

파인 물라이트 소결체에 대한 연구(II)

김경용·김윤호·강선모·김병호*·김석수*

한국과학기술연구원 정밀요업실

*고려대학교 재료공학과

(1989년 7월 18일 접수)

Studies on the Fine Sintered Mullite(II)

Kyung Yong Kim, Yoon Ho Kim, Sun Mo Kang, Byung Ho Kim* and Suk Soo Kim*

Fine Ceramics Materials Lab., KIST

*Dept. of Materials Science and Engineering, Korea University

(Received July 18, 1989)

요 약

비마이트와 실리카를 출발물질로 하여 콜로이드 졸-겔법에 의해 고순도 초미립자 물라이트 분말을 합성하였다. 이때 seeding 물질로서 알파 알루미나 또는 지르코니아 2 wt%를 사용하였다.

전조된 분말을 1300°C에서 100분 동안 하소한 후 3시간 습식 분쇄하여 얻은 물라이트 분말은 좁은 입도 분포를 갖는 균일한 초미립자였다. 물라이트 분말을 1600°C에서 1시간동안 10 MPa로 열간가압성형 또는 1650°C에서 4시간 소결하였다.

이 두 과정을 거친 시편의 밀도는 각각 3.14, 3.12 g/cm³였다. 또한 소결한 물라이트의 기계적, 열적, 전기적 특성을 꺾임강도, 열팽창 계수, 열 전도도, 유전율, 유전손실등으로 측정하였다.

ABSTRACT

Submicron high-purity mullite powder was prepared by a colloidal sol-gel route. Boehmite and silica were the starting materials. 2 wt% α -Al₂O₃ or ZrO₂ was used as a seeding material.

The gelled powder was calcined at 1300°C for 100 min and attrition milled for 3 hrs. The mullite powder obtained was composed of submicrometer and uniform particles with a narrow size distribution. It was hot-pressed at 1600°C for 1 hr under 10 MPa or was sintered at 1650°C for 4 hrs.

The bulk densities of the products made by both processes were 3.14 and 3.12 g/cm³. The mechanical, thermal and electrical properties of the sintered mullite were characterized by bending strength, thermal expansion coefficient, thermal conductivity, dielectric constant and dielectric loss, etc.

1. 서 론

Al₂O₃-SiO₂계에서 상압 및 고온에서 유일하게 안정한 상인 물라이트는 높은 융점¹⁾, 상온 및 고온강도가 높

고^{2,3)}, 내열충격성이 우수하고 열팽창 계수가 낮으며⁴⁾ 유전율이 낮고 전기 절연성이 뛰어나기 때문에 고온용 세라믹스 소재, 고온용 절연부품, 산업용으로 높은 강도를 필요로 하는 전기 절연 소재 및 내열소재 그리고 반도체용 세라믹스 기판등에 응용되고 있다.

본 실험에서는 이미 콜로이드 졸-겔 법을 이용하여 비표면적이 큰 고순도 초미립자 몰라이트 분말을 합성하였다⁵⁾.

본 연구는 피마이트($\text{AlO}(\text{OH})$)를 Al_2O_3 의 출발물질로 *iumed* 실리카를 SiO_2 의 출발물질로 하여 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 를 2 wt% 접종(seeding)하여 기존의 세라믹스 제품보다 약 2~3 배의 강도를 가지며 1300°C에서도 꺾임강도가 변하지 않고 기계적, 열적, 전기적 특성이 뛰어난 파인 몰라이트 소결체를 제조하는 데 목적이 있다.

이때 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 의 접종은⁶⁻⁸⁾ 피마이트가 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 천이하는 데 있어 변태온도를 저하시키고, 핵생성을 촉진시키며 또한 미세구조를 조절하여 몰라이트 소결체의 밀도를 향상시키고, 고강도, 구조용 기계적 특성등 세라믹스 기판 재료로서 요구되는 특성을 만족시킨다.

2. 실험방법

2.1. 몰라이트 분말 제조

고순도 초미립자 몰라이트 분말의 제조는 본보 1⁵⁾의 실험 2와 같은 방법으로 제조하였다. 즉 피마이트 현탁액의 상등액(supernatant)과 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 2 wt%를 혼합한 후 화학양론비의 조성으로 실리카 졸을 혼합하여 감압건조법으로 비정질 aluminosilicate 분말을 제조하였다. 얻어진 분말을 1300°C에서 100 분 동안 하소하여 몰라이트 분말을 얻을 수 있었다.

2.2. 성형

제조한 몰라이트 분말을 습식분쇄 과정을 거쳐 100°C oven에서 건조한 후 두가지 방법으로 성형하였다.

1) 먼저 140 mesh 체를 통과시키고 2000 kg/cm²으로 건식 가압 성형 후 25000 psi로 냉간등압(Cold Isostatic Pressing)하였다.

2) 325 mesh 체를 통과시킨 몰라이트 분말을 pH 4로 조절하여 잘 분산시킨 후 석고판 위에서 테프론 mold를 이용하여 이장성형(slip casting)하였다.

2.3. 소결 및 특성조사

소결은 10 MPa로 1600°C - 1 시간 hot pressing하거나,

공기 중에서 10°C/분의 승온속도로 1600°C - 2 시간, 4 시간, 1650°C - 2 시간, 4 시간 동안 상자형 소결로에서 실시하였다.

소결체의 부피밀도를 KSL 3114 측정방법에 의해 측정하였으며 고온구조재료, 전자재료용 기판으로서의 특성을 알아보기 위해 다음과 같은 방법으로 시험하였다.

2.3.1. 미세구조 관찰

소결체를 #400, #600, #800, #1000 SiC 연마지를 이용하여 연마한 후 연마포를 사용하여 0.1, 0.05 μm 의 $\gamma\text{-alumina}$ 로 연마하고 초음파 세척기로 세척한 후 thermal etching하여 SEM 분석을 실시하였으며 유리상의 존재를 확인하기 위하여 TEM 관찰을 하였다.

2.3.2. 꺾임강도(M.O.R.)

SEM 측정용 시편과 같은 방법으로 시편을 연마한 후 Instron(Instron, model 1127)에서 파괴하중을 구한 뒤 꺾임강도를 $S = 3PL/2bd^2$ 의 식으로 계산하였다.

2.3.3. 파괴인성(K_{Ic}) 및 경도

SEM 측정용 시편과 같은 방법으로 연마한 다음 mounting하여 Vickers 경도 측정기를 이용하여 indentation crack 길이와 impression 반경을 측정하여 A.G. Evans와 E.A. charies⁹⁾의 식에 대입하여 파괴인성과 경도를 구하였다.

2.3.4. 열팽창 계수

소결체를 지름 5 mm 이하, 길이 25 mm의 원기둥 모양으로 연마하여 공기중에서 5°C/분으로 1000°C까지 승온하면서 측정하였다. 이때 기준 시편으로는 사파이어를 사용하였다.

2.3.5. 열전도율

1650°C - 4 시간 소결한 소결체를 지름 25 mm의 원판 모양으로 연마, 건조한 후 전열대 사이에 시편을 넣고 온도차를 측정하여 계산하였다.

2.3.6. 열충격 저항

1650°C - 4 시간 소결한 소결체에 수중 투하법에 의해 열충격을 주어서 그 시편에 대한 파괴강도를 조사하여 열충격에 대한 저항성을 측정하였다.

2.3.7. 유전율과 전기절연 저항

1650°C - 4 시간 소결한 소결체를 두께 0.4 mm로 연마하여 silver paste (590°C)로 전극을 입혀 590°C - 10 분으로 소성한 후 유전율과 전기 절연 저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

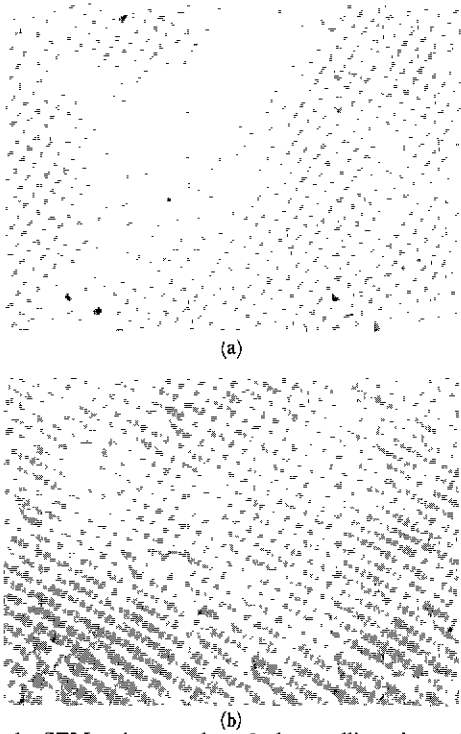


Fig. 1. SEM micrographs of the mullite sintered at 1600°C for 2 hr. (bar : 1 μm)
 (a) unseeded mullite
 (b) seeded mullite (2 wt% α-Al₂O₃ seeding)

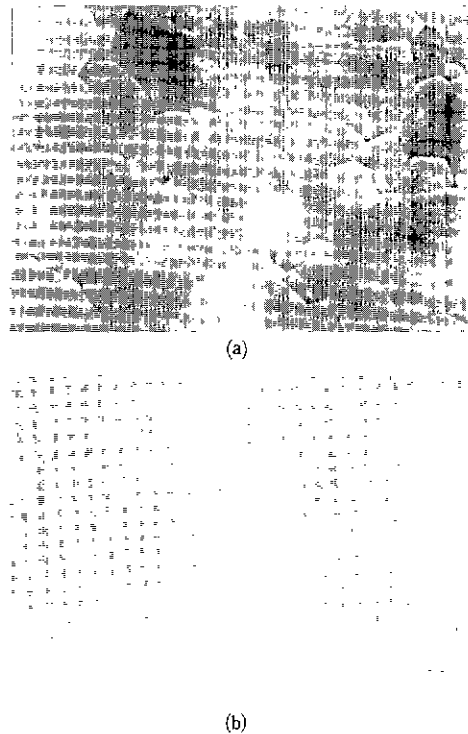


Fig. 2. SEM micrographs of mullite (2 wt% ZrO₂ seeding). (bar : 3 μm)
 (a) pressureless-sintered at 1600°C for 2 hrs.
 (b) hot-pressed at 1600°C for 1 hr under 10 MPa

3.1. 미세구조 관찰(SEM/TEM)

미세구조에 미치는 α-Al₂O₃ 및 ZrO₂의 seeding 효과를 알아보기 위해서 seeding 한 시편과 하지않은 시편을 1600°C-2 시간 소결하고 1400°C-30 분간 thermal etching 하여 찍은 SEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 2 wt%의 α-Al₂O₃를 seeding 한 소결체의 결정립이 더 균일하고 치밀하며 크기가 작고 기공률도 낮음을 알 수 있다. 본보¹⁾에서 하소한 후의 입도를 보면 seeding 하지 않은 경우는 3 시간 습식분쇄에도 불구하고 응집입자가 남아 있음을 알 수 있었는데 이로 인한 비정상적인 결정립 성장 때문이라고 생각된다. 이러한 미세구조의 차이는 seeding에 의해 효과적으로 입성장의 역제가 가능하기 때문이다⁸⁾.

Fig. 2는 ~0.08 μm의 입도를 가진 ZrO₂를 2 wt% seeding 한 전자현미경 조직 사진이다. (a)는 1600°C-2 시간 상압소결한 소결체로 결정립의 크기는 1~2 μm 이었다. 원주형의 결정립은 액상소결에 의한 결정성장으로 생

각된다. (b)는 1600°C에서 열간가압 성형한 소결체로 몰라이트 결정립의 크기는 1.5~2.0 μm이며 균일하고 치밀한 조직으로 쥐임강도는 412 MPa로 상압소결한 몰라이트의 쥐임강도 값 385 MPa 보다 높았다. 2 wt%의 ZrO₂를 seeding 하여 상압소결한 것은 열간가압 성형한 결과의 조직 사진과 비교해 볼때 2 wt%의 seeding으로 결정립의 성장을 억제하는 데 부족함을 알 수 있었다. 따라서 ZrO₂의 경우는 2 wt%보다 더 많은 seeding이 요구된다⁸⁾.

입계 및 입계가 만나는 곳에서의 유리상의 존재를 조사하기 위하여 1650°C-4 시간 소결한 몰라이트 소결체의 TEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 유리상의 존재 확인은 bright field 영상과 dark field 영상에서 멩암의 변화로써 관찰되는데¹⁰⁻¹²⁾ 본 소결체에서는 3중점에서 glassy pocket이 나타나지 않았음을 알 수 있었다. 본 실험에서 제조한 초미립자 몰라이트 소결체가 기존의 제품보다 약 2~3 배의 큰 강도를 가질 수 있었던 것은 유리상이 존재하지 않는 결과라고 생각된다.

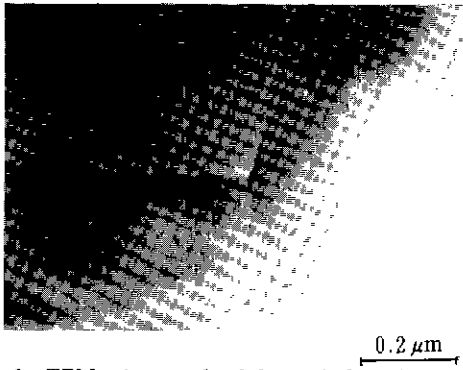


Fig. 3. TEM micrograph of the grain boundary of the mullite sintered at 1650°C for 4 hrs (2 wt% α -Al₂O₃ seeding). (bar = 0.2 μ m)

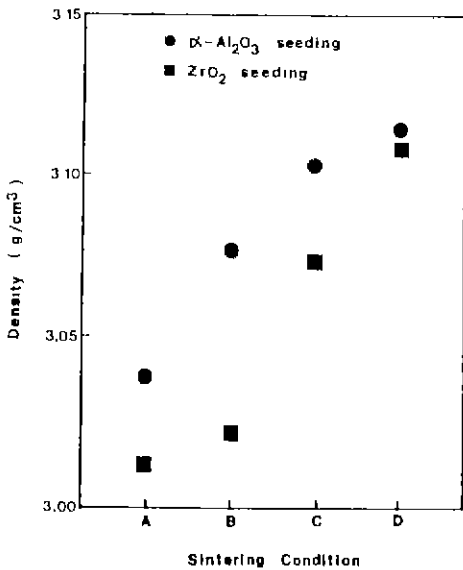


Fig. 4. Bulk density of the seeded mullites changing sintering conditions. A : 1600°C-2 hrs, B : 1600°C-4 hrs, C : 1650°C-2 hrs, D : 1650°C-4 hrs

3.2. 밀도 측정

α -Al₂O₃ 및 ZrO₂ 2 wt%를 seeding 한 물라이트 성형체를 1600°C-2 시간, 4 시간, 1650°C-2 시간, 4 시간으로 소결조건을 변화시킴에 따른 부피밀도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 1650°C-4 시간의 소결조건에서 가장 큰 부피밀도를 나타내었으며 그 값은 물라이트의 이론밀도에 대해 98% 이상의 큰 상대밀도 값을 나타내었다.

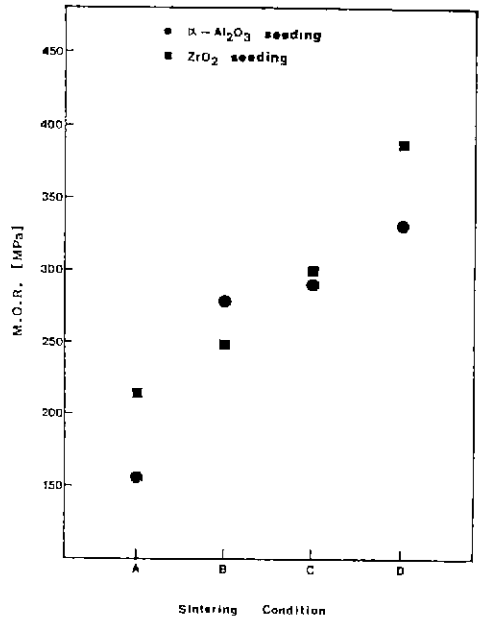


Fig. 5. M.O.R. of the seeded mullites changing sintering conditions. A : 1600°C-2 hrs, B : 1600°C-4 hrs, C : 1650°C-2 hrs, D : 1650°C-4 hrs

3.3. 꺾임강도 측정

꺾임강도의 측정은 span 길이가 20 mm 인 Instron 에서 3 점 꺾임강도를 측정함으로써 실시하였다.

각 소결조건에 따른 꺾임강도를 Fig. 5에 나타내었는데 1650°C-4 시간의 소결조건에서 2 wt% ZrO₂를 seeding 한 것이 상온에서 385 MPa로 가장 큰 꺾임강도의 값을 나타내었다.

3.4. 파괴인성 및 경도

Vickers 경도 측정기를 이용하여 얻은 파괴인성과 경도 값은 Table 1과 같다.

본 연구에서 제조한 물라이트의 파괴인성 및 경도 값은

Table 1. Fracture Toughness and Hardness of the Seeded Mullites.

	α -Al ₂ O ₃ seeding	ZrO ₂ seeding
Fracture toughness (MPa · \sqrt{m})	2.65	2.89
Hardness (Hv, kgf/mm ²)	1359	1389

기존의 물라이트 보다 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 ZrO_2 의 seeding 이 변태에 필요한 핵생성을 촉진시키고 변태후의 소결체의 치밀화에 기여한 결과라고 생각된다(Fig.1, 2 참조).

3.5. 열적 성질

1650°C-4 시간 소결한 소결체의 열팽창 계수와 열전도율에 대한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2의 결과와 M.F.Yan 과 W.W.Rhodes의 연구보고⁴⁾를 비교해보면 본 연구에서 제조한 고순도 초미립자 물라이트가 더 낮은 열팽창 계수, 더 높은 열전도율을 가지고 있음을 알 수 있었다.

Table 1과 Table 2의 결과는 일본 시멘트 주식회사(Nihon Cement Co., Ltd.)¹⁴⁾, Kyoritsu Ceramic Materials Co., Ltd.¹⁵⁾ 그리고 Vista Chemical Co.¹⁶⁾등에서 제조한 물라이트보다도 높은 파괴인성, 경도, 열전도율 및 낮은 열팽창 계수를 보여주고 있는데 이는 바로 반도체용 세라믹스 기반 재료에서 요구되는 특성과 일치한다.

Table 2. Thermal Properties of the Seeded Mullites.

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seeding	ZrO_2 seeding
Thermal expansion coefficient at 1000°C ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	4.4	4.1
Thermal conductivity at 50°C (w/mk)	5.54	8.8

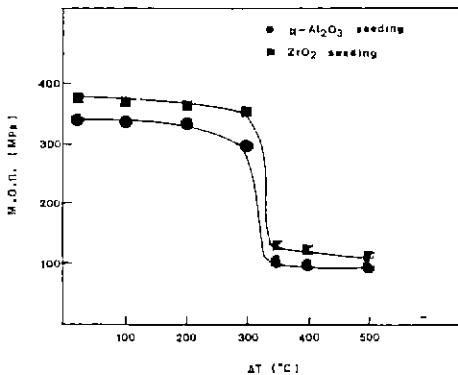


Fig. 6. Thermal shock resistance of the seeded mullite (water quenching method).

Table 3. Electrical Properties of the Seeded Mullites.

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seeding	ZrO_2 seeding
Electrical resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	8×10^{14}	1.5×10^{14}
Dielectric constant (at 1 MHz)	7.38	7.67
Dielectric loss	0.0012	0.0011
Delay time(ns)	9.06	9.23

Fig.6은 1650°C-4 시간 소결한 소결체의 수증 투하법에 의한 내열충격성 시험 결과이다. 열충격 저항 임계 온도차는 약 300°C로 알루미늄, 지르코니아 등에 비해 내열충격성이 뛰어난 것을 알 수 있는데 이는 낮은 열팽창 계수의 결과와 잘 일치하였다. 즉 낮은 열팽창 계수에 의하여 큰 열충격 저항성을 얻을 수가 있었다.

3.6. 전기적 성질

본 실험에서 측정된 전기저항, 유전율, 유전손실 및 신호의 전달 지연 시간을 Table 3에 나타내었다.

Table 3의 결과는 Table 2의 결과와 더불어 본 연구에서 제조한 초미립자 물라이트가 반도체 기반재료에서 요구되는 성질을 만족시키고 있음을 보여주었다. 즉, 기판재료로 사용되는 소재의 요구 특성으로는 유전율이 낮고(5~10 at 1 MHz), 높은 전기 절연 저항($>10^{14}$)이 요구되는데 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 ZrO_2 를 seeding 하여 얻은 물라이트 소결체는 이 조건을 만족시키고 있다. 또한 반도체 소자의 연신속도 고속화를 위해서도 저유전율의 재료가 필요한데 그 이유는 다음 식⁴⁾으로 부터 알 수 있다.

$$T_d = \frac{l\sqrt{\epsilon}}{C}$$

여기서 T_d 는 propagation delay time, l 은 distance of the signal travels, ϵ 는 유전율 그리고 C 는 광속이다.

4. 결론

파인 물라이트 소결체의 기계적, 열적, 전기적 특성을 측정된 본 실험의 결론은 다음과 같다.

- 1) 2wt% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 ZrO_2 를 seeding 한 물라이트 소결체는 좋은 상대밀도 및 높은 꺾임강도를 보여주었다. 1600°C-2 시간 소결후 seeding($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)한 시편과 하지 않은 시편의 특성을 관찰해보면 seeding 하지 않은 것의

경우 밀도는 2.98 g/cm^3 , seeding 한 경우는 3.04 g/cm^3 으로 seeding 한 경우가 우수하고 전자 현미경 조직 사진에서도 기공이 적고 치밀한 조직을 얻었다. ZrO_2 를 seeding 한 것을 $1650^\circ\text{C}-2$ 시간 소결한 시편의 쥐임강도는 300 MPa , seeding 하지 않은 것은 167 MPa 로 seeding 한 것이 우수한 특성을 나타내었다.

2) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 ZrO_2 2 wt%를 seeding 하여 $1650^\circ\text{C}-4$ 시간 소결한 물라이트 소결체는 세라믹스 기판, 전기 절연 소재, 내열 소재등에서 요구하는 높은 파괴강도, 우수한 내열충격성과 전기 절연성 그리고 낮은 유전율과 낮은 열팽창 계수를 나타내었다. 이때 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 ZrO_2 를 seeding 한 경우를 비교해 보면, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 seeding 한 경우는 전기 절연 저항과 유전율이 $8 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 와 7.38 로 우수한 전기적 특성을 나타내었으며 ZrO_2 를 seeding 한 경우에는 파괴강도 385 MPa , 파괴인성 $2.99 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 그리고 경도 1387 kgf/mm^2 로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 seeding 한 경우보다 우수한 기계적 특성을 나타내었다. ZrO_2 를 seeding 한 경우는 열적성질에서도 열팽창계수 $4.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 와 열전도율 8.8 w/mk 로 더 좋은 특성을 나타내었다.

REFERENCES

1. I.A. Aksay and J.A. Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (11-12) 507-512 (1975).
2. M. Ismail, Z. Nakai and S. Somiya, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Prepared by the Sol-Gel Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1) C7-C8 (1987).
3. S. Kanzaki and H. Tabata, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1) C6-C7 (1985).
4. M.F. Yan and W.W. Rhodes, "Ceramic optical Package: Material Requirements and Guidelines for Material Selection", Edited by Ralph Jaccodine et al., 'Electronic Packaging Materials Science III', pittsburgh, MPS, 439-453 (1987).
5. K. Y. Kim et al., "Studies on the Synthesis of High Purity and Fine Mullite Powder (I)", Submitted to the Journal of the Korean Ceramic Society (1989).
6. M. Kumagai and G.L. Messing, "Enhanced Densification of Boehmite Sol-Gels by α -Alumina Seeding", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(11) C230-C231 (1984).
7. M. Kumagai and G.L. Messing, "Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by α -Alumina Seeding", *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (9) 500-505 (1985).
8. G.L. Messing and M. Kumagai, "Low-Temperature Sintering of Seeded Sol-Gel-Derived, ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1) 40-44 (1989).
9. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (7) 371-372 (1976).
10. T.I. Mah and K.S. Mazdizyani, "Mechanical Properties of Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (10) 699-703 (1983).
11. J.M. Rincon, G. Thomas and J.S. Moya, "Microstructural Study of Sintered Mullite Obtained from Premullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (2) C29-C31 (1986).
12. M.D. Sacks and J.A. Pask, "Sintering of Mullite-Containing Materials: I, Effect of Composition", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (2) 65-70 (1982).
13. M.G.M.U. Ismail, Z. Nakai and S. Somiya, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Prepared by the Sol-Gel Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1) C7-C8 (1987).
14. Nihon Cement Catalog, "High Purity Stoichiometric Mullite Powder", Nihon Cement Co., Ltd. (1989).
15. KCM Technical Bulletin, "Highly Pure Mullite Powder", Kyoritsu Ceramic Materials Co., Ltd. (1989).
16. Vista Chemical Technical Report, "Evolution of Submicron High-Purity Mullite", Vista Chemical Co., Ltd. (1989).