

Kaolin과 산업부산물을 이용한 Mullite 합성

김인섭 · 김동한* · 심광보* · 이명웅 · 이병하**

국립요업기술원

*한양대학교 세라믹공정 연구센터

**명지대학교 무기재료공학과

(1998년 6월 2일 접수)

Synthesis of Mullite from Kaolin and Industrial By-Products

In-Sub Kim, Dong-Han Kim*, Kwang-Bo Shim*,
Myoung-Woong Lee and Byung-Ha Lee**

National Institute of Ceramic Technology

*Ceramic Processing Researching Center, Hanyang University

**Department of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji University

(Received June 2, 1998)

초 록

천연원료인 pink A급의 합천 kaolin에 산업부산물인 $Al(OH)_3$ 와 boehmite를 각각 첨가하여 mullite를 합성하였다. 혼합방법으로는 분쇄와 혼합효과를 동시에 얻을 수 있는 attrition milling법을 행하였고 1.5 ton/cm^2 으로 일축 가압성형하여 시편을 제조, 열처리하였다. $Al(OH)_3$ 부산물을 첨가하였을 경우 Al_2O_3 함량이 71.8 wt%인 시편을 1600°C 에서 4시간 열처리하여 223 MPa의 꺾임강도값을 얻었고 10시간 열처리하여 85%의 mullite가 생성되었다. boehmite를 첨가하였을 경우 1600°C 에서 10시간 열처리 하였을 때 Al_2O_3 함량이 68 wt%인 시편의 경우 147 MPa의 꺾임강도값을 얻었고 Al_2O_3 함량이 71.8 wt%의 시편의 경우 95%의 고순도 mullite를 합성할 수 있었다.

ABSTRACT

Mullite was synthesized by adding industrial by-products, $Al(OH)_3$ and boehmite, to a natural kaolin of pink A-grade. The attrition milling method, which has simultaneously milling and mixing effects, was carried out. The specimens were formed by uni-axial pressing of 1.5 ton/cm^2 and then fired. When the $Al(OH)_3$ was added, the flexural strength of 71.8 wt% Al_2O_3 specimen fired at 1600°C for 4 hrs was 223 MPa and the amount of synthesized mullite of 71.8 wt% Al_2O_3 specimen fired at 1600°C for 10 hrs was about 85%. When the boehmite was added, the flexural strength of 68 wt% Al_2O_3 specimen fired at 1600°C for 10 hrs was 147 MPa, and the high purity mullite of about 95% was synthesized for 71.8 wt% Al_2O_3 specimen fired at 1600°C for 10 hrs.

Key words : Mullite, Kaolin, By-products, Mullite content

1. 서 론

Mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)는 Al_2O_3 - SiO_2 계의 고온에서 가장 안정한 화합물로 존재하며 sillimanite 광물이나 kaolin 등을 원료로 하여 소성된 도자기나 점토질 내화물의 주요 구성결정으로 알려져 있다. Mullite는 열적, 화학적으로 안정하고 비교적 높은 융점과¹⁾ 낮은 열팽창 계수를 가지고 있어²⁾ 열충격 저항성이 뛰어나다. 또한, creep 저항성이 우수하고³⁾ 특히 상온에서의 강도

값을 고온까지 유지하여 높은 고온강도값을 갖는다.⁴⁾ Mullite가 이렇게 우수한 열적, 기계적 특성을 가짐에도 불구하고 많은 응용에 제한을 받고 있는 가장 큰 요인은 순수한 mullite를 합성하는 데 있어 고비용이 들기 때문이다. 즉, Al_2O_3 와 SiO_2 의 고온반응으로부터 mullite를 합성하고자 할 때 무엇보다도 고순도 및 미립의 출발원료가 요구되기 때문에 결과적으로 가격이 비싸지게 된다.

따라서, 본 연구에서는 산업적인 응용을 고려하여 경

제적으로 mullite를 합성하기 위하여 출발원료로는 sol, gel, alkoxide 등에 비해 값싼 천연원료인 pink A급의 합천 kaolin과 kaolin의 부족한 Al_2O_3 성분을 보충하기 위하여 산업부산물인 $Al(OH)_3$ 부산물과 boehmite를 각각 첨가하였다. 출발원료 조성에서 Al_2O_3 함량의 변화에 따른 mullite의 합성을 연구하였으며 이때 kaolin에 부족한 Al_2O_3 성분을 보충하여 주는 원료로 사용되는 $Al(OH)_3$ 부산물과 boehmite의 출발원료에 따른 mullite 합성조건, 생성량, 상대밀도, 강도, 미세구조, 결정상 변화 등을 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

주원료로는 halloysite가 주결정상인 pink A급의 합천 kaolin을 사용하였다. Kaolin($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)에 mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)를 합성하기에 부족한 Al_2O_3 성분을 보충하기 위하여 알루미늄 제조공정에서 발생하는 $Al(OH)_3$ 부산물과 알콜 제조공정에서 발생하는 boehmite(α -alumina monohydrate)를 각각 첨가하였다. 이들 출발원료 각각에 대한 화학분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 건조된 kaolin에는 SiO_2 가 45.23%, Al_2O_3 가 38.53%, 나머지 불순물들이 약 2.83% 정도 함유되어 있었다. $Al(OH)_3$ 부산물에는 Al_2O_3 성분이 63.61%, boehmite에는 73.96% 함유되어 있고 Al_2O_3 성분을 제외한 불순물의 경우 $Al(OH)_3$ 부산물이 1.04%, boehmite가 0.03% 정도로 $Al(OH)_3$ 부산물이 boehmite보다 많은 양의 불순물을 함유하고 있음을 알 수 있었다. 이 화학분석 결과를 기준으로 하여 시료에서 Al_2O_3 함량 변화에 따른 kaolin에 첨가되는 산업부산물의 양을 각각 계산하여 원료를 혼합하였다.

2.2. 시편제조 및 열처리

Kaolin에 $Al(OH)_3$ 부산물과 boehmite를 시료조성에서 Al_2O_3 가 차지하는 함량이 63, 68, 71.8, 75 wt%로 평량하여 각각 첨가하였다. 각 시료들은 attrition mill을 이용하여 습식으로 혼합과 분쇄를 동시에 행하였다. Attrition mill로 분쇄된 시료의 평균입도는 약 $2 \mu m$ 이었고 이때의

Table 2. Attrition Milling Conditions

| Item | Contents |
|---------------|---------------------------------------|
| Media | ZrO ₂ bead (diameter=2 mm) |
| rpm | 600 |
| Milling time | 2 h |
| Pot materials | teflon |

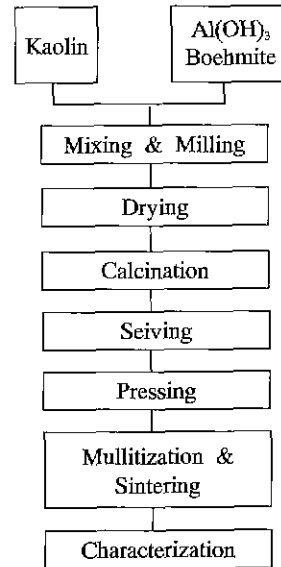


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

milling 조건을 Table 2에 나타내었다. 혼합된 시료를 110°C 건조기에서 건조한 후 시료 내에 존재하는 흡착수와 결정수를 탈수시키기 위하여 1000°C에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 분말을 200 mesh체에 통과시켜 1.5 ton/cm²의 성형압으로 일축가압성형하여 시편을 제조하였다. 시편은 각각 1300, 1400, 1500, 1600, 1650°C에서 4시간, 1600°C에서 10시간 열처리하여 mullite를 합성하였다. 전체적인 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다. 각 시료의 표시는 kaolin에 $Al(OH)_3$ 부산물을 첨가한 경우 KA로, kaolin에 boehmite를 첨가한 경우 KB로 표시하였다. 또한, 시료에 포함되어 있는 Al_2O_3 함량, 열처리 온도 및

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

| Components (wt%) Materials | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | Ig. loss |
|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|----------|
| Kaolin | 45.23 | 38.53 | 0.80 | 0.18 | 0.27 | 1.40 | 0.18 | 13.41 |
| $Al(OH)_3$ | 0.04 | 63.61 | 0.02 | 0.03 | - | - | 0.95 | 35.35 |
| Boehmite | - | 73.36 | 0.02 | - | - | - | 0.01 | 26.61 |

시간을 KA와 KB뒤에 함께 표시하여 구분하였다.

2.3. 측정 및 분석

출발원료와 attrition mill로 분쇄된 시료의 평균입도는 레이저를 이용한 입도분석기(Mastersizer, Malvern Instruments Ltd., U.K.)를 사용하여 분석하였다. 시료조성에서 Al_2O_3 함량이 71.8 wt%인 KA와 KB를 attrition mill로 분쇄 및 혼합하여 건조한 후 1300°C까지 DTA 분석을 하였다. 1600, 1650°C에서 열처리된 시편을 한국산업규격 KSL3114에 준하여 부피비중과 겉보기 기공율을 측정하였고 상온에서 만능재료시험기(Model 4202, Instron Co., Japan)를 사용하여 파괴하중을 측정한 후 $S=3PL/2bd^2$ 의 식으로 꺾임강도를 측정하였다. 열처리 후의 생성된 결정상을 확인하기 위하여 시편을 분쇄한 후 XRD 분석을 하였다. 합성된 mullite의 생성량을 확인하기 위하여 mullite 생성량에 대한 여러 가지 정량법 중에서 본 연구에서는 화학적 정량법인 HF 처리법을 이용하였다.⁵⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분석

시료조성에서 Al_2O_3 함량이 71.8 wt%인 시료를 attrition mill로 혼합하여 건조한 후 측정된 DTA분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. KA-71.8는 300°C, 500°C 부근에서, KB-71.8는 100°C, 450°C, 500°C 부근에서 흡열 peak가 나타났고 KA-71.8, KB-71.8 모두 1000°C 부근에서 발열 peak가 나타났다. 흡열 peak들은 출발원료가 가진 결정수와 분쇄와 혼합과정에서 합입된 흡착수들의 탈수에 의해 나타났다. 특히, KB-71.8의 경우 100°C 부근의 뚜렷한 흡열 peak는 분쇄와 혼합과정에서 boeh-

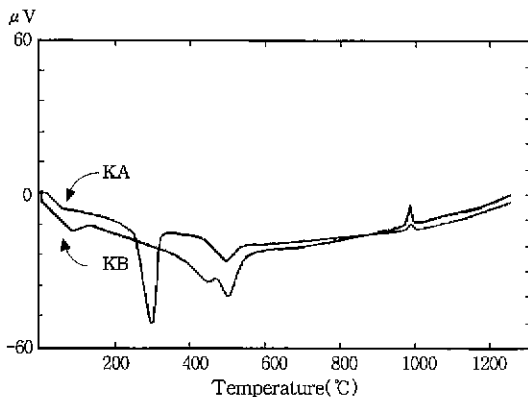


Fig. 2. DTA curves of mixed powders, KB-71.8 and KA-71.8.

mite가 gel화 되어 달라붙은 흡착수가 탈수되면서 나타난 것이다. 1000°C 부근의 발열 peak는 결정수가 탈수된 meta-kaolin이 mullite와 $\gamma-Al_2O_3$ 가 생기는 반응에 의한 것으로 알려져 있는 바와 일치하였다.⁶⁾

3.2. 결정상 분석

1500, 1600, 1650°C에서 4시간 열처리한 시편을 분쇄하여 XRD 분석한 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 KA-71.8과 KB-71.8을 각각 나타내었다. KA-71.8의 경우 1650°C에서, KB-71.8의 경우 1600°C에서 단일상의 mullite peak가 확인되었다. 71.8, 75 wt%에 비하여 Al_2O_3 함량이 적은 63, 68 wt%로 혼합된 시료의 경우 1300°C에서 단일상의 mullite peak가 나타났다. XRD 분석결과로는 단일상의 mullite가 확인되었으나 실제 정량분석결과에 의하면 mullite의 함량이 20~30%정도이고 대부분이 유리상으로 존재함을 알 수 있었다. 출발원료가 지닌 불순물들(Fe_2O_3 , CaO, MgO, K_2O , Na_2O)에 의해 SiO_2 와

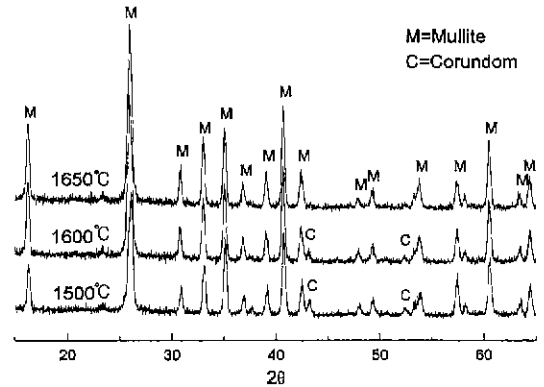


Fig. 3. XRD patterns of the KA-71.8 specimens fired at different temperatures for 4 h.

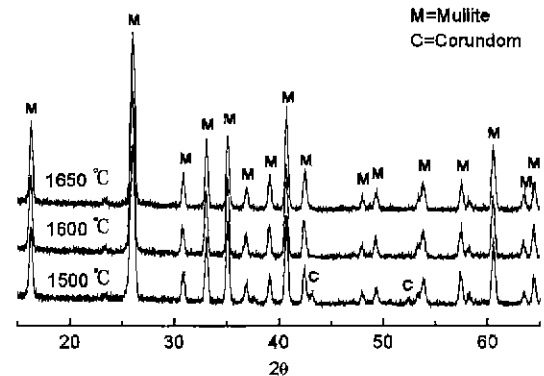


Fig. 4. XRD patterns of the KB-71.8 specimens fired at different temperatures for 4 h.

Al_2O_3 성분이 쉽게 유리화 되었고 또한, 일반적으로 알려진 mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 조성보다 SiO_2 성분이 많을수록 다량이 유리상으로 존재하여 $1300^\circ C$ 의 낮은 열처리 온도에서도 XRD분석으로는 mullite외의 결정상이 나타나지 않은 것으로 생각된다. 또한, Al_2O_3 함량이 가장 많았던 75 wt% Al_2O_3 조성의 경우 열처리온도에 무관하게 잔존하는 미반응 corundum이 항상 존재하였다.⁷⁾

3.3. 소결특성과 미세구조 관찰

시료조성에서 Al_2O_3 함량의 변화에 따라 1600, $1650^\circ C$ 에서 4시간, 그리고 $1600^\circ C$ 에서 10시간 열처리한 시편들의 부피비중, 결보기 기공율, 꺾임강도의 변화를 Fig. 5~7에 각각 나타내었다. KB의 경우 $1600^\circ C$ 에서 4시간 열처리한 시편의 부피비중은 2.43~2.53정도이고 결보기 기공율은 16~22% 정도로 많은 기공을 함유하고 있음을 알 수 있었다. 열처리온도 및 시간의 증가로 결보기 기공율의 감소와 부피비중이 증가하는 경향이 뚜렷하였다. 또한, Al_2O_3 함량이 증가할수록 유리상의 비

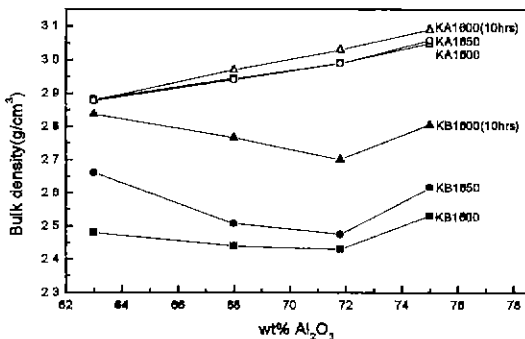


Fig. 5. Bulk density of the KA and KB specimens fired at $1600^\circ C$ for 4 hrs, $1650^\circ C$ for 4 h and $1600^\circ C$ for 10 h.

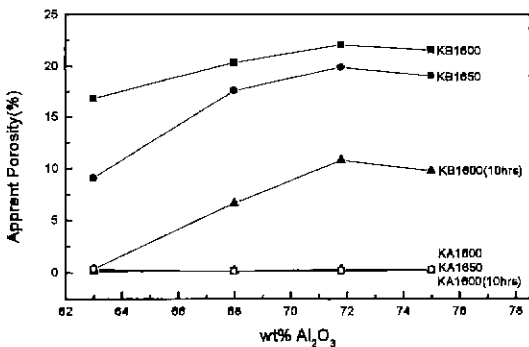


Fig. 6. Apparent porosity of the KA and KB specimens fired at $1600^\circ C$ for 4 h, $1650^\circ C$ for 4 h and $1600^\circ C$ for 10 h.

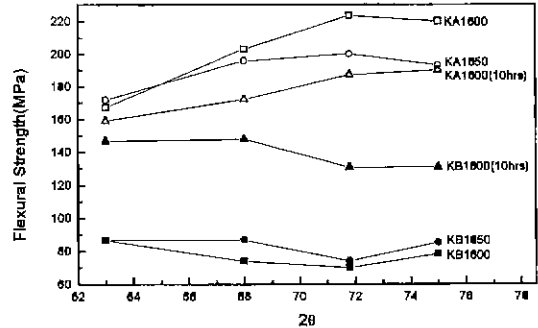


Fig. 7. Flexural strength of the KA and KB specimens fired at $1600^\circ C$ for 4 h, $1650^\circ C$ for 4 h and $1600^\circ C$ for 10 h.

율이 감소하게 되고 시편내부에 기공이 더 많이 존재하여 결보기 기공율은 증가하고 부피비중은 감소하는 경향을 나타내었다. 단, 75 wt% Al_2O_3 함량에서는 결보기 기공율은 일정하나 미반응 잔존 corundum에 의해 부피비중이 증가하였다. KA의 경우 부피비중이 2.88~3.09 정도로 KB보다 전체적으로 크게 나타났다. 이때 결보기 기공율이 거의 0%에 가까운 것으로 보아 시편이 다량의 유리상으로 치밀화 되었음을 알 수 있었다. 또한, KB와는 달리 열처리온도 및 시간의 증가에 따라 부피비중과 결보기 기공율은 거의 변화가 없었다. 그러나, Al_2O_3 함량이 증가할수록 부피비중이 증가하였는데 이는 SiO_2 에 비하여 비중이 높은 Al_2O_3 의 함량증가에 의한 것으로 생각된다.

이러한 시편들의 꺾임강도는 부피비중이 높고 결보기 기공율이 낮은 KA가 KB에 비해 전체적으로 높은 강도값을 나타내었다. KB의 경우 $1600^\circ C$ 에서 4시간 열처리한 시편의 강도값은 75~85 MPa로 낮은 값을 나타내었다. 열처리온도와 시간의 증가로 강도값이 전체적으로 향상되었는데 열처리시간이 10시간으로 증가하였을 때 130~150 MPa의 강도값을 나타내었다. 또한, Al_2O_3 함량이 63, 68 wt%인 시편의 경우 10~15 MPa정도 높은 강도값을 나타내었는데 이것은 유리상을 더욱 많이 포함하고 있어 더욱 치밀화 되었기 때문이다. 이것은 결보기 기공율, 부피비중의 측정결과와도 그 경향이 일치하였다. KA의 경우 $1600^\circ C$ 에서 4시간 열처리된 시편의 강도값은 160~223 MPa를 나타내었으나 열처리온도와 시간의 증가로 강도값이 전체적으로 줄어들었다. 이러한 경향을 확인하기 위하여 SEM으로 미세구조를 관찰하였다.

$1600^\circ C$ 에서 4시간 열처리된 KA와 KB 시편의 파단면을 Fig. 8에, $1600^\circ C$ 에서 4시간, 10시간 열처리된 KA와 KB 시편의 etching면을 Fig. 9에 각각 나타내었다. 파단

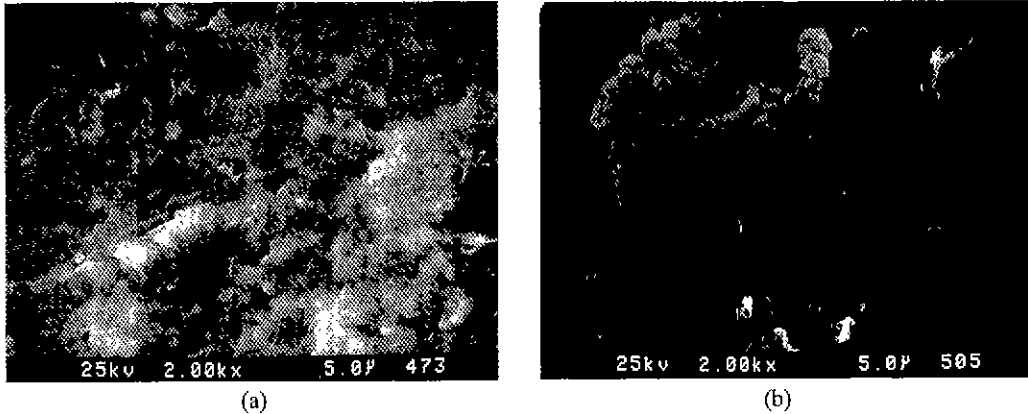


Fig. 8. SEM photographs of fractured surface of (a) KA-71.8 and (b) KB-71.8 specimens fired at 1600°C for 4 h.

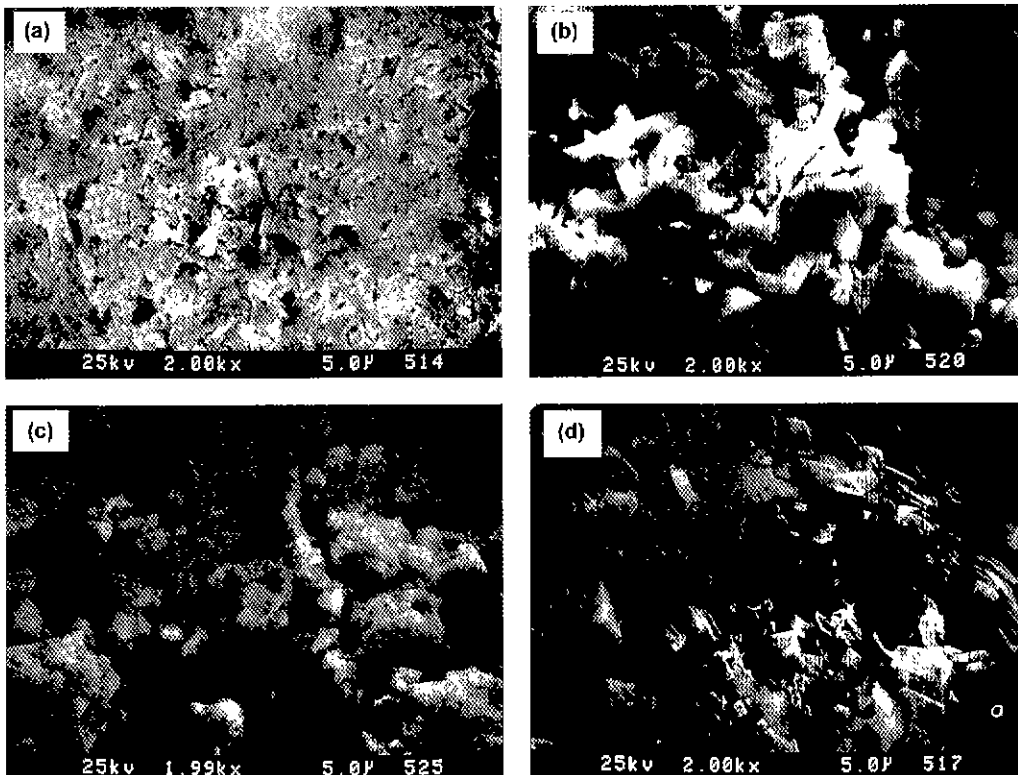


Fig. 9. SEM photographs of etched surface of mullite specimen. KA-71.8 fired at 1600°C for (a) 4 h and (b) 10 h, KB-71.8 fired at 1600°C for (c) 4 h and (d) 10 h.

면의 경우 KB는 많은 기공을 함유하고 있고 KA는 유리상이 다량 함유되어 기공이 거의 존재하지 않음을 알 수 있었다. Etching면을 관찰해 보면 결정형태가 대부분 주상을 나타내었다. 불순물을 더 많이 함유하고 있는 Al(OH)₃ 부산물을 첨가한 KA가 KB에 비해 더욱 쉽게 유리화되어 많은 유리상을 함유하고 있고 mullite 결정

은 이러한 유리상으로부터 Al₂O₃와 SiO₂ 성분이 석출하여 성장함으로써 주상을 나타내었다.⁶⁾ 열처리시간이 증가함에 따라 KB의 경우 주상의 결정들이 성장하면서 내부에 존재하는 많은 기공을 채워 더욱 더 치밀화 되었고 따라서 부피비중과 꺾임강도는 증가하고 겉보기 기공율은 줄어들었다. 그러나, KA는 유리상에 의해 치밀화된

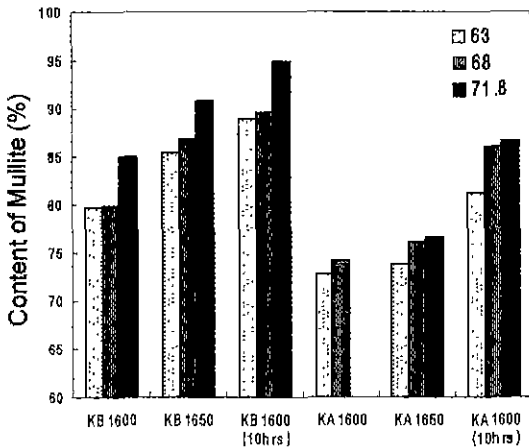


Fig. 10. The results of quantitative analysis of synthesized mullite.

구조에서 유리상으로부터 Al_2O_3 와 SiO_2 성분이 mullite grain으로 석출하여 grain growth가 진행됨에 따라 오히려 내부에 큰 기공들을 형성시킴으로써 강도값이 저하되었다.

3.4. Mullite의 생성량

XRD 분석에 의해 단일상의 mullite가 확인된 시편들 중에서 1600, 1650°C에서 4시간, 1600°C에서 10시간 열처리한 시편에 대해 생성된 mullite량의 분석결과를 Fig. 10에 나타내었다. 1600°C에서 4시간 열처리한 경우 KB는 79~85%정도, KA는 72~75%정도의 mullite가 생성되었고 소성온도와 시간이 증가할수록 생성된 mullite의 양이 증가하였다. KA가 KB보다 많은 양의 불순물을 함유하고 있기 때문에 같은 열처리 조건에서 더 많은 양의 유리상을 생성하게 되어 KB가 KA보다 mullite의 생성량이 더 많은 것으로 생각된다. 1600°C에서 10시간 열처리하였을 때 KA-71.8은 85%, KB-71.8는 95%로 가장 많은 mullite가 생성되었다.

4. 결 론

천연원료인 pink A급의 kaolin에 산업부산물인 $Al(OH)_3$ 부산물 및 boehmite를 각각 첨가하여 mullite를 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Kaolin에 산업부산물인 $Al(OH)_3$ 부산물과 boehmite를 Al_2O_3 함량이 71.8 wt%로 각각 첨가하여 1600°C에서 10시간 열처리하였을 때 KA-71.8의 경우 약 85%,

KB-71.8의 경우 약 95%의 mullite를 합성하였다.

2. 71.8 wt% Al_2O_3 함량보다 SiO_2 가 많은 영역에서는 XRD를 통하여 단일상의 mullite가 1300°C에서 확인되었다. 그러나, 이때 생성된 mullite의 양은 20~30%정도이고 대부분이 유리상으로 존재하였다.

3. 열처리된 시편의 꺾임강도값은 KA가 시편내부에 많은 양의 유리상을 함유하고 있기 때에 KB에 비해 더욱 치밀화 되어 비교적 높은 값을 나타내었다. KA-71.8의 경우 1600°C에서 4시간 열처리하였을 때 223 MPa로 가장 높은 꺾임강도값을 나타내었다.

4. Kaolin에 첨가하는 $Al(OH)_3$ 부산물이 boehmite보다 많은 양의 불순물을 함유하고 있기 때문에 같은 열처리 조건에서 KB가 KA보다 많은 양의 mullite가 생성되었다.

감사의 글

본 논문은 1997년도 한국과학재단 특정기초연구(과제번호: 97-03-00-01-01-3)결과의 일부이며, 재단의 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. I.A. Aksay and J.A. Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the System $SiO_2-Al_2O_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(11-12), 507-512 (1975).
2. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman, "Introduction to Ceramics, 2nd Edition," pp.583-612, New York (1975).
3. P.A. Lessing, R.S. Gordon and K.S. Mazdizyansi, "Creep of Polycrystalline Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(3-4), 149 (1975).
4. S. Kanzaki and H. Tabata, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1), C6-C7 (1985).
5. H. Hashimoto and K. Hamano, "Basic Ceramics," pp. 208-211, Kyoritz Press, Inc.(1975).
6. A.J. Leonard, "Structural Analysis of the Transition Phases in the Kaolinite-Mullite Thermal Sequence," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(1-2), 37-43 (1977).
7. M.D. Sacks and J.A. Pask, "Sintering of Mullite-Containing Materials: I. Effect of Composition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(2), 65-70 (1982).
8. S.M. Johnson and J.A. Pask, "Role of Impurities on Formation of Mullite from Kaolinite and $Al_2O_3-SiO_2$ Mixtures," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**(8), 838-842 (1982).