

Diopside-Al₂O₃ 고용체의 물성

안 영 필 · 김 복 희
한양대학교 무기재료공학과
(1985년 7월 4일 접수)

Physical Properties of Diopside-Al₂O₃ Solid Solution

Young-Pil Ahn and Bok-Hee Kim

Dept of Inorganic Material Eng., Hanyang Univ.

(Received 4 July, 1985)

ABSTRACT

This study was to investigate physical properties of the system, Ca(Mg_{1-x}Al_x)(Si_{2-x}Al_x)O₆ by quenching method. This system, x=0.1 to 0.3, had same crystal phase, microstructure and similar properties. Bulk density, microhardness, thermal expansion coefficient and modulus of rupture of these solid solutions were 2.87~2.95g/cm³, 850~900kg/mm², 7.5~7.8×10⁻⁶/°C and 1950~1980kg/cm², respectively.

1. 서 론

Diopside는 전형적인 Pyroxene group의 한 광물로써⁽¹⁾ 천연적으로는 여러물질이 고용되어 있어 별다른 중요성을 갖지 못하지만 Dolomite와 Quartz를 이용하여 순수한 Diopside 합성이 용이하고 1350°C 근방에서 쉽게 결정화하며⁽²⁾ 온도변화에 따른 열팽창 특성이 직선적이고 비교적 적어서 열충격 저항 및 기계 저항이 뛰어나 전기 절연체로서 적합하다⁽³⁾. Slag를 이용한 glass-ceramics의 주 결정상으로 Diopside와 Anorthite가 널리 이용되고 있으며⁽⁴⁾ slag의 주성분인 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃계의 용융온도와 주 결정성⁽⁵⁾, 용체의 점도등에⁽⁶⁾ 관한 연구들이 일찍이 수행된 바 있다. 특히 Diopside와 더불어 Anorthite는 전기 저항이 높고 열팽창성이 적고 직선적이어서 열충격에 강하며 유전율이 낮아 전자회로 기판의 대종을 이루고 있는 알루미나의 대용으로서 연구되고 있다⁽⁷⁾.

본 연구에서는 Diopside에 Al₂O₃가 고용됨에 따른 고용체의 특성을 밝히기 위하여 Ca(Mg_{1-x}Al_x)(Si_{2-x}Al_x)O₆의 조성을 구성하고 quenching 방법으로 시료를 조제하여 소결체를 제조하고 소결체의 결정상, 미세구조와 물리적 특성과의 관계를 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편준비

본 실험에 사용한 원료는 화학 시약 CaCO₃, MgO, SiO₂ 및 Al₂O₃로서 Ca(Mg_{1-x}Al_x)(Si_{2-x}Al_x)O₆ (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.1, 0.5)에 맞추어 Table 1과 같이 조합하고 agate mortar에서 베철 알코올을 매개로 2회 반복 혼합하였다. 조합된 시료를 batch 별로 백금 도가니에 넣고 SiC 말열체로 된 전기로에 넣어 1400°C, 2hr로 용융시키고 용체를 물에 급냉시켰다. 이와 같이 용체를 물에 급냉시킨 것은 냉각중에 일어나는 결정화를 방지하고 분쇄 효율을 높이기 위해서였다. 이들을 건조시킨 다음 agate mortar를 사용하여 200mesh 이하가 되도록 분쇄하였으며 분쇄된 시료에 5 wt% PVA 수용액 3 wt%를 가하여 1.3⁶×0.3cm의 disc 형과 0.4×0.4×3cm의 bar로 800kg/cm²의 압력으로 가압 성형하였고 건조시켰다. 이와 같이 성형된 시편을 알루미나 분말위에 얹어 SiC 말열체로 된 전기로에서 150°C/hr의 승온 속도로 850, 900, 1000, 1100, 1200, 1250°C로 가열하고 1시간 유지 후 자연 냉각시켰다.

2.2 물리적, 전기 특성 측정

용융되고 급냉시킨 비경질 시료의 결정화 온도를 측

Table 1. Batch Compositions
(mole ratio)

Batch No.	DF-1	DF-2	DF-3	DF-4	DF-5
CaCO ₃	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
MgO	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50
SiO ₂	1.90	1.80	1.70	1.60	1.50
Al ₂ O ₃	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50

정하고자 325mesh 이하로 분쇄한 시료를 사용하여 시차열 분석을 하였으며 소결의 정도를 측정하기 위하여 흡수율 및 bulk density 를 측정하였고 결정화시킨 재료의 특성을 알기 위하여 경도, 꺾임강도, 열팽창 유전율 등을 측정하였다.

이들 소결된 시편의 결정상을 X선 회절 분석기로, 미세구조를 주사전자현미경으로 분석 및 관찰하여 이들 제반 특성과 미세 구조와의 관계를 조사하고자 하였다.

3. 실험 결과

3.1 시차열 분석 (DTA)

용융되고 급냉시킨 미정질 분말의 시차열 분석 결과는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 보면 DF-1에서 DF-3까지는 결정화 온도의 상승을 보이고 DF-4에서부터는 다시 낮아지는데 이것은 DF-4에서부터 새로운 결정상이 성장하므로써 야기되는 것이라 생각된다.

3.2 흡수율 및 bulk density

850°C 이상에서 소성한 모든 시편의 흡수율은 0% 이었으며 각 온도에서 소결시킨 시편의 bulk density 는 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 보면 850°C 소결에서부터 소결 온도가 상승해도 bulk density 의 큰 차이를 보이지 않으며 DF-1, 2, 3은 1100°C 소결에서 2.93g/cm³ 이상을 보이는 반면에 DF-4, 5는 이와는 달리 낮은 density 를 보였다. 1250°C 이상에서는 bulk density 가 심하게 낮아지는데 이것은 시편이 녹아가는 과정에서 일어나는 bubble 현상에 기인하는 것으로 생각된다.

3.3 열팽창 특성, 유전율, microhardness 및 꺾임강도

1100°C로 소성한 시편을 사용하여 열팽창 계수를 측정할 결과 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 보면 $x=0.1$ 인 DF-1부터 DF-2까지는 열팽창 계수가 증가되어 DF-2에서 가장 높은 값을 보이고 다시 DF-3부터는 낮아지고 있는데 DF-1~DF-3는 Al₂O₃가 들어 있지 않은 경우 보다도 전부 높게 나타나고 있다.

역시 1100°C로 소성한 시편을 사용하여 유전율을

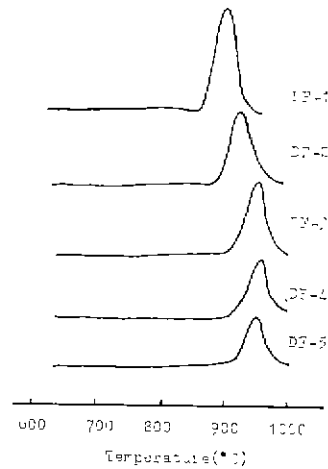


Fig. 1. Differential thermal analysis (DTA) curves of the DF series of glasses.

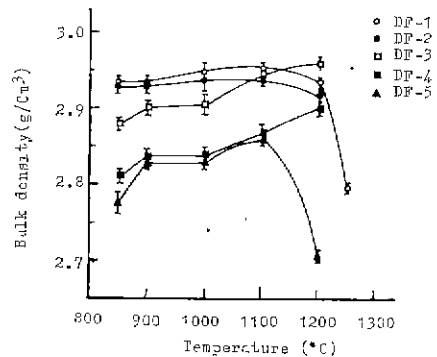


Fig. 2. Bulk density of the specimens with various temperature.

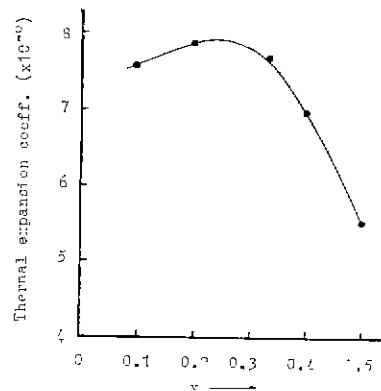


Fig. 3. Thermal expansion coefficients of specimens sintered at 1100°C for 1 hour.

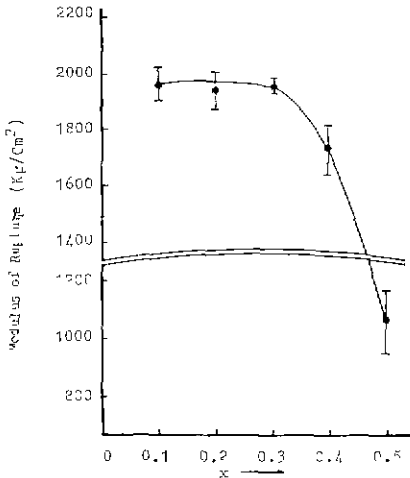


Fig. 4. Modulus of rupture of DF series of glasses sintered at 1100°C for 1 hr.

측정한 결과 6.2~6.4의 유풀율을, dissipation factor는 0.001~0.002의 값을 보여 주었고 조성에 따른 특별한 변화는 보이지 않았다.

동 조건의 시편에 대하여 microhardness를 측정한 결과 bulk density와 같은 경향을 보여주었는데 DF-1~DF-3는 800~850kg/mm²을 DF-4 및 DF-5는 800kg/mm²의 값을 보였다.

꺾임강도 역시 동일 조건으로 처리한 시편에 대하여 측정한 결과 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 DF-1~DF-3는 비슷하게 높은 값을 보여 약 1980kg/cm²이었으며 DF-4에서 부딪는 상당히 낮은 값을 보여 주었다.

4. 고 찰

소결체의 결정상을 분석하기 위하여 1100°C로 소성한 시편의 분말 X선 회절 분석 결과 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 보면 DF-1에서 DF-3까지는 Diopside peak를 그대로 나타내고 있으나 DF-4에서는 Anorthite와 Spinel (MgAl₂O₄)이 약간의 Diopside와 공존하고 있고 DF-5에서는 Anorthite와 Spinel 뿐만 이루어져 있다. Fig. 5에서는 DF-1에서 DF-3까지는 Al의 증가와 더불어 나타나는 peak의 각도 변화를 알아 보기가 어려워 각 peak의 각도를 강렬하게 측정하고자 scanning speed를 0.25°/min으로 하고 chart speed를 20mm/min으로 하여 얻어진 각 peak들 반가폭 증점법⁸⁾으로 읽고 Si로 보정한 결과, Al량의 증가로 즉 고용되는 Al량의 증가로 각 peak의 2θ 변화도 점점 증가됨을

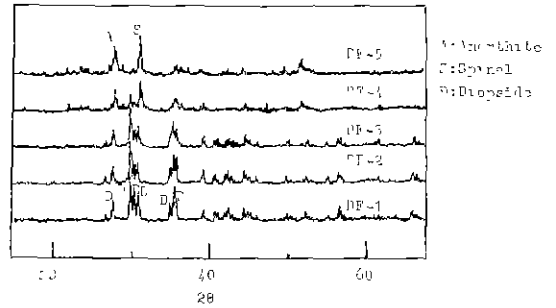


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of DF series sintered at 1100°C for 1 hour.

알 수 있었다. x=0.3 이상이 되면 더 이상 Diopside에 고용되지 못하고⁹⁾ 구조가 triclinic인 Anorthite로 바뀌면서 남아있는 Mg와 Al이 Spinel을 구성하는 것으로 생각된다.

1100°C 소성 시편의 주사전자현미경에 의한 미세구조는 Fig. 6과 같다. 이것은 각 시편의 과단면을 관찰한 것으로 두두 비교적 치밀한 미세구조를 가지고 있다. 그러나 이들을 좀더 자세히 관찰하면 약간 다른 점을 발견할 수 있는데 그것은 DF-1에서 DF-3까지와 DF-4 및 DF-5 사이의 미세구조의 차이이다. 즉 DF-1~DF-3까지는 서로 같은 조직을, 또한 DF-4와 DF-5는 또다른 서로 같은 조직을 가지고 있다. DF-4 및 DF-5에 비하여 DF-1~DF-3는 좀더 치밀하고 기공이 적은 미세조직을 가지고 있다.

이와 같이 DF-1~DF-3는 동일한 Diopside 구조이고 또 미세구조도 동일한 고용체를 형성함으로써 microhardness, 열팽창 특성, bulk density, 꺾임강도등이 아주 비슷한 결과를 보여 주고 있다. 그러나 DF-4 및 DF-5는 여러 결정상의 존재로 미세구조가 달라지고 따라서 특성도 이 범위에서 상당히 달라지고 있다. bulk density가 고용체에서 높게 나타나는 것은 Mg 및 Si와 Al의 치환으로 분자량이 증가되었고 격자상수 a, b의 감소로 unit cell의 부피가 감소되었기 때문이다⁹⁾. 또 microhardness와 꺾임강도가 고용체에서 크게 나타난 것은 치밀한 미세구조를 갖기 때문이고 그 한계를 맞이하면 결정상과 미세구조가 변화함으로써 그로 인한 특성의 변화라 생각된다. 열팽창 특성은 Al이 Diopside에 고용이 되더라도 Ca가 들어 있는 polyhedral site는 거의 변화할 일으키지 않으므로써 Ca의 polyhedral site가 열팽창에 큰 영향을 주어

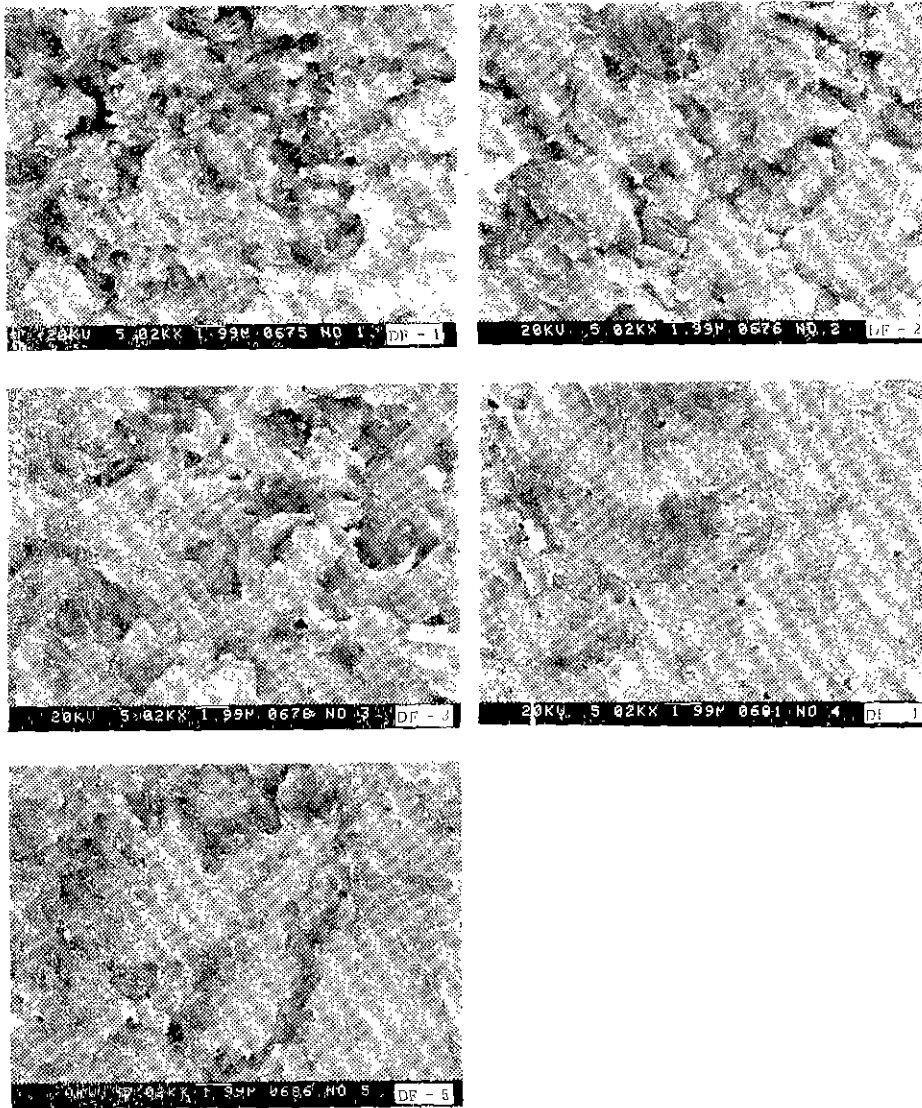


Fig. 6. Scanning electron micrographs of DF series of glasses sintered at 1100°C for 1 hour.

고용체에서 열팽창 계수가 크게 나타난다고 한 수 있다.⁹⁾

결국 고용체의 화학식 $Ca(Mg_{1-x}Al_x)(Si_{2-x}Al_x)O_6$ 에 따라 급냉 방법에 의하여 시료를 제조하고 실험을 한 결과 X선 회절 분석에서 $x=0.3$ 이 Al이 고용될 수 있는 한계이고 또 SEM 관찰에서도 고용체는 같은 미세구조를 보여 주고 있는 반면에, 여러 결정상이 공존하는 즉 고용체 영역을 벗어나는 것은 또 그들끼리 같은 미세구조를 보여 주고 있다. 이러한 관례로 고용체를 형성하는 영역내에서는 서로 비슷한 특성을 갖는다.

5. 결 론

$Ca(Mg_{1-x}Al_x)(Si_{2-x}Al_x)O_6$ 를 구 하고 x 를 변화시켜서 급냉 방법으로 소결체를 제조하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Al이 Diopside에 고용될 수 있는 한계는 $x=0.1 \sim 0.3$ 부근이며 이들 고용체는 서로 비슷한 특성을 보이며 결정상 및 미세구조도 서로 같다.
2. microhardness, 열팽창 계수, 취임강도, 그리고 bulk density는 고용체 영역에서 높게 나타나고

각각 $850 \sim 900 \text{ kg/mm}^2$, $7.5 \sim 7.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, $1950 \sim 1980 \text{ kg/cm}^2$, $2.87 \sim 2.95 \text{ g/cm}^3$ 이었다.

3. 유전율 및 dissipation factor 는 $6.2 \sim 6.4$, $0.001 \sim 0.002$ 이었다.

REFERENCE

1. B. Warren and W.L. Bragg, "The structure of diopside, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ " *Z. Krist.*, **69**, 168~193 (1928)
2. R. J. Kirkpatrick, "Kinetics of crystal growth in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$." *Am. J. Sci.*, **274**, 215-242 (1974)
3. J. Wuhrer, "Process for the production of synthetic diopside." U.S. Patent 3,652,207 (1972)
4. S. Scholes, "Glass-ceramics in USSR." *The Glass Industry*, May-December (1974)
5. E. F. Osborn, R. C. DeVries, K. H. Gee and H. M. Kraner, "Optimum composition of blast furnace slag as deduced from liquidus data for the quaternary system $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$." *J. Metals*, 33-45, January (1954)
6. E. T. Turkdogan and P. M. Bills, "A critical review of viscosity of $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ melts" *Ceram. Bull.*, **39**(11), 682~687 (1960)
7. R. C. Gudla, "Anorthite ceramic dielectrics." *Ceram. Bull.*, **50**(6), 555~557 (1971)
8. 「X線回折の手引」理學電機(株) 67 (1981).
9. 金福熙 "CaO·MgO·2SiO₂-Al₂O₃系 混晶의 結晶構造 및 特性에 關한 研究." 博士學位論文 漢陽大學校(1985).