

Cordierite의 기공률 및 기공경조절에 관한 연구

양 진

쌍용중앙연구소 프로젝트연구팀
(1998년 2월 4일 접수)

Studies on the Control of Porosity and Mean Pore Size in Cordierite Ceramics

Jin Yang

Project Research Team, SsangYong Research Center
(Received February 24, 1998)

요 약

고온용 가스필터 등에 사용되는 코디어라이트($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)의 기공률 및 기공경에 영향을 미치는 각종 변수의 영향을 직교배열법 등을 이용하여 조사하였다. 기공률의 경우 조공제로 첨가되어지는 흑연의 양과 활석 입자의 크기가 가장 많은 영향을 미치며 그 외의 변수인 흑연의 크기, 소결온도 그리고 소결온도에서의 유지시간 등은 상대적으로 그 영향이 적음을 확인할 수 있었다. 또한 흑연의 첨가량은 그 양이 많을수록 그리고 활석의 경우 그 크기가 적을수록 기공률이 증가함을 알 수 있었다. 아울러 기공경의 경우 조공제로 첨가되어지는 흑연의 양 및 크기보다 활석입자의 크기가 가장 큰 영향을 미침을 알 수 있었으며 활석크기가 증가함에 따라 평균기공경이 증가함을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

The effect of each factor on the porosity and mean pore size of cordierite($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) ceramics, which have been mainly used for hot gas filter, was investigated by using orthogonal array. The porosity was observed to increase with the content of graphite added as pore-forming material, and decrease with increasing talc size. The effects of the other factors, the graphite size, sintering temperature and holding time at sintering temperature, were observed to be small relatively. In case of mean pore size the effect of talc size on the mean pore size of cordierite was investigated to be the largest. The mean pore size was observed to increase with increasing talc size.

Key words : Cordierite, Filter, Diesel particulate filter, Porosity, Pore size

1. 서 론

코디어라이트($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)는 낮은 열팽창 계수, 높은 용점 그리고 우수한 고온강도 등의 장점을 가지고 있어 자동차용 3원촉매담체, 탈질용 촉매담체, 용융금속용 필터 등으로 많이 쓰여져 왔으며, 최근에는 경유자동차의 매연제거용 필터(Diesel particulate filter:DPF)를 비롯한 다양한 고온가스용 세라믹필터의 재료로 사용되고 있다.¹⁾ 이와 같이 코디어라이트는 그 주요용도가 대부분 다공성물질이기 때문에 그의 기공률 및 기공경 등의 기공특성은 매우 중요하다 할 수 있다.

이러한 코디어라이트는 일반적으로 활석, 카올린, 알루미나 등의 원료를 조합하여 성형, 소결함으로써 제조

되는데 가장 그 용도가 많은 자동차 3원촉매용 담체의 경우 그 기공률은 25%, 기공경은 6 μm 정도로 알려져 있다.^{2,3)} 그러나 이러한 코디어라이트가 고온용 가스필터용 비롯한 각종 필터로 사용되기 위하여는 그 기공률을 조절해야 할 필요가 있으며 경유자동차의 매연제거용 필터의 경우 일반적으로 기공률은 48~50%, 평균기공경은 12~35 μm 정도가 요구되어진다.^{1,4)} 이와 같이 필터의 기공특성을 조절해야하는 이유는 필터에서 요구되어지는 여과효율 및 배압(back pressure)을 조절해야 하기 때문이다.

즉 일반적으로 기공률 및 기공경이 감소하면 여과효율은 증가하나 배압이 증가하며 반대로 기공률 및 기공경이 증가하면 여과효율은 감소하나 배압이 감소하게

된다.^{1,4)} 경유자동차의 매연제거용 필터의 경우 여과효율이 감소하면 상대적으로 많은 매연이 배출되게 되고, 그 반대로 배압이 증가하면 엔진에 걸리는 압력이 증가하므로 이는 엔진출력의 저하 또는 연료소비율의 증가로 연결되어 바람직하지 않은 결과를 초래하게 된다.^{1,3)} 따라서 배출되는 매연 및 배압을 일정수준으로 조절하기 위한 기공특성의 적정값이 존재하게 되며 이를 위하여는 기공특성의 조절이 필수적이라 할 수 있다.

일반적인 코디어라이트의 제조공정으로 제품을 제조할 경우, 앞서 언급한 바와 같이 그 기공률 및 기공경이 필터에서 요구하는 것보다 적기 때문에 이의 기공특성을 조절하기 위하여 흑연 등의 조공제(pore-forming material)를 첨가하여 제조하는 방법이 통상적으로 사용된다.^{5,6)} 이러한 방법은 소결시 흑연의 휘발로 생성되는 기공을 이용하여 기공특성을 조절하기 위한 방법으로 그 제조방법이 간단하고 기공특성에 영향을 많이 미치리라 예상되어 가장 보편적으로 사용되어진다. 그러나 이러한 흑연 등 조공제의 첨가가 코디어라이트의 기공률 및 기공경 등 기공특성에 미치는 영향은 잘 알려져 있지 않으며 특히 기공경의 경우 그 제조원료중의 하나인 활석의 크기가 기공경에 영향을 미친다고 알려져 있는데,⁷⁾ 이러한 원료물질과 조공제간에 어떤 인자가 기공경 등 기공특성에 영향을 많이 미치는가에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 기공률 및 기공경에 영향을 미치리라 예상되는 주요인자들을 선택하여 이들 인자가 기공특성에 미치는 영향을 알아보려 하였다. 즉 조공제로 쓰이는 흑연의 경우 직접적으로 기공특성에 영향을 미치리라 예상되므로 이의 첨가량 및 입자크기의 2가지 변수를 모두 인자로 선택하였으며 기공경에 영향을 미치는 것으로 알려진 활석입자의 크기 역시 인자로 선택하였다. 또한 제조공정중에서는 일반적으로 알려져 바와 같이 소결온도 및 소결온도에서의 유지시간이 기공특성에 영향을 미치리라 예상되어 이들 변수 역시 주

요인자로 선정하여 총 5가지 인자가 코디어라이트의 기공특성에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험계획법

코디어라이트의 기공특성에 영향을 미치는 주요인자(활석크기, 흑연크기, 흑연 양, 소결온도, 소결온도에서의 유지시간)의 영향을 동시에 파악할 경우 상당한 양의 실험횟수가 요구된다. 예를 들어 이들 5인자를 각각 2수준씩 변화시키고자 할 경우 통상의 실험에서는 이들 모두의 조합 즉 $2^5=32$ 번의 실험이 요구된다. 본 연구에서는 이러한 많은 실험횟수를 줄이고자 $L_8(2^7)$ 직교배열표를 이용하였는데 이 경우 8번의 실험만으로 각 인자의 2수준에 대한 영향을 파악할 수 있는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 이에 따라 본 실험에서는 활석의 크기 및 흑연의 크기, 흑연의 양 그리고 주요공정변수인 소결온도, 소결온도에서의 유지시간의 5가지 인자를 직교배열표상에 배치하여 실험을 실시하였으며 이들 5인자를 각각 A, B, C, D 그리고 E로 표시하였다. 또한 이들의 수준으로 활석 크기의 경우 12.1 μm (A₀)와 17.1 μm (A₁) 또는 7.0 μm (A₀)와 17.1 μm (A₁)를, 흑연 크기의 경우 15.8 μm (B₀)와 23.4 μm (B₁)를, 흑연량의 경우 10%(C₀)와 20%(C₁)를, 소결온도의 경우 1350°C(D₀)와 1400°C(D₁)를, 그리고 소결온도에서의 유지시간의 경우 1 시간(E₀)과 6 시간(E₁)의 각각 2수준씩을 선택하였다.

여기서 활석크기의 경우 그 수준차, 즉 A₀와 A₁간의 차이를 다르게 하여 실험을 실시하였는데 활석크기의 경우 12.1 μm (A₀)와 17.1 μm (A₁)로 실험을 실시하였을 경우를 T1, 7.0 μm (A₀)와 17.1 μm (A₁)로 행하였을 경우 T2로 표기하였다. 이는 활석크기의 변화가 코디어라이트의 기공특성에 미치는 영향을 보다 자세히 관찰하기 위한 것으로 T2의 경우 활석크기의 차가 10.1 μm 로 T1경우의 5.0 μm 에 비해 크기 때문에 활석인자

Table 1. Experimental Layout of Five Variables and Their Levels by the $L_8(2^7)$ Orthogonal Array

Exp. No.	A (Talc size)		B (Graphite size)	C (Graphite content)	D (Sintering temp.)	E (Holding time)	Combination
	T1	T2					
1	12.1 μm	7.0 μm	15.8 μm	10%	1350°C	1 h	A ₀ B ₀ C ₀ D ₀ E ₀
2	12.1 μm	7.0 μm	15.8 μm	10%	1400°C	6 h	A ₀ B ₀ C ₀ D ₁ E ₁
3	12.1 μm	7.0 μm	23.4 μm	20%	1350°C	6 h	A ₀ B ₁ C ₁ D ₀ E ₀
4	12.1 μm	7.0 μm	23.4 μm	20%	1400°C	1 h	A ₀ B ₁ C ₁ D ₁ E ₁
5	12.1 μm	17.1 μm	15.8 μm	20%	1350°C	6 h	A ₁ B ₀ C ₁ D ₀ E ₁
6	17.1 μm	17.1 μm	15.8 μm	20%	1400°C	1 h	A ₁ B ₀ C ₁ D ₁ E ₀
7	17.1 μm	17.1 μm	23.4 μm	10%	1350°C	1 h	A ₁ B ₁ C ₀ D ₀ E ₁
8	17.1 μm	17.1 μm	23.4 μm	10%	1400°C	6 h	A ₁ B ₁ C ₀ D ₁ E ₀

크기의 영향이 보다 크게 나타나리라고 예상된다.

Table 1은 위의 각 인자 및 그 수준을 $L_8(2^7)$ 직교배열 표에 배치한 결과를 나타낸 것이다. 여기서 예를 들어 실험번호 1(T1 실험의 경우)은 코디어라이트를 형성하기 위한 다른 원료는 일정하게 유지한 상태로 12.1 μm 의 활석과, 조공제로서 15.8 μm 의 흑연을 10% 첨가하여 성형한 후 소결온도 1350°C, 소결온도에서의 유지시간 1 h의 조건으로 제조한 경우를 의미한다. 이 경우 모든 인자의 0수준 조합에 해당하므로 이를 $A_0B_0C_0D_0E_0$ 으로 간략하게 표시하였다. 한편 T2실험의 경우 같은 $A_0B_0C_0D_0E_0$ 는 B, C, D 그리고 E의 조건은 같으나 활석의 경우 7.0 μm 크기를 갖는 입자를 사용한 경우를 의미한다. 이와 같은 방법으로 T1과 T2의 경우 각각 8가지 조건의 시편을 제조하였으며 이로부터 얻은 데이터를 분석하고 그 신뢰성을 향상시키기 위하여 분산분석(ANOVA; Analysis of Variance)^{5,6)}을 실시하였다.

2.2. 시편제조방법

본 실험은 일반적으로 사용하는 상업용원료를 사용하였는데 코디어라이트를 형성시키기 위한 원료분말로는 카올린(Dry Branch Kaolin Co., Hydrite FD), 하소카올린(Dry Branch Kaolin Co., Glomax LL), 알루미늄나(Sumitomo Co., AM21)와 입자크기가 다른 활석분말(일신활석, NA200, NA400)을 사용하였다. 이 때의 조성비는 기존의 특허에 발표된 조성들^{5,10)}을 참조하여 정하였으며 중량비로 활석이 40%, 카올린 25.5%, 하소카올린 20.8% 그리고 알루미늄나를 13.7%가 되게 하였다. 또한 기공특성을 조절하기 위한 조공제로서 흑연(Kornax Co.)은 전체 원료분말무게의 10% 또는 20%가 되게 혼합하였는데 그 크기의 영향을 조사하기 위하여 15.8 μm 와 23.4 μm 의 평균크기를 갖는 입자를 사용하였다. Table 2는 본 실험에서 사용한 원료분말과 흑연의 입자크기 및 조성을 나타낸 것이다.

이들 분말은 에틸알콜을 혼합매개체로 하여 마그네딕

Table 2. The Particle Size and Content of Raw Material and Graphite

Raw material		Particle size		Content (weight %)
		Level 0	Level 1	
Talc	T1	12.1 μm	17.1 μm	40.0%
	T2	7.0 μm	17.1 μm	
Kaolin		5 μm		25.5%
Calcined kaolin		1.5 μm		20.8%
Alumina		4 μm		13.7%
Graphite		15.8 μm	23.4 μm	10% or 20%

스터러를 이용 30분간 균일하게 혼합하였다. 이 때 결합제로는 PVB(Polyvinylbutyral, Monsanto Co., B-79)를 분말무게의 0.5% 첨가하였으며 혼합된 슬러리는 오븐에서 완전히 건조하여 케이크상태로 만든 후 다시 막자발을 이용하여 분쇄함으로써 균일한 분말을 제조하였다. 이 후 제조된 분말은 직경 20 mm의 원통형 금형을 사용하여 300 kg/cm²의 압력으로 가압성형하였는데, 이때 한 시편당 분말의 양은 2 g으로 하였다. 소결은 직교배열표상의 조건에 따라 실시하였으며 소결온도의 경우 1350°C 또는 1400°C, 소결온도에서의 유지시간의 경우 1시간 또는 6시간으로 행하였다. 또한 소결중 조공제로 첨가된 흑연을 휘발시키기 위하여 700°C에서 2시간 유지하였으며 그외의 온도범위에서는 분당 2.5°C의 균일한 속도로 소결온도까지 승온한 후 노냉하였다.

한편 시편은 T1과 T2의 경우 각각 직교배열표상의 실험번호당 5개씩 총 40개를 제조하였으며 그 외 압력 및 활석크기에 따른 특성변화를 관찰하기 위한 시편도 각 조건당 5개의 시편을 제조하였다. 또한 제조된 시편은 Mercury Porosimeter(Micrometrics Co., Autopore II 9220)나 Archimedes방법을 이용하여 평균기공경 및 기공률 등을 측정하였으며 성형밀도는 마이크로미터를 이용하여 원통형 시편의 지름 및 높이를 측정하여 관찰하기 위하여는 입도분석기(Malvern Co., Mastersizer X)와 SEM(Akashi Co., DS130)을 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 기공률

Fig. 1은 Table 1의 5가지 인자가 코디어라이트의 기공률에 미치는 효과를 나타낸 것으로 활석입자크기의

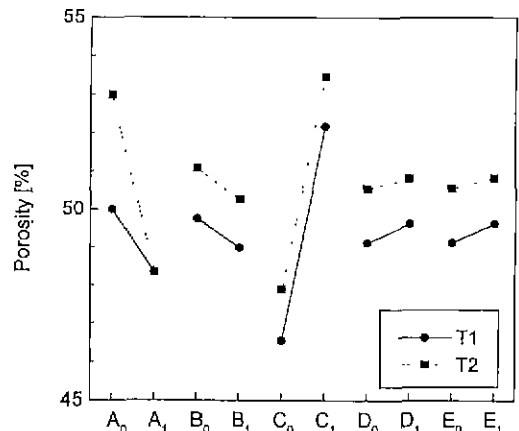


Fig. 1. Change of the porosity with the factors.

차가 적은 T1(A₀=12.1 μm, A₁=17.1 μm)의 경우 실선으로 그리고 그 차가 큰 T2(A₀=7.0 μm, A₁=17.1 μm)의 경우 점선으로 나타내었다. 그림에서 가로축의 A₀, A₁, B₀, B₁, ... E₀, E₁은 각각 활석의 크기(A), 첨가된 흑연의 크기(B)와 양(C) 그리고 소결온도(D) 및 유지시간(E)의 수준을 의미한다. 또한 각 수준의 값, 예를 들어 A₀일 때의 기공률값은 Table 1에서 A₀수준의 실험, 즉 실험번호 1,2,3 그리고 4번의 실험을 통해 얻은 20개의 시편(조성당 5개 시편×4)의 평균 기공률값이며 마찬가지로 B₀일 때의 기공률값은 실험번호 1,2,5 그리고 6번 실험으로부터 얻은 결과이다. 따라서 이 때 A₀에 나타난 기공률값은 다른 인자 B, C, D 그리고 E의 조건을 변경시키면서 구한 평균 기공률값이기 때문에 다른 인자의 조건이 조금이라도 변경되면 알아보고자 하는 인자의 효과 또한 변경되는 통상의 실험방법과는 다르다.

Fig. 1은 본 실험범위내에서 T1과 T2의 경우 모두 조공제로 첨가된 흑연의 첨가량 변화가 다른 인자에 비해 기공률에 가장 큰 영향을 미치고 있음을 나타내 기공률을 변화시키기 위해서는 흑연의 첨가량을 변화시키는 것이 가장 중요함을 알 수 있다. 또한 그 다음으로 활석의 크기, 흑연의 크기, 소결온도 그리고 유지시간의 순으로 기공률에 영향을 미치며 이 중 소결공정 즉 소결온도 및 소결온도에서의 유지시간의 경우 기공률에 대한 영향이 상대적으로 적어 기공률에 대한 영향이 별로 없음을 알 수 있다. 아울러 Fig. 1에서 조공제로 첨가하는 흑연의 양을 증가시키거나 또는 활석의 크기 및 흑연의 크기 등을 감소시키면 기공률이 증가함을 알 수 있다.

Table 3은 T1 및 T2에 있어 각 인자에 대한 기공률의

값을 분산분석한 후 각 변수가 전체 데이터(특성치)에 미치는 영향, 즉 기여율⁹⁾을 나타낸 것이다. 표에서 예를 들어 T1의 경우 A인자의 기여율이 11.3%라 함은 데이터 전체변화의 원인중 11.3%가 A인자 즉 활석의 크기가 변했기 때문이라는 것을 의미한다. 또한 표에서 e는 실험오차로 이의 값이 클 경우 데이터의 편차가 클 것을 의미한다.

따라서 이 표는 Fig. 1에서 나타낸 각 인자의 영향을 보다 정량적으로 표시한 것으로, T1과 T2의 경우 모두 조공제로 첨가하는 흑연량(C)의 기여율이 각각 85.5%와 57.7%로 가장 커 기공률에 가장 큰 영향을 미치고 있음을 나타낸다. 이와 같이 흑연의 첨가량이 증가할수록 기공률이 증가한 것은 흑연이 600°C~800°C정도에서 휘발되기 때문에 흑연이 날라간 자리에 기공이 형성되어 그 첨가량이 많을수록 기공률이 증가된 것으로 해석된다.

한편 Table 3에서 활석의 크기차가 5.0 μm인 T1경우에 비해 10.1 μm인 T2의 경우는 흑연의 첨가량이 기공률에 미치는 기여율이 85.5%에서 57.7%로 감소하고 활석의 크기인 A인자의 기여율이 11.3%에서 40.5%로 크게 증가함을 알 수 있는데 이는 기공률을 변화시키기 위해서는 조공제로 첨가되는 흑연의 첨가량변화뿐만 아니라 원료로 쓰이는 활석의 크기가 중요함을 나타낸다. 이와 같이 활석의 입자크기가 기공률에 영향을 미치는 것은 활석의 입자크기가 작아질 경우 분말의 충전밀도가 낮아져 성형체의 성형밀도가 낮아지고 이로 인하여 소결체의 밀도가 낮아짐으로써 결과적으로 기공률이 증가된 것으로 생각된다. 이러한 성형밀도의 감소에 의한 영향은 흑연의 첨가량증가도 마찬가지로 흑연이 많이 첨가될수록 흑연자체의 휘발에 의한 기공형성뿐만 아니라 그의 첨가량증가에 따라 성형밀도가 낮아져 기공률이 증가된 것으로 추정된다. 본 연구에서는 이와 같은 영향을 파악하기 위하여 상기의 5가지 인자가 코디어라이트의 성형밀도에 미치는 영향을 또한 조사하였으며 이를 Table 4에 나타내었다.

표에서 μ_{GD}로 표시된 값은 각 인자 및 수준에서의 성형밀도를 나타낸 것으로 예를 들어 A₀때의 1.51 g/cm³

Table 3. Contribution Ratios of the Each Factor on the Porosity of Cordierite.

	Contribution ratio(%)						Total
	A	B	C	D	E	e	
T1	11.3	1.5	85.5	0.6	0.6	0.4	100
T2	40.5	1.2	57.7	0.1	0.1	0.5	100

Table 4. Contribution Ratios of the each Factor on the Green Density of Cordierite

		A		B		C		D		E		e	Tot.
		A ₀	A ₁	B ₀	B ₁	C ₀	C ₁	D ₀	D ₁	E ₀	E ₁		
T1	μ _{GD} (g/cm ³)	1.51	1.53	1.51	1.52	1.53	1.51	1.52	1.52	1.52	1.52		
	Contribution ratio(%)	34.6		11.0		47.8		3.5		1.7		1.4	100
T2	μ _{GD} (g/cm ³)	1.47	1.53	1.49	1.51	1.51	1.49	1.50	1.49	1.49	1.50		
	Contribution ratio(%)	80.2		3.0		11.0		-		2.1		3.7	100

은 다른 인자 및 수준의 변화와 무관하게 A인자에 있어 0수준에서 실험을 실시하였을 때의 성형밀도값을 의미한다. T2의 경우 D인자는 기여율값을 나타내지 않았는데 이는 그 값이 오차에 비해 매우 적어 의미가 없는 경우이다. 표에서 T1과 T2의 경우 모두 A와 C인자 즉 활석입자의 크기와 흑연의 첨가량이 성형밀도에 대한 기여율이 가장 큰 영향을 많이 미침을 알 수 있다. 또한 T1과 T2의 경우 μ_{GD} 를 보면 모두 활석크기가 적을수록 그리고 흑연량이 많을수록 성형밀도가 감소함을 알 수 있다. 다만 활석입자의 크기차가 보다 커진 T2의 경우 활석크기(A)의 기여율이 80.2%로 34.6%인 T1의 경우에 비해 매우 커져 오히려 흑연의 첨가량(C)에 비해 성형밀도에 대한 기여율이 더욱 커졌음을 알 수 있다.

이와 같이 활석의 크기가 감소할수록 성형밀도가 낮아지는 것은 Table 2에서 나타낸 바와 같이 시편제조시 다른 원료에 비해 활석의 입자크기가 상대적으로 크기 때문으로 추정된다. 즉 본 시편의 제조시 사용한 활석입자의 평균크기는 7.0~17.1 μm 로 다른 원료입자인 카올린(5 μm), 하소카올린(1.5 μm) 그리고 알루미늄(4 μm)에 비해 상대적으로 크다. 일반적인 입자충진 이론에서 입자를 원형으로 가정시 두 입자간의 크기차이가 클수록 큰 입자사이의 빈 공간에 작은 입자가 들어가 혼합이 잘 일어남으로써 전체부피의 변화가 없이 성형밀도가 증가한다는 기존문헌¹¹⁾과 비교해 볼 때, 본 시편의 경우 활석의 입자크기가 적을수록 성형밀도가 감소되어진다고 추정되어진다. 본 실험의 경우 활석크기의 차가 보다 커진 T2의 경우 그 기여율이 더욱 커진 것도 활석크기의 차가 보다 커짐에 따라 성형밀도에 대한 변화를 보다 많이 야기하여 그 기여율이 커진 것으로 판단된다. 한편 흑연의 첨가량 경우 그 양이 증가할수록 성형밀도가 감소한 것은 그 밀도가 다른 원료분말에 비해 적기 때문에 그 양이 많을수록 성형밀도가 감소된 것으로 판단되어진다.

아울러 본 연구에서는 성형밀도의 변화가 기공률에 어떠한 영향을 미치는가를 보다 자세히 파악하기 위하여 성형압을 달리하여 시편을 제조한 후 성형밀도와 기공률간의 관계를 파악하였다. Fig. 2는 이를 나타낸 것으로 이 때 각 시편들은 기공률이 가장 크리라고 예상되는 $A_0B_0C_1D_1E_1$ 조건에서 제조되었으며 다만 성형압만을 달리하여 100~900 kg/cm^2 범위에서 제조되었다. 이 실험의 경우 다른 인자는 고정하고 성형압만을 달리하여 성형밀도를 조절한 후 소결된 시편의 기공량을 측정하는 것이기 때문에 성형밀도와 기공률간의 관계를 보다 정확히 알 수 있는 장점이 있다. Fig. 2에서 성형압력이 감소할수록 시편의 성형밀도는 감소하고 이를 소결후 측정된 기공률은 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연

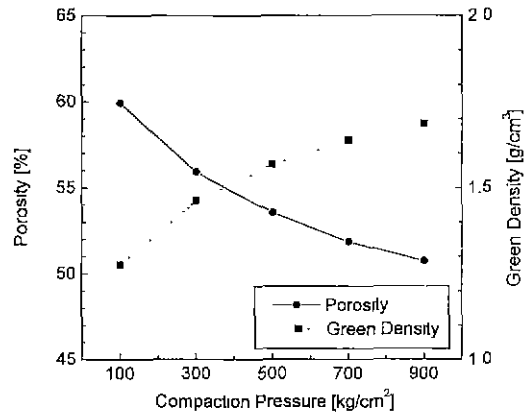


Fig. 2. Change of the porosity and green density with the compaction pressure.

구에서 활석크기가 적을수록 기공률이 증가한 것은 활석크기의 감소가 성형밀도를 감소시키고 이에 따라 소결후 기공률이 증가한 것으로 판단된다. 또한 흑연의 경우 첨가량이 많을수록 기공률이 많은 것도 그 자체가 소결시 휘발하면서 기공률을 증가시킬뿐 아니라 성형밀도의 감소로 인한 기공률의 증가영향도 동시에 존재한다고 생각된다.

3.2. 기공경

Fig. 3은 Table 1의 5인자가 코디에라이트의 기공경에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Fig. 1과 마찬가지로 활석입자크기의 차가 적은 T1의 경우는 실선으로 그리고 그 차가 큰 T2의 경우는 점선으로 나타내었으며 그 외 표시된 인자 및 수준은 Fig. 1과 동일하다.

그림에서 T1과 T2의 경우 모두 활석의 크기인자인 A 인자가 기공경에 가장 큰 영향을 나타내며 그 다음으로

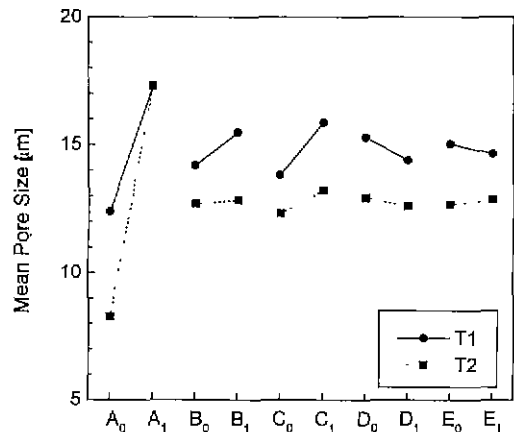


Fig. 3. Change of the mean pore size with the factors.

흑연의 첨가량인 C인자가 중요함을 나타내 통상적인 추정과는 달리 조공제가 큰 기여를 하지않고 있음을 알 수 있다. 또한 그 외의 인자인 흑연의 크기(B), 소결온도(D) 그리고 소결온도에서의 유지시간(E)의 경우 상대적으로 그 영향이 적어 기공경에 미치는 영향이 크지 않음을 알 수 있다. 그림에서 T1과 T2의 경우 모두 코디어라이트의 원료인 활석의 크기가 클수록 기공경이 증가하며 흑연의 첨가량 역시 많을수록 기공경이 증가함을 나타내고 있다. 다만 원료인 활석크기의 수준차가 5.0 μm인 T1경우에 비해 10.1 μm인 T2의 경우 기공경에 대한 A인자의 영향력이 훨씬 증가하고 상대적으로 C인자를 비롯한 다른 인자의 영향이 감소함을 알 수 있는데 이러한 각 인자의 기공경에 대한 기여율을 Table 5에 나타내었다.

Table 5. Contribution Ratios of the Each Factor on the Mean Pore Size of Cordierite

	A	B	C	D	E	e	Total
T1	68.2	2.1	9.7	-	-	20.1	100
T2	98.0	-	0.8	-	-	1.1	100

표에서 T2의 경우 기공경에 대한 기여율은 활석의 크기인 A인자가 대부분을 차지함을 알 수 있다. 또한 T1의 경우에도 활석크기의 영향이 상대적으로 커 기공경을 변화시키기 위하여는 조공제인 흑연의 첨가 또는 소결공정

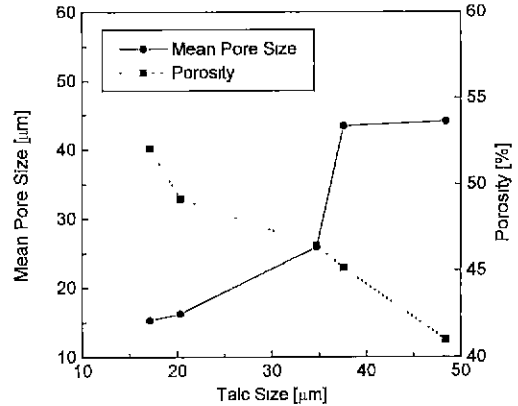


Fig. 4 Change of the mean pore size and porosity with the different talc size.

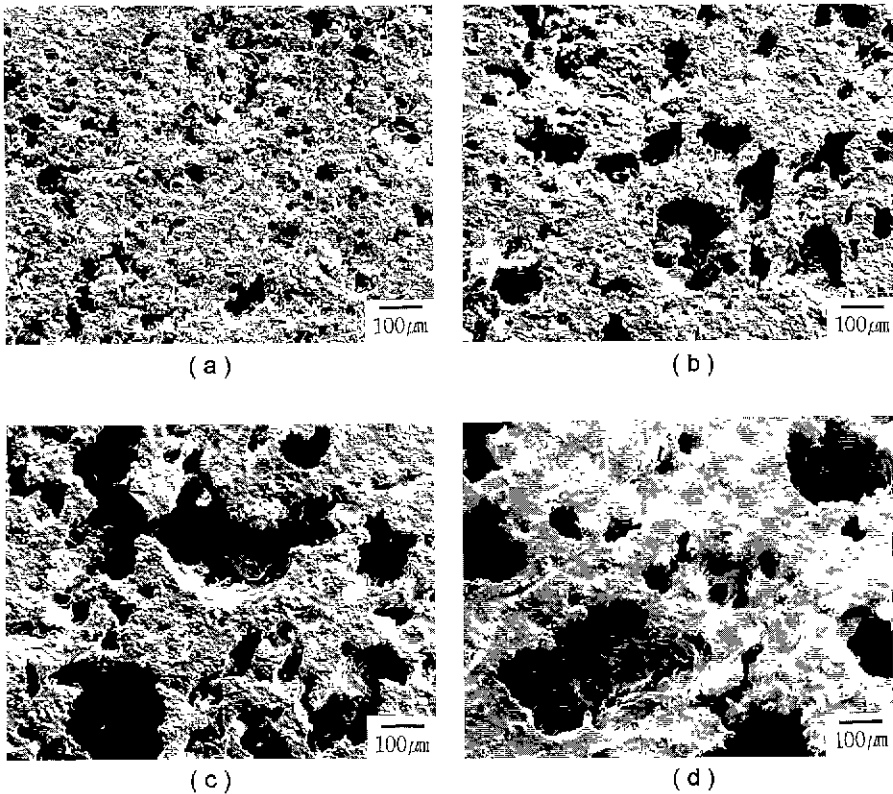


Fig. 5. SEM micrographs for samples with the following talc size. (a) 20.3 μm, (b) 34.7 μm, (c) 37.6 μm and (d) 48.4 μm

의 변화보다는 원료인 활석크기의 조절이 더욱 중요함을 알 수 있다. 이와 같이 활석크기가 기공경에 많은 영향을 미치는 것은 기존의 보고⁷⁾에서 기술된 바와 같이 코디어라이트의 소결시 활석 등 마그네시아 원료입자가 클수록 소결시 액상이 쉽게 형성되고 이러한 물질이 기존의 실리카-알루미나 고상으로 쉽게 확산되면서 액상이 빠져나간 자리가 기공으로 형성되어, 결과적으로 큰 활석입자가 큰 기공을 형성하기 때문으로 추정된다.

한편 본 연구에서는 활석입자크기에 따른 기공경의 변화를 보다 자세히 파악하기 위하여 입자크기가 다른 여러 활석입자를 사용하여 평균기공경 등의 변화를 관찰하였는데 이를 Fig. 4에 나타내었다. 그림은 활석입자의 크기변화(17.1 μm , 20.3 μm , 34.7 μm , 37.6 μm , 48.4 μm)에 따른 평균기공경의 변화 및 그 때의 기공률을 나타낸 것으로 이 시편들은 활석크기를 제외하고는 기공경이 가장 크리라고 추정되는 일정조건($\text{B}_2\text{C}_4\text{D}_6\text{E}_1$) 하에서 제조된 것이다. 그림에서 활석크기가 증가함에 따라 평균기공경은 점차적으로 커져 본 실험범위내에서는 기공경을 증가시키기 위해서는 보다 조대한 활석입자를 사용하는 것이 바람직하다는 것을 다시 확인할 수 있었다. 한편 Fig. 4에는 활석크기의 변화에 따른 기공률도 함께 나타내었는데 활석크기가 적어짐에 따라 기공률은 증가함을 알 수 있다. 따라서 앞서의 기공률실험에서 활석입자가 적어질수록 기공률은 증가한다는 실험결과도 다시 확인할 수 있었다. Fig. 5는 Fig. 4에서 실험한 시편의 미세조직을 나타낸 것으로 (a), (b), (c) 그리고 (d)는 각각 활석입자크기가 20.3 μm , 34.7 μm , 37.6 μm 그리고 48.4 μm 일 때의 주사전자현미경 사진이다. Fig. 5의 미세조직에서도 역시 활석입자가 커짐에 따라 그 기공경이 점차적으로 커짐을 확인할 수 있다.

따라서 경유매연저거용 세라믹필터를 비롯한 각종 고온가스용 세라믹필터의 재료로 사용되는 코디어라이트의 기공률 및 기공경 등 기공특성을 조절하기 위하여는 조공제 뿐만 아니라 활석을 비롯한 원료입자의 크기 등도 중요한 변수임을 확인할 수 있었다. 또한 활석의 경우 그 크기가 클수록 기공경은 증가시키나 기공률은 감소시키기 때문에 이 두가지 값을 동시에 증가시키기 위하여는 조대한 활석분말을 사용하여 기공경을 증가시키면서 아울러 조공제의 양을 증가시켜 기공률도 증가시키는 방법이 바람직한 것으로 판단된다.

4. 결 론

직교배열표 등을 이용함으로써 코디어라이트의 기공특성을 효율적으로 파악할 수 있었다. 본 실험범위내에

서 코디어라이트의 기공률은 조공제인 흑연의 첨가량과 원료중 활석입자크기가 가장 큰 영향을 미치며 그외의 인자인 흑연의 크기, 소결온도 그리고 소결온도에서의 유지시간 등은 상대적으로 그 영향이 적음을 확인할 수 있었다. 이 중 흑연의 첨가량은 그 양이 많을수록 기공률이 증가되었는데 이는 흑연이 소결중 휘발하면서 생긴 기공과 첨가된 흑연량이 많아질수록 시편의 성형밀도가 감소하는데 기인하는 것으로 판단된다. 또한 활석입자는 그 크기가 적을수록 기공률이 증가함을 확인할 수 있었는데 이는 활석입자의 크기가 적을수록 성형밀도가 감소하여 기공률이 증가된 것으로 추정된다.

아울러 본 실험에서는 각 인자에 대한 기공경의 변화를 관찰하였는데 기공경의 경우 흑연의 첨가량보다 활석입자의 크기가 가장 큰 영향을 미치며 활석크기가 증가함에 따라 기공경이 증가함을 확인할 수 있었다. 따라서 고온용 가스필터용 등으로 주로 사용되는 코디어라이트의 기공특성을 조절하기 위하여는 조공제뿐만 아니라 활석을 비롯한 원료의 크기 등도 중요한 변수임을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. L.M. Sheppard, "Ceramics for Controlling Diesel Emissions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**(6), 28-33 (1993).
2. 服部勇夫, "自動車排ガス浄化觸媒用セラミックスハニカム," *セラミック*, **29**(4), 307-309 (1994).
3. 北川潤, "自動車排ガス浄化觸媒用セラミック스ハニカム," *工業材料*, **38**(9), 43-53 (1990).
4. M.L. Murtagh, D.L. Sherwood and L.S. Socha, Jr., "Development of a Diesel Particulate Filter Composition and Its Effect on Thermal Durability and Filtration Performance," SAE(Society of Automotive Engineers) Paper No.940235, 43-53 (1994).
5. W.H. Pitcher, Jr., "Diesel Particulate Trap," *USP* **4**, 329,162 (1982)
6. D.L. Guile, "Method of Making Diesel Particulate Filters," *USP* 5,183,608 (1993).
7. T. Matsuhisa and S. Socjima, "Cordierite Ceramic," *USP* 4,280,845 (1981).
8. 박성현, "현대실험계측법," pp.463-495, 대영사, 1989.
9. G. Taguchi, "System of Experimental Design," Vol. 1, pp.21-43 Unipub/Kraus International Publications, New York, 1987.
10. H. Kunikazu, H. Takashi and H. Toshiyuki, "Porous Ceramic Honeycomb Filter and Method of Producing the Same." *EP* 0,354,721 (1990).
11. R.A. Clark, M.F. Hall and J.N. Kirk, "The Control of Pore Size in the Manufacture of Ceramic Filters," *Br. Ceram. Proc.*, (43), 77-91 (1988).