

소결법에 의한 다공질 결정화유리의 제조

박용완 · 이준영

한양대학교 무기재료공학과

(1994년 7월 16일 접수)

Preparation of Porous Glass-Ceramics by the Sintering

Yong Wan Park and Jun Young Lee

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

(Received July 16, 1994)

요 약

결정화가 가능한 유리분말과 입자크기가 조절된 가용성 물질인 충전제를 균일하게 혼합하여 1차 소결한 후 충전제를 물로 용출 제거하여 다공질체를 만든 다음 이것을 다시 2차 열처리하여 결정화가 충분히 진행되도록 하여 다공질 결정화유리를 제조하는 방법에 있어서 충전제의 종류 및 열처리 온도변화에 따른 생성결정상의 변화 및 다공질 결정화유리의 특성변화에 대하여 연구하였다. 모유리 분말은 cordierite계 결정화유리 조성을 사용하였으며 충전제로는 수용성 황산염인 K_2SO_4 와 $MgSO_4$ 를 사용하였다. Cordierite계 모유리 조성에 K_2SO_4 를 충전제로 사용한 경우에는 모유리와 충전제 간의 이온교환 반응에 의해 leucite가 생성되어 열팽창계수값이 $17 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 정도로 큰 다공질 결정화유리가 제조되었으며 $MgSO_4$ 를 충전제로 사용한 경우에는 α -cordierite와 μ -cordierite가 생성되어 열팽창계수값이 $2.0 \sim 2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 정도로 작은 다공질 결정화유리가 제조되었다. 1차 소결온도 범위 및 2차 열처리온도를 결정하기 위하여 X-선 회절분석, DTA 분석 결과 및 dilatometer를 이용하여 측정된 소결 수축곡선을 검토한 결과 DTA 곡선에서 결정상 생성에 의한 발열 peak가 나타나는 온도부근에서 소결수축이 종료되는 것을 알 수 있었다. 또한 porosimeter를 이용하여 측정된 결과 $100 \sim 200 \mu m$ 크기의 K_2SO_4 를 충전제로 사용한 경우 $10 \sim 15 \mu m$, 동일한 크기의 $MgSO_4$ 를 충전제로 사용한 경우 $25 \sim 30 \mu m$ 의 평균기공크기를 갖는 다공질 결정화유리가 제조되었으며 특히 K_2SO_4 를 충전제로 사용한 경우에는 2원성 기공크기분포(bimodal pore size distribution)를 나타내고 있었다. 전자현미경을 통하여 2원성 기공크기 분포를 갖는 다공질 결정화유리의 미세구조를 관찰 확인하였다.

ABSTRACT

In manufacturing process of porous glass-ceramics by the filler method, the sintering behaviour of crystallizable glass powder mixed with various salts was studied and also the effects of precipitated crystal phases on the properties of porous glass-ceramics were investigated. Fine-grained crystallizable glass powder was homogeneously mixed with various salt having grain size $100 \sim 200 \mu m$ and sintered for densification. After washing out the inorganic salt with distilled water, the porous sintered body was heat treated additionally for crystallization. The $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ base glass was used as crystallizable glass powder and the water soluble salts such as K_2SO_4 and $MgSO_4$ were used as filler. When K_2SO_4 was used, leucite crystal phase was formed as a result of the ion exchange and porous glass-ceramics which exhibit high temperature resistance and high thermal expansion coefficient of $17 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ could be obtained. On the contrary, when $MgSO_4$ was used, only slight ion exchange is observed and μ -cordierite and α -cordierite crystal phases were formed and porous glass-ceramics which exhibit low thermal expansion coefficient of $2.0 \sim 2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ and good thermal shock resistance could be obtained. The sintering and heat treatment schedule were determined with the results of DTA curves, thermal shrinkage curves and XRD patterns analysis. From DTA curves and thermal shrinkage curves, it was found that the sintering densification have been completed at the temperature range of exothermic peak for crystallization. The pore size distributions and pore diameters were measured by mercury porosimeter. The pore diameter of porous glass-ceramics was $10 \sim 15 \mu m$ when $100 \sim 200 \mu m$ grain size of K_2SO_4 was used and it was $25 \sim 30 \mu m$ when the same grain size of $MgSO_4$ was used. The porous glass-ceramics K_2SO_4 used shows bimodal pore size distribution and its porous skeleton structure was ascertained by SEM observation.

1. 서 론

이제까지 소결법에 의해서 제조된 다공질유리 또는 다공질세라믹스는 최대 개방기공률이 45 vol% 정도이며, 기공크기가 일정하지 않고 넓은 기공크기 분포를 갖고 있으며 또한 개방기공률 및 기공크기는 성형체의 밀도, 입자크기, 소성과정 등에 의하여 결정되므로 기공특성을 정밀하게 제어하기가 어려운 단점을 갖고 있다. 이러한 단점을 보완할 수 있는 다공질유리 또는 결정화유리의 새로운 제조방법이 1989년 독일 Schott사에 의해 처음으로 발표되었다¹⁾.

이 방법은 유리분말 또는 결정화가 가능한 유리분말과 입자크기를 조절한 가용성물질인 충전제를 혼합하여 1차 소결한 후 충전제를 용출 제거하여 다공질유리를 제조하고, 다공질 결정화유리의 경우에는 1차 소결후 용출이 완료된 다공질체를 다시 2차 열처리하여 결정화가 충분히 진행되도록 하여 다공질 결정화유리를 제조하는 방법으로, 종전의 소결법에 의해 제조된 다공질체에 비해서 보다 큰 개방기공률을 갖고, 개방기공률, 기공크기 및 기공크기분포 등을 정밀하게 조절할 수 있으며 또한 다공질 결정화유리의 경우에는 생성된 결정상을 조절함으로써 내열온도 또는 내열충격성 등이 우수한 제품을 만들 수 있는 장점을 갖고 있다.

즉 충전제의 크기로 기공크기를 임의로 조절할 수 있으며 또한 이온교환 반응을 일으킬 수 있는 충전제를 선택함으로써 유리분말과 충전제와의 이온교환 반응에 의해 새로운 결정상이 생성되어 원래의 결정화 유리조성과는 전혀 다른 성질을 갖는 다공질 결정화유리의 제조가 가능하다. 본 연구에서는 위와 같은 충전제를 사용한 소결법에 의해 다공질 결정화유리를 제조하는 방법에 있어서 충전제의 종류 및 1차 소결온도 및 2차 열처리온도 변화에 따른 생성 결정상의 변화 및 다공질 결정화유리의 물성변화에 대하여 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

다공질 결정화유리를 제조하기 위하여 선정된 cordierite계 결정화유리의 조성(이하 C조성)은 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 삼성분계에서 치밀화 소결이 가능한 조성범위²⁾내에서 선정하였으며 그 성분함량은 $53SiO_2 \cdot 23Al_2O_3 \cdot 18MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3P_2O_5$ (wt%)이다. 선정된 C조성의 모유리를 용융한후 물 속에 부어 급냉시켰다.

C조성의 모유리분말과 충전제를 혼합하여 1차 소결

하는 과정에서 결정화유리 입자와 충전제 입자사이의 다양한 접촉면간의 응력(interfacial tension)에 의해서 그물모양의 골격이 형성되는데 이것은 결정화유리 입자는 결정화유리입자끼리 충전제는 충전제끼리 소결되기 때문이다³⁾.

그러므로 이러한 용도로 사용할 수 있는 충전제는 그물모양의 골격사이에 존재하고 있다가 쉽게 용출 제거될 수 있어야 하므로 물 또는 산, 알칼리 용액에 쉽게 용해되는 물질임과 동시에 소결온도 범위 내에서 용융하지 않아야 한다. 따라서 본 연구에서는 용융온도가 유리분말의 소결온도보다 높고, 용해도가 커서 소결후 쉽게 용출제거가 가능한 K_2SO_4 와 $MgSO_4$ 를 충전제로 선정하였고 특히 $MgSO_4$ 의 경우에는 조해성이 크기 때문에 결정수가 없는 무수시약을 사용하였다.

2.2. 다공질 결정화유리의 제조

결정화유리 분말 소결시 결정화는 입자표면에서부터 진행되므로 점성유동에 의한 유리분말 소결시 소결강도는 입자크기에 큰 영향을 받는다⁴⁻⁶⁾. 입자가 너무 크면 모유리 입자간의 점성유동거리가 너무 멀어서 치밀화 소결이 어려우며 입자크기가 너무 작으면 조속한 표면 결정화로 인해 점도가 상승하여 치밀화 소결이 어렵게 된다⁷⁾. 본 연구에서는 예비실험과정을 통하여 모유리 분말을 44 μm 이하로 분쇄하여 사용하였으며, 충전제의 크기와 기공크기와의 관계를 검토하기 위하여 충전제의 크기는 100~200 μm 의 크기로 선별분쇄하여 사용하였다. 또한 충전제의 함량과 개방기공률과의 관계를 비교하기 위하여 충전제와 유리분말을 1 : 1 vol%로 혼합하였으며 모유리 분말에 K_2SO_4 를 혼합한 시료를 CK 혼합물 $MgSO_4$ 를 혼합한 시료를 CM 혼합물이라 하였다. 유리분말과 충전제의 혼합은 혼합시의 분쇄효과를 배제하기 위하여 충전제의 크기보다 큰 번호의 체(45~50 mesh) 위에서 혼합할 분말을 부드러운 붓으로 섞으면서 수 차례 통과시켜 균일하게 혼합하였다. 시편 성형시에는 결합제로서 니트로셀룰로오드가 10 wt% 함유된 부틸아세테히트 용액을 5 wt% 첨가하여 균일하게 혼합한 후 진식가압 press를 이용하여 500 kgf/cm²의 압력으로 직경 25.4 mm disk로 가압 성형하였으며 열팽창계수 측정용 시편은 동일한 압력으로 5×5×45 mm의 막대형태로 가압 성형하여 제조하였다. 가압성형한 시편을 일정 온도에서 소결한 후 56℃로 유지된 water bath에 48시간 침지시켜 가용성물질인 충전제를 용출 제거하여 2차 열처리하기 위한 시편으로 제조하였다.

2.3. 1차 소결온도 및 2차 열처리온도 조건

결정화 유리분말과 기공형성체인 충전제를 혼합하여 1차 소결한 후 물로서 충전제를 용출 제거한 다음 다시 2차 열처리하여 다공질 결정화유리를 만드는 과정에서, 1차 소결을 통하여 얻은 다공질체를 보다 높은 온도에서 2차 열처리를 하게 되므로 2차 열처리 과정에서 다공질체가 연화되어 기공구조가 붕괴되지 않도록 하기 위해서는 1차 소결과정에서 치밀화소결이 이루어짐과 동시에 어느 정도 결정화가 진행되어 2차 열처리 과정을 견딜 수 있는 내열도를 갖고 있어야 한다. 반면에 유리 입자 표면으로부터의 결정화가 너무 빨리 진행되면 점도가 수십 배로 증가하여 점성유동에 의한 액상소결이 충분히 진행되지 못하며 따라서 결정화 유리분말끼리 서로 치밀하게 소결되어 연결된 skeleton 구조를 이루지 못하기 때문에 충전제를 용출 제거하면 붕괴되는 현상이 발생한다. 본 실험에서 1차 소결 및 2차 열처리시 승온속도는 3°C/min으로 하였으며 최고소결온도에서 3시간 유지하였다. 특히 1차 소결시 승온속도를 너무 빠르게 하면 K₂SO₄ 및 MgSO₄의 용출제거시 시료의 붕괴현상이 발생하지 않는 1차 소결온도는 상승하는 반면 승온속도가 빠름으로 인해 결정화가 덜 진행되어 2차 열처리 과정에서 보다 높은 온도로 가열하게 되면 연화붕괴되는 현상이 발생하였다.

2.4. 소결수축 곡선

1차 소결온도범위를 선정하기 위하여 dilatometer(Netzsch 402)를 이용하여 측정된 소결수축곡선과 DTA(DuPont 99XR) 분석결과를 비교 검토하였다. 또한 X-선 회절분석기(Philips PW1710, CuK α fil.-Ni)이용하여 1차 소결온도 및 2차 열처리 온도범위에서의 생성 결정상을 분석하였다. Dilatometer를 이용하여 소결수축곡선 측정시 시편은 2.2에서와 동일한 방법으로 준비한 시료를 직경 5 mm 길이 5 mm의 원형막대로 가압성형하여 시편을 제조한 후 dilatometer내에 설치한 다음 5°C/min의 승온속도로 온도를 올리면서 소결수축곡선을 측정하였다. 측정시 시편이 dilatometer내의 시편 지지대 및 석영유리로 된 표준시편과 직접 접촉하지 않도록 얇은 백금판을 시편과 시편지지대 및 표준시편 사이에 끼워 넣었다. 또한 DTA 측정시 승온속도는 5°C/min으로 하였으며 시료는 XRD 분석시와 마찬가지로 44 μ m 이하로 분쇄하여 분석하였다.

2.5. 다공질 결정화유리의 특성 평가 및 미세구조 관찰

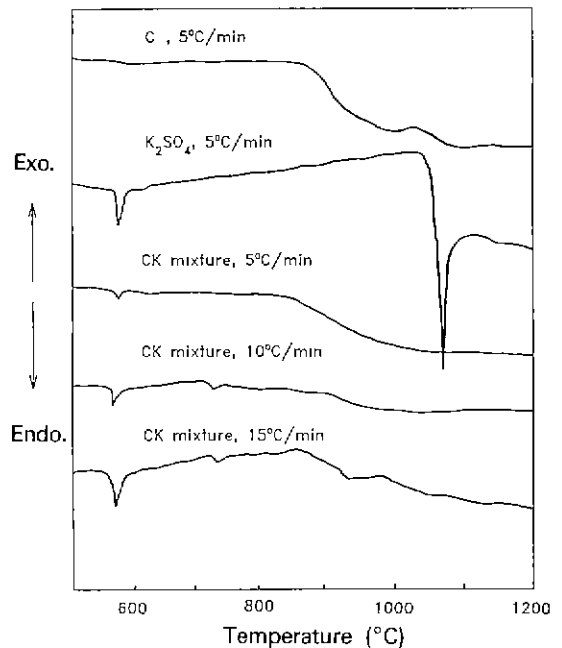


Fig. 1. DTA curves of cordierite base glass, K₂SO₄ and CK mixed powders with the variation of heating rate.

C: cordierite base glass
CK: 50C/50K₂SO₄ (vol%)

다공질 결정화유리의 기공크기 및 기공크기 분포는 수증기흡입법을 이용한 porosimeter (Micromeritics Autopore II 9220)를 이용하여 측정하였으며, SEM(JEOL JSM-35CF)을 이용하여 다공질 결정화유리의 미세구조 관찰을 실시하였다 또한 다공질 결정화유리의 열팽창 계수는 dilatometer(Netzsch 402)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다공질 결정화유리의 1차 소결온도 선정

화학양론적 cordierite(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) 조성을 갖는 결정화유리는 분말 소결이 잘 안되는 조성이어서, 치밀화 소결이 가능한 조성을 개발하기 위하여 많은 연구가 이루어져 왔다²⁻¹⁰⁾. 본 연구에서는 연구목적상 B₂O₃를 첨가하여 결정화를 지연시키고 P₂O₅를 첨가하여 소결성을 향상시키며 α -cordierite의 생성을 촉진시킨 조성을 택하여 실험하였다²⁾. 1차 소결과정에서의 이상적인 조건은 치밀화 소결이 진행되어 충전제를 용출 제거하고, 2차 열처리하는 과정에서 파손되지 않음 정

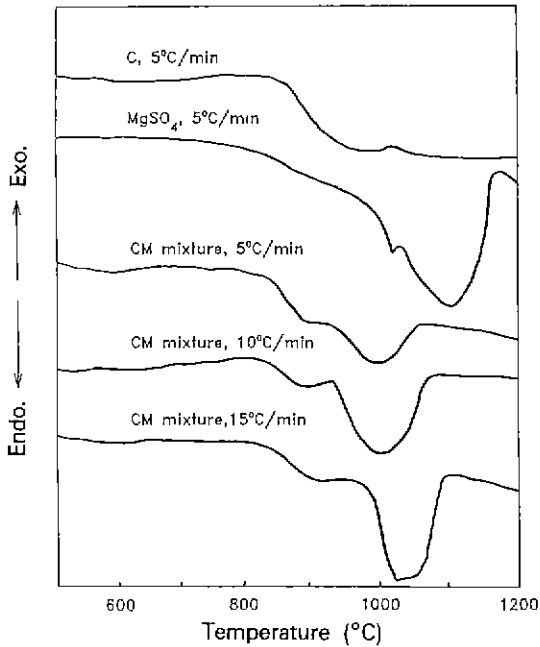


Fig. 2. DTA curves of cordierite base glass, MgSO₄ and CM mixed powders with the variation of heating rate.

C: cordierite base glass
 CM: 50C/50MgSO₄ (vol%)

도의 기계적 강도를 부여할 수 있어야 하며, 또한 보다 높은 온도에서 결정화를 충분히 진행시키는 2차 열처리하는 과정에서 개방기공이 붕괴되지 않을 정도의 내화도를 갖고 있어야 하므로 어느 정도의 표면결정화는 이미 진행되어 있어야 한다¹⁾. 따라서 표면핵생성온도와 결정화온도와의 간격이 넓은 조성일수록 보다 더 치밀화 소결이 잘된 다공질 결정화유리를 얻을 수가 있다^{2,5)}.

Fig. 1은 C 조성 및 K₂SO₄와 CK 혼합물에 대한 DTA 분석결과이다. 조성 C의 경우 1025°C 근방에서 발열 peak가 관찰되며 K₂SO₄의 경우 580°C 근방에서 상전이에 의한 흡열 peak와 1074°C에서 용융에 의한 흡열 peak가 관찰된다. CK 혼합물의 경우 시편의 소결시 승온속도와 유사한 5°C/min으로 승온하였을 경우에는 K₂SO₄의 상전이에 의한 흡열 peak 이외에는 아무런 peak가 관찰되지 않았으나 승온속도를 15°C/min로 빠르게 하여 측정할 경우 860°C 및 980°C 근방에서 약한 발열 peak가 나타남을 알 수 있다. 그러나 승온속도에 관계없이 K₂SO₄의 용융에 의한 1074°C에서의 깊은 흡열 peak는 나타나지 않음을 관찰할 수 있다. 즉 CK 혼합물의 경우 소결과정에서 K₂SO₄의 대부분이 다른 화합물로 변했음을

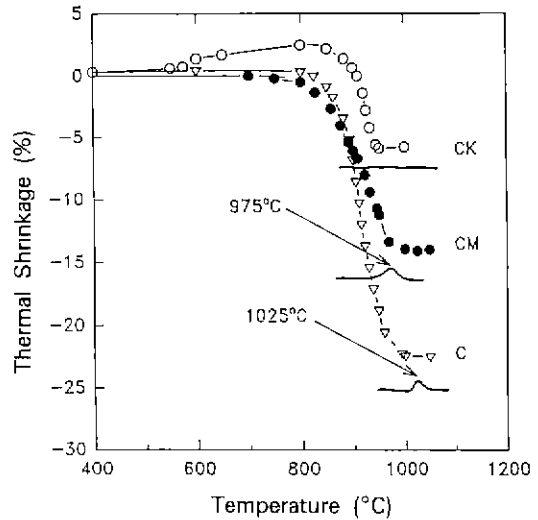


Fig. 3. Thermal shrinkage curves and differential thermal analysis traces of specimens.

C: cordierite base glass
 CM: 50C/50MgSO₄ (vol%)
 CK: 50C/50K₂SO₄ (vol%)

알 수 있다. 또한 Fig. 2의 MgSO₄의 경우 1025°C에서 원인을 알 수 없는 작은 흡열 peak와 1124°C에서 MgSO₄의 분해에 의한 커다란 흡열 peak가 관찰되며 CM 혼합물의 경우 5°C/min으로 승온시킨 곡선의 경우 950°C 근방에서 약한 발열 peak를 관찰할 수 있다. 또한 승온속도가 빨라짐에 따라서 발열 peak의 위치가 고온 쪽으로 이동하며 peak의 세기도 커짐을 알 수 있다. 그러나 CM 혼합물의 경우 CK 혼합물에서와는 달리 MgSO₄의 분해에 의한 커다란 흡열 peak의 영향이 승온속도에 관계없이 남아 있는 것으로 보아 CM 혼합물의 경우 소결과정에서 MgSO₄가 계속 존재하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 1차 소결온도범위를 결정하기 위하여 dilatometer를 이용하여 측정된 소결수축곡선과 5°C/min의 승온속도로 측정된 DTA 곡선을 비교한 것이다. 이 그림에서 C 곡선은 44 μm 이하의 cordierite 모유리 분말만의 열처리과정에서의 소결수축곡선이며, CM과 CK는 각각 CM 혼합물과 CK 혼합물의 소결수축곡선을 나타낸 것이다. 이 그림에서 C, CM, CK 소결수축곡선으로부터 3종류의 시료 모두 800°C 부근에서부터 소결수축이 일어나기 시작하여 950°~1000°C 범위에서 소결수축 완료되는 것을 볼 수 있다. 특히 C 조성과 CM 혼합물의 경우 DTA 곡선에서 결정상 생성에 의한 발열 peak가

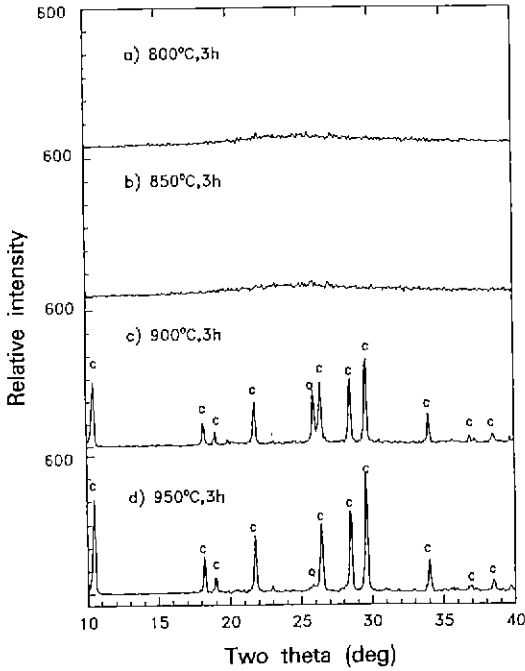


Fig. 4. XRD patterns of cordierite glass ceramics sintered at various temperature with the holding time of 3 h.
C: α -cordierite, Q: μ -cordierite

나타나는 온도와 소결수축이 완료되는 온도가 잘 일치함을 보여주고 있다. 그러나 CK 혼합물의 경우에는 발열 peak가 나타나지 않아서 비교하기가 어려웠다. 이상과 같은 실험결과를 통하여 CK 혼합물과 CM 혼합물의 소결 가능한 온도범위를 800~950°C로 추정하였다. Fig. 4와 5와 6은 C, CK, CM 시료에 대하여 800~950°C 범위에서 소결온도 변화에 따른 XRD 분석결과이다. Fig. 4에서 C 조성의 경우 900°C 부근에서 α -cordierite와 μ -cordierite가 생성되기 시작함을 보여주고 있으며, 950°C에서는 μ -cordierite의 대부분이 α -cordierite로 전이되었음을 보여주고 있다. Fig. 5에서는 CK 혼합물의 경우 800°C에서 K_2SO_4 와 모유리 분말이 반응하여 $K_2Mg_2(SO_4)_3$ 가 생성되었으며 850°C 부근에서 leucite($2K_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$)도 같이 생성되기 시작함을 보여주고 있다. 또한 소결온도가 높아짐에 따라서 K_2SO_4 는 점점 줄어들고 대신 leucite 생성량이 점점 증가하는 것을 볼 수 있으며 950°C에서 소결한 경우에는 K_2SO_4 는 모두 없어지고 leucite와 $K_2Mg_2(SO_4)_3$ 만 존재하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 앞의 Fig. 1의 CK 혼합물에 대한 DTA 분석시 K_2SO_4 의 용융에 의한 흡열 peak가 분석되지 않는

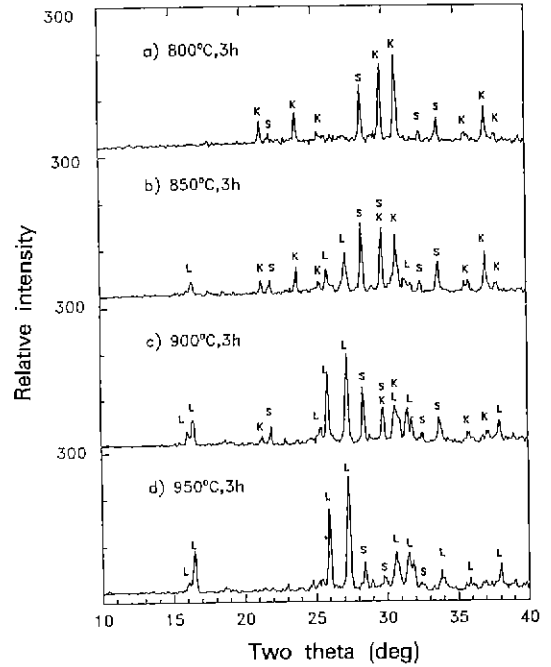


Fig. 5. XRD patterns of cordierite base glass mixed with K_2SO_4 sintered at various temperature with the holding time of 3 h.
L: leucite, S: $K_2Mg_2(SO_4)_3$, K: K_2SO_4

이유를 잘 설명하고 있다. 즉 CK 혼합물의 경우에는 소결과정에서 K_2SO_4 는 모두 다른 화합물로 바뀌었음을 알 수 있다. 또한 Fig. 6에서 CM 혼합물의 경우 900°C에서부터 α -cordierite와 μ -cordierite가 생성되기 시작함을 보여주고 있으며 C 조성에서와 같이 950°C에서 μ -cordierite가 대부분 α -cordierite로 전이된 것을 볼 수 있다. 또한 CK 혼합물에서와는 달리 C조성의 모유리 분말과 $MgSO_4$ 와의 반응물질은 생성되지 않는 것을 볼 수 있다 이상과 같은 실험결과를 기초로 하여 850~950°C의 온도범위에서 20°C 간격으로 시편을 소결하여 다공질유리를 제조한 결과 시편의 취급에 필요한 적당한 기계적 강도를 갖고 있으며 지나친 고온소결에 의한 변형이 발생하지 않아야 하는 점을 고려하여 CK 혼합물의 경우 890°C에서 CM 혼합물의 경우 910°C에서 1차 소결한 것이 시편상태가 가장 양호하여 각각 이 온도를 1차 소결온도로 선정하였다.

3.2. 열처리 온도변화에 따른 결정상 변화

앞에서 설명한 바와 같이 같은 모유리를 사용한 경우라도 충전제의 종류 및 열처리온도의 변화에 따라서

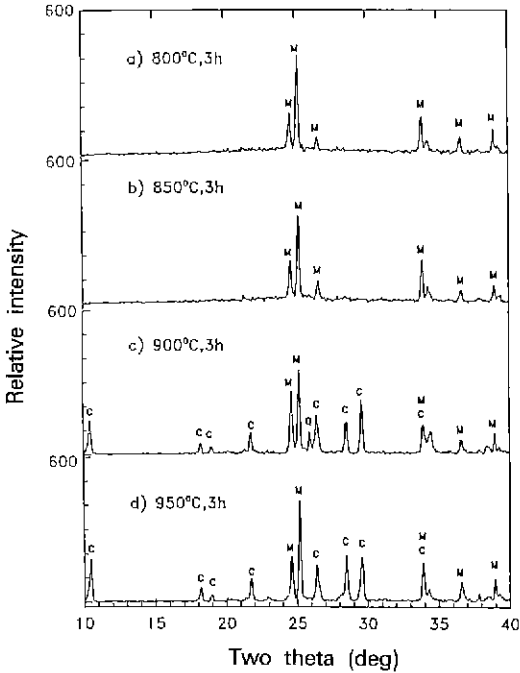


Fig. 6. XRD patterns of cordierite base glass mixed with $MgSO_4$ sintered at various temperature with the holding time of 3 h.

C: α -cordierite, M: β - $MgSO_4$, Q: μ -cordierite

결정상이 변화되며 이에 따라서 다공질 결정화유리의 물성도 달라질 수 있다. Fig. 7은 1차 소결한 후 용출제를 용출 제거한 시편에 대해서 2차 열처리 온도를 변화시켜가며 결정상의 변화를 XRD로 관찰한 결과이다.

CK 혼합물의 경우 Fig. 7(a)와 같이 890°C에서 1차 소결시 모유리 중에서 빠져나온 MgO 성분과 K_2SO_4 가 반응하여 $K_2Mg_2(SO_4)_3$ 가 생성되었으며 K_2SO_4 에서 공급된 K_2O 와 모유리와 반응하여 leucite($2K_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) 결정이 생성되었고 반응하고 남은 소량의 K_2SO_4 가 동시에 존재함을 알 수 있다. 이것을 물로 세척하면 Fig. 7 (b)와 같이 K_2SO_4 와 $K_2Mg_2(SO_4)_3$ 는 모두 용출제거되고 leucite 결정상만 존재함을 알 수 있으며 1050°C에서 1150°C까지 온도를 올려가며 2차 열처리를 하여도 Fig. 7 (c), (d), (e)에서와 같이 leucite 결정이외에 다른 결정은 생성되지 않음을 알 수 있다.

CM 혼합물의 경우 모유리 분말과 $MgSO_4$ 간에는 모유리 중에 MgO 성분이 들어있기 때문에 아무런 반응이 일어나지 않아서 Fig. 8(a)에서 볼 수 있듯이 $MgSO_4$ 와 모유리가 결정화된 μ -cordierite와 α -cordierite가 동시에 존재함을 알 수 있다. 이것을 물로 세척하면 Fig. 8(b)와

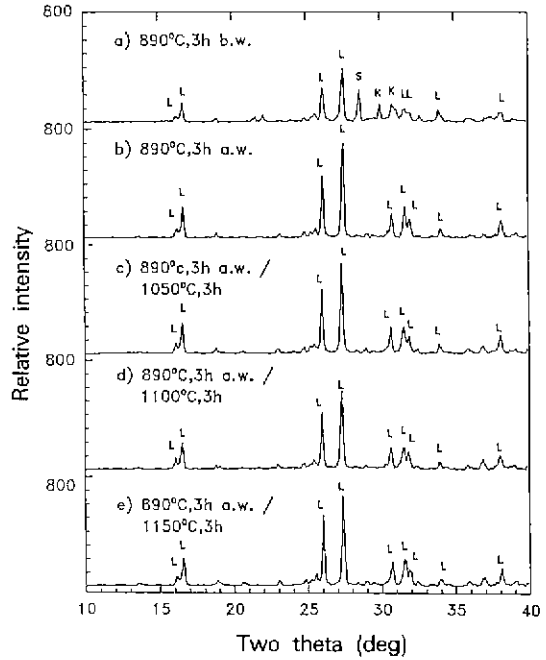


Fig. 7. XRD patterns of CK mixture sintered and heat treated at various crystallization temperature with the holding time of 3 h.

L: leucite, S: $K_2Mg_2(SO_4)_3$, K: K_2SO_4
b.w.=before washing out inorganic salt
a.w.=after washing out inorganic salt

같이 $MgSO_4$ 는 모두 용출 제거되고 μ -cordierite와 α -cordierite 결정상만 존재함을 알 수 있다. 또한 1050°C에서 1150°C까지 2차 열처리 온도를 올려가며 결정화시킨 결과 Fig. 8(c), (d), (e)에서와 같이 1050°C 부근에서는 μ -cordierite는 대부분 α -cordierite로 전이된 것을 알 수 있으며, 1100°C 부근에서는 전부 전이되어 α -cordierite만 존재하며 1150°C 부근에서는 새로운 결정상인 enstatite ($MgO \cdot SiO_2$)가 소량 형성되기 시작함을 보여주고 있다.

3.3. 열처리 온도변화에 따른 다공질 결정화유리의 특성변화

Table 1과 2는 1차 소결을 완료한 후 가용성 물질을 용출 제거한 CK혼합물과 CM혼합물의 2차 열처리 온도변화에 따른 주결정상 및 열팽창계수 측정 결과를 종합한 것이다.

Table 1에서 CK 혼합물을 890°C에서 3시간 1차 소결한 후 가용성 물질을 용출 제거한 후의 다공질체의 열팽창계수는 $16.6 \times 10^{-6}/^\circ C$ 로서 결정화시키지 않은

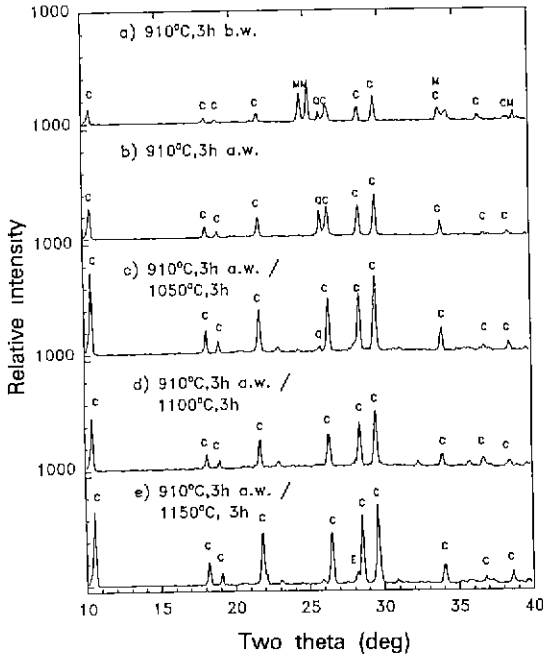


Fig. 8. XRD patterns of CM mixture sintered and heat treated at various crystallization temperature with the holding time of 3 h.
 C: α -cordierite, M: β -MgSO₄, Q: μ -cordierite, E: enstatite
 b.w.=before washing out inorganic salt
 a.w.=after washing out inorganic salt

bulk 상태의 C 조성 모유리의 열팽창계수값인 $3.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 보다 매우 큰 값을 나타내고 있다. 또한 이 시편을 화학분석한 결과 Table 3에서와 같이 C조성에는 들어

있지 않은 K₂O 성분이 18 wt% 함유되어 있었으며, C 조성에 18wt% 함유되어 있던 MgO 성분은 6 wt%로 감소하였다. 따라서 CK혼합물의 경우 1차 소결과정에서 C조성중의 MgO 성분이 빠져나가고 대신 K₂SO₄로부터 K₂O가 공급된 유리조성이 형성되었으며 또한 C조성 중 에서 빠져나간 MgO 성분과 K₂SO₄가 반응하여 K₂Mg₂(SO₄)₃가 생성되었음을 알 수 있다. 즉 Mg²⁺이온과 K⁺이온간의 이온교환 반응이 일어났으며 그 결과 Fig. 7에서와 같이 소결과정에서 열팽창계수값이 큰 leucite 결정이 생성된 것으로 생각된다. 또한 1050~1150°C의 온도범위에서 2차 열처리한 시편의 열팽창계수값이 모두 $17 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 정도로 유사한 값을 갖는 것으로 나타났다. 이것은 CK 혼합물의 경우 1050~1150°C의 온도범위에서는 leucite 결정 이외에 다른 결정은 생성되지 않았으며 결정의 생성량도 크게 변하지 않았음을 알 수 있다.

Table 2에서 CM혼합물을 910°C에서 3시간 1차 소결한 후 가용성 물질을 용출 제거한 다공질체의 열팽창계수는 $2.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 으로서 C조성 분말만 910°C에서 열처리한 시편의 열팽창계수인 $3.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 보다 적게 나타났다. 또한 결정화시키지 않은 bulk 상태의 모유리 조성의 열팽창계수값인 $3.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 보다 적게 나타났다. 또한 Table 3에서와 같이 이 시편을 화학분석한 결과 원래 C조성에 함유되어 있던 18 wt%와 비슷한 17 wt%의 MgO 성분을 함유하고 있는 것으로 분석되었다. 따라서 C조성에 MgSO₄를 충전제로 사용한 경우 C조성에 이미 MgO가 함유되어 있기 때문에 모유리 분말과 MgSO₄ 사이에서는 반응이 일어나지 않는 것으로 생각된다. 또한 CM혼합물을 1차 소결한 후 각각 1050°C와 1100°C에서 2차 열처리한 시편의 열팽창계수값은 1차 소결만한 다음

Table 1. Crystal Phase and Thermal Expansion Coefficients of CK Series Porous Glass-Ceramics Manufactured by Different Crystallization Program

Mixture Composition	Sintering Program	Washing Out Salt	Crystallization Program	Main Crystal Phase	TEC ^{a)} $\alpha \times 10^6 / ^\circ\text{C}$ (20~400°C)
CK ^{b)}	890°C, 3 h	b.w. ^{d)}	—	K ₂ Mg ₂ (SO ₄) ₃ leucite	not measured
		a.w. ^{e)}	—	leucite ^{c)}	16.6
			1050°C, 3 h	leucite	16.6
			1100°C, 3 h	leucite	17.3
			1150°C, 3 h	leucite	17.1

^{a)}TEC: thermal expansion coefficients

^{b)}CK: 50 cordierite base glass/50K₂SO₄ vol%

^{c)}leucite: 2K₂O·2Al₂O₃·4SiO₂, α of leucite crystal; $21.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

^{d)}b.w.=before washing out inorganic salt

^{e)}a.w.=after washing out inorganic salt with water

Table 2. Crystal Phase and Thermal Expansion Coefficients of CM Series Porous Glass-Ceramics Manufactured by Different Crystallization Program

Mixture Composition	Sintering Program	Washing Out Salt	Crystallization Program	Main Crystal Phase	TEC ^{a)} $\alpha \times 10^6 / ^\circ\text{C}$ (20~400°C)
CM ^{b)}	910°C, 3 h	b.w. ^{e)}	—	MgSO ₄ μ -cordierite α -cordierite	not measured
		a.w. ^{d)}	—	μ -cordierite α -cordierite	2.0
			1050°C, 3 h	μ -cordierite α -cordierite	2.1
			1100°C, 3 h	α -cordierite ^{e)}	2.4
			1050°C, 3 h	α -cordierite enstatite ^{d)}	2.5

^{a)}TEC: thermal expansion coefficients

^{b)}CM: 50 cordierite base glass/50MgSO₄ vol%

^{c)}cordierite: 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂, α of cordierite crystal; $1.4 \sim 2.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

^{d)}enstatite: MgO·SiO₂, α of enstatite glass-ceramics, $7.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (100~200°C)

^{e)}b.w.=before washing out inorganic salt.

^{d)}a.w.=after washing out inorganic salt with water.

Table 3. Chemical Composition of Cordierite Base Glass and Porous Glass-Ceramics

Specimen	Composition(wt%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃
C ^{a)}	53	23	18	—	3	3	—
CK 89 ^{b)}	48.3	20.0	6.15	18.1	3.95	3.31	—
CM 91 ^{c)}	52.1	24.7	17.1	0.285	2.18	2.85	0.642

^{a)}cordierite base glass

^{b)}porous glass-ceramics of CK series sintered at 890°C, 3 h

^{c)}porous glass-ceramics of CM series sintered at 910°C, 3 h

Table 4. Properties of Porous Glass-Ceramics

Mixture Composition	Sintering Program	Crystallization Program	Open-Pore Volume (vol%)	Median Pore Diameter (μm)	Bulk Density (g/cm^3)
CK ^{a)}	890°C, 3 h	—	56	11.36	1.04
		1050°C, 3 h	56	14.28	1.03
		1150°C, 3 h	58	14.52	1.02
CM ^{b)}	910°C, 3 h	—	59	27.65	1.03
		1050°C, 3 h	53	24.05	1.14
		1150°C, 3 h	53	26.57	1.28

^{a)}CK: 50 cordierite base glass/50K₂SO₄ vol%

^{b)}CM: 50 cordierite base glass/50MgSO₄ vol%

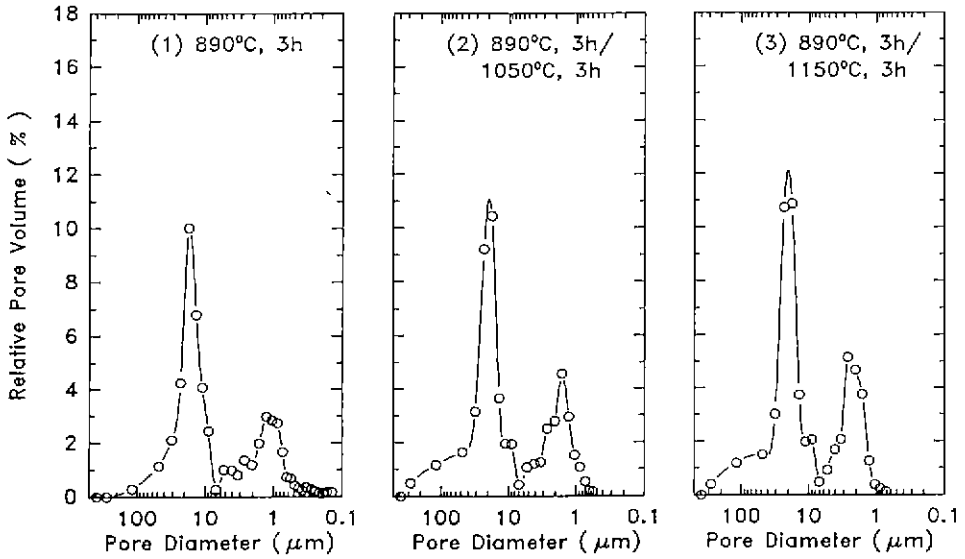


Fig. 9. Pore size distribution of porous glass-ceramics of CK series sintered at 890°C and heat treated at various crystallization temperature.

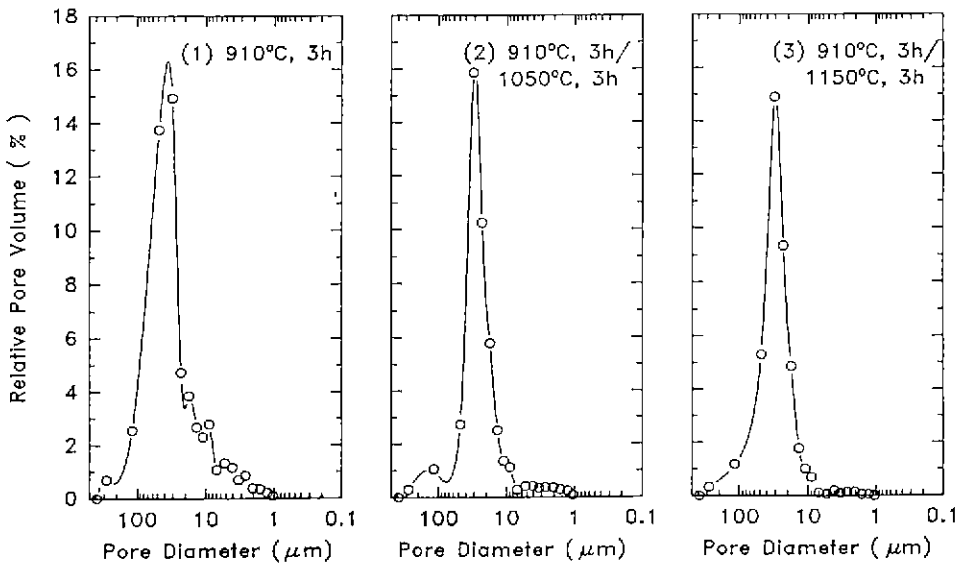
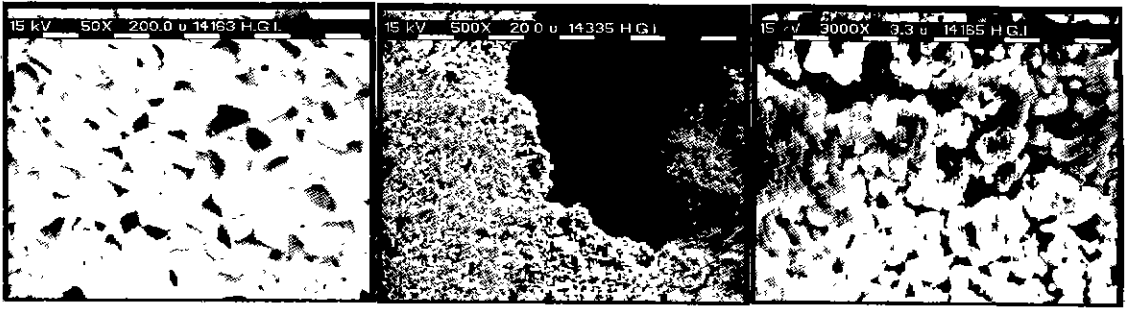


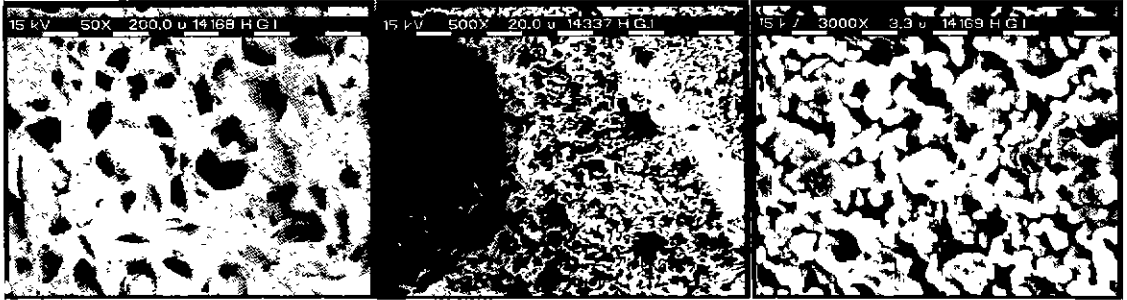
Fig. 10. Pore size distribution of porous glass-ceramics of CM series sintered at 910°C and heat treated at various crystallization temperature.

가용성 물질을 용출 제거한 시편의 열팽창계수와 유사한 값을 갖고 있으며 2차 열처리 온도가 1150°C 인 시편의 경우에는 열팽창계수가 $2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로서 약간 큰 값을 갖고 있다. 일반적으로 cordierite 결정화유리의 경우 μ -cordierite 또는 enstatite 결정상이 존재하게 되면 열팽

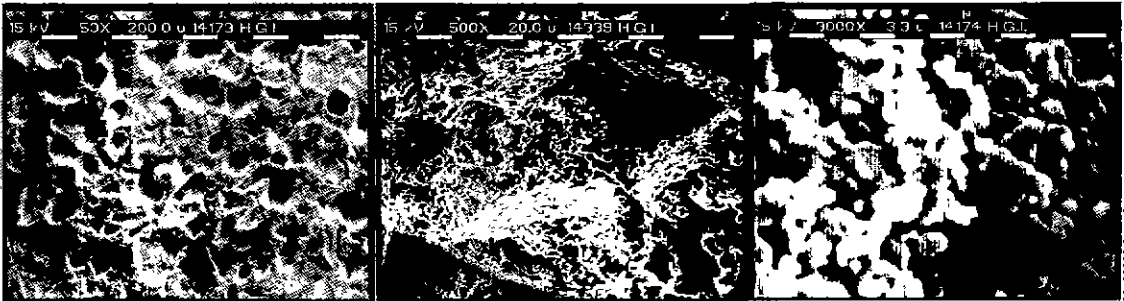
창계수값이 증가하는 경향을 나타내게 된다. 본 실험에서도 이러한 경향성을 확인하고자 수 차례 반복실험을 하였으나 μ -cordierite 및 enstatite 결정상이 열팽창계수에 미치는 영향을 확인하지는 못하였다.



(a)



(b)



(c)

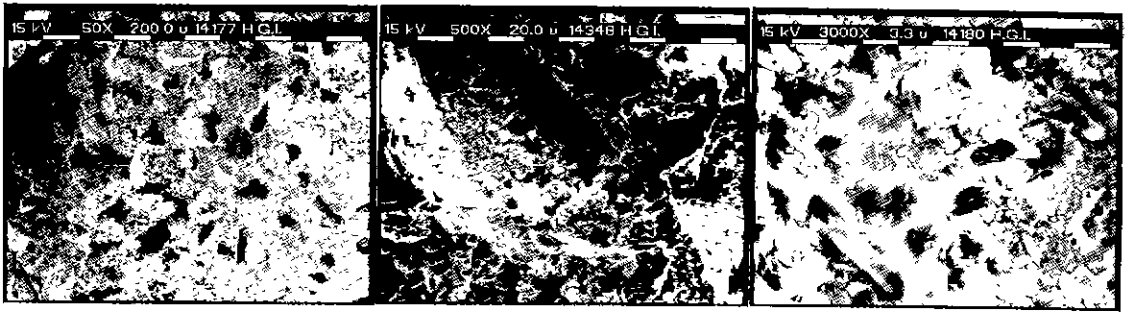
Fig. 11. SEM photographs of porous glass-ceramics of CK series sintered at 890°C and heat treated at various crystallization temperature.

(a) 890°C, 3 h (b) 890°C, 3 h/1050°C, 3 h (c) 890°C, 3 h/1150°C, 3 h

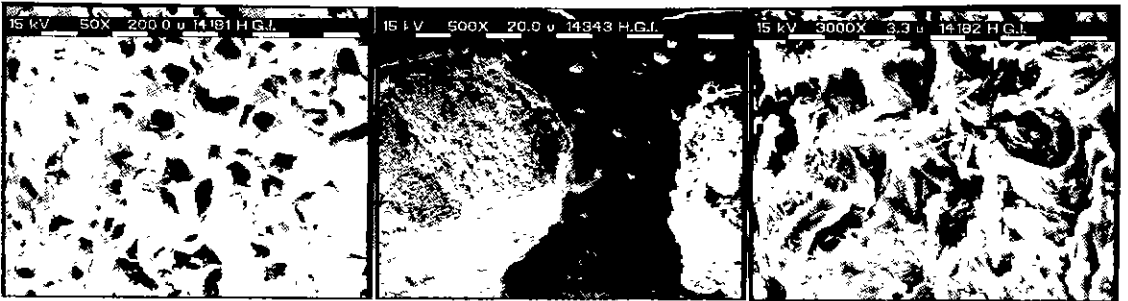
3.4. 충전제의 종류에 따른 기공특성 및 미세구조 변화

기공형성제인 충전제의 크기와 다공질 결정화유리의 기공크기와의 관계를 관찰하기 위하여 porosimeter를 이용하여 평균기공크기와 개방기공률을 측정된 결과는 Talbe 4와 같다. 수은주입법에 의한 기공크기의 측정 원리는 기공 내에 수은을 침투시킬 때의 압력을 측정하여 침투된 기공의 직경을 계산하는 방식으로서, 수은을 침

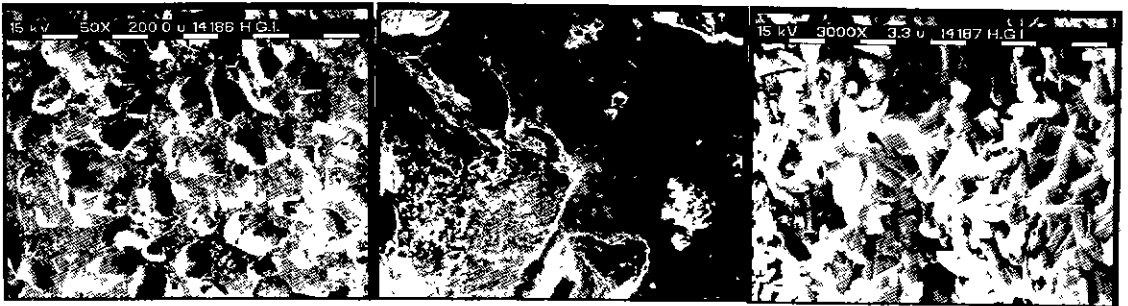
투시킬 때의 압력은 기공과 기공이 연결된 neck의 영향을 많이 받는다. 실제로 100~200 μm의 크기를 갖는 충전제를 혼합하여 제조한 다공질 결정화유리의 평균기공크기는 CK혼합물의 경우 10~15 μm, CM혼합물의 경우 25~30 μm 정도이어서 혼합한 충전제의 크기보다는 작게 측정되었다. Fig. 9와 10은 CK혼합물과 CM혼합물을 이용하여 제조한 다공질 결정화유리의 2차 열처리 온도변화에 따른 기공크기 분포를 측정된 결과이다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 12. SEM photographs of porous glass-ceramics of CM series sintered at 910°C and heat treated at various crystallization temperature.

(a) 910°C, (b) 910°C, 3 h/1050°C, 3 h, (c) 910°C, 3 h/1150°C, 3 h

Fig. 9에서 CK혼합물의 경우에는 2차 열처리온도가 증가하여도 기공크기 분포는 거의 같은 경향을 나타내는 것을 보여주고 있다. 따라서 결정화가 진행되는 과정에서 개방기공이 연화되어 붕괴되거나 하여 기공크기가 작아지는 현상은 거의 일어나지 않음을 알 수 있다. 그러나 CK혼합물의 경우에는 특히하게 2원성 기공크기분포(bimodal pore size distribution)를 나타내고 있는데 이것은 carbon을 충전제로 사용하여 제조한 다공질 cordierite

ceramics와 같은 양상을 나타내고 있다¹⁴. Fig. 10은 CM 혼합물의 경우로서 2차 열처리 온도가 높아짐에 따라서 큰 기공은 그대로 있으나 작은 기공은 점점 소멸하고 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 11과 12는 Fig. 9와 10의 시료를 연마한 후 기공구조를 관찰한 전자현미경 사진으로서 Fig. 11에서 CK혼합물의 경우 충전제에 의해 생성된 커다란 기공 외에 연마되지 않은 기공내벽을 고배율로 관찰한 사진으로부터 골격구조 자체가 미세한 기공조직

으로 되어 있는 것을 볼 수 있다. CM 혼합물의 경우에는 Fig. 12(a)에서와 같이 1차 소결만 한 경우에는 소결이 덜 진행되어 충전제에 의해서 생성된 커다란 기공 외에 골격구조 내에 작은 기공이 동시에 존재하는 것을 볼 수 있으나 2차 열처리 과정에서 치밀화 소결이 계속 진행되어 Fig. 12(b), (c)에서와 같이 골격구조는 비교적 기공이 없는 치밀하게 소결된 조직으로 변하고 있음을 보여주고 있다.

CK혼합물의 경우 특이한 2원성 기공크기 분포를 갖는 원인에 대하여 몇 가지 고찰을 해보면 먼저 첫 번째 원인으로서 CK혼합물의 경우 Fig. 5로부터 알 수 있듯이 소결초기단계에서부터 이미 모유리분말의 표면으로부터 leucite 결정이 석출되기 시작하여 점성유동에 의한 치밀화 소결이 이루어지지 못하였기 때문에 모유리 입자간 공극에 의한 미세기공과 충전제에 의한 큰 기공이 함께 존재하는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 현상은 소결 온도 범위가 좁은 cordierite 결정화유리 분말소결시 소결수축이 충분히 일어나기 전에 입자표면으로부터의 결정이 석출되기 시작하여 치밀화 소결이 되지 못하고 38%의 겔보기 기공률을 갖는 다공질 소결체가 얻어진 연구결과⁶⁾와 같은 현상으로 생각된다. 또한 다른 원인으로서 결정화가 진행되는 과정에서 모유리 분말의 부피수축이 발생하여 이에 의해 생성된 미세한 기공이 충전제에 의한 큰 기공과 함께 존재하는 것으로도 생각할 수 있으나 본 실험에서는 이에 대하여 확실한 규명을 내리지 못하였다. 반면에 CM혼합물의 경우 1차 소결과정에서 모유리 입자 표면에서의 결정화가 상대적으로 적게 진행되어 소결온도범위에서의 점도가 낮기 때문에 점성유동에 의한 치밀화 소결이 가능하여 충전제에 의한 기공만 존재하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 충전제와 결정화유리분말을 혼합한 후 1차 소결한 다음 충전제를 용출 제거한 후 다시 2차 열처리 과정을 통하여 결정화를 진행시켜 다공질 결정화유리를 제조하는 방법에 대하여 연구하였다. 또한 충전제의 종류 및 열처리조건의 변화에 따른 생성 결정상 및 미세구조의 차이점에 대하여 검토하였으며, 생성된 결정상이 다공질 결정화유리의 물성에 미치는 영향에 대하여 검토하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1) Cordierite계 결정화유리 조성에 K_2SO_4 를 충전제로 사용한 경우에는 leucite 결정이 생성되어 열팽창계수가 $17 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 정도되는 다공질결정화유리가 제조되었으

며, $MgSO_4$ 를 충전제로 사용한 경우에는 cordierite 결정이 생성되어 열팽창계수가 $2.0 \sim 2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 정도로 낮아서 열충격 저항이 좋은 다공질 결정화유리가 제조되었다.

2) 2차 열처리 온도를 변화시켜가며 관찰한 결과 CK혼합물의 경우 $1050 \sim 1150^{\circ}C$ 범위에서 2차 열처리 온도에 관계없이 leucite 결정상만 존재하였으며, CM혼합물의 경우 $1050^{\circ}C$ 부근까지는 μ -cordierite와 α -cordierite가 공존하다가 $1100^{\circ}C$ 이상의 온도에서는 μ -cordierite가 모두 α -cordierite로 전이되었다.

3) Leucite가 주결정상인 CK Series 다공질 결정화유리의 평균기공크기는 $10 \sim 15 \mu m$ 정도였으며 cordierite가 주결정상인 CM Series 다공질 결정화유리의 평균기공크기는 $25 \sim 30 \mu m$ 정도였다. 또한 개방기공률은 CM Series보다 CK Series 다공질 결정화유리의 경우가 컸다.

4) Cordierite계 결정화유리 조성에 K_2SO_4 를 충전제로 사용한 경우에는 결정화유리 분말의 입자간 공극에 의한 미세기공과 충전제가 차지하고 있던 공간에 의한 큰 기공이 동시에 존재하는 2원성 기공크기 분포(bimodal pore size distribution)를 갖는 골격구조가 치밀하지 못한 다공질 결정화유리가 제조되었으며 $MgSO_4$ 를 충전제로 사용한 경우에는 비교적 치밀한 골격구조를 갖는 다공질 결정화유리가 제조되었다.

REFERENCES

1. F.B. Siebers, N. Greulich and W. Kiefer, "Manufacture, Properties and Application of Open-pore Sintered Glass and Open-pore Sintered Glass-Ceramics," *Glastech Ber.*, **62**(2), 63-73 (1989).
2. S.H. Knickerbocker, A.H. Kumar and L.W. Herron, "Cordierite Glass-Ceramics for Multilayer Ceramic Packaging," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**(1), 90-95(1993).
3. T.I. Barry, J.M. Cox and R. Morrell, "Cordierite Glass-Ceramics-Effect of TiO_2 and ZrO_2 Content on Phase Sequence During Heat Treatment," *J Mater. Sci.*, **13**, 594-610 (1978).
4. M.A. McCoy and A.H. Heuer, "Microstructural Characterization and Fracture Toughness of Cordierite-ZrO₂ Glass-Ceramics," *J Am. Ceram. Soc.*, **71**(8), 673-677 (1988).
5. K. Hayashi, M. Okuno, Y. Okamoto and T. Nishikawa, "Densification of Compacted Magnesium Alumino-Silicate Glass Powders," *J. Ceram Soc Jap.*, **98**(10), 1070-1075 (1990).
6. M. Nawa, K. Makio, M. Ishihara, A. Kamiya and K.

- Nakano, "Mechanical Properties of Whisker-Reinforced Cordierite Glass Ceramic Composites," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **100**(6), 784-790 (1992).
7. N.S. Yuritsyn, V.M. Fokin, A.M. Kalinina and V.N. Filipovich, "Crystal Nucleation and Growth in the Surface Crystallization of Cordierite Glass," *Glass Phys Chem.*, **20**(2), 116-124 (1994).
 8. G.M. Singer and M. Tomozawa, "Cordierite-Based Oxyfluoride Glasses and Glass Ceramics," *Phys. Chem. Glass*, **30**(3), 86-109 (1989).
 9. Y.V. Baschenko, S.M. Barinov and V. Ya. Shevchenko, "The Effect of Manganese Doping on the Mechanical Behavior of Cordierite Glass-Ceramics," *J. Eu. Ceram. Soc.*, **8**, 181-185 (1991).
 10. Y.W. Park and B.S. Hyun, "Effect of SiO₂ and P₂O₅ on the MgO-Al₂O₃-SiO₂ System Glass-Ceramics Produced by Sintering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(6), 431-440 (1992).
 11. Y.W. Park and B.S. Hyun, "Studies on the Sintering of the Cordierite Glass-Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(10), 779-784 (1992).
 12. R. Morrel, "The Mineralogy and Properties of Sintered Cordierite Glass-Ceramics," *Proc Br. Ceram. Soc.*, **28**, 53-71 (1979).
 13. H. Suzuki and H. Saito, "Thermal and Electrical Properties of Alkoxy-Derived Cordierite Ceramics," *J. Eu. Ceram. Soc.*, **9**, 365-371 (1992).
 14. H. Abe, H. Seki, A. Fukunaga and M. Egashira, "Preparation and Water Permeation Property of Bimodal Porous Cordierite Ceramics," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **100**(1), 33-37 (1992).