

펄스 전류 활성화 연소합성에 의한 나노구조의 2MoSi₂-SiC 제조 및 기계적 성질

손인진* · 김동기 · 정인균 · 도정만^a · 윤진국^a · 고인용
전북대학교 신소재공학부 신소재 개발 연구 센터, 한국과학기술 연구원 기능금속 연구센터

Mechanical Properties and Fabrication of Nanostructured 2MoSi₂-SiC by Pulsed Current Activated Combustion Synthesis

In-Jin Shon*, Dong-Ki Kim, In-Kyoon Jeong, Jung-Mann Doh^a,
Jin-Kook Yoon^a and In-Yong Ko

Department of Advanced Materials Engineering, The Research Center of Advanced Materials Development,
Chonbuk National University, Jeonbuk 560-756, Republic of Korea

^aAdvanced Functional Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
PO Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Republic of Korea

(Received July 12, 2007; Accepted August 13, 2007)

Abstract Dense nanostructured 2MoSi₂-SiC composites were synthesized by the pulsed current activated combustion synthesis (PCACS) method within 3 minutes in one step from mechanically activated powders of Mo₂C and 5Si. Simultaneous combustion synthesis and densification were accomplished under the combined effects of a pulsed current and mechanical pressure. Highly dense 2MoSi₂-SiC with relative density of up to 96% was produced under simultaneous application of a 60 MPa pressure and the pulsed current. The average grain size of MoSi₂ and SiC were about 120 nm and 90 nm, respectively. The hardness and fracture toughness values obtained were 1350 kg/mm² and 4 MPa·m^{1/2}, respectively.

Keywords : Pulsed current activated combustion synthesis; MoSi₂-SiC; Composites; Hardness; Fracture Toughness

서 론

규소화합물은 고온특성이 뛰어나고 높은 용점을 가지고 있어 고온 구조 분야와 전자산업 분야에서 많이 이용되고 있다. 그 중에서 MoSi₂는 높은 용점(2020°C), 우수한 내산화성 및 내크리프성, 고온에서 미세구조의 안정성 등 고온재료가 가져야 하는 특성을 갖추고 있으며, 특히 열전도도와 전기전도도가 높아 고온발열체로 상용화되고 있다^{1,2)}.

그러나 많은 금속간 화합물의 경우처럼 규소화합물은 연성취성 천이온도 이하에서 파괴인성이 매우 낮기 때문에^{3,4)} 응용범위에 제한을 받는다. 이에 대한

대책으로 규소화합물에 다른 원소 또는 화합물을 첨가하여 복합체를 형성시킴으로써 파괴인성을 향상시키는 방법이 일반적으로 이용되고 있으며, 제 2상으로 첨가되는 원소로는 SiC, TiB₂, TiC, Al₂O₃, ZrO₂, Nb 등이 있다⁴⁻⁸⁾. 특히 규소화합물에 SiC를 첨가하여 복합체를 형성하면 균열 분지(crack branching), 균열 굴절(crack deflection), 균열 가교(crack bridging) 등에 의해 균열의 전파가 방해되어 파괴인성이 향상되는 것으로 보고 되고 있다⁹⁻¹⁰⁾. 또한 규소화합물들은 특정 온도구간에서 산소와 반응하여 규소화합물을 구성하고 있는 금속과 Si가 동시 산화되어 금속산화물과 SiO₂로 분해 된다. 이때 매우 큰 부피팽창이

*Corresponding Author : [Tel : +82-63-270-2381; E-mail : ijshon@chonbuk.ac.kr]

발생하여 기지에 존재하는 균열, 기공 및 입계에 국부적인 응력이 가해져 재료가 파괴되는 저온산화현상(pest oxidation)¹¹⁻¹²⁾이 발생하는 것으로 알려져 있다. 그런데 SiC가 규소화합물 기지에 균일하게 분산되었을 경우는 규소화합물에 앞서 SiC의 우선산화가 진행되어 SiO₂와 CO 및 CO₂가 생성된다. CO 및 CO₂는 기체로서 휘발되고 치밀한 SiO₂의 피막만 존재하게 되는데 이 막이 규소화합물 내부로 산소의 확산속도를 감소시켜 저온산화현상을 억제시키는 것으로 보고되고 있다¹³⁾.

나노 구조용 재료는 일반적인 구조용 재료와 비교하여 우수한 물성을 나타내므로 넓은 범위에서 연구가 진행되고 있다.¹⁴⁾ 특히 나노구조의 세라믹의 경우, 계면의 증가로 기계적, 전기적, 광학적, 및 자성 특성이 향상된다.¹⁵⁻²⁰⁾ 최근에는 기계 및 화학적인 방법을 이용한 나노분말의 제조방법이 많이 개발되었다.²¹⁻²³⁾ 그러나 일반적인 소결방법을 이용하여 나노분말을 소결할 때 고온에서 장시간 노출됨에 따라 조대한 결정립 성장으로 인하여 나노구조가 갖는 특성을 잃어버리게 된다.²⁴⁾ 따라서 소결 공정 중 결정립 제어가 가장 큰 문제점으로 대두되고 있다. 최근에 펄스전류 활성화 연소합성법을 이용하여 결정립 성장이 거의 일어나지 않는 나노 구조용 재료 제조에 성공하였다²⁵⁾.

본 연구는 펄스전류에 의한 추가적인 Joule열과 기계적인 압력을 동시에 가할 수 있는 펄스 전류 활성화 연소합성(Pulsed Current Activated Combustion Synthesis)을 이용하여 3분 이내의 짧은 시간에 단일 공정으로 치밀한 나노 구조의 MoSi₂-SiC 복합체를 제조하는 것이 목적이다. 또한 이 복합재료의 경도와 파괴인성을 조사 연구하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 Mo₂C와 Si분말의 순도는 각각 99.9%와 99.5%이었고, 입자의 크기는 모두 -325 mesh 이고, 알드리치 회사에서 구입하였다. 원하는 조성의 생성물(2MoSi₂-SiC)을 얻기 위하여 화학 조성비에 맞추어 Mo₂C와 Si의 분말을 칭량한 후, 초경볼(tungsten carbide)과 분말의 중량비가 6:1이 되도록 하고 250 rpm의 속도로 10시간 동안 행성 볼 밀링(planetary ball milling) 하여 균일하게 혼합과 분쇄를 하였다. 밀링 후 제조된 분말의 입자크기는

X-ray 회절피크 반가폭으로부터 Stokes and Wilson's 식을²⁶⁾ 이용하여 측정하였으며, Mo₂C의 입자크기는 약 37 nm 이었다. 이때 밀링 후 Si의 입자크기는 고에너지 볼밀링 시 Si는 비정질화 되어 X-ray 분석시 피크가 나타나지 않아서 측정할 수 없었다.

균일하게 혼합된 분말 약 6g을 흑연 다이(높이 40 mm, 외경 45 mm, 내경 20 mm)에 충전하여 한국 엘텍 회사에서 만든 펄스전류 활성화 연소합성 장치 내부에 장착하고 약 40 mTorr의 진공분위기로 하였다(1단계). 그리고 치밀한 생성물을 얻기 위하여 60 MPa의 일축의 기계적 압력을 가한 다음(2단계) 곧바로 일정한 펄스 전류(on time; 20 μs, off time; 10 μs)를 가하여 가열하였다. LVDT(Linear Variable Differential Transformer)에 의해 수축 길이 변화를 관찰하면서 치밀화가 이루어질 때까지 전류를 가하였으며, 흑연 다이의 표면온도는 디지털 광 온도계(Pyrometer)로 측정하였다(3단계). 마지막으로 시편을 상온까지 냉각하였다(4단계). 본 실험에 사용된 펄스 전류 활성화 연소합성 장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다.

펄스 전류 활성화 연소합성으로 제조한 2MoSi₂-SiC 복합재료의 상대밀도는 아르키메데스(Archimedes)법을 이용하여 측정하였다. MoSi₂ 및 SiC의 합성여부를 판단하기 위해 CuKα 타겟을 사용하여 20~80°의 범위에서 4°/min의 주사속도로 X선 회절시험을 실

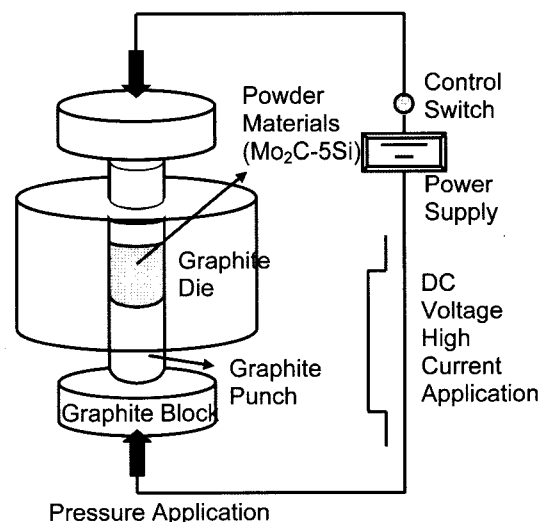


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for Pulsed Current Activated Combustion Synthesis.

시하였다. 이 때 사용된 전압과 전류는 40 kV와 30 mA이었다.

시편의 미세구조를 관찰하기 위해 시편을 연마한 후 Kroll's reagent(HF(15 vol.%) + HNO₃(35 vol.%) + H₂O(50 vol.%)의 부식액으로 수분 동안 에칭 하였다. 이 시편에 대하여 EDAX가 부착된 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 미세 구조를 관찰하였고, X-선 회절시험 결과로부터 Stokes and Wilson's²⁶⁾ 식을 이용하여 결정립 크기를 구하였다.

$$b = b_d + b_e = k\lambda / (d \cos\theta) + 4\epsilon \tan\theta \quad (1)$$

여기서, b_d : 미세화에 의한 반가폭 증가

b_e : 변형(strain)에 의한 반가폭 증가

k : 상수(0.9)

λ : 파장

d : 결정립 크기

ϵ : 변형(strain)

θ : 회절각도

생성된 2MoSi₂-SiC 복합재료의 기계적 특성을 평가하기 위하여 연마된 시편을 비커스 경도계를 사용하여 15 kg의 하중으로 15초간 유지하여 압흔을 형성시켰다. 형성된 압흔의 크기로부터 경도를 측정 한 후 균열의 길이로부터 다음 Anstis식을 이용하여 파괴인성을 계산하였다²⁷⁾.

$$K_{IC} = 0.016(E/H)^{1/2} P/C^{3/2} \quad (2)$$

여기서, K_{IC} : 파괴인성(MPa · m^{1/2})

C : 평균 균열 길이의 1/2(μm)

P : 하중(Kg)

H : 경도(Pa)

E : 탄성 계수 (Pa)

3. 결과 및 고찰

3.1. 2MoSi₂-SiC의 제조

그림 2는 각각 실험에 사용된 Mo₂C와 Si 원료분말의 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타낸 것이다. 입자들은 조대하고 각진 형상을 가지고 있다. 60 MPa의 기계적 압력과 펄스 전류 2800 A를 가한 상태에서 Mo₂C+5Si 분말 혼합체를 가열했을 때 가열 시간에 따른 수축 길이와 온도의 변화는 그림 3에 나타내었다. 550°C 이상부터 측정 가능한 디지털 광

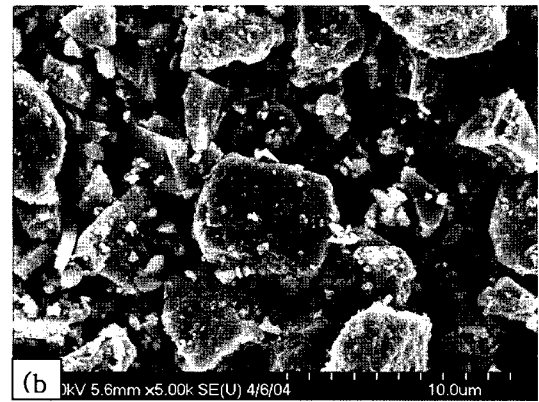
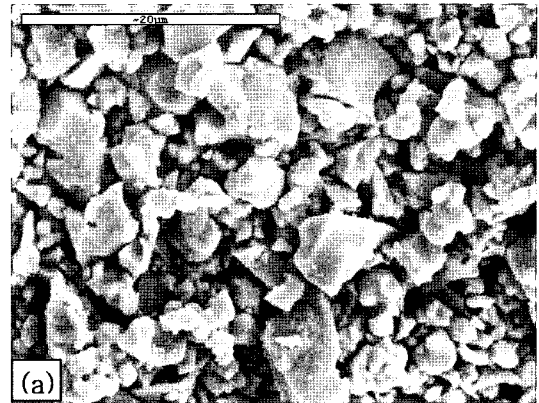


Fig. 2. Scanning electron microscope images of raw materials: (a) Molybdenum Carbide, (b) Silicon.

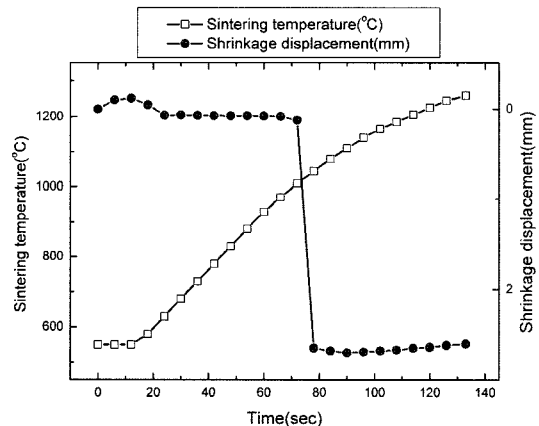


Fig. 3. Variations of temperature and shrinkage displacement with heating time during combustion synthesis and densification of 2MoSi₂-SiC composite.

온도계를 사용하여 다이 표면의 온도를 측정하였다. 펄스 전류가 가해지면 시간의 경과에 따라 온도가 거

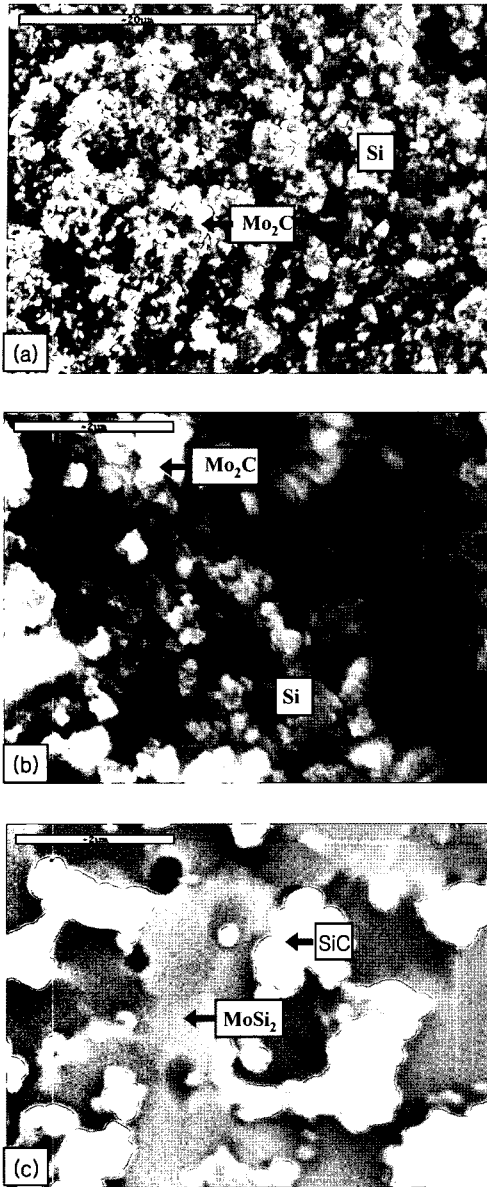


Fig. 4. Scanning electron microscope images of Mo₂C+5Si system: (a) after milling, (b) before combustion synthesis, (c) after combustion synthesis.

의 직선적으로 상승하게 되고, 시편의 수축 길이는 초기에는 열팽창에 의해 미소한 팽창을 일으키지만 1000°C에서 급격한 수축이 일어난 후 그 이상의 온도에서는 거의 일정한 값을 나타내었다.

그림 4와 5는 볼 밀링한 분말시편(a), 시편의 수축 길이가 급격히 증가하기 전인 950°C까지 가열한 시편(b), 급격한 수축이 완료된 1250°C까지 가열한 시

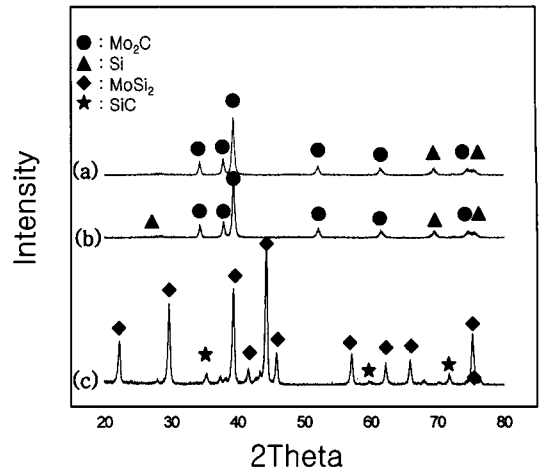


Fig. 5. XRD patterns of the Mo₂C+5Si system: (a) after milling, (b) before combustion synthesis, (c) after combustion synthesis.

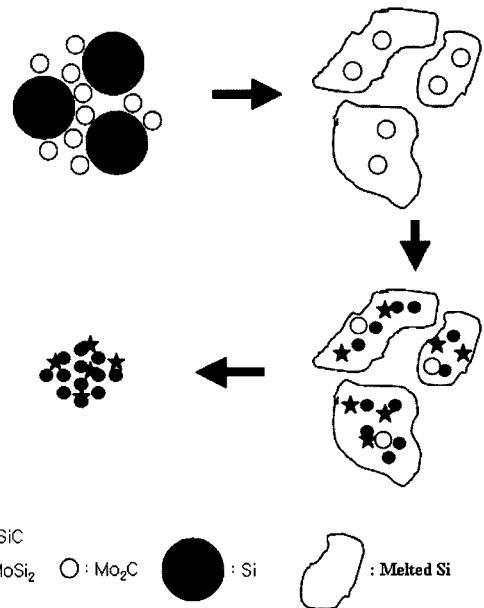


Fig. 6. Schematic diagram of 2MoSi₂-SiC formation mechanism.

편(c)의 주사전자 현미경에 의해 관찰된 조직사진과 X선 회절시험 결과이다. 60 MPa의 기계적 압력 하에서 950°C까지 가열한 시편의 X선 회절결과 Mo₂C와 Si의 피크만 관찰되었고 MoSi₂의 피크는 관찰되지 않았다. 그림 4(a)와 (b)의 조직사진에서도 Mo₂C와 Si만이 관찰되었고 MoSi₂는 관찰되지 않는 것으로 보아 아직 반응이 진행되지 않았음을 확인할

수 있었다. 그러나 온도가 1250°C까지 증가하였을 경우 그림 4(c)에서는 반응물인 Mo₂C와 Si가 생성물인 MoSi₂와 SiC로 모두 전환되었음을 확인할 수 있었으며, X선 회절 피크의 반가폭으로부터 계산한 MoSi₂와 SiC의 평균 결정립 크기는 각각 120 nm와 90 nm 이었다.

2MoSi₂-SiC의 합성기구 개략도는 그림 6에 나타내었다. 펄스 전류가 가해지면 Mo₂C+5Si 혼합분말 사이의 화학반응에 의한 발열반응과 펄스 전류에 의해 발생하는 Joule 열에 의해 높은 열이 발생하게 되고 연소파가 전파하게 된다. 생성열과 Joule열로 낮은 융점의 Si가 급속히 용융되고, 용융된 Si 내로 Mo₂C가 이동하게 된다. 시편이 냉각됨에 따라 MoSi₂와 SiC 입자가 정출하기 시작하여 2MoSi₂-SiC 복합체를 형성하게 된다. 가열시간에 따른 수축길이 변화를 나타낸 그림 3에서 약 1000°C에서 급격한 수축길이의

증가는 연소파가 전파되면서 화학반응에 의하여 이론밀도가 낮은 Mo₂C와 5Si 반응물(4.13 g/cm³)에서 이론밀도가 높은 2MoSi₂와 SiC 생성물(5.41 g/cm³)로 전환되며, 동시에 60 MPa의 높은 기계적 압력에 의해 분말내부에 고립되어 있는 기공이 제거되면서 합성과 동시에 치밀화 과정이 진행되기 때문으로 생각된다.

3.2. 2MoSi₂-SiC의 기계적 특성

펄스 전류 활성화 연소합성에 의해 제조된 2MoSi₂-SiC 복합재료의 상대밀도는 약 96%이었다. 경도는 압침방법(Indentation method)을 이용하여 5번 측정하였으며, 측정된 2MoSi₂-SiC 복합재료의 경도와 파괴인성은 각각 1350 kg/mm²과 4 MPa·m^{1/2} 이었다. 보고된 MoSi₂의 경도와 파괴인성은 각각 1050 kg/mm²과 2.2 MPa·m^{1/2}으로 알려져 있으므로²⁸⁾, 2MoSi₂-SiC 복합재료의 기계적 성질은 MoSi₂ 단상 보다 높았다. 이 이유는 SiC 첨가와 결정립의 미세화에 기인된 것으로 생각한다.

그림 7은 시편 표면에 생성된 압흔과 균열전파양상을 주사전자현미경으로 관찰한 미세조직 사진이다. 균열은 MoSi₂ 결정립내로 전파되다가 SiC를 만나 굴절되어 전파되는데 방해를 받는 것을 알 수 있다. 이 결과들로부터 MoSi₂가 SiC와 복합체를 형성하면 SiC가 균열 전파를 억제하므로 기계적 특성이 개선됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

펄스 전류 활성화 연소합성을 이용하여 2MoSi₂-SiC의 제조와 기계적 성질을 조사 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mo₂C와 Si 분말로부터 60 MPa의 기계적 압력과 펄스 전류 2800 A의 출력을 가하여 상대밀도가 96%인 치밀한 2MoSi₂-SiC 복합재료를 3분 이내의 짧은 시간에 한 공정으로 제조할 수 있었다.
2. 출발물질로부터 복합재료의 제조시 시편은 점화 온도에서 급격히 수축하였다. 급격한 수축이 일어난 이유는 밀도가 낮은 반응물로부터 밀도가 높은 생성물이 형성됨과 동시에 60 MPa의 높은 기계적 압력에 의해 분말 내부에 고립된 기공이 제거되면서 합성과 동시에 치밀화가 되었기 때문으로 분석되었다.

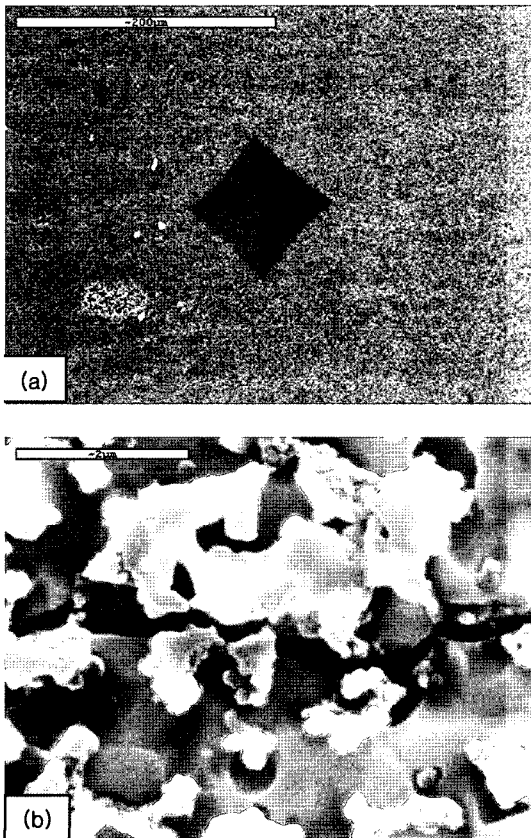


Fig. 7. (a) Vickers hardness indentation and (b) median crack propagating in 2MoSi₂-SiC composite.

3. 2MoSi₂-SiC 복합재료의 경도와 파괴인성은 각각 1350 kg/mm²과 4 MPam^{1/2}이었으며, 단상인 MoSi₂의 경도와 파괴인성 보다 높았다.

감사의 글

“본 연구는 2007년도 한국과학기술연구원 나노구조 복합체 코팅층 형성 및 평가기술 연구 과제에 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.”

참고문헌

1. J. Milne: Instant Heat, Kinetic Metals Inc., Derby, CT (1985).
2. Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and P. G. Klemens: Thermal Conductivity, P.G. IFI/Plenum, New York (1970) 1324.
3. Gorhard Sauthoff, Intermetallics, VCH Publishers, New York (1995) 115.
4. Y. Ohya, M. J. Hoffmann and G. Petzow: J. Mater. Sci. Lett., **12** (1993) 149.
5. B. W. Lin and T. Iseki: Br. Ceram. Trans. J., **91** (1992) 1.
6. Y. Ohya, M. J. Hoffmann and G. Petzow: J. Am. Ceram. Soc., **75** (1992) 2479.
7. S. K. Bhaumik, C. Divakar, A. K. Singh and G. S. Upadhyaya: Mater. Sci. Eng., A **279** (2000) 275.
8. D. K. Jang and R. Abbaschian: Kor. J. Mater. Res., **9** (1999) 92.
9. Z. H. Houan, C. H. Pin, W. Mengjun, and L. Xinyu: Rare Metals, **21** (2002) 304.
10. R. Mitra, Y. R. Mahajan, N. E. Prasad, W. A. Chiou and C. Ganguly: Key. Eng. Mater., **108-110** (1995) 11.
11. P. J. Meschter: Metall. Trans., A **23** (1992) 1763.
12. J. K. Yoon, K. H. Lee, G. H. Kim, J. H. Han, J. M. Doh and K. T. Hong: Mater. Trans., **45** (2004) 2435.
13. K. Kurokawa, M. Ube, Hideaki Takahashi and Heishichiro Takahashi: J. Phys. IV France (2000) 10.
14. H. Gleiter: Nanostruct. Mater., **6** (1995) 3.
15. J. Karch, R. Birringer and H. Gleiter: Nature, **330** (1987) 556.
16. A. M. George, J. Iniguez and L. Bellaiche: Nature, **413** (2001) 54.
17. D. Hreniak and W. Strek: J. Alloys compd., **341** (2002) 183.
18. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe: Sens. Actuators B, **3** (1991) 147.
19. D. G. Lamas, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R. D. Sanchez. D. Garcia and B. Alascio: J. Magn. Mater., **241** (2002) 207.
20. E. S. Ahn, N. J. Gleason, A. Nakahira and J. Y. Ying: Nano Lett., **1** (2001) 149.
21. J. Fang and Z. W. Eason: Int. J. of Refractory Met. & Hard Mater., **13** (1995) 297.
22. A. I. Y. Tok, I. H. Luo and F. Y. C. Boey: Materials Science and Engineering A, **383** (2004) 234.
23. I. J. Shon, D. K. Kim, I. Y. Ko, J. K. Yoon and K. T. Hong: Mater. Sci. For., **534** (2007) 525.
24. M. Sommer, W. D. Schubert, E. Zobetz and P. Warbichler: Int. J. of Refractory Met. & Hard Mater., **20** (2002) 41.
25. I. J. Shon, H. K. Park, H. C. Kim, J. K. Yoon, K. T. Hong and I. Y. Ko: Scripta Materialia, **56** (2007) 665.
26. F. L. Zhang, C. Y. Wang and M. Zhu: Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling. Scripta Mater, **49** (2003) 1123.
27. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall: J. Am. Ceram. Soc., **64** (1981) 533.
28. D. G. Morris, M. Leboeuf and M. A. Morris: Mater. Sci. Eng., A **251** (1988) 262.