

졸겔법을 이용한 고순도 Mullite 분말의 합성

이경희 · 이병하 · 김영호 · 오권오 · 백용혁*

명지대학교 무기재료공학과

*전남대학교 무기재료공학과

(1989년 9월 9일 접수)

Synthesis of Pure Fine Mullite Powders by Sol-Gel Process

K.H. Lee, B.H. Lee, Y.H. Kim, K.O. Oh and Y.H. Baik*

Dept. of Inorg. Mat. Eng., Myongji Univ.

*Dept. of Inorg. Mat. Eng., Chonnam National Univ.

(Received September 8, 1989)

요 약

출발원료로서 Al-secbutoxide[Al(OC₄H₉)₃]와 TEOS를 사용하고, 출발물질의 조성은 SiO₂/Al₂O₃=2/3 몰이 되도록 혼합하여, TEOS를 먼저 부분가수분해시키고 다음에 Al-secbutoxide와 혼합하여 완전가수분해시키는 부분가수분해에 의한 졸-겔법으로 고순도, 미분말의 mullite 분말을 합성하였다. 그 결과 mullite 전구체 겔을 30시간 이내에 합성할 수 있어서 기존에 연구된 합성시간을 1/2 이상 단축시킬 수가 있었다. 또한 합성된 겔은 980°C에서 Al-Si spinel이 생성되었으며 1,200°C에서 mullite 결정이 생성되었고, 입형은 구형으로 미세하였다. 1,600°C에서 하소한 mullite 분말은 3Al₂O₃·2SiO₂의 화학양론적인 조성을 가지고 있었으며 격자상수값도 이론치와 일치하였다.

ABSTRACT

High pure and fine mullite powders were synthesized from Al-secbutoxide[Al(OC₄H₉)₃] and TEOS[Si(OC₂H₅)₄] (SiO₂/Al₂O₃=2/3 mole). Sol-Gel process by partial hydrolysis technique, as it were, first, TEOS was partially hydrolyzed and then mixed with Al-secbutoxide for complete hydrolysis was used. The mullite precursor was synthesized within 30 hrs, which was reduced about a half of synthetic time in comparison with the other's study. Al-Si spinel was formed at 980°C and mullite crystal was formed at 1200°C. Mullite powders synthesized in this study was spherical type like those of the other studies and particle sizes were very fine. Also mullite powders calcined at 1,600°C had a stoichiometric composition (3Al₂O₃·2SiO₂) and lattice constants were coincided with known theoretical values.

1. 서 론

점토 광물을 주원료로한 도자기, 내화물 등을 소성하면 침상의 결정이 생성된다는 것은 오래전부터 알려져 있었지만, 이것이 Al₂O₃-SiO₂ 2성분계에 있어서 상압하에서 안정하게 존재하는 유일한 화합물인 mullite라고 알려진 것은 1920년대¹⁾이었다.

1960년대까지는 mullite는 천연원료인 가올린을 주체로 하여 합성했으나 이것은 순도가 낮으며, 소결시 다량의 유리상이 공존하는 것 등에 의하여 열적, 기계적 특성이 저하되는 원인이 되어 왔다. 그러나 1970년대부터

공침법²⁾, 수열합성법³⁾, 분무열분해법⁴⁾, 동결건조법⁵⁾ 및 졸-겔법⁶⁻⁸⁾ 등의 새로운 합성법으로 만든 고순도이며 유리상이 적은 mullite는 그리이프, 고온압축강도에서 Al₂O₃보다 어느정도 크고 SiC에 필적하는 것이 입증되어, 산화물계의 고온구조 재료로서 주목되고 있다⁹⁻¹²⁾.

또한 mullite는 사망정계에 속하여 입방정계와 같은 광학적 성질이 기대되지는 않지만 광학적 이방성이 낮기(복굴절율: 0.012) 때문에 분말을 진공소결하므로써 우수한 투광성 mullite¹³⁾를 얻을 수 있으며, 이것은 재가 열하여도 투광성이 변하지 않기 때문에 고온용 광학재료의 응용도 고려된다. 더구나 증래의 알루미늄이나 기판에

비해 열팽창계수가 작고 유전율이 낮으므로 절연기판 재료로서의 응용이 기대되고 있다^{14,15)}. 그러나 mullite가 이러한 우수한 특성을 갖기 위해서는 고순도이면서 조성이 균일한 mullite 분말을 합성하는 것이 필수적인 문제이다. 따라서 여러 연구자들에 의해서 위에서 열거한 합성법이 연구되어 왔으며, 그 중에서도 특히 졸-겔법은 출발물질들을 균일하게 혼합시킬 수 있어서 화학적으로 안정한 mullite 분말을 합성할 수 있다는 장점으로 가장 많이 이용되고 있는 방법이다. 1985년 Hirata 등⁷⁾은 aluminum-isopropoxide와 TEOS를 화학양론조성($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)으로 혼합하고 가수분해 및 열처리하여 얻은 mullite 분말은 화학양론조성이 아니고 오히려 $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 에 가까운 조성이었다. 그 원인을 Saito 등⁸⁾은 Al 알록사이드와 Si 알록사이드의 가수분해속도의 차이가 다르기 때문이라고 하였다. 그래서 Saito 등은 부분가수분해법을 구사하여 초기에 가수분해속도가 느린 Si 알록사이드를 부분적으로 가수분해시킨 후 2차적으로 혼합가수분해법을 택하였다. 그러나 이 반응은 가수분해에 약 70시간 이상을 요구하고 있어 본 연구는 부분가수분해에서 가수분해속도를 빨리해주는 방법에 초점을 두었다. 즉 1차 Si-알록사이드 가수분해를 최소한으로 억제하고 2차 Al 알록사이드와 혼합가수분해한 후 24시간의 aging을 거쳐 1차 부분가수분해 과정에서 얻어진 silica sol과 2차 반응초기에서 생성가능한 alumina rich sol이 서로 균일하게 반응을 하게 하여 단시간에 화학양론조성의 mullite 전구체 겔을 합성하고자 하였고, 합성된 겔의 특성을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 겔의 합성

겔의 합성을 위하여 우선 특급의 TEOS[$Si(OC_2H_5)_4$], 증류수($H_2O : TEOS = 1 : 1$ 몰) 및 2-프로판올을 Fig. 1의 반응기에 넣고 1 N HCl를 사용하여 pH 2가 되게 한 후 60°C에서 2시간 교반하였다. 그 다음 Al-secbutoxide를 N_2 기체분위기에서 일정량의 2-프로판올로서 희석한 후 정량하여 $SiO_2 : Al_2O_3 = 2 : 3$ 몰이 되도록 넣고 계속해서 2시간 교반시켰다. 위와 같이 반응을 시킨 후 과량의 증류수(Al_2O_3 의 50배몰)를 넣어서 겔을 합성하였다. 이 경우 2-프로판올을 상호용매로 사용한 것은 합성과정 중에 생성되는 에탄올 및 2-부탄올과는 상이한 용매이며 또한 물에 대한 용해도가 무한대이어서 반응시 첨가되는 다량의 물과 층 분리 현상을 방지할 수 있기 때문이다. 이와 같은 합성법은 Saito에 의하여 개발된 방법으로

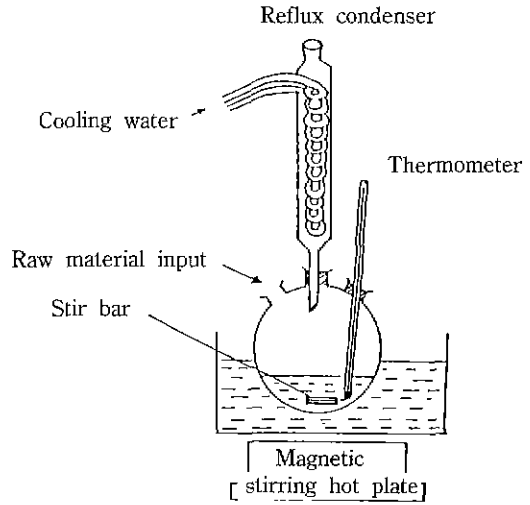


Fig. 1. Apparatus for synthesis of mullite precursor.

부분가수분해법인데 본 연구에서는 부분가수분해의 개념을 도입하여 반응시간의 단축을 목표로 약간 조건을 변경 실시하였다는 특징이 있다. Fig. 2에 합성 공정도를 나타내었다.

2.2. 겔의 건조와 열처리

합성이된 겔을 건조 강화시키기 전에 반응의 균질성과 완전한 겔화를 위하여 합성수지 탁막으로 완전히 밀봉한 후 상온에서 24시간 동안 숙성시켰다. 그 후 알코올과 물의 증발속도를 극도로 낮추기 위하여 밀봉한 수지탁막에 7개의 구멍을 내어 액상 성분이 없어질 때까지 자연 건조한 후 50°C로 유지된 건조기에 넣어 완전 건조시켰다. 이와 같이 건조한 겔을 마네프 유발로 분쇄한 후 1,000°C부터 1,600°C까지 100°C 간격으로 1시간 동안 열처리 하였다.

2.3. TG-DT 분석

합성된 건조겔의 온도변화에 따른 열간변화와 중량감소 등을 조사하기 위하여 공기 중에서 5°C/min의 조건으로 1,400°C까지 TG-DT(TAS-100, Rigaku Co., Japan) 분석을 하였다.

2.4. 비표면적 측정

합성된 건조겔의 비표면적을 BET(Micrometric Co.)법으로 측정하였다.

2.5. X-선 회절분석

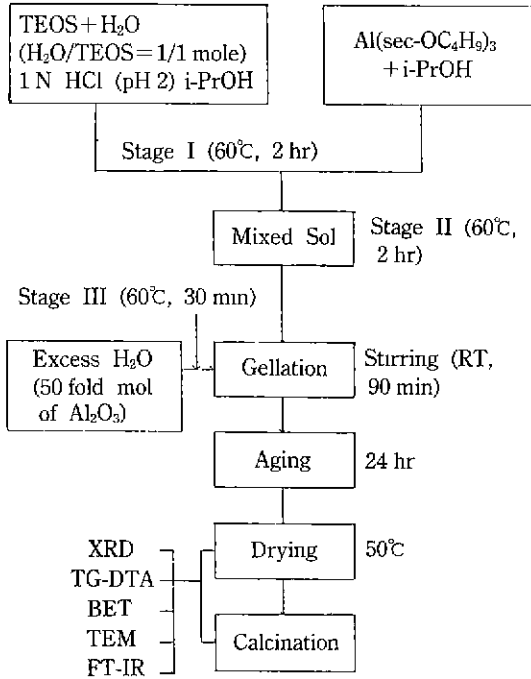


Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedure.

합성된 건조겔과 하소한 분말의 온도에 따른 생성상의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석기(Rigaku Co., Japan)로 CuK α , Ni filter를 사용하여 35 Kv, 15 mA의 조건으로 분석하였다.

2.6. FT-IR 분석

합성된 건조겔과 하소온도에 따른 결합상태의 변화를 관찰하기 위하여 FT-IR 분석을 하였다.

2.7. EDS 분석

하소한 분말의 화학조성을 알아보기 위하여 EDS (Akashi Co., Japan) 분석을 하였다.

2.8. 미세구조 관찰

합성된 건조겔과 하소한 분말을 투과전자 현미경 (Akashi Co., Japan)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TG-DT 분석

건조겔의 열간변화와 mullite의 결정 생성온도 등을 알아보기 위하여 행한 TG-DT 분석결과를 Fig. 3에 나

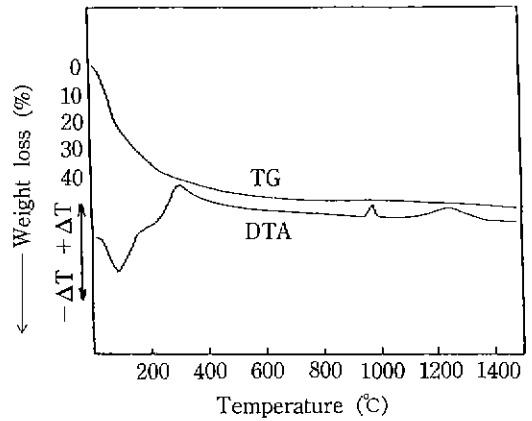


Fig. 3. TG-DTA curve of dried gel.

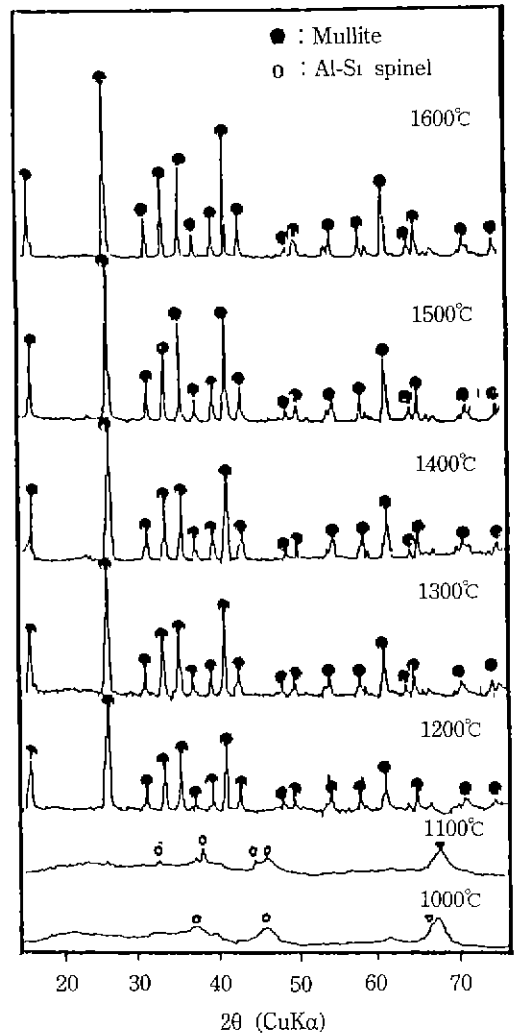


Fig. 4. XRD patterns of calcined powders.

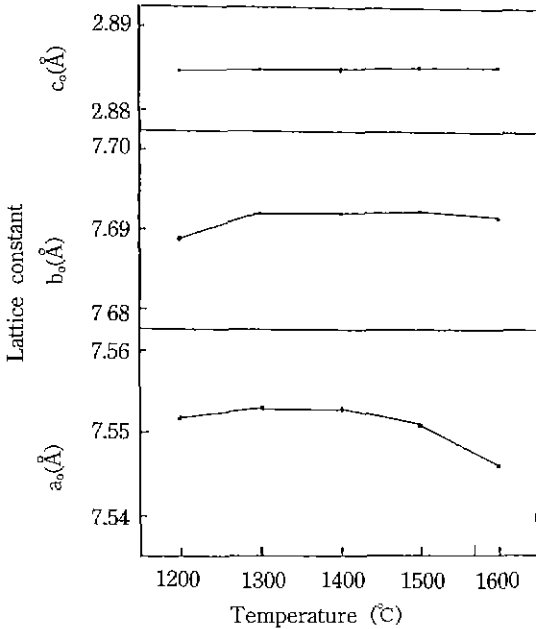


Fig. 5. Lattice constants of mullite powders for various temperatures.

타내었다. 그 결과 300°C 부근의 발열 피이크는 알코올의 연소에 기인한 것이며, 980°C 부근의 발열 피이크는 Al-Si spinel의 생성에 의한 것이다. 또한 1,200°C 부근에서 나타나는 완만한 발열 피이크는 mullite의 생성에 기인한 것으로서, 본 합성법으로 합성된 겔의 경우 1,200°C 부근에서 반응이 완료되며 mullite 단일상으로 존재함을 알 수 있었다. 그래서 본 연구에서 합성한 겔은 980°C에서 spinel상을 거쳐서 mullite를 생성하였고, 그 결과는 Hirata 등¹⁶⁾이 혼합 금속 알콕사이드를 여러가지 조성으로 하여 실험한 결과와 잘 일치하고 있었다.

3.2. XRD, FT-IR 분석

1,000~1,600°C의 온도에서 100°C 간격으로 각각 1시간 동안 하소한 분말에 대한 XRD 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

그 결과 1,100°C까지 하소한 분말의 경우 Al-Si spinel상만 존재하며, 1,200°C까지 하소한 분말에는 mullite의 단일상이 존재함을 알 수 있다. 따라서 단일상의 mullite를 얻기 위해서는 1,200°C 이상의 온도로 하소하여야 함을 알 수 있었다. 그 후 1,600°C까지 하소한 분말의 경우 mullite 결정상의 발달로 피이크가 예리해지며, 다른 결정의 생성이나 분해는 없었다.

Fig. 5는 CaF₂를 표준물질로 사용하여 하소온도 변화에

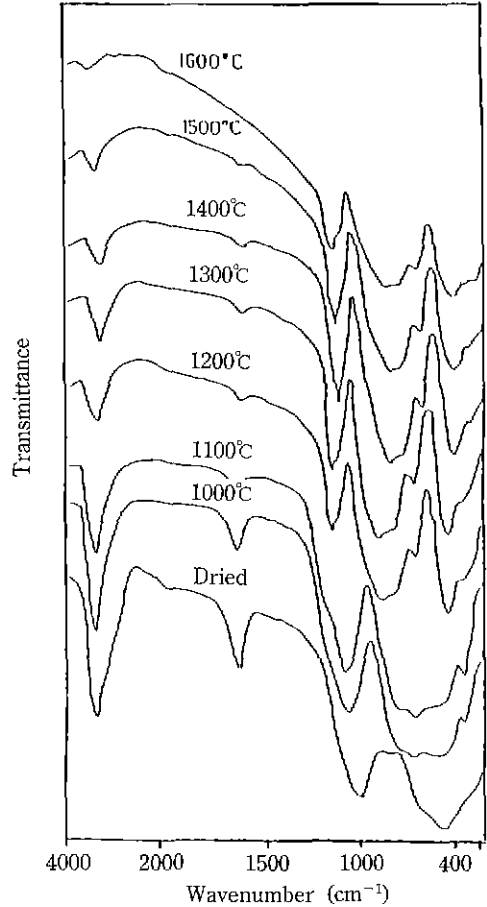


Fig. 6. FT-IR spectra of dried and calcined powders.

다른 mullite의 격자상수를 측정할 값이다. mullite는 사망정계에 속하지만 1,200~1,600°C에서 생성되는 mullite의 c_0 값은 거의 일정하며, b_0 값은 하소온도의 상승에 따라 미세한 증가를 보이고 있는 반면, a_0 값은 1,400°C 이후부터 하소온도의 증가에 따라 서서히 감소하다가 1,600°C에서 큰 감소를 보이고 있어, 이 경향은 Saito 등⁸⁾의 결과와 일치하고 있었다. Cameron¹⁷⁾에 의하면 mullite 내의 Al₂O₃ 함유량의 증가에 따라 a_0 와 c_0 값은 증가하며 b_0 값은 감소한다고 보고하였다. 그러나 본 연구결과 1,200~1,600°C의 온도범위에서 이와 같은 현상이 나타나지 않았으므로, 합성된 mullite 분말은 균일 조성의 화학양론적 mullite 분말임을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 건조겔과 여러가지 온도에서 하소한 분말에 대한 FT-IR 분석결과이다. 1,000~1,200 cm⁻¹ 부근의 흡수대는 구조 중의 Si-O-Si(Al)의 신축진동에 의한 것으로서 그 위치는 비정질 상태에서는 1,014 cm⁻¹에서

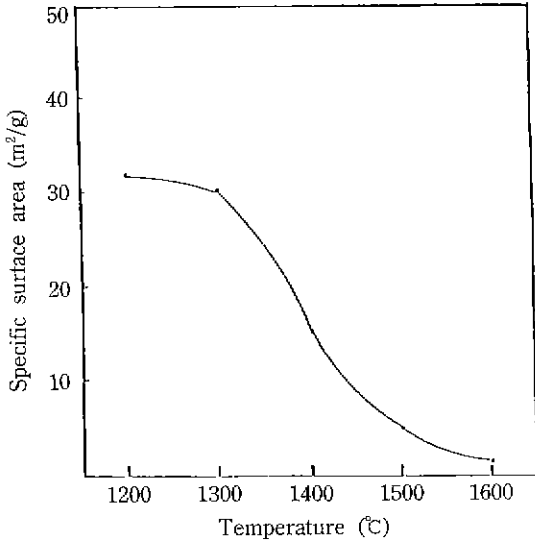


Fig. 7. Specific surface area of mullite powders by heat treatment.

나타나다가 1,200°C 이후부터는 mullite화에 의하여 1,170 cm⁻¹ 부근으로 다시 이동하여 강하게 나타남을 알 수 있었다. 건조겔에서 나타나는 864 cm⁻¹ 부근의 흡수대는 Si-OH 결합에 의한 것으로 Al-Si spinel이 생성되면서 없어졌다. 또한, 1,200°C 이후부터 Al-Si spinel 결정에서 mullite 결정으로 바뀌어짐에 따라 전형적인 mullite 흡수대가 나타남을 알 수 있었고 이것은 Mackenzie¹⁸⁾의 계산에 의한 mullite 흡수대와 잘 일치하고 있었다. 따라서 이 FT-IR 분석결과로도 합성된 겔은 980°C에서 Al-Si spinel 결정을 생성하며 mullite 결정은 1,200°C부터 생성됨을 다시 한번 확인할 수 있었다.

3.3. BET, TEM 및 EDS 분석

1,200~1,600°C에서 하소한 분말에 대한 비표면적 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다. 하소전의 건조된 겔의 비표면적은 501.68 m²/g으로 상당히 미세한 입자들로 되어 있었으나 하소에 의하여 mullite 결정이 생성됨에 따라 비표면적은 급격히 감소하여, mullite가 생성되는 1,200°C에서는 3168 m²/g로 되었다. 그 후 1,600°C까지는 mullite 결정의 급격한 성장으로 인하여 비표면적도 큰 감소를 보이지만, 그 이상의 온도에서는 mullite 결정 성장에 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 건조된 겔과 1,000~1,600°C에서 하소한 분말의 입형과 입경변화를 나타낸 것이다. 이 결과 건조된 겔은 상당히 미세한 비정질 입자들로 되어 있음을 알 수 있었다. 또한 XRD 분석결과 Al-Si spinel 결정으로

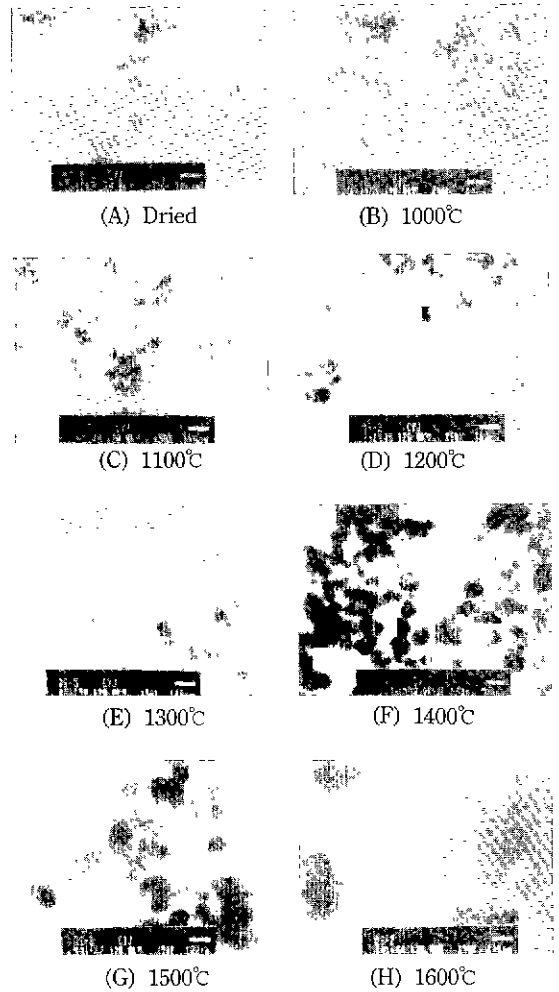


Fig. 8. Transmission electron micrographs of calcined and dried powders.

Table 1. EDS Analysis of Calcined Powders at 1600°C (wt%)

	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Stoichiometry	71.8	28.2
Calcined powders	71.8	27.9

나타난 1,000°C 및 1,100°C에서 하소한 분말의 경우도 건조된 겔과 마찬가지로 입형이나 입경을 알 수 없을 정도로 미세한 입자로 구성되어 있었다. 그러나 mullite 결정이 생성된 1,200°C에서 하소한 분말의 경우는 20 nm 정도의 구형 입자로 되어 있었으며, 하소온도가 높아짐에 따라 이 구형 mullite의 결정도 크게 성장함을 알 수 있었다. 이것은 앞의 비표면적 측정결과와도 잘 일치되는

거으로 합성된 mullite는 Sato 및 Suzuki 등⁸⁾이 졸-겔 합성법으로 합성한 mullite 분말과 같은 구형임을 알 수 있었다.

Table 1은 X-ray micro analysis system을 이용하여 1,600°C에서 하소한 분말의 정량 분석결과이다. 그 결과 합성된 mullite 분말은 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 조성을 가지는 화학양론적인 mullite 분말임을 다시 한번 확인할 수 있었다.

4. 결 론

1) 부분가수분해법에 의하여 30시간 이내에 mullite 전구체 겔을 합성할 수 있었으며 이는 기존에 발표된 연구결과 70시간 이상 소요되는 시간을 1/2 이상 단축시킬 수 있었다.

2) 합성한 겔은 980°C에서 Al-Si spinel 결정이 생성되며 mullite 결정은 1,200°C부터 생성되었다.

3) 합성된 건조겔의 입형은 구형이며 비표면적은 501.68 m^2/g 으로 미세함을 알 수 있었다.

4) 1,600°C로 하소한 mullite 분말은 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 의 화학양론적인 조성을 가지며 격자상수값도 이론치와 잘 일치하였다.

REFERENCES

1. S. Kanzaki, "High-Purity Mullite Ceramics," *Bull. Ceram. Soc. Japan*, **23**(11), 1060-1063 (1988).
2. K. Hamano, T. Sato and Z. Nakagawa, "Properties of Mullite Powder Prepared by Coprecipitation and Microstructure of Fired Bodies," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(8), 818-822 (1986).
3. M. Suzuki, S. Hiraishi, M. Yoshimura and S. Somiya, "Preparation of Mullite Powder by Calcination of the Products Hydrothermally Treated from Mixed Alkoxide or Mixed Sol," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**(6), 320-327 (1984).
4. C. Guo, Z. Nakagawa and K. Hamano, "Effect of Drying Method on Mullite Ceramics Prepared from Sol Mixture," *Yogyo-Kyokai-Shi* **94**(6), 583-589 (1986).
5. T. Kumazaka, S. Kanzaki, J. Asaumi, O. Abe and H. Tabata, "Sinterability of $SiO_2-Al_2O_3$ Powders Prepared by Spray Pyrolysis: Effect of Chemical Composition," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(5), 485-490 (1986).
6. D.W. Hoffman, R. Roy and S. Komarneni, "Diphase Xerogels, A New Class of Materials: Phases in the System $Al_2O_3-SiO_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(7), 468-471 (1984).
7. Y. Hirata, H. Minamizono and K. Shimada, "Property of $SiO_2-Al_2O_3$ Powders Prepared from Metal Alkoxide," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(1), 36-44 (1985).
8. H. Saito, H. Suzuki, "Processing of the Fine Mullite Powder from Metal-Alkoxides and Its Sintering," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(7), 697-702 (1987).
9. P.A. Lessing, R.S. Gordon and K.S. Mazdhyasni, "Creep of Polycrystalline Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(3-4), 149 (1975).
10. P.C. Dokko, J.A. Pask and K.S. Mazdhyasni, "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite under Compression," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 150-155 (1977).
11. S. Kanzaki, T. Kumazawa, J. Asaumi, O. Abe and H. Tabata, "Dependency of Mechanical Property of Sintered Mullite on Chemical Composition," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(7), 407-408 (1985).
12. M. Mizuno and H. Saito, "Preparation of Highly Pure Fine Mullite Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(3), 377-382 (1989).
13. S. Prochazka and F.J. Klug, "Infrared-Transparent Mullite Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(12), 874-880 (1983).
14. 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).
15. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlman, "Introduction to Ceramics 2nd ed. 304-307, John Wiley Sons, Inc., New York, 1976.
16. Y. Hirata, K. Sakeda, Y. Matsushita and K. Shimada, "Preparation of Fine $SiO_2-Al_2O_3$ Powders by Hydrolysis of Mixed Alkoxides," *Yogyo-kyokai-Shi*, **93**(9), 577-580 (1985).
17. W. Cameron, "Composition and Cell Dimensions of Mullite," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**(11), 1003-1011 (1970).
18. K.J.D. Mackenzie, "Infrared Frequency Calculations for Ideal Mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(2), 68-71 (1972).