

## Gel Coating법에 의한 Kaolin으로부터 Mullite-Zirconia 복합체의 합성

김세훈 · 김인섭\* · 이병하  
명지대학교 공과대학 무기재료공학과, \*요업기술원  
(2000년 3월 14일 접수)

### Synthesis of Mullite-Zirconia Composites from Kaolin by Gel Coating

Se-Hoon Kim, In-Sub Kim\* and Byung-Ha Lee

Dept. of Inorganic Materials Eng., Myongji Univ., Youngin 449-728, Korea  
\*Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-023, Korea  
(Received March 14, 2000)

#### 초 록

본 연구에서는 저급의 하동 카올린(pink A급)에 boehmite를 gel coating하는 방법을 사용하여 mullite를 제조하는 공정에서 강도 값을 증진시키기 위하여 수용성  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 첨가하여 mullite-zirconia 복합체를 제조하였으며,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 의 첨가방법과 첨가량 및 소성온도에 따른 결정상, 미세구조, 부피비중, 강도를 조사하였다. 그 결과 mullite 분말을 제조한 후  $ZrO_2$ 를 코팅하는 방법과 kaolin에 boehmite와  $ZrO_2$ 를 동시에 코팅하는 방법 모두 소성온도 영역에서 mullite-zirconia 복합체를 제조할 수 있었다. 10 wt%  $ZrO_2$ 를 mullite 분말을 제조한 후  $ZrO_2$ 를 코팅하는 방법으로 첨가하여 소성한 시편들은 1600°C에서 강도가 251 MPa으로 가장 높았다. 그러나 kaolin에 boehmite와  $ZrO_2$ 를 동시에 코팅하는 방법으로 제조한 시편은 1650°C까지 강도가 증가하였으나 그 값은 전자의 시편보다 작았다.

#### ABSTRACT

In this study, mullite-zirconia composite was fabricated by adding  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  using of boehmite gel coating to Hadong kaolin (pink A grade) in order to enhance strength of the mullite specimens. The influence of  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  content and firing temperature on the crystall phase, microstructure, bulk density, strength of the specimens was investigated. Mullite-zirconia composite was produced in the process of coating zirconia to mullite powder synthesized thereafter and mixing simultaneously of starting materials with boehmite-zirconia gel. Maximum strength with in this study was 251 sintered at 1600°C for 2 h. Bulk density and strength of the composite with zirconia coated mullite was higher than simultaneous on mixture of starting materials.

**Key words :** Kaolin, Gel coating, Mullite-Zirconia composite,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

#### 1. 서 론

Mullite는  $Al_2O_3-SiO_2$  2성분계 중 상압하의 열적 변화에서 에너지적으로 가장 안정하면서도 용융온도( $1828 \pm 10^\circ C$ )<sup>1)</sup>가 높은 화합물이다. Mullite는 분해 용융 화합물로서 폭넓은 고용 영역을 가지므로 순수한 mullite를 얻기란 쉽지 않은 단점을 가지고 있지만, 알루미늄보다 열팽창계수가 작아서 열충격에 대한 저항성이 높으며, 화학적으로도 고온에서 다른 화합물과의 반응성이 적어 내침식성이 우수한 장점을 가지고 있다. 또한 mullite는 침상 혹은 주상의 결정상을 형성하고 있기 때문에 외부의 기계적 에너지에도 다른 화합물과 비교하여 Creep의 전파 속도가 느리고,<sup>2)</sup> 고밀도를 가지므로 고온에서도 기계적 성질이 우수<sup>3)</sup>하여 고온 구조재료로 많이 응용되고 있다. Mullite에 관한 연구는  $Al_2O_3-SiO_2$  2성분계 상태도에 관한 것과 mullite의 합성에 관한 것이 주를 이루었다. 또한 합성된 분말의 소결특성 및 물리적 특성

을 mullite 결정구조와 관련하여 연구되어 왔으며, mullite의 결정생성기구 및 물성증진을 위한 첨가제 및 광화제의 영향에 관한 많은 연구 결과가 보고되었다.<sup>4,7)</sup> 또한 최근에는 고순도의 mullite 세라믹스를 합성하기 위해 sol-gel법,<sup>7)</sup> alkoxide법<sup>8)</sup> 및 공침법<sup>9)</sup> 등으로 많은 연구들이 진행되어 왔다. 이러한 방법들은 고순도의 mullite를 합성할 수는 있지만 출발원료가 고가이고 제조비용이 높아 현실적으로는 널리 이용되지 못하고 있는 실정이다. 고순도의 mullite를 합성하기 위해서는 고순도의 원료를 사용해야 하는데 이때 제품의 가격이 비싸지는 단점이 있으므로 재료가 가지고 있는 우수한 열적·기계적특성에 비하여 그 활용성에 많은 제한을 받아 왔다.

천연원료로서 kaolin을 출발물질로 한 경우 1750°C의 고온에서 10시간 정도 열처리하여 mullite로 합성한 것은 일반적으로 90~95% 정도의 mullite와 유리질 및 미반응의 corundum을 수반하고 있다.<sup>10)</sup> 일반적으로 matrix에 불완전

1-ZrO<sub>2</sub>가 균열전파를 억제하여 파괴특성을 증진시킨다는 것은 잘 알려져 있다. 이와 같은 지르코니아의 특성을 이용하여 mullite의 강도를 향상시키기 위해 지르코니아를 첨가하여 mullite-zirconia 복합체를 제조한 연구가 많이 보고되어 있다. Mullite-Zirconia 복합체는 mullite가 갖는 낮은 열팽창 계수와 고온에서의 우수한 creep 특성과 zirconia 첨가로 인한 기계적 성질의 증가로 인해 고온구조재료로서 주목받고 있다. 1980년 Claussen<sup>5)</sup> 등은 ZrSiO<sub>4</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합하여 분무 건조한 분말을 성형하여 sintering step과 reaction step으로 구성되는 반응소결법으로 쥐임강도 400 MPa 정도의 값을 얻었다. 또한 1983년 Prochazka<sup>11)</sup> 등은 fused mullite와 ZrO<sub>2</sub>를 milling한 후 소성한 결과 ZrO<sub>2</sub>의 첨가가 mullite의 소성성을 증진시켜주고 mullite의 입성장을 억제시키는 역할을 한다고 보고하였다. 그리고, 1988년 Rungren<sup>12)</sup> 등은 sol-gel법을 이용하여 mullite분말, mullite-ZrO<sub>2</sub>분말, 그리고 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 mullite-ZrO<sub>2</sub> 분말을 합성하여 소성한 결과 순수한 mullite분말에 비해 mullite-ZrO<sub>2</sub>의 경우가 소성성, 쥐임강도값이 좋으며, ZrO<sub>2</sub>의 첨가는 mullite의 소결성을 증진시키고 입성장을 저해시키는 반면에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가는 mullite의 입성장을 증가시키는 원인이 된다고 보고하였다. Zirconia 복합체에 일반적으로 존재하는 입계액상은 고온에서 기계적 물성을 크게 악화시킨다. 하지만 mullite-zirconia 복합체의 경우 입계액상에 의한 기계적 특성 악화 현상이 극복될 수 있다고 보고되고 있다.<sup>13,14)</sup>

다른 연구자들이 고순도 kaolin(white A급)을 출발원료로 사용한 반면 본 연구에서는 저급의 국내산 카올린(pink A급)을 사용하여 mullite를 합성을 하고자 하였다. Kaolin에 부족한 알루미늄 성분을 보충하기 위하여 boehmite를 kaolin에 gel coating법으로 첨가하여 mullite를 합성하는 공정<sup>15)</sup>에, 광화제로서 MnO<sub>2</sub>를 첨가<sup>16)</sup>하였고, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 ZrO<sub>2</sub>를 액상으로 첨가하여 mullite-zirconia 복합체 분말을 제조하고자 하였으며 합성된 분말의 특성과 이 분말로 만든 열처리한 시편의 특성을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발원료

제1보<sup>15)</sup>와 제2보<sup>16)</sup>에 의하여 출발 원료로는 하동 pink A급 kaolin과 kaolin에 부족한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하기 위한 boehmite gel, 광화제로서 MnO<sub>2</sub>를 사용하였으며 강도 증진제로서 ZrO<sub>2</sub>를 첨가하였다. 이 때 MnO<sub>2</sub>의 공급원으로는 시약

급의 MnCl<sub>4</sub>를 사용하였고 ZrO<sub>2</sub>의 공급원으로는 시약급의 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O를 사용하였다.

출발원료의 성분을 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. Mullite-Zirconia 분말 제조

본 연구에서는 다음과 같은 2가지의 합성방법을 사용하여 분말을 제조하였다.

1) Mullite 제조 후 지르코니아를 코팅하는 방법(이하 합성법 A라 약칭함.)

Kaolin으로부터 mullite를 합성하기 위하여 boehmite gel을 첨가하였다. 예비실험 결과 boehmite가 가장 잘 용해되는 증류수 량은 boehmite가 함유하고 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양의 50배 mole이었다. Boehmite에 증류수를 가한 후 MnCl<sub>4</sub>를 첨가하는데 이때 MnCl<sub>4</sub>는 mullite 조성에 대해 3.5% MnO<sub>2</sub>가 되도록 하였다. 여기에 1N의 HCl을 가하여 자력교반기에서 60°C로 교반하면서 boehmite를 용해시켰다. 1시간 후 pH 7이 되도록 1N의 NH<sub>4</sub>OH를 첨가하여 gelation을 시킨 다음, 47.5 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 되도록 kaolin을 넣고 계속 교반하면서 혼합 gel을 얻었다. 얻어진 gel은 상온에서 24시간 숙성시키고 50°C로 건조한 후 분말을 제조하고 1250°C에서 하소한 후 분쇄하여 325 mesh에 전통시켜 mullite 분말을 제조하였다. 이 때 mullite 분말에는 약간의 유리상이 존재한다.<sup>16)</sup> 증류수에 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O를 ZrO<sub>2</sub>가 mullite 조성에 0, 5, 10, 15, 20%가 되도록 첨가하고 ZrO<sub>2</sub>를 안정화시키기 위하여 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 5% 첨가하였다. 자력교반기에서 60°C로 교반하면서 1N의 NH<sub>4</sub>OH를 pH 7이 될 때까지 첨가하여 gelation 시키고 여기에 하소된 분말을 넣고 교반하여 혼합 gel을 제조한 후 얻어진 gel을 상온에서 24시간 숙성시키고 50°C로 건조하여 분말을 제조하였다. 합성방법에 따른 MnO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 조성표과 공정도를 Table 2와 Fig. 1에 각각 나타내었다.

2) Boehmite와 지르코니아를 동시에 코팅하는 방법 (이하 합성법 B라 함.)

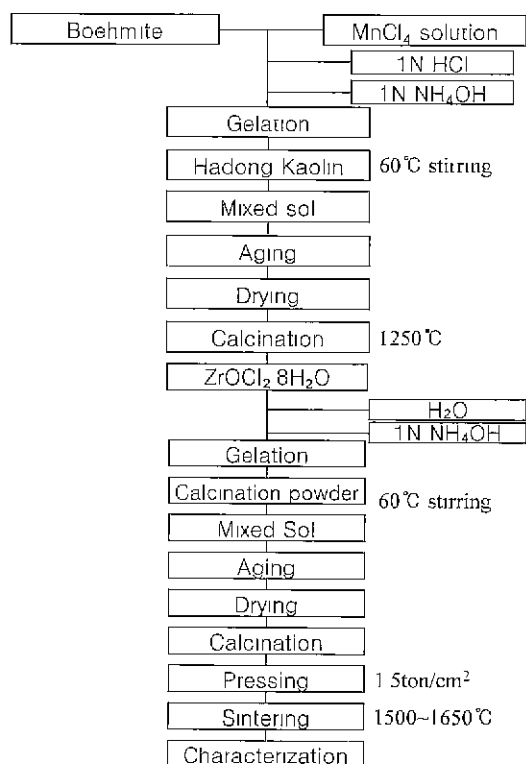
Boehmite에 증류수를 가하고 MnO<sub>2</sub>를 3.5%, ZrO<sub>2</sub>를 0, 5, 10, 15, 20%가 되도록 첨가하고 여기에 ZrO<sub>2</sub>의 안정화를 위하여 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 ZrO<sub>2</sub> 양의 5% 첨가한다. pH 2가 되도록 1N의 HCl을 가하여 자력교반기에서 60°C로 교반하면서 boehmite를 용해시키고 1시간 후 1N의 NH<sub>4</sub>OH를 첨가하여 gelation을 시킨 다음 47.5 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 갖도록 kaolin을 넣고 계속 교반하면서 혼합 gel을 얻었다. 얻어진 gel은 상온에서 24시간 숙성시키고 50°C로 건조한

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

Materials	component(wt%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig.loss
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

**Table 2.** Batch Composition and Sample Number for Different Additives

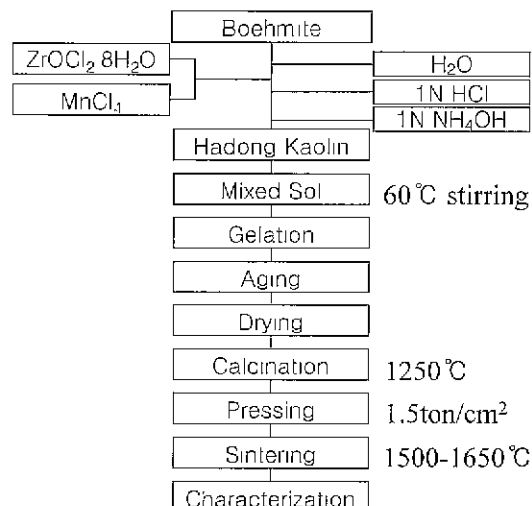
synthesis method	sample number	additives	
		MnO <sub>2</sub> (%)	ZrO <sub>2</sub> (%)
A	MZ-0	3.5	0
	Mza-5	3.5	5
	Mza-10	3.5	10
	Mza-15	3.5	15
	Mza-20	3.5	20
B	Mzb-5	3.5	5
	Mzb-10	3.5	10
	Mzb-15	3.5	15
	Mzb-20	3.5	20

**Fig. 1.** Schematic diagram of experimental procedure. (method A).

후 분쇄하여 분말을 제조하였다. 대략적인 공정도를 Fig. 2에 나타내었다.

### 2.3. 시편의 제조 및 분석

제조된 2가지의 분말을 1250°C, 1300°C, 1350°C에서 2시간 동안 하소하였다. 분말의 온도변화에 따른 열간변화를 알아보기 위하여 공기중에서 10°C/min의 조건으로 DTA 분석을 행하였다. 분말을 하소한 후에는 각 조성들에 따라 하소 온도 영역에서 mullite와 zirconia의 결정 생성의 여부를

**Fig. 2.** Schematic diagram of experimental procedure. (method B).

확인하고, 소성온도 영역에서 mullite 결정상의 변화를 조사하기 위하여 X선 회절분석기로 결정상을 분석하였다. 하소된 각각의 분말을 50×7×5 mm의 크기와 1.5 ton/cm<sup>2</sup>의 성형압으로 1축 가압 성형하였다. 성형된 시편은 전기로에 넣고 1500~1650°C까지 50°C 간격으로 2시간 동안 열처리하여 시편을 제조하였다. 시편의 부피비중을 측정하기 위하여 KSL3114로 실험하였고 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 강도를 측정하였다. 또한 시편의 미세구조를 관찰하기 위해서 시편의 파단면을 20%의 HF로 에칭한 후 진공 증착기로 Au막을 입혀서 SEM을 사용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. DTA 분석

Fig. 3은 kaolin에 boehmite-zirconia gel을 coating하여 건조한 분말의 시차열분석 결과이다. 그 결과 150°C의 흡열 피크는 흡착수의 탈수에 의한 것이고 300°C 부근의 흡열 피크는 gel로 존재하던 boehmite에서  $\gamma$ -AlOOH의 생성에 의한 것이며 500°C의 흡열 피크는  $\gamma$ -AlOOH에서  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 생성에 기인된 피크이다. 또한 1000°C 부근의 큰 흡열 피크는 meta-kaolin으로부터 mullite와  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zircon의 생성에 의한 피크이다. 1170°C의 발열 피크는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 mullite화를 진행시키는 것으로 kaolin내의 silica가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 생성되는 mullite로의 전이에 의한 피크이다. 또한 zircon이 분해되기 시작하여 zirconia로 전이되며 이때 생성되는 silica도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 mullite를 생성시킨다. 이것으로서 boehmite-zirconia gel이 코팅된 kaolin의 mullite-zirconia 복합체로의 전이가 1200°C 부근에서 시작됨을 알 수 있었다.

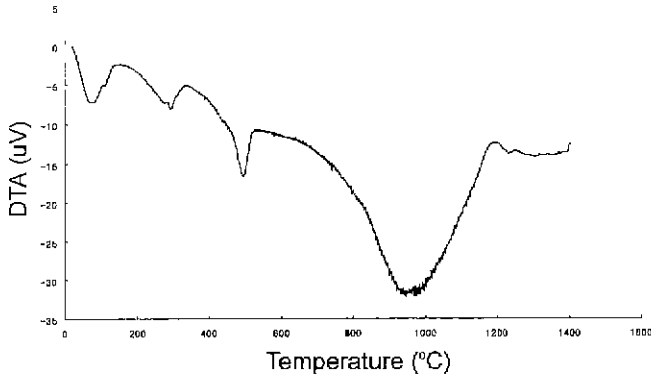


Fig. 3. DTA curve of kaolin coated boehmite-zirconia gel.

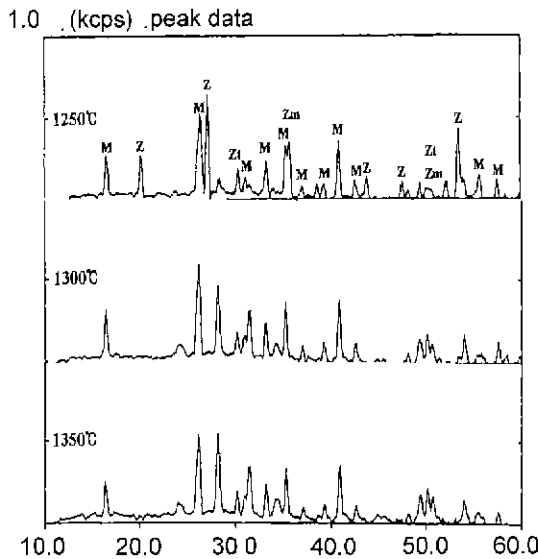


Fig. 4. XRD patterns of powder (3.5% MnO<sub>2</sub>+15% ZrO<sub>2</sub>-method A) calcined at 1250~1350°C for 2 h.

3.2. XRD 분석

Fig. 4는 합성법 A로 ZrO<sub>2</sub>를 15 wt% 첨가하여 1250°C, 1300°C, 1350°C에서 하소한 mullite-zirconia 복합체 분말의 XRD 분석 결과이다. 분말들은 1250°C에서 mullite와 zircon, zirconia 상을 가지나 1300°C, 1350°C에서는 mullite와 zirconia만이 생성됨을 알 수 있다. 1250°C까지 존재하던 zircon은 1300°C에서 zirconia와 silica로 분리되고 분리된 silica는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 mullite를 생성시켰음을 알 수 있다.

Fig. 5는 합성법 B로 ZrO<sub>2</sub>를 15 wt% 첨가하여 1250°C, 1300°C, 1350°C에서 하소한 mullite-zirconia 복합체 분말의 XRD 분석 결과이다. 각 온도 영역에서 mullite와 zircon, zirconia상이 생성됨을 알 수 있었으며 합성방법과 하소온도에 따라 zircon의 생성과 zirconia의 생성 여부가 다르다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 합성법 A로 합성하고 1250°C에서 하소한 분말

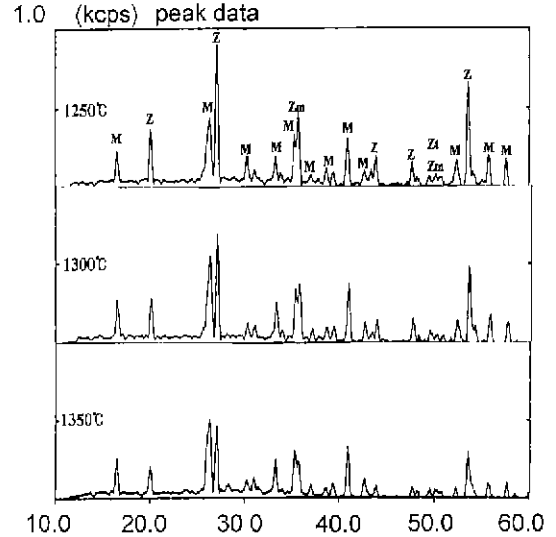


Fig. 5. XRD patterns of powder (3.5% MnO<sub>2</sub>+15% ZrO<sub>2</sub>-method B) calcined at 1250~1350°C for 2 h.

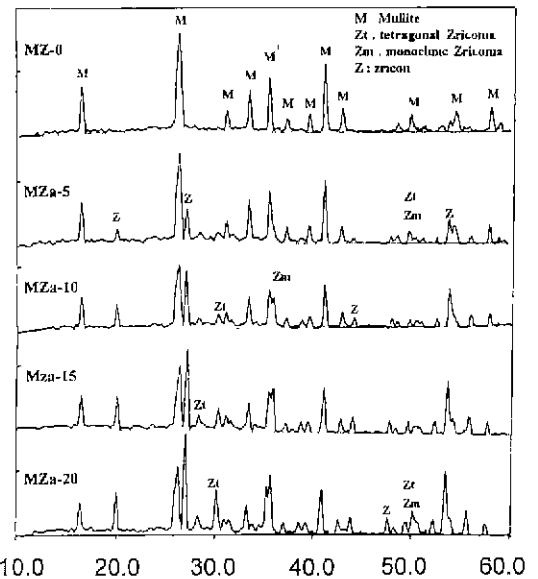


Fig. 6. XRD patterns of calcination mullite-zirconia composites calcined at 1250°C for 2 h (method A).

의 XRD 분석결과이다. 1250°C의 하소 온도에서 각 분말들은 zirconia가 첨가되지 않은 조성에서는 결정질의 단일상 mullite가 생성됨을 알 수 있다. 그러나 zirconia가 첨가된 조성에서는 mullite, zircon, t-ZrO<sub>2</sub>와 m-ZrO<sub>2</sub> 상이 공존함을 알 수 있다. Zircon이 생성 되는 이유는 출발원료인 하동 kaolin에 의한 것으로서 본 연구에서 사용된 카올린은 halloysite질 결정을 가지며 미 풍화된 장석을 다량 포함하고 있다고 제1보<sup>15)</sup>와 제2보<sup>16)</sup>에서 보고하였었다. 미풍화된 장석이 다량 포함되어 있는 경우 mullite가 되고 남은 free 실리카와 알루미늄이 반응하기 이전의 온도에서 장석이 용융되어 유리상을 형성하며 이에 따라 일부 실리카가 ZrO<sub>2</sub>

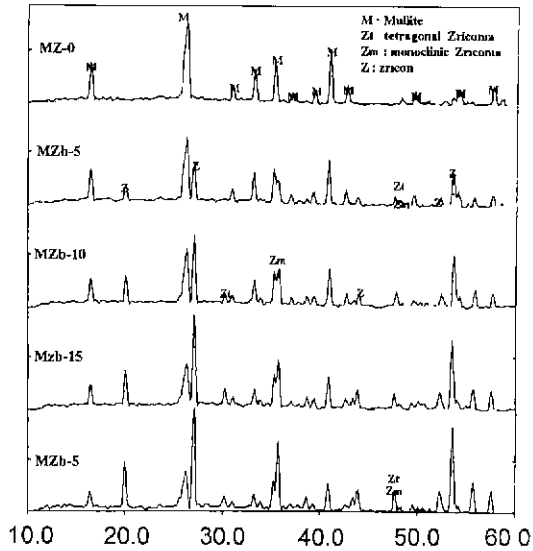


Fig. 7. XRD patterns of calcination mullite-zirconia composites calcined at 1250°C for 2 h (method B).

와 반응하여 zircon을 형성시키는 것이다.

Fig. 7은 합성법 B로 합성한 분말을 1250°C로 하소한 후 XRD 분석을 행한 결과이다. Zirconia가 첨가된 조성에서는 mullite, zircon, t-ZrO<sub>2</sub>와 m-ZrO<sub>2</sub> 상이 공존하였다.

합성법 A와 B로 합성하여 1250°C에서 하소한 분말을 1500~1650°C에서 2시간동안 열처리한 후 측정된 XRD 분석결과를 Table 3에 나타내었다. 각 온도에서 생성되는 상은 zirconia가 첨가된 조성에서 mullite, t-ZrO<sub>2</sub>, m-ZrO<sub>2</sub> 상이 생성됨을 알 수 있다. 1250°C에서 존재하였던 zircon은 열처리 온도가 1500°C 이상으로 증가함에 따라 ZrO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>로 분리되고, SiO<sub>2</sub>는 유리상으로 존재하던 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>15,16)</sup>와 반응하여 mullite를 생성시켰다고 생각된다.

Fig. 8과 Fig. 9는 1600°C에서 2시간동안 열처리한 시편의 XRD 분석 결과로서 생성되는 상은 합성법 A와 B 모

Table 3. Crystal Phase of Specimens Sintered at Various Temperature and Zirconia Contents (M : mullite, Zt : tetragonal-ZrO<sub>2</sub>, Zm : monoclinic-ZrO<sub>2</sub>)

sample \ temp	1500°C	1550°C	1600°C	1650°C
MZ-0	M	M	M	M
Mza-5	M Zt Zm	M Zt Zm	M Zt Zm	M Zt Zm
Mza-10	M Zt Zm	M Zt Zm	M Zt Zm	M Zt Zm
Mza-15	M Zt Zm	M Zt Zm	M Zt Zm	M Zt Zm
Mza-20	M Zt Zm	M Zt Zm	M Zt Zm	M Zt Zm
Mzb-5	M Zt Zm	M Zt Zm	M Zt Zm	M Zt Zm
Mzb-10	M Zt Zm	M Zt Zm	M Zt Zm	M Zt Zm
Mzb-15	M Zt Zm	M Zt Zm	M Zt Zm	M Zt Zm
Mzb-20	M Zt Zm	M Zt Zm	M Zt Zm	M Zt Zm

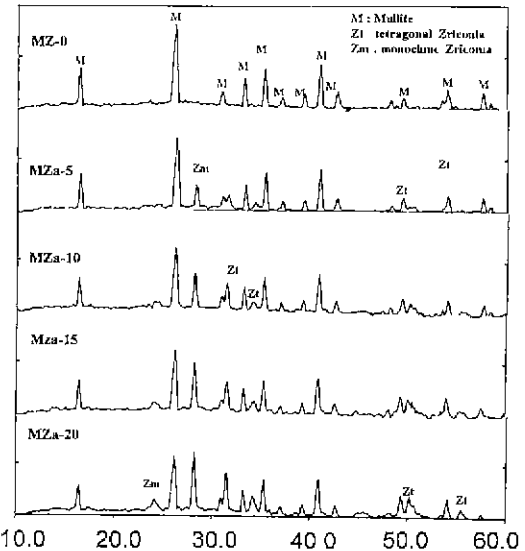


Fig. 8. XRD patterns of mullite-zirconia composites sintered at 1600°C for 2 h (method A).

두 ZrO<sub>2</sub>가 첨가된 조성의 경우 mullite, t-ZrO<sub>2</sub>, m-ZrO<sub>2</sub>가 동시에 생성되었음을 알 수 있다.

Fig. 10은 강도값이 가장 좋았던 합성법 A, ZrO<sub>2</sub> 10% 조성의 열처리 온도별 XRD 분석 결과이다. 열처리 온도에 따라 생성되는 상은 mullite, t-ZrO<sub>2</sub>, m-ZrO<sub>2</sub>임을 알 수 있었으며 온도가 증가할수록 t-ZrO<sub>2</sub>의 peak가 증가함을 볼 수 있다. 각 시편들의 강도 측정 결과에 비추어 볼 때 t-ZrO<sub>2</sub>가 시편의 강도에 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다.

### 3.3. 부피비중

하동 kaolin에 boehmite와 zirconia를 gel coating하여 만

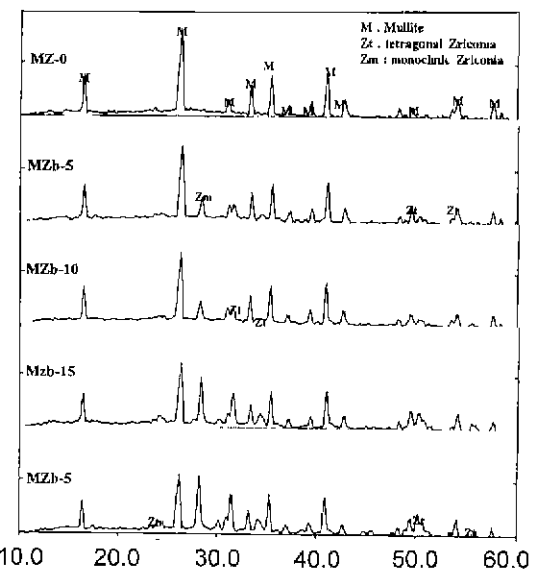


Fig. 9. XRD patterns of mullite-zirconia composites sintered at 1600°C for 2 h (method B).

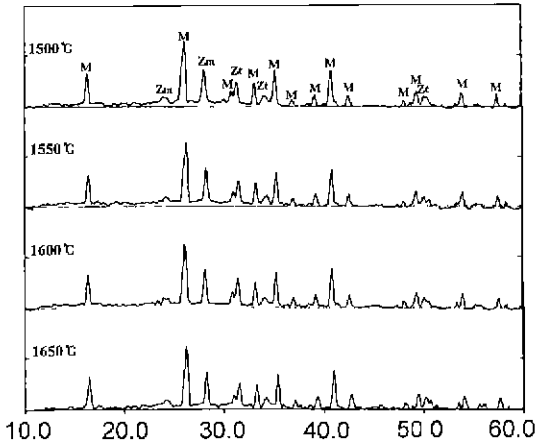


Fig. 10. XRD patterns of specimens (3.5% MnO<sub>2</sub>+ 10% ZrO<sub>2</sub>-method A) sintered at 1500~1650°C for 2 h.

들어진 분말을 1250°C에서 2시간 하소하고 분쇄한 후 성형하여 1500~1650°C에서 2시간 열처리한 시편의 부피비중을 Fig. 11과 Fig. 12에 각각 나타내었다. Fig. 11에서 합성법 A로 합성하여 열처리한 시편의 경우 1500°C에서의 부피비중이 가장 높았다가 열처리 온도가 올라갈수록 부피비중이 약간씩 감소하는 것을 볼 수 있다. 1500°C에서 열처리한 시편의 부피비중이 가장 높은 이유는 결정들이 제대로 성장하지 못하고 입자상태로 존재하다가 온도가 올라감에 따라 결정들이 발달하기 시작하기 때문인 것으로 보여진다. 또한 1650°C에서 열처리한 시편의 부피비중이 1600°C에 비하여 zirconia가 첨가된 조성에서 급격히 감소함을 볼 수 있는데 이는 시편내 결정들의 과대 입성장으로 인한 입자내 기공률의 증가 때문으로 여겨지는데 이는 Fig. 15의 미세구조 사진으로 확인할 수 있었다.

Fig. 12는 합성법 B로 합성한 분말을 열처리하여 부피비중을 측정한 것이다. 합성법 A와는 다르게 부피비중이 1650°C에서 크게 감소하지 않는 것을 알 수 있다. 이는 합성법 B로 제조된 시편들의 결정들이 합성법 A에 비하여 늦

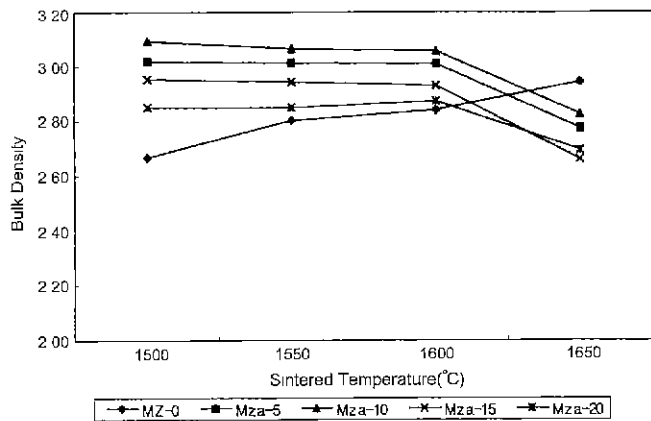


Fig. 11. Bulk density according to the sintered temperature and zirconia contents (method A).

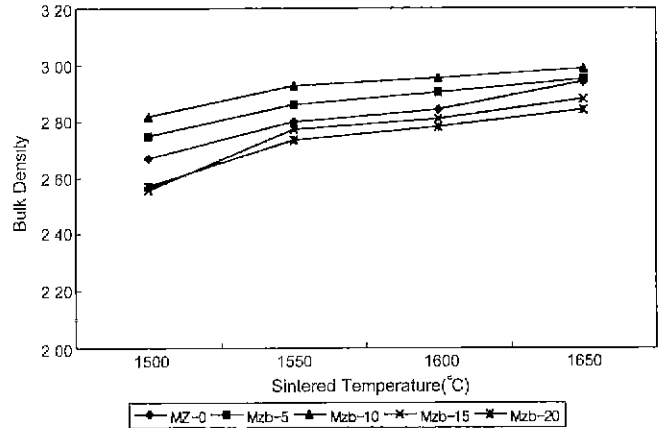


Fig. 12. Bulk density according to the sintered temperature and zirconia contents (method B).

게 성장하는 것이라 할 수 있다.

### 3.4. 꺾임강도

Fig. 13과 Fig. 14에 열처리온도에 따른 각 시편의 꺾임강도를 나타내었다.

Fig. 13은 합성법 A로 합성되고 열처리된 시편의 강도인데 ZrO<sub>2</sub>를 10 wt% 코팅하고 1600°C에서 열처리한 시편이 가장 높은 251 MPa의 강도를 나타내고 있다. 그러나 1650°C에서 열처리한 같은 조성의 시편은 강도값이 1600°C보다 감소하여 약 200 MPa를 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 1650°C에서 소성한 시편이 1600°C에서 열처리한 시편보다 입자가 과대 성장하여 시편 내에 기공의 크기가 상대적으로 커지게 되고 이에 따라 단위 면적당 응력에 견딜 수 있는 mullite-zirconia 결정의 감소로 인한 것으로 생각되는데 이는 Fig. 15의 미세구조 사진으로 확인할 수 있었다.

Fig. 14에서 합성법 B로서 10 wt% ZrO<sub>2</sub>가 첨가되고 열처리된 시편의 강도는 1650°C에서 약 198 MPa로 가장 높

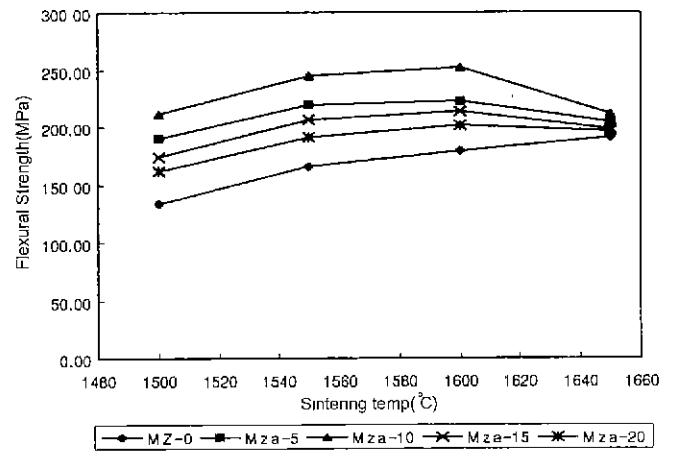


Fig. 13. Measurement of flexural strength according to zirconia contents and sintering treatment (method A).

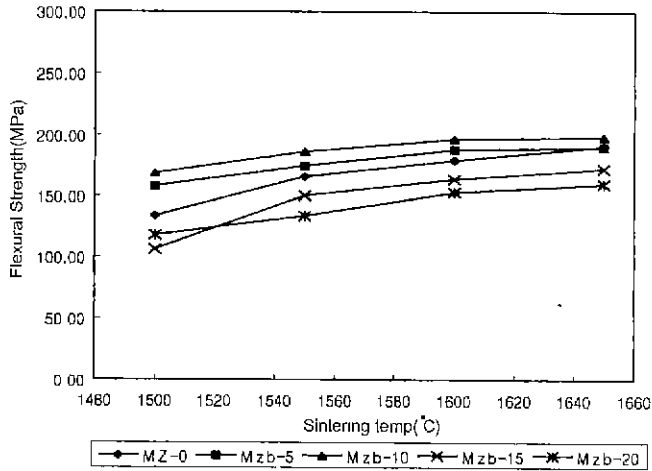


Fig. 14. Measurement of flexural strength according to zirconia contents and sintering treatment (method B).

게 나타났다. 이는 합성법 B가 합성법 A에 비하여 결정의 성장이 더더서 파괴하중에 견딜 수 있는 mullite-zirconia 복합체 기지상의 발달이 늦은 것으로 생각되며 이는 합성방법과 소성온도의 차이가 강도에 다른 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.

제2보<sup>16)</sup>에 의하면 광화제로  $MnO_2$ 가 3.5 wt% 첨가되었을 때의 강도가 약 180 MPa를 나타내는 반면 본 연구에서는 강도 증진제로서 합성법 A로 10%의  $ZrO_2$ 를 첨가하여 250 MPa의 강도값을 얻었으며  $ZrO_2$ 의 첨가로 인하여 약

70 MPa의 강도 증진효과를 볼 수 있었다.

### 3.5. 시편의 미세구조

Fig. 15는 zirconia 함량이 10%이고 합성법 A로 합성하여 열처리한 시편의 각 온도별 SEM 사진이다. 1500°C의 경우 mullite와 zirconia가 결정으로 성장하지 못하고 입자상으로 존재하고 있으며 1550°C에서 1600°C로 열처리 온도가 올라감에 따라 mullite의 결정상인 주상이 발달하는 것을 볼 수 있다. 또한 1650°C에서는 결정들의 과도한 입성장으로 인하여 기공들의 크기가 커졌음을 확인하였다.  $ZrO_2$ 의 첨가는 mullite의 소성성을 증진시키고 입성장을 저해시키는 반면에  $Y_2O_3$ 의 첨가는 mullite의 입성장을 증가시키는 원인이 된다는 연구자들의 보고<sup>28)</sup>에 의하여 mullite와 zirconia의 결정이 1600°C에서 소성성이 증진되고 입성장이 되어 치밀화되었으며 이에 따라 가장 높은 강도를 나타낸 것으로 생각되어진다. 그러나 mullite와 zirconia 결정들이 1650°C에서 과도한 입성장을 하게 되므로서 시편내의 기공률이 증가하게 되고 기공률이 증가함으로써 부피비중이 감소하고 강도에 영향을 주는 mullite, zirconia 결정들이 치밀화 되지 못하므로 강도 또한 급격히 감소하는 것이라 생각된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 47.5 mol%  $Al_2O_3$ 의 조성을 갖는 mullite에 광화제로서  $MnO_2$ 를 넣고 강화제로서  $ZrO_2$ 를 첨가하여

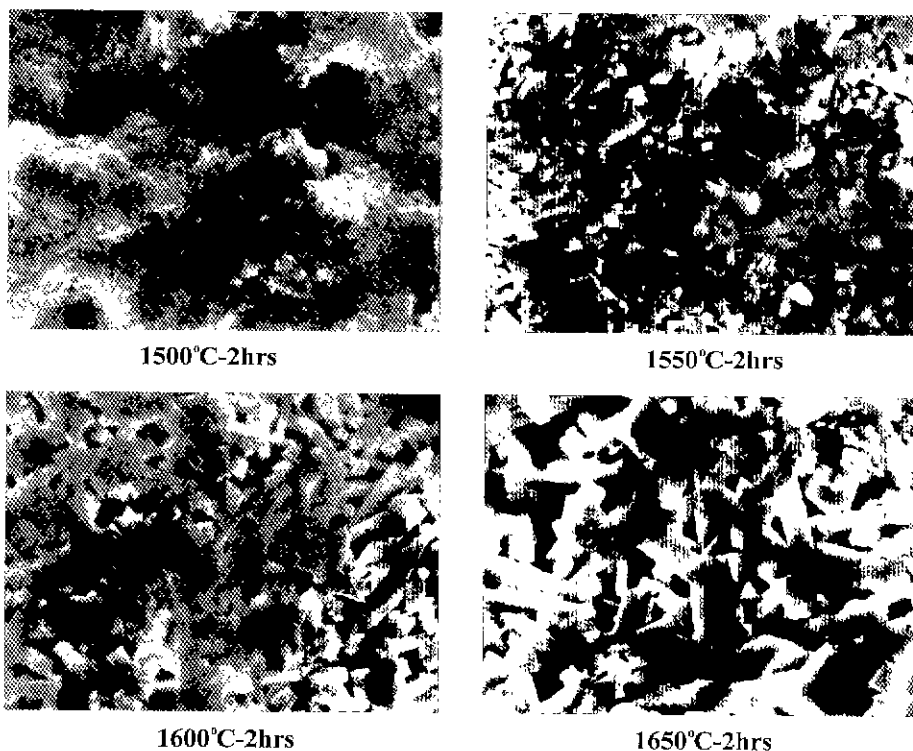


Fig. 15. Scanning electron microphotographs of specimen (3.5%  $MnO_2$ + 10%  $ZrO_2$ -method A) sintered at 1500~1650°C for 2 h.

mullite-zirconia 복합체를 제조하였다. 제조된 복합체의 결정상 및 물리적, 기계적 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Mullite 분말을 제조한 후 지르코니아를 코팅하는 방법(합성법 A)과 출발원료인 kaolin에 boehmite와 지르코니아를 동시에 코팅하는 방법(합성법 B)으로 제조한 분말을 1250°C부터 1350°C까지 2시간 열처리한 결과  $ZrO_2$ 가 첨가되지 않은 조성은 1250°C에서 단일상의 결정질 mullite만이 생성되었으나  $ZrO_2$ 가 첨가된 조성의 경우 1250°C에서 mullite, zirconia, zircon이 생성되었고 1300°C 이후에서 합성법 A는 mullite와 zirconia 결정상만이 생성되었고 합성법 B는 mullite, zirconia, zircon이 생성되었다.

2. Mullite 분말을 제조한 후 지르코니아를 코팅하는 방법(합성법 A)으로 합성한 후 소성한 시편들의 강도는  $ZrO_2$ 가 들어간 조성에서는 1600°C까지는 증가하다가 1650°C에 이르러 감소하는 경향을 보인 반면  $ZrO_2$ 가 첨가되지 않은 조성은 강도가 증가하였다. 10 wt%  $ZrO_2$ 의 조성이 1600°C에서 꺾임강도 251 MPa의 가장 양호한 값을 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 1999년 한국과학재단 특정기초연구(과제번호 : 97-03-00-01-01-3) 연구지원비에 의해 수행된 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

### REFERENCE

1. 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).
2. P. A. Lessing, R. S. Gorden and K. S. Mazdiyasi. "Creep of Polycrystalline Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(3-4), 149 (1975).
3. P. C. Dokko, J. A. pask and K. S. Mazdiyasi, "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite under Compression," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 150-155 (1977).
4. 함종근, 이홍림, "알루미늄산화물로부터 Mullite 분말의 합성 및 Mullite Zirconia 복합체의 특성," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(2), 201-210 (1990).
5. N. Claussen and J. John, "Mechanical Properties of Sintered, in Situ-Reacted Mullite-Zirconia Composites," *ibid.*, **63**(3-4), 228-29 (1980).
6. J. S. Moya and M. I. Osendi, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite/ $ZrO_2$  Composites," *J. mater. sci.*, **19**, 2909-2914 (1984).
7. M. G. M. U. Ismail, Z. NaKay and S. Somiya, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Prepared by Sol-Gel Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1), C-7-C-8 (1987).
8. M. Suzuki, S. Hirishi, M. Yoshimura and S. Somiya, "Preparation of Mullite Powder by Calcination of the Products Hydrothermally Treated from Mixed Alkoxide or Mixed Sol," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**(6), 320-327 (1984).
9. K. Hamano, T. Sato and Z. Nakagaya, "Properties of Mullite Powder Prepared by Coprecipitation and Microstructure of Fired Bodies," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(8), 818-822 (1986).
10. G. W. Brindley and M. Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series : I, II, III," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(7), 311-324 (1959).
11. S. Prochazka, J. S. Wallace and N. Claussen, "Microstructure of Sintered Mullite-Zirconia Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(8), C-125-C-127 (1983).
12. K. Rundgren, P. Elfving, R. Pompe, K.P.D Lagerlof and B. Larsson, "Comparative Study of Sol-Gel Prepared Mullite and Mullite- $ZrO_2$  Composites with and Without  $Y_2O_3$ ," in *Advanced in Ceramics*, vol. 24: Science and Technology of Zirconia III, *J. Am. Ceram. Soc. Inc.*, 1043-1052 (1988).
13. N. Claussen, "Strengthening Strategies for  $ZrO_2$ -toughened Ceramics at High Temperatures," *Mat. Sci. Eng.*, **71**, 23-38 (1985).
14. I. A. Aksay, D. M. Dabbs and M. Sarikaya, "Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2343-2358 (1991).
15. 임병수, 김인섭, 소유영, 박 성, 이병하. "Boehmite gel coating 법에 의한 kaolin으로부터 mullite의 합성 및 그 특성," *한국결정학회*, **8**(2), 89-96 (1997).
16. 임병수, 강경인, 소유영, 박 성, 이병하. "Kaolin을 이용한 Mullite 합성에 미치는 광화제 첨가효과," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(1), 82-88 (1999).