

코디에라이트-티탄산알루미늄 복합체의 제조 및 특성

송 휴섭 · 김 상우 · 장 성도 · 손 용배

한국과학기술연구원 세라믹스부

(1990년 1월 23일 접수)

Preparation and Properties of Cordierite Aluminium Titanate Composites

H. Song, Sang Woo Kim, Sung Do Jang and Yong Bai Son

Div. of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

(Received January 23, 1990)

요 약

티탄산알루미늄의 함량이 5-40 wt.%인 코디에라이트-티탄산알루미늄 복합체의 소결거동 및 소결체의 특성을 연구하였다. 단미 코디에라이트에 비해 복합체는 넓은 소결범위를 가지며, 기계적 강도가 향상되었다. 복합체의 소결범위가 넓어진 것은 비교적 낮은 온도에서 생성되는 코디에라이트 및 코디에라이트와 티탄산알루미늄간의 반응으로 인한 비정질상의 형성에 기인한다. 복합체의 강도는 티탄산알루미늄의 함량이 30 wt.%까지 증가하다가 40 wt.%에서 약간 감소하였는데, 이는 시편내에 발생하는 미세균열의 증가에 따른 것으로 판단된다. 복합체에서 티탄산알루미늄의 함량에 따른 미세균열의 증가는 시편의 열팽창수축곡선의 이력현상으로 확인할 수 있었다. 그러나 복합체의 열팽창계수는 티탄산알루미늄의 함량이 40 wt.%까지 계속 증가하였으며, 미세균열의 정도가 복합체의 기계적 강도에 큰 영향을 줄 만큼 크지 않다는 것을 나타낸다.

ABSTRACT

The densification behavior and resulting properties of cordierite-aluminium titanate composites containing 5 to 40 wt.% aluminium titanate were investigated. Compared with cordierite monolithics a substantial increase of sintering temperature range for composites was observed, which was due to the formation of cordierite and glass phase at relatively low temperatures. The bending strength of composites showed its maximum at 30 wt.% aluminium titanate content, which was about 50% increase relative to the cordierite monolithics, then decreased by a small amount at 40 wt.% aluminium titanate content. The decrease was explained by the increase of microcracks whose presence was confirmed by the hysteresis of thermal expansion curve of composites. However, the microcracks formed was not severe enough to produce a significant decrease in strength, which was also evidenced by the continuous increase of thermal expansion coefficient up to 40 wt.% aluminium titanate content.

1. 서 론

고온, 고열 공업용 노, 가스터빈, 자동차의 터보차저 등에 사용되는 열교환기에서 가장 중요한 특성은 내열충격성과 열피로(thermal fatigue)에 견딜 수 있는 능력이다.^{1,2)} 따라서 열교환기 소재는 낮은 열팽창계수, 높은 강도 및 열전도도 등의 물성이 요구된다. 이 외에도 열교환기 소재로 요구되는 특성들은 사용온도에서 안정할 것, 내부식성이 높을 것, 열교환시 가스누출이 없을 것, 원료 및 제조공정이 경제적일 것 등이다.¹⁻⁴⁾ 이와 같은 요구조건들로 인해 열교환기의 사용온도가 1000°C 미만에서는 열교환기 소재로 금속재료가 사용될 수 있으나, 폐가스가 부식성이 강한 물질을 포함하거나 또는 사용온도가 1000°C 이상이 되면 세라믹스 재료가 사용되어야 한다.⁵⁻⁷⁾

현재 세라믹스 소재로 실용화된 재료들은 사용온도를 기준으로 1200°C 이상에서는 Si infiltrated 탄화규소⁵⁻⁸⁾ 및 질화규소⁶⁾, 1200°C 미만에서는 MgO-Al₂O₃-SiO₂계의 코디에라이트⁹⁾, Li₂O-Al₂O₃-SiO₂(이하 LAS)계¹⁰⁾ 및 Al₂O₃-SiO₂(이하 AS)계¹⁰⁾ 등의 산화물이 있다. Si infiltrated 탄화규소 및 질화규소는 고온에서 변형이 적고 높은 강도를 가지므로 1400°C 까지 사용할 수 있으며, 이에 따라 높은 열효율을 얻을 수 있는 재료들이다. 그러나 고가의 원료분말 및 제조공정비로 인해 사용온도가 1200°C 미만일 경우 산화물계 재료에 비해 경제성이 결여된다. 산화물계 재료중 LAS 계는 폐가스가 Na 나 S 를 함유하는 경우 부식에 약하며, 1000°C 이하에서 발생하는 상변태와 그에 따른 체적변화의 단점을 가지고 있다 AS 계의 산화물은 LAS 계의 산화물보다 낮은 열팽창계수를 가지며 부식에도 강하다. 그러나 AS 계의 산화물을 제조하기 위해서는 LAS 계를 산처리하여 Li₂O 를 녹여내는 과정을 포함하여 제조원가가 높으며, 고온에서의 체적변화로 인해 최고 사용온도가 1000°-1100°C로 한정된다.

코디에라이트는 상기한 LAS 계 및 AS 계 산화물들이 가지는 단점이 없으며 높은 내열충격성, 비교적 낮은 제조원가 등으로 열교환기 소재로 가장 유망한 산화물계 재료이나, 소결의 어려움으로 인하여 그 사용이 제한되어 왔다. 비교적 순수한 코디에라이트는 용융점 근방의 좁은 온도범위에서만 치밀화가 발생하기 때문에^{11,12)}, 많은 경우 코디에라이트 소결체는 용융으로 인한 다량의 액상을 포함하거나 또는 불완전한 치밀화로 인한 높은 기공율을 나타내며 이에 따라 열적 혹은 기계적 특성이 저하된다. 코

디에라이트의 소결온도 범위를 넓이기 위해 일반적으로 알칼리금속의 산화물 등을 첨가하는 방법¹³⁻¹⁵⁾이 사용되고 있으나, 이 방법 역시 다량의 액상형성으로 인한 특성저하를 가져온다. 본 연구에서는 코디에라이트에 내열충격성과 기계적강도가 높은 티탄산알루미늄을 첨가하여 첫째, 코디에라이트와 티탄산알루미늄간의 반응에 의해 흡수율이 영에 가까운 소결온도범위가 넓고, 둘째 분신강화에 의해 기계적 강도 및 내열충격성이 향상된 복합체를 제조하는 것을 목적으로 한다. 특히 코디에라이트의 원료로 국산 점토광물인 고령토와 활석을 사용함으로써 국내 부존자원의 활용가능성을 타진하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

코디에라이트의 주원료로는 국산 점토광물 중 증 메장량이 비교적 풍부한 산청고령토((주) 대명)와 충주활석((주) 일신산업)을 사용하였으며 이들의 화학성분은 Table 1에 나타내었다. 이온조성의 코디에라이트를 제조하기 위해서 소량의 Al₂O₃(일본 Sumitomo 사, 순도 99.99%)와 MgO(일본 Nakarai 사, 순도 98%) 분말을 첨가하였다. 티탄산알루미늄 분말은 상기한 Al₂O₃와 TiO₂(미국 Merck 사, 순도 99%)를 사용하여 합성하였다.

2.2. 소지조합

코디에라이트-티탄산알루미늄 복합체의 소지는 Table 2에 나타난 것과 같이 모재인 코디에라이트와 분산재인 티탄산알루미늄의 중량비가 95 : 5(MA 5)에서 60 : 40(MA 40)까지 되도록 변화시켜 조합하였다 또한 이들 복합체의 소결성 및 특성 변화를 비교하기 위한 기준소지로 이온조성의 코디에라이트(MAS)를 조합하였다.

2.3. 시편제조

코디에라이트-티탄산알루미늄 복합체의 시편은 Fig. 1과 같은 과정으로 제조하였다. 모재를 이루는 코디에라이트 제조를 위해 이온조성으로 조합된 혼합물을 알루미늄나

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials for Cordierite (wt.%)

Compo. Materials	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Ig. loss
Kaolin	36.60	43.30	0.34	1.57	0.50	0.68	0.86	0.41	14.70
Talc	0.60	59.90	32.20	0.61	-	-	1.20	-	0.04

Table 2. Body Compositions of Cordierite and Cordierite-Aluminium Titanate Composites. (wt.%)

Materials Bodies	Kaolin	Talc	MgO	Al ₂ O ₃	Al ₂ TiO ₅
MAS	78.84	14.48	6.56	0.12	—
MA5	74.90	13.76	6.23	0.11	5
MA10	70.96	13.03	5.90	0.11	10
MA20	63.07	11.58	5.25	0.10	20
MA30	55.19	10.14	4.59	0.08	30
MA40	47.30	8.69	3.94	0.07	40

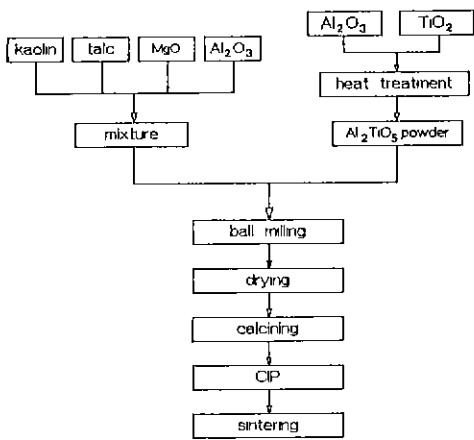


Fig. 1. Preparation of cordierite-aluminium titanate composites.

볼밀에서 48시간 습식분쇄하여 건조한 것을 사용하였으며, 분쇄후의 입도분포는 Fig. 2의 a와 같다. 분산제인 티탄산알루미늄 분말은 Al₂O₃와 72시간 습식분쇄한 TiO₂를 몰비 1:1로 조합하여 알루미늄 나 몰밀에서 24시간 분쇄한 후 1300°C-2시간의 조건으로 합성하였으며 합성분말은 X-선 회절 분석에 의해 티탄산알루미늄의 단일상으로 이루어졌음을 확인하였다. 합성된 티탄산알루미늄 분말은 다시 알루미늄 나 몰밀에서 24시간 습식분쇄하였으며, 합성 전 조합물과 합성 후 분쇄한 티탄산 알루미늄 분말의 입도분포는 각각 Fig. 2의 c 및 b와 같다.

코디에라이트 조합물과 합성된 티탄산알루미늄 분말은 소지조성에 따라 plastic jar에서 알루미늄 볼을 사용하여 24시간 습식혼합 한 후 건조하였다. 건조된 분말은 티탄산알루미늄의 분해¹⁶⁾를 방지하기 위하여 600°C-2시간의 조건으로 하소하여 점토광물의 결정수를 제거하였다.

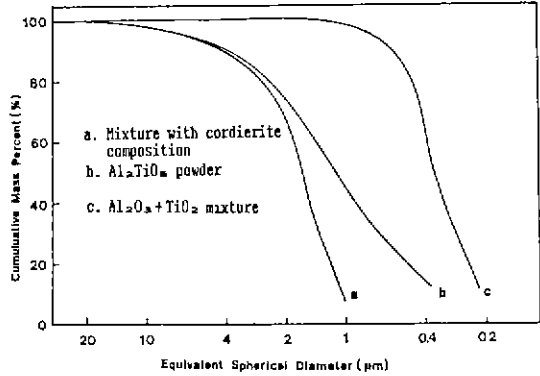


Fig. 2. Particle size distributions of ball-milled mixture with cordierite composition Al₂TiO₅ powder, and Al₂O₃+TiO₂ mixture.

성형체는 직사각형 (35×8 mm) 금형에서 100kg/cm²의 낮은 압력으로 1차 성형한 후, 약 1,400kg/cm²의 압력으로 정수압성형으로 제조하였다. 소결은 탄화규소를 발열체로 하는 상자에서 승온 및 냉각속도 5°C/분으로 고정하여 공기중에서 하였다. 소결온도는 복합체의 경우에는 1200°-1400°C의 범위에서 25°C 간격으로, 단머 코디에라이트의 경우는 상기한 온도 외에도 1410°, 1415° 및 1420°C이었다. 이들 시편의 각 소결온도에서의 유지시간은 6시간이었다. 마지막으로 승온시 복합체의 소결정도와 상변화를 알아보기 위하여 비교적 낮은 온도에서 최종밀도 (final density)에 도달하는 티탄산알루미늄을 포함하는 MA 10 조성을 대표적으로 선정하여 1000°-1250°C의 범위에서 50°C 간격으로 소결한 후 노냉하였다. 이때 각 소결온도에서의 유지시간은 10분이었다.

2.4. 특성측정

볼밀에서 분쇄한 원료조합물과 합성된 티탄산알루미늄 분말의 입도분포는 X-선을 이용하는 입도측정장치 (Sedigraph 5000ET, Micromeritics사)로 측정하였다. 입도분포의 측정시 분산매로는 원료조합물의 경우에는 0.05% calgon 용액이나 ethyl alcohol을, 합성된 티탄산알루미늄 분말의 경우에는 50% glycerol 용액을 사용하였다.

소결된 시편의 결정상은 X-선 분말회절장치 (Rotaflex, Rigaku사)로 확인하였다. X-선 회절분석은 Ni filter를 통과한 CuKα 선을 사용하였으며, 측정속도는 4°/분이었다.

소결된 시편의 부피 밀도, 겉보기 기공률 및 흡수율은

증류수에서 Archimedes의 원리를 이용하여 측정하였다. 미세구조는 시편의 파단면 및 연마후 5% HF로 etching한 면을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

시편의 열팽창곡선은 double push rod식 측정장치(Dilatronic-IIS, Tokyo Theta사)를 사용하여 40°-1000°C의 온도범위에서 측정하였다. 측정시 승온속도는 5°C/분이었으며, 표준시료는 Al₂O₃ 단결정이었다. 열팽창계수는 열팽창곡선으로부터 200°에서 800°C까지 100°C간격으로 계산한 값을 평균하여 구하였다.

기계적 특성은 상온에서 만능시험기(Model 1127, Instron사)를 사용하여 3점 꺾임강도를 측정하였으며, 강도값은 각 실험조건에 대해 3개 시편의 평균값으로 정하였다. 측정시편의 크기는 4×5×25 mm로, 인장이 걸리는 면은 diamond paste로 1 μm까지 연마하였다. 측정조건은 cross head speed 0.5 mm/분 및 load cell 500 kg으로, span 간격은 20 mm이었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 승온시의 반응 및 소결

티탄산알루미늄의 함량이 10 wt.%인 복합체 MA10의 소결온도에 따른 물리적 특성 및 결정상의 변화를 Table 3에, 결정상의 형성 정도와 각 상의 상대적인 양을 정성적으로 알기위한 X-선 회절곡선을 Fig.3에 나타내었다. 시편의 각 소결온도에서의 유지시간이 10분간 이므로, 이 결

과들은 복합체의 소결 중 승온과정에서 일어나는 변화로 해석될 수 있다.

소결온도에 따른 결정상의 변화는 1000°C에서 티탄산알루미늄의 일부가 분해하여 생성된 TiO₂와 peak의 폭이 비교적 넓은 미지상을 볼 수 있다. 이 미지상은 점토광물의 탈수에 의한 비정질상으로 판단된다. 1100°C에서는 활석의 MgO 성분과 티탄산알루미늄의 분해시 생성된 Al₂O₃ 또는 고령토의 Al₂O₃ 성분과 반응하여 스피넬을 생성하였다. 1150°C에서는 Fig.3(c)에서 보는 바와 같이 잘 발달된 코디에라이트가 생성되었으며, 부상으로 스피넬 외에 물라이트가 검출되었다. 원료조합물로 부터 코디에라이트를 합성하는 경우 약 1250°C에서 코디에라이트의 생성이 시작되는 기존의 결과¹⁵⁾와 비교할 때 본 실험에서 생성온도가 약 100°C 낮은 것은 복합체 내의 불순물에 의한 액상의 형성 또는 부상, 예를 들어 TiO₂, 이 코디에라이트의 생성을 촉진한 결과로 생각된다. 특히 본 실험에서는 기존의 결과에서와 같이 출발원료의 분해에 의한 SiO₂가 검출되지 않았으며 또한 코디에라이트의 생성이 급격히 이루어지는 점으로 보아 코디에라이트 생성온도의 저하에 후자가 더 큰 역할을 한 것으로 판단된다. 물라이트의 생

Table 3. Physical Properties and Crystalline Phases of 90% Cordierite-10% Aluminium Titanate Sintered Compacts

Properties Sintering Temp. (°C)*	Bulk Density (g/cm ³)	Apparent Porosity (%)	Water Absorption (%)	XRD**
1000	1.76	38.6	21.9	Un, TiO ₂ , AT
1100	1.92	33.3	17.3	Un, AT, Sp, TiO ₂
1150	2.39	0.57	0.24	Co, AT, Sp, TiO ₂ , Mu
1200	2.32	0.21	0.09	Co, AT, Mu
1250	2.30	0.13	0.05	Co, AT, Mu

*sintered for 10min at given temperature.
 **Un Unknown phase(s), AT: Al₂O₃ · TiO₂, Sp MgO · Al₂O₃, Mu 3Al₂O₃ · 2SiO₂, Co: Cordierite.

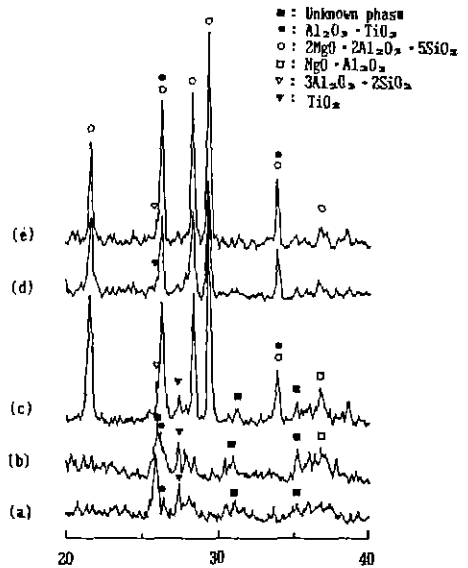


Fig. 3. XRD patterns of 90% cordierite-10% aluminium titanate compacts sintered at (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C, (d) 1200°C and (e) 1250°C. All samples were sintered for 10min at each temperature.

성은 이론 조성을 갖는 코디에라이트 원료조합물에서 스피넬의 생성으로 인한 잉여의 Al_2O_3 및 SiO_2 성분의 반응 결과로 생각된다. 1200°C 이상의 소결온도에서는 스피넬과 TiO_2 가 소실되고 복합체의 결정상으로는 코디에라이트, 티탄산알루미늄 및 물라이트만이 검출되었다. 이 온도범위에서 발생할 수 있는 반응으로는 스피넬의 Al_2O_3 성분과 TiO_2 로부터 티탄산알루미늄의 합성, 스티빌과 물라이트의 일부가 반응한 코디에라이트의 생성 또는 부상들간 혹은 부상들과 불순물간의 반응으로 인한 비정질상의 형성 등이 가능하다. 본 실험에서는 복합체 내에 코디에라이트 이외의 부상들은 소량 존재하며, 출발원료가 상당량의 불순물을 포함하여 정확한 반응은 결정할 수 없었다.

복합체의 밀드는 1100°C 까지는 서서히 증가하다가 1150°C에서 급격한 증가를 보이며 그 보다 높은 소결온도에서는 거의 변화가 없었다. 1150°C는 이미 언급한 바와 같이 코디에라이트가 생성되는 온도로 복합체의 소결거동은 반응과 소결이 동시에 진행되는 반응소결임을 알 수 있다. 복합체의 겉보기 기공률 및 흡수율도 1150°C에서 급격히 변화되어 이 온도에서 영에 가까운 개기공률(open porosity)을 나타낸다. 복합체의 전체 기공률을 알 수 있는 상대밀도는 진비율을 측정하지 못해 코디에라이트와 티탄산알루미늄 부피비에 따른 산술평균 밀도값을 진비율로 가정하여 계산하였다. 일반적으로 본 실험의 시편과 같이 소결중 원료조합물간의 반응이 발생하는 경우에는 산술평균 밀도값을 진비율로 사용할 수 없으나, 반응생성물의 함량이 크지 않으며 또한 반응생성물들의 밀도가 TiO_2 를 제외하면 모두 코디에라이트와 티탄산알루미늄 밀도값의 중간이기 때문에 산술평균밀도 값은 진비율과 큰 차이는 없을 것으로 판단된다. 산술평균밀도로 계산한 복합체의 상대밀도는 소결온도 1150°C 이상에서 대략 90%로, 복합체는 약 10%의 폐기공률(closed porosity)을 가짐을 알 수 있다.

3.2. 소결 특성

복합체의 소결범위를 구하기 위해 티탄산알루미늄의 함량과 소결온도에 따른 복합체의 부피밀도 및 흡수율을 측정하였으며 그 결과는 Fig.4와 같다. Fig.4에서 결과 나타난 최고온도는 각 조성별 시편이 응용되지 않는 최고 소결온도로서, 단미의 코디에라이트를 제외한 모든 복합체는 이 온도에서 부피밀도의 감소나 흡수율의 증가가 발생함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 이 온도에서

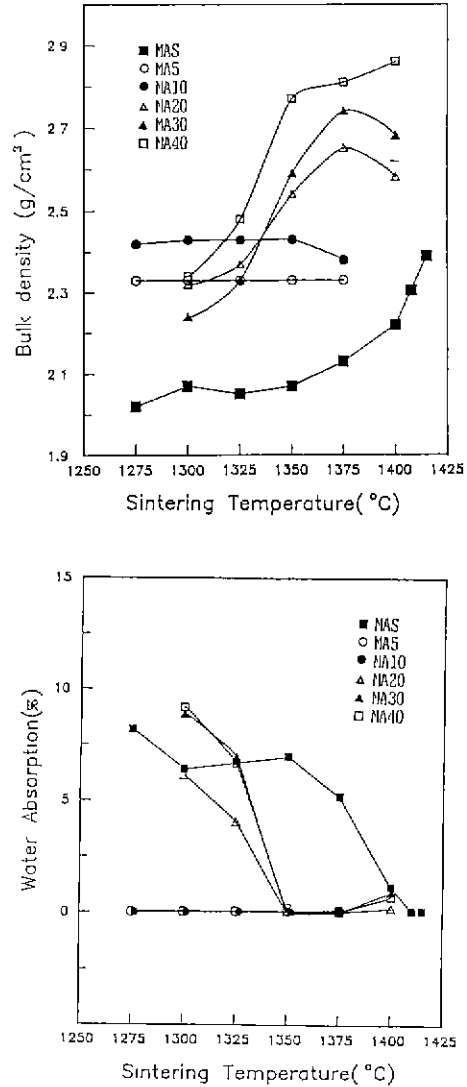


Fig. 4. Effect of sintering temperature and composition of cordierite-aluminium titanate composites on (a) bulk density and (b) water absorption. All samples were sintered for 6h.

급격히 증가하는 액상에 의한 과소결(over-firing)에 기인한 것으로 판단된다. 모든 복합체의 소결이 상당히 진행된 1350°C 이상의 온도에서 티탄산알루미늄의 함량에 따라 부피밀도값이 증가한 것은 밀도가 높은 티탄산알루미늄의 증가에 따른 결과로 볼 수 있으나, 이미 언급한 바와 같이 조성에 따라 복합체의 진비율이 다르기 때문에 부피밀도값으로 조성에 따른 소결거동을 비교하기는 어렵

다. 그러나 Fig.4(a)에서 부피밀도가 소결온도에 따라 계속 증가하는 단미의 코디에라이트에 비해 복합체들은 부피밀도값이 크게 변하지 않는 온도범위를 가지는 것은 소결범위의 증가로 해석될 수 있다.

또한 부피밀도값의 변화로 판단할 때 복합체의 티탄산알루미늄의 함량이 10 wt.% 이하인 경우와 20 wt.% 이상인 경우에는 원연히 다른 소결거동을 보이고 있으며, 이는 티탄산알루미늄과 코디에라이트 원료조합물간의 반응이 제한적인 것을 나타낸다고 생각된다. 즉 티탄산알루미늄 함량이 10 wt.% 이하에서는 Table 3의 좁은 온도 범위에서 흡수율의 급격한 감소에서 볼 수 있는 바와 같이 철가된 티탄산알루미늄의 상당량이 낮은 온도에서 반응하여 액상을 형성하고 이 액상은 소결체의 개기공율을 낮추며 이에 따라 부피밀도 및 개폐기공율은 1150°C 이상에서는 소결온도에 따라 거의 변화하지 않는다. 티탄산알루미늄 함량이 20 wt.% 이상인 소결체에서도 비슷한 양의 티탄산알루미늄의 반응하나 나머지 반응하지 않은 티탄산알루미늄이 액상의 개기공의 폐쇄를 방지하며 이에 따라 부피밀도는 소결온도에 따라 증가한다.

참고로 각 조성별 복합체의 최고 부피밀도에서의 상대밀도를 3.1 에서와 같이 산술평균밀도값을 진비중으로 가정하여 계산하면, 티탄산알루미늄의 함량이 10 wt.% 이하인 경우와 20 wt.% 이상인 경우 각각 90% 및 97%이다. 부피밀도와는 달리 소결체의 흡수율은 개기공율의 정도를 나타내는 값으로 열교환기소지의 소결범위를 직접 결정하는 기준이 된다. 열교환기에서 일반적으로 요구되는 가스누출의 정도는 가스량이 많을 때와 적을 때 각각 <0.2% 및 <0.5%로 정하고 있으나⁸⁾, 본 연구에서는 임의로 <0.3%의 흡수율로 소결온도를 정하는 기준으로 삼았다. 이 기준에 의하면 Fig.4(b)에서 보는 바와 같이 코디에라이트 단미의 경우 소결범위는 1410°-1420°C의 약 10°C의 대단히 좁은 범위임을 알 수 있다. 실제로 1420°C에서 소성된 코디에라이트는 약간의 발포현상이 관찰되었다. 복합체에서 티탄산알루미늄의 함량이 10 wt.% 이하인 경우 약 200°C(소결범위의 하한온도는 Table 3 참조), 함량이 20wt.% 이상인 경우에는 약 25°-50°C 이상으로 증가되었으며, 소결범위의 하한온도는 티탄산알루미늄의 함량에 따라 증가함을 볼 수 있다. 이와 같이 복합체의 소결범위가 증가하는 것은 티탄산알루미늄과 코디에라이트의 반응으로 인해 형성된 액상에 의해 소결이 촉진된 결과로 생각된다.

3.3. 기계적 특성

코디에라이트-티탄산알루미늄 복합체의 소결온도 및 조성에 따른 상온에서의 곡강도의 변화를 흡수율이 0.3% 이하인 시편에 대해 측정하였으며, 그 결과는 Fig.5와 같다. 소결온도에 따른 복합체의 곡강도는 가장 높은 소결온도를 제외하면 소결밀도의 변화(3.2. 참조)와 동일한 모양으로 변화하며, 곡강도의 값이 주로 소결밀도 즉, 기공율에 의해 결정됨을 알 수 있다. 소결범위의 상한온도 이상에서의 곡강도의 감소, 특히 티탄산알루미늄의 함량이 20 wt.% 이상인 복합체에서의 급격한 감소는 이 온도에서 상당량의 액상이 형성됨을 나타낸다. 티탄산알루미늄의 함량에 따른 복합체의 곡강도는 함량이 30 wt.%까지는 함량에 따라 증가하나, 함량이 40 wt.%에서는 약간 감소하였다. 복합체의 곡강도값을 코디에라이트 단미로 된 시편의 값과 비교하면, 티탄산알루미늄의 함량이 5 wt.%인 복합체만이 비슷하며 그 외의 모든 복합체는 최고 약 50%까지 더 높은 값을 가지고 있다. 이와 같은 복합체의 강도의 증가는 제 2상 즉, 티탄산알루미늄의 분산에 의한 강화효과로 판단되나, 본 연구에서는 정확한 기구는 규명하지 않았다. 티탄산알루미늄의 함량이 30 wt.%에서 40 wt.%로 증가함에 따라 복합체의 곡강도가 감소하는 것은 티탄산알루미늄의 열팽창계수의 강한 이방성에 기인한 시편 내의 미세균열에 의한 결과로 판단된다. (티탄산알루

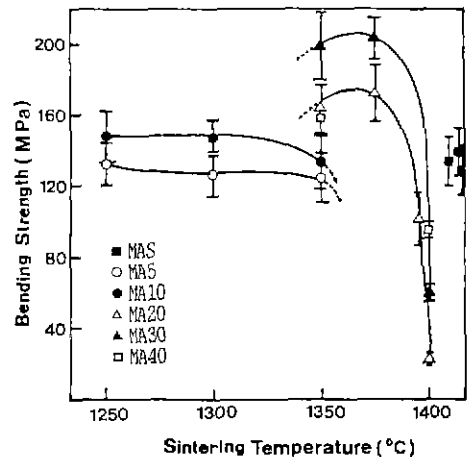


Fig. 5. Effect of sintering temperature and composition on room temperature bending strength of cordierite-aluminium titanate composites. All sample were sintered for 6h at given temperature.

미늄의 열팽창계수는 a, b 및 c 축 방향으로 각각 -2.9, 10.3 및 $20.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이다¹⁷⁾. 단미 티탄산알루미늄 소결체의 경우, 결정입자가 미세하여 냉각시 미세균열이 발생하지 않거나, 또는 고온에서 미세균열이 치유(healing)되면 약 200 MPa 이상의 높은 곡강도를 나타낸다¹⁸⁾ 그러나 일반적으로 소결체는 결정입자가 미세균열이 발생하는 임체크기보다 크고 이에 따른 미세균열로 인해 50 MPa 이하의 낮은 곡강도 값을 가진다¹⁹⁾. 따라서 본 실험에서 티탄산알루미늄의 함량이 30 wt.%까지인 시편이 단미 코디에라이트에 비해 높은 곡강도를 가지는 것은 냉각시 복합체에 발생한 미세균열이 심하지 않다는 증거이며, 티탄산알루미늄의 함량이 40 wt.%로 증가함에 따라 복합체 내에 상당량의 미세균열이 발생하여 강도측정시 낮은 응력에서 미세균열이 연결되는 현상에 의해 낮은 곡강도값을 가지게 되는 것으로 생각된다

3.4. 열적특성 및 미세구조

복합체 내에 미세균열이 발생할 경우 강도의 저하가 나타날 수 있으며(3.3. 참조), 또한 열팽창수축곡선의 이력현상(hysteresis)이 발생한다²⁰⁾. 열팽창 수축곡선의 이력현상은 시편의 냉각시 발생한 미세균열이 승온시 열팽창으로 인해 치유됨으로서 발생하는 것으로 승온 및 냉각시의 차이 즉 이력곡선의 면적으로부터 미세균열의 정도를 알 수 있다.

복합체의 미세균열의 정도를 알기 위해 Table 4의 시편에 대해 열팽창 수축곡선을 측정하였으며 그 결과는 Fig. 6과 같다. Table 4의 시편들은 소결특성 및 기계적 특성으로 부터 정한 각 조성별 소결범위에 드는 시편중 티탄산알루미늄의 함량이 5 및 10 wt.%인 조성은 소결범위의 상한온도에서 50°C 낮은 온도에서, 그 밖의 조성은 소결온도범위의 중간온도에서 소결한 것이다. 또한 Table 4에

는 각 시편의 제특성도 함께 나타내었다.

복합체의 열팽창수축곡선은 예상되는 바와 같이 티탄산알루미늄의 함량이 증가함에 따라 이력곡선의 면적이 넓어지며 이것은 모재인 코디에라이트와 분산재인 티탄산알루미늄 사이의 열팽창계수의 차이에 의해 발생한 미세균열이 증가함을 나타낸다. 그러나 각 온도에서의 평균값으로부터 계산한 평균열팽창계수(Table 4 참조)는 티탄산알루미늄의 함량에 따라 감소하지 않고 증가하는 것은 티탄산알루미늄의 함량이 40 wt.%인 시편에서도 미세균열의 밀도가 평균열팽창계수를 감소시킬 만큼 높지 않음을 보여준다.

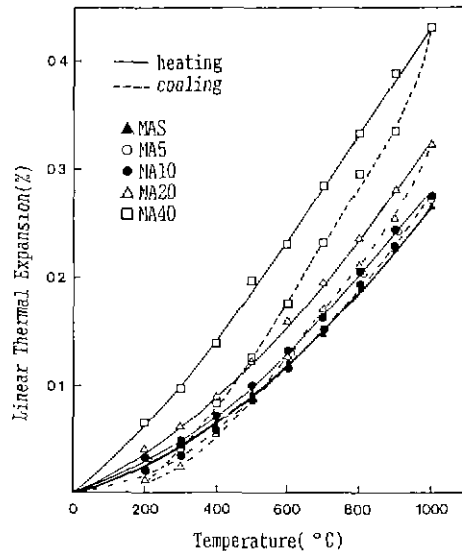


Fig. 6. Linear thermal expansion of cordierite and cordierite-aluminium titanate composites during heating and cooling cycles.

Table 4. Various Properties of Cordierite and Cordierite-Aluminium Titanate Composites

Properties Bodies	Sintering Temperature(°C)*	Bulk Density(g/cm ³)	Water Absorption(%)	Bending Strength(MPa)	$\alpha \times 10^{-6}$ (cm/cm°C)	XRD**	
						M	m
MAS	1415	2.34	0.07	138±13	2.10	Co	
MA 5	1250	2.28	0.06	133±16	2.24	Co	AT, Mu
MA10	1300	2.38	0.04	147±13	2.35	Co	AT, Mu
MA20	1375	2.60	0.03	172±14	2.91	Co, AT	Mu
MA30	1375	2.69	0.03	203±12	3.31	Co, AT	Mu
MA40	1350	2.72	0.21	157±12	4.13	AT, CO	Mu

*sintered for 6h at given temperature.

**M Major Phase(s), Minor Phase(s), Co : Cordierite, AT Aluminium Titanate, Mu : Mullite, MA Cordierite-Aluminium Titanate Composites.

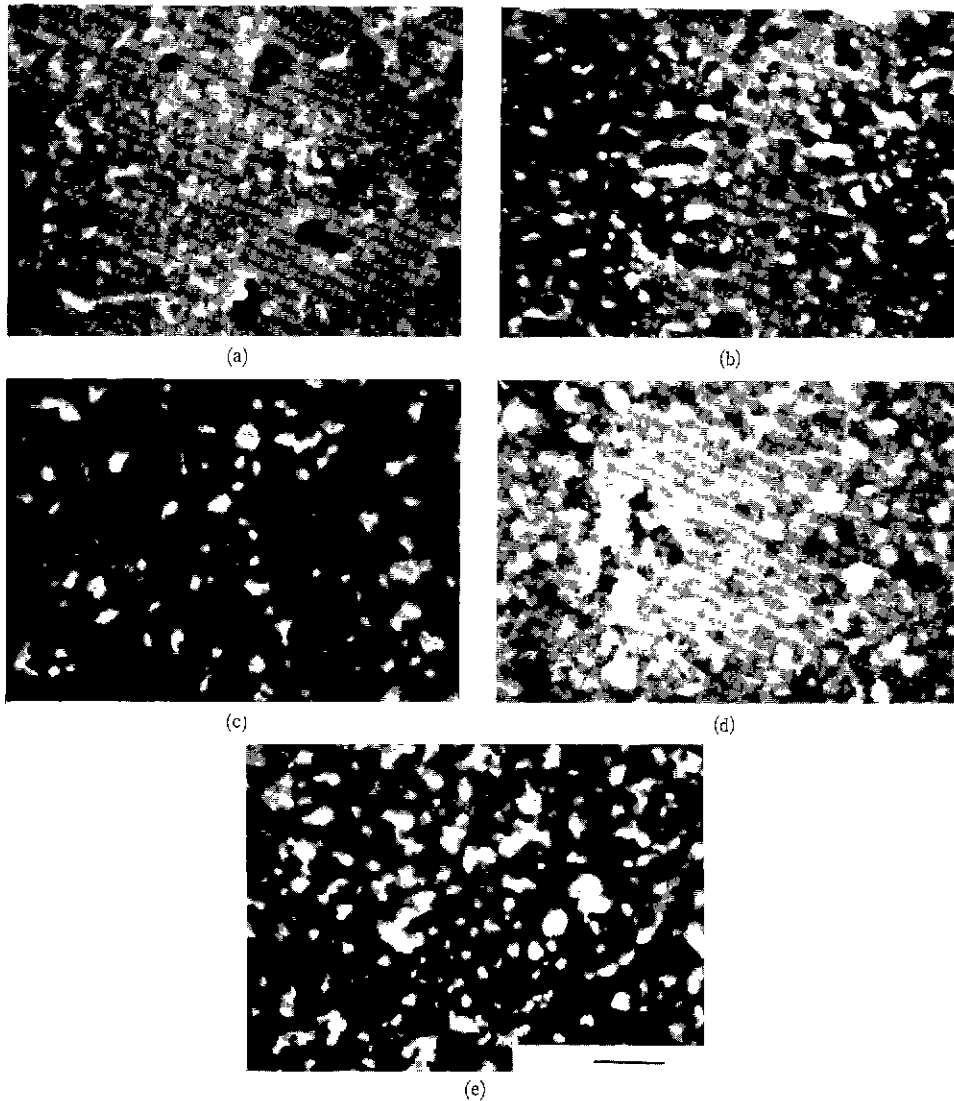


Fig.7. Effect of composition on the microstructure of cordierite-aluminium titanate composites : (a) MA5, (b) MA10, (c) MA20, (d) MA30 and (e) MA40. Bar length : 10 μm .

복합체의 미세구조(Fig.7)를 관찰한 결과에서도 시편 내부의 큰 균열은 발견할 수 없었으며, 미세균열은 티탄산알루미늄의 입계에 국한된 것으로 생각된다. Fig.7에서 보는 바와 같이 티탄산알루미늄의 함량이 증가함에 따라 수 μm 이상의 응집체가 발견되었으며, 티탄산알루미늄의 함량이 높은 복합체에서의 열팽창 수축곡선의 이력현상은 주로 이러한 티탄산알루미늄의 덩어리와 모재 사이에 발생한 미세균열에 의한 결과로 생각된다. 따라서 코디에라이트 티탄산알루미늄 복합체에서 미세균열이 발생하는 티

탄산알루미늄 입자의 입계크기는 단위 티탄산알루미늄의 입계크기²¹⁾인 1-2 μm 와 큰 차이가 없는 것으로 판단된다.

4. 결 론

코디에라이트 원료조합물에 합성된 티탄산알루미늄 분말을 첨가한 코디에라이트-티탄산알루미늄 복합체의 소결은 단위 코디에라이트와 비교할 때 비교적 낮은 온도에

서 코디에라이트의 합성이 시작되고 코디에라이트와 티탄산알루미늄간의 반응으로 액상이 형성되는 과정을 거친다. 이러한 소결시의 반응으로 인해 흡수율로 판단한 소결범위는 단미 코디에라이트가 약 10°C인 것에 비하여 티탄산알루미늄의 함량이 10 wt.% 이하 및 20 wt.% 이상인 복합체의 경우 각각 200°C 및 25~50°C 이상으로 증가하였다. 복합체에서 티탄산알루미늄의 함량에 따라 소결범위가 감소하는 것은 티탄산알루미늄의 함량이 큰 경우 일부만이 반응하는 것을 나타낸다.

복합체의 강도는 티탄산알루미늄의 함량에 따라 증가하여 30 wt.%에서 최고치를 보였으며 40 wt.%에서는 약간 감소하였다. 최고치를 나타낸 복합체의 강도는 단미 코디에라이트의 약 1.5배로 분산강화에 의한 강도향상으로 판단된다.

미세균열의 정도를 나타내는 복합체의 열팽창수축곡선의 이력현상은 티탄산알루미늄의 함량이 40 wt.%까지 계속 증가하였으며, 티탄산알루미늄의 함량이 40 wt.%인 복합체에서의 강도가 감소한 것은 미세균열의 증가에 기인한다고 생각된다. 그러나 강도의 감소가 크지 않았으며, 평균열팽창계수가 티탄산알루미늄의 함량에 따라 계속 증가한 점 및 복합체의 미세구조에서 큰 균열을 발견할 수 없었던 점들로 부터 미세균열의 밀도는 크지 않은 것으로 판단되며, 복합체에서의 미세균열은 주로 티탄산알루미늄의 덩어리와 모재의 계면에서만 발생한 것으로 생각된다.

본 실험의 소지중 열교환기용 소재로 가장 적합한 것은 티탄산알루미늄이 30 wt.% 첨가된 소지토, 흡수율, 극강도 및 열팽창계수는 각각 0.03%, 203±12 MPa 및 3.31×10⁻⁶/°C의 값을 가지고 있었다. 본 실험에서 나타난 것과 같은 분산체의 함량 및 입도가 복합체의 기계적 및 열적 특성에 미치는 영향을 고려할 때 티탄산알루미늄의 입도 조절 및 효과적인 분산을 통하여 복합체의 특성개선이 기대된다고 생각한다.

[감사의 글]

본 연구는 과기처 특정연구개발사업(2N475)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R.A. Penty and J.W. Bjerklie, "Energy Conservation Utilizing Ceramic Heat Exchangers,"
2. S.J. Dapkunas, "Ceramic Heat Exchangers," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67, 388 (1988).
3. W.E. Cole, R. Reagan, C.I. Metcalfe, S.R. Wysk and K.W. Jones, "Ceramic Composite Heat Exchanger," *Ceram. Sci. Eng. Proc.*, 8, 968 (1987).
4. W.T. Bakker and D. Kotchick, "Materials Requirements for High Pressure Ceramic Heat Exchangers," *ibid.*, 3, 793 (1982).
5. B.D. Foster, "Ceramics in Heat Exchangers—An Overview Update," *ibid.*, 8, 75 (1987).
6. A. Krauth, "Recuperative Ceramic Heat Exchanger for Gas Turbine and Other Applications"; pp. 110—119 in *Ceramic Components for Engines*, Edited by S. Somiya, E. Kanai and K. Ando, KTK Scientific Pub., Tokyo, (1984).
7. H. Gehrke, M. Kuczera and G. Willman, "Ceramic Heat Exchanger," pp. 71—77 in *Science of Ceramics Vol. 11*, (1981).
8. J. Heinrich, J. Huber, H. Schelter, R. Ganz, R. Golly, S. Foester and P. Quell, "Compact Ceramic Heat—Exchangers: Design, Fabrication and Testing," *Brit. Ceram. Trans. & J.*, 86, 178 (1987).
9. Y. Ogawa and S. Yamade, "Rotary Cordierite Heat Regenerator Highly Gas—Tight and Method of Producing the Same," U.S. Patent 4, 642, 210, (1987).
10. 樋口昇, "低熱膨張材料"; pp.167—202, 構造材料セラミックス, 奥田博, 平井敏雄, 上垣外修己 共編. オーム, 東京, (1987).
11. K.A. Gebler and H.R. Wisely, "Dense Cordierite Bodies," *J. Am. Ceram. Soc.*, 32, 163 (1949).
12. F.W. Martin, "Ceramic Articles Having Cordierite Coating," U.S. Patent 4, 015, 048, (1977).
13. R.S. Lamar, "Development of Cordierite Bodies with Sierralite. A New Ceramic Material," *J.*

- Am. Ceram. Soc.*, **32**, 65 (1949).
14. H. Sakemi, T. Morishita, H. Numata and T. Ono, "Fired Ceramic Having Dense and Low Thermal Expansion Characteristics," U.S. Patent 4, 194, 917, (1980).
 15. I.M. Lachman, R.D. Bagley and R.M. Lewis, "Thermal Expansion of Extruded Cordierite Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 202 (1981).
 16. E. Kato, Y. Kobayashi and K. Daimon, "Decomposition Kinetics of Al_2TiO_5 in Powdered State," *Yogyo-Kogyokai-Shi*, **87**, 81 (1979).
 17. G. Bayer, "Thermal Expansion Characteristics and Stability of Pseudobrookite-Type Compound, Me_3O_5 ," *J. Less Common Met.*, **24**, 129 (1971).
 18. Y. Ohya and Z. Nakagawa, "Crack Healing and Bending Strength of Aluminium Titanate Ceramics at High Temperature", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C-232 (1988).
 19. P. Stingl, J. Heinrich and J. Huber, "Properties and Application of Aluminiumtitanate Component" ; pp. 369-390 in *Ceramic Materials and Components for Engines*, Edited by W. Bunk and H. Hausner, Deutsche Keramische Gesellschaft, Saarbrücken, (1986).
 20. H.J. Siebeneck, D.P.H. Hasselman, J.J. Cleveland and R.C. Bradt, "Effect of Microcracking on the Thermal Diffusivity of Fe_2TiO_5 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 241 (1976).
 21. J.J. Cleveland and R.C. Bradt, "Grain Size/Microcracking Relations for Pseudobrookite Oxides." *ibid.*, **61**, 478 (1978).