

첨가제 변화에 따른 MoSi₂ 고온발열체의 전기적 특성

이후인, 한상옥*, 구경완**
한국지질자원연구원, 충남대학교*, 영동대학교**

A Study on Electrical MoSi₂ High Temperature Heating Elements by Additives

H.I. Lee, S.O. Han*, K.W. Koo**
Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources. *Chung Nam Univ. **Young Dong Univ.

Abstract - It was studied to prepare high temperature heating elements using molybdenum disilicide(MoSi₂). Molybdenum disilicide is widely used as material for manufacturing high temperature heating elements. MoSi₂ heating elements could be used at 1700-1900°C. However, it is relatively expensive, and its demand depends on import. MoSi₂ powders was mixed with 4-5wt% of montmorillonites type bentonite as plasticizer and a small amount of Si₃N₄, ThO₂, and B as additives to prepare specimen of heating elements. Then, it was extruded, dried, sintered and machined followed by heating test. Effects of sintering conditions and amount of additives were investigated. It was sintered effectively at 1,350°C for five hours. Electrical resistivity was decreased with increasing of sintering temperature and time, and related with apparent density of the specimens. It was linealy decreased with increasing of sintered density. The heating elements thus prepared was stable at 1700°C and the physical properties such as specific electrical resistivity, hardness, apparent density, thermal expansion coefficient, and bending strength were almost identical with those of commercial heating elements.

1. 서 론

고온용 전기가열로에 사용되는 발열소자는 탄화규소(주상품명: 실리코니트) 계열과 이규화몰리브덴(주상품명: 칸탈슈퍼) 계열로 대별된다. 탄화규소 계열의 발열체는 주로 1400°C-1500°C대의 온도에서 사용되고, 이규화몰리브덴 계열은 1700°C-1800°C대에서도 사용이 가능하나 매우 고가이다. 이규화몰리브덴 발열소자를 이용한 전기가열로를 제작할 경우 1500°C 이상에서도 사용이 가능하고 보수 및 관리비용이 저렴하다. 대기 중에서도 고온으로 사용하는 것이 가능하고 뛰어난 내산화성을 나타내고 있어 표면이 상해도 자연 치유되는 기능이 있다. 또한 승온 시간이 타발열체에 비하여 훨씬 짧으므로 장입물 교체시 에너지 절약효과가 높고, 시간에 따른 전기적 특성 변화가 없어서 파손 시 손상된 발열체만 교체하면 된다. 이러한 장점 때문에 근래에 국내 기계, 금속, 정밀요업재료 산업의 성장과 더불어 산업용 요로의 수요가 급증하고 있으나, 고온용 전기가열로와 그에 사용되는 실리코니트 및 이규화몰리브덴 등의 고온 발열소자는 전량 수입에 의존하고 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 발열체를 제조하고자 하며 제조 시 재료의 첨가물 변화에 따라 제반 변수가 발열체의 전기적 및 물성에 미치는 영향을 연구하고자 하였다. 발열체의 전기비저항

은 첨가제의 첨가량에 따라 많은 변화를 가져왔으며, 소결온도 및 소결 시간에 따라서도 전기비저항 및 물성에 많은 변수를 가지고 있었다. 벤토나이트, Si₃N₄, ThO₂ 및 B의 첨가물들은 고온 발열체의 전기비저항에 주는 영향은 매우 밀접한 관계가 있었다. 소결 밀도가 증가할수록 전기비저항은 거의 직선적으로 감소하였으며 이는 소결이 진행함에 따라 시편의 유효 단면적이 증가하기 때문이라 생각된다.

2. 본 론

2.1 실험재료

본 실험에서 사용한 재료는 MoSi₂(94wt%), 벤토나이트(4wt%), Si₃N₄(1wt%), ThO₂(0.5wt%), B(0.5wt%)의 분말을 사용했으며, 분말의 입자크기는 45μm(325mesh) 이하의 크기를 사용하였다. 주재료인 MoSi₂의 화학적인 조성은 아래 <표-1>와 같다.

<표-1> MoSi₂ 분말의 화학적 조성
<단위: wt.%>

Fe	Cr	Ni	Al	Ca
0.04	0.003	0.002	0.1	0.001
Co	Mn	Ni	W	
0.001	0.001	0.002	0.004	

그리고 가소제로 사용한 벤토나이트의 주성분은 점토성분의 montmorillonite로서 850-2,360μm (8-20 mesh)의 조대한 입자상으로 되어 있었으므로 실험시에는 습식으로 분급하여 45μm이하의 것만을 사용하였다.

벤토나이트의 화학적 조성은 주로 SiO₂(63.02%), Al₂O₃(21.08%), FeO(3.25%), MgO(2.67%) 그리고 Na₂O(2.57%) 등이다. 그밖에 첨가물로서는 강도 보강과 입자의 미세화를 위하여 Si₃N₄, ThO₂, B등을 첨가하였다.

2.2 MoSi₂ 발열체의 첨가물

MoSi₂는 상온에서의 전기비저항이 0.22μΩ-m로 매우 낮기 때문에 발열체로써 충분한 저항을 가지기 위해서는 아주 가늘거나 얇은 상태로 가공하여야 한다. 그러나 MoSi₂는 금속간 화합물의 일종으로 취성이 크기 때문에 얇고 가늘게 가공하는 것은 불가능하다. 따라서 MoSi₂ 그 자체로서는 발열체의 실용성이 없으므로 MoSi₂에 각종 첨가물을 가하여 우수한 특성에 기계적인 강도를 부여하는 연구를 수행해 왔다.

첨가물은 원소상 첨가물과 화합물상 첨가물로 크게 나눌 수 있다. 원소상 첨가물은 주로 MoSi₂의 가공성을

향상시키기 위하여 철, 니켈, 코발트, 몰리브덴, 구리 등 금속원소들이 주요 연구대상이 되었고, 비금속 첨가물로서는 여러 산화물, 탄화물, 붕화물, 질화물, 규화물 등이 주로 고온 특성을 향상시킬 목적으로 시도되었다. 산화물중 알루미늄과 실리카는 가장 많이 사용되는 첨가물로서 단독으로 첨가하기도 하지만 가스제(Plasticizer)로 사용되는 점토(Bentonite) 성분으로 쓰이기도 한다. 전기비저항은 알루미늄과 실리카의 첨가량이 증가함에 따라 증가하고, 내산화성에는 별로 변화가 없으나 내열충격성은 알루미늄의 양이 40%를 넘으면 감소하고 실리카는 저하시키는 것으로 알려져 있다.

2.3 발열체의 제작

본 연구에서는 1700°C 이상의 전기로용 고온 발열체를 제조하기 위한 연구로서 실험실 규모의 발열체를 제작 하였다. 실험에 사용된 재료는 MoSi₂, 벤토나이트, Si₃N₄, ThO₂ 그리고 B 분말을 Attritor를 사용하여 첨가물들의 비율을 변화하여 혼합 하였다. 특히 가스제인 벤토나이트는 수분을 흡수하면 팽창하며 압출 성형시 가스성을 부여함은 물론 공정 중에 이규화몰리브덴 입자들을 둘러싸 피막을 형성함으로써 MoSi₂의 산화를 방지한다. 벤토나이트(몰85%, 벤토나이트15%)에 첨가물을 혼합한 후 슬러리상의 상태로 혼합한다. 슬러리 상의 시료는 Attritor로 옮겨서 수분 함량이 0.5-1.5% 정도로 될 때까지 건조한다. 약 24시간이 지나면 고무 상으로 변하여 압출 작업을 수행할 수 있을 정도로 된다. 이 시료는 진공 압출기로 옮겨 발열부위의 경우 3.7mmφ, 비 발열부위의 경우 6.7mmφ의 구경을 가진 금형을 통하여 압출하였다. 압출된 MoSi₂ 봉은 매우 약해서 조심스럽게 다루어야하며 균일한 압출 붓을 얻기 위하여 압출구에 콘베이어를 설치하였다. 압출 된 시료는 적당한 크기로 절단하여 건조로로 옮겨서 30-40°C의 온도로 건조하였다. 시료 봉들은 건조 후 다음 단계인 소결 작업을 행하였다. 소결은 두 가지 조건으로 행하였다. 발열부위의 경우 1차 소결 조건은 1050°C까지는 시료의 내부에 있는 수분 및 가스성분을 제거하기 위하여 분당 4°C로 승온하였으며, 같은 온도에서 3시간동안 유지하였다. 그 이후 1350°C까지는 분당 5°C로 승온 가열하였다. 또한 1350°C에서 3시간 유지한 후 상온으로 냉각하였다. 또 다른 하나인 비발열부위의 경우에는 1350°C보다 30°C 높은 온도인 1380°C에서 소결하였다. 1차 소결조건(온도 및 시간)에 따라 발열체의 물성인 소결 밀도와 전기 저항 그리고 경도등이 변하고, U자형 가공 시 시료의 크랙 발생으로 인하여 최적의 소결조건을 확립하는데 여러 조건을 변화하여 실험하였다. 2차 소결의 목적은 1차 소결된 발열체의 밀도 향상과 표면에 산화층(SiO₂)의 형성에 있다. 1차 소결 된 시료의 밀도는 대체적으로 이론 밀도의 85~90%의 밀도를 갖는다. 따라서 발열체로 사용하기 위해서는 고온으로 승온시켜서 발열체 표면에 산화층을 형성함과 동시에 밀도가 최종적으로 1~2% 아래가 되도록 하는 것이다. U자형 가공은 발열체의 중앙에서 3.5cm 양끝에 전극 홀더를 이용하여 전류를 통하여 통전가열하였다. 이규화몰리브덴 발열체는 상온에서는 취성이 있으나, 고온에서는 가공성이 뛰어난 특성을 가지고 있는 특징을 이용하여 약 1450°C에서 가공하였다.

2.3 결과 및 고찰

2.3.1 전기비저항

상온에서의 전기비저항은 ASTM F43-83의 반도체 재료의 저항 측정법중 균일한 형상의 시편저항을 측정하는 데에 이용되는 Two-Probe법을 채택하여 측정하였다.

그림-1은 MoSi₂에 벤토나이트를 가할 때 그 양이 증가할수록 전기비저항이 증가하는 것을 보여주며, 벤토나이트의 함량이 5%를 넘으면 시편 발열체의 비저항치인 0.3μΩ-m를 초과하게 된다.

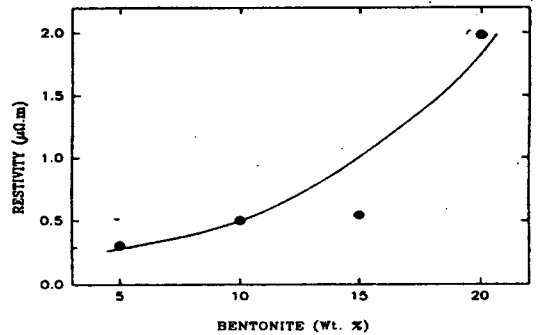


그림-1. 벤토나이트 첨가량 증가에 따른 전기비저항 변화

그림-2는 벤토나이트를 첨가하지 않고 SiO₂와 Al₂O₃를 각각 단독으로 첨가하였을 때의 결과이며 SiO₂가 전기비저항에 미치는 영향이 Al₂O₃의 경우보다 훨씬 크다는 것을 보여준다.

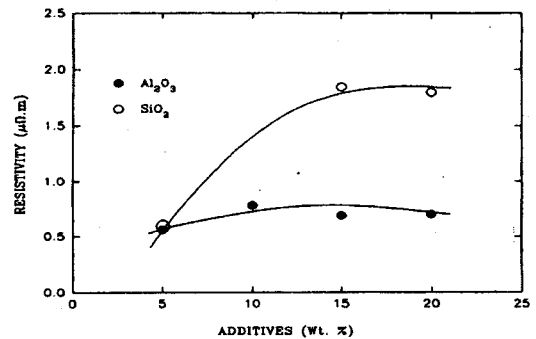


그림-2. MoSi₂에 SiO₂와 Al₂O₃의 첨가량 증가에 따른 전기비저항 변화

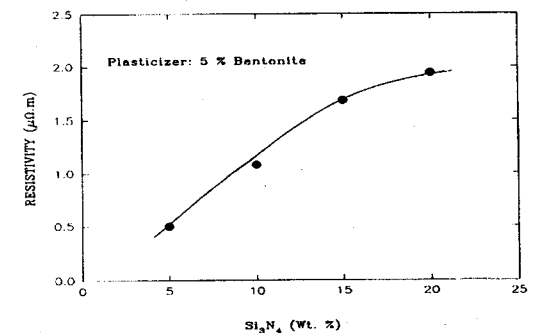


그림-3. Si₃N₄ 첨가량 변화시의 전기비저항 변화

그림-3과 그림-4는 5%의 벤토나이트를 첨가한 상태에서 Si₃N₄과 ThO₂의 첨가량을 변화시켜 얻은 결과이다. 발열체의 강도를 유지시키기 위하여 Si₃N₄를 소량 첨가하였으며 ThO₂는 발열체 입자의 미세화와 열적 안정화를 목적으로 첨가하고 있지만, 0.5wt% 이하가 가장 적절하였다. 이들 그림에서 Si₃N₄는 5%미만으로,

ThO₂는 0.2% 미만으로 첨가해야 시판 제품의 전기비저항 0.3 μΩ-m를 넘어가지 않는다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 시판의 발열체에도 비교적 소량의 첨가물만이 사용되고 있을 뿐이라는 것을 시사해 준다. 따라서 시판 발열체와 아주 다른 발열체를 개발하고자 할 경우

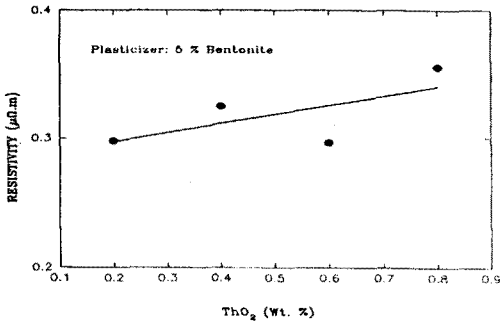


그림-4. ThO₂ 첨가량 변화시의 전기비저항 변화

에는 이 전기비저항치를 무시할 수도 있으나 시판 발열체의 유사품을 개발하고자 할 경우에는 이러한 사실을 참고할 필요가 있다.

그림-5는 온도의 변화에 따른 전기비저항의 변화를 나타낸 것으로써 굵은 실선으로 표시된 것은 Kanthal Super ST의 전기비저항 데이터이고 ●표로 표시된 것은 본 실험에서 제조한 발열체의 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 상온에서의 전기비저항은 0.3 μΩ-m로써 동일하나 온도가 높아지면서 약간씩 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 이것은 가스제인 벤토나이트와 다른 첨가물의 화학조성이 서로 다르기 때문에 충분히 있을 수 있는 것으로 생각된다.

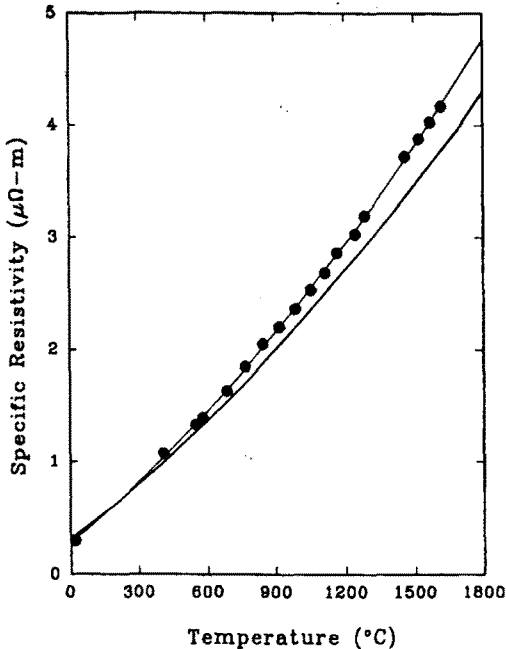


그림-5. 발열체의 온도 변화에 따른 전기비저항의 변화

● : 본 연구
 — : Kanthal Super

3. 결 론

1. 실험에 사용된 MoSi₂ 발열체의 첨가물로서 벤토나이트, Si₃N₄, ThO₂, B의 분말을 사용했으며, 분말의 입자크기는 45 μm(325 mesh)이하의 크기를 사용하였다.

2. MoSi₂에 벤토나이트를 첨가할 때 그 양이 증가할 수록 전기비저항이 증가하며, 벤토나이트의 함량이 5%를 넘으면 시판 발열체의 비저항치인 0.3 μΩ-m를 초과하게 된다.

3. MoSi₂에 벤토나이트를 첨가하지 않고 SiO₂와 Al₂O₃를 각각 단독으로 첨가하였을 경우 SiO₂가 전기비저항에 미치는 영향이 Al₂O₃의 경우보다 훨씬 크다는 것을 알 수 있었다.

4. 발열체의 강도를 유지시키고 입자의 미세화와 열적 안정화를 목적으로 Si₃N₄와 ThO₂를 첨가하였으며, Si₃N₄는 5wt%미만으로, ThO₂는 0.2wt% 미만으로 첨가해야 시판 제품의 전기비저항 0.3 μΩ-m를 넘어가지 않는다는 것을 알 수 있었다.

5. 1차 소결 온도 및 시간은 1350°C에서 3시간 유지하는 것이 가장 좋은 물성을 가졌으며, 2차 소결 온도 및 시간은 1500°C에서 5분간 공기중에서 통전에 의하여 소결하였다. 그 결과 표면에 실리카가 형성되어 물성의 향상 및 고온에서 열적으로 안정한 발열체를 제조할 수 있었다.

(참 고 문 헌)

1. 심건주, 장대규, 서창열, 고온발열체 2규화물리브덴의 제조와 성형에 관한 연구(III), 과기부 연구보고서, 1999. 9.
2. W.A Maxwell, report RM E9G01(1949), RM E52A04(1952), and E52D09, National Advisory Committee for Aeronautics, 1953
3. 한유동, 송인혁, 조병두, 연쇄고온 합성기술개발(II), 과학기술처 연구보고서, 1993. 12.
4. L. Xiao, Y. S Kim and R. Abbaschian, Mater. Sci. and Eng. A144(1991) 227-285
5. R.B. Schwarz, S.R. Srinivasan, J.J. Petrovic and C.J. Maggiore, Materials Science and Engineering, A155(1992) 75-83