

탄화 규소가 균일 분산된 규화 몰리브데넘계 복합재의 제조

최원준^a · 박천웅^a · 김영도^a · 변종민^{b,*}

^a한양대학교 신소재공학과

^b서울과학기술대학교 신소재공학과

Fabrication of Molybdenum Silicide-based Composites with Uniformly Dispersed Silicon Carbide

Won June Choi^a, Chun Woong Park^a, Young Do Kim^a and Jong Min Byun^{b,*}

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

(Received October 10, 2018; Accepted October 14, 2018)

Abstract Molybdenum silicide has gained interest for high temperature structural applications. However, poor fracture toughness at room temperatures and low creep resistance at elevated temperatures have hindered its practical applications. This study uses a novel powder metallurgical approach applied to uniformly mixed molybdenum silicide-based composites with silicon carbide. The degree of powder mixing with different ball milling time is also demonstrated by Voronoi diagrams. Core-shell composite powder with Mo nanoparticles as the shell and β -SiC as the core is prepared via chemical vapor transport. Using this prepared core-shell composite powder, the molybdenum silicide-based composites with uniformly dispersed β -SiC are fabricated using pressureless sintering. The relative density of the specimens sintered at 1500°C for 10 h is 97.1%, which is similar to pressure sintering owing to improved sinterability using Mo nanoparticles.

Keywords: Molybdenum silicide, Silicon carbide, Composite, Voronoi diagram, Pressureless sintering

1. 서 론

규화 몰리브데넘(Molybdenum silicide)은 뛰어난 내열 특성과 기계적 특성으로 인해 고온 구조재료로서 높은 가능성을 인정 받고 있으며, 현재에는 대표적인 초고온 저항 발열체로 사용되고 있다[1-3]. 규화 몰리브데넘은 고온 산화 분위기에 노출될 경우 표면에 치밀한 이산화 규소(SiO₂) 층을 형성함으로써 추가적인 산화가 억제되므로 우수한 고온 내산화 특성을 가지며[4-6], 2000°C 이상의 융점과 약 6 g/cm³의 밀도, 그리고 금속간화합물임에도 비교적 우수한 열 및 전기 전도율을 가진다[3]. 하지만 규화 몰리브데넘은 상온 파괴인성이 낮기 때문에 가공성이 취약

하며, 1200°C 이상의 온도에서는 크리프 저항성이 급격히 저하되는 단점을 가지므로 고온 구조재료로의 응용에 일부 제약이 따르는 상황이다[7]. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위한 다양한 연구가 시도되었으며, 입자 또는 단섬유상 형태의 탄화 타이타늄, 질화 규소, 알루미늄 산화물, 란타넘 산화물 등의 세라믹스를 첨가하여 복합화합으로써 상온 파괴 인성을 비롯한 기계적 특성의 개선이 보고되었다[8-11]. 특히 최근에는 기계적 특성 이외에도 전기적 특성 등을 비롯한 다양한 물리적 특성을 충족하기 위해서 탄화 규소(Silicon carbide, SiC)를 첨가하여 SiC와 규화 몰리브데넘이 균일하게 분산된 벌크 소재의 제조법 개발이 큰 관심을 받고 있다[12-14].

- 최원준: 학생, 박천웅: 학생, 김영도: 교수, 변종민: 교수

*Corresponding Author: Jong Min Byun, TEL: +82-2-970-6619, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: byun@seoultech.ac.kr

SiC는 높은 공유결합성(~88%)을 갖는 세라믹이며, 규화 몰리브데넘과 마찬가지로 상온에서는 파괴인성이 낮지만 고온 기계적 특성이 우수하여 약 1500°C까지 강도 저하가 거의 없고 열 충격에 강하며, 특히 여러 세라믹스 중에서도 전기 저항이 매우 낮고 열 전도율은 매우 큰 특성을 지닌다[15].

규화 몰리브데넘과 SiC의 복합체는 소재의 높은 융점으로 인해 대부분 분말 야금을 통해 제조되나 일반적인 상압소결(Pressureless sintering)의 경우에는 강한 공유결합으로 인해 낮은 확산계수를 갖는 SiC로 인해 소결성이 떨어지고 치밀화가 용이하지 않으므로 주로 방전 플라즈마 소결(Spark plasma sintering, SPS)과 같은 가압소결을 적용하여 제조되고 있다. 하지만 가압소결의 경우에는 상대적으로 고가의 장비가 필요하고 대량생산이 어려우므로 경제성이 떨어지는 단점을 가진다[16].

따라서 본 연구에서는 상압소결을 통해 치밀화가 가능한 새로운 분말야금법을 고안하였으며, 이를 통해 SiC 표면에 나노 몰리브데넘 입자가 코팅된 코어-셸 형태의 복합 분말을 제조하고 이를 소결하여 SiC가 균일 분산된 규화 몰리브데넘을 제조하였다. 또한 볼 밀링시 분말의 혼합도에 대한 평가를 용이하게 하기 위해 보로노이 다이어그램(Voronoi diagram)을 도입하여 볼 밀링 시간 변화에 따른 몰리브데넘 산화물 및 SiC 분말의 미세화 및 혼합/분포도를 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 MoO₃(99.9%, 8 μm, RND Korea) 분말과 β-SiC(99.97%, 40 μm, RND Korea) 분말을 시작분말로 사용하였으며, MoO₃를 수소 환원하여 생성되는 Mo과 β-SiC의 비율이 40:60(Vol%)이 되도록 하였다. 이를 위해 각각 48.05 g과 15 g의 MoO₃ 분말 및 β-SiC 분말을 폴리에틸렌 광구병에 장입하고 Ar 가스를 채워 밀봉하였으며, 3D-shaker mixer(Tubular, WAB)를 사용하여 98 RPM의 고정 속도로 최대 30시간까지 볼 밀링을 실시하였다. 이때 밀링 매개체로써 지름 4.8 mm 크기의 스테인리스 스틸 볼을 사용하였으며 볼 대 분말의 장입비는 15:1로 설정하였다. 또한 효과적인 볼 밀링을 위해 0.3 wt%의 Zn stearate가 첨가하였다.

볼 밀링 후 혼합 분말은 MoO₃를 Mo로 환원하기 위해 수소 환원을 실시하였으며, 99.99%의 순도 갖는 수소를 0.7 l/분의 유량으로 흘려주고 10°C/분의 승온 속도로 600°C까지 승온 후 5시간 동안 유지하여 β-SiC가 코어를 이루고 나노 Mo 입자가 β-SiC 표면에 응집하여 셸을 형성하는 코어-셸 복합 분말을 제조하였다. 제조된 코어-셸

복합 분말은 나노 Mo의 산화를 방지하기 위해 수소 분위기(0.7 l/분)에서 10°C/분의 승온 속도로 1200~1500°C에서 3시간 유지하여 소결하였다.

볼 밀링과 수소 환원, 그리고 소결체의 상 분석을 위해 X-선 회절 분석(XRD, Rigaku, miniFlex600)을 실시하였으며, 볼 밀링 후 분말의 형상 및 입도와 소결 후 미세구조는 주사전자현미경(SEM, JEOL, JSM-6360)을 이용하여 확인하였다. 또한 SEM 통해 확보된 볼 밀링 후 분말의 이미지에 보로노이 다이어그램을 적용함으로써 분말 혼합도에 대한 분석을 실시했다. 다양한 온도 범위에서 제조된 소결체에 대해 아르키메데스(Archimedes)법을 통해 상대 밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 볼 밀링 시간 변화에 따른 MoO₃와 β-SiC 혼합 분말의 XRD 분석 결과이다. 모든 분말에서 볼 밀링 중 새로운 상의 형성은 발생하지 않은 것으로 판단되며, 시작분말인 MoO₃ 분말과 β-SiC 분말의 피크만이 확인되었다. 볼 밀링 시간이 증가함에 따라 MoO₃ 분말과 β-SiC 분말의 피크 강도가 감소함과 동시에 폭이 증가(Broadening)하였으며 이러한 현상은 볼 밀링에 의한 입자 미세화에 기인한 것으로 판단된다. 또한 볼 밀링 시간 별로 두 분말의 피크를 비교해 보았을 때 MoO₃ 분말이 β-SiC 분말에 비해 피크 강도 감소 및 폭 증가 정도가 크며, 이러한 차이는 MoO₃ 분말과 β-SiC 분말간의 기계적인 특성 차이에 기인한 것으로 판단된다. 일반적으로 고강도/고경도를 갖는 β-SiC 분말은 MoO₃ 분말에 비해 파쇄가 적게 일어난다.

그림 2는 후방산란전자(Back scattered electron, BSE) 모드로 관찰한 볼 밀링 시간 변화에 따른 MoO₃와 β-SiC 혼

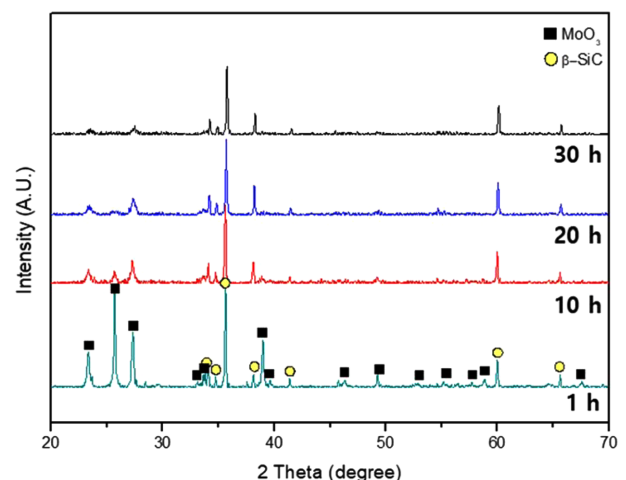


Fig. 1. XRD analysis of ball-milled MoO₃-SiC powder by using 3D-shaker mixer under Ar atmosphere up to 30 h.

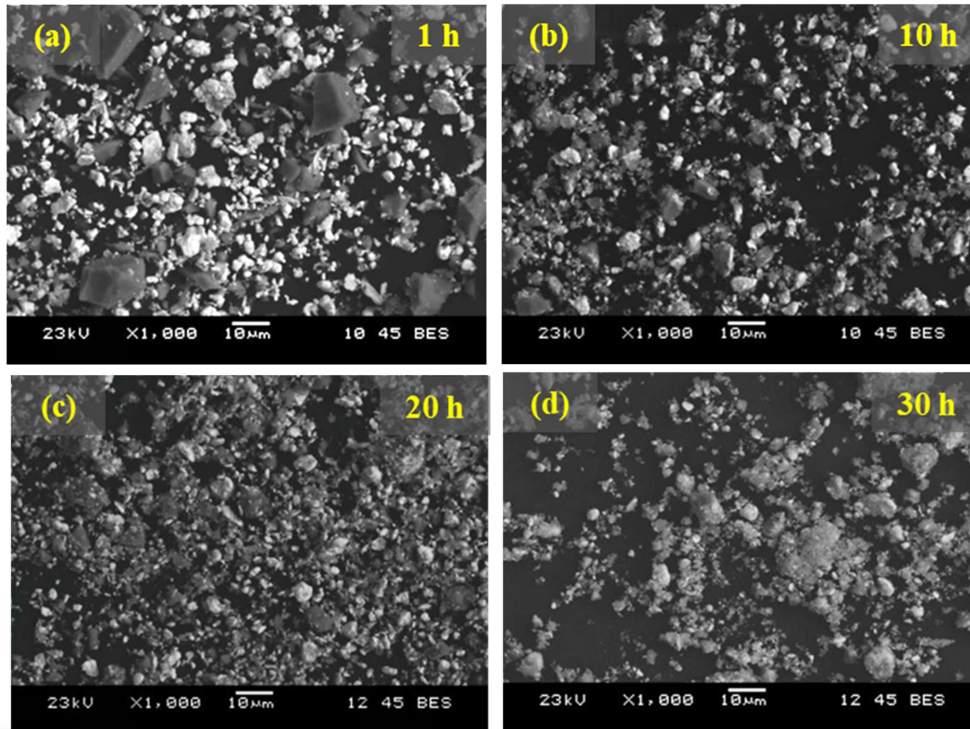


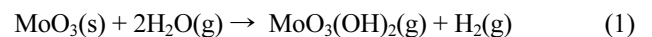
Fig. 2. SEM images of ball-milled MoO₃-SiC powder with different milling time; (a) 1 h, (b) 10 h, (c) 20 h, and (d) 30 h.

합 분말의 SEM 이미지이다. 각 물질은 원자 핵의 인력 차이로 인해 이미지 상 상이한 밝기를 가지므로 물질의 구분은 가능하며, 그림 2의 (a)~(d)에서는 진회색의 β-SiC 분말과 흰색의 MoO₃ 분말이 존재하는 것을 알 수 있다. 먼저 그림 2(a)의 1시간의 볼 밀링한 분말의 경우에는 MoO₃ 분말과 β-SiC 분말의 분쇄 및 혼합이 진행되었으나 일부 조대한 크기의 분말이 확인되며, 볼 밀링 시간이 증가함에 따라 분말이 미세화되어 그림 2(c)의 20시간 볼 밀링한 분말 이미지에서는 sub-micron 이하의 미세 분말이 다수 관찰되었다. 또한 분말이 혼합도 또한 향상되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 30시간 볼 밀링한 분말(그림 2(d))의 경우에는 미세 분말들이 높은 표면 에너지로 인해 응집되는 현상이 관찰되었다.

본 연구에서는 볼 밀링 시간 변화에 따른 분말의 혼합도 평가를 위해 SEM 이미지로부터 보로노이 다이어그램을 적용하였으며, 그 결과를 그림 3으로 나타내었다. 보로노이 다이어그램이 특정한 점을 기준으로 가장 가까이 있는 점들로 공간을 나눈다는 성질이 있기 때문에 이러한 성질을 이용하여 분말을 하나의 점이라고 가정하여 분말의 혼합도를 이미지화 할 수 있다. 그림 3(a)~(d)는 MoO₃ 분말을 기준으로 하여 보로노이 다이어그램을 적용한 결과이며, 20시간까지 볼 밀링 시간이 증가되었을 때(그림 3(a)~(c)) 분말이 가장 미세화되는 것으로 확인된다. 이후 30시간 볼 밀링된 분말(그림 3(d))에서는 보로노이 다이어

그램의 일부 영역은 여전히 미세하지만 분말의 응집으로 인해 20시간 볼 밀링 결과에 비해 상대적으로 조대한 영역이 다수 확인되었다. 또한 그림 3(e)~(h)는 β-SiC 분말을 기준으로 하여 보로노이 다이어그램 분석을 진행한 결과이며 전체적으로 MoO₃ 분말의 보로노이 다이어그램 분석과 유사한 결과를 나타내었으나 그림 1의 XRD 결과에서 언급한 바와 같이 MoO₃ 분말에 비해 상대적으로 미세화가 덜 일어나는 것으로 판단된다. 그림 3(i)~(l)은 볼 밀링 시간 변화에 따른 MoO₃ 분말과 β-SiC 분말의 혼합도를 확인하기 위하여 각 분말의 보로노이 다이어그램 결과를 병합하여 이미지화 한 결과이다. 볼 밀링 시간이 증가함에 따라 미세한 MoO₃와 β-SiC가 균일하게 분포하는 것으로 확인되었으며, 특히 그림 3(k)의 20시간 밀링된 혼합 분말이 가장 미세하게 나타나므로 이를 통해 분말의 입도가 미세하고 가장 균일하게 혼합되었음을 유추할 수 있다.

따라서 20시간 볼 밀링된 혼합 분말을 이용하여 수소 환원을 실시하였으며, 이에 대한 XRD 분석 결과를 그림 4로 나타내었다. XRD 분석 결과 수소환원을 통해 MoO₃가 모두 Mo로 환원된 것을 확인하였으며, Mo 피크 이외에는 β-SiC 피크만이 확인되므로 수소 환원 중 반응에 의한 새로운 상의 형성은 없는 것으로 판단된다. MoO₃가 수소 분위기에서 Mo로 환원되는 화학반응은 다음과 같다[17].



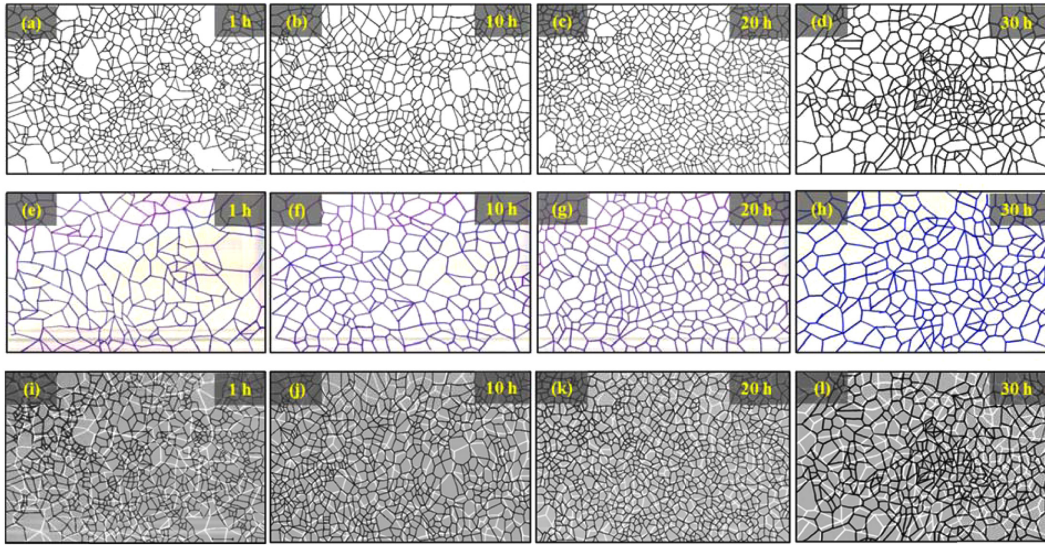


Fig. 3. Voronoi diagram of MoO₃ and SiC powder mixture after ball milling; (a)-(d): Voronoi diagram of MoO₃ powder with 1 h, 10 h, 20 h, and 30 h milling time, respectively, (e)-(h): Voronoi diagram of SiC powder with 1 h, 10 h, 20 h, and 30 h milling time, respectively, (i)-(l): Overlap images of MoO₃ and SiC voronoi diagram (MoO₃: black line, SiC: white line) with 1 h, 10 h, 20 h, and 30 h milling time, respectively.

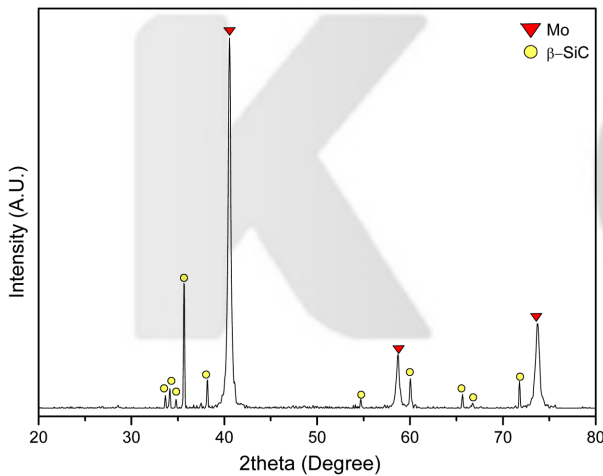


Fig. 4. XRD pattern of core-shell structured Mo-SiC powder after hydrogen reduction at 600°C for 5 h under H₂ atmosphere.

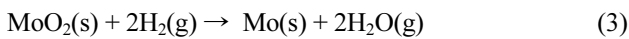


그림 5는 수소 환원된 혼합 분말의 SEM 이미지이다. 수소 환원 후 혼합 분말은 그림 5(a)와 같이 상대적으로 조대한 β-SiC 분말의 표면에 100~200 nm 크기의 Mo 분말이 응집되어 있으며, 이는 MoO₃의 환원 과정 중 발생하는 기체 상태의 MoO₃(OH)₂(g)가 β-SiC 분말 또는 먼저 환원된 나노 Mo 분말의 표면에서 연속적인 환원되기 때문인 것으로 판단된다[18]. 특히 이러한 분말의 단면을 관찰

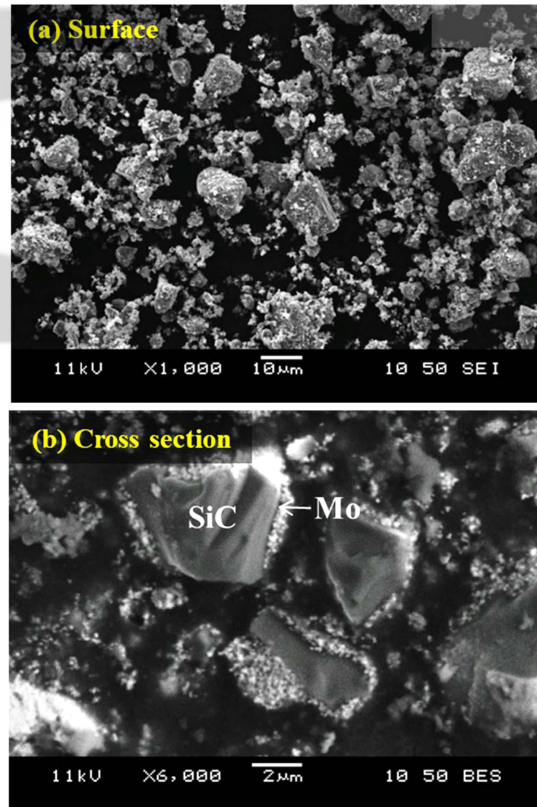


Fig. 5. SEM images of core-shell structured Mo-SiC powder reduced 600°C for 5 h under H₂ atmosphere; (a) Surface image and (b) Cross section image.

한 결과(그림 5(b)) β-SiC 분말의 표면에 다수의 나노 Mo 분말이 붙어 있는 코어-셸 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 코어-셸 복합 분말을 이용하여 다양한 온도

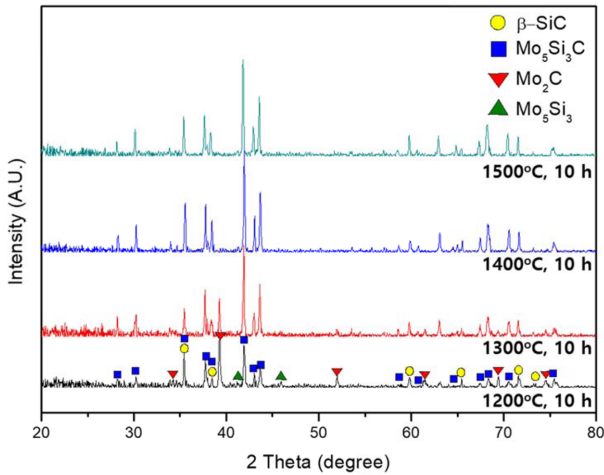


Fig. 6. XRD images of sintered bodies heat-treated with different sintering temperature for 10 h under H_2 atmosphere.

에서 소결을 실시하였으며, 이를 통해 β -SiC 분말이 분산된 규화 몰리브데넘을 제조하고자 했다.

다양한 온도에서 소결된 소결체를 대상으로 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 그림 6으로 나타내었다. 코어-셸 복합 분말을 구성하는 Mo 분말과 β -SiC 분말이 소결 중 반응하여 Mo_5Si_3C 와 Mo_2C , 그리고 Mo_5Si_3 상이 생성된 것을 확인하였다. 특히, Mo_2C 상은 소결 온도가 증가함에 따라 피크의 강도가 감소하는 경향을 보였고 Mo_5Si_3C 상

은 이와 반대의 경향성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

그림 7은 각각의 소결체에 대한 SEM 이미지이며, 측정된 상대 밀도이다. 각 소결체에서는 소결 중 반응에 의해 생성된 Mo_5Si_3C 와 Mo_2C , Mo_5Si_3 상이 확인되며, 전체적으로 β -SiC가 앞서 언급한 금속간화합물상으로 둘러 쌓여 고립된 형태의 균일한 미세구조가 관찰되었다. 이러한 미세 구조는 분말 단계에서 β -SiC 분말 주위에 나노 Mo 분말이 셸을 형성하고 있는 코어-셸 복합 분말을 소결하였기 때문인 것으로 판단된다. 또한 소결 온도가 증가함에 따라 상대 밀도가 점차 증가하였으며, 1500°C에서 10시간 소결했을 때 상대 밀도가 최대 97.1%로 측정되므로 본 연구에서 고안된 상압소결은 가압소결을 통해 제조된 소결체와 유사한 수준의 치밀화가 가능한 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 β -SiC가 균일 분산된 규화 몰리브데넘계 복합체를 제조하기 위해 새로운 분말야금학적 접근방법을 고안하였으며, 이를 적용하여 목표한 미세구조와 특히 상압소결만으로도 가압소결과 유사한 수준의 상대 밀도를 확보하였다. 시작분말의 산화를 방지하고 분말 미세화를 용이하게 하기 위해 MoO_3 분말과 β -SiC 분말을 사용하여 불 밀링을 실시하였으며, 보로노이 다이어그램을 적용하여 분말의 혼합도를 평가한 결과 20시간 불 밀링한 분말

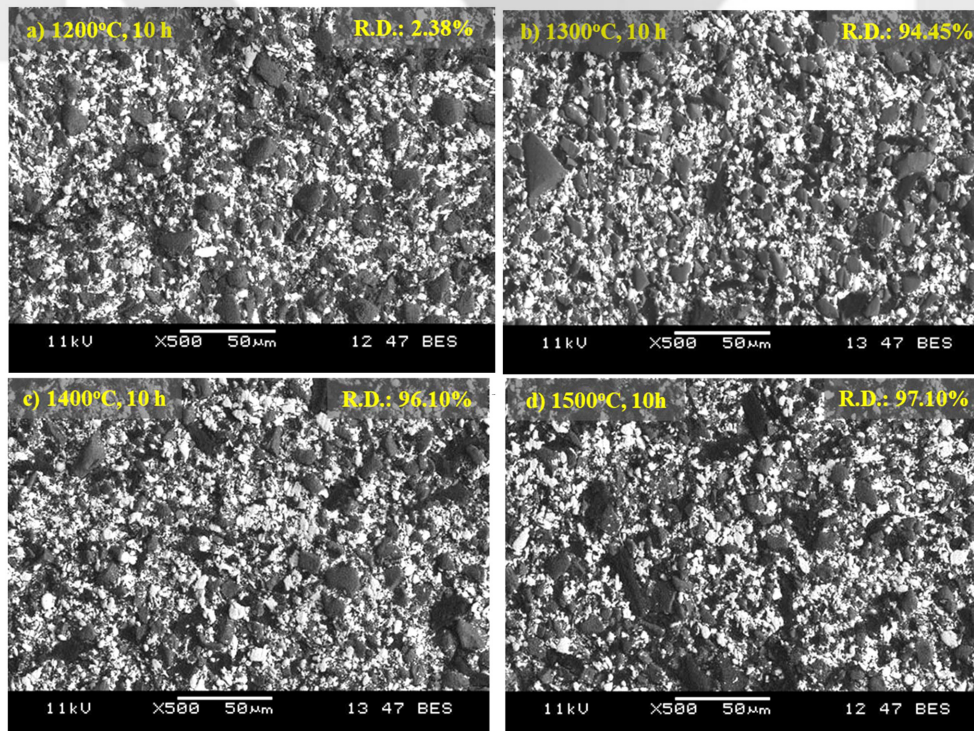


Fig. 7. SEM images and relative density of sintered bodies which is heat-treated with different sintering temperature for 10 h under H_2 atmosphere; (a) 1200°C, (b) 1300°C, (c) 1400°C, and (d) 1500°C.

이 가장 미세하고 균일하게 혼합된 것을 확인하였다. 20 시간 불 밀링된 혼합 분말을 수소 환원하여 β -SiC 분말의 표면에 나노 Mo 분말이 코팅된 코어-셸 형태의 복합 분말을 제조하였으며, 이를 소결하여 β -SiC가 균일 분산된 규화 폴리브데넘계 복합재를 제조하였다. 제조된 시편은 β -SiC가 $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ 와 Mo_2C , Mo_5Si_3 에 의해 둘러 쌓여 고립된 형태로 존재하는 균일한 미세구조를 가졌으며, 1500°C에서 10시간 소결 했을 때 상대 밀도가 가압소결과 유사한 수준인 최대 97.1%로 측정되었다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 신입교수 연구정착비 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] D. M. Shah: *MoSi₂ and Other Silicides as High Temperature Structural Materials*, S. D. Antolovich, R. W. Stusrud, R.A. MacKay, D. L. Anton, T. Khan, R.D. Kissinger, and D.L. Klarstrom(Ed.), *The Minerals, Metals & Materials Society*, Warrendale (1992) 409.
- [2] Z. Yao, J. J. Stiglich and T. S. Sudarshan: *J. Mater. Eng. Perform.*, **8** (1999) 291.
- [3] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and P. G. Klemens: *Thermal Conductivity: Metallic Elements and Alloys*, P.G. IFI/Plenum, New York (1970) 1324.
- [4] C. D. Wirkus and D. R. Wilder: *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** (1966) 173.
- [5] Y. Harada, M. Morinaga, D. Saso, M. Takata and M. Sakata: *Intermetallics* **6** (1998) 523.
- [6] X. Y. Wang, I. T. H. Chang and M. Aindow: *Intermetallics* **10** (2002) 829.
- [7] P. Hvizdos, J. Dusza, W. Steinkellner and K. Kromp: *J. Mater. Sci.*, **39** (2004) 4073.
- [8] Z. Wang, S. Li, M. Wang, G. Wu, X. Sun and M. Liu: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **41** (2013) 489.
- [9] I. Y. Ko, H. S. Kang, J. M. Doh, J. K. Yoon and I. J. Shon: *J. Alloys Compd.*, **502** (2010) L10.
- [10] Z. Huang, W. Zhou, X. Tang and J. Zhu: *J. Alloys Compd.*, **509** (2011) 1920.
- [11] J. Y. Gao and W. Jiang: *J. Alloys Compd.*, **476** (2009) 667.
- [12] M. Zakeri and M. Ahmadi: *Bull. Mater. Sci.*, **35** (2012) 533.
- [13] J. M. Byun, S. R. Bang, S. H. Kim and Y. D. Kim: *Powder Metall.*, **59** (2016) 197.
- [14] P. Hvizdos, M. Besterici, B. Balloková, R. Scholl and A. Böhm: *Mater. Lett.*, **51** (2001) 485.
- [15] M. A. Mulla and V. D. Cristic: *Acta Metall. Mater.*, **42** (1994) 303.
- [16] K. Biswas: *Materials Science Forum*, **624** (2009) 71.
- [17] Y. J. Lee, C. W. Park, D.-G. Kim, W. T. Nichols, S. T. Oh and Y. D. Kim: *J. Ceram. Process. Res.*, **11** (2010) 52.
- [18] Y. J. Lee, Y. I. Seo, S. H. Kim, D. G. Kim and Y. D. Kim: *Appl. Phys. A*, **97** (2009) 237.