

코디어라이트 조성에 있어서 결정질 상의 정량분석에 관한 연구

박용완, 현부성*, 원종원
한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791
*한양대학교 산업과학연구소, 서울, 133-791

A Study on the Quantitative Analysis of Crystalline Phase in Cordierite Composition

Yong Wan Park, Buh Sung Hyun* and Jong Won Won
Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, KOREA
*The Research Institute of Industrial Sciences, Hanyang University, Seoul, 133-791, KOREA

요 약

결정화 유리에서의 결정질 양의 측정, 혹은 소결체에서의 잔류 유리량을 측정할 때 유용한 방법을 찾아내기 위하여 현재까지 보고되어 있는 방법중에서 XRD를 이용한 Ohlberg의 방법과 Wakelin 등의 방법을 이용하여 코디어라이트 조성의 유리와 α -코디어라이트의 혼합물에 대하여 결정질 양을 측정하였다.

Ohlberg의 방법은 한 각도에서 측정하는 경우, 약 4~5%의 오차를, 4각도에서 측정하여 평균한 경우에는 2~3%의 오차를 보였으며, Wakelin등의 방법은 실험 양이 많았지만 2~3%의 오차를 보였다.

ABSTRACT

In order to investigate the best useful method for determination of crystallinity of glass-ceramics or estimation of the amount of residual glass in sintered body, already reported Ohlberg's and Wakelin et al's methods by X-ray diffraction were selected.

Crystallinities for mechanical mixtures of cordierite composition glass and α -cordierite were determined by two methods and compared. Ohlberg's method were accurate to about 4~5% error in the case of one point measurement. And the average of four points measurement showed about 2~3% error. Wakelin et al's method required relatively more experimental efforts and also showed about 2~3% error.

1. 서 론

코디어라이트 ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)는 열팽창계수 ($\sim 18 \times 10^{-7}/^\circ C$)가 작고, 비유전율(~ 6)이 낮은 재료이다. 현재는 낮은 열팽창계수를 이용하여 자동차 배기가스 정화용 촉매담체, 내화갑 등에 이용되고 있으며, 장래에 알루미늄을 대신하여 다충회로기관용 재료로써 사용될 가능성을 가지고 있다[1, 2].

코디어라이트 세라믹을 제조하는 방법에는 원료분말을 혼합, 가열하여 고상반응에 의하여 합성 및 소결하는 방법과, 코디어라이트 조성의 혼합물을 고온에서 용융한 후에 급랭하여 유리를 만들고 나서, 열처리하여 결정화시키는 방법이 있다[3, 4].

전자의 방법으로 소결체를 만들때 순수한 코디어라이트의 낮은 열팽창계수에 비해 다소 큰 열팽창계수를 보이는 경우가 있는데, 이러한 큰 열팽창계수의 한가지 이유는 소결체내에 유리상이 존재하기 때문이다. 이러한 경우 소결체의 잔류 유리량의 정확한 정량은 중요하게 된다. 또한 후자의 결정화 유리방법에 있어서도 유리량의 정량은 중요한 과제가 되어왔다.

본 연구의 목적은 전보[5]에 이어서 제조 방법에 상관없이 코디어라이트 조성의 세라믹스에 있어서 결정질 양(혹은 비정질 양)을 결정하는 가장 정확한 방법을 찾는 것이다. 전보[5]에서는 코디어라이트 조성의 유리과 β -코디어라이트의 혼합물에 대해서 XRD를 이용한 2가지 방법과 FT-IR을 이용한 방법을 평가해본 결과, XRD를 이용하는 Ohlberg[6]의 방법이 약 5%의 오차로 가장 정확한 방법이었다. 본 연구에서는 전보에서 가장 정확했던 Ohlberg의 방법 및 Wakelin등[7]의 방법을 이용하여 코디어라이트 조성의 유리과 α -코디어라이트의 혼합물에 대하여 결정질 양(혹은 비정질 양)을 정량하고 평가하였다.

2. 실험 방법

화학양론 조성의 코디어라이트 유리를 만들기 위하여, 출발 원료로서 SiO_2 , $(MgCO_3)_4$, $Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$, $Al(OH)_3$ 를 사용하였다. 실리카는 Hayashi Pure Chemical Industries Ltd.의 특급 시약을 사용하고, 나머지는 모두 1급시약을 사용하였다.

알루미늄 도가니에서 $1600^\circ C$ 12시간 용융후 순수에 부어 급랭시킨 것을 분쇄하여 325mesh 이하의 것을 코디어라이트 조성 유리시료로 취했다. 또한 α -코디어라이트는 JCPDS 13-293 (asterisk)에 나와 있는 방법을 참고로하여 코디어라이트 조성의 유리를 $1000^\circ C$ 에서 12일간 유지하여 합성하였다.

이렇게 만들어진 α -코디어라이트와 코디어라이트 조성의 유리를 100wt% 유리에서 100wt% α -코디어라이트까지 5wt% 간격으로 21가지의 시료를 준비하였다. 소수점 이하 4자리의 저울을 이용하여 칭량한 후, 균질한 혼합을 위하여 아세톤을 사용하여 습식혼합하였으며, 유리질의 양에 따라서 G0(100wt% α -코디어라이트), G5(95wt% α -코디어라이트+5wt% 유리), G15 ... G95, G100(100wt% 유리)으로 명명하였다.

이렇게 준비된 시료에 대하여 scanning speed $4^\circ/min$ 으로 $2\theta = 8^\circ \sim 35^\circ$ 범위에서 X-선 회절도를 구했으며, $2\theta = 21^\circ, 23^\circ, 25^\circ, 27^\circ$ 에서의 산란 강도를 구하였다. 이때 노출시간은 40초로 하였다. 또한 $2\theta = 8^\circ \sim 35^\circ$ 범위에서 0.2° 간격으로 X-선 산란강도를 읽었다. 사용 기기는 Rigaku사의 RAD-C X-ray diffractometer였다.

3. 결과 및 고찰

고분자 학자였던 J. E. Field는 비정질 상의 X-선 산란강도는 결정질 양에 따라서 비례적으로 감소할 것이라고 주장하였다. S. M. Ohlberg[8] 등은 이러한 제안이 결정화 유리에

적용될 수 있는가를 검토하여, 다음과 같은 식으로 $\pm 5\%$ 이하의 오차 범위내에서 결정질 양을 측정할 수 있다고 보고하고 있다.

$$\text{Percent crystallinity} = 100(I_g - I_x) / (I_g - I_b)$$

- 이때 I_g : 모유리의 산란강도
- I_x : 결정화된 유리의 산란강도
- I_b : 모유리와 화학적으로 동일한 조성의 결정질 물질의 산란강도
- I_g, I_x, I_b 는 모두 일정각에서 측정한다. 회절 피크와 겹치지 않으면서 산란강도가 강한 곳

Fig. 1에 몇가지 시료에 대한 X-선 회절도를 나타냈다. 예상과 같이 결정질의 양이 많아질수록 회절강도는 증가하였으며, 비정질의 양이 많아질수록 25° 부근의 비정질에 의한 산란강도는 커지고 있다. Fig. 2에 21종의 시료에 대해서 Ohlberg식에 의해 구한 결정질 양(measured crystallinity)과 준비된 결정질 양(prepared crystallinity)을 나타냈다. 각각의 시료에 대하여 4각도에서 산란강도를 측정하여 결정질 양을 구했으며 이것들의 평균도 나타냈다. Ohlberg식에 의해 구한 값이 준비된 값보다 대개 높은 값을 나타냈으며, 한 각도에서의 값은 최대 4~5%의 오차를 보이고, 이것들의 평균 값은 2~3%의 오차를 보이고 있다.

Wakelin등[7]은 Ohlberg와 비슷한 방법으로 결정질의 양을 측정하고자 하였다. 일정각도 범위에서 산란강도를 읽어 그것으로부터 결정질 양을 구하고자 하였는데, Ohlberg의 방법과 다른 점은 여러 각도에서 산란강도를 구한다는 것과 그 범위내에 회절선이 포함될 수 있다는 것이다. 본 실험에서는 $8 \sim 35^\circ$ 의 각도범위에서 0.2° 간격으로 산란강도를 구하였다. Fig. 3에 결정질 표준시료(G0), 비정질 표준시료(G100)와 이것들의 혼합물(G50) X-선 회절도를 나타냈다. I_b, I_x, I_g 를 비정질, 결정질, 미지결정량의, 일정각도에서의 산란강도라고 하면, $(I_b - I_x)$

vs. $(I_c - I_a)$ 를 plot하여 최적 직선을 구한 후, 그것으로부터 결정질 양 A_c 를 얻을 수 있다.

$$(I_b - I_x) = A_c(I_c - I_a) + B$$

이때 B는 작아야하고 이론적으로는 영이다. A_c 는 다음식과 같이 최소자승법으로 주어진다.

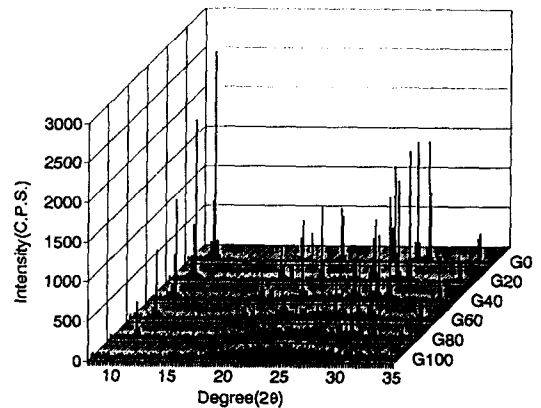


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of samples.

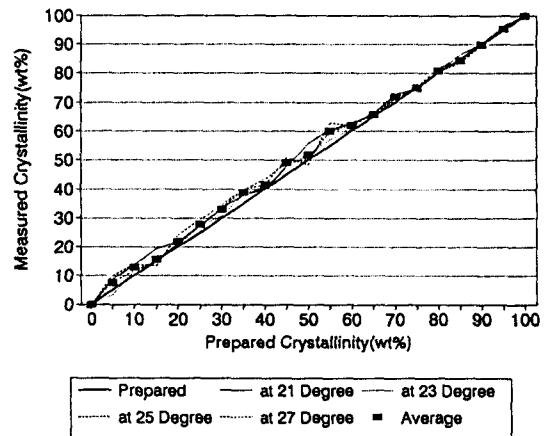


Fig. 2. Crystallinity determined by Ohlberg's Eq. vs. prepared crystallinity for mixtures of α -cordierite and glass.

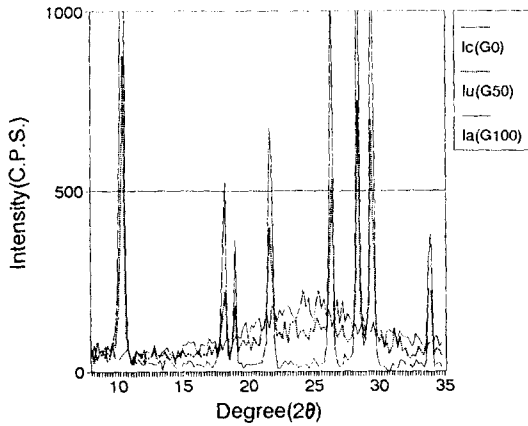


Fig. 3. Schematic representation of Ia, Ic, lu for G0, G50 and G100.

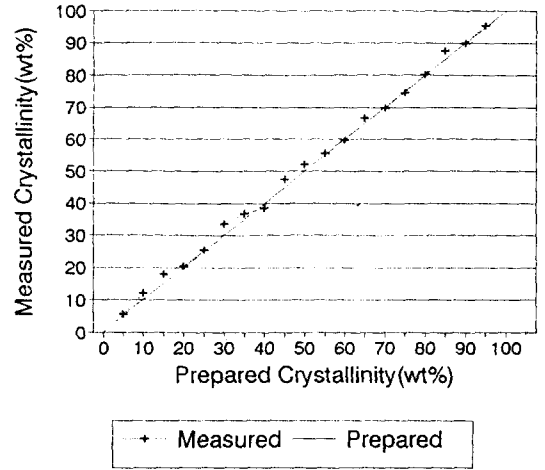


Fig. 5. Crystallinity determined by Wakelin's Eq. vs. prepared crystallinity for mixtures of α -cordierite and glass.

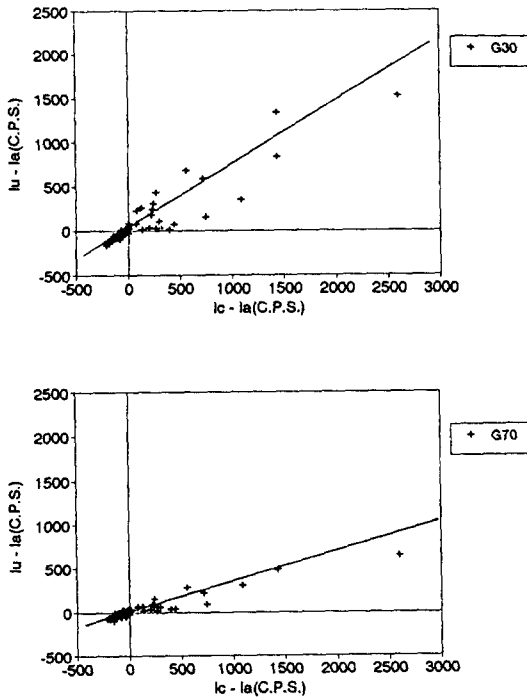


Fig. 4. Plots of $I_u - I_a$ vs. $I_c - I_a$ for G30 and G70.

$$A_c = \frac{\sum xy - (1/n)\sum x \sum y}{\sum x^2 - (1/n)(\sum x)^2}$$

이때 $x = I_c - I_a$, $y = I_u - I_a$, n 은 측정 횟수

Fig. 4에 몇가지 시료에 대해서 $I_u - I_a$ vs. $I_c - I_a$ 를 plot하였다. 모든 시료에 대하여 이러한 plot을 구한 후, 이것의 직선의 기울기를 읽어 A_c 값으로 취했다. A_c 값과 준비된 값을 plot한 것을 Fig. 5에 나타낸다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 이 방법에 의한 오차는 최대 2~3%를 보이고 있다. 이것은, 비정질의 양(혹은 결정질의 양)을 정량하는데 있어서 결정질에 의한 산란을 이용하는 방법과 비정질에 의한 산란을 이용하는 방법이 있는데, Ohlberg는 결정질 표준시료를 준비하기 어렵다는 이유를 들어 비정질 산란을 이용한 식을 제시한 반면에, Wakelin등은 위에서 알 수 있듯이 비정질 산란과 결정질 산란을 동시에 이용하고 있고 또한 최소자승법을 이용하여 결과치의 신뢰도를 높이고 있기 때문이다. 그러나 Wakelin등의

방법은 실험의 수고가 많은 방법이다. 위의 결과를 얻는데에만 2830 point에서의 산란강도 측정이 필요했다.

4. 결 론

코디어라이트 조성의 유리와 합성된 α -코디어라이트를 기지의 비율로 혼합한 후에 Ohlberg의 방법과 Wakelin의 방법을 이용하여 결정질 양을 평가한 결과, Ohlberg의 방법은 한 각도에서는 최대 4~5%의 오차를, 4각도에서 측정하여 평균한 경우에는 2~3%의 오차를 보였으며, Wakelin의 방법은 2~3%의 오차를 보였다.

참 고 문 헌

- [1] 河村勳, ガラスハンドブック, (朝倉書店, 1975), p. 198
- [2] D. R. Bridge, D. Holland and P. W. McMillan, Glass Technology, 26 (1985), p. 286
- [3] W. Zdaniewski, J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975), 163
- [4] 素木洋一, 工業用陶磁器, (技報堂, 1969), p.309
- [5] Y. W. Park and B. S. Hyun, J. Kor. Asso. Crys. Growth 2 (1992), 47
- [6] S. Ohlberg and D. Strickler, J. Am. Ceram. Soc. 45 (1962), 170
- [7] J. H. Wakelin, H. S. Virgin and E. Crystal, J. Appl. Phys., 30 (1959), 1654