites depending on the thickness of reaction layer

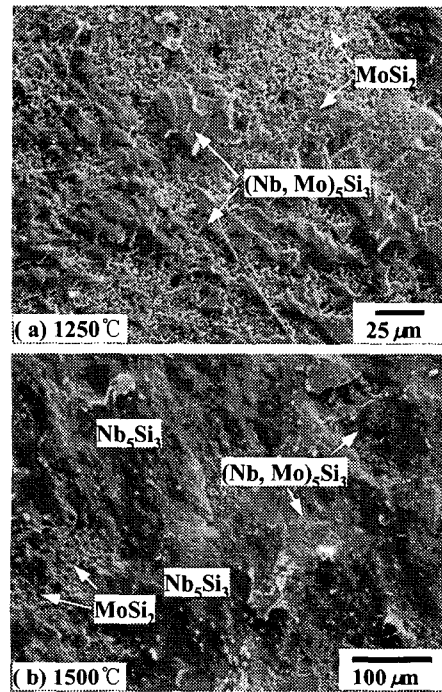


Fig. 5 SEM micrographs on the MoSi₂ side in the shear fracture surface of Nb/MoSi₂ laminate composites fabricated at different temperatures

제조한 적층복합재료에서는 주로 Nb 판재의 소성변형이 분명히 드러나고 계면분리현상을 크게 나타내고 있다(Fig. 6(a)). 그러나, 1500 °C에서 제조한 적층복합재료는 계면전단강도의 증가 때문에 노치선단에서 균열이 직선적으로 진전하여 1250 °C에서 제조한 적층복합재료에 비해 보다 작은 Nb 판재의 소성변형을 나타내고 있다(Fig. 6(b)). 이러한

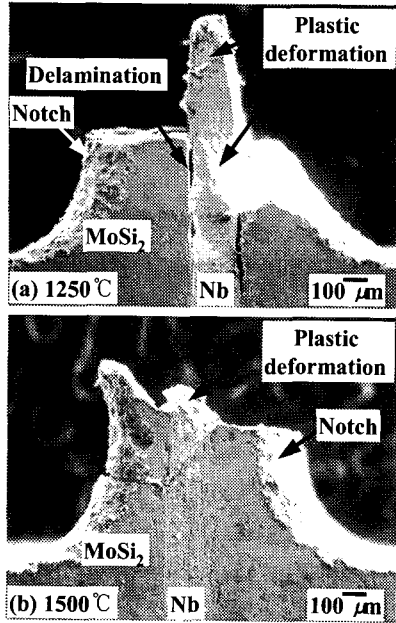


Fig. 6 Tensile fracture profiles of double notched Nb/MoSi₂ laminate composites fabricated at different temperatures

적층복합재료의 인장파괴형태에 따르면, 계면반응층의 두께와 관계하는 계면전단강도의 증가는 Nb 판재의 소성변형을 감소시켜 결국 적층복합재료의 충격치에 영향을 미치게 된다. Table 3의 계면반응층 분석 결과, Table 4의 전단 및 인장시험 결과, Fig. 6의 파단면 관찰 결과들을 이용하여 계면반응층 두께, 계면전단강도, 계면분리, Nb 판재의 소성변형에 관계하는 Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 충격치를 Fig. 7에 나타낸다. 적층복합재료의 충격치를 최대화할 수 있는 계면반응층의 두께가 존재한다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서, Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 충격치는 약 5.0 μm (1250 °C)의 계면반응층 두께에서 최대값을 나타내었다. 이것은 Nb 판재의 소성변형을 동반하는 적층복합재료의 파괴형태가 약 5.0 μm의 계면반응층 두께에서 변화하기 때문이다(Fig. 6). 계면반응층 두께가 약 5.0 μm 보다 작은 경우, 계면전단강도가 너무 낮기 때문에 (11.6 MPa) 계면분리를 크게 유발하여 Nb 판재는 파단되지 않는다. 결국, Nb 판재의 파괴에너지는 적층복합재료의 충격치에 기여하지 않게 된다. 이에 반하여 계면반응층 두께가 약 5.0 μm 보다 큰 경우에는 계면전단강도의 증가로 인해 Nb 판재가 국소적으로 파괴되기 때문에 적층복합재료의 충격치는 점차 감소하게 된다. 이러한 결과로부터, 계면반응층의 두께는 적층복합재료의 충격치를 변화

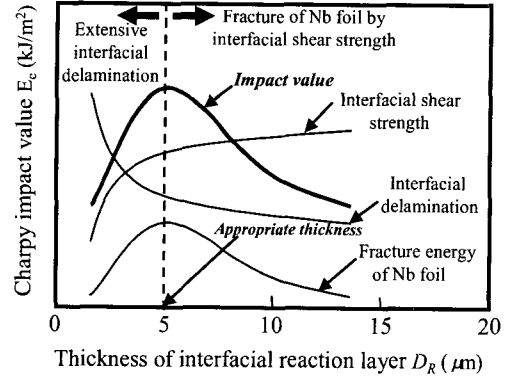


Fig. 7 Relationship among impact value and interfacial shear strength and thickness of interfacial reaction layer in Nb/MoSi₂ laminate composites

시키는 요인으로 간주될 수 있다. 따라서, Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 충격치를 최대화하기 위해서는 계면전단강도 및 제조온도와 연계하여 계면반응층의 두께를 제어하는 것이 효과적이라고 사료된다.

5. 결론

- (1) Nb/MoSi₂ 적층복합재료는 계면전단강도가 22.4 MPa로 나타난 약 5.0 μm의 계면반응층 두께에서 최대 충격치를 나타내었다.
- (2) MoSi₂와 Nb 사이의 계면반응층의 두께는 제조온도의 상승과 더불어 증가하였으며 이러한 반응층의 성장은 계면전단강도를 증가시켰다.
- (3) 계면전단강도의 증가는 Nb 판재의 소성변형을 국소화하여 Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 충격치를 감소시켰다.
- (4) Nb/MoSi₂ 적층복합재료의 충격치를 최적화하기 위해서는 Nb 판재의 파괴에너지를 최대로 하는 계면반응층의 두께를 적절히 고려해야 한다.

참고문헌

- (1) Vasudevan, A. K. and Petrovie J. J., 1992, "A Comparative Overview of Molybdenum Disilicide Composites," *Materials Science and Engineering*, A, A155, pp. 1~17.
- (2) Castro, R. G., Smith R. W., Rollett A. D. and Stanek P. W., 1992, "Toughness of Dense MoSi₂ and MoSi₂/Tantalum Composites Produced by Low Pressure Plasma Deposition," *Scripta Metallurgical et Materialia*, Vol. 26, pp. 207~212.
- (3) Shaw, L and Abbaschian, R., 1995, "Toughening

- MoSi₂ with Niobium Metal-Effects of Morphology of Ductile Reinforcements," *Journal of Materials Science*, Vol. 30, pp. 849~854.
- (4) Soboyejo, W. O., Ye, F. and Schwartz, D. S. 1995, "Fatigue and Fracture Behavior of Nb Fiber-Reinforced MoSi₂ Composites," *Metallurgical and Materials Transactions*, 26A, pp. 2263~2273.
- (5) Arata, K., Takeuchi, N., Yoshinaga, M., Hirota, K. and Yamaguchi O., 1997, "Fabrication and Mechanical Properties of Continuously Graded MoSi₂-ZrO₂ Materials using Wet-Molding," *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 80, pp. 2168~2170.
- (6) Pan, J., Surappa, M. K., Saravana, R. A., Liu, B. W. and Yang, D. M., 1998, "Fabrication and Characterization of SiC/MoSi₂ Composites," *Materials Science and Engineering*, A244, pp. 191~198.
- (7) Batti, R. T and Hebsur, M. G., 2000, "Processing and Properties of SiC/MoSi₂-SiC Composites Fabricated by Melt Infiltration," *Ceramic Engineering & Science Proceeding*, Vol. 21, pp. 315~322.
- (8) Lee, S. P. and Yoon, H. K., 2000, "Impact Fracture Characteristics on Fabricating Process of Nb/MoSi₂ Laminate Composites," *KSME International Journal*, Vol. 14, pp. 823~829.
- (9) Lee, S. P. and Yoon, H. K., 2000, "Improvement of Impact Properties for Nb/MoSi₂ Laminate Composites by the Interfacial Modification(II)," *KSME International Journal*, Vol. 14, pp. 830~835.
- (10) Lee, S. P. and Yoon, H. K. 1999, "Effect of Fabricating Temperature on Hardness Characteristics of Nb/MoSi₂ Laminate Composites," *Journal of Ocean Engineering and Technology*, Vol. 13, pp. 37~44.