

MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 요업원료의 제조 및 소결특성  
--에멀전법에 의한 Mullite 분체의 저온합성--

현상훈 · 이희수 · 송승룡

연세대학교 요업공학과

(1989년 4월 6일 접수)

---

Low-Temperature Synthesis of Mullite Powders by the Emulsion Technique

Sang Hoon Hyun, Hee Soo Lee and Seung Ryong Song

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received April 6, 1989)

요 약

황산 알루미늄과 규산소다 용액으로부터 에멀전-가열석유 증발법에 의하여 mullite 분체가 합성되었으며, mullite 화 반응 온도 및 메카니즘 그리고 합성분체 특성이 연구되었다. 또한 규산소다에서 유입된 Na잔유물이 최종 소결체의 물성과 미세구조에 미치는 영향을 규명하였다. Mullite는  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.2 \text{SiO}_2 + 3.3 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \xrightarrow{750^\circ\text{C}} 1.1(3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8.9 \text{SO}_3$  와 같은 반응 메카니즘에 의하여 저온에서 합성될 수 있었다. 합성 mullite 분체는  $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ 의 조성을 갖는 직경이  $1 \mu\text{m}$  정도인 중공상의 구형으로서 상당한 과립현상을 나타내었으며 mullite 소결체의 밀도와 파괴인성은 미량의 잔존 Na의 영향때문에 다소 저하됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Mullite powders were synthesized from the common solution of aluminum sulfate and sodium silicate solutions by the emulsion-hot kerosene technique. The reaction temperature and mechanism for mullitization and the characteristics of synthesized mullite powders were investigated. The effect of Na components introduced from sodium silicate solution on the physical property and microstructure of sintered mullites was also examined.

It was proved that mullites were formed at  $750^\circ\text{C}$  through the reaction mechanism of  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.2 \text{SiO}_2 + 3.3 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 1.1(3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8.9 \text{SO}_3$ . Synthetic mullite powders consisted of the composition of  $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$  and showed highly agglomeration of hollow spherical particles of  $1 \mu\text{m}$  diameter. The density and fracture toughness of sintered mullites were somewhat reduced because of the effect of a very small amount of residual Na components.

## 1. 서 론

Mullite는  $Al_2O_3-SiO_2$  성분 계의 물질중 고온 및 상온에서 유일하게 안정한 화합물로서 고온 내화재료 및 구조재료등을 비롯하여 마이크로 일렉트로닉스의 기판재료와 항공-우주 산업재료에 이르기까지 그 실용 범위가 매우 광범위하다.<sup>1,2,3)</sup> 그러나 mullite는 넓은 조성범위에서 고용될 수 있을 뿐만 아니라 고용범위에 따라 서로 다른 물성을 나타내기 때문에 화학양론적인 mullite를 효율적으로 합성할 수 있는 공정개발에 상당한 관심을 기울여 왔다.

종래의 고상반응에 의한 mullite 합성법<sup>4,5,6)</sup>이 지니는 단점을 제거할 수 있는 액상합성법에서의 출발 물질로서는 수용성 금속염이나 금속의 수산화물 또는 금속 알콕사이드 계통의 물질들을 주로 사용하지만 mullite 합성시에는 수용성 실리카 성분이 극히 제한되어 있으므로 주로 TEOS(tetraethylortho-silicates)를 사용하여왔다.<sup>7,8,9)</sup> 그러나 TEOS는 가격이 고가이고 인체에 유독한 성분을 배출시킬뿐만 아니라 공업적인 측면에서 수율이 낮아 비경제적이기 때문에 TEOS 대신에 다른 실리카 성분 공급원의 이용 가능성에 대한 연구가 매우 중요시 되고 있다.

액상법중에서도 공침법이나 증발분해법에 의하여 mullite와 같은 복합성분의 분체제조시에는 조성 조절이 어렵거나 또는 편석 현상에 의하여 균질한 분말을 얻기 어려운 경우가 종종 있다. 반면에 액상법중 에멀전-가열석유 증발법은 분무증발법에서의 분무액적의 크기보다 훨씬 작은 용액의 액적을 만들 수 있음과 동시에 용매 성분을 급증발시킬 수 있기 때문에 기화과정에서 발생될 수 있는 선택적 결정화를 억제하여 양이온의 편석 현상을 방지하거나 매우 작은 액적내에 국한시켜 최소화함으로써 보다 균질한 다성분계의 분체 제조가 가능한 것으로 알려져 있다.<sup>10)</sup>

따라서 본 연구에서는 황산 알루미늄과 실리카 성분 공급원으로 규산소다용액을 출발 물질로한 에멀전-가열석유 증발법에 있어서 mullite화 반응온도 및 메카니즘을 규명함과 동시에 합성 조건에 따른 mullite분체의 특성 변화와 규산소다에서 유입된 Na 잔유물이 최종 소결체의 물성에 미치는 영향을 규명하여 새로운 mullite분체의 저온 합성 공정을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험

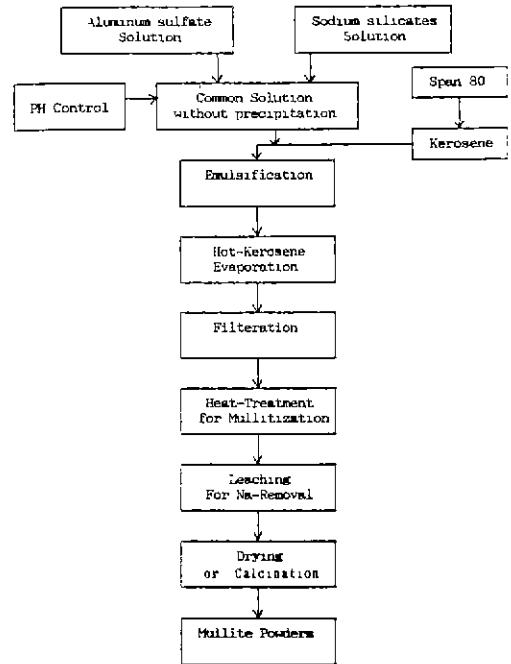


Fig.1. Flow sheet for synthesis of mullite powders.

본 연구에서 설정한 mullite 분체합성 공정도 (Fig.1)는 일반적인 에멀전-가열석유 증발법에서와 비슷하나 실리카의 공급원으로서 규산소다 용액을 사용하였기 때문에 침전이 생성되지 않는 공통용액의 제조를 위한 처리, mullite화 반응을 위한 열처리 및 출발물질에서 유입된 Na 성분의 제거를 위한 용출 조작등이 부수적으로 수반되어야 한다.

### 2.1. 에멀전 제조

Mullite의 알루미늄 성분 공급원로서는 황산 알루미늄( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 \sim 18 H_2O$ )을 사용하였으며, 실리카 성분에는 비교적 경제성이 우수한 규산소다 용액을 사용하였다. 규산소다 용액에 함유된 실리카 성분량을 결정하기 위하여 원자 흡광 분석기 (Perkin Elmer, Model No. 2380)로 분석한 결과 용액의 조성은 대략 17~18 wt.%  $Na_2O$ , 37~38 wt.%  $SiO_2$  그리고 44~46 wt.%  $H_2O$  이었다.

규산소다 용액은 공기중에 방치하거나 산등에 접촉시키면 분해되어 점차로 증발 반응이 일어나 겔(Gel)화가 진행되는데<sup>11)</sup> Table 1에서와 같이 pH가 2.65인 20 wt.%의 황산 알루미늄 용액과 20 wt.%농도의 규산소다 용액을 혼합하였을 때에는 공통용액을 형성하지 않고 겔상태의

Table 1. pH of Common Solution.

Materials (Solution)	Concentration (wt%)	pH at 18°C
Aluminum sulfate solution	20	2.65
Sodium silicate solution	20	13.7
Common solution	20	—

Table 2. Conditions Used in the Preparation of Emulsion.

Conditions		Numerical values
Aluminum sulfate/Sodium silicate solution (wt%)		5/1~6/1
Conc. of precursors in common solution (wt%)		20.0
Emulsion	Vol. ratio of solution/kerosen	60/40
	Span 80 (vol. %)	1.0
Stirring rate (rpm)		6,500
Stirring time (min)		60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in mullite powders (wt%)		67.5~71.4
SiO <sub>2</sub> in mullite powders (wt%)		32.5~28.6

침전물이 형성되었다. 따라서 본 실험에서 요구되는 침전물이 없는 공통용액은 황산알루미늄 용액에 미리 적합한 pH 조절제를 일정량 첨가한 후에 규산소다 용액을 혼합함으로써 얻을 수 있었다. 에멀전 제조는 Table 2에 주어진 조건에 따라 20 wt.% 농도의 공통용액과 석유와의 체적비가 60/40이 되도록 일정량의 공통용액을 water-in-oil 타입 에멀전 제조에 사용되는 계면 활성제 span 80이 1 vol.% 용해되어 있는 석유속으로 서서히 적하시키면서 60분간 6,500 rpm의 속도로 강력교반기를 사용하여 교반시켜 이루어졌다. 화학 양론적 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> mullite

를 제조하기 위하여 Table 2에서와 같이 출발물질인 황산 알루미늄과 규산소다용액의 첨가비율을 5/1 및 6/1로 하였는데, 출발물질의 비율을 두가지로 사용한 이유는 규산소다 용액내의 SiO<sub>2</sub> 성분 조성이 대략적인 값으로 정확하지 않기 때문이다.

최종 분체는 일반적인 에멀전-가열석유 증발법<sup>12)</sup>에 따라 에멀전을 비등점 근처인 160~170°C로 유지된 증발 장치 내의 석유속으로 서서히 적하시켜 에멀전 액적내의 물을 순간적으로 증발시킨후, 석유속에 분산되어 있는 무수 금속염들을 여과-건조-mullite화 처리-하소함으로써 얻을 수 있었다.

## 2.2. Mullite 분체의 합성 및 소결

에멀전-가열석유 증발법에 의하여 얻은 중간 생성물인 무수 금속염 분말을 열처리함으로써 최종 mullite 분체를 제조할 수 있었다. 그러나 중간 상태의 금속염 혼합 분말은 열처리 과정을 거치면서 mullite와 Na 화합물로 변환되기 때문에 Na 화합물을 제거하기 위하여 2차 증류수 및 3N 용액을 사용한 용출 조작을 실시하였다. 용출 조건은 열처리 분말 1g에 대하여 용출액을 20 cc 첨가한 후, 40°C에서 3시간 동안 magnetic hot-stirrer를 이용하여 교반하는 조작을 1단계로 하여 2차 증류수에 대해서는 5단계 그리고 3N 질산 용액에 대해서는 3단계에 걸쳐 용출이 시도되었다. 용출의 각 단계별 Na 화합물의 용출 정도는 용출 용액의 전기 전도도와 2차 증류수의 전기 전도도값을 비교하여 측정하였으며 용출되지 않고 분체내에 잔존하는 Na 화합물의 양은 EDAX를 이용하여 분석하였다. Mullite화 반응과정과 합성 온도 그리고 합성후 상의 변화를 관찰하기 위하여 300~900°C까지 100°C간격으로 60분간 열처리한뒤 상온에서 X선 회절 분석을 실시하였으며 또한 900°C까지 DTA와 TGA에 의한 열분석 결과와 비교, 분석하였다. 최종 mullite의 조성 결정 및 mullite 상의 재확인을 위하여 각각 EDAX와 IR 분석을 실시하였으며 각 분말의 형상 및 입자 크기는 SEM 및 TEM에 의하여 관찰되었다.

소결용 시편은 용출 과정을 끝낸 mullite 분체를 원형 mould에서 1,000 kg/cm<sup>3</sup>의 압력으로 1차 성형한후 15,000 psi의 압력으로 냉간 정수압 성형을 하여 제작하였다. 소결은 1,350~1,600°C 온도범위에서 각각 2시간씩 상압 소결하였으며 이때 승온속도는 20°C/min가 되도록 하였다. 고온에서 열처리 또는 소결 조건에 따른 상의 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절 분석을 실시하였으며 표

면 및 파단면의 구조를 SEM으로 관찰하였다. 합성 mullite의 소결성은 소결온도에 따른 상대밀도 변화로 측정하였으며 소결체의 파괴인성은 Vicker's 경도 시험기로 측정하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성 Mullite 분체

3.1.1. Mullite화 반응 메커니즘

석유중발 과정을 거쳐 제조된 복합염 분체내에서 mullite가 생성되는 반응온도와 메커니즘을 결정하기 위하여 Fig.2에서와 같이 열처리 온도에 따른 X선 회절 분석을 실시하였다. Fig.2에서 알 수 있는 바와 같이 700°C까지는 주로 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 meta-규산소다 상들이 존재하나 750°C에서는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 mullite 상들이 나타나기 시작하여 800°C이상에서는 mullite의 피크 강도가 증가함을 알 수 있다. 따라서 mullite화 반응은 750°C에서 일어난다고 볼 수 있으며 규산소다 용액의 조성을 고려할 때 다음과 같은 이론적인 mullite화 반응 메커니즘을 쓸 수 있다.

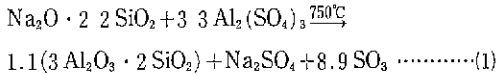


Fig.3은 식(1)의 mullite화 반응식을 뒷받침하기 위하여 900°C까지 DTA 및 TGA 분석을 실시한 결과로서 200°C~500°C사이의 넓은 온도 범위에서는 석유 및 제면 활성제의 산화와 같은 복합 반응에 의한 넓은 발열 피크가 나타나고 있으며 약 350°C부근에서는 구조수의 탈수에 의한 약한 흡열 피크가 존재한다. 또한 750°C부근에서 일어나는 TGA 폭선상의 급격한 무게 감소율은 약 56%에 해당되는데 이는 반응식 (1)에서 발생하는 SO<sub>3</sub>가스의 방출에 의한 것으로 반응식에 따른 이론적 무게 감소율(53.8%)과 좋은 일치를 보여주고 있으며 750°C에서 급격한 무게 감소와 동시에 생기는 강한 흡열 피크는 SO<sub>3</sub>가스의 방출에 의한 것이며 750°C보다 조금 높은 온도에서의 발열피크가 mullite와 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 생성에 기인된 것으로 볼 수 있으나 이 두 반응이 거의 같은 온도에서 이루어지고 있기 때문에 발열피크는 뚜렷이 나타나지 않고 있다.

반응식 (1)과 같은 저온에서의 mullite 반응이 일반적인 반응에 의해서도 일어날 수 있는지를 규명하기 위하여 Fig.4에서와 같이 황산 알루미늄 분말과 분말 상태의 규

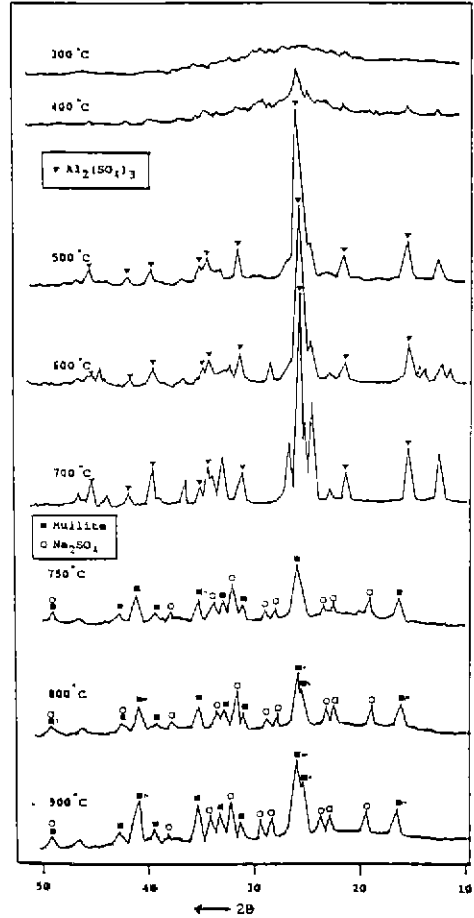


Fig.2. XRD curves of synthetic powders heat-treated at various temperatures.

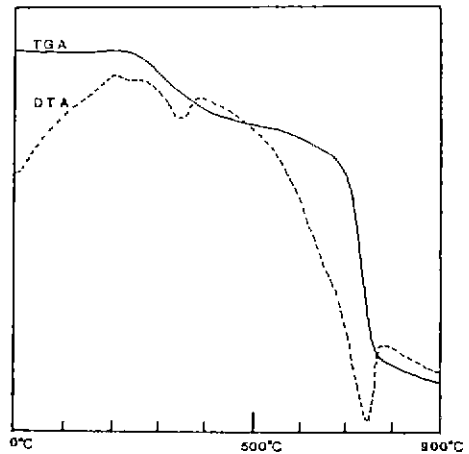


Fig.3. DTA and TGA curves of powders dried.

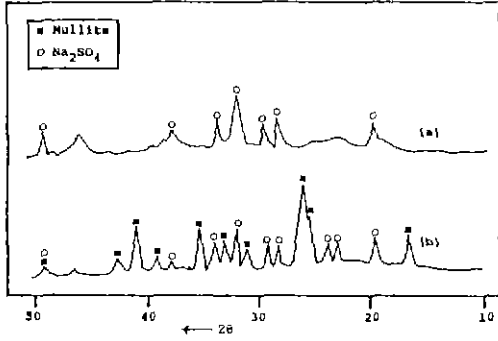


Fig. 4. XRD curves of powders heat-treated at 800°C (a) derived from the mechanical mixture of aluminum sulfate and meta-sodium silicate and (b) derived from common solution.

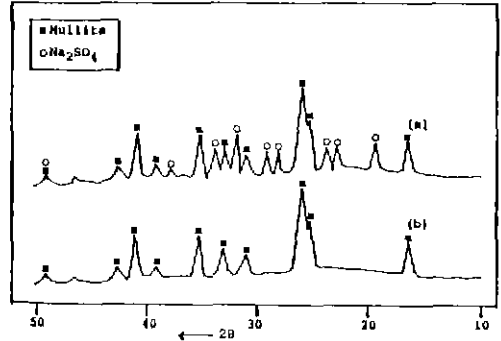


Fig. 5. XRD curves of powders heat-treated at 800°C : (a) before leaching and (b) after leaching

산소다를 기계적으로 혼합한후 열처리하여 X선 회절 분석을 실시한 결과 mullite 상은 생성되지 않고 일부의 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>만이 확인된 반면에 공통용액 상태에서 얻은 분말의 경우에는 뚜렷한 mullite 피크가 존재하고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 제시한 저온 mullite 화 반응은 공통용액에서 부터 유도된 중간 복합염 분체내에서만 일어날 수 있다.

3.1.2. 합성 Mullite 의 상 분석

Mullite 화가 이루어진 분말내에는 mullite 이외에 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 존재하므로 순수한 mullite 분말을 얻기 위해서는 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 제거해야 한다. Fig.2에서 알 수 있는 바와 같이 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 화합물 형태로 존재할 뿐만 아니라 물에 매우 잘 용해되기 때문에 2차 증류수 및 희석된 질산용액에 의해 용출시킴으로서 제거할 수 있었다. Fig.5는 합성 후 용출시키지 않은 분말과 2차 증류수로 1단계 용출을 거친 분말에 대한 X선 회절 분석을 비교한 것으로 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 X선 회절 분석에는 검출되지 않을 정도로 용출된다는 사실을 알 수 있다. 2차 증류수를 이용하여 5단계 까지 용출시켰을때 Na 성분 용출량의 변화를 용출된 여액의 전기 전도도 값으로 측정된 결과가 Fig.6에 주어져 있다. Fig.6에서 알 수 있는 바와 같이 용출 단계에 따른 Na 성분의 용출량이 급격히 감소하는 경향을 보여주고 있으며, 특히 3단계 용출 범위내에서 대부분의 Na 성분이 용출되고 있으나 5단계까지 실시하여도 증류수의 전기 전도도(2.2×10<sup>-6</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)와 비교할 때 여전히 미량의 Na 성분이 잔존하고 있음을 알 수 있다. 또한 분체속에 잔존

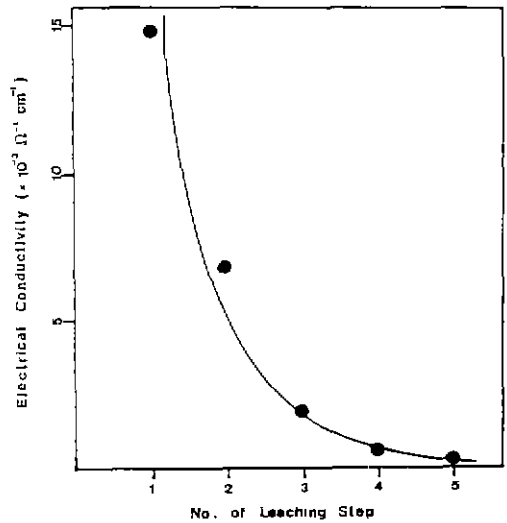


Fig. 6. Variation of the electrical conductivity in filtrates with the number of leaching steps.

하는 미량의 Na 성분 물질은 여액의 전기 전도도 측정만으로는 분석이 불가능하기 때문에 2차 증류수 및 3N 질산 용액으로 각각 5단계와 3단계에 걸쳐 용출시킨후 EDAX 분석을 시도하였다

Table 3은 용출 실시 단계에 따른 EDAX 분석 결과로서 2차 증류수로 5단계에 걸쳐 용출한것 보다는 3N 질산 용액으로 3단계에 걸쳐 용출시킨것이 효율적이며 또한 2차 증류수로 5단계에 걸쳐 용출시킨후 고온에서 열처리하였을 때에는 Na 성분 잔존량을 0.55%까지 감소시킬 수 있다는 것을 보여주고 있다 열처리 온도에 따른 잔존 Na

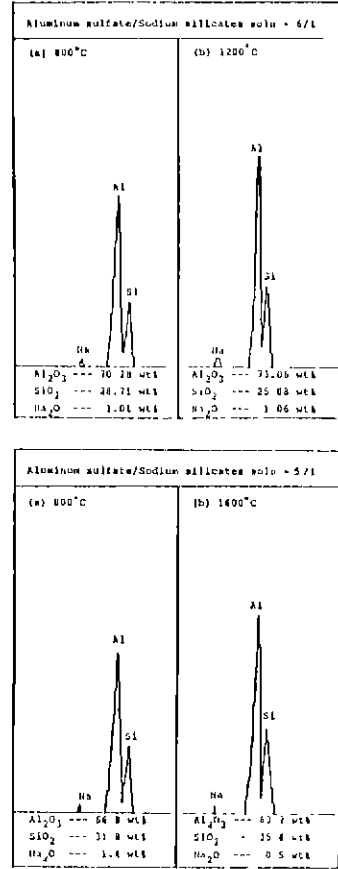
**Table 3.** EDAX Analysis of Residual Na Element in Powders after Leaching.

Leaching conditions	Content of residual Na element in powders(wt%)
5 step-treatment with D.I water	1.467
3 step-treatment with 3 N HNO <sub>3</sub>	1.018
2 step-treatment with 3 N HNO <sub>3</sub> after 5 step-treatment with D.I water	1.190
Heat-treatment at 1,200°C after 5 step-treatment with D.I water	1.060
Heat-treatment at 1,600°C after 5 step-treatment with D.I water	0.550

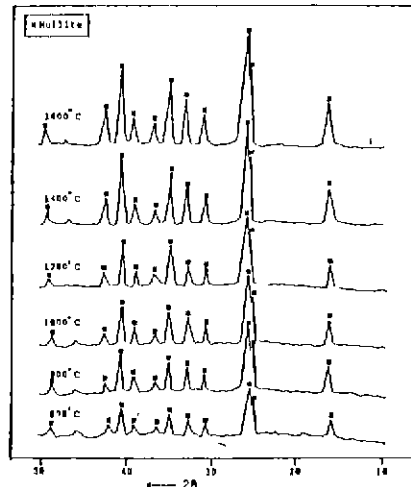
성분의 감소는 고온에서 Na 성분의 휘발에 기인된다고 볼 수 있으나 실제 분체 합성시에는 바람직한 방법이 될 수 없다.

Mullite 화 및 용출과정을 마친 최종 mullite 분체의 조성을 결정하기 위해 Fig.7 에서와 같은 EDAX 분석에 의하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 조성비율을 측정하였다. EDAX 분석 결과에 의하면 최종 mullite 분체의 조성비율은 첨가한 출발물질의 조성비율 (황산 알루미늄/규산소다 용액=6/1 또는 5/1)로 부터 계산한 값에 매우 근접한 조성비율을 보여주고 있기 때문에 앞절에서 설명한 mullite 화 반응시에 모든 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>가 전량 mullite로 변환되어 용출에 의한 Al 성분의 손실이 없음을 알 수 있다.

열처리 온도에 따른 합성 분체의 상 변화는 IR 및 X선 회절 분석에 의하여 관찰되었으며 그 결과가 Fig.8 과 Fig.9 에 주어져 있다. Fig.8 은 800°C에서 합성한 mullite 분말의 열처리 온도에 따른 X선 회절 분석의 결과로서 합성온도인 800°C에서의 피크 강도는 다소 낮으나 고온에서 열처리 할수록 높은 강도의 완전한 mullite 피크만이 존재할 뿐만 아니라 다른 상으로의 전환도 관찰되지 않고 있다. Fig.9 는 열처리한 분말의 IR 스펙트럼을 보여주고 있는데, wave number 가 550 cm<sup>-1</sup>에서 octahedral Al-O 결합, 850 cm<sup>-1</sup>에서 octahedral Al-O 결합, 930 cm<sup>-1</sup>에서



**Fig. 7.** EDAX analysis of synthetic mullite powders.



**Fig. 8.** Variation of XRD curves of mullite powders with temperatures.

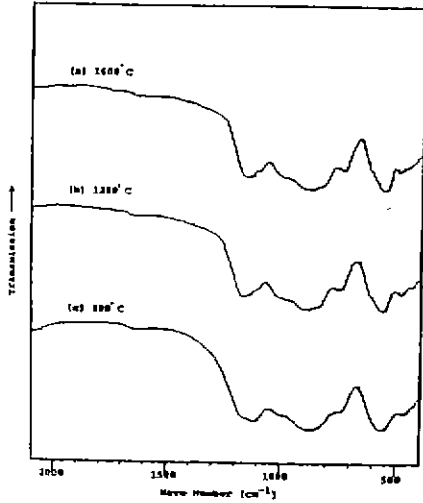


Fig. 9. IR spectrum of mullite powders in KBr disk at various temperatures.

는 tetrahedral Si-O 결합, 그리고 1,170 cm<sup>-1</sup>에서 tetrahedral Al-O 결합을 보여주고 있기 때문에 전형적인 mullite 스펙트럼<sup>13)</sup>을 보여주고있다.

### 3.1.3. 미세구조

각 분말의 입자크기와 형상을 Fig.10 과 Fig.11 에서와 같이 SEM 및 TEM 으로 관찰하였다. Fig.10 의 SEM 사진에서 단순히 건조시킨 복합염 분체는 직경이 대략 2 μm 이하인 구형의 입자들인 반면에 열처리후 용출시키지 않은 분체는 1 μm 정도로 미분화됨과 동시에 다소 일그러져



Fig.11. TEM of powders leached (mullite).

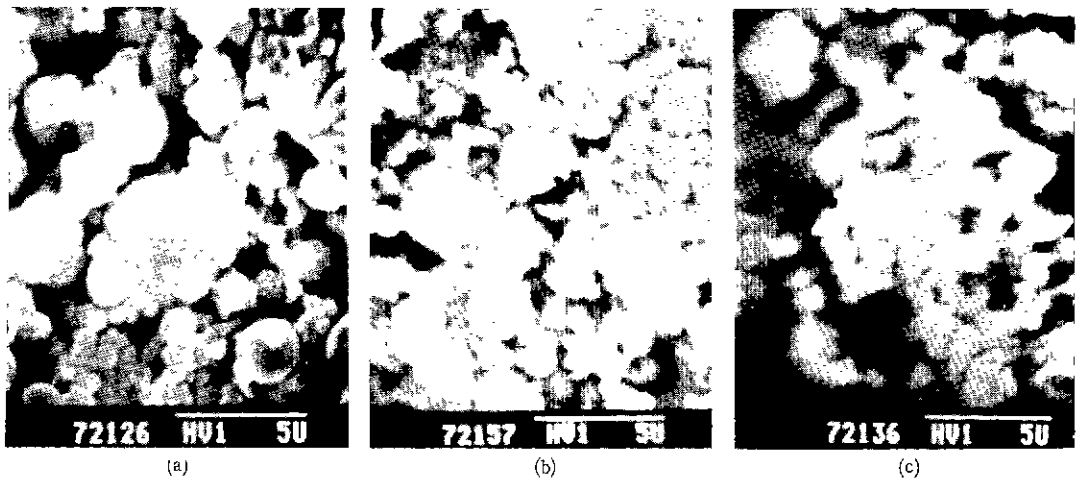


Fig.10. SEM of powders : (a) dried at 150°C, (b) Heat-treated at 800°C, and (c) leached after calcination at 800°C.

있으며 용출시킨 최종 mullite 분체는 보다 미분화되고 심하게 응집된 것을 볼 수 있다. Fig.11의 TEM 사진은 최종 mullite의 분산입자와 응집입자를 보여주고 있는데 구형의 모양이 변형되어 있으며 응집입자는 가운데 부분이 패인 증공상의 형상을 나타내고 있다.

3.2. 합성 Mullite의 소결

용출후 합성 mullite 분체내에는 Fig.7의 EDAX 분석에서 알 수 있듯이 약 1%정도의 Na 성분이 잔류하고 있다. 소결시 잔존 Na 성분이 mullite 상에 미치는 영향을 규명하기 위하여 2차 증류수로 1단계와 5단계에 걸쳐 용출한 분체로 부터 제조한 pellet 형태의 시편을 1,400°C에서 열처리한 후 Fig.12와 같이 X선 회절 분석을 실시하였다. Fig.12-(a)는 2차 증류수로 1단계 용출한 후 제조된 시편에 대한 것으로서 mullite 상은 존재하지 않고  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상만이 존재하고 있는 반면에 (b)의 경우는 2차 증류수로 5단계에 걸쳐 용출한 후 제조된 시편에 대한 것으로서 mullite 상과 함께  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 혼재하고 있다. (c)의 경우는 (b)와 똑같은 조건으로 제조한 시편에 대한 것인데도 불구하고 (b)의 경우와는 달리 오직 mullite 상만이 존재하고 있기 때문에 Na 성분이 분체내에 잔존할 경우 이처럼 재현성에 문제가 있음을 알 수 있다. (a)와 같은 조건에서 용출시킨 시료내에는 비교적 많은 양의 Na 성분이 잔존하고

있기 때문에 열처리시에 일부 휘발하고 일부는 mullite 구조를 분해시켜 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub>와 반응하여 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 비정질을 형성하여 상대적으로 다량인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상만이 X선 회절 분석에서 관찰될 수 있다고 생각할 수도 있으나 Fig.12-(a)에서 알 수 있는 바와같이 낮은 2θ 범위에서 background의 상승이 나타나지 않고 있기 때문에 비정질의 존재에 대해서도 의문시 된다. Mullite 상과  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 동시에 존재하고 있는 (b)의 경우에는 잔존 Na 성분이 mullite 상을 완전히 용해시킬 정도로 남아있지 않고 국부적으로 미량 존재하기 때문에 mullite의 일부만이 분해되는데 기인된다고 할 수 있는 반면에 (c)의 경우는 용출에 의한 잔존 Na 성분 양이 같은 조건에서 용출시켰다 할지라도 (b)의 경우보다 미량이었어서 mullite의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 SiO<sub>2</sub>와 반응을 일으키지 않기 때문이라고 추측할 수도 있으나 정확한 원인 규명을 위하여서는 차후에 이에 대한 연구가 이루어져야할 것이다. Fig.12-(a) 및 -(b)에서와 같이 잔존 Na 성분이 많을 때에는 Fig.13에서와 같이 소결체의 시편이 다소 부풀어 오르는 현상을 관찰할 수 있었다.

약 1%정도의 미량으로 잔존하는 Na 성분이 최종 소결체의 미세구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 1,400°C와 1,600°C에서 2시간 동안 소결한 시편의 표면을 SEM에 의해 관찰하였다. Fig.14는 1,400°C와 1,600°C에서 2시간 동안 소결한 시편의 표면을 보여주고 있는데 1,400°C의 소결체는 표면 상태로 보아 충분한 치밀화가 일어나지

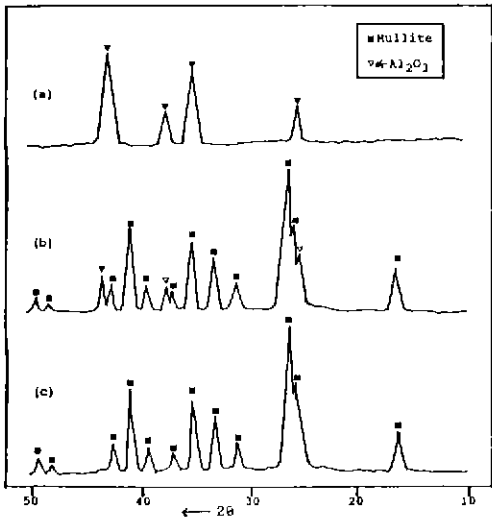


Fig.12. XRD curves of heat-treated mullited pellet at 1,400°C : (a) in case of 1 step-leaching with D. I water and (b) and (c) in cases of 5 step-leaching with D.I water.

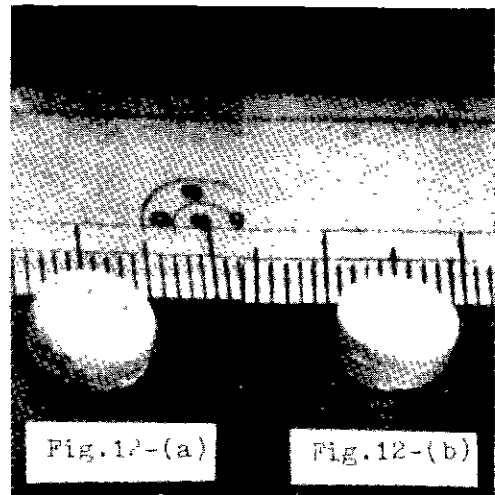


Fig.13. Photograph of mullite pellets sintered at 1,600°C.



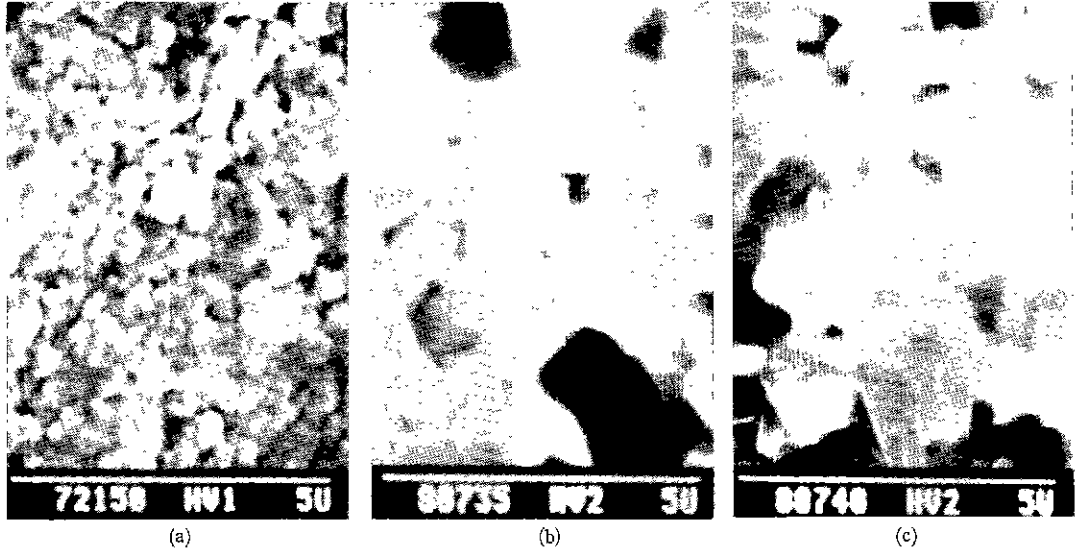


Fig.14. SEM of mullite pellets sintered (a) for surface at 1,400°C, (b) for surface at 1,600°C, and (c) for fracture surface at 1,600°C.

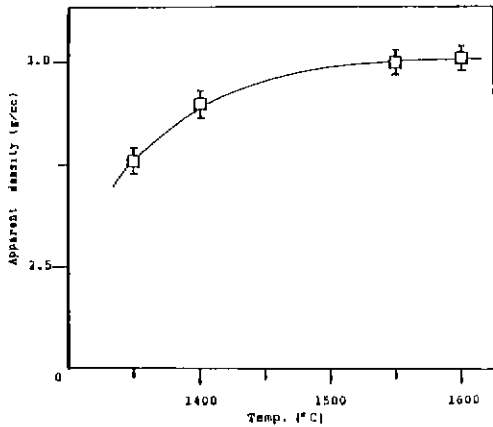


Fig.15. Variation of apparent density with sintering temperatures.

않았을 뿐만 아니라 Na 성분의 영향을 확인할 수 없었다. 반면에 1,600°C의 소결체는 표면에 부분적으로 묻혀있는 유리질과 같은 형태를 나타내고 있으며 구형으로 합성된 입자가 침상으로 성장함과 동시에 커다란 기공이 존재하고 있음을 보여주고 있다.

합성 mullite 본체의 소결성과 기계적 물성을 규명하기 위하여 Fig.15에서의 같이 2시간 동안 소결하였을 때 소결온도에 따른 소결체의 밀도 변화를 측정하였다. Fig.15

에서 알 수 있는 바와같이 1,600°C에서 소결한 소결체의 밀도는 이론밀도(3.22 g/cc)<sup>11)</sup>의 93.2%에 해당하는 비교적 낮은 3.0 g/cc이었다. 이는 고온에서 잔존 Na 성분이 일부 휘발하거나 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 유리질을 형성시켜 mullite 입자속으로 확산되어 들어가는 데 기인된다고 할 수 있으며 또한 이 시편에 대한 파괴인성도 문헌상에 발표된 값<sup>14)</sup>(2.8 MN/m<sup>-3/2</sup>)보다 낮은 1.7 MN/m<sup>-3/2</sup> 정도 이었는데 이 역시 잔존 Na 성분에 의한 영향으로 설명될 수 있다. 따라서 우수한 물성을 발휘할 수 있는 mullite를 저온에서 효율적으로 합성하기 위해서는 차후 잔존 Na 성분을 완전히 제어할 수 있는 공정에 대한 연구가 계속되어야 할 것이다.

#### 4. 결 론

황산 알루미늄과 규산소다를 출발물질로 한 에멀전-가열석유 증발법에 의하여 저온에서 mullite 분체를 합성하기 위해서는 황산 알루미늄 용액에 미리 pH 조절제를 첨가하여 pH를 조절한 후 규산소다 용액을 첨가하여 침전물이 형성되지 않는 공통용액을 만들어 에멀전화해야 한다. mullite화 반응 메카니즘 (Na<sub>2</sub>O · 2.2 SiO<sub>2</sub> + 3.3 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> → 1.1 (3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 SiO<sub>2</sub>) + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 8.9 SO<sub>3</sub>)은 기존의 합성온도보다 훨씬 낮은 750°C에서 일어나며 용출

조작에 의하여 Na 성분이 제거된 합성 mullite의 조성은 이론적 조성 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )과 일치하였다. 합성 분체는 전형적인 mullite 구조를 갖고 있음과 동시에 직경이  $1\ \mu\text{m}$  정도인 증공상의 구형으로서 상당한 과립 현상을 나타내었다. mullite 분체내에 잔존하는 1% 정도의 Na 성분은 소결시 휘발 또는 유리질을 형성하기 때문에 소결이 진행되면서 기공과 부분적인 비정질을 포함하고 있을 뿐만 아니라 구형으로 합성된 입자의 형태가 침상으로 변환되는 미세구조를 관찰할 수 있었으며 합성 mullite의 소결밀도와 파괴인성은 잔존 Na의 영향으로 다소 저하됨을 알 수 있었다. 이상과 같은 예열진법은 아주 낮은 온도에서 mullite를 합성시킬 수 있기 때문에 새로운 합성 방법으로 기대되거나 우수한 물성을 갖는 mullite 소결체를 제조하기 위해서는 합성 분체내에 잔존하는 Na 성분을 완전히 제거할 수 있는 공정 개발에 대한 문제점을 갖고있다.

「감사의 글」

본 연구는 1986년도 문교부 자유공모과제 학술연구 조성비의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 포함한다.

REFERENCE

1. R.F.Davis and J.A.Pask, "Mullite" High Temperature Oxides, Part IV, Academic Press, New York (1971).
2. G.S.Perry, "Microwave Dielectric Properties of Mullite", *Trans. J. Brit. Cer. Soc.*, **72**(279) (1973).
3. P.C.Dokoko and Joseph A.Pask, "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite under Compression", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 153-155 (1977).
4. G.W Brindley and M.Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: III, The High

- Temperature Phases", *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** (7), 319-324 (1959).
5. A.K.Chakraborty and D.K.Ghosh, "Reexamination of the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(3-4), 170-173 (1978)
6. W.H.Bauer and I.Gordon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**(8), 250 (1951).
7. K.S.Mazdiyasn and L.M.Brown, "Synthesis and Mechanical Properties Of Stoichiometric Aluminum Silicate(Mullite)", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (11), 548-552 (1972).
8. K.S.Mazdiyasn, "Powder Synthesis from Metal-Organic Precursors", *Ceram. Int.*, **18**, 42-56 (1982).
9. Birol Sonuparlak, "Sol-Gel Processing of Infrared Transparent Mullite", *Adv. Ceram. Mat.*, **3**(3), 263-267 (1988).
10. S.H.Hyun, J G.park, and S.R.Song, "Preparation of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  Composite Powders by the Use of Emulsions : I. Thermodynamic Model of the Emulsion Stability", *J. Korean. Ceram. Soc*, **24** (6), 593-601 (1987).
11. R.K.Iler, *The chemistry of Silica*. Wiley & Sons, New York (1979).
12. S.H.Hyun and J.G.Paik, "Preparation of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  Composite Powders by the Use of Emulsion : II. Emulsion-Hot Kerosene Drying Method", *J. Korean. Ceram. Soc.*, **25**(3), 284-292 (1988).
13. K.J.D.Mackenzie, "Infrared Frequency Calculations for Ideal Mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )", *J Am. Ceram. Soc.*, **55**(2), 68-71 (1972).
14. S Kanzaki and H.Tabata, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1), C6-9 (1985).