

SHS 공정으로 제조된 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체의 가속수명시험과 고장분석

Failure Analysis and Accelerated Life Test of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ Heaters Fabricated by SHS process

이 동 원*, 이 상 현*, 김 용 남*, 이 희 수***, 이 성 철****, 구 상 모**, 오 중 민**★

Dong-Won Lee*, Sang-Hun Lee*, Yong-Nam Kim*, Heesoo Lee****, Sung-Chul Lee****,
Sang-Mo Koo**, Jong-Min Oh**★

Abstract

$\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heaters were fabricated by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process and post sintering process. To validate the reliability of the $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heaters, the accelerated life test (ALT) was conducted, and then lifetime to $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heaters was estimated by using Minitab programs. Also, the failure analysis of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heaters after ALT was performed through electrical and structural properties. As the results, it was confirmed that the dominant failure mode of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heaters is the crack formation in heaters and the delamination of protective SiO_2 layers.

요 약

고온자전합성과 후열처리 공정으로 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체를 제조하였다. $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체의 신뢰성을 검증하기 위해 가속수명시험을 수행하였으며, 수명시간을 Minitab 프로그램으로 추정하였다. 또한, 가속수명시험 후의 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체의 고장분석을 전기적과 구조적 특성으로부터 수행하였다. 그 결과, $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체의 지배적인 고장 유형은 발열체 내부의 크랙 형성과 SiO_2 보호층의 박리임을 확인하였다.

Key words : $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$, Heater, SHS, Accelerated life test, Failure analysis.

* Material Technology Center, Korea Testing Laboratory

** Dept. of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University

*** School of Materials Science and Engineering, Pusan National University

**** Production Development Headquarter, Winner Technology

★ Corresponding author

e-mail: jmOH@kw.ac.kr, tel: 02-940-5219

※ Acknowledgment

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by Korean government (MSIP; Ministry of Science, ICT and Future Planning) (No. 2017R1C1B5017013, 2017R(2015R1D1A1A01056596 and 2015K1A3A1A59074209).

Manuscript received Sep. 18, 2017; revised Sep. 25, 2017, accepted Sep. 25, 2017

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

I. 서론

MoSi₂ 고온용 발열체는 전기적 특성을 이용하여 발열하는 제품으로 사용온도가 높아 산업용 전기로, 유리 및 금속 용해로, 폐기물 열처리 및 고온 측정 장비 등에 널리 사용된다. 최근에는 MoSi₂ 발열체를 ZrO₂계 인공치아용 재료 소결장비의 열원으로 사용하기 위해 MoSi₂의 Mo 중 일부를 W으로 치환하여 Mo_xW_{1-x}Si₂ 발열체를 제조하는 연구가 진행되고 있다 [1]. 기존의 합성 공정들 중에 고온 자전 합성법 (Self-propagating High-temperature synthesis, SHS)은 반응열을 이용하여 에너지 소모가 매우 적은 장점으로 주로 사용되고 있다 [2][3]. SHS 공정에 의하여 제조되는 발열체는 일반적으로 안정한 SiO₂ 피막에 의한 산화 저항성 및 우수한 전기적 특성을 보이거나, 대기 중의 산소를 통해 여러 가지 산화물들이 합성 발열체 내에 형성하게 된다 [4]. 또한, Mo_xW_{1-x}Si₂의 이차상인 Mo(W)₅Si₃가 생성될 수 있으며, 이전 연구에서 밀도가 낮은 Mo₅Si₃가 조직 내부에서 팽창하면서 crack을 발생시키고, crack을 통하여 산소의 이동이 쉽게 일어나면서 열화 현상을 촉진시킨다고 보고되고 있다 [5]. 이러한 현상은 공정변수로 인한 microcrack, 기공 등의 미세조직의 결함에 의한 것으로 알려져 있으나, Mo_xW_{1-x}Si₂ 발열체의 수명 및 신뢰성에 대한 연구는 아직까지 초기 단계에 머물러 있다.

따라서 본 연구에서는 SHS 공정을 통해 제조된 Mo_xW_{1-x}Si₂ 발열체를 대상으로 스트레스 인자를 온도로 하여 가속수명시험을 수행하였으며, 발열체의 고장분석 원인을 추정하고자 하였다.

II. 본론

1. 실험 방법

Mo, W 및 Si 원료를 정량비 (x=0.7)로 혼합한 다음 Al₂O₃ ball mill로 24시간 동안 혼합 분쇄하고, 유압프레스를 이용하여 150 kg/cm²의 압력으로 성형체를 만들었다. 성형된 시편을 수소 분위기의 도가니에 위치시키고 SHS법으로 Mo_xW_{1-x}Si₂를 합성하였다. 합성한 분말에 유기첨가제와 무기첨가제 및 용매를 첨가하여 봉형태의 성형물을 제작하고 1550-1600℃ 사이의 온도에서 소결 후 1600℃온도

에서 10시간 동안 후속 열처리를 진행하였다. 후속 열처리 후 최종적으로 외경이 4 mm이고 발열부의 길이가 100 mm인 U-type의 발열체를 제작하였다.

다음으로 발열체를 대상으로 가속수명을 진행하였다. 발열체의 최고 사용온도는 약 1600℃인 반면 표면온도의 한계 값은 약 1800℃이므로 스트레스 수준을 1760℃, 1770℃, 1780℃ 및 1790℃로 하였으며 발열체가 파단 되는 시간을 측정하였다. 가속수명시험은 내부 크기가 165 (W) × 125 (D) × 125 mm(H)이며, 전기로에 U-type의 발열체 4개를 장착하였다. 가속수명시험을 통해 얻은 수명데이터를 Minitab 프로그램을 사용하여 해석하였다. 가속수명시험 후 열화된 발열체와 정상 발열체를 각각 채취하여 고장분석을 수행하였다. 고장분석은 발열체의 전기적 특성 및 미세구조 관찰을 통해서 실시되었다. 전기적 특성은 승온 시의 전압 및 전류를 측정하여 전기저항 및 표면부하밀도를 계산하였다. 또한, 미세구조는 FE-SEM (MIRA3 XMU, TESCAN)을 사용하여 분석하였다.

2. 결과 및 고찰

Mo_xW_{1-x}Si₂ 발열체의 내구성 및 신뢰성을 평가하기 위해 1760℃, 1770℃, 1780℃ 및 1790℃의 가혹한 온도 스트레스 영역에서 가속수명시험을 진행하였고 발열체가 파단 되어 고장이 발생한 시간을 측정하였다. 1760℃의 온도에서는 57분에 발열체가 파단 되어 고장이 발생하였고 온도가 1770℃ 및 1780℃로 증가했을 때 고장 발생 시간은 각각 18분 및 5분으로 감소하였다. 1790℃의 온도에서는 발열체의 파단시간은 2분으로 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 온도가 1760℃에서 1790℃까지 증가할수록 전기저항과 표면부하밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 1% 수준으로 미소 증가된 전기 저항과 달리 1760℃ 온도에서 발열체의 부하밀도는 31.50 W/cm²이고 1790℃에서는 34.80 W/cm²으로 10% 수준으로 증가하였다. 따라서 발열체의 부하밀도가 증가할수록 발열체의 고장 시간이 감소하는 것으로 보아 부하밀도의 증가가 발열체의 수명과 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다.

다음으로 가속수명시험을 통해 얻은 수명데이터를 Minitab 프로그램을 사용하여 해석하였고, 그 결과 Anderson-Darling 지수가 제일 적은 와이블

분포가 가장 적합한 수명분포로써 확인되었다. 가속모형은 온도를 스트레스 인자로 한 가속시험에서 주로 사용되는 아레니우스 (Arrhenius) 모형을 적용하였다. 모형 수식은 다음과 같다.

$$\tau = A \cdot \exp\left[\frac{E}{k \cdot T}\right] \quad (1)$$

τ 는 명목수명으로서 와이블분포의 경우 특성수명(척도모수, η)으로 볼 수 있다. E 는 활성화에너지(eV)이며, k 는 볼츠만 상수 (eV/atom-K), 그리고 T 는 절대온도(K)이다. 그림 1은 수명데이터를 이용하여 신뢰수준 95%로 와이블 분포의 모수인 형상모수 및 척도모수를 추정한 그래프이다. 1770°C, 1780°C 및 1790°C에서의 형상모수는 각각 3.58, 1.07 및 1.42으로서 각각의 값들이 크게 차이가 나지 않는 것으로 보아 동일한 고장기구가 적용이 되고 가속성이 성립한다고 추정할 수 있다. 그러나 1760°C에서는 형상모수가 17.30로 매우 상이한 값을 보이는 것으로 보아 다른 고장기구가 적용된 것으로 추정된다. 가속스트레스 수준에서의 수명 데이터로부터 정상사용조건에서의 수명을 예측하기 위해 아레니우스 모델을 사용하여 plot하였고, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 아레니우스 모델을 사용하여 1750°C, 1700°C 및 1650°C에서의 평균수명을 예측해 본 결과 발열체의 대략적인 수명은 각각 2.8 시간, 33일, 35년으로 계산되었다. 즉, 사용 온도가 1700°C 부근이라면 발열체의 급격한 수명 단축이 예상된다.

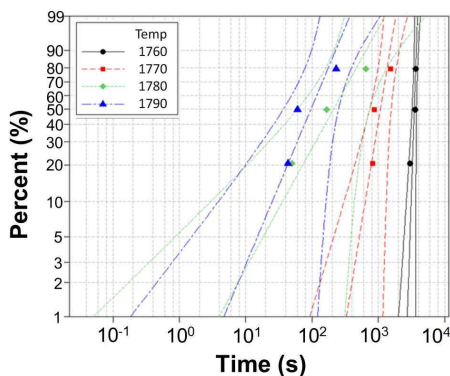


Fig. 1. Weibull graphs calculated from four accelerated temperatures (1760°C, 1770°C, 1780°C, 1790°C).

그림 1. 4개의 가속 온도들 (1760°C, 1770°C, 1780°C, 1790°C)로부터 계산된 와이블 그래프

가속수명시험 후 발열체의 전기적 성능이 저하된 원인을 규명하기 위해 발열체 과단 부위를 대상으로 고장분석을 진행하였다. 그림 3은 가속수명시험 후 발열체의 과단 부위를 SEM의 back scattering electron (BSE) 모드로 관찰한 결과이다. 발열체 표면의 밝은 부분은 유리질의 산화피막이 박리되어 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 결정상이 노출되어 있음을 확인할 수 있다. 1760°C의 온도에서는 발열체 표면에 버블이 형성되어 유리질의 산화피막이 일부 박리된 것을 보여준다. 온도가 1760°C 이상으로 증가하면 발열체는 표면에 크고 작은 버블이 많이 형성되어 형태를 알아볼 수 없을 정도로 열화가 심해지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 온도가 증가할수록 발열체 표면에 crack과 크고 작은 hole들이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

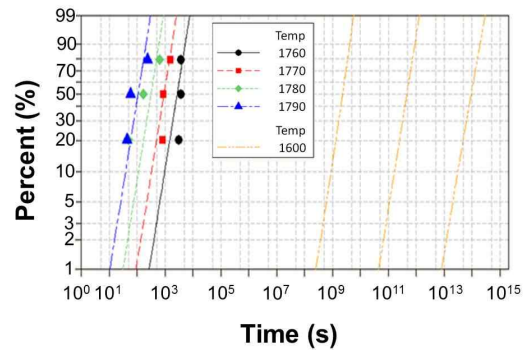


Fig. 2. Weibull-Arrhenius graphs calculated from four accelerated temperatures (1760°C, 1770°C, 1780°C, 1790°C).

그림 2. 4개의 가속 온도들 (1760°C, 1770°C, 1780°C, 1790°C)로부터 계산된 와이블-아레니우스 그래프

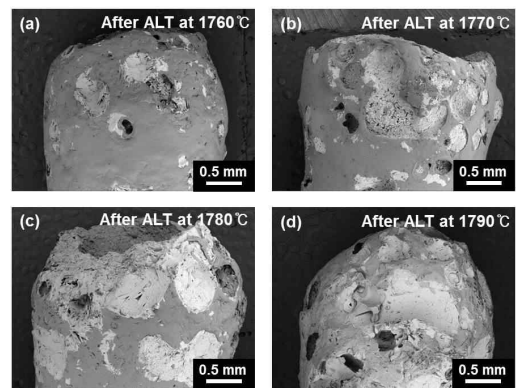


Fig. 3. SEM (BSE) images of surface section of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heaters after ALT at (a) 1760°C, (b) 1770°C, (c) 1780°C, and (d) 1790°C.

그림 3. (a) 1760°C, (b) 1770°C, (c) 1780°C, and (d) 1790°C의 ALT 후의 발열체 표면의 SEM (BSE) 이미지

발열체 표면에 버블이 형성되는 원인을 규명하기 위해 가속수명시험 후 발열체 단면의 미세구조를 BSE 모드로 관찰하였고 그림 4에 나타내었다. 1760°C의 온도에서는 약 10 μm 의 SiO_2 유리질층을 확인할 수 있다. 또한 발열체 내부에 Mo(W)O_3 또는 SiO_2 상으로 추정되는 어두운 부분의 작은 원들을 관찰할 수 있다. 1770°C 이상에서 가속수명시험을 한 발열체는 SiO_2 유리질층이 부분적으로 떨어져 나가는 것을 확인할 수 있으며, 발열체 내부에 crack 발생과 함께 Mo(W)O_3 또는 SiO_2 상으로 추정되는 어두운 부분의 원들이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 이차상인 $\text{Mo(W)}_5\text{Si}_3$ 로 추정되는 흰색 영역도 부분적으로 관찰할 수 있었다. 결과적으로 발열체 내부의 산화물 및 이차상의 증가로 인해 crack 발생하여 발열체의 수명을 가속화시킨 것으로 판단된다.

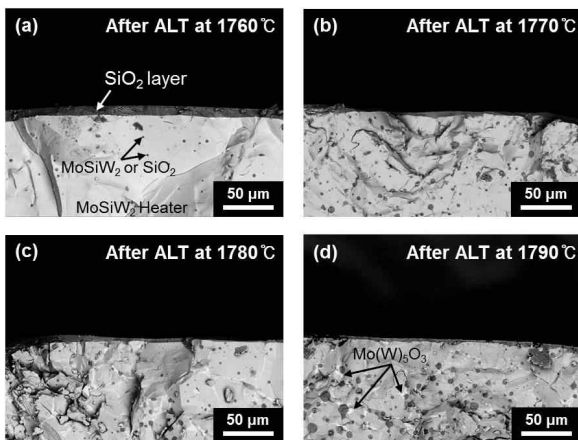


Fig. 4. SEM (BSE) images of cross section of $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ heaters after ALT at (a) 1760°C, (b) 1770°C, (c) 1780°C, and (d) 1790°C.

그림 4. (a) 1760°C, (b) 1770°C, (c) 1780°C, and (d) 1790°C의 ALT 후의 발열체 단면의 SEM (BSE) 이미지

III 결론

본 연구에서는 SHS 공정으로 $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 초고온용 발열체를 제조하였고 온도를 스트레치 인자로 하여 가속수명시험을 진행하였다. 가속수명시험 중 발열체가 파단 되는 시간을 측정하고 결과 온도가 증가할수록 고장 발생 시간이 단축되고, 표면부하밀도가 증가함을 확인할 수 있었다. 가

속수명시험을 통해 얻은 수명데이터를 분석한 결과, $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$ 발열체의 수명분포는 와이블 분포가 가장 적합하다는 것을 알 수 있었고, 와이블 형상모수 및 아레니우스 식을 적용하여 예측수명을 추정할 수 있었다. 추가적으로 가속열화시험 후 발열체가 파단된 부위를 대상으로 미세구조 관찰을 통해 고장분석을 진행한 결과, 발열체의 표면은 수명시험 조건이 가혹할수록 SiO_2 막의 손상 정도가 증가하며, 기공과 크랙이 많이 발생하였다. 또한, 온도 조건이 가혹할수록 발열체 내부의 산화물 및 이차상이 증가함과 동시에 crack 발생이 증가하여 수명이 단축된 것으로 판단된다.

References

- [1] J. Xu, H. Wu, B. Li, "Synthesis of MoSi_2 / WSi_2 Nanocrystalline Powder by Mechanical-assistant Combustion Synthesis Method", *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.*, vol.28, no.2, pp. 217-220 Mar. 2010.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.10.001>
- [2] S. C. Deevi, "Self-propagating High-temperature Synthesis of Molybdenum Disilicide", *J. Mater. Sci.*, vol.26, no.12, pp. 3343-3353, Jun. 1991.
DOI : <https://doi.org/10.1007/BF01124683>
- [3] Z. A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-propagating Combustion Methods", *Ceram. Bull.*, vol.67, no.2, pp. 342-349, Feb. 1988.
- [4] D. A. Bertiss, R. R. Cerchiara, E. A. Gulbransen, F. S. Petit, and G. H. Meier, "Oxidation of MoSi_2 and Comparison with other Silicide Materials", *Mater. Sci. Eng.:A*, vol.155, no.1-2, pp. 165-181, Jun. 1992.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(92\)90324-T](https://doi.org/10.1016/0921-5093(92)90324-T)
- [5] Y. -L. Jeng and E. J. Lavernia, "Review: Processing of Molybdenum Disilicide", *J. Mat. Sci.*, vol.29, no.10, pp. 2557-2571, Jan. 1994.
DOI : <https://doi.org/10.1007/BF00356804>