

## 論文

## 반응소결된 다공성 물라이트의 미세구조 제어

조범래\* · 윤상렬\* · 강종봉\*\*

## Microstructure Control of Reaction-Sintered Porous Mullite

Bum-Rae Cho\*, Sang-Ryul Yoon\* and Jong-Bong Kang\*\*

## ABSTRACT

The effect of several important processing variables was investigated on formation of porous mullite with acicular microstructure. Experimental results demonstrated that microstructure and porosity of porous mullite are depending on concentration of  $AlF_3$ , holding time at  $900^\circ C$  and starting material. Acicular mullite was developed by increasing amount of  $AlF_3$  and holding time at  $900^\circ C$ . Mullite began to be formed at  $1200^\circ C$  and the resultant microstructure sintered at this temperature is similar to those at higher temperatures. Porosity increases with increase in amounts of  $AlF_3$  and holding time at  $900^\circ C$ . Therefore, it is found that microstructure of reaction-sintered porous mullite can be controlled by governing the amount of  $AlF_3$  and holding time at  $900^\circ C$ .

## 초 록

금속/세라믹 복합체의 강화제로 사용가능한 다공성 물라이트 제조 시 공정변수 변화가 침상형 미세구조 형성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 출발물질을  $Al_2O_3 + SiO_2$ 와  $Al(OH)_3 + SiO_2$ 로 달리하여 미세구조 변화를 고찰한 결과,  $Al_2O_3$ 보다 반응성이 우수한  $Al(OH)_3$ 를 사용한 시편에서 더욱 발달한 침상형 구조가 나타났으며, 첨가제  $AlF_3$ 의 함량이 증가할수록,  $SiF_4$ 가 발생하는 온도구간인  $900^\circ C$ 에서 유지하는 시간이 길수록 반응을 잘 일어나 시편 전체에서 침상형 물라이트가 형성되었다. 소결 온도의 경우  $1200^\circ C$ 에서부터 물라이트가 생성되었고, 소결 온도 변화에 따른 미세구조는 큰 변화를 관찰할 수 없었다. 기공률은 첨가제의 양이 증가할수록,  $900^\circ C$ 에서의 유지시간이 길수록 증가하였다.

## 1. 서 론

열충격 세라믹스부품, 전기절연 및 내열부품, 반도체 용 세라믹기판 등 고온 구조용 재료나 전자재료로써

널리 사용되고 있는 알루미늄-실리카 이원계 안정 화합물인 물라이트는 고용점, 낮은 열팽창계수, 높은 내크립성, 고온강도, 화학적 안정성 등의 기계적, 열적 특성이 매우 뛰어난 물질이다[1]. 이러한 고순도의 물라이트

\* 계명대학교 재료공학과

\*\* 경남대학교 신소재공학부

트를 제조하기 위하여 지금까지 알콕시드침전법, 연속 침전법, 졸-겔합성법 등의 다양한 제조방법이 응용되고 있으며, 상용되고 있는 고순도 물라이트 제조 방법 중의 하나인 반응소결법은 알루미늄-실리카 복합분말을 균일하게 혼합시킨 후, 열처리를 통하여 치밀화 및 물라이트화 반응을 일으키는 방법으로 출발물질로 상용 분말을 사용함으로써 제조비용을 줄이고, 대량생산이 용이한 장점을 가지고 있다[2]. 그러나 반응소결법은 알루미늄과 실리카 분말을 이용할 경우 물라이트 내에서의 알루미늄과 실리카 이온의 확산 속도가 낮기 때문에 반응소결을 통해 치밀한 소결체를 얻기 위해서는 1500℃ 이상의 높은 온도에서의 소결이 요구되는 단점을 가지고 있어 반응소결온도를 낮추기 위한 많은 연구가 진행되고 있으며, 그 중 Okada와 Otuska는  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  xerogel 상에  $AlF_3$ 를 혼합하여 단한 계에서 기상반응을 일으켜 침상형의 물라이트를 제조하였고[3,4], Talmy와 Haught는 알루미늄, 실리카,  $AlF_3$  복합분말의 소성 시 저온에서 먼저 플루오르 토파즈와  $SiF_4$  가스가 생성되고, 고온에서 플루오르 토파즈가 분해하여 침상형의 물라이트가 생성된다고 발표하였다[6,7]. 이와 함께 소결 후처리공정을 최소화할 수 있는 near-net-shape 제조공정을 다공성 물라이트 제조에 응용하여 생산 공정을 최소화하고, 용융금속을 다공성 물라이트에 침투시켜 금속과의 복합체를 제조함으로써 세라믹스 재료의 최대 단점으로 지적되고 있는 취성을 보완하고, 특히 생성되는 다공성 물라이트의 미세구조를 침상형 구조로 제어함으로써 금속/세라믹 복합체의 강화제로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-8].

본 연구에서는 반응소결을 통한 다공성 물라이트의 제조 가능성을 보고한 전보[8]의 연구결과를 기초로 하여, 침상형의 물라이트를 제조하기 위해  $Al_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $SiO_2$ 를 사용하여 출발물질을 달리하여 반응소결 시 출발물질 변화에 따른 물라이트의 미세구조 변화를 관찰하고, 첨가제  $AlF_3$ 의 함량변화에 따른 침상형 미세구조 변화를 고찰하였다. 또한 소성 시  $SiF_4$ 가 발생하는 온도구간인 900℃에서 유지시간을 달리 하였을 때 침상의 성장변화를 조사하고, 최종 소결온도를 달리하여 소결온도 변화에 따른 물라이트의 형상 변화를 관찰함으로써 침상형의 다공성 물라이트 제조를 위한 최적의 조건을 제시하고자 하였다.

Table 1. Specimens with different contents of  $Al_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $SiO_2$  and  $AlF_3$

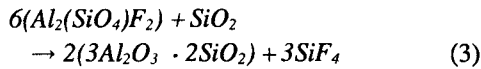
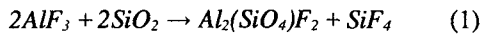
Starting materials	Powders			
	$Al(OH)_3$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$AlF_3$
$5Al(OH)_3/2SiO_2$	5mol(76.562g)		2mol(24.034g)	0
				3.018(3wt%)
				7.042(7wt%)
				10.059(10wt%)
$5Al_2O_3/2SiO_2$		5mol(86.700g)	2mol(20.028g)	0
				3.202(3wt%)
				7.471(7wt%)
				10.672(10wt%)

## 2. 실험방법

실험에서 출발물질로 사용된  $Al_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$  분말과 첨가제  $AlF_3$ 는 덕산약품공업(주)에서 제조된 순도 99% 이상인 국산 제품을 사용하였으며, 비정질  $SiO_2$ 는 Kofran사의 Zeosil 505를 사용하였다. 출발물질과 첨가제를 Table 1과 같은 조합비로 조합 후 불밀기를 사용하여 습식으로 24시간 동안 혼합 후, 분무건조기(Eyela SD1000, Japan)로 분무건조하여 일정한 크기의 구형 과립을 제조하였다. 분무건조된 각 조성의 과립 평균 크기는 15~20 $\mu m$  사이였으며, 조립된 과립은 지름 40mm인 원통형 몰드에서 4000kg의 압력으로 일축가압성형만을 실시하고 냉간정수압성형을 생략하여 전보[8]의 성형공정을 보다 단순화시켜 실험하였다. 성형된 시편들은  $SiF_4$  가스 반응온도인 900℃에서 각각 0min., 30min., 60min.로 유지시간을 달리하여 소성시킨 후 1200℃, 1300℃, 1400℃에서 각각 2시간씩 반응소결하여 소결체로 제조하였다. 각각의 조건에서 제조된 시편들의 기공률은 아르키메데스의 원리를 적용한 액중칭량법을 사용하여 측정하였고, 생성된 물라이트는 XRD(Philips, X'Pert APD system)을 이용하여 상분석을 실시하였으며, 기공의 크기와 분포, 침상형 미세구조 등을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Topcon, ABT-32)을 이용하여 각 시편의 특성을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

일반적으로 폴라이트 형성에 필요한 플루오르 토파즈와 SiF<sub>4</sub> 가스 발생은 출발물질의 물성에 의존하는 것으로 알려져 있으며 발생온도구간의 경우 Locsei[9]는 700℃±20℃ 부근에서, Talmy[10]는 700℃~900℃ 온도구간에서 관찰하였다고 발표하고 있으나, 전보[8]의 경우 900℃ 부근의 온도에서 플루오르 토파즈가 발생하고 있음을 확인하였다. 플루오르 토파즈 생성을 통한 다공성 폴라이트 제조시 알루미늄, AlF<sub>3</sub> 그리고 SiO<sub>2</sub> 사이에서의 알려진 반응은 다음과 같다.



이 경우 식 (1)과 (2)의 반응들은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>가 토파즈로 전이 될 때까지 계속 반응이 진행되며, 식 (3)의 반응으로 플루오르 토파즈가 분해되면서 침상형의 폴라이트가 생성된다고 알려져 있다[11].

3.1 출발물질 및 첨가제의 영향

출발물질을 달리하였을 때 형성되는 다공성 폴라이트의 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al(OH)<sub>3</sub>를 SiO<sub>2</sub>와 각각 5 : 2의 몰비로 조합하여 출발물질을 달리하여 시편을 제조하였다. Fig. 1은

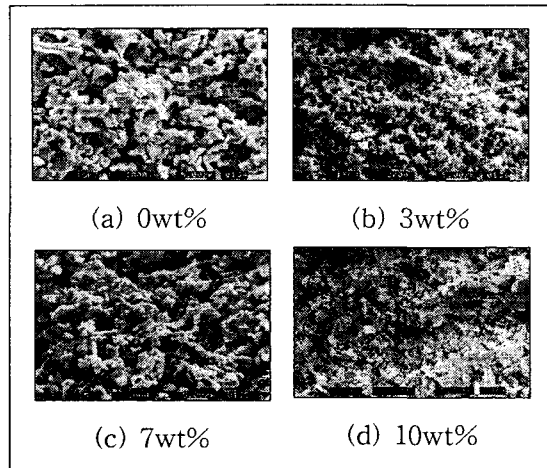


Fig. 1 SEM micrographs of the specimens with different amounts of AlF<sub>3</sub> using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered at 1400℃ for 2hours.

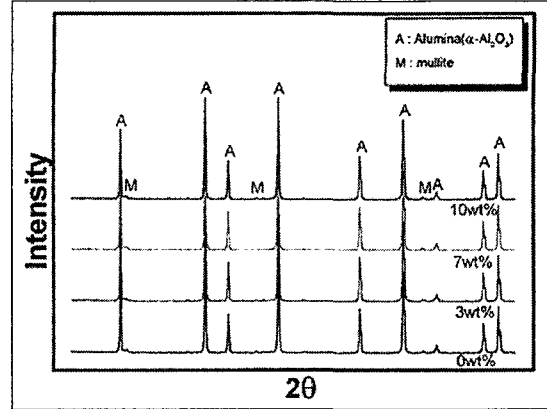


Fig. 2 XRD patterns of the specimens with different amounts of AlF<sub>3</sub> sintered at 1400℃ for 2hours

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 출발물질로 하여 반응소결된 시편들의 주사 전자현미경 사진으로 다공성 미세구조를 보이고는 있으나 화학적으로 안정한 상인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 출발물질로 사용한 시편에서는 첨가제인 AlF<sub>3</sub>를 10wt%까지 첨가하여도 침상형의 미세구조는 관찰되지 않음을 알 수 있어 이 경우 첨가된 AlF<sub>3</sub>는 침상형의 미세구조 형성에 아무런 영향을 미치지 못한 것으로 판단되었다. Fig. 2는 XRD를 이용하여 이들 4가지 시편들에 대한 상분석을 실시한 XRD 패턴으로 측정 결과 4가지 경우 모두 강도에서만 조금씩 차이가 나는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피크만

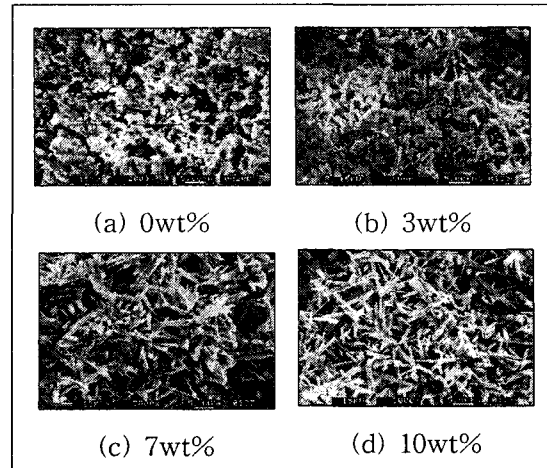


Fig. 3 SEM micrographs of the specimens with different amounts of AlF<sub>3</sub> using Al(OH)<sub>3</sub> sintered at 1400℃ for 2hours.

강하게 나타나고 있으며 물라이트 상의 경우는 미량 검출되고 있음을 알 수 있다. 이는 출발물질로 사용된  $Al_2O_3$ 가 상당히 안정적이어서 반응식 (1)과 (2)에서의 기상반응이 일어나지 않아 플루오르 토파즈와  $SiF_4$  가스가 생성되지 않음에 따라 연속적으로 일어나게 되는 식 (3)의 반응이 거의 일어나지 않아 물라이트 상의 경우 미량만이 생성된 것으로 사료되었다. 이와는 달리  $Al(OH)_3$ 를 출발물질로 사용한 시편들의 경우에는  $AlF_3$ 를 첨가함에 따라 발달된 침상형의 물라이트가 생성되는 것을 Fig. 3에서 관찰할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이  $AlF_3$ 를 첨가하지 않은 경우에는 침상형 미세구조가 발견되지 않고 있으나,  $AlF_3$  첨가량이 점차적으로 증가함에 따라 더욱 발달된 침상형 구조가 전체적으로 분포하고 있음을 알 수 있다. 소량의  $AlF_3$ 가 첨가된 그림 (b)의 경우에는 충분한 반응을 일으킬 수 있는  $AlF_3$ 의 양이 상대적으로 적어 전체적으로 침상형의 물라이트는 생성되지 않고 부분적으로 생성되고 있으나,  $AlF_3$ 를 각각 7wt%와 10wt% 첨가한 그림 (c)와 (d)의 경우에는 충분한 기상반응을 일으켜 침상형의 물라이트가 시편 전체에 골고루 생성되었음을 관찰할 수 있어 위의 반응식과 일치하고 있음을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 Fig. 4에서 보여주는 각 시편들의 XRD 패턴 결과와도 잘 일치하고 있다.

3.2  $SiF_4$  가스농도의 영향

침상형 물라이트의 미세구조 형태는 첨가제의 양,  $SiF_4$  가스 발생량, 소결온도 등에 영향을 받게 되며, 기공률 또한 각 조건에 따라 변화된다. 반응식 (1)에서 보

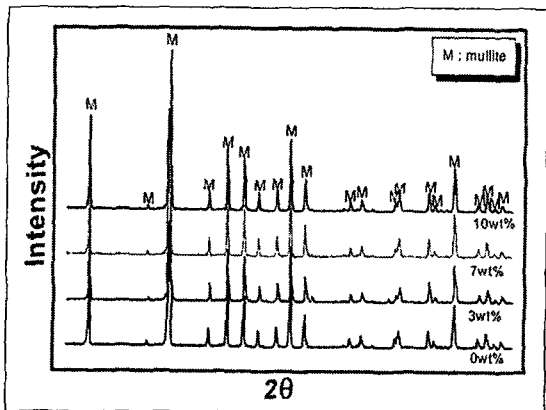


Fig. 4 XRD patterns of the specimens with different amounts of  $AlF_3$  using  $Al(OH)_3$  sintered at  $1400^\circ C$  for 2hours

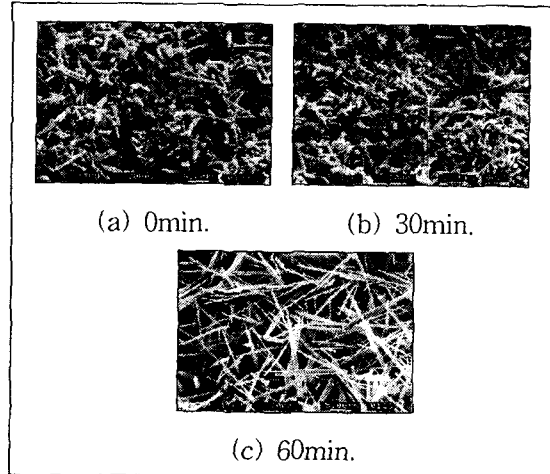


Fig. 5 SEM micrographs of the specimens with different holding times at  $900^\circ C$

는 바와 같이 첨가되는  $AlF_3$ 의 양이 많을수록  $SiO_2$ 와의 반응이 활발하게 일어나 플루오르 토파즈와  $SiF_4$  가스가 다량 발생하게 되고, 발생된 플루오르 토파즈가 분해되어 침상형 물라이트가 형성됨을 확인할 수 있었다.

본 실험에서는 성형된 시편들을  $900^\circ C$ 에서 소성 유지시간을 변화시켜 소성 중 발생하게 되는  $SiF_4$  가스를 조절함으로써 생성되는 침상형 물라이트의 미세구조를 제어하고 그 결과를 고찰하였다. 발달된 침상형 물라이트를 얻기 위해서는 시편 전체에서 반응이 잘 일어날 수 있도록 적절한  $SiF_4$  가스 분위기를 만들어 주어야 한다. 이를 위하여 소성 중 발생하는  $SiF_4$  가스가 새어나가지 않도록 도가니를 이용하여 밀폐된 공간을 만들어 그 속에서 발생된 가스와 시편과의 충분한 반응이 일어날 수 있도록 하였다. Fig. 5는 밀폐된 공간 속에 시편을 넣은 후  $900^\circ C$ 에서 각각 0min., 30min., 60min.을 유지하고,  $1400^\circ C$ 에서 2시간 열처리한 시편들을 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조 사진으로 그림에서 보는 바와 같이 유지시간이 짧은 시편들의 경우에는 결과적으로  $SiF_4$  가스의 발생량이 적어 충분한 기상반응이 일어나지 않아 완전한 침상형 물라이트로 발달하지 못하고 부분적으로 관찰되고 있으나, 유지 시간이 길어질수록 충분한  $SiF_4$  가스가 발생되고 반응에 필요한 분위기가 형성되어 시편 전체에서 완전한 침상형 물라이트로 발달하였음을 볼 수 있다. Fig 6은 이들 시편들의 XRD 상분석 결과로서 모든 조건에서 물라이트화 하였음을 확인할 수 있으며,

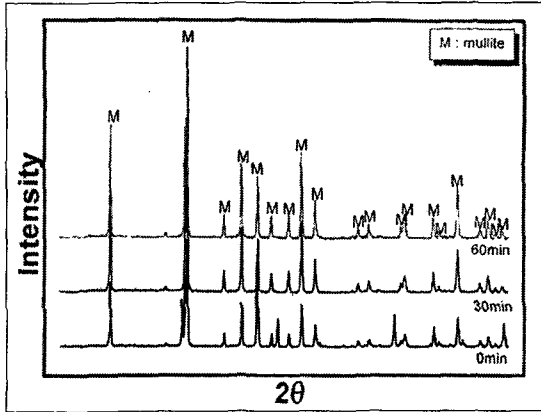


Fig. 6 XRD patterns of the specimens with different holding times at 900°C.

이와 같은 실험결과로  $\text{AlF}_3$  첨가량과 함께 900°C에서의 유지시간을 적절하게 조절함으로써 얻고자 하는 침상형 몰라이트 구조로 제어될 수 있음을 알 수 있다.

3.3 소결온도의 영향

일반적으로 소결온도가 증가할수록 침상의 폭과 길이가 증가하는 것으로 알려져 있으나[11], Fig. 7에서 보는 바와 같이 열처리온도를 1200°C, 1300°C, 1400°C로 달리 하여 소결시킨 후 관찰하였을 때 미세구조에 있어 큰 차이가 나타나지 않고 있는 결과로 미루어 반응소결에 있어 미세구조의 제어는 최종소결온도의 영향보다는 첨가제의 양과 900°C에서의 유지시간에

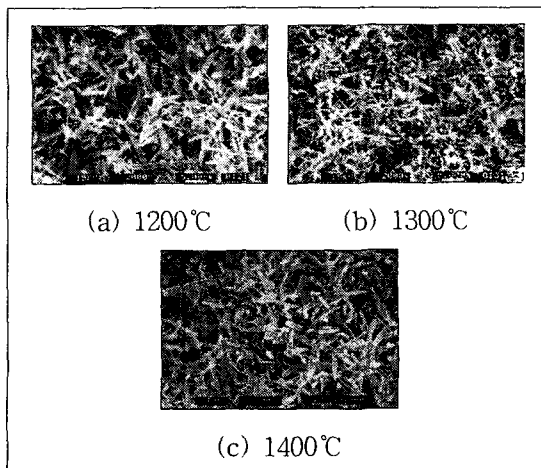


Fig. 7 SEM micrographs of the specimens with different sintering temperatures at 7wt% of  $\text{AlF}_3$

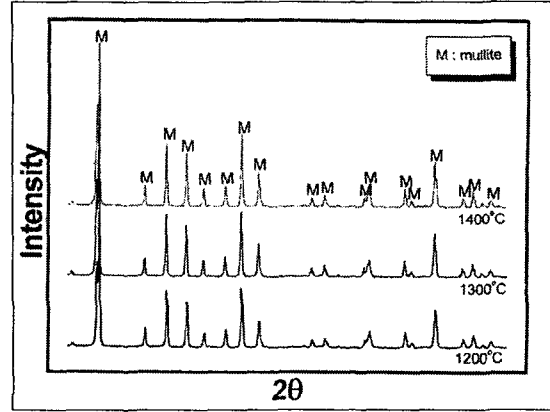


Fig. 8 XRD patterns of the specimens with different sintering temperatures at 7wt% of  $\text{AlF}_3$

더 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있으며, Fig. 8에서 보여주는 XRD 측정결과 이미 1200°C에서부터 시편 전체에 몰라이트가 생성되었음을 확인할 수 있다.

3.4 기공률 측정

각 조건에 따른 기공률 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이  $\text{AlF}_3$ 의 함량이 많을수록(그림 a, b) 그리고  $\text{SiF}_4$ 가 발생하는 온도 구간에서의 유지 시간이 길수록(그림 d) 기공률이 증가함을 관찰할 수 있다. 이와같은 사실로 첨가제의 양이 증가할수록,  $\text{SiF}_4$  가스가 발생하는 온도 구간에서의 유지 시간이 길어질수록 기상반응이 충분히 일어나게 되고, 이 기상반응으로 인해 확산에 의한 치밀화가 지연됨으로써

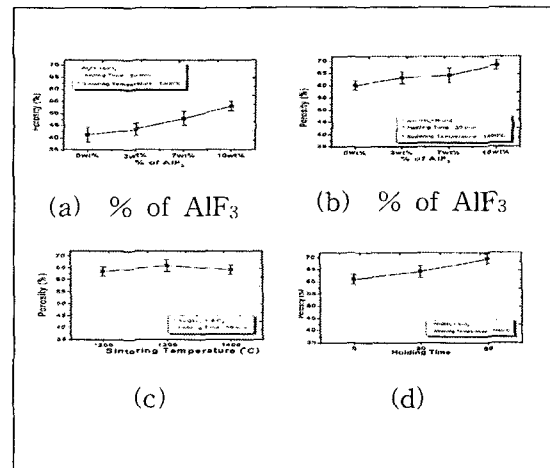


Fig. 9 Porosity measurement

기공률이 증가하고 침상형의 입자가 발달하게 되는 것으로 생각된다. 소결온도를 1200℃, 1300℃, 1400℃로 달리 하였으나 기공률에 있어 큰 차이를 보이지 않고 있음으로 미루어(그림 c) 소결온도는 기공률 변화에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다. 출발물질을  $Al_2O_3$ 로 한 시편(그림 a)와  $Al(OH)_3$ 로 하였을 때의 시편(그림 b)의 기공률을 비교해 보면  $Al(OH)_3$ 를 출발물질로 한 시편의 기공률이 훨씬 높게 나타남을 알 수 있으며, 이는  $Al_2O_3$ 의 경우 함께 섞여진 타 분말과의 물라이트화 반응이  $Al(OH)_3$ 를 출발물질로 사용한 시편의 경우보다 훨씬 적게 일어났고,  $Al(OH)_3$ 의 경우에 있어서는 반응에 의하여  $Al_2O_3$ 로 변화할 때  $H_2O$ 가 발생하게 되어 그만큼 더 많은 기공이 생기는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

출발 물질로 화학적으로 안정한  $Al_2O_3$ 를 주원료로 하였을 경우 침상형 물라이트가 생성되지 않았으며,  $Al(OH)_3$ 를 출발물질로 한 시편에서만 첨가제로 사용한  $AlF_3$ 의 양이 증가함에 따라 물라이트 반응이 활발하게 일어났다. 또한  $SiF_4$  가스가 발생하는 구간인 900℃에서의 유지시간이 길어질수록 충분한  $SiF_4$  가스가 발생함에 따라 더욱 발달한 침상형의 물라이트가 생성되었다. 기공률 역시  $AlF_3$ 의 함량이 증가할수록, 900℃에서 유지 시간이 길수록 증가하였으며, 소결 온도 변화는 미세구조 형성에 큰 영향을 미치지 않았다. 따라서 침상형의 다공성 물라이트의 미세구조는 첨가 되는  $AlF_3$ 의 양과 900℃에서의 유지시간을 적절하게 조절함으로써 제어가 가능하였다.  $Al(OH)_3$ 와  $SiO_2$ 의 몰 비율을 5 : 2로 하고, 7wt%의  $AlF_3$ 를 첨가하여, 900℃에서 60분 유지시킨 후 1400℃에서 2시간 소결한 시편의 경우 금속/세라믹 복합체의 강화제로 최적의 침상형 다공성 물라이트를 얻을 수 있었다.

#### 참고문헌

1. S. Kangak, H. Tabata, T. Kumagawa and S. Hota, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite", J. Am. Ceram. Soc., 68(1), 1985
2. R. M. German, "Sintering Theory and Practice", John Wiley & Sons, Inc., 1996
3. Okada and N. Otsuka, "Synthesis of Mullite Whiskers by Vapor-Phase Reaction", J. Master. Sci. Lett., 8, 1989
4. K. Okada and N. Otuska, "Synthesis of Mullite Whiskers and Their Application in Composites", J. Am. Ceram. Soc., 74(10), 1991
5. J. R. Moyer and P. R. Rudolf, "Stoichiometry of Fluorotopaz and of Mullite Made from Fluorotopaz", J. Am. Ceram. Soc., 77(4), 1994
6. D. A. Haught and I. G. Talmy, "Preparation of Mullite Whiskers from  $AlF_3$ ,  $SiO_2$  and  $Al_2O_3$  Powders" U. S. Pat. No. 4910172, 1990
7. D. Haught, I. Talmy, D. Divecha and S. Karmarkar, "Mullite whisker felt and its application in composites", Matls. Sci. and Eng., A144 207-214, 1991
8. 강종봉, 조범래, "반응소결을 통한 다공성 물라이트의 제조", 한국재료학회지, 9(6), 1999
9. B. Locsei, "Contributions to the Kinetics of Mullite Formation in the System Aluminum Fluoride-Silica I", Acta Chim. Hung., 33, 1962
10. I. G. Talmy and D. A. Haught, "Mullite Whisker Preparation", U. S. Pat. No. 4911902 and U. S. Pat No. 4948766, 1990.
11. J. R. Moyer, "Phase Diagram for Mullite-SiF", J. Am. Ceram. Soc., 78(12), 1995