

## Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 열분해에 미치는 MgO 및 SiO<sub>2</sub>의 영향

김성욱 · 이형직\* · 이홍림

연세대학교 세라믹공학과

\*강릉대학교 세라믹공학과

(1999년 2월 3일 접수)

### Effects of MgO and SiO<sub>2</sub> on Thermal Decomposition of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>

Sung Wook Kim, Hyung Jik Lee\* and Hong Lim Lee

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

\*Department of Ceramic Engineering, Kangnung University, Kangwon-do 210-702, Korea

(Received February 3, 1999)

#### 초 록

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>에 MgO 및 SiO<sub>2</sub>를 각각 일정비율로 혼합하고 1500°C에서 2시간 소결하여 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 소결체를 제조하였다. 제조된 시편은 1150°C에서 24시간 열처리하였으며, 상분석과 격자상수 측정은 XRD를 이용하였다. Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>에 MgO와 SiO<sub>2</sub>가 각각 고용됨을 확인하였으며 Mg는 2Al<sup>3+</sup> ← Mg<sup>2+</sup>+Ti<sup>4+</sup>의 형태로 치환되는 치환형 고용체를 형성하였다. 그러나, Si<sup>4+</sup>는 XRD 피크와 격자상수를 고려해볼 때 치환형 고용체보다는 침입형 고용체를 형성한 것으로 생각된다. 열분해 억제 효과는 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 구조 변형의 완화정도에 의존하였으며 동일한 첨가제를 사용할 경우라도 고용체 생성 방법에 따라 열분해 억제 효과가 현저한 차이를 보였다.

#### ABSTRACT

Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> ceramics of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> mixture doped with MgO and SiO<sub>2</sub> were fabricated by sintering at 1500°C for 2 h. Sintered bodies were heat-treated at 1150°C for 24 h. XRD was used for the phase analysis and measurement of lattice parameter. It was confirmed that MgO and SiO<sub>2</sub> form solid solution with Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. Substitutional solid solution is formed by MgO with the formation of 2Al<sup>3+</sup> ← Mg<sup>2+</sup>+Ti<sup>4+</sup>. It is thought, however, that Si<sup>4+</sup> makes interstitial solid solution with Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> rather than substitutional solid solution by considering its XRD results. The suppression of thermal decomposition depends on moderating structural distortion of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> lattice. Even though the same additives were added, suppression effects show considerable difference with their solid solution mechanisms.

**Key words :** Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, Thermal decomposition, Solid solution

#### 1. 서 론

용융 실리카 정도의 낮은 열팽창계수를 보이는 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>는 미사일 탄두 재료의 개발 중 특이한 열적 이력 특성으로 인하여 관심의 대상이 되었다.<sup>1)</sup> 낮은 열팽창계수는 a, b, c 축 방향으로의 열팽창계수가 현격한 차이를 보이기 때문에 나타나며, 소결체에 미세균열이 필연적으로 발생하게 된다.<sup>1-4)</sup> 저열팽창성 외에 응점과 열충격저항성이 높다는 좋은 특성을 가지고 있지만, 미세균열 때문에 평균강도가 10 MPa 이하로 낮고 특히 800~1280°C의 온도범위에서 출발물질인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>로 분해되므로 상업적인 응용이 제한적이다.<sup>5-7)</sup>

Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 열분해를 야기시키는 원인은 아직 명확히 규명되지는 않았지만, 결정구조 내에 불규칙적으로 분포되어 있는 AlO<sub>6</sub> 및 TiO<sub>6</sub> 8면체 중심의 Al<sup>3+</sup>(0.535 Å)<sup>8)</sup> 이온과 Ti<sup>4+</sup>(0.605 Å)<sup>8)</sup> 이온의 크기차이 때문에 특히, c 축 방향으로 결정구조가 왜곡·변형되어 열적 불안정을 가속화시킨다는 주장이 가장 지배적이다.<sup>5,9-10,13)</sup> 열분해를 억제하기 위하여 고용체를 형성시켜 구조적 변형을 완화시키는 방법이 많이 연구되고 있으며 그 재료로서는 MgO,<sup>9,11-13)</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>12,14)</sup> SiO<sub>2</sub><sup>11,15)</sup> 등이 사용되었다.

Ishituka<sup>11)</sup> 등에 따르면 MgO는 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 형태로 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>와 전 범위에 걸쳐 고용되며 첨가량이 20 mol% 일 때 가장 큰 열분해 억제 효과를 발휘하였으며, 이는

이온 반경이 큰  $Mg^{2+}$ (0.72 Å)이온이  $Al^{3+}$ (0.535 Å)이온을 치환하여 구조적 변형을 완화시키기 때문이라고 주장하였다. 또한 MgO보다 고용범위가 작지만  $SiO_2$ 도  $Si^{4+}$ (0.40 Å)이온이  $Al^{3+}$ 이온을 치환하여 고용체를 형성한다고 보고하였으며<sup>11)</sup> 첨가된  $SiO_2$  역시  $Al_2TiO_5$ 의 열분해 억제에 효과가 있음을 확인하였다. 그러나,  $Si^{4+}$ 이온은  $Al^{3+}$ 나  $Ti^{4+}$ 이온보다 반경이 훨씬 작으므로, MgO의 경우와 같이 이온 반경이 더 큰 이온의 치환에 의한 구조적 변형 완화로 분해 억제를 설명하기엔 곤란하였다. Zhen 등<sup>15)</sup>도  $SiO_2$ 의 고용에 의한  $Al_2TiO_5$ 의 열분해 억제 효과를 보고하였으나 분해 억제 이유에 대한 설명은 없었으며 이에 대한 더 이상의 연구는 없었다.

$Al_2TiO_5$ 가 치환에 의해 고용체를 형성하는 경우 화학양론조성비를 맞춘  $Al_2TiO_5$ 에 고용체 생성이 가능한 재료를 일정 몰비가 되도록 첨가하면 치환된 이온이 빠져나와 산소와 결합하여 산화물을 형성하게 된다. 생성된 산화물은 XRD 측정 결과로 확인할 수 있으며 이것을 이용하여 첨가제의 작용을 예측할 수 있다. 이와 같은 생각을 바탕으로 화학양론조성의  $Al_2TiO_5$ 에 MgO와  $SiO_2$ 를 일정 몰비가 되도록 첨가한 후 MgO와  $SiO_2$ 가  $Al_2TiO_5$ 에 고용 후 치환되어 빠져 나오는 이온의 종류를 조사하여 이들의 고용체 생성을 비교하였다. MgO와  $SiO_2$ 의 고용체 생성 기구의 차이점을 밝히고,  $Si^{4+}$ 이온의 반경이 작음에도 불구하고  $SiO_2$ 가 고용에 의해  $Al_2TiO_5$ 의 열분해 억제 효과를 가지는 이유를 설명하고자 하였다.

## 2. 실험방법

상용의  $\alpha$ - $Al_2O_3$ (AKP30, Sumitomo Chemical Co., Japan)와  $TiO_2$ (Hayash Pure Chem., Japan)분말에 MgO(High Purity Chem., Japan)와  $SiO_2$ (Sigma Chem., USA) 분말을 칭량한 후 유말을 이용하여 건식 및 습식으로 혼합하였다. MgO는 수산화물의 제거를 위하여 1000°C에서 1시간 유지한 후 사용하였다. 혼합한 분말은  $\phi 14$  mm의 pellet 형태로 일축가압 후 138 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형하고, 1500°C에서 2시간 동안 공기 중에서 소결하였다. 소결한 시편은 열분해 거동을 확인하기 위하여 1150°C 공기 중에서 24시간 동안 유지한 후 노냉하였다.

소결시편과 열처리시편의 상분석은 X선 회절분석기(Rigaku Rint 2700, Japan)를 이용하였고  $CuK_{\alpha}$ , monochromator, scan speed 3°/min, 30 kV-16 mA의 조건으로 측정하였다. 또한, 격자상수는 X선 회절분석기(Seifert, XDAL 3000, Germany)를 이용하여,  $CuK_{\alpha}$ , Ni filter, scan speed 0.3°/min, 40 kV-30 mA의 조건으로 측정하였으며 측정용 분말은 표준물질로 Si를 20

wt% 혼합하고 120 mesh 체로 체가름하여 사용하였다. 격자상수 측정을 위해 이용한 회절피크는  $Al_2TiO_5$ 의 면지수 (200), (025), (134), (006), (152), (223), (153)에 대한 것이었다. 또한,  $Al_2TiO_5$ 에 20, 40, 60, 80%의  $TiO_2$ 를 각각 혼합한 후  $Al_2TiO_5$ 의 (023) 피크와  $TiO_2$ 의 (101) 피크의 적분강도를 이용하여 검량선을 제작하고 열처리 후 제작한 검량선과 비교하여 열처리시편의 분해율을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. MgO의 첨가 효과

Fig. 1은  $Al_2TiO_5$ 에 MgO를 각각 5, 10, 15 mol% 첨가하여 1500°C에서 2시간 동안 소결한 소결체의 XRD 회절 패턴이다. 시편 기호는 MgO의 첨가량인 5, 10, 15 mol%에 따라 각각 Mg5, Mg10, Mg15로 표시하였다. 화학양론 조성의  $Al_2TiO_5$ 에 MgO가 첨가됨에 따라  $Al_2O_3$ 가 생성되었으며, MgO의 첨가량이 10 mol% 이상이 되면  $Al_2O_3$ 에 MgO· $Al_2O_3$ 의 spmel이 형성되기 시작하였다. 회절패턴을 JCPDS 26-40( $Al_2TiO_5$ )과 비교하면 MgO의 첨가량이 증가할 수록 저각도쪽으로 피크가 이동하는 것을 볼 수 있다.

한편, 동일한 조성의 MgO 첨가  $Al_2TiO_5$ 의 격자상수를 측정할 결과를 Fig. 2에 나타내었는데, Fig. 1에서 예상한 것과 같이 MgO의 첨가에 따라 격자상수가 a, b, c 축 모두 증가함을 알 수 있다. 그러나, 10 mol% 이상에

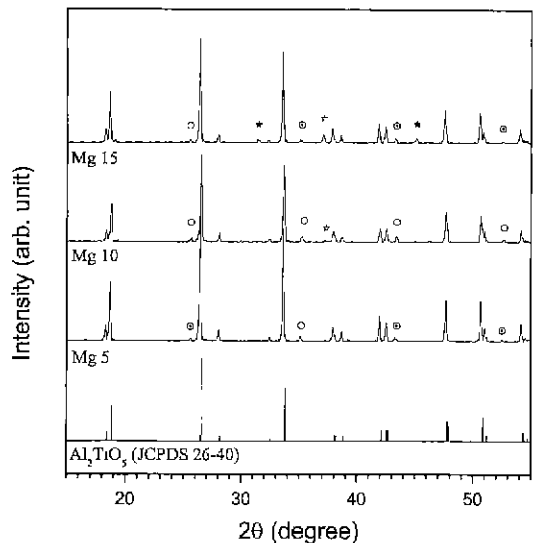


Fig. 1. XRD patterns of  $Al_2TiO_5$  and MgO doped  $Al_2TiO_5$  sintered at 1500°C for 2 h; (○)  $Al_2O_3$ , (☆)  $MgAl_2O_4$ .

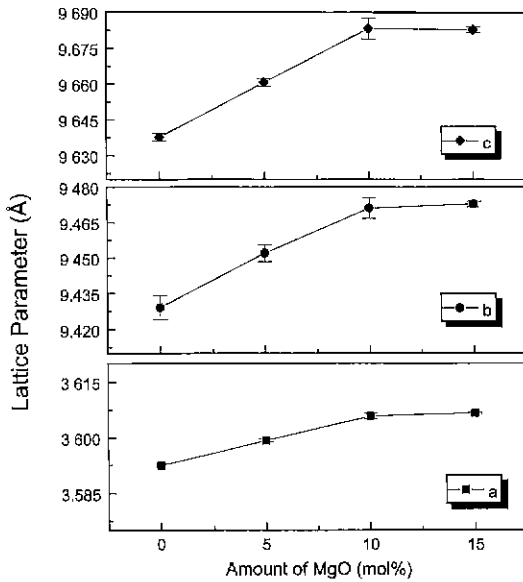


Fig. 2. Lattice parameters of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> specimens as a function of MgO contents.

서는 격자상수의 증가가 거의 없다고 볼 수 있으므로 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>와 전범위에서 고용하는 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 형태로 MgO를 첨가하지 않을 경우, 고용한계가 약 10 mol%임을 알 수 있다. Mg5, Mg10에서 격자상수가 증가하는 것은 이온반경이 큰 Mg<sup>2+</sup>이온의 양이 증가함에 따라 고용체를 이루면서 격자가 커지기 때문이다.<sup>9,11,13</sup> XRD 회절 패턴과 격자상수 측정 결과에서 MgO를 첨가하면 제2상으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 나타나며 격자상수가 커지는 것으로부터 Mg<sup>2+</sup>가 Al<sup>3+</sup>를 치환하여 고용체를 이룬다는 것을 알 수 있다. 한편, Mg5에서는 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 외에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피크만 보이지만 Mg15에서는 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel 상이 나타나며 Mg10에서도 spinel 피크가 일부 보이는 것으로부터 화학양론조성의 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>에 고용한계 이상의 MgO를 첨가하면 첨가된 Mg<sup>2+</sup> 이온이 모두 Al<sup>3+</sup>이온을 치환하는 것이 아니라 치환에 의해 석출된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 고용되지 못한 MgO가 반응하여 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel을 형성하는 것으로 판단된다.

MgO의 고용 형태를 알아보기 위하여 MgO를 10 mol% 씩 첨가하되 Al자리에 Mg를 치환시킨 것을 AMT, Ti자리에 Mg를 치환시킨 것을 ATM이라 하였고 AMTO는 2개의 Al자리에 1개의 Mg와 1개의 Ti가 치환되도록 하여 1500°C, 2h 소결한 소결체의 분말 XRD를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 1에서와 마찬가지로 세 가지 시편 모두 저각도쪽으로 피크가 이동되는 것을 확인할 수 있으며 따라서 격자가 증가하였음을 알 수 있다. AMT와 ATM 시편에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 나타났으며, 피크 강도로

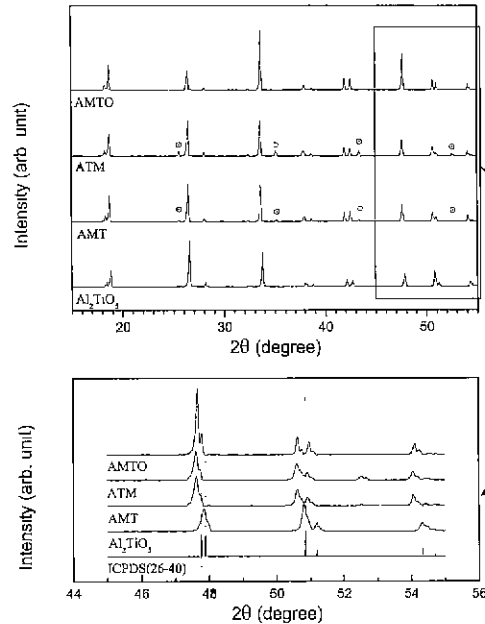


Fig. 3. XRD patterns of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> and MgO doped Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> sintered at 1500°C for 2 h; (○) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

볼 때 ATM에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 더 많이 생성된 것을 알 수 있다. 그러나, AMTO 시편에서는 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 피크만 나타나며 다른 피크는 보이지 않는 것으로부터 Ishituka 등<sup>11</sup>이 제안한 것과 같이 Mg<sup>2+</sup>는 Al<sup>3+</sup>를 치환하며 그 기구는 2Al<sup>3+</sup> ← Mg<sup>2+</sup> + Ti<sup>4+</sup>의 형태로 치환되는 고용체임을 확인할 수 있었다. 따라서, 2Al<sup>3+</sup> ← Mg<sup>2+</sup> + Ti<sup>4+</sup>의 치환형태를 기준으로 하면 AMT와 ATM에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 과잉으로 존재하게 되며 ATM에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피크 강도가 더 큰 이유를 설명할 수 있다. 그러나, 동일한 물비로 첨가한 Mg10 조성과는 달리 AMT, ATM 및 AMTO 시편에서는 spinel 상이 나타나지 않았는데 첨가한 MgO의 양이 고용범위의 경계 부근이기 때문으로 판단된다.

Fig. 4는 MgO 첨가 조성의 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>를 1150°C, 24h 동안 열처리한 후 측정된 XRD이다. 화학양론조성의 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>는 24시간 열처리한 후 XRD 회절패턴에 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 상이 나타나지 않는 것으로부터 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>로 완전히 분해되었음을 알 수 있지만, MgO가 첨가된 시편은 분해가 억제되었다. 첨가량이 많아질수록 분해 억제가 우수하였으나 spinel상이 나타난 Mg 15는 오히려 분해 억제 효과가 전혀 없었다. spinel의 경우는 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>로 분해하기 시작할 때 생성되는 핵의 역할을 하기 때문에<sup>5,12</sup> 분해 억제 효과를 나타내지 못한 것으로 생각된다. 그러나, AMT, ATM 및 AMTO 조성은 전반적으로 Mg 5~15보다 분해 억제 효과가 높았으며, 이 결과로

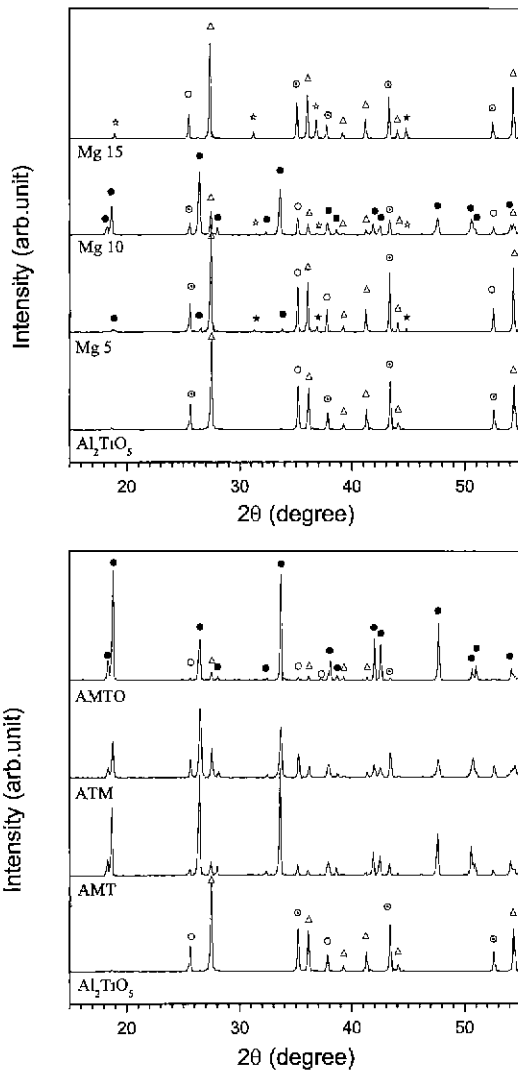


Fig. 4. XRD patterns of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  and MgO doped  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  sintered at  $1500^\circ\text{C}$  for 2 h and heat-treated at  $1150^\circ\text{C}$  for 24 h; (●)  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , (○)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (△)  $\text{TiO}_2$ , (☆)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

부터 열분해 억제를 위하여 MgO를 첨가할 때 이온의 치환 효과를 생각하지 않고 단순히 무게 비율로 피잉 첨가할 경우 분해 억제 효과를 그다지 기대할 수 없다는 것을 알 수 있다. XRD 피크 강도로 볼 때 분해 억제 효과는  $\text{ATM} < \text{AMT} < \text{AMTO}$  순서로 나타났다. 앞에서 언급한 바와 같이  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 의 열분해는  $\text{Al}^{3+}$ 와  $\text{Ti}^{4+}$  이온 반경 차이에 기인한 격자 변형이 주 원인이라고 할 때,  $\text{Al}^{3+}$  이온보다 반경이 큰  $\text{Mg}^{2+}$  이온으로 치환시켜  $\text{Al}^{3+}$ 와  $\text{Ti}^{4+}$  이온의 반경 차이를 줄이므로써  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 의 격자 변형을 완화시킬 수 있고 그 결과 열분해 억제 효과를

요약화하지

거둘 수 있었던 것으로 생각된다. 한편,  $\text{Mg}^{2+}$  이온의 치환으로 인하여 생성된  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 더 많았던 ATM이 AMT보다 동일조건에서 분해가 잘 일어났으며, 완전히 고용되어 제2상이 나타나지 않은 AMTO의 분해 억제 효과가 가장 좋은 것으로 나타난 것은 첨가제의 종류가 같더라도 고용체 생성방법이 다르면 분해 억제 효과도 달라짐을 시사한다.

### 3.2. $\text{SiO}_2$ 의 첨가 효과

$\text{SiO}_2$ 를 각각 5, 10, 15 mol% 첨가하여  $1500^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결한 소결체의 XRD 결과를 Fig. 5에 나타내었으며  $\text{SiO}_2$ 의 첨가량인 5, 10, 15 mol%에 따라 각각 Si5, Si10, Si15로 표시하였다. 화학양론조성의  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 에  $\text{SiO}_2$ 를 첨가한 경우  $3\text{Si}^{4+} \rightarrow 4\text{Al}^{3+}$ 의 형태로 치환된다고 하였으므로<sup>5,11,15</sup> 치환된  $\text{Al}^{3+}$  이온이 산화물을 형성하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 나타날 것으로 예상되었지만  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  외에 어떠한 피크도 나타나지 않았다. 한편,  $\text{Si}^{4+}$ 가  $\text{Ti}^{4+}$ 를 치환한다고 가정하면 1) 석출 산화물로서  $\text{TiO}_2$ 상이 나타나고 2) 이온반경이 작은  $\text{Si}^{4+}$ 가 더 큰  $\text{Ti}^{4+}$ 를 치환하였으므로 XRD 피크가 고각도 방향으로 이동하며 격자 상수가 작아져야 한다. 그러나,  $\text{Si}^{4+}$  이온은  $\text{Ti}^{4+}$  이온에 비해 그 반경이 약 34% 정도 작기 때문에<sup>16</sup> 치환 고용을 이루기에는 이온반경이 작고, XRD 피크 분석 결과에서도 석출 산화물로  $\text{TiO}_2$ 가 나타나지 않고 회절 패턴의 피크가 저각도 쪽으로 이동되고 있으므로  $\text{Si}^{4+}$ 가  $\text{Ti}^{4+}$ 를 치환한다는 가정도 맞지 않다고 생각된다.

Fig. 6은  $\text{SiO}_2$ 를 10 mol% 첨가하되 AST는 Al 자리

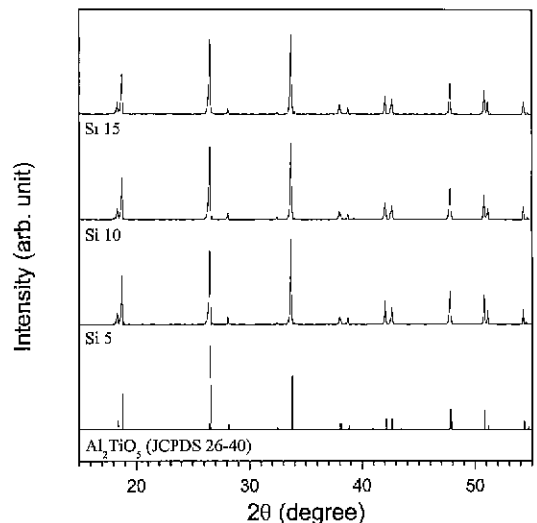


Fig. 5. XRD patterns of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{SiO}_2$  doped  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  sintered at  $1500^\circ\text{C}$  for 2 h.

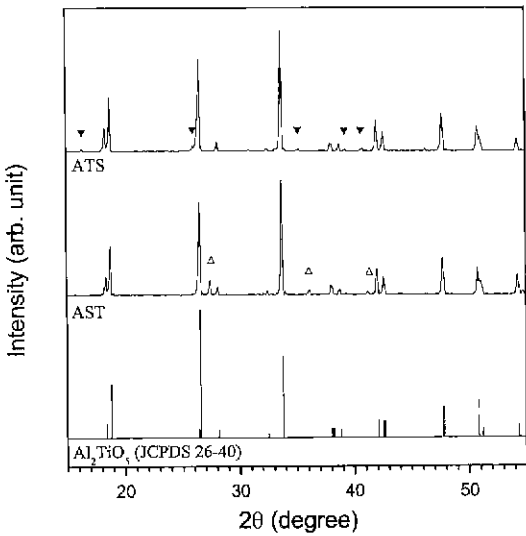


Fig. 6. XRD patterns of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> and SiO<sub>2</sub> doped Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> sintered at 1500°C for 2 h; (△) TiO<sub>2</sub>, (▼) mullite.

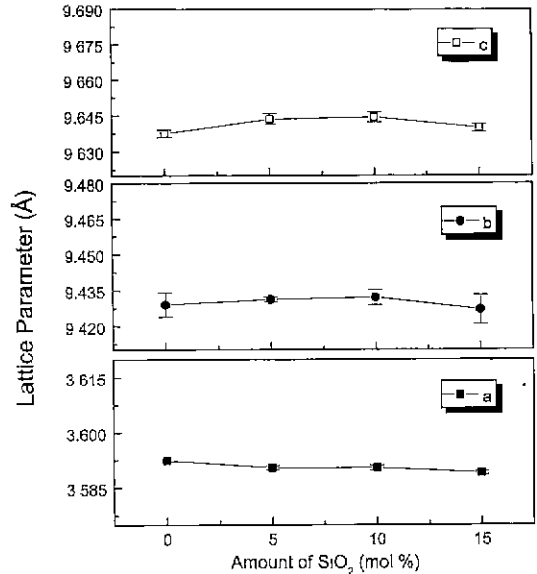


Fig. 7. Lattice parameter of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> specimens as a function of SiO<sub>2</sub> contents.

에, ATS는 Ti자리에 Si를 치환시켜 제조한 소결체의 XRD이다. XRD 결과 AST에서는 TiO<sub>2</sub>가, ATS에서는 mullite 상이 나타났음을 볼 수 있다. SiO<sub>2</sub>가 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>내의 Al<sup>3+</sup>이온이나 Ti<sup>4+</sup>이온과 치환하지 않는다고 가정하면 AST는 TiO<sub>2</sub>가, ATS에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 과잉으로 존재한다고 생각할 수 있다. 그러므로, XRD 결과에서 나타난 제2상은 AST에서 과잉으로 존재한 TiO<sub>2</sub>가 rutile 상으로 나타나며, ATS에서 과잉으로 존재한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 고용되지 않고 남은 SiO<sub>2</sub>와 반응하여 mullite가 되었다고 할 수 있다. 따라서 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>에 첨가된 SiO<sub>2</sub>의 Si<sup>4+</sup> 이온은 Al<sup>3+</sup>이온이나 Ti<sup>4+</sup>이온과 치환하는 것이 아니라, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 격자내의 interstitial site에 고용한다고 생각되지만 SiO<sub>2</sub>의 일부가 액상을 생성했을 가능성도 완전히 배제할 수 없다.

전술한 가설을 확인하기 위하여 SiO<sub>2</sub>를 첨가한 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>의 격자상수를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. b축 방향으로 격자상수의 변화가 없었지만 c축 방향으로 10 mol% 까지 증가하다가 15 mol%에서는 다시 감소하는 경향을 보이고 있으나 a축 방향으로 감소하는 경향을 보인다. 그러나, 격자상수의 변화는 MgO의 경우에서처럼 뚜렷하지 않는데 이는 Si<sup>4+</sup> 이온반경이 Al<sup>3+</sup>나 Ti<sup>4+</sup> 이온보다 훨씬 작고 치환에 의한 것이 아니기 때문으로 생각된다. 그러므로, Vegard 법칙에 의해 SiO<sub>2</sub>의 고용범위를 단정하기 어렵다. 한편, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>는 b와 c축 방향으로 공유모서리에 의해 연결된 산소 음이온 8면체의 이중 사슬로 구성되며 a축 방향으로 연속적인 사슬로 연결되어 있으므로

구조적인 변형이 c축 방향으로 가장 심하게 나타난다.<sup>2)</sup>

Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>에 SiO<sub>2</sub>를 첨가할 때, SiO<sub>2</sub>의 역할은 다음과 같이 6가지 가정을 생각할 수 있다.

- ① Si<sup>4+</sup>가 Al<sup>3+</sup>를 치환하고 양이온 공공을 생성하며 고용될 경우
- ② Si<sup>4+</sup>가 Ti<sup>4+</sup>를 치환하며 고용될 경우
- ③ Si 이온이 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>에 침입형으로 고용될 경우
- ④ SiO<sub>2</sub>가 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>에 고용되지 않고 제2상으로 존재할 경우
- ⑤ SiO<sub>2</sub>가 액상이 될 경우
- ⑥ SiO<sub>2</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 TiO<sub>2</sub>와 2차상을 생성할 경우

가정 ①,②는 치환된 종의 산화물 즉, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 TiO<sub>2</sub>와 격자상수 감소에 기인한 고각도 쪽으로의 회절패턴 이동이 X선 회절 결과에 나타나지 않으므로 맞지 않다고 생각된다. 와의 경우는 XRD 결과에 SiO<sub>2</sub>에 대한 회절 피크나 어떠한 2차상에 대한 회절 피크가 나타나지 않으므로 제외할 수 있다. 또한, SiO<sub>2</sub>가 과잉으로 존재하면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 liquid 상이 생성된다는 보고<sup>16)</sup>가 있으나 본 실험의 결과에서는 저각도쪽에 나타나는 비정질상의 전형적인 완만한 피크가 보이지 않는 것으로부터의 경우도 논외로 할 수 있다. 그러므로, SiO<sub>2</sub>를 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>에 첨가할 경우 생각할 수 있는 가정들을 본 실험의 결과와 비교하여 차례로 소개하면 Si<sup>4+</sup> 이온이 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 격자 내에 들어가 고용된다는 결론에 도달한다. 그러나, SiO<sub>2</sub>가 침입형 고용을 한다는 직접적인 측정은 하지 못했고, SiO<sub>2</sub>가 출발 물질 내에 있는 불순물과 반응하여

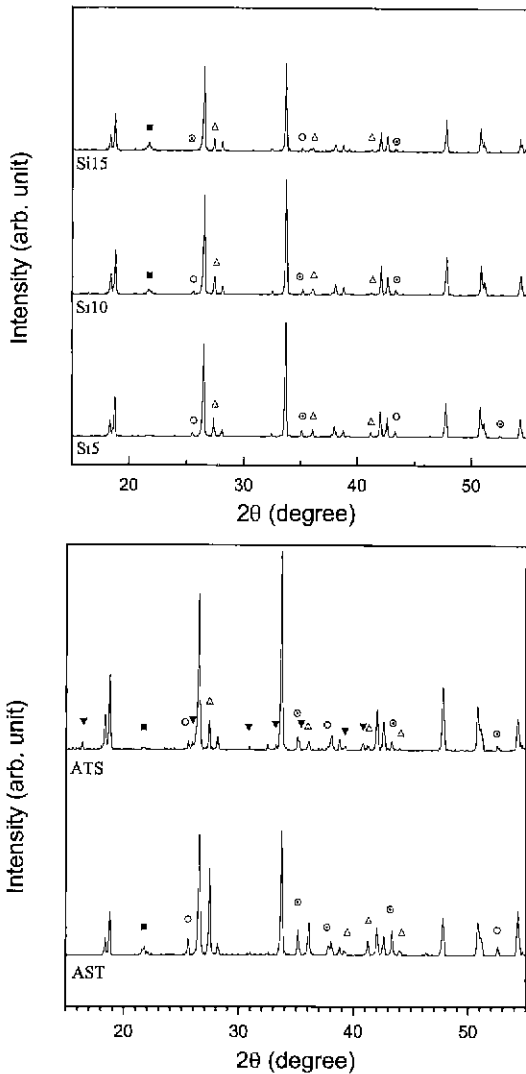


Fig. 8. XRD patterns of  $Al_2TiO_5$  and  $SiO_2$  doped  $Al_2TiO_5$ , sintered at  $1500^\circ C$  for 2 h and heat-treated  $1150^\circ C$  for 24 h; (○)  $Al_2O_3$ , (△)  $TiO_2$ , (■)  $SiO_2$ .

입계에 액상을 생성할 가능성도 배제하기는 어려우므로 이에 대해서 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

Fig. 8은  $SiO_2$ 를 첨가한 조성의  $Al_2TiO_5$ 를  $1150^\circ C$ , 24h 동안 열처리한 후 측정된 XRD이다.  $SiO_2$ 를 첨가한 경우도  $MgO$ 와 마찬가지로 분해 억제 효과를 나타내었다. 치환형 고용체를 이루었다면 작은 이온이 큰 이온을 치환하였기 때문에 격자 변형이 더욱 심화되어 분해 억제 효과가 없었겠지만 전술한 바와 같이 침입형으로 고용되었기 때문에 격자의 변형이 완화되어 열분해 억제 효과를 나타낸 것이라고 생각된다.  $SiO_2$  첨가량에 따른

Table 1. Decomposition Fraction as a Function of Composition (Sintered at  $1500^\circ C$  for 2 h and Heat-treated at  $1150^\circ C$  for 24 h)

Com-position	Decomposition fraction (%)	Com-position	Decomposition fraction (%)
Mg 5	93.2	Si 5	3.7
Mg 10	15.3	Si 10	5.3
Mg 15	100.0	Si 15	3.2
AMT	3.4	AST	21.1
ATM	14.5	ATS	3.5
AMTO	2.1		

분해 억제 효과의 차이는 없어 보이나 AST 조성의 분해가 가장 많이 발생하였다. 한편, Si10 이상의 경우 소결체에서는 나타나지 않았던  $SiO_2$ 의 cristoballite 상이 나타났는데 열처리 온도인  $1150^\circ C$ 는 분해 생성물 중의 하나인  $Al_2O_3$ 와 반응하여 mullite를 합성하기엔 낮은 온도이므로, 소결온도에서 interstitial site에 고용되었던 Si 이온이 열처리 온도에서 빠져 나온 것이거나 액상으로 존재하던  $SiO_2$ 가 결정화된 것으로 생각되지만 본 연구에서는 확인할 수 없었다.

각각의 조성에 대한  $1150^\circ C$ , 24h 열처리 후의 분해율을 구하여 Table 1에 나타내었다. 동일한 조건하에서 소결 및 열처리가 이루어졌지만 첨가제와 첨가량의 차이, 그리고 고용 방법을 달리한 비화학양론의 조성(AMT, ATM, AMTO, AST, ATS)에 따라서 분해율의 차이가 상당히 클 수 있다. AST 조성을 제외한 나머지  $SiO_2$  첨가 조성이  $MgO$  첨가 조성보다 전반적으로 분해 억제 효과가 좋은 것은 열적 불안정성이 가장 큰 c축 방향으로의 구조 변형이 완화되었기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결 론

$Al_2TiO_5$ 에  $MgO$ 와  $SiO_2$ 를 첨가하여 고용체를 형성시키고 열분해 억제 거동을 조사하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1.  $MgO$ 는  $Al_2TiO_5$ 에  $2Al^{3+} \leftarrow Mg^{2+} + Ti^{4+}$ 의 형태로 고용되며, 열분해 억제 효과는  $Mg^{2+}$  이온이 치환된 Al 이온보다 반경이 크므로 격자의 변형을 완화시켰기 때문에 나타난 것이다.

2.  $MgO$ 는  $MgTi_2O_5$ 의 형태로 첨가하지 않는 경우 고용한계는 약 10 mol% 이었다.

3. 이온반경, XRD 피크분석 및 격자상수 변화의 결과에 의하면  $SiO_2$ 는  $Al_2TiO_5$ 에  $3Si^{4+} \rightarrow 4Al^{3+}$ 의 형태나  $Si^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$ 의 형태로 치환되어 고용되는 것보다 interstitial site에 침입형으로 고용된다고 보는 것이 타당하다.

4. 동일한 몰비로 첨가제를 혼합하여도 고용체 형성 방법과 생성된 제2상의 종류에 따라 분해 억제 효과가 달라진다.

#### REFERENCES

1. H.A.J. Thomas, R. Stevens, "Aluminium Titanate-A Literature Review, Part 1 : Microcracking Phenomena," *Br. Ceram. Trans.*, **88** 144-151 (1989).
2. G. Bayer, "Thermal Expansion Characteristics and Stability of Pseudobrookite-type Compounds, Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Less-Common Metals*, **24**, 129-138 (1971).
3. B. Morosin and R.W. Lynch, "Structure Studies on Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> at Room Temperature and at 600°C," *Acta Cryst.*, **B28**, 1040-1046 (1972).
4. 오진 박, 평정민용, 상원외수기, 구조재료세라믹스, pp 194-197, 오무사, 동경, 1987.
5. H.A.J. Thomas, R. Stevens, "Aluminium Titanate-A Literature Review, Part 2 : Engineering Properties and Thermal Stabilities," *Br. Ceram. Trans.*, **88**, 184-190 (1989).
6. K. Komeya and M. Matsui., *Materials Science and Technology : Structure and Properties of Ceramics*, edited by R.W.Cahn, P.Haasen and E.J.Kramer, Vol 11, pp. 528-530, VCH, New York, 1994.
7. 하본 양, 가부 상, 신곡 순생, 강야 홍, 장곡 정삼, 서천 보행, 북부 자효, 세라믹부품의 엔진에의 응용, pp. 1-53, 세라믹부품의 엔진에의 응용편집위원회 편, 내전 노학포, 동경, 1990.
8. R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, **A32**(9), 751-767 (1976).
9. V. Buscaglia, P. Nanni, G. Battilana, G. Aliprandi and C. Carry, "Reaction Sintering of Aluminium Titanate : I-Effect of MgO Addition," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **13**, 411-417 (1994).
10. H. Wohlfromm, T. Epicier, J.S. Moya, P. Pena and G. Thomas, "Microstructural Characterization of Aluminium Titanate-based Composite Materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **7**, 385-396 (1991).
11. M. Ishitsuka, T. Sato, T. Endo and M. Shimada, "Synthesis and Thermal Stability of Aluminum Titanate Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(2), 69-71 (1987).
12. K. Hamano, Z. Nakagawa, K. Sawano and M. Hasegawa, "Effects of Additives on Several Properties of Aluminum Titanate Ceramic," *J. Chem. Soc. Jpn.*, **10**, 1647-1655 (1981).
13. R.W. Grimes, J. Pilling, "Defect Formation in  $\beta$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> and Its Influence on Structure Stability," *J. Mat. Sci.*, **29**, 2245-2249 (1994).
14. G. Tilloca, "Thermal Stabilization of Aluminium Titanate and Properties of Aluminium Titanate Solid Solutions," *J. Mat. Sci.*, **26**, 2809-2814 (1991).
15. L. Zhien, Z. Qingmin, Y. Jianjun, "The Effects of Additives on the Properties and Structure of Hot-pressed Aluminium Titanate Ceramics," *J. Mat. Sci.*, **31**, 90-94 (1996).
16. J.A. Pask, X.W. Zhang, A.P. Tomsia, B.E. Yoldas, "Effect of Sol-Gel Mixing on Mullite Microstructure and Phase Equilibria in the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10), 704-707 (1987).