

注入成形法으로 製造된 Cordierite系 赤外線 放射體의 熱的特性에 미치는 MnO_2 의 影響

신 용 덕

원광대학교 전기공학과
(1995년 2월 22일 접수)

Effects of MnO_2 Additives on the Thermal Properties of Infrared Radiator of Cordierite System Fabricated by Slurry Casting Method

Yong-Deok Shin

Dept. of Electrical Eng., Wonkang Univ.
(Received February 22, 1995)

요 약

Cordierite($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) + 30 wt% clay + X wt% MnO_2 계에서 MnO_2 량을 변화(X=0, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5)시켜 가면서 cordierite계 적외선 방사체를 주입성형법으로 제조하였다. 방사체 내 MnO_2 변화에 따른 방사체들의 열적특성 및 물성변화를 방사율, 평균 열간 선폭장계수, 길보기 밀도 측정, EPMA 정량분석, 미세구조 관찰 등을 통하여 조사하였다. MnO_2 의 양이 증가함에 따라 길보기 밀도와 평균 열간 선폭장계수는 감소하였고 방사율은 $4.5 \mu m$ 부근 이하 파장 영역에서는 증가하였다. $4.5 \mu m$ 부근 이상에서는 전 시편의 방사율이 0.8 이상으로 방사 spectra 특성이 높게 나타나고 있다. $4.5 \sim 8 \mu m$ 부근의 파장영역에서는 MnO_2 를 2.0 wt% 첨가한 시편의 방사율이 1.0에 접근하므로 시편 고유의 spectra 특성을 갖는 cordierite계 소결체를 제조할 수 있었다. $8 \sim 14 \mu m$ 부근의 파장 영역에서도 다른 시편보다 MnO_2 첨가를 2.0 wt%로 제어한 시편의 방사 spectra 특성이 가장 높게 나타나고 있다.

ABSTRACT

Infrared radiators of a cordierite system [cordierite ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) + 30 wt% clay + X wt% MnO_2 (X=0, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5)] were manufactured by a slurry casting method. Thermal and physical properties of these infrared radiators were studied by the measurement of spectra emissivity, thermal expansion coefficient and apparent density, SEM and EPMA analyses were also carried out. The thermal expansion coefficient and apparent density were decreased with increasing amounts of MnO_2 additives. On the other hand, the spectral emissivity was increased in the wavelength below $4.5 \mu m$. Also, infrared radiators of the cordierite system, of which the spectral emissivity was 0.8, could be attainable in the wavelength above $4.5 \mu m$. The infrared radiator of the cordierite system with 2.0 wt% MnO_2 , of which the spectral emissivity was approximately 1.0, could be attainable in the wavelength between $4.5 \mu m$ and $8 \mu m$. The spectral emissivity of the specimen containing 2.0 wt% MnO_2 was higher than others in the wavelength between $8 \mu m$ and $14 \mu m$.

Key words: Cordierite, Clay, Infrared radiator, Spectral emissivity

1. 서 론

에너지 보존의 법칙하에서 열 전파는 전도, 대류, 복사의 3가지 형태이며 예나 지금이나 그의 물리적 원칙은 변하지 않는다. 열을 이용하는 경우에 전도, 대류보다는 복사를 이용하는 쪽이 열 매체를 개입시키지 않으므로

열매체에 의한 열손실이 없고 또, 부분적 가열이 용이한 것 등의 관점에서 에너지 절약의 효과면이 주목되고 있다^{1,2)}.

Cordierite는 용점이 약 $1460^\circ C$ 로 내열성 및 내열 충격성이 비교적 좋고 화학적 안정성이 우수한 특성을 가지고 있기 때문에 honey-comb 형상으로 만들어 자동

차 디젤엔진 배기가스의 정화용 촉매 담체 및 미립자의 필터로 사용되고 있는 재료이다. 또 낮은 열팽창계수($1.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)를 가지고 있으며 비유전율 특성이 우수하기 때문에 IC 용 세라믹 기판 등 전자 재료로서¹⁾의 응용도 급속적으로 연구되고 있다. 특히 최근에는 적외선 방사 재료로 주목되어 가열 및 건조 공정을 중심으로 한 공업적 이용 개발이 급진전되고 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 커야 하는 것 등이다^{2,3)}. 그 이외로 용도에 적합한 형상으로 성형이 용이해야 하고, 사용 온도에 있어서의 방사율이 높고 그 방사에너지 분포가 피가열물의 흡수에너지 분포와 일치해야 한다.

본 연구에서 cordierite($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 단의 방사체는 근, 중 적외선 영역의 방사율이 낮기 때문에^{2,6)} 첨가제로서 MnO_2 를 적절하게 첨가시켜 적외선 전 영역에서의 고효율 방사체를 얻고자 하였다. 소결성 및 성형성을 좋게 하기 위하여 가소성 점토를 첨가시켜 열적 특성이 우수한 세라믹 방사체를 얻고자 하였으며, 복잡한 형상의 제품의 성형체를 얻기 위하여 주입 성형법으로 시편을 제조하였다. 고효율 적외선 방사체로서의 특성을 파악하기 위해서 적외선 방사율을 측정하였으며 기타 결보기 밀도, 평균 열간 선평창계수를 측정하였고, 성분 의 정량분석과 미세구조를 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 원료 및 합성법

본 실험에서 원료분말은 시약급의 MgO (Yakuri Pure Chemicals CO., Ltd), Al_2O_3 (Shinyo Pure Chemicals CO., Ltd), SiO_2 (純正化學株式會社)를 2 : 2 : 5 몰비로 칭량하여 cordierite($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 조합물을 만들고 여기에 2차 청자점토($\text{K}_2\text{O} : 1.42, \text{Na}_2\text{O} : 0.24, \text{CaO} : 0.46, \text{MgO} : 1.07, \text{Al}_2\text{O}_3 : 23.16, \text{Fe}_2\text{O}_3 : 4.59, \text{SiO}_2 : 60.41, \text{TiO}_2 : 0.88$ 기타 ; 7.77 wt% 산지 : 전남 강진군 칠량면)를 30 wt% 첨가 혼합하였다. 이 혼합물에 첨가제 MnO_2 를 0~2.5 wt%까지 변화시키면서 8종의 시료를 만들었다. 이때 원료의 조합비는 Table 1과 같다.

2.2. 시편의 제작

우선 Table 1의 비율로 MnO_2 를 제외한 나머지 원료를

Table 1. Mixing Ratio of Raw Material

Sample	Cordierite (Mole Ratio)	Additives (Wt%)	
		Clay	MnO_2
SA-1	MgO:2 Al ₂ O ₃ :2 SiO ₂ :5	30	0
SA-2			0.1
SA-3			0.25
SA-4			0.5
SA-5			1.0
SA-6			1.5
SA-7			2.0
SA-8			2.5

조합하였다. 사용원료는 150°C로 충분히 건조한 후 10^{-3} g까지 정확히 칭량하였다. 조합 원료들은 습식으로 24 시간 동안 미분쇄하였다. 혼합 및 미분쇄는 수도물 116 wt%을 용매로 하였으며 플라스틱통에서 지르코니아볼을 이용하여 20 rpm으로 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 slurry에 MnO_2 를 0~2.5 wt% 범위로 첨가한 후, 성형성을 저해하는 응집 입자를 제거하기 위하여 교반기로 각각 1시간 동안 교반하였다. 교반된 slurry를 석고몰드($\phi 26.8, \phi 5.25$)에 주입하여 성형한 후 탈형하였다.

탈형된 시편을 80°C에서 1시간 50분을 유지한 후 그 후로부터 150°C까지 2°C/min으로 상승시키면서 10°C 상승될 때마다 유지시간을 1시간 50분 두어 14시간 40분 동안 건조시켰다. 소결은 건조된 시편을 전기로에 넣고 1200°C까지 13시간 20분에 걸쳐서 상승시키고 2시간 유지한 후 10시간에 걸쳐서 상온까지 냉각시켜 소결 시편을 제조하였다(Fig. 1).

2.3. 특성 시험

2.3.1. 평균 열간 선평창계수 측정

시료의 물리적 성질을 온도의 함수로서 측정하여 물질의 특성변화를 평가하기 위하여 열분석기 TMA-1500 (Egland, PL Thermal Sciences CO.)를 사용하여 평균 열간 선평창계수를 측정하였다. 측정시 표면의 거칠기에 따른 측정 오차를 줄이기 위하여 각 시료(D : 5.25 mm, L : 10 mm) 320, 800, 2000번의 sand paper로 연마한 후 초음파 세척하였다.

2.3.2. 방사율 측정

Monochromator [Macpherson, 207, detector. MCT (Mg,Cd,Te)]를 사용하여 각 시편의 적외선 방사율을 측정하였다. 시험 환경 조건에 있어서 온도 $23 \pm 1^\circ\text{C}$, 상대습도 50%이었으며, 측정 온도는 390°C(663K)이고 파장

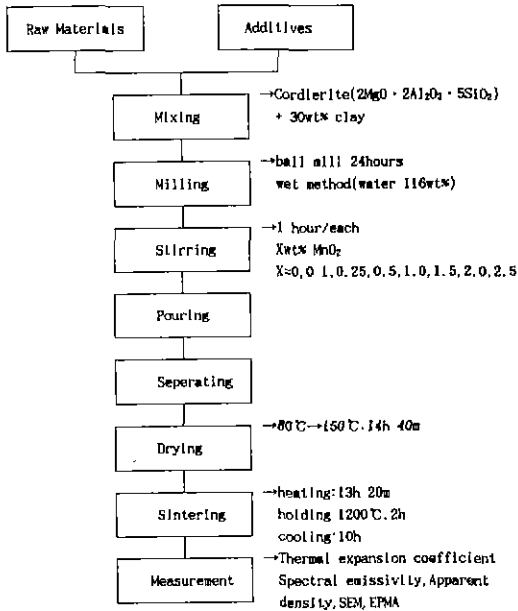


Fig. 1. Flow diagram of experimental process

범위는 3~14 μm이다.

2.3.3. 겔보기 밀도 측정

소결된 disk 형 시편의 밀도 측정을 위하여 각 시편을 비이커에 넣고 물이 끓기 시작할 때부터 3시간 경과한 다음 상온 20℃까지 자연냉각시킨 후 아르키메데스의 원리를 이용한 겔보기 밀도를 측정하였다.

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

W1: 건조한 시편의 무게

W2: 비이커 속에 잠긴 접시의 무게

W3: 비이커 속에 잠긴 접시에 시편이 올려진 무게

2.3.4. 미세구조 관찰

주사전자현미경(Scanning Electron Micro Analyzer : X-650, HITACHI)을 사용하여 미세구조를 1,000배로 관찰 하였고 광학현미경(Stereo Zoom Microscope Focusing : WILD M8, WILD 551, Switzerland)를 사용하여 15.5 배율로 각 시편의 표면에 나타난 MnO₂ 석출상태를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 적외선 방사 특성

적외선 방사율은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 4.5 μm

부근 이하의 파장에서는 MnO₂ 첨가제를 증가시킬 수록 방사율이 높아지는 특성을 가지고 있고 4.5 μm 부근 이상의 고파장, 이른바 원적외선 영역의 방사율은 0.8 이상으로 전 시편의 방사율이 높게 나타나고 있다. 4.5~8 μm 부근의 파장에서는 MnO₂ 첨가량이 2.0 wt% 인 시편 SA7의 방사율이 1.0에 접근하므로 시편 고유의 방사율 특성을 갖는 cordierite계 소결체라 할 수 있다. 왜냐하면 모든 물질은 특유의 구조를 갖는 원자, 분자로 이루어 졌으며 각 분자는 전체적으로 보아 회전운동을 하고 원자간에는 신축운동과 변각운동을 한다. 원자들의 운동은 고유의 특정한 진동수를 갖고 있으며 원자에 적외선이 부딪치면 그 물질 분자의 고유 진동수와 일치하는 적외선이 나타나기 시작해 이른바 공명흡수되어^{4,5)} 그 분자의 진동은 여기되어 진폭이 크게 되기 때문이다.

또, 8~14 μm 부근 파장에서 MnO₂ 첨가량이 2.0 wt% 인 시편 SA7의 방사 spectra가 나머지 7개의 시편보다 높게 나타나고 있으며 공명흡수 현상이 현저히 떨어지는 파장영역이 없다. 이와 반면에 SA1에서 SA4까지와 SA8은 9 μm 파장대에서 공명흡수가 현저히 떨어지고 있으며 시편 SA5은 10.5 μm 파장대에서 공명흡수가 마찬가지로 떨어지고 있다. 따라서 원적외선 영역에 흡수대가 있는 페인트의 경화나 피조사체의 가열 효과를 높이기 위해서는 MnO₂ 첨가량 2.0 wt%로 제어함이 가장 적합하다고 생각된다.

3.2. 미세구조의 관찰

Fig. 3은 MnO₂를 첨가하지 않은 것과 2.5 wt%까지 첨가하여 제조한 cordierite계 적외선 방사체의 시편들을 광학현미경사진으로 15.5배 확대한 것이다. 시편 SA1에서 SA8까지의 표면상태를 관찰하면 MnO₂의 첨가량이 많을수록 Fig. 4의 시편 성분의 EPMA 정량분석에서 나타난 바와 같이 MnO₂ 석출 상태가 점점 더 많아지고 있다. Fig. 5는 SA1~8 시편의 SEM으로 미세구조를 보여준다. MnO₂를 0.1 wt% 첨가한 시편 SA2에서는 MnO₂를 첨가하지 않은 시편 SA1보다 microcrack이 많이 생성되었음을 알 수 있다. MnO₂의 첨가량이 많을 수록 microcrack 부위가 점점 더 커지고 있으며 MnO₂를 2.5 wt%로 가장 많이 첨가한 시편 SA8은 그 부위가 심하게 나타나고 있다. 이와 같이 microcrack이 생성되고 그 부위가 점점 더 커지는 것은 MnO₂의 첨가량이 많을 수록 cordierite와 점토가 점점 더 많이 용해되었기 때문으로 생각된다. 또, 예비 실험을 통하여 MnO₂를 10 wt% 첨가하였을 때 시편이 완전히 녹아 없어지는 현상을 관찰하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 겔보기 밀도는

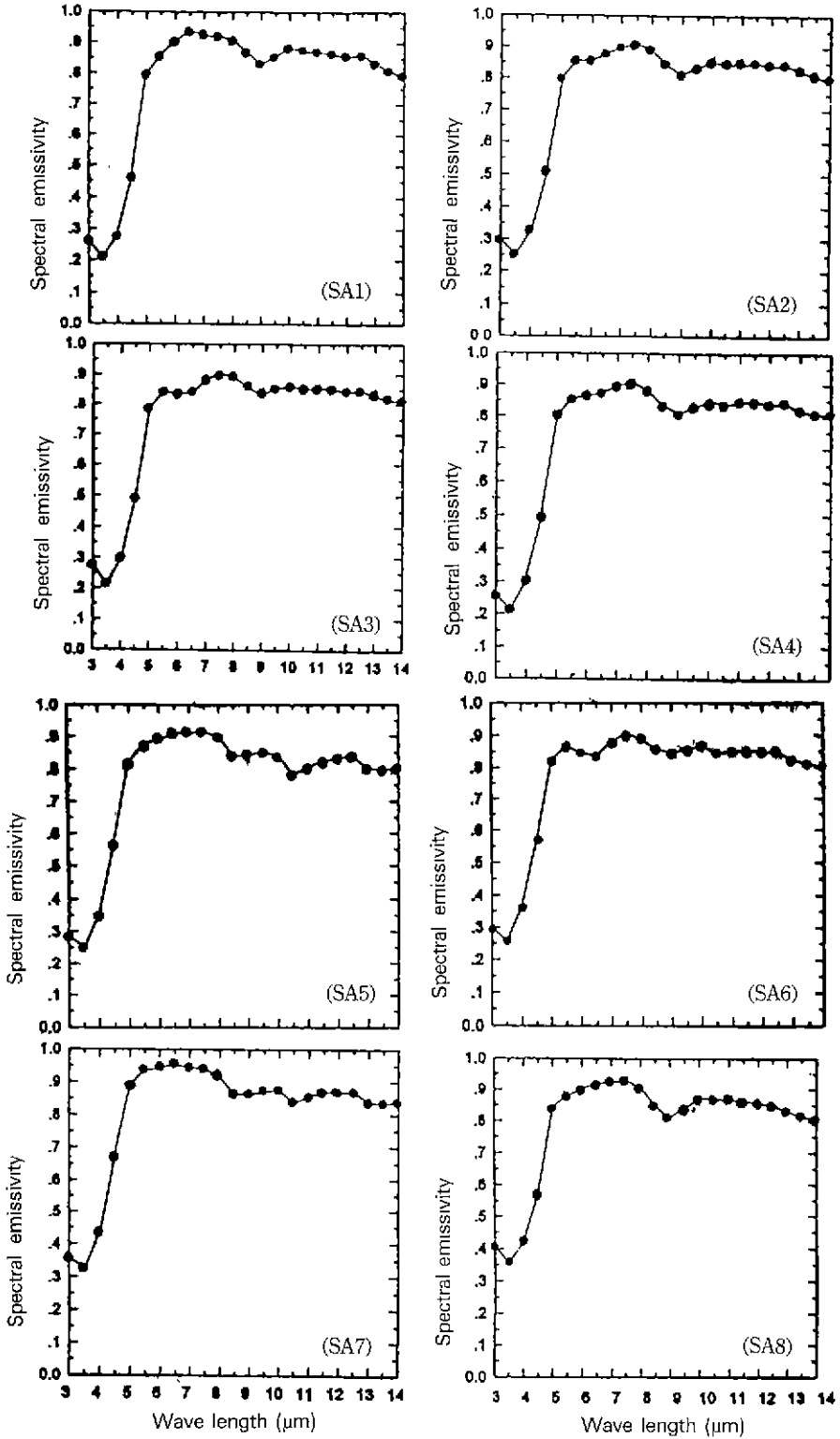


Fig. 2. Infrared radiation spectra of specimens

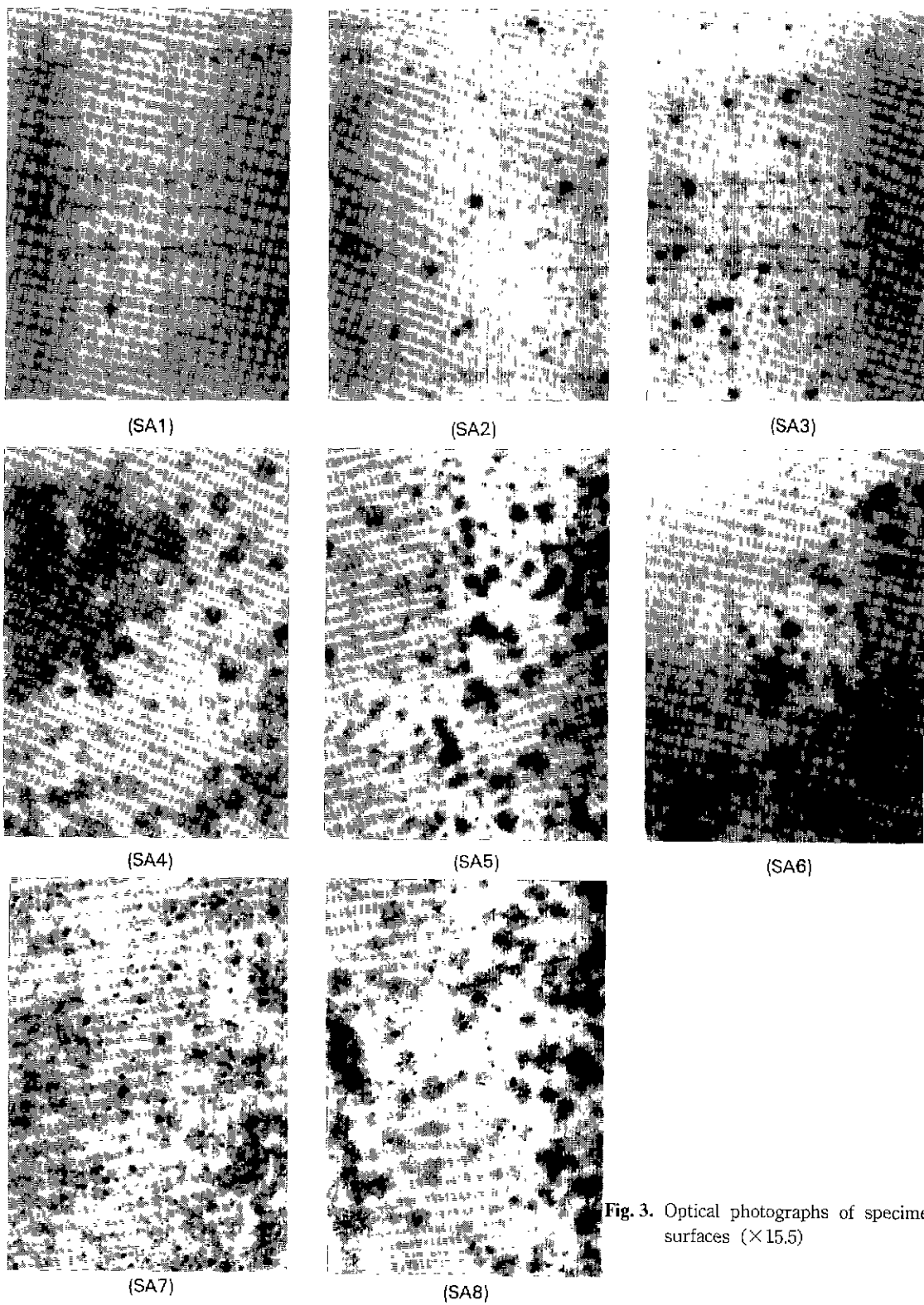


Fig. 3. Optical photographs of specimen surfaces ($\times 15.5$)

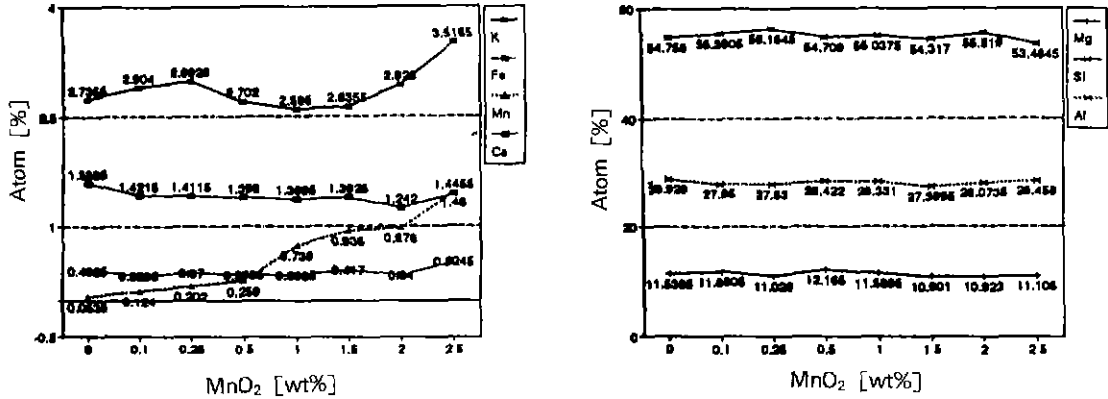


Fig. 4. EPMA (Electro Probe Micro Analyzer) as a function of MnO₂ additives

Table 2. Properties of Specimens

Specimens	Properties	Apparent density (g/cm ³)	Linear expansion coefficient (×10 ⁻⁶ /°C)
			20~600°C
SA-1		2.56	2.41
SA-2		2.56	1.37
SA-3		2.52	1.14
SA-4		2.48	-0.76
SA-5		2.38	-2.26
SA-6		2.29	-2.87
SA-7		2.24	-4.43
SA-8		2.19	-4.82

SA1, SA2의 값이 가장 높고 MnO₂의 첨가량이 많을 수록 점점 더 낮아지고 있다.

이것 또한 MnO₂의 첨가량이 많을 수록 cordierite와 점토가 점점 더 많이 용해되어 microcrack이 성장하여 기공을 형성하기 때문에 밀도값이 낮아진 것으로 생각 된다.

3.3. 평균 열간 선폽창계수

열간 선폽창계수는 세라믹의 내열 충격 온도차를 결정하는 인자중 가장 중요한 것으로 낮은 열 팽창 세라믹은 내열 충격성 재료로서 적합하다. 세라믹의 열팽창 계수는 일반적으로 이것을 구성하고 있는 결정의 3축 방향의 열팽창 계수의 평균치가 된다. 등방성 결정은 3축 방향의 열 팽창계수가 같기 때문에 세라믹의 열팽창 계수는 결정의 열팽창 계수와 일치한다. cordierite 등과 같은 규산염계의 세라믹은 특유의 결정구조 때문에 일정

결정축 방향의 열팽창 계수가 음의 값을 갖는다. 따라서 3축 방향의 열팽창계수의 합이 적어지기 때문에 평균 열팽창 계수가 일반 세라믹보다 훨씬 작아진다¹²⁾.

Table 2에 나타난 바와 같이 MnO₂를 첨가하지 않은 한 시편 SA1의 평균 열간 선폽창계수치는 순수한 cordierite 값(1.7×10⁻⁶ /°C)보다 크게 나타나는데 이것은 Fig. 4의 EPMA 정량분석에서 나타난 바와 같이 2차 청자점토 합성과 습식 분쇄에서 장석, 철분 등의 곤폽창성 성분의 물질이 혼입하였기 때문이라고 생각된다. 이와 반면에 MnO₂의 첨가량이 많을 수록 평균 열간 선폽창계수가 낮아지고 있는데 이것은 미세구조의 관찰에서도 설명한 바와 같이 첨가량이 많을 수록 cordierite, 2차 청자점토가 용해되어진 부위가 많아져서 다수의 porosity가 발생하고 재가열시에 이들 porosity가 결정의 열팽창을 흡수하기 때문에 MnO₂의 첨가량이 많을 수록 열팽창이 낮게 나타난 것으로 사료된다.

4. 결 론

Cordierite(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)+30 wt% clay(2차 청자점토)+X wt% MnO₂에서 MnO₂ 첨가량을 x=0, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5로 변화시켜 주입성형법으로 만든 적외선 방사체의 성질을 고찰한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 적외선 방사율이 4.5 μm 부근 이하의 파장에서는 MnO₂의 첨가량이 많을 수록 높아지는 특성을 가지고 있으며 4.5 μm 부근 이상의 파장에서는 방사율이 0.8 이상으로 전시편의 방사 spectra 특성이 높게 나타나고 있다.

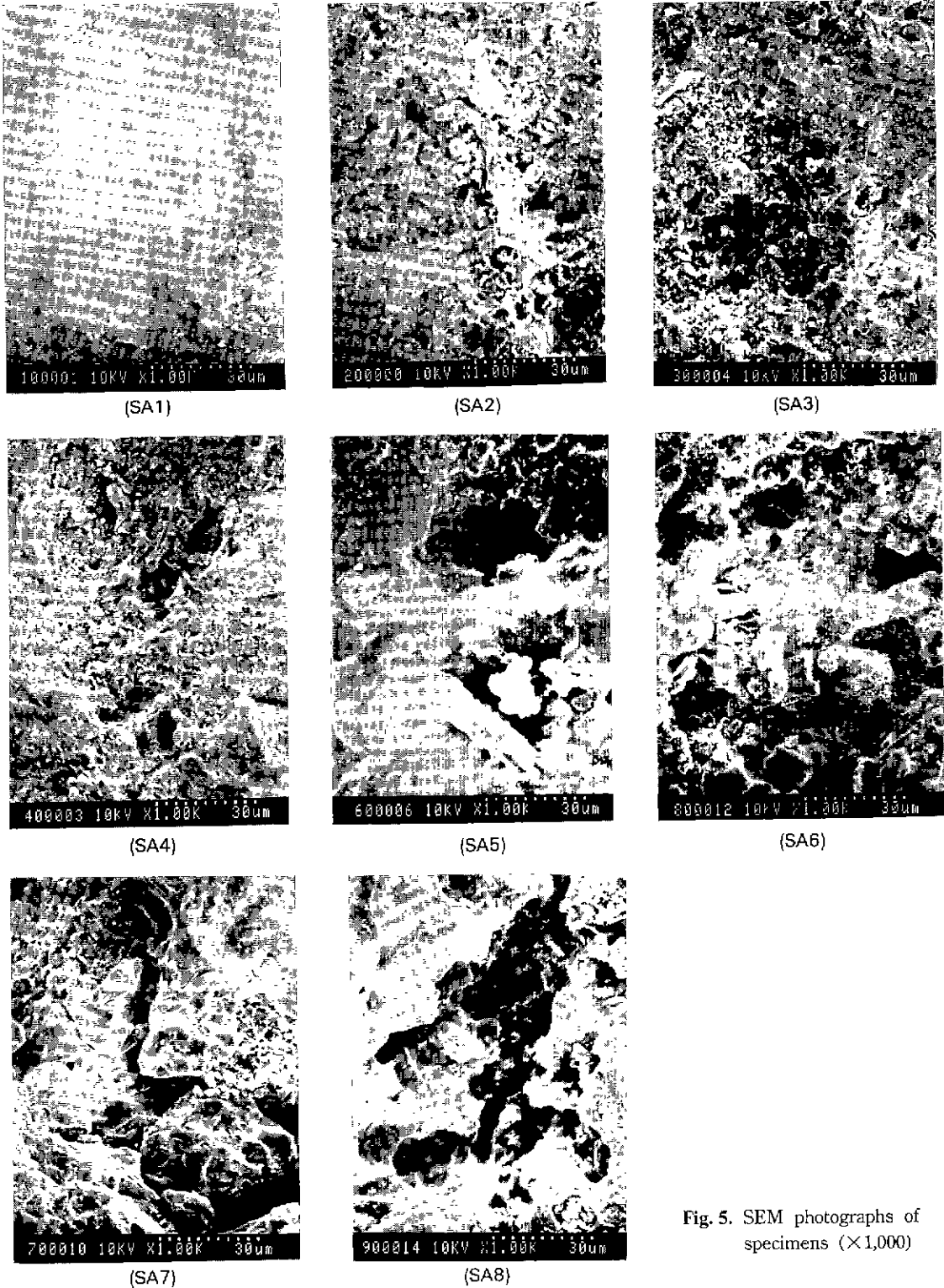


Fig. 5. SEM photographs of specimens ($\times 1,000$)

2. 4.5~8 μm 부근 파장에서는 MnO_2 를 2.0 wt% 첨가한 시편 SA7의 방사율이 1.0에 접근하므로 시편 고유의 방사율 특성을 갖는 cordierite계 소결체라 할 수 있다. 또한 4.5~8 μm 부근 파장에서도 다른 시편보다 방사 spectra 특성이 가장 높고 공명흡수 현상이 현저히 떨어지는 영역이 없다. 따라서 원격외선 영역에 흡수대가 있는 페인트의 경화나 피 조사체의 가열 효과를 높이기 위해서는 MnO_2 첨가를 2.0 wt%로 제어함이 가장 적절하다.

3. 소결체의 평균 열간 선팽창 계수는 MnO_2 를 첨가할 수록 낮아지며 0.5 wt% 첨가한 시편의 평균 열간 선팽창계수는 $-0.76 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 로 내열 충격성이 좋고 겉보기 밀도값도 MnO_2 를 첨가할 수록 미세하게 낮아지고 있다.

4. 성형하기 곤란하고 복잡한 형상의 제품도 주입성 형법으로 성형하면 고효율의 적외선 세라믹 방사체를 제조할 수 있다.

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(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, 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, 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, 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-Shu, 90(7), 373-379 (1982).