

CaO·MgO·2SiO₂-Al₂O₃ 계의 고용체 생성에 관한 연구

안 영 필 · 김 복 희
한양대학교 무기재료공학과
(1982년 9월 29일 접수)

A Study on the Forming of Solid Solution in CaO·MgO·2SiO₂-Al₂O₃ System

Young-Pil Ahn and Bok-Hee Kim

Dept. of Inorganic Material Engineering, Hanyang Univ.

(Received Sept. 29, 1982)

ABSTRACT

This experiment was studied in the system of (1-x) CaO MgO 2SiO₂-Al₂O₃ to investigate forming of solid solution. The technique employed was the well known water-quenching method.

Differential thermal analysis of the each glass water quenched indicated that under 30 mole % Al₂O₃, crystallization temperature was highered, but over 40 mole % Al₂O₃, was lowered with increasing of the amount of Al₂O₃.

It was supposed by X-ray diffraction patterns of each specimen sintered at various temperature that only solid solution was formed under the 30 mole % Al₂O₃ compositions, solid solution and anorthite were formed at the 20 mole % Al₂O₃ composition, anorthite, solid solution and spinel (MgAl₂O₄) were formed over the 40 mole % Al₂O₃ compositions.

The maximum density and thermal expansion coefficient was 2.89 g/cm³, 7.74 x 10⁻⁶/C° respectively in the composition of 10 mole % Al₂O₃. All the specimens showed linear thermal expansion behavior. Microhardness was as high as 850kg/mm² in the composition of 5, 10, 20 mole % Al₂O₃ and dielectric constant was 7.3 - 6.9.

1. 서 론

Stookey 에 의하여 glass-ceramics 가 발명된 이후, CaO-Al₂O₃-SiO₂ 계에서 핵생성체에 따른 결정화의 최적조건^{1),2)} 공융점 조성을 선택하여 용융온도를 낮추는 등의 연구가 행하여 졌으며^{3,4)} CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 계에서 열충격에 강한 cordierite 를 기본조성으로 하는 glass-ceramics^{5,6)} anorthite-akermanite 계의 상평형관계⁷⁾ CaMgSiO₆-CaAl₂SiO₆에서 결정성장 Kinetics,^{8,9)} slag 를 이용한 glass-ceramics,¹⁰⁾ Ca (Mg, Fe) Si₂O₆-CaAl₂SiO₆에서의 고용체 생성,¹¹⁾ diopside-anorthite-akermanite 계의 상평형 관계¹²⁾ 등 많은 연구가 행하여져 잘 알려져 있다.

diopside 는 비교적 용융온도가 낮아 용융이 용이하

고 일팽창이 온도변화에 직선적이어서 열충격에 강할 뿐만 아니라, 기계적 강도가 뛰어나고, 내마모성이며 고주파 절연물로서 적합하고 결정화도 용이하여 현재 glass-ceramics 에 널리 이용되고 있다.¹³⁾

본 연구는 이러한 특성을 갖는 diopside 에 Al₂O₃ 를 가하여 diopside-Al₂O₃ 의 2 성분계를 구성하고 그 때 생성한 고용체의 물리적 특성 및 전기적 특성과의 관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1 시편 준비

화학시약 1 급을 사용하며 (1-x) (CaO·MgO·2SiO₂) -x Al₂O₃ 의 조성에 맞도록 Table 1 과같이 조합하여 자동 agate mortar 에서 5시간 혼합하였다. 조합된 시

Table 1. Batch composition.

Batch No.	Chemical Comp. (mole)			
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
D-0	1.00	1.00	2.00	0.00
D-1	0.95	0.95	1.90	0.05
D-2	0.90	0.90	1.80	0.10
D-3	0.80	0.80	1.60	0.20
D-4	0.70	0.70	1.40	0.30
D-5	0.60	0.60	1.20	0.40
D-6	0.50	0.50	1.00	0.50

료를 백금접시에 넣어 SiC 발열체 전기로에서 D-0~D-4는 1400°C, 2hr.로 D-5 와 D-6는 1450°C, 2hr.로 용융하고 뜰에급냉시켰다. 분쇄할 때에 불순물의 혼입을 방지하기 위하여 agate mortar 을 사용하여 200 mesh 이하가 되도록 분쇄하였다.

PVA 5%수용액 3wt%를 가하여 1.25φcm×0.5 cm의 disc로 유압 press를 사용하여 300 kg/cm²의 압력으로 가압 성형하고 건조시켰으며 SiC 발열체 전기로에서 150°C/hr의 온도 상승 속도로 775, 800, 850, 900, 1000, 1100, 1200, 1250, 1300°C로 가열하고 각 최고온도에서 1hr. 유지후 자연 냉각시켰다.

2-2 물리적, 전기적 특성 측정.

용융된 유리의 결정화 온도를 측정하기 위하여 325 mesh 이하의 시료를 사용하여 시차열분석(승온속도 : 10°C/min., 시료량 : 40mg 포준 물질 : α-alumina)을 하였으며 소결경도를 측정하기 위하여 흡수율 및 bulk density를 측정하였고 재료의 경도를 micro hardness tester로, 열적 특성을 Dilatometer(승온속도 : 5°C/min)로, 재료의 유전율을 Q-meter로 1 MHz에서 측정하였다.

이들 시편의 X 선 회절분석(Cu Kα, Ni filter, 800 cps)과 SEM 사진을 이용하여 이들의 제반특성과 미세구조와의 관계를 조사하고자 하였다.

3. 실험 결과

3-1 시차 열분석 (DTA)

DTA 측정결과는 Fig. 1과 같으며 D-4까지는 결정화 온도가 높아지고 있으나 D-5부터 다시 낮아지고 있다.

3-2 흡수율 및 bulk density

각 소성 온도에서의 흡수율은 Fig 2와 같다. Fig. 2에서는 D-1~D-3 800°C에서, D-4, D-5는 850°C에서 흡수율이 0인때 비하여 D-0 및 D-6는 소성온도

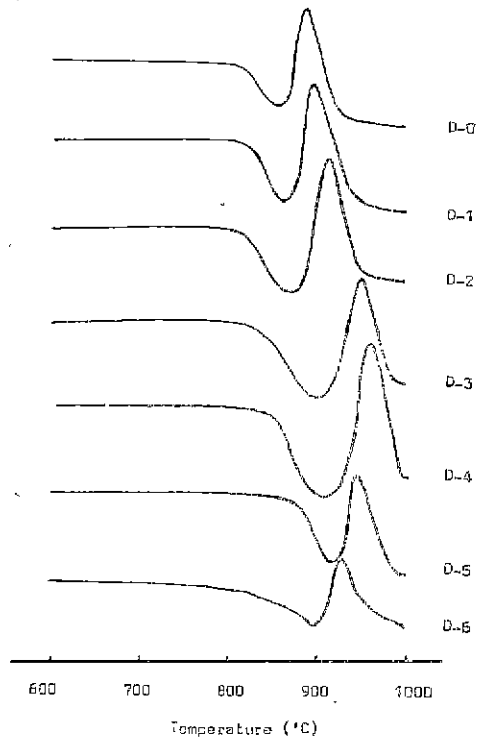


Fig. 1. Differential thermal analysis (DTA) of the each glass.

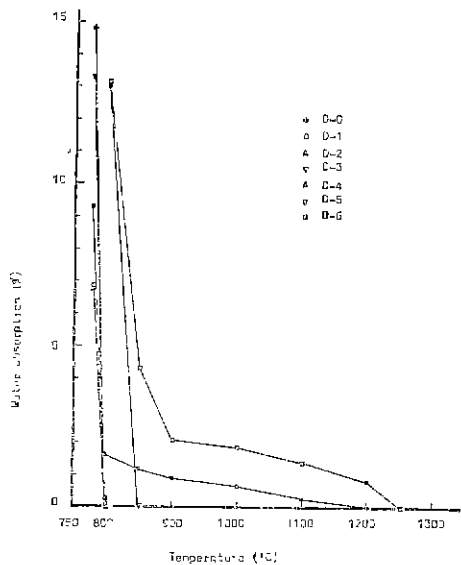


Fig. 2. Water absorption of the specimens with sintering temperature.

의 상승과 더불어 점차적으로 낮아져 D-0는 1200°C에서 D-6는 1250°C가 되어야 흡수율을 보이지 않

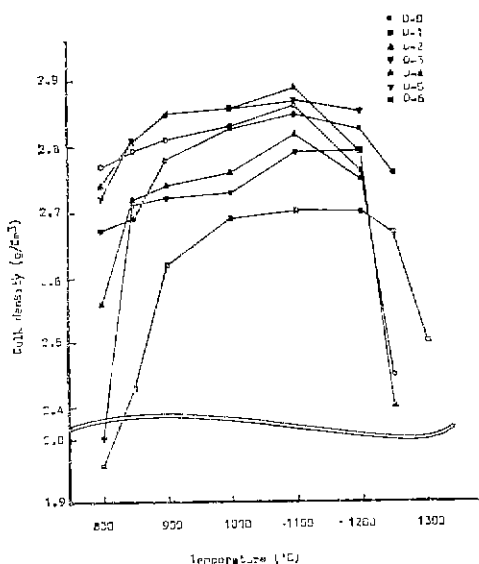


Fig. 3. Bulk density of the specimens with sintering temperature.

았다. 또한 D-2, D-3는 1250°C에서 용융되었으며, 1300°C에서는 D-6을 제외한 나머지 모두가 용융되었다.

각 소성 온도에서의 bulk density는 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 D-6~D-2까지는 Al₂O₃의 양이 증가함에 따라 bulk density가 증가하고 있음에 반하여 D-3부터는 감소하고 있음을 알 수 있고 또한 대체로 1100°C에서 가장 큰 bulk density를 나타내고 1200°C에서는 같거나 감소하는 경향을 보이다가 1250°C에서는 감소하는 경향이 더욱 심한데 이는 소성 온도의 상승에 따라 시편이 용융되어가는 과정에서 일어나는 bubble 형상에 기인된다고 생각된다.

3-3 Micro Hardness, 열팽창 특성 및 유전율

micro hardness는 D-6만이 1100°C와 1200°C 소성 시편이 비슷한 값을 보이고 나머지는 bulk density가 제일 큰 1100°C 소성 시편이 가장 크게 나타나며 D-1, D-2 및 D-3는 같은 값을 보인다. 이들의 micro hardness는 Table 2와 같다,

Table 2. Micro hardness of the specimens.

Specimen No.	D-0	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6
Micro hardness Kg/mm ²	780	850	850	850	820	780	640

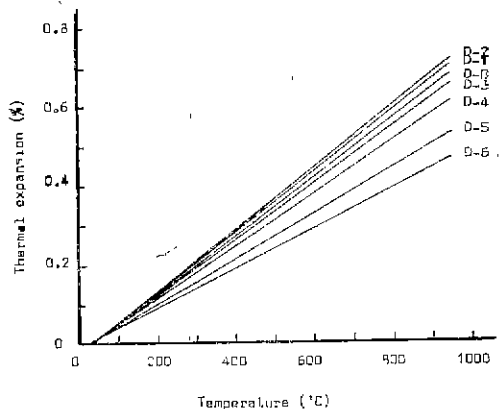


Fig. 4. Thermal expansion of the specimens.

Table 3. Thermal expansion coefficient of the specimens.

((25~950°C))

Specimen No.	Thermal expansion coeff.
D-0	$7.30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
D-1	$7.57 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
D-2	$7.74 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
D-3	$7.30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
D-4	$6.59 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
D-5	$5.72 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
D-6	$5.01 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

열팽창 특성은 흡수율 및 bulk density를 고려하여 D-1~D-5는 1100°C 소성 시편을, D-6와 D-6는 1200°C 소성 시편을 선택하여 950°C까지 열팽창율을 측정 한 결과는 Fig. 4와 같으며 그때의 열팽창 계수는 Table 3과 같다. Fig. 4와 Table 3에서 D-0에서 D-2까지는 Al₂O₃의 양이 증가함에 따라 열팽창율 및 열팽창계수가 증가하다가 D-3에서부터는 현저하게 감소되어 D-6가 가장 적은 값을 보였다.

3-4 유전율

유전율 측정에도 열팽창 측정에 사용한 온도의 소성 시편을 이용하였으며 그 결과는 Table 4와 같다. D-0부터 D-4까지는 7.3으로 같은 값을 보이며 D-5는 7.0, D-6는 6.9의 낮은 값을 보이고 있다.

Table 4. Dielectric constant of the specimens.

(1 MHz)

Specimen No.	D-0	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6
Dielectric const.	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.0	6.9

4. 고찰

각 시편의 X선 회절분석 결과 D-0, D-1은 800°C 소성에서 결정이 생성되나 D-0가 좀더 많이 생성되었고 D-2, D-3는 850°C에서 결정이 생성되나 D-2가 좀더 많이 생성되고 D-4는 900°C에서, D-5는 850°C에서, D-6는 800°C에서 결정의 생성을 확인할 수 있었는데 이는 Fig. 1의 DTA 결과와 일치된 경향을 보이고 있었다. 즉 D-4까지는 결정의 생성온도가 높아지고 D-5부터는 다시 낮아지고 있으며 반면에 DTA 상의 결정화 온도보다 실제의 시편에서는 전체적으로 좀더 낮아지고 있다. 이것은 실제의 시편의 경우 가압에 의한 성형과 승온속도의 차이에 기인한다고 생각된다. 이와같이 생성된 결정상은 소성온도의 상승과 더불어 X선 회절도형상에 2θ에는 변화없이 peak intensity만 높아지므로 1200°C 소성시편의 X선 회절분석도형만을 diopside와 anorthite peak를 잘 식별할 수 있는 27~36°사이에서 선정한 결과는 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 보면 D-0~D-2까지는 거의 같은 각도에서 diopside peak를 보이고 있으며 다만 Al₂O₃량이 증가함에 따라 diopside의 peak intensity가 좀더 높게 나타나고 있다. 그러나 D-3에서는 대부분의 각도에서 2θ가 큰 쪽으로 0.1°이상 shift되어 있으며 35~36°사이에서 peak가 2개에서 3개로 분리되어 나타나고 있다. D-4에서는 anorthite peak가 보이기 시작함과 동시에 diopside peak intensity가 낮아지고 D-3에서와 같이 35~36° 사이에서 3개의 peak로 분리되어 나타나고 있다. D-5에서는 주로 anorthite에 diopside가 약간 spinel(MgAl₂O₄)이 보이다가 D-6에서는 diopside peak는 보이지 않고 anorthite와 약간의 spinel(MgAl₂O₄)로 이루어져 있음을 알 수 있다. 원래의 diopside 결정의 X선 회절 peak는 34.9~35.7에서 3개로 나타나는데 D-2까지 2개로 나타나는 것으로 보아 35.4부근의 peak에서 하나로 합쳐서 나타난다고 볼 수 있겠다. 그러나 Al₂O₃량이 증가함에 따라 2θ가 큰 쪽으로 상당히 shift되어 peak가 나타나는 것으로 보아 Al₂O₃가 diopside에 고용되거나 lattice parameter가 달라졌다고 볼 수 있다. 또한 Al₂O₃가 다량인 D-5에서는 diopside가 약간 존재하고 주로 anorthite인 반면에 MgAl₂O₄ spinel peak가 나타남으로서 결국은 Al과 Mg의 치환으로 볼 수 있다. 그러나 D-1~D-4에서는 Al과 Mg의 치환으로 볼 수 있는 아무런 현상이 나타나지 않으며 다만 diopside에 Al₂O₃가 고용되었다는 점만은 명백하다(Al₂O₃고용에 따른 diopside의 결정구조와 lattice parameter에 관

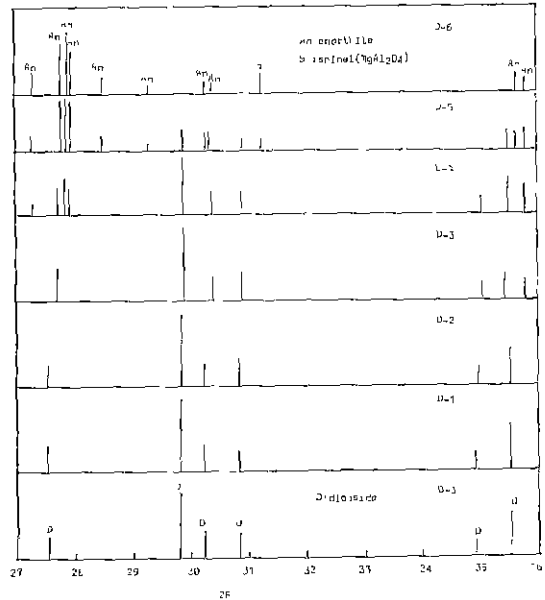


Fig. 5. X-Ray diffraction patterns of the specimens sintered at 1200°C.

해서는 추후 자세히 발표예정임).

X선 회절 peak와 나타난 제특성을 비교하여 보면 Fig. 1의 DTA에서 D-4까지는 주 peak가 diopside 형태를 그대로 유지하고 있는데 Al₂O₃가 고용되어 Al₂O₃의 고용량에 따라 결정화 온도가 변화하며 고용량이 많으면 결정화 온도는 높아진다고 할 수 있으며 D-5부터는 주 peak가 anorthite가 되므로서 결정화 온도가 다시 낮아지는 것으로 생각된다. 또한 Fig. 3의 밀도는 D-2까지는 높아지다가 D-3부터는 낮아지는데 X선 회절도형에서 볼 때 D-2까지는 D-0와 거의 같고 D-3부터 D-4까지는 구조는 변화하지 않으나 lattice parameter가 달라지는 것으로 보아 Al₂O₃가 고용이 되더라도 diopside peak가 변화되지 않는 D-2에서 가장 높게 나타난다고 생각되며 열팽창 특성에서도 밀도와 비슷한 결과를 보이는데 즉 D-2까지는 열팽창율이 증가하다가 D-3부터는 다시 감소하고 있다. 유전율에서는 D-0~D-4에서는 7, 3의 값을 보이며 D-5는 7.0 D-6에서는 6.9의 낮은 값을 갖는데 이는 anorthite 결정이 주결정상을 이루고 있어 anorthite에 의해 낮아진다고 생각된다.¹⁴⁾

SEM에 의한 미세구조는 Fig. 6,7과 같다. 이것은 시편의 파단면에 있는 기공의 안쪽을 관찰한 것으로 각 시편이 갖는 미세구조를 잘 관찰할 수 있다. 이 SEM 사진에 기록된 척도는 모두 1μ이며 대체로 Al₂O₃

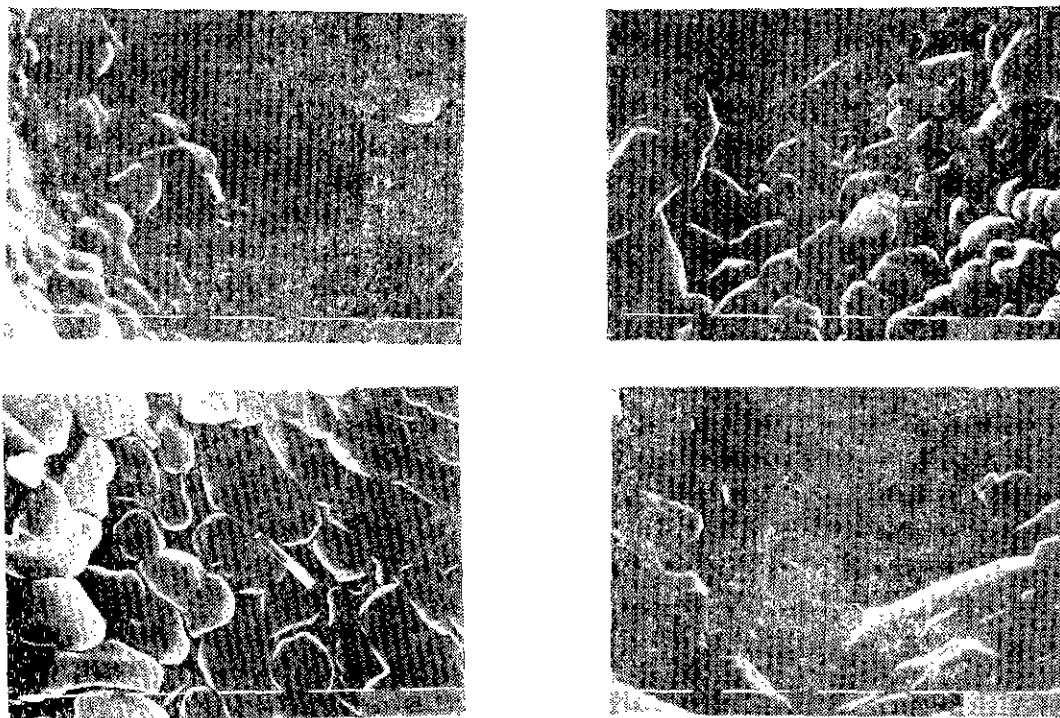


Fig. 6. Scanning electron micrographs of D-0, D-2 and D-3 sintered at 1100°C for 1 hr.

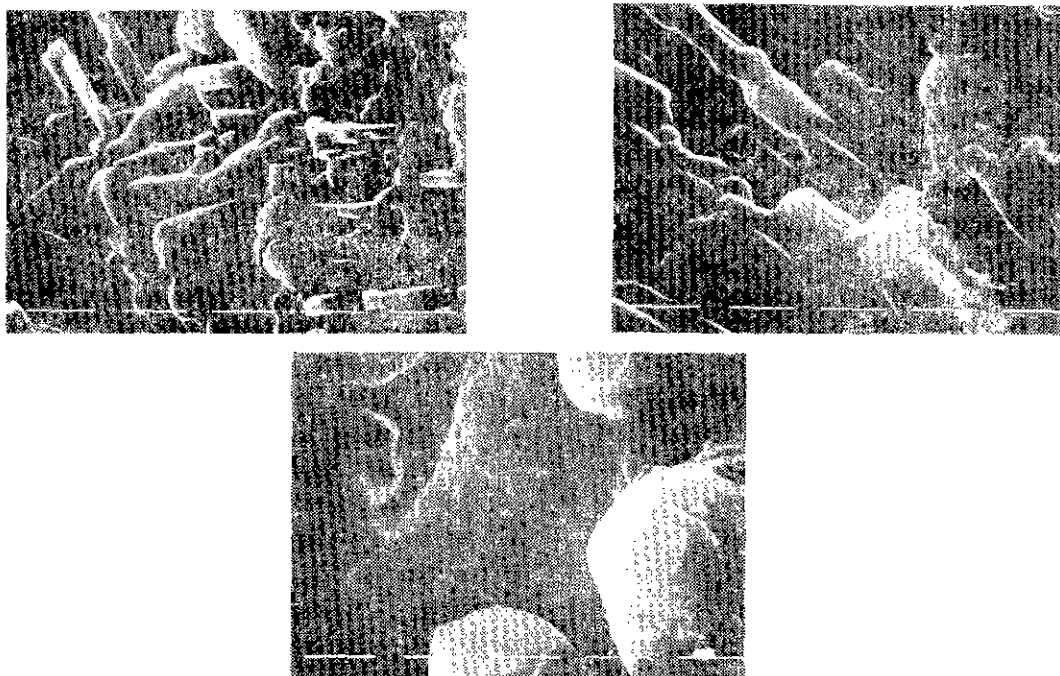


Fig. 7. Scanning electron micrographs of D-4, D-5 and D-6 sintered at 1100°C for 1 hr.

량이 증가함에 따라 결정입자가 점점 성장하고 있음을 알 수 있으며 D-4에서부터는 침상형태의 결정이 점점 많아지는 것으로 보아 이 침상이 anorthite 결정으로 생각된다. 그러나 D-3까지는 침상이 별로 보이지 않고 있다. 물론 약간은 나타나고 있으나 X선회절에 나타나지 않을 정도의 양인 것을 선회절 분석에서 확인할 수 있다. 따라서 이 SEM 사진에서 볼 때 Al_2O_3 의 고용량은 20 mole%에서 30 mole% 사이라고 추정할 수 있으며 이는 X선회절분석결과 일치된 결과를 보여주고 있음을 알 수 있다.

결국 diopside 조성에 Al_2O_3 를 고용시키면 20 mole % Al_2O_3 까지는 lattice parameter가 변화하여 d값이 적어지지만 diopside 결정형태가 달라지지는 않으나, 30 mole % Al_2O_3 에서는 약간의 anorthite가 형성하여 있고 40 mole % Al_2O_3 에서는 주로 anorthite와 약간의 diopside spinel ($MgAl_2O_4$)가 존재하며 50 mole % Al_2O_3 에서는 anorthite와 spinel ($MgAl_2O_4$)로 이루어져 있음을 알 수 있었다.

5. 결 론

$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 계에서 Al_2O_3 를 고용시킨 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 30 mole %까지는 Al_2O_3 의 양이 증가함에 따라 결정화 온도가 상승하나 40, 50 mole % Al_2O_3 에서는 다시 낮아졌다.
2. 20 mole % Al_2O_3 까지는 고용체를 형성한다고 볼 수 있으며 30 mole %에서는 anorthite가 형성하기 시작하고 40 mole %에서는 주로 anorthite와 약간의 diopside 및 spinel ($MgAl_2O_4$)이 공존하다가 50 mole %에서는 anorthite와 spinel로만 이루어져 있었다.
3. 20 mole Al_2O_3 에서 가장 큰 밀도(2.89 g/cm^3)를 얻었으며 가장 큰 열팽창율을 얻었다(열팽창 계수: $7.74 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
4. micro hardness는 5, 10, 20 mole % Al_2O_3 에서 가장 크게 나타나며 그 값은 850 kg/mm^2 이었다.
5. 유전율은 30 mole % Al_2O_3 까지는 7.3으로 같은 값을 보이며 40 mole %에서는 7.9, 50 mole %에서는 6.9이었다.

Reference

1. S. D. Stookey, "Method of making ceramics and product thereof." U. S. patent 2920971, January 12, 1960

2. N. A. Tropov and G. V. Tigonon, "Anorthite-wall-astonite system glass crystallization in the presence of chromic oxide." *Inorg. Mater. (USSR)*, **3**(11) 1789-1792 (1967)
3. J. A. Topping, "The fabrication of glass-ceramics materials based on blast furnace slag-A Review," *J. Can. Ceram. Soc.*, **45**, 63-67 (1976)
4. J. A. Topping, "Glass ceramics from the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2$," *Ceram. Bulletin* **51**(6) 574-577 (1977)
5. R. C. de Vekey and A. J. Majumdar, "The effect of fabrication variables on the properties of cordierite based glass-ceramics. Part 1. The effect of variations in heat treatment." *Glass Technol.* **14**(5) 125-134 (1973)
6. R. C. de Vekey and A. J. Majumdar, "The effect of fabrication variables on the properties of cordierite based glass-ceramics. Part 2. The effect of composition." *Glass Technol.* **15**(3) 71-80 (1974)
7. E. C. de Wys and W. R. Foster, "The binary system anorthite-akermanite." *J. Am Ceram. Soc.*, **39**(11) 372-376 (1956)
8. R. J. Kirkpatrick, "Kinetics of crystal growth in the system $CaMg_2Si_6O_{16}-CaAl_2SiO_6$." *Am. J. Sci.*, **274**, 215-242 (1974)
9. R. J. Kirkpatrick, G. R. Robinson and J. F. Hays, "Kinetics of crystal growth from silicate melts: Anorthite and Diopside." *J. Geo. Research* **18**(32) 5715-5720 (1976)
10. E. F. Osborn, R. C. DeVries, K. H. Gee and H. M. Kraner, "Optimum composition of blast furnace slag as deduced from liquidus data for the quaternary system $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$." *J. of Metals, Transactions AIME* 31-45 (1954)
11. B. J. Wood, "Activity-composition relationships in $Ca(Mg,Fe)Si_2O_6-CaAl_2SiO_6$ clinopyroxene solid solutions." *Am. J. Sci.*, **279**, 854-875 (1979)
12. E. C. de Wys and W. R. Foster, "The system diopside-anorthite-akermanite." *Min. Mag.* **21** 736-743 (1958)
13. 野元堅一郎, 日本特許昭 46-20718, "透輝石結晶體の製造法". 1971, 6. 10
14. R. A. Gdula, "Anorthite ceramic dielectrics." *Ceram. Bulletin* **50**(6) 555-557 (1971)