

MgO-Al₂O₃-SiO₂계 요업원료(Mullite, Spinel, Cordierite)의 제조 및 소결특성 II. Alkoxide로 제조한 Mg-Al Spinel 분말 및 소결체의 특성

김창은 · 이홍림 · 안용진 · 김배연

연세대학교 공과대학 요업공학과

(1989년 4월 13일 접수)

Fabrication and Sintering Characteristic of MgO-Al₂O₃-SiO₂ System Ceramic Raw Materials(Mullite, Spinel and Cordierite)

II. Powder and Mechanical Properties of Mg-Al Spinel Ceramics Prepared by Alkoxide

Chang Eun Kim, Hong Lim Lee, Yong Jin Ahn and Bae Yeon Kim

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei Univ.

(Received April 13, 1989)

요 약

Magnesium powder와 aluminum foil을 HgCl₂를 촉매로하여 sec-butyl alcohol과 반응시켜서 합성한 Mg-Al double alkoxide로 부터 spinel 분말을 제조하고 또 한편으로는 상업용 aluminum sec-butoxide와 magnesium ethoxide를 혼합한 mixed alkoxide로 부터 spinel 분말을 합성하여 이들 두 합성법에 의한 spinel 분말 및 소결체의 특성등을 비교하였다

Double alkoxide로 제조한 분말은 500°C부터 spinel화 반응이 이루어지고 1000°C에서 거의 완결되므로 결정성이 좋은 spinel 분말을 얻을 수 있었다. 이에 비하여 Mixed alkoxide의 경우에는 두 알루미나이드의 용해도와 가수분해 속도 차이에 의해서 균일한 조성의 spinel이 생성되지를 못하고 미반응의 magnesia가 2차상으로 존재하게 되었다. 또 Double alkoxide의 경우에는 99%의 높은 밀도를 갖는 소결체를 제조할 수 있었지만 mixed alkoxide의 경우에는 치밀한 소결체를 얻지 못하였다. Double alkoxide와 mixed alkoxide로 제조한 소결체의 썩임강도는 각각 49.9 Kg/mm²과 41.6 Kg/mm²이었다.

ABSTRACT

Fine spinel powder was prepared from the Mg-Al double alkoxide synthesized using magnesium powder, aluminum foil and sec-butyl alcohol. This powder was compared with powder prepared by mixing two commercial alkoxides.

The spinelization was started at 500°C and was almost completed at 1000°C with a good crystallinity in the double alkoxide system. In mixed alkoxide system, homogeneous spinel powder was not obtained and MgO existed as a second phase because of solubility and hydrolysis rate differences of two alkoxides. The relative density of specimen prepared by double alkoxide was 99% and specimen prepared by mixed alkoxide was 95%.

The modulus of rupture of specimens prepared by double alkoxide and mixed alkoxide was 49.9 kg/mm² and 41.6 kg/mm², respectively.

1. 서론

Mg-Al spinel은 모든 spinel 중에서 가장 안정한 물질이다. 용점(2135℃)이 높으므로 고온에서 안정하고, 열팽창계수가 낮으며, 하중연화점이 높고, 내침식성이나 내화학적성이 매우 뛰어나 고온구조재료로 널리 사용되고 있으며 최근에는 MHD 발전 및 기관재료로서의 응용이 기대되고 있다^{1,2}. Mg-Al spinel은 천연적으로도 산출이 되지만 그 양과 질이 미미하기 때문에 대부분 이를 합성하여 사용하고 있다. 이것의 합성에 대한 많은 연구가 진행되고 있는데 현재 공업적으로는 alumina와 magnesia를 혼합하여 고상반응시키는 방법을 사용하고 있다³. 그러나 고상반응법으로 spinel을 제조하면 매우 고온에서 반응이 일어나고 최종적으로 미반응의 magnesia나 alumina가 잔존하는 등 여러가지 문제점을 안고 있다⁴. 따라서 순수하고 화학양론적으로 균일한 spinel 분말을 얻기 위하여 여러 연구자들은 공침법⁵⁻⁷, 분무열분해법^{8,9}, 등결건조법¹⁰, alkoxide 법¹¹ 등의 액상법을 써서 반응성이 좋은 spinel 분말을 제조하려고 시도하고 있다¹².

습식화학법 중에서 Alkoxide의 가수분해법을 이용하면 건조 열의 높은 비표면적 때문에 반응성이 좋은 고순도의 분말을 종래의 고상반응법보다 더 낮은 온도에서 쉽게 제조할 수 있다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 aluminum foil과 magnesium powder를 HgCl₂를 촉매로 하여 sec-butyl alcohol과 반응시켜 Mg-Al double alkoxide를 합성한 후 가수분해 하여 spinel 조성의 분말을 제조하는 방법을 따랐으며, 이를 상업용 aluminum sec-butoxide와 magnesium ethoxide를 ethanol을 용매로 하여 혼합한 후 가수분해 시 spinel 제조하는 방법과 합성과정의 변화 및 얻어진 분말과 소결체의 특성등을 비교하여 그 특성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. Mg-Al Double Alkoxide의 합성

본 실험에 대한 공정도를 Fig.1에 나타내었다.

2.1.1 출발물질

Mg-Al double alkoxide를 제조하기 위하여 순도가

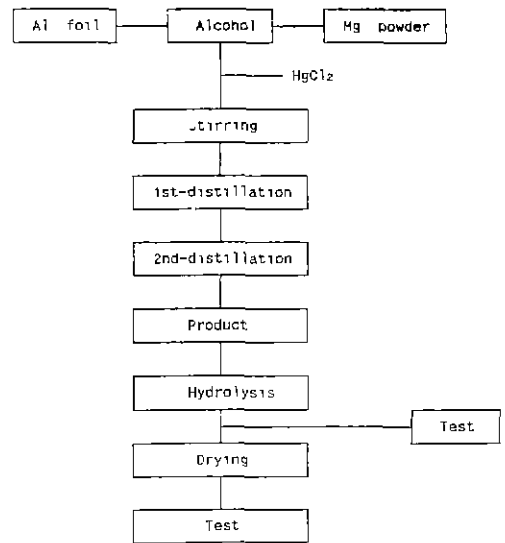


Fig.1. Schematic diagram of Mg-Al double alkoxide experimental procedure.

99.9%인 aluminum foil(시판 호일)과 magnesium powder(Junsei chemical Co. Japan)를 사용하였으며 용매로는 sec-butyl alcohol(Junsei chemical Co. Japan)을 사용하였다.

2.1.2. 합성반응

반응용기에 과량의 alcohol을 넣고, Al과 Mg의 비가 2:1이 되도록 aluminum foil과 magnesium powder를 첨가한 후 교반을 해주면서 온도를 서서히 올려 주었다. 용기내의 alcohol이 끓기 시작할 때 촉매로서 HgCl₂를 소량 가해 주었다. 충분히(24시간) 반응시켜준 뒤 100-120℃에서 alcohol을 증류하고 받아낸 후 Mg-Al double alkoxide를 제조하였다.

2.1.3. 반응장치

본 실험에서 사용한 반응장치는 Fig.2와 같다.

2.1.4. 반응 생성물의 분석

Mg-Al double alkoxide의 생성여부를 확인하기 위하여 제조한 시료를 주파수 650-4000 cm⁻¹의 범위에서 적외선 분광분석기(Shimadzu Infrared Spectrophotometer IR-435, Japan)를 사용하여 적외선 분광분석을 하였다.

2.2. 분말합성

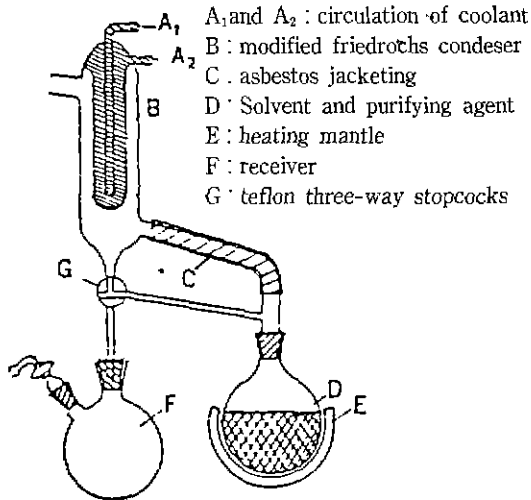


Fig. 2. Apparatus for Mg-Al double alkoxide synthesis.

출발물질은 2.1에 기술한 방법으로 합성된 Mg-Al double alkoxide를 사용하였다. 상온에서 alkoxide가 들어있는 반응용기에 증류수를 2cc/min.의 속도로 첨가하면서 가수분해시켰다. 가수분해 생성물을 90°C에서 건조하고 각각 600, 700, 800, 1000 및 1200°C에서 1시간 열처리한 후 분말특성을 조사하였다. 또한, Fig.3에는 상업용 alkoxide에 의한 분말합성의 공정도를 나타내었다. 출발물질로 상업용 aluminum sec-butoxide(Alfa Co. Switzerland)와 magnesium ethoxide(Fluka Chemie AG, Switzerland)분말을 사용하였으며, 용매로는 ethanol(Duksan Pharm. Co. SG Korea)을 사용하였다. Alkoxide를 혼합한 후 증류수를 2cc/min.의 속도로 첨

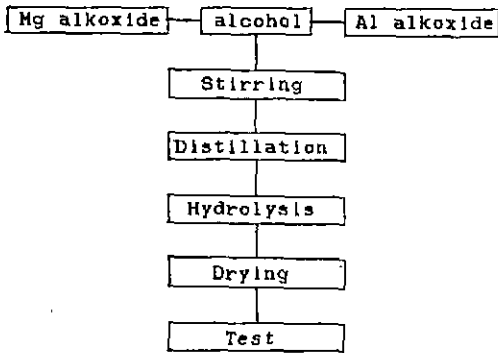


Fig.3. Schematic diagram of mixed alkoxides experimental procedure.

가하면서 가수분해시켰다. 가수분해물을 90°C에서 건조하고 각각 600, 700, 800, 1000 및 1200°C에서 1시간 열처리한 후 분말특성을 조사하였다.

2.3. 시편제조

2.2에서 설명한 방법으로 제조된 분말을 600°C에서 하소한 후 7.08 mm×39.86 mm의 4각형의 금속 die를 사용하여 500 kg/cm²의 압력으로 1차 성형한 후 2000 kg/cm²의 압력으로 냉간정수압 성형을 하였다. 성형한 시편을 1650°C에서 2시간동안 공기분위에서 상압소결하고 노냉시켜 시편을 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Mg-Al double alkoxide의 합성

합성한 Mg-Al alkoxide와, Al-sec butoxide, Mg ethoxide의 IR 데이터들 Fig.4에 나타내었다. (a)의 경우 파장이 9.4 μm 즉, 주파수 1060 cm⁻¹에서 Al-O-C bond의 흡수 피크가 존재하는데 이것이 aluminum sec-butoxide의 특성 피크이다. 또한 3.4 μm(2950 cm⁻¹)에서 CH, 6.8 μm(1450 cm⁻¹)에서 CH₂, 7.4 μm(1380 cm⁻¹)에서 CH₂의 흡수피크가 나타난다. (c)는 본 실험

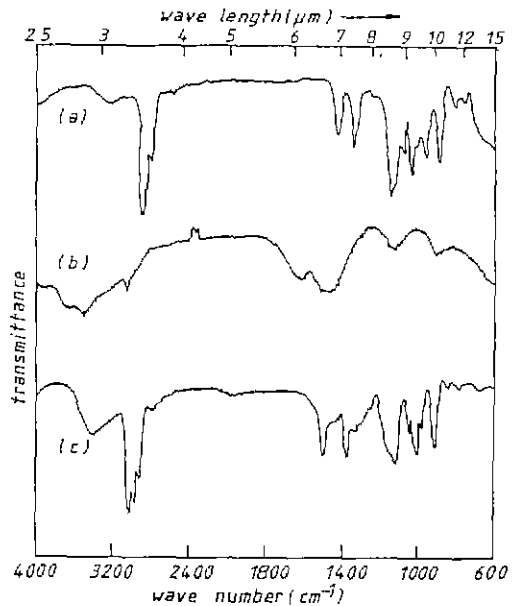
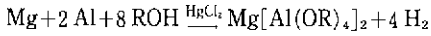


Fig.4. IR spectra of various alkoxides, (a) Al sec-butoxide, (b) Mg ethoxide and (c) Ma-Al double alkoxide

에서 제조한 Mg-Al double alkoxide의 IR 데이터인데 9.4 μm에의 Al-O-C의 피이크는 보이지 않고 있으며 9.7 μm에서의 피이크를 제외하고는 aluminum sec-butoxide의 피이크와 거의 일치함을 알 수 있다.

9.7 μm에서의 흡수피이크가 Mg-Al double alkoxide의 특성피이크인 Al-O-Mg bond의 피이크이며¹⁹⁾, 따라서 본 실험에서 합성한 alkoxide는 Mg-Al double alkoxide임을 알 수 있다. Alkoxide 합성에 대한 반응식은 다음과 같다.



3.2. 분말의 특성

3.2.1 상분석

합성한 Mg-Al double alkoxide를 가수분해하여 각 온도에서 열처리한 분말의 X-선 분석결과를 Fig.5에 나타내었다. 90°C 건조분말의 경우 Mg와 Al의 수산화물 형태인 MgAl(OH)₈로 생각되는 피이크가 나타나고 있다¹⁴⁾. 600°C 부터 서서히 결정화가 시작되어 열처리 온도가 증가하면서 spinel의 주 피이크가 나타나고 있고 1000°C와 1200°C에서 균일한 조성의 spinel이 생성되었음을 알 수 있다.

Fig.6은 혼합 알콕사이드로 제조하여 각 온도에서 열처리한 분말의 X-선 회절분석 결과이다. 90°C 건조분말의 경우 γ-Alumina-like amorphous의 피이크가 나타나고 있으며 600°C 부터 spinel의 특성피이크가 나타나고 있다. 1200°C에서 열처리한 분말의 경우 MgO의 피이크가 나타나고 있는데 이것은 Mg ethoxide와 Aluminum sec-butoxide가 alcohol에 대한 용해도와 가수분해 속도가 다르기 때문에 나타난 결과라고 생각된다. 즉, Ethanol에

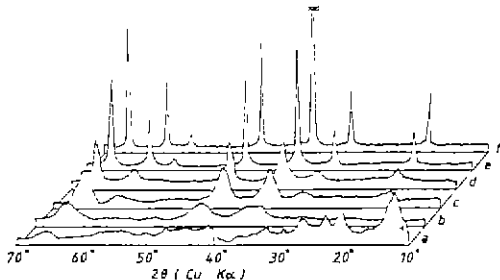


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of powders prepared from Mg-Al double alkoxide. (a) 90°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 1000°C and (f) 1200°C 1hr heat treatment.

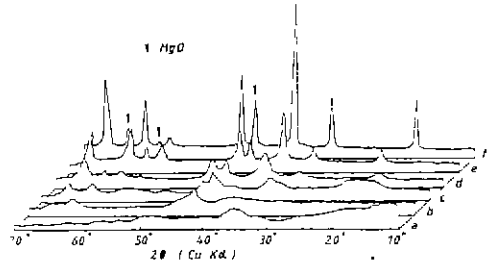


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of powders from mixed alkoxides.

(a) 90°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 1000°C and (f) 1200°C 1hr heat treatment.

서 Aluminum sec-butoxide와 Magnesium ethoxide를 혼합할때, magnesium ethoxide는 ethanol에 대한 용해도가 매우 작아서 거의 녹지 않았으며 Aluminum sec-butoxide와 균일하게 혼합되지 않았다. 이러한 상태에서 가수분해를 하였기 때문에 혼합되지 않은 Mg ethoxide가 따로 가수분해되어 Mg의 수산화물로 되었고 이것을 열처리한 결과 MgO가 2차상으로 존재하게 된 것이라고 생각된다.

3.2.2. 열분석

Double alkoxide로 제조한 분말의 DTA/TG 결과를 Fig.7에 나타내었다. 100°C부근에서 부착수의 증발에 의한 흡열피이크가 보이고 있으며 250°C와 400°C에서 결정수의 탈수에 의한 흡열피이크가 나타나고 있고 500°C부근에서 spinel로의 결정화에 의한 발열피이크가 나타나고 있음을 알 수 있다. 3.2.1에서 측정된 X선 결과와 비교해보면 결정화 온도가 거의 일치함을 알 수 있으며, TG 측정결과 1000°C까지의 중량감소는 33%이었다.

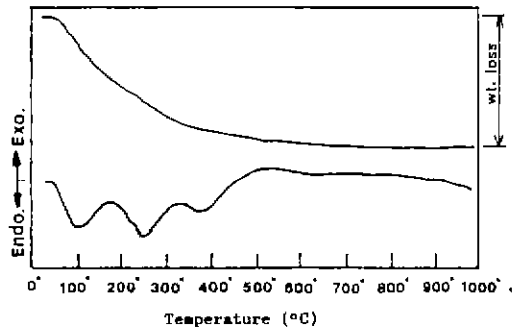


Fig. 7. DTA and TG curves of powder prepared from Mg-Al double alkoxide.

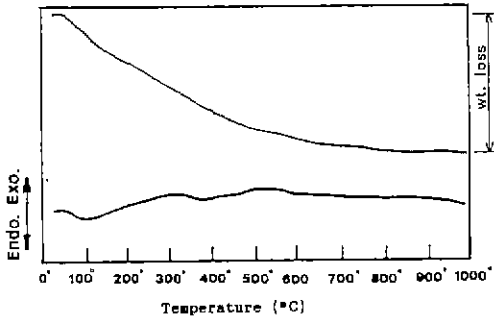


Fig. 8. DTA and TG curves of powders prepared from mixed alkoxides.

Fig. 8에 mixed alkoxide로 제조한 분말의 DTA/TG 결과를 나타내었다. 100°C에서 부착수의 탈수에 의한 흡열피크가 나타나고 있으며 400°C에서 결정수의 탈수에 의한 흡열피크가 보이고 있다. 약 500°C부근에서 spinel로의 결정화에 의한 발열피크가 나타났으며 1000°C까지의 중량감소는 25%이었다. 따라서, 합성방법의 차이에 의한 spinel 결정화 온도의 변화는 관찰되지 않았으며, 중량감소의 차이는 Al과 Mg에 결합되어 있는 OH기 수의 차이 때문이라고 생각된다.

3.2.3. 비표면적 변화

본 실험에서 제조한 분말의 비표면적 변화를 Table 1에 나타내었다. 각각의 경우 가수분해하여 제조한 Mg-Al계 수산화물을 비교적 높은 비표면적을 나타내었으며 열처리 온도가 증가할수록 입자의 응집이 일어나서 비표면적이

Table 1. Specific Surface Area Changes with Calcination Temperature. (m²/g)

	90°C	800°C	1200°C
Double Alkoxide	256.7	129.2	2.7
Mixed Alkoxide	265.2	167.5	1.5

감소함을 알 수 있었다.

3.2.4. TEM 관찰

Fig. 9에 double alkoxide로 제조한 분말의 TEM 사진을 나타내었다. 90°C에서 건조시킨 Mg-Al계 수산화물 분말의 경우 미세한 입자들이 서로 응집되어 있음을 알 수 있으며 이때의 평균입자의 크기는 약 0.1 μm이었다. 열처리온도가 증가함에 따라 입자의 응집이 일어나고 있음을 알 수 있으며 1200°C에서 제조된 spinel 분말의 평균 입자크기는 약 1 μm였다.

Mixed alkoxide로 제조한 분말의 TEM 사진을 Fig. 10에 나타내었다. Double alkoxide로 제조한 분말의 경우와 같은 경향을 보이고 있으며 입자의 크기는 90°C에서 0.1 μm이었다. 1000°C에서는 1 μm로 double alkoxide로 제조한 분말을 1200°C에서 하소한 것과 같은 값을 보이고 있다.

3.3. 소결체의 특성

각 방법으로 제조한 시편을 1650°C에서 상압소결한 결과 double alkoxide의 경우는 65.5%, mixed alkoxide로 제조한 경우는 67.7%의 체적수축이 일어났으며 mixed alkoxide로 제조한 경우에는 약간의 투광성을 나



Fig. 9. Transmission electron micrographs of (a) 90°C dried, (b) 600°C and (c) 1200°C calcined powder prepared from double alkoxide

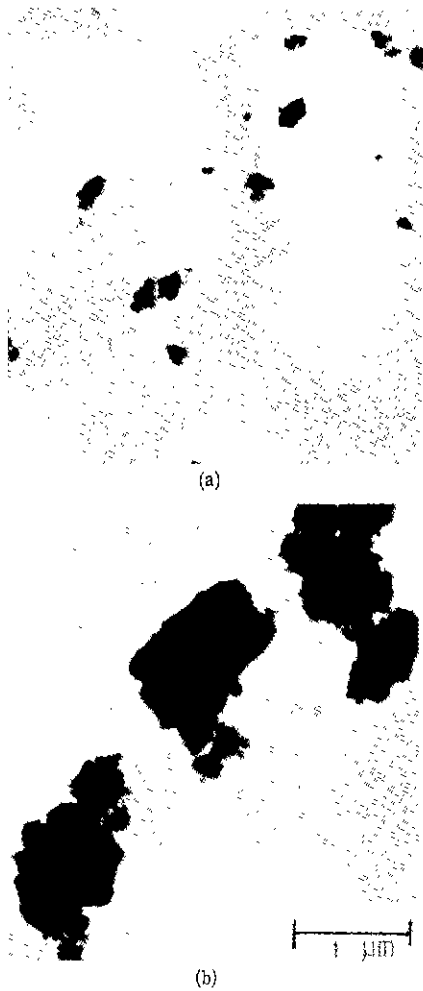


Fig.10. Transmission electron micrographs of (a) 90°C dried and (b) 1000°C calcined powder prepared from mixed alkoxides.

타내었다. 각각의 방법으로 제조한 소결체의 특성을 Table 2에 나타내었다.

3.3.1. 기계적 특성

소결체의 썪임강도는 double alkoxide로 제조한 시편은 49.9 kg/mm², mixed alkoxide로 제조한 시편은 41.6 kg/mm²의 값을 나타내었다. 이것은 Bailey 등¹⁴⁾이 고상법으로 제조한 소결체의 19.6 kg/mm² (24, 050 psi)보다 훨씬 높은 값을 나타내고 있지만 Kanzaki 등¹⁵⁾이 보고한 49 kg/mm²과는 유사한 값을 나타내고 있다.

파괴인성도 double alkoxide로 제조한 시편은 2.4 MN/m^{3/2}, mixed alkoxide로 제조한 시편은 2.13 MN/

Table 2. Properties of Spinel Ceramics Sintered at 1650°C.

	Modulus of Rupture (Kg/mm ²)	Fracture Toughness (MN. ^{3/2})	Density (g/cm ³)
Double Alkoxide	49.9	2.41	3.54 (99%)
Mixed Alkoxide	41.6	2.13	3.41 (95%)

m^{3/2}로서 Kanzaki 등이 보고한 2.19 MN/m^{3/2}와 거의 비슷한 값을 나타내고 있다.

Bailey¹⁶⁾와 Galkina^{17,18)} 등은 보통의 상압소결법으로 제조한 spinel 소결체에 대해서 조성비가 강도에 미치는 영향을 검토하여 MgO 과잉측에서는 강도가 증대하고 Al₂O₃ 과잉측에서는 강도가 감소한다고 보고하였다. 그러나 이들의 보고에서 사용된 소결체는 조성에 따라 상대밀도에 차이가 있으며, 소결온도나 입경도 달라서 이러한 것이 강도나 파괴인성 등 소결체의 기계적 물성에 미치는 영향도 크다고 생각된다. 또한 MgO 및 Al₂O₃ 과잉성분이 미세구조나 강도에 미치는 영향은 아직 명확하게 규명되지는 않았다. 상대밀도는 double alkoxide로 제조한 시편은 99%, mixed alkoxide로 제조한 시편은 95%의 값을 나타내었다. 이것은 불완전 하소(600°C/1 hr)에 기인한 잔존 휘발성분의 함량차이의 영향으로 생각된다.

3.3.2. 미세구조

본 실험에서 제조한 소결체의 파단면의 SEM 사진을 Fig.11에 나타내었다. 사진에서 알 수 있듯이 double alkoxide로 제조한 시편의 경우에는 치밀하게 소결이 진행되어서 기공이 보이지 않고 있으며 mixed alkoxide로 제조한 시편은 이에 비해서 치밀화가 덜 진행되었음을 알 수 있다. 또한 mixed alkoxide로 제조한 시편의 사진을 보면 grain 내부에 미세한 기공과 매우 작은 입자들이 2차 상으로 석출되어 있음을 볼 수가 있는데 이것은 3.2.1에서 설명한 바와 같이 미반응의 magnesia가 존재하기 때문이라고 생각된다

4. 결 론

Magnesium powder와 aluminum foil을 HgCl₂를 촉매로하여 sec-butyl alcohol과 반응시켜서 금속알루미늄의 일종인 Mg-Al double alkoxide를 제조할 수 있었

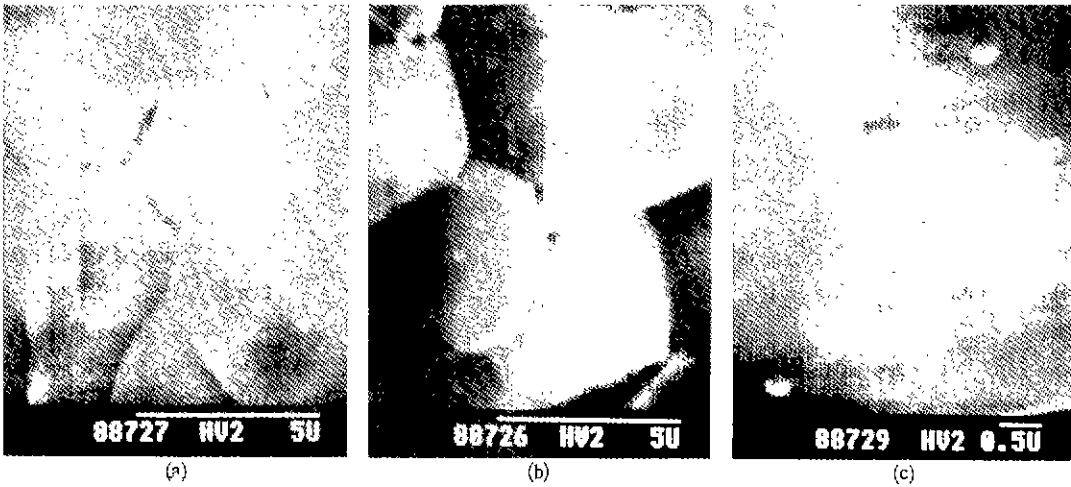


Fig.11. SEM photographs of fracture surfaces of specimens.

(a) prepared from double alkoxide (b), (c) prepared from mixed alkoxides

다. 여기서 얻어진 Mg-Al double alkoxide 를 가수분해하여 분말을 열처리한 결과 spinel 의 결정생성은 약 500°C 부터 시작되었으며 1,000°C 부근에서 결정성이 좋은 spinel 분말을 얻을 수 있었다. 그러나, 상업용 알루미늄산화물 혼합하는 경우에는 aluminum sec-butoxide 와 magnesium ethoxide 의 용해도 차이에 의해서 두 알루미늄산화물이 균일하게 혼합되지 않아서 최종적으로 균일한 조성의 spinel 을 얻지 못하였다.

Double alkoxide 로 제조한 분말을 성형하여 1650°C 에서 2 시간동안 공기분위기로 소결한 결과 굽힘강도와 파괴인성은 각각 49.9 kg/mm^{3/2}, 2.41 MN/m²의 값을 나타내었으며, 소결체의 상대밀도는 99%로 비교적 치밀하고 기계적 강도가 좋은 소결체를 제조할 수 있었다.

「감사의 말」

본 연구는 1987년도 문교부 학술연구조성비 지원에 의해서 수행되었으므로 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

REFERENCES

1. E. Ryskewitch and David W. Richerson, Oxide Ceramics, Academic Press, pp. 257-263, (1985).
2. F.S. Gallaso, Structure and Properties of Inorganic Solids, Pergamon Press, pp. 224-225, (1970).
3. A.R. West, Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley and Sons, pp. 4-10, (1984).
4. R.E. Carter, "Mechanism of Solid-State Reaction Between Magnesium Oxide and Aluminum Oxide and Between Magnesium Oxide and Ferric Oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** (3), 116-120 (1961).
5. P.W.D. Mitchell, "Chemical Method for Preparing MgAl₂O₄ Spinel," *ibid.*, **55** (9), 484 (1972).
6. R.J. Bratton, "Cocprecipitates Yielding MgAl₂O₄ Spinel Powders", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **48** (8), 759-762 (1969).
7. R.J. Bratton, "Characterization and Sintering of Reactive MgAl₂O₄ Spinel", *ibid.*, **48** (11), 1069-1075 (1969).
8. S. Kanzaki, T. Nishida, N. Otsuka, K. Saito, Z. Nakagawa and K. Hamano, "Sintering of Spray Pyrolyzed Mg-Al Spinel Powder", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91** (4), 164-170 (1983).
9. S. Kanzaki, K. Hirao, N. Otsuka, K. Saito, Z. Nakagawa and K. Hamano, "Characterization of
15. S. Kinzaki, "Effect of Non-stoichiometry on Microstructure and Mechanical Strength of Mg-Al

- Spinel Ceramics”, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **87**(5), 230-236 (1979).
16. J.T. Bailey and R. Russel Jr., “Magnesia-Rich $MgAl_2O_4$ Spinel Ceramics”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50** (5), 493-496 (1971).
 17. W.T. Bakker and J.G. Lindsay. “Reactive Magnesia Spinel, Preparation and Properties”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **46** (11) 1094-1097 (1969).
 18. I. P. Galkina and R. Ya. Polilski, *Refractories*, pp. 597, (1964).
Spray Pyrolyzed Spinel Powder”, *ibid.*, **91** (2), 37-4 (1983).
 10. Z. Nakayama, K. Hamano, M. Sagaguchi and S. Kanzaki, “Characterization and Sinteribility of Ma-Al Spinel Powders Prepared with a Thermal Decomposition of a Freeze-dried Sulfate”, *ibid.*, **90** (6), 312-319 (1982).
 11. M. Sugiura and O. Gamigaito, “Characterization and Formation Process of Spinel Prepared by Alkoxide Method”, *ibid.*, **92** (11), 605-611 (1984).
 12. D.W. Johnson, “Sol-Gel Processing of Ceramics and Glasses”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** (12), 1597-1602 (1985).
 13. C.J. Brinker, “Spinel Formaton from Magnesium Aluminum Double Alkoxide”, *Better Ceramics Through Chemistry II*, Materials Research Society, pp. 111-116, (1986).
 14. J.T. Bailey and R. Russel Jr., “Sintered Spinel Ceramics”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **47**(11), 1025-1029 (1968).