

Al₂O₃-TiO₂-MgO계 세라믹스의 소결성과 열충격 특성

김성욱 · 한봉석* · 김혜림 이홍림

연세대학교 세라믹공학과

*연세대학교 산업기술연구소

(1999년 7월 2일 접수)

Sinterability and Thermal Shock Characteristics of Al₂O₃-TiO₂-MgO Ceramics

Sung Wook Kim, Bong Seok Han*, Hye Lim Kim and Hong Lim Lee

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

Engineering Research Institute, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received July 2, 1999)

초 목

Al₂O₃-TiO₂-MgO계 세라믹스를 제조한 후 상분석을 통하여 Al₂TiO₅에는 MgO가, MgAl₂O₄에는 TiO₂가 상호 고용됨을 알 수 있었다. MgAl₂O₄에 Al₂TiO₅를 첨가한 경우 소결성이 현저하게 증진되었으며, 강도도 순수한 MgAl₂O₄의 평균 강도가 184 MPa인 것에 비하여 10 mol% Al₂TiO₅를 첨가한 MgAl₂O₄는 228.3 MPa로 약 24% 정도 증가한 것으로 나타났다. 또한, 임계 열충격 온도차도 비슷한 기공율을 보이는 MgAl₂O₄가 200°C로 나타났지만, 10 mol% Al₂TiO₅ 첨가 MgAl₂O₄는 250°C로 50°C 증가한 결과를 얻었다.

ABSTRACT

From the phase analysis through X-ray diffractometer(XRD) and energy dispersed spectroscopy(EDS), it was confirmed that MgO and TiO₂ were dissolved into Al₂TiO₅ and MgAl₂O₄, respectively. The sinterability of MgAl₂O₄ was improved with Al₂TiO₅ addition and the 3-point bending strength of 10 mol% Al₂TiO₅ added MgAl₂O₄ was also increased to 228.3 MPa by some 24% compared with pure MgAl₂O₄ of 184 MPa. While critical temperature difference, ΔT_c , of MgAl₂O₄ was 200°C, that of 10 mol% Al₂TiO₅ added MgAl₂O₄ was increased to 250°C.

Key words : MgAl₂O₄, Al₂TiO₅, Sinterability, 3-point bending strength, Critical temperature difference

1. 서 론

Al₂O₃-TiO₂-MgO계 내화재료는 낮은 열팽창성에 기인한 우수한 열충격 저항성을 가지고 있어 ladle용 내화물과 같이 가혹한 열충격 환경에서 사용되는 구조물의 기본 소재로 유용하며 특히, Al₂O₃-spinel계 유입체의 열충격 특성을 향상시키기 위한 내화재료로서 사용이 유행하다. T/D 설비의 가스 취입조업에서 매트릭스제로 쓰이는 Al₂O₃질 다공성 내화물의 사용 성능을 개선하기 위하여 MgO질 내화물에 Al₂O₃-TiO₂를 첨가하고 Al₂TiO₅를 생성시켜 내식성, 내침투성, 열충격 저항성이 우수한 다공성 내화물을 제조한 보고가 있으나,^{1,2} 아직도 Al₂O₃-TiO₂-MgO계에 대한 기초적인 특성 데이터가 부족하므로 기존 내화물에 적용하기는 어렵다.

MgAl₂O₄는 내스플링성과 내슬래그침식성이 우수하기

때문에 내화물용 원료로서 광범위하게 사용되고 있지만 소결하기 어렵기 때문에 사용효과가 충분하게 발휘되기 어렵다는 단점이 있다. 이러한 스피넬의 소결성을 개선하기 위하여, ZrO₂, Cr₂O₃ 및 Al₂O₃ 초미분말의 첨가, 소결용 스피넬의 미분말화 등 여러 가지의 연구가 진행되었다.^{3,4} 그러나, 이들 재료를 첨가하면 소결성이 일부 개선되지만, 그 효과는 그다지 뚜렷하지 않고, 특히 1500°C 이하에서는 거의 개선되지 않음이 보고되었다.³ 최근에 와서 MgAl₂O₄에 TiO₂를 첨가하여 소결성을 증진시키고자 하는 시도가 있었으며 TiO₂를 소량 첨가한 경우 소결성이 향상되었음을 보고하였다.⁵ 또한, 이와는 반대로 Al₂TiO₅의 소결성을 개선하기 위하여 MgAl₂O₄ 또는 MgO를 첨가하고 연구한 결과 MgAl₂O₄와 TiO₂와의 반응에 의해 고용체가 생성되며 Al₂TiO₅의 소결이 현저하게 촉진된다고 보고하고 있다.⁶ 그러므로, MgAl₂O₄

에 Al_2TiO_5 를 첨가하여도 소결성 향상을 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

한편, 부정형 내화물을 평가하는 방법에는 유동특성, 경화특성이나 시공성과 같은 작업성 외에도 접착강도, 내식성, 내산화성, 내산화성 등이 있다.⁸⁾ 최근에는 부정형화 비율이 높아지고 부정형 내화물을 내장하는 경우가 많아지므로 부정형 내화물이 요구하는 특성 중에서도 내열충격성이 가장 중요하다고 할 수 있다.⁹⁾ 내열충격성을 측정하는 방법으로는 내스폴링 실험이 가장 일반적이지만⁹⁾ 패널 스폴링 시험법이나 2차원 유한 요소법을 이용한 시뮬레이션법, 공진주파수를 이용한 방법, 초음파 펄스의 전파속도를 측정하는 방법 등도 있다.⁸⁾ 그러나, 급열·급냉과 같은 가혹한 조건에서의 열충격 특성을 조사하기 위해서는 급가열 후 수냉에 의한 급냉으로 인계 열충격 온도차를 정함으로써 간편하게 열충격 저항성을 측정하는 방법을 사용할 수 있다.¹⁰⁾

본 연구에서는 $MgAl_2O_4$ 에 Al_2TiO_5 를 첨가량을 달리 하며 소결체를 제조하여 Al_2O_3 - TiO_2 - MgO 계 세라믹스의 미세구조와 열적·기계적 특성을 조사하고, 소결성 변화 및 열충격 특성의 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 소결체 제조

상용의 α - Al_2O_3 (Sumitomo, Japan)와 MgO (Junsei Chemicals, Japan)를 1:1 몰비로 칭량한 후 에탄올을 용매로 하여 알루미늄나불과 함께 폴리에틸렌병에 넣어 24시간 불밀하였다. 혼합한 분말은 교반기가 부착된 열판을 이용하여 건조하였고 1500°C에서 6시간 동안 합성하여 $MgAl_2O_4$ 분말을 제조하였다. 제조한 분말을 다시 분쇄한 후 에탄올을 용매로 하여 알루미늄나불과 함께 폴리에틸렌병에 넣어 72시간 동안 불밀하였다. 또한, 상용의 α - Al_2O_3 (Sumitomo, Japan)와 TiO_2 (Hayashi Chemicals, Japan)를 1:1 몰비로 칭량한 후 $MgAl_2O_4$ 와 동일한 방법으로 불밀 및 건조하였다. 건조된 분말을 1350°C에서 2시간 유지하여 합성하고 48시간 불밀하여 합성 Al_2TiO_5 분말을 제조하였다. Al_2TiO_5 분말을 $MgAl_2O_4$ 분말에 각각 5, 10, 20, 30 및 50 mol% 되도록 칭량한 후 24시간 동안 불밀을 이용하여 혼합하였다. 교반기를 부착한 열판을 이용하여 건조한 후 건조기에서 24시간 유지하여 충분히 건조되도록 하였다. 건조된 분말은 120 mesh 체를 이용하여 체가름한 후 $4 \times 5 \times 50 \text{ mm}^3$ 의 bar 형태로 성형한 뒤 10°C/mm의 승온속도로 1500°C에서 3시간 동안 유지하여 소결하였다. 첨가제를 혼합하지 않은 $MgAl_2O_4$ 의 경우 치밀한 소결체를 제조하기 위해 성형한 bar 시편을 134 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형하고

Table 1. Sample Notation and Composition of the Specimens

Sample Notation ^{a)}	Composition (mol%)	
	$MgAl_2O_4$	Al_2TiO_5
MA100-L	100	0
MA100-H ^{b)}	100	0
MA95AT5	95	5
MA90AT10	90	10
MA80AT20	80	20
MA70AT30	70	30
MA50AT50	50	50

< Note >

a) Uniaxial press and sintered at 1500°C for 3 h.

b) Uniaxial press, cold isostatic press (CIP) and sintered at 1600°C for 2 h.

1200°C까지는 10°C/min, 1200°C 이상에서는 5°C/min의 승온속도로 가열하여 1600°C에서 2시간 동안 소결하였다. 본 실험에서 사용한 시편의 표기와 조성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 측정 및 분석

소결체에 대한 밀도 및 기공을 측정은 KSL3114에 규정한 아르키메데스법을 이용하였다. 또한, 시편의 상분석은 X선 회절분석기(XRD, Rigaku Rint 2700, Japan)를 이용하여 $CuK\alpha$ monochromator, Scan Speed는 3°/min, Power는 30 kV-16 mA 의 조건으로 측정하였다.

시편의 평면 가공 및 모서리 가공은 45 μm , 9 μm 의 다이아몬드판을 이용하였고 상온 강도 및 열충격 강도를 3점 꺾임법으로 측정하였다. 제작한 시편을 만능 재료 시험기(Model 10K-C, Hounsfield, UK)를 이용하여 cross head speed 0.5 mm/min, span 거리 30 mm의 조건으로 상온에서 파괴하중을 구한 뒤 다음 식에 따라 3점 꺾임 강도를 계산하였다. 각각의 조성에 대해서 3개의 시편을 이용하여 강도를 측정하고 평균하였다

$$\sigma = \frac{3Pl}{2bd^2} \quad (1)$$

여기서 σ 는 3점 꺾임 강도, P는 파괴하중, l은 span 거리, b는 시편의 너비, d는 시편의 두께이다.

열충격 시험 장치는 시편을 정확한 온도로 가열하기 위하여 컴퓨터로 시편의 가열 온도를 읽고 수직로 내부의 온도 구배에 따라 시편의 위치를 조절하는 위치 보정 장치로 $\pm 2^\circ\text{C}$ 범위의 오차에서 시편의 온도를 유지할 수 있도록 제작하였다. 열충격 시험장치에서 시편은 시편 이동 기구에 의해 이동되며 고온의 로에서 냉매로 이동할

때의 속도는 20 cm/mm이며 이동거리는 40 cm 이므로 이동에는 약 2초가 소요된다. 열충격 시험의 냉매로는 증류수와 얼음을 혼합하여 사용하였으며, 시편의 가열시간은 900초, 냉각시간은 30초로 고정하여 사용하였다. 열충격을 가한 시편은 즉시 표면의 수분을 제거한 후 민능 재료 시험기를 이용하여 3점 꺾임 강도를 측정하고 (1) 식에 따라 값을 계산하였다.

열충격에 의해 발생한 표면 균열을 관찰하기 위하여 열충격을 가한 시편을 액체 염료에 넣고 134 MPa의 정수압을 가하여 균열에 염료를 침투시켰다. 정수압에 의한 균열 성장 여부를 확인하기 위하여 1차 정수압 처리한 시편의 균열 길이를 측정한 후, 다시 정수압 처리를 하였으나 균열의 성장은 발견되지 않았으며 꺾임강도 시험을 한 경우에도 강도 저하는 나타나지 않았다. 그러므로, 정수압 처리에 의한 시편의 손상은 없다고 할 수 있다. 염색된 표면 균열은 입체 현미경(Meiji Techno Co. Ltd., EMZ-TR, Japan)을 이용하여 균열의 발생빈도와 형태를 관찰하였다.

또한, 시편의 연마면과 파단면의 미세구조 관찰은 에너지 분산형 원소분석 장치를 부착한 전자현미경(SEM-EDS, S-2700, Hitachi, Japan)을 이용하였다. 미세구조 관찰용 시편은 45 μ m, 9 μ m의 다이아몬드판을 이용하여 평면 가공하고 1 μ m의 다이아몬드 페이스트를 이용하여 경면으로 연마한 후 1400°C에서 24분간 열에칭하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상분석

합성 spinel 분말에 Al₂TiO₅ 분말을 각각 0, 5, 10, 20 및 30 mol% 혼합하여 1500°C에서 3시간 소결한 시편을 각각 MA100, MA95AT5, MA90AT10, MA80AT20 및 MA70AT30이라고 표기하였고 이와 같은 조성에 대한 분말 X선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Al₂TiO₅의 첨가량이 증가함에 따라 spinel에 대한 회절 피크의 강도는 감소하는 반면 Al₂TiO₅ 상에 대한 피크 강도가 증가하고 있음을 보여준다.

EDS를 이용하여 X선 회절 결과에서 나타난 spinel과 Al₂TiO₅의 두 가지 상을 좀 더 자세하게 분석하고자 하였다. Fig. 2에 나타난 주사 전자 현미경 사진에서는 세 가지의 명암이 다소 차이가 나는 결정립을 볼 수 있는데 각각의 결정립에 대한 EDS 분석 결과는 Fig. 2의 표와 같다. 가장 검게 보이는 (1) 부분과 중간 정도의 밝기를 보이는 (2) 부분의 원소 분석 결과를 통해 이들 두 가지 종류의 결정립은 모두 spinel 상이며 다소 밝은 부분에 TiO₂가 좀 더 많이 분포하고 있다는 것을 알 수 있으며

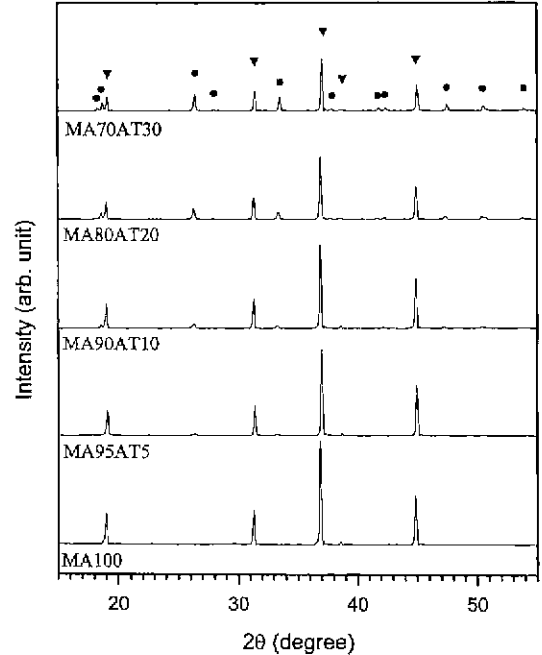
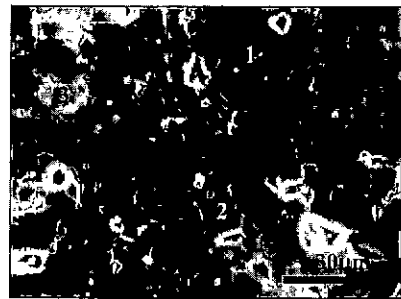


Fig. 1. XRD patterns of MgAl₂O₄ and Al₂TiO₅ added MgAl₂O₄ sintered at 1500°C for 3 h; (▼) MgAl₂O₄ (●) Al₂TiO₅.



No	Element & Line	Weight Percent	Atomic Percent	Precision 2 sigma	K-Ratio
1	Mg Ka	17.00	18.98	0.21	0.1699
	Al Ka	77.41	77.86	0.41	0.6579
	Ti Ka	5.59	3.16	0.22	0.0493
2	Mg Ka	16.36	18.44	0.21	0.1617
	Al Ka	76.02	77.20	0.40	0.6458
	Ti Ka	7.62	4.36	0.23	0.0674
3	Mg Ka	6.49	9.01	0.16	0.0528
	Al Ka	45.97	57.49	0.32	0.3810
	Ti Ka	47.54	33.50	0.43	0.4430

Fig. 2. SEM photograph and EDS results of 10 mol% Al₂TiO₅ added MgAl₂O₄.

로, 합성된 Al_2TiO_5 에 존재하는 TiO_2 가 $MgAl_2O_4$ 에 고용된다고 생각할 수 있다. 한편, 가장 밝은 부분인 (3)의 결정립에 대한 분석 결과에서는 Al과 Ti 원소가 주로 존재하며 Mg 원소가 소량 존재하므로 전보¹¹에서 보고한 것과 같이 $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{1+x}O_5$ 상이라고 판단된다. 그러므로, Fig. 1의 XRD 결과에 나타난 spinel의 회절 피크는 MA100 조성을 제외하고는 Ti^{4+} 이온이 고용된 고용체이며 Al_2TiO_5 상은 Mg^{2+} 이온이 고용된 고용체이므로 Al_2TiO_5 를 첨가한 spinel은 이와 같은 두 가지 고용체가 혼합된 복합체라는 것을 시사한다.

3.2. 밀도 및 기공률 변화

Fig. 3에는 Al_2TiO_5 의 첨가량에 따른 spinel의 밀도 변화와 기공률 변화를 나타내었다. 냉간 정수압 성형을 하지 않은 MA100-L 시편은 상대밀도가 87.9%이지만 냉간 정수압 성형을 하고 1600°C에서 2시간 소결한 MA100-H 시편의 경우에는 상대밀도가 97.4%로 상당히 증가되었다. 한편, Al_2TiO_5 를 첨가한 시편은 5 mol%만 첨가해도 밀도가 급격하게 증가하여 MA100-H 시편과 유사한 소결 밀도를 보이고 있다. 그러나, Al_2TiO_5 의 첨가량이 증가해도 소결밀도의 변화는 거의 나타나지 않지만 3.1에서 설명한 바와 같이 spinel과 Al_2TiO_5 는 TiO_2 와 MgO가 서로 고용이 되어 정확한 이론 밀도를 알기 어려우므로 상대밀도의 증감 여부를 판별하기는 어렵다. 다만, 5 mol% 이상의 Al_2TiO_5 가 첨가된 조성에서는 기공률도 현저하게 감소하는 것으로부터 열린 기공이 거의 존재하지 않음을 알 수 있으므로 매우 치밀하게 소결되었다고 추측할 수 있다. TiO_2 첨가량이 증가할 수록 확산 계수가 커지기 때문

에 Al_2O_3 의 소결성이 증진된다는 보고¹²나, Ti^{4+} 이온을 고용시켜 spinel의 소결성을 증진시켰다는 보고⁶로부터 Al_2TiO_5 에서 빠져 나온 Ti^{4+} 이온이 spinel에 고용되며 물질 확산 계수를 높게 되어 치밀한 소결체가 제조되었다고 생각할 수 있다. Fig. 4의 표면 미세구조 사진에서도 이러한 예상이 옳다는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 첨가량이 30 mol%로 증가되면 오히려 밀도는 감소하고 기공률이 증가하는 경향을 보이는데 그 이유는 Al_2TiO_5 의 첨가량이 20 mol% 이상이 되면 $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{1+x}O_5$ 의 고용체상이 늘어나 Al_2TiO_5 의 전형적인 미세균열 현상을 나타내게 되기 때문이라고 생각 된다.

1500°C에서 3시간 소결한 MA100-L 시편의 미세구조를 나타낸 Fig. 4(a)에서는 기공이 다량 분포하고 있음을 볼 수 있으나 냉간 정수압 성형 후 1600°C에서 2시간 소결한 MA100-H 시편은 기공의 보이지 않으므로 매우 치밀하게 소결된 것으로 판단된다(Fig. 4(b)). 한편, 이 시편에서는 작은 구상의 결정립과 상당히 큰 판상의 결정립이 공존하고 있어 상온 강도가 비교적 높을 것이라 예상할 수 있다. Al_2TiO_5 가 각각 5, 10 mol% 첨가된 시편의 표면 미세구조 사진(Fig. 4(c)와 (d))에서는 첨가량이 증가됨에 따라 결정립의 크기가 증가하다가 다시 감소하고 있음을 알 수 있다. 결정립 성장 현상은 spinel에 TiO_2 를 0.2~2.0 wt% 첨가하고 소결특성을 연구한 결과 1500°C에서 6시간 소결하면 1.0 wt% 이상 첨가한 경우 결정립의 크기가 현저하게 증가된다는 Yu 등⁶의 보고와 유사한 결과임을 알 수 있다. 그러나, 첨가량이 증가하게 되면 본 실험의 결과에서와 같이 Al_2TiO_5 의 첨가에 따른 결정립 성장은 최대 첨가량을 가지며 그 이상 첨가될 경우에는 다시 결정립 성장이 억제되는 것으로 보인다.

3.3. 상온 강도 변화

MA100-L, MA100-H 시편과 Al_2TiO_5 를 5, 10, 20, 30 및 50 mol%를 첨가한 spinel 조성의 상온 강도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. MA100-H 시편은 평균 강도가 221.7 MPa로 나타났지만 1500°C에서 3시간 소결한 MA100-L 시편의 경우에는 184 MPa로 다소 낮게 나타났다. 이러한 결과는 Fig. 3의 밀도 변화 그래프와 Fig. 4의 미세구조 사진에서 예상할 수 있었던 것과 같다. Al_2TiO_5 의 첨가량이 증가하면 상온 강도도 증가하다가 30 mol% 이상 첨가되면 다시 감소하는 경향을 보여 밀도의 증가 곡선과 유사한 경향을 보인다. 한편, 50 mol%의 Al_2TiO_5 가 첨가된 MA50AT50 시편의 경우에는 평균강도가 40 MPa로 매우 낮는데, Al_2TiO_5 첨가량의 과다로 인하여 Al_2TiO_5 상이 기지로 존재하게 되므로 Al_2TiO_5 의 열팽창 이방성에 의해 발생된 미세균열의 영향¹³인 것으로 판단된다.

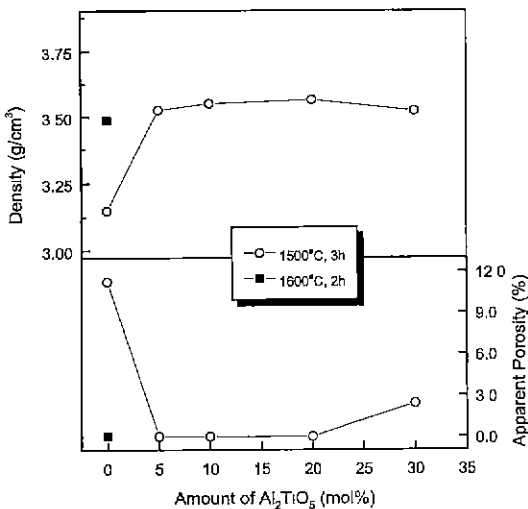


Fig. 3. Density and apparent porosity changes as a function of Al_2TiO_5 contents.

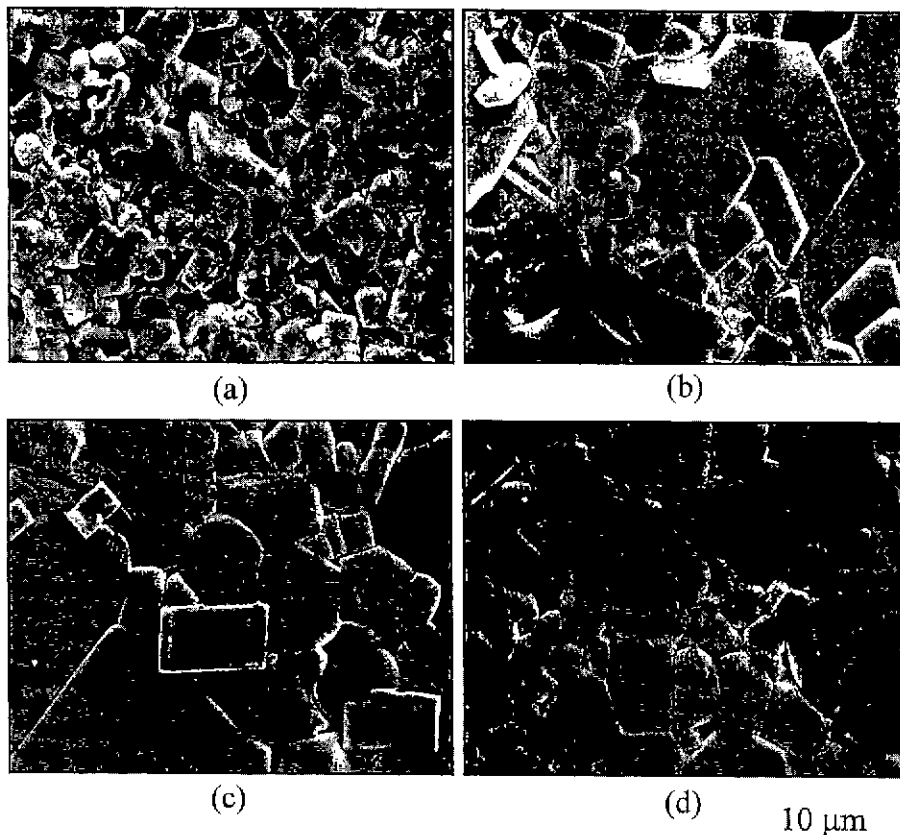


Fig. 4. SEM photographs of polished surface of MgAl₂O₄ ceramics : (a) MA100-L, (b) MA100-H, (c) MA95AT5 and (d) MA80AT20.

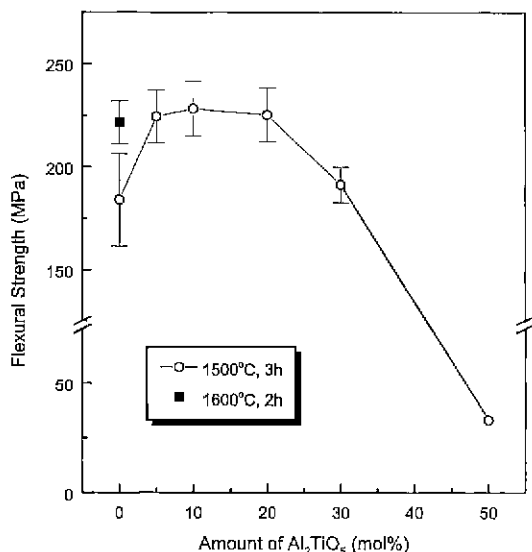


Fig. 5. Flexural strength of MgAl₂O₄ ceramics as a function of Al₂TiO₅ contents.

각각의 조성에 대한 3점 꺾임 강도 측정 후의 파단면에 대한 주사 전자 현미경 사진을 Fig. 6에 나타내었다. MA100-H 시편은 주로 입내 파괴의 양상을 보이고 있으며 MA95AT5 시편과 MA90AT10 시편도 전형적인 입내 파괴의 형태를 보이지만 결정립이 매우 큰 것을 볼 수 있다. 그러나, Al₂TiO₅의 첨가량이 20 mol%인 MA80AT20 시편에서는 입내 파괴와 입계 파괴가 공존하는 형태를 보이며 결정립이 상당히 작아진 것으로 보아 입성장이 억제되었음을 알 수 있다. 혼합된 파괴 모드에도 불구하고 상온강도가 MA100-H의 경우와 비슷하므로 강도의 유지는 결정립 크기의 감소에 의한 것으로 판단된다.

3.4. 첨가량에 따른 열충격 저항성의 변화

MA100-L과 MA100-H 시편에 대한 열충격 온도차에 따른 잔류 강도의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. MA100-L 조성의 경우 열충격 온도차 ΔT 가 200°C일 때까지는 상온 강도를 유지하지만 225°C에서는 강도가 저하된 시편

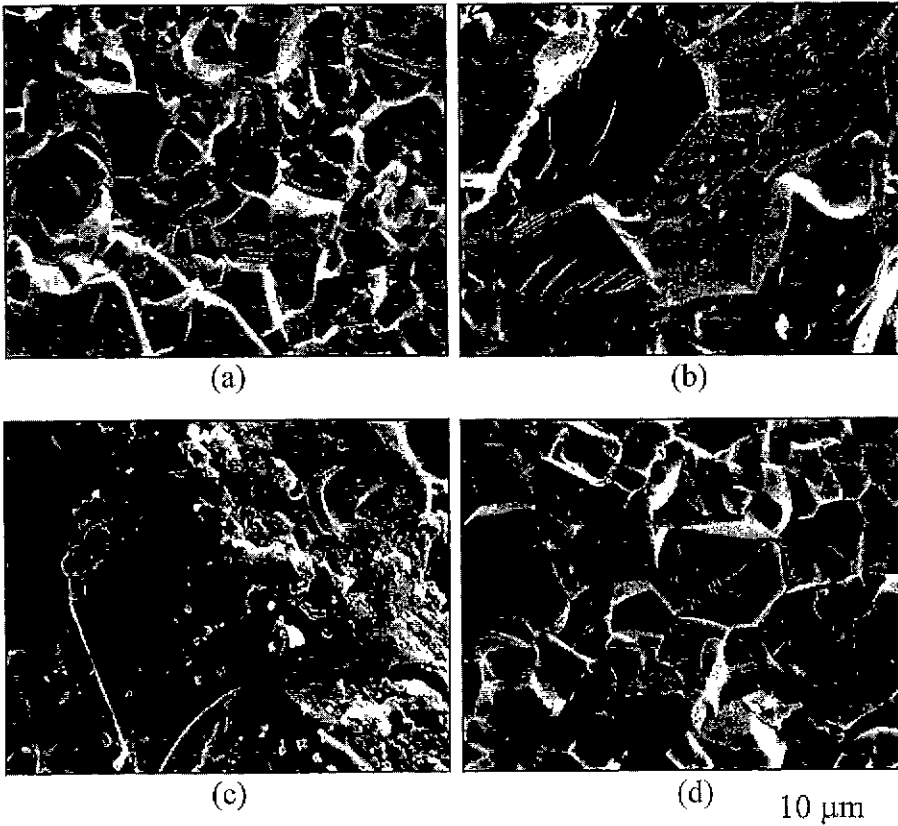


Fig. 6. SEM photographs of fracture surface of MgAl₂O₄ ceramics : (a) MA100-H, (b) MA95AT5, (c) MA90AT10 and (d) MA80AT20.

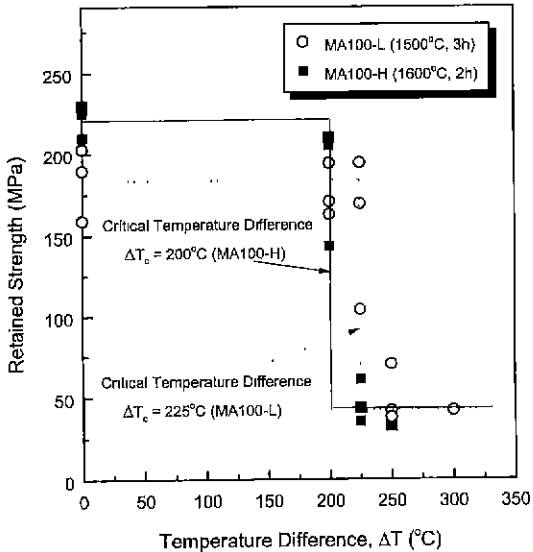


Fig. 7. Retained flexural strength of MgAl₂O₄ specimens after thermal shock test.

이 나타나고 250°C 이상의 온도차에서는 시편의 강도가 완전히 저하된 결과를 나타내므로 임계 열충격 온도차 ΔT_c가 225°C임을 알 수 있다.¹⁰⁾ 한편, MA100-H 조성은 강도 저하가 ΔT=200°C에서부터 나타나며 225°C에서는 모든 시편에서 강도 저하가 나타나므로 임계 열충격 온도차 ΔT_c가 200°C라고 할 수 있다. 임계 열충격 온도차 ΔT_c는 다음과 같이 정의된다.^{9,11)}

$$R = \frac{\sigma_f(1-\mu)}{E\alpha} = \Delta T_c \quad (2)$$

여기서 σ_f는 파괴강도, μ는 포와슨비, E는 영률, α는 열팽창계수이며 열충격 저항성 계수 R은 열충격 과정에서 발생하는 열응력에 의해 시편의 파괴가 일어나는 임계 열충격 온도차를 나타낸다. 동일한 조성에서는 포와슨비와 영률은 같다고 할 수 있으므로 임계 열충격 온도차가 다르게 나타나는 것은 파괴강도와 열팽창계수 차이에 기인한 것으로 생각된다. Fig. 3의 밀도 변화 곡선과 Fig. 5의 상온 강도 변화 곡선에서 알 수 있듯이 MA100-L은

MA100-H에 비하여 파괴강도가 다소 낮지만 파괴강도에 의한 임계 열충격 온도차의 변화를 상세할 만큼 열팽창 계수가 낮아서 나타난 결과로 볼 수 있다. 기공이 다수 존재하는 경우 열팽창계수는 낮아지므로 MA100-L의 임계 열충격 온도차가 큰 이유를 설명할 수 있다.

Fig. 8은 Al₂TiO₅의 첨가량에 따른 열충격 후 잔류강도를 각각 나타낸 것이다. Fig. 8(a)에 나타낸 5 mol% Al₂TiO₅ 첨가 조성의 경우에는 임계 열충격 온도차가 225°C로 증가하며, 10 mol%의 Al₂TiO₅를 첨가한 MA90AT10 조성은 ΔT_c가 250°C를 나타내고 있다(Fig. 8(b)). 이것을 비슷한 정도의 소결 밀도와 기공율을 나타내는 MA100-H와 비교하면 산화물에서의 포와슨비는 거의 유사하므로 같다고 볼 수 있고 Fig. 5의 강도 변화 곡선에서 나타낸 것과 같이 파괴 강도도 비슷하므로 임계 열충

격 온도차의 증가에 미치는 변수는 영율과 열팽창계수라고 판단된다. 일반적으로 Al₂TiO₅는 영율이 매우 낮으므로¹⁵⁾ 첨가량이 많아짐에 따라 MgAl₂O₄-Al₂TiO₅ 복합체의 영율이 감소하게 되며 또한 Mg²⁺ 이온이 고용되더라도 Al₂TiO₅ 상에 존재하는 미세균열에 의해 열팽창계수도 낮아지므로¹⁶⁾ 이와 같은 두 가지 효과가 작용하여 임계 열충격 온도차가 증가한 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 8(c)에서 나타낸 것과 같이 Al₂TiO₅의 첨가량을 20 mol%로 증가시킨 경우에도 MA90AT10 조성과 마찬가지로 ΔT_c가 250°C로 나타난 반면, Fig. 8(d)의 MA70AT30 조성에서는 임계 열충격 온도차 ΔT_c가 200°C로 낮아졌다. Fig. 6의 파단면 미세구조 사진을 통해 알 수 있는 것처럼 Al₂TiO₅의 첨가량이 많아짐에 따라 주된 파괴 모드가 입내 파괴에서 임계 파괴로 바뀌게

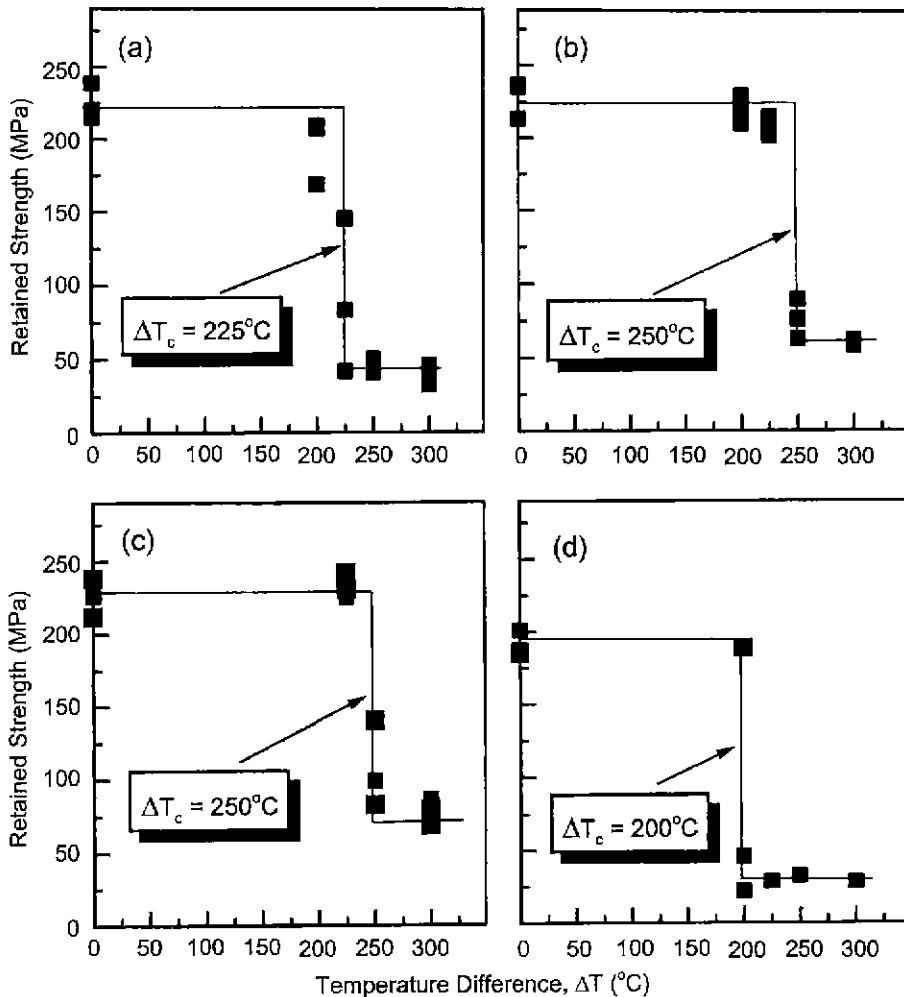


Fig. 8. Retained flexural strength of Al₂TiO₅ added MgAl₂O₄ specimens after thermal shock test: (a) MA95AT5, (b) MA90AT10, (c) MA80AT20 and (d) MA70AT30.

되는 것과 Al_2TiO_5 상의 증가에 따라 미세 균열의 분포가 커지게 되어 파괴 강도가 감소하는 두 가지 이유 때문에 임계 열충격 온도차가 감소한 것으로 생각된다. 비록 Al_2TiO_5 상이 증가하면 미세 균열이 많아지므로 열팽창계수가 감소하기는 하지만 Fig. 5의 강도 변화에서 볼 수 있듯이 Al_2TiO_5 상이 주상(main phase)으로 존재하는 경우에는 강도가 현저하게 감소하여 MA70AT30에 ΔT_c 이상의 열충격을 가한 후 얻게 되는 저하된 강도값보다 낮게 나타내므로 일정량 이상의 Al_2TiO_5 를 spinel에 첨가하면 밀도의 감소, 기공률 증가, 상온 강도 저하 및 임계 열충격 온도차 감소라는 좋지 못한 결과를 가져온다고 판단된다.

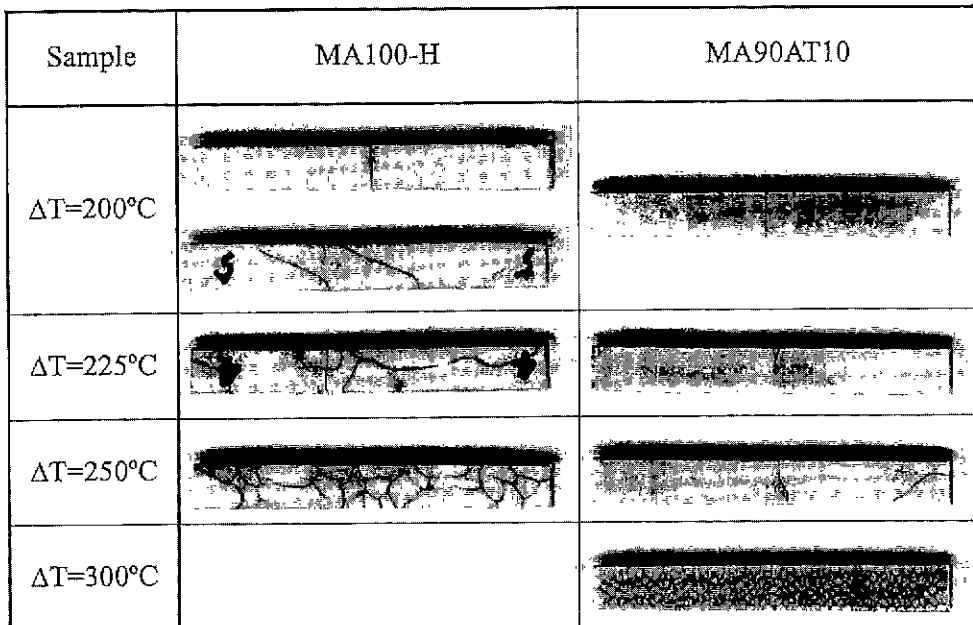
주사 전자 현미경에 의한 열충격 후 파단면의 미세구조 사진으로는 열충격에 따른 미세 구조의 변화를 정확하게 알기 어려우므로 염료 침투법을 이용하여 열충격 후 균열을 관찰하고 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. MA100-H 시편에 각각 200°C, 225°C, 250°C의 열충격을, MA90AT10 시편에 각각 200°C, 225°C, 250°C 및 300°C의 열충격을 가하고 강도 측정을 한 후 열충격에 의한 균열을 관찰한 사진에서 볼 수 있듯이 열충격 온도차에 따른 균열 발생 및 균열 밀도의 변화를 잘 나타내고 있다. MA100-H 시편에서는 열충격 온도차가 200°C로 동일한 경우에도 균열이 나타나지 않은 위쪽의 시편

에서는 강도가 유지되었고 큰 균열을 보이는 아래쪽 시편에서는 강도 저하가 나타났다.

한편, MA90AT10 조성에서는 임계 열충격 온도차 이하인 225°C까지는 열충격에 의한 균열이 전혀 나타나지 않고 ΔT_c 인 250°C에서 균열이 일부 나타난 것을 볼 수 있다. 그러나, 임계 열충격 온도차보다 큰 300°C의 열충격을 가한 시편 사진에서는 MA100-H 시편에서와 동일한 조건(임계 열충격 온도차 이상의 열충격, 즉 $\Delta T=225^\circ C$, $250^\circ C$ 의 경우)에서보다 열충격에 의한 균열이 훨씬 작고 조밀하게 나타나지만, 이와 같은 임계 열충격 온도차 이상에서 열충격 온도차에 따른 균열 밀도의 차이에 대한 연구는 부족하므로 정확한 이유를 알기 어렵다.

조성에 따른 임계 열충격 온도차의 변화를 Fig. 10에 정리하여 나타내었다. 성형 및 소결 조건이 동일한 1500°C에서 3시간 소결한 시편에서는 Al_2TiO_5 를 10 mol%와 20 mol% 첨가하였을 때 임계 열충격 온도차가 225°C에서 250°C로 25°C 증가하였고, 소결 밀도와 기공률이 비슷한 MA100-H와 이들 조성을 비교하면 임계 열충격 온도차가 50°C 증가한 것으로 나타났다.

그러므로, Al_2TiO_5 를 첨가한 spinel의 소결성, 상온 강도 및 내열충격성과 같은 열적, 기계적 특성을 향상시키기 위해서는 10 mol% Al_2TiO_5 를 첨가하는 것이 가장 우수한 특성을 나타낸다고 할 수 있다.



4mm

Fig. 9. Optical photographs of $MgAl_2O_4$ specimens after thermal shock test.

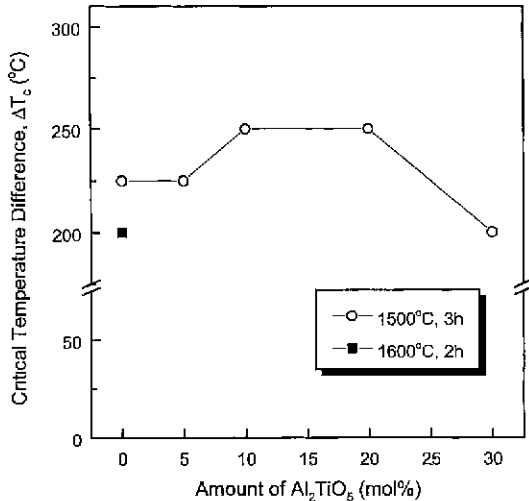


Fig. 10. Change of critical temperature difference as a function of Al₂TiO₅ contents.

4. 결 론

Al₂O₃-TiO₂-MgO계 세라믹스를 제조한 후 기초 물성 분석과 상온 강도 및 급냉에 의한 열충격 저항성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. MgO는 Al₂TiO₅에, TiO₂는 MgAl₂O₄에 고용되며, MgAl₂O₄에 Al₂TiO₅를 첨가한 경우 소결성이 현저하게 증진되었다. 이것은 Al₂TiO₅ 내의 TiO₂에 의한 것으로 보이며, 냉간 정수압 성형 과정 없이 1500°C에서 3시간 소결한 경우에도 상대밀도가 87.9%에서 냉간 정수압 성형 후 1600°C에서 2시간 소결하여 얻은 97.4%의 소결체와 유사한 밀도를 가진 비교적 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

2. 3점 쀼임법으로 측정한 상온 강도는 순수한 MgAl₂O₄의 평균 강도가 184 MPa인 것에 비하여 10 mol% Al₂TiO₅를 첨가한 MgAl₂O₄는 228.3 MPa로 약 24% 정도 증가한 것으로 나타났다.

3. 임계 열충격 온도차도 1600°C 2시간 소결한 MgAl₂O₄가 200°C로 나타났지만 냉간 정수압 성형을 하지 않고 1500°C에서 3시간 소결한 10 mol% 및 20 mol% Al₂TiO₅ 첨가 MgAl₂O₄는 250°C로 50°C 증가한 결과를 얻었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 포항중합제철주식회사의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A. Tsuchinari, T. Hokii, S. Hiragi and C. Kanaoka, "Effects of Addition of Titania and Alumina Powder into Permeable Magnesia Ceramics." *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **98**(11), 1191-1199 (1990).
2. A. Tsuchinari, T. Hokii, O. Shimobayashi and C. Kanaoka, "Effects of Al₂O₃-TiO₂ Contents on the Structure and Permeability of Porous Magnesia Ceramics," *J. Ceram Soc Jpn.*, **99**(7), 561-566 (1991).
3. M. Nanba, T. Yamamura, Y. Hamazaki, T. Kaneshige, H. Suminura and Y. Takakura, "Suitable Matrix Composition for Alumina-Spinel Castable(I)," *Taikabutsu*, **47**(10), 503-504 (1995).
4. Y. Takakura, T. Yamamura, Y. Hamazaki, T. Kaneshige, H. Suminura and M. Nanba, "Suitable Matrix Composition for Alumina-Spinel Castable(II)," *Taikabutsu*, **47**(10), 505-506 (1995).
5. T. Isobe, O. Matsumoto, S. Itose, K. Saihi, F. Kawano, S. Takiuti and Y. Oda, "Sinterability of Spinel Raw Fine Powder and Application to Castables," *Taikabutsu*, **47**(1), 16-19 (1995).
6. J. Yu and K. Hiragushi, "Sintering Behavior of Spinel Added with TiO₂," *Taikabutsu*, **51**(1), 10-15 (1999).
7. V. Buscaglia, M. A. Dellfrate, M. Leoni, C. Bottino, P. Nanni, "The Effect of MgAl₂O₄ on the Formation Kinetics of Al₂TiO₅ from Al₂O₃ and TiO₂ Fine Powders," *J. Mater. Sci.*, **31**, 1715-1724 (1996).
8. M. Kataoka and M. Kanda, "Evaluation Techniques of Monolithic Refractories," *Taikabutsu*, **49**(4), 215-2254 (1997).
9. 이홍림 편저, 내화물공학, pp. 94-100, 반도출판사, 서울, 1985.
10. 한봉석, Al₂O₃ 세라믹스의 열충격 파괴 거동과 열용력 해석, pp. 6-52, 박사학위논문, 연세대학교, 1997.
11. 김성욱, 이형직, 이홍림, "Al₂TiO₅ 열분해에 미치는 MgO 및 SiO₂의 영향," *요업학회지*, **36**(4), 425-431 (1999).
12. R. J. Brook, "Effect of TiO₂ in the Initial Sintering of Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(2), 114-115 (1972).
13. H. A. J. Thomas and R. Stevens, "Aluminium Titanate-A Literature Review Part 1: Microcracking Phenomena," *Br. Ceram. Trans. J.*, **88**, 144-151, (1989).
14. H. Wang and R. N. Singh, "Thermal Shock Behavior of Ceramics and Ceramic Composites," *Int Mater. Review*, **39**(6), 228-244 (1994).
15. H. A. J. Thomas and R. Stevens, "Aluminium Titanate-A Literature Review Part 2: Engineering Properties and Thermal Stability," *Br. Ceram. Trans. J.*, **88**, 185-190, (1989).
16. V. Buscaglia, P. Nanni, G. Battilana, G. Aliprandi and C. Carry, "Reaction Sintering of Aluminium Titanate: I-Effect of MgO Addition," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **13**, 411-417 (1994).