

## 이규화몰리브덴 고온발열체의 제조에 관한 연구

김원백 · 심건주 · 장대규 · 서창열

한국자원연구소 자원활용 · 소재연구부

### Fabrication of MoSi<sub>2</sub> Heating Elements

Wonbaek Kim, Gunchoo-Shim, Daekyu Jang and Changyoul Suh

Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejon 305-343

(1997년 5월 12일 받음, 1997년 7월 31일 최종수정본 받음)

**초 록** 이규화몰리브덴 고온발열체의 제조공정을 개발하였다. 원료분말은 상용 MoSi<sub>2</sub> 분말이었으며 Bentonite, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, B, ThO<sub>2</sub>를 각각 가소제와 첨가제로 사용하였다. 이들은 진공압출, 소결, 단자부 기계가공, U자형 성형, 용접 등의 과정을 거쳐 U자형 발열체로 제조되었다. 상용제품의 분석결과 최근 사용온도가 크게 증가된 것으로 알려진 1900°C용 발열체는 다량(33wt%)의 W이 Mo를 치환하고 있는 것으로 나타났다. 발열체의 전기비저항은 겉보기 밀도가 증가함에 따라 급격하게 감소하는 경향을 보였으며 첨가물들의 영향은 미미하였다. 1400~1600°C에서 용접한 경우 용접면에서의 전기비저항은 비용접부보다 낮았으며 용접온도가 증가함에 따라 감소하였다. 발열시험결과 제조된 발열체는 표면온도가 1700°C 이하에서는 문제가 없었으며 1750°C 이상의 온도에서는 원형의 용기가 표면에 발생하면서 급속하게 파괴되었다. 이 용기는 X-선 회절분석결과 SiO로 밝혀졌으며 따라서 발열체의 파괴는 MoSi<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 계면에서의 Si(in MoSi<sub>2</sub>) + SiO<sub>2</sub> = 2SiO(g) 반응에 의해 일어나는 것으로 판단된다.

**Abstract** The fabrication procedures for MoSi<sub>2</sub> heating elements were developed. Commercial MoSi<sub>2</sub> powders were mixed with bentonite, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, B, ThO<sub>2</sub> and extruded to 3mm, 6mm, and 12mm rods for the heating part and terminal part. These rods were sintered, machined, U-shaped, and welded to U-shaped MoSi<sub>2</sub> heating elements. The commercial heating elements which were claimed to be used upto the surface temperature of 1900°C were found to contain about 33wt% W which replace Mo sites. Their electrical resistivity depends mainly on the apparent density and additives did not have a significant effect. Electrical resistivity across the weld plane was lower than the other parts and decreased with welding temperature between 1400~1600°C. The heating elements could be heated upto the surface temperature of 1700°C. Above 1750°C, it failed abruptly with numerous surface protrusions. X-ray diffraction study revealed that those were SiO. Therefore, Si(in MoSi<sub>2</sub>) + SiO<sub>2</sub> = 2SiO(g) reaction at MoSi<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> interface was attributed to the observed failure.

## 1. 서 론

이규화몰리브덴 발열체는 1956년 스웨덴의 Bulten-Kanthal사에서 최초로 Kanthal-Super라는 상품명으로 시판을 시작하였으며 이후 독일의 Sigri사도 Mosilit라는 비슷한 제품의 개발에 성공하였다. 그러나 전세계의 시장을 스웨덴의 Bulten-Kanthal사가 거의 독점하고 있으며 일본의 경우는 비금속 발열체중 탄화규소 발열체 등은 여러 회사에서 원료에서 완제품까지 생산하고 있으나 이규화몰리브덴 발열체는 스웨덴에서 소결까지 마친 반제품을 들여와 가공공정만을 Bulten-Kanthal사의 기술지원하에 생산하고 있다. 한편 이들 MoSi<sub>2</sub> 발열체의 개량에 대한 연구도 꾸준히 진행되고 있어서 스웨덴의 Kanthal사에서는 통상의 1700°C 및 1800°C급외에도 최근 1900°C용 고온용 발열체를 개발하여 고가로 판매중에 있다.

이규화몰리브덴 발열체는 고온에서의 내산화성이 우수하며 대기등의 여러 가지 분위기중에서 도 안정된 특성을 나타내는 장점이 있어 그 수요가 점차 증가하는 추세에 있다.

이규화몰리브덴 발열체의 가장 대표적인 특성중의 하나는 고온에서의 사용중에 SiO<sub>2</sub>의 치밀한 피막을 형성하여 산화를 방지한다는 것이다. 이 산화막은 기계적인 충격에 의해 손상될 경우에도 고온에서 다시 생성되는 자체 치유능력이 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 상온에서 취성이 커서 성형 및 가공상의 문제점들이 있다.

국내의 경우 이들 발열체는 전량 수입에 의존하고 있으며 국산화에 대한 연구개발이 활발하지는 못하나 한국자원연구소에서 실험실 규모의 MoSi<sub>2</sub> 합성에 대한 기초연구를 수행한 바 있으며 기계연구원에서는 러시아산 MoSi<sub>2</sub> 발열체의 특성평가를 수행한 바 있다. 본 연구에서는 1989년부터 1992년까지의 합성에서 소결에 이르는 기초연구를 바탕으로 성형 및 가공공정에 대한 기술을 확보하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 원료분말

원료분말은 일본 고순도화학(주)의 99.9% MoSi<sub>2</sub> 분말

을 구입하여 사용하였다. 본 연구소에서 수행한 이전의 연구에서는 자전고온합성(SHS)법에 의해 합성한 MoSi<sub>2</sub> 분말을 주로 사용하였으나 상용분말이 실험결과의 재현성을 획득하는데 도움이 될 것으로 생각되어 본 실험에 사용하였다. 발열체용 MoSi<sub>2</sub> 분말의 입도는 10 μm 이하로서 작을 수록 좋으나 대체적으로 3~8 μm 범위에 있는 것으로 알려져 있다<sup>1~5)</sup>. MoSi<sub>2</sub>의 분말압출을 위한 가소제로서 사용한 벤토나이트의 주성분은 점토성분의 montmorillonite로서 8~20 mesh의 조대한 입자상이었으며 과쇄한 후 -325 mesh 이하의 것만을 사용하였다. Table 1은 가소제로 첨가한 벤토나이트의 조성을 보여주고 있다. 기타 첨가물로는 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 ThO<sub>2</sub> 및 붕소(B) 등을 사용하였다. α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 미국 Cerac사의 제품으로 평균입도 1.29 μm, 순도 99.9%이었고 X-Ray 회절분석 결과 α상 90%, β상 10%인 것으로 나타났다. ThO<sub>2</sub>도 같은 회사의 것으로서 평균입도 1.63 μm, 순도 99.99%이었다. 또 붕소(B)는 고순도화학(주)의 것으로서 순도 99%, 입도 -325 mesh이었다.

Table 1. Composition of bentonite. (wt%)

SiO <sub>2</sub>	61.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.9
MgO	1.3	CaO	0.6	K <sub>2</sub> O	0.4
Na <sub>2</sub> O	2.2	TiO <sub>2</sub>	0.1	Trace	3.2
H <sub>2</sub> O(crystal)	6.5	pH	8.9-10.5	Elements	

발열체 제조

가소제인 벤토나이트는 압출성형시 가소성을 부여함은 물론 이규화몰리브덴 입자들을 둘러싸 피막을 형성하여 MoSi<sub>2</sub> 분말의 산화를 방지해주는 역할을 한다. 이들은 구입 후 충분히 건조한 후 200mesh의 체를 통과시켜 큰 입자들을 제거한 후 다시 물을 첨가하여 (벤토나이트 15%, 물 85%) 슬러리 상태로 만들었다. 이것을 325mesh의 체로 다시 걸러 미리 준비해 둔 MoSi<sub>2</sub> 분말 및 다른 첨가물과 혼합하였다.

수분을 많이 함유한 슬러리상의 시료는 특수 제작한 교반용 블레이드로 attritor내에서 혼합하였다. 이들 시료는 약 24시간이 지나면 고무상으로 되어 압출작업이 가능하게 되며 미야자키철공(주)제품인 용량 2~4 l/hr의 진공압출기로 4mm, 7mm의 구경을 가진 금형을 통하여 압출하였다.

압출된 시료는 적당한 크기로 절단한 후 건조로로 옮겨 30~40℃의 온도에서 건조하였다. 건조의 초기에는 압출에서 기인된 내부응력에 의해 시료봉이 휘는 것을 방지하기 위하여 가슴기를 사용하여 건조로내의 습도를 높여 주었다. 건조된 시료봉들은 다음 단계인 소결작업을 위하여 충분히 손으로 다룰 수 있을 정도로 된다. 충분히 건조한 시료는 소결로로 옮겨서 수소 분위기 또는 아르곤분위기하에서 소결을 하였다. 이때 소결온도는 통상 1300~1400℃이었다. 이와같이 1차소결이 끝난 시편들은 대기중에서 1550℃의 온도로 재차 가열하여 5~10분간 유지하여 SiO<sub>2</sub> 보호피막을 급속히 형성시키는 산화처리를 하였다. 소결 및 표면산화 처리를 마친 시료봉은 U자형으로 성형하였다. 발열체의

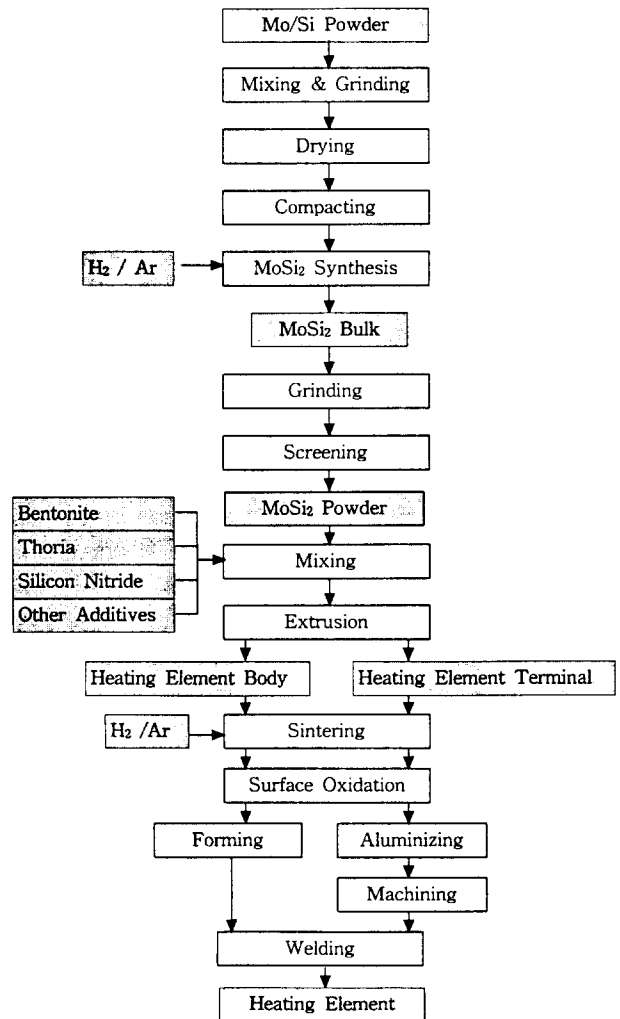


Fig. 1. Fabrication procedures of MoSi<sub>2</sub> heating elements.

단자 부위는 사용시 과열을 피하기 위하여 발열부위보다 직경이 통상 두 배가 되도록 하게 된다. 이 단자부위와 발열부위를 연결하기 위해서는 용접작업이 필요하며 이때 단자부를 기계가공하여 발열부와 동일한 직경으로 하였다. 용접작업은 발열부와 가공한 단자부를 서로 접촉시킨 후 압력을 가한 상태에서 통전하여 하였다. 본 연구에서는 용접장치에 유압 시스템을 장착하여 어느 정도의 압력에서 가장 용접이 잘 되는가를 관찰하였다. 단자 부위는 용접을 하기 전에 알루미늄이징을 하는 것이 일반적이다. Fig. 1에 MoSi<sub>2</sub> 발열체의 개략적인 제조 공정을 표시하였다.

전기비저항 측정

이규화몰리브덴 고온 발열체의 전기비저항은 ASTM F43-8347의 반도체 비저항 측정규격중 two-probe법을 이용하여 측정하였다<sup>9)</sup>.

3. 결과 및 고찰

상용 발열체 분석

현재 시판되고 있는 스웨덴 Kanthal사의 제품들을 분석하였다. 국내외에서 시판되고 있는 발열체는 사용온도에 따라 크게 3가지급(1700℃, 1800℃, 1900℃)으로 분류, 판매되고 있으며 이중 1900℃급은 최근에 상용화된 제품이

Table 2. ICP analysis of MoSi<sub>2</sub> heating elements. (wt%)

제품	성분	Mo	Si	W	Fe	Mg	Ca	Al	Mn	Cr	Si/Mo(+W)
Kanthal(1700°C)		59.5	36.1	0.043	0.185	0.047	0.02	1.848	0.037	0.012	2.07
Kanthal(1800°C)		61.3	36.2	0.024	0.189	0.054	0.033	1.865	0.024	0.015	2.02
Kanthal(1900°C)		35.6	31.8	32.9	0.028	0.056	0.05	1.065	0.2	0.012	2.06
Kigam		59.93	36.76	0.022	0.25	0.12	0.13	1.85	0.005	0.089	2.10

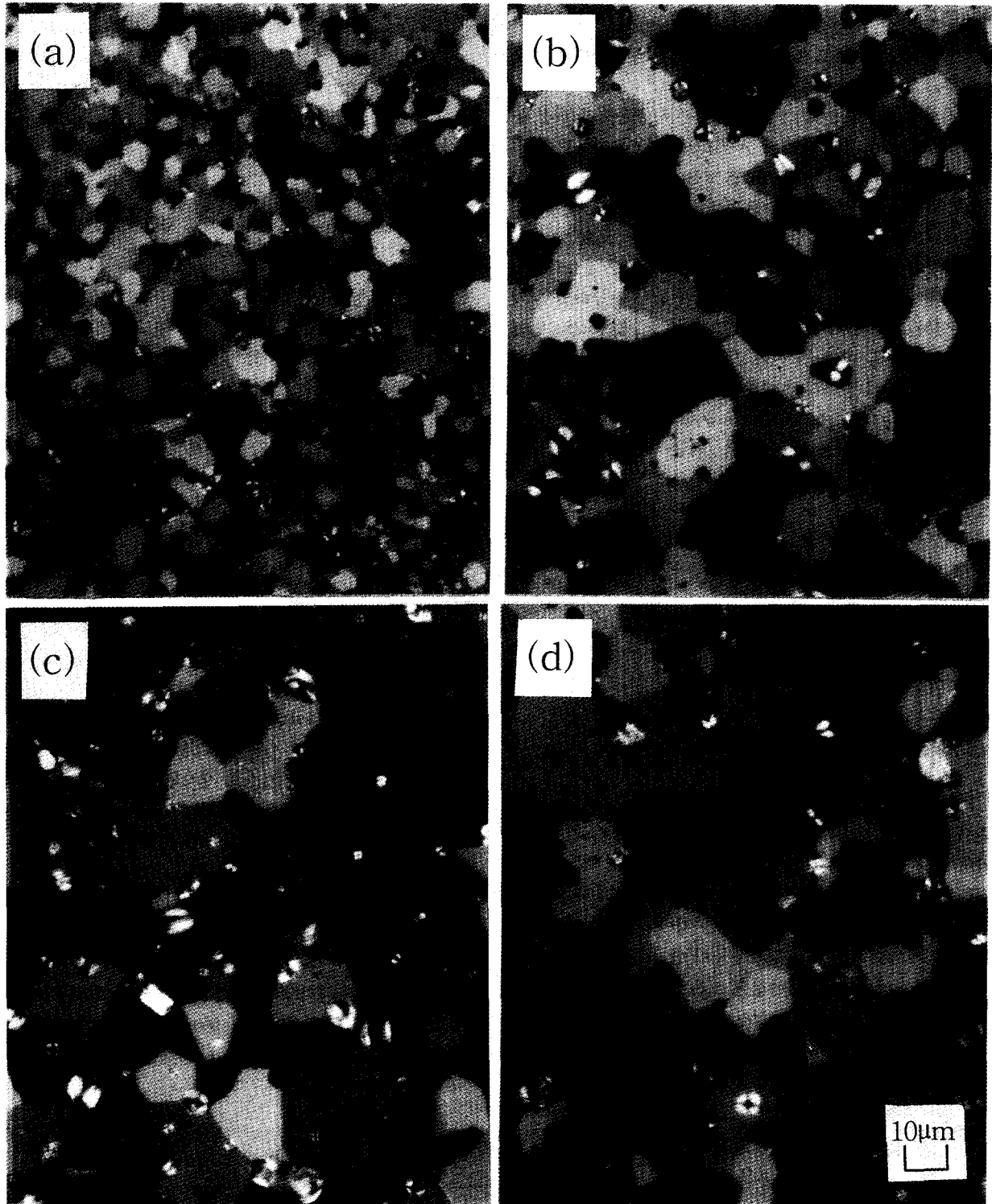


Fig. 2. Optical micrographs of MoSi<sub>2</sub> heating elements. (a) 1700°C (b) 1800°C (c) 1900°C (d) Kigam

다. Table 2는 이들 발열체들과 본 연구에서 제조한 MoSi<sub>2</sub> 발열체(Kigam으로 표시)의 ICP 분석결과를 보여주고 있다. 이중 주요성분인 Mo와 Si를 살펴보면 1700°C, 1800°C, 1900°C급 발열체의 경우 Si/Mo가 2.07, 2.02, 2.06으로 Si이 약간 잉여인 상태를 보여주고 있으나 본 연구에서 제조한 발열체의 2.10보다는 다소 낮다. 이러한 차이점은 이들 상용제품 시편들이 이미 상당기간 사용한 발열체들이기 때문에 SiO<sub>2</sub>가 산화피막으로 손실되었기 때문이 아닌가 생각된다. 한편 주성분 이외의 다른 불순물들은 0.1wt% 이내의 차이를 보여주고 있어 조성면에서 상용제품들과 비슷하였다.

앞서의 분석결과중 특기할 만한 점은 사용온도가 가장 높은 1900°C용의 경우 다량의 W(32.9wt%)을 함유하고 있다는 것이다. Table 3에서 볼 수 있는 것처럼 WSi<sub>2</sub>의 융점은 2165°C로 MoSi<sub>2</sub>의 2030°C보다 135°C 정도 높다. 또 WSi<sub>2</sub>가 MoSi<sub>2</sub>와 동일한 Tetragonal 결정구조와 비슷한 격자상수를 가지기 때문에 MoSi<sub>2</sub> 발열체의 특성을 크게 변화시키지 않으면서 사용온도의 대폭 향상이 가능하였던 것이 아닌가 보여진다. 이렇게 W(또는 WSi<sub>2</sub>)를 MoSi<sub>2</sub> 발열체에 첨가함에 따라 고온특성이 향상되는 것이 단순히 MoSi<sub>2</sub>의 융점이 증가하기 때문인지 또는 1900°C급 발열체 제조과정에서 다른 추가적인 know-how가 개재되어 있는지 여부는 현재로서는 알 수 없다. 최근 W-Cr-Pd 합금에서 W의 일부를 Mo로 대체하여 내산화성 및 기계적성질이 개선되었다는 보고<sup>10</sup>도 있으며 이에 대한 연구는 향후 1700°C급 및 1800°C급의 발열체의 개발에 있어서도 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

Table 3. Physical properties of MoSi<sub>2</sub> and WSi<sub>2</sub>.

Silicide	Density	Melting Point(°C)	Knoop Hardness	Resistivity (μΩ·m)
MoSi <sub>2</sub>	6.311	2030	1290	0.22
WSi <sub>2</sub>	9.30	2165	1090	0.334

Fig. 2는 이들 상용발열체의 미세구조(발열부)를 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 MoSi<sub>2</sub> 결정립은 1700°C 급이 현저하게 작으며 1800°C, 1900°C 및 Kigam 제품은 거의 비슷하다. 특히 상용 발열체의 경우에는 발열부와 단자부의 결정립 크기가 다른 경우가 종종 관찰되었다. 이중에서도 발열부의 결정립들이 단자부보다 미세한 경우가 있었으며 이러한 차이점은 고온에서의 사용중에 발열부의 결정립들이 조대하게 성장하였기 때문은 아님을 의미한다. 따라서 발열부와 단자부의 재료는 반드시 동일한 조

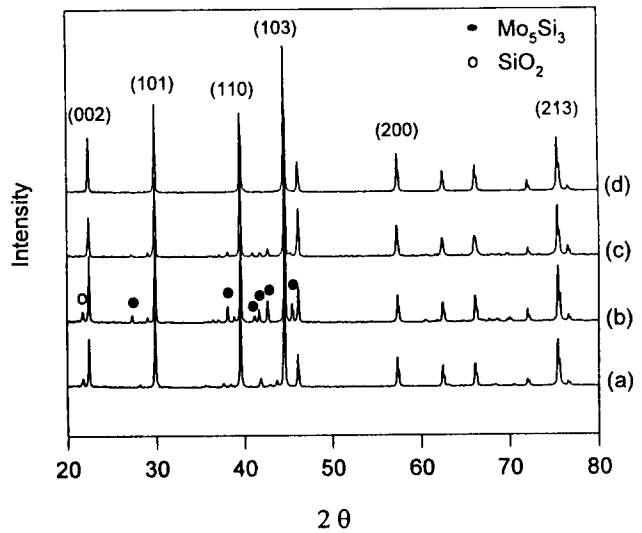


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of MoSi<sub>2</sub> heating elements. (a) 1700°C (b) 1800°C (c) 1900°C (d) Kigam

성 또는 제조공정을 거친 것이 아닐 수도 있다고 판단된다. 이것은 통상 발열부가 1400°C 이상의 고온에서 장시간 유지되는데 반해 단자부는 훨씬 낮은 온도에 있기 때문에 단자부의 MoSi<sub>2</sub> 재료는 발열부보다 물성이 다소 떨어져도 상관없이 되기 때문인 것으로 생각된다. 또 단자부는 직경이 발열부보다 통상 2배가 되기 때문에 발열체제조시 사용량이 발열부보다 훨씬 많게되며 따라서 단자부에 대한 허용물성이 낮아지면 발열체의 제조단가를 상당히 낮출 수 있는 경제적인 이점도 있을 것으로 예상된다.

Fig. 3은 상기 4가지 발열체의 X-선 분말회절곡선들이다. 여기서 (a)(b)(c)는 각각 1700°C, 1800°C, 1900°C급 상용발열체 그리고 (d)는 본 연구소에서 제조한 발열체 해당하며 이들 모두 대표적인 MoSi<sub>2</sub>의 회절곡선을 보여주고 있다. 한편 이미 사용된 상용발열체들의 경우는 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 피크들이 뚜렷하게 나타나고 있으며 SiO<sub>2</sub> 피크도 관찰된다. 이들 상들은 고온에서 사용중에 5MoSi<sub>2</sub> → Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + 7SiO<sub>2</sub>의 반응에 의해 생성된 것으로 생각된다.

한편 다량의 W를 함유하는 것으로 나타난 1900°C 제품의 경우를 보면 WSi<sub>2</sub>의 회절곡선이 동일구조의 MoSi<sub>2</sub>의 회절피크들과 일치하기 때문에 WSi<sub>2</sub>의 존재여부를 X-선 회절 실험에 의해서는 이를 확인하기가 어렵다. 그러나 이 시편을 EDS로 분석하거나 W mapping 등을 통해 분석한 결과를 보면 W이 골고루 분포되어 있었으며 따라서 MoSi<sub>2</sub>와 WSi<sub>2</sub> 결정의 혼합조직이 아니라는 것을 말해주고 있으며 W은 MoSi<sub>2</sub> 결정구조에서 Mo를 치환하고 있는 것으로 생각된다. WSi<sub>2</sub>의 격자상수는 a=3.211 Å c=7.868 Å c/

Table 4. Lattice parameters of MoSi<sub>2</sub> heating elements

제품	Resistivity (μΩ·m)	a(Å)	c(Å)	c/a	cell volume (Å <sup>3</sup> )
Kanthal 1700°C	0.291±0.003	3.21262	7.86858	2.44927	81.21088
Kanthal 1800°C	0.288±0.002	3.21178	7.86584	2.44906	81.14034
Kanthal 1900°C	0.339±0.003	3.21517	7.86747	2.44698	81.32852

$a=2.45$ 로  $\text{MoSi}_2$  ( $a=3.20 \text{ \AA}$   $c=7.85$ ,  $c/a=2.453$ )의 경우보다 약간 크다. 그러므로  $\text{MoSi}_2$  격자의 Mo원자의 일부가 W으로 치환되면 격자상수가 다소 증가할 것으로 예상된다. 이들 제품들의 격자상수를 수록한 Table 4에서 보면  $1900^\circ\text{C}$ 용 발열체의 격자상수가 가장 큰 것을 볼 수 있으며 이는 W이 첨가됨에 따라  $\text{MoSi}_2$ 의 격자상수가 다소 증가하였다는 것을 말해주고 있다. 또 이들 제품의 비저항측정결과를 보면 W이 첨가된  $1900^\circ\text{C}$  급이  $0.339 \mu\Omega \cdot \text{m}$ 로 Table 3에 표시한 바와 같이  $\text{WSi}_2$ 의  $0.334 \mu\Omega \cdot \text{m}$ 과 비슷하며  $1700^\circ\text{C}$ 와  $1800^\circ\text{C}$ 의 경우보다 상당히 높은 것을 볼 수 있다.

**혼합 및 압출**

본 연구에서는 혼련기를 사용하지 않았으므로 그것을 보상하기 위하여 압출되어 나오는 시료를 회수한 후 반복압출 과정을 통해 균질혼합하였다. 이러한 작업을 반복하는 과정에서 수분의 증발이 이루어지게 되며 압출압력도 점차 증가하게 된다. Fig. 4는  $\text{MoSi}_2$ 에 벤토나이트를 4% 첨가한 시료의 압출압력을 여러 가지로 변화시켜  $1400^\circ\text{C}$ 에서 5시간 소결했을 때의 전기비저항과 겉보기밀도를 측정된 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 압출압력은 겉보기밀도에 큰 영향을 미치지 않으며 전기비저항은 압출압력이 증가함에 따라 다소 감소하는 것으로 나타났다. 실제 공정에 있어 압출압력은 이와 같은 소결특성외에도 작업의 용이성 측면을 고려하여 결정할 필요가 있었으며 이런 관점에서 압출압력은  $18 \sim 25 \text{ kg/cm}^2$  정도가 적당하였다.

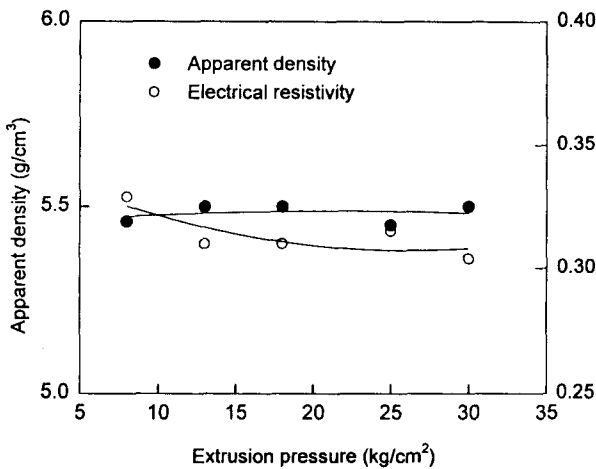


Fig. 4. Effect of extrusion pressure on apparent density and electrical resistivity.

**소 결**

소결을 완료한 압출봉재는 U자형 가공에 들어가기 전에 각 부분의 전기비저항을 측정하고 특별히 문제가 되는 부분 특히 소결상태가 나쁜 양단부를 절단하였다. Fig. 5는 이러한 소결공정상의 문제점의 한 예를 보여주고 있다. 소결이 끝난 4mm 압출봉(길이 약 30cm)을 길이 방향으로 2cm 구간씩 12구간으로 나누어 각 구간에서의 전기비저항을 측정하였다. 이들의 전기비저항은 동일 선재내에서  $0.35 \sim 0.$

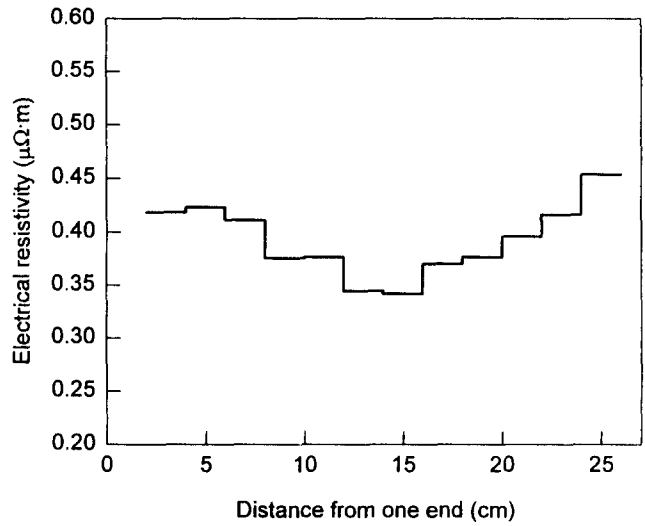


Fig. 5. Variation of electrical resistivity along 30cm-long  $\text{MoSi}_2$  rod.

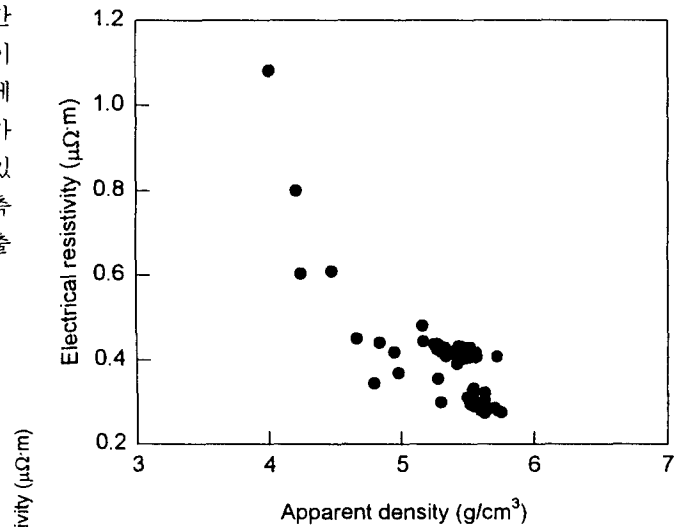


Fig. 6. Effect of apparent density on electrical resistivity.

$45 \mu\Omega \cdot \text{m}$ 구간에 걸쳐 있음을 볼 수 있으며 특히 중앙부로부터 외부로 갈수록 점진적으로 증가되고 있어 노내의 온도구배에 따른 소결밀도의 차이에 의한 것이 아닌가 보여진다. 부분별 비저항의 차이는 압출속도나 조성의 불균일에 의해서도 생길 수 있다고 생각되나 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 비저항의 분포가 노의 중앙을 중심으로 대칭으로 형성되어 있는 것을 볼 때 이러한 가능성은 희박해 보인다.

앞으로 이러한 노의 온도구배 등에 따라 생기는 소결의 불균일성, 긴 선재의 소결 등의 문제는 시급하게 해결되어야 할 과제이다. 또 가스의 유입방향 및 가스의 종류에 따라서도 노내온도 및 온도구배가 변화하는 것으로 나타나 이 문제에 대한 체계적인 접근이 요망된다.

Fig. 6은 본 실험에서 소결한 봉상시편들의 소결후 측정된 겉보기 밀도와 비저항과의 관계를 표시한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 비저항은 밀도가 증가함에 따라 급격하게 감소하고 있다. 이와같이 동일조성의 선재를 소결하는 경우에도 소결조건에 따라 밀도와 전기비저항 등이 크게

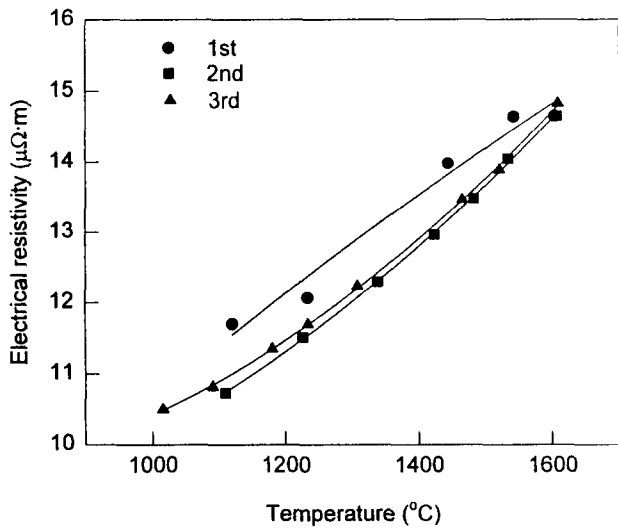


Fig. 7. Variation of high-temperature electrical resistivity with number of measurements. The measurement was repeated three times for the same rod.

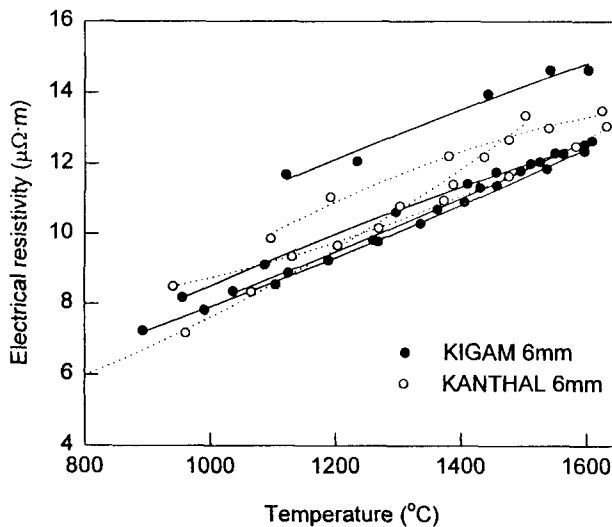


Fig. 8. High-temperature electrical resistivity of 6mm Super Kanthal and Kigam rods.

변화하기 때문에 실제의 경우 벤토나이트나  $Si_3N_4$ , B,  $ThO_2$  등 첨가물등이 비저항에 미치는 영향 등을 분석할 때 이러한 첨가물의 영향보다는 소결조건 자체의 영향이 큰 것으로 보여지며 따라서 각종 첨가물들이 전기비저항이나 경도 등에 기본적인 특성에 미치는 영향을 분석할 때 동일한 소결조건을 유지하기 위해 특별한 주의가 필요할 것으로 생각된다.

Fig. 7은 압출한  $MoSi_2$  봉재를 1400 $^{\circ}C$ 에서 3시간동안 소결한 후 약 1600 $^{\circ}C$ 까지 발열시험을 한 결과이다. 이때 전기비저항은 단순히 가열중 recorder로 기록한 I-V curve로 부터 계산하였기 때문에 단자에서의 접촉저항이 추가될 것이며 따라서 ASTM F43-8347의 측정규격에 의해 측정된 앞서의 저항치보다 훨씬 큰 값을 보이고 있다. 따라서 이들 값은 각 시편들간의 상대적인 비교만을 위해 사용되어야 한다. 이렇게 측정된 비저항값을 보면 1차 측정

한 경우가 가장 높으며 이후의 측정에서는 거의 변하지 않고 있음을 볼 수 있으며 따라서 1600 $^{\circ}C$ 까지의 비저항 측정을 위한 1차 가열중에 현저한 조직의 치밀화가 이루어진다는 것을 알 수 있다. Fig. 8은 사용한 상용발열체(1700 $^{\circ}C$ 급) 3개와 본 실험에서 제조한 4개의 6mm 봉재의 발열시험한 결과이다. 고온에서의 비저항은 모두 비슷한 경향을 가지고 온도가 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하고 있으나 접촉저항등의 문제점 때문에 데이터의 편차가 매우 큰 것을 볼 수 있다. 고온에서의 비저항값의 비교는 발열체의 특성평가에 있어 매우 큰 중요성을 가지나 실험적으로 정확하게 측정하기 매우 어렵다. 또 저항측정시 접촉저항 등의 문제점외에도 광학온도계의 부정확성 등 여러가지 오차가 가능성을 내포하고 있으므로 향후 보완연구가 요망된다.

### 성형 가공

$MoSi_2$  발열체는 통상 U자 또는 W자 형태로 사용되기 때문에 성형가공은 가장 중요한 공정중의 하나이다. 이들의 성형은 선재의 양단에 전류를 흘려 적정 온도에서 일정시간 유지시킨 후 수행하였다. 이들의 가공성은 성형온도 및 유지시간, 소결체의 제조조건(소결온도, 소결분위기) 등이 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. U자 성형가공시 가공도가 가장 크게 되는 U자형부분의 외부쪽에 봉재의 단면방향으로 균열이 발생하는 경우가 많았으며 이러한 균열은 같은 조건으로 압출과 소결을 한 시편들의 경우에도 일정하지 않아 재현성에 일부 문제가 있는 것으로 밝혀졌다. 이러한 균열들이 압출시의 결함 때문에 생기는 것인지 또는 앞서 설명한 바와 같은 불균일 소결부분들이 가공시 문제가 되는 지등에 관해 체계적인 연구가 필요할 것으로 생각된다. Fig. 9는 U자형 가공을 완료한 직경 3mm와 6mm의 선재들의 외관을 보여주고 있다.

발열체를 전선에 연결하는 단자부위는 알루미늄의 후막을 입혀 케이블에 부착된 클램프로 조일때 발열체의 상온 취성 때문에 깨어지는 문제를 예방하게 된다. 단자부의 알루미늄이징은 세원금속(주)의 용사장비를 사용하여 수행하였으며 Fig. 10은 약 400 $\mu m$  두께의 알루미늄 피막을 입힌 직경 6mm와 12mm의 단자부의 외관을 보여주고 있다. 또 그림에서 볼 수 있는 것처럼 이들 봉재의 상부는 발열부와 용접을 위해 3mm(6mm 봉의 경우) 및 6mm(12mm 봉의 경우)로 상부정밀(주)에 의뢰하여 기계가공하였다. Fig. 9와 10에 보인 발열부와 단자부는 용접하여 최종적으로 U자형 발열체를 제조하였다.

### 발열부와 단자부의 용접

$MoSi_2$  발열체는 1100 $^{\circ}C$  이상의 고온에서 가소성을 나타낸다. 그러나 이 가소성은 일시적인 것이며 고온에서의 유지시간이 길어지면 그 이유는 명확하지 않으나 이 가소성은 소실되게 된다. 발열체간의 용접이 가능한 것은 이 가소성 때문이며 그 상태에서는 금속제품에서와 마찬가지로 용접대상물의 끝 부분끼리 밀어 붙이는 버트 웰딩(butt welding) 수법을 이용할 수 있다.

$MoSi_2$  발열체의 발열부위와 단자부위를 용접하기 위해서는 압력을 가한 상태에서 통전하여 접합부위를 고온으로

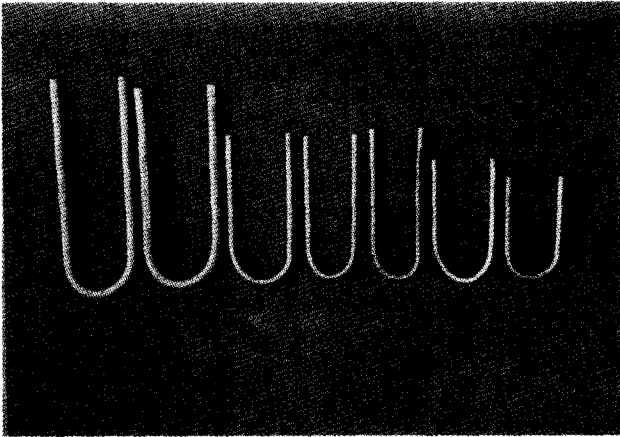


Fig. 9. 3mm and 6mm MoSi<sub>2</sub> rods after U shaping.

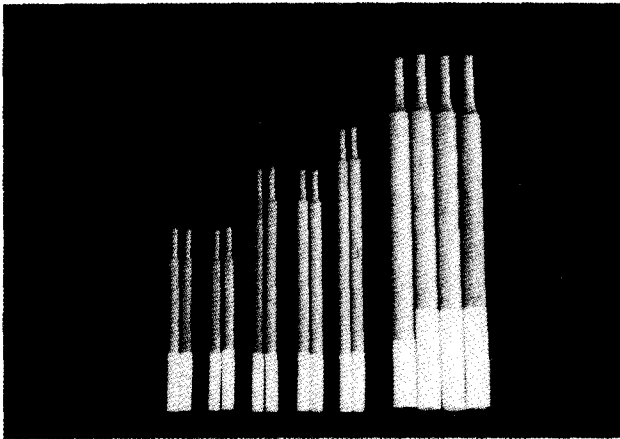


Fig. 10. Terminal parts fabricated from 6mm and 12mm MoSi<sub>2</sub> rods. Upper end is machined to 3mm and 6mm for welding to heating zone of same diameters. Bottom end is thermal-sprayed aluminum of about 400 μm thick.

만들어 주어야 한다. 접합부위는 압력이 가해진 상태라 하더라도 다른 부위보다 전기저항이 크기 때문에 단시간에 가열되며 따라서 다른 부위보다 빨리 가소성을 나타내게 된다. 그러나 시간이 흐르면 다른 부위도 고온이 되므로 압력이 가해진 상태에서는 역시 소성변형이 일어나기 쉽다. 따라서 이러한 현상을 피하기 위해 용접은 가능하면 빨리 이루어지는 것이 좋은 것으로 생각된다. 본 연구에서는 유압 시스템을 장착하여 어느 정도의 압력에서 가장 용접이 잘 되는가를 관찰하였으며 실험결과 5MPa 정도의 압력, 1400~1600°C의 온도에서 양호한 용접상태를 얻을 수 있었다.

Fig. 11은 2개의 3mm 봉재를 1500°C에서 용접한 후 관찰한 용접면을 보여주고 있다. 여기서 (a)는 용접부의 원래 위치(화살표)를 보여주는 저배율사진이며 (b)는 (a)에 □으로 표시한 부분의 고배율 사진이다. 사진(a)에서 볼 수 있는 것처럼 용접면은 2개의 3mm봉재를 용접할 때 봉재간의 초기배열이 다소 어긋나 표면에 층이 형성되었기 때문에 용이하게 확인될 수 있었다. 한편 용접면의 고배율 미세구조(사진 b)에서 보면 MoSi<sub>2</sub> 결정립들은 용접면을 가로질러 연결되고 있으며 미세구조상으로 용접이 완벽하게 이루어 졌음을 알 수 있다.

그러나 앞서와 같이 미세구조상으로 큰 문제점은 발견되

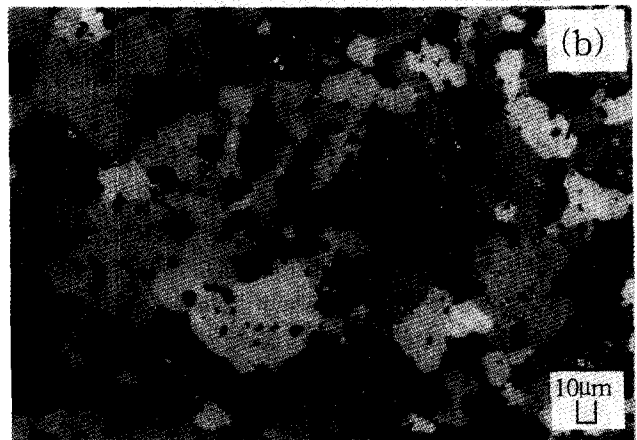
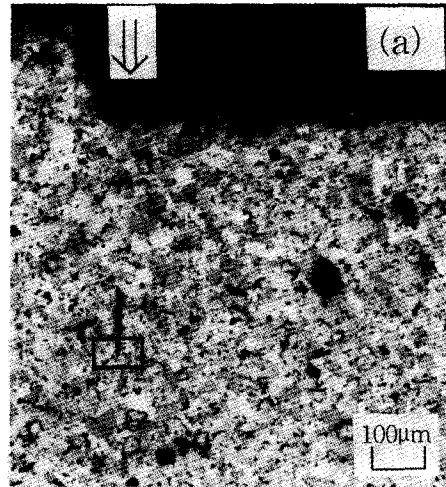


Fig. 11. Optical micrographs showing weld zone between two 3mm rods. The arrow in (a) indicates the original interface between the rods. The interface could be located by the surface step formed by slight misalignment of the rods during welding. (a) cross section of weld joint (b) higher magnification micrograph of the region marked as □ in (a)

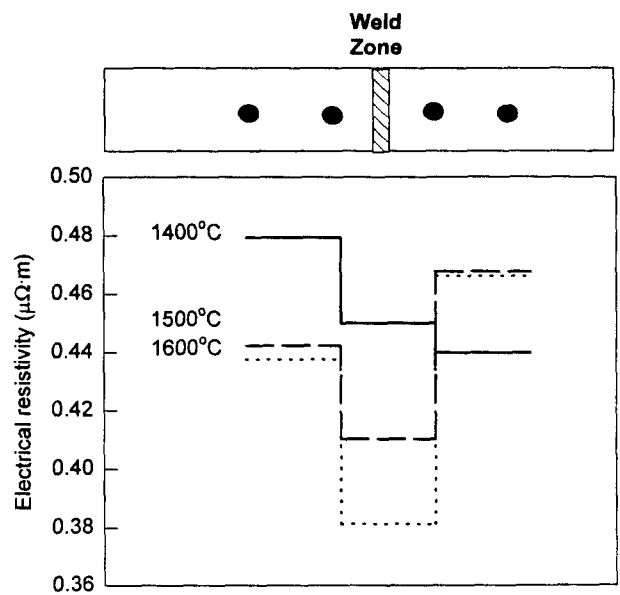


Fig. 12. Electrical resistivity across the weld zone. Welding was conducted for 10 minutes at 1400°C, 1500°C, and 1600°C.

지 않았다고 하더라도 용접면에서의 고열에 의해 저용점 재료들이 녹아 결정립계등에 비전도성의 얇은 피막을 형성

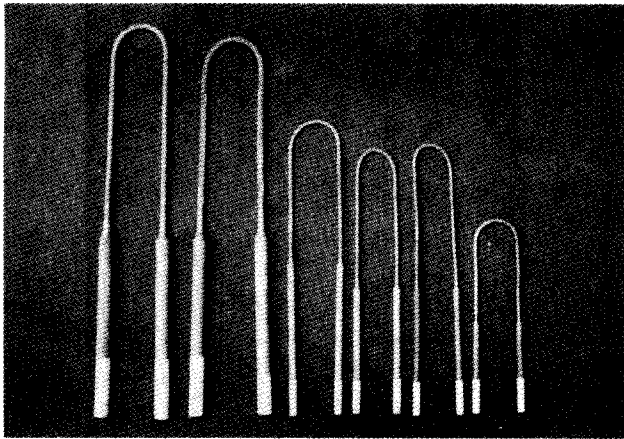


Fig. 13. 3mm-6mm and 6mm-12mm MoSi<sub>2</sub> heating elements after welding.

하거나 또는 용접시 용접면에 산화막이 형성하는 경우 계면에서 저항이 증가할 것으로 예상되었다. 따라서 전기적인 용접성을 판단하기 위해 용접면 및 용접면 좌우부분의 비저항을 측정하여 용접면에서 저항상승 등이 있는가를 확인하고자 하였다. Fig. 12는 1400°C, 1500°C, 1600°C에서 위와 같은 방법으로 용접한 직경 3mm 선재의 용접부 및 용접면좌우의 전기비저항을 측정된 결과를 도시한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 용접부 및 다른 부분들의 비저항은 용접온도가 증가함에 따라 감소하고 있으며 이는 용접온도가 증가함에 따라 소결에 의한 밀도의 증가가 일어나기 때문이 아닌가 생각된다. 특히 모든 온도에서 용접부주위의 비저항은 비용접부들보다 낮은 값을 보이고 있다. 따라서 용접시 용접면의 산화 또는 불완전 용접에 의한 단면감소 등의 다른 비저항의 증가는 일어나지 않았으며 용접부에서의 국부적인 가열 등의 문제점도 없을 것으로 예상된다.

발열부와 단자부를 용접하기 위해서는 Fig. 10에 보인 것과 같이 단자부의 한쪽끝을 절삭가공하여 발열부의 직경과 동일하게 만들어야 한다. 이렇게 한쪽끝이 발열부와 같게 가공한 단자부는 위와 같은 방법으로 발열부와 용접하였다. Fig. 13은 최종적으로 용접을 완료한 발열체 시제품들을 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 발열체 시제품은 상용제품의 경우와 동일하게 발열부-단자부가 각각 3mm-6mm와 6mm-12mm인 두 종류를 제작하였다.

#### 발열시험

Fig. 14는 본 연구에서 제조한 3mm(발열부)-6mm(단자부) 시제품을 발열시험하는 사진이며 용접부를 포함하여 발열부 전체가 균일하게 가열되고 있는 것을 볼 수 있다. 그러나 일부 시제품의 경우에는 Fig. 5에서 볼 수 있었던 바와 같은 불균일소결 등의 문제 때문에 발열부 일부분의 저항이 커서 다른 부분보다 밝게 가열되는 등의 문제점도 있었다.

이들 시제품의 발열시험 및 내구성 시험은 상용발열체와 함께 직렬로 연결하여 시험로를 제작한 후 일정한 열사이클을 주고 그 결과를 기존 제품과 비교하는 것이 가장 이상적일 것이다. 본 실험에서는 이에 앞서 소결한 압출봉재의 기

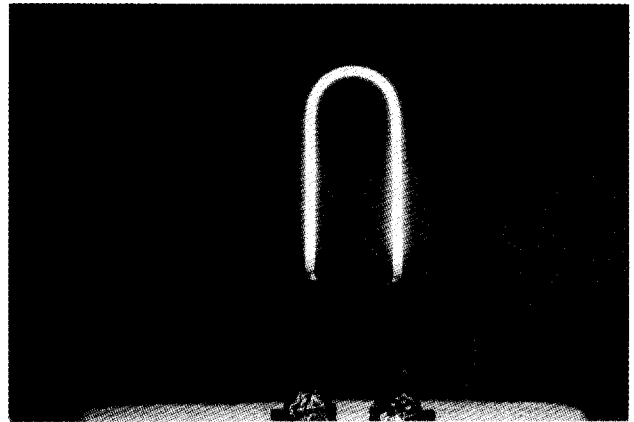


Fig. 14. Heating of a 3mm-6mm MoSi<sub>2</sub> heating element.

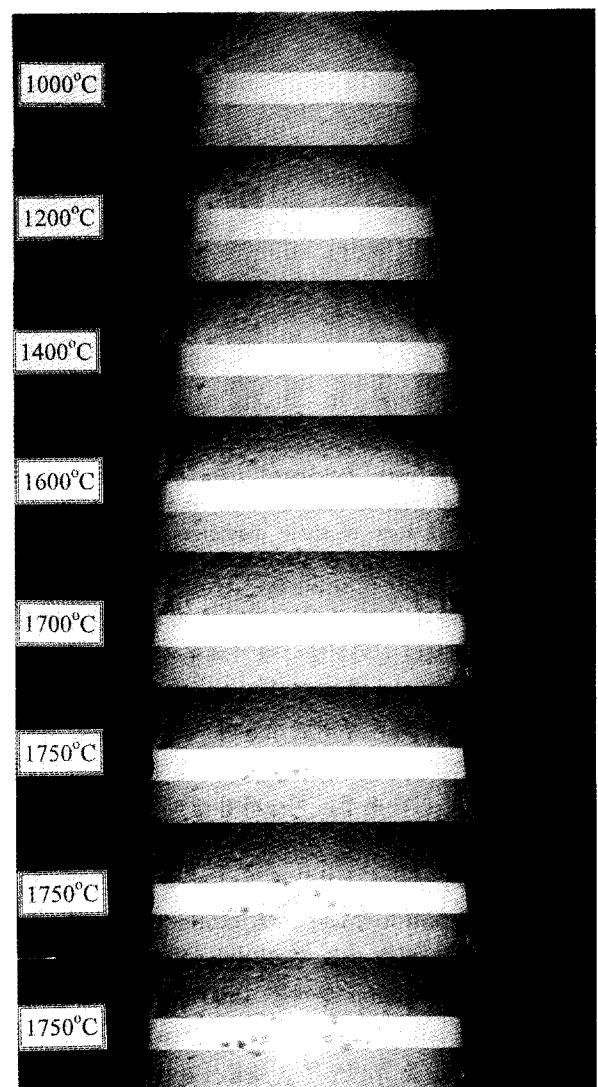


Fig. 15. Sequential heating of a 6 mm MoSi<sub>2</sub> rod.

초적인 발열시험을 통해 제조한 MoSi<sub>2</sub> 선재의 최고 사용온도를 가늠해 보고자 하였다. Fig. 15는 6mm 직경의 봉시편의 발열시험과정을 보여주고 있다. 이때 온도는 촛점거리 10cm의 광온도계를 사용하여 측정하였으며 recorder로 전류와 전압을 기록하였다. 1000°C~1750°C의 온도구간에서 100°C 간격으로 온도를 올린 후 10분동안 유지하면서



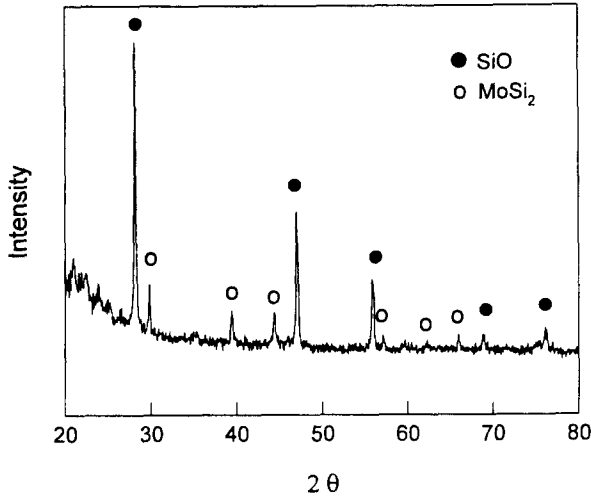


Fig. 16. X-ray diffraction pattern of surface bulges formed on MoSi<sub>2</sub> at 1750°C.

발열체의 이상유무를 관찰한 후 다시 승온하였다. 이런 방법으로 승온했을 때 1700°C까지는 그림에서 볼 수 있는 것처럼 발열부에 이상을 발견할 수 없었다. 그러나 발열체의 온도가 1750°C 부근에 도달했을 때 사진에서 볼 수 있는 것과 같이 발열부의 표면에 까만 점들이 형성되다가 순간적으로 크게 부풀어 오르는 것이 관찰되었다. 실험을 종료한 후 이 용기들을 채취하여 X-선 회절분석한 결과 이들은 주로 SiO인 것으로 밝혀졌다. Fig. 16은 이들의 X-선 회절 곡선이며 SiO 피크들이 주상을 이루고 있으며 MoSi<sub>2</sub> 피크들도 일부 관찰되고 있다. 따라서 MoSi<sub>2</sub> 발열체의 파괴는 1700°C까지 MoSi<sub>2</sub>를 보호하던 SiO<sub>2</sub> 산화피막이 1750°C에서 파괴되면서 일어나는 것으로 보인다. 이러한 사실은 SiO<sub>2</sub> 산화피막이 MoSi<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 계면에서의 Si(in MoSi<sub>2</sub>) + SiO<sub>2</sub> = 2SiO(g) 반응에 의해 생성된 SiO 가스에 의해 파괴된다고 하는 주장<sup>11)</sup>과도 일치하고 있다.

#### 4. 결 론

1) 상용 MoSi<sub>2</sub> 분말을 소결, U자형 성형, 용접부의 기계가공, 단자부의 알루미늄이징 및 용접 등의 공정을 통해 발열부와 단자부의 직경이 각각 3mm와 6mm 그리고 6mm와 12mm인 MoSi<sub>2</sub> 발열체 시제품을 제조하였다.

2) U자형 성형가공은 약 1200°C~1400°C의 온도구간에서 통전가열하면서 수행하였으며 선재소결의 균일성, 노내의 분위기 및 소결온도, 성형온도와 유지시간 등이 성형성에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

3) MoSi<sub>2</sub> 발열체가 1100°C 이상의 고온에서 가소성을 나타내는 현상을 이용하여 버트 웰딩(butt welding)법으

로 발열체와 단자부를 용접하였다. 용접시 다른 부위의 소성변형을 피하기 위해 용접은 가능하면 짧은 시간에 이루어지도록 하는 것이 바람직하며 1400°C~1600°C, 5MPa 정도의 조건에서 양호한 용접상태가 얻어졌다. 단자부는 알루미늄을 용사하여 제조하였다.

4) 본 실험에서 제조한 MoSi<sub>2</sub> 발열체는 발열시험결과 약 1700°C의 온도까지 견딜수 있는 것으로 나타났으며 1750°C 이상의 온도에서 일어난 발열체의 급속한 파괴는 SiO<sub>2</sub> 산화보호 피막이 MoSi<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 계면에서의 Si(in MoSi<sub>2</sub>) + SiO<sub>2</sub> = 2SiO(g) 반응에 의해 생성된 SiO 가스에 의해 부분적으로 파손되면서 급격하게 진행되는 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. N. G. Schrewelius, "Electric Resistance Heating Elements and Their Manufacture", U. S. Patent **3,027,331**, Mar. 1962.
2. W. A. Maxwell, "Method for Improving the High-Temperature Strength and Other Properties of Molybdenum Disilicide and Other Intermetallic Compounds", U. S. Patent **2,898,660**, Aug. 1959.
3. G. M. Carlton and L. S. Busch, "Metal-Ceramic Materials and Method of Making the Same", U. S. Patent **2,747,260**, May 1956.
4. V. G. Kayuk, M. A. Kuzenkova, S. K. Dolukhanyan and A. R. Sarkisyan, "Sintering of Molybdenum Disilicide Produced by Self-propagating High Temperature Synthesis", *Poroshkovaya Metallurgiya*, **188(8)**, p.20, 1978.
5. 本間一元, 鈴木英雄, 保科健, 'MoSi<sub>2</sub> 發熱體の 製造方法', 日本特許 公報 (A) 昭44-18742, Aug. 1969.
6. 심건주, 장대규, 서창열, 김원백, 조통래, "자전고온합성법에 의한 이규화몰리브덴의 제조에 관한 연구", 대한금속학회지, 제32권 제7호, p.815, 1994.
7. 심건주, 장대규, 서창열, "고온발열체 이규화몰리브덴의 제조와 성형에 관한 연구", 한국동력자원연구소 보고서, 1990.
8. 심건주, 김원백, 장대규, 서창열, '고온발열체 이규화몰리브덴의 제조와 성형에 관한 연구', 한국동력자원연구소 보고서, 1991.
9. "Standard Test Methods for Resistivity of Semiconductor Materials", Designation: F43-83, ASTM.
10. Dong-bok Lee and G. Simkovich, *J. Less-common Metals*, **163**, 51 (1990).
11. J. Richards and A. Crocker, *J. Appl. Phys.*, **30**, 611 (1959).