

Sol-Gel법에 의한 Mullite Fiber의 제조 및 미세구조의 변화

이창우 · 김지환 · 이 용 · 홍영호** · 홍인권 · 장윤호* · 함영민†

단국대학교 공과대학 화학공학과

*인하대학교 공과대학 화학공학과

**해전 전문대학 공업화학과

(1997년 6월 14일 접수, 1997년 10월 4일 채택)

Preparation of Mullite Fiber by Sol-Gel Method and Microstructure of Sintered Fiber

Chang-Woo Lee, Ji-Hwan Kim, Yoong Lee, Young-Ho Hong**, In-Kwon Hong, Yoon-Ho Chang* and Yeong-Min Hahm†

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

*School of Chemical, Polymer & Biological Engineering, In-Ha Univ., Incheon 402-751, Korea

**Dept. of Ind. & Chem. Eng., Hye Jeon Junior College, Hongsung 350-800, Korea

(Received 14 June 1997; accepted 4 October 1997)

요 약

본 연구에서는 고순도 알콕사이드를 출발 물질로하여 졸-겔법으로 mullite 섬유를 제조하고자 하였다. 졸-겔법의 다양한 제법 중 중합 경로를 이용하는 방법이 mullite로의 결정화 온도가 가장 낮고 방사 가능한 점도가 가장 길게 유지되므로 이를 선택하여 mullite 섬유를 제조하였다. Mullite 겔 섬유의 제조시 요구되는 물비를 고정하고 졸의 유변학적 거동에 따른 섬유 방사능의 고찰 및 소성 온도의 변화에 따른 mullite 섬유의 결정화도 및 이에 따른 미세구조의 변화를 살펴보고자 하였다. 이의 결과로 연속적인 섬유의 방사 가능한 점도는 상대시간 0.97에서 약 10^4 cP로 나타났으며 1,300 °C 이상에서 소성 온도 및 시간이 증가할수록 결정화도가 커지며 1,500 °C로 3시간 동안 소성하여 섬유의 내부까지 결정화된 mullite 섬유를 얻을 수 있었다.

Abstract—In this study, the mullite gel fiber was prepared from high purity metal alkoxides. The rheological properties of mullite sol prepared from sol-gel method have been investigated as a function of gelation temperatures. The mullite gel had good spinnability ranging 12,000-13,000 cP. The mullite gel fiber was calcined and sintered from high temperature muffle furnace. Then mullite fiber was analyzed by FT-IR, XRD, EPMA and SEM. From these analyses, Al-O-Si chemical bond might result in the homogeneous mullite composition. And mullite crystalline phase was obtained over 1,300 °C of sintering temperature. It was shown that atomic ratio (Al:Si) of prepared mullite fiber was 3:1. The microstructure of mullite fiber was investigated at the various temperature. It was observed that calcined fiber had complete mullite phase and mullite fiber which was calcined and sintered at 1,500 °C for 3 hr had completely grown mullite crystal.

Key words: Sol-Gel Method, Mullite Fiber, Spinnability, Microstructure

1. 서 론

Mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)는 합성 원료의 풍부한 매장량과 넓은 응용 범위 때문에 세라믹스의 첨단 소재로서 널리 이용되고 있을 뿐만 아니라, Al_2O_3 - SiO_2 계의 고온에서도 유일하게 안정한 상으로서 광범위하게 연구되고 있는 결정질상이다. Mullite는 높은 융점, 우수한 내 creep성, 낮은 열팽창성과 좋은 열적·화학적 안정성, 상온·고온 강도와 좋은 IR 투과성 등의 특성들로 인해 매우 넓은 응용성을 가지고 있는 재료로서 천연 광물의 고온 분해 및 고순도 원료로부터 제조되는 화학적 제법 등의 고순도 mullite 제조에 대한 여러 출발 물질, 방

법 등이 연구되고 있다[1].

졸-겔법은 졸의 우수한 화학적 균질성과 유동성 그리고 겔화 특성 및 겔의 높은 반응성 등을 이용함으로써 저온 합성이 가능하고 고순도의 제품을 얻을 수 있는 반면 출발 원료가 고가이며 제조과정중 수축이 발생하는 문제점이 있다. 또한 출발 물질인 금속 알콕사이드와 물이 서로 혼합되지 않는 특성으로 인하여 매우 긴 제조 공정 시간이 필요하게 된다. 이러한 단점을 제거하기 위하여 공통 용매(common solvent)로서 알코올류의 용매를 첨가하여 공통 용매내에서 두 가지 출발 물질이 서로 혼합하여 균일성 및 반응성을 증진시켜 왔다[2].

졸-겔법과 용융법의 비교는 각각의 공정의 장·단점을 비교하여 각각의 상황에 맞는 재료 제조 공정의 선택을 가능하게 한다. 이러한 비교는 이미 자세하게 수행되었으며 기본적으로 에너지를 절약할 수 있으며 환경오염의 문제를 최소화할 수 있는 졸-겔법의 단점을 개선하는 방향으로 연구가 진행되고 있다[3].

이러한 연구의 발전과 더불어 mullite를 여러 가지 형태, 즉 겔화 이후 혹은 도중에 입자, 고밀도 세라믹스 혹은 섬유로 제조하거나 박판에 coating하는 등이 가능해졌으며 이에 관한 연구가 활발히 진행 중에 있다[4, 5]. 이중 세라믹스를 섬유상으로 제조하여 세라믹스 섬유 강화 복합 재료에 이용함으로써 금속 재료를 사용하는 것보다 재료 자체의 밀도를 낮출 수 있고 수송, 자원 절약, 성형 및 가격 절감의 이득을 볼 수 있다. 또한 알루미늄 혹은 실리콘 계열의 강화 섬유는 이와 함께 고온에서의 높은 기계적 강도를 가지기 때문에 복합 재료, 보온재 및 단열재의 강화 섬유로서 이용되고 있다[6].

현재 졸-겔법을 이용한 섬유의 제조에 관한 연구는 전·자기적 및 광학적 물성 등을 개발하여 기존의 물성들을 보강하려는 방향으로 진행되고 있으며[7], 다량의 섬유가 상업화되어 시장에 보급되게 되었다[8]. 이러한 연구를 바탕으로 최근에는 로켓 엔진에 사용되는 세라믹 재료의 강화를 위한 다결정질 mullite 섬유가 제조되기에 이르렀다[9].

그러나 국내에서는 아직 이러한 연구는 매우 미비[10]하며 아직 단일 산화물 섬유, 즉 알루미나와 실리카 섬유의 제조에 관한 연구에 국한되고 있다.

Mullite 제조에 있어서 졸-겔법은 낮은 공정 온도와 분자적 수준에서의 균일성으로 인해 널리 이용되고 있는데 이를 제조 공정에 따라 구분하면 중합, 콜로이드 그리고 혼성 경로의 세 범주로 나뉘어질 수 있다. 중합 경로는 낮은 점도의 적당한 출발 물질 용액을 섞어 분자적 수준에서의 균일성을 확보하여 균일한 졸을 만들고 이를 겔화시키는 공정으로 이루어진다. 콜로이드 경로는 결정형 알루미나 상과 비결정형 실리카 상을 섞어 제조하는 방법이며 혼성 경로는 결정화를 돕기 위해 결정상을 투여하여 mullite를 제조하는 방법이다. 콜로이드 경로는 콜로이드 입자의 크기가 분자적 수준보다 크기 때문에 그레인 크기가 소성과정 중 많이 감소되지 않아 고밀도 세라믹 재료를 제조하는데는 적합하지 않고 혼성 경로는 미세구조의 조절이 용이하고 소성 과정에서 그레인 크기가 감소되는 장점이 있으나 역시 결정화 온도를 낮추지는 못한다[11].

본 연구에서는 이 중 중합 경로가 mullite로의 결정화 온도가 가장 낮고 방사 가능한 점도가 가장 길게 유지되므로 이를 선택하여 실험을 수행하였다. 또한 mullite 겔의 합성시 요구되는 각각의 출발 물질의 물비를 고정하고 졸의 유변학적 거동에 따른 섬유의 방사능의 고찰 및 소성 조건의 변화에 따른 mullite 섬유의 미세구조 변화를 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2-1. 사용된 시약

본 연구에 사용된 금속 알콕사이드는 $Al(OC_2H_5)_3$ (Aluminium tri-sec-Butoxide, ASB), 순도 97%, Aldrich와 $Si(OC_2H_5)_4$ (Tetraethyl Orthosilicate, TEOS), 순도 98%, Aldrich이고, 공통용매로는 $(CH_3)_2CHOH$ [(i-Propanol), 순도 99.5%, Katayama], 촉매로는 HCl (Hydrochloric acid), 순도 35%, Oriental, 착화제로는 $CH_3COCH_2CH_2CH_3$ (Acetyl Acetone), 순도 99%, Junsei를 사용하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. Mullite 졸의 제조

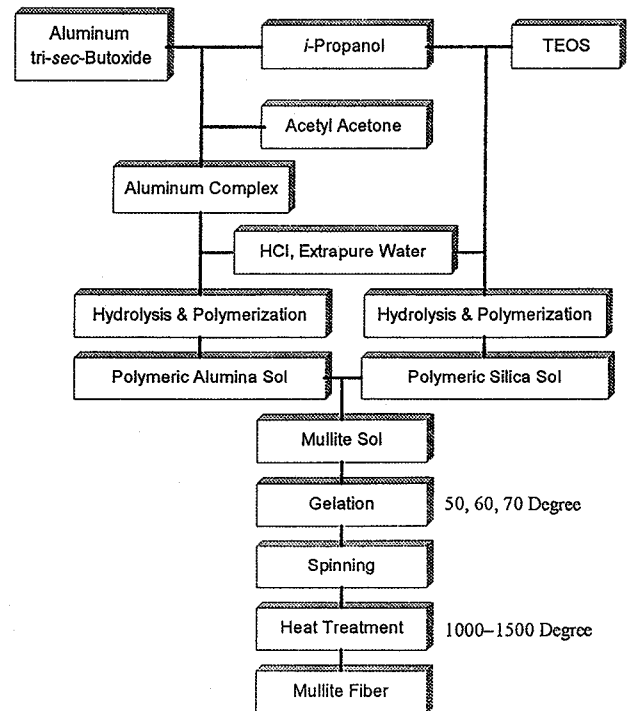


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

알루미나 졸의 합성은 상온에서 알코올과 ASB(aluminum tri-sec-butoxide)를 천천히 섞어 1시간 동안 교반한 다음 아세틸 아세톤을 첨가하여 1시간 이상 충분히 반응시킨다. 그 후 가수분해 반응을 위하여 물과 염산을 가하여 40℃에서 1시간 이상 반응시켰다. 이때 아세틸 아세톤(acetyl acetone)이 알루미늄 결합자에 치환되어 수화 반응이 급속하게 진행되어 boehmite($AlO(OH)$) 혹은 bayerite($Al(OH)_3$)가 생성되어 침전이 발생하는 것을 막고 가수분해 시간 및 졸의 안정성을 증가시킨다. 이때 각각의 물비는 $ASB:H_2O:HCl:Alcohol:Acetyl\ Acetone=1:1:0.2:2.5:0.5$ 로 고정하여 수행하였다.

실리카 졸의 합성은 상온에서 알코올에 TEOS(tetraethyl orthosilicate)를 용해하여 1시간 동안 교반한 다음 용액에 물과 염산을 가하여 40℃에서 90분간 가수분해 반응을 시켰다. 이때 각각의 물비는 $TEOS:H_2O:HCl:Alcohol=1:2:0.07:2.5$ 로 고정하여 수행하였다.

이후 mullite 졸을 제조하기 위하여 Al:Si의 비가 3:1이 되도록 알루미나 졸과 실리카 졸을 혼합한 다음 1시간 동안 환류시키면서 반응시킴으로서 mullite 졸을 제조하였다. 이렇게 제조된 mullite 졸을 유리 용기에 옮겨 260개의 핀 홀을 뚫은 알루미늄 호일로 밀봉하여 50, 60, 70℃로 유지되는 건조기에서 겔화시켰으며 상온에서 각각의 분석을 수행하였다. 본 실험의 공정도를 Fig. 1에 나타내었고 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다.

2-2-2. 유변학적 물성의 측정 및 방사성의 결정

시간에 따른 졸의 점도 변화 및 임의의 시간에서 전단속도의 변화에 따른 점도의 변화를 측정하기 위하여 Brookfield사의 디지털 점도계인 DV-1+를 사용하여 상온에서 LV형 spindle을 이용하여 측정하였다.

점도가 결정된 용액의 방사성은 상온에서 5 mm의 유리봉을 사용하여 섬유 선구체를 뽑아 인상 여부로 결정하였으며 인상된 섬유를 120℃로 유지되는 건조기에서 24시간 동안 건조하였다.

2-2-3. Mullite 섬유의 소성

120℃에서 건조된 섬유의 하소 및 소성은 Barnsted · Thermolyne사의 고온 전기로인 F46248CM-75를 이용하여 수행하였다. 승온 및

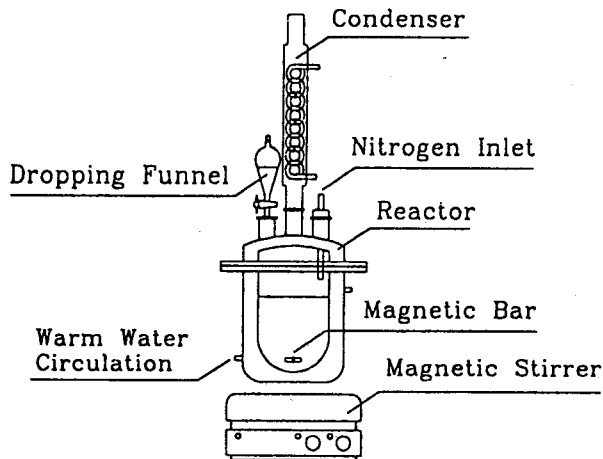


Fig. 2. Experimental apparatus for preparation of mullite sol.

서냉 속도는 상온에서부터 하소 및 소성 온도까지 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하였으며 하소는 $1,100^{\circ}\text{C}$ 로 16시간 동안 유지하였다. 또한 $1,400, 1,500^{\circ}\text{C}$ 로 1-3시간 범위에서 소성하여 분석에 필요한 시료를 제조하였다.

2-3. 기기 분석

2-3-1. 열중량 및 열시차(TG-DTA) 분석

120°C 에서 건조된 섬유의 탈수 거동과 결정전이 과정을 규명하기 위하여 TA Instrument사의 SDT 2960을 이용하여 공기 분위기 하에서 30°C 에서 $1,100^{\circ}\text{C}$ 까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 열분석을 행하였다.

2-3-2. 적외선 분광(FT-IR) 분석

Mullite 졸과 섬유의 중합거동을 확인하기 위하여 Shimadzu사의 DR-8011을 사용하여 $400-1,500\text{ cm}^{-1}$ 파수(wave number) 범위에서 적외선 분광 분석을 하였다.

졸은 액상법으로 KBr cell을 이용하였으며 섬유는 KBr과의 혼합비를 1:250으로 하여 마노유발을 이용하여 분쇄 및 혼합한 후 pellet을 제조하여 분석하였다.

2-3-3. X-선 회절(XRD) 분석

소성온도에 따른 섬유의 결정 구조와 특성을 규명하기 위하여 마노유발로 분쇄하여 얻어진 분말을 X-선 회절 분석을 행하였다. 본 연구에서 사용한 X-선 회절 분석장치는 Philips사의 PW 1710이며 측정조건을 Table 1에 나타내었다.

2-3-4. 주사 전자 현미경(SEM) 관찰 및 EPMA 분석

상온에서 방사한 mullite 섬유와 이를 소성하여 얻어진 mullite 섬유의 미세구조의 변화를 살펴보기 위해 JEOL사의 JSM-5800을 사용하여 주사 전자 현미경 사진을 관찰하였다. 그리고 소성된 섬유의 알루미늄과 실리콘 원자의 조성비를 측정하고 균질성을 보기 위하여 EPMA(electron probe micro analyzer)인 JXA-8600을 이용하여 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Mullite 졸의 중합거동과 유변학적 특성

Mullite 졸은 입자가 균일하게 분산되어 있는 상태로 겔화에 따라

Table 1. Measurement conditions of X-ray analysis

Target	Filter	Load	Start angle	End angle	Scan speed
Cu	Ni	30 kV, 15 mA	15°	65°	$4^{\circ}/\text{min}$

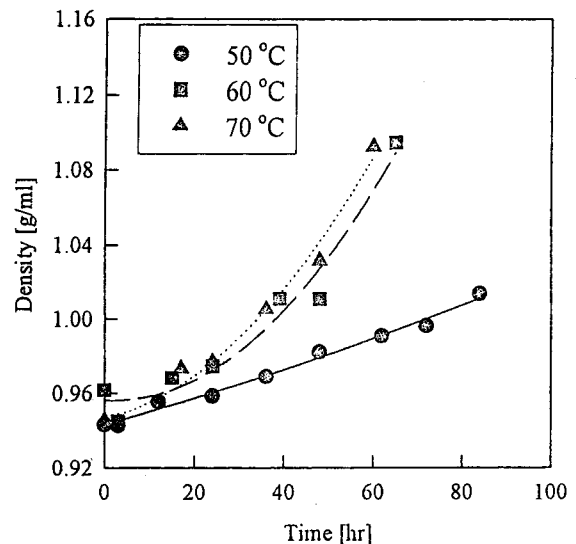


Fig. 3. Density of mullite sol as a function of time with various gelation temperature.

그 용매인 알코올과 물이 증발됨과 동시에 축중합이 진행되어 그 밀도가 증가하게 된다.

Fig. 3은 초기 밀도의 변화를 나타낸 것으로 겔화 온도의 증가에 따라 용매의 증발 속도가 커지므로 시간에 따른 밀도 증가비 또한 커짐을 알 수 있었다. 50°C 의 경우는 밀도가 전 영역에서 서서히 증가하며 $60, 70^{\circ}\text{C}$ 의 경우는 10시간에서 20시간 사이까지 밀도가 서서히 증가하다가 이후 급속하게 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 용매의 증발 혹은 축중합 반응의 부산물로 형성된 물이나 알코올의 증발이 초기의 밀도 변화에 영향을 미치며 이후 입자들이 성장하거나 cluster들간의 결합이 생성됨으로서 밀도가 급속하게 증가하는 것으로 사료된다. 이는 이후의 시간에 따른 점도 변화를 측정한 결과와 일치하고 있다.

겔화시 유변학적 물성의 변화를 고찰하기 위하여 시간의 변화에 따라 점도의 변화를 겔화될 때까지 측정하였다. Fig. 4는 시간에 따른 점도 변화를 나타낸 것으로 50°C 로 겔화시킨 경우 전 영역에서

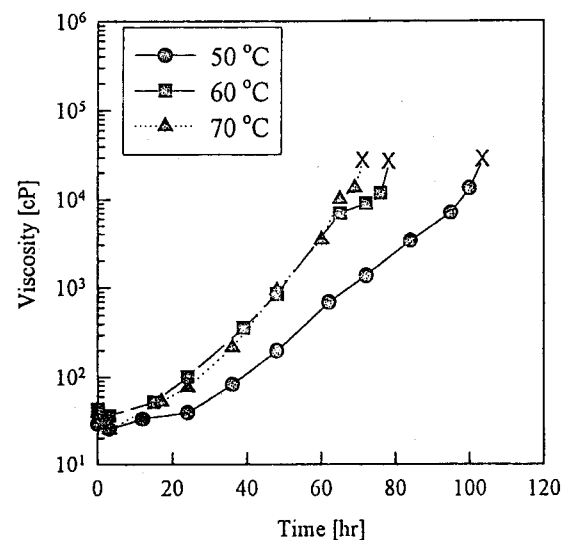


Fig. 4. Viscosity of mullite sol as a function of time with various gelation temperature.

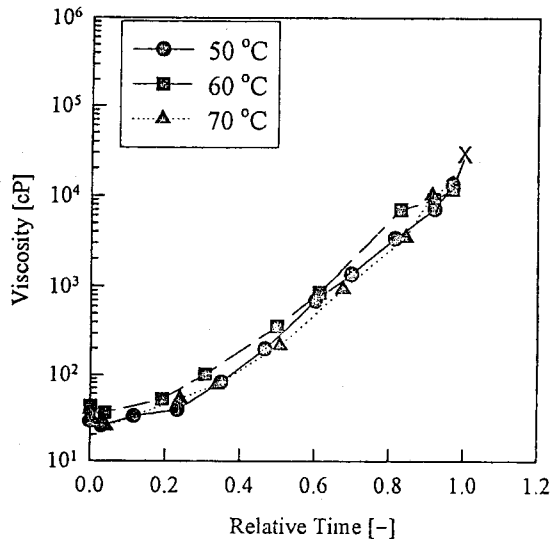


Fig. 5. Viscosity of mullite sol as a function of relative time with various gelation temperature.

점도가 서서히 증가하였으며 60 °C로 겔화한 경우는 약 18시간 이후, 70 °C는 10시간 이후부터 급격하게 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 초기 시간 동안은 용매의 휘발이 졸의 점도의 증가에 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다. 이는 겔화 온도가 증가할수록 용매의 휘발 속도 및 증발 속도가 증가되어 졸내의 입자들이 성장하는 속도가 커져 점도의 변화에 영향을 주는 것으로 사료된다.

그러므로 일정한 온도로 겔화하는 경우 일정 시간까지는 용매의 휘발에 의한 유변학적 물성변화가 지배적이며 일정 시간이 지난 후에야 입자의 성장에 의한 유변학적 물성의 변화가 지배적이 됨을 알 수 있었다.

겔화 시간은 용기에 졸을 넣어 유동하지 않을 때로 결정하였으며 겔화 온도가 증가할수록 겔화 시간이 단축됨을 알 수 있다. 50, 60, 70 °C의 각 겔화 온도에 대해 건조 시간이 103, 77, 70시간 이상이 되면 점도가 급격히 증가하여 겔화가 일어났다. 따라서 높은 온도로 겔화하는 경우 짧은 시간내에 방사에 요구되는 점도에 도달할 수 있었다.

졸-겔 전이 과정에서 겔화 온도의 변화에 따른 점도 변화 특성을 비교하기 위해 상대시간(relative time, t/t_g)에 대한 점도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 각 겔화 온도에서 변화의 폭이 적고 변화율 또한 적은 것으로 보아 겔화 온도는 겔화 시간을 단축시킬 뿐 입자의 성장 형태에 영향을 주어 점도의 변화에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다. 또한 모든 겔화 온도가 전 과정에서 완전한 점도의 증가를 보이고 있으므로 섬유 방사에 적합하리라 사료된다. 이는 상대시간에 대하여 완전한 점도 증가를 보이는 졸이 방사 가능한 점도에서 밀폐하여 장시간 유지할 수 있기 때문이다. 그리고 모든 겔화 온도에 대해 상대시간 0.97에서 연속적인 섬유의 방사가 가능하였다. 이는 이후의 전단 속도의 변화에 따른 점도 변화를 측정할 결과와 일치하고 있다.

이러한 졸의 입자 성장은 전단속도의 변화에 따른 점도의 변화를 측정함으로써 확인할 수 있었다. 즉 방목 구조로 입자가 성장하는 경우에는 전단속도의 변화에 따라 방목 구조가 끊어지면서 점도가 감소하는 thixotropic 경향을 보이게 된다. Fig. 6은 각 겔화 온도별로 전단속도의 변화에 따른 점도의 변화를 도식한 것으로 전단속도가 증가함에 따라 thixotropic 현상이 보이지 않고 일정한 점도를 유지하는 것으로 보아 입자가 선형으로 성장하여 전단속도의 변화에 따라 점도가 변화하지 않는 것으로 사료된다.

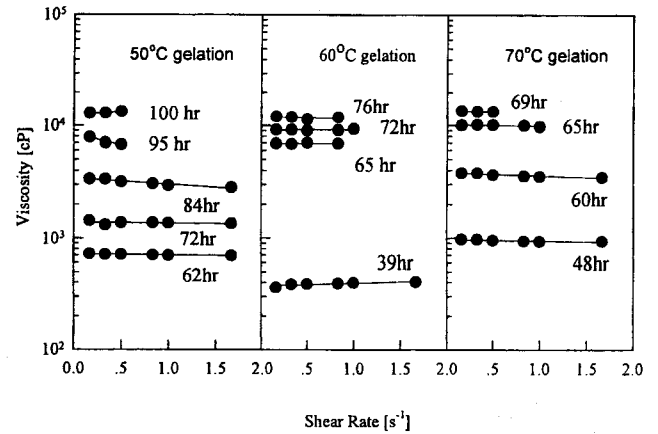


Fig. 6. Viscosity of mullite sol as a function of shear rates with time.

졸은 섬유화되기 위해 일정한 점도 이상을 가져야 하며 입자 또한 선형으로 성장하여야 하는데 이러한 결과는 섬유의 인상에 매우 적합한 경우로 사료된다. 또한 용액의 점도가 섬유 인상에 적합하더라도 인상된 섬유의 점액이 섬유로 고정화되기 위해서는 용액이 인상 중에 반드시 고화되어야만 한다. 만약 이 고화가 일어나지 않는다면 섬유상의 점액은 끊어진 후 방울처럼 수축되어 버린다. 실제로 섬유의 인상 중에 대기 중의 수분이나 용매의 증발에 의한 가수분해 및 증축합 반응이 고화를 유발시킬 수 있다. 본 실험에서 열린 계의 50, 60, 70 °C로 겔화한 경우 점도가 약 12,000-13,000 cP 범위에서 유리 붕으로 인상한 결과 장섬유를 얻을 수 있었다.

3.2. Mullite 섬유의 결정전이

졸과 겔 섬유의 FT-IR spectra를 Fig. 7에 나타내었다. 졸은 1,300-1,500, 1,110, 950, 650 cm^{-1} 에서 용매의 흡수대가 존재하며 1,060 cm^{-1} 에서 Si-O-Si 신축 진동에 따른 흡수대가 나타나고 있다. 또한 미약하게나마 760 cm^{-1} 부근에서 수분과 결합된 Al-O-Si의 흡수대가 보이고 있으며 600 cm^{-1} 에서 Al-O 결합의 흡수대가 보이고 있다.

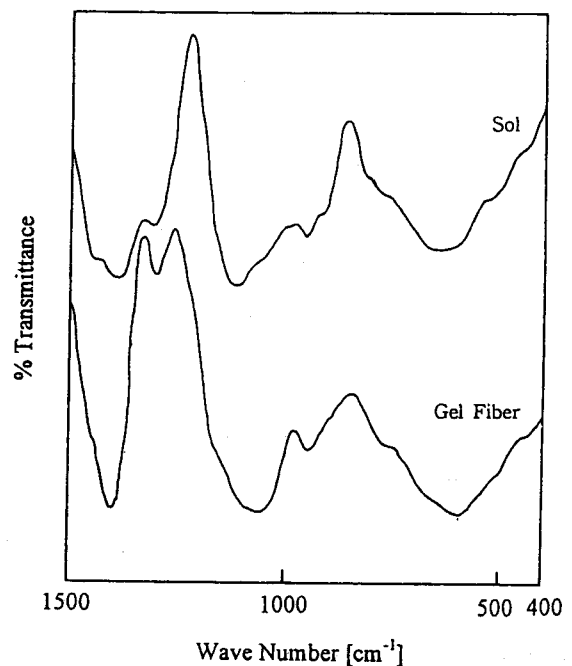


Fig. 7. FT-IR spectra of mullite sol and gel fiber.

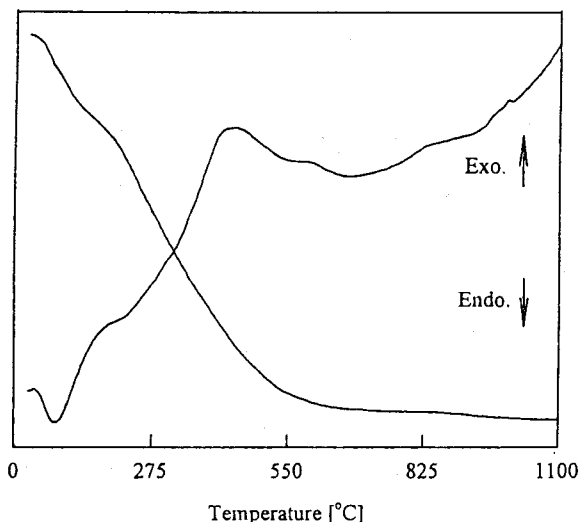


Fig. 8. TG-DTA curve of dried gel fiber (70 °C gelation).

이후 겔화가 진행되어 방사가능 영역에서 흡수를 뽑아 이를 조사한 것과 비교하였을 때 그림과 같이 용매의 흡수대보다 1,014-1,022 cm^{-1} 에서 Al-O-Si 신축 진동에 따른 흡수대와 Al-O 결합의 흡수대가 명확해지고 있다. 이는 겔 섬유내에서 이미 Al-O-Si 결합이 형성되어 상당량의 4배위 Al이 존재하여 Al-Si spinel 및 mullite 생성에 유리하게 작용하리라 사료된다.

이를 확인하기 위하여 열분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 본 실험에서 제조된 mullite 섬유는 400 °C 이하에서 흡열 peak가 다단계로 나타나고 있으며, 또한 980 °C 부근에서 Al-Si spinel의 mullite 상으로의 전이에 의한 발열 peak가 나타났다[12]. 이와 같은 결과는 흡착수 및 OH 기의 휘발에 의해서, 그리고 mullite 섬유에 알코올이 첨가되어 증가된 겔 섬유의 부피가 겔 섬유의 구조를 변화시키며 Al-Si spinel 상으로부터 mullite 상으로 전이하기 때문에 나타나는 결과라고 사료된다.

열처리 과정에서의 결합 구조 변화를 확인하기 위하여 각 열처리

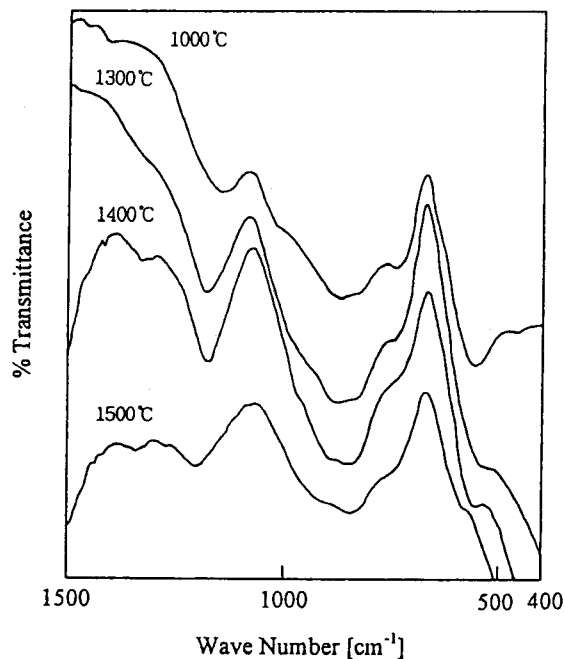


Fig. 9. FT-IR spectra of mullite fiber after sintering at various temperature for 3 hr (70 °C gelation).

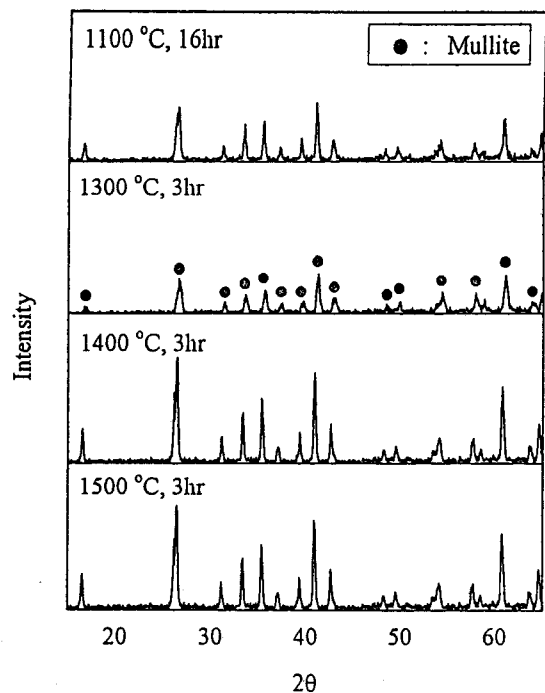


Fig. 10. XRD patterns of mullite fiber after calcination at 1,100 °C and sintering at various temperature (70 °C gelation).

및 소성 온도에서 3시간 동안 열처리한 mullite 섬유의 IR spectra를 Fig. 9에 나타내었다. 1,000 °C로 열처리한 경우 mullite 결합 성질의 tetrahedral Al-O(AlO_4) 흡수 peak가 1,100 cm^{-1} 부근에서, 1,300 °C 이상의 소성 온도에서는 1,166 cm^{-1} 부근에서 나타나고 있다. 또한 740 cm^{-1} 부근에서 tetrahedral Al-O bond, 560 cm^{-1} 부근에서의 octahedral Al-O bond를 나타내고 있다. 이들 모두 peak의 강도(intensity)가 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나 850 cm^{-1} 에서의 mullite band가 1,300 °C까지는 뚜렷하게 보이고 있지 않으나 1,400, 1,500 °C로 소성 온도가 증가함에 따라 결정성이 증대되어 peak의 강도가 증가하고 있다[13]. 이는 뒤에서 언급될 X선 회절 분석 및 주사 전자 현미경 사진 분석 결과와 일치하고 있다.

Fig. 10은 제조된 섬유의 소성 온도의 변화에 따른 mullite의 결정 구조를 확인하기 위하여 1,100 °C에서 16시간 하소한 다음 1,300, 1,400, 1,500 °C에서 각각 3시간 동안 소성한 후 결정성 변화를 살펴보기 위하여 X선 회절 분석한 결과로서 하소시 결정성이 크게 나타남을 볼 수 있다. 이는 Al-Si spinel 구조가 mullite 결정질상으로 전이되어 나타나는 현상으로 보여지며 이렇게 하소된 시료를 소성하였을 때 1,300 °C까지 하소시의 peak 강도와 차이가 없으며 1,400 °C 이상에서 peak의 강도가 강해지며 차이가 거의 없는 것으로 보아 1,300-1,400 °C 사이에서 결정화가 향상되어지는 것을 알 수 있었다. 또한 X선 회절 분석의 결과에서 corundum이나 cristoballite의 생성은 나타나지 않고 있으므로 순수한 mullite 상만이 생성되었음을 알 수 있었다.

본 연구에서 제조된 섬유의 조성을 확인하기 위하여 EPMA 분석을 수행하여 Fig. 11에 나타내었다. 이의 결과로 제조된 섬유의 Al과 Si 원소 조성비가 3:1의 균일한 화학양론적인 mullite 조성을 가짐을 확인할 수 있었다.

이러한 결과들은 이후에 언급될 주사 전자 현미경(SEM) 사진 분석의 결과와 일치하고 있다.

3-3. Mullite 섬유의 미세구조

Fig. 12의 (a)는 70 °C로 겔화하여 방사한 건조 겔 섬유의 단면을

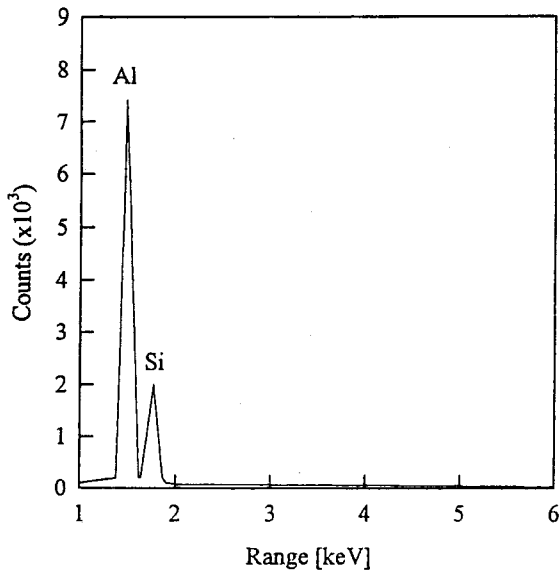


Fig. 11. EPMA spectra for mullite fiber after sintering at 1,500 °C.

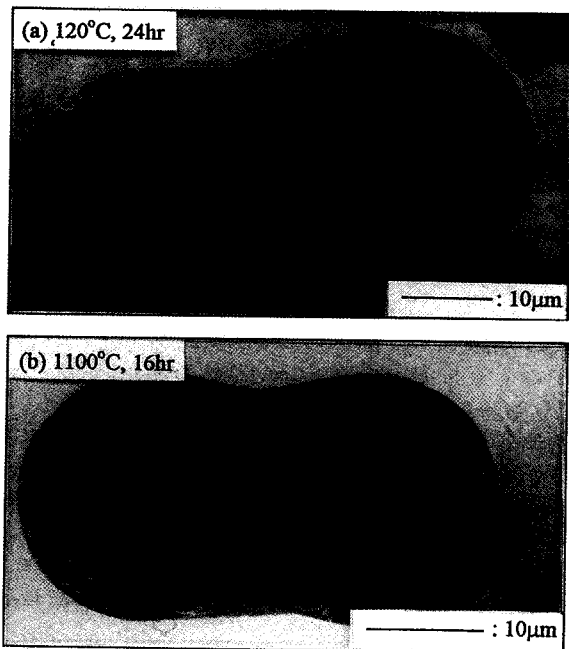


Fig. 12. SEM photographs of cross-section of dried gel fiber and calcined mullite fiber.

나타낸 것으로 인상 속도에 따라 지름이 70-130 µm 범위의 섬유를 얻을 수 있었으며 단면에 결정이 보이지 않고 수분 및 용매의 증발에 의해 수축이 발생하였다. (b)는 1,100 °C에서 16시간 하소후 섬유의 단면사진으로 용매가 증발된 모습을 보이고 있고 약간의 결정들이 생성되어 Al-Si spinel이 mullite 상으로 전이되어 결정이 성장하기 직전의 모습을 보이고 있다. 이는 위의 열분석 및 X-선 회절 분석 결과와 일치하고 있다.

이렇게 하소를 통한 섬유를 1,400, 1,500 °C로 1-3시간 범위에서 소성하여 이의 미세구조를 Fig. 13 및 14에 나타내었다. Fig. 13의 1,400 °C로 소성한 경우 1시간 동안 소성한 섬유의 경우 결정들이 내부로 성장하고 있는 상태로 2시간이 되면 뚜렷한 사방정계의 결정들이 중심 가까에서 발견되고 있다. 그러나 3시간 동안 소성한 섬유의

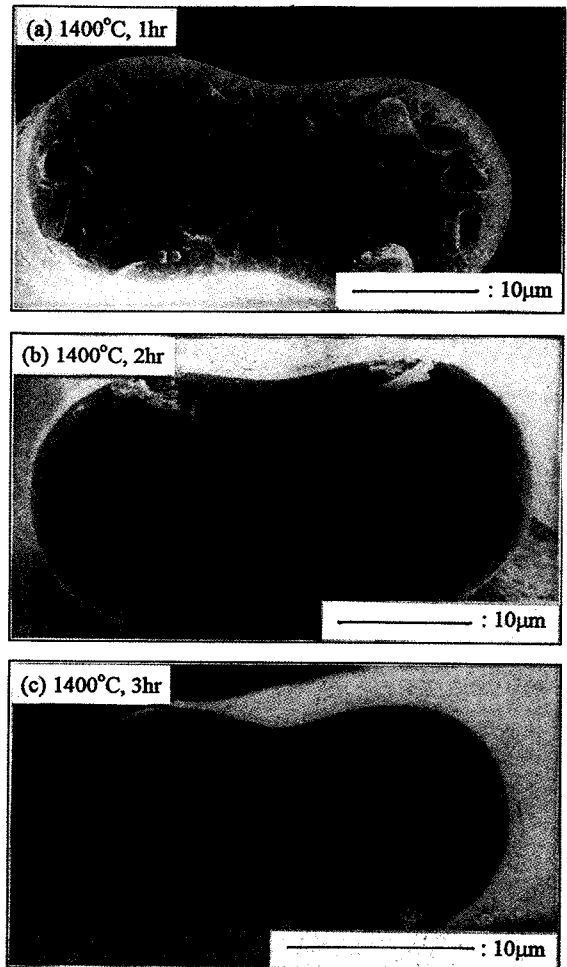


Fig. 13. SEM photographs of cross-section of sintered mullite fiber at 1,400 °C for various time(1,100 °C calcination).

경우 내부까지 결정이 성장된 매우 큰 결정들이 나타나고 있으며 기공이 중심에 모여 있는 것을 알 수 있다.

1,500 °C로 소성한 Fig. 14의 경우 또한 기공이 형성된 것을 알 수 있었으며 1시간 동안 소성한 경우 이러한 기공이 고르게 분포되어 있으며 2시간 동안 소성한 경우 중심으로 모이고 있다. 3시간의 경우 다시 반대 방향으로 기공이 이동하는데 이는 결정들이 사방정계를 형성하여 성장함으로써 발생된 기공이 치밀화가 진행되면서 다시 표면으로 이동하는 것으로 사료된다. 이로써 하소를 행하여 mullite 상으로 전이시킴으로서 내부에 균열이 없고 결정화도가 큰 mullite 섬유를 얻을 수 있었다. 위의 주사 전자 현미경 사진의 분석을 통하여 수축률을 계산하여 Table 2에 나타내었다.

하소된 섬유의 수축률은 89%로 대부분의 수축은 하소시에 알코올의 증발 및 상의 변화로 인하여 발생하는 것으로 나타났다. 소성 시에는 반대로 수축률이 감소하는데 이는 소성시 결정이 성장되어 기공이 형성되어 상대적으로 단면적이 증가된 것으로 사료된다. 이는 위의 SEM 사진 결과와도 일치하고 있다. 이러한 결과로 소성 시간이 증가함에 따라 mullite 섬유의 결정화도가 증가함을 알 수 있었으며 하소 및 소성후에도 장섬유가 유지될 수 있었다.

4. 결 론

졸-겔법에 의하여 mullite 섬유를 제조하여 그 소성 온도의 변화에

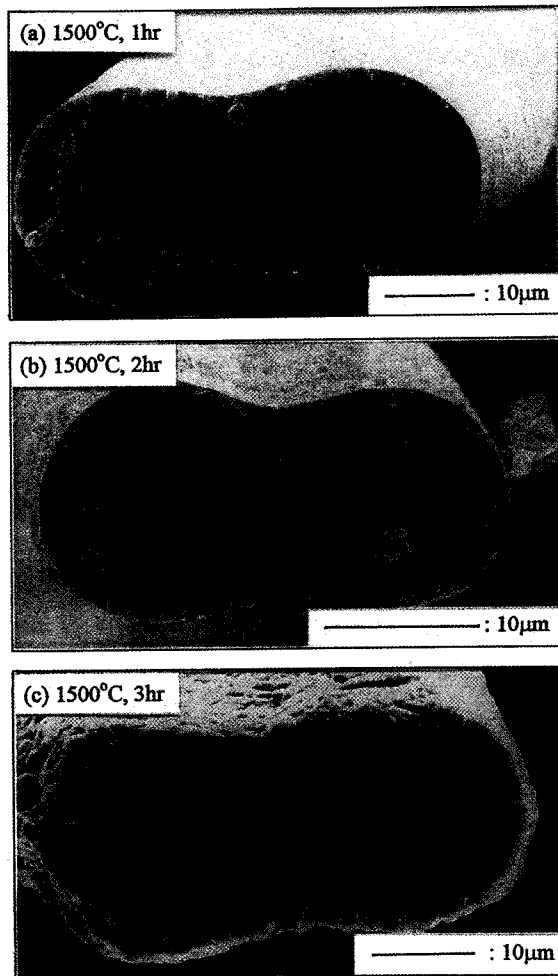


Fig. 14. SEM photographs of cross-section of sintered mullite fiber at 1,500 °C for various time(1,100 °C calcination).

Table 2. Shrinkage of mullite fiber after calcination and sintering at 70 °C gelation

Condition	Temp.	Time	Diameter of fiber(µm)	Shrinkage(%)
Dry	120 °C	24 hr	120	-
Calcination	1,100 °C	16 hr	40	89
Sintering	1,500 °C	1 hr	50	83
		3 hr	50	83

따른 미세구조의 변화를 살펴봄으로서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 겔화 시간의 전 영역에서 입자가 선형으로 성장하여 전단속도에 대해 점도가 변하지 않아 섬유화의 인상이 가능하였다.

(2) 겔화 온도에 무관하게 상대시간이 0.97에서 점도는 약 12,000-13,000 cP로 섬유의 방사가 가능하였다.

(3) Mullite 섬유는 열분석을 통해 980 °C 이상에서 Al-Si spinel 상이 mullite 상으로 전이된다는 것을 알 수 있었으며 1,300 °C 이상에서 mullite 상의 FT-IR 특성 peak가 나타났다. 또한 1,300 °C 이상의 소성 온도 및 시간의 증가에 따른 XRD 분석 결과로 소성 온도 및 시간이 증가됨에 따라 결정이 성장함을 확인할 수 있었다.

(4) 하소를 통한 용매의 완전한 제거 및 상의 완전한 전이로 1,500 °C, 3 hr 소성하여 완전히 결정화된 mullite 섬유를 제조할 수 있었다.

감 사

본 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원에 의해 수행된 연구결과이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Machael, B. B.: "Encyclopedia of Materials Science and Engineering", Pergamon Press, 4, 3124(1986).
2. Sakka, S.: *Cer. Bul.*, **64**(11), 1463(1985).
3. Mackenzie, J. D.: *J. of Non-Cryst. Solids*, **48**, 1(1982).
4. Brinker, C. J.: "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, 11(1990).
5. Sakka, S.: *J. of Non-Cryst. Solids*, **73**, 651(1985).
6. Matthews, F. L. and Rawlings, R. D.: "Composite Materials: Engineering and Science", Chapman & Hall, 16(1994).
7. Sowman, H. G.: *Cer. Bul.*, **67**(12), 1911(1988).
8. Belitskus, D.: "Fiber and Whisker Reinforced Ceramics for Structural Applications", Marcel Dekker, 45(1993).
9. Tucker, D. S., Sparks, J. S. and Esker, D. C.: *Cer. Bul.*, **69**(12), 1971(1990).
10. 김구대, 정형진, 이해욱: *J. of the Kor. Cer. Soc.*, **28**(2), 153(1991).
11. Aegerter, M. A. and Bozano, D. F., in Hench, L. L. and West, J. K., ed: "Chemical Processing of Advanced Materials", Wiley-Interscience, 175(1992).
12. Chakraborty, A. K.: *J. of Amer. Cer. Soc.*, **62**(3), 120(1977).
13. 우정호, 이창우, 홍영호, 윤용수, 함영민, 장윤호: *Hwahak Konghak*, **34**(2) 208(1996).