

Kaolin을 이용한 Mullite 합성에 미치는 광화제 첨가 효과

임병수 · 강경인 · 소유영 · 박 성 · 이병하

명지대학교 공과대학 무기재료공학과
(1998년 11월 10일 접수)

The Effect of Mineralizer Addition on Synthesis of Mullite using Kaolin

Byung-Soo Lim, Kyong-In Kang, You-Young So, Sung Park and Byung-Ha Lee

Department of Inorganic Materials Engineering Myongji University Youngun 449-800, Korea

(Received November 10, 1998)

초 록

본 연구에서는 fine ceramics의 합성법을 traditional ceramics 합성에 적용하여 합성한 내화재료용 mullite에 광화제를 첨가함으로써 광화제가 mullite 생성에 미치는 영향을 관찰하고자 한다. 출발물질로 하동 kaolin과 boehmite를 사용하였으며, 여기에 광화제로 MnO와 TiO₂를 액상으로 첨가하였다. 그 결과 3.5 wt% MnO를 첨가한 경우, 1250°C에서 미반응 silica와 alumina가 존재하지 않는 단일상의 mullite를 합성할 수 있었으며, TiO₂ 첨가시 2~3.5 wt%의 모든 조성에서 단일상의 mullite가 최초로 생성되는 온도는 1350°C였다. 광화제를 첨가하지 않은 경우 단일상의 mullite 생성온도는 1350°C로서 TiO₂의 광화제 효과는 기대하기 어려웠으나, 3.5 wt% MnO의 경우 mullite 생성 온도를 약 100°C 낮출 수 있었다. 이때의 mullite 생성율은 1650°C에서 84%이며, 부피 비중과 흡수율 및 상온에서 꺾임강도는 각각 2.72, 0.27%, 180MPa를 나타내어 광화제를 첨가하지 않은 경우보다 특성도 향상함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

In this study, the formation of mullite phase with mineralizer have been investigated Hadong Kaolin and boehmite were used as starting materials and also of TiCl₄ and MnCl₄ aqueous solution were used as a mineralizer. In the addition of 3.5% MnO as a mineralizer, mullite single phase could be obtained at 1250°C without any other second phases. However in the addition of TiO₂ as a mineralizer, mullite single phase is obtained at above 1350°C. Therefore the formation temperature of mullite is lowered in the case of MnO as a mineralizer than in that of TiO₂. Because it is easy to obtain mullite single phase in the case of MnO addition, all the characteristics improved. The values of bulk density, water absorption and bending strength at room temperature were 2.72 g/cm³, 0.27% and 180 MPa, respectively.

Key words : Mullite, Mineralizer, TiO₂, MnO

1. 서 론

Mullite에 대한 연구는 Al₂O₃-SiO₂ 계의 상태도^{1,6)}에 관한 것과 분말 제조에 관한 연구로 이루어져 왔는데, Al₂O₃-SiO₂ 계의 상태도에 관한 연구는 1924년 Bowen과 Greig²⁾가 mullite를 최초로 언급하면서 melting 조건과 mullite의 고용역에 대한 연구가 계속되어 왔다. 또한 mullite 분말 제조에 대해서는 SiO₂:Al₂O₃의 초기 조성비, 합성방법 및 출발원료의 선택에 의한 연구가 진행되었다. 고순도 mullite에는 주로 금속 alkoxide에 의한 액

상 합성법이 이루어져 많은 논문이 발표되었지만, 이들 원료는 대량 생산이 불가능하다는 한계를 안고 있다. 이에 대해 1942년 Parmelee를 선두로 Kaolin을 출발 원료로 한 mullite 합성에 대한 많은 연구⁷⁻¹¹⁾가 발표되었다. 그러나 이 경우, 단일상의 mullite 합성은 1700°C 이상의 고온에서 장시간 소결할 때만 가능하며, 그 이하의 온도에서는 미반응 Silica와 Corundum이 존재하여 고온 특성 및 물리적 특성을 저하시키는 것으로 알려졌다.

우리나라에서는 sillimanite와 같이 알루미늄 함량이 높은 천연자원은 없지만, 하동 및 산청 kaolin처럼 저급

의 Kaolin이 다량으로 배장되어 있다. 따라서 이들 자원의 활용을 목적으로 1972년부터 많은 연구자들에 의해 mullite 합성 연구^{12,13)}가 수행되었다. 출발 원료로 kaolin과 secondly mullite 생성에 관여하는 부족분의 알루미나를 사용하거나, 여기에 광화제를 첨가하여 mullite를 합성하였다. 그러나 1400°C 이하에서 free silica가 존재하지 않는 단일상의 mullite 합성에는 실패하였으며, mullite와 glass상만으로 존재하는 온도는 1510°C 이상인 것으로 알려졌다.

이에 따라 제1보¹⁰⁾에서는 고순도 fine ceramics 원료 합성에만 사용하던 Sol-Gel법을 일부 변형하여 boehmite를 kaolin에 gel coating시켰으며, 그 결과 1350°C에서 미반응 silica와 corundum이 존재하지 않는 단일상의 mullite 합성할 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 Boehmite를 kaolin에 gel coating시켜 mullite를 합성한 조성에 광화제로서 TiO₂와 MnO를 첨가하여 mullite상 생성에 미치는 영향 및 물리적, 기계적 특성을 알아보았다.

2. 실험방법

2.1. 출발 원료

1350°C에서 유리상을 제외한 단일상의 mullite를 얻은 47.5 mole% Al₂O₃ 조성을 갖는 boehmite gel coating된 kaolin에 mineralizer로서 TiO₂와 MnO를 사용하여 mullite 결정 생성 여부를 연구하였다. 이때 사용된 천연원료의 화학분석 결과는 Table 1과 같으며, TiO₂와 MnO의 공급원으로는 시약의 TiCl₄와 MnCl₄를 사용하였다.

2.2 광화제가 첨가된 mullite 분말 제조

2.2.1. Mullite-TiO₂ 분말 제조

증류수를 boehmite가 함유하고 있는 Al₂O₃ 성분의 50배 물에 해당하는 양을 가지고 TiO₂의 공급원으로 시약의 TiCl₄를 첨가하였다. 이때 TiCl₄는 mullite 조성에 대해 2, 2.5, 3, 3.5 wt% TiO₂가 되도록 계산된 양이다. 여기에 pH 2가 되도록 1N의 HCl을 가하여 자력교반기에서 60°C 조건으로 교반하면서 boehmite를 용해시켰다. 1시간 후 1N의 NH₄OH를 첨가한 다음 47.5 mole% Al₂O₃를 갖도록 하동 kaolin을 넣고 계속 교반하면서 혼

합 gel을 얻었다. 얻어진 gel은 상온에서 24시간 숙성시키고 50°C로 건조한 후 분쇄하여 분말을 제조하였다.

2.2.2 Mullite-MnO 분말 제조

TiO₂ 첨가와 동일한 조건으로 행하였으며, 이 때 MnO의 공급원으로 MnCl₄를 사용하여 분말을 얻었다.

2.3. 분말의 하소

2.2에서 제조한 분말을 광화제의 종류와 양, 열처리 온도에 따른 유리상을 제외한 단일상의 mullite 결정 생성 여부 및 하소 온도를 정하고자 전기로에서 1200°C부터 1400°C까지 50°C 간격으로 1시간 하소하였다.

2.4. 소결체의 합성

2.3에서 하소된 분말을 사각 몰드를 이용하여 50×7×5 mm의 크기로 1축 가압 성형하였다. 이 때 성형압은 1.5 ton/cm²으로 하였다. 그 후 전기로를 이용하여 1500~1700°C까지 50°C 간격으로 2시간 소성하여 소결체를 합성하였다. Fig. 1에 실험 공정도를 나타내었다.

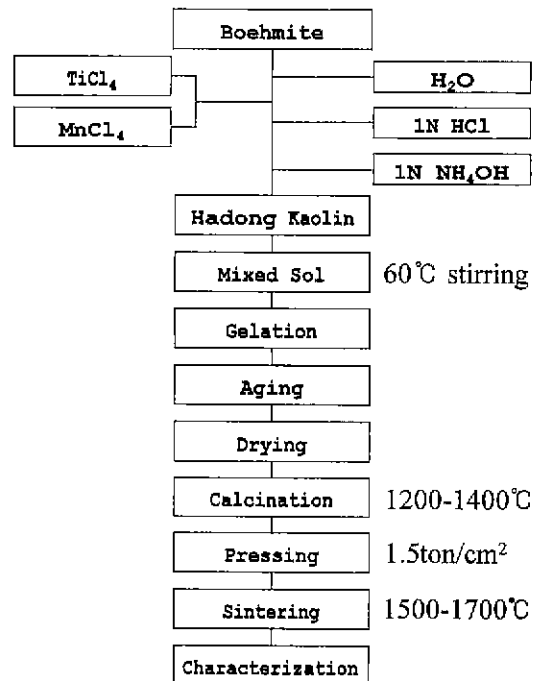


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials(wt%)

Starting materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. loss(1000°C)
Hadong Kaolin	46.59	33.58	2.4	0.98	0.59	0.43	0.43	13.7
Boehmite	-	72.27	0.04	0.06	0.01	0.01	0.01	27.6

2.5. DT-TG 분석

제조된 분말의 온도 변화에 따른 열간 변화와 중량 감소등을 알아보고자 공기중에서 5°C/min의 조건으로 1400°C까지 DT-TG 분석을 행하였다.

2.6. 시료의 분석

2.6.1. X선 회절 분석

제조된 분말을 광화제가 첨가된 각 조성들에 따라 1200~1400°C의 하소 온도 영역에서 유리상을 제외한 단일상의 mullite 결정 생성 여부를 정하고, 소결 온도 영역에서 mullite 결정상의 변화를 조사하기 위해서 X선 회절 분석기로 CuK α , Ni filter를 사용하여 35 KV, 30 mA의 조건으로 결정상을 분석하였다.

2.6.2. 편광현미경 관찰

출발원료인 하동 kaolin에 존재하는 광물의 종류를 규명하기 위하여 편광현미경을 사용하여 광물의 종류를 관찰하였다.

2.6.3. 미세구조 관찰

각 소결 온도영역에서 소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 사용하여 소결체를 관찰하였다. 이때 소결체의 시편을 20% HF로 etching한 후 진공 증착기로 Au막을 입혀 관찰하였다.

2.6.4. Mullite 정량분석

소결체를 자체 유발에서 분쇄하여 100 mesh를 전통한 후 마노 유발로 재분쇄하였다. 이 분말을 325 mesh체를 이용하여 전통시킨 후 0.4 g을 취하여 백금도가니에 넣고 40% HF 용액 12 cc를 넣고 백금도가니 주변의 온도를 0°C로 유지시키면서 6시간 진공 방치시켰다. 그 후 여과지를 이용하여 수세를 행한 후 열처리하여 감람에 의한 mullite 생성량을 측정하였다.¹⁵⁾ mullite 생성량은 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$\text{Mullite 생성량 (\%)} = \frac{\text{열처리 후 시료의 무게}}{\text{HF 처리 전 취한 시료의 무게}} \times 100$$

2.7. 물성 측정

2.7.1. 부피 비중, 흡수율 측정

소결체의 부피 비중, 흡수율 등을 측정하기 위하여 KSL 3144에 준하여 실험하였다.

2.7.2. 꺾임 강도 측정

소결 온도 영역에서 소결 시편을 #400, #600, #1000, #1500 SiC 연마지를 사용하여 연마한 후 500 Kgf Load Cell, 0.5 mm/min Cross Head Speed, 30 mm Span의 조건으로 파괴 하중을 측정하여 다음식으로 구하였다.

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

요업학회지

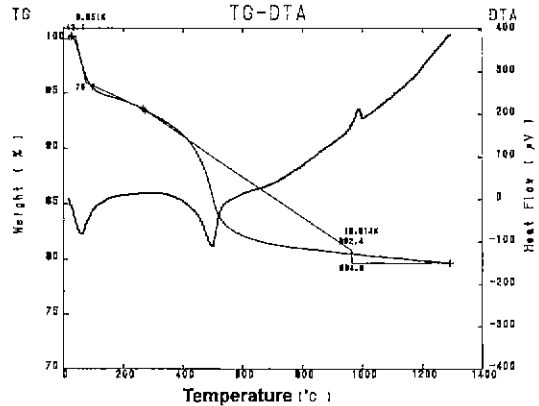


Fig. 2. TG-DTA curves of mullite doped with 3.5 wt% MnO.

여기서, S=꺾임 강도, P=파괴 하중, L=Span 간격, b=시편의 폭, d=시편의 두께

3. 결과 및 고찰

3.1. TG-DT 분석

47.5 mole% Al₂O₃ 조성을 갖는 boehmite gel coating된 kaolin에 3.5 wt% MnO를 첨가한 후 건조의 과정을 거쳐 TG-DT 분석을 행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 500°C 부근에서는 흡열 반응에 의한 중량감소를 볼 수 있는데 이것은 결정수의 탈수에 의해서 halloysite가 meta-kaolin으로 전이됨과 동시에 boehmite가 γ -Al₂O₃로 전이에 의한 것으로 생각된다. 960°C 부근에서는 발열 반응을 보이는데 이것은 meta-kaolin이 spinel상으로 전이되면서 생긴 반응으로 광화제 첨가 전 보다 낮은 온도에서 발생함을 알 수 있다. 이러한 결과는 1962년 Yamada의 silicon ethyl ester와 aluminum ethyl ester를 출발물질로 mullite상 생성 결과와도 일치한다.

3.2. X선 회절분석

3.2.1. Mullite-TiO₂ 하소 분말

47.5 mole% Al₂O₃ 조성을 갖는 boehmite gel coating된 kaolin을 갖는 mullite에 조성에 광화제를 2, 2.5, 3, 3.5 wt% TiO₂를 첨가한 다음 1200~1350°C로 하소한 후 XRD 분석을 행하였다. 그 결과 광화제가 첨가되지 않은 조성과 같은 하소온도인 1350°C에서 미반응 silica와 corundum이 존재하지 않는 단일상이 얻어졌으며, 이 결과로서 본 연구에서 TiO₂는 kaolin의 mullite상 생성 촉진 효과 즉, 광화제로서의 역할은 없다고 생각된다. Fig. 3은 1300°C에서 TiO₂의 첨가량에 따른 상 생성

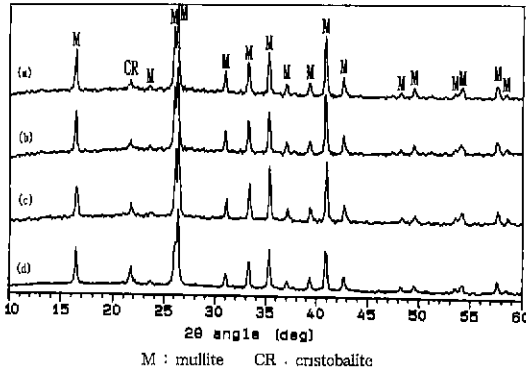


Fig. 3. XRD patterns of mullite doped with TiO_2 at $1300^\circ C$ for 2 h. (a) 3.5, (b) 3.0, (c) 2.5 and (d) 2.0 wt% TiO_2

결과이다. 전 조성에서 cristobalite가 존재하고, TiO_2 첨가량이 증가하면서 cristobalite는 감소하지만, 3.5 wt%까지는 존재한다는 사실을 알 수 있다.

3.2.2. Mullite-MnO 하소 분말

47.5 mole% Al_2O_3 조성을 갖는 boehmite gel coating된 kaolin에 광화제로 2, 2.5, 3, 3.5 wt% MnO를 첨가한 후 $1200\sim 1350^\circ C$ 로 하소하여 XRD 분석을 행하였다.

Fig. 4는 $1250^\circ C$ 에서 MnO 첨가량에 따른 XRD 피크로 가장 낮은 온도에서 mullite가 생성되는 온도는 $1250^\circ C$ 이고, 첨가량이 감소함에 따라 cristobalite 피크는 증가함을 알 수 있다.

Fig. 5는 $1250^\circ C$ 에서 유리상을 제외한 단일상의 mullite를 얻은 3.5 wt% MnO가 첨가된 건조 분말을 $1200\sim 1300^\circ C$ 까지 하소하여 분석한 XRD 결과이다. 그 결과 3.5 wt% MnO가 최초로 생성되는 온도는 $1250^\circ C$ 이며, 그 이하에서는 잔존하는 SiO_2 가 존재함을 알 수 있었다.

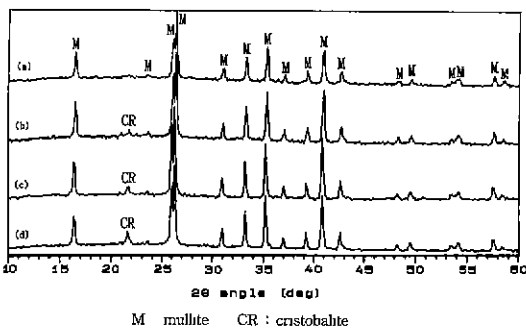


Fig. 4. XRD patterns of mullite doped with MnO at $1250^\circ C$ for 2 h. (a) 3.5, (b) 3.0, (c) 2.5 and (d) 2.0 wt% MnO

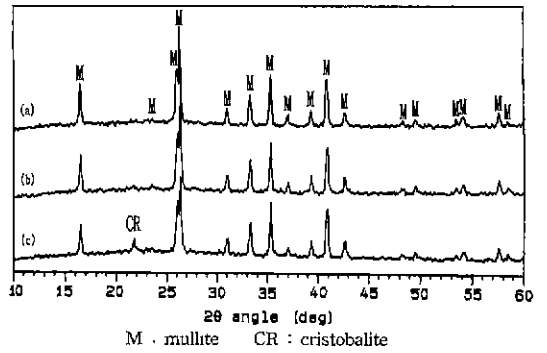


Fig. 5. XRD Patterns of mullite doped with 3.5 wt% MnO at $1200\sim 1300^\circ C$ for 2 h. (a) $1300^\circ C$, (b) $1250^\circ C$ and (c) $1200^\circ C$

따라서, 본 연구에서는 47.5 mole% Al_2O_3 조성을 갖는 boehmite gel coating된 kaolin에 3.5 wt% MnO를 첨가하여 하소조건으로 설정하여 나머지 실험을 수행하였다.

3.3. 편광현미경 관찰

halloysite 결정으로 된 하동 kaolin 내에 미처 풍화되지 못한 장석질의 존재 유무를 확인하기 위하여 저급의 하동 kaolin의 편광 현미경 관찰 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 본 연구에서 사용된 하동 kaolin 내에는 다량의 장석이 존재함을 확인할 수 있었다. 이 경우 미반응 silica와 알루미늄이 반응하기 이전의 온도에서 장석은 용융되기 때문에 47.5 mole% Al_2O_3 에서 유리상을 제외한 단일상의 mullite로 합성됨을 알 수 있었다.

3.4. 미세구조 관찰

3.5 wt% MnO가 첨가된 mullite 분말을 $1250^\circ C$ 로 하소한 후 분쇄와 성형의 과정을 거쳐 $1550\sim 1700^\circ C$ 로 $50^\circ C$ 간격으로 2시간 소결하였다. 이렇게 소결된 시편

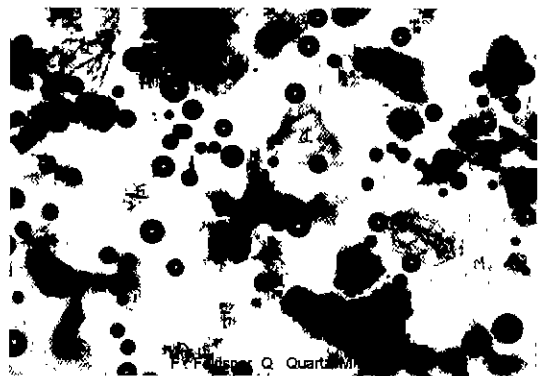


Fig. 6. Photomicrograph of Hadong Kaolin.

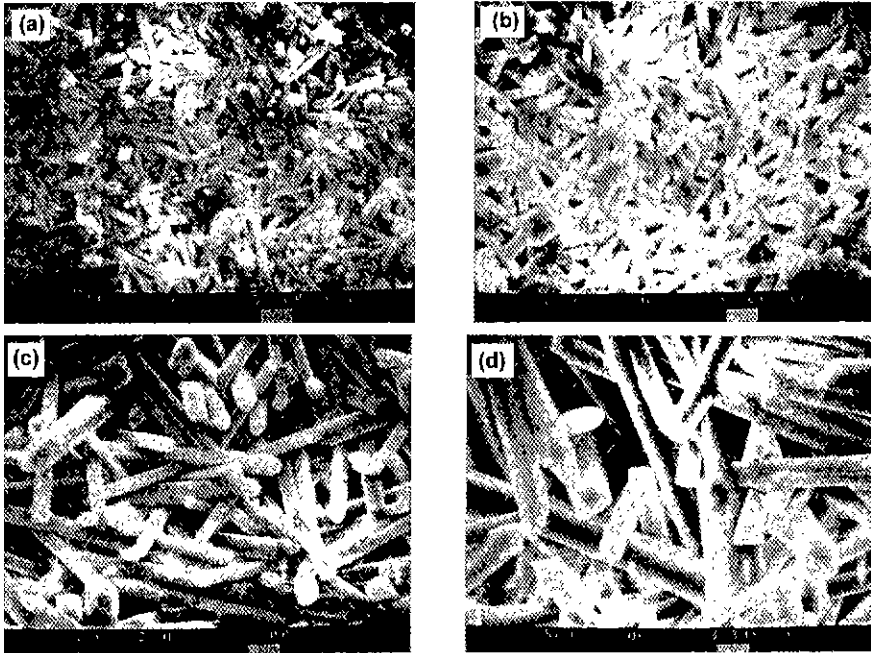


Fig. 7. Scanning electric microphotograph of specimens doped with 3.5 wt% MnO at 1550~1700°C for 2 h. (a) 1550°C, (b) 1600°C, (c) 1650°C and (d) 1700°C

의 표면을 20% HF로 etching한 후 그 조직을 관찰하여 Fig. 7에 나타내었다.

그 결과 1550°C에서는 입자의 평균 폭이 약 0.8 μm 이었으며, 1600°C에서 1.2 μm 로 계속 성장하여 1650°C가 되면 약 2.0 μm 로 mullite 결정이 증가함을 볼 수 있다. 그러나 소결 온도가 더욱 증가하면 mullite 결정은 1축 방향으로 급성장하여 강도와 밀도에 미치는 영향이 있을 것으로 생각된다.

3.5. Mullite 생성량

1250°C로 하소한 3.5 wt% MnO가 첨가된 mullite를 1500~1700°C로 소결한 후 mullite 정량분석을 행하여 Fig. 8에 나타내었다.

1500°C에서 mullite 생성량은 66%이었고, 소결 온도가 증가함에 따라 생성량은 계속 증가하다가 1650°C가 되면 최대 84%로 되고 1700°C에서는 더 이상 증가하지 않는 것을 알 수 있다.

이와 같이 더 이상의 mullite 생성이 이루어지지 않고 한계에 이른 것은 Fig. 8에서도 나타난 것처럼 Kaolin 내에 미풍화된 장석이 다량 존재하여 알칼리 산화물이 silica와 반응하기 때문인 것으로 생각된다.

3.6. 물성 측정

3.6.1. 부피비중, 흡수율

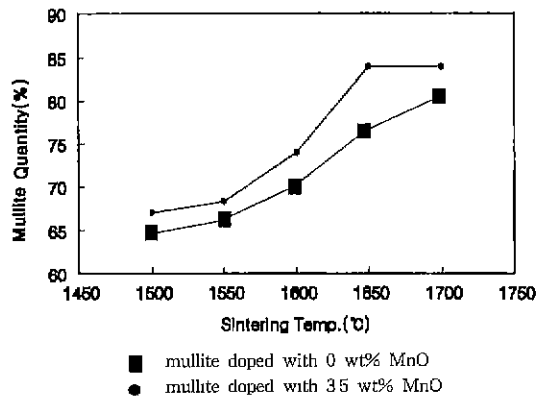


Fig. 8. Measurement of mullite quantity by chemical analysis.

3.5 wt% MnO가 첨가된 mullite 분말을 1250°C로 하소한 후 1500~1700°C로 소결하여 부피비중과 흡수율을 측정하여 Fig. 9에 나타내었다.

그 결과 부피비중은 1500°C에서 2.52였지만, 1550°C가 되면서 2.67로 급격히 증가하였으며, 1650°C가 되면서 2.72로 가장 최대의 값을 나타내지만, 1700°C가 되면서 감소함을 알 수 있다.

흡수율도 1650°C까지는 감소하여 0.3%를 나타내다가 그 이상의 온도가 되면 다시 증가함을 알 수 있다.

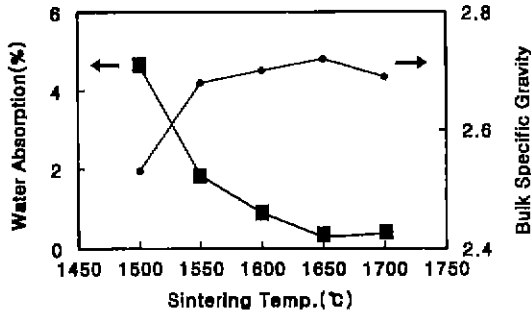


Fig. 9. Measurements of water absorption and bulk specific gravity of specimens sintered at 1500~1700°C for 2 h.

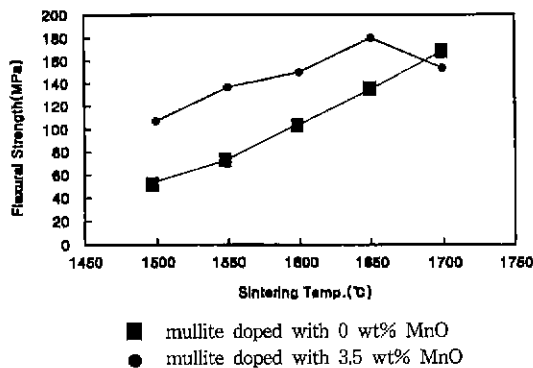


Fig. 10. Measurement of flexural strength of specimens sintered at 1500~1700°C for 2 h.

이것은 조직 관찰에서도 알 수 있듯이 mullite 결정의 점차적인 성장이 1650°C까지는 진행되고, 그 이상의 온도가 되면 mullite 결정은 급성장하여 부피 증가에 따른 결과로 생각된다.

3.6.2. 꺾임강도

1250°C로 하소한 3.5 wt% MnO가 첨가된 mullite 분말을 1500~1700°C로 소결한 시편을 상온에서 꺾임강도를 측정 한 결과는 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 온도가 증가함에 따라 1650°C까지 강도는 증가하여 최대 180 MPa의 값을 얻었으나, 그 이상의 온도가 되면 다시 감소하는 경향을 볼 수 있다.

이것은 mullite 결정이 모든 축에서 성장하였지만, 특히 한쪽 방향으로 큰 성장이 이루어져 강도의 저하를 가져온 것으로 생각된다.

4. 결 론

47.5 mole% Al_2O_3 조성을 갖는 boehmite gel coating된 kaolin에 광화제로서 TiO_2 와 MnO를 첨가하여

mullite 결정 생성 반응 및 물리적, 기계적 특성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1. 광화제로서 TiO_2 가 첨가된 경우는 최초로 유리상을 제외한 단일상의 mullite가 얻어지는 온도는 광화제가 첨가되지 않은 조성과 같은 1350°C로, 이로서 TiO_2 의 광화제 효과는 없는 것으로 생각된다. MnO를 3.5 wt% 첨가에서는 1250°C에서 유리상을 제외한 단일상의 mullite를 합성하였으며, 이는 mullite 생성온도를 100°C 낮출 수 있었다.

2. 소결 온도가 증가함에 따라 mullite 생성량도 증가하여 1650°C가 되면 84%에 이르며, 그 이상의 온도가 되어도 더 이상의 mullite 생성량은 증가하지 않았다.

3. 3.5 wt% MnO가 첨가된 mullite 조성을 소결하였을 때 온도가 증가함에 따라 mullite 결정 크기는 증가하여 1650°C 이상이 되면 결정은 크게 성장하여 상온에서의 강도의 저하를 가져온 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1997년 한국과학재단 특정기초연구(과제 번호: 97-03-00-01-01-3) 연구지원비에 의해 수행된 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- I. A. Aksay and J. A. Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the System $SiO_2 \cdot Al_2O_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(11-12), 507-512 (1975).
- N. L. Bowen and J. W. Greig, "The System $Al_2O_3 \cdot SiO_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**(4), 228-254 (1924).
- S. Aramaki and R. Roy, "Revised Phase Diagram for the System $Al_2O_3 \cdot SiO_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(5), 229-242 (1962).
- R. F. Davis and J. A. Pask, "Diffusion and Reaction Studies in the System $Al_2O_3 \cdot SiO_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(10), 525-531 (1972).
- F. J. Klug and S. Prochazka, "Infrared-Transparent Mullite Ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(12), 874-880 (1983).
- F. J. Klug, S. Prochazka and R. H. Doremus, "Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10), 750-759 (1987).
- G. W. Brindley and H. A. McKinstry, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series. IV," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(10), 506-507 (1961).
- W. E. Ameron, "Composition and Cell Dimensions of Mullite," *Am. Ceram. Soc. Bull.* **56**, 1003-1011 (1977).
- S. P. Chaudhuri, "X-ray Study of Induced Mullitization of Clay," *Trans. Indian Ceram. Soc.* **28**, 24 (1969).

10. R. X. Fischer, H. Voll, D. Schneider, "Structural Development and Chemical Composition of Low Temperature Chemical-mullite" (1993).
11. J. Grófesic and F. Tamas "Mullite, Its Structure, Formation and Significance," Publishing House of the Hungarian Academy of Science. Budapest (1961).
12. 과학기술처 :이종근 E-67-P-098-13 (1972).
13. 과학기술처 :국산고령토로부터 몰라이트 내화물 제조에 관한 연구 R-72-5 (1984).
14. 임병수, 김인섭, 소유영, 박성, 이병하, "Boehmite Gel Coating 법에 의한 Kaolin으로부터 Mullite의 합성 및 그 특성," 한국결정성장학회, 8(2), 89-96 (1997).
15. H. Hashimoto and K. Hamomo, "Basic Ceramics," pp. 208-11, Kyoritz Press, Inc.,(1975).