

成型법에 따른 Cordierite系 赤外線 放射體의 諸特性에 미치는 MnO₂의 影響

論文
44~6~17

The Effect of MnO₂ on the Characteristics of an Infrared Radiator of Cordierite System with Pressing Method

姜二國*·辛龍德**
(Yi-Kug Kwang·Yong-Deok Shin)

Abstract - An infrared radiator of Cordierite system were manufactured by slurry casting and dry pressing method. The characteristics of cordierite(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)+30wt% clay+Xwt% MnO₂ of infrared radiator have been investigated as a function of MnO₂ additives (X=0, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5). The thermal expansion coefficient was decreased with increasing amounts of MnO₂ additives. Otherwise, the spectral emissivity was increased in the below 4.5μm wavelength. Also, the infrared radiator of cordierite system which spectral emissivity was approximately 1.0 can be attainable at from 4.5μm to 8μm wavelength. The spectral emissivity was decreased from 8μm to 14μm above X=2.5.

Key Words : Cordierite(코디에라이트), Infrared Radiator(적외선 방사체), Spectral Emissivity(방사율).

1. 서 론

코디에라이트는 용점이 약 1460℃로 내열성 및 내열 충격성이 비교적 좋고 화학적 안정성이 우수한 열적 특성을 가지고 있기 때문에 honey-comb상으로 성형, 소성하여 자동차 디젤엔진 배기가스, 미립자의 정화용 촉매 담체, 필터로 사용되고 있는 화합물이다. 또 낮은 열팽창계수(1.7×10⁻⁶/℃)를 가지고 있으며 비 유전율 특성이 우수하기 때문에 IC용 세라믹 기판 등 전자 재료로서[1]의 용용도 급속적으로 연구되고 있다. 특히 최근에는 적외선 방사체로 주목되어 가열 및 건조 공정을 중심으로 한 공업적 이용 개발이 급 진전되고 있다. 열을 이용하는 경우에는 전도, 대류보다는 방사를 이용하는 쪽이 열매체를 개입시키지 않으므로 열 매체에서의 손실이 없고 또, 부분적 가열이 용이한 것 등의 관점에서 에너지 절약의 효과 면이 주목되고 있다.

세라믹 적외선 방사체로서 우수성을 갖기 위해서는 몇가지 조건을 만족해야 한다. 그 주된 것으로는 방사체 자체의 가열 효율이 높아야 하고, 내열성과 내열 충격성 및 기계적 강도, 내식성, 내구성이 우수해야 하며 단위 면적당 에너지 방사량이 커야하는 것 등이다.[2~3] 그 이외로 용도에 적합한 형상으로 성형이 용이해야 하고, 사용 온도에 있어서의 방사율이 높고 그 방사에너지 분포가 피 가열물의 흡수에너지 분포와 일치해야 한다.

본 연구에서 코디에라이트(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)만의 방사체는 근, 중 적외선 영역의 방사율이 낮기 때문에[2][6] 첨가제

로서 MnO₂를 적절하게 첨가시켜 적외선 전 영역에서의 고효율 방사체를 얻고자 하며, 성형하기 곤란하고 복잡한 형상의 제품의 성형성 및 소결성을 좋게하기 위하여 가소성 점토를 첨가시켜 특성이 우수한 세라믹 방사체를 얻고자 하였다. 용도에 적합한 형상으로 성형을 보다 용이하게 할 수 있는 주입성형법과 건식 가압성형법으로 각각 시편을 제조하였고 고 효율 적외선 방사체로서의 특성을 파악하기 위해서 겔보기밀도 측정, 방사율, 평균 선 열팽창계수, 성분의 정량분석을 측정 하였으며 미세 구조를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 원료 및 합성법

본 실험에서는 코디에라이트(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)를 몰비로 평량하고 점토(2차 청자점토)를 30wt% 첨가 혼합 하였다.

표 1 시편의 혼합비

Table 1 Mixing ratio of specimens

Sample	Cordierite(Mole Ratio)	Additives(Wt%)		Sintering temp.
		Clay	MnO ₂	
A-1	MgO:2 Al ₂ O ₃ :2 SiO ₂ :5	30	0	1200℃
A-2			0.1	
A-3			0.25	
A-4			0.5	
A-5			1.0	
A-6			1.5	
A-7			2.0	
A-8			2.5	

* 正 會 員 : 圓 光 大 學 院 電 氣 工 學 科 碩 士 課 程

** 正 會 員 : 圓 光 大 工 大 電 氣 工 學 科 教 授 · 工 博

接 受 日 字 : 1994年 9月 30日

1次 修 正 : 1994年 11月 27日

2次 修 正 : 1995年 4月 20日

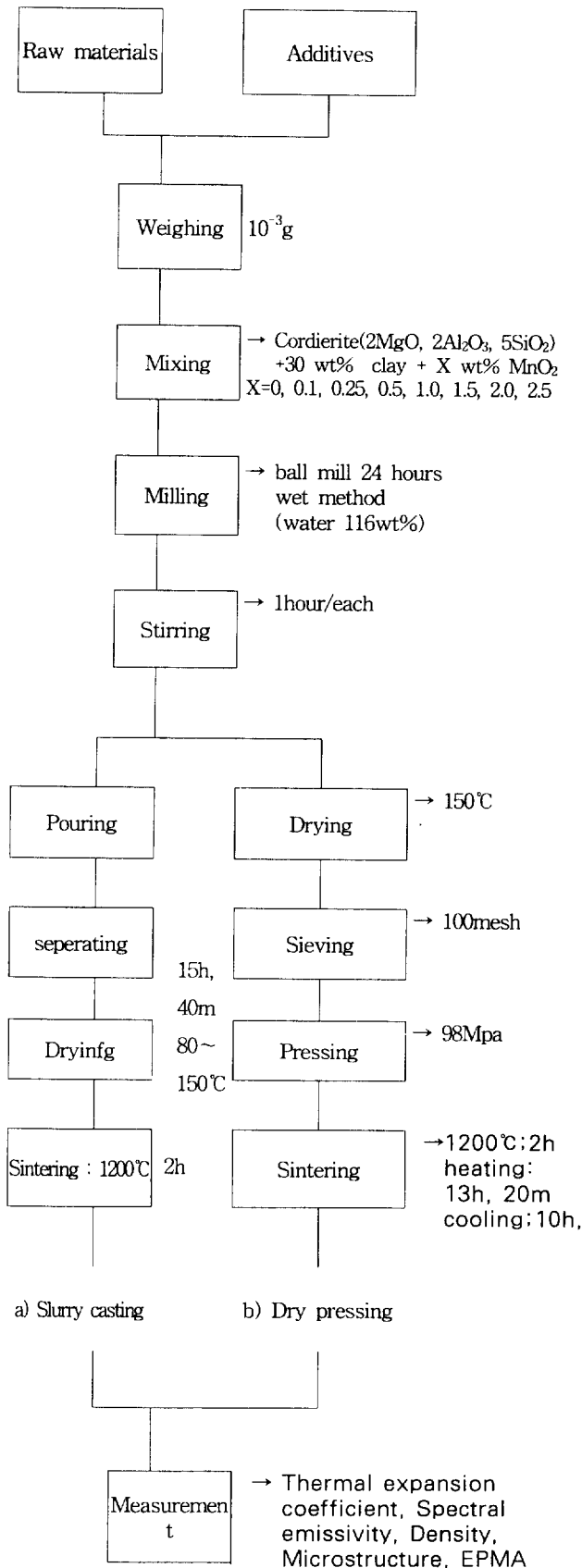


그림 1 제조 공정
Fig. 1 Fabrication process

이 혼합물에 첨가제 MnO_2 를 0~2.5wt%까지 변화시켜 주입 성형법과 건식 가압성형법으로 각각 8개의 시편을 제조 하였고 시편의 혼합비는 표-1과 같다.

2.2 시편의 제조

2.2.1 건식 가압성형법

시편의 혼합은 표-1의 비율로 하였고 혼합시 수분 흡수로 인한 평량의 오차를 줄이기 위해서 150°C로 충분히 건조한후 $10^{-3}g$ 까지 정확히 평량하였다. 평량된 원료들에 물 116wt%를 첨가하고 불밀(20rpm)을 사용하여 24시간 동안 혼합,분쇄하였다. 불밀된 슬러리에 MnO_2 를 0~2.5wt% 범위로 첨가한 후 성형 밀도를 저해하는 응집인자를 제거하기 위하여 교반기로 각각 1시간 동안 교반하였다. 교반된 슬러리를 150°C로 건조한 후 표준망체 100mesh를 사용하여 체거름 하고 각 시료를 원통 몰드($\phi 26.8, \phi 5.25$)에 넣고 $98N/mm^2$ 의 압력으로 disk형 시편을 제조하였다. 소결은 공기중에 상온에서 1.475°C/min 으로 1200°C까지 13시간 20분에 걸쳐서 상승시키고 2시간 유지한 후 1.97°C/min으로 10시간에 걸쳐서 상온까지 냉각시켜 소결 시편을 제조하였다.

2.2.2 주입 성형법

교반된 슬러리를 석고 몰드($\phi 26.8, \phi 5.25$)에 주입하여 성형한 후 탈형시켜 80°C에서 1시간 50분을 유지한 후 그로부터 150°C까지 2°C/min으로 상승 시키면서 10°C 상승 될때 마다 유지시간을 1시간 50분 두어 총 14시간 40분 동안 건조시켰다. 그 이외의 제조과정은 건식 가압성형법과 같으며 이와 같은 주입성형법과 건식 가압성형법의 제조과정은 그림1과 같다.

2.3 특성 시험

2.3.1 평균 선 열팽창계수 측정

시료의 물리적 성질을 온도의 함수로서 측정하여 물질의 특성변화를 평가하기 위하여 열분석기 TMA-1500 (England,PL Thermal Sciences CO.)를 사용하였고 측정시 표면의 거칠기에 따른 측정 오차를 줄이기 위하여 각 시편(D:5.0mm, L:10mm)를 연마한 후 초음파 세척하였다.

2.3.2 방사율 측정

Monochromator [Macpherson,207,detector.MCT(Mg,Cd,Te)]를 사용하여 각시편의 방사율을 측정 하였다. 시험 환경 조건은 온도 23 ± 1 °C, 상대습도 50% 에서 실시 하였고 측정 온도는 390°C(663K)이고 파장 범위는 3~14 μm 이다.

2.3.3 겉보기 밀도 측정

소결된 disk 형의 시편의 밀도 측정을 위하여 각 시편을 비이커에 넣고 물이 끓기 시작할 때부터 3시간 경과한 다음 상온 20°C까지 자연 냉각시킨 후 아르키메데스의 원리를 이용한 겉보기 밀도를 측정 하였다.

$$\text{겉보기 밀도 (D)} = \frac{M}{V} = \frac{W1}{W3 - W2} [g/Cm_2]$$

W1 : 건조한 시편의 무게

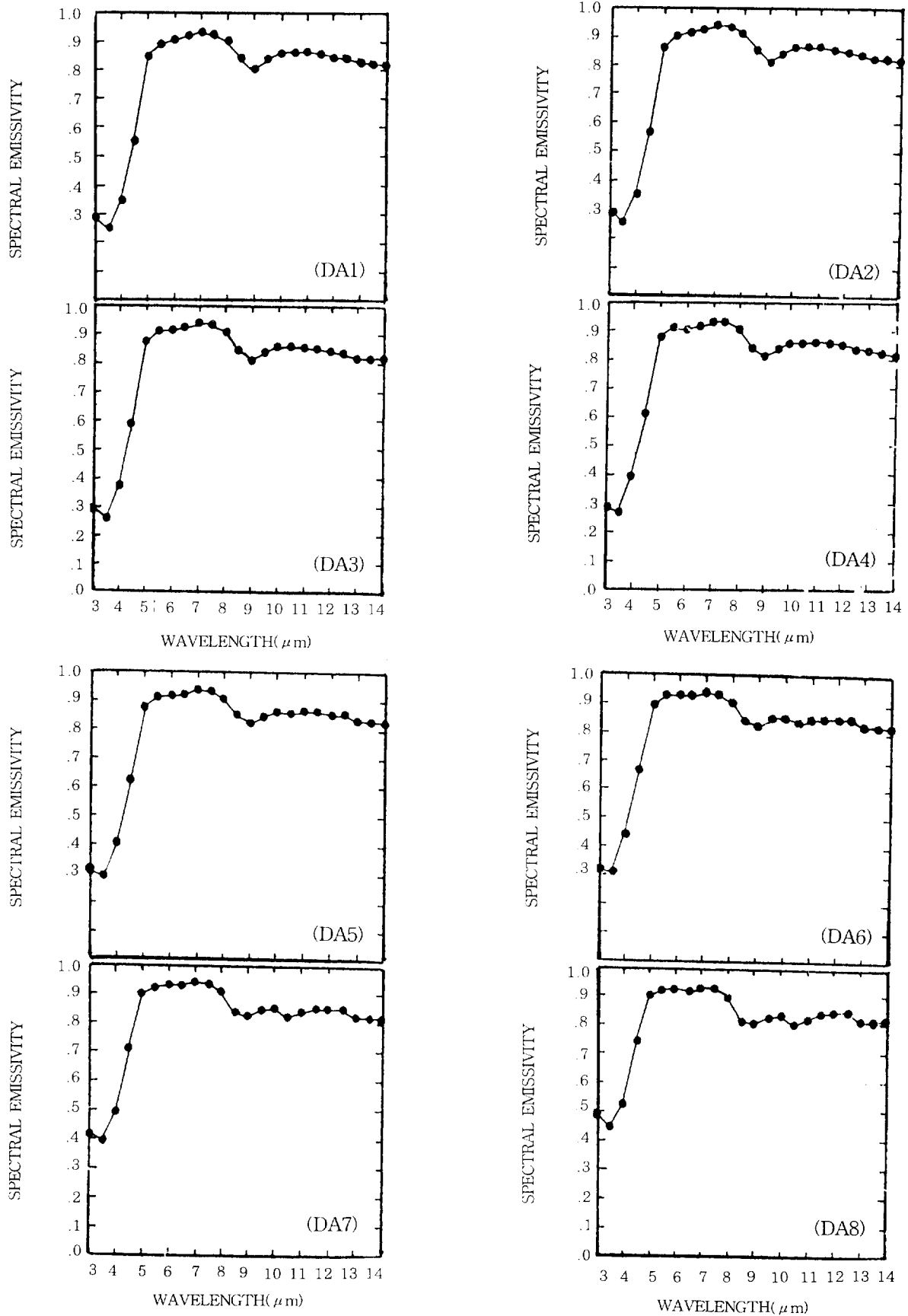


그림 2 건식 가압성형법을 이용한 시편의 적외선 분광분포

Fig. 2 Infrared radiation of spectra of specimens using dry pressing method

- W2: 비이커속에 잠긴 접시의 무게
- W3: 비이커속에 잠긴 접시에 시편이 올려진 무게

2.3.4 미세구조 관찰

주사전자현미경(Scanning Electron Micro analyzer: X-650, HITACHI)을 사용하여 미세구조를 500배, 1,000배로 관찰 하였고 광학현미경 (Stereo Zoom Microscope Focusing: WILD M 8,WILD 551,Switzerland)를 사용하여 15.5 배율로 각 시편의 표면 상태를 관찰하였다.

2.3.5 성분분석

EPMA(Electron Probe Micro Analyzer:JEOL,JAPAN)을 사용하여 각 시편 성분의 정량을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 적외선 방사 특성

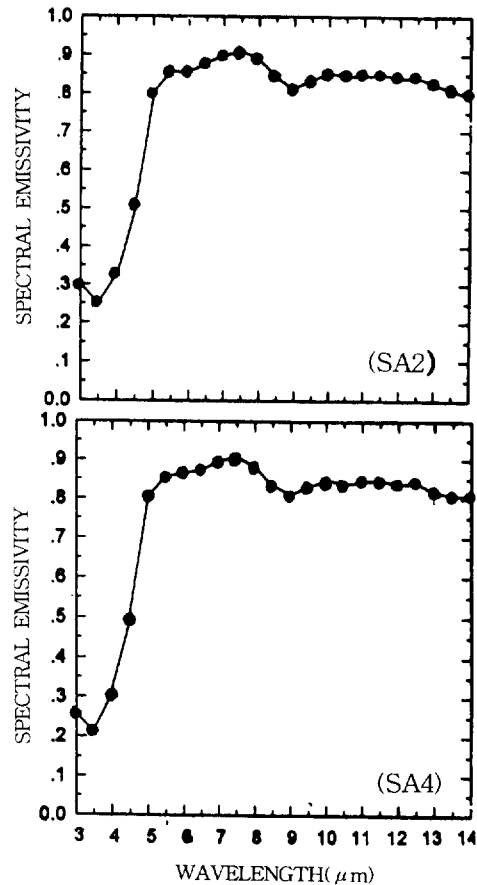
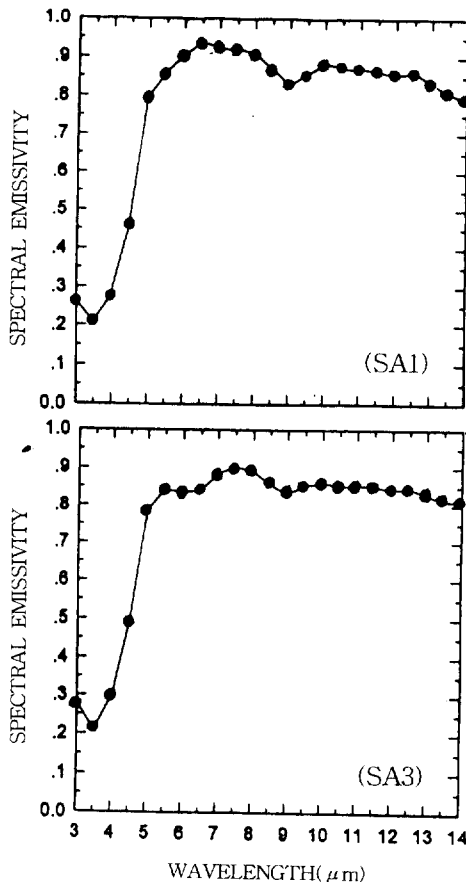
주입성형법, 건식 가압성형법에 의한 코디어라이트계 소결체의 적외선 방사 spectra는 그림 2와 그림 3에 나타난 바와 같이 4.5 μ m부근 이하의 파장에서는 MnO₂ 첨가제를 증가 시킬 수록 방사율이 높아 지는 특성을 가지고 있다. 4.5 μ m 부근 이상의 파장, 이른바 원적외선 영역의 방사율이 0.8이상으로 좋으며 4.5 μ m~8 μ m 부근의 파장에서는 방사율이 1.0에 가까운 시편

고유의 spectra 특성을 갖는 코디어라이트계 소결체라 할 수 있다.

왜냐하면 모든 물질은 특유의 구조를 갖는 원자, 분자로 이루어 졌으며 각 분자는 전체적으로 보아 회전운동을 하고 원자 간에는 신축운동과 변각운동을 한다. 이들 운동은 고유의 특정한 진동수를 갖고 있다. 그러기 때문에 이들의 물질에 적외선이 부딪치면 그 물질 분자의 고유 진동수와 일치하는 적외선이 나타나기 시작해 이른바 공명 흡수된다.[4][5] 그리하여 그 분자의 진동은 여기되어 진폭이 크게 되기 때문이다. MnO₂를 2.5wt%를 첨가한 시편 DA8,SA8을 4.5 μ m 부근 이하의 파장에서 나머지 7개의 시편과 비교하여 보면 DA8,SA8의 방사율이 가장 높지만 4.5 μ m부근 이상의 파장에서 부터는 점점 낮아지고 있다. 따라서 원 적외선 영역에 흡수대가 있는 페인트의 경화나 피 조사체의 가열효과를 높이기 위해서는 MnO₂ 첨가를 2.0wt%로 제어함이 가장 적합하다고 생각된다.주입성형법에 의한 시편보다는 건식가압 성형법에 의한 시편의 방사율이 전 파장영역에서 약간 높게 나타나고 있다.

3.2 미세구조의 관찰

그림 4는 MnO₂를 무 첨가에서 2.5wt% 까지 첨가하여 제조한 코디어라이트 계 적외선 방사체의 시편 A1 에서 A8 까지를 광학현미경으로 15.5배 확대한 것이다. 그림 5, 6은 건식 가압성형법에 의한 시편 A1 에서 A8 까지의 미세구조를 관찰



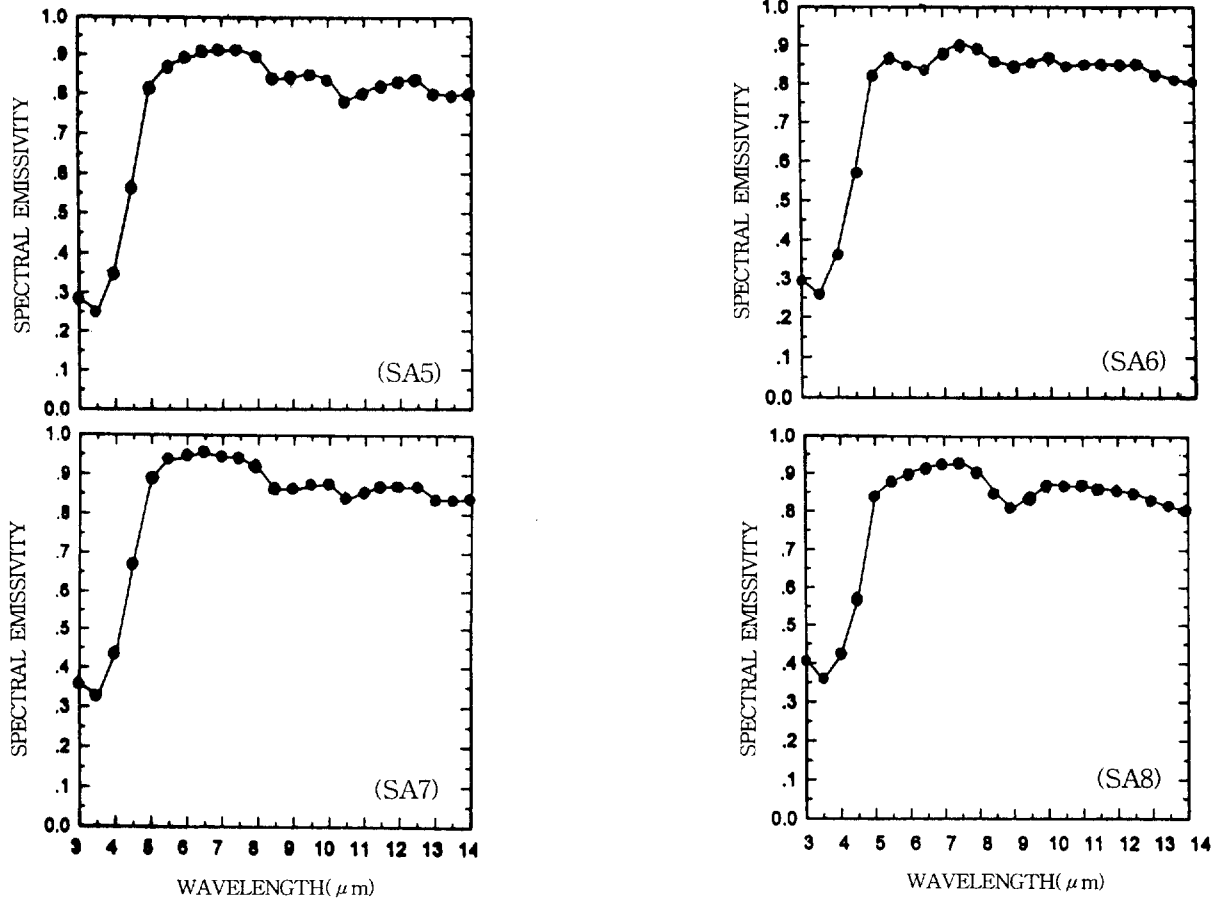


그림 3 주입 성형법을 이용한 시편의 적외선 분광분포
 Fig. 3 Infrared radization of spectra of specimens using slurry casting method

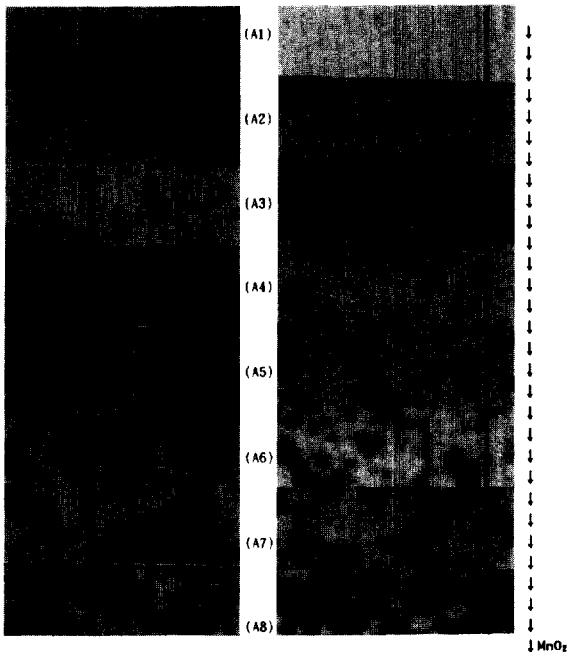


그림 4 건식 가압 성형법과 주입 성형법을 이용한 시편 표면의 광학사진
 Fig. 4 Optical photographs of surface of specimens using slurry casting method and dry pressing method(x 15.5)

하기 위하여 주사전자현미경으로 500배, 1,000배 각각 확대 한 것이다. 그림 5는 Mn이 없는 부위만을 선정하여 각 시편의 미세구조를 관찰 한 것으로 거의 같은 형태임을 알 수 있다. 그러나 그림 6는 Mn이 있는 부위만을 관찰 한 것으로 MnO₂의 첨가량이 많을 수록 그 부위의 cordierite가 점점 더 많이 용해 되어진 것을 알 수 있다. 시편 A2와 A6의 Mn 부위를 보면 A6 보다는 A2가 더 크게 나타난 것은 A2가 덜 용해 되었기 때문으로 생각 된다.

표2에 나타난 바와 같이 겉보기 밀도는 A2의 밀도 값이 가장 높은 이유는 MnO₂ 첨가제를 0.1wt%첨가 하였을 때 Mn 부위에 적절하게 용해되어 기공을 제거하였기 때문으로 생각된다. 0.25wt% 이상의 MnO₂를 첨가하면 Mn 부위에 용해되어 부위가 커지게 되, 더 많은 기공이 나타나기 때문에 밀도값이 점점 낮아진 것으로 생각된다. 이것은 실험을 통하여 MnO₂를 10wt% 이상 첨가하면 완전히 녹아지는 현상을 관찰하였다. 이와 같은 현상은 주입성형법이나 건식 가압성형법에서 다 같이 일어나지만 주입성형법의 시편 밀도값이 다소 낮은 이유는 성형압이 낮기 때문이다

3.3 평균 선 열팽창계수

열팽창계수는 세라믹의 내열충격 온도차를 결정하는 인자중 가장 중요한것으로 낮은열팽창 세라믹은 내열 충격성 재료로서

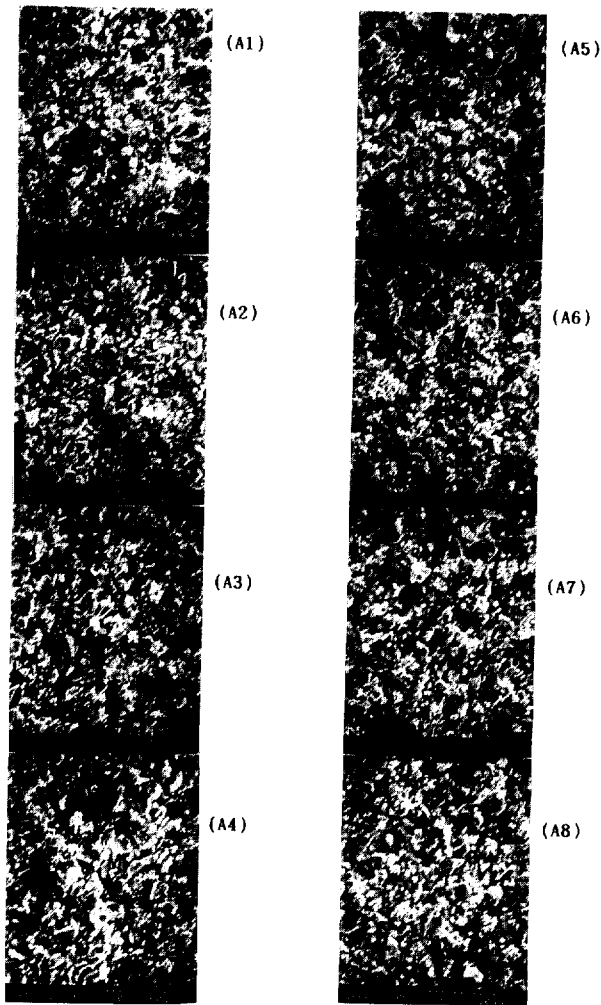


그림 5 건식 가압 성형법을 이용한 시편의 미세구조
 Fig. 5 SEM photographs of surface of specimens using dry pressing method at another position of Mn(x 500)

적합하다. 세라믹의 열팽창계수는 일반적으로 이것을 구성하고 있는 결정의 3축 방향의 열팽창계수의 평균치가 된다. 등방성 결정은 3축 방향의 열팽창계수가 같기 때문에 세라믹의 열팽창계수는 결정의 열팽창계수와 일치한다. 코디에라이트등과 같은 규산염계의 세라믹은 특유의 결정구조 때문에 어느 결정축 방향의 열팽창계수가 음의 값을 갖는다. 따라서 3축 방향의 열팽창계수의 합이 적어지기 때문에 평균 열팽창계수치가 일반 세라믹보다 훨씬 작아진다.[1][7]

표2에 나타난 바와 같이 MnO2를 무첨가 하였을때 시편 A1의 평균 선 열팽창계수치는 순수한 코디에라이트 값($1.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 보다 크게 나타 나는데 이것은 그림 7의 시편 성분의 EPMA 정량분석에서 나타난 바와같이 점도합성과 물을 사용한 습식 분쇄에서 장석, 철등의 고 팽창성 성분의 금속이 침입 하였기 때문이라고 생각 된다. 이와 반면에 MnO2의 첨가량이 많을 수록 평균 선열팽창계수가 낮아지고 있는데 이것은 미세구조의 관찰에서도 설명한 바와 같이 첨가량이 많을 수록 소결, 냉각시에 Matrix 부에 Liquid phase가 많아져서 다수의 미세균열이 발생하고 재 가열시에 이들 미세균열이 결정의 열 팽창을 흡수하기 때문에 MnO2의 첨가량이 많을 수록 낮 게 팽창화 된것으로 사료된다.

표 2 시편의 특성

Table 2 Properties of specimens

Properties	Density (g/ cm ³)		Thermal expansion coefficient (x10 ⁻⁶ /°C), 17°C -600°C	
	Slurry casting method	Dry pressing method	Slurry casting method	Dry pressing method
Specimens				
A-1	2.56	2.7	2.41	6.01
A-2	2.56	3.07	1.37	5.11
A-3	2.52	2.86	1.14	3.57
A-4	2.48	2.78	- .7617299	2.2
A-5	2.38	2.71	-2.259743	-3.379492
A-6	2.29	2.64	-2.873154	-2.550435
A-7	2.19	2.57	-4.430676	-3.276235
A-8	2.24	2.58	-4.823994	-4.637081

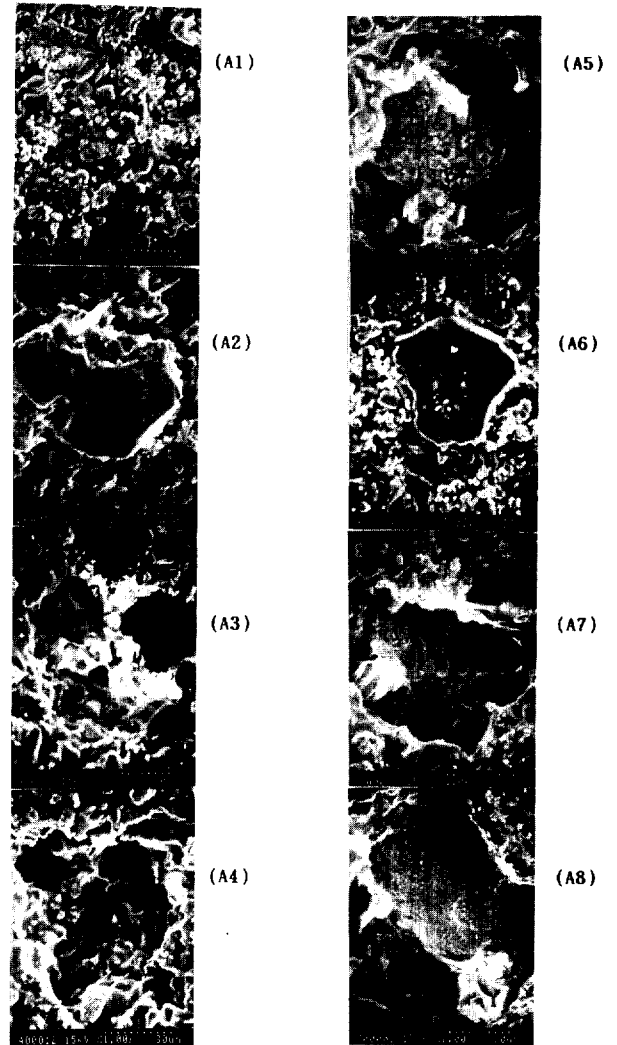


그림 6 건식 가압 성형법을 이용한 시편의 미세구조
 Fig. 6 SEM photographs of surface of specimens using dry pressing method at a position of Mn(x 1000)

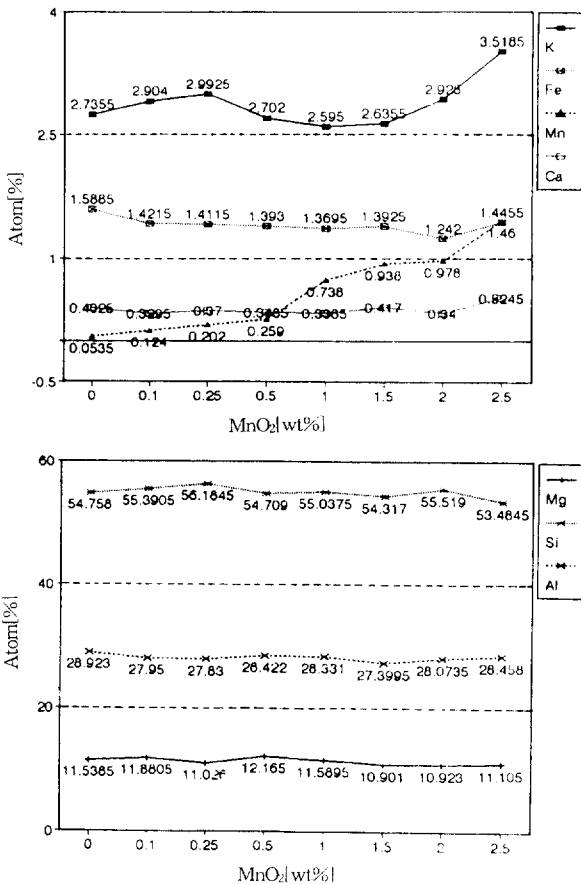


그림 7 건식 가압성형법을 이용한 시편의 성분분석
 Fig. 7 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer) of specimens using dry pressing method

4. 결 론

코디어라이트(2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂) + 30wt% clay(2차청자점토) + Xwt% MnO₂에서 MnO₂ 첨가제를 0 ~ 2.5wt% 변화시켜 주입성형법과 건식 가압성형법으로 만든 적외선 방사체의 성질을 고찰한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 주입성형법과 건식 가압성형법에 의한 소결체의 방사율은 양쪽 다 4.5μm 부근 이하의 파장에서 MnO₂의 첨가량이 많을수록 높아지는 특성을 가지고 있으며 4.5~8μm 부근의 파장에서는 방사율이 1.0에 가까운 시편 고유의 spectra 특성을 갖는 코디어라이트계 소결체라 할 수 있다.

2) MnO₂를 2.5wt% 첨가한 시편의 방사율은 4.5μm 부근 이상의 파장에서 부터는 점점 낮아지고 있어 적외선 영역에 흡수대가 있는 페인트의 경화나 피 조사체의 가열 효과를 높이기 위해서는 MnO₂ 첨가를 2.0wt%로 제어함이 가장 적절하다.

3) 주입성형법과 건식 가압성형법에 의한 소결체의 평균 선 열팽창 계수는 MnO₂를 첨가할수록 똑같이 낮아지나 그 변화율은 주입성형법이 적다. 또, 주입성형법에서는 0.25wt% 첨가할 때, 건식 가압성형법에서는 0.5wt% 첨가할 때 시편의 평균 선 열팽창 계수가 각각 -0.76 × 10⁻⁶/°C, -0.34 × 10⁻⁶/°C로 내열 충격성이 좋다.

4) 주입성형법에 의한 소결체의 방사율이 건식 가압성형법에 의한 것 보다 미세하게 낮은 경향은 있으나 성형하기 곤란하고 복잡한 형상의 제품도 성형하여 고 효율의 적외선 세라믹 방사체를 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] “材料利用ハンドブック”日刊工業新聞社,349-353(1988).
- [2] 高嶋廣夫 “遠赤外線 放射 セラミックスについて” 遠赤外線國際研究會第 2回 講演會,1-12(1988).
- [3] 高田紘一 “セラミックス遠赤外線放射體とその應用セラミックス, 23, NO. 4,310-315 (1988).
- [4] 芳賀幸明 “遠赤外線放射加熱の基礎と問題点(I)” 뉴-セラミックス, NO. 3,79-83(1989).
- [5] 芳賀幸明 “遠赤外線放射加熱の基礎と問題点(II)” 뉴-セラミックス,NO. 4,75-85(1989).
- [6] 赤澤敏之外 “導産を資源を利用したコ-デイエライトセラミックスの作成” 北海道立工業試驗場報告 NO.287,17-22(1988).
- [7] 高嶋廣夫 “遷移元素酸化物を主體した高效率赤外線放射材” Yogyo-KyoKai-Shi,90(7),373-379(1982).

저 자 소 개



강 이 국 (姜 二 國)
 1968년 4월 4일생. 1994년 원광대 전기공학과 졸업. 현재 원광대학교 대학원 전기공학과 석사과정.



신 용 덕 (辛 龍 德)
 1953년 11월 15일생. 1983년 원광대 공대 전기공학과 졸업. 1991년 성균관대 대학원 전기공학과 졸업(공학). 현재 원광대학교 공과대학 전기공학과 조교수.