[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 5, No. 8 (1995)

자전고온합성법으로 제조한 이규화몰리브덴 발열체의 소결특성에 미치는 소결조건 및 첨가물의 영향

沈建周 · 張大圭 · 徐昌烈 · 金源伯
한국자원연구소 자원활용 · 소재연구부

Effects of Sintering Conditions and Additives on the Properties of Sintered $MoSi_2$ Powders Prepared by Self-propagating High-Temperature Synthesies

Gunjoo Shim, Daekyu Jang, Changyoul Suh and Wonbaek Kim
Korea Institute of Ceology, Mining and Materials, Taejeon 305-343

Abstract $MoSi_2$ heating elements were fabricated using $MoSi_2$ powder prepared by SHS. Their apparent density, electrical resistivity, bending strength and vickers hardness were measured as a function of sintering temperature, time and the amount of ceramic additives. The additives were Al_2O_3, SiO_2 and bentonite which were added as a plastisizer. The electrical resistivity of $MoSi_2$ decreased with the increase in the apparent density as expected. It decreased when the additives were added and the increase was the largest for the case of SiO_2. The bending strength and hardness decreased when the grain size becomes larger which is opposite to the expectation from the Hall-Petch type relation. Instead, they showed inverse proportionality with the volume fraction of pores probably in an exponential manner. The strength and hardness also decreased with the additives.

서 론

몰리브덴, 텅스텐, 티타늄등의 금속규화물들은 고온강도 및 내산화성이 우수하여 전자재료등 여러 분야에서 유용하게 사용되고 있다. 이중 이규화몰리브덴($MoSi_2$)은 고온에서의 내산화성 및 내식성이 우수하여 많이 사용되고 있는 대표적인 고온발열체이며 사용온도가 더욱 높아진 상용제품들이 계속 개발되고 있다. 아울러 최근에는 이들을 고온용 구조용재료로 사용하기 위한 연구도 활발하게 진행되고 있어 그 응용범위가 확대되고 있다[1].

$MoSi_2$는 상온에서의 전기비저항이 0.22 $\mu\Omega$-m 정도로 매우 낮아서 스테인레스강과 비교할 수 있는 정도이므로 발열체로서의 충분한 저항을 갖기 위해서는 아주 가늘거나 얇은 상태로 가공하여야 한다. 그러나 $MoSi_2$는 점성이 부족하여 그 자체로서는 발열체 형태로 가공이 극히 어려우며 가소제의 사용이 필요하다. 점결제로서는 벤토나이트나 폴리비닐알코홀등이 많이 사용되나 이중 전자가 보편화되어 있다. 아울러 이들 발열체의 기계적강도를 증가시키며 고온에서의 결정성장을 억제하기 위한 목적으로 각종 금속이나 세라믹의 첨가물이 사용되는 것으로 알려져 있다. 그러나 이들 첨가물들에 관한 사항은 발열체 제품의 발열 및 내구성에 가장 결정적인 영향을 미치기 때문에 소위 know-how로써 취급되고 있으며 따라서 이점에 관해서는 단편적인 연구결과들만이 보고되고 있다.

금속 첨가물은 주로 $MoSi_2$의 가공성을 향상시키기 위하여 첨가되고 있으며 철, 니켈, 코발트, 몰리브덴, 구리 등이 주요 연구대상이 되었다. 금속첨가물들은 그 양이 많아지면 $MoSi_2$의 고온 내식성, 융점 및 강도를 저하시키는 등의 문제점을 야기시키는 것으로 알려져 있다[2].

한편 비금속상의 첨가물들의 경우는 연구결과들이 불일치하는 경우도 많으나 일반적으로는 비저항, 내열 충격성, 고온강도, 고온경도

등이 향상되었다는 보고들이 있다. 비금속 첨가물로는 여러 가지 산화물, 탄화물, 붕화물, 질화물, 규화물 등이 사용되고 있으며 주요 고온 특성의 향상을 목적으로 하고 있다. 대표적인 산화물인 알루미나와 실리카는 가장 많이 사용되는 첨가물로서 단독으로 첨가하기도 하지만 가소제(plasticizer)로 사용되는 점토(bentonite)의 성분으로서 들어오기도 한다. 그밖에 일본, 미국, 영국, 독일, 프랑스 등 각국의 특허에 SiC, Si_3N_4, CrB_2, ThO_2 등 여러 가지 첨가물에 관한 연구 결가가 나와있으나[3] 역시 첨가물의 주류는 알루미나와 실리카가 차지하고 있다[4]. 본 연구에서는 고온에서 내산화성을 저하시키는 것으로 알려진 금속첨가물 대신 비금속 첨가물들중 Al_2O_3, SiO_2 및 벤토나이트를 대상으로 선정하였다.

Kayuk등[5]은 자전고온합성법과 반응소결법에 의하여 합성한 $MoSi_2$ 분말들의 소결특성을 비교하였다. 이에 의하면 피분쇄 특성은 자전고온합성법에 의한 것이 반응소결법에 의한 것보다 우수하였다. 본 연구에서는 자전고온합성법을 사용하여 합성한 $MoSi_2$분말을 사용하여 발열체를 제조하는 실험을 수행하였으며 이때 각종 비금속 첨가물의 양 및 소결조건의 변화가 $MoSi_2$ 발열체의 소결특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

실 험 방 법

시료 및 첨가물

$MoSi_2$ 원료분말은 자전고온합성법(SHS: Self-Propagating High Temperature Synthesis)에 의하여 합성하였다. 합성된 $MoSi_2$는 Jaw crusher를 이용하여 조분쇄한 후 볼밀(ballmill)과 attritor를 사용하여 분쇄하였다. 이때 미디엄으로서는 메타놀을 사용하였다. 분쇄한 $MoSi_2$의 평균 입도는 2.89㎛이고 8㎛ 이하가 98.6%를 차지하였다. $MoSi_2$ 자전고온합성의 자세한 내용 및 실험결과는 이미 발표하였다[6].

본 실험에서 사용한 비금속상 첨가제는 α-Al_2O_3, SiO_2, α-Si_3N_4, ThO_2, bentonite이었다. 가소제로서 사용한 벤토나이트는 montmorillonite로서 구입시 8~20mesh의 조대한 입자상으로 되어 있었으므로 실험시에는 볼밀에서 파쇄한후 체를 사용하여 -325mesh 이하의 것만을 사용하였다. Table 1은 본 실험에서 사용한 벤토나이트의 화학적 조성을 나타내고 있다. α-Al_2O_3는 나트륨의 함량이 낮고 소결이 용이한 AES-11 Grade(일본 스미토모 금속)를 사용하였으며 이들의 평균 입자크기는 0.4 ㎛이었다. 한편 SiO_2, Si_3N_4 및 ThO_2는 미국 Cerac사의 제품을 사용하였으며 이들의 평균 입자크기는 각각 2.31㎛, 1.29㎛ 및 1.63㎛이었으며 모두 순도 99.9%이상의 시약급을 사용하였다.

Table 1. Chemical Composition of Bentonite

(unit: wt%)

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	Trace Elements
63.02	21.08	3.25	2.67	3.25	0.65	2.57	5.64	0.72

시료의 혼합, 성형 및 소결

가소제인 bentonite는 이화규몰리브덴의 성형시 가소성을 부여함은 물론 각각의 이규화몰리브덴 입자들에 피막을 형성함으로써 이규화몰리브덴의 산화를 방지해주는 역할을 한다. 이들 벤토나이트는 건조시킨 후에 -325mesh의 체를 통과시켜 큰 입자들을 제거하였고 여기에 다시 물을 가하여(벤토나이트 15vol%, 물 85vol%) 슬러리 상태로 만든후 교반기에서 충분히 혼합하였다. 이들은 다시 attritor로 옮겨져 특수하게 제작된 교반용 블레이드로 혼합한후 진공압출에 적당한 점도를 갖도록 건조하였다. 일부 문헌[7]에는 이때의 수분 함량을 0.5-1.5%정도로 유지하는 것이 좋다고 보고되어 있다.

이 시료는 진공 압출기로 옮겨 7mm의 구경을 가진 금형을 통하여 압출하였다. 압출된 시료는 여러 차례에 걸쳐 다시 압출기에 장입하여 재압출을 행하여 충분한 혼련 및 건조중 뭉친 시료의 파쇄효과를 가지도록 하였다. 압출구에는 속도의 조절이 가능한 콘베이어를 제작하여 설치하였다. 압출된 시료는 적당한 크기로 절단하여 건조로에서 건조하였다. 압출성형이 끝난 시료봉은 적당한 길이로 잘라서 소결을 행하였다.

소결이 끝난후 이때 소결특성에 영향을 미치는 인자로는 소결온도, 소결시간, 소결에 사용된 첨가물등을 생각할 수 있다. 본 연구에

서는 소결온도와 시간에 대한 기초자료를 얻기 위하여 thermal dilatometer를 사용하여 $MoSi_2$와 혼합물의 온도에 따라 수축율의 변화를 측정하였으며 그 결과를 근거로하여 여러가지 다른 조건에서의 소결실험을 수행하였다.

물리적 성질의 측정

전기비저항은 상온에서 측정하였으며 ASTM F43-83의 반도체 재료의 저항 측정법중 균일한 형상의 시편 저항을 측정하는 데 이용되는 Two-Probe 법을 사용하였다. 꺾임강도는 4점 꺾임강도 시험법(JIS. R1601-1981)에 의해 측정하였으며 이때 시험기는 인스트론형 만능시험기를 사용하였고 크로스 헤드 이동속도는 통상 0.5mm/min으로 일정하게 제어 하였다. 발열체의 경도는 Micro-Vickers 경도계를 사용하여 500gf의 하중으로 측정하였다. 경도치는 통상 한 시편에 대해 10개의 측정치의 산술평균값을 취하였다. 이들 시편의 밀도는 Penta-Pycnometer(미국 Quantachrome 사)를 사용하여 측정하였다. 표면 및 미세조직의 관찰에는 광학현미경(일본 Olympus사)과 전자현미경(Jeol Co. model JCM6400)을 사용하였다.

실험결과 및 고찰

소결밀도

소결온도와 소결시간은 소결공정에서 매우 중요한 인자이다. 본 연구에서는 소결공정에 들어가기 전에 dilatometer를 사용하여 온도에 따른 수축율의 변화를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 벤토나이트를 첨가하지 않은 순수 $MoSi_2$의 경우 1100℃ 부근까지는 큰 변화가 없었으며 이 이상의 온도에서 소결이 진행됨에 따라 급격하게 수축하고 있는 것을 볼 수 있다.

한편 가소제로서 3-5%의 벤토나이트를 첨가한 시편들은 약 1000℃ 부근에서 약간 팽창한 후 수축하고 있으며 수축율곡선도 순수한 $MoSi_2$보다 복잡하게 나타났다.

시판 $MoSi_2$ 발열체의 packing degree는 98% 이상으로 나와 있으며 소결밀도에 영향을 미치는 인자로는 원료분말의 입도, 소결온도 및 시간, 첨가제의 종류 및 량을 들 수 있다. 본 실험에서는 원료분말의 입도는 일정하였으

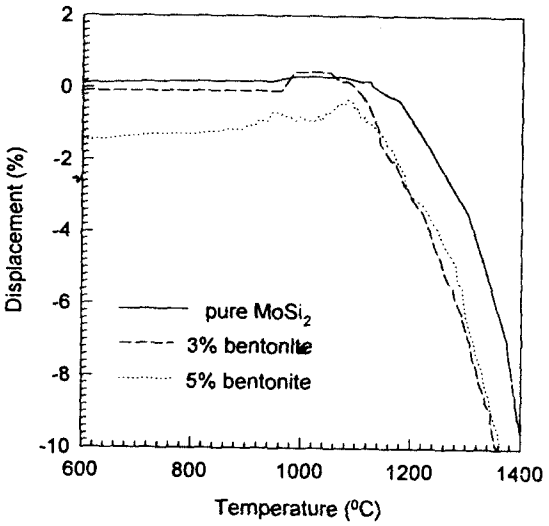

Fig. 1. Dilatogram of $MoSi_2$ containing different amounts of bentonite under continuous heating conditions.
(a) pure $MoSi_2$ (b) $MoSi_2$+3wt% bentonite
(c) $MoSi_2$+5wt% bentonite

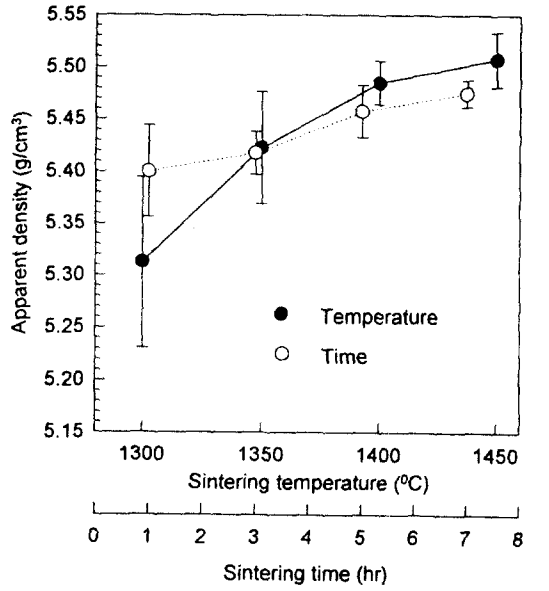

Fig. 2. Effect of sintering temperature and time on the apparent density of $MoSi_2$.

며 소결온도, 소결시간 및 첨가제를 변화시켜 실험하였다. $MoSi_2$의 경우 잘 알려진대로 고온에서 표면에 SiO_2의 보호성 산화피막이 형성되므로 시편내부의 기체방출을 방지하여 소결을 방해할 수 있다. 따라서 산화피막이 생기지 않는 수소분위기에서 소결을 행하였다.

Fig. 2는 소결온도 및 소결시간에 따른 겉보기 밀도의 변화를 보여주고 있다. 이 시편은 가소제인 벤토나이트를 4wt%, α-Si_3N_4를 1wt%, 그리고 ThO_2와 B를 각각 0.1wt% 씩 첨가한 $MoSi_2$로서 소결조건은 각 온도에서 4시간 유지하였다. 이들 소결체의 밀도는 소결온도 및 소결시간이 증가함에 따라 증가하고 있으며 소결온도가 1400℃ 이후에는 밀도의 증가가 완만해지고 있어 발열체 제조공정시 소결조건을 결정하는데 참고로 하였다.

전기비저항

전기비저항은 소결온도 및 소결시간이 증가함에 따라 감소하였다. 이때 사용한 시편은 가소제인 벤토나이트를 4wt%, α-Si_3N_4를 1wt%, ThO_2와 B를 각각 0.1wt% 첨가한 $MoSi_2$이었으며 소결온도는 1400℃ 이었다. 이 시편의 벤토나이트는 5% 이상을 첨가하면 소결체의 전기비저항이 시판 발열체의 규격치를 초과하기 때문에 4%로 하였다. Fig. 3은 소결온도 및 시간에 따른 전기비저항의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 소결시간을 변화시킨 경우는 소결온도를 1400℃로 일정하게 하였으며 소결온도를 변화시킬때는 소결시간을 4시간으로 하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 전기비저항은 소결온도 1300~1350℃ 구간에서 가장 크게 감소하고 있으며 그 후 감소량이 완만해지고 있다. 한편 소결시간을 보면 3시간까지는 저항이 급격히 떨어지나 이후 감소량이 줄어들고 있다. 실험한 범위내에서 소결조건에 따라 전기비저항은 0.3-0.4 $\mu\Omega$의 범위의 값을 가졌다.

$MoSi_2$ 발열체의 전기비저항은 겉보기밀도와 관계가 있는 것으로 나타났다. Fig. 4는 소결밀도와 전기비저항과의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 소결밀도와 비저항은 거의 직선적인 관계가 있음을 보여주고 있으며 이는 밀도 증가에 따른 시편의

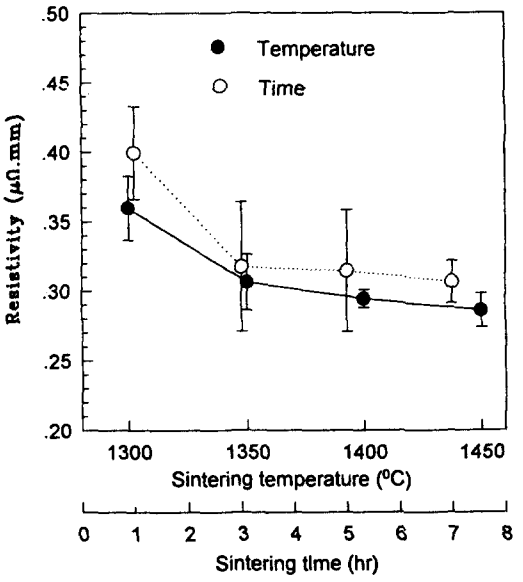

Fig. 3. Variation of resistivity with sintering temperature and time.

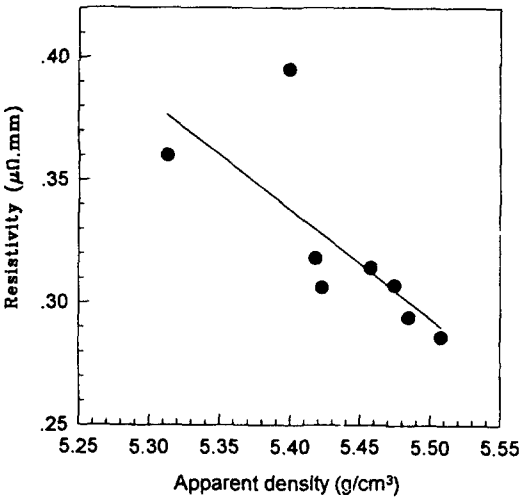

Fig. 4. Variation of resistivity with apparent density.

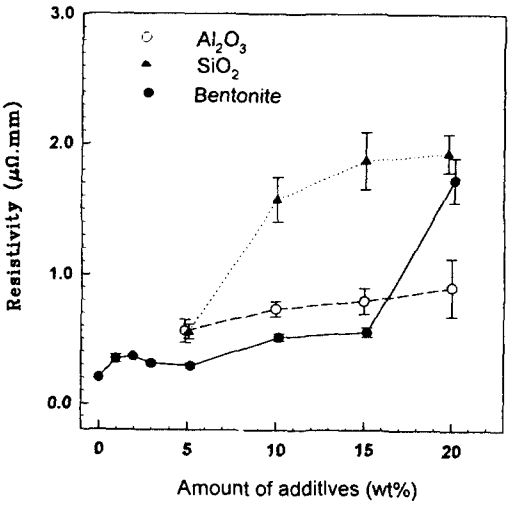

Fig. 5. Variation of resistivity with amounts of additives.

유효단면적 증가에 기인하는 것이라고 생각된다.

첨가물의 종류에 따라 다소 차이는 있었으나 어느 경우에도 첨가물의 양이 증가함에 따라 발열체의 전기비저항이 증가하였다. Fig. 5는 순수한 $MoSi_2$ 분말에 벤토나이트, Al_2O_3 또는 SiO_2를 단독으로 첨가한후 1400℃로 4시간 동안 대기중에서 소결한 시편의 전기비저항의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 Al_2O_3와 벤토나이트의 경우는 0.2~0.7 $\mu\Omega$·m의 범위에서 조금씩 증가하고 있다. 한편 SiO_2 경우는 다음 첨가물의 경우보다 급격하게 비저항이 증가하고 있으며 특히 첨가량이 10% 이상인 경우 1.6~2.0 $\mu\Omega$·m의 높은 값을 보여주고 있어 다른 첨가물들의 경우보다 두 배이상에 달하고 있다. 여기서 특이한 것은 벤토나이트의 경우로 15% 첨가한 경우 0.5 $\mu\Omega$·m를 약간 상회하고 있으나 20%를 첨가하면 1.7 $\mu\Omega$·m이 넘어 3배 이상으로 급증하고 있으며 error bar로 표시된 바와 같이 측정치의 산란도도 현저하게 커진다는 것이다. 따라서 이들 경우 즉 SiO_2 첨가시의 높은 비저항 및 벤토나이트를 20% 첨가했을때의 급격한 비저항의 증가에는 이유가 있는 것으로 생각된다.

SiO_2를 첨가한 경우 10%를 초과하면 전기비저항이 크게 증가하는 경향은 Tamura[7]의 연구결과와도 일치하고 있다. 그들은 SiO_2가 575℃에서 α-Quartz로부터 Tridymite로 변태할때의 부피 변화때문에 균열이 발생한다고 주장하고 있다. 또 20% 벤토나이트의 경우 (이중 SiO_2는 약 10%)의 전기비저항치와 10% SiO_2의 경우가 거의 일치하고 있다는 사실도 SiO_2에 의한 균열발생 설명과 부합되고 있는 것으로 생각된다. 따라서 실제 발열체 제조 공정에 있어 벤토나이트 양은 20% 이하 (즉 10% 이하의 SiO_2)로 조절하여야 할 것이다.

기계적 성질

꺾임강도(bending stength)는 세라믹재료의 기계적 성질을 규정하는 중요한 특성중의 하나이다. 꺾임강도의 측정은 전술한 바와 같이 JIS R1601~1981의 4점꺾임시험법에 의하여 행하였으며 Fig. 6은 소결온도 및 시간에 따른 꺾임강도의 변화를 나타내었다. 이 시편은

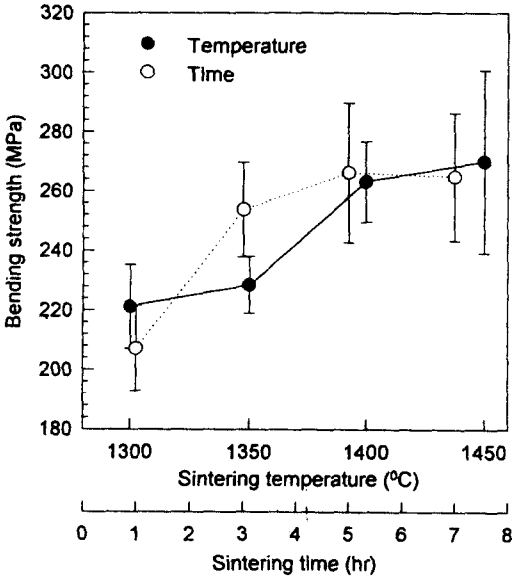

Fig. 6. Variation of bending strength with sintering temperature and time.

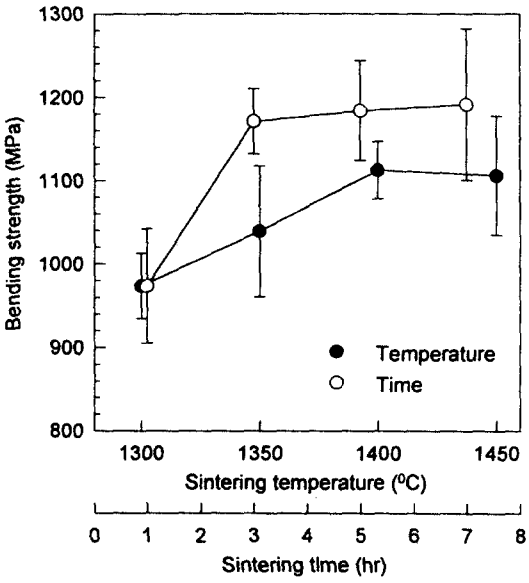

Fig. 7. Variation of VHN with sintering temperature and time.

벤토나이트를 4wt%, α-Si_3N_4를 1wt%, ThO_2와 B를 각각 0.1wt%를 첨가한 것이었다. 앞서와 마찬가지로 여기서 소결시간을 변화시킨 경우는 소결온도를 1400℃로 일정하게 하였으며 소결온도를 변화시킬때는 소결시간을 4시간으로 하였다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 꺾임 강도는 소결시간 1~3시간사이에 급

격하게 증가하며 이후 크게 변화하지 않고 있으며 Fig. 3에 보인 전기저항의 감소경향과도 일치하고 있다. 따라서 $MoSi_2$가 적절한 기계적 특성을 갖기 위해서는 1400℃에서 소결시간이 3-4시간 정도되는 것이 적당하다고 생각되며 소결온도가 너무 높거나 소결시간이 필요이상으로 길어지면 시편의 표면에서 실리콘이 결핍되어 Mo-rich상인 제2상(Mo_5Si_3, Mo_3Si)등이 생성되는 경우가 있었다[9]. Fig. 7은 상기 시편의 미세경도를 측정한 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 경도도 꺾임강도와 마찬가지로 소결시간 및 온도가 증가함에 따라 증가하고 있다. 이때 소결온도는 1400℃ 그리고 소결시간 3시간 이상에서는 경도가 더 이상 증가하지 않고 있다.

Fig. 8은 벤토나이트, Al_2O_3 또는 SiO_2를 단독으로 첨가한 시편들의 꺾임강도를 측정한 결과이다. 그러나 순수 $MoSi_2$의 경우는 취성 때문에 시편가공이 어려워 꺾임강도를 측정할 수 없었다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 모든 경우에 있어 첨가량이 증가할수록 꺾임강도가 거의 직선적으로 급격하게 떨어지고 있다. 한편 벤토나이트의 경우에는 5% 미만의 소량을 첨가한 경우 초기에 약간 증가하는 것으로 나타났으나 이들 값들의 표준편차가 커서 큰 의미는 없는 것으로 판단하였다. 일부 보고[3, 8]에 의하면 $MoSi_2$에 Al_2O_3를 첨가하면 $MoSi_2$가 분해하여 Mo-Al-Si-O 계를 형성하며 이중 Si-O계가 가장 안정하다고 하였다. 이러한 부반응이 일어나면 Al_2O_3를 첨가하여도 강도가 저하될 수 있으며 본 실험에서의 결과와 일치하는 것으로 생각된다.

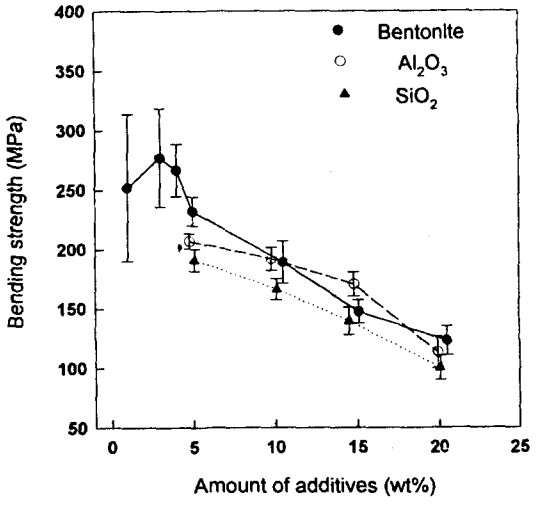

Fig. 8. Variation of bending strength with amounts of additives.

꺾임강도와 마찬가지로 경도도 첨가물이 증가할수록 감소하였다. Fig. 9는 첨가물의 양에 따른 경도의 변화를 표시한 것이다. 이때 첨가물의 증가에 따른 경도의 감소는 일반적으로 Al_2O_3의 경우가 가장 컸으며 이는 앞서 설명한 $MoSi_2$와의 반응과 관련이 있지 않나 생각된다. 한편 가소제로 첨가하는 bentonite의 경우는 10%까지는 거의 변화가 없으며 이후 감소하기는 하나 그 감소량은 Al_2O_3나 SiO_2보다는 현저하게 적은 것으로 볼 수 있다. 이와같이 가소제로 필수적인 벤토나이트의 경우 가공에 충부한 양인 10% 정도까지는 기계적 특성을 거의 열화시키지 않는다는 사실은 $MoSi_2$ 발열체 제조공정조건의 설정에 매에 고무적이라고 하겠다. 그러나 본 실험에서 첨가한 첨가물이 $MoSi_2$의 기계적 성질을 향상시키지 못한 이유는 현재로서는 설명하기 곤란하며 발열체의 강도를 더욱 향상시키기 위해서는 이후 부반응을 일으키지 않은 다른 첨가물들을 사용하여 다시 검토해 볼 필요가 있는 것으로 생각된다.

fig. 10은 경도와 꺾임강도와의 관계를 나타낸 것이다. 여기서 ●는 순수 $MoSi_2$에 한가지의 첨가물을 넣은 시편들을 그리고 ○는 실제 발열체 제조공정에 사용한 조성(벤토나이

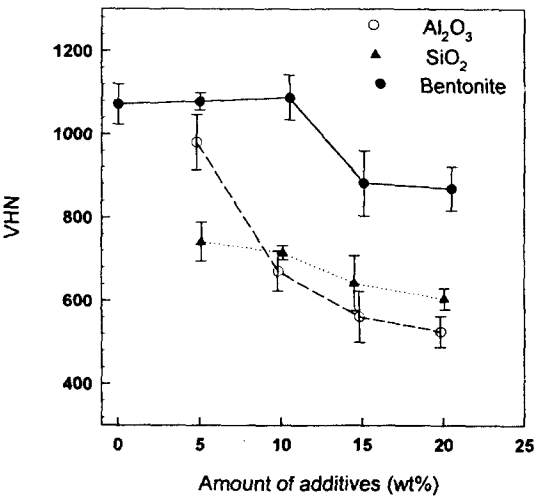

Fig. 9. Variation of VHN with amounts of additives.

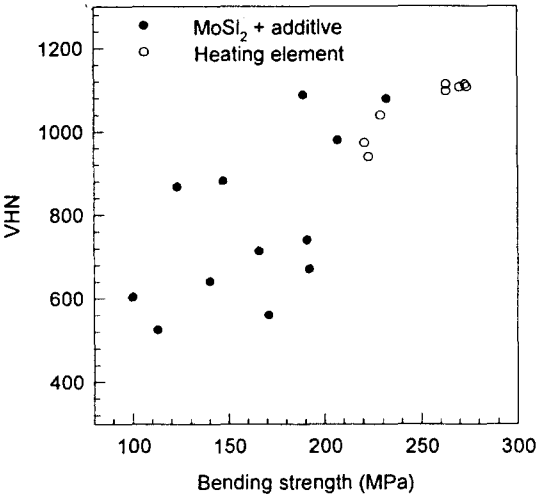

Fig. 10. Relation between VHN and bending strength.

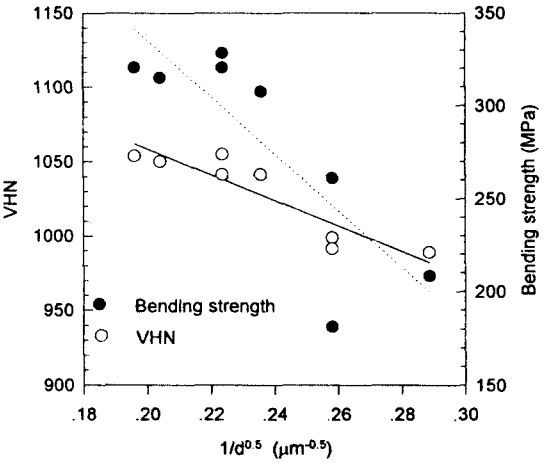

Fig. 11. Effect of grain size on VHN and bending strength.

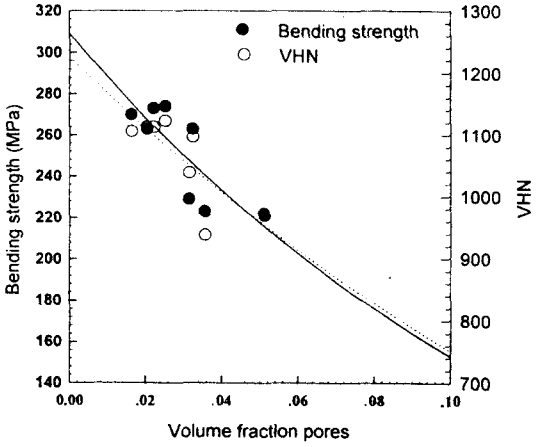

Fig. 12. Effect of volume fraction of pores on bending strength and VHN.

트 4wt%, α-Si_3N_4 1wt%, ThO_2 0.1wt%, B 0.1wt%)의 시편들에 대한 측정치를 표시하고 있다. 전체적으로 보아 꺾임강도는 경도와 비례관계는 있다고 생각되나 그림에서 볼 수 있는 것처럼 데이터의 산란이 매우 심하다. 이중 실제 발열체 제조에 사용한 조성의 시편들의 값(○ 로 표시)을 보면 순수 $MoSi_2$에 첨가물을 넣은 시편들의 값(●)보다 강도 및 경도가 높음을 알 수 있다. 따라서 이러한 차이점은 순수 $MoSi_2$에 첨가물만을 넣은 경우는 가소제인 벤토나이트등을 넣은 실제 발열체의 경우보다 취약하여 측정중 조기파단이 일어나기 때문에 생기는 것이 아닌가 보여진다. 일반적으로 금속재료의 경우는 경도와 항복강도 등이 상관관계가 있으며 실험적으로 관계식도 제시되어 있으나 취성이 큰 세라믹재료의 경우에는 일반화되기 어려울 것으로 보인다.

일반적으로 재료의 강도는 결정립의 평방근에 반비례한다는 Hall-Petch 형태의 관계식으로 자주 설명하고 있으며 따라서 재료의 미세구조를 설계하는 하나의 기본이 되어왔다. 한편 세라믹재료의 경우에도 이러한 형태의 강화기구가 보고되고 있다. Fig. 11은 $MoSi_2$ 결정립의 크기와 꺾임강도 및 경도를 플롯한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 꺾임강도는 결정립의 크기가 커짐에 따라 증가하고 있으며 미세경도의 경우도 거의 직선적으로 증가하고 있다. 따라서 이러한 경향은 Hall-Petch의 식과 반대의 결과를 의미하며 따라서 다른 설명이 필요하다.

이들 pore는 재료의 유효단면을 감소시켜 강도를 저하시키는 1차적인 원인외에도 응력집중처가 되어 재료의 강도를 저하시킬 수 있다. Ryskkewitch[10]는 강도와 세라믹재료의 pore량과의 관계를 실험적으로 표시하였으며 여기서 P는 pore의 체적분율이다.

$$\sigma=\sigma_0\exp(-nP)$$

Fig. 12는 꺾임강도와 경도를 pore의 체적분율에 대한 플롯한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 꺾임강도와 경도치 모두 pore의

체적분율과 지수함수의 관계가 있는 것으로 생각된다. 그러나 본 실험에서 얻은 $MoSi_2$ 시편은 모두 밀도가 상용에 근접하는 조건에서 실험하였기 때문에 pore의 체적분류의 변화 범위가 극히 제한되어 있다. 따라서 강도 및 경도의 pore 의존성을 정확하게 판단하기 위해서는 pore의 범위를 광범위하게 얻을 수 있는 조건이 필요하다.

결 론

자전고온합성법으로 합성한 $MoSi_2$ 분말을 소결하여 발열체를 제조하고 소결조건 및 Al_2O_3, SiO_2 그리고 가소제인 벤토나이트의 첨가가 소결체의 밀도, 전기비저항 및 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하였으며 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. 발열체를 제조하기 위한 소결조건은 1400℃에서 4시간 정도가 가장 양호하였으며 소결시간이 과도하면 시편의 표면에서 실리콘이 결핍되어 Mo-Rich상인 제2의 상(Mo_5Si_3, Mo_3Si) 등이 생성되어 발열체의 물성이 저하할 수 있다. 또 소결온도가 1450℃ 이상으로 실리콘의 융점(1410℃)을 초과하는 경우에도 표면에서 실리콘이 결핍되어 제2상들이 발견되었다.

2. 전기비저항은 소결온도 및 소결시간이 증가함에 따라 감소하였으며 시편의 겉보기 밀도와 관계가 있는 것으로 나타났다. 소결밀도가 증가할수록 전기비저항은 거의 직선적으로 감소하였으며 이는 소결이 진행함에 따라 시편의 유효단면적이 증가하기 때문이라고 생각된다. 전기비저항에 미치는 영향은 첨가물의 종류에 따라 다소 차이는 있으나 어느 경우에도 첨가물의 양이 증가함에 따라 증가하였다. 같은 량을 첨가한 경우 SiO_2의 경우가 가장 증가량이 컸으며 다음이 Al_2O_3의 순이었다. 가소제로 첨가한 벤토나이트의 경우 전기비저항의 증가가 가장 적었으나 다량(20%)를 첨가한 경우 SiO_2를 첨가한 경우와 비슷한 결과를 나타내었다.

3. $MoSi_2$ 소결체의 강도와 경도는 직선적인 비례관계가 있는 것으로 나타났으며 이들 값은 결정립의 크기가 커질수록 증가하였다. 따라서 $MoSi_2$의 경우는 Hall-Petch 타입의 강화기구에 의존하지 않는 것으로 밝혀졌다. 대신 이들 강도치는 소결체의 겉보기 밀도와 관계가 있었으며 밀도가 증가함에 따라 증가하였다. 이들은 소결체의 기공율과 지수함수관계가 있는 것으로 보여지나 본 실험에서 제조한 시편의 기공율의 범위가 한정되어 있어 보다 정확한 의존성을 판단하기 위해서는 기공율의 범위가 넓은 시편들을 제조하여 실험해야 할 것으로 생각된다.

References

1. D.H.Carter, J.J.Petrovic, Ceramic Eng.Sci. Proc. 10(9-10) 1121 (1986).
2. R.A. Long, U.S. Patent 2,982,619(1961)
3. Kanthal Sweden Patent No 144,836 (1953).
4. N.G.Schrewelius, U.S. Patent 4,027,331, Bulten Kanthal Aktiebolaget, May 1969.
5. V.G.Kayuk, M.A.Kuzenkova, S.K.Dolukhanyan and A.R.Sarkisyan, Porsohkovaya Metallurgiya, v.188(8), Aug.1978.
6. 심건주, 장대규, 서창열, 김원백, 조통래 대한금속학회지 제32권 제7호 1994.
7. J.B.Huffadine and R.W.Sanders, U.S. Patent No. 2,901, 442 (1959).
8. K.Tamura, Trans. National Res. Inst. for Metals v. 4(2) 97 (1962).
9. J.Schlichting, High Temperature-High Pressure, V10, P241-269 (1978)
10. Ryskewitsch, J. Am. Ceram. Soc., v36, 65 (1953).