

금속 Alkoxide 로 부터 Cordierite 분말의 합성 및 소결에 관한 연구 (II)

소 결

한문희* · 박금철

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

* 한국동력자원연구소

(1990년 8월 31일 접수)

Synthesis and Sintering of Cordierite from Metal Alkoxides (II) Sintering

Moon-Hee Han* and Keum-Churl Park

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.

* Korea Institute of Energy and Resources

(Received August 31, 1990)

요 약

금속 alkoxide 로서 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 를 사용하여 sol-gel 법으로 합성한 cordierite 조성의 분말의 소결성상에 대하여 연구하였다. 900°C에서 2시간 하소한 분말성형체는 800-980°C에서 고밀도화가 일어났다. 900°C에서 2시간 하소한 분말성형체를 1300°C에서 2시간 소성하므로써 상대밀도 97-98%, 3점 꺾임강도 120-140 Mpa, K_{IC} 2.4-3.7Mpm^{1/2}, 열팽창계수 1.48-1.66×10⁻⁶/°C의 소결체가 얻어졌다.

ABSTRACT

The sintering behavior of cordierite powders synthesized using a sol-gel method of metal alkoxides $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ and $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ was investigated. Densification of the powder compacts fabricated using the precursor powders calcined at 900°C for 2hrs was improved over the sintering temperature range of 800 to 980°C. The powder compacts, fabricated using the calcined precursor powders and sintered at 1300°C for 2hrs, showed relative density of 97-98%, 3-point bending strength of 120-140Mpa, K_{IC} of 2.4-3.7 Mpm^{1/2}, and thermal expansion coefficient of 1.48-1.66×10⁻⁶/°C.

1. 서 론

Cordierite는 그 저팽창율, 고내화도, 저유전율 등의 특증 때문에 구조재료^{1,2)}, IC 기판³⁾으로 촉망되고 있다. 그러나 유리질 또는 결정질 분말을 상압소결하여 고강도,

저기공율, 저열팽창성의 화학 양론적 cordierite 소결체를 얻으려면 소성범위가 그 분해온점 이하 25°C비로 매우 좁기때문에 큰 어려움이 있다⁴⁾. 따라서 Suzuki^{5,6)} 등은 금속 alkoxide로 부터 합성된 분말은 매우 미세하고 유리질이 나 결정질의 것보다 자유에너지 값이 커서 반응성이 큰

침입을 고려하여 금속 alkoxide 를 이용한 sol-gel 법으로 cordierite 전구체 분말을 합성하고 이를 상압 소결하여 고밀도의 소결체를 얻고 있다. 필자 등도 전보⁷⁾에서 금속 alkoxide 로서 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 를 이용하여 sol-gel 법에 의한 균일한 화학양론적 cordierite 전구체 미분말의 합성에 관하여 보고하였으므로 가수분해 반응속도가 느린 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 는 미리 부분적으로 가수분해 반응을 일으키고, 반응속도가 빠른 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 와 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 는 $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 와 반응시켜 반응을 느리게 하는 방법^{5,6)}으로 6종류의 분말을 얻었다. 본보는 이어서 고순도이고 균질인 이들 cordierite 전구체 분말의 소결에 관한 것으로, 하소 및 소성조건이 분말과 소결체의 특성에 미치는 영향이 검토되었다.

2. 실험방법

2.1. 사용 분말

본 실험에서 사용한 분말을 전보에서 기술한 금속 alkoxide 로부터 sol-gel 법으로 합성한 A, B, C, DA, DB 및 DC 의 6종이다. 여기서 분말 A, B, C는 각각 3, 5, 5.0, 6.37 mol%의 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 에 2mol 배의 물이 가해진 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계 용액에서 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 를 미리 부분적으로 가수분해 시킨 다음 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - \text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 - i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 계 용액과 혼합하고 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 20mol 배의 물을 가하여 합성한 것이다. 또한 분말 DA, DB, DC는 다같이 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 - \text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 계 용액에 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계 용액을 혼합하고 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 20 mol의 물을 가하여 합성한 것으로 DA, DB, DC의 차이는 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계 용액의 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 의 mol 비가 전술한 A, B, C의 합성 때와 같다.

2.2. 분말의 하소 및 특성측정

사용분말의 하소조건을 결정하기 위하여 100°C에서 건조한 분말을 전기로 내의 소정온도에서 각각 2시간씩 하소하고 Surface area analyser(Quantachrom 제 monosorb)로 N_2 가스흡착법에 의한 비표면적을 측정했으며, TEM(Jeol 제)으로의 관찰도 하였다. 또한 900°C에서 2시간 하소한 분말은 12Mpa의 압력하에서 $5 \times 10 \times 40\text{mm}$ 의 크기로 일축가압 성형을 한 다음 150Mpa의 압력으로 정수압 성형을 하고 dilatometer(Rigaku 제)로 열간 선수축율을 측정하였다.

2.3. 하소 분말의 소결 및 특성측정

900°C에서 2시간 하소한 분말을 알루미늄 유판에서 분쇄 혼합하여 2.2의 선수축율 측정용 시편제작 때와 같은 조건으로 성형하여 관상 전기 저항로로 1300°C에서 2시간 소성하였다. 이때 가열속도는 900°C까지는 400°C/hr, 900°C 이상에서는 100°C/hr로 하였으며, 900°C에서 2시간 유지시켰다. 소결시편은 Instron 402로 3점 꺾임강도를 측정하고 Vickers 경도계로 K_{IC} 를 구했으며 SEM(Jeol 제)으로 파단면 관찰을 하였다. 또한 부피밀드는 증류수를 이용하여 Archimedes 법으로 측정하였으며 X-선회절분석장치(Rigaku 제)로 결정상 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하소 분말의 특성

3.1.1. 비표면적 및 TEM 관찰

분말의 하소온도에 따른 비표면적 변화는 Fig.1과 같으며 비표면적 437-553m²/g의 건조분말(A, B, C, DA, DB, DC : 524, 553, 519, 481, 437, 449m²/g)은 하소온도가 증가함에 따라 비표면적의 값이 감소되고 분말간의 값 차이도 줄어들고 있으며 그 변화는 800-900°C에서 급격해져, 900°C에서 2시간 하소한 것은 5-32m²/g의 비표면적 값(A, B, C, DA, DB, DC : 19, 31, 32, 5, 11, 10m²/g)을 나타내고 있다. 또한 건조분말의 비표면적이 작았던 D 계열 분말이 900°C하소 후 비표면적도 작아지고 있다. 또한

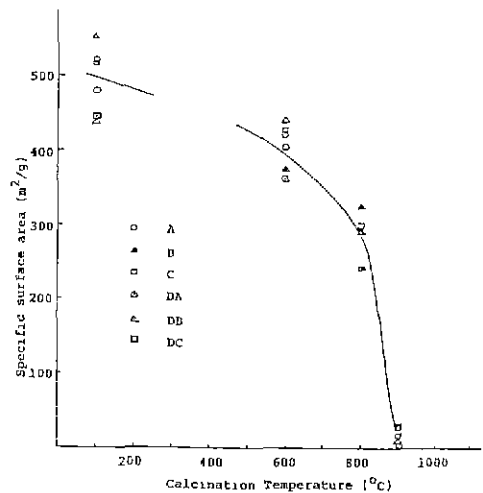


Fig.1. Specific surface area of the powders calcined at different temperature for 2hrs.

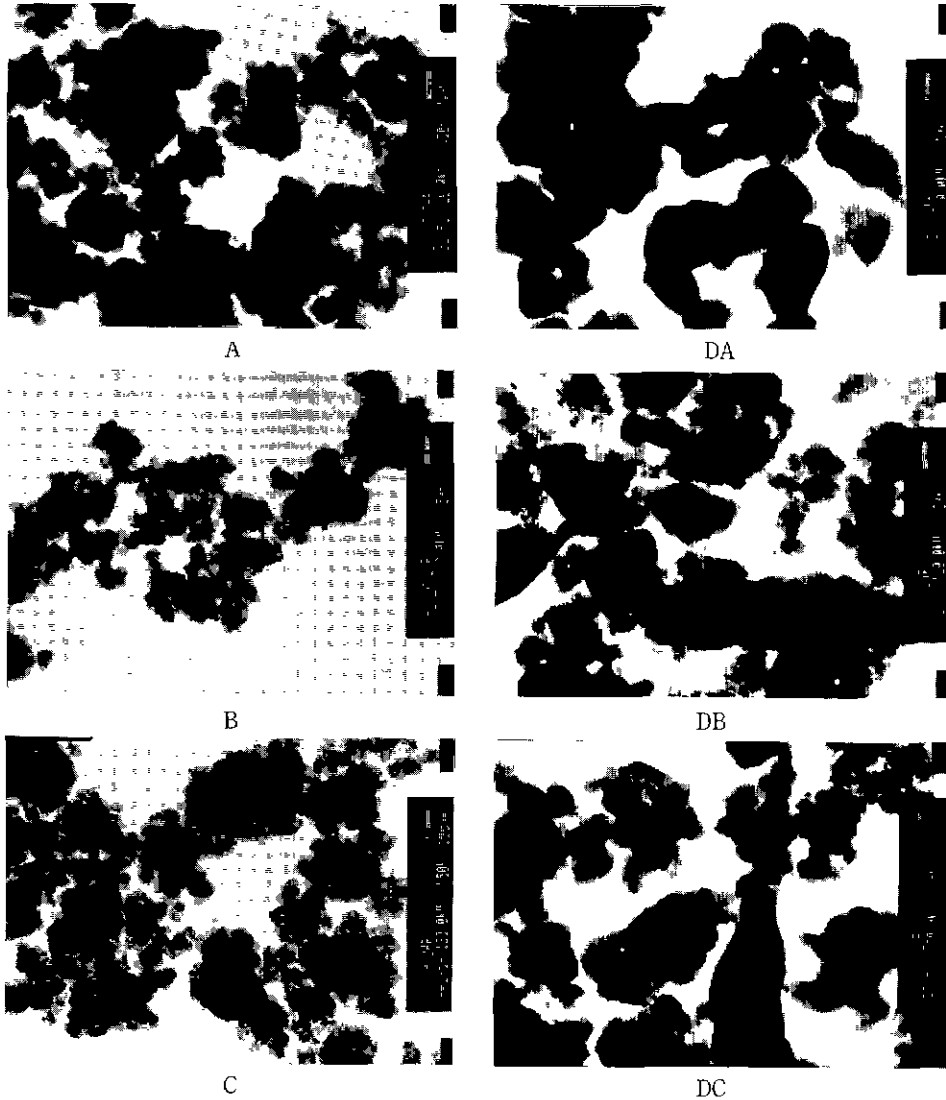


Fig.2. TEM images of the powders calcined at 900°C for 2hrs.

900°C에서 2시간 하소한 분말의 TEM 사진은 Fig.2와 같으며 비표면적이 작은 분말일수록 구형에 가까운 응집 입자형으로 관찰되며, 건조분말도 비표면적이 작은 것이 응집도가 컸다. 따라서 하소온도 증가에 따른 비표면적의 감소는 입자간의 μ -cordierite 화 과정⁷⁾에 따른 응집 현상으로 보이며 D 계열 분말의 비표면적이 하소 전후를 통해서 작은 것은 건조분말의 응집도가 커서 분말이 보다 접촉된 상태에 있어서 μ -cordierite 화 과정을 도운 까닭이다.

3.1.2. 소성 선 수축율

900°C, 1000°C에서 각각 2시간 하소한 분말로 성형된 시편의 1350°C까지의 선수축율 측정 결과는 Fig.3과 같다. 이 결과를 보면 1000°C에서 2시간 하소한 분말로 된 성형체는 소성온도에 따른 소성 선수축율의 변화가 없다. 그러나 900°C에서 2시간 하소한 분말의 경우 다같이 800°C 부근에서 수축이 시작되며 920°C 부근에서의 급격한 수축을 거쳐 980°C 이상에서는 수축이 멈추고 있다. 그리고 980°C까지의 소성선수축율은 하소분말의 비표면적

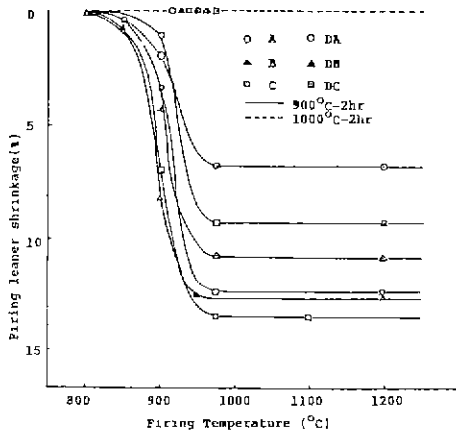


Fig. 3. Linear shrinkage of the test pieces of powders calcined at 900°C-1000°C for 2hrs.

값이 작은 것일수록 작게 나타나고 있다. 이와 같이 980°C에서 소성 수축이 멈춘 까닭은 금속 alkoxide로 합성한 분말은 자유에너지 값이 커서⁴⁾ 이 온도까지 고밀도로 소결이 진행되었기 때문이며 하소분말의 비표면적이 작은 것이 소성 수축율도 작은 것은 하소된 상태에서 보다 소결이 진행되어 있었기 때문이다.

따라서 900°C에서 2시간 하소한 거의 비정질상태^{5,7)}의 분말 성형체는 900°C 근방에서 고밀도로 소결이 됨으로 비교적 저온에서 이론 밀도의 소결체가 얻어질 것 같다.

3.2. 소결체의 특성

900°C에서 2시간 하소한 분말의 성형체를 900°C에서 2시간 유지시켜 1300°C에서 2시간 소성한 소결체의 X-선 회절분석결과는 다같이 α -cordierite 만의 특성을 나타냈으며 소결체의 물리적 특성은 Table 1과 같다. Table 1의 물리적 특성 측정결과를 보면 시편의 이론 밀도는 83-98%, 3점 꺾임강도는 99-140Mpa로 측정되었는데, 밀도와 꺾임강도는 900°C에서 하소한 분말의 비표면적이 5-10m²/g인 것이 가장 작고, 31-32m²/g인 것이 다음으로 작으며, 11-19m²/g인 것이 가장 크게 나타나고 있다. 이와같은 사실은 Fig. 4시편의 파단면 SEM 사진에서도 확인되는데 하소분말의 비표면적이 10m²/g이하로 작은 것은 이미 소결이 많이 진행되어 분말의 활성이 작고, 비표면적이 31m²/g 이상인 것은 소결이 덜 진행되어 분말의 활성은 크나, 응집도가 낮아서 물질이동이 어렵기 때문에 해석된다. 따라서 금속 alkoxide로부터 sol-gel 방법으로 합성한 분말로 고밀도의 소결체를 얻으려할 경우

Table 1. Properties of the powder compacts sintered at 1300°C for 2hrs

Properties Series	Bulk density (g/cm ³)	Relative density (%)	M O.R (Mpa)	K _{IC} (Mpm ^{1/2})	C.T.E (×10 ⁻⁶ /°C, 25-800°C)
A	2.473	98.45	124.8	2.87	1.66
B	2.432	96.80	120.4	2.39	1.59
C	2.446	97.36	120.0	3.02	1.48
DA	2.091	83.18	46.0	-	0.586
DB	2.469	98.28	140.3	3.74	1.54
DC	2.313	92.10	98.9	-	1.239

그 하소조건은 하소분말의 비표면적 값을 기준하여 정해야 할 것 같다. K_{IC} 값은 2.4-3.7Mpm^{1/2}, 25-800°C까지의 열팽창계수는 0.586-1.66×10⁻⁶/°C로 측정되었는데 상대밀도 83-92%인 시편에서는 상대밀도가 낮아 K_{IC} 값을 측정할 수 없었다. 열팽창 계수는 대체로 밀도가 작은 것이 작게 나타나고 있는데 이는 기공이 열팽창을 흡수하기 때문으로 해석된다.

4. 결 론

금속 alkoxide로서 Si(OC₂H₅)₄, Al(OC₂H₇)₃, Mg(OC₂H₅)₂를 사용하여 가수분해 속도가 느린 Si(OC₂H₅)₄를 미리 부분가수분해 시키고 가수분해 속도가 빠른 Al(OC₂H₇)₃와 Mg(OC₂H₅)₂를 i-C₄H₉OH와 반응시켜 가수분해를 억제하는 방법과 Al(OC₂H₇)₃와 Mg(OC₂H₅)₂만을 i-C₄H₉OH와 반응시키는 방법으로 합성된 젤 분말의 소결에 관한 연구로 얻어진 결과는 다음과 같다.

- 1) Alkoxide로 합성한 분말을 각 온도에서 2시간씩 하소하면 분말의 비표면적이 감소되며 감소율은 800-900°C에서 급격히 커졌다
- 2) 900°C에서 2시간 하소한 분말 성형체의 소성 선 수축은 800°C 근방에서 시작되고 920°C 근방에서 수축율이 급격히 커졌다가 980°C 이상에서는 수축이 멈추었다.
- 3) 900°C에서 2시간 하소한 분말 성형체를 1300°C에서 2시간 상압 소결 시키므로 상대밀도 97-98%, 3점 꺾임강도 120-140Mpa, K_{IC} 2.4-3.7Mpm^{1/2}, 열팽창계수 1.48-1.66×10⁻⁶/°C의 소결체가 얻어졌다.
- 4) 소결시편의 밀도와 강도는 하소분말의 비표면적 값과 관계가 크므로 고밀도 소결체를 얻기 위해서는 적합한 하소조건을 결정할 필요가 있었다.

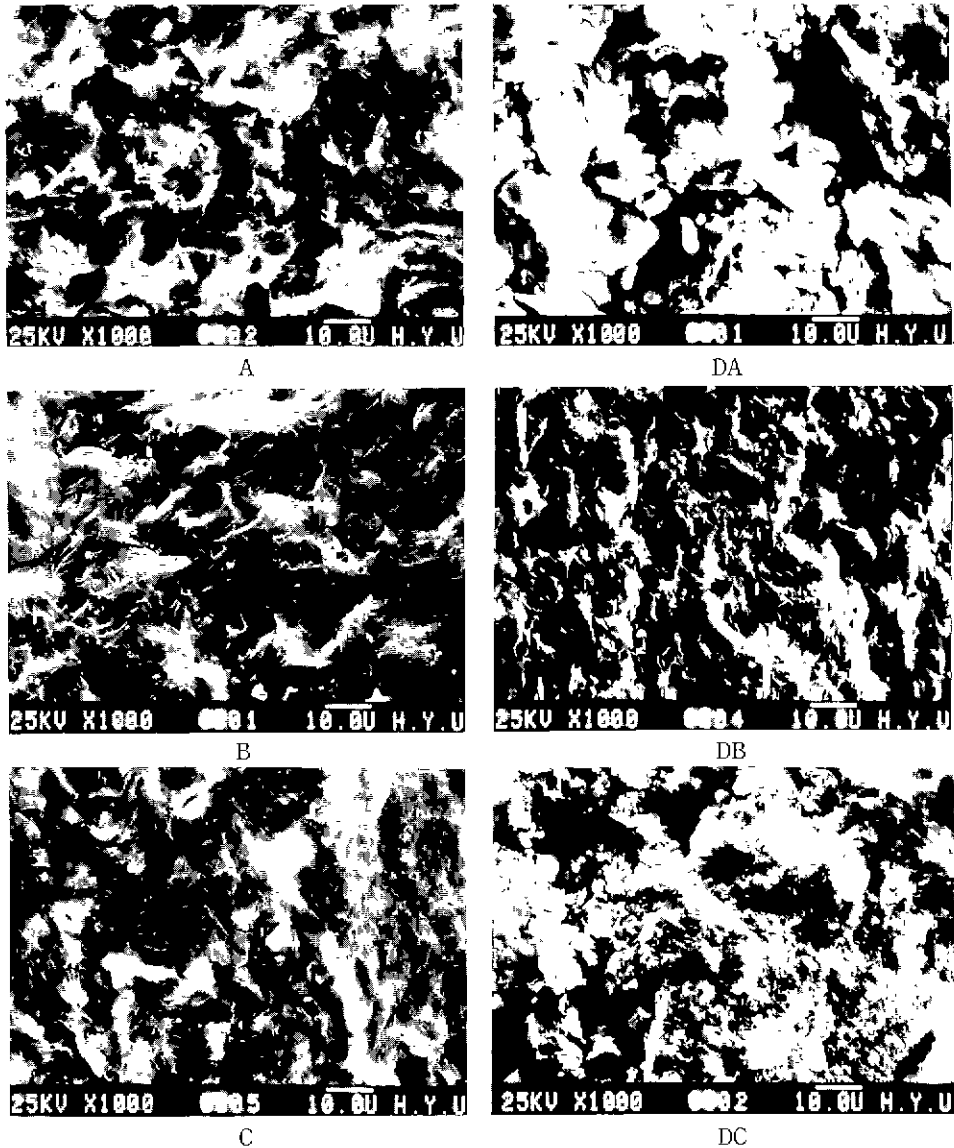


Fig.4. SEM images of the fractured surfaces of the powder compacts at 1300°C for 2hrs.

[감사의 글]

본 연구는 1988년도 문교부 신소재 연구개발사업의 일환으로 진행된 것이며 심심한 감사를 드리는 바이다.

REFERENCES

1. Y. Hirose, H. Doi and O. Kamigaito, "Thermal

Expansion and Hot-Pressed Cordierite Glass Ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, 3, 153-55 (1984).

2. Idem, "Estimation of the Amount of Residual Glass in Devitrified Cordierite," *J. Mater. Sci. Lett.*, 3, 95-96 (1984).

3. H. Suzuki, K. Ota and H. Saito, "Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alkoxide (Part

- 2),” *J. Ceram. Soc., Japan*, **95** (2), 170-175 (1987).
4. R. Morell, “The Mineralogy and Properties of Sintered Cordierite Glass Ceramics,” *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **28**, 53-71 (1979).
5. H. Suzuki, K. Ota and H. Saito, “Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alkoxides (Part 1),” *J. Ceram. Soc., Japan*, **95** (2), 163-69 (1987).
6. R. Roy, “Gel Route to Homogenous Glass Preparation,” *J. Am. Ceram. Soc., Discussion and Notes*, **52**, 344 (1969).
7. 한문희, 박금철, “금속 Alkoxide 로 부터 Cordierite 분말의 합성 및 소결에 관한 연구 (1)” *요업학회지*, **27** (5), 625-630 (1990).
8. H. Suzuki, Y. Tomokiyo, Y. Suyama and H. Saito, “Preparation of Ultra-Fine Mullite Powder from Metal Alkoxides,” *J. Ceram. Soc., Japan*, **96** (1), 67-73 (1988).