

Mullite 합성에 있어서 조성에 따른 Mullite-seed 첨가효과

김인섭, 강상원, 박주석, 이명웅, 이병하*, 이경희*

국립 요업기술원, 서울, 153-023

*명지대학교 무기재료공학과, 용인, 449-728

(1999년 6월 23일 접수)

Influence of mullite-seed on the mullite synthesis from various compositions

In Sub Kim, Sang Won Kang, Joo Seok Park, Myoung Woong Lee, Byoung Ha Lee* and Kyoung Hee Lee*

Institute of Ceramic Technology, Seoul 153-023, Korea

**Department of Inorganic Materials Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea*

(Received June 23, 1999)

요 약 kaolin과 수산화알루미늄을 이용하여 mullite를 합성하는데 있어서 출발원료의 조성을 silica rich, stoichiometric, alumina rich 조성으로 준비하여 각각의 원료로부터 mullite를 합성할 때 mullite-seed가 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과 silica rich 조성과 stoichiometric 조성에서는 mullite-seed의 첨가량이 증가할수록 꺾임강도값이 증가하며, alumina rich 조성에서는 mullite-seed의 첨가량이 증가할수록 꺾임강도값은 감소하는 경향을 보였다. 같은 양의 mullite-seed를 첨가했을 때 미세구조는 alumina 첨가 함량이 증가할수록 치밀도가 감소하고, aspect ratio는 증가하는 경향을 나타내었다. 순도면에서는 mullite 정량결과 모든 조성에서 mullite-seed의 첨가량이 많을수록 합성된 mullite 결정상의 함량이 증가하는 경향을 보였다.

Abstract Influence of seed addition on the mullite synthesis was investigated from mixture powders of kaolin and aluminium trihydroxide which contain various Al_2O_3/SiO_2 ratio (silica rich, stoichiometric, alumina rich). The flexural strength increases with the increase of the mullite-seed content in case of silica rich and stoichiometric mullite, but flexural strength decreases with the increase of the mullite-seed content in case of alumina rich mullite. Microstructural investigation revealed that aspect ratio of mullite grains increased with higher alumina content, along with lower sintered density. Mullite contents of specimens are increased with seed content regardless of Al_2O_3/SiO_2 ratio of the mixture composition.

1. 서 론

고순도의 mullite는 열적, 화학적으로 안정하고 비교적 높은 용점과 낮은 열팽창 계수를 가지고 있어 열충격 저항성이 뛰어나다. 또한, creep 저항성이 우수하고 특히 상온에서의 강도값을 고온까지 유지하여 높은 고온강도값을 나타내므로 고온 내화재료로 많이 응용된다[1-3]. Mullite가 이렇게 우수한 열적, 기계적 특성을 가짐에도 불구하고 많은 응용에 제한을 받고 있는 가장 큰 요인은 순수한 mullite를 합성하는데 있어 고비용이 들기 때문이다. 본 연구 이전의 결과에서는 경제적으로 mullite를 합성하기 위한 방법으로 값싼 천연원료인 pink Al급의 합친 kaolin과 알루미늄염을 이용하여 mullite 합성하는데 있어서 seed를 첨가하여 고순도의 mullite를 합성하였다고 보고한 바 있다[4].

고상반응에 의한 mullite의 합성에 있어서, 소결하는 동안 반응성을 증진시키기 위한 방법으로 특히 출발물질의 균일혼합 및 입도의 미립화 공정이 매우 중요하다. 소결전에 출발원료를 장시간 건식분쇄과정을 거치게 되면 피분쇄물에 미세노케미칼 효과를 일으키며, 결정질이 비정질로 되는 것과 같은 물질의 구조변화가 생기게 한다. 이러한 건식분쇄에 따른 mullite 생성거동에 미치는 영향은 비교적 저온(1250°C)에서도 mullite단일상을 얻었다고 발표되어 있으며[5, 6] 본 연구의 mullite합성과정에서는 이러한 건식분쇄과정을 더불어 채택하였다.

Rynskewitch[7]와 Carniglia[8]의 연구결과에 따르면 mullite 소결체의 강도는 시편의 기공율, 입자의 모양, 크기, 분포, 상의 분포(유리상과, mullite상) 등의 인자들에 의해 좌우된다고 보고하였다. 그리고 Mullite의 미세구조는

그 Al_2O_3/SiO_2 비율에 따라서 변화하는데, silica-rich mullite의 경우 판상 혹은 구형의 낮은 aspect ratio를 갖는 입자상이 발달하며, alumina-rich mullite의 경우에는 등축상의 주상구조와 같이 높은 aspect ratio의 입자상이 발달하는 것으로 알려져 있다[9]. 그리고 이러한 조성변화에 따른 미세구조의 변화는 시편의 기계적 특성을 좌우하는 요인이 된다.

Mullite/Mullite(rodlike)는 그 미세구조의 특성상 interlocked network를 형성하는 구조를 갖게 된다는 사실은 Jiahong Meng[10] 등의 연구를 통해 이미 알려져 있으며 이들은 silica-rich mullite에 AlF_3 를 첨가하여 $1150^\circ C$ 에서 열처리한 후 고온에서 sintering하여 interlocked network를 형성하는 mullite를 합성해 내었다.

본 연구에서는 이러한 이론적 기반과 이전 결과를 기반으로 하여 mullite 합성에 있어서 출발원료의 조성에 따라 합성된 mullite의 특성과 각 출발원료의 조성별로 mullite-seed가 순도, 강도, 밀도, 미세구조, 결정상 등에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편재료

주원료로는 국내에 유희자원으로 다량 매장되어 있으며 주결정상이 halloysite인 합천 kaolin(pink A급)을 사용하였다. Kaolin($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)에 mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)를 합성하기에 부족한 Al_2O_3 성분을 보충하기 위하여 알루미늄 제조공정에서 발생하는 부산물인 수산화알루미늄을 첨가하였다. Table 1은 출발원료를 $1000^\circ C$ 에서 2시간 동안 하소처리한 후 XRF로 화학분석한 결과이다. 건조된 kaolin에는 SiO_2 가 43.5 wt%, Al_2O_3 가 38.8 wt%, 나머지 불순물들이 약 2.35 wt% 정도 함유되어 있었다. 이 화학분석 결과를 기준으로 하여 시료에서 kaolin에 첨가되는 수산화알루미늄의 양을 각각 계산하여 원료를 혼합하였다.

2.2. Mullite seed의 제조

Mullite의 생성량을 높이기 위한 방법으로 seed 첨가법

을 사용하였다. 이때 사용되어진 mullite seed의 제조는 합천 kaolin과 boehmite를 mullite의 화학양론조성($Al_2O_3/SiO_2 = 71.8/28.2$)으로 평량하여 attrition mill에서 6시간 동안 분쇄 및 혼합하여 건조시킨 후 $1650^\circ C$ 에서 2시간 동안 열처리를 행하였다. 이렇게 얻어진 분말을 XRD 분석을 실행한 결과 단일상의 mullite가 생성됨을 확인한 후 40% HF에서 6시간 동안 leaching시켜 얻어진 분말을 mullite-seed로 사용하였다. 본 실험에서 사용되어진 seed는 열처리 후 HF로 유리질을 제거하였으므로 유리상이 거의 없는 순수한 mullite의 단일상으로 이루어져 있다.

2.3. 원료처리 및 시편제조

원료의 균일한 혼합과 입자들의 미립화를 위하여 attrition mill을 사용하여 6시간 동안 습식으로 분쇄 및 혼합을 행하였다. 평량은 stoichiometric 조성(71.8% Al_2O_3), silica rich 조성(67.8% Al_2O_3), alumina rich 조성(75.8% Al_2O_3)으로 나누어 혼합하였으며, attrition mill의 사용조건으로는 분쇄시 유입되는 불순물 혼입을 최소화하기 위해서 용기는 테프론 pot를 사용하고 분쇄용 ball media로는 직경이 2 mm인 zirconia bead를 사용하였다. 이때 분쇄되어진 시료의 분쇄시간에 따른 평균입자크기변화를 Table 2에 나타내었다.

이렇게 혼합된 원료를 건조기에서 완전히 건조시키고 $1000^\circ C$ 에서 하소하였다. 하소된 분말을 반응성을 활성화시키기 위하여 planetary ball milling하여 원료를 비정질화시켰다. planetary ball milling은 알루미늄용기와 직경 10 mm zirconia ball을 사용하였으며, 200 rpm의 회전속도로 3시간동안 건식으로 milling하였다.

하소와 planetary ball milling이 완료된 원료에 seed를 0~8 wt%를 혼합하여 일축가압성형하여 승온속도 $5^\circ C/min$ 으로 $1600^\circ C$ 에서 각각 4시간씩 열처리하였다. 이와 같은 방법으로 열처리된 시편의 특성을 평가하였으며, 본 실험의 대략적인 공정도는 Fig. 1과 같다.

2.6. 측정 및 분석

출발원료와 attrition mill로 분쇄된 시료의 평균입도는 레이저를 이용한 입도 분석기(Mastersizer, Malvern In-

Table 1
Chemical composition of hapchon kaolin

Component	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O_3	Ig. Loss
wt%	43.5	38.8	1.41	0.08	0.45	0.39	0.02	15.35
Total	82.3		2.35					15.35

Table 2
Median particle sizes according to the milling time

Milling time	Average particle diameter
0 min	10.24 μm
180 min	1.60 μm

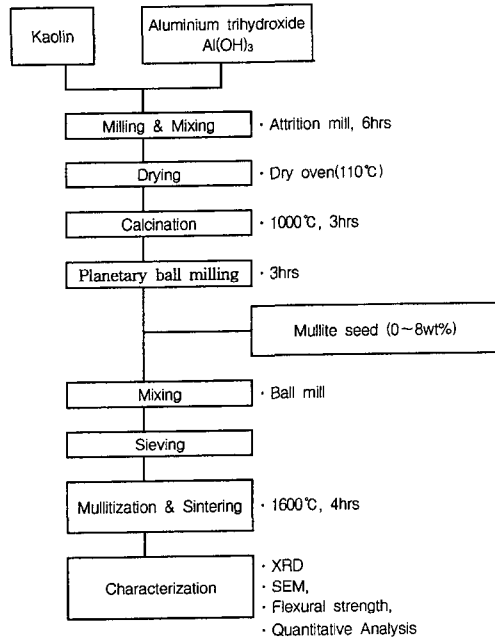


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

struments Ltd., U.K.)를 사용하여 분석하였다. 열처리된 시편은 한국산업규격 KSL3114에 준하여 파괴비중과 겔보 기 가공율을 측정하였고 상온에서 만능재료시험기(Model 4202, Instron Co., Japan)를 사용하여 파괴하중을 측정하여 꺾임강도를 측정하였다. 열처리 후의 생성된 결정상을 정량하는 방법으로는 Z. Wancheng 등[11]이 제안한 불산처리법(modified hydrofluoric acid leaching technique)을 적용하여 정량하였다. 열처리 후의 생성된 결정상을 확인하기 위해 시편을 분쇄한 후에 X선 회절분석기를 이용하여 결정상 분석을 하였으며, mullite-seed가 합성된 mul-lite 시편의 미세구조에 미치는 영향을 보기 위해 파단면을 40% 불산용액으로 etching하여 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합분쇄 효과와 공정조건의 최적화

Fig. 2는 kaolin과 aluminium trihydroxide 혼합물의

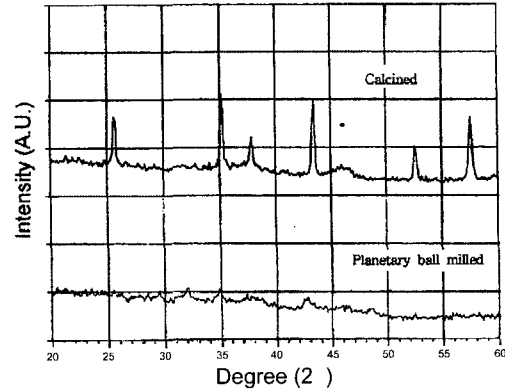


Fig. 2. XRD patterns of calcined mixture and ball-milled mixture after calcination.

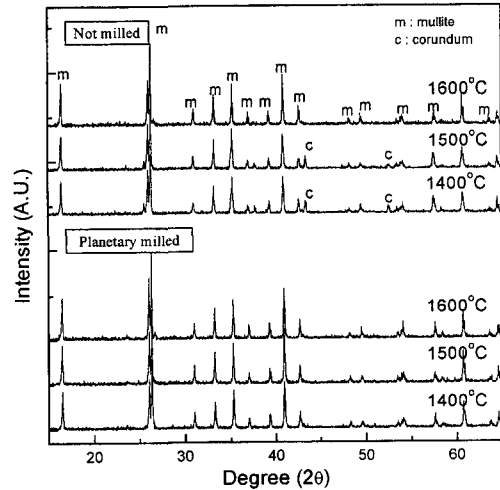


Fig. 3. XRD patterns of sintered mullite from calcined mixture and ball-milled mixture after calcination at various temperatures.

planetary ball milling 전후의 X선 회절분석결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 planetary ball mill로 3시간 처리 후 혼합물의 회절피크가 감소하는 것을 알 수 있었으며, 회절피크가 감소하는 것은 이들의 결정상이 비정질상으로 변화하였기 때문이다. 이러한 이유는 미세노케미칼 효과에 의한 것이며, 소결전의 이러한 전처리 과정을 거치면서 소결하는 동안 반응 특성이 향상되는 것으로 나타났다. Fig. 3은 이러한 사실을 잘 설명해 주고 있다. planetary ball milling을 거쳐 비정질화된 원료로 합성한 경우 1400°C, 1500°C, 1600°C 모두에서 mullite 단일결정상만이 존재하는 반면, 그렇지 않은 경우 1400°C와 1500°C에서 미반응의 corundum상이 존재하는 것을 볼 수 있다. 이러한 원인은 planetary ball milling한 혼

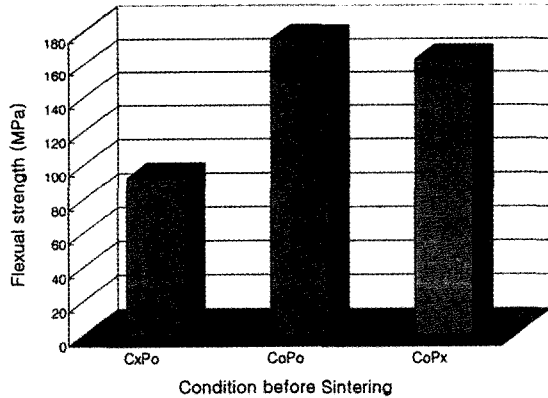


Fig. 4. Flexural strength of specimens from mixture conditions. CxPo : planetary ball-milled, CoPo : planetary ball-milled after calcination, CoPx : not milled after calcination.

합물의 소결체는 미케노케미칼 효과에 의해 비정질화되어 반응성을 증대되어진 결과로 생각되어진다.

이러한 공정변수들은 소결체의 밀도와 강도등의 결과와 잘 대응되고 있다. Fig. 4는 소결전의 비정질공정의 유무, 하소공정의 유무를 구분하여 쥐임강도를 측정 한 결과이다. 그 결과 planetary ball milling을 거치는 경우 강도값이 증가하며 이는 비정질화 공정을 거침으로서 열처리시 반응성이 촉진되어 강도값이 증가하는 것으로 생각된다. 하소공정을 거치지 않고 소결한 소결체의 경우 열처리시 Kaolin 내에 존재하는 불순물의 휘발로 인한 감량으로 인하여 소결체의 기계적특성을 저하시킨다고 생각된다.

이러한 실험결과를 토대로 하여 공정조건을 확립하였으며, 이후 Al_2O_3/SiO_2 출발원료비를 stoichiometric, silica rich, alumina rich 조성으로 나누어 각 조성에서 mullite seed가 미세구조와 강도값에 미치는 영향을 조사하였다.

3.2. Mullite-seed 첨가가 강도와 밀도에 미치는 영향

Mullite-seed를 첨가하였을 시에 $1600^\circ C$ 의 온도가 되면 mullite 결정상으로 합성이 완료되며 일부 mullite 결정들간의 치밀화가 진행된다는 것이 본 연구실의 이전 결과물로 보고되었다[4]. 이러한 mullite-seed의 작용은 출발원료중에서 결정화를 촉진시키며 mullite 생성률을 증가시키는 효과를 보이고 있다. Fig. 5는 이러한 작용을 하는 mullite-seed가 첨가되었을 때 stoichiometric 조성의 소결체 외에 silica rich 조성과 alumina rich 조성에서 강도가 어떻게 변하는지를 함께 보여주고 있다. silica rich 조성의 소결체와 stoichiometric 조성의 소결체에서 mullite-seed의 첨가는 강도의 증가와 대응하고 있다. 반면 alumina rich 조성의 소결체는 mullite-seed의 첨가량이 증

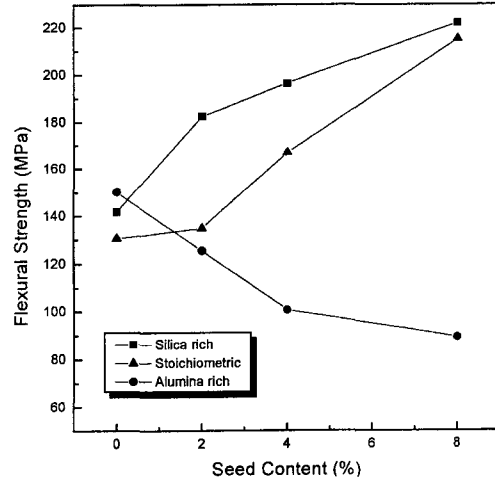


Fig. 5. Flexural strength of mullite specimens from various Al_2O_3/SiO_2 ratio and mullite-seed contents after heat treatment at $1600^\circ C$ for 4 hrs.

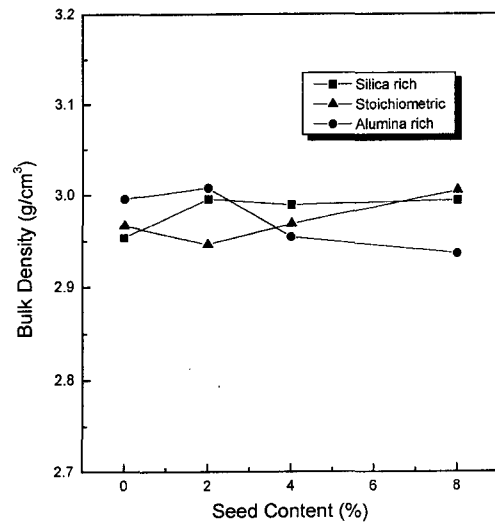
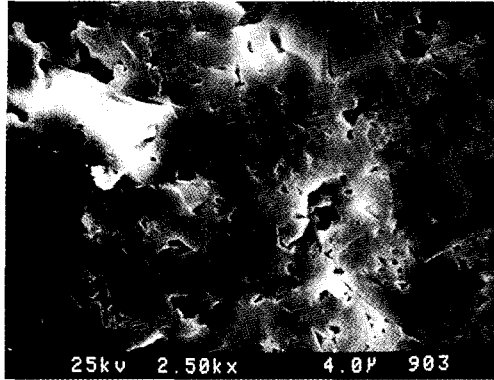


Fig. 6. Bulk densities of mullite specimens from various Al_2O_3/SiO_2 ratio and mullite-seed contents after heat treatment at $1600^\circ C$ for 4 hrs.

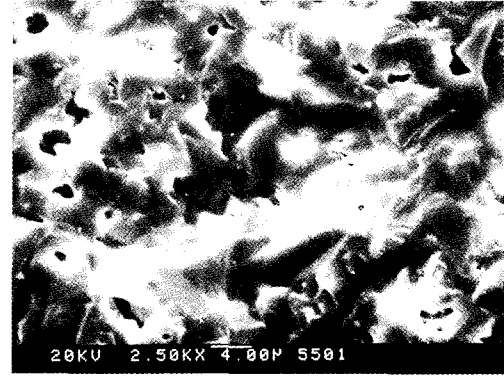
가할수록 강도값이 감소하는 경향성을 보이고 있다.

Fig. 6은 mullite-seed 함량에 따른 밀도의 결과이다. silica rich 조성과 stoichiometric 조성은 밀도값의 변화가 미미하며, alumina rich 조성에서는 밀도 감소가 생긴다.

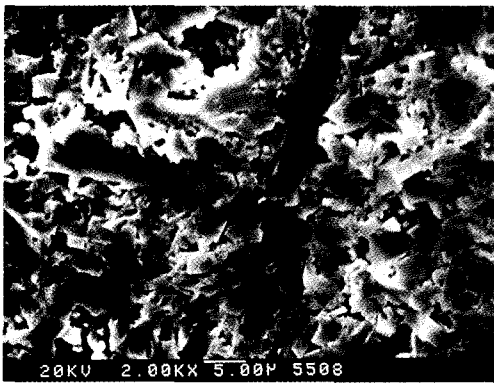
Fig. 5와 6을 함께 볼 때 silica rich와 stoichiometric 조성의 경우 밀도의 증가가 일어나지 않았으며, 이로부터 강도의 증가원인이 밀도의 증가나 기공의 감소가 아닌 것임을 알 수 있다. 초기합성비에 따라 mullite 소결체는 silica rich 조성에서 alumina rich 조성으로 옮겨갈수록



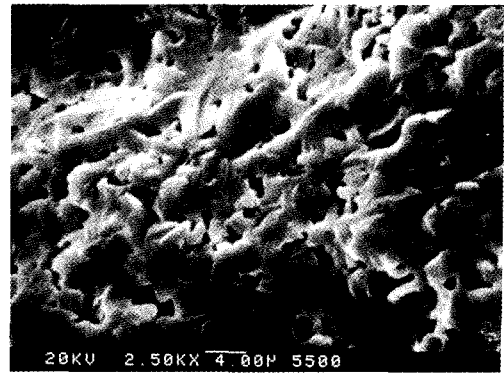
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 7. SEM photographs of sintered silica rich mullite. (a) mullite-seed content 0 %, (b) mullite-seed content 4 %.

지배적인 입자형상이 주상입자로 되는 경향을 보인다. 이러한 경우 구상구조가 지배적인 silica rich 조성의 출발원료 중에서 mullite-seed의 작용은 부분적인 주상결정성장을 촉진시켜서 구상입자안에 주상입자가 함유되어있는 interlocked network가 형성된 mullite 소결체가 만들어지기 때문으로 생각된다.

Fig. 7의 미세구조사진은 이러한 경향을 설명해 주는 근거로 생각되어진다. silica-rich 조성의 mullite에서 mullite-seed를 4% 함유한 mullite의 미세구조사진(b)을 보면 0% 함유한 경우(a)와 달리 주상의 입자가 성장하여 interlocked network를 형성하고 있음을 알 수 있다. 반면 Fig. 8의 미세구조 사진을 보면 alumina rich 조성의 경우 mullite-seed를 8%(b) 첨가한 경우, 첨가하지 않은 경우(a)에 비해 기공이 많이 분포하고 있다. 이는 (b)의 경우 mullite-seed의 역할로 인하여 mullite의 결정인 주상이 고르게 나타나고 (a)의 경우는 기공을 미반응의 유리질이 덮고 있어서 기공이 (b)에 비하여 적게 보이고 있다. 이는 seed의 첨가로 인하여 mullitization이 좀더 진행되어서 seed가 첨가되지 않은 것에 비하여 유리질이 적고

Fig. 8. SEM photographs of sintered alumina rich mullite (a) mullite-seed content 0 %, (b) mullite-seed content 8 %

기공이 많은 미세구조를 나타내었다. 이러한 결과는 강도값과 밀도의 감소경향과 잘 일치한다.

3.3. Mullite-seed 첨가가 미세구조, 순도, 결정상에 미치는 영향

Fig. 9는 silica rich 조성(a), stoichiometric 조성(b), alumina rich(c) 조성 각각에 seed를 8% 첨가하였을 때의 미세구조사진이다. 결과로서 알 수 있는 사실은 silica rich 조성에서 alumina rich 조성으로 갈수록 치밀도가 감소하며, aspect ratio는 키지는 경향성을 볼 수 있다. 이러한 결과는 mullite-seed 첨가시 꺾임강도가 silica-rich, stoichiometric, alumina rich의 순서로 감소하는 경향을 잘 설명해주고 있다.

1600°C에서 4시간 소결시킨 시편을 분쇄하여 alumina rich mullite, silica rich mullite, stoichiometric mullite의 XRD 분석결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그 결과 alumina rich의 경우 미반응의 corundum상이 약간 존재하며, silica rich mullite와 stoichiometric mullite는 모

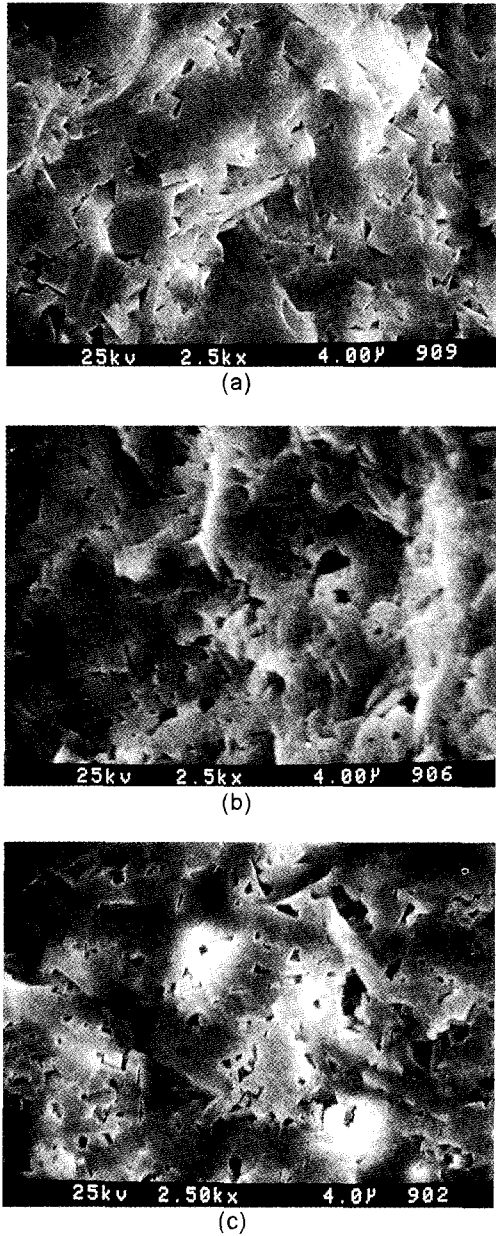


Fig. 9. SEM photographs of specimens from various Al_2O_3/SiO_2 ratio. (a) silica rich, mullite-seed content 8 %, (b) stoichiometric, mullite-seed content 8 %, (c) alumina rich, mullite-seed content 8 %.

두 mullite 단일 결정상만이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고, mullite 결정의 생성량이 mullite-seed의 첨가량에 따라 어떻게 변하는지를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 알 수 있듯이 정량 mullite, silica rich mullite 모두 mullite 함량이 seed 첨가량의 증가에 따라 증가한

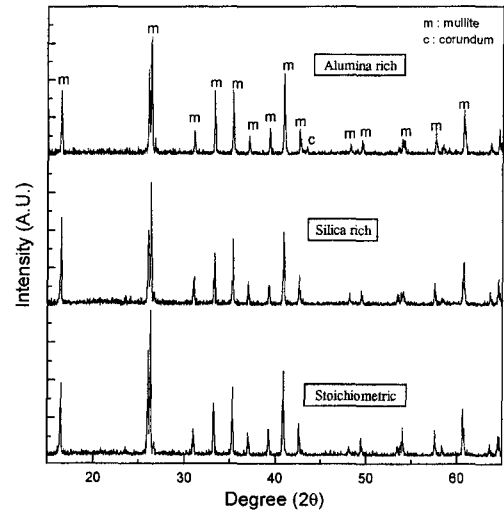


Fig. 10. XRD patterns of sintered mullite from various Al_2O_3/SiO_2 ratio.

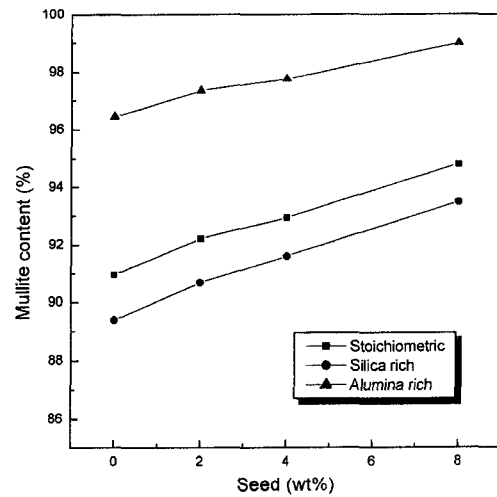


Fig. 11. Mullite contents of specimens from various Al_2O_3/SiO_2 ratio and mullite-seed contents.

다. seed를 첨가하지 않은 경우 89.39 %, 90.96 %에 지나지 않던 mullite 결정량이 mullite-seed를 8 % 첨가할 때 93.47 %, 94.80 %로 증가함을 알 수 있다.

4. 결론

1) planetary ball milling을 거쳐 원료를 비정질화 시킨 후 합성한 결과 비교적 낮은 온도에서 mullite 단일상을 얻을 수 있었으며, 하소공정과 planetary ball milling 과정을 거치는 경우 비교적 저온(1400°C)에서 단일 결정상

을 얻는 외에 강도와 밀도특성도 증진시킨 결과로 나타났다.

2) 열처리된 시편의 꺾임강도 값은 silica rich와 stoichiometric mullite의 경우 mullite-seed 첨가량이 증가할수록 증가하며, alumina rich mullite의 경우 seed의 첨가량이 증가할수록 꺾임강도값이 감소한다. 꺾임강도 값은 1600°C 4시간의 동일한 소결조건에서 silica rich출발원료 조성에서 seed 8 wt% 첨가한 경우 221.98 MPa로 가장 높다.

3) 출발원료조성 중 Al_2O_3/SiO_2 의 비가 커질수록 기공이 커지고, 주상 mullite 결정의 aspect ratio가 증가하는 미세구조를 보였다.

4) Mullite-seed의 첨가는 출발원료 조성과 상관없이 모든 조성에서 mullite 결정상 함량을 증가시키는 영향을 주었다.

감사의 글

본 논문은 1998년도 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호: 97-03-00-01-01-3) 결과의 일부이며, 재단의 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] S. Kanzaki and H. Tabata, J. Am. Ceram. Soc. 68(1) (1985) C-6.
- [2] I.A. Aksay and J.A. Pask, J. Am. Ceram. Soc. 58(11-12) (1975) 507.
- [3] P.A. Lessing, R.S. Gordon and K.S. Mazdizyasni, J. Am. Ceram. Soc. 58(3-4) (1975) 149.
- [4] I.S. Kim, D.H. Kim, K.B. Shim, M.W. Lee, and B.H. Lee, J. Kor. Ceram. Soc. 36(1) (1999) 1.
- [5] H.J. Ryu, J. Kor. Ceram. Soc. 34(1) (1997) 195.
- [6] S. Kawai, M. Yoshida and G. Hashizume, J. Ceram. Soc. Jpn. 98(6) (1990) 669.
- [7] E. Ryshkewitch, J. Am. Ceram. Soc. 36(1) (1953) 65.
- [8] R.L. Coble and W.E. Kingery, J. Am. Ceram. Soc. 39 (1956) 377.
- [9] T. Kumazama, S. Kanaki and S. Ohta, J. Ceram. Soc. Jpn. 96(2) (1988) 85.
- [10] J. Meng, S. Cai, Z. Yang, Q. Yuan and Y. Chen, J. Euro. Ceram. Soc. 18 (1998) 1107.
- [11] Z. Wancheng, Z. Litong and F. Hengzhi, J. Am. Ceram. Soc. 71(5) (1998) 395.