

PVA를 이용한 Solution-Polymerization 합성법에 의하여 제조된 Mullite-Cordierite 복합체의 소결특성

이용석[†] · 이병하

명지대학교 세라믹공학과

(2004년 10월 8일 접수; 2005년 1월 17일 승인)

Characteristic of Sintering of Mullite-Cordierite Composite by a Solution-Polymerization Route Employing PVA

Yong-Seok Lee[†] and Byung-Ha Lee

Department of Ceramic Engineering, Myoungji University, Yong-In 449-728, Korea

(Received October 8, 2004; Accepted January 17, 2005)

초 록

PVA를 이용한 solution-polymerization법에 의해 mullite와 cordierite 및 mullite-cordierite 복합분말을 합성한 실험 결과를 바탕으로, 소결조제로서 TiO₂를 액상 첨가한 후 mullite-cordierite 합성분말을 제조하고 그때의 소결특성을 조사하였다. 각 조성에 대해 1300°C에서 하소한 후 planetary mill로 4시간 분쇄를 행하여 합성분말을 준비하였다. 이 합성분말을 사용하여 cordierite의 분해가 일어나지 않는 1450°C로 소결을 행하였다. 그 결과, mullite 100%인 조성에서는 소결시간에 관계없이 원활한 소결이 이루어지지 않았으나, cordierite의 양이 증가함에 따라 상대밀도가 98% 이상으로 증가하며 소결성이 향상되어졌다. 또한 소결시간이 증가함에 따라 mullite와 cordierite의 비율이 50:50인 조성의 경우, 16시간 소결하였을 때 복합체의 치밀화로 인해 190 MPa의 강도값과 $3.07 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 열팽창계수값을 나타내었다. 하지만 그 이상의 조성에서는 cordierite로 인한 액상의 과다생성으로 인해 소결특성은 좋지 않았다. 소결조제로서의 TiO₂ 첨가 영향에 대한 조사에서도 TiO₂의 함량이 증가함에 따라 mullite의 주상상의 성장과 cordierite의 액상 증가가 더 빠르게 일어남이 확인되었지만, 이 때문에 5 wt%에서는 오히려 특성값이 저하됨이 확인되었다.

ABSTRACT

The characteristics of sintering for Mullite-Cordierite (MC) composites and the effect of TiO₂ addition were studied. The MC composites were manufactured by a solution-polymerization method using PVA as a polymer carrier, and TiO₂ was used as a sintering agent. They were calcined at 1300°C, planetary milled for 4 h and sintered at 1450°C. As cordierite content increased, relative density of materials was increased up to 98% and sinterability was improved. In case of 50 wt% mullite/50 wt% cordierite composition sintered for 16 h, the flexural strength and thermal expansion coefficient were 190 MPa and $3.07 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, respectively. However, mechanical properties were decreased with the cordierite contents higher than 50 wt% because of the excess liquid-phase amount. As the addition of TiO₂ is increased, columnar crystal of mullite and liquid-phase contents were increased. In particular, the flexural strength and thermal expansion coefficient decreased in case of 5 wt% TiO₂ addition.

Key words : Mullite, Cordierite, Mullite-cordierite composite, PVA, Solution-polymerization route

1. 서 론

합성하고자 하는 재료의 수용액에서 금속양전하와 PVA (Polyvinyl Alcohol)의 수산화기의 음전하를 이용하여 균질합성을 행하는 solution-polymerization 합성법¹⁾이 있다. 이 합성법은 기존의 alkoxide를 이용하는 sol-gel 합성법에

서 얻을 수 있는 미립의 고순도 분말을 얻을 수 있다. 또한 alkoxide계 원료보다 상대적으로 저가의 nitrate계 원료와 PVA를 사용하고 PVA의 연소시 생성되는 탄소 때문에 보다 낮은 온도에서 합성이 가능함으로서 경제적인 효과도 얻을 수 있다고 알려져 있다. 앞선 실험에서 이 solution-polymerization 합성법에 의해 산화물계 세라믹스 중 열적·화학적 특성이 우수한 mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)²⁻⁶⁾와 cordierite($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)⁷⁻¹⁵⁾를 합성¹⁶⁾하였다. 그 결과 mullite의 경우, DP(Degree of Polymerization, 이하 DP라고 함)가 1700인 PVA를 사용하고 금속양전하와

[†]Corresponding author : Byung-Ha Lee

E-mail : lbh@mju.ac.kr

Tel : +82-31-330-6461 Fax : +82-31-330-6457

PVA의 수산화기에서의 음전하를 8:1의 비율로 PVA를 첨가하였을 때, alkoxide를 사용한 sol-gel법에 의해 제조된 경우와 거의 같은 온도인 1200°C에서 mullite 결정상이 생성됨이 확인되었다. 이 때 합성 후 별도의 분쇄공정 없이 14.4 m²/g의 비표면적을 나타내었으며 planetary mill로 1시간 분쇄한 경우 비표면적은 23 m²/g로서 nanosize의 미립분말을 얻을 수 있었다. Cordierite의 경우에도 같은 합성조건에서 1250°C에서 cordierite 단일상의 생성되는 것이 확인되었고, 합성 후의 비표면적은 12.8 m²/g, 분쇄 후에는 20 m²/g로 나타났다.

일반적으로 알려져 있는 바와 같이 mullite는 내열충격성이 약하고, cordierite는 기계적강도가 떨어진다는 단점을 가지고 있기 때문에, 이들이 가지는 우수한 열적, 화학적 특성을 유지시키면서 mullite의 열팽창성을 제어하고 cordierite의 기계적강도를 개선하기 위해 mullite-cordierite 복합체에 대한 연구¹⁷⁻¹⁹⁾가 시작되었다. 이 mullite-cordierite 복합체의 경우, MgO-Al₂O₃-SiO₂ 삼성분계 상태도에서 확인된 바와 같이 제3의 화합물을 생성시키지 않고, 어떤 비율에서도 복합체의 제조가 가능하다. 또한 mullite와 cordierite의 혼합비를 조절함으로써 열적, 기계적 특성을 조절하는 것이 가능하다고 알려져 있다.¹⁹⁾

Mullite-cordierite 복합체의 소결에 있어서, mullite의 경우 1600°C 이상의 소결온도가 필요하지만 cordierite의 경우 1455°C 부근에서 분해가 일어나기 때문에 mullite-cordierite 복합체를 소결하는 데에는 매우 어려운 점이 있다.

이 mullite-cordierite 복합체를 제조하기에 앞서 우선 mullite, cordierite 합성 실험의 결과에서 가장 결정성이 양호하다고 판단되었던 합성조건으로서 mullite-cordierite 복합분말을 합성하여 그 생성반응과 결정상의 생성관계에 대하여 실험을 행하였다.²⁰⁾ 그 결과 mullite와 cordierite의 함량에 관계없이 거의 모든 조성에서 1300°C로 하소하였을 경우, mullite와 cordierite의 결정상만이 생성되어 존재하는 것이 확인되어졌고, 이 복합분말에 대해 planetary mill로 4시간 분쇄한 후 측정해 본 비표면적값도 22~25 m²/g 정도의 매우 균질한 미립의 분말이 얻을 수 있었다.

따라서, 본 실험에서는 polymer carrier로서 PVA를 사용하여 합성하는 solution-polymerization 합성법에 의해, 앞서

실험을 통해 확인한 mullite와 cordierite 및 mullite-cordierite 복합분말의 합성실험 결과를 토대로 cordierite의 분해가 일어나지 않는 온도범위에서 더 낮은 온도에서 소결이 일어날 수 있도록 titanium tetraisopropoxide를 소결조제로서 첨가하여 mullite와 cordierite의 무게비의 변화에 따른 mullite-cordierite 복합체를 합성하여 소결 및 기계적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

소결특성을 확인하기 위해 우선 mullite, cordierite 및 mullite-cordierite 복합분말의 제조는 선행 실험^{16,20)}과 같은 방법에 의해 행하였고, 그 때의 출발원료를 Table 1에, 실험의 조성을 Table 2에 각각 나타내었다.

Table 1과 같이 출발원료로서는 앞서 행한 mullite, cordierite 및 mullite-cordierite 복합분말의 합성실험에서 사용하였던 Al(NO₃)₃ · 9H₂O, fumed silica 및 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O를 사용하였다. Polymer carrier로서 DP 1700의 PVA를, 합성시에 필요한 양이온 공급원에 있어서의 양전하와 PVA가 가지는 수산화기의 음전하와의 비를 8:1이 되도록 첨가하여 Table 2에서 보인 바와 같이 mullite, cordierite 및 mullite-cordierite 복합분말을 합성하였다. 이 복합분말 합성시 J. D. Hodge의 연구²¹⁾에 의거하여 낮은 온도에서 소결이 이루어질 수 있도록 소결조제로서 TiO₂가 0, 1, 3, 5 wt% 첨가될 수 있도록 액상의 titanium tetraisopropoxide를 첨가하여 합성을 행하였다.

각각의 조성에 대하여 선행실험으로서 행하였던 mullite-cordierite 복합분말의 합성 실험에서의 분말특성의 차이나 TiO₂의 영향이 있는지 확인해보기 위해 먼저 DT-TGA (DTG-60H, Shimadzu, Japan) 분석을 행하였으며, mullite-cordierite 결정상이 생성되어진 온도인 1300°C에서 1 h 동안 하소를 행한 후 XRD(XRD-7000, Shimadzu, Japan) 분석을 행하였다. 이 하소된 분말에 대해 지르코니아 불을 사용하고 350 rpm의 조건으로 planetary mill로서 각각 4 h 동안 분쇄를 행한 후, 각 측정에 맞도록 시편을 제작하였다. 성형은 일축가압방식에 의해 2000 kg/cm²의 압력으로서 행하였다. 소결은 복합체로서 소결될 때 3°C/min

Table 1. Starting Materials

Material	Note										
Magnesium Nitrate	Duk-San Chem. Co. (Korea), First grade										
Aluminium Nitrate	Duk-San Chem. Co. (Korea), First grade										
Fumed Silica	DC Chem. Co. (Korea), Surface area 300 m ² /g										
Titanium Tetraisopropoxide	Kanto chem. Co. (Japan)										
	DC Chem. Co. (Korea) : P17A : DP 1700 : MW 85000										
PVA (Polyvinyl Alcohol)	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Viscosity (cps*1)</th> <th>HD (mol%)</th> <th>ASH (max%)</th> <th>Volatile (max%)</th> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>5.0~5.6</td> <td>85.5~87.5</td> <td>0.7</td> <td>5</td> <td>5~7</td> </tr> </tbody> </table>	Viscosity (cps*1)	HD (mol%)	ASH (max%)	Volatile (max%)	pH	5.0~5.6	85.5~87.5	0.7	5	5~7
Viscosity (cps*1)	HD (mol%)	ASH (max%)	Volatile (max%)	pH							
5.0~5.6	85.5~87.5	0.7	5	5~7							

Table 2. Composition of Mullite-Cordierite Composites

MC composites	Theory crystalline weight percent		Raw material (g)			
	Mullite	Cordierite	Magnesium Nitrate	Aluminium nitrate	Fumed silica	Titanium tetreisopropoxide
MC00-	0					0 wt%
	1	100	0	528.29	28.21	1 wt%
	3					3 wt%
	5					5 wt%
MC02-	0					0 wt%
	1	83	17	482.09	32.15	1 wt%
	3					3 wt%
	5					5 wt%
MC05-	0					0 wt%
	1	67	33	438.60	35.85	1 wt%
	3					3 wt%
	5					5 wt%
MC07-	0					0 wt%
	1	59	41	416.86	37.70	1 wt%
	3					3 wt%
	5					5 wt%
MCH-	0					0 wt%
	1	50	50	392.40	39.78	1 wt%
	3					3 wt%
	5					5 wt%
MC12-	0					0 wt%
	1	41	59	367.94	41.87	1 wt%
	3					3 wt%
	5					5 wt%
MC14-	0					0 wt%
	1	33	67	346.20	43.72	1 wt%
	3					3 wt%
	5					5 wt%
MC17-	0					0 wt%
	1	17	83	302.71	47.42	1 wt%
	3					3 wt%
	5					5 wt%
MC19-	0					0 wt%
	1	0	100	256.51	51.36	1 wt%
	3					3 wt%
	5					5 wt%

<PVA>

Kird of PVA	DP1700	
Amount of PVA	Positively charged (metal cation in the solution)	Negatively charged (-(OH) functional groups of the polymers)
	8	1

의 승온속도로써 cordierite의 분해가 일어나지 않는 온도인 1450°C에서 2 h, 4 h, 8 h, 16 h 동안 행하였다. 소결체

는 각 조성당 9개씩 소성하여 측정하였으며 그 측정값 중 상위의 값과 하위의 값을 제외한 7개의 평균치로서 각

소결특성의 분석을 행하였다. 소결체의 밀도를 KSL3114의 밀도 측정방법에 의해 측정하였고, 소결시편의 강도측정을 위해 각 시편을 $36 \times 4 \times 3$ mm 크기의 시편을 #400, #1000, #1500 SiC연마지를 이용하여 연마하여 UTM (Unitsch Series, R & B inc., Korea)으로서 100 kg_f load cell, 0.5 mm/min cross load speed의 조건에서 파괴하중을 구하고 $MOR=3PL/2wt^2$ 의 식에 의해 3점굽힘강도를 계산하였다. 또한 지름 5 mm, 길이 10 mm의 원기둥형태로 소결하여 알루미늄을 기준시편으로 하여 상온에서 800°C의 온도영역에서 열팽창계수(Dil 402C, Netsch, Germany)를 측정하였으며, 소결체의 SEM(S-3500N, Hitachi, Japan)분석을 행하여 미세구조를 관찰해 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성분말의 평가

Mullite와 cordierite, 그리고 mullite-cordierite 복합분말의 합성실험^{16,20}에서 가장 양호한 결과를 보인 DP1700의 PVA와 혼합물의 금속양전하와 PVA의 수산화기의 음전하의 비를 8:1로 PVA를 첨가한 조건으로 Table 2와 같은 조성으로 복합분말을 합성하였다. 이 조성에 소결조제로서 TiO₂를 액상으로 첨가하기 위하여 titanium tetraisopropoxide를 각각 0, 1, 3, 5 wt% 첨가하였다.

이 합성분말에 대한 열간 반응변화를 알아보고자 DT-TG 분석을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에는 TiO₂가 3 wt% 첨가된 조성 중 MC05-3과 MC14-3로서 DT-TGA 분석을 행한 후의 결과를 나타내었다. 그 결과, mullite-cordierite 분말합성실험²⁰에서와 같은 경향을 나타내고 있었다. 상온~450°C의 온도영역에서는 수분 및 PVA의 연소에 의한 발열피크가 보여졌으며, 50% 정도의 큰 폭의 중량감소가 확인되었다. 이러한 급격한 중량감소는 450°C 이상의 온도영역에서는 보여지지 않았다. 또한 이 결과에서는 TiO₂ 첨가에 의한 새로운 결정상이나

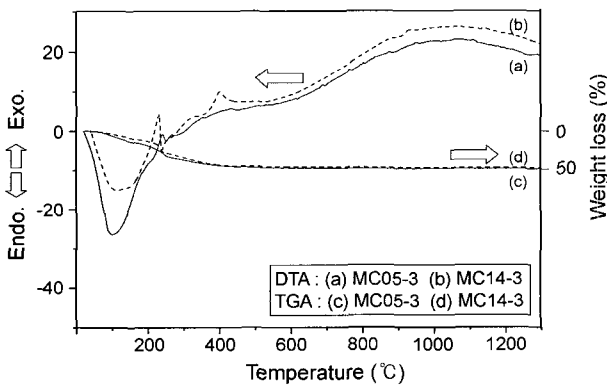


Fig. 1. Thermal analysis of dried mullite-cordierite composite gel.

mullite, cordierite 생성온도의 변화는 관찰되지 않았다.

본 연구의 모든 조성에 대해 결정상의 변화를 확인해 보고자 mullite-cordierite 복합분말 합성에서 mullite와 cordierite의 결정상이 공존하고 있었던 1300°C로 열처리를 행한 후 XRD 분석을 행하였다. 이때 TiO₂가 3 wt% 첨가된 조건에서 mullite-cordierite 함량에 의한 결정상 변화를 Fig. 2에, mullite와 cordierite의 비가 50:50인 MCH 조성에 있어서 TiO₂ 함량에 따른 결정상의 변화를 Fig. 3에 각각 나타내었다.

Fig. 2의 결과에서 선행실험^{16,20}에서와 같이 mullite 단미의 MC00-3과 cordierite 단미의 MC19-3 조성은 각각 mullite와 cordierite의 단일상만이 생성됨이 확인되었고,

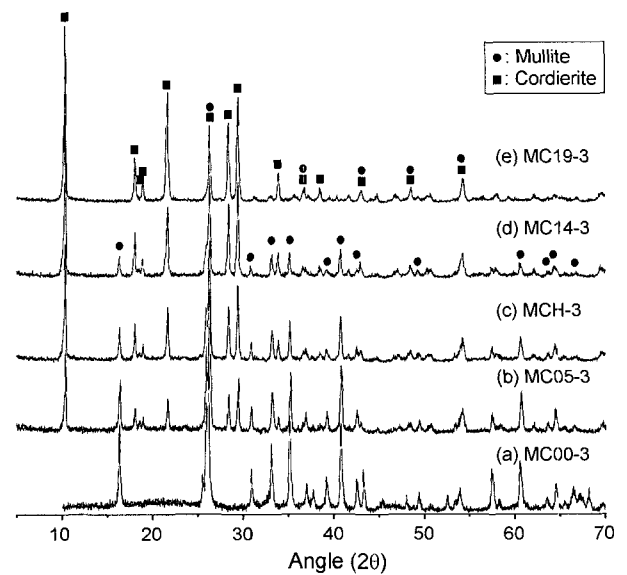


Fig. 2. X-Ray diffraction patterns of the each composition added 3 wt% TiO₂ after calcination at 1300°C, 1 h.

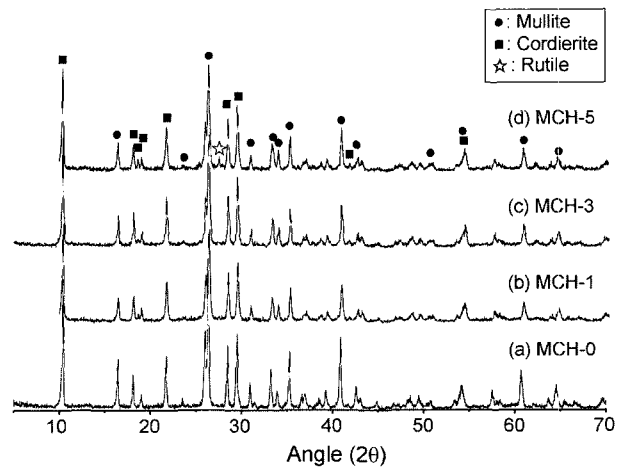


Fig. 3. X-Ray diffraction patterns of the MCH composition with various amount of TiO₂ after calcination at 1300°C, 1 h.

mullite와 cordierite의 복합체로 합성된 조성 중 mullite와 cordierite의 비가 67:33인 (b) MC05-3에서 mullite와 cordierite의 비가 33:67인 (d) MC14-3 조성에서는 mullite와 cordierite의 결정상만이 공존하고 있음이 보여졌다. 하지만 3 wt% 첨가한 TiO₂의 peak 및 그 외의 영향은 나타나지 않았다.

또한 TiO₂ 첨가량에 의한 변화를 확인하기 위해 mullite와 cordierite의 비가 50:50인 MCH 조성에 각각 TiO₂를 0, 1, 3, 5 wt% 첨가시켜 그 결정상을 확인한 Fig. 3의 결과에서 0~3 wt% 첨가된 조성인 (a)~(c)까지는 결정상에는 차이를 나타내지는 않았으나, 5 wt% 첨가된 조성 (d)의 결과에서만 TiO₂ 결정상이 일부 확인되었다. 이것으로 첨가한 TiO₂는 mullite나 cordierite가 생성될 때 다른 산화물로 반응하지 않고 단독으로 존재하고 있음을 알 수 있었다.

3.2. 합성분말의 소결온도의 확인

Mullite-cordierite 복합체를 제조하는데 있어서 가장 중요한 특성은 mullite의 약한 내열충격성을 cordierite가 보완하고, cordierite의 약점인 기계적 강도를 높이는데 있다. 이를 위해서는 소결 후 mullite와 cordierite가 공존하는 영역에서의 소결이 필요하다. 하지만 mullite-cordierite 복합체 제조에 있어 cordierite의 소결온도가 mullite의 소결온도보다 상당히 낮고 또한 그 소결온도범위가 분해온도인 약 1450°C 근처에서 25°C내로 매우 좁기 때문에 소결에 매우 어려운 점이 있다. 이에 본 실험의 모든 조성에 대해 mullite-cordierite 복합분말로 합성이 이루어진 온도인 1300°C에서 1h 동안 하소된 분말에 대해 planetary mill로 분쇄를 행한 후, cordierite의 분해온도라고 알려져 있는 1450~1470°C의 온도영역이 mullite-cordierite 복합체를 제조할 수 있는 최적의 소결온도라고 보고 mullite와 cordierite의 비가 17:83인 조성에 TiO₂가 3 wt% 첨가된 MC17-3 조성으로서 1450°C와 1470°C에서 소성하여 그 때의 결정상 변화를 관찰하였다. 그 XRD 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 1450°C로 소성한 (a)의 경우 mullite와 cordierite 결정상이 공존하고 있으나, 1470°C로 소성한 (b)의 경우 cordierite 결정상의 분해가 일어나 mullite 상만이 확인되었다. 이에 본 실험의 소성온도는 1450°C로 결정하여 소성을 행하였다.

또한 충분한 소성이 이루어질 수 있도록 소성유지시간의 변화에 대해서도 확인하였다. 각 조성의 소성온도를 1450°C로 고정한 후 유지시간을 2, 4, 8, 16시간으로 증가시키며 결정상의 변화를 확인하였다. MC17-3 조성의 XRD 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 소결시간을 증가시키면서도 불구하고 본 실험의 소결조건 내에서는 cordierite의 분해는 일어나지 않았고 소성시간에 증가에 따른 결정상의 intensity 변화에 있어서 cordierite가 조금 낮아짐이 관찰되었을 뿐 mullite와 cordierite 결정상이 그

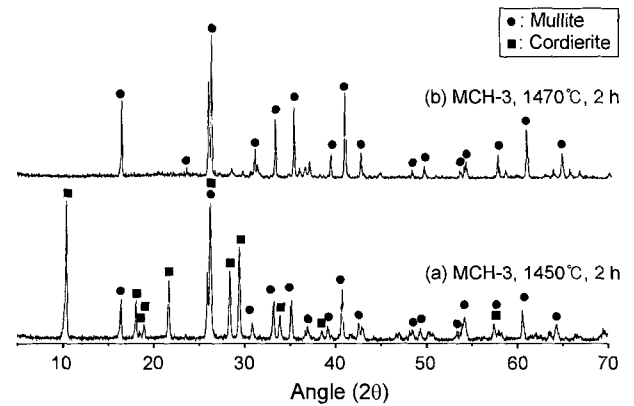


Fig. 4. X-Ray diffraction patterns of the MC17 composition added TiO₂ of 3 wt% sintered at 1450°C and 1470°C, 2 h.

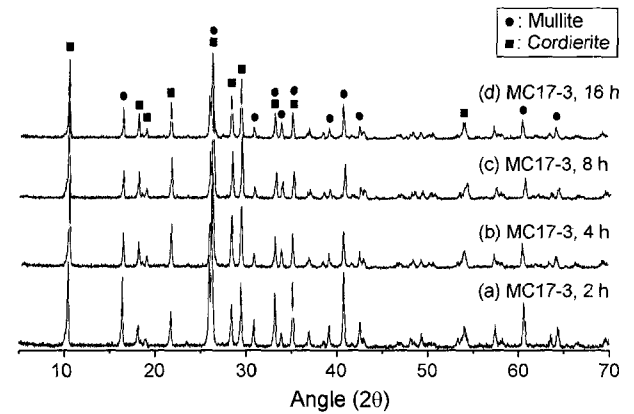


Fig. 5. X-Ray diffraction patterns of the MC17 composition added TiO₂ of 3 wt% sintered at 1450°C with different keeping time.

대로 존재함이 확인되었다.

따라서 본 실험에 있어서 소성에 따른 유지시간을 1450°C에서 2, 4, 8, 16시간으로 정하고 소결특성을 평가하였다.

3.3. 복합체의 특성

모든 조성에 대해 1450°C에서 2, 4, 8, 16시간 동안 소성을 한 다음, 소성시험편의 소결특성을 평가하였다. Fig. 6에 소결조제로서 TiO₂를 3 wt% 첨가한 각 조성에 대해 1450°C에서 각 유지시간 변화에 따른 소결체의 상대밀도와 흡수율의 관계에 대해, Fig. 7에 상대밀도와 강도의 관계에 대해 나타내었다.

Fig. 6에 보인 상대밀도와 흡수율의 관계에서와 같이 mullite만으로 이루어진 조성인 MC00-3의 경우 유지시간에 관계없이 거의 상대밀도의 90% 정도를 보이고 있으나 충분한 소결이 이루어지지 않는 것이다. 이는 mullite 단독일 경우 1600°C 이상의 소결온도를 필요로 하기 때문에 본 실험의 조성 중 mullite의 함량이 높은 조성에서는

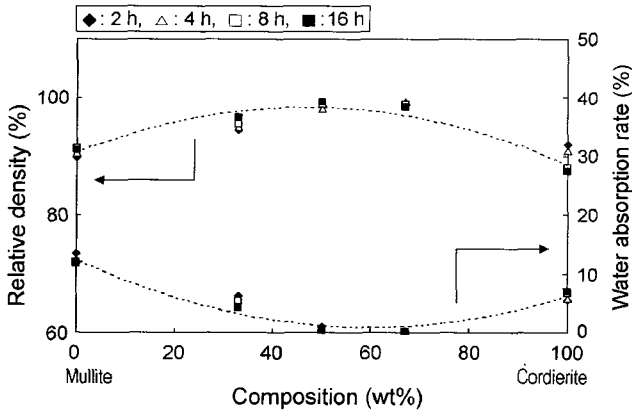


Fig. 6. Relationship of relative density vs water absorption rate of the each composition added 3 wt% of TiO₂ sintered at 1450°C with different keeping time.

충분한 소결이 이루어지지 않은 것으로 보여진다. 또한 소결이 충분히 이루어지지 않아 흡수율도 12% 정도로 매우 높았으며 강도값도 낮게 나타났다. 이후 cordierite의 함량이 증가함에 따라 mullite와 cordierite의 비가 33:67의 조성인 MC14-3의 조성에 이르기까지 상대밀도는 92%에서 98%까지의 값을 나타내다가 MC14-3 이상의 cordierite가 현저히 많은 조성에 있어서는 급격한 감소와 함께 흡수율의 증가도 보여지고 있다. 표면상으로 보아 상당히 액상이 많이 존재하였는데, 이러한 밀도의 감소는 cordierite의 용융에 의한 glass상의 증가에 의한 것과, Mussler와 Shafer의 보고¹⁸⁾에서와 같이 cordierite 융점인 1460°C 부근에서의 해리에 의한 gas의 발생 등의 원인이 복합적으로 일어나기 때문이라고 보여진다.

이러한 경향은 Fig. 7의 밀도와 강도와와의 관계에서도 나타났다는데, 파괴강도의 경우 Fig. 6의 밀도와 흡수율의 관계에서 mullite와 cordierite의 생성상이 가장 치밀화되어진 조성에서 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다

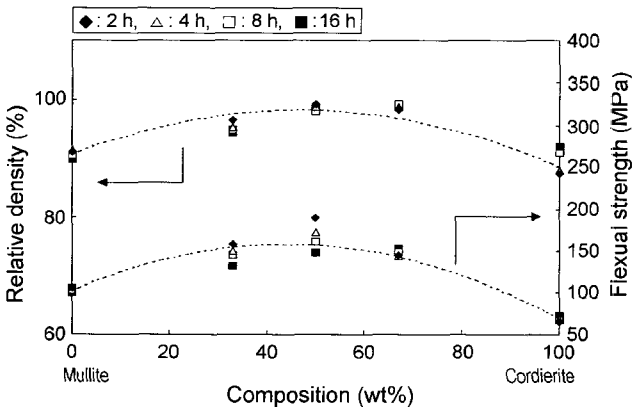


Fig. 7. Relationship of relative density vs bending strength of the each composition added 3 wt% of TiO₂ sintered at 1450°C with different holding time.

소결시간의 증가에 따른 강도변화를 관찰한 결과, 소결시간이 증가함에 따라 상대밀도의 증가와 강도의 증가가 보여졌으나, 8시간 소성한 조건에서는 mullite와 cordierite의 비가 47:53인 MC12-3 조성 이상의 cordierite 함량이 높은 조성에서, 16시간 소성한 조건에서는 50:50인 MCH-3 이상의 조성에서 오히려 cordierite의 과다의 부분용융으로 인해 파괴강도값이 저하하는 것을 확인할 수 있었다, 다시 말해 이는 cordierite의 부분용융에 의한 glass상의 증가 때문으로 보여진다. 이에 액상의 존재 유무를 확인해 보기 위하여 cordierite의 함량이 많은 MC17-3 조성에 대해 소결유지시간의 변화에 따른 XRD에 의한 정량분석²²⁾을 행하고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그 결과 소결시간의 증가에 따라 cordierite의 함량은 감소하였으며 이에 반하여 glass의 함량은 점차 증가하는 것이 관찰되었다. 또한 cordierite의 분해에 의한 제 3상의 생성이나 mullite 함량의 증가는 보여지지 않았다.

본 실험의 범위에서는 1450°C에서 8시간 소성을 행한 MC12-3의 조성이 굽힘강도값은 약 175 MPa, 16시간 소

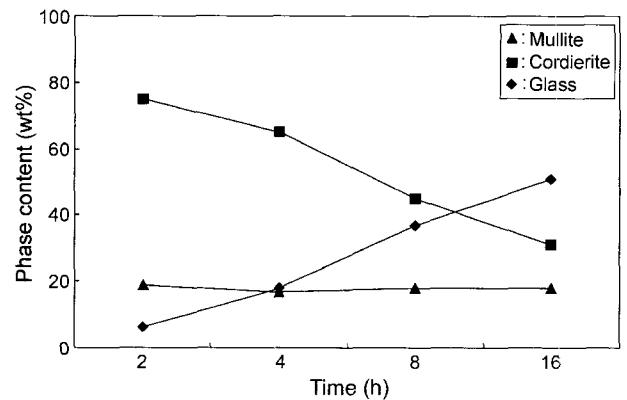


Fig. 8. Change in phase content of the MC17-3 composition sintered at 1450°C with different holding time (wt%).

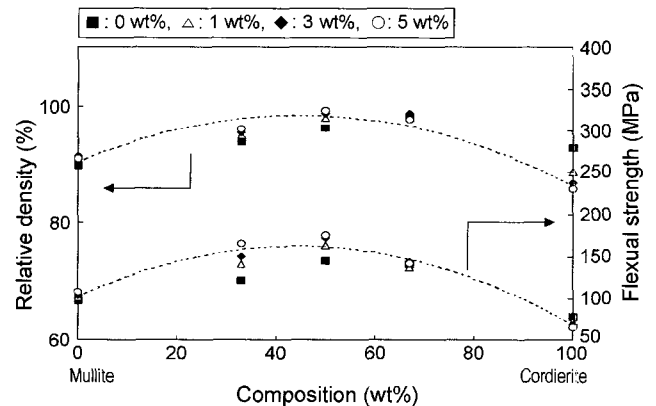


Fig. 9. Relationship of relative density vs bending strength of the each composition with various amount of TiO₂ sintered at 1450°C, 8 h.

성한 경우에는 MCH-3의 조성이 강도 약 190 MPa로 가장 높은 강도값을 나타내었다.

또한, Fig. 9에 1450°C에서 8시간 유지시킨 각 조성의 TiO₂ 첨가량에 따른 상대밀도와 파괴강도변화를 나타내었다. 1450°C에서 8시간 동안 소결한 각 조성에 소결조제로서 첨가된 TiO₂ 함량 변화에 따른 상대밀도를 확인해 본 결과, TiO₂가 첨가되지 않은 조성은 TiO₂가 첨가된 조성보다 상대적으로 낮은 값을 나타내었으며, TiO₂의 양이 증가함에 따라 다소 상대밀도값이 증가하는 경향을 보여 첨가한 TiO₂가 소결조제로서 작용함을 알 수 있다. 하지만 cordierite의 함량이 많은 조성에 있어서는 Fig. 6에서의 결과와 마찬가지로 급격한 밀도감소를 나타내었다. 급힘강도값을 측정된 결과를 보면, 상대밀도 측정 결과에서와 같이 TiO₂가 첨가되지 않은 조성에 있어서는 충분한 소결이 이루어지지 않아 TiO₂가 첨가된 조성들보다 상대적으로 낮은 강도값을 나타내었다. 또한 TiO₂ 첨가량의 증가에 따라 다소 강도값은 커지는 경향을 보이지만 cordierite의 함량이 많은 쪽에서는 부분적인 용융이 일어나 강도값이 현저히 감소함이 관찰되었다.

1450°C로 소성한 mullite-cordierite 복합체 각 조성의 미세구조를 확인해 보고자 각 조성의 파단면에 대한 SEM 분석을 행하여, 그 결과 중 3 wt%의 TiO₂를 첨가한 조성의 소성시간에 따른 미세구조 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 또한, 소결조제로서 첨가한 TiO₂의 첨가량에 따른 미세구조의 변화를 확인하기 위해 1450°C, 8시간 유지시킨

각 조성의 미세구조 변화를 관찰하고 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다.

Fig. 10에 있어 mullite 조성인 (a)의 MC00-3인 경우, 다소 많은 pore가 존재하였으며 mullite의 주상으로의 성장은 전혀 관찰되지 않았다. 이러한 경향은 소성시간의 증가에 관계없이 나타났으며 일반적으로 mullite는 1600°C 이상의 소결온도를 필요로 한다는 점에서도 충분히 소결이 이루어지지 않았음이 판단되었다. 하지만, cordierite의 함량이 증가함(Fig. 10의 (a)→(e), (f)→(j), (k)→(o), (p)→(t))에 따라 복합체를 이루고 있는 cordierite의 액상이 현저히 증가하는 것이 확인되었고, 그 액상의 증가에 따라 pore의 양도 점차 감소하였으나, cordierite로 이루어진 MC19-3의 조성인 (e), (j), (o), (t)에서는 pore가 다소 관찰되었는데 이는 Fig. 6의 상대밀도 평가에서 밝힌 바와 같은 이유에 기인한 것이라 보여진다. 또한 cordierite의 함량 증가에 따른 액상의 증가에 따라 주상의 mullite 입자가 다소 커지는 경향을 볼 수 있는데 이는 cordierite의 액상에 젖어 있는 mullite 입자들의 크기에 따른 용해도 차이에 의한 ostwalt ripening 현상 때문¹⁹⁾이라는 보고도 있다.

소성시간의 변화에 있어서도 소성시간을 증가시킴에 따라 주상의 mullite 입자의 크기가 점차 성장되고 있음을 확인되었고, cordierite의 액상영역도 증가함을 확인할 수 있었다. 이들 조성 중 mullite와 cordierite의 비가 50 : 50인 MCH 조성과 33 : 67인 MC14 조성을 8시간 및 16시간 소결하였을 때 cordierite와 주상의 mullite가 가장 치밀한 구

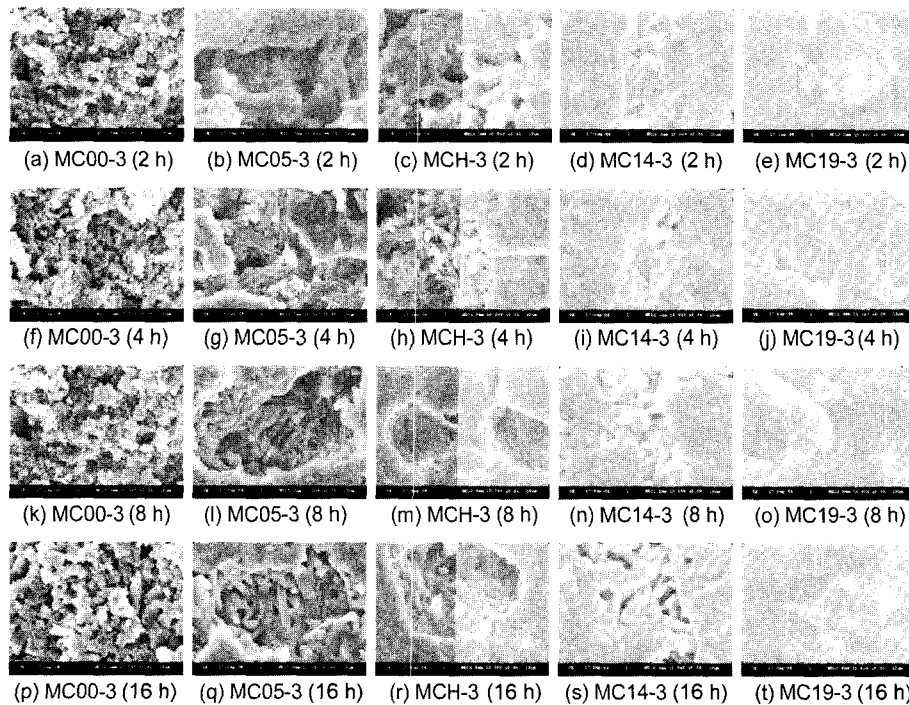


Fig. 10. SEM photographs of the MC composites added 3 wt% TiO₂ sintered at 1450°C with different holding time.

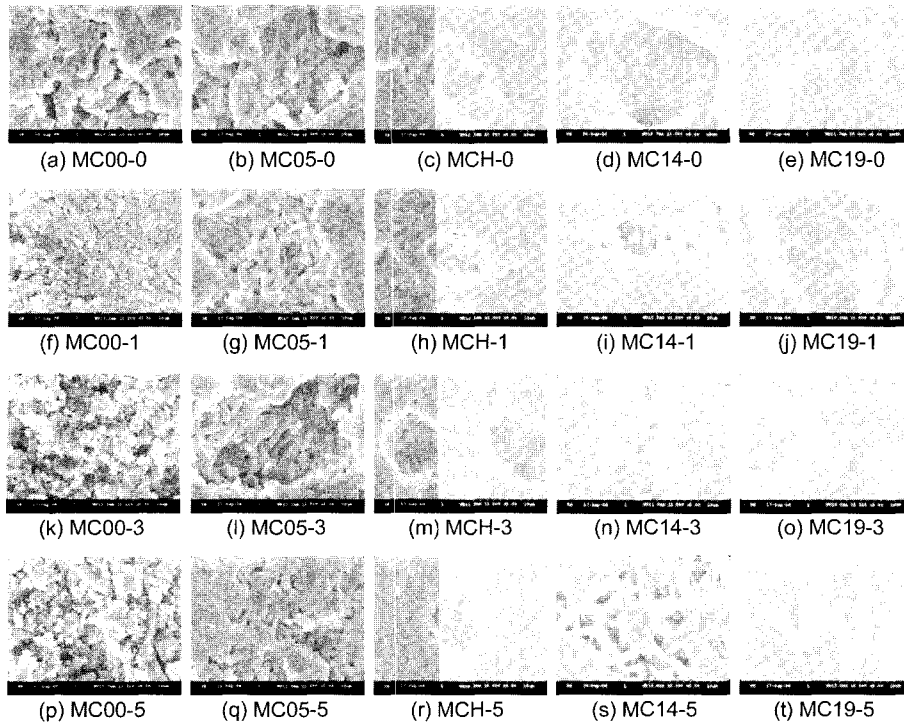


Fig. 11. SEM photographs of the MC composition with various amount of TiO₂ sintered 1450°C, 8 h.

조로 관찰되었는데 이와 같은 결과는 강도측정 결과와도 일치하고 있다.

소결조제로서 TiO₂를 첨가하여 1450°C에서 8시간동안 소성한 경우의 TiO₂ 첨가량의 변화에 따른 미세구조는 Fig. 11에 보인 바와 같이, 소결조제로서 TiO₂가 첨가되지 않은 조성인 (a)~(e)의 경우에는 cordierite의 함량증가에도 불구하고 mullite의 주상으로서의 성장이 상당히 늦었으며, 성장입자의 크기도 그다지 크지 않았다. 하지만, TiO₂를 1~5 wt% 첨가함에 따라 mullite의 주상 결정의 생성이 TiO₂를 첨가하지 않은 조성보다 훨씬 빨리 진행되고 있으며, 그 입자의 크기도 점점 커지는 것이 관찰되어졌다.

앞서 분석을 통해 소결조제로서 TiO₂가 첨가됨으로서 낮은 온도에서 소결을 행할 수 있었으나 TiO₂가 5 wt% 첨가될 경우 cordierite의 과다 용융으로 인해 특성이 오히려 떨어지는 경향을 보이고 있었다. 이에 본 실험범위 중 가장 좋은 특성값을 보인다고 판단된 3 wt%의 TiO₂가 첨가된 조성을 1450°C에서 2시간과 8시간 동안 소성한 시험편으로서 상온에서부터 800°C까지의 평균 열팽창계수를 구하여 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다.

그 결과 cordierite의 함량이 증가함에 따라 열팽창계수는 급격히 감소하고 있다. MC00-3의 경우 소결시간에 관계없이 소결이 충분히 이루어지지 않아 약 12×10⁻⁶/°C 정도로 큰 열팽창계수를 보이고 있으나 cordierite의 함량이 증가함에 따라 열팽창계수는 급격히 감소하고 있었다. 이때 cordierite가 많은 MCH-3에서 MC17-3 영역에서의 열팽창계수는 MC14-3을 기준으로 완만한 감소가 보여지는데, 이는 mullite와 cordierite의 비가 33:67인 조성인 MC14-3을 기준으로 mullite의 양이 적은 영역에서는 저팽창성의 cordierite matrix가, mullite의 양이 많아지는 영역에서는 고팡창성의 mullite matrix가 열팽창계수에 영향을 미친다는 보고¹⁸⁾에서와 같이 cordierite와 mullite 중 어떤 matrix의 영향을 받느냐에 따라 그 값의 차이가 생긴 것으로 보여진다. 또한 소결시간의 변화에 대해서 확인한 결과, 2시간 소결시보다 8시간 소결한 시편의 경우 좀 더 소결의 치밀화로 인해 낮은 열팽창계수값을 보이고 있었다.

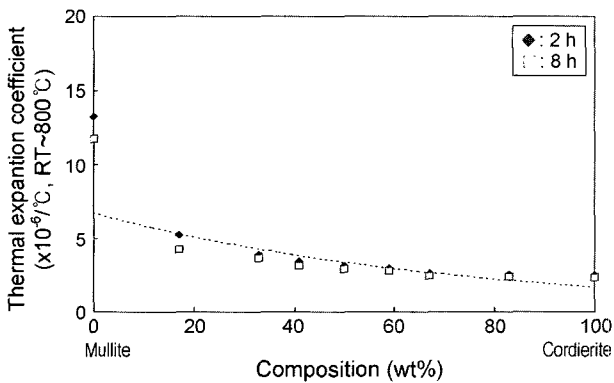


Fig. 12. Thermal expansion coefficient of the each composites added 3 wt% TiO₂ sintered at 1450°C with different holding time.

4. 결 론

REFERENCES

PVA를 사용한 solution-polymerization 합성법에 의해 mullite와 cordierite의 분말 합성과 mullite-cordierite 복합 분말 합성을 행하였던 최적조건을 선정하고 이 조건에 소결조제로서 titanium tetraisopropoxide를 0, 1, 3, 5 wt% 첨가하여 합성한 mullite-cordierite 복합체의 소결특성을 분석한 결과,

1. 소결조제로서 TiO_2 를 첨가하여 mullite, cordierite 및 mullite-cordierite 복합분말을 합성한 결과, TiO_2 에 의한 화합물은 확인되지 않았으며, 선행실험^{16,20)}의 결과에서와 같이 $1300^\circ C$ 에서 하소를 행하였을 때 mullite와 cordierite가 단일상 및 복합상만으로 존재하고 있음이 확인되었다.

2. Cordierite의 분해가 일어나지 않는 온도에서 소결을 행하기 위해 행한 소결실험 결과, $1450^\circ C$ 에서 소결시간에 관계없이 cordierite의 분해가 일어나지 않았음을 확인하였다.

3. 각 조성의 분말을 $1300^\circ C$ 로 열처리한 후 planetary mill로 4시간 동안 분쇄하여 합성분말 성형체를 제조한 후 행한 소결특성 실험에서, 조성의 변화에 있어서 mullite 조성인 MC00에서는 거의 소결이 이루어지지 않았으나, cordierite 함량이 증가함에 따라 주상의 mullite가 생성되고 성장됨이 보여졌다. 또한 소결시간의 변화에 대해 소결시간의 증가에도 불구하고 mullite 조성인 MC00 조성은 소결은 이루어지지 않았고 그다지 큰 변화가 보여지지 않았다. 하지만 mullite-cordierite 복합체의 경우 소결시간의 증가에 따라 조금씩 mullite의 주상입자가 성장하는 것이 관찰되었고, 또한 cordierite와 치밀화 되어감에 확인되었다.

4. 소결조제로서 첨가한 TiO_2 함량에 있어서 TiO_2 가 첨가되지 않은 조성의 경우, mullite의 주상으로서의 성장은 느렸으나, TiO_2 가 1 wt% 이상 첨가됨에 따라 mullite의 주상입자의 성장이 확실히 보여졌다. 하지만 5 wt% 첨가하였을 경우에는 cordierite의 부분용융이 과다하게 일어나 특성값은 오히려 떨어졌다.

5. 본 실험의 범위에서는 $1450^\circ C$ 에서 8시간 소성을 행한 mullite와 cordierite의 비가 41 : 59인 MC12-3의 조성이 굽힘 강도값은 약 175 MPa, 평균 열팽창계수값은 $2.77 \times 10^{-6}/^\circ C$ 로, 16시간 소성한 경우에는 mullite와 cordierite의 비가 50 : 50인 MCH-3의 조성이 강도 약 190 MPa, 평균 열팽창계수값은 $3.07 \times 10^{-6}/^\circ C$ 로 가장 높은 강도치와 낮은 열팽창계수를 보였다.

감사의 글

본 논문은 명지대학교 도자기연구소 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

1. S. J. Lee, E. A. Benson, and W. M. Kriven, "Preparation of Potrant Cement Components by Poly(vinyl alcohol) Solution Polymerization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [8] 249-55 (1999).
2. S. Kansaki, "High-Purity Mullite Ceramics," *Bull. Ceram. Soc. Jpn.*, **23** [11] 1060-63 (1988).
3. D. W. Hoffman, R. Roy, and S. Komarneni, "Diphasic Xerogels, a New Class of Materials : Phases in the System $Al_2O_3-SiO_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [7] 468-71 (1984).
4. Y. Hirata, H. Minamizono, and K. Shimada, "Property of $SiO_2-Al_2O_3$ Powders Prepared from Metal Oxide," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93** [1] 36-44 (1985).
5. H. Saito and H. Suzuki, "Processing of the Fine Mullite Powder form Metal-Alkoxides and Its Sintering," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95** [7] 697-702 (1987).
6. K. H. Lee, B. H. Lee, Y. H. Kim, K. O. Oh, and Y. H. Baik, "Synthesis of Pure Fine Mullite Powders by Sol-Gel Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [7] 503-08 (1991).
7. H. Suzuki, K. Ota, and H. Saito, "Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alkoxides (Part 1)," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **95** [2] 163-69 (1987).
8. H. Suzuki, K. Ota, and H. Saito, "Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alkoxides (Part 2)," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **95** [2] 170-75 (1987).
9. F. Singer and W. M. Chon, "New Ceramic Bodies Composition and Expansion on Behavior I, II," *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **10** [6] 269-84 (1929).
10. R. F. Geller and H. Insley, "Thermal Expansion of Some Silicate of Elements in Group II and Periodic System," *Bur. Standards. J. Res.*, **9** [1] 35-46 (1932).
11. R. J. Beal and R. L. Cooke, "Low Expansion Cordierite Porcelian," *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** [2] 53-7 (1952).
12. M. H. Han and K. C. Park, "Synthesis and Sintering of Cordierite from Metal Alkoxides (I)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [5] 625-30 (1990).
13. M. H. Han and K. C. Park, "Synthesis and Sintering of Cordierite from Metal Alkoxides (II)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [6] 777-82 (1990).
14. M. F. Hocella, G. E. Brown, F. K. Ross, and G. V. Gibbs, "High Temperature Chemistry of Hydrous Mg- and Fe-Cordierite," *Am Mineral.*, **64** 377-81 (1979).
15. C. E. Kim, H. L. Lee, Y. J. Ahn, and B. Y. Kim, "Fabrication and Sintering Characteristic of $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ System Ceramic Raw Materials (Mullite, Spinel and Cordierite)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** [5] 593-600 (1989).
16. Y. S. Lee and B. H. Lee, "A Synthesis of Mullite and Cordierite Ceramics by Solution-Polymerization Route Based on PVA," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [2] 151-57 (2004).
17. J. Takahashi, M. Natsuisaka, and S. Shimada, "Fabrication of Cordierite-Mullite Ceramic Composites with Differently Shaped Mullite Grains," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22** 479-85 (2002).
18. B. H. Musseler and M. W. Shafer, "Preparation and Properties of Mullite Cordierite Composites," *Presented at the 85th Annual Meeting of the Am. Ceram. Soc.*, Chicago

- (1983).
19. H. K. Kim, R. H. Kim, H. J. Jeong, S. S. Kim, and B. H. Kim, "Studies of the Mullite-Cordierite Composites as a Substrate Material," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [3] 394-400 (1990).
 20. Y. S. Lee and B. H. Lee, "A Synthesis of Mullite-Cordierite Composite Powders by Solution-Polymerization Route Based on Polyvinyl Alcohol," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [9] 663-69 (2004).
 21. J. D. Hodge, "Microstructure Development in Mullite Cordierite Ceramics," *U.S. Patent* 45282275 (1985).
 22. H. H. Shin and C.-S. Kim, C. W. Kim, S.-N. Chang, W. Sung, D.-H. Chang, S.-W. Kang, and S.-H. Choi, "Quantitative Analysis of High-Temperature Mullitization from a Multicomponent Oxide System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [1] 5-10 (1998).