

졸-겔법에 의한 Mullite 코팅막의 제조 및 특성에 관한 연구

이용택 · 최영우 · 양중식*

경희대학교 화학공학과 재료과학기술연구소

*경희대학교 화학과 재료과학기술연구소

(1995년 10월 12일 접수)

A Study on Preparation and Characterization of Mullite Coated Film by Sol-Gel Process

Yong-Taek Lee, Young-Woo Choi and Joong-Sik Yang*

Dept. of Chemical Engineering, The Institute of Material Science & Technology, KyungHee University

*Dept of Chemistry, IMST, KyungHee University

(Received October 12, 1995)

요 약

출발원료로 알루미늄 세크 부톡사이드(ASB)와 테트라 에톡시실란(TEOS)을 사용하는 졸-겔법에 의해 물라이트 조성의 졸 용액을 제조하고, 지지체 표면에 침지 시간의 변화에 따라 코팅을 실시하였다. 그 결과 물라이트 결정화를 위해서는 1,300°C 이상의 열처리 조건으로 균열 없는 물라이트 코팅막을 제조하는 것이 가능하였으며 침지시간에 따라 코팅막의 두께가 선형적으로 증가하고 평균 기공의 크기는 20~30Å까지 기공 제어가 가능하였다.

ABSTRACT

Optimal Mullite sol was synthesized by sol-gel process using Aluminium sec-butoxide(ASB), Tetraethoxy-silane(TEOS) and then, Mullite films were dip-coated with various holding time in sol bath and heat-treated at 1300°C above for crystallization. The thickness of coated film increased linearly with holding time in sol bath and average pore size was controllable within 20~30Å

Key words : Sol-Gel, Mullite, Film, Pore Size

1. 서 론

Al-Si 2성분계 화합물로 유일하게 상압하에서 존재하는 물라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)는 산화물 세라믹스 중에서도 내열성과 기계적 강도가 우수하여 고온 구조 재료로서 기대되고 있는데 이것은 물라이트의 낮은 열팽창 계수, 1,500°C의 이상의 높은 용융점, 높은 creep저항에 기인한 것으로 보고되고 있다.¹⁾

물라이트는 주로 내마모 기계 부품인 로울러나 체인 벨트, 고온 내열 부품인 노심관, 세터, 도가니, 보호판과 단열용 부재, 열 교환기 및 전기 절연 부품재료 등으로 이용되고 있다. 또한 가연성 고체 폐기물을 고온 소각 처리할 때 발생하는 각종 분진의 여과재로서도 이용되며 이외에도 화력 발전소에서 배출되는 각종의 분진과 엔진 등에서 발생하는 연소 가스의 완전연소를 위한 촉매 물질의 담체로서도 응용이 되고 있다.²⁾

물라이트는 오래 전부터 Kaolin광물의 열분해에 의해 합성하였으나 낮은 순도로 인하여 물라이트 고유의 물성이 잘 나타나지 않았다. 따라서 고순도의 물라이트를 제조하기 위하여 분무열분해법, 공침법, 수열합성법, 졸겔법과 같은 방법이 사용되고 있으며 이중 졸-겔법³⁾에 의한 방법은 치밀한 구조의 다결정 세라믹스를 얻을 수 있으며 고순도의 균질성 물질을 용이하게 얻을 수 있는 장점으로 세라믹 미분체는 물론 복합체나 섬유상의 제조는 활발하게 연구되고 있으나 코팅막의 응용은 미흡하다고 보인다.^{4,5)} 이는 침지법으로는 미세기공의 제어에 한계가 있다는 점이 있었으나 최근에는 다공성 유리나 세라믹스계 지지체의 기공에 졸 용액을 코팅시켜 건조하므로써 표면을 개질하여 분리특성을 가지면서 안정된 무기막의 제조가 연구되고 있다.^{7,8)}

따라서 본 연구는 알루미늄 지지체에 물라이트 코팅막을 제조하기 위하여 졸-겔법을 이용하여 물라이트 졸

을 제조하고, 이 졸의 침지코팅에 의해 형성된 코팅막의 물성을 상호 비교하여 보았다. 또한 기공의 조절방법과 코팅막의 균열이 일어나지 않는 실험실적 최적 조건 등을 찾아서 균일한 미세기공을 가진 물라이트 코팅막을 제조하는데 그 목적이 있다. 또한 미세기공을 더 제어하여 수 Å 정도의 비교적 균질하고 기계적, 열적, 화학적 안정성이 우수한 세라믹 코팅막을 제조하여 고온의 혼합가스의 분리 공정이나 정제에 응용할 수 있도록 최적의 제조 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 코팅용 물라이트 졸의 제조

물라이트의 주성분이 되는 각 금속 산화물의 출발원료로서 Fluka사(Japan)의 aluminum sec-butoxide(이하 ASB라고 함)와 tetraethoxysilane(이하 TEOS라고 함)을 사용하였고 해교제로서 Osaka사(Japan)제의 특급시약 질산을, 그리고 증류수는 3차 증류한 것을 사용하였다.

코팅용 물라이트 졸을 제조하기 위해 Yoldas⁹⁾가 보고한 colloidal 졸-겔법에 따라 알루미늄 졸을 만들었다. 즉, ASB 0.75 mol를 환류냉각기가 부착되고 질소가 충전되어 있는 반응기에 넣고 90°C로 유지된 기름중탕속에 잠기게 한 다음 80°C의 물 100 ml를 가하여 2시간 동안 격렬히 교반하면서 충분히 가수분해시켰다. 질산은 ASB 1 mol에 대해 각각 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2 mol씩 첨가하여 용액 내의 입자들을 해교하였다. 이때 용액의 온도는 90°C로 유지하였으며 용액이 현탁상태에서 완전히 맑은 상태(약 20시간)로 전환되는 점을 해교된 상태로 파악하였다. 충분한 해교가 이루어진 알루미늄 졸을 상온으로 냉각한 뒤 TEOS 0.25 mol을 첨가하고 4시간 동안 반응시켜 물라이트 조성의 졸을 생성하였다. 졸에 사용된 두 알콕사이드의 조성비는 ASB 3 mol에 대해 TEOS 1 mol로 하여 물라이트의 화학양론 조성비인 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 가 되도록 하였으며 물의 양은 Yoldas의 보고와는 달리 총 알콕사이드 1 mol을 기준으로 하여 100 mol을 첨가하였다. 반응 완결 후 졸의 pH를 측정하였고 코팅에 적합한 점도를 갖도록 100 ml 비이커에 담고 알루미늄 호일로 밀봉하여 상온에서 aging하며 점도 변화를 관찰하였다.

2.2. 물라이트 코팅막의 제조 및 건조

본 연구에서 사용한 지지체는 동서 산업(주)의 α -alumina를 원료로한 Tube type으로 가압 성형하여 1300°C에서 1시간 열처리한 것이다.

이 지지체의 규격과 특성을 수는 Porosimeter로 측정
요업학회지

Table 1. Specification of the Support Tube

Material	α -alumina 100%	Shape	Tube
Mean pore diameter	0.099 μ m	Inside diameter	8 mm
Porosity	45.75%	Thickness	1 mm
Total pore area	8.52 m^2/g	Length	30 mm

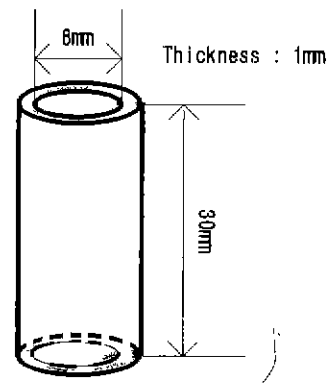
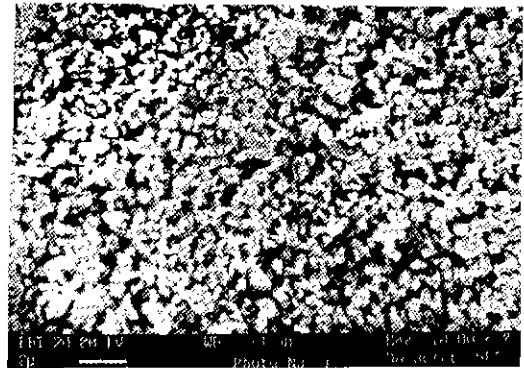


Fig. 1. SEM photograph of fractured surface for the tube type supporter presintered at 1300°C for 1hr and schematic figure of supporter.

하여 그 결과를 Table 1에 나타내었으며 그 형상 및 표면 미세구조는 Fig. 1과 같다.

물라이트 코팅막의 제조를 위한 전체적인 제조 공정이 Fig. 2에 주어졌으며 각 공정에 대한 세부적인 실험 방법은 다음과 같다.

우선 튜브형 알루미늄 지지체 표면에 물라이트 코팅을 일정시간 침지후 인상속도를 2 mm/sec로 하였으며 침지 시간은 20, 40, 60초 등, 20초 간격으로 변화를 주어 침지 시간에 따른 코팅막의 두께 및 기공 크기 등의 물리적 변화를 관찰하였다. 코팅한 시편은 상온의 밀폐된 공간 안에서 습도 80%이상을 유지하며 3일 동안 방

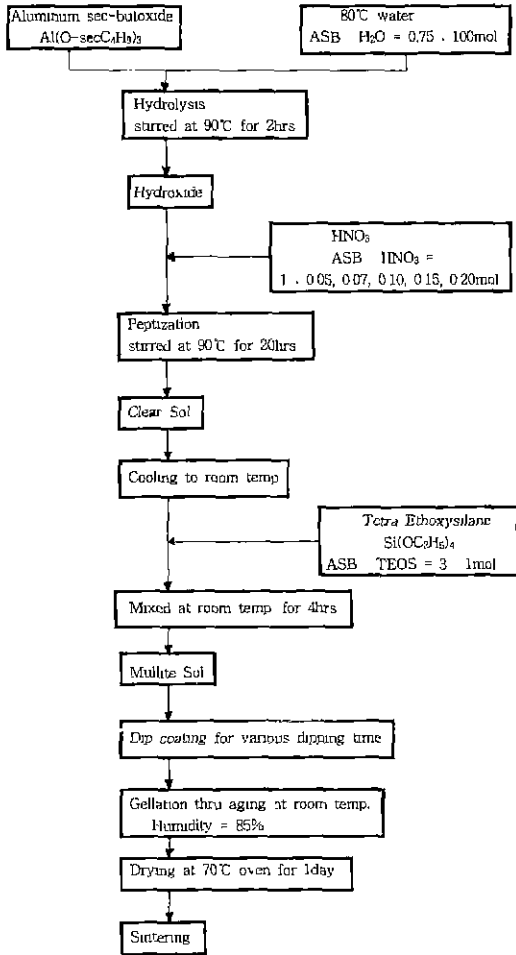


Fig. 2. Flow chart for optimum coating of Mullite.

치하여 코팅막 내의 미반응 TEOS를 충분히 가수분해시켰다. 그 후에 물증탕 내에서 30°C부터 5°C/hr의 승온 속도로 70°C까지 올린 다음 하루정도 유지하여 서서히 습윤 겔화를 진행시켰다. 이때 코팅된 시편의 급격한 건조를 방지하면서 상대 습도를 낮추기 위해 시편을 20×50 mm의 시험관에 담은 다음, 알루미늄호일로 봉하였으며 물증탕의 온도가 상승하게 되면 개방하였다. 처리한 sample들은 승온 속도 0.2°C/min의 조건으로 상온에서 100°C까지 온도를 올려 6시간 유지하므로써 원하는 건조된 시편을 얻었다.

2.3. 물라이트 코팅막의 열처리

지지체 위에 코팅하여 건조된 막은 아직 잔존 유기물 및 기타 불순물이 남아 있어서 소결 과정 중에 코팅막의 균열을 발생시킬 수 있다. 따라서 본 연구의 목적이 건조와 열처리에 따른 균열 발생을 억제하여 분리 기능을

갖는 코팅막을 제조하는데 있으므로 DTA 분석 결과에 따라 유기물 및 불순물의 흡열 peak가 나타나는 온도 범위에서는 가급적 승온 속도를 줄이는 방법을 택하였다. 또한 소결시 Al-Si spinel과 물라이트의 생성 영역에서도 균열 발생이 예상되는 온도 범위 전에 delay time을 2시간씩 주어 균열 발생을 억제하였으며 1300°C까지 가열한 다음에도 2시간 동안 유지하여 목적하는 물라이트 코팅막을 제조하였다.

2.4. 분석 및 측정 방법

2.4.1. 코팅용 물라이트 졸의 특성

전체 알콕사이드의 농도 1 mol에 대해 질산을 각각 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2 mol을 첨가하여 얻은 졸에 대해 25°C의 온도에서 점도 및 pH값을 측정하였으며 aging time에 따른 졸의 점도 변화를 관찰하기 위하여 3-5일 간격으로 점도 측정을 하여 코팅에 적합한 점도를 조사하였다. 또한 aging에 따른 졸의 평균 입자 크기의 변화를 관찰하기 위해 물라이트 졸의 제조가 이루어진 시점과 졸이 겔화되어 유동성이 거의 없어진 시점에서 laser산란에 의한 입도 분석기(Nicom, USA)로 평균 입자 크기를 측정하였다. 이때 질산의 첨가량에 따른 입자 크기의 변화를 관찰하므로써 코팅막 제조에 적합한 졸의 최적 조건을 찾아보았다.

코팅막을 열처리하였을 때 일어나는 변화를 증명하는 것은 어려우므로 졸을 코팅했을 때와 같은 조건으로 건조한 다음 200 mesh이하의 분말로 만들어 시차열분석과 열중량분석(Rigaku, Japan)을 실시하였다. 이를 통하여 코팅막의 제조 과정에서 일어나는 문제점 중의 하나인 균열 발생이 예상되는 온도 범위를 찾아내어 코팅 후 최적의 열처리 조건을 알아보았다. 이때 승온 속도는 10°C/min 로 하고 15°C~1400°C에 이르는 온도 범위에서 실험하였다 그리고 가수분해에 의해 생성된 물질의 탈수와 열처리 온도에 따른 물라이트의 중합 거동을 알아보기 위하여 sample M-0.1 졸을 100°C에서 1일 건조한 후 200 mesh이하의 분말로 만들어 KBr분말과 함께 IR분석용 시편을 만든 후 wavenumber 400~4000 cm⁻¹의 범위에서 적외선 분광분석(Perkin-Elmer, USA)을 실시하였으며 열처리 온도에 따른 생성상의 변화와 결정 전이를 관찰하기 위해 sample M-0.1 건조 분말에 대해 X-선 회절 분석(Philips, USA)을 실시하였다.

2.4.2. 물라이트 코팅막의 코팅 특성

첨가된 질산 양의 변화가 코팅막의 균열에 미치는 영향을 알아보기 위하여 1300°C에서 2시간 열처리한 코팅막의 균열 상태를 주사 전자현미경(SEM, Leica Cambridge, England)으로 관찰하여 균열 없는 코팅 막을 제조할 수 있는 최적의 질산 첨가량을 찾고자 하였다. 이

때 용액의 점도 3~5 cps, 침지시간 20초., 인상 속도 2 mm/min의 조건하에서 코팅을 실시하였다.

그리고 물라이트 막의 제조에 있어서 침지시간이 코팅막에 미치는 두께 변화와 막의 미세구조를 관찰하기 위하여 산 첨가량이 각각 0.07, 0.1 mol인 졸 용액에 대하여 침지시간을 20, 40, 60초 등 20초 간격으로 변화시키며 코팅한 후 1300°C에서 2시간 열처리한 시편을 주사 전자현미경으로 관찰하였다.

또한 산의 첨가량이 각각 0.07, 0.1 mol인 졸 용액에 대하여 침지 시간을 달리한 시편들을 1300°C에서 2시간 동안 열처리하여 BET(Micromeritics, USA)법에 의해 비표면적, 평균 기공 크기, 기공 부피 및 기공 분포를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅용 물라이트 졸의 특성

3.1.1. 졸의 점도 및 pH

Fig. 3에 질산의 농도에 따른 pH변화를 나타내었다. 그 결과 질산의 양이 많아질수록 pH는 낮아지고 점도는 증가하였다. 이는 산의 양이 증가할수록 해교가 충분히 일어나 졸의 입자들이 분산되면서 입자들이 성장되어 그 점도가 증가된 것으로 사료된다. 일반적으로 산의 양이 적은 경우는 충분한 해교를 하지 못하여 입자들이 균일하게 분산되지 못하고 침전되며, 산의 양이 많은 경우에는 입자들의 응집이 일어나 점도는 증가하게 된다. 이 결과로부터 코팅용 졸 용액의 초기 점도범위가 3~5 cps이고 또 pH는 2~3일 때가 최적 조건임을 알 수 있으며 이는 Sakka¹⁰⁾의 보고에서도 설명되고 있다.

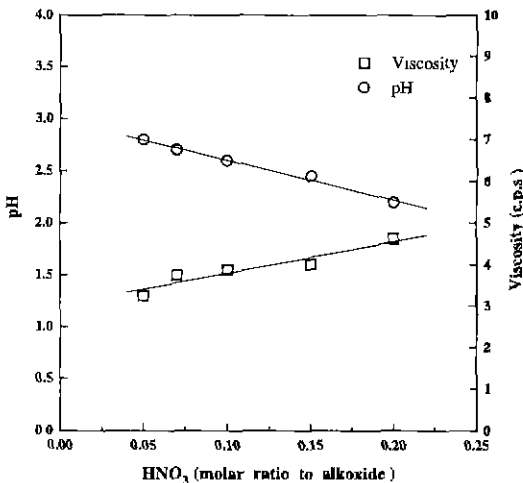


Fig. 3. Relation between pH and viscosity as a function of HNO₃ mole ratio.

3.1.2. Aging에 따른 졸의 점도변화

Fig. 4에 aging에 따른 졸의 점도의 변화를 나타내었다. 그 결과 0.05 mol의 질산을 첨가한 졸의 경우에는 완전한 해교가 이루어지지 않았고 미세한 침전물을 형성하면서 상당한 기간이 지날 때까지 점도의 증가도 거의 일어나지 않았으나 그 밖의 경우에는 산 첨가량이 증가할수록 점도의 증가는 빠르게 진행되었다. 다만 산 첨가량이 0.07, 0.1 mol의 경우에는 10~15일 정도의 시간이 흐른 후에는 점도가 급격히 증가하였으나 약 7일 동안에는 안정한 상태를 유지하였다. 따라서 코팅용 물

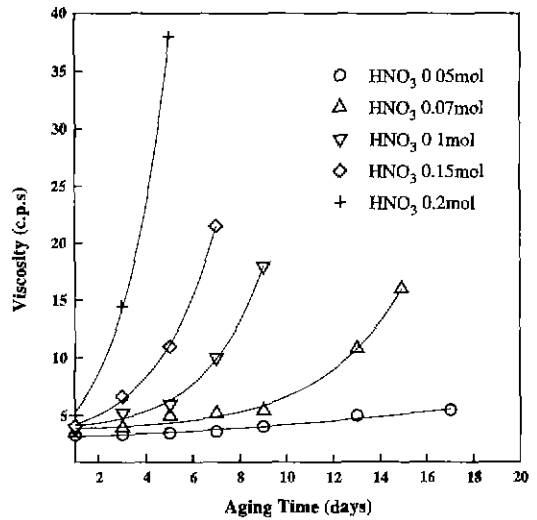


Fig. 4. Viscosity of Mullite sol as a function of aging time with various HNO₃ mole ratio.

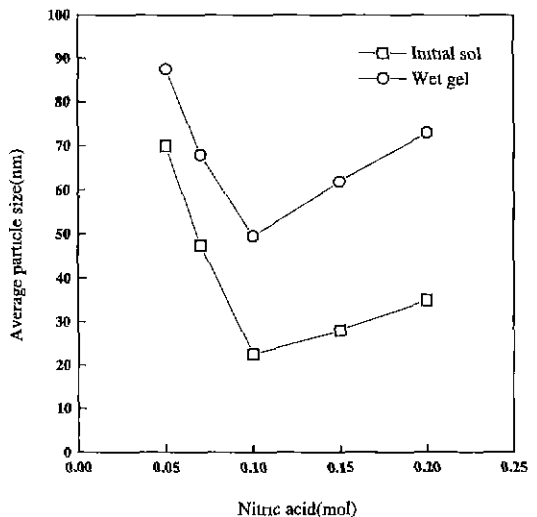


Fig. 5. Average particle size of initial sol and wet gel with various nitric acid amounts.

라이트 졸 제조에 적합한 질산 첨가량은 어느 정도의 시간이 경과하여도 점도의 변화가 급격하게 일어나지 않고 안정한 0.07, 0.1 mol의 경우였다.

3.1.3 졸의 평균 입자 크기

몰라이트 졸을 제조하는데 있어서 산의 첨가는 졸을 안정화하는데 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 산의 첨가량에 따른 졸 내의 입자크기를 관찰하므로써 안정한 졸의 생성범위를 아는 것은 매우 중요하다. 또한 입자의 크기는 최종 목적하는 몰라이트의 미세구조에도 상당한 영향을 미치게 되므로 가능한 한 미세하고 균일하게 분산된 입자를 가진 졸이 코팅용에 적합하다.

Fig. 5는 산의 첨가량에 따른 용액내의 입자 크기를 나타낸 것으로 총 알칼리사이드 1 mol당 질산 0.1 mol이 첨가되었을 때 가장 작은 입자크기를 가짐을 알 수 있었다. 그런데 Anderson등¹¹⁾의 보고에 따르면 입자의 크기는 산의 양이 적은 경우에는 충분한 해교를 하지 못해 입자들이 균일하게 분산되지 못하여 침전이 생기며, 산의 양이 많은 경우에는 입자들 사이의 응집에 의해 입자의 크기가 커진다고 하였다.

따라서 졸 내의 침전물을 없애고 입자들을 균일하게 분산시켜 입자가 응집되지 않게 하기 위해서는 0.07~0.1 mol의 질산을 첨가해야 할 것으로 생각된다.

3.1.4. 시차열분석과 열중량분석

졸을 코팅한 후 코팅막의 균열을 억제할 수 있는 조건을 찾기 위해 가장 안정하면서 미세한 입자를 생성시키는 질산 첨가량이 0.1 mol인 졸을 100°C로 건조한 후 분말로 만들어 TG-DTA 분석을 실시하여 그 결과를 Fig. 6에 나

타내었다. DTA곡선에 있어서는 150°C 부근과 450°C 부근에서 수화물과 잔존 유기물의 탈착으로 인한 비교적 큰 폭의 흡열 peak가 나타났으며 질량의 감소도 이 부근까지 일어났다. 또한 600°C~1200°C에 이르는 broad한 흡열 peak는 colloidal 졸로부터 몰라이트 세라믹스를 제조할 때 나타나는 특성 peak로서 Al-Si spinel구조에 의한 것으로 생각되며 이는 Fig. 8의 XRD분석에서도 확인할 수 있었다. 그리고 1278°C에서 나타나는 발열 peak는 Al-Si spinel에서 몰라이트로의 상전이가 일어난 것이라고 볼 수 있으며 이때 TG곡선의 변화는 일어나지 않았다. 이것으로 몰라이트 조성을 갖는 박막을 제조하기 위해서는 최소 1300°C까지 소결해야 한다는 것을 알 수 있었다.

이 결과로부터 코팅 후에 균열이 없는 막을 제조하기 위하여 건조된 막을 소결할 때, 500°C 이하의 온도에서는 충분한 시간을 두고 열처리하여야 함을 알 수 있었는데 이것은 200~500°C사이에서 물이나 잔존 유기물이 기공을 통하여 충분히 제거되지 않으면 700°C이상으로 가열할 때 발포(bloating)가 일어나게 되어 막에 균열이 발생하게 된다. 이와 같은 현상은 온도의 상승에 따라 겔의 점성 유동이 발생하면서 열린 기공이 폐쇄되므로써 기체가 원만히 외부로 배출되지 못하는데 그 원인이 있다.¹²⁾ 또한 상전이가 일어나는 1200~1300°C구간에서의 온도 상승도 매우 천천히 해야 할 것으로 생각된다. 이는 비정질(amorphous)에서 결정질(crystalline)로 전이될 때 발생할 수 있는 물리적 변화로 인한 코팅막의 균열을 예측할 수 있기 때문인데 이 구간에서 승온 속도조절로 균열이 없는 코팅막의 제조가 가능하다고 생각된다.

3.1.5. 적외선 분광분석

열처리에 따른 결합구조의 변화를 관찰하기 위하여 sample M-0.1졸 용액을 100°C에서 1일 건조한 분말과 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C에서 각각 2시간동안 소결한 분말의 FT-IR 분석결과를 Fig. 7에 나타내었다. 3500 cm⁻¹부근에서 나타나는 흡수 band는 -OH기의 진동에 기인한 것으로 열처리 온도가 상승함에 따라 점점 소멸하고 있다. 100°C에서 1일 건조한 분말의 경우 1400 cm⁻¹부근의 bending mode는 C-H결합에 의한 것으로 500°C이하에서 완전히 제거되었다. 2300 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹영역에서의 band는 C=C, C-C에 의한 것으로 온도의 상승으로 점점 소멸하기는 하나 1400°C까지 소결하여도 잔존하고 있음을 알 수 있다. 그러나 소결 온도가 올라갈수록 유기물질에 의한 흡수 band는 사라지며 1200°C까지는 spinel의 스펙트럼을 나타내다가 1300°C이상에서 전형적인 몰라이트 스펙트럼을 보여주고 있다. 즉, 1300°C에서 소결한 분말경우부터 600 cm⁻¹ 부근에서 octahedral Al-O bending vibration mode와 720~780 cm⁻¹에서 tetrahedral Al-O에 의한 stretch-

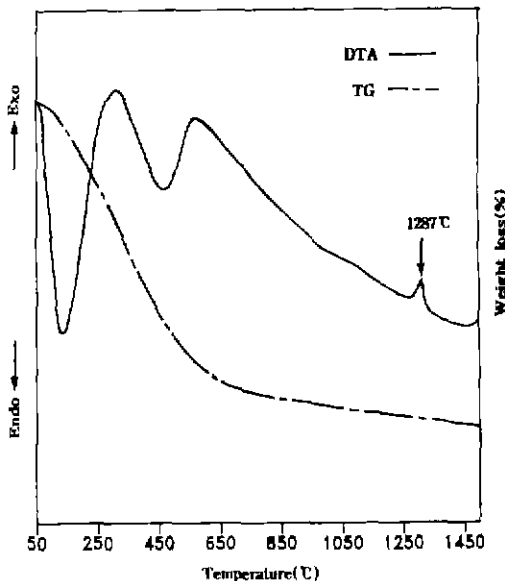


Fig. 6. TG-DTA curve of dried gel of sample M-0.1.

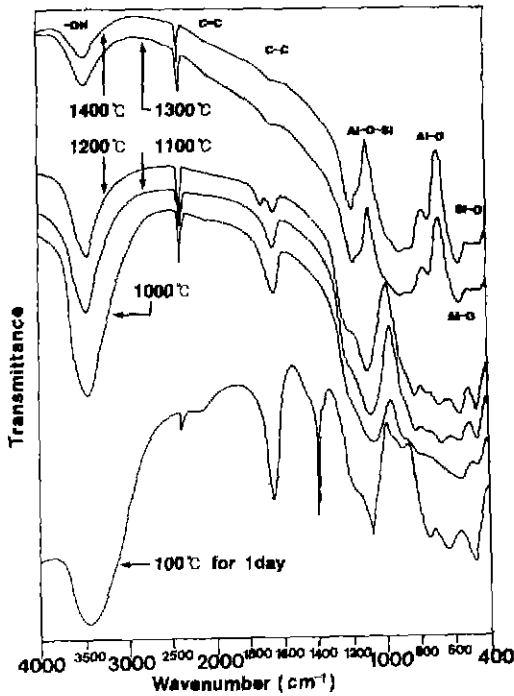


Fig. 7. FT-IR spectra of the sample M-0.1 heat treated at various temperature. a) 1400°C b) 1300°C c) 1200°C d) 1100°C e) 1000°C f) 100°C for 1 day

ing vibration mode가 나타나고 있는 것을 알 수 있고, 720~950 cm^{-1} 에서의 tetrahedral Al-O banding mode가 보이며, 800 cm^{-1} 부근의 Si-O bonding mode와 1100~1200 cm^{-1} 에서의 Si-O-Al bending vibration mode에 의한 band들을 볼 수 있는데 이는 Mackenzie¹³⁾의 보고에 의한 몰라이트의 흡수대와 일치하였다. 이는 앞서의 TG-DTA분석에서 나타난 바와 같이 최저 1300°C까지의 온도로 소결 해야 몰라이트 결정상이 나타남을 알 수 있었다.

3.1.6 X-선 회절분석

Fig. 8은 몰라이트의 결정상을 알기 위하여 sample M-0.1의 건조 분말을 1000, 1200, 1300, 1400°C에서 각각 2시간동안 소결한 시료를 분석한 결과이다.

1000°C, 1200°C에서의 매우 broad한 peak는 비정질 상태에서 Al-Si spinel상의 결정화에 의한 것으로 1000°C에서 생성된 Al-Si spinel상은 1300°C에서 완전히 소멸되어 몰라이트 단일상만을 관찰할 수 있었고, 이후 1400°C에서 몰라이트 결정상의 발달로 peak가 예리해지며 다른 결정의 생성이나 전이는 확인할 수 없었다.

따라서 FT-IR, TG-DTA 분석 결과와 종합해 볼 때 몰라이트로의 상전이는 1278°C에서 일어나며 코팅막을 몰라이트 단일상만으로 얻기 위해서는 최소한 1300°C가

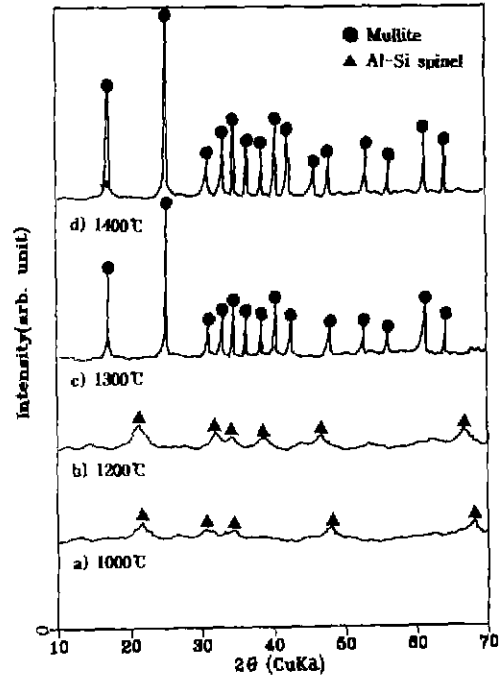


Fig. 8. XRD patterns of the sample M-0.1 heat-treated at various temperature.

Table 2. The Inside surface State of Coated Film for Various Nitric Acid Amount and Dipping Time.

D.T.(sec.) \ HNO ₃	20	40	60	80
0.05	Medium	Cracked	Cracked	Cracked
0.07	Good	Good	Medium	Cracked
0.1	Good	Good	Good	Cracked
0.15	Good	Cracked	Cracked	Cracked
0.2	Cracked	Cracked	Cracked	Cracked

^bRemark : Nitric acid is mol ratio to total alkoxide D.T. is dipping time

지 소결하여야 하고 건조 및 소결시 체심한 온도의 조절이 요구되는 것으로 판단된다.^{4,11)}

3.2. 몰라이트 코팅막의 특성

3.2.1. 산 첨가량이 미치는 영향

Table 2에 지지체에 코팅할 때 산 첨가량이 코팅막에 미치는 영향을 나타내었다. 즉 균열 여부를 SEM으로 관찰하였으며 이때 가장 균열이 없고 균일한 층을 형성한 것은 총 알콕사이드 1 mol당 질산 첨가량이 0.1 mol인 경우이었으나 0.07 mol인 경우에도 상당히 좋은 상태의 코팅막을 형성하였다.

이러한 결과의 코팅막은 aging에 따른 점도 변화가 적

은 범위에서는 전체적으로 균열이 없는 막의 제조가 가능하였으며 코팅에 적합한 졸의 초기점도는 3~5 centipoise임을 알 수 있었다.

일반적으로 코팅막이 형성되는데 있어서 졸의 점도가 중요한 영향을 미친다고 보고되고 있다.¹⁵⁾ 즉, 산의 첨가량이 많아질수록 졸 내의 미세입자로 분산된 colloid 입자의 응집으로 인해 졸의 점도가 높아지게 되며 모세관 힘에 의하여 다공성 지지체의 기공을 막는 현상 (pore clogging)이 일어난다. 점도의 증가에 따라 기공이 어느정도 채워지면 지지체 표면층(top layer)에 응집된 졸 입자들이 겔화가 일어나면서 코팅막의 두께가 점점 증가하게 된다. 이러한 겔화가 일어나는 과정에서 용매의 증발이나 건조 등에 의해 균열이 생기게 되는데 균열이 없는 안정한 코팅막이나 균일한 기공분포를 얻기 위해서는 졸의 최적 조건을 찾는 것이 중요하다.

3.2.2 침지시간이 미치는 영향

지지체의 침지시간에 따른 코팅 층의 두께증가와 주사 전자현미경(SEM)으로 침지시간에 따른 코팅 층의 두께변화를 측정한 결과를 Fig. 9, 10에 나타내었다.

Fig. 9는 코팅에 가장 적합하며 졸의 상태가 안정하고 입자 크기가 가장 작았던 sample M-0.1 졸에서 인상속도를 2 mm/sec로 일정하게 두고 침지시간을 20초에서 80초까지 20초 간격으로 변화시키며 코팅하였을 경우를 시간의 제곱근에 대하여 표시하였다. 그 결과 침지시간

의 증가에 따라 박막의 두께는 약 1.5 μm부터 6 μm로 증가하였으며 침지시간을 60초까지 하였을 때 균열이 없고 균일한 박막을 제조할 수 있었다. 그런데 코팅막의 두께를 변화시키는 요인은 여러 가지에 의해 결정되지만 다공성 지지체에서의 막의 두께는 지지체의 침지시간의 제곱근에 비례해 선형적으로 증가한다고 보고되고 있다.^{16,17)} 즉, 일정 시간까지는 지지체 내부로 졸 입자가 침투하여 기공을 서서히 메우면서 지지체의 기공주위로

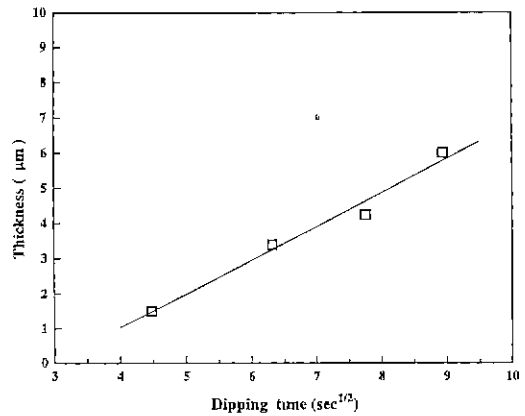


Fig. 9. Effect of dipping time in Mullite sol on the film thickness of M-0.1 sintered at 1300°C for 2 hrs.

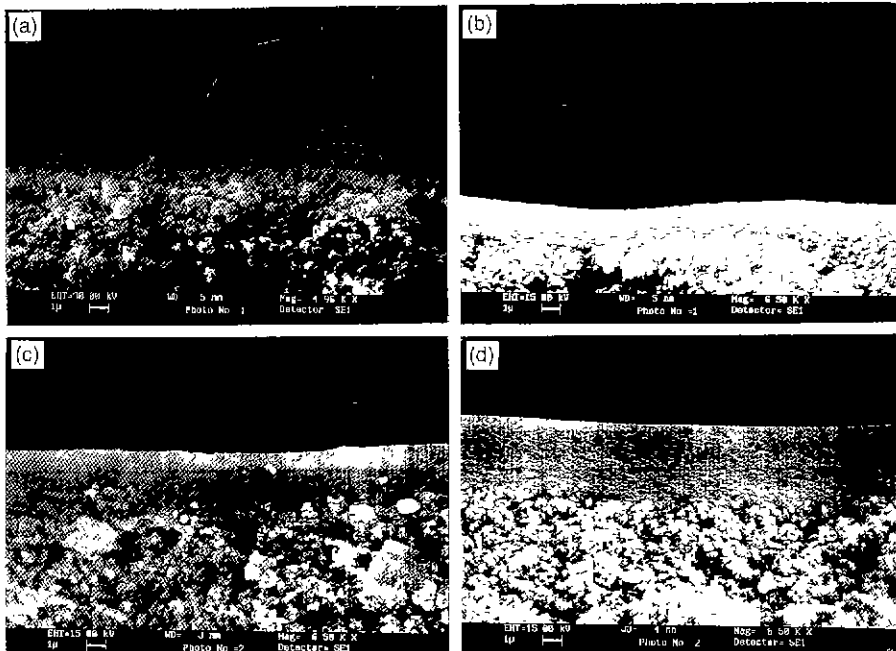


Fig. 10. Micrographs of coating layer with various dipping time. a) no coating b) 20 sec c) 40 sec d) 60 sec

부터 cake를 형성하게 되고 지지체위에 형성된 겔층의 두께는 증가하여 침지시간의 제곱근에 대해 표시하면 그림과 같이 직선적으로 나타난다. 따라서 시간이 증가함에 따라 두께는 증가하게 되나 겔의 소결시 균열이 발생하게 되므로 본 실험의 결과로 균열을 억제 할 수 있으며 코팅층의 두께를 조절 할 수 있다고 보인다. 또한 그림에서 원점을 통과하지 않는 이유는 졸이 응집되어 지지체에서 겔화가 완전하게 일어나지 않고 표면층에 부착되어 남아 있는 얇은 졸층의 영향으로 판단된다.¹⁷⁾

두께층의 변화를 확인하기 위해서 Fig. 10에서와 같이 SEM사진으로 측정하여 보았다. 그 결과 다공성 지지체의 코팅막은 지지체 표면에 균열없이 코팅되어 있으며 침지시간의 증가에 따라 코팅막의 두께가 증가하면서 서로 분리되지 않고 비대칭구조로 결합되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 일반적으로 코팅막의 두께가 5 μm 이하일 때 분리공정에서 효율적으로 사용할 수 있으며 균열 발생이 억제된다고 보고되고 있어 본 실험 결과와 일치하고 있었다.

3.2.3. 비표면적 및 기공분포 측정

몰라이트 코팅막의 제조에 있어서 침지 시간이 코팅막의 기공 크기, 비표면적, 기공 부피 등에 미치는 영향을 알아보기 위하여 sample M-0.07, M-0.1졸로 코팅한 막을 1300°C에서 2시간동안 열처리하여 BET측정을 하였다.

그 결과 Table 3에서 나타난 바와 같이 졸의 상태가 가장 안정된 sample M-0.1졸의 경우에서 침지시간이 길어질수록 평균 세공크기는 감소하였으나 표면적 및 세공부피가 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 졸 내에 colloid로 존재하는 입자가 지지체의 표면층에 부착될 때 침지시간의 증가에 따라 코팅 층의 두께가 증가하고, 미세 입자들이 분산되어 겔화 되면서 기공층이 채워져 평균기공은 감소한다고 보인다. 여기에 건조나 소결에 의하여 겔층에 잔존하는 부착수 및 잔존 유기물의 탈착으로 인하여 상대적으로 균일한 기공이 고르게 분포되어 기공 부피와 비표면적의 증가를 가져오게 된 것이다.¹⁸⁾ 침지시간의 변화에 따라 평균 기공크기를 Fig. 11에 나

타낸 결과 20~30Å까지 기공의 크기를 제어할 수 있었다. 이는 막분리 공정의 분류에서 한외여과막의 분야에 쓰이는 코팅막을 제조할 수 있었으나 혼합가스의 분리에 사용하기 위해서는 좀더 안정된 미세구조의 제어 방법이 선행되어야 할 것으로 보이며 앞으로 코팅막의 표면 개질 등에 의해서 미세 입자의 크기를 가진 물질들을 분리 용도에 적합하게 분리할 수 있는 세라믹막의 제조가 가능 하리라 생각된다.

4. 결 론

1. 몰라이트 졸의 dip-coating을 위한 최적 조건은 알콕사이드 1mol에 대해 질산 0.1 mol을 첨가하였을 때 얻어진 입자 크기 약 20 nm, 점도 3~5 cps, pH 2~3인 졸을 제조한 다음 24시간 후에 코팅하는 것이 적합하였다. 그리고 코팅막의 두께는 침지시간의 제곱근에 비례하여 1.5 μm 에서 4.5 μm 로 선형적으로 증가하였으며

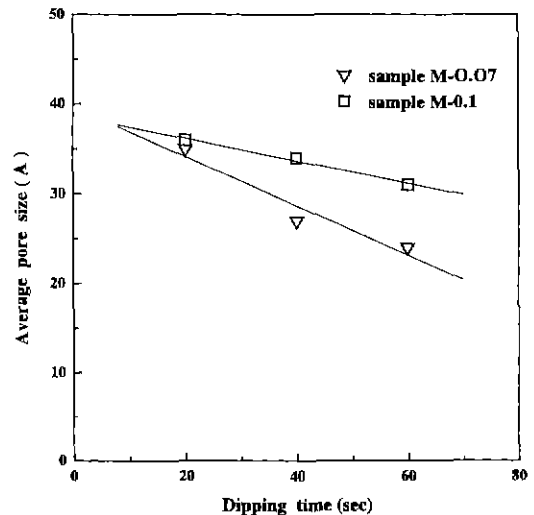


Fig. 11. Effect of dipping time in Mullite sol on the average pore size of surface layer of M-0.1 sintered at 1300°C for 2hrs.

Table 3. BET Data of Mullite Coated Film Sintered at 1300°C for 2hrs for Increasing Dipping Time.

Dipping time(sec)	Sample code #	Surface area(m ² /g)	Pore volume (10 ⁻² ml/g)	Pore size(Å)
20	M-0.07	8.45	1.5	36.1
	M-0.1	8.30	1.4	35.2
40	M-0.07	10.47	1.7	33.6
	M-0.1	16.72	2.1	28.3
60	M-0.07	13.84	2.1	30.5
	M-0.1	24.63	2.9	23.9

균열이 없고 평균 기공크기가 20~30Å의 코팅막을 얻을 수 있었다.

2. Al-Si spinel에서 플라이트로의 상전이는 1278°C에서 일어났으며 플라이트 단일상의 코팅막을 얻기 위해서는 1300°C이상까지 소결하여야 한다. 또한 침지시간이 길어질수록 기공 크기는 감소하였으나 비표면적과 기공 부피는 증가하였다.

위와 같은 결과를 볼 때 산의 첨가량과 침지시간을 변화시키므로 20~30Å의 평균기공 크기를 갖는 플라이트 코팅막을 제조할 수 있었으며 코팅막의 표면 개질과 같이 좀더 안정된 미세구조의 제어 방법으로 한의여과 공정 및 혼합가스의 분리 공정에 사용되는 막막의 제조가 가능함을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. S. Kanzaki and H. Tabata, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1), C6-C7 (1985).
2. L. M. Sheppard, *Ceram. Bull.*, **70**(7), 1146-1158(1991).
3. M. G. M. U. Ismail, Z. Nasaki and S. Somiya, *J. Am. Cer. Soc.*, **70**, C-7 (1987).
4. Y. Hirata, H. Minamizono, & K. Shimada, "Property of SiO₂-Al₂O₃ Powders Prepared from Metal Alkoxide," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(1), 46-54 (1985).
5. L. C. Klein, "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fiber, Preforms, & Speciality Shapes," Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey, 140-198 (1988)
6. G. Wilson and R. Heathcote, *J. Am. Cer. Bull.*, **69**, 1137 (1990).
7. F. Suzuki, K. Onozata and Y. Kurokawa, "Gas Permeability of a Porous Alumina Membrane Prepared

- by the Sol-Gel Process," *J. Non-Cryst. Solids.*, **94**, 160-162 (1987).
8. A. Labot, J. P. Fabre, C. Guizard, L. Cot, *J. Membrane Sci.*, **39**, 203-212 (1988).
9. B. E. Yoldas and D. P. Partlow, 'Formation of Mullite and other Alumina-based Ceramics via Hydrolytic Polycondensation of Alkoxides and resultant Ultra- and Micro-structural Effects," *J. of Mat. Sci.*, **23**, 1895 (1988).
10. S. Sakka, K. Kamiya, *J. of Non-Cryst. Solids.*, **63**, 223-235(1984)
11. Marc. A. Anderson, Mary J. Gieslmann, *J. of Membrane Sci.*, **39**, 243-258 (1988).
12. Yoshiaki Yamade, et al, "Slow Crack Growth of Mullite Ceramics," *Yogyo Kyokaishi*, **99**(6), 467-471 (1991).
13. John. D. Mackenzie, *J. of Non-Cryst. Solids.*, **100**, 162-168 (1988)
14. J. A. Pask and X. W. Zhang, "Effect of Sol-Gel Mixing on Mullite Microstructure and Phase Equilibria in the α-Al₂O₃-SiO₂ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 704 (1987).
15. A. F. M. Leenaars and K. Keizer, et al, "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultra-fine Pores I," *J. of Mat. Sci.*, **19**, 1077-108 (1984).
16. D. S. Adcock and I. C. McDowall, The Mechanism of Filter Pressing and Slip Casting, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 355 (1957).
17. A. F. M. Leenaars and A. J. Burggeaf, "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultra Fine Pores II," *J. Colloid Interface Sci.*, **105**, 27-40 (1985)
18. C. Jeffrey Brinker and G. W. Scherer, 'Sol-Gel Science," Academic Press, pp 730-738 (1990).