

Al₂TiO₅-점토 복합체를 이용한 원적외선방사체질의 개발

Development of Al₂TiO₅-Clay Composites for Far Infrared Radiator

한 상 목* 신 대 용**
Han, Sang Mok Shin, Dae Yong

Abstract

Sintered Al₂TiO₅ has a very low thermal expansion and an infrared radiative selectively emitting large amounts of far infrared rays. However, it is weak in mechanical strength. Spectral infrared emittance, thermal expansion coefficient, and mechanical strength of Al₂TiO₅-clay composites were studied to develop a material for far infrared radiators. The composites containing 10~50 mass% Jungsan clay had high emittance in the range of 2,000~500cm⁻¹. The bending strength of the Al₂TiO₅-clay composites increased with increasing clay content. The Al₂TiO₅-clay composites with a clay content of 50mass% and heat-treated at 1,200°C had a large strength for infrared radiators ; 86MPa. The average linear thermal expansion coefficient from 200~1,000°C of the 50mass% Jungsan clay containing composited heat-treated at 1,200°C was lower than 3.87×10⁻⁶/°C.

키워드 : Al₂TiO₅-점토 복합체, 적외선방사, 원적외선, 열팽창, 방사율
Keyword : Al₂TiO₅-clay composites, infrared radiators, far infrared ray, thermal expansion, spectral emittance

1. 서 론

세라믹스는 우수한 적외선방사 특성과 내열성으로 인하여 예로부터 Al₂O₃·SiO₂계, MgO·Al₂O₃·SiO₂(cordierite)계, ZrO₂·SiO₂(zircon)계 및 탄소계의 세라믹스가 적외선 방사체로 이용되고 있다.[1]-[3] 그러나, Al₂O₃·SiO₂계 및 MgO·Al₂O₃·SiO₂계는 적외선 방사율이 우수하나 소성온도폭이 좁아 최근에는 높은 소결온도, 낮은 열팽창계수 및 내열충격성이 우수한 Al₂TiO₅[4][5]의 적외선 방사체의 활용에 관한 연구가 진행되고 있다.[6] 그러나, Al₂TiO₅의 결

정축에 따라 서로 다른 열팽창계수에 의하여 발생하는 미세균열, 고온에서 급격한 Al₂TiO₅ 입자성장, 냉각시 800~1,300°C에서 MeO₆인 α-Al₂O₃와 TiO₂(octahedra)로 분해되는 열적인 불안정성과 합성시 출발물질보다 낮은 Al₂TiO₅의 이론밀도로 인하여 10~15%의 부피팽창이 일어난다.[4][5] 이로 인한 낮은 소결성 등에 의하여 기계적 강도가 감소하기 때문에 Al₂TiO₅의 응용에는 많은 제한이 있어 첨가체에 의한 열적인 안정화가 요구된다.

Al₂TiO₅의 가소성과 기계적 강도를 향상시키기 위하여는 Al₂TiO₅에 MgO, Fe₂O₃, Cr₂O₃ 및 Ga₂O₃를 첨가하여 Fe₂TiO₅, MgTiO₅ 및 (Al,Cr)₂TiO₅고용체를 형성하여 안정화시키는 열역학적 방법과 몰라이트, SiO₂, Li₂O 및 Be₂O₃를 첨가하여 Al₂TiO₅와 고용체를

* 강원대학교 신소재공학과 교수, 공학박사
** 강원대학교 신소재공학과, 공학박사

형성하지 않고 제2상으로 Al_2TiO_5 입자성장을 억제시켜 안정화시키는 속도론적 방법이 제안되고 있다.[6]~[9] 또한, Sugiyama 등은 Al_2TiO_5 를 원적외선 방사체로 사용하기 위하여 고품위인 Kibushi(木節)점토를 첨가하여 1500℃에서 열처리한 Al_2TiO_5 세라믹스의 적외선방사 특성과 기계적 강도가 향상되었음을 보고하였다.[6]

그러나, 국내의 점토자원은 매장량이 풍부하나 저품위로서 이를 활용하기 위해서는 분리·정제기술을 통한 고품위의 원료와 각종 산업에 이용되는 소재로서의 개발이 요구되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 국내 천연자원의 활용과 우수한 Al_2TiO_5 원적외선 방사체의 제조를 위하여 강원도 정선군에서 산출되는 점토를 첨가하여 Al_2TiO_5 -점토복합체의 점토의 첨가량에 따른 Al_2TiO_5 세라믹스의 적외선방사 특성, 기계적 강도 및 열팽창계수 등을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제조

TiO_2 (Wako Chem. Co.)와 Al_2O_3 (Wako Chem. Co.)를 1:1(mol비)로 볼밀을 이용하여 5시간 습식 혼합한 후, 60℃로 건조한 분말을 1,500℃에서 3시간 소결하여 Al_2TiO_5 (AT)분말을 합성하였다.

10 μ m이하로 분쇄한 Al_2TiO_5 에 Table 1 조성의 점토를 10~50 mass% 첨가한 후, 볼밀을 이용하여 5시간 습식혼합하고 60℃에서 건조하여 Al_2TiO_5 -점토(AC)혼합분말을 합성하였다. AC혼합분말을 50MPa의 압력으로 4×4×50mm³의 각주상의 시편과 지름 20mm, 두께 3mm의 펠렛을 제조하여 1,200~1,400℃에서 3시간 열처리하여 AC소결체를 제조하였다. 제조공정을 Fig. 1에 보인다.

2.2 특성분석

점토의 성분분석은 XRF(Philips, PW1480)를 이

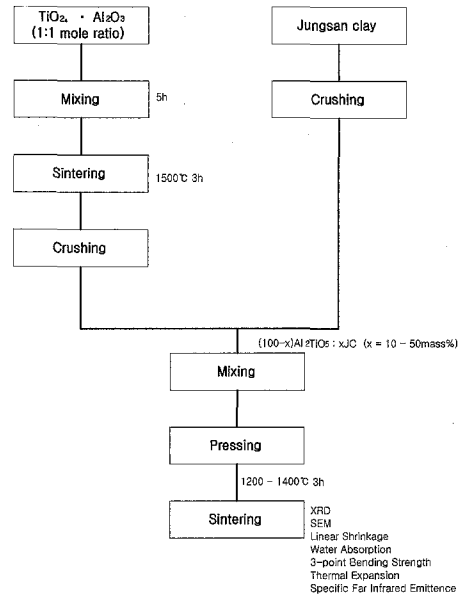


Fig. 1. The procedure for the preparation of Al_2TiO_5 -clay composites.

용하여 행하였으며, 점토의 첨가량과 열처리온도에 따른 AC시편의 부피비중과 흡수율은 KS L 3304와 KS F 2533을 이용하여 측정하였으며 버니어캘리퍼를 이용하여 AT와 AC시편의 선수축율을 측정하였다. 점토의 첨가량과 열처리온도에 따른 AC시편의 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 $CuK\alpha$, Ni filter, 40Kv, 30mA의 조건으로 XRD(Philips, PW1710, Holland) 분석을 행하였다. AT와 AC시편의 2,000~500cm⁻¹의 적외선분광방사율과 방사에너지를 측정하기 위하여 40℃로 가열된 AT와 AC시편의 FT-IR(Mide, U.S.A.) 측정을 행하였다. AT와 AC시편의 열팽창계수를 구하기 위하여 각주형의 시편을 압봉식 열팽창계(Anter, 1161, USA)를 이용하여 실온~1,000℃의 가열냉각곡선을 측정하여 200~1,000℃의 평균열팽창계수를 구하였다. 3점곡강도의 측정은 각주형의 시편을 만능시험기(MTS 180, U.S.A)

Table 1. Chemical Composition of jungsan Clay (Unit : wt%)

Sample \ Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Ig. loss
jungsan Clay	57.22	16.0	8.24	2.02	2.52	0.86	0.40	2.95	0.51	0.19	8.84

를 사용하여 변위제어 하에서 0.5 mm/min의 cross head speed로 측정하였다. AT시편과 AC시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 3점곡강도 시험을 행한 시편의 표면에 Au를 코팅하여 주사전자현미경 (Akashi Co. SS130)관찰을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

1,500℃에서 3시간 열처리한 AT시편과 1,200~1,400℃에서 3시간 열처리한 점토 및 AC시편의 XRD 분석을 Fig. 2에 보인다. AT시편의 경우 미반응의 Al₂O₃와 TiO₂는 관찰되지 않고 Al₂TiO₅결정상만 확인되었다. 점토를 1,200℃에서 3시간 열처리한 시편은 비정질과 몰라이트, 1,300℃에서 열처리한 경우 비정질만 관찰되었다. 점토를 고온에서 열처리하면 SiO₂와 Al₂O₃가 용체와 반응하여 유리용융액, 몰라이트 및 석영(quartz)과 크리스토팔라이트(cristobalite)가 형성된다.[10] 열처리를 행하지 않은 점토의 경우, 석영의 피크가 관찰되었으나 열처리온도가 증가함에 따라 석영은 감소하고 몰라이트와 비정질상이 증가함을 알 수 있었다. Al₂TiO₅와 50mass%의 점토(A5C)를 혼합하여 1,200℃에서 3시간 열처리한 시편은 Al₂TiO₅와 비정질 및 몰라이트상이 혼재하였으나 점토의 첨가량이 증가할수록 몰라이트가 증가하였다.

1,500℃와 1,200℃에서 3시간 열처리한 AT와 AC시편의 미세구조를 Fig. 3에 보인다.

AT시편의 경우(a), 냉각시 열팽창의 이방성에 의한 미세균열과 약 10μm의 Al₂TiO₅입자가 관찰되었다. 10mass%의 점토를 첨가한 A1C시편의 경우(b), Al₂TiO₅입자 주위에 존재하는 몰라이트와 액상에 의하여 Al₂TiO₅의 입자성장이 억제되어 시편 내에 약 3~5μm크기의 Al₂TiO₅입자가 관찰되었다. 30mass%의 점토를 첨가한 A3C시편(c)은 Al₂TiO₅입경이 2~3μm로 약간 감소하였으며 시편 내에는 다량의 기공이 관찰되었다. 50mass%의 점토를 첨가한 A5C시편(d)의 경우, 다량의 액상에 의하여 A3C시편에 비하여 미세구조가 보다 치밀화 되었으나 소결체 내에는 기공이 존재함을 알 수 있었다.

1,500℃와 1,200℃에서 3시간 열처리한 AT와AC

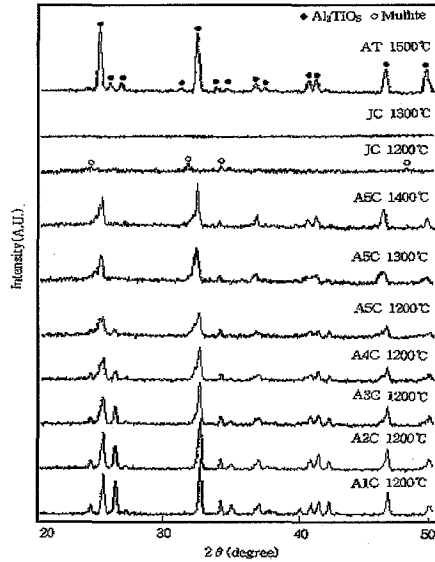


Fig. 2. XRD patterns of AT, JC and AC heat-treated at different temperature for 3h

시편을 40℃에서 가열하여 측정된 적외선분광 방사율을 Fig. 4에 보인다. 2,000~500cm⁻¹의 영역에서 AT시편의 경우 0.91의 방사율을 나타내었으나 AC시편의 경우 0.92이상으로 점토의 첨가량이 50mass%인 A5C시편의 경우 0.94로서 점토의 첨가량이 증가할수록 고평사율을 나타냄을 알 수 있었다.

1,300과 1,400℃에서 열처리한 A5C시편의 적외선분광 방사율은 1200℃의 A5C시편의적외선분광 방사율과 동등한 결과를 나타내었다. 1,200℃에서 열처리한 AC시편의 분광방사율 측정으로부터 구한 분광방사 에너지는 AT시편의 경우 366.42W/m²·μm(분광방사율이 1인 경우, 402.66W/m²·μm), A5C시편은 378.5W/m²·μm로서 AT시편에 비하여 높은 분광방사에너지를 나타내었다. Sugiyama 등은 Al₂TiO₅에 0~50mass%의 Kibushi점토를 첨가하여 1,500℃에서 3시간 열처리한 후, 500℃에서 분광방사에너지를 측정된 결과, 전방사 에너지에 대한 2500 cm⁻¹이하의 원적외선 방사에너지가 점유하는 비율은 0%일 때 85.8%, Kibushi점토를 50mass%첨가한 시편은 86.4%로서 Kibushi점토를 첨가한 시편이 약간 높은 분광방사 에너지를 나타냄을 보고하였다.[6] 그러나, 본 실험의 적외선분광 방사율의 측정은 40℃로 가열

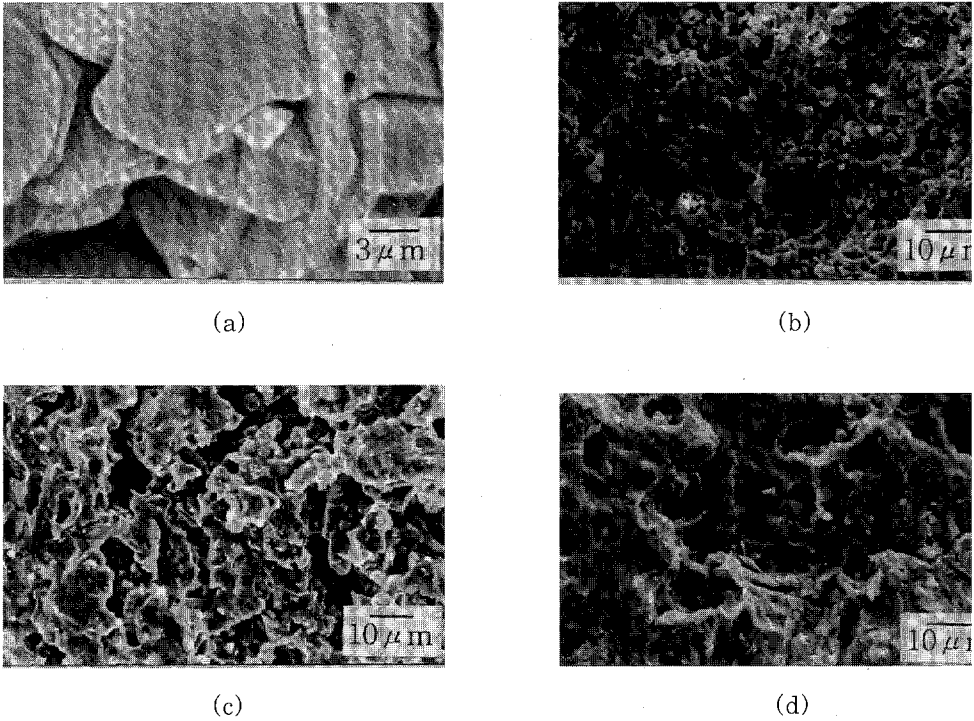


Fig. 3. SEM photographs of AT heat-treated at 1,500°C(a), A1C(b), A3C(c) and A5C(d) heat-treated at 1200°C.

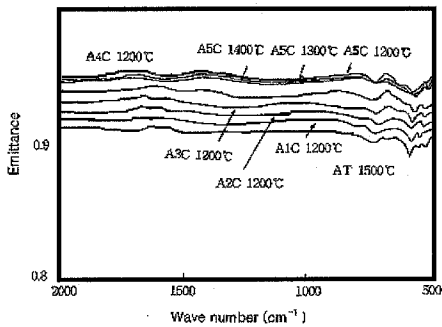


Fig. 4. Normal spectral emittance of AT and AC heat-treated at different temperatures for 3h.

한 시편을 $2,000\sim 500\text{cm}^{-1}$ 의 영역에서 측정하여 비교가 불충분하지만, $1,200^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 A5C시

편의 경우, 방사에너지가 94%로서 Sugiyama 등이 제조한 Kibush점토를 이용하여 제조한 Al_2TiO_5 소결체보다 높은 원적외선 방사율과 방사에너지를 나타내었다.

AT와 AC시편의 점토의 첨가량과 열처리온도에 따른 흡수율, 부피비중 및 선수축률을 Fig. 5, 6 및 7에 보인다. 점토의 첨가량과 열처리온도가 증가함에 따라 흡수율과 부피비중이 감소하였다. 점토의 성분중, Al_2O_3 에 대한 SiO_2 의 상대함량이 많아지면 소결체 내에 용융액의 양이 증가하고 융점이 낮아진다. 본 실험에서 사용한 점토의 성분은 SiO_2 67.54wt%, Al_2O_3 16.98wt%, Fe_2O_3 0.74wt%, CaO 3.87wt%로서 Al_2O_3 에 대한 SiO_2 의 상대적인 비율($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4$)이 높아 점토의 첨가량과 열처리온도가 증가할수록 시편 내에 유리질의 양이 증가하여 흡수율이 감소하였으며, 점토에 다량으로 함유되어 있는 유기물의 연소

에 의하여 발생하는 가스에 의하여 형성된 폐기공으로 인하여 부피비중이 감소하였다.[10]

그러나, 1,300°C에서 열처리한 AC시편의 경우, 점토로부터 발생하는 가스에 의하여 시편이 팽창되어 점토의 첨가량이 증가할수록 선수축률은 감소하였다.

Kawaza 등에 의하면 코디어라이트 소결체의 분광방사율은 소결체의 상대밀도에 의존하여 변화하고 열처리온도가 높을수록 적외선 방사율이 향상된다고 보고하였다.[11] 즉, 적외선 방사율은 치밀화에 의한 액상 생성 등의 구성상의 변화에 따른 미세구조의 변화에 기인한다. AT시편의 경우 열처리온도가 상승함에 따라 생성되는 유리상의 양이 작으나, AC시편의 경우, 시편 내에 다량의 유리상이 생성되었음을 Fig. 3의 미세구조 사진에서 확인할 수 있었다. 1,200°C로 열처리한 A5C시편의 경우, 점토의 첨가량이 증가함에 따라 생성된 액상에 의하여 치밀화가 진행되어 적외선분광 방사율이 향상되었는데, 이는

생성된 유리상으로 인한 입자의 형상변화와 표면의 요철의 소멸에 의하여 적외선 방사율이 변화하기 때문이다.[6][11]

AT시편과 AC시편의 점토의 첨가량과 열처리온도에 따른 3점곡강도의 변화를 Fig. 8에 보인다. 1,500°C에서 열처리한 AT시편의 3점곡강도는 18MPa로서 1,300°C와 1,400°C에서 열처리한 AT시편의 3점곡강도와 비슷한 값을 나타내었다. 12,00°C에서 3시간 열처리한 AC시편의 3점곡강도는 점토의 첨가량에 따라 증가하여 A5C시편의 경우 86MPa의 강도를 나타내어 원적외선 방사체로서의 사용에는 충분한 강도를 지니고 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 5, 6 및 7의 결과로부터 1,300°C이상 열처리한 AC시편은 점토로부터 발생하는 가스에 의하여 형성된 기공으로 인하여 3점곡강도의 값이 감소하였다.

AT시편과 AC시편의 점토의 첨가량과 열처리온도에 따른 열팽창계수의 변화를 Fig. 9에 보인다. AT

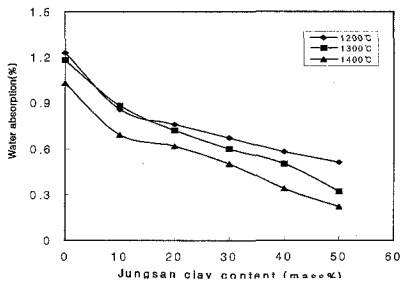


Fig. 5. Water absorption of AT and AC heat-treated at different temperatures for 3h.

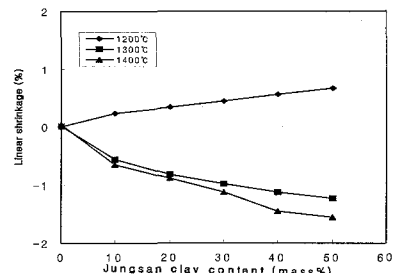


Fig. 7. Linear shrinkage of AT and AC heat-treated at different temperatures for 3h.

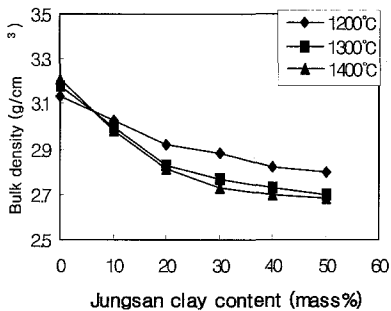


Fig. 6. Bulk density of AT and AC heat-treated at different temperatures for 3h.

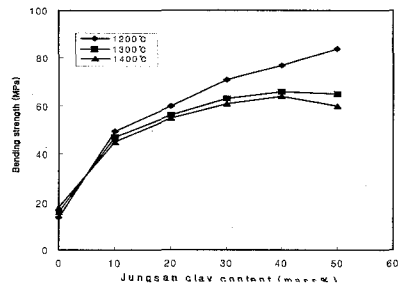


Fig. 8. Bending strength of AT and AC heat-treated at different temperatures for 3h.

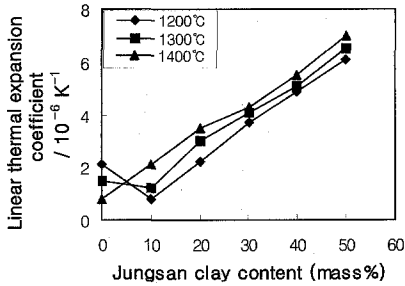


Fig. 9. Thermal expansion coefficients of AT and AC heat-treated at different temperatures for 3h.

시편의 경우 열처리온도가 증가함에 따라 열팽창계수가 감소하였는데, 이는 저온열처리 시 AT시편의 소결이 충분히 진행되지 않아 소결체 내의 Al_2TiO_5 입경이 작아 저열팽창성의 원인인 입계균열의 발생이 작기 때문이다.[6] 1,200°C에서 열처리한 A1C시편의 경우, 열팽창계수가 AT시편에 비하여 감소하였지만, 일반적으로 점토의 첨가량이 증가함에 따라 열팽창계수는 증가함을 알 수 있었다. 열처리온도가 증가함에 따라 AC시편의 열팽창계수가 증가하는 현상은 소결체 내에 존재하는 Al_2TiO_5 의 영향보다는 고온 열처리시 점토로부터 발생하는 유기물의 연소에 의한 기공의 생성과 부피팽창에 의한 것으로 사료된다. 1,200°C에서 열처리한 AC시편의 평균열팽창계수는 $3.87 \times 10^{-6}/^{\circ}C$, 1300°C와 1400°C의 AC시편의 평균열팽창계수 $4.34 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 와 $4.78 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 이었다. 또한, 1,500°C로 열처리한 AT시편은 가열 후 냉각시 수축에 의한 히스테리시스 현상을 나타내었지만, 1,200°C에서 열처리한 AC시편의 경우, 점토의 첨가에 의하여 히스테리시스 현상은 감소하였으며 점토를 30mass%이상 첨가한 경우에는 히스테리시스 현상이 발생하지 않았다.

4. 결 론

Al_2TiO_5 의 원격외선 방사율과 기계적 강도를 향상시키기 위하여 점토를 첨가하여 Al_2TiO_5 -점토 복합체를 제조하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 1,500°C에서 합성한 AT시편에는 순수한 Al_2TiO_5 결정상이 얻어졌으며, 1200°C에서 열처리한

AC시편의 경우, Al_2TiO_5 와 비정질 및 몰라이트상이 혼재하였다. 점토의 첨가량이 증가할수록 Al_2TiO_5 입자 주위에 존재하는 몰라이트와 액상에 의하여 Al_2TiO_5 의 입자성장이 억제되어 시편 내에 약 3~5 μm 의 입경의 Al_2TiO_5 입자가 관찰되었다. 점토의 첨가량과 열처리온도가 증가할수록 AC시편 내의 유리상의 증가와 유기물의 연소에 발생하는 가스에 의하여 형성된 폐기공과 팽창으로 인하여 흡수율, 부피 비중 및 선수축율은 감소하였다.

2) 1,200°C에서 3시간 열처리한 A5C시편의 경우, 생성된 액상에 의하여 Al_2TiO_5 입자의 형상변화와 표면 요철의 소멸로 인하여 1,500°C의 AT시편의 적외선 방사율(0.91)에 비하여 향상되어(0.94) 점토의 첨가량이 증가할수록 고평사율을 나타내었다. AT시편의 분광방사 에너지는 $366.42W/m^2 \cdot \mu m$, A5C시편은 $378.5W/m^2 \cdot \mu m$ 로서 AT시편에 비하여 높은 분광방사에너지를 나타내었다.

3) 12,00°C에서 3시간 열처리한 AC시편의 3점곡강도는 점토의 첨가량에 따라 증가하여 A5C시편은 86MPa로서 1,500°C에서 열처리한 AT시편의 3점곡강도 18MPa보다 높은 값을 나타내어 원격외선 방사체로서의 사용이 가능하였다.

4) AT시편의 경우 열처리온도가 증가함에 따라 열팽창계수가 감소하였으나 1,200°C의 AC시편의 평균열팽창계수는 $3.87 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 로서 1300°C와 1400°C의 AC시편의 평균열팽창계수 $4.34 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 와 $4.78 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 로 열처리온도가 증가함에 따라 열팽창계수가 증가하였다. 1,500°C로 열처리한 AT시편은 가열 후 냉각시 수축에 의한 히스테리시스 현상을 나타내었지만, 1,200°C에서 열처리한 AC시편의 경우, 점토의 첨가에 의하여 히스테리시스 현상은 감소하였으며, 점토를 30mass%이상 첨가한 시편의 경우에는 히스테리시스 현상이 나타나지 않았다.

참 고 문 헌

[1] 大林 豊明, “遠赤外線とは.” セラミックス, 제23권, 제4호, pp. 294-299, 1988
 [2] 高田 續一, “セラミックス遠赤外線放射体とその應用.” セラミックス, 제23권, 제4호, pp. 310-315, 1988

- [3] 池上 良一, “遠赤外線の工業加熱分野への應用.”
セラミックス, 제 23권, 제4호, pp. 315-321,
1988
- [4] 김익진, 이형복, 고영신, “Aluminium Titanate-
Part 1, -Al₂TiO₅ 세라믹스의 자동차 엔진에
의 응용-.” 요업기술, 제10권 제1호, pp.
68-75, 1995
- [5] 김익진, 이형복, 고영신, “Aluminium Titanate-
Part 2, -Al₂TiO₅ 세라믹스의 고온구조재료
산업에의 응용-.” 요업기술, 제10권, 제3호,
pp.283-288, 1995
- [6] T. Sugiyama and H. Takashima,
“Development of Aluminium Titanate-Clay
Composites for Infrared Radiator.” J. of the
Ceramic Society of Japan, 제105권, 제11호,
pp. 991-995, 1997
- [7] K. Hamano, Z. Nakagawa, K. Sawano and
M. Hasegawa, “Effects of Additives on
Several Properties of Aluminium Titanate
Ceramics.” The Chemical Society of Japan,
제10호, pp. 1647-1655, 1981
- [8] Y. Ohya, K. Hamano and Z. Nakagawa,
“Effects of Additives of Fe₂O₃ on
Microstructure and Mechanical Strength of
Aluminium Titanate Ceramics.”
Yogyo-Kyokai-Shi, 제92권 제5호, pp.
261-267, 1984
- [9] T. Yano, N. Nagai, M. Kiyohara, K. Saito
and N. Otsuka, “Thermal and Mechanical
Properties Strength of Aluminium Titanate
-Mullite Composites.” Yogyo-Kyokai-Shi,
제94권, 제9호, pp. 44-50, 1986
- [10] 한상목, 신대용, 강상규, “저급점토를 이용한
다공성 세라믹스 제조.” 한국요업학회지, 제
35권, 제 6호, pp. 575-582, 1998.
- [11] T. Kawazawa, H. Matsubara, J. Takahashi
and K. Kodaira, “Sintering and Infrared
Radition Property of Mn²⁺-Substituted
Cordierite Solid Solutions.” J. of the
Ceramic Society of Japan, 제101권, 제9호,
pp. 991-995, 1993