

## 이규화몰리브덴 고온발열체의 전기적 특성 및 제조에 관한 연구

### The Electric Properties And Fabrication of High Temperature Heating Elements of MoSi<sub>2</sub>

이후인, 심건주, 한상옥\*,  
(Hoojin Lee, Gunchoo Shim, Sangok Han)

#### Abstract

Molybdenum disilicide is widely used for manufacturing high-temperature heating elements owing to its low electrical resistivity, good thermal conductivity, and ability to withstand oxidation at high temperatures. MoSi<sub>2</sub> heating elements with 4-5wt% of montmorillonite type bentonite as plasticizer and a small amount of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ThO<sub>2</sub>, and B as additives was manufactured. Extruded rods of 3.7mm $\phi$  and 6.7mm $\phi$  diameter and 400mm long were fabricated using a vacuum extruder, which were then sintered for 4-5 hrs. at the max. temperature of 1400 $^{\circ}$ C. After 10 minute's oxidation treatment, the diameter of the rod is reduced. The heating elements thus prepared was stable at 1700 $^{\circ}$ 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. In this study we have tried to gain the practical knowledge of manufacturing MoSi<sub>2</sub> heating elements so that it may be utilized later in a research of pilot scale and eventually be transferred to industry.

**Key Words** : Molybdenum disilicide, heating elements, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ThO<sub>2</sub>, B

#### 1. 서론

고온용 전기가열로에 사용되는 발열소자는 탄화규소(주상품명: 실리코니트) 계열과 이규화몰리브덴(주상품명: 칸탈슈퍼) 계열로 대별된다. 전자는 주로 1400-1500 $^{\circ}$ C대의 온도에서 사용되고, 후자는 1700-1800 $^{\circ}$ C대에서도 사용이 가능하나 매우 고가이다. 이규화몰리브덴 발열소자를 이용한 전기가열로를 제작할 경우 1500 $^{\circ}$ C 이상에서도 사용이 가능하고 보수 및 관리비용이 저렴하며, 대기 중에서 고온용으로 사용할수 있으며, 뛰어난 내산화성을 나타내고 있어 표면이 상해도 자연 치유되는 기능이 있다. 또한, 승

은 시간이 타발열체에 비하여 훨씬 짧으므로 장입물 교체시 에너지 절약효과가 높으며, 시간에 따른 전기적특성의 변화가 없어서 파손시 손상된 발열체만 교체하면 된다. 이러한 장점으로 인하여 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 제반 변수가 발열체의 전기적 특성 및 물성에 미치는 영향을 연구하고자 하였다. 발열체를 제조하기 위한 소결 조건은 1350 $^{\circ}$ C에서 3시간 정도가 양호하였다. 전기 비저항은 소결온도 및 소결 시간이 증가함에 따라 감소하였으며 시편의 결보기 밀도와 관계가 있는 것으로 나타났다. 소결 밀도가 증가할 수록 전기비저항은 거의 직선적으로 감소하였으며 이는 소결이 진행함에 따라 시편의 유

한국지질자원연구원

(대전광역시 유성구 가정동 30)

FAX:042-861-9727

E-mail : hilee@kigam.re.kr

\* 충남대학교 전기공학과

효 단면적이 증가하기 때문이라 생각된다. 본 연구에서는 1700°C 이상의 전기로용 고온 발열체를 제조하기 위한 연구로서 실험실 규모의 발열체를 제조하고자 하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 실험재료

본 실험에서 사용한 재료는 MoSi<sub>2</sub>(94wt%), 벤토나이트(4wt%), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(1wt%), ThO<sub>2</sub>(0.5wt%), B(0.5wt%)의 분말을 사용했다. 분말의 입자크기는 45 $\mu$ m(325mesh) 이하의 크기를 사용하였으며 화학적인 조성은 아래 표-1과 같다.

표-1. MoSi<sub>2</sub> 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	

가소제로 사용한 벤토나이트의 주성분은 점토 성분의 montmorillonite로서 850-2,360 $\mu$ m(8-20mesh)의 조대한 입자상으로 되어 있었으므로 실험시에는 습식으로 분급하여 45 $\mu$ m이하의 것만을 사용하였다.

벤토나이트의 화학적 조성은 주로 SiO<sub>2</sub>(63.02%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(21.08%), FeO(3.25%), MgO(2.67%) 그리고 Na<sub>2</sub>O(2.57%) 등이다. 그밖에 첨가물로서는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ThO<sub>2</sub>, B등을 첨가하였다.

### 2.2 재료의 혼합, 압출 및 건조

실험에 사용된 재료는 MoSi<sub>2</sub>, 벤토나이트, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ThO<sub>2</sub> 그리고 B 분말을 사용하였다. 재료의 혼합은 Attritor를 사용하였다. 특히 가소제인 벤토나이트는 수분을 흡수하면 팽창하며 압출 성형시 가소성을 부여함은 물론 공정 중에 이규화물리브렌 입자들을 둘러싸 피막을 형성함으로써 MoSi<sub>2</sub>의 산화를 방지한다. 벤토나이트(물85%, 벤토나이트 15%)에 첨가물을 혼합한 후 슬러리상의 상태로 혼합한다. 슬러리상의 시료는 Attritor로 옮겨서 수분 함량이 0.5-1.5%

정도로 될 때까지 건조한다. 약 24시간이 지나면 고무상으로 변하여 압출 작업을 수행할 수 있을 정도로 된다. 이 시료는 진공 압출기로 옮겨 발열부위의 경우 3.7mm $\phi$ , 비 발열부위의 경우 6.7mm $\phi$ 의 구경을 가진 금형을 통하여 압출하였다. 압출된 MoSi<sub>2</sub> 봉은 매우 약해서 조심스럽게 다루어야하며 균일한 압출봉을 얻기 위하여 압출구에 콘베이어를 설치하였다. 압출된 시료는 적당한 크기로 절단하여 건조로로 옮겨서 30-40°C의 온도로 건조하였다. 시료 봉들은 건조 후 다음 단계인 소결 작업을 행하였다.

그림-1은 소결 시편의 압출 압력에 따른 전기비저항을 나타낸 것으로, 압출 압력은 소결특성에 미치는 영향보다는 작업의 용이성 측면에서 감안할 필요가 있다. 즉 압출압력이 너무 낮으면 압출재가 물렁거려 다루기가 어렵고, 또 너무 높으면 압출재의 표면상태가 거칠어질 뿐만 아니라 끊어지기 쉬운 문제점들이 있으므로 15-20kg/cm<sup>2</sup> 정도의 압출 압력이 적당하였다.

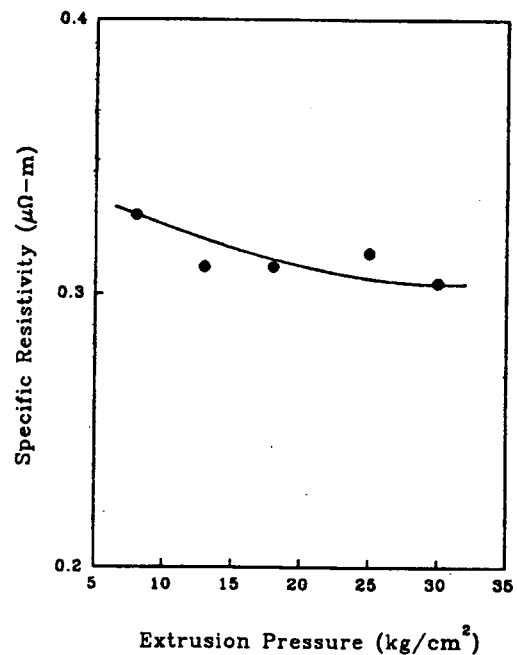


그림-1. 압출시 성형압력이 전기비저항에 미치는 영향

그림-2는 진공 압출기를 이용하여 직경 3.7mm 발열부위와 6.7mm 비 발열부위 선재의 외관을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 압출된 시료봉은 자체 강도가 전혀 없으므로 건조과정 및 취급 중 시료가 휘

지 않도록 알루미늄 시료 보관대를 제작하여 보관 및 건조하였다. 압출된 시료의 크기는 발열부위가 직경3.7mm, 길이 420mm의 크기를 갖는다. 비 발열부위의 경우 직경 6.7mm, 길이 220mm의 길이로 절단하였다. 시료의 크기는 소결 후 수축율(약 15%)을 감안하여 절단하였다.

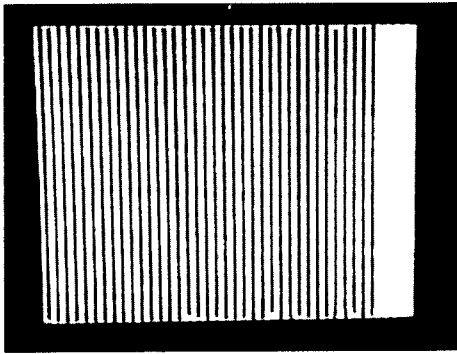


그림-2. 직경 3.7mm 발열부위 선재의 외관

### 2.3 소결

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. 소결 특성에 영향을 미치는 인자로서는 소결시간과 소결온도가 있으며 소결온도는 가장 큰 영향력이 있다고 할 수 있다. 따라서 소결온도의 영향을 알아보기 위하여 1300°C에서 1450°C까지 온도를 변화시키면서 각 온도에서 3시간씩 보지한 후 물성을 측정해 보았다.

그림-3은 소결시편의 전기비저항이 소결온도의 변화에 따라 어떻게 변화하는지를 보여준다. 그림에서 소결온도가 1300°C에서 1400°C에 이르기까지는 점차 감소하나 1400°C 이상이 되면 거의 변하지 않는 것을 볼 수 있다.

그림-4는 소결시간에 따른 전기비저항의 변화를 나타냈다. 소결시간이 5시간정도까지는 전기비저항이 감소하지만 그 이상 보지한 재료의 경우에는 큰 차이가 없다는 것을 보여주고 있다.

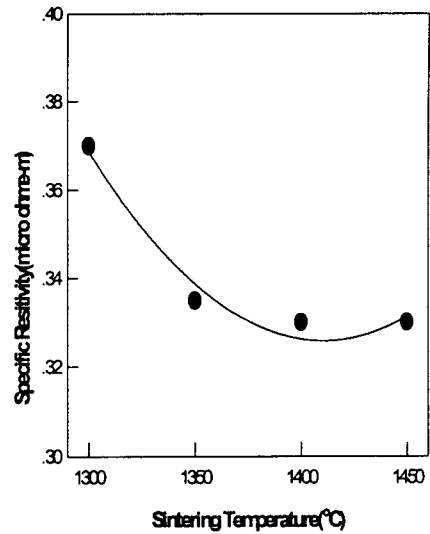


그림-3. 소결온도가 전기비저항에 미치는 영향(3시간)

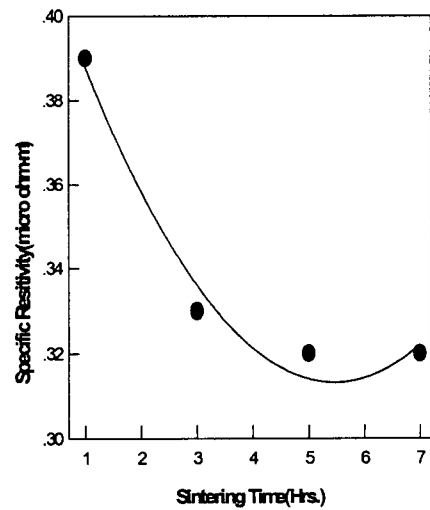


그림-4. 소결시간이 전기비저항에 미치는 영향 ( 1400°C )

또한, U자형 가공 시 시료의 크랙 발생으로 인하여 최적의 소결조건을 확립하는데 여러 조건을 변화하여 실험하였다.

## 2.4. 1차 소결 발열체의 산화

그림-6은 1차 소결이 끝난 시료의 2차 소결 과정으로써, 2차 소결은 1500℃에서 5분간 공기중에서 행하였다. 소결체의 양끝의 고정척은 황동으로 특수하게 제작하였으며 고온에서 견딜 수 있도록 냉각장치를 부착하였다. 2차 소결의 목적은 1차 소결된 발열체의 밀도 향상과 표면에 산화층(SiO<sub>2</sub>)의 형성에 있다. 1차 소결된 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

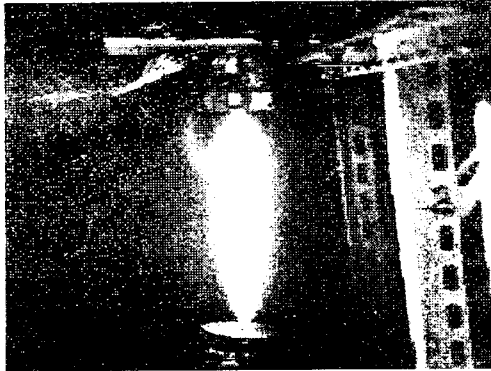


그림-6. 1차 소결된 발열체의 산화

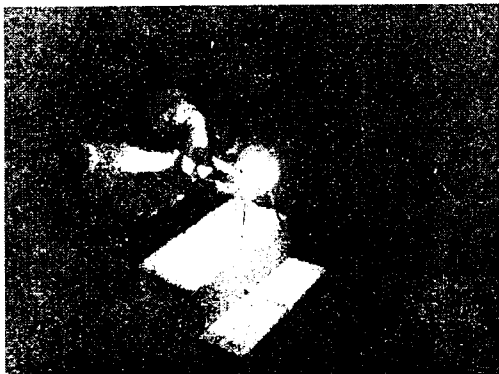


그림-7. 산화 처리된 발열체의 U자형 가공

## 2.5 발열체의 U자형 가공

그림-7은 2차 소결이 끝난 시료의 U자형 가공장면을 나타낸 것이다. U자형 가공은 발열체의 중앙에서 3.5cm 양끝에 전극 홀더를 이용하여 전류를 통하여

통전 가열하였다. 이규화몰리브덴 발열체는 상온에서는 취성이 있으나, 고온에서는 가공성이 뛰어난 특성을 이용하여 약 1450℃에서 가공하였다.

## 3. 결 론

1. 1차 소결 온도 및 시간은 건식으로 분급한 벤토나이트를 사용하여 1350℃에서 3시간 유지하는 것이 가장 좋은 물성을 가졌다.
2. 2차 소결온도 및 시간은 1500℃에서 5분간 공기중에서 통전에 의하여 소결하였다. 그 결과 표면에 실리카가 형성되어 물성의 향상 및 고온에서 열적으로 안정한 발열체를 제조할 수 있었다.
3. 소결 과정 중 소결체가 휘거나 2차 소결 및 산화에 적합한 산화장치는 양쪽 끝에 냉각수가 부착된 황동척을 제작하였으며, 발열체를 곧바로 펴기 위하여 2kg의 추를 발열체의 하단부에 부착하였다.
4. 용접에 필요한 발열체의 가공은 자체 제작한 원통형 연마가공기를 이용하여 가공하였으며, 알루미늄 용사는 약 200 $\mu$ m 두께로 용사하였다. 그 결과 용사면이 고르고 접착 강도가 좋은 상태이었다.
5. 상기의 결과를 이용하여 발열시험 결과 1650℃에서, 48시간동안 열적으로 안정한 시제품 발열체를 제조할 수 있었다.

## [참 고 문 헌]

1. 고온발열체 2규화몰리브덴의 제조와 성형에 관한 연구(III), 심건주, 장대규, 서창열, 과기부 연구보고서, 1999. 9.
2. W.A Maxwell, report RM E9G01(1949), RM E52A04(1952), and E52D09, National Advisory Committee for Aeronautics, 1953
3. 연쇄고온 합성기술개발(II), 한유동, 송인혁, 조병두, 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