

Aluminium Silicate Gel 의 Mullite 화

이 광식 · 이형복 · 정윤중
명지대학교 공과대학 무기재료공학과
(1989년 7월 14일 접수)

Mullitization of Aluminium Silicate Gel

Kwang-Sik Lee, Hyung-Bock Lee and Yun-Joong Chung
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji University
(Received July 14, 1989)

요 약

Al(OH)₃와 TEOS를 출발물질로 하여 gel-technique으로 Aluminium silicate gel을 제조하여 얻은 분말을 소성하여 1200°C에서 mullite의 생성을 확인하였다. gel-technique에 의해서 합성한 mullite에서 반응물 사이의 최밀충진 및 침상결정을 관찰할 수 있었다. mullite의 화학양론적 조성에 대해 SiO₂의 첨가량이 과잉으로 증가하면 침상결정의 크기는 3 μm에서 7 μm으로 성장하였다. 따라서 SiO₂에 의해 형성되는 액상은 침상결정 형성에 영향을 주었다. 또한 mullite의 화학양론적 조성에 대해 Al₂O₃의 첨가량이 과잉으로 증가하면 잔유 Al₂O₃가 mullite 내에서 chunky 현상을 나타내 mullite의 침상결정 형성을 억제하였다.

ABSTRACT

Aluminium silicate gels were prepared by gel-technique using Al(OH)₃ and TEOS as starting materials. Aluminium silicate gel was formed mullite at 1200°C. From this method, homogeneous mullite was formed available needle-like shaped and close compacted. As excess SiO₂ mullite composition, the needle-like shaped crystal, size according to increased with SiO₂, was increased from 3 μm to 7 μm but liquid phase did not affect the formation of needle-like shaped mullite. As excess Al₂O₃ mullite composition, the needle-shape mullite crystal could not be detected because Al₂O₃ acted as chunky behavior.

1. 서 론

mullite ceramics는 고온에서의 기계적인 안정성과 열충격에 대한 저항성등이 우수하기 때문에 고온재료로서 매우 촉망되는 재료이다. mullite는 보통 kaolin 계열 광물의 열분해에 의해서 생성되는데 많은 불순물의 함유로 인해 그 뛰어난 불성등이 저해되므로 좀더 고순도의

mullite 합성이 요구되어 왔다. Mazdiyasi, Brown¹⁾등은 Al(OC₂H₅)₃과 SiCl₄를 출발물질로 하여 금속알콕시드방법으로 분말을 합성하였으며 Hamano²⁾는 aluminium nitrate와 ethylsilicate를 spray pyrolysis에 의하여 합성하였다. 그러나 이러한 알콕시드방법에 의하여 합성되어진 mullite의 합성 mechanism은 현재 명확히 확인되지 않고 있는 실정이다.

mullite의 미세구조는 침상의 형태와 소위 granular 형태를 취하는 것이 보고 되었다. 이러한 두가지 형태의 mullite중 침상의 형태를 취하는 것이 granular 형태보다 thermal shock에 대해 저항성이나 fracture test 결과 우수한 물성을 나타내었다고 Sant³⁾등이 보고 하였는데 이는 침상결정 입자들이 서로 "jigsaw"결합을 이루고 있기 때문이다.

본 실험에서는 Al(OH)₃와 TEOS를 출발원료로 해서 gel-technique에 의하여 고순도 mullite를 합성 하였으며 과잉으로 첨가된 Al₂O₃와 SiO₂가 mullite의 미세구조에 어떠한 영향을 미치는가를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 출발물질

본 실험에서 사용한 시약은 wako 사제 S.P 급 tetra ethyl orthosilicate와 Shinyo 사제 S.P 급 Al₂(SO₄)₃·16~18 H₂O를 사용하였으며 Al(OH)₃는 Al₂(SO₄)₃·16~18 H₂O로부터 제조하여 사용하였으며 그 입자의 크기는 24 μm이었다.

2.2. Aluminium silicate gel의 제조

본 실험의 전체적인 공정도는 Fig.1과 같다. TEOS를 가수분해하기 위하여 TEOS 1 mole에 4 mole의 ethanol을 첨가하여 60°C의 온도를 유지하면서 30분간 교반시킨후 여기에 4 mole의 2차 교환수를 첨가하여 30분간 교

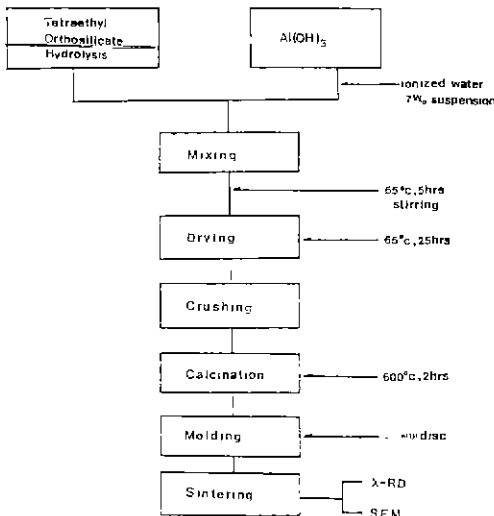


Fig.1. Experimental procedure.

반 시키면서 0.1 mole의 NH₄OH를 사용하여 pH 6을 유지 하였다. 여기에 Al(OH)₃ 분말을 2차 교환수에 7w/o되게 충분히 suspension시킨 용액을 혼합하여 65°C에서 5시간 가열 교반 시킨후 건조기에서 65°C로 25시간 동안 건조하여 aluminium silicate gel을 제조하였다. 또한 과잉 SiO₂와 Al₂O₃가 mullite의 미세구조에 어떠한 영향을 미치는가를 고찰하기 위하여 mullite의 화학양론적 조성에 각각 0.5 mole, 1 mole 과잉 첨가한 aluminium silicate gel을 제조하였다.

2.3. 원료분말의 특성분석

2.3.1. 시차 열분석

각 조성별로 채취한 분말을 Shimadzu 사제 Dt-30 시차열분석기를 이용하여 10°C/min의 승온속도로 1400°C까지 시차열분석을 행하였다.

2.3.2. X-선 회절분석

건조분말 및 각 온도별로 열처리한 분말을 Phillips 사제 X-선 회절 분석기를 사용하여 회절각 (2θ) 10°~70°범위에서 다음과 같은 조건으로 분석하였다.

Target : CuKα, Filter : Ni, Power : 30 kv~12 mA
Scanning Speed : 5°(2θ)/min

2.3.3. 주사전자 현미경 관찰

입자의 크기, 형태 및 응집상태를 관찰하기 위하여 Akashi 사 DS-130형 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

2.4. 시편성형 및 소성

각 조성의 aluminium silicate gel로부터 얻어진 분말을 600°C에서 2시간 열처리하여 ϕ 25 mm, disc 형태로 700 kg/cm²의 압력으로 성형한후 1000, 1200, 1400, 1600°C에서 8시간동안 유지시켜 소성하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시차열분석

화학양론적 조성 mullite의 시차열분석에 대한 결과는 Fig.2와 같으며 SiO₂ 및 Al₂O₃의 임의과잉조성의 시차열 분석결과는 화학양론적 조성의 경우와 매우 유사했다. 130°C 부근의 흡열 peak는 흡착수의 이탈에 의한 것이며 400~500°C부터 시작된 무게 감소는 출발원료인 Al(OH)₃의 OH 탈수에 의한 것이다. 850°C부근의 발열 peak는 γ-Al₂O₃의 결합 spinel 구조가 SiO₂ 구조내에 흡수되어 비정질상⁴⁾으로 전이하는 과정으로 볼수 있으며 1050°C부근의 발열 peak는 비정질상으로 존재하던 것이 준안정상

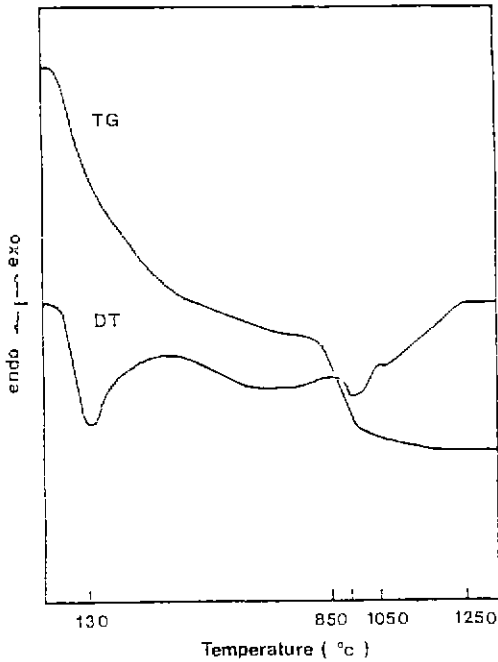


Fig. 2. DTA/TG curve of stoichiometrical mullite powder.

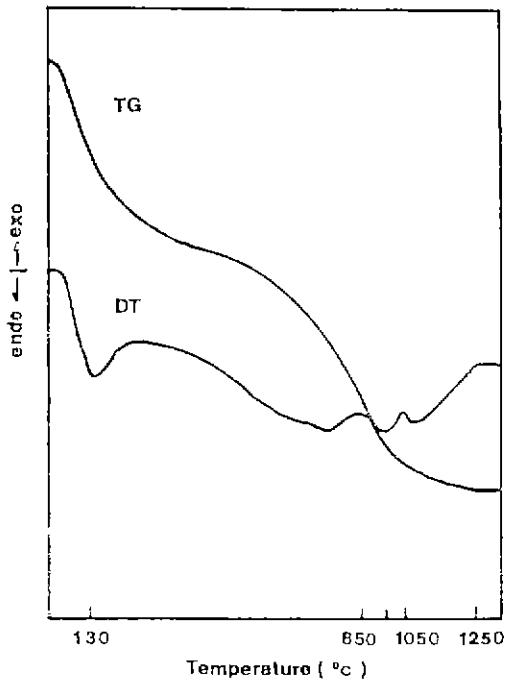


Fig. 3. DTA/TG curve of high silica content (33.3 w/o) mullite powder.

의 mullite 로 전이하는 과정 때문이며 1200°C의 발열 현상은 mullite 의 생성에 기인하는 것으로 Fig. 4의 X 선 회절분석 결과와 일치한다. Fig. 3의 SiO₂ 과잉조성의 시차 열분석 결과를 보면 1050°C 부근의 발열 peak 가 화학양론적 조성의 경우보다 약간 크게 나타나는데 이는 과잉으로 존재하는 SiO₂가 이 온도에서 cristobalite 로 전이하기 때문인 것으로 생각된다.

3.2. X-선 회절분석

Fig. 4 는 mullite 화학양론적조성의 aluminium silicate gel 을 각 온도별로 열처리 한것을 X-선 회절분석한 결과이다. 이 결과를 보면 1200°C 부터 mullite 의 특성 peak 가 나타나기 시작한다. 이는 S, Kornzaki 등이 spray-pyrolysis 하여 얻은 mullite 특성 peak 보다 약 100°C 가 높은 것이다. 또한 1400~1600°C 가 되면 거의 모든 mullite 의 특성 peak 가 나타나고 있음을 알 수 있다. Fig. 5 는 SiO₂ 1 mole 과잉조성의 aluminium silicate gel 을 각 온도별로 열처리한 결과의 X-선 회절분석 결과이다. 이 조성의 경우에도 1200°C 부터 mullite 의 특성 peak 가 나타나고 있는데 특히 1400°C 의 열처리한 시료의 X 선 회절분석 결과 21.4° 부근에서 β-cristobalite 의 특성 peak 가 나타나고 있는데 이는 과잉으로 존재하고 있던 SiO₂가 β-cristobalite 로 존재하기 때문이며 이것이

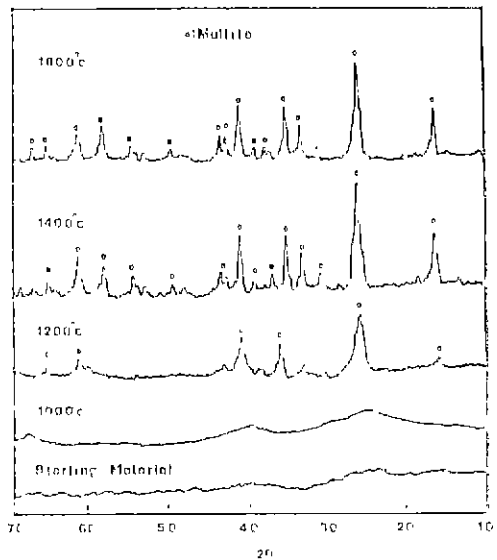


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of stoichiometrical mullite powder heat treated at various temp. for 8 hrs.

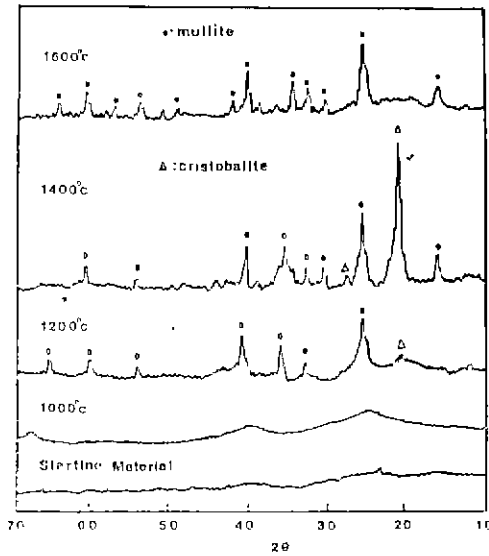


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of high silica content(33.3 w/o) mullite powder heat treated at various temp. for 8 hrs.

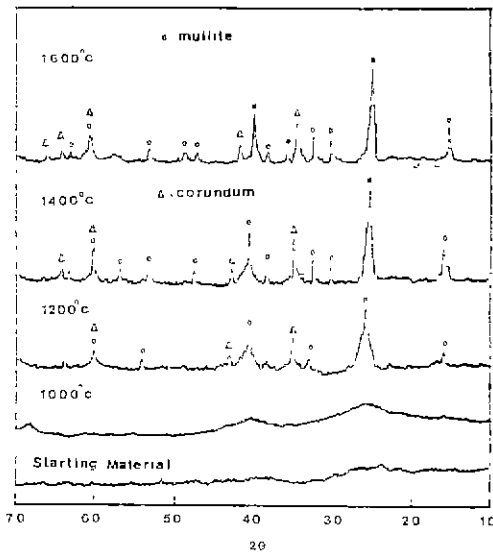


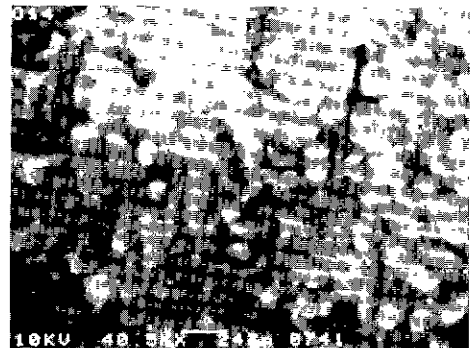
Fig. 6. X-ray diffraction patterns of high alumina content(77.3 w/o) mullite powder heat treated at various temp. for 8 hrs.

1600°C가 되면 부분적으로 준안정 상태로 존재하던 mullite와 비정질상을 이루어 mullite 특성 peak만이 나타나게 되는데 여기의 비정질상의 액상은 Fig. 8과 9의 주

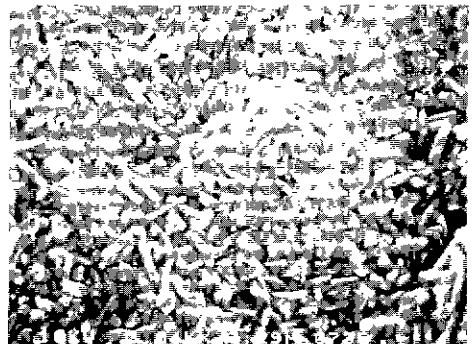
사전자현미경으로 관찰할 수가 있었다. Fig. 6은 Al_2O_3 1 mole 과잉조성의 aluminium silicate gel을 각 온도별 열처리한 것의 X-선 회절분석 결과이다. 1200°C 부터 mullite 특성 peak가 나타나기 시작하며 다만 1200~1600°C까지에서 mullite의 특성 peak와 α -corundum peak가 공존하고 있음을 알 수 있다. 이는 SiO_2 구조내에 Al_2O_3 가 흡수되어 mullite를 형성하고 과잉으로 존재하고 있던 Al_2O_3 가 mullite matrix 내에 존재함으로 나타나는 결과이다.

3. 3. 주사전자현미경 관찰

Fig. 7은 화학양론적 조성의 mullite를 1400°C, 1600°C로 소성한 시편의 주사전자현미경 사진이다. Penty⁶⁾, Ghate 등이 알콕시드방법으로 합성한 mullite에서 볼 수 없었던 mullite의 침상결정이 매우 compact하게 형성되었으며 결정의 크기는 2 μm 이다. Penty⁴⁾ 등은 mullite 내에서 과잉 silica로 인한 액상출현이 있어야 침상결정의 mullite가 형성된다고 보고 하였다. 그러나 본 실험에서



(a)



(b)

Fig. 7. SEM of stoichiometrical mullite sintering at (a) 1400°C (b) 1600°C



Fig.8. SEM of low silica content(32.9 w/o) mullite sintering at(a) 1400°C (b) 1600°C

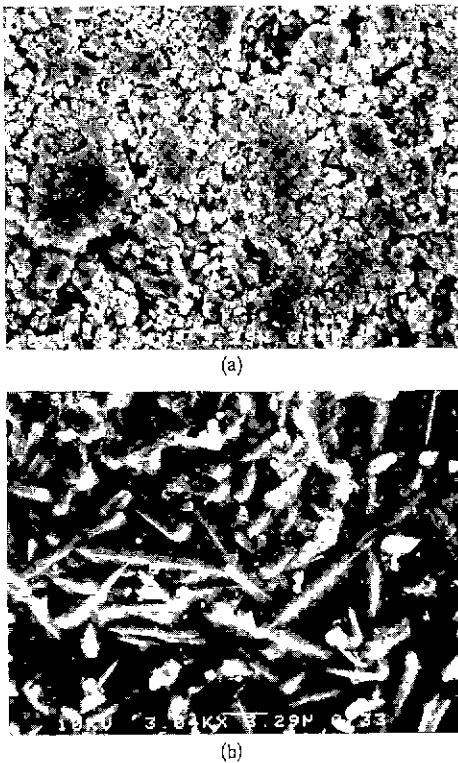


Fig.9. SEM of high silica content(33.3 w/o) mullite sintering at(a) 1400°C (b) 1600°C

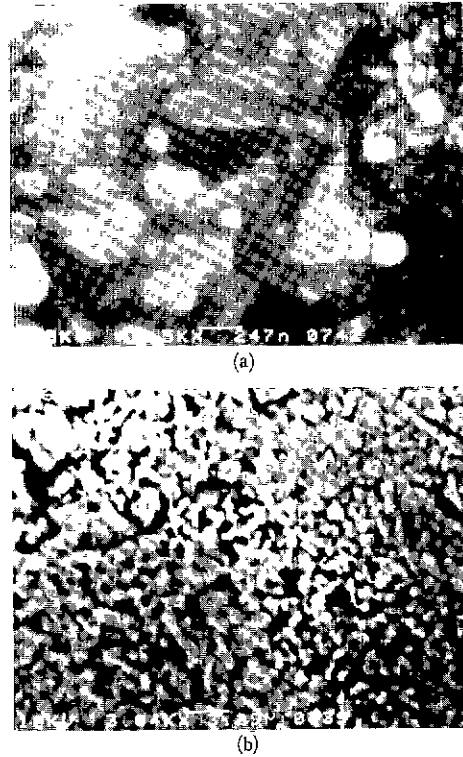


Fig.10. SEM of high Alumina content(77.3 w/o) mullite sintering at(a) 1400°C (b) 1600°C

는 silica 의 액상출현이 없이 침상결정을 갖는 mullite 를 합성하였으며 이는 고온에서의 안정성이 보다 우수하리라 생각된다. Fig.8, 9는 SiO₂가 각각 0.5 mole, 1 mole 과잉 첨가된 silica mullite 의 시편을 1400°C, 1600°C로 소성한 시편의 주사전자현미경 사진이다. SiO₂가 0.5 mole

과잉첨가된 mullite 인 경우 약간의 액상출현과 함께 mullite 의 침상결정이 생성된 것을 알 수가 있으며 1 mole 과잉일 경우에는 상당히 많은 양의 액상출현과 함께 침상결정이 커지고 있으며 0.5 mole 과잉일 때 입자의 크기는 3 µm 에서 7 µm 로 입성장이 되고 있다. 이는 과잉 Silica

로 인해서 출현한 액상이 침상결정의 형성에 영향을 주기 보다는 침상결정의 입성장에 더 큰 영향을 주고 있음을 알 수가 있다. 이는 주로 melt grow mullite⁹⁾에서 나타나는 현상으로 입계에 나타난 액상이 침상결정의 성장에 구동력을 제공함으로써 나타나는 것이다. Fig. 10 은 1 mole 과잉 Al_2O_3 의 mullite를 1400°C, 1500°C로 소성한 시편의 주사전자현미경 사진이다. 이 그림에서 보면 1400°C일때 침상결정 사이에 많은 양의 Al_2O_3 가 나타나며 이것이 1600°C가 되면 침상결정의 형성은 더 이상 없으며 결정들의 응집이 되어 있는 것을 볼 수가 있다. 이것은 잔유량으로 남아있던 Al_2O_3 가 mullite의 침상을 억제하고 있기 때문이다.

4. 결 론

TEOS를 일정조건에서 가수분해하여 $Al_2(SO_4)_3$, 16~18 H_2O 로 부터 미리 제조된 미세입자의 $Al(OH)_3$ 를 원료로 gel-technique에 의해 mullite를 화학양론적조성, Al_2O_3 의 과잉조성 및 SiO_2 과잉조성으로 나누워 합성을 하고 이것을 각각 1000, 1200, 1400 및 1600°C에서 각각 8시간 유지시켜 소성하여 얻어진 시편에 대해 생성상을 비교 확인하고 생성상의 결정형태를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 화학양론적 조성 및 과잉조성 공히 소성온도 1200°C부터 mullite의 결정이 형성 되었으며 그 이하의 소성온도 까지는 비정질 상태이었다.

2) 화학양론적 조성일 때 온도가 올라감에 따라서 mullite의 생성은 완전하였으며 1600°C일때 침상의 mullite의 결정의 크기는 2 μm 이었다.

3) SiO_2 과잉조성에서 SiO_2 의 과잉량이 0.5 mole에서 1 mole로 증가되면 침상의 결정의 크기가 3 μm 에서 7 μm 으로 증가되고 있는 것으로 미루워 소성온도가 높아져 1400°C 이상에서는 SiO_2 액상의 존재로 mullite 침상결정을 형성시키는 데 도움을 주지 못하며 다만 결정의 크기만 증가시켰다.

4) Al_2O_3 과잉조성에서는 mullite matrix 내에 존재하는 잔유 Al_2O_3 가 chunky 현상을 나타내어 mullite의 침상결정을 억제하였다.

REFERENCES

1. K.S. Madiyasni and L.M. Brown, "Synthesis and Mechanical Properties of Stoichiometric Aluminum Silicate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (11), 548~552 (1972).
2. K. Hamano and S. Kanzaki, "Characterization of Spray Pyrolyzed Spinel Powders", *Yogyo-Kyokashi*, **91** (2) 81~86 (1983).
3. B.L. Metcalfe and J.H. Sant, "The Synthesis, Microstructure and Physical Properties of high Purity Mullite", *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **74** (6), 193~201 (1975).
4. 大谷杉郎, 小島昭, "メチルロキシア루미늄化合物を原料とする $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 系ゲルの熱的相變化", *工業化學雜誌*, **67** (10), 1509~1512 (1963).
5. S. Kanzaki and H. Tabata, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1) C-6 (1985).
6. R.A. Penty and D.P.H. Hasselman, "Creep Kinetics of High-Purity Ultrafine Grain Polycrystalline Mullite", *Mater. Res. Bull.* **7** (10) 1117~1124 (1972).
7. B.B. Ghate and P.H. Hasselman, "Synthesis and Characterization of High Purity, Fine Grained Mullite", *Ceram. Bull.* **52** (9), 670~672 (1973).
8. P.D.D. Rodrigo, "High Purity Mullite Ceramics by Reaction Sintering", *J. High. Tech. Ceram.* **I. 3-30** (1985).
9. Tail-il Mah, "Mechanical Properties of Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (10), 699~703 (1983).
10. H. Yamada and S. Kimura, "Studies on the Nature of the Mullite formed From Coprecipitate of Alumina and Silica Gels", *J. Ceram. Asso. Japan*, **70** (8) 233~243 (1962).