

무가압분말충전성형법에 의해 제조된 몰라이트 성형체의 장석 첨가량에 따른 치밀화 거동

박정현 · 황명익 · 강민수 · 조철구*

연세대학교 세라믹공학과

*한양대학교 세라믹소재 연구소

(1998년 11월 9일 접수)

Densification Behaviors of Mullite with Addition of Feldspar Formed by Pressureless Powder Packing Forming Method

Jeong-Hyun Park, Myung-Ick Hwang, Min-Soo Kang and Chul-Ku Cho*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

*Ceramic Materials Research Institute, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

(Received November 9, 1998)

초 록

+325~200 mesh의 합성 몰라이트에 평균입경 9.1 μm 의 장석을 첨가하여 무가압분말충전성형법으로 성형한 후 1200~1400°C에서의 치밀화 거동을 관찰하였다. 적절한 성형강도를 얻기 위해 충전된 분말 내로 PVA 4%의 결합제 용액을 침투시켰다. 가소성을 얻기 위한 점토없이 성형이 가능한 무가압분말충전성형법에 의해 제조된 성형체를 열처리하는 경우, 기존의 방법처럼 점토의 상전이로 인한 결합발생이 없었으며 장석의 용융에 의해 치밀한 미세구조를 얻을 수 있었다. 장석 첨가량이 30%인 시편의 경우 1300°C에서 4시간 동안 소결했을 때 흡수율 0, 기공율 1% 미만의 치밀한 미세구조를 얻을 수 있었다. 그러나 그 이상의 유지시간이나, 1400°C 이상의 소결온도에서는 몰라이트의 거대 입성장이 일어났다.

ABSTRACT

Dang-Chm feldspar powder with the mean particle size of 9.1 μm was added to the synthesized mullite powder with the particle size of +325~200 mesh and the powder compact was prepared by PLPP (pressureless powder packing method). Densification behaviors were observed in sintering temperature range of 1200~1400°C. The binder solution of 4% PVA was infiltrated into packed powder to the suitable strength. The PLPP method makes it possible to form compacts without clay as plasticizer. Therefore there was no defect caused by phase transition after sintering. Additionally, we observed the dense microstructure by the melting of feldspar. When the mullite compacts with feldspar of 30% were sintered at 1300°C-4 hrs, we obtained the dense microstructure with zero water absorption and porosity <1%. When these compacts were sintered longer than 4 hrs at 1300°C or higher than 1400°C, the exaggerated grain growth of mullite was observed.

Key words : Mullite, Feldspar, Sintering temperature, PLPP, Liquid phase sintering

1. 서 론

기존의 대형절연재료의 주원료인 규석-장석-점토(카올린)의 삼성분계 소지를 기공율이 0에 가깝도록 조절하여 소결하면 최종미세구조는 유리 매트릭스에 퀴츠와 몰라이트가 분산된 조직을 갖게 된다. 이 소지를 고압 절연재료로 쓰기 위해서는 규석의 일부 혹은 전부를 알루미나로 치환하여 소결온도를 높이는 등 여러가지 방

법이 사용되고 있다.^{1,2)} 그러나 삼성분계 절연재료에서의 가장 근본적인 문제점은 성형에 필요한 가소성을 얻기 위해 점토를 사용해야 하는데 있다.

점토는 최종적으로 몰라이트의 근원이 되기도 하지만 450°C 부근에서의 흡열반응시 큰 수축을 나타내고 1100°C 부근에서는 메타카올린이 몰라이트로 전이하는 과정을 거치기 때문에 실제 큰 대형절연기물의 소결시 균열 및 변형이 일어나 소지의 치밀화에 어려움이 생기

게 된다.

무가압분말충전성형법은 기존의 성형법과는 달리 원료분말을 원하는 모양의 몰드에 투입하여 기계적 진동에 의해 최적의 상태로 충전한 후 액상의 유기 결합제를 침투시켜 이에 의한 입자간 결합력을 이용하여 내부의 응력구배없이 균일한 미세구조를 가진 성형체를 제조하는 방법이다.^{3,6)} 그리고 다른 성형법에 비해 첨가되는 유기 결합제의 종류와 투입량이 적고, 성형에 고가의 장비가 필요없으며, 비교적 간단한 공정으로 수축이 적고 큰 복잡한 성형체를 얻을 수 있다.⁷⁾

본 연구에서는 점토를 사용하지 않고도 성형이 가능한 무가압분말충전성형법을 이용하여 비교적 저온인 1400°C 이하에서 치밀한 미세구조를 목표로 상대적으로 고함량의 합성몰라이트와 장석만의 성형체를 만든 후 소결온도, 유지시간, 장석의 양을 변수로 하여 몰라이트 성형체의 소결거동을 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구를 위한 전체적인 공정도를 Fig. 1에 나타내었고, 각 공정 단계별 설명은 다음과 같다.

2.1. 출발원료

본 실험에는 출발 물질로서 합성몰라이트(S.Y.G. MN-70, Japan), 당진장석을 사용하였고 각각 어트리션 밀링으로 분쇄하였다. 분쇄 후 몰라이트는 325~200 mesh(입경 약 44~71.5 μm) 사이로 체가름을 하였다. 몰라이트의 순도는 95% 이상이며, 당진장석의 조성은 Table 1에 나타내었다. 혼합은 알루미늄 불을 이용하여 건식으로 폴리에틸렌 용기에서 12시간 볼밀링하여 균일

Table 1. Composition of Dang-Chin Feldspar

Chemical composition (wt%)		Mineral composition (wt%)	
SiO ₂	71.2	Albite	23.87
Al ₂ O ₃	17.42	Orthoclase	29.27
Fe ₂ O ₃	0.36	Anorthite	1.97
CaO	0.39	Quartz	27.33
MgO	0.02	Kaolinite	17.17
K ₂ O	4.93	MgCO ₃	0.04
Na ₂ O	2.81		
IgLoss	2.16		

혼합하였으며, 혼합 조성은 장석을 0%, 10%, 20%, 30% 씩 첨가시켰을 때 각각 M100, M90F10, M80F20, M70F30으로 나타내었다. 몰라이트와 당진장석 내에 존재하는 상과 불순물을 알아보기 위해 X선 회절 분석기(Rint-2000, Rigaku, Japan)를 이용하였다. 어트리션밀로 분쇄하여 체가름한 당진장석 분말의 입도분석을 위해 입도분석기(PAR-III, Otsuka, Japan)를 사용하여 분석하였다.

2.2. 무가압분말충전성형

장석을 일정량 첨가한 몰라이트 분말을 무가압분말충전성형법(Presureless Powder Packing Forming Method)으로 일정 모양을 갖는 성형체를 제조하였다. 몰드재로서 실리콘 러버(silicone rubber)를 사용하여 특정 형상을 갖는 몰드를 제작한 후 분말을 몰드 내에서 진동기를 이용하여 충전시켰다. 유기 결합제로는 PVA (Polyvinyl Alcohol, 중합도 500)를 4 wt% 용해시킨 수용액을 결합제로 사용하였다. 침투가 완료된 다음 건조한 후 액상을 증발시키고 탈형하여 성형체를 제조하였다.

2.3. 열처리 및 특성 분석

무가압분말충전성형법으로 제조한 각 성형체를 1200°C에서 2시간 유지시킨 후, 1100, 1200, 1300, 1400°C에서 각각 2, 4, 8, 10, 24시간씩 유지하여 열처리하였다. 승온속도는 1000°C까지는 4°C/min, 1000°C 이상에서는 3°C/min로 하였다. 각 열처리온도와 조성에 따른 수축률의 변화를 관찰하였다. 각 온도에서 열처리한 시편들의 밀도를 측정하기 위하여 Archimedes법을 이용하였고, KS L 3114의 방법에 따라서 밀도를 측정하였다. 동일한 방법으로 기공율을 측정한 후 열처리 온도와 조성에 따른 밀도 및 기공율의 변화를 관찰하였다. 소결 후 상의 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절 분석기(Rint-2000, Rigaku, Japan)를 이용하였다. 소결체의 치

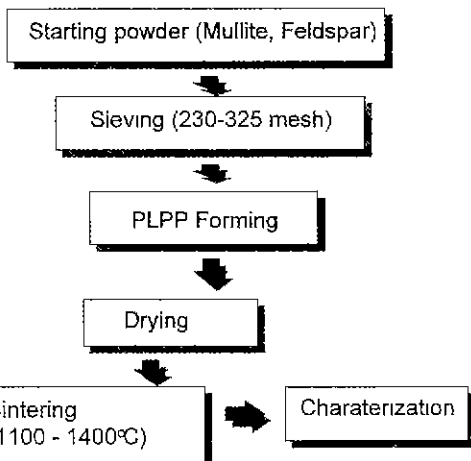


Fig. 1. Flowchart of overall experimental procedure.

밀화 정도를 관찰하기 위해 주사전자현미경(S-2700, Hitachi, Japan)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발원료 및 무기압분말충전성형체의 특성 관찰

본 실험에서 사용한 합성 물라이트의 순도와 불순물을 관찰한 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 거의 모든 피크들이 물라이트 피크로 나타났으며, 당진장석을 관찰한 XRD 분석 결과를 보면 장석 내에 소다장석과 칼리장석이 혼재해 있으며, 규석도 다량 함유되어 있어 전형적인 당진장석의 조성파 일치하는 결과를 보이고 있다. 장석은 용제(flux)의 대표적인 재료이며 가열하면 용융하여 점성이 매우 큰 용제가 되며 이를 냉각하여도 결정화되지 않고 유리상태로 남아 결합제(binder)의 역할을 한다. 녹는점과 물라이트와의 wettability를 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 1150°C에서 2시간 유지시켰을 때부터 wetting이 일어나기 시작하여, 1250°C에서 2시간 유지시켰을 경우에는 spreading이 일어났다.

각각 다른 함량의 장석을 첨가하여 혼합한 물라이트 분말을 몰드 내에서 기계적 진동을 이용하여 충전시켰다. 이 후에 유기 결합제를 사용하여 칩투에 의한 방법

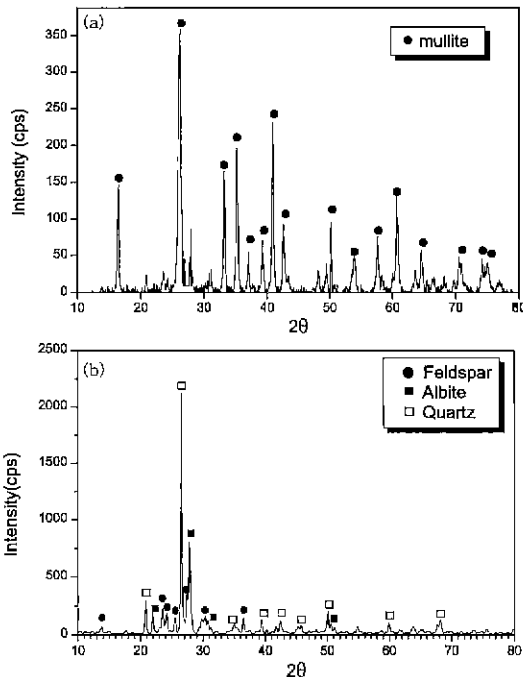


Fig. 2. XRD patterns of starting powder: (a) mullite and (b) Dang-Chin feldspar.

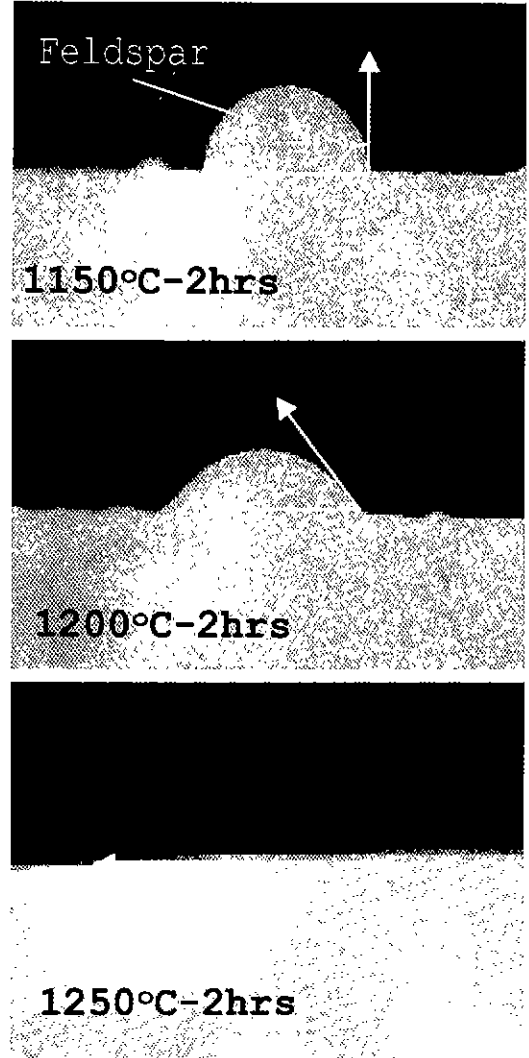


Fig. 3. Wettability changes of Dang-Chin feldspar on the mullite plate at various sintering temperature.

으로 입자간의 결합력을 갖게 하고, 이를 건조 탈형하여 성형체를 제조하였으며 이를 Fig. 4에 나타내었다. 대체로 분말충전율은 50% 내외였으며, 장석의 함량이 높을수록 충전율은 약간 높았다. 이것은 장석이 미분으로 존재하여 상대적으로 큰 입자인 물라이트 입자들 사이에 장석 입자가 존재하여 충전율을 높인 것으로 생각된다.

입자간 결합력을 갖게 하는 매체로써는 PVA 수용액을 사용하였다. PVA 농도가 높을수록 성형체의 강도가 커지나, 칩투속도는 현저하게 감소하여⁷⁾ 적당한 성형체의 강도와 칩투속도를 얻기 위해 4% PVA의 수용액을 사용하였다.

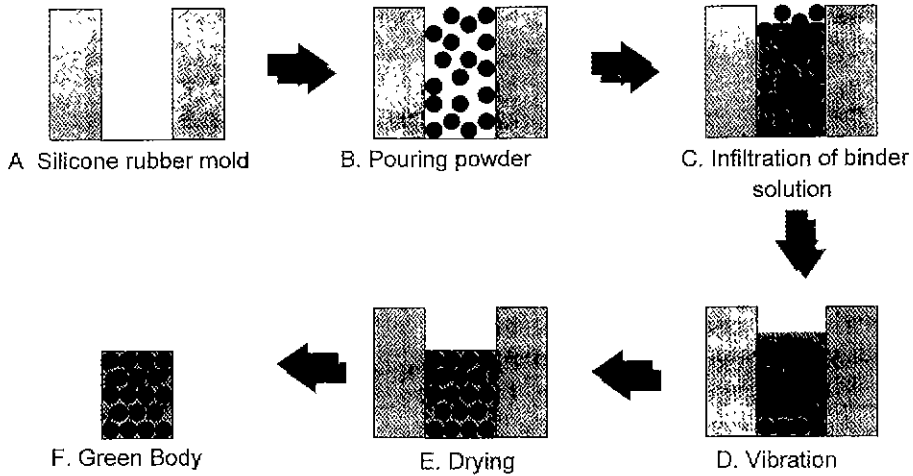


Fig. 4. Schematics illustrating pressureless powder packing (PLPP) forming method.

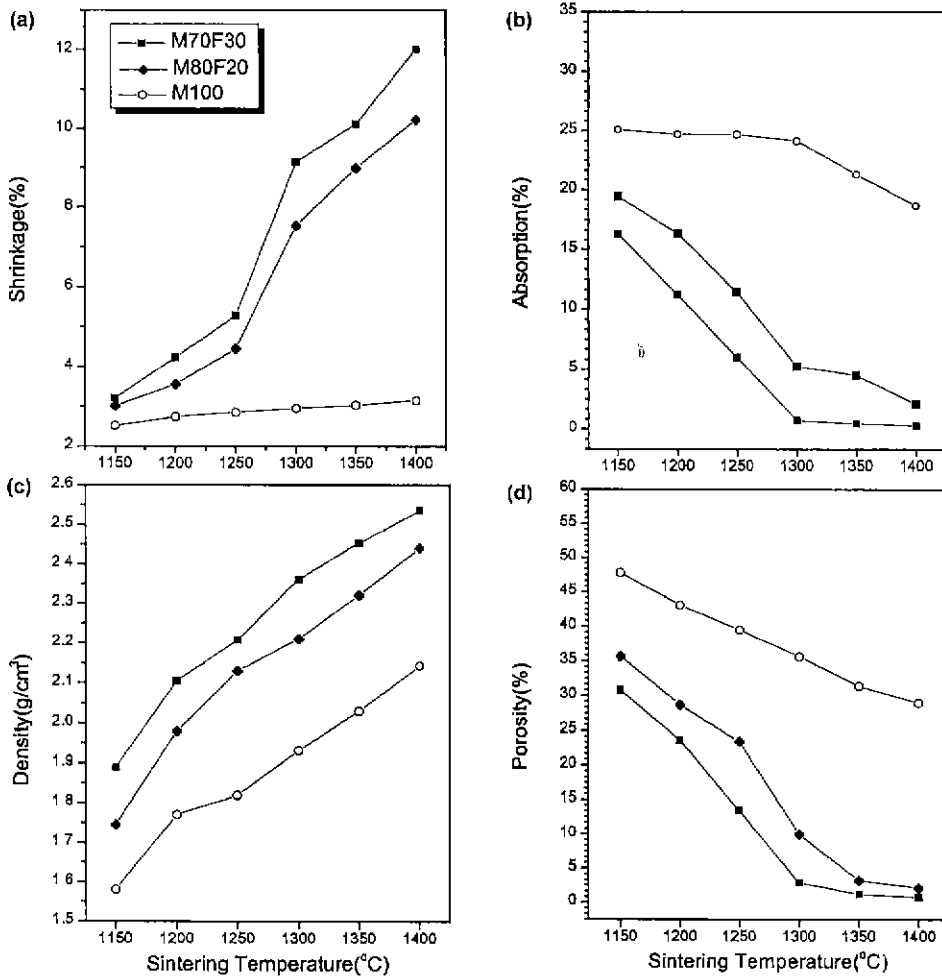


Fig. 5. Properties of sintered body at various Dang-Chin fieldspar content as a function of sintering temperature (soaking time: 2 h): (a) shrinkage, (b) absorption, (c) density and (d) porosity.

3.2 열처리 및 특성 분석

Fig. 5에 열처리 온도와 당진장석의 함량을 변수로 하여 수축률, 흡수율, 밀도, 기공률을 측정하여 나타내었다. 물라이트만 존재하는 경우 소결이 거의 일어나지 않았음을 알 수 있었으며, 액상소결로서 장석이 첨가되었을 경우 소결온도가 높을수록, 첨가된 장석의 함량이 높을수록 수축률이 증가하는 경향을 나타내었다. 흡수율 그래프에서 장석의 함량이 높고 소결온도가 높을수록, 액상소결에 의한 치밀화가 일어나 흡수율이 감소하는 경향을 나타내었으며, 특히 1250°C에서 급격한 수축과 흡수율 감소가 일어났으며, 1300°C 이상에서는 흡수율이 0에 거의 가깝게 측정되었다. 이것은 당진장석이 1200°C에서 녹기 시작하여 점성유동에 의한 치밀화 소결거동을 나타내기 때문이다. 본 성형법으로 제조된 시편을 소결온도와 당진장석함량에 따라 측정한 밀도와 기공률 그래프에서는 소결온도가 높아지고 장석함량이 많아질수록 밀도는 증가하고 기공율은 감소하는 경향을 나타내었다. 앞서 측정한 흡수율과 마찬가지로 1250°C에서 기공율의 급격한 감소 경향을 나타내었으며, 그 이상의 온도에서는 비교적 일정하였다.

30%의 당진장석을 첨가하여 각 소결온도별로 관찰한

미세구조 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 1100°C에서 소결한 시편의 경우 유리상이 거의 생성되지 않았다. 따라서 유리화되지 않은 당진장석을 관찰할 수 있었으며, 1200°C에서 소결한 시편은 부분적으로 유리상이 생성되어 액상소결의 치밀화 조제로 작용하기 시작함을 알 수 있었다. 또한 1300°C에서는 완전한 유리상으로 존재하여 입자의 재배열과 기공의 제거에 의한 치밀한 미세구조를 관찰할 수 있었다. 그러나 1400°C에서는 물라이트 입자들이 거대 입성장을 하기 시작하여 불균일한 미세구조를 이루고 있었다. 앞서 관찰된 흡수율과 기공율에서 볼 수 있듯이 1300°C 이상에서는 더 이상 치밀화의 향상이 거의 일어나지 않고 단지 입성장만이 관찰되었다. 이것은 입계 면적을 줄여서 더 안정하게 되려는 입계에너지 때문이며, 소결온도에서 장시간 가열하며 결정립 성장이 일어나 입계 면적의 감소를 통한 자유에너지의 감소가 일어나게 된다. 이 결정립의 성장은 소결 후기에 활발히 일어난다고 알려져있다.⁸⁾ Fig. 7는 앞에서 관찰된 1300°C에서 최고온도에서의 유지시간에 따른 미세구조의 변화를 나타낸 것이다. 1300°C에서 소결한 시편의 경우 다른 온도에서 소결한 시편에 비해, 균일하고 치밀한 미세구조와 낮은 흡수율, 기공율을 나타내었

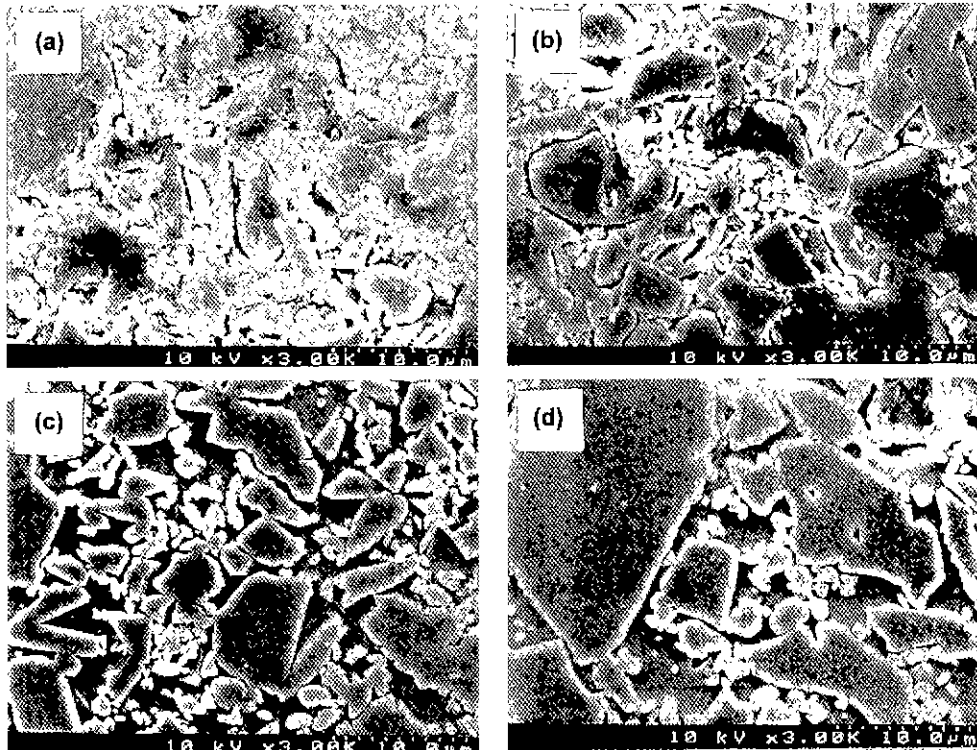


Fig. 6. Microstructural change of mullite at various sintering temperature (Dang-Chin feldspar content; 30%), (a) 1100°C, 2 h, (b) 1200°C, 2 h, (c) 1300°C, 2 h and (d) 1400°C, 2 h.

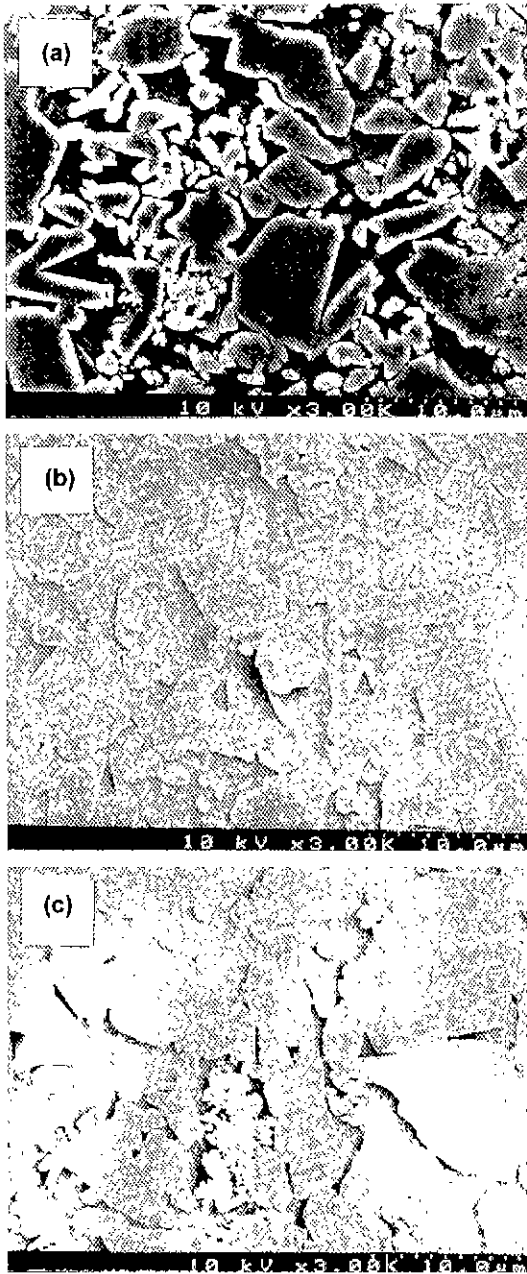


Fig. 7. Microstructural change of mullite at various soaking time (Dang-Chin feldspar content; 30%), (a) 1300°C, 2 h. (b) 1300°C, 4 h and (c) 1300°C, 8 h.

으며, 동일 소결온도에서 유지시간이 길어질수록 치밀화 과정에 입성장이 관찰되었다. 특히 8시간 유지한 시편의 경우 1400°C에서 소결한 시편의 경우와 마찬가지로 거대입성장이 일어났으며, 이는 전기적, 기계적 물

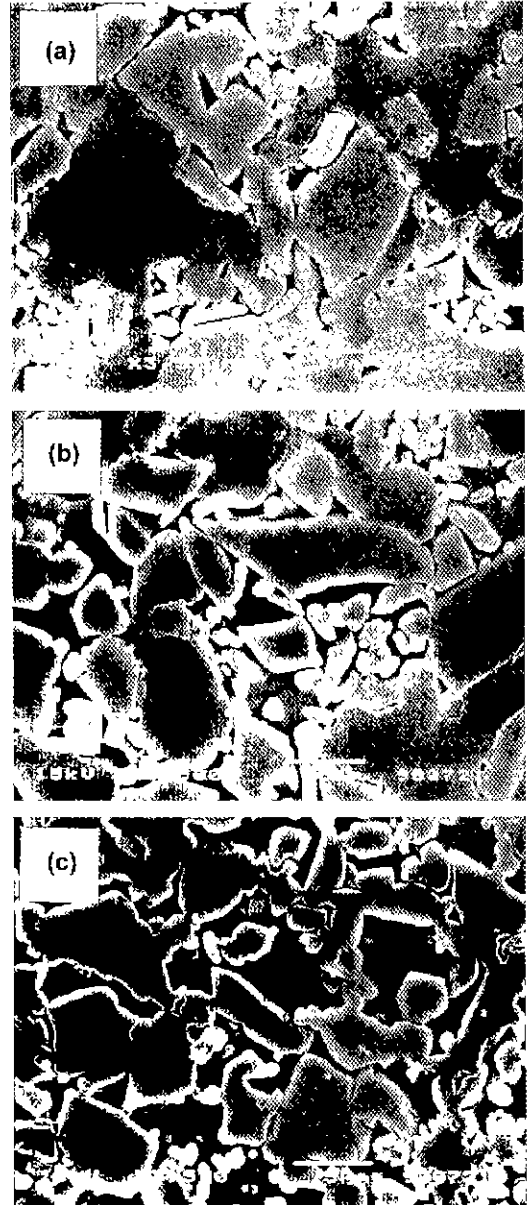


Fig. 8. Microstructural change of mullite at various Dang-Chin feldspar content (sintering temperature; 1300°C, soaking time; 24 h); (a) 10%, (b) 20% and (c) 30%.

성을 떨어뜨리는 요인이 될 것으로 생각된다.⁹⁾ 또한 Fig. 8에서와 같이 장식함량이 많아질수록 치밀화를 향상시키는 동시에 입자의 재배열을 일으켜 균일한 미세구조를 나타내게 된다. 소결온도에 따른 XRD 분석결과를 Fig. 9에 나타내었다. 출발원료에서 존재하던 장식과 규석이 1200°C 이상에서는 거의 관찰되지 않았으며, 이

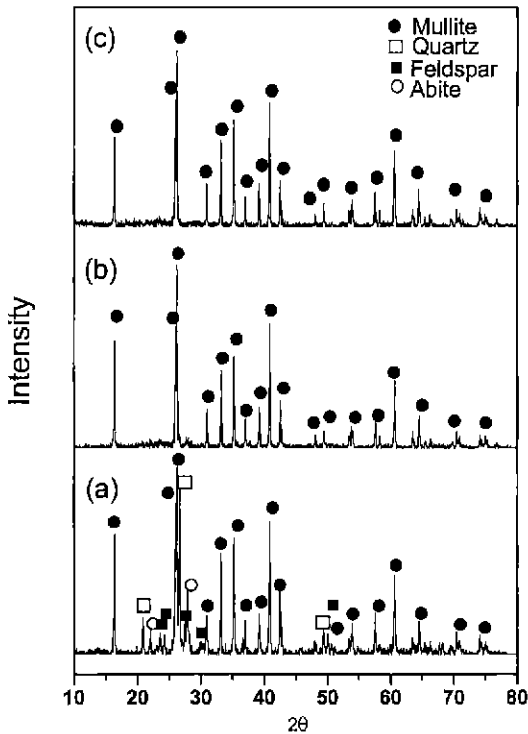


Fig. 9. XRD patterns as a function of sintering temperature; (a) starting powder, (b) 1200°C, 2 h and (c) 1300°C, 2 h.

것은 1200°C 이상에서는 장석이 용융되어, 용융된 장석에 의해 규석입자가 용해되기 때문이며, 따라서 최종상에는 당진장석이 용해되어 생성된 유리상 외에는 몰라이트만이 존재하였다.

4. 결 론

기존의 성형법과는 달리 가소성을 얻기 위한 점토가 필요 없는 무가압분말충전성형법을 이용하여 장석을 첨가한 몰라이트의 소결거동을 관찰하였다. +325~200 mesh의 입도를 가지는 몰라이트와 평균입경 9.1 μm의 당진장석을 혼합하여 적절한 성형강도를 얻기 위해 4% PVA 용액을 침투시켜 무가압분말충전성형하였다. 본

성형법에 의해 제조된 성형체를 열처리하는 경우, 점토를 사용하지 않았기 때문에 상전이로 인한 결합이 없는 몰라이트 결정과 유리상의 매트릭스만이 존재하는 치밀하고 균일한 미세구조를 얻을 수 있었다. 장석 첨가량이 30%인 시편의 경우 1300°C에서 4시간 동안 소결했을 때 흡수율은 0에 가까웠고 기공율은 1% 미만의 치밀한 미세조직을 얻을 수 있었다. 그러나 그 이상의 유지시간이나 1400°C의 소결온도에서는 몰라이트의 거대 입성장이 일어났다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단에서 지원한 1997 우수연구센터, 세라믹공정연구센터에 의해서 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. 허인웅, "韓國磁子製造技術의 現況," 요업재료의 과학과 기술, 7(4), 386-393 (1992).
2. 오경영, 장성도, "국내 특고압 送配電線 絶緣磁子の 現況," 요업기술, 11(4), 257-265 (1996).
3. David W. Richerson, "Shape Forming Process," p. 148-518, in Modern Ceramic Engineering, 2nd ed., Marcel Dekker, Ind., 1990.
4. H. Thurnauer, "Controlled Required and Problems Encountered in Production Dry Pressing," p. 62-70, in Ceramic Fabrication Process, Edited by W. D. Kingery, MIT press, Cambridge, Mass, 1963.
5. W. D. Kingery, "Pressure Forming of Ceramics," in Ceramic Fabrication Process, Edited by W. D. Kingery, MIT press, Cambridge, Mass., 1963.
6. Richard M. Fulrath, "Internal Stress in Model Ceramic Systems," *J. of the American Ceramic Society*, 42(9), 423-429 (1959).
7. 성재석, "무가압 분말 충전 성형법을 이용한 알루미늄 세라믹스의 제조".
8. I. J. McColm and N. J. Clark, "Forming, Shaping and Working of High-Performance Ceramics".
9. 김형식, 한세원, 소진중, "배전용 Porcelain Insulator Body의 미세 결정조직과 전기적 유전특성에 관한 연구".