

## Oxidation behavior of $(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{Si}_2$ high-temperature heating elements

Sung-Chul Lee<sup>\*,\*\*</sup>, Jae-ha Myung<sup>\*</sup>, Yong-Nam Kim<sup>\*\*\*</sup>, Minseok Jeon<sup>\*\*\*</sup>, Dong-won Lee<sup>\*\*\*</sup>,  
Jong-Min Oh<sup>\*\*\*\*</sup> and Bae-Yeon Kim<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Dept. of Mat. Sci. Eng., Incheon National University, Incheon 22012, Korea

<sup>\*\*</sup>Winner Technology, Pyeongtaek 17817, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Material Technology Center, Korea Testing Laboratory, Seoul 08389, Korea

<sup>\*\*\*\*</sup>Dept. of Electronic Materials Eng., Kwangwoon University, Seoul 01897, Korea

(Received August 25, 2020)

(Revised October 16, 2020)

(Accepted October 20, 2020)

**Abstract**  $\text{MoSi}_2$ ,  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$ , and  $\text{WSi}_2$  powders were synthesized by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method. The synthesized powders were heat-treated at 500, 1,000, 1,200, 1,300, 1,400, 1,500 and 1,600°C in ambient atmosphere. Oxidation of Mo-W silicide powder was found at low temperature of 500°C. XRD structure analysis and DTA/TG data showed that  $\text{MoO}_3$  was formed with 500°C heat treatment for 1 hour, and that it was  $\alpha$ -cristobalite phase that was formed with 1200°C heat treatment, not  $\alpha$ -quartz phase which is commonly found and stable at room temperature. Existence of W accelerated decomposition at both low and high temperature. Fully sintered  $\text{MoSi}_2$  and  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$  specimen did not show decomposition or weight loss by oxidation, with 1 hour heat treatment at either low or high temperature. Notably, it was difficult to sinter  $\text{WSi}_2$  because of oxidation reaction at low temperature.

**Key words**  $\text{MoSi}_2$ ,  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ , SHS, Oxidation, Pest

## 초고온용 발열체 $(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{Si}_2$ 의 산화거동에 대한 연구

이성철<sup>\*,\*\*</sup>, 명재하<sup>\*</sup>, 김용남<sup>\*\*\*</sup>, 전민석<sup>\*\*\*</sup>, 이동원<sup>\*\*\*</sup>, 오종민<sup>\*\*\*\*</sup>, 김배연<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>인천대학교 신소재공학과, 인천, 22012

<sup>\*\*</sup>(주)위너테크놀로지, 평택, 17817

<sup>\*\*\*</sup>한국산업기술시험원, 서울, 08389

<sup>\*\*\*\*</sup>광운대학교 전자재료공학과, 서울, 01897

(2020년 8월 25일 접수)

(2020년 10월 16일 심사완료)

(2020년 10월 20일 게재확정)

**요약** SHS 법으로  $\text{MoSi}_2$  분말,  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$  분말 및  $\text{WSi}_2$  분말을 합성하고 이 분말들을 500°C, 1,000°C, 1,200°C, 1,300°C, 1,400°C, 1,500°C 및 1,600°C에서 열처리한 다음, 결정구조 및 열중량 변화 등을 관찰하였다. Mo-W-Si계의 silicide 분말은 500°C의 저온에서도 산화 반응이 일어나며, 저온 산화 및 분해로 생성되는 결정상은  $\text{MoO}_3$ 이었다. 1,200°C 이상에서 열처리를 한 경우에 분해반응으로 생성된  $\text{SiO}_2$ 의 결정상은 상온에서 흔히 관찰되는  $\alpha$ -quartz가 아닌  $\alpha$ -cristobalite 상으로 생성되었다. W이 포함되면 저온과 고온에서 분해 반응이 더 많이 일어나는 것으로 나타났으며, 분말을 성형하여 소결한 시편의 경우에  $\text{MoSi}_2$ 와  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$ 는 저온이나 고온에서 1시간 열처리를 하더라도 저온산화에 의한 분해와 그에 따른 질량 변화 반응을 관찰하기 어려웠지만  $\text{WSi}_2$ 는 저온 산화에 의하여 소결 자체가 어려웠다.

### 1. 서론

Mo나 W계 silicide 물질은 다양한 방법에 의해서 합성이 가능하지만 대부분 자진고온합성법(self-propagating

high-temperature synthesis, 이하 SHS, 또는 연소합성법(combustion synthesis))으로 불리는 방법[1-6]으로 합성하여 사용되고 있으며, 이 합성방식은 비교적 용이하게 고순도의 질화물, 규화물 등을 단시간에 경제적으로 합성할 수 있는 장점이 있다.

특히, 녹는점이 2,030°C인 이규화몰리브덴( $\text{MoSi}_2$ )은 대기 중에서 표면온도 1,800°C까지 사용 가능한 발열체로 주로

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: bykim@inu.ac.kr

사용되고 있는데, 이 물질은 고온에서  $\text{SiO}_2$  passive layer가 생성되면서 더 이상의 산화가 진행되지 않는 특징을 갖고 있다[7,8].

최근 의료용, 특히 치과용 지르코니아의 급속소결을 위해서, 더 빠른 승온속도와 더 높은 표면온도까지 사용될 수 있는 발열체가 개발되어야 한다. 이에 필요한 발열체의 물성은 약  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  내외의 빠른 승온속도를 낼 수 있어야 하며, 이 때에는 표면온도가  $1,800^\circ\text{C}$  이상으로 높아지기 때문에, 녹는점이 더 높은  $\text{WSi}_2$ 와  $\text{MoSi}_2$ 를 합성, 혼합하여 사용하고 있다.

이규화텅스텐( $\text{WSi}_2$ )은 녹는점이  $2,160^\circ\text{C}$ 이며, 비중이 9.3인 물질로서 녹는점이  $2030^\circ\text{C}$ , 비중이 6.26인  $\text{MoSi}_2$ 에 비하여 훨씬 높다[9-14]. 따라서 최근 초고온로의 급속승온을 위하여 기존의  $\text{MoSi}_2$  발열체보다는  $(\text{Mo-W})\text{Si}_2$  system 발열체를 제조하여 사용하고 있다. 이 system 물질은 대기 중에서 뛰어난 내산화성과 고온 강도를 나타내므로 이 성질을 이용하여 gas turbine 등의 고온 구조재료로서의 응용도 연구되고 있다. 구조재료로서의 응용은 SHS 합성보다는 주로 mechanical alloying을 사용하여 합성하는 경우가 많다[15-20]. 또한 이러한 통상적인 방법 이외에도 mechanically-activated SHS(MASHS)[21], spark plasma 소결[22], pulsed laser irradiation[23] 등 다양한 방법이 시도되고 있다.

이러한  $\text{MoSi}_2$ 와  $\text{WSi}_2$ 에서는 소위 pest phenomenon으로 알려진 저온 산화현상이 보고[8,10,11,14,23-29]되고 있으며, 이러한 저온산화의 결과로 표면에 치밀한  $\text{SiO}_2$  층이 주로 형성되고, 이 층이 추가적인 저온산화를 방지하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 그러나  $\text{MoSi}_2$ 에 비하여  $\text{WSi}_2$ 는 합성이나 pest 현상에 대한 정보가 상대적으로 부족한 상황인데, 더 빠른 급속승온을 위해서는 기존의  $\text{MoSi}_2$ 보다 표면온도한계를 높일 수 있도록 고용융점의  $\text{WSi}_2$  함량이 높은 발열체용 재료들에 대한 탐구가 필요하다.

본 연구에서는  $\text{MoSi}_2$ 와  $\text{WSi}_2$  분말의 합성과 분말의 저온산화거동을 관찰하고자 하였으며, 이를 위하여 합성한 분말의 열분석과 더불어  $500\sim 1,600^\circ\text{C}$ 에서 각각 한시간 열처리를 하여 분말이 각 온도에서 대기중의 산소와 어떠한 반응을 하는지 관찰하고자 하였다. 또한 이 분말들을 활용하여 제조한 소결시편들의 산화거동도 함께 비교 관찰하고자 하였다. 특히 기존의 발열체 제조 공정에 성형조제로 첨가되는 벤토나이트계의 첨가물에 의한 영향을 배제하기 위하여 합성된 순수한  $\text{MoSi}_2$ ,  $(\text{Mo-W})\text{Si}_2$ ,  $\text{WSi}_2$  분말과 고분자 binder를 혼합 사용하여 제작된 시편을 사용하여 비교하고자 하였다.

## 2. 실험

본 연구에 사용된 SHS 합성 장치는 자체 제작한 것으

로서,  $900^\circ\text{C}$ 까지 가열할 수 있는 전기로로서 진공장치를 갖추고 있으며, 내부 분위기를 조절할 수 있도록 되어 있으며, 반응을 시작하기 위해서 상부에 W 전극이 부착되어 있다.

원료분말은 공업용 분말로서 모두 순도 99.95% 이상의 것을 사용하였으며, Mo 분말의 입도는  $1.8\sim 2.2\ \mu\text{m}$ , W은  $2.10\ \mu\text{m}$ , Si는 325 mesh 체를 전통한 것을 사용하였다.

실험에서 합성한 분말은 3종류이며 각각  $\text{MoSi}_2$ ,  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ 의 조성을 갖도록 원료 분말의 무게를 화학양론비로 계량한 다음 알루미늄이 불을 사용하는 불밀에서 혼합 및 분쇄를 진행하였다. 혼합과 분쇄가 완료된 분말은 지름 10 cm 크기의 원형 몰드에 넣고  $1,000\ \text{kg}/\text{cm}^2$  내외의 압력으로 성형하였다. 성형 시편 하나에 사용된 분말의 양은 1 kg 내외로 하였다. 성형이 끝난 시편은 자체 제작한 SHS 합성 장치의 중앙에 장착하고, 합성 장치 내의 분위기를 조절하기 위하여  $10^{-2}\ \text{mmHg}$  수준의 진공으로 감압하고, 여분의 산소에 의한 영향을 줄이기 위하여 수소를 충전한 다음 다시 한번 진공으로 감압하였다. 그리고 다시 수소를 충전하여 분위기를 조절한 후 전기로의 온도를 조절하고 W 전극에 전류를 인가하여 자전고온합성반응이 일어나도록 하였다. 합성 반응 후에는 불밀과 어트리션밀을 활용하여 분쇄하여  $D_{50} = 3\sim 6\ \mu\text{m}$ 인 분말로 제조하였다.

SHS 합성이 끝난 분말은 X-Ray diffraction(XRD; X'Pert PRO diffractometer, PANalytical, USA)으로 결정상을 관찰하였고, 이때 사용된 파장은  $\text{Cu K}\alpha$ 를 사용하였다. 이후 합성된 분말을 static air 조건에서 DTA/TG(NETZSCH STA 409PC)를 사용하여  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 조건으로 열분석하였다.

DTA/TG에 의한 열분석은 승온 속도가 빠르기 때문에 각 온도별로 장시간 발열체를 방치할 때 나타날 수 있는 현상을 관찰하기 위하여 합성된 분말들을  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 대기 중에서 500, 1,000, 1,200, 1,300, 1,400, 1,500 및  $1,600^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 다음, 결정구조 및 열중량 변화 등을 관찰하였다.

## 3. 결 과

### 3.1. 분말 합성

합성된 분말은 분말 X선 분석으로 각각  $\text{MoSi}_2$ ,  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ 가 순수한 상으로 합성된 것을 확인할 수 있었다. Tetragonal system인  $\text{MoSi}_2$ ,  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$ ,  $\text{WSi}_2$  분말들의 격자상수는 다음의 Table 1과 같다. 합성된 분말들의 격자상수는 계산으로 구한 값과 거의 비슷한

Table 1  
Lattice parameters

Materials	Lattice parameter	a (Å)	c (Å)
MoSi <sub>2</sub>	Reported	3.2020	7.8430
	Experimental	3.2030	7.8510
(Mo <sub>1/2</sub> W <sub>1/2</sub> )Si <sub>2</sub>	Reported*	3.2090	7.8390
	Experimental	3.2080	7.8445
WSi <sub>2</sub>	Reported	3.2140	7.8300
	Experimental	3.2120	7.8350

\*(Mo<sub>0.6</sub>W<sub>0.4</sub>)Si<sub>2</sub>

것을 알 수 있다. 다만 이 실험에서 합성한 (Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)Si<sub>2</sub>는 보고된 것이 없어서 (Mo<sub>0.6</sub>W<sub>0.4</sub>)Si<sub>2</sub>의 결과(98-018-1347)를 표시하였다.

Mo와 W은 전율고용체를 형성하며, 주기율표상에서도 바로 위아래에 위치하여 성질이 비슷하고, 원자반경도 Mo = 0.201 pm, W = 0.202 pm로 매우 유사하다[10]. 또한 MoSi<sub>2</sub>와 WSi<sub>2</sub>의 결정구조가 동일하므로 (Mo-W)Si<sub>2</sub>는 전 Mo:W 구간에서 전율고용을 이루고 있는 것으로 판단되며, 그 결과로 본 실험에서 합성한 (Mo<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)Si<sub>2</sub>과 보고된 (Mo<sub>0.6</sub>W<sub>0.4</sub>)Si<sub>2</sub>의 격자상수도 거의 유사한 값을 보이고 있다. 합성이 끝난 분말의 결정상 분석 결과, 다른 2차상의 존재가 관찰되지 않았으므로 모든 분말들의 SHS 합성은 잘 진행된 것으로 판단된다.

### 3.2. MoSi<sub>2</sub> 분말

다음의 Fig. 1은 본 실험에서 합성한 MoSi<sub>2</sub> 분말을 X선 회절분석한 결과와 500°C, 1,200°C, 1,400°C 및 1,600°C 대기 중에서 1시간 동안 열처리한 분말들의 결정상을 나타낸 것이다. 합성 후에는 다른 2차상이 없이 MoSi<sub>2</sub> 단

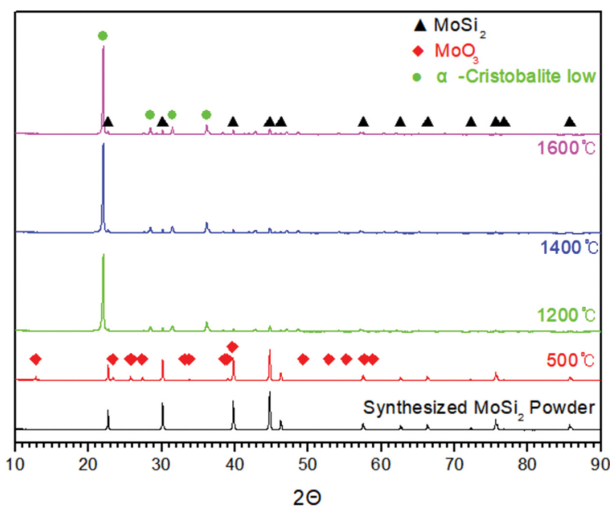


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of synthesized MoSi<sub>2</sub> powder with heat treatment temperature.

일상만이 잘 합성되어 있음을 확인할 수 있다. 그러나 대기 분위기에서 500°C로 1시간 동안 열처리한 분말에서는 MoO<sub>3</sub>(98-001-6080) 성분이 나타나고 있는데, 이는 많은 과학자들이 지적한 소위 “pest” 현상으로서 MoSi<sub>2</sub>의 저온 산화에 기인한 MoO<sub>3</sub>의 생성 때문이다[8,14,25-29].

1,200°C 이상으로 열처리한 분말들에서는 MoSi<sub>2</sub>가 많이 사라지고, MoO<sub>3</sub>도 거의 없어졌으며, 대신 SiO<sub>2</sub> 결정상들이 많이 생성되었다. MoO<sub>3</sub>는 녹는점이 795°C이며 끓는점은 1,155°C로 알려져 있으며, 저온영역에서 주로 생성되어 이후의 열처리 과정에서는 쉽게 증발된다고 보고[14,25,26]되어 있다. 본 연구에서도 1,200°C 이상의 고온 영역에서는 대부분 분해되어 증발된 것으로 판단된다[26]. 또한 이 온도에서 열처리할 때에 생성되는 SiO<sub>2</sub>의 결정상은 상온에서 가장 흔히 발견되는 결정상인 α-quartz가 아니라 α-cristobalite(98-007-7472)로 확인되었다. 그 이상의 온도에서는 결정상의 변화가 거의 없는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 비정질 상태의 SiO<sub>2</sub>인 경우 약 1,000°C 부근에서 β-cristobalite로 직접 결정화가 일어나며, 이후의 냉각과정에서 β-quartz나 β-tridymite로의 상전이 없이 α-cristobalite로 displacive transformation을 일으키기 때문으로 생각된다.

다음의 Fig. 2는 합성한 MoSi<sub>2</sub> 분말을 static air 조건으로 열분석한 결과이다. 이 결과에서 보면 약 400°C에서부터 대략 14% 정도의 질량증가를 확인할 수 있고, 800°C 부근에서는 다시 중량이 감소하고 있음을 알 수 있다. 이런 경향을 앞의 온도에 따른 결정상 분석 결과와 비교해 보면, 400°C 부근에서 MoSi<sub>2</sub> 산화에 의한 분해가 일어나기 시작해서 MoO<sub>3</sub>가 생성되기 시작하고, MoO<sub>3</sub>가 액화되는 온도인 795°C 부근의 온도에서부터 액상의 MoO<sub>3</sub>가 부분적으로 휘발되는 것으로 판단된다. 그 이상의 온도에서도 휘발은 계속 진행되며 MoO<sub>3</sub>의 끓는점이 1,155°C로 높지 않으므로 전량 휘발된 것으로 판단된다. 이러한 것은 MoO<sub>3</sub> 및 WO<sub>3</sub>의 고온 증발성이 높기 때문

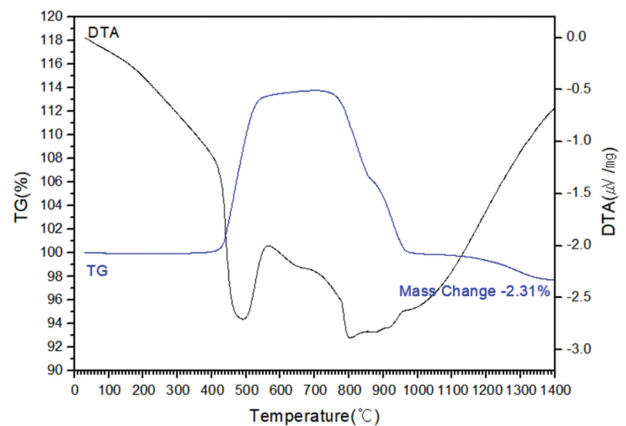


Fig. 2. DTA/TG graph of synthesized MoSi<sub>2</sub> powder.

[14]에 일어나는 현상이다.

### 3.3. $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$ 분말

본 연구에서 합성한  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$  분말을 X선 회절 분석으로 확인한 결과, 전부  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$ 의 회절 곡선만을 나타내고 있었으며, 다른 결정상은 관찰되지 않았다. 이 분석결과로부터 계산한 격자상수는  $a = 3.2080 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.8445 \text{ \AA}$ 로서 기존에 알려진 값과 유사함을 알 수 있었다.

다음의 Fig. 3에 열처리 온도에 따른 분말 X선 회절 분석결과를 나타내었다. 대기분위기에서  $500^\circ\text{C}$ 로 1시간 동안 열처리한  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$  분말은 앞서 관찰한  $\text{MoSi}_2$  분말과 유사하게  $\text{MoO}_3$ 가 생성되었는데, 이와 함께  $\text{Mo}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_3$  결정상도 함께 생성되는 것이 관찰되었다.  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$  분말의 경우에도 앞서 언급한  $\text{MoSi}_2$ 와 유사하게 저온산화에 기인한 pest 현상을 통하여  $\text{MoO}_3$ 가 생성되었다고 판단되며, W의 경우에는  $\text{WO}_3$ 의 녹는점이  $1,473^\circ\text{C}$ 로서 녹는점이  $795^\circ\text{C}$ 인  $\text{MoO}_3$ 보다 월등히 높기 때문에 저온에서는  $\text{WO}_3$ 가 생성되지 못하고  $(\text{Mo}_{0.6}\text{W}_{0.4})\text{O}_3$ 의 형태로 소량 생성되어 존재하게 되는 것으로 판단된다. 앞서 언급한 것처럼, Mo는 원자반경이  $201 \text{ pm}$ 이고 전기음성도는  $2.16$ 이며, W은 원자반경이  $202 \text{ pm}$ , 전기음성도는  $2.36$ 로서 두 원소는 성질이 매우 비슷하며 [10], 주기율표상에서도 Mo와 W은 바로 아래 위에 위치하고 있는 성질이 유사한 물질이고 상평형도상에서도 전율고용체(isomorphous)를 형성하고 있으므로, 이러한 현상은 충분히 설명될 수 있다. 또한  $500^\circ\text{C}$ 에서 열처리한  $\text{MoSi}_2$  분말의 경우와 동일하게  $\text{SiO}_2$  결정상은 관찰되지 않았으며,  $1,200^\circ\text{C}$  이상으로 열처리한 경우에도

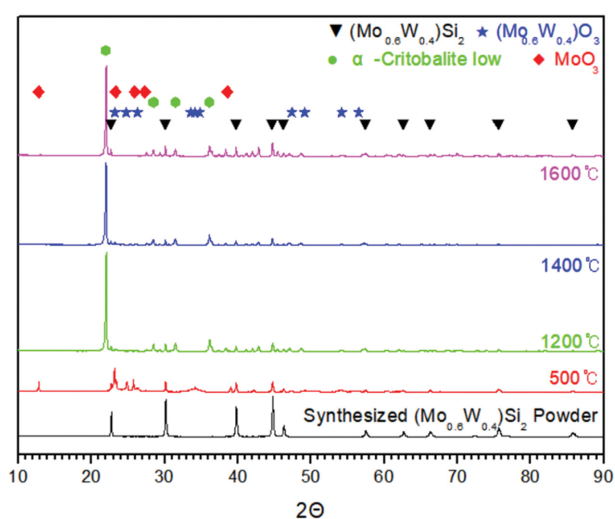


Fig. 3. Powder X-ray diffraction patterns of synthesized  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$  powder with heat treatment temperature.

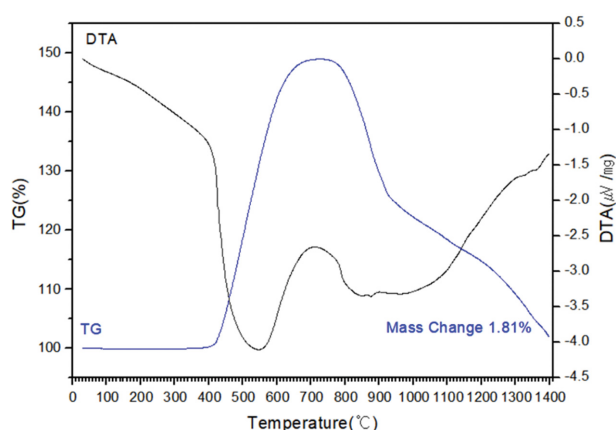


Fig. 4. DTA/TG graph of synthesized  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$  powder.

$\text{MoSi}_2$  분말에서와 유사하게  $\alpha$ -cristobalite 상이 생성되고 있음을 알 수 있다. 이처럼  $\alpha$ -cristobalite 결정상이  $1,200^\circ\text{C}$  이상에서 나타나는 것으로 보아,  $\text{MoSi}_2$  분말이나  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$  분말은 모두  $500^\circ\text{C}$ 에서 열처리하였을 때 분해되면서 Mo나 W의 산화물이 생성되고 잔여 Si는 휘발되지 않은 상태로 그대로 비정질 Si 혹은 비정질  $\text{SiO}_2$  상으로 잔존하고 있다가 고온에서 결정상을 형성하게 되는 것으로 판단된다.

다음의 Fig. 4는  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$  분말의 열분석 곡선이다. 이 경우에도  $\text{MoSi}_2$  분말과 비슷하게  $400^\circ\text{C}$  부근에서 흡열반응과 함께 질량증가가 일어나는 것을 알 수 있다. 이로 미루어  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$  분말도 이 온도 영역에서 산화 반응이 일어나면서 질량증가가 일어나는 것으로 판단할 수 있다. 그런데 열중량증가의 폭은 약 50%에 이를 만큼 크게 발생되고 있으며 이는  $\text{MoSi}_2$  분말의 경우에 비하여 매우 큰 변화이다. 이러한 현상으로 미루어 볼 때  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$  분말의 degradation 정도는  $\text{MoSi}_2$  분말에 비하여 매우 심한 것으로 추정할 수 있다. 또한  $\text{MoSi}_2$  분말에서와 유사하게  $800^\circ\text{C}$  부근에서부터 질량감소가 일어나는 것을 관찰할 수 있는데, 이 역시 그 감소 폭이  $\text{MoSi}_2$  분말에서보다 큰 것을 알 수 있다. 따라서  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$  분말의 산화에 의한 degradation은  $\text{MoSi}_2$  분말보다 더 크게 일어나는 것으로 판단된다.

### 3.4. $\text{WSi}_2$ 분말

다음의 Fig. 5는  $\text{WSi}_2$  분말의 X선 회절분석 그래프이다. 이 그림에서 보면  $\text{WSi}_2$  분말도 SHS 공정을 통하여 단일상으로 잘 합성되었음을 확인할 수 있다. 앞에서 나타낸 바와 같이  $\text{MoSi}_2$  분말,  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$  분말과 함께  $\text{WSi}_2$  분말도 단일상으로 합성이 잘 이루어진 것으로 미루어 볼 때, SHS 합성이 일반적인 고상반응에 의한 합성보다 훨씬 간편하고 효과적임을 알 수 있다.

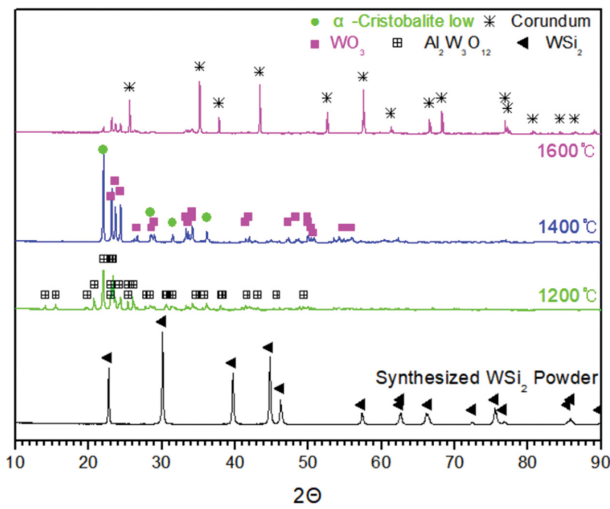


Fig. 5. Powder X-ray diffraction patterns of synthesized  $WSi_2$  powder with heat treatment temperature.

그런데, 이  $WSi_2$  분말의 경우에는  $500^\circ C$ 에서 한 시간 열처리하였을 때 대부분의 시료 분말이 알루미늄이나 도가니와 반응하여 용융된 유리상으로 표면에 덮여 남아 있는 상태가 되었기 때문에 분말 X선 회절분석이 불가능하였다.  $1,200^\circ C$ 에서 열처리하였을 때에도 비슷한 현상이 일어난 것을 관찰할 수 있었으나 일부 남아 있는 분말을 이용하여 회절분석을 실시한 결과  $Al_2W_3O_{12}$  상이 관찰되었다. 이 때 존재하는 Al은 도가니로 사용한 알루미늄 재질과의 반응으로 혼입된 것으로 생각된다.

$1,200^\circ C$ 로 열처리한 시료에서는, 앞의 두 가지 경우와 유사하게  $\alpha$ -cristobalite 상과  $WO_3$  상이 관찰되었고,  $500^\circ C$ 에서 관찰되던  $Al_2W_3O_{12}$  상도 잔존하고 있었다.

다음의 Fig. 6은 합성한  $WSi_2$  분말의 열분석곡선이다. 앞의  $MoSi_2$  분말이나  $(Mo_{1/2}W_{1/2})Si_2$  분말의 경우에 비하여 산화반응이 일어나는 온도가  $500^\circ C$  부근으로 약간 고온 쪽으로 shift 되어 있는 것을 볼 수 있으며, 이후에

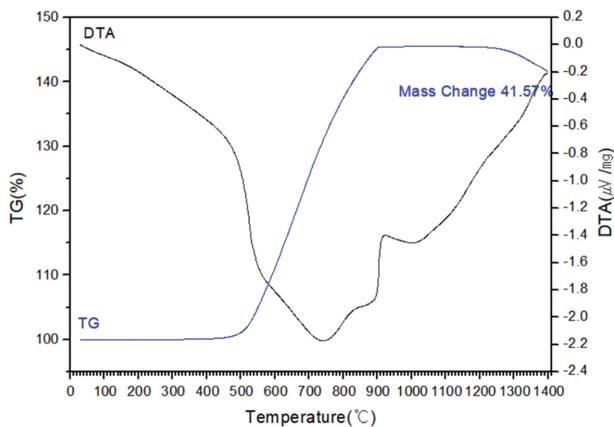


Fig. 6. DTA/TG graph of synthesized  $WSi_2$  powder.

감량이 일어나는 현상이 훨씬 적은 것을 알 수 있다.

그러나 이런 열분석 곡선에서 관찰되는 현상들은 앞의 열처리 온도에 따른 분말 X선 회절분석을 위하여  $500^\circ C$ 에서 열처리를 한 시편의 경우에 전부 휘발되는 현상을 제대로 설명하지는 못한다.

### 3.5. 열처리에 따른 분말의 중량변화

DTA/TG에 의한 열분석은 승온 속도가 빠르기 때문에 각 온도별로 장시간 발열체를 방치할 때 나타날 수 있는 현상을 관찰하기 위하여 합성된 분말들을  $5^\circ C/min$ 의 속도로 대기 중에서  $500, 1,000, 1,200, 1,300, 1,400, 1,500$  및  $1,600^\circ C$ 에서 열처리한 다음, 결정구조 및 중량 변화 등을 관찰하였다. 앞서 합성한  $MoSi_2$  분말을 DTA/TG 장비에서  $10^\circ C/min$ 의 속도로 가열했을 때  $1,400^\circ C$ 까지 2.3 % 정도의 중량감소가 일어났지만, 전기로에서  $5^\circ C/min$ 의 속도로 승온하여 각 온도에서 각각 1시간씩 열처리한 동일 분말의 경우에는 다음의 Fig. 7에서 보는 것과 같이  $1,000^\circ C$  이상의 경우에 약 20 %의 질량 감소가 일어나는 현상을 확인할 수 있다.

이런 현상은 소위 “pest” 현상이라고 부르는 산화 현상[8,10,11,14,23-29]에서 기인하는 것으로, 연속적인 승온일 때에는 달리 녹는점보다 상대적으로 낮은 온도에서 장시간 유지되는 경우에 산화반응과 이에 따른 성분분해 및 휘발로 인한 질량감소가 일어나는 것으로 설명이 가능하다.

$(Mo_{1/2}W_{1/2})Si_2$  분말의 경우도  $MoSi_2$  분말과 비슷한 거동을 보이고 있으나 상대적으로 낮은 온도인  $500^\circ C$ 에서 질량의 증가가 더 큰 것을 다음의 Fig. 8에서 알 수 있다. 그리고  $1,200^\circ C$  이상에서 1시간 동안 열처리한 경우에 앞의  $MoSi_2$  분말의 경우보다 전체적으로 질량 감소

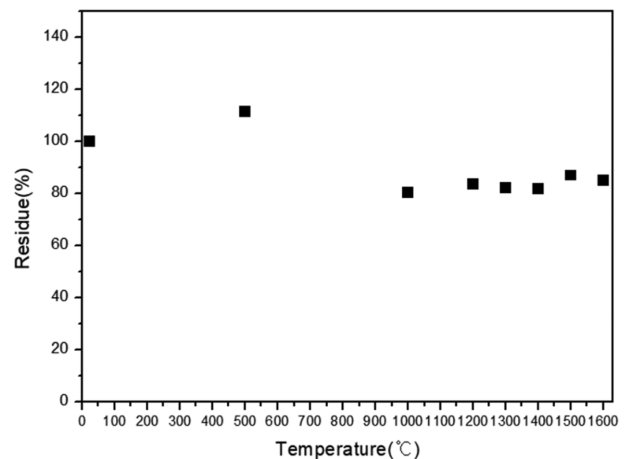


Fig. 7. Residual weight of  $MoSi_2$  powder after 1 hour ambient heat treatment at  $500, 1,000, 1,200, 1,300, 1,400, 1,500$  and  $1,600^\circ C$ .

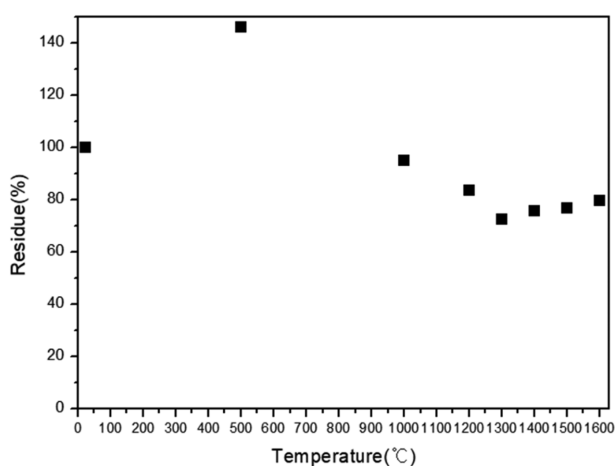


Fig. 8. Residual weight of  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$  powder after 1 hour ambient heat treatment at 500, 1,000, 1,200, 1,300, 1,400, 1,500 and 1,600°C.

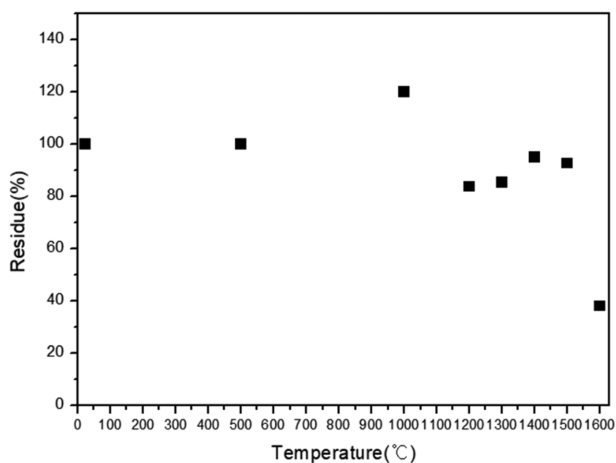


Fig. 9. Residual weight of  $\text{WSi}_2$  powder after 1 hour ambient heat treatment at 500, 1,000, 1,200, 1,300, 1,400, 1,500 and 1,600°C.

가 조금 더 일어나고 있음을 알 수 있다.

다음의 Fig. 9는 SHS로 합성한  $\text{WSi}_2$  분말을 대기분위기에서 500, 1,000, 1,200, 1,300, 1,400, 1,500 및 1,600°C로 각각 1시간 열처리한 분말의 질량을 측정하는 것이다. 500°C로 열처리한 시료의 경우 알루미늄이 도가니와 반응하여 결정상 분석은 불가능하였지만 전체 질량변화는 거의 차이가 없었는데, 이는 일부분 시료에서 산화 및 휘발이 동시에 일어나면서 생긴 결과로 판단된다. 그보다 높은 온도인 1,000°C에서 열처리를 한 경우에는 약 20% 이상의 중량변화가 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Mo나 W silicide가 고온보다는 저온에서 “pest” 현상이 더 심하기 때문에 일어나는 현상[8,14,25]으로 판단된다.

또한 1,600°C에서 1시간 열처리한 경우에는 아주 큰 질량감소가 일어나는 것을 알 수 있다. 이 현상은  $\text{WO}_3$

의 녹는점이 1,473°C이므로 그 이상의 온도에서 휘발하거나 분해 반응이 일어난 것으로 판단된다.

이 결과들을 종합해보면  $\text{MoSi}_2$  분말보다는  $\text{WSi}_2$  분말 또는 W이 포함된  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$  분말의 산화 저항성이 오히려 더 낮은 것으로 파악된다.

합성된 분말들을 고분자 바인더(PVA)를 사용하여 봉상으로 성형한 다음 1,400°C, 수소분위기에서 4시간 소결하고, 이후 전극을 연결하여 전기를 가하여 1,600°C로 2차 소결한 소결 시편의 경우에는 1,600°C까지 열처리 이후에  $\text{MoSi}_2$ 와  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$ 는 산화나 중량감소가 일어나지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 반면  $\text{WSi}_2$  분말을 사용한 성형체는 소결 도중 시편에 crack이 발생하는 등 소결이 잘 되지 않았고, 이후의 열처리에서도 “pest”에 의하여 분해가 발생하는 현상이 관찰되었다.

이러한 것은 Mo와 W은 주기율표 상하에 위치한 원소들로서 크기도 201 pm, 202 pm으로 비슷하고 서로 전율고용체를 이루고 있으며 결정구조도 유사하며, 이 두 원소의 결정구조도 같고, silicide가 된 다음에도 같은 bcc 결정 구조를 갖고 있어 결정 구조 차이에 의한 산화 분해 저항성이나 분해 거동의 차이가 일어나는 것이 아니라 화학적 반응성에 의한 차이 때문에 이런 현상이 두드러지는 것이 아닌가 생각된다.

그러므로 W 성분이 다량 포함된 조성의 발열체를 성형, 소결하는 경우에는 산화저항성을 높이기 위하여 Mo/W의 비율을 조절한다든지 하는 화학적인 방법과 소결과정에서 보다 높은 환원분위기를 제공하는 물리적인 방법이 동시에 제공되어야 할 것으로 판단된다. 또 이렇게 W를 다량 함유한 발열체의 경우에는 앞서 관찰된 저온에서의 “pest” 현상으로 인한 산화 및 분해 반응과 그에 따른 degradation 때문에 고온보다 저온에서 장시간 사용하는 경우에는 오히려 더 주의해야 할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

자전고온합성반응(self-propagating high-temperature synthesis, SHS) 법으로  $\text{MoSi}_2$  분말,  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$  분말 및  $\text{WSi}_2$  분말을 합성하고 이 분말들을 500, 1,000, 1,200, 1,300, 1,400, 1,500 및 1,600°C에서 열처리한 후에 결정구조 및 열중량 변화 등을 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) Mo-W-Si계의 silicide는 500°C의 저온에서도 산화 반응이 일어나며, 저온 산화 및 분해로 생성되는 결정상은  $\text{MoO}_3$ 이었다.

2) 1,200°C 이상에서 열처리를 한 경우에 분해반응으로 생성된  $\text{SiO}_2$ 의 결정상으로 흔히 관찰되는  $\alpha$ -quartz가

아닌  $\alpha$ -cristobalite 상이 생성되었다.

3) 전체적으로 W이 포함되면 저온과 고온에서 더 많은 분해 반응을 일으키는 것으로 나타났으며, 분말을 성형하여 소결한 시편의 경우에는  $\text{MoSi}_2$ 와  $(\text{Mo}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Si}_2$ 는 저온이나 고온에서 1시간 열처리를 하더라도 분해와 그에 따른 중량변화 반응을 관찰하기 어려웠다.  $\text{WSi}_2$ 만으로 발열체 형상으로 성형하여 소결한 것은 저온 산화에 의하여 소결 자체가 어려웠으며, 더 높은 발열체 표면온도를 얻기 위해서는 순수한  $\text{WSi}_2$ 보다는 저온 산화에 강한  $\text{MoSi}_2$ 를 적정량 첨가하여 조성을 조절하는 것이 필요한 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 논문은 인천대학교 2018년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었음.

## References

- [ 1 ] J.J. Moore and H.J. Feng, "Combustion synthesis of advanced materials: Part I Reaction parameters", Prog. in Mater. Sci. 39 (1995) 243.
- [ 2 ] J.J. Moore and H.J. Feng, "Combustion synthesis of advanced materials: Part II. Classification, application and modelling", Prog. in Mater. Sci. 39 (1995) 275.
- [ 3 ] K.C. Patil, S.T. Aruna and S. Ekambaram, "Combustion synthesis", Current Opinion in Solid State & Mater. Sci. 2 (1997) 158.
- [ 4 ] A. Varma and J. Lebrat, "Combustion synthesis of advanced materials", Chem. Eng. Sci. 47 (1992) 2179.
- [ 5 ] A.G. Merzhanov, "Combustion process that synthesizes materials", J. Mater. Proc. Tech. 56 (1996) 222.
- [ 6 ] Z.A. Munir and U. Anselmi-Tamburini, "Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion", Mater. Sci. Rep. 3 (1989) 277.
- [ 7 ] A.K. Vasudevan and J.J. Petrovic, "A comparative overview of molybdenum disilicide composites", Mater. Sci. and Eng. A155 (1992) 1.
- [ 8 ] C.D. Airkus and D.R. Wilder, "High-temperature oxidation of molybdenum disilicide", J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 173.
- [ 9 ] T.S.R. Ch. Murthy, J.K. Sonber, K. Sairam, R.D. Bedse and J.K. Chakarvartty, "Development of refractory and rare earth metal borides & carbides for high temperature applications", Mater. Today: Proceedings 3 (2016) 3104.
- [ 10 ] J. Subrahmanyam and R.M. Rao, "Combustion synthesis of  $\text{MoSi}_2$ - $\text{WSi}_2$  alloys", Mater. Sci. and Eng. A183 (1994) 205.
- [ 11 ] A.N. Christensen, "Crystal growth and characterization of the transition metal suicides  $\text{MoSi}_2$  and  $\text{WSi}_2$ ", J. Crystal Growth 129 (1993) 266.
- [ 12 ] Y. Pan, C. Jing and Y.P. Wu, "The structure, mechanical and electronic properties of  $\text{WSi}_2$  from first-principles investigation", Vacuum 167 (2019) 374.
- [ 13 ] J. Lukovic, D. Zagorac, J.C. Schön, J. Zagorac, D. Jordanov, T. Volkov-Husovic and B. Matovic, "Tungsten disilicide ( $\text{WSi}_2$ ): synthesis, characterization, and prediction of new crystal structures", J. of Inorg. General Chem. 643 (2019) 2088.
- [ 14 ] G.A. Yakaboylu, T. Yumak, K. Sabolsky and E. Sabolsky, "Effect of high temperature preoxidation treatment on the oxidation behavior of  $\text{MoSi}_2$ - and  $\text{WSi}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites", J. Alloys and Comp. 816 (2020) 152499.
- [ 15 ] J. Xu, H. Wu and B. Li, "Synthesis of  $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$  nanocrystalline powder by mechanical-assistant combustion synthesis method", Int. J. of Refractory Metals & Hard Mater. 28 (2010) 217.
- [ 16 ] S. Zamani, H.R. Bakhsheshi-Rad, M.R. Abdul Kadir, M. Reza and M. Shafiee, "Synthesis and kinetic study of  $(\text{Mo,W})\text{Si}_2$ - $\text{WSi}_2$  nanocomposite by mechanical alloying", J. Alloys and Comp. 540 (2012) 248.
- [ 17 ] G.T. Fei, L. Liu, X.Z. Ding, L.D. Zhang and Q.Q. Zheng, "Preparation of nanocrystalline intermetallic compounds  $\text{WSi}_2$  and  $\text{MoSi}_2$  by mechanical alloying", J. of Alloys and Comp. 229 (1995) 280.
- [ 18 ] B.K. Yen, T. Aizawa and J. Kihara, "Synthesis and formation mechanisms of molybdenum silicides by mechanical alloying", Mater. Sci. and Eng. 220 (1996) 8.
- [ 19 ] S. Zamani, H.R. Bakhsheshi-Rad, A. Shokuhfar, M.R. Vaezi, M.R.A. Kadir and M.R.M. Shafiee, "Synthesis and characterization of  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Mo}_3\text{Si}_3$  nanocomposite by mechanical alloying and heat treatment", Int. J. Refract. Metals and Hard Mater. 31 (2012) 236.
- [ 20 ] M. Zakeri, R. Yazdani-Rad, M.H. Enayati and M.R. Rahimpour, "Synthesis of nanocrystalline  $\text{MoSi}_2$  by mechanical alloying", J. of Alloys and Comp. 403 (2005) 258.
- [ 21 ] C. Gras, E. Gaffet and F. Bernard, "Combustion wave structure during the  $\text{MoSi}_2$  synthesis by mechanically-activated self-propagating high-temperature synthesis (MASHS): In situ time-resolved investigations", Intermetallics 14 (2006) 521.
- [ 22 ] M. Kermani, M. Razavi, M.R. Rahimpour and M. Zakeri, "The effect of temperature on the in situ synthesis-sintering and mechanical properties of  $\text{MoSi}_2$  prepared by spark plasma sintering", J. of Alloys and Comp. 585 (2014) 229.
- [ 23 ] S. Luby, E. Majkova, V. Daniska, A. Luches, M. Martino and A. Perrone, "Synthesis of tungsten silicide by pulsed laser irradiation of sputtered alloy layers", Thin Solid Films 229 (1993) 24.
- [ 24 ] J.H. Westbrook and D.L. Wood, "Pest degradation in beryllide, silicides, alumides and related compounds", J. Nuclear Mater. 12 (1964) 208.
- [ 25 ] E. Fitzer, "Oxidation of molybdenum disilicide", Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramic Processing 22 (1990) 19.
- [ 26 ] W. Lin, J.-Y. Hsu and R. Spreyer, "Stability of Molybdenum disilicide in combustion gas environments", J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 1162.
- [ 27 ] Y.-L. Jeng and E.J. Lavernia, "Review processing of

- molibdenum disilicide”, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 2557.
- [28] S. Wang, Y. Pan and Y. Lin, “First-principles study of the effect of Cr and Al on the oxidation resistance of  $\text{WSi}_2$ ”, *Chem. Phys. Lett.* 698 (2018) 211.
- [29] M. Samadzadeha, C. Opreaa, H.K. Sharifa and T. Troczynskia, “Comparative studies of the oxidation of  $\text{MoSi}_2$  based materials: High-temperature oxidation (1000-1600°C)”, *Int. J. of Refract. Metals and Hard Mater.* 69 (2017) 31.