

Fabrication and characteristics of porous ceramics from ZrTiO₄ based ceramic material

Geun Hur^{*,†}, Seong Jae Myoung, Yong Hyun Lee^{*}, Myoung Pyo Chun, Jeong Ho Cho, Byung Ik Kim and Kwang Bo Shim^{*}

Advanced Materials and Components Lab., Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

(Received October 31, 2007)

(Accepted December 8, 2007)

Abstract Cordierite has a very low thermal expansion coefficient, but has problem that it has a weak mechanical strength and is apt to be attacked by acid such as sulfur for using as a diesel particulate filter support. The physical properties of ZrTiO₄ modified with SiO₂, Al₂O₃, MoOx, Cr₂O₃ and Nb₂O₅ were investigated with XRD, SEM, UTM and thermal expansion, etc. in this paper. ZrTiO₄ powder was synthesized as a monoclinic structure with processes that starting materials of TiO₂ and ZrO₂ were mixed with ball mill and calcined above 1240°C for 3 hr. Additive modified ZrTiO₄ specimens for flexural strength and thermal expansion measurement were obtained by mixing ZrTiO₄ powder with additives, pressing and firing at 1300°C for 3 hr. The porosity of additive modified ZrTiO₄ decreased monotonically with increasing additive content by 5 wt% regardless of additive types and saturated for further increase of additive by 10wt. The flexural strength of Al₂O₃ (5, 10 wt%) modified ZrTiO₄ shows a large increase, but that of other additives modified ZrTiO₄ decreased. The thermal expansion coefficient of additive modified ZrTiO₄ except Nb₂O₅ decreased continuously with the content of additive. In particular, the lowest thermal expansion coefficient of ZrTiO₄ was obtained for the additive of SiO₂.

Key words Cordierite, Thermal expansion coefficient, Flexural strength, Porous ceramics

다공성 ZrTiO₄ 재료의 제조 및 특성

허근^{*,†}, 명성재, 이용현^{*}, 전명표, 조정호, 김병익, 심광보^{*}

요업기술원 첨단소재부품팀, 서울, 153-023

*한양대학교 신소재공학부, 서울, 133-791

(2007년 10월 31일 접수)

(2007년 12월 8일 심사완료)

요약 코디에라이트는 낮은 열팽창계수를 가지나, 디젤 배기가스 담체로써 사용하기에는 기계적 강도가 낮고, 황에 대한 내산성이 취약한 문제를 가지고 있다. 본 연구에서는 SiO₂, Al₂O₃, MoOx, Cr₂O₃ 및 Nb₂O₅가 첨가된 ZrTiO₄의 물성을 XRD, SEM, UTM 및 열팽창계수 측정 장치를 사용하여 측정하고 분석하였다. ZrTiO₄은 TiO₂와 ZrO₂를 출발원료로 불밀에서 혼합한 후 1240°C 이상의 온도에서 3시간 하소함으로써 monoclinic 구조로 합성되었다. 꺾임강도 및 열팽창계수 측정용 시편은 ZrTiO₄와 첨가제를 혼합·성형하고, 1300°C에서 3시간 소성함으로써 얻어졌다. 소결된 시편의 기공율은 첨가제의 함량이 5%로 증가함에 따라 첨가제의 종류에 관계없이 감소하였으나, 첨가제의 함량이 10%로 증가하면 기공율은 포화되었다. 꺾임강도는 Al₂O₃를 5, 10 wt% 첨가 시 큰 폭으로 증가하였으나, 나머지 첨가제에 대해서는 꺾임강도가 감소하였다. ZrTiO₄의 열팽창계수(1000°C)는 Nb₂O₅를 제외하고는 첨가제가 증가할수록 계속적으로 감소하였으며, 특히, SiO₂가 첨가된 경우 가장 낮은 열팽창계수를 나타내었다.

1. 서론

최근 지구온난화 및 환경의 중요성이 증대되면서 디젤

배기가스 정화장치에 대한 관심이 점점 더 높아지고 있다. 디젤배기가스 정화장치에 있어서 핵심소재는 기계적 강도가 우수하며, 낮은 열팽창계수, 높은 열전도도를 가지며, 성형성이 우수한 특성을 가져야한다. 현재 사용되고 있는 세라믹 담체로는 티탄산 알루미늄, Mullite, 지르코니아, 스포듀멘, 코디에라이트 등이며 각각의 특성을 Table 1에 정리하였다[1, 6]. 저열팽창성의 물질은 온도변화에 따른

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3282-7775

Fax: +82-2-3282-7775

E-mail: gjrms3@hanmail.net

Table 1
Comparison of porous material [1]

	Cordierite	SiC	Spinel	Titanate	Nitride	Carbosilicate
Density (g/cm ³)	2.5	3.2	3.2	3.2	3.4	3
Porosity (%)	13	9	11	17	6	11
Specific thermal capacity (J/cm ³ K)	2.78	3.63	3.94	3.99	3.7	3.42
Thermal conductivity (W/mK)	1	15	1	1	3	2
Thermal expansion coefficient (×10 ⁻⁶ /°C)	5	45	7	6	30	32
MOR strength (MPa)	5.2	18.6	5.5	3.1	-	6.6

부피변화가 작아서 열 충격에 잘 견디기 때문에 자동차 배기가스 정화용이나 회전식 열교환기와 같이 온도변화가 급격한 사용조건에 많이 사용된다. 현재 유럽, 미국, 일본에서 수행되고 있는 담체연구는 파괴인성과 촉매(Pt) 활성을 높이기 위한 것이 주류를 이루고 있다[2]. 코디어라이트는 열팽창계수는 낮으나, 강도 및 황과 같은 산에 취약하고, 내열성도 나쁜 단점을 가지고 있다[3, 8]. SiC는 내열성 및 열전도도는 우수하나 성형성 및 촉매의 부착성이 나쁘다[4]. 따라서 디젤배기가스 정화용 필터 개발을 위해서는 새로운 담체 재료의 개발이 절실히 요구되는 바이다. 본 연구에서는 화학적으로 안정하고, 강도가 우수하며, 촉매(Pt) 활성이 좋을 것으로[5] 예상되는 ZrTiO₄(zirconium titanate)를 모재로 하여 Al₂O₃, SiO₂, Nb₂O₅, MoOx 및 Cr₂O₃을 기본적 구조인 monoclinic 단일상의 구조의 변화를 주지 않고 강도증진을 목적으로 금속산화물을 첨가하여 미세 구조, 꺾임강도, 열팽창계수 등의 변화를 SEM, XRD, UTM, Dilatometer 등으로 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 사용재료

출발물질로 TiO₂(High Purity Chemicals, 99.9 %,

2 μm)와 ZrO₂(High Purity Chemicals, 99.9 % 1 μm)를 1 : 1의 mol%비로 혼합, 1240°C에서 하소하여 ZT(zirconium titanate, ZrTiO₄)합성 후, 첨가 물질로 monoclinic 단일상의 구조의 변화를 주지 않는 범위로 Al₂O₃(Extra Pure Reagents, 99 %, Japan)[7], Cr₂O₃(Aldrich. Inc., 98 %, 50 μm), MoOx(Osha Hazard Co., 99.9 %, Molybdenum Metal), Nb₂O₅(Kanto Chemical Co., Inc., 99.95 %), SiO₂(Junsei, 99 %)를 각각 무게비(5, 10 wt%)로 첨가하여 화학적 조성을 제조하였으며, 이들 조성을 Table 2 나타내었다.

2.2. 분쇄조건

일정한 입자 크기의 분포를 얻기 위하여 혼합물 ZT (zirconium titanate, ZrTiO₄) 100 g을 기준으로 직경이 각각 10 mm 5 mm 3 mm인 알루미늄 볼을 무게비 (wt%) 2 : 1 : 1의 비율로 약 430 g을 사용했으며 에탄올 300 ml를 첨가, milling 속도는 150 rpm으로 고정하여 24시간 습식 분쇄를 하였다. 분쇄된 원료는 80°C dry oven에서 24시간 건조 시킨 후 100 mesh 시험체를 통해 체거름 하였다. 첨가제를 혼합한 분말은 위와 같은 방법으로 분쇄하고 건조시간 단축을 위해 60°C vacuum oven을 사용하여 기존의 오랜 건조시간을 3시간으로, 공정의 단순화를 위해 모든 공정의 조건을 중량비로 고정하였다.

2.3. 시편제조

각 조성별로 milling한 혼합물을 1240°C에서 2시간 하소한 후, 직경이 각각 10 mm 5 mm 3 mm인 알루미늄 볼로 습식 분쇄, 상 합성된 것을 X선 회절분석으로

Table 2
Chemical composition of additive

	TiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	MoOx	Cr ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	SiO ₂	Total
ZT (ZrTiO ₄)	39.3362	60.6638						100
Al 1	95(ZT)		5					
Al 2	90(ZT)		10					
M 1	95(ZT)			5				
M 2	90(ZT)			10				
Cr 1	95(ZT)				5			
Cr 2	90(ZT)				10			
Nb 1	95(ZT)					5		
Nb 2	90(ZT)					10		
Si 1	95(ZT)						5	
Si 2	90(ZT)						10	
Sample 1	75(ZT)		5				20	
Sample 2	65(ZT)		15				20	

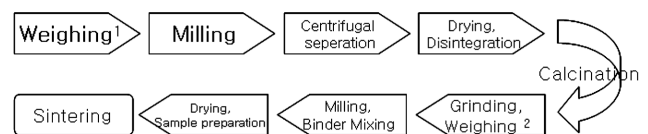


Fig. 1. Processes of synthesizing ZrTiO₄ powder and fabricating additive modified ZrTiO₄ pellet.

확인 후 PVA(증류수 : PVA = 85 : 15)를 분말 : PVA 함량을 85 wt% : 15 wt% 비로 하여, 알루미나 불 430 g과 함께 24시간 150 rpm으로 조분쇄, 혼합하였다. 혼합된 분말은 건조 시간 단축을 위해 60°C로 Vacuum oven에서 3시간 동안 건조시킨 후, 100 mesh 시험체를 통해 체거름 하여 제조하였다.

Fig. 1은 시편의 제작과정을 보여준다. 모재(ZrTiO₄)에 Al₂O₃, Cr₂O₃, MoOx, Nb₂O₃가 각각 첨가된 시편을 제조하기 위하여 윤활제와 binder(PVA)를 사용하였으며, 꺾임 강도 측정용 시편의 경우 특성평가에 맞는 몰드를 39.8×9.8×10 mm 크기로 제작하였다. 열팽창계수 시편은 오차 범위가 가장 적은 직경 5 mm 길이 20 mm의 크기로 제작하였다. 혼합 시 첨가제, 윤활제, 바인더가 응집되는 현상을 방지하기 위하여 바인더는 증류수에 용해시킨 상태로 만들어 혼합하였다. 성형된 시편은 급격한 표면 수분의 건조를 방지하기 위하여 항온항습 장치에서 습도 60%, 온도 60°C의 조건에서 12시간 숙성시켰다. 건조가 종료된 성형체를 1300°C의 온도에서 2시간 동안 소성하였다.

2.4. 분석

소결시편의 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였고, 열팽창계수는 1000°C까지 dilatometer(Orton 1600D)로 측정하고 꺾임강도는 만능시험기(INSTRON UK313 (Model 4204, KOLAS))로 측정하여 분석하였다. 소결시편의 미세구조 분석은 SEM(SM-300, Topcon)으로 이루어졌으며, XRD(Mac Science KFX-987228-SE)를 이용해 상분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X선 회절 분석

모재인 ZrTiO₄ 및 첨가제가 함유된 ZrTiO₄의 상합성을 조사하기 위하여 XRD 분석을 실시하였다. Fig. 2는 여러 온도에서 하소된 ZrTiO₄ 분말 및 Al₂O₃가 5, 10 wt% 함유된 ZrTiO₄ Pellet 시편의 XRD 패턴이다. 1130°C와 1170°C에서 2시간 하소된 ZrTiO₄ 분말은 미반응한 TiO₂와 ZrO₂가 관찰되고 있으며, 1240°C 이상에서는 미반응상이 없는 monoclinic 단일상의 ZrTiO₄가 합성됨을 보여준다. 1300°C에서 소성된 Al₂O₃가 첨가된 ZrTiO₄ Pellet 시편은 ZrTiO₄와 유사한 XRD 패턴을 보여주고 있다. Al₂O₃, Cr₂O₃, MoOx, Nb₂O₃, 및 SiO₂가 첨가된 ZrTiO₄ Pellet 시편들에 대한 XRD 분석결과는 각각의 첨가된 산화물의 종류에 따라 X-ray의 Intensity

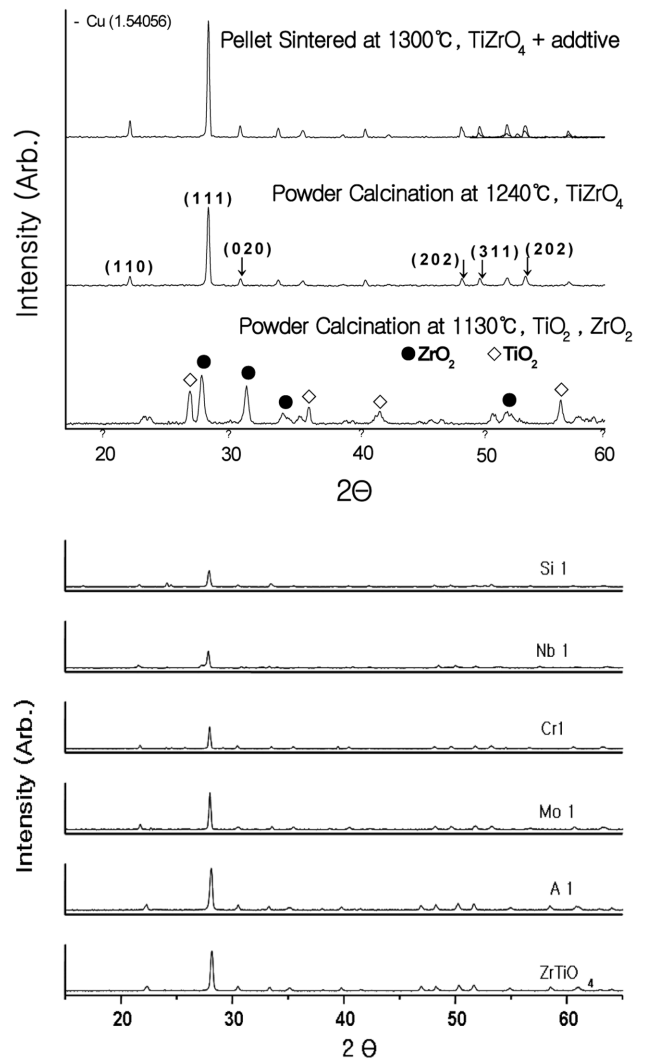


Fig. 2. X-ray patterns of ZrTiO₄ powder calcined at various temperature and Al₂O₃ modified ZrTiO₄ pellet sintered at 1300°C.

차이를 확인할 수 있었으나, ZrTiO₄와 유사한 패턴을 보여주었다.

3.2. 소결특성

3.2.1. 기공률 및 미세구조

Fig. 3은 1300°C에서 소결된 첨가제(Al₂O₃, Cr₂O₃, MoOx, Nb₂O₃, 및 SiO₂) 함유량에 따른 ZrTiO₄ pellet의 기공률 변화를 보여준다. 첨가제의 종류에 관계없이 첨가량이 5 wt%까지는 ZrTiO₄의 기공률은 감소함을 보여준다. 10 wt%로 첨가량이 증가하면 기공률은 감소하지 않으며 오히려 약간 증가하는 경향을 보여준다. Al₂O₃가 첨가된 ZrTiO₄ 소성체가 다른 첨가제가 첨가된 소결체에 비해 가장 큰 기공률을 보였다. Fig. 4의 SEM 사진에 의하면 결정입의 성장이 거의 없이 액상소결에 의해

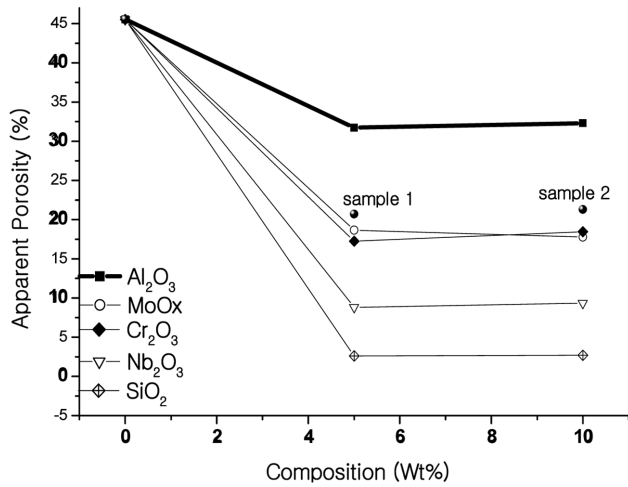


Fig. 3. Porosity as a function of additive content for modified ZrTiO₄ pellet sintered at 1300°C.

약간의 치밀화만 일어난 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 산화물 첨가제 Al₂O₃의 고온에서의 wetting성과 소결성과 관련이 있다고 사료된다. 한편, SiO₂ 첨가 소결체는 가장 낮은 기공율을 보이고 있으며, 이는 Fig. 4에서 알 수 있듯이 SiO₂가 소결조제로 작용하여 결정립의 성장 및 치밀화를 증대시켰기 때문이다. Sample 1, 2는 SiO₂의 첨가량을 20 wt% 고정하고 Al₂O₃의 함량을 무게비 5, 10% 첨가에 따른 기공률 변화를 나타내었다. Al₂O₃의 함량이 증가함에 따라 기공률에 많은 영향이 없는 것으로 알 수 있다. 첨가제의 종류에 따라 다른 미세구조를 보이며 MoOx, Nb₂O₃와 Cr₂O₃의 경우에 있어서는 모재인 ZrTiO₄보다 결정립이 크게 성장하고 있음을 보여주었다.

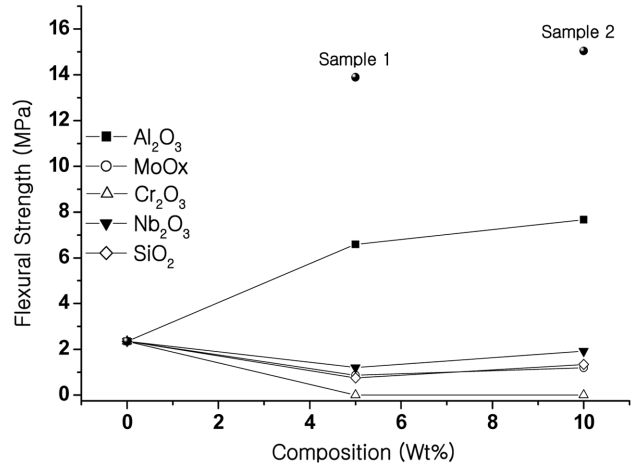


Fig. 5. Flexural strength as a function of additive content for modified ZrTiO₄ pellet sintered at 1300°C.

3.2.2. 꺾임강도 측정

기본적인 사양으로 Diesel Particulate Filter에 사용되는 담체는 기계적인 강도를 요구하고 있다. Fig. 5은 1300°C에서 소결된 첨가제(Al₂O₃, Cr₂O₃, MoOx, Nb₂O₃ 및 SiO₂) 함유량에 따른 ZrTiO₄ pellet의 꺾임강도 변화를 보여준다. Al₂O₃가 첨가된 ZrTiO₄ 시편은 첨가량이 증가함에 따라 꺾임강도가 크게 증가되고 있으나, 나머지 첨가제에 대해서는 첨가제에 따라 강도가 감소함을 보여준다. 특히, Al₂O₃와 SiO₂가 함께 첨가된 시편인 sample 1과 sample 2는 13.889와 15.039 MPa의 높은 강도를 보여주고 있다. Al₂O₃ 첨가 시 꺾임강도의 증가는 Fig. 4의 미세구조에서 보듯이 소결 시 결정립들이 구형을 이루지 않고, 서로 연결되는 형태를 취함으로써

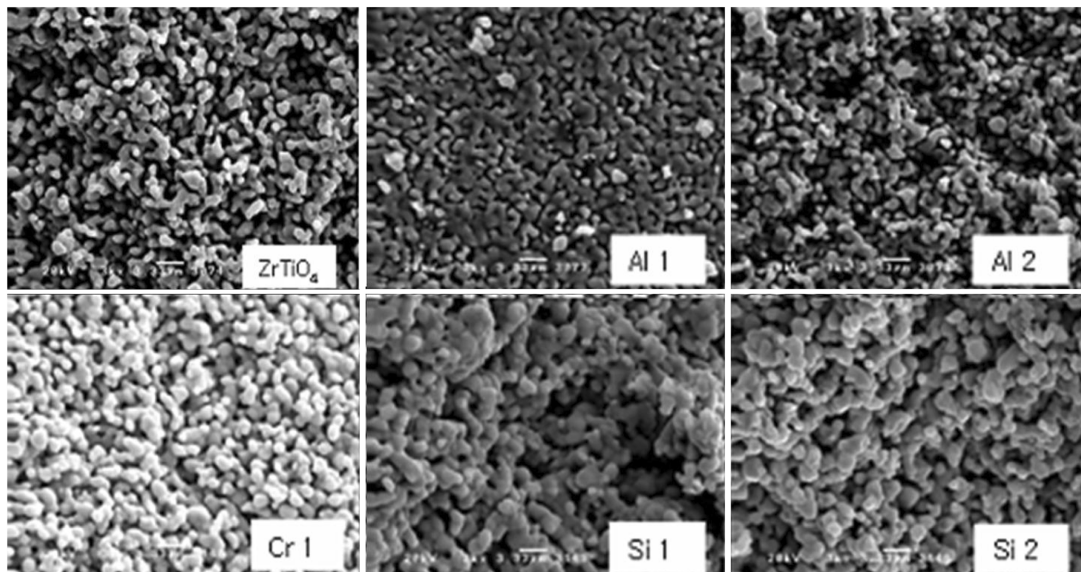


Fig. 4. SEM micrographs of additive modified ZrTiO₄ pellet at 1300°C.

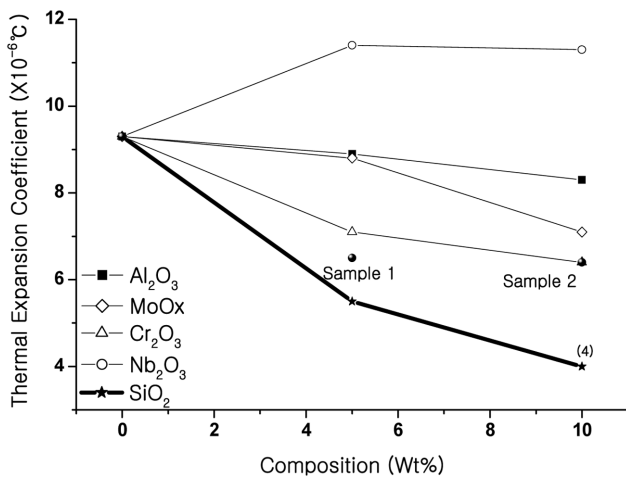


Fig. 6. Thermal expansion coefficient of ZrTiO₄ vs. additive content at 1300°C.

강도를 증가시키는 것으로 보여 진다. 한편, Cr₂O₃ 등의 다른 첨가제에 있어서는 소결 시 결정립들이 성장하여 구형으로 뭉쳐 결정립간의 결합력을 떨어뜨려 낮은 강도를 보여주는 것으로 사료된다.

3.2.4. 열팽창계수 측정

재활용성을 고려해 필터 재생이나 배기관 내의 급격한 온도 변화를 견디기 위해 낮은 열팽창계수를 필요로 하는 것이 일반적인 DPF 재료의 특성이다[4]. Fig. 6은 1300°C에서 소결된 ZrTiO₄ 시편을 상온에서 1000°C까지 측정 한 Thermal Expansion Coefficient(TEC)의 변화를 나타내었다. 모재인 ZrTiO₄는 $8\sim 9.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (25~1000°C)의 비교적 높은 열팽창계수를 가진다. Nb₂O₅를 제외하고는 첨가량이 증가하면 열팽창계수가 감소함을 보이고 있으며, 특히, SiO₂ 첨가 시 큰 폭의 열팽창계수 감소가 관찰된다. 첨가제에 따른 열팽창계수의 변화는 소결 온도가 1240°C 이상의 온도로 액상에 의한 치 밀화가 이루어지며 이에 따라 밀도 값은 증가하게 된다. 이러한 밀도 값의 증가로 인하여 열팽창계수 값이 증가하는 것으로 사료된다. 25~1000°C의 온도 구간에서 열팽창계수 값은 $6.4\sim 6.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이었으며 허니컴형의 실용화 조건에 부합된다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZrTiO₄를 모재로 여러 가지 산화물 첨

가제가 적용된 ZrTiO₄의 열적, 기계적 특성을 조사하였으며, 미세구조를 통하여 해석하고자 하였다. 기존의 코디에라이트의 5.2 MPa 이하의 강도적인 면에서 우수한 결과를 볼 수 있었으나, 열적특성에서 좋지 않은 결과를 얻었다. 또한, ZrTiO₄의 기본적인 물성인 높은 열팽창계수를 낮출 수 있다는 긍정적인 결과를 볼 수 있었고, 다른 DPF 재료들이 기공률과 강도에서 보다 좋은 수치를 기록하였다. 기공을 많이 포함하고 있으나 재활용성에서 단점을 나타내는 코디에라이트의 경우 5.2 MPa의 강도를 보여주고 있으나 TiZrO₄를 모재로 실험한 결과 코디에라이트 보다 좋은 12 MPa 이상을 기록하고 있다. 강도에서 우수한 결과를 보인 SiC 경우 기공함유량이 적다는 단점을 가지고 있으며 기공함유량이 높은 코디에라이트 경우 꺾임 강도에 약하다는 단점을 가지고 있다. 본 실험에서 소결된 시편의 기공률은 첨가제 적용 시 대체적으로 감소하였으며, Al₂O₃가 가장 높은 기공율을 보였다. 꺾임강도는 Al₂O₃ 첨가 시 모재인 ZrTiO₄에 비하여 큰 폭으로 증가하였으나, 나머지 첨가제에 대해서는 꺾임강도가 감소하였다. ZrTiO₄의 열팽창계수(1000°C)는 Nb₂O₅를 제외하고는 첨가제가 증가할수록 계속적으로 감소하였으며, 특히, SiO₂ 첨가제에 대해 비교적 낮은 열팽창계수가 얻어졌다.

참 고 문 헌

- [1] K.-T. Hwang, Theory and Practical application technology of Porous Ceramics Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech. (2005)
- [2] Y. Sawada, K. Hiramatsu, H. Kawamoto *et al.*, "Evaluation on fundamental properties of filter materials a high temperature", High Temperature Gas Cleaning, II (1999) 393.
- [3] K. Takane and T. Takeuchi, J. Jpn. Assoc. Mineral. Petrol. Ecib. Geol., 16 (1936) 101.
- [4] A. Okada, Bull. Ceram. Soc. Jpn., 40[4] (2005) 259.
- [5] A. Okada, Engineering Materials (Kogyo Zairyo), 53[8] (2005) 23.
- [6] K. Kato, FC Report, 17[8] (1999) 194.
- [7] H.K. Matralis, M. Ciardelli, M. Ruwet, *et al.*, "Vanadia catalysts supported on mixed TiO₂-Al₂O₃ supports, effect of composition on the structure and acidity", J. of Catalysis, 157 (1995) 368.
- [8] K.K. Chawla JECS, In Press, Corrected Proof, "Interface engineering in mullite fiber/mullite matrix composites Available" 8[7] (2007) 671.