

반응소결 물라이트를 위한 α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 복합분말의 합성 및 그 특성

김희수 · 이종국* · 김 환
서울대학교 무기재료공학과
*조선대학교 재료공학과
(1995년 5월 18일 접수)

Synthesis of α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Composite Powders for Reaction-Sintered Mullite and its Properties

Hye-Soo Kim, Jong-Kook Lee* and Hwan Kim

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul Nat. Univ.

*Dept. of Mater. Eng., Chosun Univ.

(Received May 18, 1995)

요 약

이질응집과 표면코팅을 이용하여 TEOS 및 알루미늄으로 부터 α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 복합분말을 합성하고 이 분말의 소결 및 반응특성을 고찰하였다. 이질응집에 의하여 제조된 α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 복합 분말은 40~50 nm의 실리카 입자가 알루미늄 입자 표면을 둘러싼 형상이었으며, 표면 코팅법의 경우 알루미늄 입자 위에 약 50 nm 정도의 균질한 실리카 층이 코팅되어 있었다. 이 분말로 제조된 소결체는 1450°C에서 95%의 치밀화를 나타내고, 1650°C에서 물라이트화 반응이 완결되었다. 생성된 물라이트 입자는 1~2 μm 크기를 갖는 둥근 형상의 입자였으며, 소결체는 치밀한 미세조직을 나타내었다.

ABSTRACT

From alumina powder and TEOS, α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composite powder for reaction-sintered mullite was synthesized by heterogeneous coagulation and surface coating, and investigated the mullitization reaction and sintering behavior of these powders. In α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composite powder prepared by heterogeneous coagulation, each alumina particles were surrounded by silica particles of 50~60 nm in size. And the alumina particles in composite powder prepared by surface coating were coated by uniform silica layer with thickness of 50 nm. In both methods, mullitization reaction was completed at 1650°C for 3 h, and specimen sintered above 1450°C was about 95% of the theoretical relative density. Mullite grains formed from the reaction with composite powders showed spherical shape with a size of 1~2 μm .

Key words: α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composite powder, Heterogeneous coagulation, Surface coating, Reaction-sintered mullite

1. 서 론

알루미나-실리카계의 고온 안정상인 물라이트(mullite; $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)는 고온에서의 기계적 특성 및 화학적 안정성이 뛰어나고 열충격 저항성과 크립 저항성이 우수하여 내화, 구조재료로 사용될 뿐만 아니라 유전특성을 이용한 기관재료로 활용되고 있다^{1,2)}.

그러나 물라이트 내에서의 확산속도가 낮기 때문에 완전 치밀화된 소결체를 얻기 위해서는 1700°C 이상의

높은 소결온도가 요구된다. 따라서 보다 치밀한 소결체를 얻기 위해서는 열분해법, CVD를 이용하여 미세한 물라이트 분말을 제조하거나^{3,5)} 알루미나와 실리카 간에 복합분말을 제조하여 반응소결을 시키는 방법이 시도되고 있다^{6,7)}. 반응소결법은 균질하게 혼합된 알루미나-실리카 복합분말을 제조한 후, 치밀화 및 물라이트화 반응을 시켜 소결을 행하는 방법으로 전자의 방법에 비하여 제조 비용이 적을 뿐만 아니라 출발물질로 상용분말을 이용할 수 있다는 장점이 있다^{8,10)}.

알루미늄과 실리카를 반응소결시키는 경우 치밀화와 플라이트화가 동시에 일어나는데 플라이트화 반응이 먼저 진행되는 경우 치밀화가 억제된다. 이러한 성질은 플라이트 합성시 부피팽창이 일어나고 알루미늄-실리카의 계면에 생성된 플라이트가 실리카와 알루미늄의 상호 확산을 억제하기 때문인 것으로 알려져 있다^{14,16}. 따라서 반응소결법을 이용하여 균질한 플라이트 소결체를 제조하기 위해서는 우선적으로 알루미늄과 실리카가 입자단위로 고르게 분포된 복합분말의 합성이 요구되며 아울러 플라이트화 반응 이전에 치밀화가 선행되어야 한다. 알루미늄-실리카 계에서 완전한 치밀화를 위해서는 소결이 어려운 알루미늄의 망상구조 형성을 억제하는 것이 무엇보다도 중요한데 입자간의 균질한 분산과 망목구조 형성을 동시에 얻기 위한 방법으로는 알루미늄 입자의 표면을 실리카상으로 코팅하는 방법이 응용되고 있다^{15,16}.

본 연구에서는 실리카 졸을 이용하여 이질 용집에 의한 방법으로 알루미늄 입자 표면에 실리카 흡착층을 갖는 복합분말 및 알루미늄 입자위에서 TEOS(Tetraethyl Orthosilicate ; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)를 직접 가수분해 시켜 알루미늄 입자 표면에 균질한 실리카 코팅층의 복합분말을 합성한 다음, 플라이트화 반응이 일어나는 온도 이하에서 치밀화된 소결체를 제조하였으며, 아울러 분말의 소결 거동과 소결체의 미세구조를 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 이질용집법에 의한 복합분말의 제조

본 실험에서 알루미늄 입자 표면에 이질용집을 시키기 위한 실리카 졸은 TEOS(Hwagang Co. ; special grade)로부터 제조하였으며, 농도는 0.28 M/L로 고정하였다. TEOS와 에탄올의 혼합용액에 암모니아와 물을 첨가하여 실리카 졸을 제조하였는데¹⁷ 이러한 졸은 colloid 형태를 나타냈으며, 본 실험에서는 첨가하는 암모니아와 물의 양을 조절하여 생성된 입자의 크기가 50~60 nm가 되도록 하였다. 알루미늄 현탁액(suspension)은 평균입경이 0.58 μm 인 상의 알루미늄(Sumitomo Co., AKP-20 ; 99.99%) 분말을 물에 초음파로 분산시킨 후 질산을 첨가하여 제조하였는데, 농도는 0.4 M/L가 되도록 고정하였다.

교반 중인 실리카 졸에 400 ml/h의 속도로 알루미늄 분산액을 적하시켜 두 입자간에 이질용집이 일어나도록 하였는데, 이때 혼합 현탁액의 pH는 질산과 암모니아를 이용하여 두 용액의 등전점 사이인 4로 고정하였다^{15,16}.

제조된 복합분말의 침전물을 80°C에서 건조한 후, 700°C에서 3시간 열처리 하여 복합분말을 합성하였다.

2.2. TEOS의 직접 가수분해에 의한 실리카코팅 알루미늄 복합분말의 제조

α -알루미늄 분말을 초음파를 이용하여 에탄올(99.9%)에 분산시킨 후, 에탄올에 용해한 TEOS 용액을 혼합하였다. TEOS의 가수분해 반응은 이 혼합 현탁액을 교반하면서 암모니아수(36 vol%)를 적하시켜 행하였으며, 가수분해 반응으로 생성되는 실리카가 알루미늄 입자의 표면에 석출되므로써 코팅이 이루어지도록 하였다.

2.3. 합성분말의 특성 고찰

투과전자현미경(TEM ; JEOL 2000FX)을 이용하여 이질용집 및 표면코팅을 통하여 얻어진 알루미늄-실리카 복합분말의 형상을 고찰하였다.

2.4. 성형 및 소결

합성된 알루미늄-실리카 복합분말을 금속몰드로 일차 성형한 후, 300 MPa의 압력으로 정수압 성형을 행하여 시편을 제작하였다. 성형시편은 전기로를 이용, 1100°C부터 1650°C 사이에서 3시간 동안 각각 소결을 행하였는데, 이때 승온 속도는 시간당 250°C로 하였다.

2.5. 소결특성 및 소결체 분석

각 온도에서 소결한 시편의 밀도를 Archimedes법을 이용하여 측정하였으며, 온도에 따른 상의 변화를 살펴보기 위하여 각 온도에서 소결한 시편에 대하여 분말 X-선 회절분석을 행하였다. 열처리 시편은 다이아몬드 paste 및 0.3 μm 의 알루미늄 분말을 사용하여 연마를 행한 후 1350°C에서 thermal etching을 행하였으며, 연마한 시편을 주사전자 현미경(JEOL JSM-35)으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 복합분말의 미세구조

암모니아를 촉매로 하여 50~60 nm 크기의 입자를 갖는 colloidal 졸의 제조는 에탄올 1 l 당 TEOS 0.28 mol, H_2O 5.6 mol, NH_4OH 0.35 mol의 조건에서 얻을 수 있었다. Fig. 1에 이질용집법과 표면코팅법으로 제조한 α - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 복합분말의 TEM 사진을 나타내었다. colloidal 졸을 이용하여 이질용집법으로 제조한 분말의 경우, Fig. 1의 (a)에서 보듯이, 알루미늄 입자의 표면을 미세한

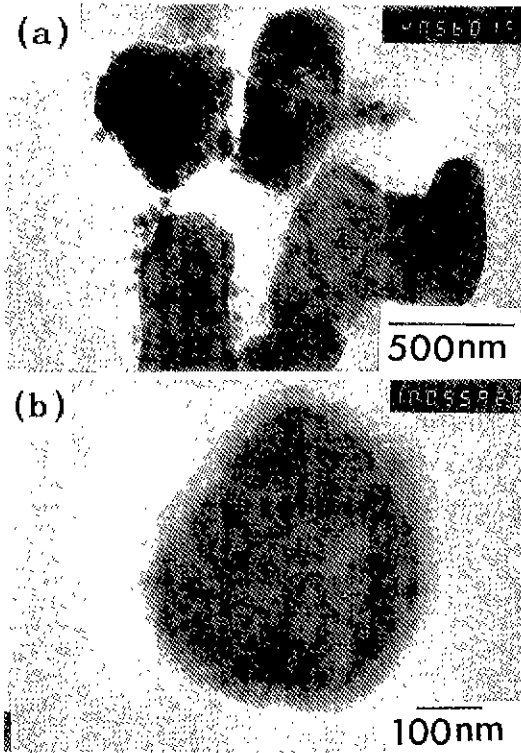


Fig. 1. Transmission electron micrographs of (a) heterocoagulated powders and (b) coated powders.

실리카 입자들이 균질하게 덮혀 있었으나 알루미늄 입자와 실리카 입자 사이의 결합력은 작은 것으로 보인다. 한편 알루미늄 입자 위에 흡착되지 않고 자유로이 존재하는 실리카 입자도 아울러 관찰되었다. 이와 같이 모든 실리카 입자가 알루미늄 입자의 표면에 응집되지 않고 자유로이 존재하는 것은 알루미늄 입자 위에 일단 colloidal 실리카 입자가 단일층으로 흡착될 경우, 알루미늄 입자의 표면성질이 변화하기 때문인 것으로 판단된다¹⁸⁾. 이러한 자유 실리카 입자는 건조시 서로 뭉쳐서 응집입자를 형성하였다.

표면코팅법으로 제조한 분말의 경우, Fig. 1의 (b)와 같이 알루미늄 입자위에 약 50 nm 정도의 균질한 실리카 층이 코팅된 분말을 얻을 수 있었으며, 이러한 복합분말에서는 알루미늄 입자와 실리카 입자 사이의 결합력이 이질응집법으로 제조한 분말의 경우보다 큰 것으로 판단되었다. 이러한 코팅층은 에탄올 1l에 TEOS 0.027 mol을 녹인 용액을 에탄올 1l 당 0.48 mol의 NH_4OH 을 첨가한 용액으로 가수분해를 한 조건에서 얻어졌다.

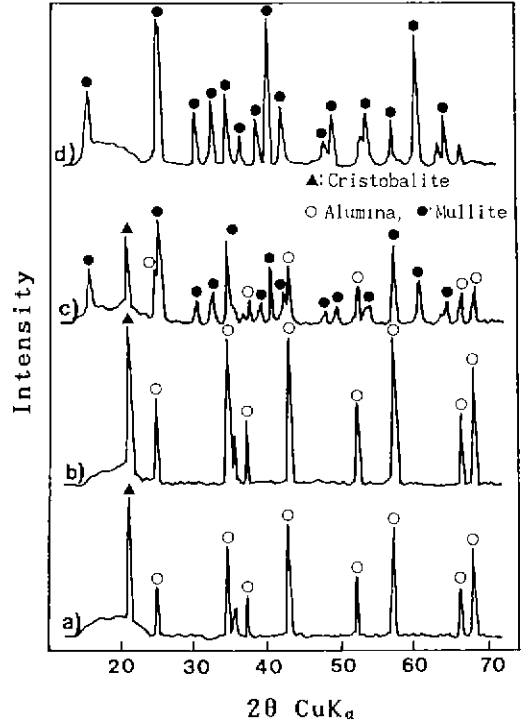


Fig. 2. XRD patterns of specimens sintered at (a) 1300°C, (b) 1400°C, (c) 1450°C and (d) 1650°C for 3h using heterocoagulated powders.

3.2. 소결체의 상분석

이질응집법 및 표면코팅법으로 제조한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 복합분말을 이용하여 각 온도에서 소결한 시편의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 2의 Fig. 3에 각각 나타내었다. 두 경우 모두 22.5° 에 위치한 cristobalite(101) 피크의 발달에서 알 수 있듯이, 1300°C 이전의 온도에서 비정질 실리카로부터 cristobalite로의 상전이가 나타났으나 물라이트화 반응이 일어나는 온도는 두 분말 사이에 약간의 차이를 나타내었다. Fig. 2와 Fig. 3을 비교해 보면, 이질응집법으로 제조한 분말을 사용한 경우 1450°C로 3시간 소결한 시편에서부터 물라이트 피크가 관찰된 반면에, 표면코팅법으로 제조한 분말을 사용한 경우, 이보다 약간 낮은 온도인 1400°C로 3시간 소결한 시편에서부터 물라이트 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 이와 같이 분말 제조방법에 따라 물라이트화 온도가 다른 것은 Fig. 1에서 보듯이 알루미늄과 실리카 입자사이의 결합력 및 균질도의 차이에 의한 것으로 판단된다 즉, 표면 코팅법으로 제조한 복합분말의 경우, 이질코팅법으로 제조된

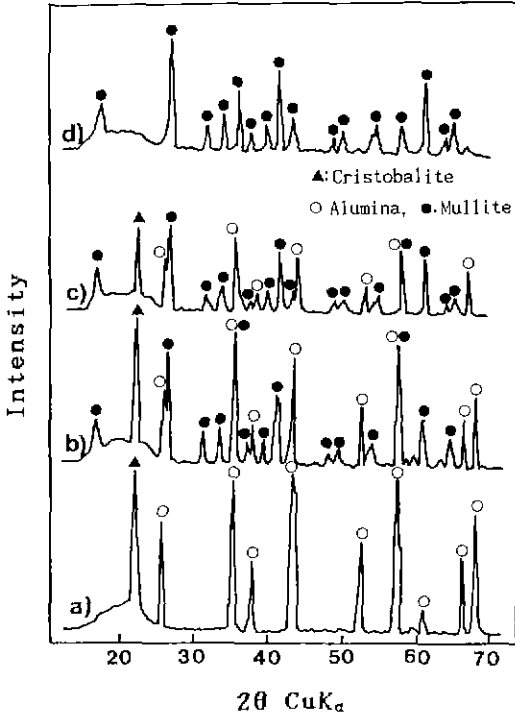


Fig. 3. XRD patterns of specimens sintered at (a) 1300°C, (b) 1400°C, (c) 1450°C and (d) 1650°C for 3h using coated powders.

분말에 비하여 실리카 입자가 알루미늄 입자를 균질하게 둘러싸고 있을 뿐만 아니라 두 입자 사이의 결합력도 강하기 때문에 소결시 알루미늄과 실리카 입자 간에 물라이트화 반응이 보다 낮은 온도에서도 일어날 수 있게 된다.

1650°C에서 3시간 소결한 시편에서는 두 경우 모두 monolithic 알루미늄 또는 Cristobalite 피크가 보이지 않고 물라이트 피크만 관찰되었는데, 이 결과로 미루어 1650°C에서 초기의 조성대로 물라이트화 반응이 완결된 것으로 믿어진다.

3.3. 소결특성 및 미세구조

각 분말로 제조된 시편에 있어서 소결온도에 따른 소결밀도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 두 분말의 경우 소결온도의 증가에 따라 유사한 밀도의 증가를 나타내었다. 또한 물라이트화 이전에 실리카에 의한 치밀화가 진행되어 약 95%의 밀도를 나타내었으며, 물라이트화 반응이 일어나면서 밀도 증가도 둔화되었다. 물라이트화 반응이 완결된 1650°C의 소결시

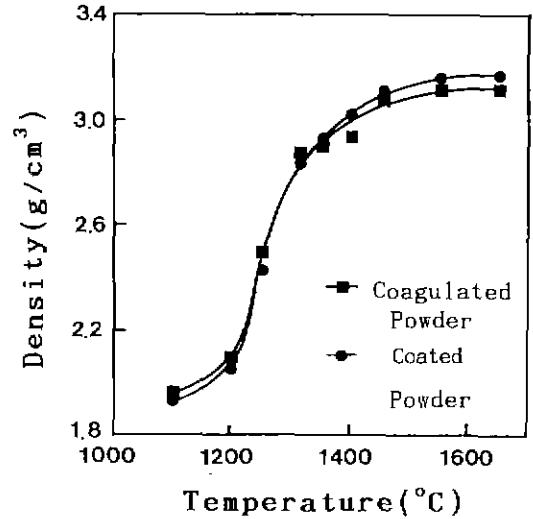


Fig. 4. Density of specimens as a function of sintering temperature.

편의 경우 이질응집법으로 제조한 분말에서보다 표면코팅법으로 제조한 분말에서 시편의 밀도가 약간 증가하였는데, 이러한 결과는 표면코팅법으로 제조한 분말이 이질응집법으로 제조한 분말보다 균질하여 보다 높은 성형밀도를 얻을 수 있었기 때문이라고 여겨진다. 실리카 입자로 알루미늄 입자를 둘러싼 α-Al₂O₃/SiO₂ 복합분말의 소결에서는 온도 증가에 따른 소결거동이 알루미늄 입자의 성질보다는 표면을 둘러싼 실리카의 성질에 의존할 것으로 판단되는데, 이러한 특성은 소결체의 미세구조를 살펴봄으로써 확인할 수 있었다.

이질응집법과 표면코팅법으로 제조한 복합분말을 사용하여 소결한 시편의 미세구조는 두 경우 거의 동일한 양상을 나타내었다. Fig. 5에 이질응집법으로 제조한 복합분말을 사용, 1300°C 및 1650°C에서 각각 3시간 소결한 시편의 SEM 사진을 나타내었다. 1300°C의 경우 Fig. 2에서 보듯이 상분석 결과 물라이트화 반응이 일어나기 이전의 온도인데, 이 온도에서 소결한 시편의 Fig. 5의 (a)에서와 같이 Cristobalite matrix에 둥근 형상의 알루미늄 입자가 분산된 형태를 나타내었다. 이러한 둥근 형상의 알루미늄 입자는 소결온도와 소결시간이 증가할 경우, 물라이트화 반응이 진행되면서 그 크기가 작아졌으며, 물라이트화 반응이 모두 일어난 1650°C 시편의 경우 Fig. 5의 (b)에서 보듯이, 모두 사라지고 물라이트 입자만 존재하였다. 생성된 물라이트 입자는 1~2 μm 크기를 갖는 비교적 둥근 형상의 입자였으며, 소결체는

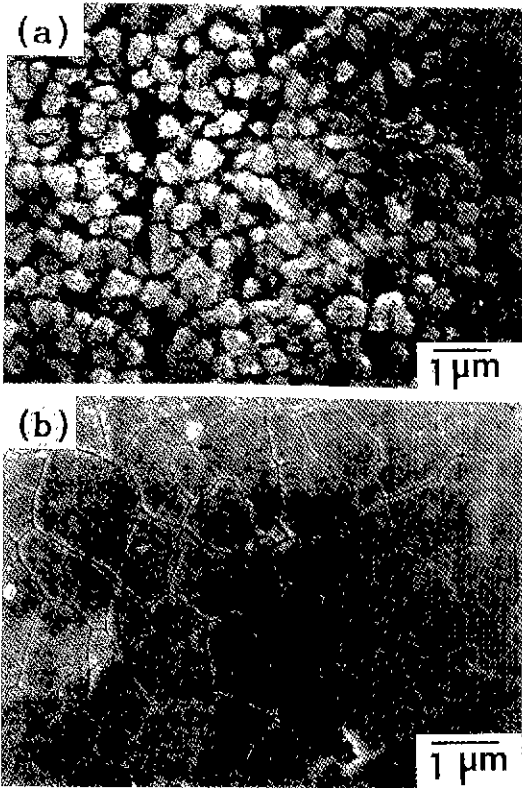


Fig. 5. Scanning electron micrographs of specimens sintered at (a) 1300°C and (b) 1650°C for 3h.

치밀한 미세조직을 나타내었다.

4. 결 론

이질응집법과 표면코팅법을 이용하여 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 복합분말을 합성한 다음 분말의 반응 소결특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

암모니아를 촉매로 TEOS를 가수분해 시켜 50~60 nm 크기의 입자를 갖는 colloidal 졸을 제조하였으며, 이 졸을 이용, pH 4에서 이질응집에 의해 알루미늄 입자의 표면이 미세한 실리카 입자들로 덮혀진 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 복합 분말을 제조할 수 있었다. 알루미늄 입자가 함유된 TEOS 용액을 직접 가수분해 시킨 표면 코팅법의 경우, 알루미늄 입자위에 약 50 nm 정도의 균질한 실리카 층이 코팅된 분말을 얻을 수 있었다. 이러한 분말을 치밀화가 우수한 분말이었는데, 이 분말로 제조된 소결체는 물라이트화 이전인 1450°C에서 95%의 높은 상대밀도를 나타내었다. 1400°C로 3시간 소결한 시편에서부터 부분적인

물라이트 피크가 관찰되었으며, 1650°C에서 초기의 조성대로 물라이트화 반응이 완결되었다. 물라이트화 반응전의 소결체 미세조직은 cristobalite matrix에 둥근 형상의 알루미늄 입자가 분산된 형태를 나타내었는데, 알루미늄 입자는 물라이트화 반응이 진행되면서 점차 작아져 반응이 완결되는 온도에서는 물라이트 입자만 존재하였다. 생성된 물라이트 입자는 1~2 μm 크기를 갖는 비교적 둥근 형상의 입자였으며, 치밀한 미세조직을 나타내었다.

REFERENCES

1. J. Klug and S. Prochaka, "Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10), 750-59 (1987).
2. I.A. Asay, D.M. Daggs and M. Sarikaya, "Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2343-58 (1991).
3. K. Okada, N. Otsuka and S. Somiya, "Review of Mullite Synthesis Routes in Japan," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**(10), 1633-40 (1991).
4. T.J. Mah and K.S. Mazdiyashi, "Mechanical Properties of Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(10), 699-703 (1983).
5. K.A. Moore, J. Cesarano III, D.M. Smith and T.T. Kostas, "Synthesis of Submicrometer Mullite Powder via High-Temperature Aerosol Decomposition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 213-15 (1992).
6. M.D. Sacks, N. Bozkurt and G.W. Scheffele, "Fabrication of Mullite and Mullite-Matrix Composites by Transient Viscous Sintering of Composite Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(10), 2428-37 (1991).
7. P.E. Debely, E.A. Bringer and H.K. Bowen, "Preparation and Sintering Behavior of Fine-Grained $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(3), C-76-C-78 (1985).
8. J.G. Wang, C.B. Ponton and P.M. Marquis, "Effects of Green Density on Crystallization and Mullitization in the Transiently Sintered Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(12), 3457-61 (1991).
9. R.F. Davis and J.A. Pask, "Diffusion and Reaction Studies in the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(10), 525-31 (1972).
10. P. Boch, J.P. Giry and P.D.D. Rodrigo, "Reaction Sintering of Mullite-Based Ceramics," pp.1107-21 in *Advances in Ceramics*, Vol 24: Science and Technology of Zirconia III. American Ceramic Society, Inc. 1988.
11. S. Somiya and Y. Hirata, "Mullite Powder Technology and Application in Japan," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**(10), 1624-32 (1991).
12. S. Rajendran, H.J. Rossell and J.V. Sanders, "Crystall-

- zation of a Coprecipitated Mullite Precursor during Heat Treatment," *J. Mater. Sci.*, **25**, 4462-71 (1990).
13. W.C. Wei and J.W. Halloran, "Transformation Kinetics of Diphasic Aluminosilicate Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(7), 581-587 (1988).
 14. S. Kanzaki, H. Tabata, T. Kumazawa and S. Ohta, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1), C.6-C.7 (1985).
 15. R.K. Iler, "Adsorption of Colloidal Silica on Alumina and of Colloidal Alumina on Silica," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(4), 194-98 (1964).
 16. D.C. Agrawal, R. Raj and C. Cohen, "In-Situ Measurement of Silica-Gel Coating on Particles of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 2163-64 (1990).
 17. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, pp. 194-201. Academic Press, Ins. 1990.
 18. D.C. Prieve and E. Ruckenstein, "Role of Surface Chemistry in Primary and Secondary Coagulation and Heterocoagulation," *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 539-55 (1980).