

Sol-Gel법에 의한 Mullite 합성시 초음파의 영향

우정호 · 이창우 · 홍영호** · 윤용수 · 함영민[†] · 장윤호*

단국대학교 공과대학 화학공학과

*인하대학교 공과대학 화학공학과

**해전전문대학 공업화학과

(1995년 6월 20일 접수, 1995년 10월 27일 채택)

Effects of Ultrasound on Synthesis of Mullite by Sol-Gel Processes

Jung-ho Woo, Chang-woo Lee, Young-ho Hong**, Yong-soo Yoon, Yeong-min Hahm[†] and Yoon-ho Chang*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Inha Univ., Incheon 402-751, Korea

**Dept. of Ind. Chem., Hyejeon Junior College, Hongsung 350-800, Korea

(Received 20 June 1995; accepted 27 October 1995)

요 약

본 연구는 고온·구조재료 및 전자재료로 주목받고 있는 복합 산화물인 mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)를 졸-겔법으로 합성함에 있어서 일반적으로 출발물질인 알콕사이드와 물을 서로 균질하게 혼합시키기 위해 첨가된 공통용매를 사용하는 대신에 초음파를 이용하였을 때 mullite의 구조 및 특성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 행하여졌다. TG-DTA, XRD를 사용하여 결정전이와 결정구조를 분석하였고 FT-IR을 이용하여 normal gel과 sonogel의 중합거동을 확인하였다. 또한 SEM을 이용하여 열처리한 mullite 분말의 형상과 크기를 측정하였으며 BET법으로 mullite의 비표면적과 평균 기공 크기 등을 고찰하였다. 겔화시간은 초음파 에너지 밀도가 증가함에 따라 단축되었으며 sonogel은 normal gel에 비하여 겔화시간이 1/3 정도로 단축되었다. 초음파를 이용하여 제조된 mullite 분말의 비표면적은 초음파 에너지 밀도가 증가함에 따라 대체로 증가하는 결과를 나타내었다. 적외선 분광 분석의 결과 70, 210, 280, 350, 420 J/ml의 초음파 에너지 밀도로 합성한 건조겔의 경우 Al-O-Si 결합이 발달하였으며 700, 1410 J/ml의 초음파 에너지 밀도를 사용하여 합성한 건조겔과 초음파를 이용하지 않고 합성한 건조겔의 경우 Si-O-Si 결합이 발달하였음을 확인할 수 있었다. Sonogel과 normal gel을 열처리하여 제조한 mullite 분말을 X-선 회절 분석한 결과 normal gel에 비하여 적당한 초음파 에너지 밀도로 조사되어 합성된 sonogel의 경우 mullite의 결정구조가 더 잘 발달되었음을 확인하였다. 1200°C에서 3시간 동안 열처리한 mullite 입자 크기는 평균 10 μm 정도이며 초음파를 이용하지 않고 합성된 mullite 분말과 조사된 초음파 에너지가 커지면 입자 크기가 불균일한 결과를 보였다.

Abstract—When mullite powder was synthesized by a conventional Sol-Gel process, a common alcoholic solvent was required to obtain a homogeneous solution, but it might result in long processing time and low productivity. In this study, ultrasound method was used instead of a common alcoholic solvent, which could reduce the gelation time to 1/3 compared with that of normal gel process. The effect of ultrasonic waves on the crystallographic structures and characteristics of mullite was investigated using TG-DTA, BET, FT-IR spectroscopy, XRD and SEM. From FT-IR spectroscopic analysis, sonogels synthesized with 70, 210, 280, 350 and 420 J/ml of ultrasonic energy density were observed to have Si-O-Al chemical bond in its structure which might result in the homogeneous mullite composition. The specific surface area of mullite powder synthesized by sonogel process was increased with ultrasonic energy density, and the crystallinity of mullite powder prepared with moderate ultrasound was much greater than that prepared from normal gel process.

Key words: Mullite, Sol-Gel Process, Gelation Time, Sonogel, Ultrasonic Energy Density

1. 서 론

Mullite는 지각 중에 가장 많이 존재하는 실리카와 두번째 많은 알루미늄의 2성분계에서 상압하에 안정하게 존재하는 유일한 화

합물이며, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 의 조성으로 되어 있다. Mullite는 낮은 열팽창계수(thermal expansion coefficient) 및 유전상수(dielectric constant)를 가지며, 기계적 성질이 우수하고 화학적, 열적으로 안정한 물질이지만 치밀화(densification)되기 위해서는 높은 온도(1650°C)가 요구되기 때문에 폭 넓은 응용에 장애가 되어왔다[1].

Mullite의 우수한 성질들은 순도와 화학양론적 조성에 관계하기 때문에, 기존의 고상반응으로 합성한 것보다 액상반응법인 졸-겔법으로 보다 우수한 mullite를 제조할 수 있다[2].

졸-겔법에서 일반적으로 사용되고 있는 출발물질인 알콕사이드와 물은 실온에서 서로 섞이지 않고 두 층으로 분리되기 때문에 반응은 두 층의 경계에서만 진행된다. 따라서 매우 긴 반응시간을 필요로 하기 때문에 일반적으로 공통용매로 알코올을 첨가하여 세 물질이 서로 혼합되게 하여 반응성을 증진시켜 반응시간을 줄이게 한다.

또한 겔의 건조시 습윤 겔(wet gel)의 기공 내에 존재하는 용매를 증발시켜 건조할 때 겔 내의 모세관력 차이에 의하여 균열이 발생하는데, 이러한 균열을 방지하는 건조방법으로는 장시간 동안 서서히 건조하거나 건조조절제(Drying Control Chemical Additive, DCCA)를 첨가하여 겔의 기공크기를 균일하게 만들어 기공 벽에 작용되는 응력(stress)에 의한 균열을 방지하는 방법[3], 또는 가액 제면이 생기지 않게 하여 표면장력의 발생을 근본적으로 방지하는 초임계 건조[4]와 동결건조(freeze-drying)[5] 등이 사용되고 있다.

졸-겔법은 고순도의 제품을 원하는 형태로 저온에서 제조가 가능하며 새로운 조성의 glass나 다결정체를 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나 출발원료의 높은 가격과 공통용매로 알코올류를 첨가하여 출발물질을 서로 균일하게 혼합시켜 반응시키는 기존의 공법에서는 반응성을 증대시키기 위해 사용된 알코올류는 물과 알콕사이드가 접촉하는 것을 방해하고 에스테르화(esterification) 및 알코올을 첨가 분해 반응(alcoholysis)을 촉진시켜서 겔화 반응을 방해한다[6].

또한 겔화 반응후의 불필요한 용매를 제거하는 공정시 수축과 균열이 발생하며 겔화 시간이 길다는 단점을 가지고 있다[7].

따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해서 공통용매를 사용하지 않고 초음파를 이용하여 겔화시간을 단축하고, 소결온도를 낮추며, 조사된 초음파 에너지 밀도변화가 mullite의 결정구조 및 특성에 미치는 영향을 살펴 보았다.

2. 실험방법

2-1. 사용된 시약

본 연구에 사용된 금속알콕사이드는 순도 95%의 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ [(Tetra ethyl ortho silicate, TEOS) Kishida Chemical Co. Japan]와 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_3\text{Al}$ (Aluminum tri-sec-butoxide) Aldrich U. S.A]이고, 공통용매로는 99.9%의 Ethyl Alcohol(Duk-san Pharmaceutical Co. Korea)을 사용하였다. 촉매로는 35%의 HCl(Duk-san Pharmaceutical Co. Korea)을 사용하였고, 증류수는 Elga Stat사의 초순수 제조장치 UHQII에 의해 제조된 초순수를 사용하였다.

2-2. 초음파 장치

지금까지 널리 이용되고 있는 초음파 장치는 probe형, cup-horn형, 세척기형 등이 있으며 본 실험에서는 진동수 20 KHz의 probe형으로 출력이 28 Watt인 장치를 제작하여 mullite를 합성하는데 사용하였다.

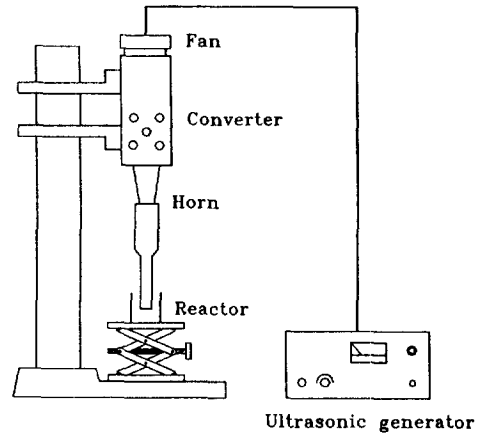


Fig. 1. Experimental apparatus for synthesis of sonogel.

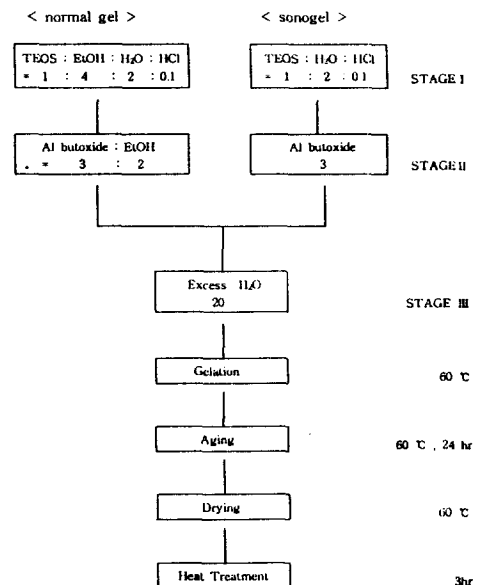


Fig. 2. Experimental procedure of normal gel and sonogel processes.

본 실험에서 사용된 초음파 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 초음파 장치의 generator는 50/60 Hz의 전압을 고주파의 전기적 에너지로 변화시키고, 이러한 전기적 에너지는 converter 내의 압전 변환기(piezoelectric transducer)로 보내어지며 이곳에서 기계적 진동으로 변화되어진다. Converter로부터 생성된 진동은 probe에 의해 증강되어 지고 용액 내에 pressure wave를 생성시켜 수백만개의 기포를 발생시킨다. 초음파에 의하여 생성된 기포가 팽창·소멸될 때 발생하는 국부적인 고온, 고압의 영향으로 초음파를 조사하면 용액 내의 분자들이 강력하게 교반되어 가수분해를 촉진시킨다.

본 실험에서 사용된 초음파 장치의 실질적인 power(P_a)를 구하기 위하여 Zarzycki[8] 등이 제시한 실험방법에 따라 증류수 100 ml가 채워진 반응기를 heating mantle에 넣은 후 유리섬유로 단열시켜 초음파를 조사시키면서 조사시간의 변화에 따른 온도를 측정하여 그 결과를 최소 자승법(least square method)을 이용하여 선형화시켜 본 실험에서 사용된 초음파 장치의 실질적인 power(P_a)를 구하였다.

2-3. 실험방법

2-3-1. Normal gel의 제조

Normal gel과 sonogel의 합성과정을 Fig. 2에 나타내었다. TEOS와 Aluminum tri-sec-butoxide는 서로 가수분해 속도가 다르기 때문에 먼저 TEOS, Ethyl Alcohol, H₂O 및 HCl을 1 : 4 : 2 : 0.1의 mole 비율로 섞어 60°C에서 2시간 동안 강하게 교반하여 부분 가수분해시켰다. 그후 Aluminum tri-sec-butoxide와 Ethyl Alcohol을 TEOS 1 mole당 3 : 2의 mole 비로 첨가한 후 계속해서 60°C[9]에서 2시간 동안 교반시킨 후 mole 비로 TEOS의 20배의 증류수를 사용하여 겔을 합성하였다[10]. 반응의 균질성과 완전한 겔화를 위하여 합성된 겔을 유리용기에 옮겨서 polyethylene film으로 밀봉한 후 60°C에서 24시간 동안 숙성시킨 다음 pin hole을 10개 뚫어 60°C에서 알코올과 물의 증발속도를 최소로 하여 20일간 서서히 건조하였고, 알코올과 물의 완전한 제거를 위하여 polyethylene film을 제거한 후 120°C에서 36시간 동안 건조하였다. 이후 건조된 겔을 마노유발로 분쇄한 후 체분석하여 53 μ m 이하의 시료를 1000°C부터 1400°C까지 100°C 간격으로 10°C/분의 승온속도로 3시간 동안 열처리한 후 테시케이터에 보관하여 시료로 사용하였으며, 이 시료의 구조 및 특성을 고찰하기 위하여 기기 분석을 행하였다.

2-3-2. Sonogel의 제조

Sonogel의 합성은 normal gel의 합성과정 중 STAGE I과 STAGE II에서 공통용매로 에탄올을 사용하는 대신에 반응물에 초음파를 조사하여 normal gel과 동일한 방법으로 제조하였다.

2-4. 기기 분석

2-4-1. 열분석(TG-DTA)

120°C에서 건조한 normal gel과 sonogel의 탈수거동과 결정전이 과정을 규명하기 위하여 Setaram(France)사의 TG-DTA 92를 사용하여 25°C에서 1400°C까지 10°C/min의 승온속도로 열분석을 행하였다.

2-4-2. 비표면적과 평균 기공 크기 측정

합성된 normal gel과 sonogel의 비표면적과 기공 크기를 비교하고자 Micromeritics사의 ASAP 2000을 사용하여 BET법으로 측정하였다. 비표면적 측정에 앞서 시료는 120°C로 유지된 dry oven에서 24시간 건조한 후 0.2 g 정도를 평량하여 sample tube에 넣고 온도를 350°C까지 유지시키며 압력이 10 μ mHg 이하에서 degassing을 완료하였다. 이후 sample tube를 analysis port로 옮겨 760 mmHg 상태에서 질소기체(N₂)를 흡착시켜 흡착등온선을 얻었다. 이 때 상대압력(relative pressure)의 변화에 따른 흡착등온선을 구하여 그 중 five point를 비표면적을 측정하는데 이용하였고, 상대압력이 0.9946인 조건에서 기공 부피와 기공 크기를 측정하였다.

2-4-3. 적외선 분광 분석(FT-IR)

Normal gel과 sonogel의 중합거동을 확인하고자 Shimadzu사의 DR-8011을 사용하여 400-1500 cm⁻¹ 파수(wave number)의 범위에서 적외선 분광 분석을 하였다.

시료와 KBr의 혼합비를 1 : 250으로 하여 마노유발을 이용하여 분쇄 및 혼합한 후 pellet을 제조하여 IR-spectra를 측정하였다.

2-4-4. X-선 회절 분석(XRD)

Normal gel과 sonogel의 열처리 온도에 따른 결정구조와 특성을 규명하기 위하여 열처리한 분말을 X-선 회절 분석하였다. 본 연구에서 사용한 X-선 회절 장치는 Rigaku(Japan)사의 Geiger flex Model-3A이며 측정조건을 Table 1에 나타내었다.

2-4-5. 주사전자현미경 분석(SEM)

Table 1. Measurement conditions of X-ray analysis

Target	Filter	Load	Start angle	End angle	Scan speed
Cu	Ni	30kV, 15mA	15°	60°	4°/min

Table 2. Effect of energy density on gelation time

Energy density(J/ml)	0	70	210	280	350	420	700	1410
Gelation time(Hr)	151	70	60	58	59	56	50	42

열처리한 normal gel과 sonogel의 분말의 형상과 크기, 그리고 응집형태를 알아보기 위하여 JEOL사의 JSM-5800을 사용하여 주사전자현미경 사진으로부터 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

졸-겔법에 의한 mullite 합성시 공통용매로 에탄올을 첨가하여 제조한 normal gel과 공통용매 대신 초음파를 이용하여 제조한, sonogel을 열처리하여 얻은 mullite 분말의 구조 및 특성을 비교 분석하기 위하여 결정전이와 결정구조를 TG-DTA, XRD를 사용하여 분석하였고, BET법으로 mullite 분말의 비표면적과 평균 기공 크기를 측정하였다. 또한 normal gel과 sonogel의 중합거동은 FT-IR을 이용하여 확인하였으며 SEM을 사용하여 열처리한 mullite 분말의 형상과 크기를 측정한 결과들은 다음과 같다.

3-1. 합성 분말의 특성

Normal gel과 초음파를 이용하여 합성한 sonogel의 겔화 시간을 측정하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 본 연구에서 겔화 시간은 초음파를 조사한 후 시험관에 넣은 졸 용액의 유동성이 없어져, 시험관을 기울여도 움직임이 없을 때까지의 시간으로 정의하였다. 에너지 밀도의 값이 0으로 표시된 것은 normal 상태를 의미하며 에너지 밀도가 70-1410 J/ml의 값을 지니는 것은 초음파를 이용하여 제조한 sonogel을 의미한다. 표에 나타난 바와 같이 초음파 에너지 밀도가 증가함에 따라 겔화 시간이 단축되는 경향을 보이고 있으며, sonogel은 normal gel에 비하여 겔화 시간이 1/3 정도로 단축됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 초음파 조사에 의하여 sonogel은 normal gel에 비하여 가수분해가 더욱 활발히 진행되기 때문이며, 또한 공통용매를 사용하지 않음으로 해서 에탄올에 의한 가수분해의 역반응과 회색효과가 크게 줄어들기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

Normal gel과 420 J/ml의 초음파 에너지 밀도로 합성한 sonogel의 열분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Normal gel의 경우 300°C 이하에서 흡착수 및 알코올기의 휘발에 의한 흡열 피크가 multi-step으로 나타나고 있다. 이는 normal gel의 제조시에는 물과 첨가 및 생성된 알코올이 증발되며, sonogel의 경우는 초음파에 의하여 생성된 알코올과 물의 일부가 증발되어 나타나는 현상이라 사료된다. 또한 normal gel과 sonogel 모두 980°C 부근에서 Al-Si spinel의 결정화에 의한 발열 peak가 나타났으나, sonogel의 경우 발열 peak가 매우 예리하게 나타났다. 이와 같은 결과는 normal gel의 경우 에탄올이 첨가되어 증가된 겔의 부피가 겔의 구조를 변화시키며[11], 초음파를 사용하게 되면 발생하는 cavitation에 의하여 합성된 sonogel보다 Al-Si spinel 상으로부터 mullite 상으로 전이하는 속도가 느리기 때문에 나타나는 결과라고 사료된다.

3-2. 소성 특성

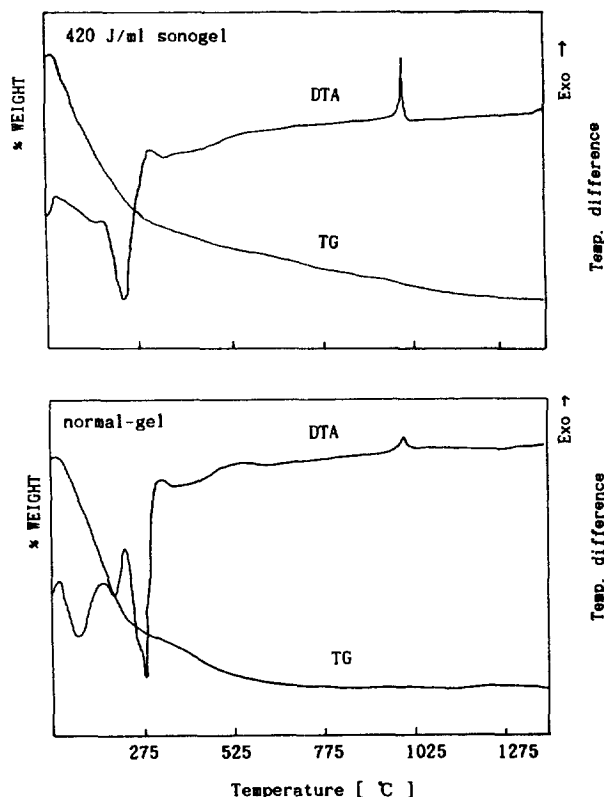


Fig. 3. TG-DTA curves of normal and sonogel(420 J/ml).

Normal gel과 sonogel을 1200°C에서 3시간 동안 열처리하여 얻어진 mullite 분말의 비표면적을 Table 3에 나타내었다.

표에서 살펴보면 초음파를 이용하지 않고 제조된 mullite 분말의 비표면적은 41.8195 m²/g이며, 초음파를 이용하여 제조된 mullite 분말의 비표면적은 36.4914-70.3230 m²/g으로 70, 210의 경우를 제외한 초음파 에너지 밀도가 증가함에 따라 비표면적이 대체로 증가하는 결과를 나타내었다. 한편 mullite 분말의 평균 기공 크기는 70-420 J/ml의 초음파 에너지 밀도와 초음파를 이용하지 않은 경우보다 700, 1410 J/ml의 초음파 에너지 밀도로 합성한 경우의 평균 기공 크기가 작음을 볼 수 있다.

건조겔과 1200°C에서 열처리한 mullite 분말의 IR-spectra를 각각 Fig. 4와 5로 나타내었다. Fig. 4는 120°C에서 건조한 건조겔의 IR-spectra로서 70, 210, 280, 350과 420 J/ml의 초음파 에너지 밀도로 합성한 건조겔의 경우 1014-1022 cm⁻¹ 부근에서의 Si-O-Al에 따른 흡수대는 알루미늄 이온이 실리카 내에 Si-O-Al network 구조를 형성하고 있으며 이는 건조겔에서 이미 Al-O-Si 결합이 형성되어 상당량의 4배위 Al이 존재하여 Al-Si spinel 및 mullite 생성에 유리하게 작용되리라 사료된다. 700, 1410 J/ml의 초음파 에너지 밀도로 합성한 건조겔과 초음파를 이용하지 않고 합성한 건조겔의 경우 1060 cm⁻¹ 부근에서 Si-O-Si 신축진동에 따른 흡수대가 나타나고 있다. 이와 같은 결과로부터 초음파 에너지 밀도변화가 건조겔의 구조에 충분히 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다.

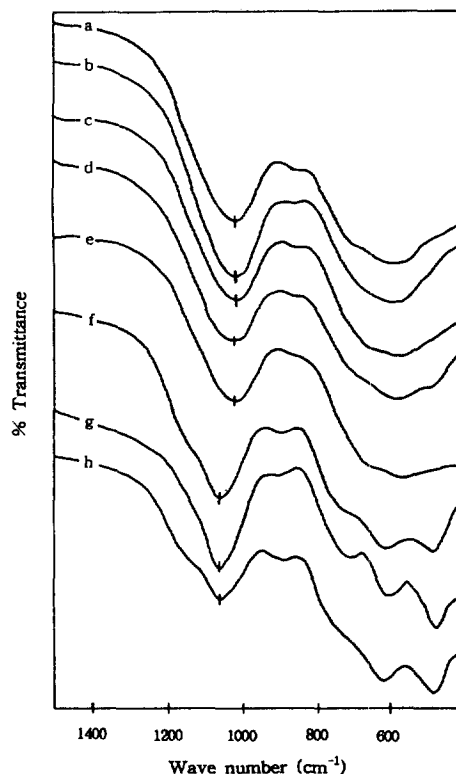


Fig. 4. Infrared spectra of dried gel at 120°C.

(a) 70 J/ml, (b) 210 J/ml, (c) 280 J/ml, (d) 350 J/ml, (e) 420 J/ml, (f) 700 J/ml, (g) 1410 J/ml and (h) 0 J/ml.

Fig. 5는 1200°C에서 3시간 동안 열처리한 mullite 분말의 IR spectra이며 700, 1410 J/ml의 초음파 에너지 밀도로 합성한 분말의 경우 1100 cm⁻¹ 부근에서, 또한 70, 210, 280, 350, 420 J/ml의 초음파 에너지 밀도로 합성한 분말과 초음파를 이용하지 않고 합성한 분말의 경우 1166 cm⁻¹ 부근에서 mullite 결합 성질의 tetrahedral Al-O(AIO₄) 흡수 피크가 나타나고 있으며 또한 850 cm⁻¹ 부근에서 mullite band, 740 cm⁻¹ 부근에서 tetrahedral Al-O bond, 560 cm⁻¹ 부근에서의 octahedral Al-O bond를 나타내고 있다.

공통용매로 알코올을 사용하여 제조한 normal gel과 알코올을 사용하지 않고 초음파를 이용하여 제조한 sonogel의 열처리 변화에 따른 mullite의 결정구조를 확인하기 위하여 1000-1400°C의 온도 범위에서 10°C/min의 승온속도로 3시간 동안 열처리한 후 서냉하여 생성된 mullite 분말을 X-선 회절 분석하여 그 결과를 Fig. 6-8에 나타내었다.

Fig. 6의 sonogel과 normal gel을 1200°C에서 열처리한 분말의 경우에는 mullite 생성에 의한 특성 피크가 나타나고 70, 210 J/ml의 초음파 에너지 밀도로 합성한 분말의 경우 Al-Si spinel상의 존재없이 mullite의 단일상만이 존재하며 280, 350, 420, 700, 1410 J/ml의 초음파 에너지 밀도로 합성한 분말과 초음파를 이용하지 않고 합성한 분말의 경우 mullite상과 Al-Si spinel상이 동시에 존

Table 3. Specific surface area and average pore diameter depending on the energy density[Heat treatment : 1200°C]

Energy density(J/ml)	0	70	210	280	350	420	700	1410
Specific surface area(m ² /g)	41.82	36.49	39.49	48.88	62.87	65.43	65.69	70.32
Average pore diameter(Å)	209.31	230.14	225.72	237.94	246.08	223.31	177.96	181.14

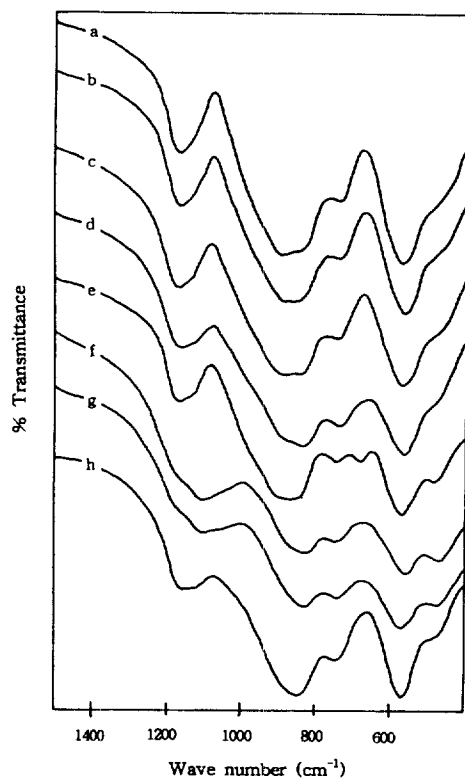


Fig. 5. Infrared spectra of heat-treated mullite powder at 1200°C.
(a) 70 J/ml, (b) 210 J/ml, (c) 280 J/ml, (d) 350 J/ml, (e) 420 J/ml, (f) 700 J/ml, (g) 1410 J/ml and (h) 0 J/ml.

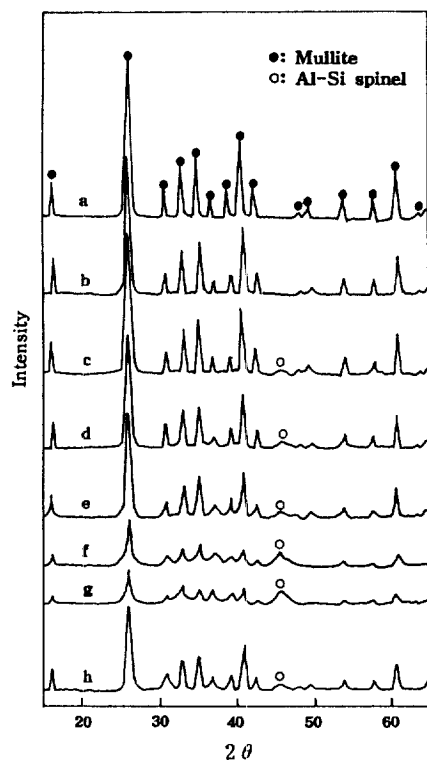


Fig. 6. XRD patterns of heat-treated mullite powder at 1200°C.
(a) 70 J/ml, (b) 210 J/ml, (c) 280 J/ml, (d) 350 J/ml, (e) 420 J/ml, (f) 700 J/ml, (g) 1410 J/ml and (h) 0 J/ml.

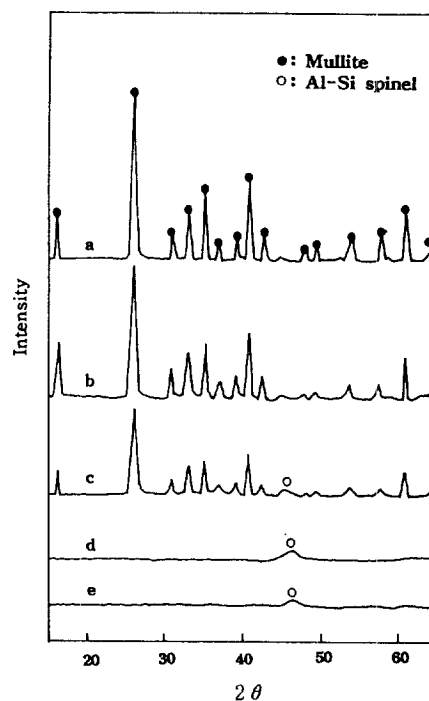


Fig. 7. XRD patterns of heat-treated mullite(normal gel) powder at various temperatures.

(a) 1400°C, (b) 1300°C, (c) 1200°C, (d) 1100°C and (e) 1000°C.

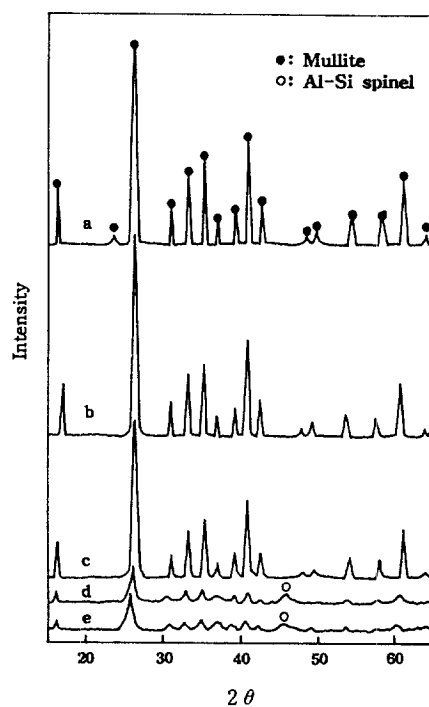


Fig. 8. XRD patterns of heat-treated mullite(sonogel: 70 J/ml) powder at various temperatures.

(a) 1400°C, (b) 1300°C, (c) 1200°C, (d) 1100°C and (e) 1000°C.

재함을 확인할 수 있었으며, 초음파 에너지 밀도가 증가됨에 따라 mullite 결정성이 떨어짐을 알 수 있다. 이는 초음파를 이용하여 mullite 합성시 최적의 초음파 에너지 밀도가 존재하며 어느 이상

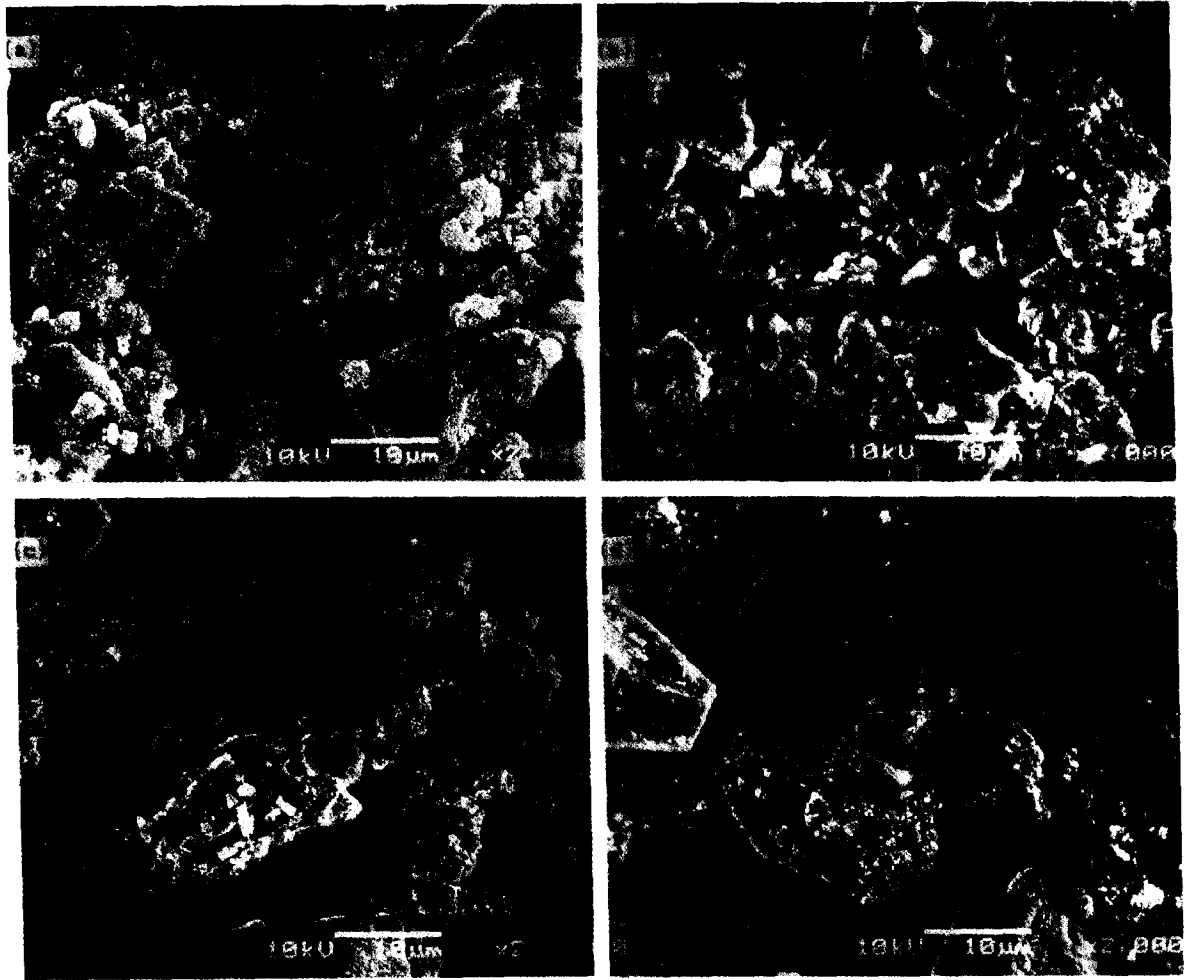


Fig. 9. SEM photograph of heat-treated mullite powders at 1200°C.
(a) 0 J/ml, (b) 420 J/ml, (c) 700 J/ml and (d) 1410 J/ml.

으로 과대하게 초음파가 조사되면 적외선 분광 분석 결과에서 언급한 바와 같이 Si-O-Si 결합이 형성되어 mullite 결정 성장에 저해가 되는 것으로 사료된다.

Fig. 7과 8에 초음파를 이용하지 않고 합성한 normal gel과 70 J/ml의 초음파 에너지 밀도를 이용하여 합성한 sonogel을 1000-1400°C까지 열처리한 mullite 분말의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. Fig. 7의 각 온도에서 열처리한 분말의 경우 1000°C와 1100°C에서 Al-Si spinel상만이 존재하며 1200°C에서 mullite상과 Al-Si spinel상이 동시에 존재하다가 1300°C에서 비로소 mullite 단일상이 존재함을 알 수 있으며 온도가 올라감에 따라 결정상의 발달로 피크의 강도가 증가함을 나타내고 있다. 또한 Fig. 8에서 보는 바와 같이 70 J/ml의 초음파 에너지 밀도로 합성하여 1000-1400°C까지 열처리한 분말의 경우 1000°C에서부터 mullite상과 Al-Si spinel상이 동시에 존재하나 1200°C에서는 mullite 단일상만이 나타나며 corundum이나 cristoballite의 생성은 나타나지 않고 있다.

이상과 같은 결과로 볼 때 normal gel과 sonogel을 열처리하여 생성된 결정상이 화학양론 조성에 맞는 mullite의 결정구조를 지니며, 적당한 초음파 에너지로 조사된 sonogel을 열처리하여 얻은 분말의 경우 normal gel에 비해 잘 발달된 mullite의 결정상이 보다 낮은 온도에서 형성됨을 알 수 있다. 그러나 과도하게 초음파가

조사되면 오히려 mullite 결정 성장에 저해되는 결과를 보였다.

1200°C에서 3시간 동안 열처리한 mullite 분말의 주사전자현미경 사진을 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 초음파를 조사하여 합성한 sonogel의 경우 대체로 초음파 에너지 밀도와 관계없이 입자의 크기는 불균일한 특성을 나타낸다. 이러한 현상은 초음파를 사용하지 않은 normal gel에서도 유사한 결과를 보였다. 한편 초음파의 세기가 700 J/ml 이상에서는 입자의 크기가 증가하는데 이는 초음파의 세기가 과대해지면 입자의 과대 성장에 의하여 소성 입자의 크기가 증가하는 결과를 나타내는 것으로 사료된다.

5. 결 론

졸-겔법에 의한 mullite 합성시 공통용매로 에탄올을 첨가하여 제조한 normal gel과 공통용매 대신 초음파를 이용하여 제조한 sonogel을 열처리하여 얻은 mullite 분말의 구조 및 특성에 대하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 겔화시간은 초음파 에너지 밀도가 증가함에 따라 단축되었으며 sonogel은 normal gel에 비하여 겔화 시간이 1/3 정도로 단축되었다.

(2) Normal gel을 1200°C에서 3시간 동안 열처리하여 제조한

mullite 분말의 비표면적은 $41.8195 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며 초음파를 이용하여 제조된 mullite 분말의 비표면적은 $36.4914\text{--}70.3230 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 초음파 에너지 밀도가 증가함에 따라 비표면적이 대체로 증가하는 결과를 나타내었다.

(3) 적외선 분광분석의 결과 70, 210, 280, 350, 420 J/ml의 초음파 에너지 밀도로 합성한 건조겔의 경우 Al-O-Si 결합이 발달하였고 700, 1410 J/ml의 초음파 에너지 밀도로 합성한 건조겔과 초음파를 이용하지 않고 합성한 건조겔의 경우 Si-O-Si 결합이 발달하였음을 보였다.

(4) Sonogel과 normal gel을 열처리하여 제조한 mullite 분말을 X-선 회절 분석한 결과 초음파 에너지 밀도가 증가함에 따라 결정성이 떨어지며, 70 J/ml, 210 J/ml의 초음파 에너지 밀도로 합성한 mullite 분말의 경우 1200°C 에서 Al-Si spinel상의 존재없이 mullite 단일상만이 존재함을 확인하였다. 또한 적당한 초음파 에너지 밀도로 조사된 sonogel을 열처리하여 얻은 mullite 분말의 경우 normal gel에 비해 잘 발달된 mullite 결정상이 보다 낮은 온도에서 형성되는 결과를 나타내었다.

(5) 1200°C 에서 3시간 동안 열처리한 mullite 입자 크기는 평균 $10 \mu\text{m}$ 정도이며, 대체로 초음파 에너지 밀도가 증가함에 따라 입자 크기가 커지며 초음파를 이용하지 않고 합성된 mullite 분말과 조사된 초음파 에너지 밀도가 과도하게 커지면 입자 크기가 불균일한 결과를 보였다.

참고문헌

1. Gary, L. M., Shin-ichi, H. and Hans, H.: "Ceramic Powder Science III", p. 921, The American Ceramic Society, Inc.(1990).
2. Carol, A. H., John, E. B. and Wolfgang, A. K.: "Sintering of Advanced Ceramics", p. 664, The American Ceramic Society, Inc.(1990).
3. 최승일, 홍영호, 함영민: 공업화학, **4**, 497(1993).
4. Zarzycki, J., in Uhlmann, D. R. and Kreidl, N. J., ed.: "Glass Science and Technology", Vol. 2, p. 209, Academic Press(1984).
5. Brinker, C. J. and Scherer, G. W.: "Sol-Gel Science", p. 505, Academic Press(1990).
6. 임재근, 고영표, 이진홍, 이시우: 화학공학, **30**(6), 657(1992).
7. 作花濟夫: "ゾル-ゲル法の科學", p. 13, アグネ承風社(1988).
8. Ramirez-del-Solar, M., de la Rosa-Fox, N., Esquivias, L. and Zarzycki, J.: *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 40(1990).
9. 이경희, 이병하, 김영호, 오권오, 백용혁: 요업학회지, **28**, 503(1991).
10. Saito, H. and Suzuki, H.: *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 697(1987).
11. David, W. H., Rustum, R. and Sridhar, K.: *J. Am. Cer. Soc.*, **67**, 468(1984).