

Characterization of crystal phase evolution in cordierite honeycomb for diesel particulate filter by using rietveld refinement and SEM-EDS methods

Ki-Woong Chae, Kang San Kim, Jeong Seog Kim[†] and Shin-Han Kim^{*}

Department of Materials Science and Engineering, Hoseo University, Asan 31499, Korea

^{*}Research and Development Division, Ceracomb Co., Ltd., Asan 31532, Korea

(Received May 10, 2021)

(Revised June 1, 2021)

(Accepted June 4, 2021)

Abstract Diesel particulate filter (DPF) is a typical application field of cordierite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) honeycomb. Green body for DPF honeycomb was extruded using slurry paste and sintered at the temperature range of 980~1450°C. Quantitative crystal phase analysis was carried out by using Rietveld refinement method for powder XRD data. In conjunction with the quantitative Rietveld analysis, SEM-EDS analysis was carried for the crystal phases (indialite, cordierite, cristobalite, alumina, spinel, mullite, pro-enstatite). After removing amorphous phase on the sintered surfaces by chemical etching method, the shape and composition of the crystal phases can be clearly identified by SEM-EDS method. By combining the Rietveld refinement method and SEM-EDS analysis, crystal phase evolution process in DPF cordierite ceramics could be clarified. In addition, the coefficient of thermal expansion (CTE) of the DPF honeycombs were measured and compared with the calculated CTEs based on the quantitative crystal phase analysis results.

Key words Crystal phase, Cordierite, Honeycomb ceramics, DPF, Quantitative rietveld refinement analysis, CTE

Rietveld 정밀화법과 SEM-EDS 분석에 의한 DPF용 코디어라이트 하니컴 세라믹스의 결정성장 과정 분석

채기웅, 김강산, 김정석[†], 김신한^{*}

호서대학교 공과대학 신소재공학과, 아산, 34199

^{*}(주)세라콤 연구개발부, 아산, 31532

(2021년 5월 10일 접수)

(2021년 6월 1일 심사완료)

(2021년 6월 4일 게재확정)

요약 코디어라이트($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) 하니컴 세라믹스의 대표적 응용분야는 자동차 배기가스 정화용 필터(diesel particulate filter(DPF))이다. 천연광물, 조공제, 유기바인더를 혼합한 슬러리를 압출하여 DPF용 하니컴 코디어라이트를 성형한 후 980~1450°C 범위에서 소결하였다. 소결온도에 따른 결정상(indialite, cordierite, cristobalite, alumina, spinel, mullite, pro-enstatite)의 형성과정을 XRD Rietveld 정밀화법을 이용하여 정량분석 하였다. 동시에, 세라믹 에칭(etching) 방법으로 소결 시료 표면의 비정질상을 제거한 후 SEM/EDS법을 사용하여 결정상들의 형상과 조성을 확인하였다. 이들 결과로부터 DPF 하니컴에서 결정상 형성 과정을 명확히 밝힐 수 있었다. 또한, DPF 하니컴의 소결온도에 따른 열팽창계수(linear coefficient of thermal expansion, CTE) 변화를 분석하였고, 결정상의 정량분석결과를 바탕으로 계산된 CTE와 비교하였다. 소결된 DPF 하니컴 내의 결정상들이 CTE 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

1. 서론

코디어라이트($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$; $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) 하니컴 세라믹스의 대표적 응용분야의 하나는 자동차 배기

가스 정화용 DPF(diesel particulate filter)이다[1]. 자동차 배기가스 정화장치는 반복적인 열응력 상태에 놓이기 때문에 사용 중에 열응력에 의해 균열이 발생하거나 파손될 수 있다[2,3]. 코디어라이트 세라믹스는 낮은 열팽창계수(average linear CTE $\sim 1.6 \times 10^{-6}/^{\circ}C$)를 갖기 때문에 배기가스 정화용 DPF의 세라믹 담체로 적합하다[4,5].

코디어라이트 결정상에는 높은 대칭성(crystal symmetry)

[†]Corresponding author

E-mail: kimjungsh@hoseo.edu

을 갖는 indialite(hexagonal P6/mcc, $a = b \approx 9.85$, $c \approx 9.11$ Å)와 낮은 대칭성을 갖는 cordierite(orthorhombic: Cccm, $a \approx 17.04$, $b \approx 9.73$, $c \approx 9.34$ Å) 두 가지가 있다[6,7]. 비교적 낮은 온도범위인 1200~1350°C에서는 indialite, 고온에서는 cordierite 결정상이 형성된다. Indialite와 cordierite 결정상의 열팽창계수(CTE)는 큰 차이가 없는 것으로 보고되어 있다. 코디에라이트 세라믹스가 낮은 열팽창계수를 갖는 이유는 a-축으로는 +(양) ($3.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)의 계수를 갖지만, c-축으로는 -(음) ($-1.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)의 계수를 갖기 때문이다[8,9]. 따라서 코디에라이트 하니컴 지지체(substrate)의 열팽창 계수는 소결 하니컴 내의 결정들의 배향성(preferred orientation)에 큰 영향을 받을 수 있다. 특히, 지지체는 압출을 통해 성형하기 때문에 배향성을 인위적으로 향상시킬 수 있고, 이로 인해 CTE를 적극적으로 제어할 수도 있다[10-12].

코디에라이트 DPF 지지체의 CTE에는 여러 인자들이 영향을 미친다. 가장 중요한 인자들로 여겨지는 것은 소결 시료 내의 불순물 결정상과 비정질 양이고, 이에 더하여 코디에라이트 결정의 크기(size & aspect ratio)와 배향성(preferred orientation)등이 있다[13,14]. 따라서, 소결 DPF 세라믹 담체를 구성하는 결정상들의 특성들을 명확히 분석하고 파악하는 것이 중요하다.

DPF용 코디에라이트 세라믹스는 활석, 카올린, 수산화알루미늄, 실리카 등과 같은 천연광물 원료와 조공제(흑연 및 호두 껍질분말) 및 유기 바인더가 혼합된 슬러리를 압출공정을 거쳐 성형한다. 압출된 성형체(green body)는 1400~1450°C 범위에서 소결한다. 적절히 소결된 DPF 세라믹스에는 코디에라이트(cordierite) 결정상이 형성된다. 그러나, 천연광물을 비롯한 다양한 출발 원료 물질들을 사용하기 때문에 코디에라이트 상이 형성되기까지 매우 복잡한 결정(중간 결정상 및 비정질상) 형성 과정을 거친다. 세라믹 삼원계 상태도(Al_2O_3 -MgO-SiO₂)가[15] 결정상 형성과정을 이해하는데 기초가 되기는 하지만 이 때까지 중간 결정상의 형성 및 소멸과정에 대해서는 명확히 분석된 바가 없다[16-18].

본 연구자들은 DPF 코디에라이트 세라믹스에서 소성 온도 및 분위기에 따른 결정상(XRD 분석), 기공도 및 CTE 특성의 변화를 보고한 바 있다[19]. 특히 DPF 코디에라이트 세라믹스는 소결과정에서 비정질상과 5~6개의 중간 결정상(cristobalite, alumina, spinel, mullite, protonstatite)이 동시에 형성되기 때문에 상의 형성과정을 미세조직(재료조직학) 측면에서 명확히 관찰하기가 어려웠다[14,19,20]. 특히 대부분의 코디에라이트 세라믹스에서는 액상과 결정상이 혼재되어 있어서 결정상의 형상을 명확히 관찰하는 것이 어렵다. 본 연구에서는 세라믹 에칭(etching) 방법을 이용하여 소결 세라믹스 표면의 비정질상을 제거함으로써 표면에 드러난 결정상들의 SEM/

EDS 분석을 통해 조성을 분석하고, 그 결과를 XRD Rietveld 정량 분석으로 얻어진 결과와 비교함으로써 DPF 코디에라이트 세라믹스에서 결정상 형성 과정을 명확히 밝히고자 한다. 에칭 방법을 사용하여 결정상의 형상과 조성을 명확히 관찰하고 분석한 사례는 없기 때문에, 본 연구는 재료조직 분석 방법 측면에서도 의미를 갖는 연구라 생각된다. 또한, DPF 코디에라이트 하니컴의 결정상 변화(소결온도 변화)에 따른 CTE 특성을 측정하고, 중간 결정상들이 소결된 DPF 하니컴의 CTE 특성에 미치는 영향을 고찰한다.

2. 실험 방법

2.1. DPF 코디에라이트 하니컴 시료 제작

천연광물인 카올린, 활석, 보크사이트(bauxite), 실리카와 조공제(흑연 및 호두 껍질분말) 및 메칠셀룰로우스 유기바인더가 혼합된 슬러리를 압출공정을 거쳐 성형하였다. 카올린은 압출용 페이스트의 가소성(plasticity)증진을 위해 사용하였다. 활석은 MgO 성분의 공급원이고, 활석입자의 크기와 형상은 DPF 하니컴 셀 벽(cell wall)의 결정 배향성(crystal texture) 형성에 중요한 역할을 한다[3,14,21]. DPF 하니컴 세라믹 합성은 Chae 등이[19] 발표한 논문에 상세히 기술되어 있다. 사용한 원료들의 평균입도는 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 활석, 실리카의 경우 각각 1.5, 15, 2 μm 이다. 흑연(평균입도 15 μm) 및 호두 껍질분말(평균입도 20 μm)을 조공제로 사용하였다. 압출용 슬러리 페이스트는 카올린(dickite 광물), 실리카, 활석, 알루미늄, 보크사이트($\text{Al}(\text{OH})_3$)와 같은 원료들을 cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)의 stoichiometric 조성비가 되게 적량하여 혼합하였다. 혼합된 세라믹 분말(100 parts)에 조공제인 흑연, 호두껍질 분말, methylcellulose를 각각 5, 15, 5 parts를 첨가한 후 물과 혼합하여 유기 바인더를 녹인 후 다시 혼합기를 이용하여 압출이 가능한 슬러리 페이스트를 제조하였다. 천연광물에 포함된 소량의

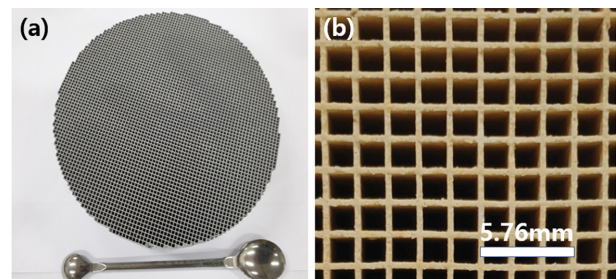


Fig. 1. (a) Extruded green body for manufacturing 5" (diameter) DPF honeycomb cordierite (b) Sintered cordierite (magnified image of honeycomb cell and wall).

Fe₂O₃, TiO₂ 및 알칼리 산화물(K₂O, Na₂O, CaO) 성분이 DPF 하니컴 시료에 불가피하게 유입된다. 슬러리는 상온에서 직경 5.5"의 압출금형으로 성형하였다[Fig. 1(a)]. 개별 하니컴 cell의 크기는 1.92 × 1.92 mm이고 셀의 수직단면 두께는 압출 후 0.3 mm였다[Fig. 1(b)]. 압출된 성형체는 상온에서 24시간 이상 건조하였다. 압출된 하니컴을 직사각형 기둥(3.5 × 3.5 × 5 cm)으로 절단하여, 전기로를 이용하여 공기중에서 소결하였다. 소결은 980~1450°C 온도 범위에서 7~12 hr 동안 소결하였다. 소결 온도에 도달하기까지 시료의 승온 속도는 2.0°C/min였다.

2.2. 결정상의 정성/정량분석 및 하니컴 시료의 CTE 측정

소결 시료들을 분쇄하여 분말로 만든 후 Shimadzu LabX XRD-6000 diffractometer(Cu-K α radiation, 40.0 kV, 35 mA)를 이용하여 상온에서 XRD 데이터를 측정(step scan, θ -2 θ mode)하였다. 스캔 스피드는 분당 1.0°, 측정 2 θ 범위는 10~90°, step 당 2 θ = 0.02°이었다. 결정상의 정량분석은 Rietveld refinement software package(Fullprof suite)를 사용하였다. 결정상들의 정량분석을 위해 시료에 공존하는 모든 결정상들(4~8가지 결정상)을 Rietveld refinement 법을 사용하여 상들을 확인한 후에 정량 분석을 수행하였다. 시료 내에 공존하는 결정상들로는, 주요 결정상인 indialite(SG P6/mcc, $a = b \approx 9.82$, $c \approx 9.31$ Å)와 cordierite(SG Cccm, $a \approx 17.02$, $b \approx 9.73$, $c \approx 9.34$ Å)와 불순물(중간) 결정상인 mullite(SG Pbam, $a \approx 7.58$, $b \approx 7.68$, $c \approx 2.88$ Å), pro-enstatite(Mg₂Si₂O₆, SG Pbcn, $a \approx 9.25$, $b \approx 8.78$, $c \approx 5.32$ Å), spinel(Mg(Al,Si)₂O₄, SG Fd-3m, $a \approx 8.11$ Å), alumina와 SiO₂(quartz & cristobalite)이었다. CTE 측정에 사용한 시료는 소결된 DPF 하니컴 시료를 압출방향으로 절단하여 길이가 25.4 mm, 단면이 5.6 × 5.6 mm가 되도록 만들었다. CTE는 dilatometer(NETZSCH DIL 402 PC)를 이용하여 10.0 K/min의 승온속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Rietveld 정밀화 분석을 한 결과에 의하면 원료로 사용한 천연 카올린의 결정상은 dickite상(SG Cc, $a \approx 5.15$, $b \approx 8.94$, $c \approx 14.42$ Å; $\beta \approx 96.8^\circ$)이다. Figure 2에 천연카올린의 XRD 패턴과 정밀화 분석 profile을 나타내었다.

Figure 3(a)는 980°C, 1180°C, 1270°C, 1350°C, 1450°C에서 각각 7시간 소결한 DPF 하니컴 소결체의 분말 XRD 패턴이다. Cordierite(Mg₂Al₄Si₅O₁₈)는 indialite와 조성은 같으나 결정구조가 low symmetry로 변형된 것으로서

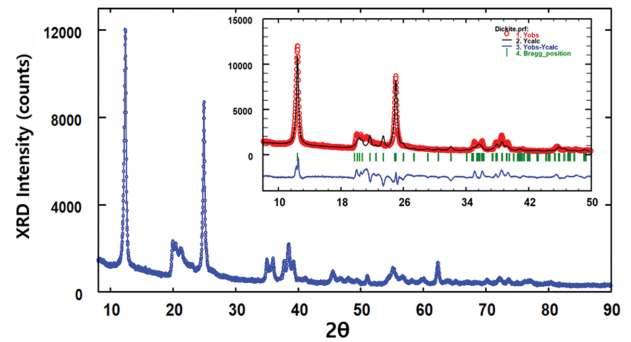


Fig. 2. Powder XRD pattern and Rietveld refinement profile for kaolin raw materials used for preparing DPF honeycomb cordierite ceramics.

[6,7,9] XRD 피크가 대부분 겹치기 때문에, 그림에는 indialite 상의 Miller indices만 나타내었다. Figure 3(b)는 시료내의 결정상들을 Rietveld 정밀화 분석법으로 정량분석한 결과이다. Indialite, cordierite, mullite, pro-enstatite, spinel, alumina, α -quartz 및 cristobalite(SG P4₂,2, $a = b \approx 4.97$, $c \approx 6.93$ Å)의 최대 8가지의 결정상이 공존하는 것으로 분석된다. high symmetry 구조인 indialite 상은 1270°C에서 형성되기 시작한다. 반면 low symmetry 구조인 cordierite 상은 1300°C부터 형성되어, 온도가 증가에 따라 급격히 증가하고, 1450°C에서는 cordierite가 주 결정상이 된다.

Pro-enstatite(Mg₂Si₂O₆) 상은 980°C에서 전체 결정상 중 약 29 wt%를 차지하고, indialite와 cordierite 상의 양이 증가함에 따라(소결온도증가에 따라) 서서히 감소하다가, indialite와 cordierite 상의 합이 94 wt%로 증가하는 1350°C에서는 0.07 wt%로 감소한다. Pro-enstatite 상은 원료로 사용된 활석(Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂)이 분해되면서 생성된 것으로 판단된다. Pro-enstatite(Mg₂Si₂O₆) 상은 indialite/cordierite(Mg₂Al₄Si₅O₁₈) 상이 형성되는데 필요한 Mg 성분의 공급원이 되기 때문에 indialite/cordierite 상이 증가하면 Pro-enstatite 상은 감소하게 된다.

Mullite(3Al₂O₃2SiO₂)는 980°C에서 약 5 wt% 형성되고, 1200°C에서 27 wt%로 최대가 된다. 온도증가에 따라 서서히 감소하다가 1350°C에서는 4 wt%로 감소하고, 1450°C에서도 약 1 wt% 정도 잔류한다. 중간결정상들 중에서는 가장 고온까지 잔류하는 것으로 분석된다.

Mullite(3Al₂O₃2SiO₂) 상은 첫째, 카올린의 상분해에 의해 생성된다. 카올린의 고온 상분해에 관한 문헌[22,23]에 따르면 카올린은 하소온도가 > 1050°C인 경우 형성되는 것으로 알려져 있다. 둘째, 하니컴 green body 원료로 사용된 Al₂O₃/Al(OH)₃와 실리카의 반응에 의해서도 형성될 수 있다. DPF용 하니컴은 stoichiometric 코디에라이트 조성으로 원료 조합이 되기 때문에 이들 중간 결정상들은 모두 고온에서 장시간 소결하는 경우 안

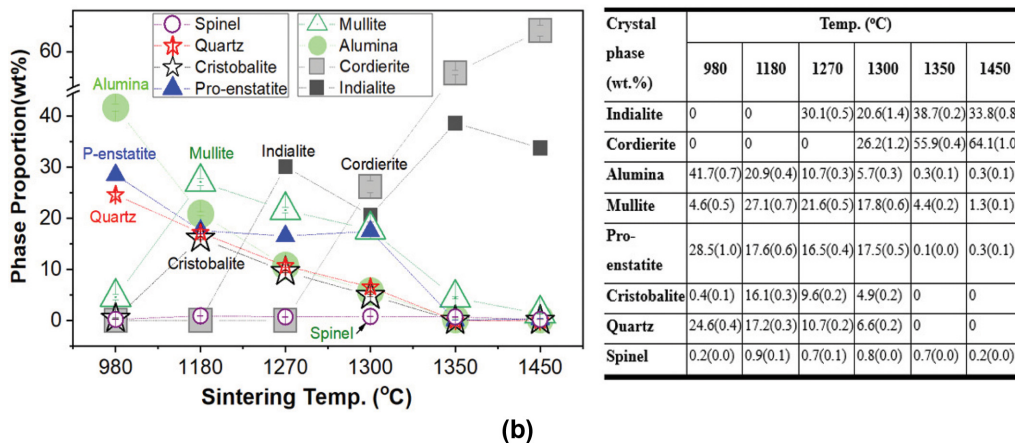
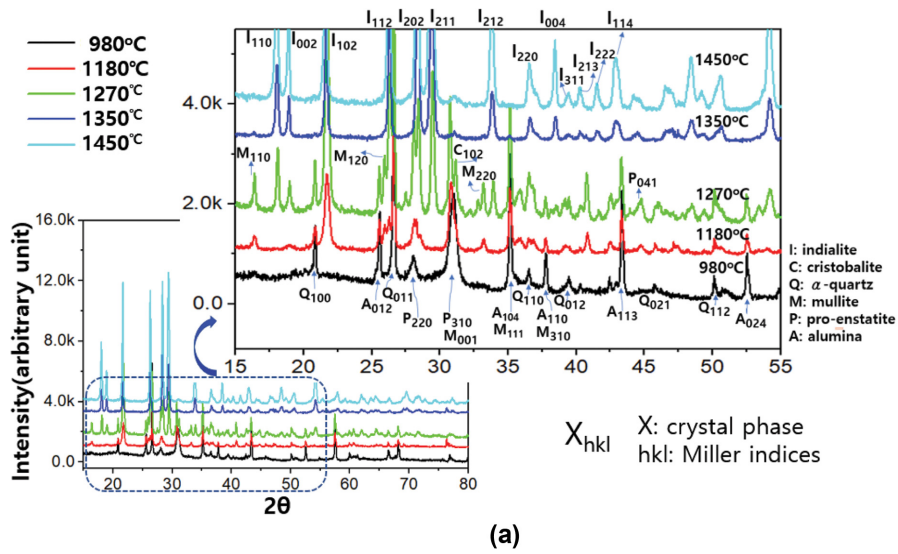


Fig. 3. XRD patterns (a) and Quantitative crystal phase analysis results (b) for the sintered sample at the temperature range of 980~1450°C for 7 hrs.

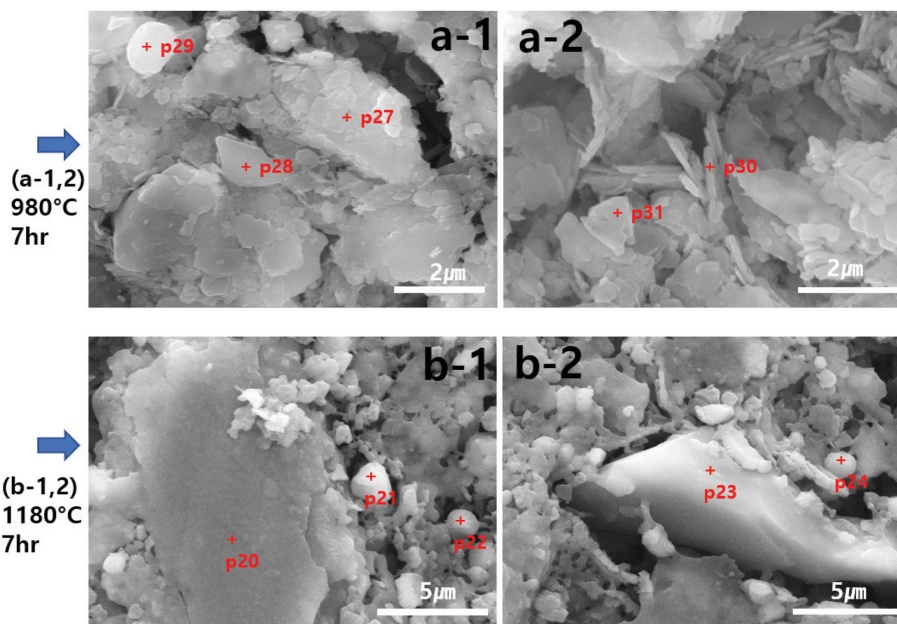


Fig. 4. SEM microstructure and SEM-EDS analysis of crystal phases in the samples sintered at (a) 980°C and (b) 1180°C for 7 hrs.

Table 1
SEM-EDS analyses of the crystal phases shown in Fig. 4(a) (of the sample sintered at 980°C)

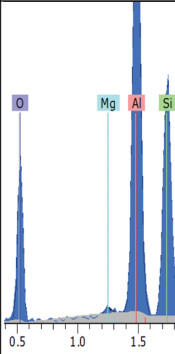
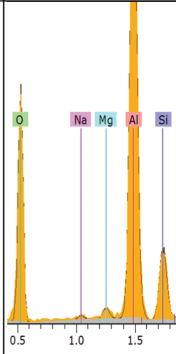
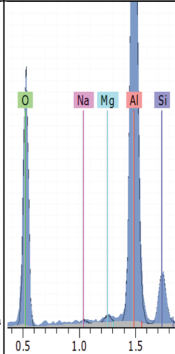
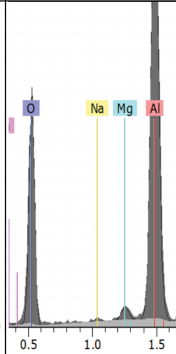
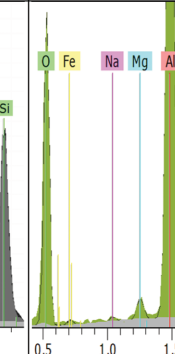
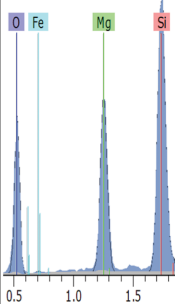
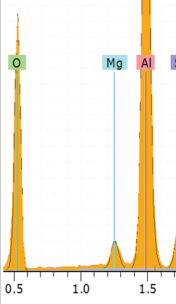
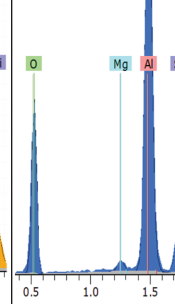
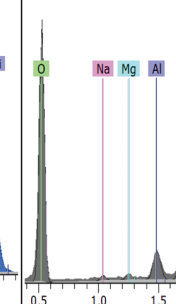
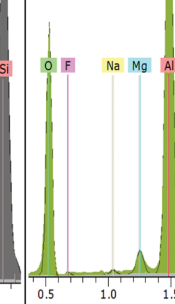
| Element at. % | P27 | P28 | P29 | P30 | P31 |
|---|---|---|---|--|---|
| Al | 26.38 | 27.65 | 29.02 | 22.57 | 24.26 |
| Si | 16.90 | 5.50 | 3.74 | 12.13 | 9.34 |
| Mg | 0.21 | 0.89 | 0.58 | 0.98 | 1.20 |
| Na | 0.00 | 0.34 | 0.45 | 0.38 | 0.40 |
| Ca | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.21 | 0.00 |
| Fe | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.28 |
| O | 56.25 | 65.37 | 0.00 | 63.73 | 63.73 |
| EDS Spectrum |  |  |  |  |  |
| [y-axis: relative intensity, x-axis: keV] | | | | | |

Table 2
SEM-EDS analyses of the crystal phases shown in Fig. 4(b) (of the sample sintered at 1180°C)

| Element at. % | P20 | P21 | P22 | P23 | P24 |
|---|---|---|---|--|---|
| Al | 0.00 | 26.22 | 29.92 | 2.09 | 24.08 |
| Si | 21.43 | 3.54 | 4.35 | 23.50 | 6.04 |
| Mg | 17.80 | 2.22 | 1.14 | 0.65 | 1.85 |
| Na | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.76 | 0.55 |
| F | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.55 |
| Fe | 0.25 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O | 60.53 | 68.01 | 64.60 | 73.00 | 64.93 |
| EDS Spectrum |  |  |  |  |  |
| [y-axis: relative intensity, x-axis: keV] | | | | | |

정상인 cordierite/indialite 상으로 변화한다.

Figure 4는 980, 1180°C에서 7 hr 소결한 시료의 표면의 SEM 조직사진이다. 980°C 소결 시료에서는 원료로 사용한 활석이나 카올린 입자 형상이 그대로 유지되어 있어 주로 판상의 결정상들이 관찰되었다. 980°C에서 소결한 시료(Fig. 4a-1 & 4a-2)에서 판상(P27,30,31)의 결정상들은 aluminosilicate(Al: 26-33, Si: 13~17, Mg: 0.5~

1.5, O:56~64, at%)이고, 구형(p28, 29)의 결정상은 알루미늄이나(Al: 28~29, Si: 4~6, Mg: 0.6~0.9, O: 65~66)로 분석된다. SEM-EDS 분석 결과는 Table 1에 정리하였다. Figure 3의 XRD 분석결과와 비교해보면 aluminosilicate(p27,30,31)는 mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) 상으로 판단된다.

1180°C에서 소결한 시료(Fig. 4b-1 & 4b-2)에서도 판상과 구형(P21,22,24)의 결정들이 관찰되는데, 980°C 시

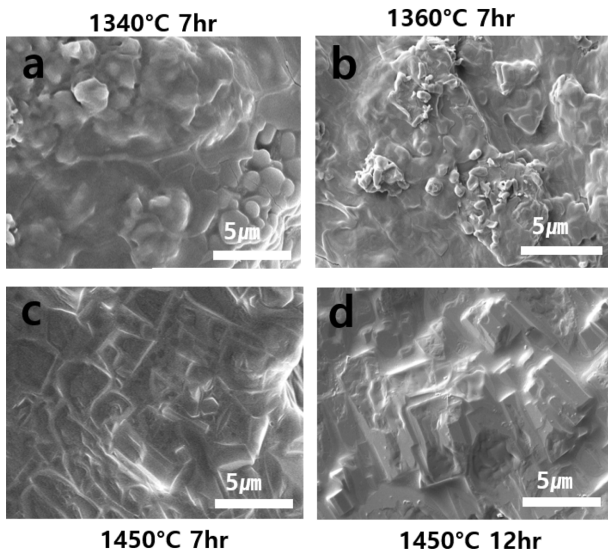


Fig. 5. SEM microstructure of sintered surfaces for the samples sintered at (a) 1340°C, (b) 1360°C, and (c, d) 1450°C.

료에서 관찰된 판상 결정 입자와의 차이점은 판상의 입자들이 재결정화 반응으로 작아졌고, 입자 간에 소결반응이 진행된 것이 관찰된다. 구형(P21,22,24)으로 관찰되는 상들은 알루미나(Al: 26~30, Si: 3~5, Mg: 1.3~2.2, O: 64~68) 상으로 분석된다. 작은 결정들이 뭉쳐진 큰 입자(P20)는 magnesium-silicate(Si: 21, Mg: 18, O: 60, Fe: 0.25 at%)이다. 큰 bulk 형의 입자(P23)는 주성분이 Si(Si:24, Al:2, Mg:0.7, Na:0.8, at%)로서 SiO₂ 상으로 분석된다. Figure 3의 XRD 분석 결과와 비교해보면 magnesium-silicate 상은 pro-enstatite(Mg₂Si₂O₆) 상으로

서, 활석이 분해해서 생성된 것으로 판단된다. SEM-EDS 분석 결과는 Table 2에 정리하였다.

Figure 5는 1340, 1360, 1450°C에서 7 hr 또는 12 hr 소결한 시료의 표면을 SEM으로 관찰한 조직사진이다. 소결 표면의 형상은 다량의 액상이 소결과정에서 결정상과 공존했던 것처럼 보이는 전형적인 액상소결의 미세조직이다. 소결과정뿐만 아니라 소결 후에도 액상이 공존하는 것처럼 보인다. Al₂O₃-MgO-SiO₂ 삼원계 상태도[15]에 의하면 cordierite(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)는 약 1470°C에서 congruent melting 반응에 의해 액상이 된다. 하지만 stoichiometric 조성에서 벗어난 조성에서는 저온에서 액상이 형성되기 시작한다. 예로서, SiO₂가 조금 부족한 조성에서는 약 1360°C부터 액상 + 코디어라이트 + spinel의 3상 영역이 형성되고, Al₂O₃가 조금 부족한 영역에서는 약 1310°C 부터 액상 + cordierite 2상 영역이 형성된다. 코디어라이트 조성의 DPF 하니컴 세라믹 시료는 최종적으로는 코디어라이트 단일상이 된다. 하지만 DPF 하니컴 시료는 3~4가지 천연광물을 원료로 사용하였기 때문에 소결과정에서 시료 내의 국부적 조성이 부분적으로 stoichiometric 조성에서 벗어나기 때문에 약 1310°C 부터 액상이 형성하기 시작하는 것으로 판단된다.

시료의 소결 표면 상태로는 결정상의 형상을 명확히 관찰할 수가 없다. 특히 불순물 결정상의 공존여부를 명확히 볼 수가 없어서, XRD Rietveld 정량화 분석 결과를 SEM 미세조직사진(Fig. 5)과 연관시켜 해석하기가 어렵다. Figures 6과 7은 이들 시료(Fig. 5)의 표면을 세라믹 에칭 용액(염산 + 황산 + HF)에 부식시킨 후 관찰한 SEM 미세조직 사진이다. 시료표면에 존재하던 비정

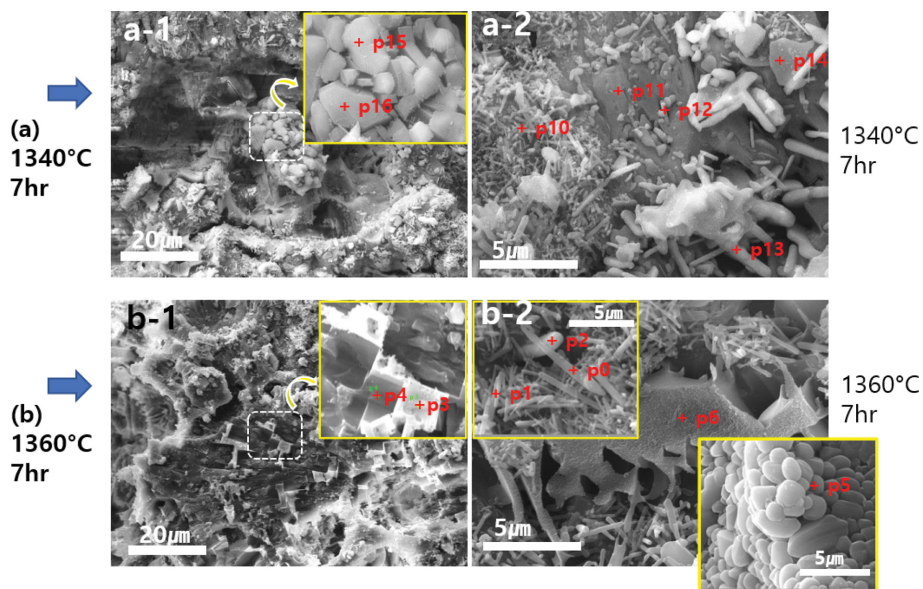


Fig. 6. SEM microstructure of the etched surface and SEM-EDS analysis of crystal phases of the samples sintered at 1340°C (a) and 1360°C (b) for 7 hrs.

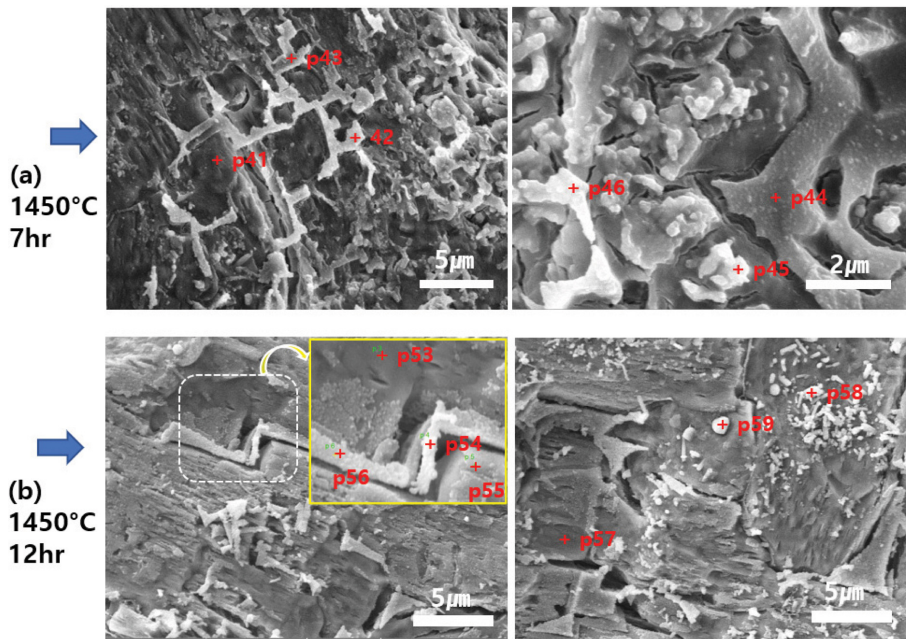


Fig. 7. SEM microstructure of the etched surface and SEM-EDS analysis of crystal phases in the samples sintered at 1450°C for (a) 7 or (b) 12 hrs.

Table 3
SEM-EDS analyses of the crystal phases shown in Fig. 6(a) (of the sample sintered at 1340°C for 7 hrs)

| Element at.% | P10 | P11 | P14 | P12 | P13 | P15 | P16 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Al | 19.39 | 16 | 21.14 | 18.23 | 19.95 | 2.36 | 2.39 |
| Si | 14.89 | 13.32 | 13.9 | 8.78 | 5.08 | 15.86 | 16.86 |
| Mg | 6.37 | 8.03 | 8.58 | 9.2 | 10.06 | 19.04 | 18.52 |
| Na | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.64 | 0.00 |
| K | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Fe | 0.23 | 0.29 | 0.62 | 0.82 | 0.79 | 0.43 | 0.62 |
| O | 59.13 | 62.37 | 55.77 | 62.97 | 64.11 | 61.67 | 64.14 |
| EDS Spectrum | | | | | | | |
| [y-axis: relative intensity, x-axis: keV] | | | | | | | |

질상이 에칭으로 인해 제거되어 시료에 공존하는 결정들의 다양한 형상들(침상, 판상, 각형, 각기둥, 구형 등)을 명확히 관찰할 수가 있다.

Figure 6(a)는 1340°C에서 소결한 시료의 SEM 사진으로서 각형, 침상, 판상 등의 형상이 관찰된다. 각형 입자(P15,16)는 magnesium-silicate(Si: 22, Mg: 23, O: 52,

Al:3, at%)로 pro-enstatite 상이다. 그 외의 침상(P10,13), 구상(P12), 판상(P11,14)의 상들은 모두 Mg가 상당량 고용된 aluminium-silicate(Al: 21~27, Si: 7~20, Mg: 7~12, O: 56~64)로, 이들 중에서 Al:Si 비율이 4:3에 가까운 것(P10,11)은 Al-Si spinel($2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$) 상이고, Al:Si 비율이 3:1에 가까운 것은 mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)

Table 4

SEM-EDS analyses of the crystal phases shown in in Fig. 6(b) (of the sample sintered at 1360°C for 7 hrs).

| Element at. % | P0 | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | P6 |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Al | 31.92 | 25.35 | 24.63 | 4.98 | 7.37 | 0.00 | 7.35 |
| Si | 11.32 | 12.56 | 8.71 | 19.73 | 27.07 | 21.76 | 28.86 |
| Mg | 1.42 | 3.72 | 1.50 | 5.69 | 7.40 | 0.57 | 3.28 |
| Na | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.39 | 0.00 | 0.79 | 0.64 |
| K | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.22 | 0.63 | 0.00 | 0.79 |
| Fe | 0.77 | 0.48 | 0.51 | 1.53 | 3.24 | 0.00 | 0.70 |
| Ti | 0.26 | 0.16 | 0.20 | 0.88 | 1.84 | 0.00 | 0.38 |
| Ca | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.45 | 0.82 | 0.00 | 0.00 |
| O | 54.32 | 57.73 | 64.44 | 65.38 | 51.65 | 76.88 | 59.99 |

상으로 판단된다. SEM-EDS 분석 결과는 Table 3에 정리하였다.

Figure 6(b)는 1360°C에서 소결한 시료의 SEM 사진으로서 침상, 각기둥(columnar), 구형 등의 형상이 관찰된다. 각기둥(columnar) 입자(P3,4,6)는 Mg와 Si 함량이 높게(Al: 5~7, Si: 20~28, Mg: 3~7, O: 51~65, at%) 분석되었고, 이들은 cordierite($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) 상으로 판단된다. 침상(P0,1,2)은 aluminium-silicate(Al: 24~25, Si: 9~12, Fe: 0.54, O: 54~64) 조성으로 mullite으로 판단된다. 구형(P5)의 입자들이 뭉쳐 있는 것은 SiO_2 상이다. SEM-EDS 분석 결과는 Table 4에 정리하였다.

Figure 7(a)는 1450°C에서 7시간 동안 소결한 시료의 SEM 사진으로서 비교적 저온의 소결 시료에서 관찰되던 침상의 결정은 없어지고, 커다란 각형(columnar)의 결정상이 관찰된다. 각형의 결정들은(P41,42,43,44,46) 모두 Mg-Al-Si가 포함되어 있고, 이들의 조성비는 Mg: 2~6, Al: 4~11, Si: 19~26, Fe: 0.5~3.0, O: 59~66, at%이다. 이들은 cordierite($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) 상으로 판단된다. 구형의 결정(P45)은 Mg-Al-Si가 모두 포함되어(Mg: 5.9, Al: 12.3, Si: 16.6, Fe: 0.1, O: 65) 있으나, Al/Si 비율이 코디에라이트의 비율(~0.30)보다 매우 높기(~0.74) 때문에, 이 결정상은 고온의 소결 온도(1450°C, Fig. 2)에서도 소량 잔류하고 있는 mullite 상으로 판단된다.

SEM-EDS 분석 결과는 Table 5에 정리하였다.

Figure 7(b)는 1450°C에서 12시간 동안 소결한 시료의 SEM 사진으로서 커다란 각형(columnar)의 결정상이 관찰된다. 각형의 결정들은(P57) Mg-Al-Si가 포함되어(Mg: 7, Al: 14, Si: 22, Fe: 0.0, O: 54, at%) 있는 코디에라이트 결정이다. 작은 구형의 입자는(P58) Mg 양이 소량 함유된 aluminium-silicate 조성(Mg: 0.8, Al: 18, Si: 11, Fe: 1.0, O: 64, at%)로서 mullite 상으로 판단된다. 구형의 입자도(P59) Mg 양이 비교적 많이 고용된 aluminium-silicate 조성(Mg: 2.6, Al: 16, Si: 13.6, Fe: 1.4, O: 66, at%)이고, Al/Si 비율(~1.2)이 코디에라이트보다 현저히 높기 때문에 mullite 상으로 판단된다. SEM-EDS 분석 결과는 Table 6에 정리하였다.

Figure 8은 소결 온도를 980~1450°C 범위에서 변화시킨 DPF 하니컴 시료를 압출방향으로 절단하여 TMA로 열팽창특성을 분석한 결과이다. 소결온도 증가에 따라 cordierite(indialite) 결정상이 증가하면서 CTE가 현저히 감소한다. Figure 8 우측에는 시료 내에 들어있는 결정상들의 평균 linear CTE(Al_2O_3 : 8.0, α -quartz: 9.8, cristobalite: 3.1, pro-enstatite: 10.4, mullite: 5.4, cordierite/indialite: 1.6, ppm/°C)[8,9,24,25]와 결정상 정량분석 결과(Fig. 3 참조)를 사용하여 시료들의 평균 CTE를 계산한 값을 나타내었다. 계산된 CTE 값도 소결온도에 따라

Table 5
SEM-EDS analyses of the crystal phases shown in Fig. 7(a) (of the sample sintered at 1450°C for 7 hrs).

| Element (at.%) | P41 | P42 | P43 | P44 | P45 | P46 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Al | 11.03 | 11.46 | 8.13 | 4.40 | 12.30 | 8.12 |
| Si | 18.46 | 21.55 | 20.00 | 26.92 | 16.58 | 21.27 |
| Mg | 6.04 | 6.00 | 4.79 | 2.05 | 5.90 | 2.66 |
| Na | 0.26 | 0.04 | 0.31 | 0.45 | 0.00 | 0.06 |
| K | 0.25 | 0.07 | 0.00 | 0.05 | 0.12 | 0.05 |
| Fe | 0.55 | 0.82 | 3.05 | 0.60 | 0.09 | 0.93 |
| Ti | 0.16 | 0.53 | 1.61 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O | 63.26 | 59.52 | 62.11 | 62.53 | 65.01 | 66.90 |

| EDS Spectrum | P41 | P42 | P43 | P44 | P45 | P46 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| [y-axis: relative intensity, x-axis: keV] | | | | | | |

Table 6
SEM-EDS analyses of the crystal phases shown in Fig. 7(b) (of the sample sintered at 1450°C for 12 hrs)

| Element (at.%) | P53 | P57 | P54 | P56 | P55 | P58 | P59 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Al | 12.16 | 14.21 | 3.37 | 3.70 | 8.53 | 16.00 | 18.83 |
| Si | 19.95 | 21.89 | 17.39 | 18.91 | 18.03 | 13.61 | 11.13 |
| Mg | 6.33 | 6.67 | 2.73 | 2.79 | 5.08 | 2.59 | 0.80 |
| Na | 0.17 | 0.00 | 0.00 | 0.47 | 0.19 | 0.34 | 0.26 |
| K | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.20 | 0.00 | 0.03 | 0.13 |
| Fe | 0.00 | 0.00 | 4.36 | 1.72 | 0.22 | 1.42 | 1.09 |
| Ti | 0.00 | 0.00 | 2.21 | 1.13 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| O | 61.40 | 53.91 | 69.95 | 71.07 | 67.95 | 66.02 | 67.76 |

| EDS Spectrum | P53 | P54 | P55 | P58 | P59 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| [y-axis: relative intensity, x-axis: keV] | | | | | |

감소하는 경향을 보이며, 측정된 CTE 값과 전체적으로 잘 일치하는 경향을 보인다. 그러나 980°C 시료와 1180°C 는 서로 상반된 결과를 보이는데(계산된 CTE 값은

980°C 시료가 높는데 측정값은 이와는 반대), 그 이유는 980°C 시료의 경우 소결온도가 낮고, 소결이 이뤄지지 않아 매우 다공질 상태이기 때문에 CTE가 낮게 측정된

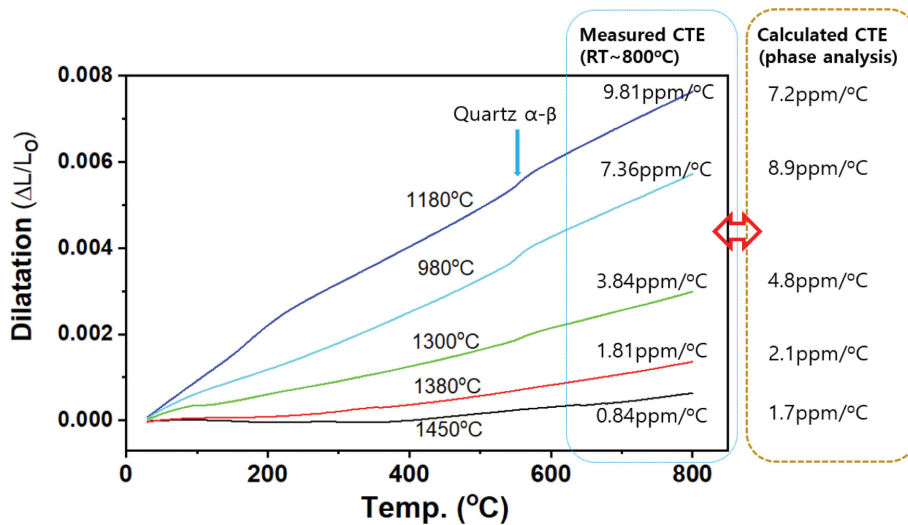


Fig. 8. Dilatation curves and measured CTEs for the samples sintered at the temperature range of 980~1450°C [Calculated CTEs are shown on the right-hand side].

것으로 판단된다. 한편, 1450°C 시료의 CTE는 측정값(0.8 ppm/°C)이 계산값(1.7 ppm/°C) 보다 상당히 낮다. 이것은 하니컴 시료의 제조 공정의 특징인 압출 성형으로 인해, 고온에서 충분히 소결하는 경우 코디어라이트 결정의 C-축 방향(negative linear CTE, -0.9 ppm/°C)이 압출방향으로 배향되기 때문이다[11-13]. 코디어라이트 결정의 배향성이 하니컴 DPF의 CTE에 미치는 영향은 다른 논문에 보고하였다[14].

4. 결 론

천연광물, 조공제, 유기바인더가 혼합된 슬러리를 압출한 DPF 하니컴 성형체를 980~1450°C 범위에서 소결하여 결정상 형성과정을 XRD Rietveld 정밀화법과 SEM-EDS 법으로 분석하였다. 또한, 소결된 하니컴의 CTE를 측정하여 하니컴의 결정상 정량분석결과와 비교하였다. 비교적 저온($\sim 980^\circ\text{C}$)에서 원료 활석의 상분해에 의해 pro-enstatite 상($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$)이 형성된 것으로 판단된다. pro-enstatite 상은 980°C에서 전체 결정상 중 약 29 wt%를 차지하고, 온도 증가에 따라 서서히 감소하여 1350°C에서 0.07 wt%로 감소한다. Mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)는 카올린의 상분해나 또는 원료인 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 실리카의 반응에 의해서도 형성되는 것으로 판단되며, 1200°C에서 27 wt%로 최대가 되고, 온도증가에 따라 감소하다가 1350°C에서 4 wt%로 감소한다. 1450°C에서는 약 1 wt% 잔류한다. 높은 대칭성 구조인 indialite 상은 1270°C에서 형성되기 시작한다. 낮은 대칭성 구조인 cordierite 상은 1300°C부터 형성되어, 온도가 증가에 따라 급격히 증가하고, 1450°C에서는 주(main) 결정상이 된다.

소결시료 표면을 세라믹 에칭 용액에 부식시켜 시료 내의 비정질상을 제거함으로써 시료에 공존하는 결정상들의 다양한 형상들(침상, 판상, 각형, 각기둥, 구형 등)을 명확히 관찰할 수가 있었다. 이들 결정상들의 SEM-EDS 분석 결과를 Rietveld 정량분석 결과와 비교하여 불순물 결정상의 공존을 미세 조직적으로 확인할 수 있었다. 소결 온도(980~1450°C)에 따른 하니컴 DPF 시료의 CTE 측정값과 시료 내에 공존하는 결정상들의 평균 linear CTE를 이용하여 계산한 CTE 값은 비교적 잘 일치하였다. 1450°C 시료의 경우 측정 CTE(0.8 ppm/K)는 계산된 CTE(1.7 ppm/K) 보다 상당히 낮았다. 이것은 코디어라이트 결정들의 C-축 방향이 압출방향으로 배향되기 때문이다.

감사의 글

이 연구는 친환경자동차사업단(환경부)의 연구지원(2019년, 계약번호 2016002080003)로 수행되었습니다.

References

- [1] T. Watkins, A. Shyam, H.T. Lin and E. Lara-Curzio, "Durability of diesel engine particulate filters", DOE Vehicle Technologies Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting in 2011 (2011).
- [2] G.A. Merkel and M.J. Murtagh (Corning Inc.), "Fabrication of low thermal expansion high porosity cordierite body", US Patent 5258150 A (1993).
- [3] T.R. Boger, W. Miao, Z. Song and J. Wang, "Porous ceramic honeycomb articles and methods for making the

- same”, WO/2012/074833.
- [4] M.L. Stewart, G.D. Maupin, T.R. Gallant, A. Zelenyuk and D.H. Kim, “Fuel Efficient Diesel Particulate Filter (DPF) Modeling and Development”, PNNL-19476 (Pacific Northwest National Laboratory, Washington, 2010).
- [5] G. Bruno, A.M. Efremov, B. Clausen, A.M. Balagurov, V.N. Simkin, B.R. Wheaton, J.E. Webb and D.W. Brown, “On the stress-free lattice expansion of porous cordierite”, *Acta Mater.* 58 (2010) 1994.
- [6] A. Putnis and D.L. Bish, “The mechanism and kinetics of Al,Si ordering in Mg-cordierite”, *Am. Mineral.* 68 (1983) 60.
- [7] A. Putnis, “The distortion index in anhydrous Mg-Cordierite”, *Contrib. Mineral Petr.* 74 (198) 135.
- [8] C. Bubeck, “Direction dependent mechanical properties of extruded cordierite honeycombs”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 3113.
- [9] E.P. Meagher and G.V. Gibbs, “The polymorphism of cordierite II: The crystal structure of indialite”, *Can. Mineral.* 15 (1977) 43.
- [10] D.L. Evans, G.R. Fischer, J.E. Geiger and F.W. Martin, “Thermal expansions and chemical modifications of cordierite”, *J. Am. Ceram. Soc.* 63 (1980) 629.
- [11] G. Bruno and S.C. Vogel, “Simultaneous determination of high-temperature crystal structure and texture of synthetic porous cordierite”, *J. Appl. Cryst.* 50 (2017) 749. doi.org/10.1107/S160057671700406X.
- [12] C. Bubeck, “Direction dependent mechanical properties of extruded cordierite honeycombs”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 3113.
- [13] A.M. Efremov, G. Bruno and B.R. Wheaton, “Texture coefficients for the simulation of cordierite thermal expansion: A comparison of different approaches”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 281.
- [14] M.-A. Son, K.-W. Chae, J.S. Kim and S.-H. Kim, “Structural origin of negative thermal expansion of cordierite honeycomb ceramics and crystal phase evolution with sintering temperature”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 2484.
- [15] W. Schreyer and J.F. Schairer, “Compositions and structural states of anhydrous Mg-cordierites: A re-investigation of the central part of the system MgO-Al₂O₃-SiO₂”, *J. Petrol.* 2 (1961) 324.
- [16] E.P. de Almeida, I.P. de Brito, H.C. Ferreira, H. de Lucena Lira, L.N. de Lima Santana and G. de Araújo Neves, “Cordierite obtained from compositions containing kaolin waste, talc and magnesium oxide”, *Ceram. Int.* 44 (2018) 1719.
- [17] D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz and N. Saheb, “Phase formation and crystallization kinetics in cordierite ceramics prepared from kaolinite and magnesia”, *Ceram. Int.* 44 (2018) 3649.
- [18] R. Goren, H. Gocmez and C. Ozgur, “Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina”, *Ceram. Int.* 32 (2006) 407.
- [19] K.-W. Chae, M.-A. Son, S.-J. Park, J.S. Kim and S.-H. Kim, “Effect of sintering atmosphere on the crystallizations, porosity, and thermal expansion coefficient of cordierite honeycomb ceramics”, *Ceram. Int.* 47 (2021) 19526.
- [20] O.A. Al-Harbi, C. Özgür and M.M. Khan, “Fabrication and characterization of single phase cordierite honeycomb monolith with porous wall from natural raw materials as catalyst support”, *Ceram. Int.* 41 (2015) 3526.
- [21] M. Katayama, J. Nakakuki, J.-H. Pee and Y. Kobayashi, “Effect of particle size of tabular talc powders on crystal orientation and sintering of cordierite ceramics”, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 121 (2013) 934.
- [22] G.W. Brindley and M. Nakahira, “The kaolinite-mullite reaction series: I. A survey of outstanding problems”, *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 311.
- [23] G.W. Brindley and M. Nakahira, “The kaolinite-mullite reaction series: II. Metakaolin”, *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 315.
- [24] D. Hugh-Jones, “Thermal expansion of MgSiO₃ and FeSiO₃ ortho- and clinopyroxenes”, *Am. Mineral.* 82 (1997) 689.
- [25] J.L. Schlenker, G.V. Gibbs, E.G. Hill, S.S. Crews and R.H. Myers, “Thermal expansion coefficients for indialite, emerald, and beryl”, *Phys. Chem. Minerals* 1 (1977) 243.