

## 전기용융 분말로부터 합성된 $Al_2TiO_5$ Ceramics의 열충격 저항성

김익진 · Constantin Zografou\*

무기재료공정 및 응용연구소, 한서대학교 재료공학과  
\*무기재료연구소, RWTH Aachen공대, 독일  
(1998년 7월 6일 접수)

## Thermal Shock Resistance of $Al_2TiO_5$ Ceramics Prepared from Electrofused Powders

Ik Jin Kim and Constatin Zografou\*

Institute for Processing and Application of Inorganic Materials, PAIM,  
Dept. of Mat. Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 352-820, Korea  
\*Institute for Gesteinshüttenkunde(GHI), RWTH Aachen, Germany

(Received July 6, 1998)

### 요 약

$Al_2TiO_5$ 세라믹스의 열적 불안정성은 MgO,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  및  $\alpha-Al_2O_3$  등의 첨가제와 함께 고온 arc노에서 고용체를 형성시킴으로써 조정되었다. 이들  $Al_2TiO_5$ 복합체의 열팽창 특성은 결정축의 상이한 열팽창으로 인한 hysteresis곡선을 나타내며, 이 현상은 미세균열의 opening과 closing으로 설명된다. 입자크기와 안정제 차이에 따른 미세균열 온도는 각각 587.6(ATG2), 405.9(ATG3)와 519.7(ATG4) $^{\circ}C$ 이다. 750-1400-750 $^{\circ}C$ 온도에서 23회 반복 열충격 실험 후 안정화된  $Al_2TiO_5$ 의 미세구조와 상형태의 변화가 없음을 확인할 수 있으며, 1100 $^{\circ}C$ 에서 100시간 동안 열적 내구성 테스트한 후 ATG복합체는 거의 모든 경우 약 20%는  $Al_2TiO_5$ 로 존재하나 corundum과 rutile로 분해되었다. 그러므로 약 800-1300 $^{\circ}C$ 사이의 임계온도에서 안정화된 이들 재료의 분해를 방지하기 위해서는 짧은 시간동안에 응용되어야 한다.

### ABSTRACT

The thermal instability of  $Al_2TiO_5$  ceramics was controlled by solid solution with MgO,  $SiO_2$  and  $ZrO_2$  through electrofusion in an arc furnace. The thermal expansion properties of  $Al_2TiO_5$  composites show the hysteresis due to the strong anisotropy of the crystal axes of these material. These phenomena are explained by the opening and closing of microcracks. The difference in microcracking temperatures, e.g. 587.6(ATG2), 405.9(ATG3) and 519.7 $^{\circ}C$ (ATG4) is caused by the difference in grain size and stabilizer type. The thermal shock behaviour under cyclic conditions between 750-1400-750 $^{\circ}C$  show no change in microstructure and phase assemblage for all three stabilized specimens. After the thermal loading test at 1100 $^{\circ}C$  for 100 hrs, ATG1 and ATG2 materials decomposes completely to its components corundum and rutile in both cases. However, with approximately 20% retention of the  $Al_2TiO_5$ . Thus in order to prevent decomposition of the stabilized material in the critical temperature range 800-1300 $^{\circ}C$  it must be traversed within a short period of time.

**Key words :**  $Al_2TiO_5$ , Thermal expansion, Hysteresis, Microcracking temperature, Thermal shock

### 1. 서 론

Aluminium titanate( $Al_2TiO_5$ )는 낮은 열팽창계수, 낮은 열전도도 및 낮은 탄성률과 높은 내화도(융점 1860 $^{\circ}C$ )로 인하여 우수한 열충격성, 내침식성과 단열성을 나타내는 고온구조재료이다. 이와 같은 특성으로 인

하여  $Al_2TiO_5$ 는 소형자동차용 portliner와 turbocharger castings, 비금속 용융체공장과 유리용융체 내화물공장의 고급질 내화물로 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup>

그러나 순수한  $Al_2TiO_5$ 는 소결후 냉각도중 800-1300 $^{\circ}C$ 영역에서  $MeO_6$ -와  $TiO_6$ -octahedra의 뒤틀림으로 출발재료인  $\alpha-Al_2O_3$ 과  $TiO_2$ -rutile로 분해되는 열적

인 불안정성을 갖고 있다.<sup>3,4)</sup> 이들은 pseudobrookite구조로 뒤틀린 MeO<sub>6</sub>-octahedra가 a축과 b축이 두 선으로 고리처럼 연결되어 있고, TiO<sub>6</sub>-octahedra가 c축 방향으로 계속 연결되어 있으며, 이와 같은 산소원자 octahedra의 뒤틀린 변형은 Ti<sub>2</sub>·(61pm)와 Me(Me=Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)이온 반지름의 차가 증가함에 따라 심해진다. 즉 Al<sup>3+</sup>(53pm)의 작은 이온 반지름으로 인해 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>구조의 변형이 야기된다. 또한 상이한 결정축에 따라 서로 다른 열팽창계수로서 야기되는 재료의 내부응력에 의한 미세균열 발생과 >1300°C 고온에서 급격한 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 입자성장으로 낮은 기계적 강도를 갖고 있고, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>-Rutile → β-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 합성시 낮은 tielite의 이론 밀도(corundum : 3.99 g/cm<sup>3</sup>, rutile : 4.25 g/cm<sup>3</sup>, tielite : 3.702 g/cm<sup>3</sup>)로 인하여 10~15% 부피팽창이 일어난다.<sup>5)</sup> 이와 같은 낮은 소결성과 이로 인한 낮은 기계적 강도와 열적 불안정성은 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>세라믹스 고온구조 재료로서의 산업적 응용에 많은 제약을 주고 있다.<sup>6,7)</sup>

그러므로 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>세라믹스의 성공적인 산업응용은 위 재료의 미세구조 현상을 어떻게 제어 할 수 있느냐에 달려있으며, 순수한 tielite가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 TiO<sub>2</sub>로 분해되는 성질을 이해하여 열적, 기계적으로 안정화 시켜야만 한다. Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 열적 불안정성을 1300°C 이하에서 안정화시키는 방법은 크게 열역학적인 안정화와 kinetic 안정화 방법으로 구분할 수 있다. 즉 MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 GaO<sub>2</sub>와 같이 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>와 고용체를 형성하여 pseudobrookite(Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>)구조와 비슷한 Mg<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>(karroite), Ti<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>(anosovite), FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(ferropseudobrookite) 혹은 (Al,Cr)<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>로서 분해온도 1300°C 이하에서 안정화시키는 방법으로 이를 열역학적인 방법이라 한다.<sup>8,9)</sup> 고온 무기재료의 합성시 열역학 data로부터 어떤 특질상의 안정화와 온도변화에 의한 반응의 진행 방향등을 다음과 같이 알 수 있다 ;

$$\delta G = \delta H - T \cdot \delta S$$

δG = free enthalpy of reaction

δH = Enthalpy

δS = Entropy

$$\Delta G^0 = \sum \delta \Delta G_{prod}^0 - \sum \delta \Delta G_{react}^0$$

이때 δG<sup>0</sup><0 일 때는 생성물, δG<sup>0</sup>>0 일 때는 반응물이 안정하며, δG<sup>0</sup>=0인 온도에서는 생성물과 반응물의 평형상태를 나타낸다. α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 TiO<sub>2</sub>(rutile)가 반응하여 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>를 합성할 때 free enthalpy ΔG는 다음과 같고, Knacke의 열역학 data로부터 Fig. 1를 표현할 수 있다. 즉 MgO, Mg<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가는 산소원자의 결합과 격자내의 양이온 결합을 증가시켜 ΔS<sup>0</sup>를 높인다. ΔS<sup>0</sup>의 증가는 Fig. 1에서 ΔG=0 혹은 ΔG<sup>0</sup><0의 온도가

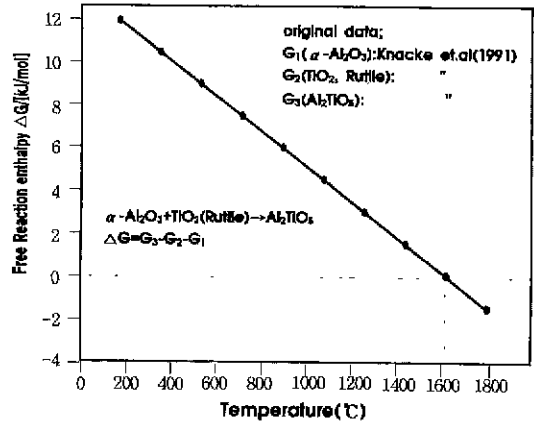
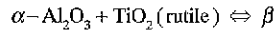


Fig. 1. Free energy ΔG<sup>0</sup> of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> from α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>.

낮은 온도영역으로 이동하므로 β-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 안정화 영역이 넓어진다.



$$\Delta G_{Al_2TiO_5}^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 T$$

$$\Delta G^0 = 17.00 - 10.95 \times 10^{-3} T \text{ [kJ/mol]}$$

(1), freudenberg

$$\Delta G^0 = 14.68 - 12.76 \times 10^{-3} T \text{ [kJ/mol]}$$

(2), Kubaschewski

$$\Delta G^0 = 17.00 - 8.049 \times 10^{-3} T \text{ [kJ/mol]}$$

(3), Knacke

위 식에서 ΔG<sup>0</sup>의 값은 각각 1279, 877, 1356°C에서 음의 값을 나타내었다.<sup>10,11)</sup>

Kinetic 안정화 방법은 SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 mul-lite와 같이 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>와는 고용체를 형성하지는 않지만 입자사이에 제2의 상으로서 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 입자성장을 억제시켜 안정화 시킨다.<sup>12)</sup>

Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>세라믹스는 용융 silica(0.5×10<sup>6</sup>K<sup>-1</sup>)보다도 낮은 열팽창계수를 갖고 있다. 소결후 냉각도중 β-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 결정의 서로 상이한 열팽창계수의 차이로 인해 나타나는 열팽창 hysteresis 곡선은 이 재료의 미세구조에 많은 영향을 받는다. 이와 같은 상이한 열팽창성은 소결온도로부터 냉각하는 도중에 야기되는 국부적인 내부 stress를 야기시키며, 이러한 stress는 재료의 본질적인 파괴강도를 초과하는 각 결정축의 열팽창 이방성과 직접적으로 관련이 있다. 이와 같은 결과는 상온에서 재료의 심한 미세균열을 야기시키며, 이로 인하여 매우 약한 기계적 특성을 갖고 있다. 실제 다결정체 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 열팽창계수는 0.5~1.0×10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>이며, 이는 단결정 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 선 열팽창계수 9.7×10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>[(α<sub>a</sub>+α<sub>b</sub>+α<sub>c</sub>)/3=α<sub>v</sub>]와 비교할 수 있다.<sup>13)</sup> 이는 온도가

상승하는 동안 낮은 온도영역(500°C)에서는 각 β-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 입자가 팽창하면서 미세균열을 채우기 때문에 전체적인 재료의 부피는 일정하며, 이 결과 재료는 적게 팽창한다. 600°C부터 온도가 상승함에 따라 보다 많은 미세균열이 닫히지며, 재료는 팽창한다. 그러나 1000°C에서도 이론적인 열팽창계수와 비교하여 훨씬 낮은 값을 나타내는데 이는 아직도 많은 양의 미세균열들이 열려 있음을 의미한다. 냉각도중 약 600°C에서 다시 재료의 미세균열이 열림으로서 재팽창하는 미세균열 온도(microcracking temperature)를 관찰할 수 있다. 즉 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 세라믹스는 상이한 β-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 열팽창계수 이방성으로 인하여 발생된 미세균열 구조가 온도가 변화함에 따라 healing과 reopening 혹은 refracturing되는 구조적인 장점을 갖고 있다.<sup>14,15)</sup>

본 연구에서는 MgO, SiO<sub>2</sub> 및 ZrO<sub>2</sub> 등의 첨가제와 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 균일한 혼합과 미세구조의 발달을 얻기 위하여 고온 arc노에서 함께 용융시킨 후 고용체를 형성시켜 spinel과 제2상으로 mullite와 ZrO<sub>2</sub>로 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 입자성장을 억제시킴으로서 열적으로 안정화시켜 열적 내구성과 열충격 저항성이 뛰어난 aluminium titanate 고용체를 합성하고 최종적으로 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 구조재료의 열충격 저항성, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>를 아래와 같이 구하고자 한다.

$$R = \frac{\delta_{cr}(1-\nu)}{\alpha E}, \quad R_2 = R_1 \cdot \lambda$$

여기서 δ<sub>cr</sub>는 곡강도이고, α와 E는 각각 열팽창률과 탄성율이고, ν는 Poisson's ratio(ν=0.24), λ는 열전도율(λ=1.5 W/mK)이다.<sup>16,17)</sup>

## 2. 실험방법

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>를 MgO, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 등의 안정제와 함께 고온 arc노에서 용융시킨 후 고용체를 형성하여 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>

**Table 1.** Chemical Composition of ATG Composites (wt.%)

	ATG-1	ATG-2	ATG-3	ATG-4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55.50	54.70	53.80	53.00
TiO <sub>2</sub>	43.90	43.90	32.75	40.00
ZrO <sub>2</sub>	0.05	0.40	3.00	2.30
SiO <sub>2</sub>	0.15	0.30	7.90	1.20
MgO	-	-	2.10	3.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.50	0.20	0.25
Na <sub>2</sub> O	0.20	0.20	0.20	0.20
CaO	0.01	0.01	<0.05	<0.05

\*ATG: Powders of dynamic nobel chemicals, D-5210 troidsorf.

를 합성 및 안정화시켰으며, 이들 분말의 화학 조성표는 Table 1과 같다. ATG1과 ATG2는 안정화 되지않은 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>로서 TiO<sub>2</sub>의 양은 일정하나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>의 첨가량이 차이가 있고, ATG3와 ATG4는 MgO에 의하여 용융과정에서 안정화되었고, 적은양의 ZrO<sub>2</sub>와 각각 7.90과 1.20 wt.%의 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 차이가 있다. 합성된 분말을 건식 분쇄한 후 3% Zusoplast 126/3, 3%의 Optapix PAF 35와 5%의 H<sub>2</sub>O를 binder로 사용하여 sieve로 제립시킨 후 150~200 mesh를 통과시켜 100~200N/mm<sup>2</sup>로 일축 가압 성형하였다. 성형시에는 밀도, 미세구조 그리고 결정상 관찰을 위해 22.5φmm×30 mm의 크기를 갖는 시편과 열팽창계수, microcrack system, hysteresis 면적, 그리고 열적 내구성과 안정성을 측정하기 위해 5×5×25 mm<sup>3</sup>의 dilatometer 측정용 시편을 만들었다. 3점 굽힘강도는 50×4.5×3.5 mm<sup>3</sup>시편을 instrong으로 측정하였고, Young's modulus는 굽힘강도 시편을 resonace frequency방법으로 측정하였다. 이 성형시편의 소결조건은 다음과 같다.

- 500°C: 100°C/h
- 500°C: 2h, soaking time
- To max. temp. : (1500°C/2h)
- Room temp. : 600°C/h

1500°C에서 2시간 반응시킨 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 소결체의 열적내구성과 열충격 테스트는 다음과 같이 실행하였다.

- 임계온도 1100°C에서 100시간 동안 열적 내구성 테스트
- 750-1400-750°C에서 100시간 동안 23회에 반복적인 열충격 테스트

위와 같은 다른 열적 안정성 실험을 실행한 후 소결밀도를 측정하였고, 미세구조와 결정상을 관찰하기 위하여 SEM과 XRD를 사용하였다. 또한 dilatometer를 사용하여 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 열적인 안정성, 즉 열팽창계수, microcrack system, hysteresis 면적 등을 측정하였으며, 측정시 오차를 줄이기 위해 시편에 5g의 하중을 부과한 상태에서 승온 및 냉각속도 10°C/min으로 1200°C와 1500°C까지 측정하였다. 고온 강도는 150×25×25 mm<sup>3</sup>의 시편을 3점 강도 테스트에 시편 간격 125 mm와 시편에 가해지는 압력이 0.15N/mm<sup>2</sup>sec로 DIN51048에 의하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

순수한 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>은 상이한 결정축에 따라 서로 다른 열팽창계수로 인한 미세균열 발생과 >1300°C 고온에서

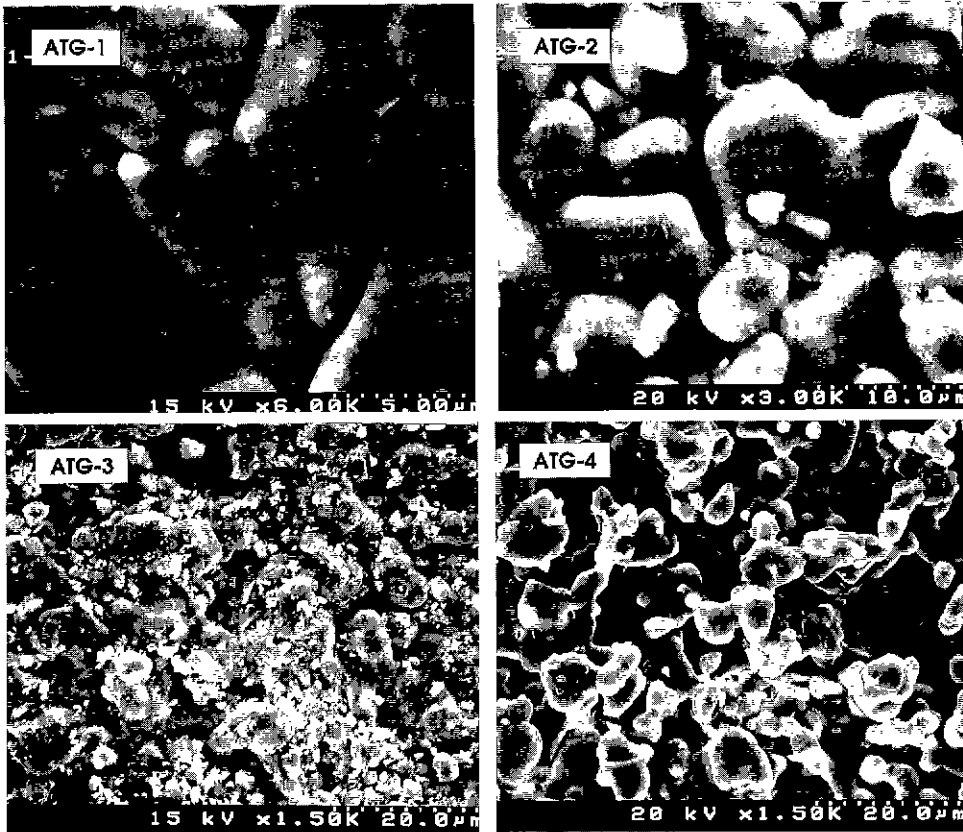


Fig. 2. Microstructure of sintered ATG1, 2, 3 and 4 at 1500°C for 2 hrs.

급격한  $Al_2TiO_5$  입자성장은 물론 합성시 출발물질 보다 낮은 tielite의 이론밀도,  $3.702\text{ g/cm}^3$ 로 인하여 야기되는 10~15% 부피팽창과 더불어 낮은 소결성을 나타낸다.<sup>5)</sup> Fig. 2의 ATG1과 ATG2는 출발물질  $Al_2O_3$ 와

$TiO_2$ 양에서 다소 차이는 있으나, 거의 순수한  $Al_2TiO_5$ 로 모두 불균일한 입자성장과 미세균열을 나타낸다. 또한  $Al_2TiO_5$ 상 이외에 소결 후 출발물질인  $TiO_2$ 로 분해된 rutile상을 확인할 수 있다. Fig. 2와 같이 ATG3의  $SiO_2$

Table 2. Physical Data of the Sintered Specimens(1500°C/2 hrs.)

Physical Data	ATG-1	ATG-2	ATG-3	ATG-4
Green density ( $\text{g/cm}^3$ )	2.10	2.16	2.11	2.15
Raw density ( $\text{g/cm}^3$ )	3.39	3.43	3.44	3.49
True density ( $\text{g/cm}^3$ )	3.68	3.68	3.61	3.67
Relative density (%)	92.1	93.2	95.3	95.1
Apparent porosity (%)	-	3.98	3.7	4.7
Total porosity (%)	7.9	6.8	4.7	4.9
Firing shrinkage (%)	15.5	15.4	15.0	15.1
Heating/Cooling rate ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	10.0	10.0	10.0	10.0
Coefficient of thermal expansion	-	3.0	2.3	1.3
Thermal expansion, RT-1273K (%)	-	0.35	0.28	0.22
Bending strength (MPa)	-	25.0	49.0	28.0
Hot-MOR (MPa) 800°C	-	28.0	60.0	58.0
1100°C	-	43.0	98.0	90.0
1300°C	-	38.0	50.0	48.0

첨가제는 일반적으로 낮은 용융점으로 인한 액상 소결로서 치밀화를 이루어 강도가 증진되었고(Table 2), mullite와  $ZrO_2$  등의 제2의 상으로  $Al_2TiO_5$ 의 입자성장을 억제하며, 균일한 크기의 입자 분포를 나타낸다. Fig. 2의 ATG4와 같이 주로  $MgO$ 와  $ZrO_2$ 를 첨가했을시  $Al_2TiO_5$  입자주위에 미세한  $Al_2O_3$ 와  $ZrO_2$  등의 균일한 분포와  $MgAl_2O_4$ -spinel 고용체의 존재로  $Al_2TiO_5$  입자성장 억제와 미세균열의 감소를 나타낸다.

Table 2는 1500°C에서 두 시간 소성한 ATG의 물리

적 특성이다. 성형밀도는 2.10 g/cm<sup>3</sup>에서 2.16 g/cm<sup>3</sup>이고, 상대밀도는 ATG1과 ATG2가 각각 92.1%와 93.2%로 비교적 낮고, ATG3과 ATG4는 95.3%와 95.1%로 나타낸다. 전체 소결체의 기공은 ATG1 7.9%에서 ATG4의 4.9%로 안정화 정도에 따라 차이가 있다. ATG1의 미세균열 조직과 불균일한 입자성장으로 인한 낮은 소결성은 기계적 강도 측정이 거의 불가능 했으며, 미세균열 조직을 갖는 ATG2가 25.0 MPa와 제2의 상으로  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ 와  $MgAl_2O_4$ -spinel을 갖는 ATG4은 28.0

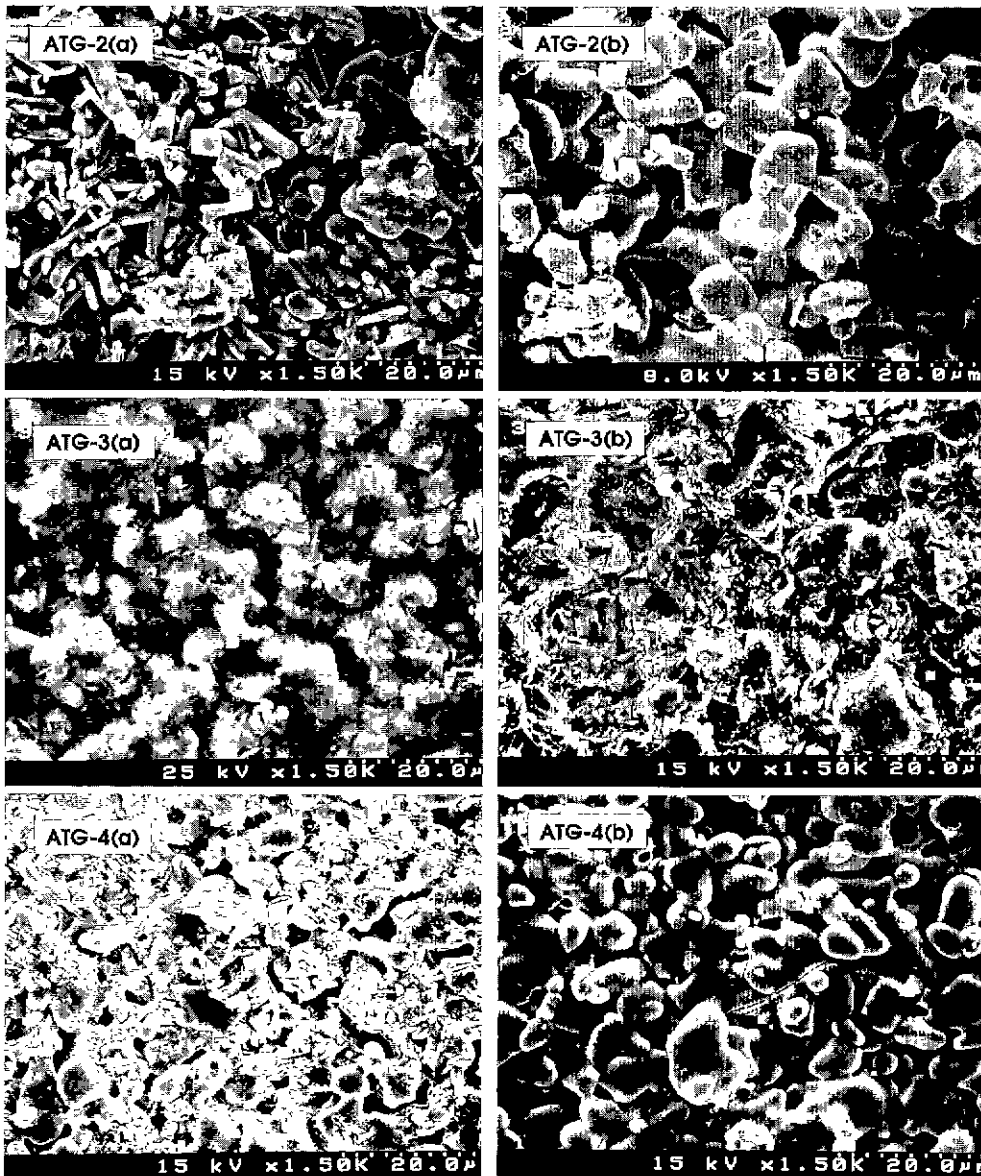


Fig. 3. Microstructure of sintered ATG2, 3 and 4 cyclic thermal shock between 750-1400-750°C and decomposition test at 1100°C for 100 hrs.

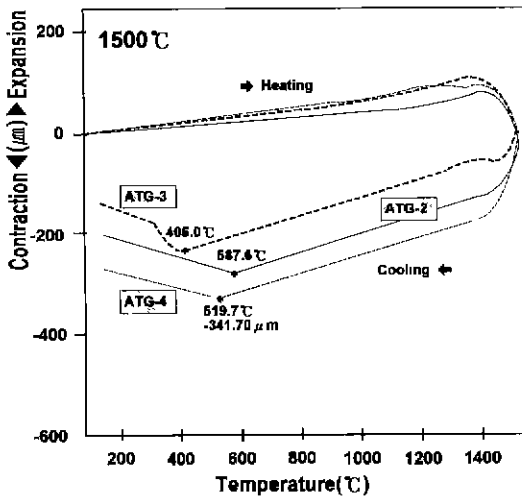


Fig. 4. Thermal expansion curves of sintered ATG-2, -3 and -4 at 1500°C for 2 hrs.

MPa의 낮은 기계적 강도를 나타내며, 첨가제 중 SiO<sub>2</sub>에 의하여 mullite가 합성된 ATG3이 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>소결체로는 비교적 높은 강도인 49.0 MPa를 나타낸다. 또한 고온강도는 온도가 상승하는 동안 낮은 온도영역(500°C)에서는 β-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 입자가 미세균열로 팽창하여 전체적인 재료의 부피는 일정하나 600°C부터는 온도가 상승함에 따라 보다 많은 기공과 미세균열들이 닫혀지므로 800, 1100, 1300°C에서 높은 강도값을 나타낸다.<sup>18)</sup> 특히

ATG3의 고온강도는 1300°C에서 98.0 MPa이다. 이는 Fig. 4와 같이 β-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 열팽창계수 이방성으로 인하여 발생된 미세균열 구조가 온도가 증가함에 따라 healing되는 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 구조적인 특징에 기인한다.

여러 가지 열처리 조건에 따른 결정상의 결과는 Table 3과 같다. ATG1과 ATG2를 용융상태에서 직접 합성했을 때와 1500°C에서 2시간동안 소성하였을 때의 상의 차이는 용융노에서 합성된 것은 모든 상이 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>인 반면에 분쇄와 제립 및 입도분포한 후 형성하여 소성에 의한 상은 다소 TiO<sub>2</sub>, 즉 rutile상이 나타난다. ATG3과 ATG4를 1500°C에서 2시간 소결시 주상(dominated phase)으로는 β-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>이며, 제2상으로서 첨가제 SiO<sub>2</sub>와 과량으로 첨가된 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 반응하여 합성된 mullite와 소량의 미반응 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub>를 포함한다. ATG4는 제2상으로 mullite대신 안정제 MgO로 인하여 MA-spinel상을 확인할 수 있다.

임계온도인 1100°C에서 100시간 열적 내구성 테스트(thermal durability test)는 ATG1과 ATG2에서 거의 모든 상이 출발재료인 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 TiO<sub>2</sub>-Rutile로 분해되는 열적인 불안정성을 나타내었으나, β-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>형이 안정하게 존재하는 상온에서 750°C와 1300°C에서 1820°C까지의 온도 영역, 즉 안정온도 영역에 해당하는 온도인 750°C와 1400°C로 두 개의 전기로를 고정, 조정한 후 750-1400-750°C에서 100시간 동안 23회의 반복적인 열충격후에는 β-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>상과 분해된 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 TiO<sub>2</sub>-Rutile을 관찰할 수 있다. 그러나 ATG3은 mullite가 제2상

Table 3. Phase Composition of ATG Composites after Various Thermal Treatments

Phase composition	ATG-1 (Unstabilized)	ATG-2 (Unstabilized)	ATG-3 (Fusedstabilized)	ATG-4 (Fusedstabilized)
After fusion process	β-AT	β-AT	β-AT	β-AT α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sintering at 1500°C/2 hrs.	β-AT Rutile	β-AT Rutile	MA-Spinel m-ZrO <sub>2</sub> β-AT α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mullite m-ZrO <sub>2</sub>	MA-Spinel m-ZrO <sub>2</sub> β-AT α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MA-Spinel m-ZrO <sub>2</sub>
Cyclic thermal sock test [750-1400-750°C, 23 Cycles > 100 h]	β-AT α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Rutile	β-AT α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Rutile	β-AT α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mullite m-ZrO <sub>2</sub>	β-AT α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MA-Spinel m-ZrO <sub>2</sub>
Decomposition test [Annealing at 1100° for 100 hrs.]	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Rutile	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Rutile	β-AT α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Rutile MA-Spinel Mullite m-ZrO <sub>2</sub>	β-AT α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Rutile MA-Spinel m-ZrO <sub>2</sub>

으로  $Al_2TiO_5$ 의 급격한 입자성장을 억제시키는 전형적인 kinetics 열적 안정화를 이루었고, ATG4는  $Al_2TiO_5$ 와 고용체를 형성하여 제2상으로 MA-spinel상과  $\alpha-Al_2O_3$ , m-ZrO<sub>2</sub>상을 존재시켜 kinetics안정화와 열역학적인 안정화를 이루어 가혹한 열적 테스트 후에도 미세조직의 주된 상은  $\beta-Al_2TiO_5$  상임을 확인할 수 있다.

Fig. 3 (a), (b)는 ATG2의 1100°C에서 100 시간동안 열적 내구성 테스트와 750-1400-750°C에서 23회 반복 열충격 실험을 시행한 미세구조이다. Table 3의 결과에서와 같이 100 시간 동안 테스트한 ATG2 (a)의 조직은  $\beta-Al_2TiO_5$ 가  $\alpha-Al_2O_3$ 과  $TiO_2$ -rutile 조직으로 모두 분해된 전형적인 corundum의 침상구조와 흰색의 rutile구조를 나타내는 반면 ATG2 (b)는 대표적인  $Al_2TiO_5$ 의 구조로 열적 hysteresis곡선을 나타내는 round 형태의 균일한 미세균열 조직을 나타낸다(Fig. 4). ATG3와 ATG4의 미세구조는 23회 반복된 열충격으로 보다 치밀한 구조를 나타내며, 열적 안정화에 따른 큰 구조적 변화는 없으나, 1100°C에서 열적 내구성 테스트한 후 ATG3와 ATG4는 거의 모두 출발재료인  $\alpha-Al_2O_3$ 과  $TiO_2$ 로 분해되어 균일한 미세조직 보다는 유리상과 round상 주변에 침상구조를 확인할 수 있다. Fig. 4는 1500°C에서 2시간 소성시킨 ATG2, ATG3과 ATG4의 열팽창 곡선을 나타낸다. 이들은 소결후 냉각도중  $\beta-Al_2TiO_5$  결정의 열팽창 계수 이방성으로 인해 나타나는 열팽창 hysteresis 곡선은 이 재료의 미세구조, 즉 미세균열 분포, 형상 및 밀도 등에 많은 영향 받는다. 이와 같은 상이한 열팽창성은 소결온도로부터 냉각하는 도중에 국부적인 내부 stress를 야기시키며, 이러한 stress는 각 결정축에 따른 열팽창 이방성과 직접적으로 관련이 있다. 이와 같은 결과는 상온에서 재료의 심한 미세균열을 야기시키며, 이로 인하여 매우 약한 기계적 특성을 갖고 있다. 이는 온도가 상승하는 동안 낮은 온도영역(500°C)에서는 각각의  $\beta-Al_2TiO_5$  입자가 미세균열로 팽창하며, 이때 전체적인 재료의 부피는 일정하며, 이 결과 재료는 적게 팽창한다. 600°C부터 온도가 상승함에 따라 보다 많은 기공은 닫히지며, 재료는 팽창한다. 그러나 1500°C에서도 이론적인 열팽창계수와 비교하여 훨씬 낮은 값( $1.3 \sim 3.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ )을 나타낸다. 이것은 아직도 많은 양의 미세균열들이 열려 있음을 의미한다. 또한 Fig. 4에서와 같이 냉각도중 각 결정축의 열팽창 이방성으로 인하여 야기되는 재료의 내부 stress는 약 587.6°C(ATG2), 405.9°C(ATG3)와 519.70°C(ATG4)에서 다시 미세균열 발생으로 인하여 급격한 팽창을 나타내는 hysteresis곡선을 나타내었다. 이와 같이 냉각도중 열팽창곡선상에서 일어나는 특이한 현상인 미세균열 온도를 microcracking temperature라고 한다.

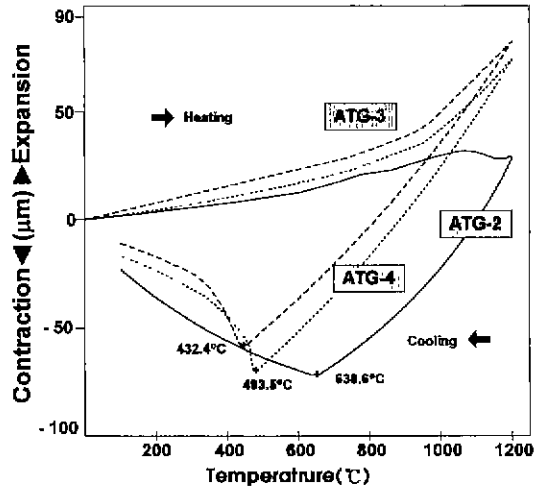


Fig. 5. Thermal expansion curves of ATG-2, -3 and -4 after cyclic thermal shock test between 750-1400-750°C.

Fig. 5와 같이 750-1400-750°C에서 100시간 동안 23회에 반복적인 열충격에 따른 ATG복합체의 열충격 테스트 결과와 내구성 테스트는 시험 후에도 미세 조직이 거의 같고, 반복되는 열충격으로 비교적 치밀하고 균일한 조직을 나타낸다. 이들은 전형적인 안정화된  $\beta-Al_2TiO_5$ 와 같은 열적 hysteresis곡선을 나타내며, 냉각도중 ATG2, ATG3과 ATG4의 미세균열 온도는 각각 638.6, 432.4, 493.5°C로 나타났었다(Fig. 5). 그러나 1100°C에서 100시간 동안 열적 내구성 테스트한 후 ATG복합체는 Table 3과 같이  $\beta-Al_2TiO_5 \rightarrow \alpha-Al_2O_3 + TiO_2$ 로 거의 95%이상 출발물질로 분해되어 더 이상  $\beta-Al_2TiO_5$  결정만이 갖는 승온 과정 중 미세균열의 닫힘과 냉각도중 균열의 열림으로서 야기되는 수축과 팽창을 나타내는 열적 hysteresis곡선을 더 이상 관찰할 수 없었다(Fig. 6). Table 4는 열적, 기계적 특성과 열충격 저항성( $R_1$ ,  $R_2$ )을 나타낸다. ATG복합체의 기계적 특성은 일반적으로 dense한 구조세라믹의 강도와 비교해서는 아주 낮은 값( $25-49 N/mm^2$ )을 나타내나, 이는  $Al_2TiO_5$  세라믹스 구조재료의 이상적인 강도값( $25-35 N/mm^2$ )을 나타낸다.<sup>16)</sup> 예를들어 자동차 엔진에서  $Al_2TiO_5$ 는 portliner와 main-folds로 응용되며, 소결체 위에 aluminium과 cast iron 용융체를 주물하여 사용하므로 높은 기계적 강도는 요구하지는 않으나 금속이 고화되는 과정에서 금속의 높은 열팽창계수, 높은 열전도도( $\lambda=58 W/mK$ )와 소결체와의 높은 표면온도 차이로 인하여 엄청난 열적 응력이 가해진다. 이와 같은 응력을 줄이기 위해서는 세라믹스 위에  $Al_2O_3$ -fibers를 coating하여 일차적인 단일층을 만들어줌으로서 주물시 금속표면 온도를 약 300°C까지 감소시켜

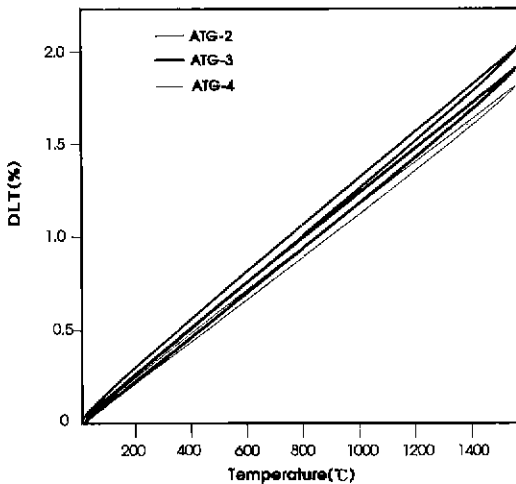


Fig. 6. Thermal expansion curve of ATG-3 after decomposition test at 1100°C for 100 hrs.

Table 4. Characteristics of Specimens of ATG Composites after Heat Treatment at 1500°C for 2 hours

Materials	Flexural strength $\delta_{br}$ [N/mm <sup>2</sup> ]	Young's Modulus E [kN/mm <sup>2</sup> ]	Thermal expansion coefficient 20-1000°C [10 <sup>-6</sup> /k]	R <sub>1</sub> [k]	R <sub>2</sub> [W/m]
ATG-2	25	13	1.5	897	1346
ATG-3	49	34	1.0	1009	1513
ATG-4	28	22.5	1.0	871	1307

주나, 이때의 표면온도는 cast iron 대신에 aluminium으로 주조할 시 응력을 줄일 수 있는 충분한 온도는 아니다. 또한 균일하고 미세한 균열조직에 의한 낮은 Young's modulus(15~35 kN/mm<sup>2</sup>)만이 주조를 가능하게 하며, 이때의 미세균열등은 금속용융체가 고화시 응력을 흡수할 수 있다.<sup>20)</sup> 또한 ATG복합체는 상이한 열팽창성과 이로 인한 미세균열로 낮은 탄성률(13~34 kN/mm<sup>2</sup>)과 낮은 열팽창성(1.0~1.5×10<sup>-6</sup>k<sup>-1</sup>)의 장점을 지니고 있으며, 이들은 ATG2(897), ATG3(1009), ATG4(871)와 같이 높은 열충격 저항계수(R<sub>1</sub>)를 나타낸다.

#### 4. 결 론

이들 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>복합체의 열팽창 특성은 결정축에 따른 열팽창 이방성으로 인한 hysteresis곡선을 나타내며, 이 현상은 미세균열의 opening과 closing으로 설명된다. 입자크기와 안정제 차이에 따른 미세균열 온도는 각각 587.6(ATG1), 405.9(ATG2)와 519.7(ATG4)°C이다. 750-1400

-750°C온도에서 23회 반복 열충격 특성은 안정화된 재료의 미세구조와 상형태의 변화가 없음을 확인할 수 있으며, 1100°C에서 100시간 동안 열적 내구성 테스트한 후 ATG복합체는 거의 모두 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 출발재료인 corundum과 rutile로 분해되었다. 그러므로 약 800-1300°C사이의 임계온도에서 안정화된 이들 재료의 분해를 방지하기 위해서는 짧은 시간동안에 응용되어야 한다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년 한국과학재단 핵심전문연구(과제번호: 961-0802-013-2)결과의 일부이며, 재단의 지원에 감사드리며, 구조적, 열적분석을 행하여 준 생산기술연구원 재료평가팀에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. E. Gugel, "Keramische Konstruktionswerkstoffe für den Motorenbau," *Keram. Zeitschrift*, **36**(9), 477-479 (1984).
2. W. D. Grunde, "Keramische Isolationsbauteile für Motoren," in: *Keramische Hochleistungsbauteile für den Motoren und Triebwerkbau*, VDI-Verlag, Düsseldorf, *Zeitschrift für Werkstofftechnik*, 26-35 (1985).
3. Morosin and R. W. Lynch, "Structure Studies on Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> at Room Temperature and at 600°C," *Acta Cryst.* **B28**, 1040 (1972).
4. E. Kato, K. Daimon and I. Takahashi, "Decomposition Kinetics of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> in Powdered State," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 355 (1980).
5. H. A. J. Thomas and R. Sterens, "Aluminium Titanate-A Literature Review, Part 1: Microcracking Phenomena," *Br. Ceram. Trans. J.*, **88**, 144 (1989).
6. H. Nink, H. Keller and A. Krauth, "Keramische Werkstoffe für das Gießen und Schmelzen von Aluminium und Aluminiumlegierungen," *Gießerei* **64**, 282-283 (1977).
7. W. Rieger and Thayngen, "Neue Keramische Werkstoffe mit hoher Ther Moschokbeständigkeit für die Chemische Industrie," *Sprechsaal*, **115**, 12, 1102-1106 (1982).
8. Ch. Han and D. Selb, "Verbesserung von Aluminiumtitanat-Keramik," *Sprechsaal*, **118**(12), 1157 (1985).
9. I. J. Kim and Y. S. Ko., "Thermal Stability of Aluminium Titanate(Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) Solid Solutions," *The 11th Korea-Japan Seminar on New Ceramics*, Sept. 28-30, 91-96 (1994).
10. O. Kubaschewski, "Therdas Datenbank," *Institut für Theoretische Hüttenkunde*, Aachen (1986).
11. O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hasselmann, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances," Springer Verlag, Verlag Stahleisen m.b.H. D sseldorf.
12. I. J. Kim, "Anwendung des Sol-Gel-Verfahrens auf die Herstellung keramischer Werkstoffe aus Aluminiumti-



- tanat-Mullit, Dissertation, Institut für Gesteinshüttenkunde, Techn. University Aachen, Germany, (1991).
13. W. R. Buessem, N. R. Thielke and R. V. Sarakauskas, "Thermal Expansion Hysteresis of Aluminium Titanate," *Ceram. Age*, **60**(5), 38-40 (1952).
  14. J. A. Kuszyk and R. C. Bradt, "Influence of Grain Size on Effects of Thermal Expansion Anisotropy in  $\text{MgTi}_2\text{O}_7$ ," *J. of Am. Ceram. Soc.* **56**(8), 420-423 (1973).
  15. G. Bayer, "Thermal Expansion Characteristics and Stability of Pseudo-brookite-type Compounds  $\text{M}_2\text{O}_5$ ," *J. Less. Common. Met.* **24**, 2, 129 (1971).
  16. I. J. Kim, W. H. Kang and Y. S. Ko, "Aluminium Titanate-Mullite Composites : Part 2 Thermal Shock Resistance," *Korean Journal of Materials Research*, **4**(2), 206-212 (1994).
  17. D. Munz and T. Fett, "Mechanisches Verhalten Keramischer Werkstoffe, Werkstoff-Forschung und -technik," Herausgegeben von B. Iischer, Band 8 Springer-Verlag, (1989).
  18. W. Staudt, "Eigenschaften, Korrosionsverhalten und Mögliche Anwendungen Von Geschmolzenem Aluminiumtitanat," Dissertation, RWTH Aachen (1988).
  19. U. Dworak, "Einsatz Keramischer Werkstoffe im Motorenbau Teil 1, 2," Technische Keramik in Vulkan Verlag, Essen, 260-276 (1988).
  20. G. Schuseil, "Keramik im Motorenbau," Cfi/Berichte DKG 617-87. 242-249 (1987).