

MgO-Al₂O₃-SiO₂계 요업원료의 제조 및 소결특성 -에멀전법에 의한 Spinel 분체의 저온합성-

현상훈·이희수·김의수
연세대학교 요업공학과
(1990년 3월 14일 접수)

Low-Temperature Synthesis of Spinel Powders by the Emulsion Technique

Sang-Hoon Hyun, Hee-Soo Lee and Eui-Soo Kim
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received March 14, 1990)

요 약

에멀전-가열석유 증발법에 의하여 spinel 분체가 저온(800~950 °C)에서 합성되었으며 가열 석유 증발방법에 의한 건조가 최종합성분체에 미치는 영향이 규명되었다.

에멀전 건조시 가열석유의 온도를 높여 급증발시킴으로서 응집이 적고 소결성이 우수한 분체를 얻을 수 있었으며 비교적 낮은 온도에서 spinel 화 반응이 종결되어 제조된 분체의 반응성이 우수함을 알 수 있었다. 1650 °C에서 4시간 동안 소결한 소결체의 상대이론밀도와 파괴인성값은 각각 98 %와 2.1 MN/m^{3/2} 정도였다.

ABSTRACT

Spinel powders were synthesized at the comparatively low-temperature range(800~900 °C) by the emulsion-hot kerosene drying method and the effects of kerosene-evaporative conditions on powder characteristics were investigated.

In emulsion drying, more unagglomerated and sinterable powders could be synthesized through rapid evaporation of emulsion at the higher kerosene temperature. The completion of formation reaction of spinel observed at the low-temperature range confirmed the high reactivity of powders. The relative theoretical density and the fracture toughness of spinel pellets sintered at 1650 °C for 4hrs. were 98 % and 2.1 MN/m^{3/2}, respectively.

1. 서 론

Spinel(MgO · Al₂O₃)은 용점(2135 °C) 및 하중연화점이 높고 열팽창계수가 낮으며 내침식성이 우수하기 때문에 고온구조재료로서 널리 사용될 뿐만 아니라 또한 열전도

도가 높고 전기절연성이 양호하여 기판재료로서의 응용이 기대되고 있다^{1,2)}. Mg-Al spinel은 천연 광물로도 산출되지만 그 양이 미미하고 질이 불균질하여 대부분 이를 합성하여 사용하고 있으며 현재 공업적으로는 α-Al₂O₃와 MgO를 습식으로 혼합하여 고온(1600 °C 이상)에서 반응

생성시키는 방법을 사용하고 있다³⁾. 그러나 고상반응은 매우 고온에서만 spinel 생성반응이 일어나고 미반응의 마그네시아나 알루미늄이 존재하는 등 여러가지 문제점⁴⁾을 안고 있으며 이를 해결하기 위하여 여러가지 방법이 시도되어 왔으나 앞으로 이들에 대한 많은 연구가 이루어져야 할 것이다. 세라믹분체 합성을 위한 액상법 중에서 에멀전방법⁵⁻⁸⁾은 반응을 매우 작은 에멀진 액적 내에서 일어나게 함으로서 선택적 결정화나 편석현상을 없애거나 액적 내로 국한시켜 최소화 할 수 있기 때문에 균질한 화학양론적 조성을 갖는 반응성이 좋은 미분말을 제조할 수 있는 방법으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 에멀전-가열석유 증발법에 의한 spinel 분체 합성에 있어서 spinel 화 반응온도 및 메카니즘을 규명하여 spinel 분체의 지온합성 공정을 제시함과 동시에 에멀전 증발조건이 합성분체 특성에 미치는 영향과 spinel 소결체의 물성을 비교분석하였다

2. 실험

에멀전-가열석유 증발법에 의한 spinel 분체합성 및 소결체의 물성측정에 대한 전체적인 공정도는 Fig.1과 같으며 구체적인 실험방법은 다음과 같다.

2.1. 에멀전 제조

Spinel 의 알루미늄과 마그네시아 성분의 공급원으로서

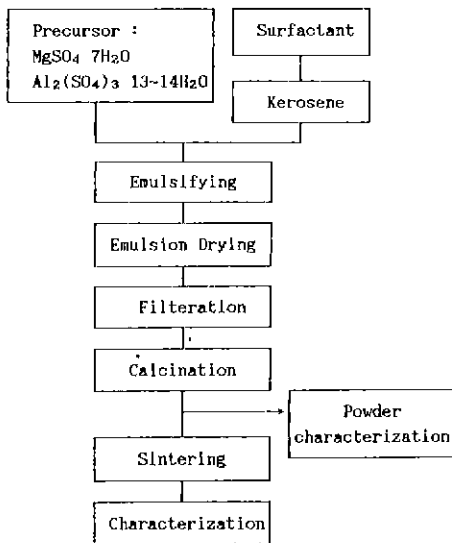


Fig 1 Flowsheet for the experimental procedure

Fig.1에서와 같은 황산염들을 사용하였다. 이들 황산염 공통용액을 water 상으로, 그리고 석유를 oil 상으로 하는 w/o 타입의 에멀전을 제조하기 위하여 HLB 값이 4.3인 span 80을 유화제로 사용하였으며 구체적인 에멀전 제조 조건은 Table 1에 주어진 것과 같다. 에멀전은 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 spinel 분자내에서 MgO/Al₂O₃의 몰비가 1:1이 되도록 알루미늄 황산염과 마그네슘 황산염의 일정량을 2차 증류수에 용해시켜 공통용액을 제조하여 span 80이 녹아있는 석유속으로 강력교반하면서 서서히 적하시킨 후 1시간 동안 계속 교반시켜 제조되었다.

2.2. 분체제조 및 분석

에멀전을 160~170 °C로 유지된 석유속으로 서서히 적하시켜 용액 액적내의 물을 순간적으로 증발시킨 다음 석유속에 남아있는 무수금속 복합염들을 여과-건조-하소함으로써 최종 spinel 분체를 합성하였다. 에멀전-가열석유 증발장치는 이미 문헌상⁹⁾에 보고되었기 때문에 본 장에서는 이에 대한 설명을 생략하고자 한다.

에멀전의 적하속도는 4~5 cc/min으로 하였으며 증발후 플라스크 용기내에 잔존하는 금속염 분체는 Whatman filter paper #42를 사용하여 여과수거하였다. 에멀전 적하시 급증발 효과를 알아보기 위하여 가열석유의 온도를 변화시켜 실험하였으며 또한 에멀전 적하방법으로 spray 물 사용하여 그 효과를 관찰하였다.

석출금속염의 온도에 따른 상변화와 spinel 합성을 위한 하소온도를 결정하기 위하여 DTA 와 TGA 분석을 하였으며 500 °C에서 1100 °C까지 100 °C간격으로 2시간 동안 열처리한 뒤 상온에서의 X-ray 분석을 통하여 온도에 따른 결정상을 분석하였다. 또한 SEM 을 이용하여 분체 형상 및 입자크기를 관찰하였으며 BET 법에 의해서 이들의 비표면적을 측정하였다.

Table 1. Preparative Conditions of Emulsion.

Items	Numerical Value
MgSO ₄ ·7H ₂ O : Al ₂ (SO ₄) ₃ ·13-14H ₂ O (wt%)	29.6 : 70.4
Conc. of Precursors in Common Solution (wt%)	20
Vol. ratio of Solution/Kerosene	60/40
Vol. ratio of Span 80/Emulsion	1/100
Stirring Time (min)	60
Stirring Rate (rpm)	6500

2.3. 소결 및 물성측정

합성 spinel 분체의 소결성을 측정하기 위하여 미리 14000 psi 하에서 디스크타입으로 가압성형하여 20000 psi 로 isostatic pressing 한 후에 1400 °C ~ 1650 °C의 온도범위 에서 소결하였다. 소결체의 밀도는 geometric density 를 취하였으며 미세구조를 알아보기 위하여 굽는 인산에 1분 간 화학에칭하여 SEM 으로 관찰하였다. 파괴인성은 소결 시편을 800, 1200 grit 의 SiC paper 로 연마한 후 diamond paste #4000 으로 최종 연마한 다음 초음파 세척 기로 세척하여 Vickers Microhardness Tester 를 이용하여 8 kg 의 하중으로 압입하였을 때 균열의 길이를 구하여 얻은 K_{IC} 값으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성분체의 특성

에멀전을 가열석유 내에서 증발시켜 얻은 복합금속염의 열처리에 따른 상변화와 spinel 합성온도를 결정하기 위하여 출발물질인 황산 마그네슘과 황산 알루미늄 그리고 에 멀전-가열석유 증발법에 의한 건조분말에 대하여 DTA 와 TGA 분석을 실시하였다(Fig.2).

Fig.2에서 알 수 있는 바와 같이 황산 알루미늄은 113 °C 와 322 °C에서의 2단계에 걸친 구조수의 탈수 그리고 835 °C에서의 황산염의 분해에 의한 흡열피크와 무게감소를 보여주고 있다. 황산 마그네슘은 300 °C까지의 온도범

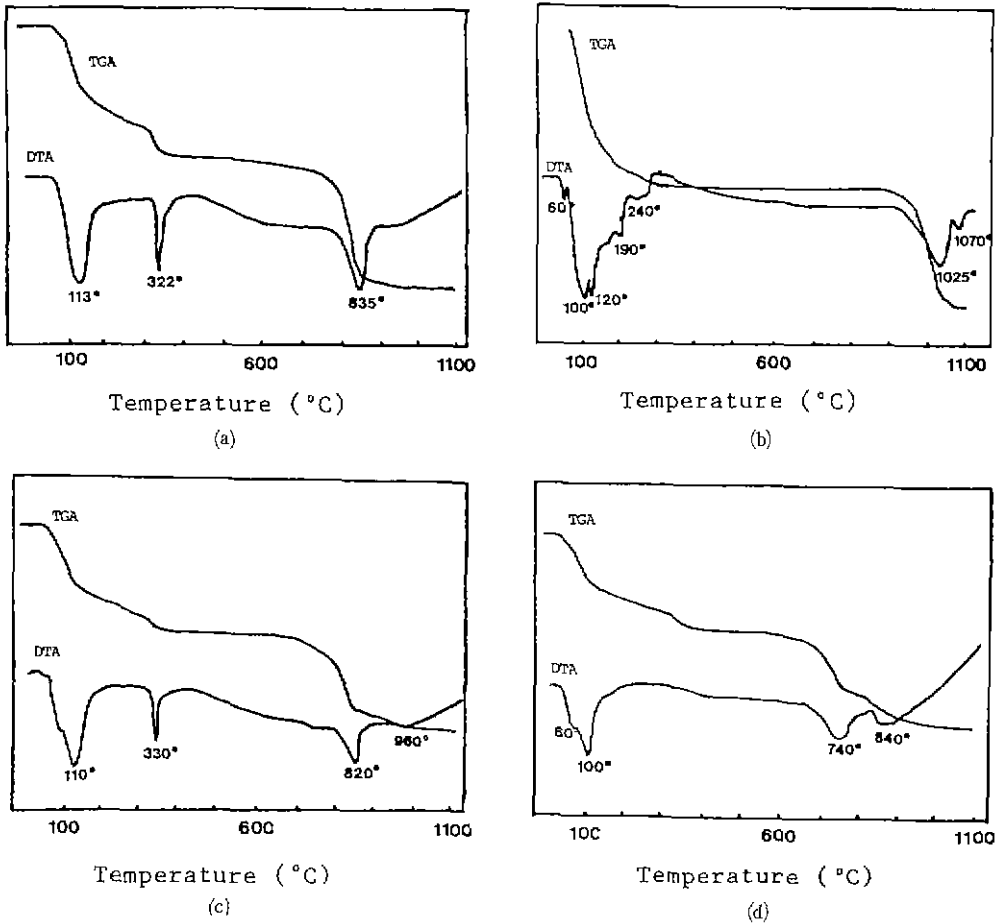


Fig.2. DTA and TGA curves of powders : (a) Al₂(SO₄)₃ · 13~14H₂O, (b) MgSO₄ · 7H₂O, (c) mechanical mixture of Al₂(SO₄)₃ · 13~14H₂O and MgSO₄ · 7H₂O for spinel, and (d) powders derived from emulsion-hot kerosene drying

위에서 여러 단계에 걸쳐 탈수반응이 일어나고 있으며 1025 °C와 1070 °C에서 2단계에 걸쳐 $MgSO_4$ 의 분해반응이 일어나고 있음을 알 수 있다.

고상반응법과 에멀전-가열석유 증발법에 의한 spinel 합성효율을 비교하기 위한 열분석 결과가 Fig.2-(c)와 (d)에 주어져 있다. 고상합성법(Fig.2-(c))의 경우에는 각각의 시료에 대한 특성피크가 그대로 존재하고 있으며 단독으로 사용했을 때보다 약간 낮은 온도에서 황산염 분해반응이 일어나고 있다. 이처럼 황산염 분해온도가 낮아지는 이유는 $MgSO_4$ 와 $Al_2(SO_4)_3$ 의 접촉면에서의 부분적인 spinel 생성에 의한 발열반응에 기인된다고 할 수 있기 때문에 분해온도가 낮아질수록 spinel 화 반응성이 높고 낮은 온도에서 반응이 일어난다고 할 수 있다. 반면에 에멀전법에 의한 건조분말의 경우(Fig.2-(d))에는 100 °C 부근에서의 부착수 및 석유증발에 의한 흡열피크, 750 °C에서의 $Al_2(SO_4)_3$ 의 분해, 그리고 850 °C에서의 $MgSO_4$ 의 분해반응에 의한 피크들을 보여주고 있으며 특히 훨씬 낮은 온도에서 황산염들이 분해되고 있어서 spinel 화 반응성이 매우 높다고 할 수 있다. 실제 spinel 이 생성되는 피크는 DTA상에 직접 나타나 있지 않으나 Fig.3의 X-ray 분석결과와 비교해보면 황산 마그네슘의 분해와 동시에 spinel 이 생기는 것으로 추측된다. 특히 TGA 곡선에서 $Al_2(SO_4)_3$ 의 분해반응에 의한 무게감소가 $MgSO_4$ 의 분해반응에 의한 무게감소의 3배가 되지 않는다는 점과 Fig.3의 X-ray 결과 이미 800 °C에서 spinel 피크가 나타나기 시작했다는 점으로 미루어 보면 $Al_2(SO_4)_3$ 의 분해반응과 동시에 $MgSO_4$ 의 분해와 spinel 화 반응이 어느정도 일어난다고 할 수 있다.

건조분말의 온도에 따른 상변화 온도와 하소온도를 결정하기 위하여 600 °C~1100 °C 온도범위에서 2시간 동안 열처리한 후 Fig.3과 같이 X-ray 분석을 실시하였다. Fig.2와 3의 결과로부터 에멀전-가열석유 증발법에 의하여 문헌상³⁾에 발표된 고상반응온도보다 훨씬 낮은 온도인 800~950 °C 정도에서 spinel 합성이 가능하다. 즉 일반적인 고상법으로 spinel을 합성할 경우 1000 °C가 되어도 X-ray 상에서 황산 마그네슘 등의 피크가 남아있고 결정화가 잘 이루어지지 않아 피크강도가 낮다는 사실을 고려한다면, 에멀전 석유증발법에 의한 분말의 반응성이 좋을음을 알 수 있다. 그러나 본 실험에서는 X-ray 상에서 spinel 만이 뚜렷한 피크를 보이며 TGA 상에서 더 이상 무게감소가 일어나지 않는 온도범위내의 1000 °C를 spinel 분

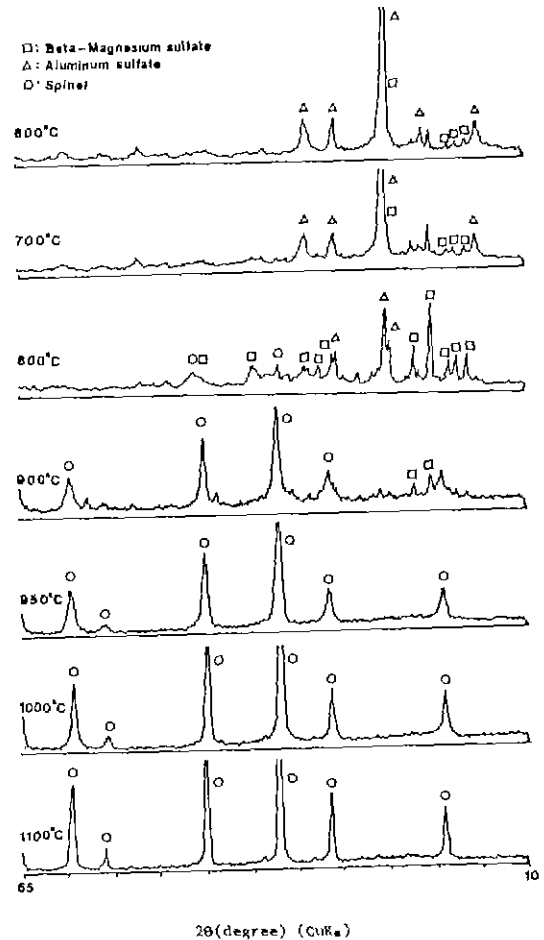


Fig.3. XRD curves of synthetic powders (spinel) heat-treated at various temperatures.

체합성을 위한 하소온도로 하였다.

에멀전 적하시 석유온도 및 분무적하와 같은 석유증발 조건이 건조분말과 하소분말에 미치는 영향을 관찰한 SEM 사진이 Fig.4~6에 주어져 있다. Fig.4와 5는 각각 석유를 저온(150~165 °C)과 고온(165~175 °C)으로 유지시킨 채 에멀전을 적하시킨 것이며 Fig.7은 에멀전 건조시에 분무기를 사용하여 에멀전을 분무했을 때의 SEM 사진이다.

저온의 석유속으로 에멀전을 적하시켰을 때(Fig.4) 건조분말은 0.7~5 μm 정도의 크기를 갖는 구형의 입자들이 있으며 1000 °C에서 2시간동안 하소한 분체들은 일차입자들이 모여서 부스러지기 쉬운 다공질 모양의 구형으로서

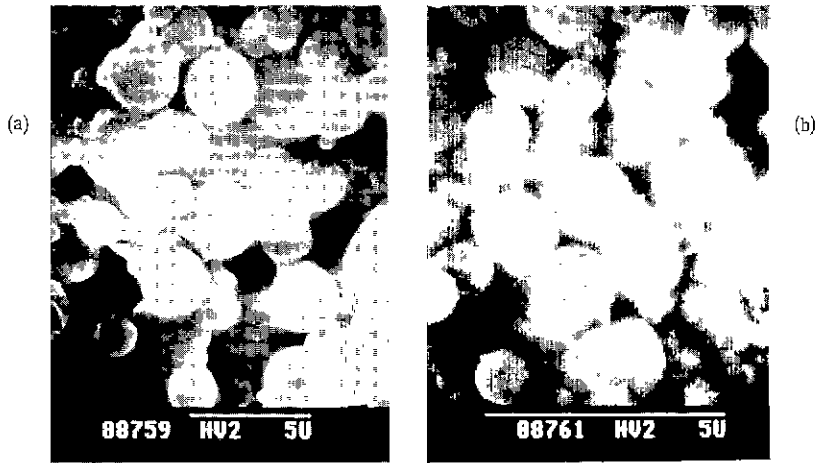


Fig.4. SEM of synthetic powders(at low kerosene temp.) . (a) dried and (b) calcined at 1000 °C .

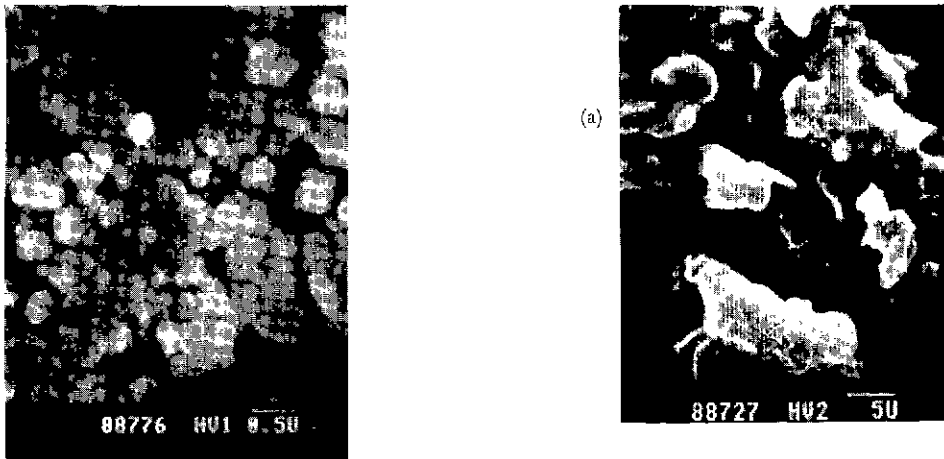


Fig.5. SEM of synthetic powders(at high kerosene temp.)calcined at 950 °C

1~2 μm 의 입자들로 이루어지고 있음을 알 수 있다. 반면에 고온의 석유에 에멀전을 적하시킨 경우(Fig.5)는 지온의 경우 하소분체에서 관찰할 수 있었던 일차입자들의 응집체가 보다작은 입자로 부서져 있다. 즉 석유의 온도가 낮을 때에는 거의 하나의 액적에서 하나의 분체가 만들어 지지만 석유온도가 높아 급증발 효과가 커지는 경우는 이것이 다시 일차입자들로 부서져 0.2~0.3 μm 의 입자가 되는 것을 알 수 있다. 분무기를 이용한 건조분말에 대한 SEM 사진(Fig.6)을 보면 분체입자가 보이지 않는데 이는 에멀전 적하시에 미세한 액적이 가열석유의 표면에 필름상으로 떠있게 될과 동시에 가열석유의 표민은 분무에 사

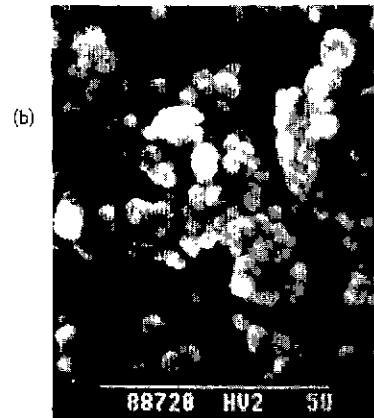


Fig.6. SEM of synthetic powders by spraying emulsion : (a) dried and (b) calcined at 1000 °C

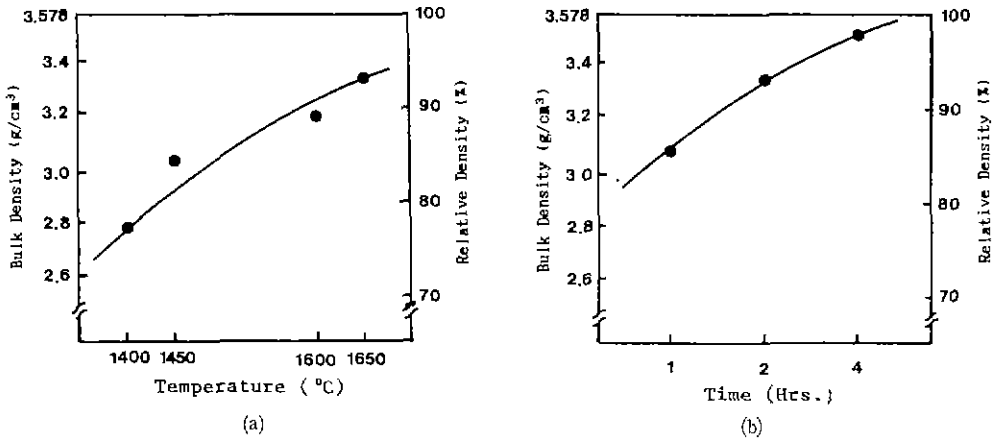


Fig.7. Bulk density of spinel : (a) sintered for 2 hrs and (b) sintered at 1650 °C.

Table 2. Effect of Emulsion-Evaporative Conditions on the Density of Spinel Sintered at 1650 °C for 4 hrs.

Evaporative Condition	High Kesosene Temp.	Low Kerosene Temp.	Spraying emulsion
Density (g/cm³)	3.50	3.39	3.38

용한 질소가스에 의해 냉각되기 때문에 급증발 효과가 감소되어 나타나는 문제로 생각된다. 즉 분무에 의한 미립화 효과가 분무가스에 의한 냉각 효과에 의해 상쇄되어 버리는 것으로 볼 수 있으나 Fig.6의 하소분체가 약간의 응집현상을 갖고 있는 반면에 미립의 구형입자들로 이루어지고 있음을 감안할 때 규모가 큰 증발기를 사용하여 분무가스에 의한 냉각효과를 억제한다면 더욱 좋은 분체 제조가 가능할 것이다.

3.2. 합성분체의 소결성

Spinel 소결체의 소결밀도와 상대이론밀도(이론밀도 : 3.578 g/cm³)를 측정한 결과가 Fig.7에 주어져 있다. 합성분체의 성형체를 1400 °C에서 2시간 동안 소결한 소결체의 상대이론밀도는 77%이었으나 1650 °C에서 소결하였을 때에는 94%까지 급격히 소결성이 증가함을 알 수 있다 (Fig.7-(a)). 또한 Fig.7-(b)에서 알 수 있는 바와 같이 1650 °C에서 소결시간을 1시간에서 4시간까지 변화시켰을 때 소결체의 상대이론밀도값이 85%에서 이론밀도에 가까운 98% 정도까지 증가하고 있는 점으로 보아서 합성분체의 소결성이 다른 합성법에 의한 것보다^{4,10)} 높다고 할

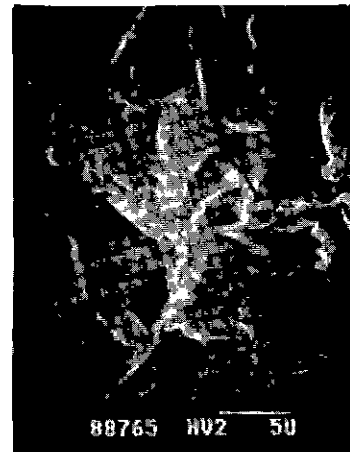


Fig.8. SEM of sintered spinel at 1650 °C for 4 hrs.

수 있다.

Table 2는 에멀전 직하식 석유증발조건에 따른 합성분체의 소결밀도변화를 측정된 결과이다. Fig.5의 하소분체의 SEM 사진에서 인접했듯이 고온의 석유속으로 적하시켜 합성한 분체가 저온에서 적하시키거나 분무기를 사용하여 합성한 분체보다 훨씬 높은 밀도, 즉 소결성을 보여주고 있다.

Fig.8은 1650 °C에서 4시간동안 소결한 소결체의 표면을 연마한 후 인산으로 30초간 화학에칭하여 SEM으로 관찰한 것으로서 소결시간이 길어짐에 따라 합성 spinel 입자가 5~10 μm의 크기로 성장함을 볼 수 있었다. Fig.8에서는 에칭이 잘 되지 않아서 입자들의 경계가 잘 나타나 있

지 않으나 기공이 거의 없이 치밀하게 소결되었음을 알 수 있다. 또한 1600 °C에서 2시간 소결한 spinel 소결체의 이론상대밀도는 90 % 정도(Fig.7)로서 Fig.8에서 보다 많은 기공을 갖고 있음을 알 수 있다. 이처럼 기공이 많은 경우에 indentation에 의한 K_{1c}값은 기공에 의해 crack이 trap되는 효과와 관찰하기 어려운 현상 때문에 결과적으로 실제값보다 높은 값을 나타내는데 대략 1.69 MN/m^{3/2} 정도이었다. 반면에 1650 °C에서 4시간 소결한 경우에는 2.1 MN/m^{3/2}으로서 문헌상¹⁰⁾에 발표된 값보다 높은 값을 보여주었다.

4. 결 론

에멀전-가열석유 증발법에 있어서 spinel 생성반응에 의하여 황산염 분해온도가 낮아지기 때문에 증래의 고상 반응법에서보다 훨씬 낮은 온도인 800~950 °C 정도에서 spinel 분체합성이 가능하다. 에멀전 적하시의 석유증발조건에 따라 하소분체의 특성이 변화하였으며 고온의 석유속으로 적하시킬수록 애그로머레이션이 적고 소결성이 우수한 분체를 얻을 수 있었다. 가열석유의 온도가 비교적 낮은 경우에는 에멀전 액적으로 부터 하나의 입자(1~2 μm)가 형성되는 반면에 가열석유의 온도가 높을수록 액적만한 입자가 0.2~0.3 μm의 입자로 부서질 수 있는 급증발 효과를 기대할 수 있다.

1650 °C에서 4시간 동안 소결한 spinel 소결체의 상대이론밀도와 파괴인성값이 각각 98 %와 2.1 MN/m^{3/2}으로서 합성분체의 소결성이 매우 우수함을 보여주었다.

[감사의 글]

본 연구는 1986~1989년도 문교부 자유공모과제 학술연구 조성비의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. E. Ryshkewitch and D.W. Richardson, Oxide Ceramics, pp.275~263, Academic Press, Orlando

- (1985)
2. F.S. Gallaso, Structure and Properties of Inorganic Solids, pp.244~224, Pergamon Press (1970)
3. A.R. West, Solid State Chemistry and its Applications, pp.4~10, John Wiley and Sons (1984).
4. R.E. Carter, "Mechanisms 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. Reynen, H. Bastius, and M. Fiedler, "Use of Powders," in *Ceramic Powder*, Ed. by P. Vincenzini, pp.499~503, Elsevier, Amsterdam (1983).
6. S.H. Hyun and J.G. Paik, "Preparation of Al₂O₃-ZrO₂ Composite Powders by the Use of Emulsions: II. Emulsion-Hot Kerosene Drying Method," *J. Korean Ceramic Soc.*, **25**(3) 284~292 (1988).
7. S.H. Hyun, Hee Soo Lee and Seung Ryong Song, "Low-Temperature Synthesis of Mullite Powders by the Emulsion Technique," *J. Korean Ceramic Soc*, **26**(3) 361~370 (1989).
8. M. Akinc and K. Richardson, "Preparation of Ceramic Powders from Emulsions," in *Better Ceramics Through Chemistry II*, Ed. by C.J. Brinker, D.E. Clark, and Donald R. Ulrich, pp. 99~109, MRS, Pittsburgh (1986).
9. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8) 371~72 (1976).
10. R.L. Stewart and R.C. Bradt, "Fracture of Poly Crystalline MgAl₂O₄," *idid.*, **63**(11-12) 619~32 (1980).