

반 기상법에 의한 Mullite의 합성

이경희 · 이병하 · 강현주 · 조재우*

명지대학교 무기재료공학과

*한국건설자재 시험연구원

(2000년 9월 25일 접수)

The Synthesis of Mullite by GAS - SOLID Reaction

Kyung-Hee Lee, Byung-Ha Lee, Hyun-Ju Kang and Jae-Woo Cho*

Dept. of Ceramics Myongji University, Yongin, 449-728. Korea

*Korea Institute of Construction Materials, Seoul, Korea

(Received September 25, 2000)

초 록

본 연구는 우리나라 하동지방에서 다량으로 산출되는 저급 Kaoline을 활용하여 Mullite를 합성하는데 목적이 있다. 저질 Kolin을 AlF_3 와 충분히 혼합한 후 $1300^\circ C$ 에서 반응시키면 거의 순간적으로 Mullite의 합성이 가능하였으며 이때에 얻어진 Mullite는 X-ray 회절결과 순수한 Mullite 단일상으로 나타났으며 소결체의 특성을 보면 $1600^\circ C$ 3시간 소결 후 비중은 $2.8 g/m^3$ 이며 굽힘강도는 170 MPa를 나타내었다.

ABSTRACT

This study was carried out for synthesize of Mullite from low grade Hadong kaoline and AlF_3 . Low grade Hadong Kaolin and AlF_3 was mixed and fired under $1300^\circ C$. Single phase of Mullite was synthesized almost simultaneously at $1300^\circ C$. The physical properties of sintered body of synthesized Mullite was 170 MPa of flexural strength at $1600^\circ C$, 3 hours.

Key Words : Low grade Koline, Mullite, AlF_3

1. 서 론

Mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)는 Al_2O_3 - SiO_2 계의 원료를 고온에서 열처리하면 얻을 수 있는 안정한 광물로서 고융점($1880^\circ C$)¹⁾ 낮은 열팽창계수, 낮은 열전도도, 높은 creep 저항성,²⁾ 높은 고온강도 및 내 침식성등 고온에서 우수한 물성으로 말미암아 Mullite 순수상은 최근 구조 및 기능성 세라믹스의 응용을 위해 주목받고 있고 Mullite의 합성에 많은 연구가 이루어지고 있다.

일반적으로 Kaolin질의 점토를 소성하면 Mullite가 생성되지만, Kaolin내에 SiO_2 가 과잉으로 존재하기 때문에 Mullite의 함유량은 그다지 많지 않고 유리질의 함량이 많았다. 따라서 이 소재를 개량하기 위해 alumina를 첨가하게 되었고, 알루미늄이나 공급원으로는 지금까지 알려진 것이 알루미늄(Al_2O_3), 수산화 알루미늄($Al(OH)_3$), 황산 알루미늄($Al_2(SO_4)_3$), 질산알루미늄($Al(NO_3)_3$), 염화알루미늄($AlCl_3$)등이 있다. 그러나 Kaolin으로 부터 $1750^\circ C$ 의 고온에서 10시간 정도 열처리하여 Mullite화한 것은 통상 90~95% 정도의 Mullite와 얼마간의 유리질과 미반응의 corundum을 수반^{3,4)}하고 있다고 알려져 있다. 또한 실제에도 Kaolin을 사용하

여 제조된 세라믹스는 Mullite에 가까운 조성의 것은 상용화되지 않았다고 알려져 있다. 고순도의 Mullite를 제조하기 위하여 분무열분해법, 공침법, 수열합성법, sol-gel 법과 같은 방법이 사용되고 있으며 이중 sol-gel법⁵⁻⁸⁾에 의한 방법은 치밀한 구조의 다결정 세라믹스를 얻을 수 있으며 고순도의 균질성 불질을 용이하게 얻을 수 있는 장점으로 세라믹 미분체는 물론 복합체나 섬유상의 제조가 활발하게 연구되고 있다. 이러한 방법들은 고순도의 Mullite를 합성할 수는 있지만 출발원료가 고가이고 제조비용이 높아 현실적으로는 널리 이용되지 못하고 있는 실정이다.

이에 대해 1942년 Parmelee를 선두로 Kaolin을 출발 원료로 한 Mullite 합성에 대한 많은 연구⁹⁻¹³⁾가 발표되었다. 그러나 이 경우, 단일상의 Mullite 합성은 $1700^\circ C$ 이상의 고온에서 장시간 소결할 때만 가능하며, 그 이하의 온도에서는 미반응 Silica와 Corundum이 존재하여 고온특성 및 물리적 특성은 저하시키는 것으로 알려졌다. 우리나라에서는 sillimanite와 같이 알루미늄 함량이 높은 천연자원은 없지만, 하동 및 산청 Kaolin처럼 저급의 kaolin이 다량으로 매장되어 있다. 그러므로 이들 자원의 활용을 목적으로 1972년부터 많은 연구자들에 의해 Mullite 합성 연구¹⁴⁻¹⁵⁾가

수행되었다.

따라서 본 연구에서는 종래의 Mullite 제조 방법과는 달리, 국내에서 유류자원으로 대량 매장되어 있는 저급 Kaolin을 주원료로 하였다. 이때 Mullite 합성에서 Kaolin내에 과잉으로 존재하는 SiO₂ 때문에 Mullite의 정량 조성으로 합성하기 위한 알루미늄 공급원으로 AlF₃ 분말을 사용하였다. AlF₃는 증기압이 16.4 mm/1098°C, 767 mm/1294°C로써 1300°C가 되면 증발이 급격하게 이루어져 AlF₃ 증기와 Kaolin중의 SiO₂와의 사이에 증기-고체 반응이 활발하고 Si가 존재할 경우 SiF₄ gas를 형성하기 때문에 Kaolin중의 과잉의 SiO₂ 성분과의 기상 반응을 이용한 정량 조성의 Mullite 합성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발 원료

Mullite의 합성을 위한 출발원료로, 저급 Kaolin을 사용하였다. Mullite 합성시 Kaolin중의 부족한 알루미늄의 공급원으로 AlF₃ 시약(PUKSA PURE CHEMICALS CO., LTD)을 사용하였다. 이 때 사용된 AlF₃는 증기압이 767 mm/1294°C로써 소성중에 AlF₃의 분해에 의한 기상반응을 기대할 수 있다. 본 연구에서 사용된 kaolin의 화학조성 및 XRD 분석 결과를 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다.

본 실험에서 사용한 Kaolin은 Fe₂O₃ 함량이 7%로 비교적 높은 저급 Kaolin을 사용하였다.

2.2. 원료의 혼합

저급 카올린을 800°C에서 한번 하소하여 유기물, 수분등을 날려 보낸후 사용하였으며, Kaolin 100 g에 대해 Al₂O₃

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

성분	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	LOI
wt%	34	45	1.3	1	0	7	0.1	1.3	11.6

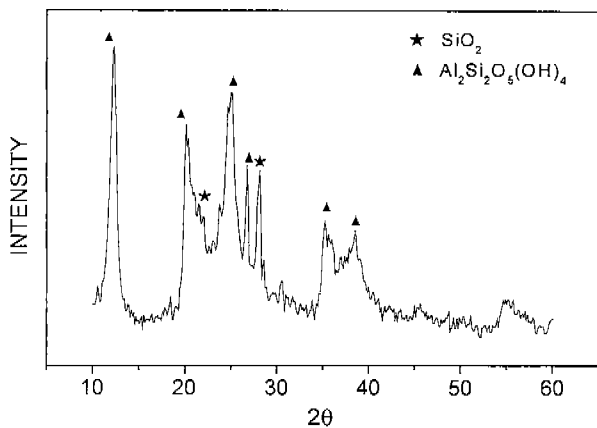


Fig. 1. XRD pattern of starting materials.

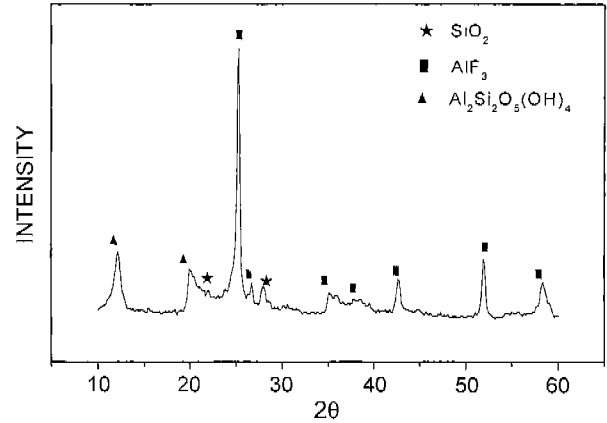


Fig. 2. XRD pattern of mixed materials.

의 공급원인 AlF₃ 0.53 mol을 평량하여 ball mill을 사용하여 습식으로 4시간 혼합하였다. 이때 첨가되어진 AlF₃의 양은 Kaolin 100 g중에 과량으로 존재하는 SiO₂(0.53 mol)와 AlF₃가 반응하여 0.088 mol의 Mullite와 0.39 mol의 SiF₄ gas가 생성되도록 평량하여 혼합하였다. Ball mill의 사용조건은 Alumina ball을 이용하여 500 rpm에서 4시간 동안 습식 혼합하였다. 혼합된 시료를 110°C로 유지된 건조기에서 완전히 건조시켰다. Fig. 2에 혼합·건조된 시료의 XRD pattern을 나타내었다.

2.3. Mullite 합성

소성전의 혼합 건조된 시료를 Φ10 mm×15 mm의 원주형 몰드를 이용하여 1 ton/cm²의 성형압으로 성형체를 제작하였다. 정량 조성으로 혼합하여 성형된 성형체를 1200°C~1300°C(승온속도 5°C/min)에서 소정의 시간동안 소성하였다. Kaolin중에 과량으로 존재하는 SiO₂와 Al₂O₃의 공급원인 AlF₃와의 기상반응을 위해 Alumina plate 위에 성형체를 올려 놓고 Alumina 도가니로 덮어 씌어 AlF₃로부터 분해되어 발생하는 gas가 SiO₂와 충분히 반응이 일어나게 해주었다. 더욱이 Kaolin 100 g에 대해 AlF₃ 0.53 mol을 혼합하였을 때 Kaolin 100 g 중에 과량으로 존재하는 SiO₂(0.58 mol)과 AlF₃(0.53 mol)이 반응하여 0.088 mol의 Mullite와 0.39 mol의 SiF₄ gas를 생성하고 0.0001 mol의 SiO₂가 여분으로 존재하기 때문에 성형체 옆에 AlF₃ 분말을 1.35 g 방치하여 소성해, 여분의 SiO₂가 완전히 SiF₄ gas로 휘산하도록 하였다.

Fig. 3 및 Fig. 4에 본 실험의 공정 및 소성 방법을 나타내었다.

2.4. 굽힘강도 및 밀도 측정

Mullite 분말을 200 mesh체에 통과시켜 37 mm×8 mm의 bar 몰드를 이용하여 1.5 ton/cm²의 성형압으로 성형한 후 1400, 1500, 1600°C에서 열처리한 시편을 만능재료시험

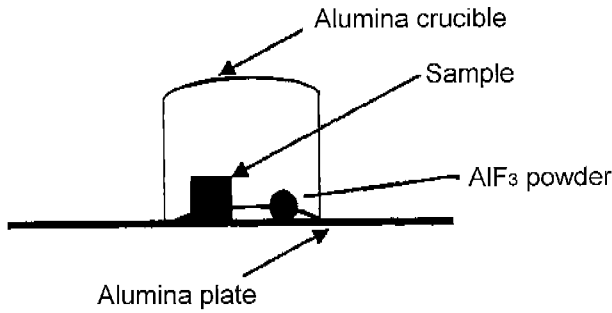


Fig. 3. Arrangement of sintering treatment.

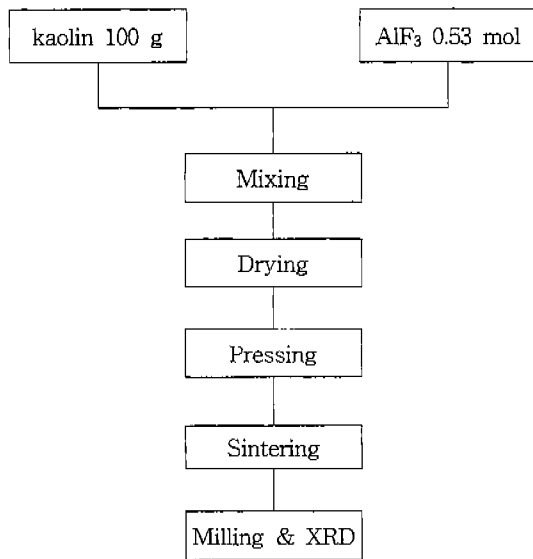


Fig. 4. Schematic diagram of experimental procedure.

기를 사용하여 0.5 mm/min cross head speed로 4-point bending strength로 측정하였으며 각 온도별로 밀도도 측정하였다.

$$4\text{점 굽힘강도 (MPa)} = \frac{3P(L-l)}{2wt^2}$$

- 여기서, P : 시험편이 파괴되었을 때의 최대하중(N)
- L : 하부지지점 간의 거리(mm)
- l : 상부하중점 간의 거리(mm)
- w : 시험편의 너비(mm)
- t : 시험편의 두께(mm)

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 회절분석 및 반응기구

합성된 각각의 건조 분말을 1200°C, 1300°C의 온도 영역에서 단일상의 Mullite 생성여부를 관찰하였다. 그 결과 1200°C에서 1, 3, 5시간 및 10시간 소성한 시료에서는 주 생성물로서, Mullite상이 관찰되었지만 SiO₂(Crystoballite)상

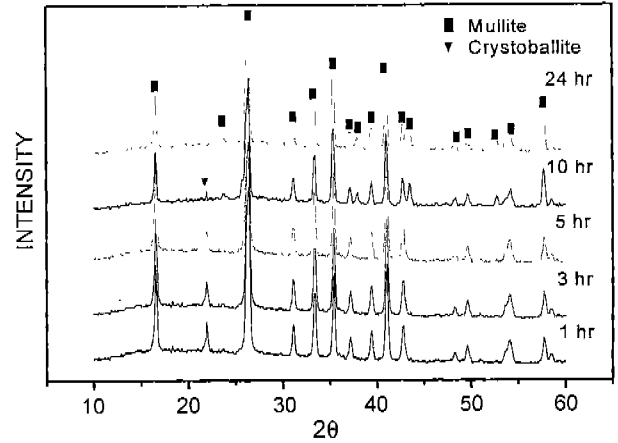


Fig. 5. XRD pattern of sintering product at 1200°C.

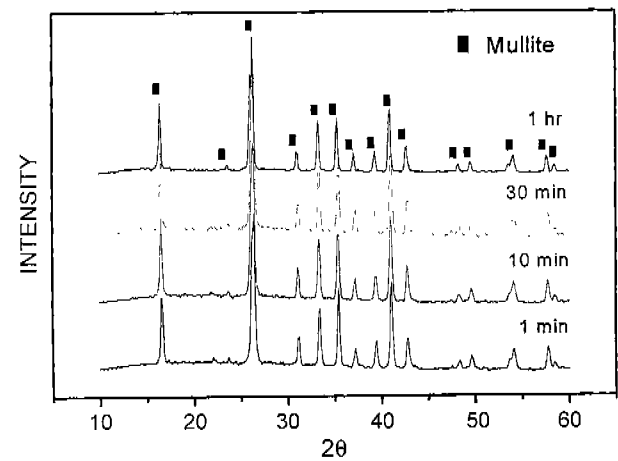


Fig. 6. XRD pattern of sintering product at 1300°C.

포함되어 있는 것을 알 수 있었다.

그러나 XRD 회절분석에서 Crystoballite의 peak는 소성유지시간(1, 3, 5, 10시간)의 증가와 함께 감소되었고 1200°C 24시간 소성에서 Crystoballite의 peak는 생성되지 않고 단일상의 Mullite만이 존재하는 것을 알 수 있었다(Fig. 5).

또한, 1300°C에서 소성한 시료는 1, 10, 20, 30 min과 1 h, 3 h 모두 Crystoballite는 존재하지 않고 단일상의 Mullite 상만이 생성되었다(Fig. 6).

1200°C 영역에서는 Crystoballite가 존재하지만(1200°C 1 h, 3 h, 5 h, 10 h) 1300°C 영역에서 단일상의 Mullite를 얻을 수 있었던 이유는 AlF₃의 증기압이 1294°C에서 767 mm로 1300°C에서 Al 이온과 F 이온으로 쉽게 분해되어, Al 이온은 Kaolin 중의 Si 이온과 반응하여 Mullite를 형성하고 F 이온은 Si 이온과 반응하여 SiF₄ Gas를 형성하기 때문이라고 생각된다. 즉, Kaolin 100 g에 AlF₃ 0.53 mol을 혼합하여 소성하면 Kaolin중의 0.434 mol의 Al₂O₃와 0.289 mol의 SiO₂가 반응하여 0.14 mol의 Mullite를 생성하고 잔존되는 0.58 mol의 SiO₂는 1300°C에서 AlF₃로 부

Table 2. Condition of Mullite Formation

Temp. \ Time	1 min	10 min	30 min	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h
1200°C	×	×	×	×	×	×	×	○
1300°C	○	○	○	○	○	○	○	○

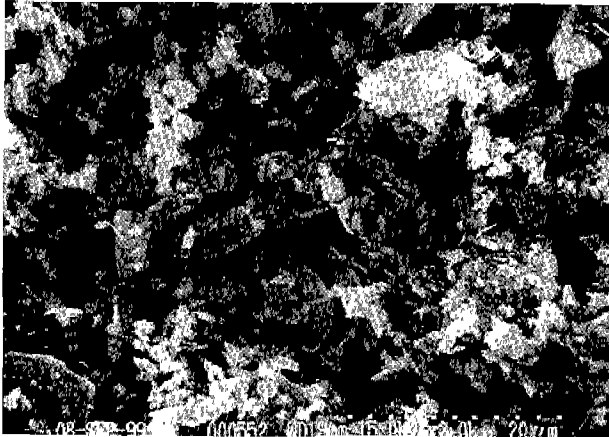


Fig. 7. Scanning electron microscopic of rawmix.

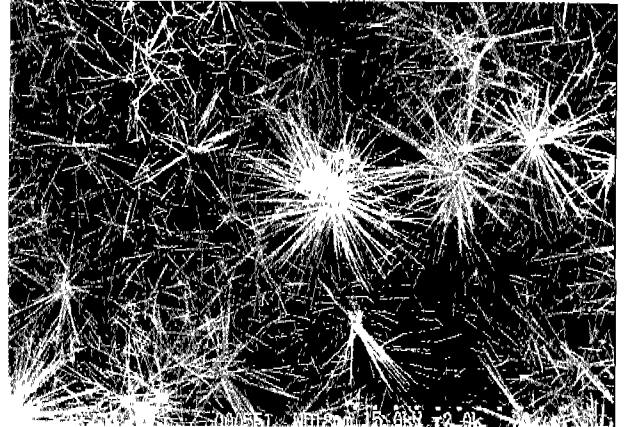


Fig. 9. Scanning electron microscopic of clinker surface at 1300°C(3 h).

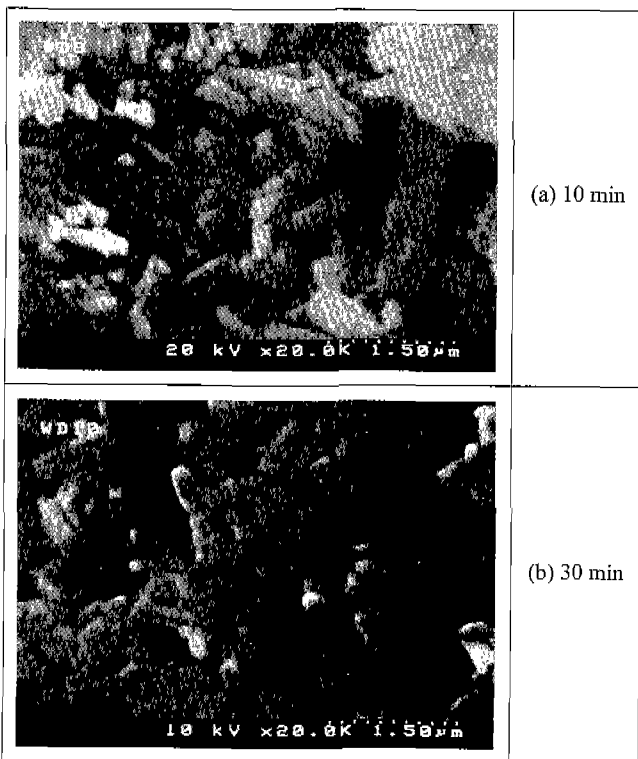


Fig. 8. Scanning electron microscopic of clinker burn at 1300°C.

터 분해되어 발생한 Al 이온 및 F 이온과 반응하여 0.88 mol의 Mullite와 0.39 mol의 SiF₄ Gas가 생성된다. Kaolin 100 g 중에는 Al₂O₃와 SiO₂가 각각 0.434 mol, 0.869

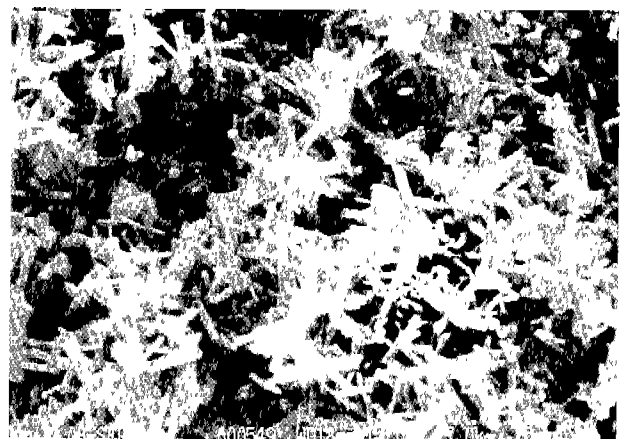
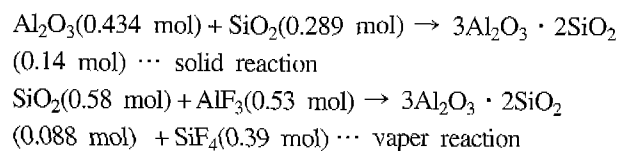


Fig. 10. Scanning electron microscopic of inside of clinker at 1300°C(3 h).

mol씩 존재하고 여기에 AlF₃ 0.53 mol을 혼합한 후 1300 °C에서 Mullite가 생성하는 과정을 다음과 같이 설명할 수 있다.



위 반응식에서 알 수 있듯이 AlF₃(0.53 mol) 첨가 시료의 1300°C에서 소성반응은 Kaolin 중의 Al₂O₃(0.434 mol)

Table 3. Weight Decrease Rate after Sintering

Time	Weight before Sintering(g)	Weight after Sintering(g)	loss(g)	loss(%)
30 min	5.655	4.055	1.6	28.29%
20 min	5.899	4.244	1.655	28.06%
10 min	4.660	3.369	1.291	27.7%
1 min	3.358	2.412	0.946	28.17%

와 SiO_2 (0.289 mol)의 고상반응과 Kaolin 중에 과량으로 존재하는 SiO_2 (0.58 mol)의 분해 gas와의 기상반응이 함께 일어남을 알 수 있다. 또한 본 반응식에서 생성되는 SiF_4 (0.39 mol)은 gas 상태이기 때문에 전체 시료 중에서 SiF_4 (0.39 mol)에 해당하는 만큼의 중량 감소가 예상된다. 따라서 본 반응식을 검증하기 위해 소성시료의 중량변화를 측정하였다. 그 결과 1300°C에서 소성한 시료의 중량감소율은 위 반응식에 나타낸 전체 시료 중량중 SiF_4 (0.39 mol) gas가 차지하는 중량(28.08%)과 거의 일치함을 알 수 있었다 (Table 3).

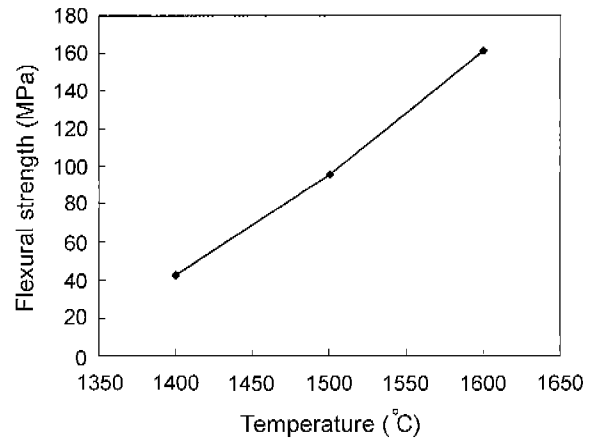
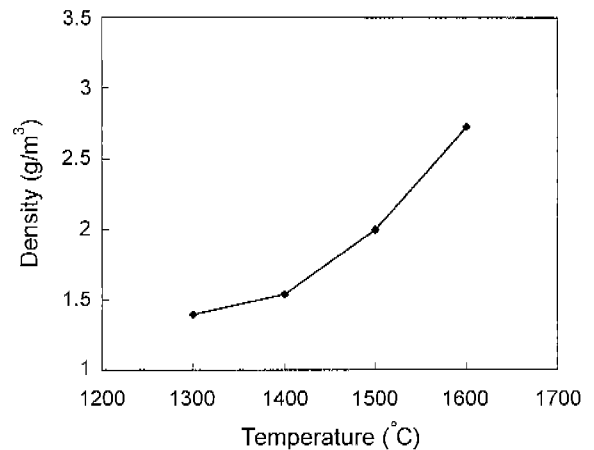
3.2. SEM 관찰

소성전의 혼합건조 시료를 1300°C에서 10 min, 30 min, 180 min 동안 소성하여 얻어진 단일상 Mullite 소성체의 파단면을 SEM으로 관찰하였다. 1300°C에서 10 min, 30 min간 소성한 소성체에서의 침상의 크기는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 그러나 180 min 동안 소성한 소성체에서는 10 min, 30 min 동안 소성한 소성체보다는 Mullite 입자가 크게 성장되어 있음을 알 수 있다. 더욱 중요한 점은 180 min 동안 소성한 소성체의 Mullite 입자형상은 중심부와 표면층 부위가 크게 다르게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 표면층 부위에서의 Mullite 입자는 중심부와는 달리 C축으로 성장이 큰 휘스커상으로 형성되고 있음을 SEM 관찰결과로 알 수 있었다. 이는 소성체의 표면부에는 Kaolin 중의 SiO_2 와 Al_2O_3 의 공급원이 AlF_3 의 Al 이온과의 반응 즉, 기상반응에 기인하여 고상반응에 의해 형성된 중심부와는 달리 C축으로 성장된 휘스커상으로 생성되었다고 생각되어진다. 일반적으로 Mullite의 합성시 침상으로서의 성장을 볼 수 있었으나, 본 실험에서 만큼의 성장은 기대하기 어려웠다. 그러나 본 방법과 같이 반 기상법을 이용함으로써 표면부에서는 쉽게 휘스커상을 만들수가 있었다.

3.3. 굽힘강도 및 밀도측정

굽힘강도 측정결과 1400, 1500, 1600°C에서 3 h 소성한 시료들의 강도 측정치는 Fig. 11과 같았다. 온도가 1400, 1500, 1600°C로 증가할수록 강도 역시 42.53, 95.50, 161.20 MPa 로 증가하는 것을 알 수 있었다.

밀도측정 결과 역시 온도가 1400, 1500, 1600°C로 증가

**Fig. 11.** Flexural strength of samples after heat treatment temperature.**Fig. 12.** Density of samples after heat treatment at temperature.

할수록 1.54, 2.00, 2.72 g/m^3 로 증가하였다(Fig. 12).

4. 결 론

AlF_3 분말을 사용하여 기상 반응을 이용한 정량 조성의 Mullite 합성 및 Mullite 결정의 생성 반응 및 기계적 특성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1. AlF_3 와 충분히 혼합한 후 1300°C에서 반응시키면서 1 min 이라는 짧은 시간에도 Mullite의 합성이 가능하였다.
2. X-ray 회절결과 1200°C에서는 24 h이 경과하여야 Mullite 상이 나타났으나, 1300°C에서는 1 min이라는 아주 짧은 시간에도 Mullite 단일상이 나타났다.
3. 3 h 동안 소성한 소성체의 Mullite 입자형상은 중심부와 표면층 부위가 크게 다르게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 표면층 부위에서의 Mullite 입자는 중심부와는 달리 C축으로 성장이 큰 휘스커상으로 형성되고 있음을 SEM 관찰결과로 알 수 있었다.
4. 소결체의 특성을 보면 1600°C 3 h 소결 후 비중은

약 2.8 g/m³이며 굽힘강도는 약 170 MPa를 나타내었다.

5. 소성시료의 중량변화를 측정한 결과 1300°C에서 소성한 시료의 중량감소율은 전체 시료 중량중 SiF₄(0.39 mol) gas가 차지하는 중량(28.08%)과 거의 일치함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구비지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. I. A. Aksay and J. A. Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the System SiO₂-Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(11-12), 507-512 (1975).
2. P. A. Lessing, R. S. Gordon and K. S. Mazdiyasi, "Creep of Polycrystalline Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(3-4), 149 (1975).
3. G. W. Brindley and M. Nakahira, "The Kaolinite-mullite Reaction Series: I, II, III," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(7), 311-324 (1959).
4. N. L. Bowen and J. W. Greig, "The System Al₂O₃-SiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**(4), 228-254 (1924).
5. S. Komarneni, Y. Suwa and R. Roy, "Application of Compositionally Diphasic Xerogels for Enhanced Densification: The System Al₂O₃-SiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(7), C-155-C-156 (1986).
6. 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).
7. A. K. Chakraborty and D. K. Ghosh, "Crystallization Behavior of Al₂O₃ in the Presence of SiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(3), C-46-C-48 (1987).
8. H. Saito and H. Suzuki, "Processing of the Fine Mullite Powder from Metal-alkoxide and Its Sintering," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(7), 699-702 (1987).
9. G. W. Brindley and H. A. McKinstry, "The Kaolinite-mullite Reaction Series:IV," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(10), 506-507 (1961).
10. W. E. Ameron, "Composition and Cell Dimensions of mullite," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 1003-1011 (1977).
11. S. P. Chaudhuri, "X-ray Study of Induced Mullitization of Clay," *Trans. Indian Ceram. Soc.*, **28**, 24 (1969).
12. R. X. Fischer, H. Voll and D. Schneider, "Structural Development and Chemical Composition of Low Temperature Chemical-mullite," To be published. (1993).
13. J. Grofescic and G. Tamas, "Mullite, Its Structure, Formation and Significance," Publishing House of the Hungarian Academy of Science, Budapest (1961).
14. 과학기술처 : 이종근 E-67-P-098-13 (1972).
15. 과학기술처 : 국산고령토로부터 물라이트 내화물 제조에 관한 연구 R-72-5 (1984).