

무가압분말충전성형법에 의한 다공성 세라믹스의 제조 및 특성: II. 몰라이트 & 코디어라이트

박정현 · 황명익 · 김동희 · 최환욱 · 김용남
연세대학교 세라믹공학과
(1999년 3월 24일 접수)

The Fabrication and Characteristics of Porous Ceramics by Pressureless Powder Packing Forming Method : II. Mullite & Cordierite

Jeong Hyun Park, Myung Ick Hwang, Dong Hee Kim, Hwan Uk Choi and Yong Nam Kim
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received March 24, 1999)

초 록

몰라이트와 코디어라이트를 분무 건조하여 무가압분말충전성형법으로 다공체를 제조하였다. 소결온도가 증가할수록 기공률은 감소하였고, 꺾임강도 및 수축률은 증가하였다. 그리고 몰라이트는 1400°C, 코디어라이트는 1300°C의 소결온도에서 각각 2 μm, 2.5 μm의 과립간 기공만이 균일하게 분포하였으며, 그 이상의 소결온도에서는 과립내 소결뿐만 아니라 과립간의 목형성에 의한 소결도 상당히 진행됐다. 또한 내열충격성 측정시 기공이 열충격에 의한 균열의 전파를 방해하여 꺾임강도의 완만한 감소를 나타내었다.

ABSTRACT

Porous ceramics were fabricated from pressureless powder packing forming method using mullite and cordierite powders granulated by spray drying. The bending strength and shrinkage of porous ceramics were increased and their porosity were decreased with increasing temperature. It showed homogeneous distribution of 2 μm intergranular pores of mullite at 1400°C. 2.5 μm intergranular pores of cordierite at 1300°C respectively. Above that temperature, intragranular particles were sintered and sintering by intergranular necking was extremely proceeded. In the test of thermal shock resistance, sudden decrease of bending strength to ΔT was not shown because intergranular large pore prevented sudden crack propagation.

Key words : Porous ceramics, Pressureless powder packing forming method, Spray dried powder, Cordierite, Mullite

1. 서 론

다공성 세라믹스는 필터에 응용시 사용목적에 따라 적절한 밀도, 열전도도, 단열성, 열충격저항성 등의 물성이 필요하며 이에 따른 재료에는 여러 종류가 있다.

코디어라이트($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)는 승온시 그 결정 구조에서 a축과 b축 방향은 팽창($2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$)하고 c축 방향은 수축($-0.9 \times 10^{-6}/^{\circ}C$)을 일으키는 이방성을 가지고 있으므로 전체적으로 열팽창률이 낮게 나타나며, 이로 인하여 열충격저항성이 우수한 재료로 알려져 있다.¹⁾ 따라서 코디어라이트 세라믹스는 급열, 급랭의 열충격을 받는 전기 공업용의 내열충격성 재료 및 자동차 배기가스 정화용 촉매 담체 재료로서 저열팽창이며 다공질인 허니컴,

열교환 재료, 용융 금속 필터, 각종 기관등에 이용되고 있다. 몰라이트는 코디어라이트보다 열팽창계수가 다소 높으나, 알루미늄보다 높은 열충격 저항성이 우수하다. 또한 코디어라이트보다 높은 1500°C까지 사용할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 고온 저열팽창세라믹스로서 사용되고 있다.²⁾

이러한 각각의 특성을 갖는 코디어라이트와 몰라이트를 사용목적에 따라 선택, 다공성 세라믹스를 제조하여 필터에 응용할 때, 여과 기능의 중요한 척도로서 기공률 및 기공 크기의 분포 조절이 중요하며, 기공의 형상 및 기공 구조의 조절로 특성을 향상시킬 수 있다.^{2,3)}

본 실험에서는 무가압분말충전성형법으로 성형한 코디어라이트와 몰라이트를 열처리 온도와 입자 크기를 변수

로 하여 미세구조를 제어함과 동시에 그에 따른 기공률, 기공크기, 강도 및 열충격저항성의 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구를 위한 전체적인 공정도를 Fig. 1에 나타내었으며, 각 공정 단계별 세부사항은 다음과 같다.

2.1. 분무 건조 과립의 제조

출발 물질로서 물라이트(S.Y.G. MN-70, Japan), 코디어라이트(S.Y.G. Japan) 분말을 사용하였으며, 어트리션 밀링으로 분쇄하여 약 10 μm 이하의 입자 크기를 갖으며, 순도는 99.8%이었다. 이 분말을 사용하여 분무 건조하여 과립을 만들기 위한 슬러리를 제조하였다. 슬러리내 입자의 균일한 분산을 위하여 24시간 동안 불필을 행하였다. 제조된 슬러리를 이용하여 과립을 제조하고자 로타리 형 분무 건조기(Dong Jin DJE-003R Model, Korea)를 사용하여 분무 건조를 행하였으며, 과립을 체가름하여

과립을 입도별로 분류하였다. 과립의 입도는 체가름 하지 않은 상태의 것, +200 메시(입경 약 71.5 μm 이상), -200~+325 메시(입경 약 44 μm~71.5 μm), -325 메시(입경 약 44 μm이하)의 4가지 크기로 각각 분류하였다.

2.2. 무가압분말충전 및 성형

체가름을 통해 크기별로 분류한 각 분무 건조 과립으로 무가압분말충전성형법(Pressureless Powder Packing Forming Method)을 이용하여 일정 모양을 갖는 성형체를 제조하였다. 몰드체로서 실리콘 러버를 사용하여 특정 형상을 갖는 몰드를 제작한 후 과립을 몰드 내에서 진동기를 이용하여 충전시켰다. 유기 결합제로는 분무 건조용 슬러리의 제조시에 첨가되어 고체 상태로 과립내에 존재하게 되는 PVA(Polyvinyl Alcohol, 중합도 200)를 물을 침투 용해시켜 사용하거나, PVA를 2~4wt% 용해시킨 수용액을 결합제로 사용하였다. 침투가 완료된 다음 상온 건조하여 액상을 증발시키고 탈형하여 다공성 성형체를 제조하였다.

2.3. 열처리 및 특성 분석

과립의 크기에 따라서 제조된 각 성형체를 물라이트는 1200, 1300, 1400, 1500°C에서, 코디어라이트는 1100, 1200, 1300, 1400°C에서 각각 2시간씩 유지하여 열처리 하였다. 1400°C이하의 열처리는 실리콘코너트 전기로에서, 1500°C에서의 열처리는 슈퍼 칸탈 전기로에서 행하였고, 승온속도는 4°C/min으로 하였다. 각 온도에서 열처리한

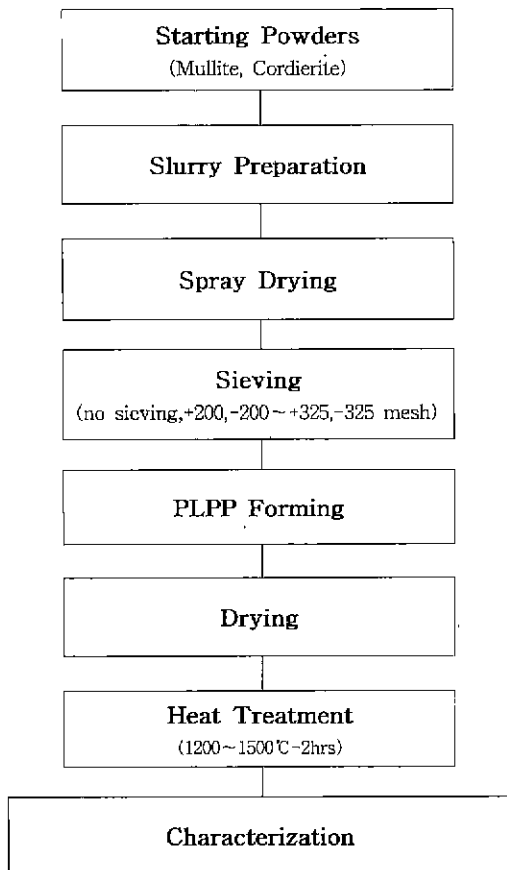


Fig. 1. Flowchart of overall experimental procedure.

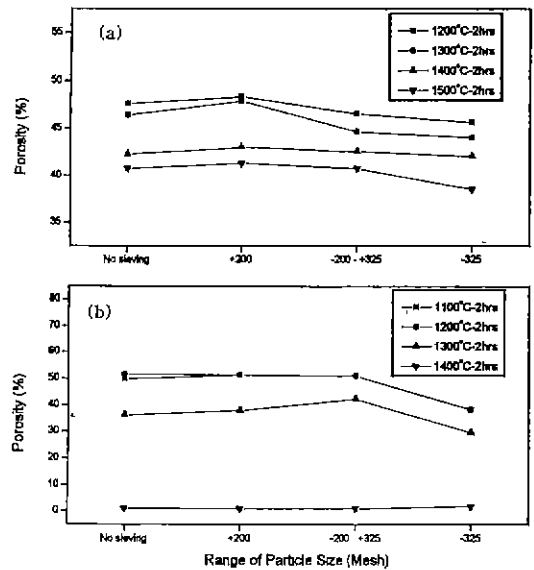


Fig. 2. Porosities of porous bodies as firing temperatures and granule size variations ; (a) mullite and (b) cordierite.

시편들을 과립의 크기와 열처리 온도를 공정 변수로 하여 기공의 크기 및 분포의 변화를 관찰하였다. 이 때 측정 장치로는 Mercury Porosimeter(Autopore II 9220 V 1.05, U.S.A)를 사용하였다. 각 온도에서 열처리한 시편들을 KS L 3114의 방법에 따라서 기공률을 측정하여 열처리 온도와 과립의 크기 및 분포에 따른 기공률의 변화를 관찰하였다. 또한 주사 전자 현미경을 이용하여 열처리 시편의 파단면 및 내부 미세구조를 관찰하였다. 각 온도에서 열처리한 시편들에 대한 썬임 강도를 측정하기 위해, 시편을 절단한 후 SiC 연마지에서 연마하여 3×4×17 mm의 크기로 가공하여 시험편을 제조하고, 측정 장치로 Instron(Model 4202, Instron Co., U.S.A)을 사용하였다. 이 때 썬임 강도는 3점 썬임법을 사용하였고, span의 길이는 15 mm, cross head speed는 0.5 mm/min로 하였으며, 상온에서의 파괴 하중을 kgf 단위로 측정한 후 다음 식을 사용하여 썬임 강도(σ , MPa)값을 계산하였다.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2}$$

여기서, P : 파괴 하중(kgf), L : span 길이(mm), b : 측정 시편의 너비(mm), d : 측정 시편의 두께(mm)이다.

각 온도에서 열처리한 시편들의 내열충격성을 측정하기 위하여 200, 300, 450, 600°C에서 각각 2시간씩 유지하여 가열하고 수냉법에 의해서 급냉한 후 썬임 강도를 측정하여 시편의 ΔT (°C)의 변화에 따른 강도 변화를 관찰하고 상온 썬임 강도와 비교하였다. 급냉은 1회 행하였고, 급냉시 수온은 25°C로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리 및 특성 분석

Fig. 2에 각 온도에서 열처리한 몰라이트와 코디어라이트 시편의 기공률을 나타내었다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 기공률이 낮게 측정되었으며, 큰 차이는 아니었으나 입자 크기가 작을수록 기공률이 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 1400°C에서 열처리한 코디어라이트 시편의 경우, 용융이 일어나 0에 가까운 기공률을 나타내고 있었다.

Fig. 3은 1400°C에서 2시간 열처리한 몰라이트 시편의 입자크기에 따른 파단면을 관찰한 미세구조 사진이다. 체 가름을 하지 않은 시편의 경우 과립간의 소결로 과립의 파괴가 심하게 일어났음을 관찰할 수 있는데, 이것은 체 가름하지 않아 입도분포가 넓어서 성형밀도가 높기 때문으로 생각된다. 일반적으로 큰 입자들 사이에 작은 입자들이 존재하면 과립간 입계의 수가 증가하여 입계를 통

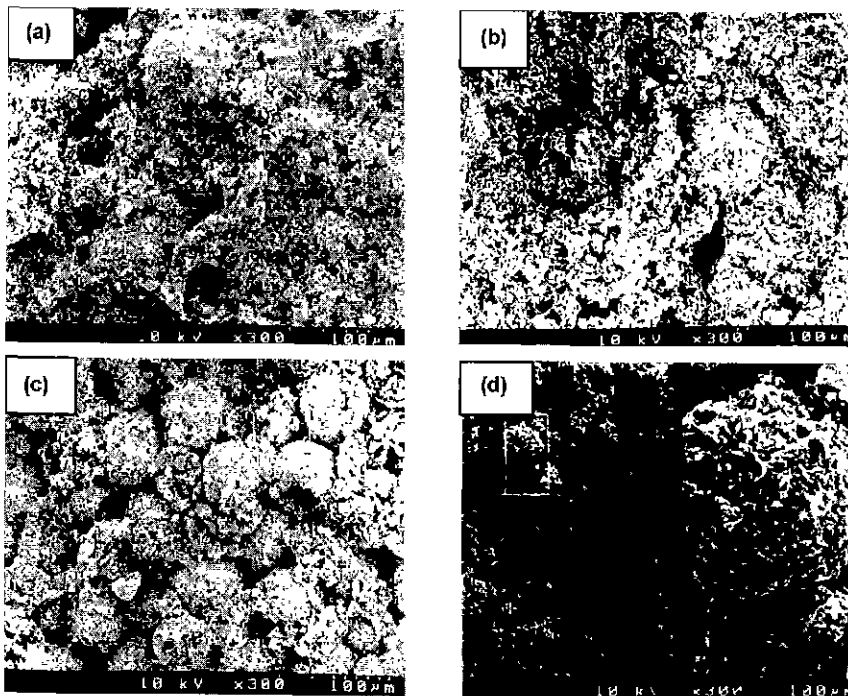


Fig. 3. SEM photographs of fracture surface of 1400°C after 2 h heat treated mullite porous body having granule sizes after ; (a) no sieving, (b) +200 mesh, (c) -200~+325 mesh and (d) -325 mesh.

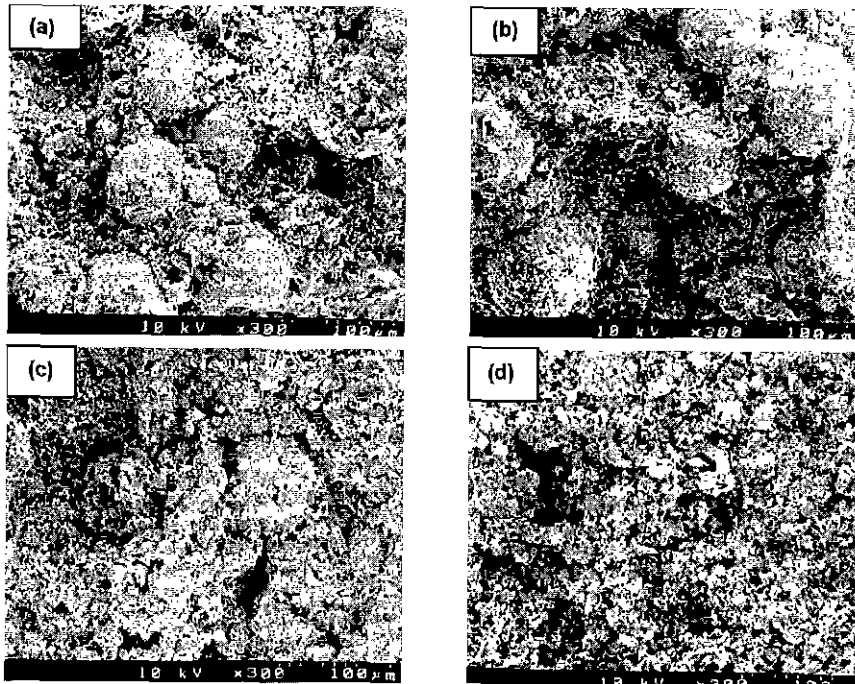


Fig. 4. SEM photographs of the porous mullite body from +200 mesh granule after heat treating at ; (a) 1200°C for 2 h, (b) 1300°C for 2 h, (c) 1400°C for 2 h and (d) 1500°C for 2 h.

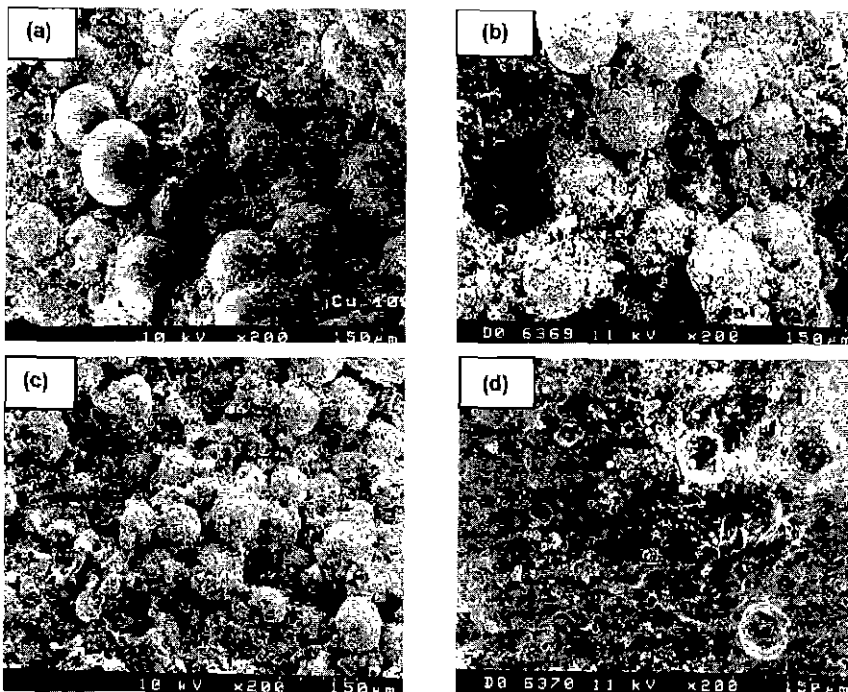


Fig. 5. SEM photographs of the porous cordierite body from +200 mesh granule after heat treating at ; (a) 1100°C for 2 h, (b) 1200°C for 2 h, (c) 1300°C for 2 h and (d) 1400°C for 2 h

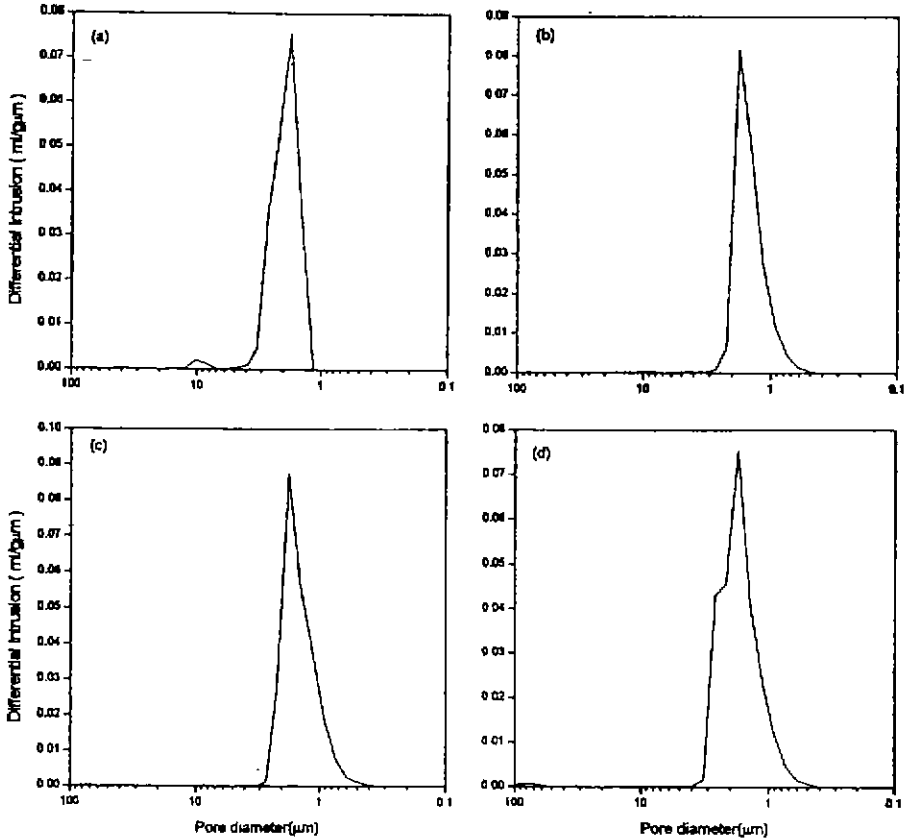


Fig. 6. Pore size distributions of 1400°C for 2 h heat treated mullite porous bodies having granule sizes after ; (a) no sieving, (b) +200 mesh, (c) -200~+325 mesh and (d) -325 mesh.

한 부피확산으로 소결 증진이 일어나게 된다.⁷⁾ 이에 비해 좁은 입도분포를 가지는 -200~+325 메시 시편의 경우 과립내 소결면이 주로 일어나서 과립의 형상이 유지되고 있는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 4에는 +200 메시 크기 범위의 과립으로 제조된 성형체의 열처리 온도에 따른 다공질 플라이트의 파단면을 나타내었다. 소결온도가 높아 질수록 과립의 파괴가 일어남을 관찰할 수 있었으며, 1500°C에서는 과립내부의 소결과 더불어 과립간의 소결이 일어나 과립의 형상이 거의 유지되지 않았다.

Fig. 5는 +200 메시 크기 범위의 과립으로 제조된 성형체의 각 온도에서 열처리에 따른 코디어라이트 시편의 파단면을 관찰한 SEM사진이다. 플라이트 경우와 마찬가지로 온도가 높아질수록 과립내의 소결 이후의 과립간 소결로 과립의 파괴가 관찰되었으며, 1400°C에서 열처리 한 시편의 경우, 용융이 일어나기 시작하여 과립의 형상이 전혀 나타나지 않고 있다. 이것은 코디어라이트가 소결온도와 용융온도의 간격이 좁기 때문으로서,¹⁾ Fig. 2의 기공률 곡선과도 잘 일치하였다. 따라서 1400°C이상의

열처리 온도에서는 다공체로서의 물성을 전혀 기대할 수 없었다.

Fig. 6은 1400°C에서 열처리한 플라이트 시편의 출발 과립 크기에 따른 기공 크기 분석 곡선이다. 과립내부의 소결이 거의 완결되어 과립간의 기공만이 분포하고 있는 결과를 나타내었으며, 각 기공의 크기는 수 μm의 비교적 좁은 분포를 나타내었다. 이와 같은 경향은 Fig. 7의 코디어라이트의 경우에서도 관찰할 수 있었으며, 과립의 크기가 작을수록 기공의 크기도 작아지며 좁은 분포를 나타내었다.

Fig. 8에는 열처리 온도와 과립 크기의 변수에 따라 제조한 다공성 플라이트와 코디어라이트의 수축률 변화를 나타내었다. 일반적으로 수축의 구동력은 물질간의 부피확산에 기인하는 것으로 알려져 있으며,⁷⁾ 대체로 출발 과립의 크기가 작을수록 수축률이 증가하는 경향을 나타내었으나 -325 메시 크기의 경우 큰 입자들 사이에 작은 입자들이 존재하여 과립간 입계의 수가 증가하게 되며, 따라서 입계를 통한 물질의 부피 확산이 더 많아지고 과립

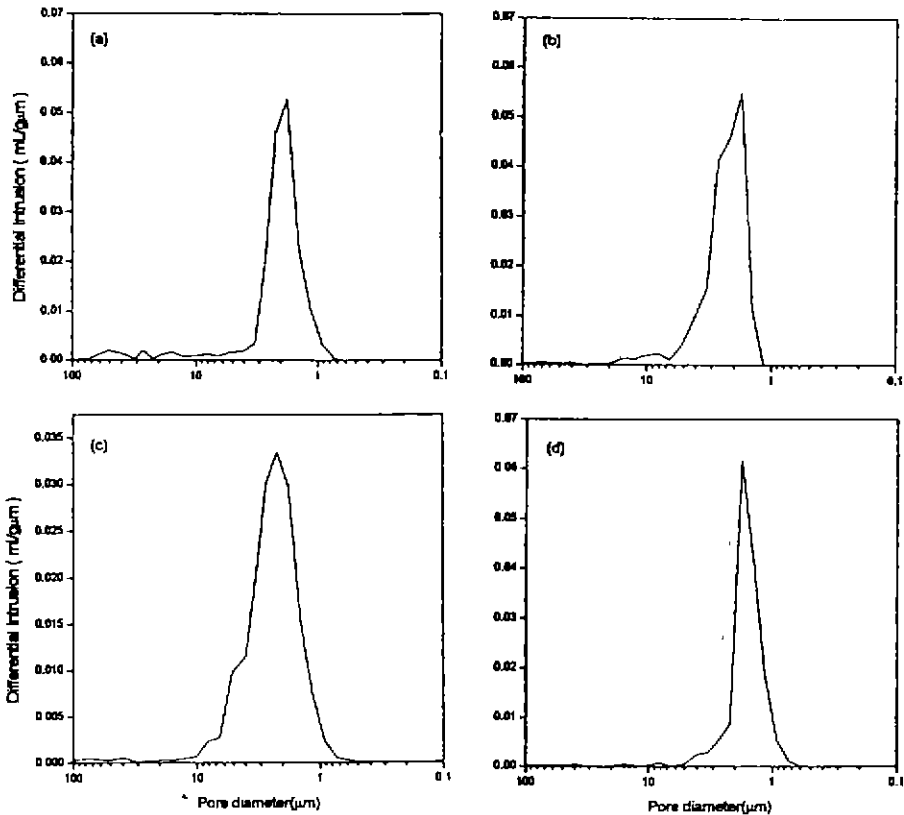


Fig. 7. Pore size distributions of 1300°C for 2 h heat treated cordierite porous bodies having granule sizes after ; (a) no sieving, (b) +200 mesh, (c) -200+325 mesh and (d) -325 mesh.

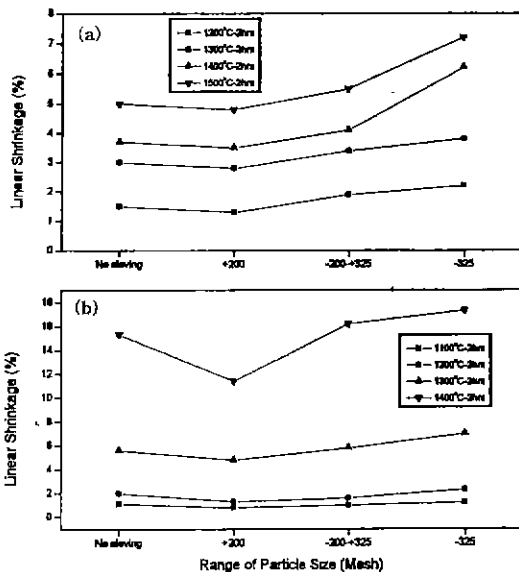


Fig. 8. Linear shrinkages of porous bodies as firing temperature variations ; (a) mullite and (b) cordierite.

간 목형성의 수가 더 증가하게 되면서 과립 중심간의 거리가 더 가까워지므로 수축이 다소 큰 경향을 나타내었다. 그러나 1400°C에서 열처리한 코디에라이트 시편의 높은 수축률은 용융에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 9에는 열처리 온도와 과립의 크기에 따른 열처리한 시편의 쥐임 강도 측정 결과를 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 쥐임 강도도 증가하는 경향을 보였으며, 이것은 열처리 온도의 증가에 따라서 과립 내부가 치밀화 되고 과립간의 목 형성으로 밀도가 높아졌기 때문이다.

과립을 크기에 따라서 분류하고 각 온도에 따라서 열처리한 시편들을 일정 온도로 가열하고 ΔT로 급냉한 후 쥐임강도를 측정하여 Fig. 10에 나타내었다. 일반적으로 세라믹스는 급격한 온도 변화가 발생하면 시편 내부의 열충격 열화에 의해 강도가 크게 저하하는 특성이 있음이 연구된바 있다.³⁾ Fig. 10에서는 각 온도에서 열처리한 시편 모두가 각 ΔT에 관한 강도의 감소가 완만한 경향을 나타내었으며, 이것은 시편 내부에 존재하는 거대 기공에 의해 균열이 점진적으로 전파되기 때문으로 생각된

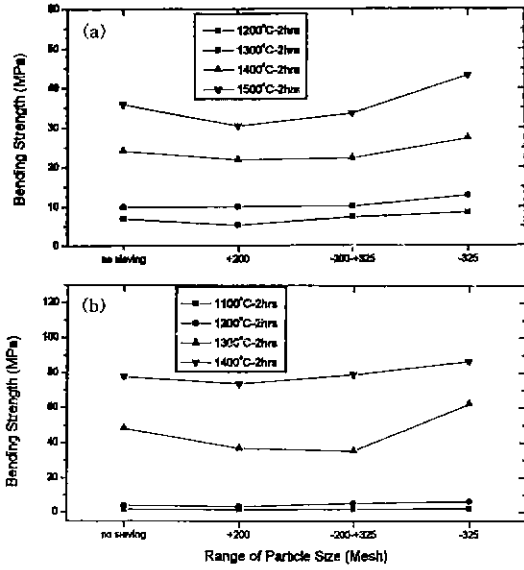


Fig. 9. Bending strengths of porous bodies as granule sizes and temperature variations . (a) mullite and (b) cordierite.

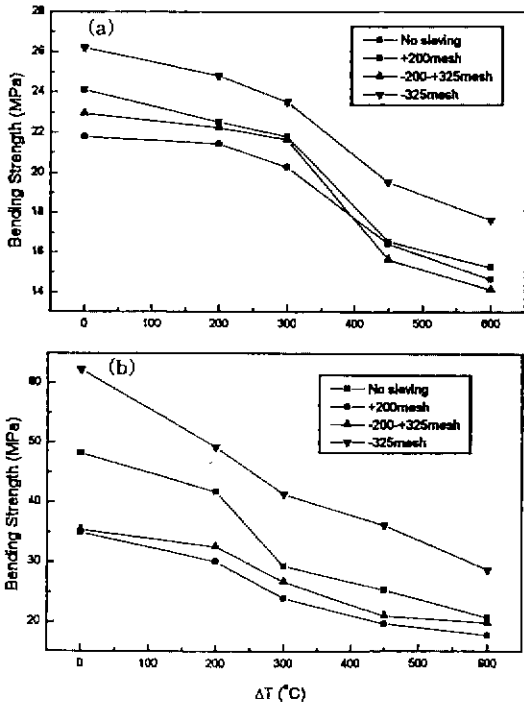


Fig. 10. Bending strengths of (a) mullite porous body heat treated at 1400°C-2 h and (b) cordierite porous body heat treated at 1300°C-2 h as a function of DT.

다. 특히 코디어라이트 시편의 경우 상당히 큰 내열충격성이 관찰되었으며, 이것은 코디어라이트가 가지는 낮은

열팽창률과, 소결체의 높은 기공률로 인한 더욱 낮은 열팽창률에 기인하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 분무건조한 몰라이트와 코디어라이트 과립을 무기압분말충전성형법으로 성형하여 열처리한 결과, 각각 1500°C, 1400°C이상의 온도에서는 과립의 파괴가 관찰되었으며, 과립간 기공이 주된 기공분포를 이루고 있었다.
2. 몰라이트 다공체는 1400°C의 소결온도에서 기공률은 43%, 기공 크기 분포는 2 μm, 수축률은 4~6%, 쥐임 강도는 25 MPa의 낮은 값을 나타내었으며 ΔT=450°C에서 쥐임 강도의 저하를 보였다.
3. 코디어라이트 다공체는 1300°C의 소결온도에서 기공률은 40%, 기공 크기 분포는 2.5 μm, 수축률은 6%, 쥐임 강도는 40~60 MPa의 값을 나타내었으며 ΔT=300°C에서 쥐임 강도가 약간 감소하였다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국과학재단 핵심전문연구(과제번호 : 961-0802-019-2)결과의 일부이며, 재단의 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 이종근, 백용혁, 김종욱, 이진성, 이병학, “無機材料工業概論,” 반도출판사, 1994.
2. L. M. Sheppard, “Porous Ceramics: Processing and Applications”; pp. 3-23 in Ceramic Transaction 31 - Porous Materials, The American Ceramic Society, Inc. Westerville, Ohio, 1992.
3. J. Saggio-Woyansky and C. E. Scott, and W. P. Minnear. “Processing of Porous Ceramics,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71(11), 1674-1682 (1992).
4. 유재근, 이용상, “알루미늄-산화알루미늄의 제조에 관한 연구(1),” 한국요업학회지, 30(7), 589-597 (1993).
5. R. M. German, “Powder Injection Molding”; pp. 23-59 in Metal Powder Industries Federation, 1990.
6. J. E. Ayer and F. E. Soppet, “Vibratory Compaction: I, Compaction of Spherical Shapes,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 48(4), 180-183 (1965)
7. D. W. Richerson, “Densification”; pp. 519-595 in Modern Ceramic Engineering, 2nd ed. Marcel Dekker, Inc., 1990.
8. F. N. Rhines, “Dynamic Particle Stacking”; pp. 321-341, in Ceramic Processing Before Firing, Edited by G. C. Onoda and L. L. Hench, Wiley Interscience, Inc., 1978

9. D. W. Richerson, "Shape Forming Process": pp. 418-518 in *Modern Ceramic Engineering*, 2nd ed. Marcel Dekker, Inc., 1990.
10. 김병훈, 나용환. "고Alumina질 다공성 세라믹스의 내열 충격성 및 내 Slag성 (기공크기에 따른)," *한국요업학회지*, **30**(9), 747-753 (1993).
11. 박정현, 이상진, 성재석, "무기압분말충진성형법을 이용한 알루미나 세라믹스의 제조(I)," *한국요업학회지*, **31**(1), 31-38 (1994).
12. J. F. Zievers and P. Eggerstedt, "Porous Ceramics for Gas Filtration," *Am. Ceram. Soc. Bull.* **70**(1), 108-111 (1991).