

## Cordierite系 赤外線 放射體의 諸特性에 미치는 $MnO_2$ 의 影響

최두선 · 신용덕  
원광대학교 전기공학과  
(1994년 5월 30일 접수)

### Effects of $MnO_2$ Additives on the Characteristics of Infrared Radiator of Cordierite System

Du-Sun Choi and Yong-Deok Shin  
Department of Electrical Engineering, Wonkang University  
(Received May 30, 1994)

#### 요 약

코디어라이트계 적외선 방사체, 코디어라이트( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ) + 30 wt% clay + X wt%  $MnO_2$ 에서  $MnO_2$ 변화(X=0, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5)에 따른 소결체의 방사율, 평균 선 열팽창계수, 절보기 밀도 및 미세구조특성을 조사하였다.  $MnO_2$ 의 양이 증가함에 따라 평균 선 열팽창계수는 감소하였고 방사율은  $4.5 \mu m$  부근 이하 영역에서 증가하였다. 또한  $4.5 \mu m \sim 8 \mu m$  부근의 파장 영역에서는 전 시편의 방사율이 1.0에 접근하므로 시편 고유의 spectra 특성을 갖는 코디어라이트계 소결체를 제조할 수 있었다.  $8 \mu m$  부근 이상  $14 \mu m$  이하의 파장 영역에서는 X=2.5에서부터 방사율이 낮아짐을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

The thermal properties of cordierite ( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ) + 30 wt% clay + X wt%  $MnO_2$  of infrared radiator have been investigated as a function of  $MnO_2$  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  $MnO_2$  additives. Otherwise, the spectral emissivity was increased in the below  $4.5 \mu m$  wavelength. Also, the infrared radiator of cordierite system which spectral emissivity was approximately 1.0 can be attainable at from  $4.5 \mu m$  to  $8 \mu m$  wavelength. The spectral emissivity was decreased from  $8 \mu m$  to  $14 \mu m$  above X=2.5.

#### 1. 서 론

코디어라이트는 용점이 약  $1460^\circ C$ 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 화합물 이다. 또 저 열팽창계수( $1.7 \times 10^{-6}/^\circ C$ )를 가지고 있으며 비 유전율 특성이 우수하기 때문에 IC용 세라믹 기판 등 전자 재료로서<sup>1)</sup>의 응용도 급속적으로 연구되고 있다. 특히 최근에는 적외선 방사체재료로 주목되어 가열 및 건조 공정을 중심으로 한 공업적 이용 개발이 급진전되고 있다. 열을 이용하는 경우에는 전도, 대류보다는 방사를 이용하는 쪽이 열 매체를 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 만족하지 않으면 안된다. 그 주된 것으로는 방사체 자체의 가열효율이 높아야 하고, 내열성과 내열 충격성 및 기계적 강도, 내식성, 내구성이 우수해야 하며 단위 면적당 에너지 방사량이 커야하는 것 등이 다<sup>2,3)</sup>. 그 이외로 용도에 적합한 형상으로 성형이 우수해야 하고, 사용 온도에 있어서의 방사율이 높고 그 방사 에너지 분포가 피 가열물의 흡수에너지 분포와 일치해야 한다.

본 연구에서 코디어라이트( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ )만의 방사체는 근, 중 적외선 영역의 방사율이 낮기 때문에<sup>2,4)</sup> 첨가제로서  $MnO_2$ 를 적절하게 첨가시켜 적외선 전 영

역에서의 고효율 방사체를 얻고자 하며, 성형하기 곤란하고 복잡한 형상의 제품의 성형성 및 소결성을 좋게 하기 위하여 가소성 점토를 첨가시켜 특성이 우수한 세라믹 방사체를 얻고자 하였다. 전식 가압성형법으로 시편을 제조하였고 고 효율 적외선 방사체로서의 특성을 파악 하기 위해서 아르키메데스의 원리를 이용한 겔보기 밀도 측정과 그밖에 수축율, 방사율, 평균 선 열팽창계수를 측정하였으며 미세구조를 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 원료 및 합성법

본 실험에서는 코디어라이트( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )를 물비로 조성하고 점토(2차 청자점토)를 30 wt% 첨가 혼합하였다. 이 혼합물에 첨가제  $\text{MnO}_2$ 를 0~2.5 wt%까지 변화시켜 8개의 시편을 제조하였고 시편의 혼합비는 Table 1과 같다.

### 2.2. 시편의 제작

시편의 혼합은 Table 1의 비율로 하였고 혼합시 수분 흡수로 인한 평량의 오차를 줄이기 위해서  $150^\circ\text{C}$  로 충분히 건조한 후  $10^{-3}\text{g}$ 까지 정확히 평량하였다. 평량된 원료들에 물 116 wt%를 첨가하고 볼밀(20 rpm)을 사용하여 24시간 동안 혼합, 분쇄하였다. 교반기를 사용하여 볼밀된 슬러리에  $\text{MnO}_2$ 를 0~2.5 wt% 범위로 첨가한 후 성형 밀도를 저해하는 응집 인자를 제거하기 위하여 각각 1시간 동안 교반하였다. 교반된 슬러리를  $150^\circ\text{C}$  로 건조한 후 표준망체 100 mesh를 사용하여 채거롭하고 각 시료를 원통 몰드( $\phi 26.8$ )에 넣고  $98\text{ N/mm}^2$ 의 압력으로 disk형 시편을 제조하였다. 소결은 공기중에서  $1200^\circ\text{C}$  까지 13시간 20분에 걸쳐서 상승시키고 2시간 유지한 후 10시간에 걸쳐서 상온까지 냉각시켜 소결 시편을 제조하였다.

Table 1. Mixing Ratio of Specimens

Sample	Cordierite (Mole Ratio)	Additives (wt%)		Sintering temp.
		Clay	$\text{MnO}_2$	
A-1	MgO: 2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 2 $\text{SiO}_2$ : 5	30	0	$1200^\circ\text{C}$
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	

이와 같은 전식 가압성형법의 제조 과정은 Fig. 1과 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 시료를(D : 5.25 mm, L : 10 mm) 연마한 후 초음파 세척하였다.

#### 2.3.2. 방사율 측정

Monochromator[Macpherson, 207, detector·MCT ( $\text{Mg} \cdot \text{Cd} \cdot \text{Te}$ )]를 사용하여 각 시편의 방사율을 측정하였다. 시험 환경 조건은 온도  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , 상대습도 50%에서 실시하였고 측정온도는  $390^\circ\text{C}$  (663 K)이고 파장 범위는 3~14  $\mu\text{m}$ 이다.

#### 2.3.3. 겔보기 밀도 측정

소결된 disk형의 시편의 밀도 측정을 위하여 각 시편을 비이커에 넣고 물이 끓기 시작할 때부터 3시간 경과한 다음 상온  $20^\circ\text{C}$  까지 자연냉각시킨 후 아르키메데스의 원리를 이용한 겔보기 밀도를 측정하였다.

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

W1 : 건조한 시편의 무게

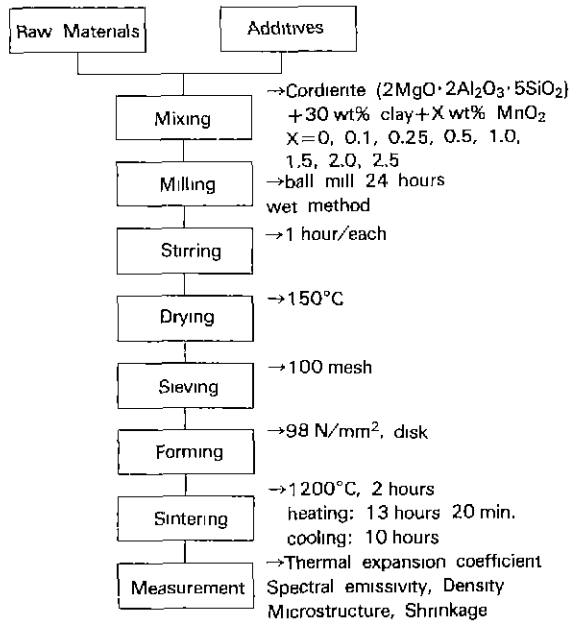


Fig. 1. Flow diagram of experimental process.

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, 1,000 배로 관찰하였고 광학현미경(StereoZoom Microscope Focusing : WILD M8, WILD 551, Switzerland)를 사용하여 15.5배율로 각 시편의 MnO<sub>2</sub> 석출 상태를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 적외선 방사 특성

전식 가압성형법에 의한 코디에라이트계 소결체의 적외선 방사 spectra는 Fig. 2와 Table 2에 나타난 바와 같이 4.5 μm 부근 이하의 파장에서는 MnO<sub>2</sub> 첨가재를 증가시킬수록 방사율이 높아지는 특성을 가지고 있다.

4.5 μm 부근 이상의 고 파장, 이른 바 원적외선 영역의 방사율이 0.8 이상으로 좋으며 4.5 μm~8 μm 부근의 파장에서는 방사율이 1.0에 가까운 시편 고유의 spectra 특성을 갖는 코디에라이트계 소결체라 할 수 있다. 왜냐하면 모든 물질은 특유의 구조를 갖는 원자, 분자로 이루어졌으며 각 분자는 전체적으로 보아 회전운동을 하고 원자간에는 진폭운동과 변각운동을 한다.

이들 운동은 고유의 특정한 진동수를 갖고 있다. 그러기 때문에 이들의 물질에 적외선이 부딪히면 그 물질 분자의 고유 진동수와 일치하는 적외선이 나타나기 시작해 이른 바 공명 흡수된다<sup>45)</sup>. 그리하여 그 분자의 진동은 여기되어 진폭이 크게 되기 때문이다. MnO<sub>2</sub>를 2.5 wt%를 첨가한 시편 A8을 4.5 μm 부근 이하의 파장에서 나머지 7개의 시편과 비교하여 보면 A8의 방사율이 가장 높지만 4.5 μm 부근 이상의 파장에서부터는 점점 낮아지고 있다. 따라서 원적외선 영역에 흡수대가 있는 페인트의 경화나 피 조사체의 가열 효과를 높이기 위해서는 MnO<sub>2</sub> 첨가를 2.0 wt%로 제어함이 가장 적합하다고 생각된다.

### 3.2. 미세구조의 관찰

Fig. 3은 MnO<sub>2</sub>를 무첨가에서 2.5 wt%까지 첨가하여 제조한 코디에라이트계 적외선 방사체의 시편 A1에서 A8까지를 광학현미경으로 15.5배 확대한 것이다. Fig. 4, 5는 시편 A1에서 A8까지의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경으로 500배, 1,000배 각각 확대한 것이다.

Fig. 4는 MnO<sub>2</sub>가 없는 부위만을 선정하여 각 시편의

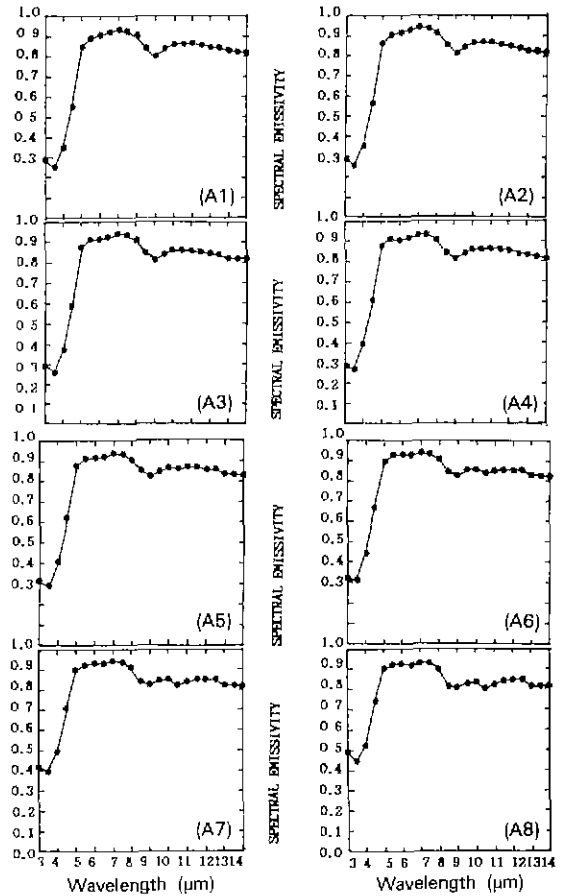


Fig. 2. Infrared radiation of spectra of specimens.

미세구조를 관찰한 것으로 거의 같은 형태임을 알 수 있다. 그러나 Fig. 5는 MnO<sub>2</sub>가 있는 부위만을 관찰한 것으로 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 많을수록 그 부위가 점점 더 많이 용해 되어진 것을 알 수 있다. 시편 A2와 A6의 MnO<sub>2</sub> 부위를 보면 A6보다는 A2가 더 크게 나타난 것은 A2가 덜 용해되었기 때문으로 생각된다.

Table 3에 나타난 바와 같이 겉보기 밀도는 A2의 밀도값이 가장 높은 이유는 MnO<sub>2</sub> 첨가재를 0.1 wt% 첨가하였을 때 MnO<sub>2</sub> 부위에 적절하게 용해되어 기공을 제거하였기 때문으로 생각된다. 0.25 wt% 이상의 MnO<sub>2</sub>를 첨가하면 MnO<sub>2</sub> 부위에 용해되어 부위가 커지게 되, 더 많은 기공이 나타나기 때문에 밀도값이 점점 낮아진 것으로 생각된다. 이것은 실험을 통하여 MnO<sub>2</sub>를 10 wt% 이상 첨가하면 완전히 녹아지는 현상을 관찰하였다.

### 3.3. 평균 선 열팽창계수

**Table 2.** Infrared Radiation of Spectra of Specimens

Wave length (μm)	Spectral emissivity							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
3.000	0.290	0.293	0.295	0.294	0.318	0.320	0.420	0.494
3.500	0.246	0.252	0.261	0.273	0.286	0.309	0.395	0.447
4.000	0.348	0.362	0.375	0.396	0.406	0.441	0.492	0.529
4.500	0.550	0.568	0.589	0.612	0.621	0.668	0.705	0.742
5.000	0.847	0.864	0.875	0.879	0.877	0.894	0.900	0.903
5.500	0.890	0.904	0.911	0.908	0.914	0.926	0.924	0.924
6.000	0.906	0.917	0.916	0.909	0.917	0.931	0.931	0.925
6.500	0.917	0.924	0.922	0.915	0.921	0.925	0.933	0.915
7.000	0.934	0.941	0.941	0.933	0.940	0.939	0.944	0.934
7.500	0.925	0.934	0.933	0.932	0.934	0.931	0.935	0.928
8.000	0.902	0.911	0.908	0.905	0.908	0.906	0.905	0.898
8.500	0.842	0.853	0.848	0.843	0.851	0.842	0.835	0.811
9.000	0.801	0.810	0.809	0.813	0.822	0.825	0.823	0.804
9.500	0.835	0.843	0.841	0.844	0.849	0.852	0.847	0.827
10.000	0.861	0.864	0.861	0.859	0.864	0.856	0.848	0.829
10.500	0.864	0.869	0.862	0.858	0.860	0.837	0.821	0.798
11.000	0.862	0.865	0.860	0.862	0.868	0.850	0.838	0.820
11.500	0.856	0.859	0.856	0.861	0.865	0.856	0.847	0.837
12.000	0.846	0.849	0.845	0.852	0.857	0.853	0.848	0.844
12.500	0.841	0.842	0.839	0.839	0.854	0.852	0.847	0.846
13.000	0.823	0.825	0.821	0.829	0.833	0.827	0.819	0.813
13.500	0.821	0.826	0.820	0.824	0.833	0.827	0.820	0.815
14.000	0.814	0.821	0.818	0.810	0.827	0.823	0.816	0.814

**Table 3.** Properties of Specimens

Properties Specimens	Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )	Shrinkage (dry pressing method) (%)		Linear expansion coefficient (×10 <sup>-6</sup> /°C)
	Dry pressing method	Diam-eter	Thic-kness	17~600°C
A-1	2.7	9.524	7.52	6.01
A-2	3.07	◇	8.40	5.11
A-3	2.86	◇	7.95	3.57
A-4	2.78	◇	7.81	2.2
A-5	2.71	◇	7.3	-3379492
A-6	2.64	◇	7.1	-2.550435
A-7	2.57	◇	7.21	-3.276235
A-8	2.58	◇	7.21	-4.637081

열팽창계수는 세라믹의 내열 충격 온도차를 결정하는 인자중 가장 중요한 것으로 저 팽창 세라믹은 내열 충격성 재료로서 적합하다. 세라믹의 열팽창계수는 일반적으로 이것을 구성하고 있는 결정의 3축 방향의 열팽

창계수의 평균치가 된다. 등방성 결정은 3축 방향의 열 팽창계수가 같기 때문에 세라믹의 열팽창 계수는 결정의 열팽창계수와 일치한다. 코디어라이트 등과 같은 규산 염계의 세라믹은 특유의 결정구조 때문에 어느 결정축

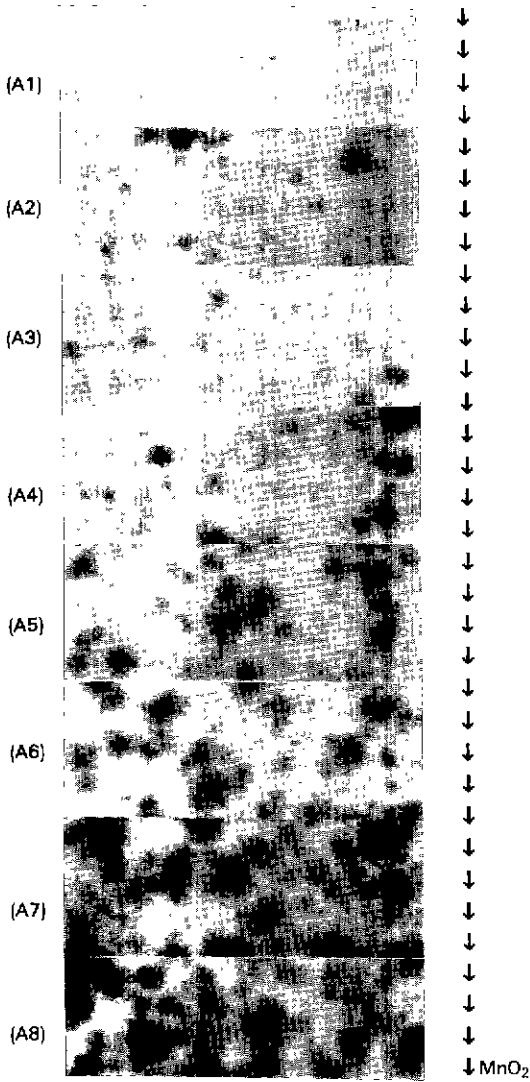


Fig. 3. Optical photographs of surface of specimens.

방향의 열팽창계수가 음의 값을 갖는다. 따라서 3축 방향의 열팽창계수의 합이 적어지기 때문에 평균 열팽창계수치가 일반 세라믹보다 훨씬 작아진다<sup>17)</sup>. Table 3에 나타난 바와 같이  $MnO_2$ 를 무첨가하였을 때 시편 A1의 평균 선 열팽창계수치는 순수한 코디어라이트값( $1.7 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ )보다 크게 나타나는데 이것은 점토 합성에서 고폭창성 성분의 장석,  $Al_2O_3$  등이 침입하였기 때문이라고 생각한다. 이와 반면에  $MnO_2$ 의 첨가량이 많을수록 평균선 열팽창계수가 낮아지고 있는데 이것은 미세구조의 관찰에서도 설명한 바와 같이 첨가량이 많을수록 소결, 냉각시에 용해되어진 부위가 많아져서 다수의 미세균열

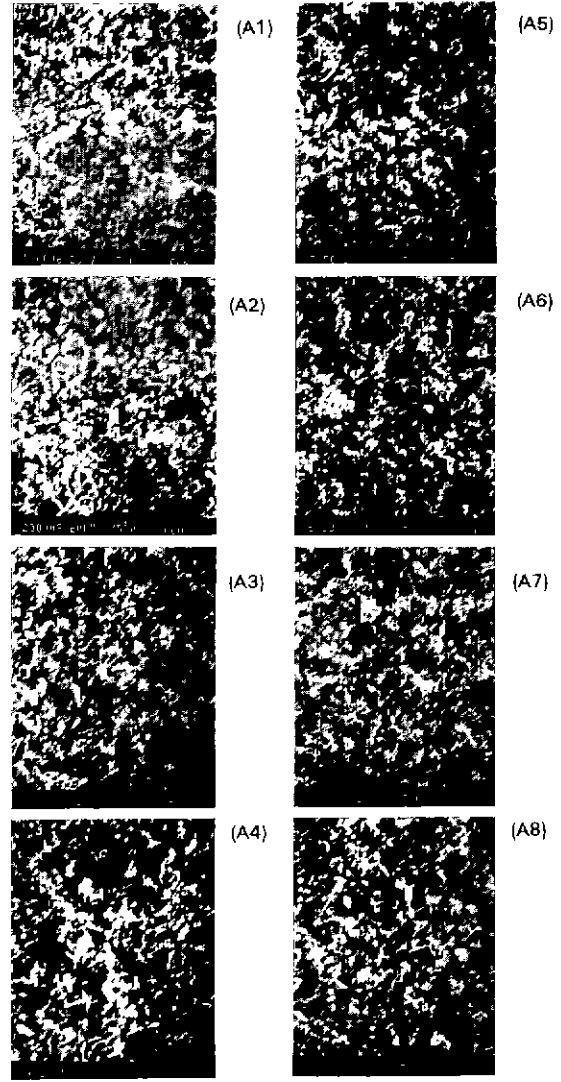


Fig. 4. SEM photographs of surface of specimens at another position of  $MnO_2$ .

이 발생하고 재가열시에 이들 미세균열이 결정의 열팽창을 흡수하기 때문에  $MnO_2$ 의 첨가량이 많을수록 저팽창화된 것으로 사료된다.

#### 3.4. 수축율

건식 가압성형법으로 만든 disk형 시편의 두께 방향과 직경방향의 수축율은 Table 3에 나타난 바와 같이 직경의 변화는 없고 두께 변화만 나타나고 있다. 이들 값은 몰드 설계에 중요한 인자가 될 것으로 사료된다.

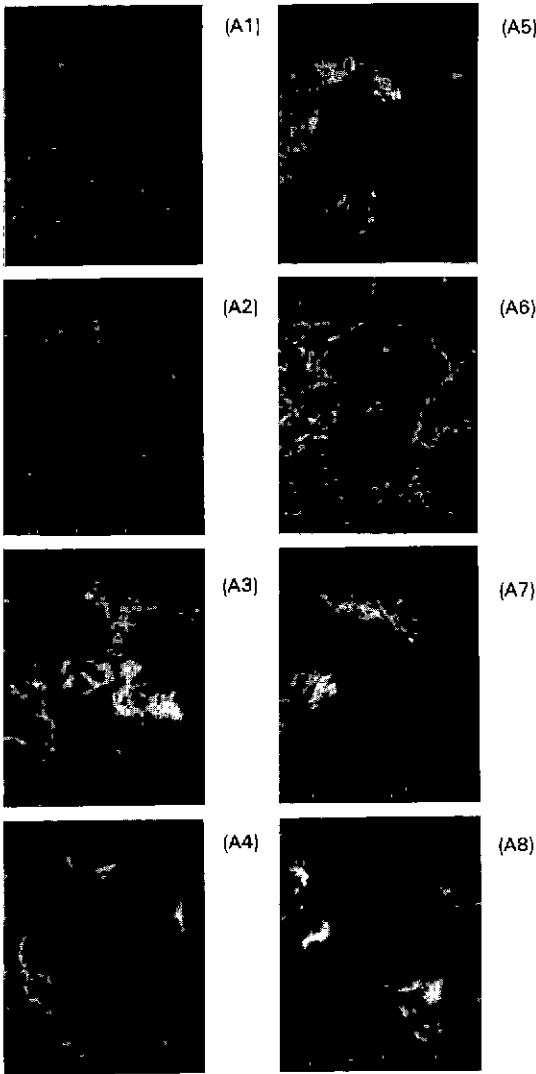


Fig. 5. SEM photographs of surface of specimens at a position of MnO<sub>2</sub>.

#### 4. 결 론

코디어라이트(2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>) + 30 wt% clay(2차 침자점토) + X wt% MnO<sub>2</sub>에서 MnO<sub>2</sub> 첨가제를 0~2.5

wt% 변화시켜 건식 가압성형법으로 만든 적외선 방사체의 성질을 고찰한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 건식 가압성형법에 의한 소결체의 적외선 방사율이 4.5 μm 부근 이하의 파장에서 MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 많을수록 높아지는 특성을 가지고 있으며 4.5~8 μm 부근의 파장에서는 방사율이 1.0에 가까운 시편 고유의 spectra 특성을 갖는 코디어라이트계 소결체라 할 수 있다.

2) MnO<sub>2</sub>를 2.5 wt% 첨가한 시편의 방사율은 4.5 μm 부근 이상의 파장에서부터는 점점 낮아지고 있어 원적외선 영역에 흡수대가 있는 페인트의 경화나 피 조사체의 가열 효과를 높이기 위해서는 MnO<sub>2</sub> 첨가를 2.0 wt%로 제어함이 가장 적절하다.

3) 건식 가압성형법에 의한 소결체의 평균 선 열팽창계수는 MnO<sub>2</sub>를 첨가할수록 낮아지고 0.5 wt% 첨가한 시편의 평균 선 열팽창계수는  $-0.3379492 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 내열 충격성이 좋다.

#### 감사의 글

이 연구는 1994년도 원광대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### REFERENCES

1. 田中良平, “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),” 뉴세라미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),” 뉴세라미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).