

다공성 Mullite 세라믹스 제조 및 그 특성

김병훈 · 나용한

전남대학교 무기재료공학과

(1993년 6월 16일 접수)

Fabrication of Porous Mullite Ceramics and Its Properties

Byung-Hoon Kim and Yong-Han Na

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Chonnam Nat. Univ.

(Received June 16, 1993)

요 약

최근 환경분야에서 고체 폐기물처리시 고온용 세라믹 가스 필터로서 이용되는 Mullite 세라믹스는 낮은 열팽창 계수, 높은 비중 연화점 등 열적특성이 우수하다. 본 실험은 식품 공업, 담체, 특히 고온가스 필터재로 유용한 Mullite질 다공성 세라믹스를 제조하는데 있어서 출발원료 정상에 따른 다공성 Mullite 조결체의 기계적, 열적특성 및 기공경 특성에 대하여 연구하였다. 미세구조는 출발원료에 따라서 각각 상이하였으며 기계적 강도 및 내열 스프링성은 M2 시편이 가장 우수하였으며 기공경 분포는 0.3 μm 에서 16.6 μm 까지 변화되었으며 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 이용한 시편에서는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 열분해에 의해 매우 큰 기공경과 폭넓은 기공경 분포를 나타내었다.

ABSTRACT

Mullite ceramics have recently been utilized as ceramic gas filters for high-temperature treatment of solid wastes due to their low thermal expansion coefficient and high refractoriness under load. In this experiment, mechanical, thermal and microstructural properties of porous mullite ceramics, which were used as carriers and high-temperature gas filters in food industry, were investigated as a function of starting raw materials. Porous mullite ceramics showed different microstructures depending on their starting materials. The specimen M2 had excellent resistance to thermal spalling and high mechanical strength. The average pore size varied from 0.3 μm to 16.6 μm , and porous mullite ceramics fabricated by thermal decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$ had very large pores and broad distribution of pore size.

1. 서 론

mullite는 산화물 세라믹스중에서도 내열성, 고온에서 기계적강도가 우수하여 고온 구조 재료로서 주목되고 있는데 이것은 mullite가 갖는 낮은 열팽창계수, 1850°C의 높은 용융점, 높은 하중연화점, 침상구조의 특성에 기인한 것으로 보고되고 있다¹⁾. mullite의 특성은 Al_2O_3 와 SiO_2 와의 비, 소성온도, 불순물 등에 의해 크게 좌우되며 고순도의 mullite를 제조하기 위해서는 가수분해법, Sol-gel법, 공침법, 수열합성법 등의 액상 합성법을 이용하고 있으며 이 방법을 이용함으로써 유리상과 불순물을 극소화시키고 소결특성을 현저히 개선시켜서 1400°C의 고온에서도 Al_2O_3 보다도 높은 열간강도와 내크립성, 단

열, 경량성, 내열충격에 있어서 다른 세라믹스 소재와 기존 mullite에 비해 우수한 특성을 나타내게 된다²⁾. 한편 mullite의 주된 용도는 내마모기계 부품인 로울러나 체인벨트, 고온내열 부품인 노심관, 세터, 도가니, 보호판과 단열용 부재, 열교환기 및 전기 절연 부품등으로 이용되고 있다. 또한 가연성 고체 폐기물 처리는 고온에서 소각하게 되는데 이때 각종의 분진이 발생되므로 이를 효과적으로 처리할 수 있는 여과제로서 세라믹스 고온 가스 필터를 이용하며 이외에도 화력 발전소에서 배출되는 각종의 분진과 엔진 등에서 발생하는 연소가스의 완전연소를 위한 촉매 물질의 담체로의 응용이 이루어지고 있다³⁾. 본 연구는 식품, 양조 공업등에 있어서 분리, 농축, 공업배수의 여과, 폐수처리용 산기체, 담체등에

응용 가능하고 폐기물⁴⁾ 소각로, 화력발전 등 고온가스 필터에까지 폭넓게 사용될 수 있는 mullite질 다공체 제조에 관한 연구로서 출발원료성상에 따른 mullite 소결체의 미세구조 변화 및 기공경 특성, 기계적 특성에 대한 것으로서 알루미나 출발원료로서 초미분 Al₂O₃, aluminum hydroxide, kaolin으로 하고 쉘리카원으로서 초미분 SiO₂ 및 20 μm의 평균입경을 갖는 규석을 사용하여 각각의 배합비에 의해 원료를 배합하여 출발원료 성상에 따른 mullite의 소결체의 기계적 특성과 기공경 변화 및 내열스프링성과 미세구조 변화를 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 출발물질 및 시편 성형

mullite를 합성하는 방법에는 여러가지의 방법이 있으며 각각 방법에 따라 출발원료종도 상이하다. 본 실험은 오래전부터 사용되어온 고상법을 이용하였다. 알루미나 원료원으로서 초미분 Al₂O₃, Al(OH)₃, kaolin으로 하였으며 쉘리카원으로서는 극초미분 SiO₂와 미분 SiO₂를 사용하였으며 이들 원료의 화학성분 및 평균입경은 Table 1과 Fig. 1과 같다. 이들 각각의 원료는 mullite의 이론 조성인 Al₂O₃와 SiO₂가 3 : 2 몰비의 조성이 이루어지도록 Table 2와 같이 각각 배합한 다음 Al₂O₃ Ball로 24시간 ball milling한 다음 건조시켜 200# 체를 이용하여 체로 걸렀다. 여기에 분자량 1500인 PVA 5 wt% 수용

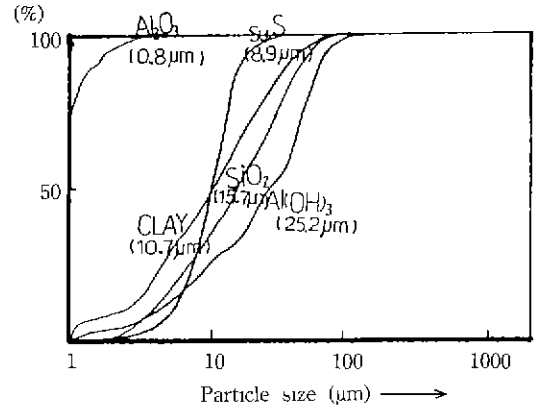


Fig. 1. Particle size distribution of starting raw materials.

액을 이용하여 적량 첨가하고 유발해서 Mixing한 다음 20 mm×50 mm 크기의 금형을 이용하여 1000 kg/cm²의 성형압으로 시편을 제조하여 110°C에서 24시간 동안 건조시킨 다음 1650°C로 3시간 소성시켰다.

실험공정에 대한 전체 흐름도는 Fig. 2와 같다.

2.2. 측정

출발원료에 따른 mullite 광물상 합성여부를 알아보기 위하여 RIGAKU사제 엑스선 회절분석(XRD)를 이용하여 광물상을 분석하였다. 소결후 시편의 화학조성은 RIGAKU사제 model 3070 XRF를 이용하여 분석하였다.

Table 1. Chemical Compositions of Raw Materials

Components Raw materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Ultrafine Al ₂ O ₃	0.04	99.64	0.07	0.05	0.04	0.08	—	0.02
Al(OH) ₃	0.05	99.56	0.03	0.03	0.01	0.35	0.04	0.01
Clay	54.88	29.62	2.06	0.15	0.13	—	1.88	0.69
Ultrafine SiO ₂	98.05	0.36	0.09	0.22	0.09	0.02	0.28	—
Fine SiO ₂	99.52	0.3	0.06	0.06	—	—	0.21	0.01

Table 2. Batch Formulations for Experiment (wt%)

Batch name Raw materials	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Ultrafine Al ₂ O ₃	72.8	72.8	—	—	36.4	56.4
Ultrafine SiO ₂	27.2	—	27.2	—	27.2	7.2
Fine SiO ₂	—	27.2	—	27.2	—	—
Clay	—	—	—	—	—	36.4
Al(OH) ₃	—	—	72.8	72.8	36.4	—

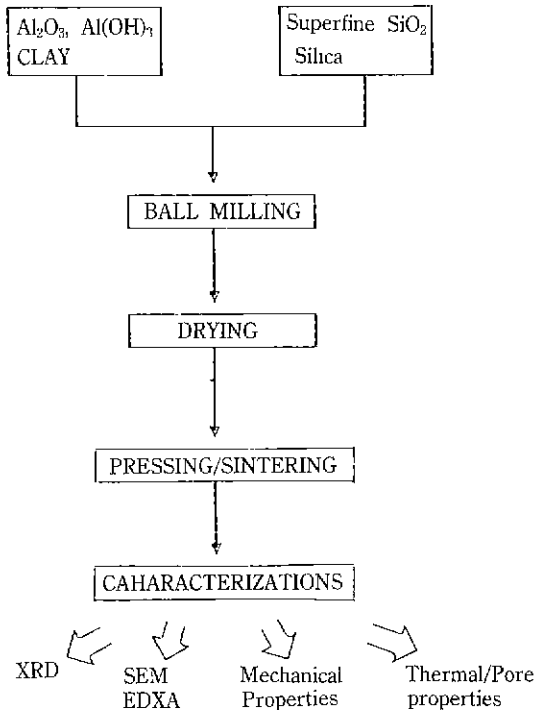


Fig. 2. Procedure of specimen preparation.

소결된 시편내의 광물상의 정량분석은 다음의 방법을 이용하여 구하였다. 고순도 알루미나 Al_2O_3 (Al_2O_3 99.5%, 입경 $0.5 \mu m$)를 $1600^\circ C$ 에서 1시간 소성한 것을 표준물질로 하여 $2\theta = 43.3^\circ$ 의 피크 높이 높이비로서 얻었고 유리량은 시편을 분쇄하여 ASTM 170Mesh체를 이용하여 전통시킨 것을 10 gr씩 폴리에틸렌 용기에 넣어 HF 10 wt% 수용액을 1000 ml 첨가한 다음 시료를 서서히 교반하여 상온에서 2시간 유지시킨 다음 건조시켜 전기로에서 $1000^\circ C$ 에서 1시간 가열한 다음 아래와 같은 식에 의하여 광물상을 정량분석하였다.

$$\text{mullite량(wt\%)} = f(\text{HF처리 잔량무게비} - \text{코린덤량})$$

$$\text{유리량(wt\%)} = 100 - (\text{코린덤량} + \text{mullite량})$$

상기 식에서 f는 mullite의 불화 수소산에 대한 용해 보정계수로서 1.01로 하였다.

출발원료의 입경은 영국 Malvern사제 particle sizer 3600 E type을 이용하여 측정하였으며 미세구조는 일본 JEOL사제 JSM-840A를 이용하여 관찰 하였으며 소결체 내부의 미세기공경 분포는 미국 Quantachrome사제 Autoscan-33 mercury porometer를 이용하여 기공경 분포를 측정하였고 내열충격성은 $1100^\circ C$ 에서 30분간 유지한

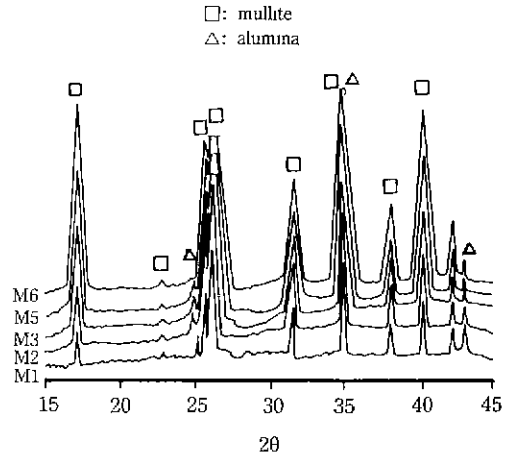


Fig. 3. XRD patterns after firing at $1650^\circ C$ for 3 hrs.

Table 3. Mineral Compositions after Firing at $1650^\circ C$ for 3 hrs

Batch name	Minerals	Mullite	Corundum	Glasses
M1		88.60	10.21	1.19
M2		90.97	8.25	0.78
M3		88.82	7.83	3.35
M4		94.38	2.78	2.84
M5		94.53	3.25	2.22
M6		95.68	1.73	3.02

다음 공냉 12 cycle 반복한 다음 수냉 5cycle후 외관의 균열 유무로서 비교하였다.

기계적 강도는 3점 공강도로 하여 측정하였고 측정 조건은 span 30 mm였고 cross head speed는 2 mm/min으로 하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 광물상

$1650^\circ C$ 에서 3시간 소결시킨 각각의 시편에 대한 XRD 결과는 Fig. 3과 같고 모두 미반응 Al_2O_3 가 소량 존재하고 있으며 대부분의 결정상은 mullite로 이루어져 있음을 알 수 있다. 화학적 정량법에 의한 광물상은 Table 3과 같으며 화학 성분은 Table 4와 같다. mullite 생성이 가장 많은 시편은 M6로서 초미분 알루미나에 초미분 SiO_2 와 초미분 점토를 이용한 것으로서 초미분 알루미나와 초미분 SiO_2 를 이용한 M1 시편보다 훨씬 많은 양의 mul-

Table 4. Chemical Compositions after Firing at 1650°C for 3 hrs

Batch name Comp.	M1	M2	M3	M4	M5	M6
SiO ₂	26.80	27.12	26.36	27.52	29.94	26.32
Al ₂ O ₃	72.14	72.12	72.65	71.69	71.412	72.27
Fe ₂ O ₃	0.08	0.09	0.12	0.06	0.79	0.12
CaO	0.23	0.15	0.17	0.14	0.19	0.61
MaO	0.22	0.15	0.11	0.14	0.18	0.22
Na ₂ O	0.19	0.12	0.19	0.17	0.18	0.15
K ₂ O	0.33	0.21	0.32	0.21	1.06	0.28
TiO ₂	—	—	—	—	0.20	—

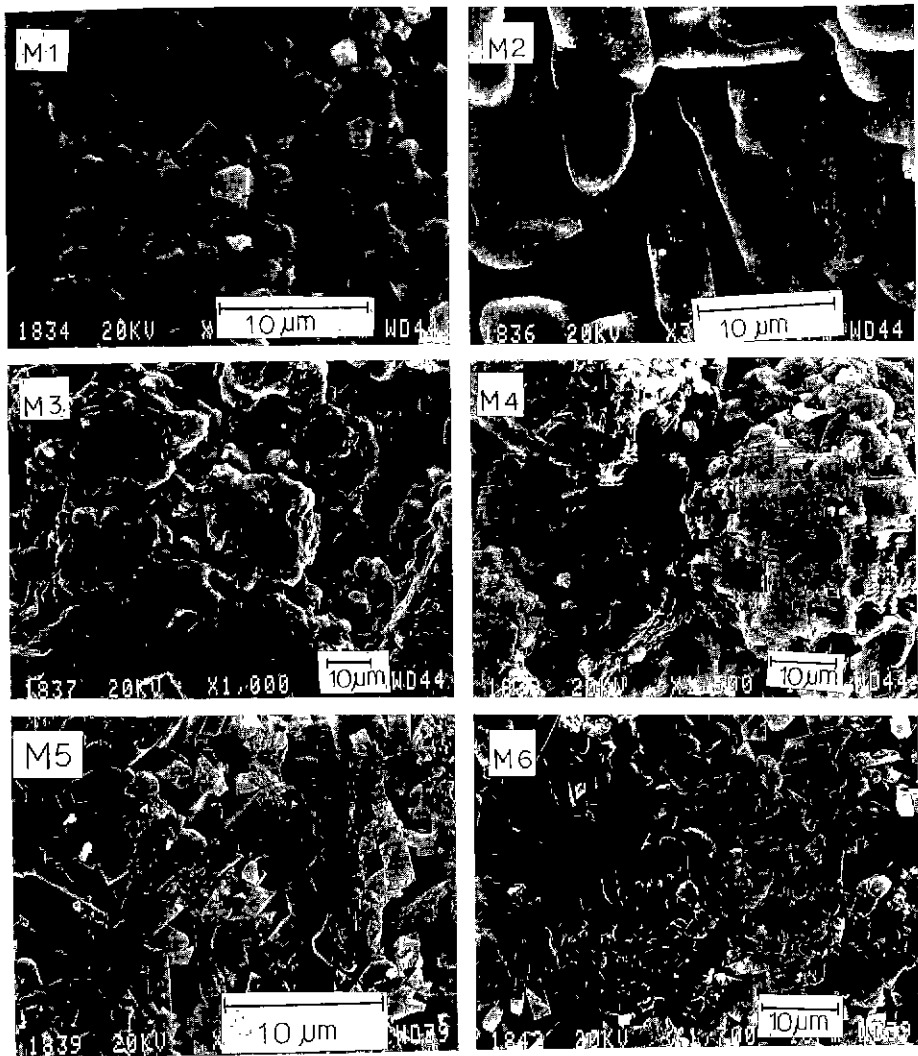


Fig. 4. SEM photographs of each specimens after firing at 1650°C for 3 hrs.

lite가 생성되어 있음을 알 수 있다.

이것은 점토가 초미분 Al_2O_3 와 초미분 SiO_2 가 반응하여 mullite를 형성하는 것보다 점토 자체가 층간 구조를 갖고 원자간 이동이 용이하여 M6 시편에서 mullite 형성이 보다 용이하게 이루어진 것으로 사료되며⁶⁾ 알루미늄나 출발원료로 초미분 알루미늄보다 활성이 높은 $Al(OH)_3$ 를 이용한 M4, M5 시편에서 mullite 생성이 용이하였으며 동일 $Al(OH)_3$ 배합에서 SiO_2 원을 8 μm 초미분과 25 μm 의 SiO_2 를 이용하였을 때에도 마찬가지로 8 μm 의 SiO_2 보다 25 μm 의 SiO_2 시편에서 mullite 생성량이 많았다 이것은 일반 mullite의 합성에서의 결과와 상이한 것으로서 이에 대한 보다 정량적인 연구가 요망된다고 사료된다.

3.2. 미세구조 및 물성

1650°C에서 3시간 소성후의 미세구조는 Fig. 4와 같으며 각각 상이한 미세구조를 나타내고 있음을 알 수 있다. M1의 경우 각진 다면체의 결정입이 두드러지고 M2의 경우는 주상정의 결정입으로 이루어져 있고 M3와 M4는 $Al(OH)_3$ 의 분해에 의해 형성된 판상으로 다공성의 구상 및 판상이 혼재된 결정입으로 이루어져 있으며 M5와 M6는 각종의 원료가 첨가된 판상으로 주상정 및 구상, 판상 등 각종의 morphology를 갖는 미세구조를 나타내고 있음을 알 수 있다. 기공율 및 부피비중은 Table 7와 같으며 M2 시편에서 가장 우수한 소결성이 발현되었으며 기공율도 17.38%로 최저이고 부피비중도 가장 높은 2.52 gr/cm^3 이었다. 부피비중과 기공율은 일반 세라믹스 소결론에 따라서 전시편 모두 반비례 관계를 나타내었으며 M3, M4, M5 시편 모두 알루미늄나 출발원료로서 $Al(OH)_3$ 를 이용한 관계로 $Al(OH)_3$ 의 분해에 의해 매우 큰 기공과 다공성의 미세구조가 형성되어 낮은 부피비중과 높은 기공율을 나타내었다. 알루미늄나 출발원료로서 점토를 첨가한 M6 시편의 경우는 $Al(OH)_3$ 를 첨가하지 않은 M1과 $Al(OH)_3$ 를 첨가한 M5에 비하여 그 중간값을 나타내었다. 한편 기계적 강도의 경우는 Fig. 5와 같으며 소결성이 가장 높은 M2 시편이 1062 kg/cm^2 의 높은

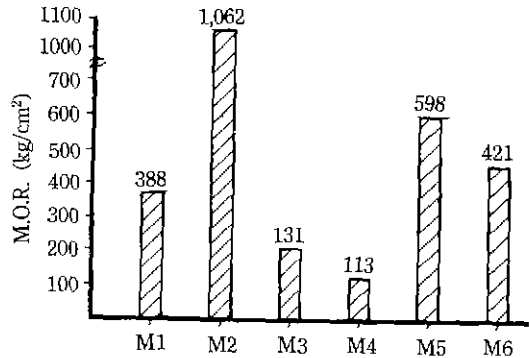


Fig. 5. Modulus of rupture of each specimens after firing at 1650°C for 3 hrs.

곡강도를 나타내었고 $Al(OH)_3$ 가 첨가된 M3와 M4는 매우 낮은 131 kg/cm^2 와 113 kg/cm^2 의 강도를 나타내었다. 그리고 M1에 비해 낮은 소결 밀도에도 불구하고 M5와 M6에서는 598 kg/cm^2 와 421 kg/cm^2 의 높은 강도를 나타내었는데 이는 Fig. 3에서와 같이 M1은 각진 다면체 구조를 갖는 반면 M5, M6는 주상정의 mullite 결정과 구상, 판상 등 각종의 morphology를 갖는 mullite 미세구조에 기인한 것으로 사료된다.

실제 M2의 경우 M1에 비해 SiO_2 출발원의 입정차에 의해 미세구조 변화가 M1의 경우는 각진 다면체로 M2는 비교적 균일하게 발달된 주상정의 결정입이 형성되어 M2가 M1에 비하여 높은 강도를 나타내었으며 이 결정입 morphology도 강도에 크게 영향을 미친 것으로 사료된다. 내열스플링성의 결과는 Table 5와 같으며 1100°C에서 30분간 유지하고 공냉 12회 반복후 수냉 5회에도 양호한 시편은 M2였으며 M3와 M4는 공냉 10회, 11회에서 각각 미세균열이 발생되었으며 M1은 수냉 2회에서 균열이 발생되었고 M5는 3회, M6는 4회에서 각각 균열이 발생되었다. 내열충격성 시험에 있어서 열충격 저항계수는 아래 식과 같이 나타낼 수 있다⁷⁾.

$$R = \frac{\sigma_f(1-\mu)}{E \cdot a}$$

Table 5. Result of Spalling Test

Batch name	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Resistance to spalling						
Air cooling	good	good	crack after 10 cycle	crack after 11 cycle	good	good
Water cooling	crack after 2 cycle	excellent	-	-	crack after 3 cycle	crack after 4 cycle

Table 6. Comparison of Porous Mullite Ceramics with Other Manufactured Ceramics

Property	Manufactured by Japan company		M5	M6
	A	B		
Pore diameter (μm)	10	20	11.6	16.6
Porosity (%)	40	40	43.81	32.86
Density (g/cm^3)	2.1	2.1	2.03	2.13
M.O.R (kg/cm^2)	294	294	598	421

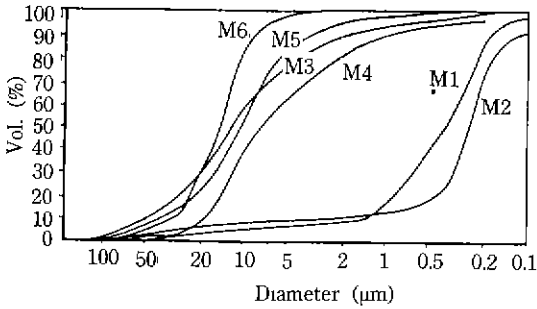


Fig. 6. Pore size distribution of each specimens after firing at 1650°C for 3 hrs.

Table 7. Porosity and Bulk Density of Specimens after Firing at 1650°C for 3 hrs

Properties	Bulk density	Porosity
Specimen no.	(gr/cm^3)	(%)
M1	2.12	28.71
M2	2.52	17.38
M3	1.69	46.94
M4	1.74	34.21
M5	2.03	43.82
M6	2.17	32.89

여기서 R은 열충격 저항 계수이고 σ_f 는 파괴강도, μ 는 포아슨비, E는 탄성계수, a는 열팽창 계수로서 파괴강도가 높을수록 내열충격성이 우수하므로 본 실험결과에 있어서도 E, a, μ 값의 차는 거의 무시할 수 있으므로 σ_f 가 큰 재료일수록 내열충격성이 우수한 결과를 나타낸 것으로 보인다.

한편, 다공재료에서 가장 중요한 기공경 분포는 Fig. 6과 같으며 소결성이 높은 M1과 M2는 평균기공경이 낮은 0.5 μm 과 0.3 μm 을 각각 나타내었으며 M3는 12.3 μm , M4는 8.3 μm , M5는 11.6 μm , M6는 16.6 μm 을 각각 나타내었다. 기공경 분포에 있어서는 해당 평균 기공경 분포가 매우 많아야 바람직하나 20 μm 전후의 기공경이 10% 가량 분포하고 있는데 이것은 제조과정중 불균일한 성형밀도 및 소결특성에 기인한 것으로 사료되며 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 첨가된 M3, M4, M5의 경우는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 분해에 의한 조직내의 매우 불균일한 미세구조로 인하여 다른 시편에 비하여 비교적 폭넓은 기공경 분포를 이루고 있음을 알 수 있다. M1, M2, M6는 비교적 균일한 기공경 분포를 이루고 있음을 알 수 있다. 또한 실제 응용 가능한 기공율 범위는 30%에서 45%이므로 M2 시편의 경우는 낮은 기공율로 인하여 그 응용은 곤란하다고 사료되며 실제 상용화 가능한 외국사제 제품의 경우와 비교하면 Table 6과 같으며 10 μm , 20 μm 모두 현재 상용화 제품에 비해

우수한 강도를 나타내어 정밀 여과재로서 식품, 양조 공업과 공업 배수, 폐수 처리용 산기제, 고온 가스 필터, 담체 등에의 적용시 좋은 결과가 예상되어진다.

4. 결 론

최근 환경 분야에서 있어서 고체 폐기물 처리에 이용되는 세라믹스 고온가스 필터 여과재로서 특히 고온에서 그 특성이 우수하다고 일러진 mullite질의 다공성 세라믹스를 제조하기 위하여 각종의 출발원료를 달리하여 제조한 다공성 mullite 세라믹스에 대한 실험 결과는 다음과 같다.

1) mullite 합성이 가장 용이한 시편은 점토가 첨가된 M6였으며 이것은 점토의 층간 원자 이동으로 인하여 두 입자간의 이동에 의해 타시편보다 높은 mullite 합성이 이루어졌다.

2) 미세구조의 경우 M1은 각진 다면체, M2는 주상정, M3는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 분해에 의해 합성된 관계로 다공성의 구상 및 판상이 혼재된 조직을 나타내었고 M5, M6는 각종의 원료가 조금씩 첨가되어 주상정 및 구상, 판상이 혼재된 미세구조를 나타내었다.

3) 기계적 강도는 소결성이 가장 높은 M2에서 1062 kg/cm^2 가 얻어졌으며 Al_2O_3 원료로 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 첨가된 M3,

M4는 매우 낮은 강도를 나타내었고 내열스폴링성은 파괴강도에 의존하는 경향을 보였으며 M2가 가장 우수하였고 1100°C 에서 공냉 12회, 수냉 5회에도 균열이 발생되지 않았다.

4) 기공경 분포의 경우 Al(OH)₃가 첨가되면 Al(OH)₃의 열분해에 의한 미세조직의 불균일이 조장되어 매우 폭 넓은 기공경 분포를 나타내었으며 M1, M2, M6는 비교적 균일한 기공경 분포를 나타내었다.

REFERENCES

1. S. Kangak, H. Tabata, T. Kumagawa and S Ohta, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite," *J Ame Cer. Soc.*, **68**(1), C6-C7 (1985).
2. H. Suguk, Y. Tomokiyo, Y. Suyama and H. Saitok, "Preparation of Ultrafine Mullite Powder from Metal Alkoxides," *Yogyo Kyokaishi*, **93**(9), 577-580 (1985).
3. L.M. Sheppard, "Comparison Resistant Ceramics for Severe Environment," *Cer Bull.*, **70**(7), 1146-1158 (1991)
4. K.K. Chan and A.M. Brownstein, "Ceramic membranes- Growth Prospects and Oppertunities," *Cer. Bull.*, **70**(4), 703-707 (1991).
5. M. Kondo, C. Yamagshi, S. Kobayashi, "Studies on Synthetic Mullite," *Refractory Material* **112**(10), 1-6 (1970).
6. K Okada, N Otsuka and S Somiya, "Review of Mullite Synthesis Routes in Japan," *Cer. Bull.*, **70**(10), 1633-1640 (1991).
- 7 김 현, 박금철, 백응희 외 5인, "열충격 저항성," *내화재료공학*, 137-147 (1991).