

분무열분해법으로 제조한 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 계 화합물분체의 소결성

박정현·박찬욱·조경식

연세대학교 공과대학 요업공학과

(1989년 3월 30일 접수)

A Study on the Sinterability of $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ System Ceramic Powders Prepared by Spray Pyrolysis Method

Jeong Hyun Park, Chan Ook Park and Kyeong Sik Cho

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

(Received March 30, 1989)

요 약

분무열분해법에 의하여 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 및 $SiCl_4$ 의 에탄올 용액으로부터 spinel, mullite, forsterite 및 cordierite 조성분체를 제조하여 이들 합성분체들의 소결성에 관하여 연구하였다. $1,000^\circ C$ 에서 합성된 spinel 및 mullite 분체로부터 제조한 가압성형체를 $1,700^\circ C$ 에서 1시간 소성한 소결체의 부피밀도는 각각 3.56 및 $3.16 g/cm^3$ 으로 둘다 상대밀도가 99% 이상이었다.

Forsterite 분체는 $1,480^\circ C$ 에서 2시간 소성하여 얻은 소결체의 부피밀도가 $3.13 g/cm^3$ (상대밀도 97%)이었으며, cordierite 분체는 $1,400^\circ C$ 에서 2시간 소성하여 얻은 소결체의 부피밀도가 $2.155 g/cm^3$ (상대밀도 86%)이었다.

Spinel 및 mullite 소결체는 구성성분비가 각각 27.5 wt% MgO 및 70.5 wt% Al_2O_3 로서 거의 화학양론 조성의 값을 보였다. $1,700^\circ C$ 에서 1시간 소성하여 얻은 spinel 소결체는 미세경도(H_v) 및 파괴인성(K_{Ic})이 각각 13.7 GPa 및 2.6 $MN/m^{3/2}$ 이었으며, 상온적임강도가 425 MPa로서 $1,200^\circ C$ 까지의 고온에서도 약간의 감소만 보일 뿐 비슷한 값을 나타내었다.

같은 조건으로 소성한 mullite 소결체의 미세경도 및 파괴인성값은 각각 13.5 GPa 및 2.2 $MN/m^{3/2}$ 이었으며, 상온적임강도값은 430 MPa로서 $1,400^\circ C$ 까지의 고온시험에서도 약간의 감소만을 보였다.

ABSTRACT

Spinel, mullite, forsterite and cordierite composition powders were synthesized from $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and $SiCl_4$ -ethanol solution by spray pyrolysis method and the sinterability of these powders were investigated.

The bulk density of spinel and mullite specimens sintered at $1,700^\circ C$ for 1 hr was $3.56 g/cm^3$ (99.5% relative density) and $3.16 g/cm^3$ (99.7% relative density), respectively. (Green compacts were made from powders prepared at $1,000^\circ C$). The bulk density of forsterite and cordierite specimens sintered at $1,480$ and $1,400^\circ C$ for

2 hrs were 3.217 and 2.155 g/cm³, respectively. (Green compacts were made from powders prepared at 1,000°C).

The constituent compositions of spinel and mullite specimens sintered at 1,700°C for 1 hr were 27.5 wt% MgO and 70.5 wt% Al₂O₃, respectively.

Vickers microhardness and fracture toughness of spinel specimen sintered at the above condition were 13.7 GPa and 2.6 MN/m^{3/2}, respectively, and room temperature bending strength, 425 MPa, was nearly maintained even at the elevated temperature.

In the case of mullite specimens, those values were 13.5 GPa, 2.2 MN/m^{3/2} and 430 MPa, respectively.

1. 서 론

Spinel은 용점이 2,135°C로 높고 화학적으로 안정한 재료이지만 통상의 소결법으로는 치밀한 소결체를 얻기가 곤란하다. 이 때문에 첨가제를 가하거나,¹⁾ 조성을 MgO 과잉축으로 이동시킴에 의해 치밀화되는 방법이 시도되고 있지만,²⁾ 기공율이 같은 경우 MgO 과잉 조성보다 화학양론 조성 및 Al₂O₃ 과잉축의 방향이 소결체 특성은 우수하다.³⁾ 또 첨가제를 가한 것보다 무첨가에서 고밀도화하는 방향이 좋은 것은 명백하다. 일반적으로 소결 spinel 용의 원료는 산화물 혹은 수산화물로부터 하소에 의해 합성되지만 분무열분해법에서는 직접 미세한 spinel 분말이 얻어지는 특징이 있다. 또한 mullite는 용점이 높고, 열팽창계수가 낮고 동시에 내 creep 특성이 좋기 때문에, 내화물 원료로서도 중요하지만, 최근 고온구조재료로의 응용이 기대되고 있는 세라믹스의 하나이다. 그러나 원료합성에 관하여 몇몇의 방법이 시도되어 치밀한 소결체가 얻어지고 있음에도 불구하고, 높은 강도의 것은 얻어지지 않는다. 이러한 결점을 개선할 목적으로 분무열분해법에 의한 mullite 분말의 합성을 시험하여 그것의 소결성 및 강도특성에 대하여 검토하였다.

Forsterite 세라믹스는 고주파 및 마이크로파 영역에서의 유전체 손실이 적고 또 절연저항도 클 뿐 아니라 열팽창계수가 $9\sim 11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 로 다른 자기에 비해 커서 전자관 외위기, 관내 절연체, 저항기용기판, 집적회로용기판등 그 용도가 다양하다. 순수한 forsterite의 합성은^{4,5)} 1,890°C에서 이루어져야 하므로 공업적으로는 주로 용제첨가에 의한 응용, 광화학사용에 의한 고체반응등을 이용하여 되도록 저온에서, 또한 소결온도범위도 되도록 넓히고 있다.

그리고 cordierite 세라믹스는 낮은 열팽창계수와 높은 내화도⁶⁾를 가진 구조재료로서 뿐만 아니라 낮은 유전상수를 가지는 집적회로 기판으로서 매우 유망한 재료이다. 그

리나 cordierite 세라믹스는 어떤 소결조제없이 소결하기 매우 어려운데, 왜냐하면 1,455°C의 분해용융점에서 25°C 내의 매우 좁은 온도범위를 가지기 때문이다. Cordierite 조성을 가진 유리분말이라도 압력을 가하지 않고서는 소결되기 어려운데, 왜냐하면 소결이 초기단계에서 결정화에 의해 멈추기 때문이다.⁷⁾ 순수하고 균일한 cordierite 분말 압분체의 치밀화가 결정화 온도 아래에서 발생한다면 비교적 높은 곡강도와 낮은 열팽창계수를 가진 순수하고 치밀한 cordierite 세라믹스를 얻을 수 있음이 가능하다.

그러므로 최근 여러가지 액상법에 의한 분체합성이 시도되어, 여기서 제조된 분체로서 소결체를 제조함으로써 위와 같은 문제점을 해결하고 또한 고순도의 미분체로서 제어된 형상을 갖춘 균질한 분체를 합성하는데 많은 노력이 경주되고 있다.

이에 본 연구에서는 MgO-Al₂O₃-SiO₂계 화합물중에서 대표적인 2성분계 화합물인 spinel, mullite 및 forsterite와 3성분계 화합물로서 cordierite의 분체제조에 있어서 선택된 각 양이온 공급원의 열분해조건을 설정하여 제조된 각 분체의 성장 및 그 특성에 관하여 연구한 것을 기초로 하여 각 분체의 소결성을 이미 보고된 자료와 비교하므로써 본 방법에 의해 제조된 분체들의 소결특성을 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 소성시편제조

본 실험에서 사용한 분무열분해장치는 이전의 보고와⁸⁾ 같으며 합성한 spinel, mullite 및 forsterite 분체의 경우는 800°C에서 2시간 하소후 사용하였으며, cordierite 조성분체는 1,000°C에서 2시간 하소하여 사용하였다. 전자들의 경우는 분무열분해시 분체의 표면에 흡착한 물, 알칼리 혹은 분해가스들을 제거하기 위해서 800°C에서 하소하

였으며, 후자의 경우는 결정화를 위하여 1,000°C에서 하소하였다. 각 분체는 경화강 die를 사용하여 1,000 kg/cm²의 압력으로 지름 11.2 mm, 높이 약 2 mm의 원주형 pellet를 만들었다. 이때 결합제의 영향을 배제하기 위하여 성형시 결합제는 첨가하지 않았다. 또한 적임강도 측정에 사용한 시편의 제작을 위하여 지름 38 mm, 높이 4 mm의 원주형 pellet도 제작하였다. 성형된 시편은 300°C/hr의 승온속도로 1,600°C까지는 Kanthal-Super 33 발열체를 사용한 전기로에서 소성하였으며, 1,700°C까지는 흑연발열체를 사용한 전기로(Astro Ind. Inc., Model 1,000~3,060 FP 20)에서 40°C/min의 승온속도로 소성하였다. 소성이 끝난 시편은 로내에서 자연냉각시켰다.

2.2 측정 및 관찰

2.2.1 X-선 회절분석

하소한 각 분체 및 소성한 시편의 결정상과 반응상을 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 행하였다. X-선 회절분석기는 일본 Rigaku 사제를 사용하였으며 분석조건은 다음과 같다.

CuK α radiation, Ni-filtered ; 30 KV,
10 mA ; full scale : 2,000 cps ; time
constant : 0.5 sec ; scanning speed : 8°(2 θ)/min

2.2.2 비표면적

하소한 각 분체의 비표면적 변화를 알아보기 위하여 BET 법에 의해 비표면적 측정을 행하였는데, 이때 사용한 기기는 미국 Micromeritics 사제 Rapid Surface Area Analyzer, model 220 이었다.

2.2.3 SEM 관찰 및 EDAX 분석

소결시편의 미세구조 관찰을 위하여 SEM 관찰을 하였는데, 사용한 전자현미경은 일본 Hitachi 사제 H-600 model 이었으며, 또한 구성성분비를 알아보기 위하여 EDAX 분석을 하였는데 이때 사용한 전자현미경은 일본 Jeol 사제 JSM-35 CF model 이었다.

2.2.4 선수축률 및 부피비중

시편의 소결성을 알아보기 위하여 선수축률과 부피비중을 측정하였다. 시편의 선수축률은 성형시편의 지름에 대해 소성 후 수축된 지름길이의 백분율로 나타내었으며, 부피비중은 ASTM Standard (373-72)에 준하여 측정하였다.

2.2.5 열팽창률

소성시편의 열팽창률을 측정하기 위하여 Dilatometer를 사용하여 300°C/hr의 승온속도로 최고온도 800°C까

지의 열팽창 거동을 관찰하였다. 사용한 Dilatometer는 일본 Motoyama 사제이며, 변위계는 일본 Sinko Electric사의 type-6071이다. 열팽창계수는 시편의 상온길이와 각 온도에서 늘어난 길이를 이용하여 최소자승법으로 구하였다

2.2.6 적임강도

소성시편을 MX-833(Maruto Ind.)를 사용하여 #140, #600 및 #1,000으로 연마한 후 연마방향으로 절단하여 3×4×36 mm 크기의 시험편을 제작하였으며, 각 모서리를 rounding 처리한 후 Instron(model 4204, Japan Ind.)으로 꺾임강도를 측정하였다. 여기서 load cell은 200 kg, cross-head speed는 0.5 mm/min으로 하였으며, span 거리는 상온시험의 경우 20 mm, 고온시험의 경우 30 mm의 조건에서 3점꺾임을 실시하여 파괴하중을 구한 뒤 다음식⁹⁾으로 꺾임강도를 계산하였다.

$$S = \frac{3PL}{2bd^2}$$

여기서, S : 꺾임강도 (Kgf/mm²)

p : 파괴하중 (Kgf)

L : span의 길이 (mm)

b : 시편의 폭 (mm)

d : 시편의 두께 (mm)

이다.

2.2.7 미세경도 및 파괴인성

소성시편을 SiC 연마지를 사용하여 #800, #1,000 및 #1,200의 순으로 연마한 후 최종적으로 diamond 지립을 사용하여 마무리 연마를 하였다. 연마한 시편은 Vickers 미세경도 측정기를 사용하여 20 kg의 하중으로 압인한 후 이때 발생한 압흔의 half diagonal 및 균열의 길이를 측정하여, 경도 및 파괴인성을 다음 식¹⁰⁾으로 부터 구하였다.

$$K_{IC}\phi/Ha^{1/2} = 0.5(c/a)^{-3/2}$$

여기서, K_{IC} : 파괴인성 (MN/m^{3/2})

H : 경도 (Kg/m²)

ϕ : 역계상수 (≈ 3)

c : 압인 후 균열의 길이 (mm)

a : 압흔의 half diagonal (mm)

K $\approx 3.2(c/a$ 의 값이 클 때)

이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 하소에 따른 분체특성의 변화

분무열분해하여 얻은 분체들은 건식포집하였으나, 반응 용액으로부터 증발한 물, 알콜 및 분해가스를 함유하고 있을 것으로 생각되므로 이것들을 제거하기 위하여 800°C에서 2시간 하소하였다. Fig.1에 하소할 분체들의 비표면적 변화를 보였다. 여기서 cordierite 조성분체는 1,000°C에서 하소하여 결정화시킨 다음 소결용 분체로 하였으므로 비표면적 측정에서 제외하였다. Cordierite 조성분체의 경우 소결온도가 낮아서 1,000°C에서 하소한 경우 입자끼리의 상호 응집현상을 보이므로 비표면적측정이 의미가 없을 것으로 생각한다. Spinel, mullite 및 forsterite 분체는 하소에 의해 전체적으로 약 1~5 m²/g 정도의 비표면적값이 증가하였으며, 분무열분해한 분체의 경우와 마찬가지로 1,000°C에서 합성한 분체가 최대의 값을 보였으며, 그 값들은 각각 47.1, 30.7, 47.5 m²/g이었다. S. Kanzaki 등¹¹⁾은 하소에 따른 분체특성의 변화를 알아보기 위하여 200~1,200°C 온도범위에서 하소하여, 400°C에서의 하소물이 최대의 비표면적을 보이며 그 이상의 온도에서는 서서히 감소한다고 하였다. 이는 400°C 부근에서 급격한 무게감소가 일어나 분체의 표면상태가 변하기 때문이며, 900°C 이상에서의 하소는 분체의 입경이 매우 작기

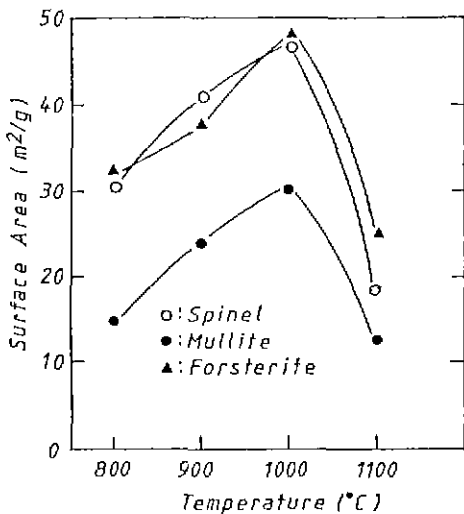


Fig.1. Changes of the specific surface area with pyrolysis temperature after calcining at 800°C for 2 hrs.

Table 1. Weight Loss Analysis of Each Powder Prepared at 1,000°C by Thermogravimetry to 1,200°C after Calcining at 800°C for 2 hrs.

Powder	Weight Loss(%)
Spinel	0.4
Mullite	0.8
Forsterite	0.5
Cordierite	1.0

때문에 이 온도부근에서 일차입자의 소결이 시작된다고 하였다. 그러므로 하소온도는 분체의 활성을 해치지 않는 범위에서 가능한 많은 분해가스를 제거하기 위하여 800°C로 하였다. Table 1에는 1,000°C에서 합성한 각 분체의 하소후의 중량감소량을 나타내었다. 열중량분석은 1,200°C까지 행하였는데, 각 분체들은 모두 1.0% 이하의 중량감소를 보였다. 800°C에서의 하소에 의해 분체에 흡착된 물, 알콜 및 분해가스등을 완전히 제거할 수는 없으나, 미량으로 줄일 수 있음을 알 수 있다.

3.2 상분석

이하의 상분석에서는 1,000°C에서 합성한 분체를 대표적으로 기술하였는데, 합성온도의 상승에 따라 피크의 강도는 증가하나, 1,000°C 및 1,100°C에서 합성한 분체의 경우는 거의 비슷하였다. Fig.2에는 1,000°C에서 합성한 spinel 분체의 가압성형체를 1,600, 1,650 및 1,700°C에서 1시간 소성한 X-선 회절분석 결과를 나타내었다.

모든 경우에서 소결체는 spinel 단일상의 패턴을 보였으며, 다른 상은 본 분석에서는 확인되지 않았다. 또한 소성온도의 상승에 따라 피크의 강도도 약간씩 증가하였다.

Fig.3은 1,000°C에서 합성한 mullite 분체를 1,600, 1,650 및 1,700°C에서 1시간 소성한 시편의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. Mullite의 경우도 spinel의 경우와 마찬가지로 소성온도가 증가함에 따라 피크의 강도가 증가하며, mullite의 단일상 패턴을 보였다.

Fig.4에는 1,000°C에서 합성한 forsterite 분체를 사용하여 1,420, 1,440, 1,460 및 1,480°C에서 2시간 소성한 시편의 X-선 회절분석 결과를 보였으며, Fig.5에는 동일 온도에서 합성한 cordierite 분체를 사용하여 1,370, 1,380, 1,390 및 1,400°C에서 2시간 소성한 시편의 분석결

과를 보였다. 이들은 각각 forsterite 및 α -cordierite의 단일상 패턴을 보이며, 소성온도에 따른 피크의 이동은 뚜렷하게 확인되지 않았으므로 각자상수변화는 추정하지 않았다.

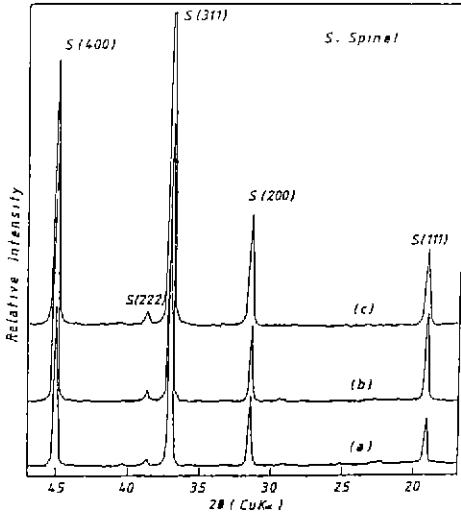


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of spinel specimens sintered at each temperature for 1 hr. ; (a) 1,600 (b) 1,650 and (c) 1,700°C

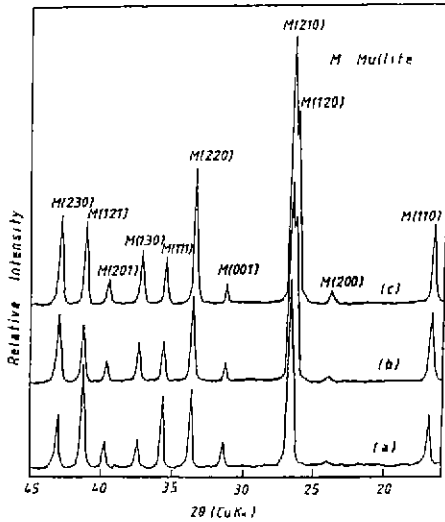


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of mullite specimens sintered at each temperature for 1 hr. ; (a) 1,600 (b) 1,650 and (c) 1,700°C.

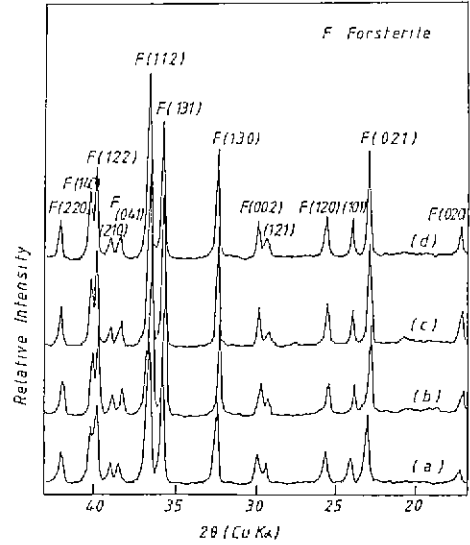


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of forsterite specimens sintered at each temperature for 2 hrs. ; (a) 1,420 (b) 1,440 (c) 1,460 and (d) 1,480°C.

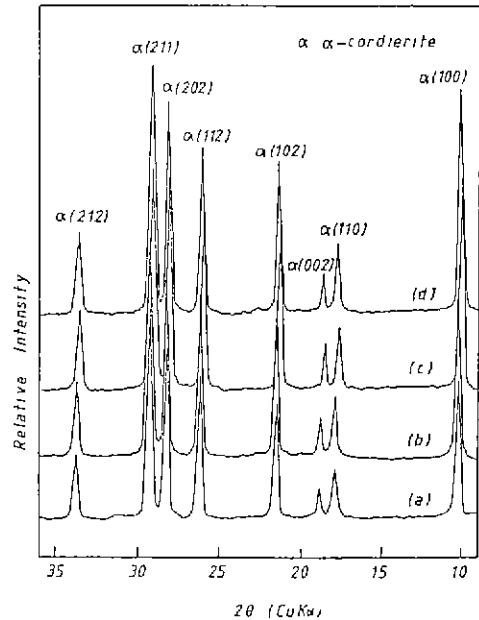


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of cordierite specimens sintered at each temperature for 2 hrs. ; (a) 1,370 (b) 1,380 (c) 1,390 and (d) 1,400°C.

3.3 선수축률과 부피비중

Fig. 6에는 각 온도에서 합성한 spinel 분체로부터 제조한 시편의 1,600, 1,650 및 1,700°C에서 1시간 소성후의 선수축률변화를 보였다. 선수축률은 소성온도가 증가함에 따라 1~2% 썩의 증가를 보이며 1,600°C에서도 큰 수축을 보였다. 또한 선수축률은 동일 합성온도에서의 소성온도에 따른 변화는 작았으나, 합성온도에 따른 차이가 크게 나타났는데, 특히 합성온도 800°C와 900°C의 분체의 경우 일정한 소성온도에서 약 8% 정도의 차를 보였다. 그러나, 합성온도가 높아짐에 따라 그 차는 줄어들어서 900°C와 1,000°C의 경우 2% 정도이며, 1,000°C와 1,100°C의 경우에는 0.1~0.4% 정도의 미소한 차이를 보였다.

이것은 800°C에서 합성한 분체의 결정성이 900°C나 1,000°C에서 합성한 분체에 비해 상대적으로 나쁘며 합성온도가 높아질수록 그 차는 미미하여, 1,000°C와 1,100°C에서 합성한 분체들은 거의 비슷한 결정성을 보이기 때문이다. 이에 이하의 측정 및 관찰에서는 주로 1,000°C에서 합성한 분체를 중심으로 고찰하였다. 1,000°C에서 합성한 분체로부터 1,600, 1,650 및 1,700°C에서 소성한 시편의 선수축률 값은 각각 26.4, 27.1 및 27.5%이었다.

Fig. 7에는 1,000°C에서 합성한 spinel 분체로부터 제조한 가압성형체를 1,600, 1,650, 1,700°C에서 1시간 소성한 시편의 부피밀도 변화를 보였다. 1,600°C의 소성에서도 부피밀도는 3.47 g/cm³으로서 약 97%의 상대밀도를

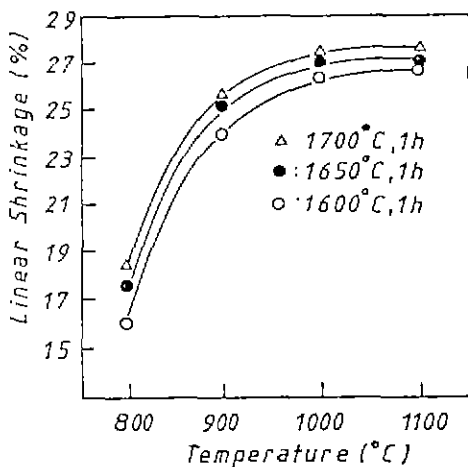


Fig. 6. Linear shrinkage changes of spinel specimens as a function of pyrolysis temperature.

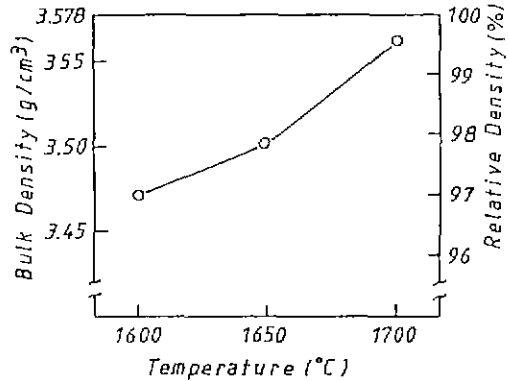


Fig. 7. Bulk density of spinel specimens sintered at each temperature for 1 hr.

보여, 본 분체는 매우 소결활성임을 알 수 있다.

1650°C의 소성에서 3.50 g/cm³(상대밀도 : 97.8%) 및 1,700°C의 소성에서 3.56 g/cm³(상대밀도 : 99.5%)의 부피밀도값을 보여, 1,600°C 이상의 소성으로서 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 여기서 상대밀도는 spinel의 이론 밀도를 3.578 g/cm³(ASTM card 21-1152)로 하여 계산하였다. 한편 R.J.Brattton은¹²⁾ Mg-Al 공침물의 하소에 의해 제조된 Mg-Al spinel 분체의 특성화와 소결성에 관한 연구에서, 1,000°C에서의 하소물로 제조된 시편을 1,600°C에서 3시간 소성하여 수축률이 약 23% 정도이며, 상대밀도가 95% 정도인 소결체를 얻었다. 이 값은 본 실험에서의 1,600°C, 1시간 소결체의 선수축률과 상대밀도 값인 26.4%와 97%보다 약간씩 작은 값으로서, 이들이 공침법으로 제조한 분체보다 본 분체가 좀 더 소결활성적이라고 추측할 수 있다.

Fig. 8과 Fig. 9에는 각 온도에서 합성한 mullite 분체로부터 제조한 가압성형체를 1,600, 1,650 및 1,700°C에서 1시간 소성후의 선수축률 변화와 이중 1,000°C에서 합성한 분체로부터 제조한 가압성형체의 소성온도에 따른 부피변화를 나타내었다. spinel의 경우와 비슷한 거동을 보이며, 합성온도에 따른 수축률의 차는 작으나 소성온도에 따른 차는 상대적으로 크다. 합성온도와 소성온도가 증가함에 따라 수축률은 포물선적으로 증가하며 동일소성온도에서 합성온도에 따른 차가 약 4~6% 정도이며, 동일 합성 온도에서 소성온도에 따른 차가 약 2~4% 정도이었다.

본 경우도 spinel의 경우와 마찬가지로 합성온도가 증가할수록 수축률의 차가 작아지며 1,000와 1,100°C의 합성

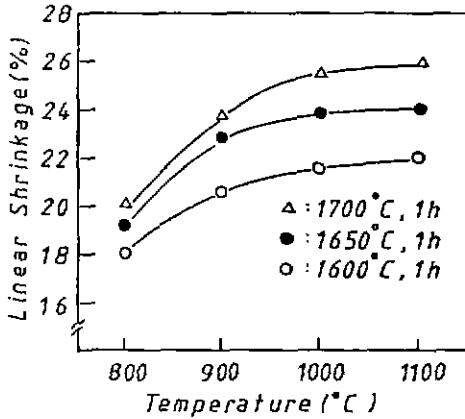


Fig. 8. Linear shrinkage changes of mullite specimens as a function of pyrolysis temperature.

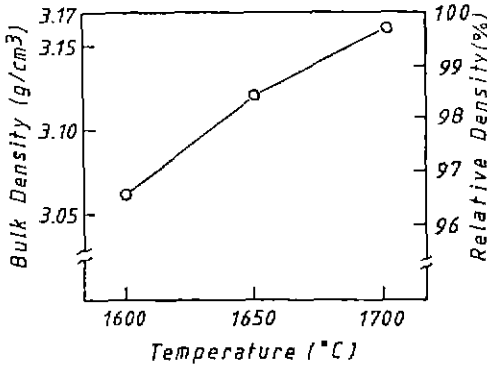


Fig. 9. Bulk density of mullite specimens sintered at each temperature for 1 hr.

온도에 따른 차는 미소하였다. 이는 spinel 소결체에서와 같이 생각할 수 있으나, 소성온도에 따른 수축률의 차가 조금 더 크다. 그리고 1,000°C에서 합성한 분체로부터 제조한 가압성형체를 1,600, 1,650 및 1,700°C에서 1시간 소성한 경우 부피밀도값이 각각 3.06, 3.12 및 3.16 g/cm³이었는데, 이는 mullite의 이론밀도를 3.17 g/cm³(ASTM card 15-779)으로 하여 계산하면, 각각 96.5, 98.4 및 99.7%의 상대밀도를 보여주는 것으로, 1,600°C 이상의 소성으로서 거의 이론밀도에 가까운 소결체를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

한편, H. Ohnishi 등¹³⁾은 alumina hydrosol과 colloidal silica를 화학양론조성의 mullite가 되게 혼합하여, 이 혼합물을 여과 세척하여 용액을 건조 및 1,250°C에서 4시간

하소한 뒤 분쇄하여 얻어진 분체로 성형시편을 만들어, 1,700°C에서 2시간 상압소결 및 1,650°C에서 1시간 가압소결하여 소결체를 제작하였다. 이것들의 부피밀도는 3.16 g/cm³로서 상대밀도 99% 이상을 보이는 것이었다. 이 값은 본 실험의 1,700°C, 1시간 소결체의 값과 유사한 것이나, 이들은 1,250°C의 고온에서 하소한 후, 이 하소물을 48시간 분쇄하여 최종분체로 사용한 점이 본 실험과 차이가 있다.

Fig. 10에는 1,000°C에서 합성한 forsterite 분체로부터 제조한 가압성형체를 1,420, 1,440, 1,460 및 1,480°C에서 2시간 소성하여 얻은 시편의 선수축률과 부피비중 변화를 보였다. Forsterite의 경우 1,420°C의 소성으로는 부피밀도가 2.13 g/cm³로서 낮은 밀도값을 보이나, 1,460°C 이상의 소성으로서 부피밀도가 약 3.0 g/cm³(상대밀도 92%) 이상으로 된다.

이와같이 소성온도에 따른 변화가 큰 것은 forsterite의 소결온도 범위가 좁기 때문에 소성온도에 따른 밀도변화의 폭이 크기 때문인 것으로 생각된다. Forsterite는 평형상태도¹⁴⁾에 의하면 MgO 57.3%, SiO₂ 42.7%의 조성으로서 1,890°C의 높은 융점을 가지나 이 조성에서 SiO₂가 증가함에 따라 융점은 급격히 저하해서 SiO₂가 약 60%에 달하면 1,557°C의 낮은 분해용융점을 가지는 준안정 규산염(MgO·SiO₂)이 된다.

물론 이 영역사이에서 광물조성은 주로 forsterite 외에 clino-enstatite, cristobalite가 생성된다. 그러므로 종래의 연구들은 소결온도를 낮추기 위하여 용제를 첨가하는 것 외에 과잉 SiO₂를 포함한 forsterite를 합성하고자

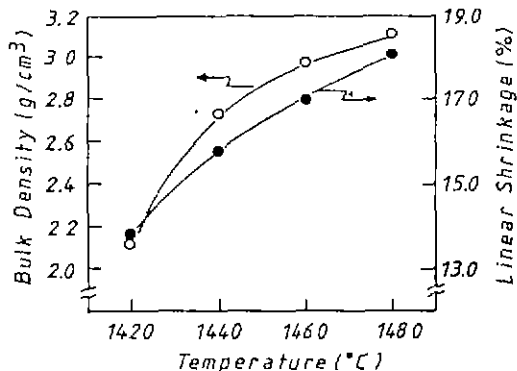


Fig. 10. Linear shrinkage and bulk density of forsterite specimens sintered at each temperature for 2 hrs

하였다. 그러나 실제로 forsterite 를 합성함에 있어 MgO 와 SiO₂를 정확하게 2 : 1 몰비로 하여도 분쇄 혼합공정 또는 절결체의 침가로 규산분이 과잉으로 포함될 가능성은 커지게 된다. 이와같이 과잉규산분의 forsterite 는 소결온도를 저하시키는 경향이 있으나 광물의 전이로 계반물성이 좋지 않게 된다. Lee 등¹⁵⁾은 고주파용 절연체로서 forsterite 자기에 관한 연구에서 소결온도를 낮추고 소결범위를 넓히기 위하여 forsterite 조성에서 MgO 가 2~6% 과잉인 forsterite chamotte 를 만들고 이에 광화체로서 BaCO₃를 5~15% 첨가하여 각 온도에 따른 forsterite 의 물성변화에 대하여 실험하였다. 1,500℃ 의 소결에서 선수축률은 전체적으로 약 16~20% 를 보였으며, 겔보기 비중이 2.9~3.15 g/cm³ 이었다 이 값들은 본 실험의 1,480℃ 소성경우와 비슷하나, 이들은 과잉의 MgO 와 BaCO₃가 절결체인 kaolin 과 쉽게 유리상을 만들어 소결온도가 급격히 저하될 수 있으며, 이로서 수축률 및 밀도가 증대하였을 것으로 생각된다.

Fig.11 에는 1,000℃ 에서 협성한 cordierite 분체로 부터 제조한 가압성형체를 1,370, 1,380, 1,390 및 1,400℃ 에서 2 시간 소성한 소결체의 선수축률 및 부피밀도의 변화를 보였다. 선수축률은 소결온도 1,370℃ 에서는 6.0% 이나, 1,400℃ 로 되면 14.9% 로 크게 증가하였으며, 부피밀도는 2.16 g/cm³로서 약 86%의 상대밀도(이론밀도 : 2.512 g/cm³)를 보였다.

일반적으로 cordierite 는 어떤 소결조제의 사용없이 순수한 cordierite 로 소결하기는 어려우며, 소결조제의 첨가는 큰 열팽창과 유전상수의 증가를 초래한다.¹⁶⁾ 그러므로 균일하고 미세한 cordierite 분체의 제조는 필수불가결한

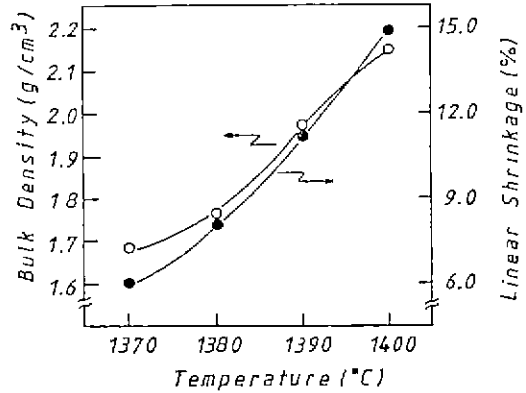


Fig.11. Linear shirinkage and bulk density of cordierite specimens sintered at each temperature for 2 hrs.

사항이나, 본 실험의 경우 하소온도가 1,000℃ 로서 높으므로 분체의 활성이 많이 저하되어 높은 밀도를 얻을 수 없었으며, 이후 하소온도의 영향에 따른 보다 더 깊은 연구가 요망된다.

왜냐하면 H.Suzuki 등¹⁷⁾은 금속알루미늄을 사용하여 졸-겔법에 의해 제조된 cordierite 조성분체의 치밀화거동에 관하여 연구하였는데, 800℃ 에서 13 시간 하소한 분체가 가장 좋은 소결성을 보인다고 하였다. 이들은 분체를 1,000℃ 이상에서 2 시간 하소할 때, 하소된 분체의 가압성형체는 1,400℃ 정도까지 거의 수축하지 않으나, 800℃ 이하에서의 하소는 소결온도 800~900℃ 범위의 온도에서 가압성형체의 급격한 수축을 보인다고 하였다. 이들의 1,000℃ 에서 하소한 분체로 제조한 가압성형체물 1



Fig.12. SEM photographs of spinel specimens sintered at each temperature for 1hr. (a) 1,600 (b) 1,650 and (c) 1,700℃.

400°C, 2시간 소성한 후 부피밀도는 약 1.7g/cm³로서 본 실험의 값보다는 작은 값이었다.

3.4 미세구조와 구성성분비

이하의 관찰 및 측정에 사용한 시편은 모두 1,000°C에서 합성한 분체로부터 제조한 것이다.

Fig.12에는 1,600, 1,650 및 1,700°C에서 1시간 소성한 spinel 시편의 SEM 사진을 보였다. SEM 관찰에 사용한 시편은 파단면을 1% HF로 24시간 화학에칭한 것이다. 사진에서 알 수 있듯이 입자들은 다각형의 형태를 이루며, 입자크기는 소성온도의 증가에 따라 현저한 증가를 보였다. 1,600°C에서 소성한 경우 입자들은 약 2~4μm 정도의 크기를 보이며, 1,650°C에서는 약 3~7μm 및 1,700°C에서는 약 4~8μm 크기로 성장하였다. 또한 Fig.13에는 이중에서 1,700°C에서 소결한 시편을 1,500°C에서 1시간 열에칭하여 spinel 입자와 전체 매트릭스에 대하여 EDAX 분석한 결과를 나타내었다.

하나의 입자에 대한 분석결과 MgO는 27.5wt%, Al₂O₃는 72.5wt%로서 거의 화학양론적인 조성이며 다른 불순물은 거의 존재하지 않았다. 한편 전체 매트릭스에 대한 분석결과에서는 MgO가 26.9wt%, Al₂O₃가 72.7wt%로 나타났으나, 불순물로서 SiO₂가 0.4wt% 존재하였다. 이것으로 미루어 보아 앞의 SEM 사진에서 존재하는 공극중의 일부는 화학에칭에 의해 용해되어 빠져나간 SiO₂성분에 기인하는 것 같다.

Fig.14에는 1,600, 1,650 및 1,700°C에서 1시간 소성한 mullite 시편의 SEM 사진을 보였다. Mullite 입자들은 spinel의 경우와는 달리 소결온도에 따라 큰 입성장을 보

이지 않고 비교적 균일한 조직을 보이고 있다. 또한 일반적인 mullite 자기에서 볼 수 있는 길쭉한 침상의 형태와는 달리 주로 잘막한 각주의 형태를 보여준다. 1,600°C에서 소성한 경우 입자의 크기가 주로 약 2μm 정도의 크기이며 공극도 존재하나, 1,650 및 1,700°C에서는 입자들이

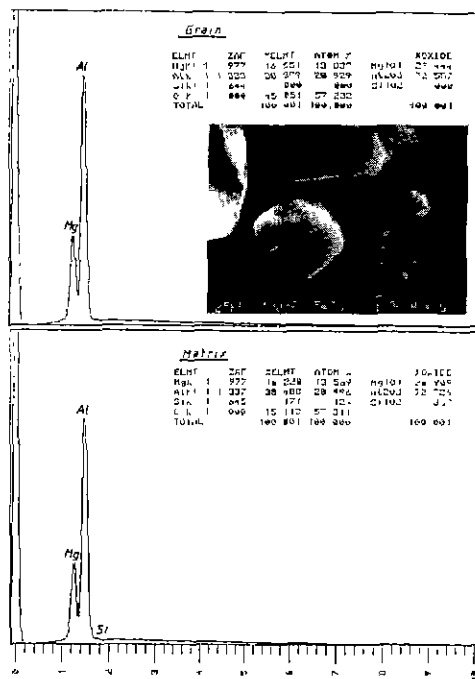


Fig.13. EDAX analysis of spinel specimen sintered at 1700°C for 1 hr.

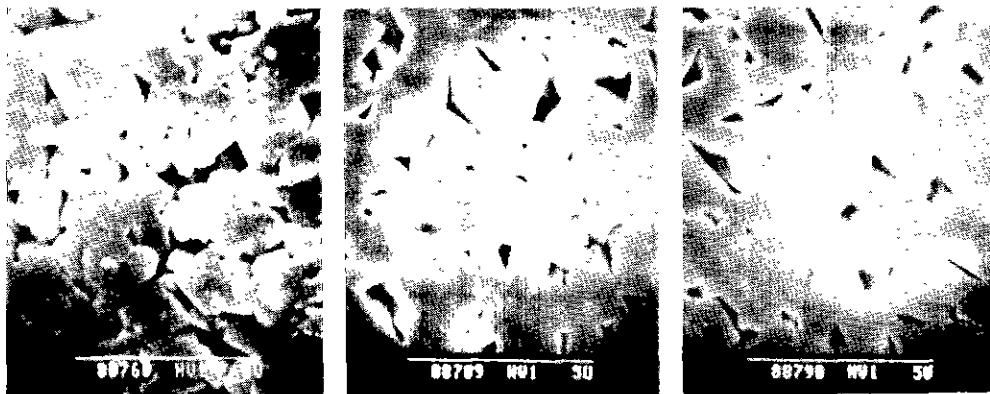


Fig.14. SEM photographs of mullite specimens sintered at each temperature for 1 hr. ; (a) 1,600 (b) 1,650 and (c) 1,700°C

3 μm 정도로 성장하면서 입자들이 서로 완전한 합체현상을 보여주며, 조그만 췌기상의 공극들이 다소 존재한다. 또한 1,700°C 소결체의 구성성분비 및 불순물등을 알아보기 위하여 하나의 입자와 전체 매트릭스에 대해서 EDAX 분석을 하였는데 결과는 Fig.15와 같다. 입자에 대한 분석결과 Al_2O_3 가 70.5 wt% 이고 SiO_2 가 29.5 wt%이었으며 불순물은 거의 존재하지 않았다. 이 값은 화학양론조성의 계산치와 약 1wt% 정도 차이를 보이는 것으로 거의 화학양론조성으로 볼 수 있다. 전체 매트릭스에 대한 분석결과 Al_2O_3 가 70.7 wt%이고, SiO_2 가 27.1 wt%이었으며, 불순물로서는 Na_2O , MgO , K_2O 및 CaO 가 각각 0.7, 1.3, 0.1 및 0.1 wt% 존재하였다. 이들 불순물들은 주로 입체에 존재하고 있는 것으로 생각되며 SiO_2 와 함께 유리상을 형성할 것이다. 이는 Fig.14의 사진에서 췌기상의 공극으로 보이는 곳에 준안정 유리상으로 자리하고 있다가 화학에칭에 의해 제거되었을 것으로 생각된다.

이것은 J.A.Pask 등¹⁴⁾이 졸-겔법으로 제조한 분체로부터 1,700°C에서 소성한 시편의 미세구조 관찰과 유사한 것으로서, 이들이 colloidal로 분류한 분체로부터 제조한 소결체의 미세구조는 각주형태의 mullite와 준안정액상의 2상으로 형성된다고 하였다. 이들은 mullite 고용체의 범위가 1,700°C에서 73~75.5 wt% Al_2O_3 정도로 3:2 mullite의 71.8 wt% Al_2O_3 보다 Al_2O_3 과잉측으로 치우칠 수 있음을 제시하였다.

Fig. 16에는 1,480°C에서 2시간 에칭한 forsterite 시편과 1,400°C에서 2시간 소성한 cordierite 시편의 미세구조 사진을 보였다. 관찰은 1% HF 용액중에서 2시간 에칭

한 표면에 대하여 행한 것인데, forsterite의 경우 3 μm 정도크기의 입자들이 서로 뭉쳐져있으며, 큰 공극도 존재하고 있다. 이 시편은 상대밀도가 92% 정도인 것이며 입 성장도 미미하였다.

Cordierite 경우는 입자들이 서로 미세하게 엉켜있어,

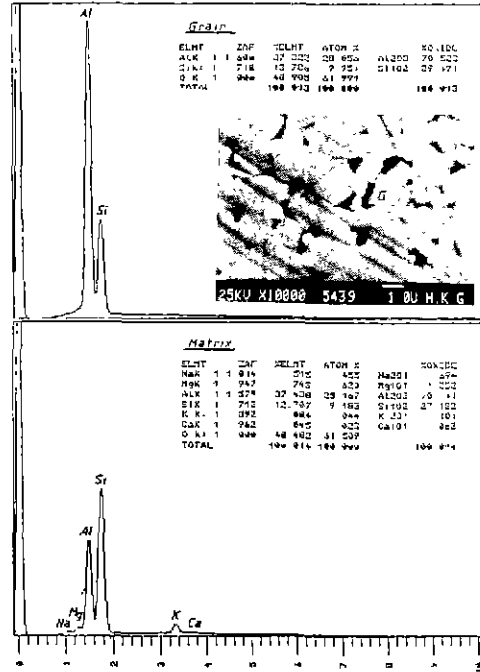


Fig.15. EDAX analysis of mullite specimen sintered at 1,700°C for 1 hr.

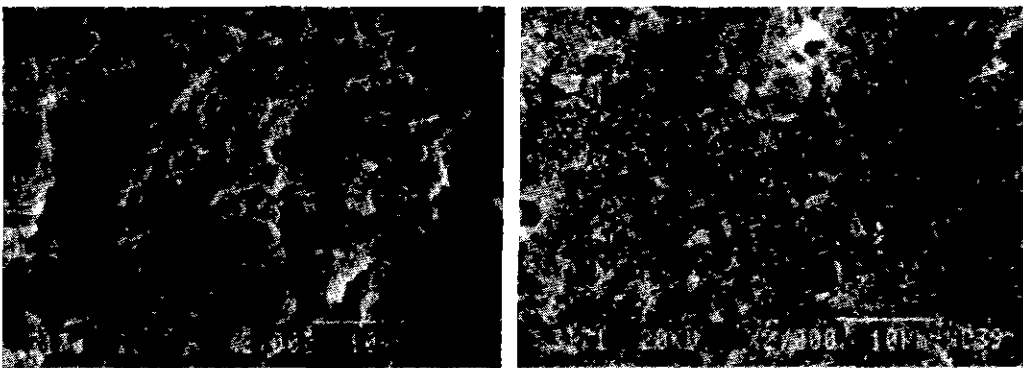


Fig.16. SEM photographs ; (a) forsterite specimen sintered at 1,480°C and (b) cordierite specimen sintered at 1,400°C for 2 hrs.

어떤 특징적인 모양을 관찰하기 힘들었으며, 대체적으로 팔각형 침상의 형태를 보이고 큰 공극이 분리되어 형성되어 있음을 알 수 있었다.

3.5 기계적 성질과 열팽창 계수

Fig. 17에는 1, 600, 1, 650 및 1, 700°C 에서 1 시간 소성한 spinel 시편의 Vickers 경도와 파괴인성값의 변화를 나타내었다. Vickers 경도값은 소성온도 1, 600°C 에서 약 11.0 GPa, 1, 650°C 에서 11.7 GPa로 조금씩 증가하였으며, 1, 700°C 에서는 13.7 GPa로 증가하였다. 또한 파괴인성값은 1, 600, 1, 650 및 1, 700°C 에서 각각 2.1, 2.4 및 2.6 MN/m^{3/2}의 값을 보였다.

그러나, S.Kanzaki 등³⁾은 MgO와 Al₂O₃의 혼합물을 1, 450°C 에서 75.5 MPa의 압력으로 hot-pressing 하여 만든 소결체(기공률<1%)에서 2.2 MN/m^{3/2}의 파괴인성값을 얻었다. 이 값은 본 실험과 소결온도 및 방법이 다르므로 직접 비교할 수는 없으나, 본 실험의 1, 600°C 소결체와 비슷한 값이며, 1, 650 및 1, 700°C 의 소결체보다는 작은 값을 알 수 있다. Fig. 18에는 1, 600, 1, 650 및 1, 700°C 에서 1 시간 소성한 spinel 시편의 상온 3점 꺾임강도 및 1, 200°C 까지의 고온 꺾임강도값의 변화를 나타내었다.

상온꺾임강도 값은 측정값에 산란이 있기는 하지만 1,

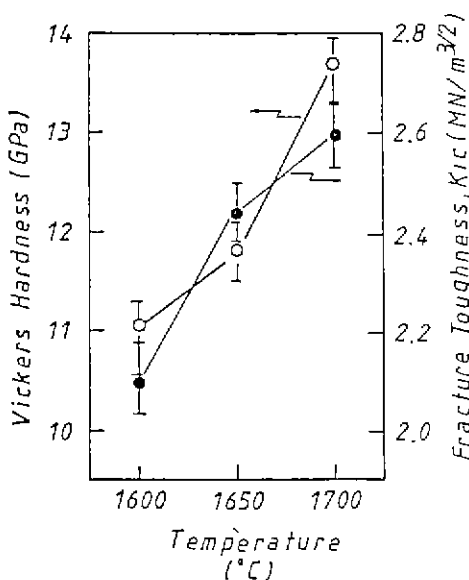


Fig. 17. Vickers hardness and fracture toughness of spinel specimens sintered at each temperature for 1 hr.

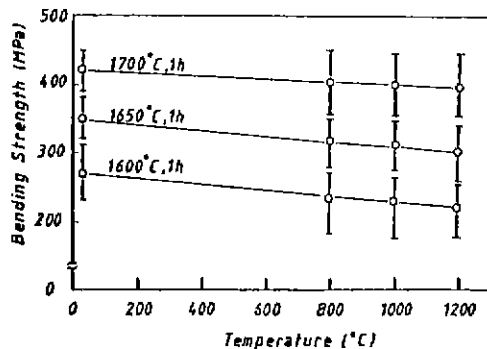


Fig. 18. Bending strength of spinel specimens sintered at each temperature as a function of temperature.

600, 1, 650 및 1, 700°C 에서 소성한 경우 각각 270, 350 및 425 MPa의 값을 보였다. 또한 각 온도에서 소성한 시편은 1, 200°C 까지의 폭강도 시험에서도 20~30 MPa 정도의 감소만을 보일 뿐 거의 상온강도 값을 유지하였다. 한편 1, 700°C, 1 시간 소성한 시편의 상온꺾임강도값인 425 MPa는 S.Kanzaki 등³⁾이 보고한 값 475 MPa 보다 약간 작은 값인데, 이는 이들이 제작한 시편이 hot-pressing 하여 소결하였으므로 소결체의 평균입경이 1 μm로서 본 소결체와 미세구조상의 차이에 의한 것으로 생각할 수 있다.

1, 600, 1, 650 및 1, 700°C 에서 1 시간 소성한 mullite 시편의 Vickers 경도와 파괴인성 값의 변화를 Fig. 19에 나타내었다. Vickers 경도값은 소성온도별로 각각 11.0, 12.5 및 13.5 GPa 값을 보였으며, 파괴인성값은 각각 1.9, 2.1 및 2.2 MN/m^{3/2}이었다.

한편 H.Ohnishi 등¹³⁾은 1, 700°C 에서 2 시간 상압소결하여 얻은 mullite 소결체로부터 1.8 MN/m^{3/2}의 파괴인성값을 얻었으며, S.Kanzaki 등¹⁹⁾은 1, 650°C 에서 4 시간 상압소결하여 2.4~2.8 MN/m^{3/2}의 파괴인성 값을 보였는데, 전자의 경우는 본 실험에서 얻은 값보다 0.4 MN/m^{3/2} 정도 작은 값이며, 후자의 경우는 0.2~0.6 MN/m^{3/2} 정도 크나, 파괴인성은 압인방법으로 측정시 소결체의 기공률 및 균열의 길이측정의 오차에 의해 측정값의 산란을 보이므로 이들값의 직접 비교는 힘들다.

Fig. 20에는 이들 mullite 시편의 상온 및 고온 3점꺾임강도값의 변화를 보였다. 상온꺾임강도의 경우 1, 600°C 의 소결체는 170 MPa, 1650°C 의 것은 310 MPa 및 1,

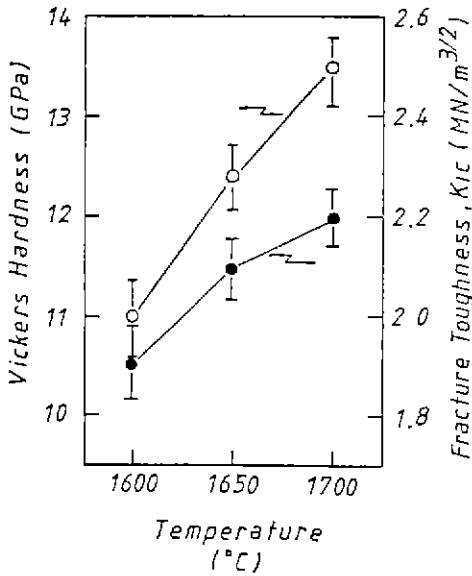


Fig. 19. Vickers hardness and fracture toughness of mullite specimens sintered at each temperature for 1 hr.

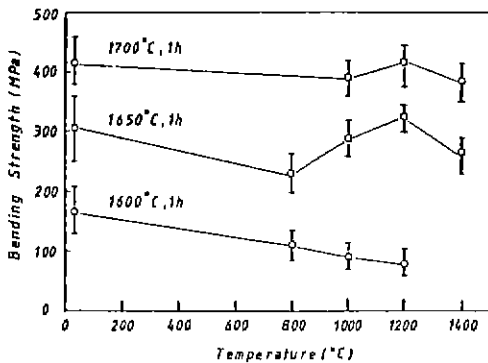


Fig. 20. Bending strength of mullite specimens sintered at each temperature as a function of temperature.

700°C 의 것은 430 MPa 의 값을 보였다. 그런데 1,700°C 에서 1 시간 소성한 시편의 꺾임강도 값은 S.Kanzaki 등¹⁹⁾이 보고한 값 350~400 MPa 보다 약간 큰 값이며, T. Mah 등²⁰⁾이 보고한 값 150 MPa 보다는 2 배가 넘는 값이다. 고온강도값은 1,600°C 소결체의 경우 1,200°C 까지 약간씩 감소하나, 1,650 및 1,700°C 소결시편에서는 800°C 까지 약간 감소하다가 1,100~1,200°C 부근에서는 오히려

약간 증가하였다. 이 거동은 Al₂O₃와 Si₃N₄ 소결체의 경우와는 다른 양상을 보이는 것으로, 800°C 까지의 강도감소는 소결체의 잔류응력에 기인하며, 1,100~1,200°C 부근에서의 강도증가는 입계의 미끄러짐과 mullite 의 자체 미세구조특성에 의한 소성변형에 의존하는 것으로 생각된다.¹⁹⁾

Table 2 에는 1,600, 1,650 및 1,700°C 에서 1 시간 소성한 spinel 및 mullite 시편의 800°C 까지의 열팽창계수를 보였다. 열팽창계수는 소성온도의 증가에 따라 커지며, 각 소성온도에서 거의 직선적으로 증가하였다. 동일온도에서 spinel 시편은 mullite 시편에 비해 약 2 배정도의 팽창을 보였다. 1,700°C 소성시편의 경우 spinel 이 10.11×10⁻⁶°C⁻¹였으며, mullite 가 5.49×10⁻⁶°C⁻¹의 값을 보였다.

Table 2. Thermal Expansion Coefficients of Spinel and Mullite Specimens Sintered at each Temperature for 1 hr.

Specimen	Sintering Temperature(°C)	Thermal Expansion Coefficient(×10 ⁻⁶ °C ⁻¹)
Spinel	1600	7.94
	1650	8.11
	1700	10.11
Mullite	1600	4.64
	1650	5.09
	1700	5.49

Table 3. Thermal Expansion Coefficient of Forsterite and Cordierite Specimens Sintered at each Temperature for 2 hrs.

Specimen	Sintering Temperature(°C)	Thermal Expansion Coefficient(×10 ⁻⁶ °C ⁻¹)
Forsterite	1460	8.33
	1480	9.02
Cordierite	1370	0.67
	1390	1.26
	1400	1.64

다.

Table 3에는 각각 1,460 및 1,480°C 에서 2시간 소성한 forsterite 시편의 열팽창계수와 1,390 및 1,400°C 에서 2시간 소성한 cordierite 시편의 열팽창계수를 나타내었다. 열팽창계수는 소결온도의 증가에 따라 커지며, forsterite 시편의 경우 1,480°C 소성한 시편은 $9.02 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 의 값을 보였으며, cordierite 시편의 경우 1,370°C 소결시편은 밀도가 낮아 $0.67 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 이었으나, 1,400°C 소결시편은 $1.64 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 의 값을 보였다.

4. 결 론

분무열분해법에 의해 합성한 spinel, mullite, forsterite 및 cordierite 조성분체로서 제조된 소결체의 소결성을 규명하는 본 연구범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 합성분체의 가압성형체로 부터 각 온도에서 소성한 spinel(1,600°C ~1,700°C), mullite(1,600°C ~1,700°C), forsterite(1,420°C ~1,480°C) 및 cordierite(1,370°C ~1,400°C) 소결체는 단일상이며, 합성온도 및 소성온도의 증가에 따라 피크의 강도가 약간씩 증가하였으나, 1,000°C 와 1,100°C 의 합성분체는 거의 비슷한 경향을 보였다.

2) 1,000°C 에서 합성한 spinel 분체로 부터 제조한 가압성형체를 1,600°C, 1,650°C 및 1,700°C 에서 1시간 소성한 후의 선수축률은 26.4, 27.1 및 27.5% 이었으며, 부피비중은 3.47, 3.50 및 3.56 g/cm³이었다. Mullite의 경우는 선수축률이 21.5, 23.8 및 25.6% 이었으며 부피비중은 3.06, 3.12 및 3.16 g/cm³이었다.

Forsterite 및 cordierite 의 분체는 1,480°C 및 1,400°C 에서 2시간 소성한 후의 선수축률과 부피비중이 각각 18.1 및 14.9%와 3.13 및 2.16 g/cm³이었다.

3) 2)에서 1,700°C, 1시간 소성한 spinel 소결체의 경우 입자는 27.5 wt% MgO 및 72.5 wt% Al₂O₃, 전체 매트릭스는 각각 26.9 및 72.7 wt%의 구성성분비를 보여 거의 화학양론조성이었으나 불순물로서 SiO₂가 0.4 wt% 정도 존재하였다. mullite의 경우 입자는 70.5 wt% Al₂O₃ 및 29.5 wt% SiO₂, 전체 매트릭스는 각각 70.7 및 27.1 wt%의 구성성분비를 보였으나, 불순물로서 Na₂O₃, MgO, K₂O 및 CaO가 각각 0.7, 1.3, 0.1 및 0.4 wt% 정도 존재하였다.

4) 3)의 spinle 과 mullite 소결체의 경도(Hv) 및 파괴

인성값은 각각 13.7 GPa 및 2.6 MN/m^{3/2}과 13.5 GPa 및 2.2 MN/m^{3/2}이었다. 상온취임강도값은 각각 425 와 430 MPa 이었는데, 고온에서도 약간의 강도저하만 보일 뿐 거의 상온강도값을 유지하였다. 또한 열팽창계수는 각각 10.11 및 $5.49 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 이었다. 1,480°C 에서 2시간 소성한 forsterite 소결체의 열팽창계수는 $9.02 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 이었으며, 1,400°C 에서 2시간 소성한 cordierite 소결체는 $1.64 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 의 값을 보였다.

[감사의 글]

본 연구는 한국 과학재단의 연구비에 의해 수행된 것으로서, 이에 심심한 감사를 드리는 바입니다.

REFERENCES

1. R.J.Bratton, "Translucent Sintered MgAl₂O₄", *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(7) 283-36 (1974).
2. J.T.Bailey et al., "Magnesia-Rich MgAl₂O₄ Spinel Ceramics", *Am. Ceram. Soc., Bull.*, **50**(5), 493-96 (1971).
3. S.Kanzaki et al., "Effect of Non-Stoichiometry on Microstructure and Mechanical Strength of Mg-Al Spinel Ceramics", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **87**(5), 230-36 (1976).
4. E.S.Lee et al., "A Study on the Forsterite Porcelain as a High Frequency Insulator(II)", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **19**(3), 205-14 (1982).
5. M.Sugiura et al., "Properties of Forsterite Porcelain Containing Excess Silica, Fosterite Porcelain as High Frequency Insulator(I)", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **67**(10), 333-43 (1959).
6. Y.Hirose et al., "Thermal Expansion of Hot-Pressed Cordierite Glass Ceramics", *J. Mat. Sci. Let.*, **3**, 153-55 (1984).
7. K.Watanabe et al., "Coalescence and Crystallization in Powdered High-Cordierite(2 MgO 2 Al₂O₃ 5 SiO₂)", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(4) c-102-103 (1985).
8. J.H.Park et al., "A Study on the Preparation of MgO-Al₂O₃-SiO₃ System Ceramic Powders by Spray Pyrolysis Method", *J. Kor. Ceram. Soc.*,

- 25(4), 397-407 (1988).
9. D.W.Richerson, p.87 in *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker Inc., (1982).
 10. A.G.Evans et al., "Fracture Toughness Determination by Indentation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (7), 371-72 (1976).
 11. S.Kanzaki et al., "Sintering of Spray Pyrolyzed Mg-Al Spinel Powder", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91** (4), 164-70 (1983).
 12. R.J.Bratton, "Characterization and Sintering of Reactive MgAl₂O₄ Spinel", **48**(11), 1069-75 (1969).
 13. H.Ohnishi et al., pp.633-41 in "Ceramic Materials and Components for Engines", Verlag Deutsche Keramische Gesellschaft, 1986.
 14. E.M.Levin et al., "Phase Diagrams for Ceramists", The Am. Ceram. Soc. Inc., (1964).
 15. Eung-Sang Lee et al., "A Study on the Forsterite Pocerlain as a High Frequency Insulator (II) (Influence of BaCO₃, excess Mgo on the Properties Forsterite Porcelain)", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **19**(3) 205-14 (1983).
 16. D.L.Evans et al., "Thermal Expansion and Chemical Modifications of Cordierite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(11-12), 629-34 (1980).
 17. H.Suzuki et al., "Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alkoxide (Part 2)-Sintering-", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(2), 170-75 (1987).
 18. J.A.Pask et al., "Effect of Sol-Gel Mixing or Mullite Microstructure and Phase Equilibria in the α -Al₂O₃-SiO₃ System", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10), 704-07 (1987).
 19. S.Kanzaki et al., pp.625-31 in "Ceramic materials and Components for Engines", Verlag Deutsche Keramische Gesellschaft, 1986.
 20. T.Mah et al., "Mechanical Properties of Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(10), 699-703 (1983).