

## Characteristics of the sintered body of the $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ with addition of LAS ( $\beta$ -spodumene) and $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Sang-Hun Kim<sup>\*\*\*</sup>, Eun-Tae Kang<sup>\*\*</sup>, Ung-Soo Kim<sup>\*</sup>, Kwang-Taek Hwang<sup>\*</sup> and Woo-Seok Cho<sup>\*†</sup>

<sup>\*</sup>KICET Icheon Branch, Icheon 467-843, Korea

<sup>\*\*</sup>School of Nano and Advanced Materials Engineering Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received October 27, 2011)

(Revised January 19, 2012)

(Accepted February 10, 2012)

**Abstract**  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ceramics were sintered by a solid-state reaction. LAS ( $\beta$ -spodumene) and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  were added to the  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  composition for enhancement of sintering behavior such as mechanical strength and thermal shock resistance. The sintered body was much densified by addition of LAS and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  because LAS formed the liquid-phase and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  suppressed the grain growth. We have systematically investigated the sintering characteristics, microstructures, mechanical properties, and thermal shock resistance according to the change of the amount of additive. When the additive of LAS (20 wt%)- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  was added to  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , it confirmed that superior mechanical properties of the fracture strength of over 120 MPa and the thermal shock resistance of over 1,200°C were achieved.

**Key words**  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , Thermal shock characteristics, LAS ( $\beta$ -spodumene)

## LAS ( $\beta$ -spodumene)와 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 첨가에 따른 $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 의 소결체 특성 연구

김상훈<sup>\*\*\*</sup>, 강은태<sup>\*\*</sup>, 김응수<sup>\*</sup>, 황광택<sup>\*</sup>, 조우석<sup>\*†</sup>

<sup>\*</sup>한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 467-843

<sup>\*\*</sup>국립경상대학교 재료공학부 재료공학과, 진주, 660-701

(2011년 10월 27일 접수)

(2012년 1월 19일 심사완료)

(2012년 2월 10일 게재확정)

**요약**  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 에 LAS( $\beta$ -spodumene)와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여 고상법으로 세라믹 소결체를 제조하였다.  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 에 첨가된 LAS는 액상을 형성하고,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 입자 성장을 억제시켜 소결체를 치밀화하였다. 첨가제의 양을 변화시켜 소결 특성, 기계적 특성 및 열충격 특성에 대하여 조사하였다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 20 wt% 첨가된 LAS를  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 에 20 wt% 첨가하였을 때, 꺾임 강도는 120 MPa 이상이었고, 열충격에 대한 저항성은 1200°C 이상으로 우수함을 확인하였다.

### 1. 서론

고온구조재료는 극한 환경에서의 사용과 정밀도를 요구하는 산업 트렌드로 인하여 우수한 내열성과 내마모성 등의 물성을 요구 받고 있다. 이러한 물성을 얻기 위해서는 세라믹스의 단점인 취성, 강도의 재현성과 민감한 열충격 저항성 등을 제어할 수 있어야 한다. 이러한 고온구조재료로는 aluminum titanate( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ )[1], cordierite [2, 3], 및 여러 가지의  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS)계[4, 5] 재

료가 있으며, 특히  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 는 열충격 저항성이 우수하기 때문에 저열팽창성 재료로서 최근 고온구조 세라믹스의 응용분야에서 크게 관심을 불러 일으키고 있으며, 소형 자동차용 포트라이너와 터보차저 캐스팅, 비금속 용융체 공장과 유리 용융체 공장의 고급질 내화물로 사용되고 있다[1]. 그러나 순수한  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 는 소결 후 냉각 도중 1300°C 이하에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{TiO}_2$ 로 분해하는 경향이 있으며 상이한 결정축의 다른 열팽창률에 따라 야기되는 내부 응력에 의하여 미세균열이 발생하여 기계적 성질이 좋지 못한 문제점이 있다[1]. 이런 문제점을 해결하기 위해 미세한 입자를 제조하여 기공을 줄이고 첨가물에 의한 미세구조를 제어함으로써 열충격 저항성 및 기계적 특성이 향상된  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 를 제조한 연구가 보고되었다[6,

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-31-645-1405

Fax: +82-31-645-1486

E-mail: wscho@kicet.re.kr

7]. 그러나 미세 입자 제조는 단가와 공정면에서 비경제적이라는 단점이 있다. 따라서 경제적인 측면과 공정측면에서 첨가제에 의한 미세 구조 제어를 통해 물성을 향상시킬 수 있는 새로운 방법이 요구 되고 있다.

이런 방법에는 고상 소결을 통해  $Al_2TiO_5$ 에  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$  등을 첨가하여 소결체를 제조하는 방법이 있으며, 지금까지의 연구 보고에 의하면  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ 를 첨가하면 첨가제가  $Al_2TiO_5$ 와 고용체를 형성하여  $Al_2O_3$ 와  $TiO_2$ 로 분해되는 것을 막아 냉각시 발생하는 미세 균열을 억제하여 기계적 특성이 향상된다고 보고하였다[8, 9]. 그러나  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$  등의 첨가에 의해 열팽창이 증가하여 열충격 저항성이 낮아지는 단점이 있으며[8, 10], 이러한 점을 보완하기 위해 열팽창 계수가  $Al_2TiO_5$ 보다 비슷한 거나 낮은  $\beta$ -spodumene을 용제로 첨가한 연구가 보고되었다[10, 11].  $\beta$ -Spodumene은  $1423^\circ C$  이상에서 용융하여 액상이 되며, 세라믹스에 첨가하여 화학적, 열적 충격 저항을 향상시키기 위한 액상 소결 조제로 사용된다. 또한, 알루미늄이나 mullite의 고밀화를 위한 액상 소결 조제로 사용된 연구가 보고되었다[10-13]. 그러나 기존의 연구는  $\beta$ -spodumene 단일상만을 첨가제로 사용하였고,  $\beta$ -spodumene과 다른 첨가제를 첨가한 연구는 보고되지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 인공 경량 골재에 용제 역할을 하는 첨가제로서 보고된  $CaCO_3$ 를[15] 난 소결성 물질인  $Al_2TiO_5$ 에 LAS와 함께 첨가하여 소결에 미치는 영향을 관찰하였고,  $Al_2TiO_5$ 와 고용을 이루는  $Fe_2O_3$ 를 LAS와 첨가하여 첨가제의 양을 변화시킴으로써 소결체의 소결 특성과 열충격 특성 및 기계적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. LAS powder 제조

$\beta$ -Spodumene 조성의 출발원료로  $Li_2CO_3$ (Sigma Chem. Co., 99%),  $\alpha-Al_2O_3$ (Shinyo Pure Chem. Co., 99%),  $SiO_2$ (Junsei Chem. Co., 99%)를 사용하였으며, 첨가제로  $CaCO_3$ (Showa Chem. Co., 99%),  $Fe_2O_3$ (Junsei Chem. Co., 99%)를 사용하였다. 각각의 원료의 몰 비

Table 1  
Chemical composition of LAS (mole ratio)

	$Li_2CO_3$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$CaCO_3$	$Fe_2O_3$
LAS-a	1	1	4	0.08	
LAS-b	1	1	4	0.1	
LAS-c	1	1	4		10 wt%
LAS-d	1	1	4		20 wt%

율은 Table 1에 나타내었다. 원료들이 충분히 혼합될 수 있도록 attrition mill에 에탄올과 zirconia ball(dia. 4.7, 10.9, 14.55 mm)을 사용하여 3시간 동안 분쇄 및 혼합하였다. 그 후 밀도 차에 의한 원료의 불균일성을 방지하기 위해 stirrer를 사용하여 혼합하였으며,  $80^\circ C$ 에서 건조하였다. 혼합, 건조된 원료를  $1000^\circ C$ 에서 하소한 후, 분말을 출발 원료의 혼합 과정과 동일하게 분쇄한 후 건조하였다.

### 2.2. $Al_2TiO_5$ 소결체 제조

$Al_2TiO_5$ 의 출발원료로  $\alpha-Al_2O_3$ (Shinyo Pure Chem. Co., 99%),  $TiO_2$ (Junsei Chem. Co., 99%)를 사용하였으며, 소결 첨가제로 제조한 LAS를 사용하였다. 원료의 각각의 실험 조건에 맞는 mole 비와 wt%를 Table 2와 3에 나타내었고, 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다. 원료

Table 2  
Chemical composition of LAS ( $\beta$ -spodumene) and  $CaCO_3$  added  $Al_2TiO_5$  (wt%)

	$Al_2O_3$	$TiO_2$	LAS
AT-LASC-1	50 wt%	50 wt%	LAS-a 10 wt%
AT-LASC-2	50 wt%	50 wt%	LAS-a 20 wt%
AT-LASC-3	50 wt%	50 wt%	LAS-b 10 wt%
AT-LASC-4	50 wt%	50 wt%	LAS-b 20 wt%

Table 3  
Chemical composition of LAS ( $\beta$ -spodumene) and  $Fe_2O_3$  added  $Al_2TiO_5$  (wt%)

	$Al_2O_3$	$TiO_2$	LAS
AT-LASF-1	50 wt%	50 wt%	LAS-c 10 wt%
AT-LASF-2	50 wt%	50 wt%	LAS-c 20 wt%
AT-LASF-3	50 wt%	50 wt%	LAS-d 10 wt%
AT-LASF-4	50 wt%	50 wt%	LAS-d 20 wt%

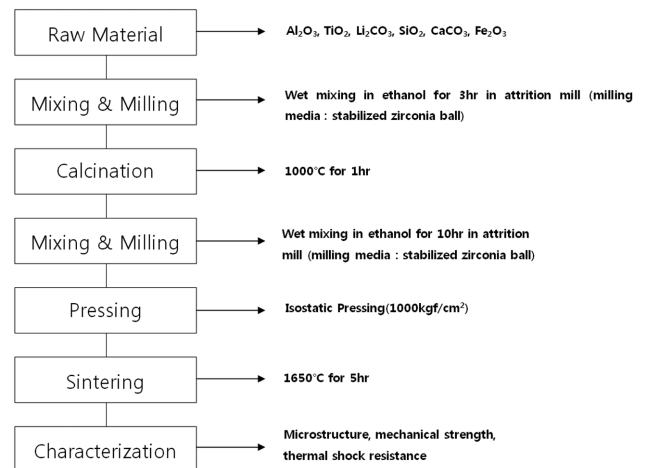


Fig. 1. Flow chart of sample preparation.

들이 충분히 혼합될 수 있도록 attrition mill에 에탄올과 zirconia ball(dia. 4.7, 10.9, 14.55 mm)을 사용하여 10시간 동안 분쇄, 혼합하였다. 그 후 stirrer를 사용하여 건조하였다. 건조된 분말을 oil press를 사용하여 1000 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 이때 시편의 크기는 0.5 × 1 × 4 cm의 bar 형태로 성형 하였다. 성형된 시편을 1550~1650°C까지 50°C의 온도차로 3구간의 온도를 정한 후 최고 온도에서 5시간 유지 하였고, 이때의 승온 속도는 5°C/min로 하였다.

SEM(JEOL JSM-6390)과 XRD(RIGAKU, D/2500VL/PC)를 통하여 결정상 및 미세구조 분석을 하였으며, 3점 격임강도(R&B, RB302) 측정을 통해 기계적 물성을 측정하였고, KSL1207에 따라 1230°C, 1250°C에서 열충격 실험을 통해 열적물성을 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. LAS + CaCO<sub>3</sub> 첨가제의 소결온도별 실험 결과

Table 2에 나타낸 조성으로 소결 온도를 변화시켜 실험

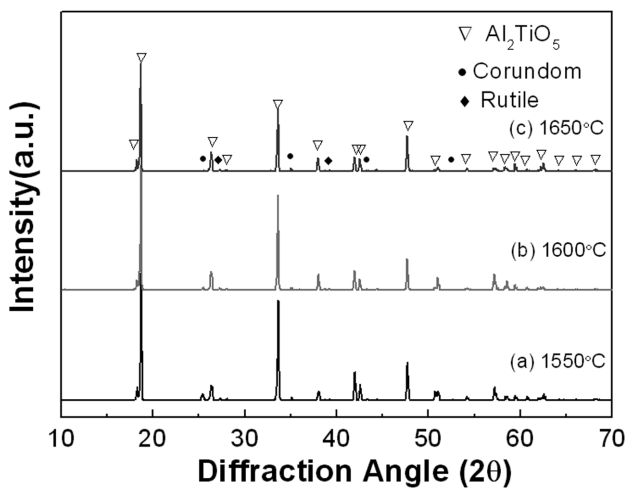


Fig. 2. XRD patterns of the LAS ( $\beta$ -spodumene) and  $CaCO_3$  added  $Al_2TiO_5$  with various sintering temperature (LAS-b 20 wt%).

험을 진행하였다. 첨가제의 전 조성에서  $Al_2TiO_5$ 는 출발 물질인  $Al_2O_3$ 와  $TiO_2$ 로 분해가 일어난 것을 확인할 수 있었으며, Fig. 2에  $CaCO_3$ 를 0.1 mol 첨가한 LAS 조성을  $Al_2TiO_5$ 에 20 wt% 첨가하여 소결 온도를 변화 시킨 소결체의 XRD 결과를 나타내었다. 전 소성 구간에서  $Al_2TiO_5$ 는 corundum과 rutile로 분해가 일어난 것을 확인할 수 있었다. 그러나 LAS와  $CaCO_3$ 를 첨가한  $Al_2TiO_5$ 는 소결 온도가 증가할수록 corundum과 rutile로 분해되는 경향성이 줄어드는 것을 확인할 수 있었으며, 소결 온도의 증가는 첨가제의 액상을 증가시켜 소결성을 향상시키는 것이라 판단되지만, LAS와  $CaCO_3$ 의 첨가는  $Al_2TiO_5$ 가 corundum과 rutile로 분해되는 문제를 해결할 수는 없었다.

$CaCO_3$ 를 0.1 mol 첨가한 LAS 조성을  $Al_2TiO_5$ 에 20 wt% 첨가하여 소결 온도를 변화시킨 소결체들의 미세구조를 관찰하기 위한 SEM 관찰 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)의 1550°C에서 소결한 사진에서의 미세구조를 관찰하면 주상 모양의 grain들이 연결되어 있는 것을 관찰할 수 있었으나, 기공이 많이 분포되어 있어 치밀화가 되지 않았음을 알 수 있었다. 또한 Fig. 3(b)의 1600°C 미세구조를 보면 입자들의 크기가 더 커진 것을 확인할 수 있었으며, 입자간 결합이 1550°C보다 우수함을 확인할 수 있었으나, 여전히 기공이 많이 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 3(c)의 1650°C에서는 다른 두 온도 보다 grain의 성장이 일어나 크기가 10  $\mu m$  이상이었으며, 입자간 결합이 강해진 것을 확인할 수 있었으며, 기공의 분포도 적어진 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 LAS에  $CaCO_3$ 를 첨가하여 소결한 시편의 경우 첨가제가 액상을 형성하여 소결온도가 증가함에 따라 grain간 결합이 강하게 일어나며, 결정립이 성장하였음을 관찰할 수 있었다. 그러나 전 온도 구간에서 미세 균열이 관찰되었으며, 이는  $Al_2TiO_5$ 의 상이한 결정축에 따라 서로 다른 열팽창계수로서 야기되는 재료의 내부 응력에 의한 것이라 알려져 있고[1], 이러한 미세 균열은 강도의 저하를 초래한다.

SEM image를 통해 미세구조를 관찰한 시편의 치밀화 정도를 확인하기 위해 소결 밀도를 측정하였으며, 그 값

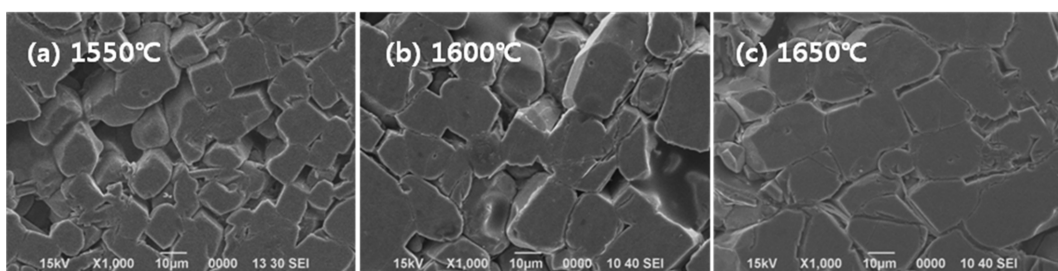


Fig. 3. SEM image of the LAS ( $\beta$ -spodumene) and  $CaCO_3$  added  $Al_2TiO_5$  with various sintering temperature (LAS-b 20 wt%).

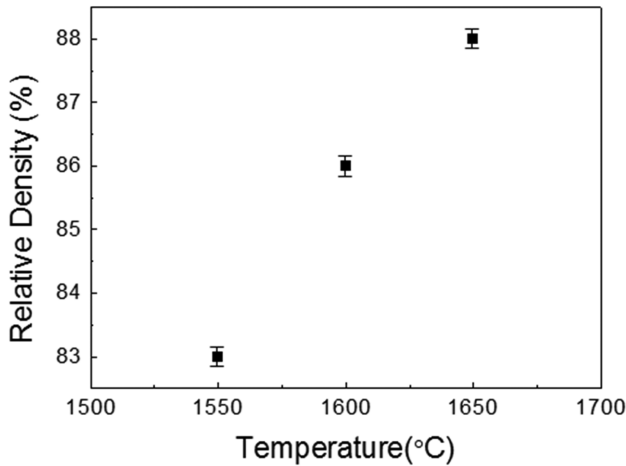


Fig. 4. Relative density of the LAS ( $\beta$ -spodumene) and  $\text{CaCO}_3$  added  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  with various sintering temperature (LAS-b 20 wt%).

을 Fig. 4에 나타내었다. 1550°C, 1600°C, 1650°C에서 소결한 소결체의 밀도 값은 각각 이론 밀도의 약 83%, 86%, 88%의 값을 나타냄을 확인할 수 있었다. 따라서 LAS와  $\text{CaCO}_3$ 의 첨가는 액상 형성을 통해 밀도 증진에 기여하였다고 판단되며, 소결 온도가 증가할수록 액상으로 인한 치밀화가 증진되었다. 그러나 LAS와  $\text{CaCO}_3$ 의 첨가로 인한 고밀도의 치밀한 소결체를 얻을 수는 없었다.

XRD 결과  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 는 corundum과 rutile로 분해되었으며, 이로 인해 열적인 불안정성을 가지는 문제점이 나타났다[16]. 또한 미세구조와 소결 밀도 결과를 통하여  $\text{CaCO}_3$ 를 첨가한 LAS를  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 에 첨가하였을 때, 첨가제에 의한 액상으로 치밀화가 증진되거나 고밀도화는 이루어지지 않았으며, grain에서 미세 균열이 발생하는 문제점이 나타났다. 이런 문제점을 해결하기 위해 문헌을 통해  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 와 고용을 이루는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 선택하여 실험을 진행하였다[17].

### 3.2. LAS + $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 첨가에 따른 실험 결과

Table 1과 3에  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 와 첨가제인 LAS와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 조성에 대하여 나타내었으며, 두 첨가제의 첨가량을 변화하여 1650°C에서 소결한 소결체의 XRD 결과를 Fig. 5에 나타내었다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 첨가로 인하여  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 가 분해된 corundum과 rutile의 peak는 관찰되지 않았으며, 첨가제의 전체 조성 범위에서  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 의 단일상을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한 LAS-c와 LAS-d를 각각 20 wt% 첨가한 AT-LASF-2와 4는 AT-LASF-1과 3보다 결정성이 향상된 것을 확인할 수 있었으며,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 첨가에 의한 2차상은 관찰되지 않았다. T. Korim은  $\text{Al}^{3+}$  이온에 대한  $\text{Fe}^{3+}$  이온의 교체는 두 이온이 0.068 nm와 0.069 nm로 거의 동일한 크기로 인해  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 의 격자

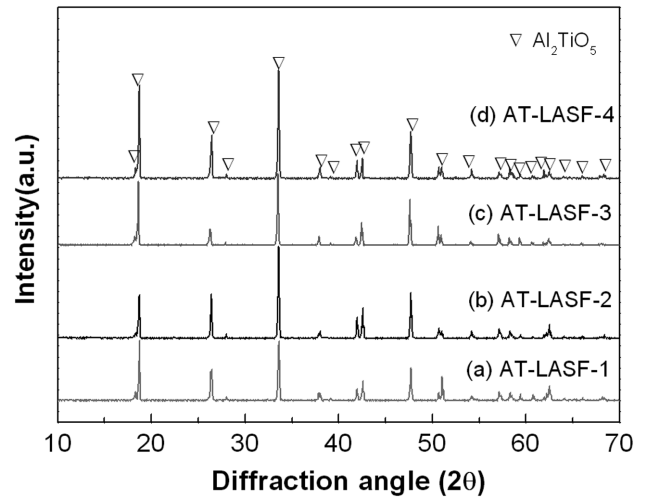


Fig. 5. XRD patterns of the sintered  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  body adding LAS ( $\beta$ -spodumene) and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

구조에서만 약간의 변경을 초래하며 peak로 나타나지 않는다고 보고하였고[18], 이로 인해 2차상에 대한 peak가 관찰되지 않았다고 판단된다.

두 첨가제의 함량 변화에 따른 미세구조를 확인하기 위한 SEM 관찰 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 전 조성에서  $\text{CaCO}_3$ 를 첨가한 미세구조와 다른 형상의 grain이 관찰되는 것을 확인할 수 있었으며, 미세 균열은 관찰되지 않았다. LAS-c를 10 wt% 첨가한 Fig. 6(a)의 AT-LASF-1의 SEM 사진을 보면 첨가제인 LAS에 의해 액상이 형성되어 치밀화가 이루어 졌으나 다수의 기공이 존재하며 grain size가 10  $\mu\text{m}$  이상인 것을 알 수 있었다. 또한 침상 형태의 grain들이 다수 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. LAS-c를 20 wt% 첨가한 Fig. 6(b)의 AT-LASF-2의 미세구조 표면을 관찰하면 작은 기공이 존재하나 AT-LASF-1보다 작은 크기의 입자가 더 많이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. LAS-d를 10 wt% 첨가한 Fig. 6(c)의 AT-LASF-3의 SEM 사진을 보면 AT-LASF-1과 같이 침상의 큰 grain이 관찰되며, 기공도 관찰되었다. LAS-d를 20 wt% 첨가하여 소결한 Fig. 6(d)의 AT-LASF-4의 미세구조에서는 크기가 10  $\mu\text{m}$  내외인 타원형태의 작은 입자들이 고루 분포되어 있었으며, 기공은 관찰되지 않는 치밀한 소결체를 관찰할 수 있었다. 따라서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 양이 증가 할수록 입자 성장이 억제되어 크기가 작은 입자들이 많아지고 첨가된 LAS의 양이 증가함에 따라 액상의 증가로 결정립간 결합이 강하게 일어나며, 기공이 감소하여 소결체가 더욱 치밀해진 것을 알 수 있었다.

두 첨가제를 첨가한 전 조성에서 얻어진 소결체의 치밀화를 확인하기 위해 1650°C에서 소결한 소결체의 소결 밀도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. LAS-c를 10 wt% 첨가한 AT-LASF-1과 20 wt% 첨

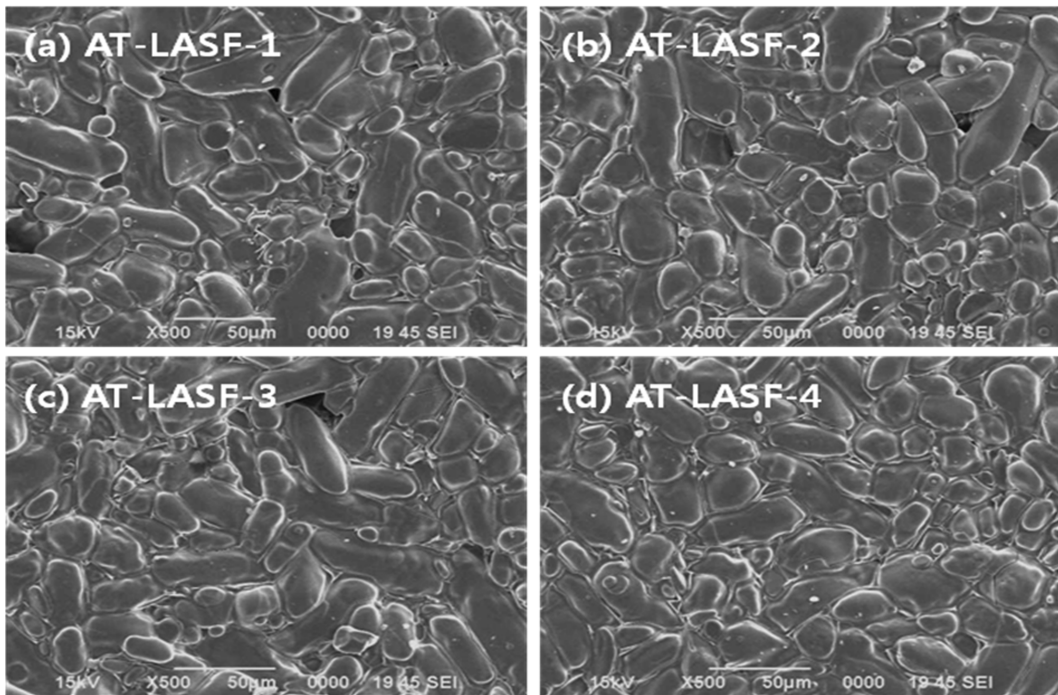


Fig. 6. SEM images of the sintered  $Al_2TiO_5$  body adding LAS ( $\beta$ -spodumene) and  $Fe_2O_3$ .

가한 AT-LASF-2는 각각 이론밀도의 약 95 %, 96.5 %의 값을 나타내었으며, LAS-d를 10 wt% 첨가한 AT-LASF-3은 이론 밀도의 약 96 % 값을 나타내었다. LAS와  $Fe_2O_3$ 를 가장 많이 첨가한 AT-LASF-4는 이론 밀도의 약 99 %의 값을 나타내었다.  $Fe_2O_3$ 의 첨가량이 10 wt%인 LAS를 각각 10 wt%, 20 wt% 첨가한 AT-LASF-1과 AT-LASF-2를 비교해 보면 LAS의 첨가량에 대한 밀도 값의 변화는 크지 않았으며,  $Fe_2O_3$ 의 첨가량이 20 wt%인 AT-LASF-3과 AT-LASF-4를 비교했을 때, LAS의 첨가량이 증가할수록 밀도 값의 변화가 크다는 것을 확인할 수 있다. 따라서 LAS에 첨가된  $Fe_2O_3$ 의 첨가량이 많

고, 그 LAS의 첨가량이 증가할수록 밀도 증진에 기여를 한다고 판단된다.

두 첨가제에 의한 소결체의 기계적 특성을 알아보기 위해 1650°C에서 소결한 소결체의 꺾임강도를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. Park은 순수한  $Al_2TiO_5$ 의 상온에서의 평균강도는 5 MPa 이하로 상당히 낮은 값을 보인다고 보고하였으며[16], Fidel H. Perera는  $Fe_2O_3$ 와 10 wt% mullite를 첨가한  $Al_2TiO_5$ 의 강도 값이 약 23 MPa라고 보고하였다[19]. LAS와  $Fe_2O_3$ 의 첨가에 의해 전 조성에서의 강도 값이 증가하였으며, 두 첨가제의 첨가량이 증가할수록 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었

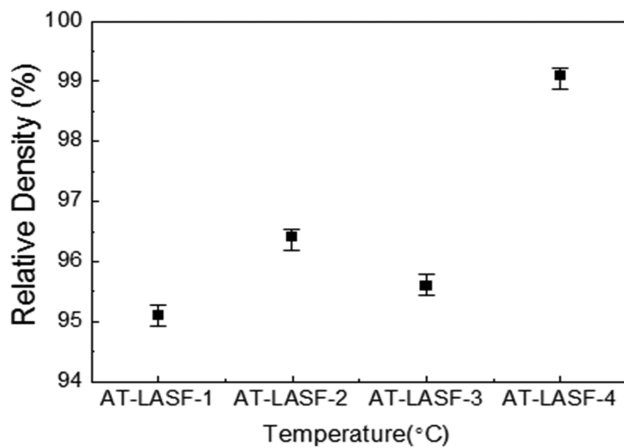


Fig. 7. Relative density of the sintered  $Al_2TiO_5$  body adding LAS ( $\beta$ -spodumene) and  $Fe_2O_3$  ( $T = 1650^\circ C$ ).

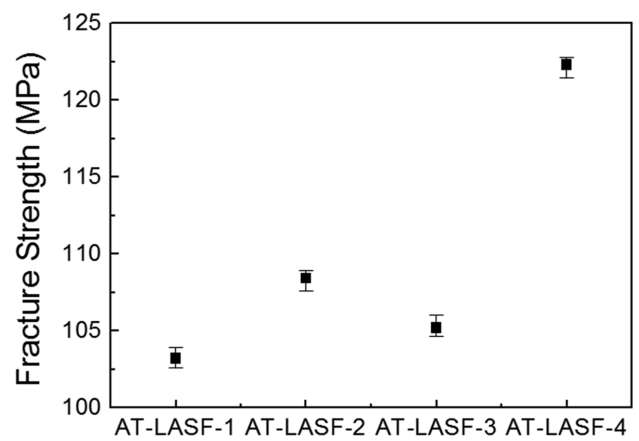


Fig. 8. Fracture strength of the sintered  $Al_2TiO_5$  body adding LAS ( $\beta$ -spodumene) and  $Fe_2O_3$  ( $T = 1650^\circ C$ ).

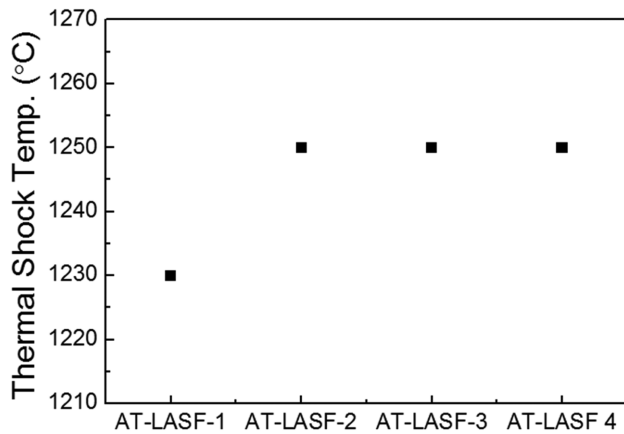


Fig. 9. Thermal shock behavior of the sintered  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  body adding LAS ( $\beta$ -spodumene) and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

다. Fig. 6의 SEM 결과에서 확인하였듯이 전체 조성의 미세구조에서 미세 균열이 발생하지 않았고,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 첨가로 인해 grain의 입성장이 억제되었고, 첨가된 LAS에 의한 액상으로 소결체가 치밀해져 강도가 증가하였다고 판단되며, LAS와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 첨가량이 가장 많은 AT-LASF-4의 경우 약 120 MPa의 값을 나타내었다.

Fig. 9는 두 첨가제를  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 에 첨가하여 소결한 시편을 각각의 온도까지 전기로에서 열처리 한 후 꺼내어 찬물에서 급랭시키는 열충격 실험 방법을 이용하여 열충격 온도를 실험한 결과이다. 결과에서 보면 AT-LASF-1의 경우 1230°C에서 미세균열이 발생하였고 AT-LASF-2, AT-LASF-3, AT-LASF-4의 경우는 1250°C까지 열충격 실험을 실시하였으나 미세균열이 발생되지 않았다. 따라서 LAS와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 첨가에 의해 기계적 특성의 향상 뿐만 아니라, 높은 온도의 열충격 저항성의 향상에 기여함을 알 수 있었고, 미세균열이 발생하지 않는 소결체를 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

$\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 를 첨가제를 넣어 고상법으로 제조한 후 첨가제가 소결체의 치밀화에 미치는 영향과 치밀화로 인한 기계적 특성 및 급랭에 의한 열충격 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 첨가제로  $\text{CaCO}_3$ 를 LAS에 첨가한 후  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 에 첨가하여 소결하였을 때 온도가 증가할수록 LAS와  $\text{CaCO}_3$ 가 액상을 형성하여 밀도가 증진되는 효과가 있었다. 그러나 1650°C에서 5시간 소결하였을 때, 소결 밀도 값이 이론 밀도의 약 88%로 치밀한 소결체를 얻을 수 없었으며,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 가 소결후 냉각도중 corundum과 rutile로 분해되어 열적으로 불안정하였으며, 미세구조 분석 결과

미세 균열이 발생하였다. 따라서  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 가 corundum과 rutile로 분해되는 문제를 해결하고, 미세 균열을 제어함으로써 열적, 기계적으로 안정화 시킬 수 있는 첨가제의 필요성을 확인하였다.

2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가하였을 때, 첨가량에 관계없이 소결체가 corundum과 rutile로 분해되지 않았으며,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 20 wt% 첨가된 LAS를  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 에 20 wt% 첨가한 후 소결한 시편의 미세구조를 관찰한 결과  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에 의해 입자 크기가 작아진 grain들이 다수 분포하고, LAS가 액상을 형성하여 소결체가 치밀해진 것을 확인할 수 있었다. 또한 소결체의 치밀화 정도를 알아보기 위해 밀도 측정을 한 결과 두 첨가제의 첨가량이 가장 많은 AT-LASF-4의 소결 밀도는 약 99%로 측정되었으며, 이 시편의 강도는 약 120 MPa으로 측정되었다. 급랭에 의한 열충격 저항성은 전 조성에서 1200°C 이상으로 우수한 결과를 얻었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] I.J. Kim and C. Zografou, "Thermal shock resistance of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ceramics prepared from electrofused powders", *J. Kor. Ceram. Soc.* 35[10] (1998) 1061.
- [2] F.A. Costa Oliveira and J.C. Fernandes, "Mechanical and thermal behavior of cordierite-zirconia composites", *Ceramics International* 28[1] (2002) 79.
- [3] S.J. Lee and K.S. Cho, "Characteristics of cordierite ceramics filled with alumina platelets", *J. Kor. Cryst and Cryst. Tech.* 12[6] (2002) 292.
- [4] H.S. Ragab, R.A. Abd Allah, A. Shehap, M.S. Abo Ellil, W.H. Osman and F.G. Abd El-Kader, "Study of thermal currents in powder  $\beta$ -spodumene ceramics doped with CuO, FeO and  $\text{TiO}_2$ ", *J. Phy-Chem, Solids* (2002) 1839.
- [5] S.M. Kang, J.H. Shin, J.W. Han, J.K. Choi, B.S. Jeon and K.K. Orr, "Spodumene single crystal growth by FZ method", *J. Kor. Cryst and Cryst. Tech.* 3[2] (1993) 162.
- [6] J.Y. Jeong, H.M. Lee and H.L. Lee, "Preparation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  composite powder from Alkoxide (1): 1. Preparation of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  by the sol-gel method and the effects of additives", *J. Kor. Ceram. Soc.* 33[10] (1996) 1138.
- [7] W. Woignier and P. Lespade, " $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ceramic materials by the sol-gel process", *J. Am. Cryst. Soc.* 100 (1988) 325.
- [8] I.J. Kim and G. Cao, "Low thermal expansion behavior and thermal durability of  $\text{ZrTiO}_4$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ceramics between 750 and 1400°C", *J. Euro. Ceram. Soc.* 22[14-15] (2002) 2627.
- [9] L. Giordano, M. Viviani, C. Bottino, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia and P. Nanni, "Microstructure and thermal expansion of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  solid solutions obtained by reaction sintering", *J. Euro. Ceram. Soc.* 22[11] (2002) 1811.

- [10] J.S. Park, S.U. Lee and H.D. Nam, "Effects of MgO addition on mechanical and thermal properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  composites", *Materials Research* 1[1] (2000) 64.
- [11] C.G. Shi and I.M. Low, "Effect of spodumene additions on the sintering and densification of aluminum titanate", *Materials Research Bulletin* 33[6] (1998) 817.
- [12] C.G. Shi and I.M. Low, "Use of spodumene for liquid-phase-sintering of aluminium titanate", *Materials Letters* 36[1-4] (1998) 118.
- [13] A. Bayuseno, B.A. Latella and B.H. O'Connor, "Resistance of alumina-spodumene ceramics to thermal shock", *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 819.
- [14] L.M. Low, E. Mathews, T. Garrod, D. Zhou, N. Phillips and X.M. Pillai, "Processing of spodumene-modified mullite ceramics", *J. Materials Science* 32[14] (1997) 3807.
- [15] Y.J. Kwon, Y.T. Kim, K.G. Lee and Y.J. Kim, "Light-weight aggregate bloating mechanism of clay/incinerated ash/additive system", *J. Kor. Ceram. Soc.* 38[9] (2001) 811.
- [16] J.H. Park, "Mechinable oxide ceramics made by reactive sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ ", degree of masters, dong-eui university (2010) p.7.
- [17] H.R. Rezaie, R. Naghizado, N. Farrokhnia, S. Arabi and M. Sobhani, "The Effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  addition on tialite formation", *Ceramics International* 35[2] (2009) 679.
- [18] T. Korim, "Effect of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ -ions on formation mechanism of aluminium titanate", *Ceramics International* 35[4] (2009) 1674.
- [19] Fidel H. Perera, Antonia Pajares and Juan J. Meléndez, "Strength of aluminium titanate/mullite composites containing thermal stabilizer", *J. Euro. Ceram. Soc.* 31[9] (2011) 1697.