

Cordierite계 적외선 방사체의 열적 특성에 미치는 MnO₂의 영향

Effects of MnO₂ additives on the thermal properties of infrared radiator of Cordierite system

송창열, 강이국*
최두선, 신용덕

원광대학교
전기공학과

Song, Chang-Yul
Kang, Yi-Kuk*
Choi, Du-Sun
Shin, Yeong-Duck

Department of
Electrical Eng.
Won Kwang Univ.

ABSTRACT

Infrared radiator of Cordierite system were manufactured using Cordierite(2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂) and Clay 30wt% as main materials and addition of MnO₂ from 0.1 to 2.5wt% of Dry pressing and slip casting method.

The effects of MnO₂ additives on the thermal properties of Infrared radiator of Cordierite system.

The more the thermal expansion could be lowered the more the amount(wt%) of additives MnO₂ is increased. Also, the spectra emissivity could be increased if the amount(wt%) of additives MnO₂ is increased in the below 4.5μm .

The high efficiency Infrared radiator of Cordierite system using dry pressing method when the amount of additives MnO₂ is 2.0 wt%.

1. 서론

Cordierite는 용점이 약 1460℃로 내열성 및 내열 충격성이 비교적 좋고 화학적 안정성이 우수한 열적 특성을 가지고 있기 때문에 honey-comb 상으로 성형, 소성하여 자동차 디젤엔진 배기가스, 미립자의 정확용 촉매재, 필터로 사용되고 있는 화합물이고 또한 저 열팽창계수(1.7 × 10⁻⁶ /℃)를 가지고 있으며 비 유전율 특성이 우수하기 때문에 IC용 세라믹 기판등 전자재료로서¹⁾의 응용도 급속적으로 연구되고 있다.

특히 최근에는 적외선 방사재료로 주목되어 가열 및 건조 공정을 중심으로한 산업적 이용개발이 급진전 되고 있다. 열을 이용하는 경우에는 전도, 대류보다는 방사물

이용하는 쪽의 열매체를 개입시키지 않으므로 열매체에 의한 손상이 없고 또, 부분적 가열이 용이한 것 등의 관점에서 에너지 절약의 효과면이 주목되고 있다.

본과의 적외선 방사체는 우수성을 갖기 위해서는 몇 가지 조건을 충족시켜야 할 것이 한가지, 그 주된 것으로는 방사체 자체가 작열효율이 높아야 하고, 내열성과 내열 충격성이 자체적 강도, 내열성, 내구성이 우수해야 하며, 또한 열전달 매체가 방사량의 편차라는 것 등이 고려되어야 하는 것으로 생각하여 적합한 형상으로 성형이 가능케 하고, 작열 온도에 있어서의 방사율이 높고 또 방사 매체가 수소가 퍼가질필요 흡수에너지 분포가 일치해 있어야 한다.

따라서 본 연구에서 Cordierite(2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂) 계의 방사체는 전, 공적외선 영역의 방사율이 낮기 때문에 이를 방사체로서 전기원소 MnO₂를 적절하게 합성시켜 적외선 영역에서와 고온용 방사체를 얻고자 하며, 열팽창 계수, 내열 충격, 내열 강도의 특성을 성형할 수 있는 주된 열적 및 화학적 특성을 좋게 하기 위하여 본 연구를 통하여 적외선 열적 충격성 등의 특성이 우수한 세라믹 방사체를 제조하고자 하였다.

본 연구의 목적 및 방법 등으로는 설명을 개진하였고, 필요에 따라 방사체로서의 적외선 특성을 다룬다기 위해서 약 4.5μm 이하의 파장에서는 적외선 열적 충격성, 그리고 열팽창 계수, 내열 충격성 등을 측정 하였으며 미세 구조를 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 원료 및 합성법

본 실험에서는 Cordierite(2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂)를 물비로 조성하고 점토 (전남 강진산 청자 점토)를 30wt% 첨

가 혼합하였다. 다시 이 혼합물에 첨가제 MnO₂를 0~2.5wt%까지 변화시켜 8개의 시편을 제조하였다. 시편의 조성비는 표-1과 같다.

Table 1. Compositions of specimens

sample	CORDIERITE (Mole ratio)	Additives(wt%)		Sintering temp. (°C)
		Clay	MnO ₂	
A-1			0	1200
A-2			0.1	
A-3			0.25	
A-4	MgO: 2	30	0.5	
A-5	Al ₂ O ₃ : 2		1	
A-6	SiO ₂ : 5		1.5	
A-7			2	
A-8			2.5	

2-2. 시편의 제작

Cordierite 조성은 표-1의 비율로 하였고 혼합시 수분 흡수로 인한 평량의 오차를 줄이기 위해서 150°C로 충분히 건조한후 10⁻³g까지 정확히 평량하였다. 평량된 원료들에 물 116wt%를 합성하고 Ball-mill(80rpm)을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄하였다.

Magnetic Stirrer를 사용하여 ball-mill된 slurry에 MnO₂를 0~2.5wt%범위로 첨가한후 성형 밀도를 저해하는 수습 인자를 완전히 제거하기 위하여 각각 3시간 동안 건조하였다.

2-2-1. 수습 실험

시료 100mg을 50°C 상온에서 48시간 건조하고 교반한 Barry를 주입 하였다.

이후 130°C의 oven에서 24시간 건조한 다음, 석고틀 탈형, 석연분 상온에서 24시간 다시 건조하고 oven의 온도를 30°C ~ 110°C 까지 상승 시키면서 총 15시간에 걸쳐 건조시켰다.

시편은 공기중에서 1200°C까지 13시간 20분에 걸쳐서 가열하고, 2시간 유지 시간을 주고, 10시간에 걸쳐서 냉각시켜 냉각시킨후 disk형 시편을 제조하였다.

2-2-2. 선식가압성형

시편을 150°C로 건조한 후 standard sieve 100mesh의 5μm를 사용하여 체거름 하였다. 이 분말에 성형을 위하여 하기 위하여 3%의 PVA 수용액을 각 시료에 100mg의 양을 첨가 하였다.

시료를 원통 Mould(φ26.8)에 넣고 98Mpa의 압력을 가하여 disk형 시편을 제조하였다. 그리고 소결 조건은 1200°C로 설정과 같다.

2-3. 특성 시험

2-3-1. 평균 선 열팽창계수 측정

시료의 물리적 성질을 온도의 함수로서 측정하여 물질의 특성 변화를 평가하기 위하여 열분석기 TMA-1500(Egland, PLThermal Sciences CO.)를 사용하여 측정하였다. 측정시 표면의 거칠기에 의한 noise를 줄이기 위하여 sand paper를 사용하여 각 시료를 30분 연마를 한후 초음파 세척을 하였다.

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 3~14μm이다.

2-3-3. 밀도 측정

소결된 disk 형의 시편의 밀도 측정을 위하여 각 시편을 비이커에 넣고 물이 끓기 시작 할때부터 3시간 경과한 다음, 상온 20°C 까지 자연냉각 시킨후 아르키메데스의 원리를 이용한 밀도 측정을 하였다. 이때 사용한 계기는 10³ 까지 읽을수 있는 평량계를 사용 하였다. 물을 함유한 시편 무게(W1)를 측정하고, 비이커속에 잠긴 접시의 무게(W2), 비이커속에 잠긴 접시에 시편이 올려진 무게(W3),

$$\text{측. 밀도 (D)} = \frac{M}{V} = \frac{W1}{W3 - W2} \quad [g/cm^3]$$

이상의 방법에 의하여 겉보기 밀도를 측정하였다.

2-3-4. 미세구조 관찰

SEM(Scanning Electron Microanalyzer: X-650, HITACHI)을 사용하여 미세구조를 500배, 1,000배로 관찰 하였고 광학 현미경 (Stereo Zoom Microscope Focusing: WILD M8, WILD 551, Switzerland)를 사용하여 15.5배율로 각 시편의 MnO₂석출의 농도를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 적외선 방사 특성

전식 가압성형법에 의한 Cordierite계 소결체의 적외선 방사 Spectra는 Fig. 1. 에 표시 한 것과 같다. 측정 온도는 390°C (663K)이고 Fig. 1. 에 나타난 바와 같이 4.5μm부근 이하의 파장에서는 천이원소 MnO₂ 첨가제를 증가 시킬수록 방사율이 높아지는 특성을 가지고 있다. 4.5μm부근 이상의 고파장, 이른바 원적외선 영역의 방사율이 0.8 이상으로 좋으며 4.5μm~8μm부근의 파장에서 방사율이 1에 가까운 시편 고유의 Spectra특성을 갖는 Cordierite계 소결체라 할 수 있다. 왜냐하면 모든 물질은 특유의 구조를 갖는 원자, 분자로 이루어 졌으며 각 분자는 전체적으로 보아 회전운동을 하고 원자간에는 진동운동과 변각운동을 한다. 이들 운동은 고유의 특정한 진동수를 갖고있다. 그러기 때문에 이들의 물질에 적외선이 부딪치면 그 물질 분자의 고유 진동수와 일치하는 적외선이 나타나기 시작해 이른바 공명 흡수된다.⁴⁾⁵⁾

그리하여 그분자의 진동은 여기되어 진폭이 크게 되기 때문이다. 천이원소 MnO₂를 2.5wt%를 첨가한 시편 A8을 4.5μm부근 이하의 파장에서 부터는 점점 낮아지고 있다.

따라서 원적외선 영역에 흡수대가 있는 도장의 경화나 피 조사체의 가열 효과를 높이기 위해서는 천이원소 MnO₂ 첨가를 2.0wt%로 제어함이 가장 적합 하다고 생각된다.

3-2. 미세구조의 관찰

Photo. 1은 천이 원소 MnO₂를 무 첨가에서 2.5wt%까지 첨

가하여 제조한 Cordierite계 적외선 방사체의 시편 A1에서 A8까지를 광학 현미경으로 15.5배 확대 한 것이다.

Photo. 1에서 나타난 바와 같이 MnO₂는 주입 성형법의 시편에서나 건식 가압성형법의 시편에서나 다 똑같이 Cordierite와 점토의 주 원료에 Substitutional 또는 Interstitial원자 형태로 첨가량이 많을수록 석출이 많은것을 볼수 있다.

Photo. 2, 3은 시편 A1에서 A8까지의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM으로 500배, 1,000배 각각확대 한 것이다. Photo. 2는 석출이 없는 부위만을 선정하여 각 시편의 미세구조를 관찰한 것으로 거의 같은 형태임을 알수 있다. 그러나 Photo. 3은 석출이 있는 부위만을 관찰 한 것으로 MnO₂의 첨가량이 많을 수록 그 부위가 점점더 많이 녹아 들어가는 것을 알수 있다. 시편 A2와 A6의 석출크기를 보면 A6 보다는 A2가 더 크게 나타난 것은 A2가 덜 녹아 들어 갔기 때문으로 생각된다. 그 외의 시편 A3, A4, A5, A6, A7, A8에서는 완전히 녹아들어간 부위만을 보았하여 미세구조를 관찰하였다.

Photo. 4에 나타난 바와 같이 밀도는 건식 가압성형법의 시편 A7의 밀도값이 주입 성형의 값보다 다소 높은 경향은 공형감의 크기 때문이며, 즉 다공도가 현저히 감소하기 때문으로 생각된다. 또 주입 성형법과 건식 가압 성형법의 시편 A2의 밀도 값이 가장 높은 이유는 천이원소 MnO₂ 첨가량을 0.1wt% 첨가 하였을때 석출 부위에 적절하게 녹아 들어가 기공을 제거 하였기 때문으로 생각된다. 0.25wt% 이상의 MnO₂를 첨가하면 석출 부위에 녹아들어간 부위가 커지게 되어 더 많은 기공이 나타나기 때문에 밀도 값이 점점 낮아진 것으로 생각된다.

3.3 평균 선 열팽창계수

열팽창계수는 세라믹의 내열 충격 온도차를 결정하는 인자중 가장 중요한것으로 저 팽창 세라믹은 내열 충격의 재료로서 적합하다. 세라믹의 열팽창계수는 일반적으로 결정의 구성하고 있는 결정의 3축 방향의 열팽창계수의 평균치가 된다. 등방성 결정은 3축 방향의 열 팽창계수가 같기 때문에 세라믹의 열팽창계수는 결정의 열팽창계수와 일치한다.

Cordierite등과 같은 규산염계의 세라믹은 특유의 결정 구조 때문에 어느 결정축 방향의 열팽창계수가 음의 값을 갖는다. 따라서 3축 방향의 열팽창계수의 합이 0이 되기 때문에 평균 열팽창계수치가 일반 세라믹보다 훨씬 작아진다.¹¹⁾ 표2에 나타난 바와 같이 MnO₂를 무첨가 하였을때 시편 A1의 평균 선 열팽창계수치는 순수한 Cordierite값($1.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 보다 크게 나타나는데 이것은 점토 함성, ball-mill, 물등에서 고 팽창성 성분의 침투등이 침입하였기 때문이라고 생각된다 이와 반면에 MnO₂의 첨가량이 많을수록 평균 선 열팽창계수가 낮아지는 있는데 이것은 미세구조의 관찰에서도 설명 한 바와 같이 첨가량이 많을 수록 소결, 냉각시에 녹아 들어간 부위가 많아져서 다수의 micro crack이 발생하고 재가열 시에 이들 micro crack 이 결정의 열팽창을 흡수하기 때문에 MnO₂의 첨가량이 많을수록 저 팽창화 된것으로 사료된다.

3.4 수축율

가압 성형법으로 만든 disk형 시편의 두께방향과 직경 방향의 수축율은 Fig. 3에 나타난 바와 같다. 이들 값은 Mould설계에 중요한 인자가 될것으로 사료된다.

4. 결 론

2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂ Cordierite에 점토(전남 강진산 청사 점토)를 30wt% 합성한후 이 합성물에 MnO₂를 0~2.0wt% 변화로 첨가하여 건식 가압성형법과 주입성형법으로 만든 적외선 방사체의 성질을 파악 검토 하였다. 그 결과를 다음과 같이 요약하였다.

1) 건식 가압 성형법에 의한 소결체의 적외선 방사율이 4.5μm 부근 이하의 파장에서 MnO₂의 첨가량이 많을수록 방사율이 높고, 이 특성을 가지고 있다. 4.5~8μm 부근의 파장에 방사율이 1에 가까운 시편 고유의 spectra 특성을 나타내며, Cordierite계 소결체라 할수있다. 천이원소 MnO₂를 첨가한 시편 A8의 방사율은 4.5μm 부근이상의 파장에서는 점점 낮아지고 있다. 따라서 원적외선 열 흡수대가 있는 도장의 경화나 피 조사체의 가열 효과 증대가 위해서는 천이원소 MnO₂ 첨가를 2.0wt%로 배양 조건이 가장 적절하다.

2) 주입 성형법의 시편 밀도값이 건식 가압 성형값보다 높고, 경향은 있으나 순수 Cordierite의 이론값(3.5g/cm³)에 가까우므로 성형하기 곤란하고 복잡한 형태를 성형 할 수 있을 것으로 사료된다.

3) 주입 성형 법에 의한 소결체의 평균 선 열팽창계수는 천이원소 MnO₂를 첨가 할 수록 낮아지고 있고 2.0wt%첨가 시편 A7의 평균 선 열팽창계수는 $-0.70 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 고요율 적외선 방사체를 열었다.

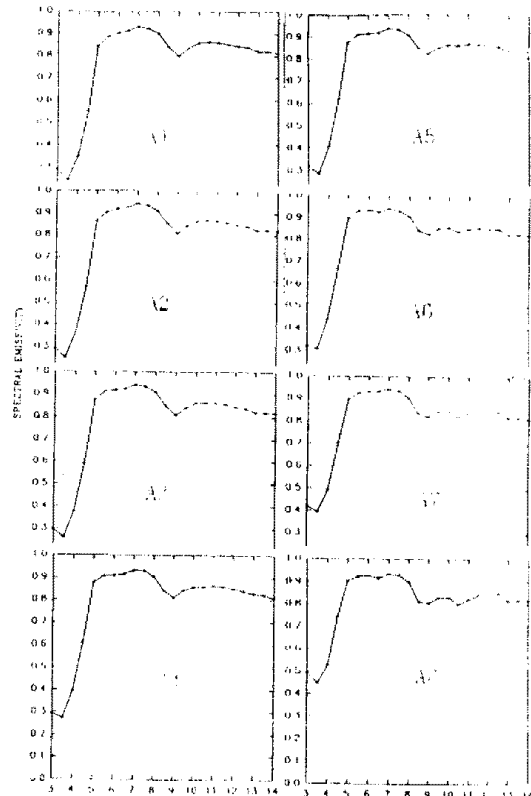


Fig. 1. Infrared radiation of spectra

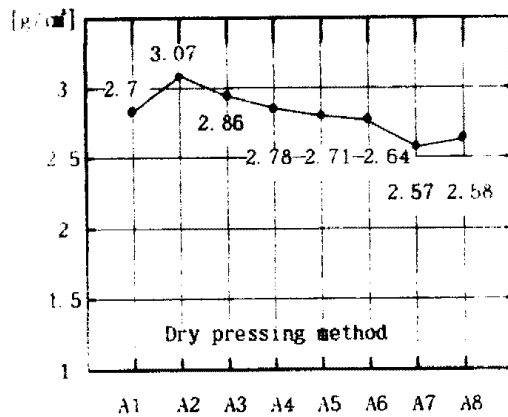
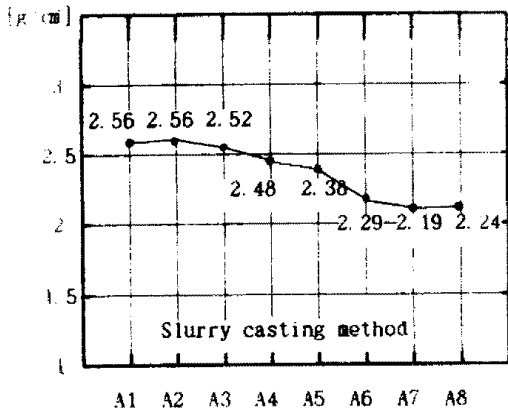


Fig. 2 Density of specimens.

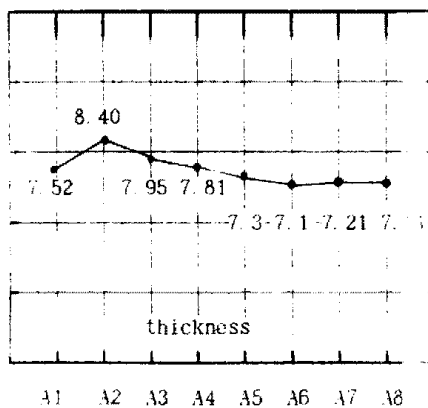
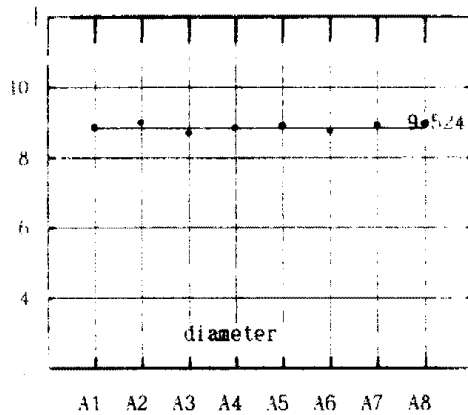
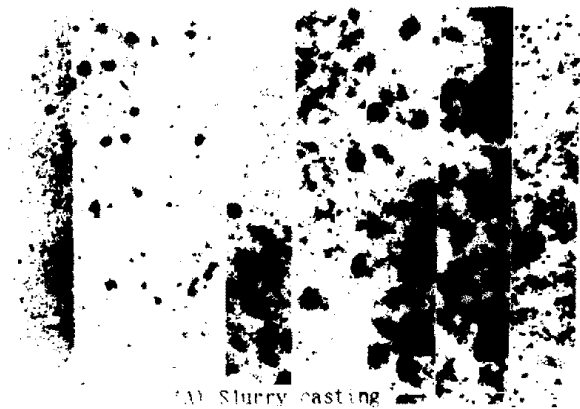


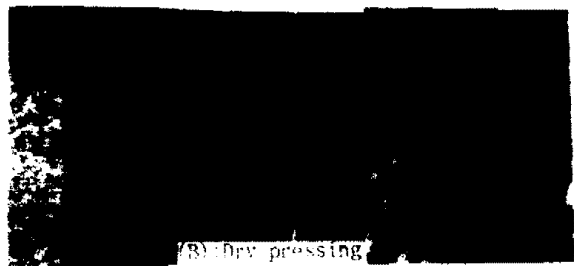
Fig. 3 Shrinkage of specimen of dry pressing method.

Table 2 Thermal expansion coefficient (20-600°C Air)

sample	$10^{-7} / ^\circ\text{C}$	sample	$10^{-7} / ^\circ\text{C}$
A-1	8.49	A-5	1.75
A-2	7.55	A-6	-0.116
A-3	6.02	A-7	-0.7
A-4	4.38	A-8	-1.6

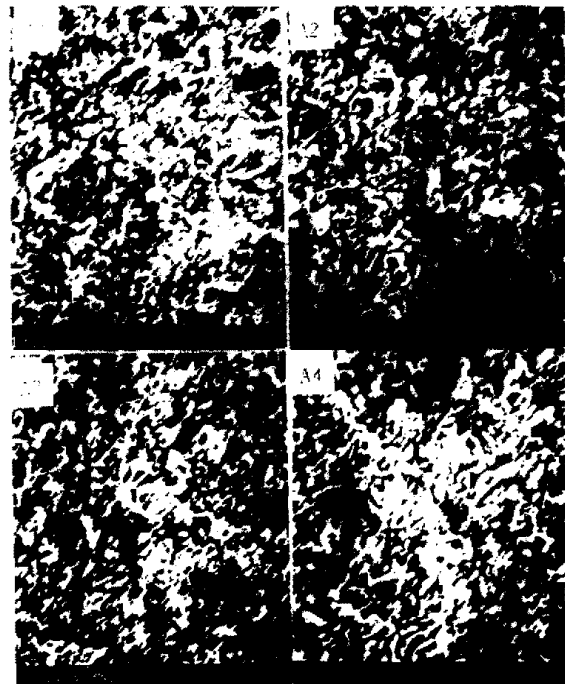


(A) Slurry casting



(B) Dry pressing

Photo 1 Optical microscope ($\times 15.5$)



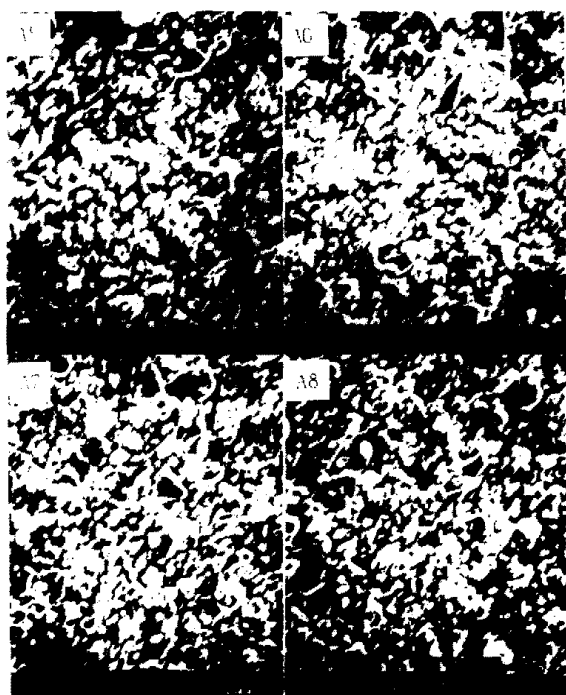


Photo 2. SEM (× 500)

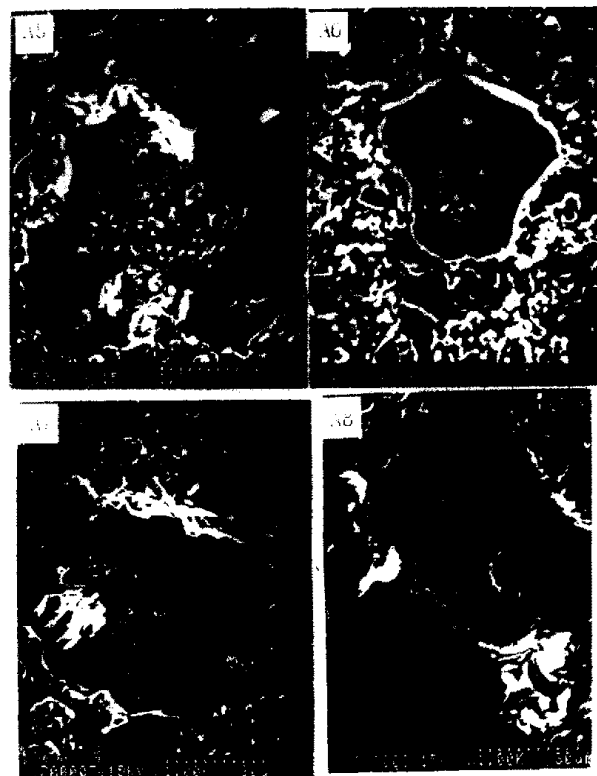
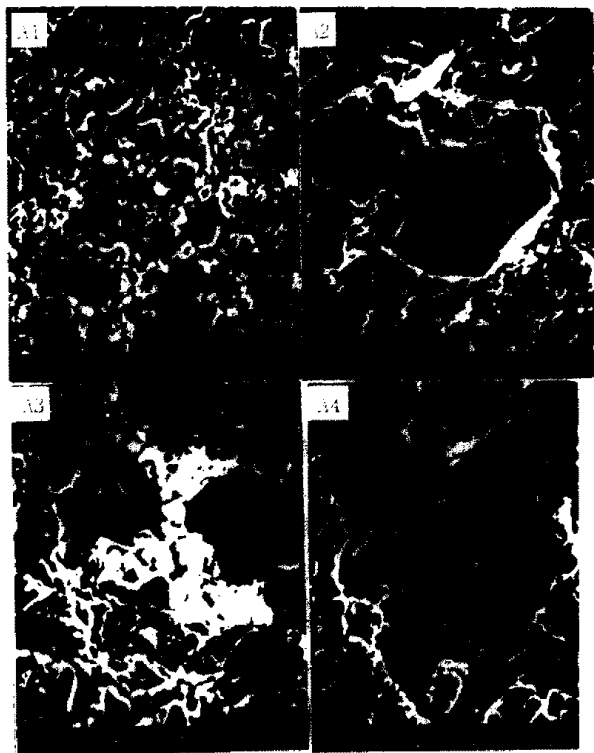


Photo 3. SEM (× 500)

参考文献

- 1) 佐藤 隆夫「材料利用のトレンド」日刊工業新聞社 (1987)
- 2) 佐藤 隆夫「遠赤外線放射の受ミカスについて」遠赤外線国際研究会 第2回講演会 (1-12) (1988)
- 3) 佐藤 隆夫「遠赤外線放射体とその應用」セラミックス 44 (4) 30-315 (1988)
- 4) 佐藤 隆夫「遠赤外線放射加熱の基礎と問題点」セラミックス 47 (N) 479-503 (1989)
- 5) 佐藤 隆夫「遠赤外線放射加熱の基礎と問題点」セラミックス 47 (N) 475-36 (1989)