Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 41, No. 1, pp. 51~56, 2004.

뮬라이트 휘스커의 제조와 특성

이홍림 · 심일용 · 강종봉†
경남대학교 신소재공학부
(2003년 10월 17일 접수; 2004년 1월 6일 승인)

Preparation and Characterization of Mullite Whiskers

Hong-Lim Lee, Il-Yong Shim, and Jong-Bong Kang†
Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received October 17, 2003; Accepted January 6, 2004)

초 록

$Al(OH)_3$, 비정질 SiO_2, AlF_3를 출발원료로 기상-고상 반응을 통해 1100°C의 저온에서 뮬라이트 휘스커를 합성하였다. 800°C 온도부근에서 엽상의 플루오르토파즈의 생성이 관찰되었으며, 1000°C부터 토파즈의 분해가 시작되어 1100°C 이상의 온도에서는 전량 뮬라이트가 관찰되었다. 1200°C에서 합성된 뮬라이트 휘스커는 성장 방향이 [001] 방향이었으며, 성장방향에 평형한 면은 {110}면이었다. (110)면사이의 면간 거리는 5.34 Å이었으며, 뮬라이트를 이루는 Al_2O_3의 함유량은 73.56 wt%이었다.

ABSTRACT

Mullite whiskers were synthesized using $Al(OH)_3$, amorphous SiO_2, and AlF_3 as starting materials by a vapor-solid reaction at relatively low temperature of 1100°C. Leaflet Fluorotopaz was observed for the specimen heat-treated at 800°C, Fluorotopaz was decomposed at 1000°C and only mullite phase was observed for the specimen sintered at 1100°C and above. It was found that the synthesized mullite at 1200°C had grown to [001] direction and side planes were the {110}. The distance of (110) plane was 5.34 Å. The amounts of Al_2O_3 in mullite was 73.56(1.39) wt%.

Key words : Mullite whiskers, Fluorotopaz, Vapor-solid reaction

1. 서 론

뮬라이트는 고온에서의 기계적 특성 및 화학적 안정성이 뛰어나고 열충격 저항성이 우수하고 내화재료 및 구조재료로 사용될 뿐만 아니라 유전특성을 이용한 기판재료로 다양하게 활용되고 있다.[1)]

최근에는 이런 우수한 특성 때문에 고순도의 미분체나 섬유상의 뮬라이트가 다공성 세라믹 재료나 복합재료의 기지상 또는 강화재 재료로 주목받고 있다. 고순도의 뮬라이트를 제조하기 위해 알콕시드침전법, 분무열분해법, 수열합성법, 용융법, sol-gel법과 같은 방법이 사용되고 있다. 이러한 방법들은 고순도의 뮬라이트를 합성할 수 있으나 출발원료가 고가이고 제조비용이 높아 현실적으로는 널리 이용되지 못하는 실정이다.

반면 반응소결법은[2-4)] 균일하게 혼합된 알루미나-실리카 복합분말, 또는 알루미늄염-실리카염을 사용하여 복합분말을 제조한 후 열처리하여 뮬라이트 반응과 동시에 소결을 행하는 방법으로, 전자의 방법들에 비하여 제조비용이 적을 뿐만 아니라, 출발물질로 상용분말을 이용할 수 있다는 장점이 있으며 독특한 형상을 기대할 수 있다. 그러나 순도와 조성에 의한 차이는 있으나 알루미나와 실리카 계에서의 알루미늄과 실리콘 이온의 확산속도가 낮기 때문에 실리카와 알루미나를 출발 원료로 하여 반응소결을 통한 치밀화된 뮬라이트 소결체를 얻기 위해서는 1500°C 이상의 높은 소결 온도가 요구된다. 그러나 액상이나 기상이 존재할 경우에는 이보다 낮은 온도에서 뮬라이트가 생성될 수 있으며, 이는 불순물의 존재가 Al_2O_3-SiO_2계에서의 공융 온도를 낮추어 액상의 개재에 의한 판상의 뮬라이트가 생성되었다고 설명되고 있다. 기상에 의한 반응은 플로라이트 물질을 기상 첨가제로 사용하여 휘스커상의 뮬라이트를 합성한다고 Haugh, Ismail[5-7)] 등은 보고하였다.

비싼 소결 후 처리 공정을 최소화 할 수 있는 near-net shape 세라믹 제조공정은 세라믹과 세라믹 복합체의 생산비를 줄일 수 있는 장점으로 인하여 최근 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 금속/세라믹 복합체의 기지재로 사

†Corresponding author : Jong-Bong Kang
E-mail : jbkmat@kyungnam.ac.kr
Tel : +82-55-249-2698 Fax : +82-55-248-5033

용하기 위하여 다공성 성형체의 합성에 관한 연구가 활발하며 뮬라이트가 다공성 세라믹의 재료로 주목받고 있다.[8]

본 연구에서는 세라믹/금속 복합체의 제조에 적합한 기지재로서 가능한 휘스커상의 다공성 뮬라이트를 합성하고자 하였다. 출발원료의 변화를 주어 합성된 뮬라이트의 특성을 비교하였고 300~1200°C의 온도구간에서 50°C로 나누어 열처리하여 중간생성물질을 관찰하고 뮬라이트 합성 메카니즘을 고찰하였다.

2. 실험방법

출발원료로는 평균입경이 2 μm 이하인 $Al(OH)_3$(H-42, Showadenko)와 평균입경이 18 μm인 비정질 SiO_2(Zeosil 55, Kofran)를 사용하였으며, 기상반응을 유도하기 위해 AlF_3 (Duksan Pure Chemical Co., Ltd.)를 불화물 첨가제로 사용하였다.

Al_2O_3-SiO_2계의 중간안정화합물인 뮬라이트는 일정 영역의 조성비에서 나타나므로 본 연구에서는 $Al(OH)_3$와 SiO_2, AlF_3의 조성비를 8 : 7 : 4의 몰 비로 정량 하여 뮬라이트 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)를 합성하고자 하였으며, Al원의 따른 뮬라이트 생성을 관찰하기 위하여 Al_2O_3(AES-11)을 사용하여 $Al(OH)_3$ 8 mol에 상당한 몰 비로 정량하여 합성하였다.

원료의 혼합은 attrition mill에서 600 rpm의 속도로 지르코니아 비드(2 mm)를 사용하여 2시간동안 행하였으며, 혼합 밀링된 슬러리를 200°C의 온도로 분무건조시켜 지름이 50 μm인 구형의 조립을 얻었다. 혼합, 조립된 분말 시편을 tube furnace에서 5°C/min 승온 속도로 1200°C까지 열처리하였으며, 열분석 결과로부터 활발한 반응이 일어날것으로 추정되는 400°C와 900°C 온도 구간에서 각각 1시간씩 유지시간을 두었다.

중간생성물의 생성과정을 관찰하기 위하여 $Al(OH)_3$와 SiO_2, AlF_3가 8 : 7 : 4 몰 비로 혼합된 분말을 각각 분당 5°C의 승온 속도로 300~1200°C의 온도구간에서 50°C로 나누어 열처리하고 목적온도에서 유지시간 없이 로냉하였으며, 실험의 열처리는 튜브의 양쪽 끝을 막아 분위기를 제어하였다.

각 열처리 후의 생성물은 상분석을 위해 분말 XRD (X'pert APD system, Philips, Netherlands.)사용하였으며, 시편의 미세구조 분석을 위해 SEM(S-4200, Hidachi)을 사용하였다. 휘스커상의 결정학적 관찰과 화학양론적 분석을 위해 TEM(Tecnai-20, Philips, Netherlands.)과 TEM에 장착된 EDS(CM200ST, EDAX)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Al원의 원료의 차이에 따른 영향

Al원이 다른 두 혼합물을 같은 조건으로 1200°C로 열처리하여 휘스커상의 뮬라이트의 생성여부와 형상을 관찰하였다.

Al원으로 Al_2O_3를 사용하였을 경우 XRD의 결과에서 확인한 결과 미 반응하여 잔존하는 많은 양의 Al_2O_3와 SiO_2 (Cristobalite)가 검출되었고, 반면 $Al(OH)_3$를 Al원으로 사용하였을 경우 전량 뮬라이트로 확인되었다(Fig. 1).

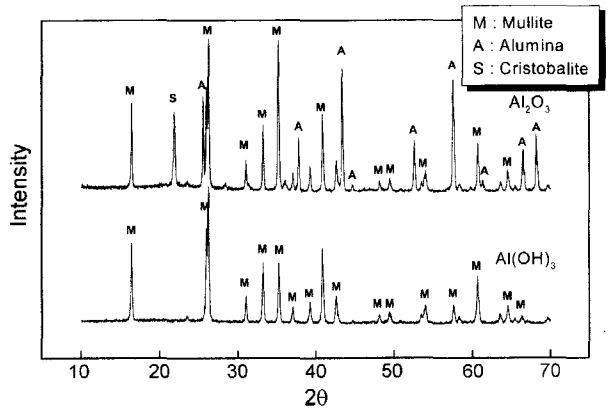

Fig. 1. XRD peaks of the specimens heat treated at 1200°C with $Al(OH)_3$ and Al_2O_3 as starting materials.

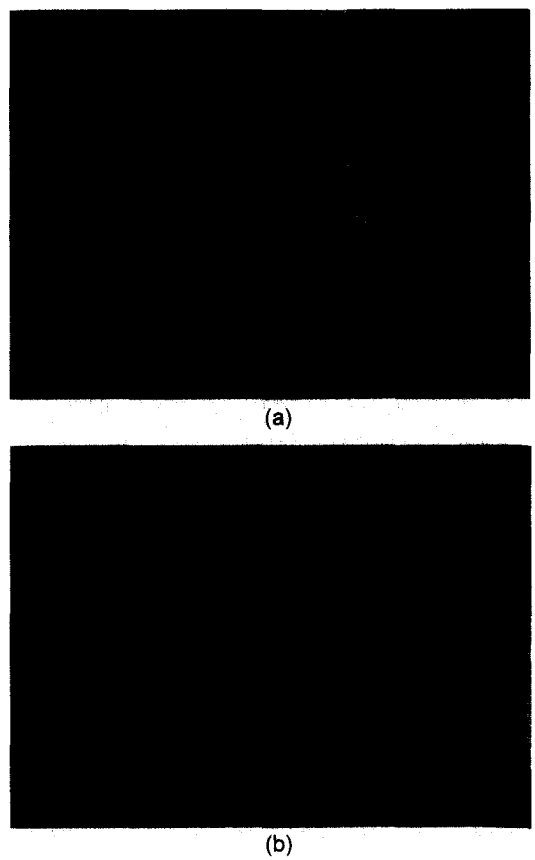

Fig. 2. SEM micrographs of the specimens heat treated at 1200°C with (a) Al_2O_3 and (b) $Al(OH)_3$ as starting materials.

Fig. 2는 두 열처리 시편을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. Al원으로 알루미나를 사용한 시편은 Al_2O_3과 SiO_2으로 추정되는 응집상들이 관찰되었고 $Al(OH)_3$를 사용하였을 경우보다 휘스커상의 크기는 조대하지만 대부분 빗자루모양과 같이 한줄기에서 여러 갈래로 갈라지는 형상을 이루는 것으로 관찰되었다.

$Al(OH)_3$을 출발물질로 사용하였을 경우 미 반응 분말상이나 응집상은 관찰되지 않았으며 밤송이와 같은 형상의 휘스커들이 관찰되었다. 휘스커상의 길이는 평균 약 7 μm이고 두께는 평균 약 0.4 μm으로 관찰되었다.

두 원료를 사용하였을 경우의 큰 차이점은 $Al(OH)_3$가 열에 의해 분해되는 수분의 차이에 있고, 불화물인 AlF_3는 수분이 있을 경우 AlF_3 순수상의 분해 온도보다 낮은 약 400°C에서 분해하는 특성을 가지고 있다. 즉 H_2O가 기상반응의 촉매제 역할을 하여 뮬라이트의 합성온도를 낮아지게 하는 원인으로 사료된다.

3.2. 휘스커상의 뮬라이트 합성

휘스커상의 뮬라이트 생성과정과 중간생성물을 관찰하기 위하여 $Al(OH)_3$와 SiO_2, AlF_3가 8 : 7 : 4 몰 비로 혼합된 분말을 5°C/min의 승온 속도로 300~1200°C의 온도구간에서 50°C로 나누어 열처리하였다. 열처리 후 각 각의 시편을 XRD 분석을 통해 상변화와 생성물을 확인하였고, SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

Fig. 3은 각 온도별로 열처리된 혼합분말의 XRD 분석 결과이다. 350°C 열처리까지는 출발원료인 혼합분말과 차이를 보이지 않았지만 350~450°C 구간에서 출발원료의 $Al(OH)_3$ 결정상인 Gibbsite가 완전히 없어지고 Boehmite가 약간 생성되었으나, AlF_3는 결정상을 잃지 않고 있다. 그러나 500°C까지의 온도변화에 따른 $Al(OH)_3$의 상변화에 따라 AlF_3 전체의 강도 값은 감소하였다(Fig. 3(a)).

800°C 전까지의 온도 구간에는 AlF_3 상만이 존재하였다. 이것은 Boehmite가 450°C 이상의 온도에서 상전이하여 비정질로 존재하고 SiO_2 또한 계속해서 비정질상태로 존재하고 있기 때문인 것으로 판단된다. 800°C에서 토파즈상을 관찰할 수 있었다. 또한 미량의 뮬라이트상이 관찰되었다. 800~900°C 온도 구간에서는 토파즈와 뮬라이트 두 상 모두가 잘 발달하였다. 그러나 1000°C 이상의 온도에서는 토파즈상의 강도 값은 감소하지만 뮬라이트의 강도 값은 증가하였다(Fig. 3(b)).

열처리 온도가 증가함에 따라 토파즈상의 계속적인 감소가 관찰되었고 1100°C에서는 토파즈상은 관찰되지 않았고 이 후 온도에서는 뮬라이트 상만이 관찰되었다(Fig. 3(c)).

Fig. 4는 각 온도별로 열처리된 혼합분말을 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조 사진들이다. Fig. 4(a)는 출발원료인 혼합분말의 미세구조 사진이다. 입자 크기가 큰 것은 Gibbsite이고 작은 크기의 분말은 비정질 실리카와 AlF_3로 EDS분석 결과 알 수 있었다. ~450°C까지 열처리된 시편과 미세구조에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 500°C

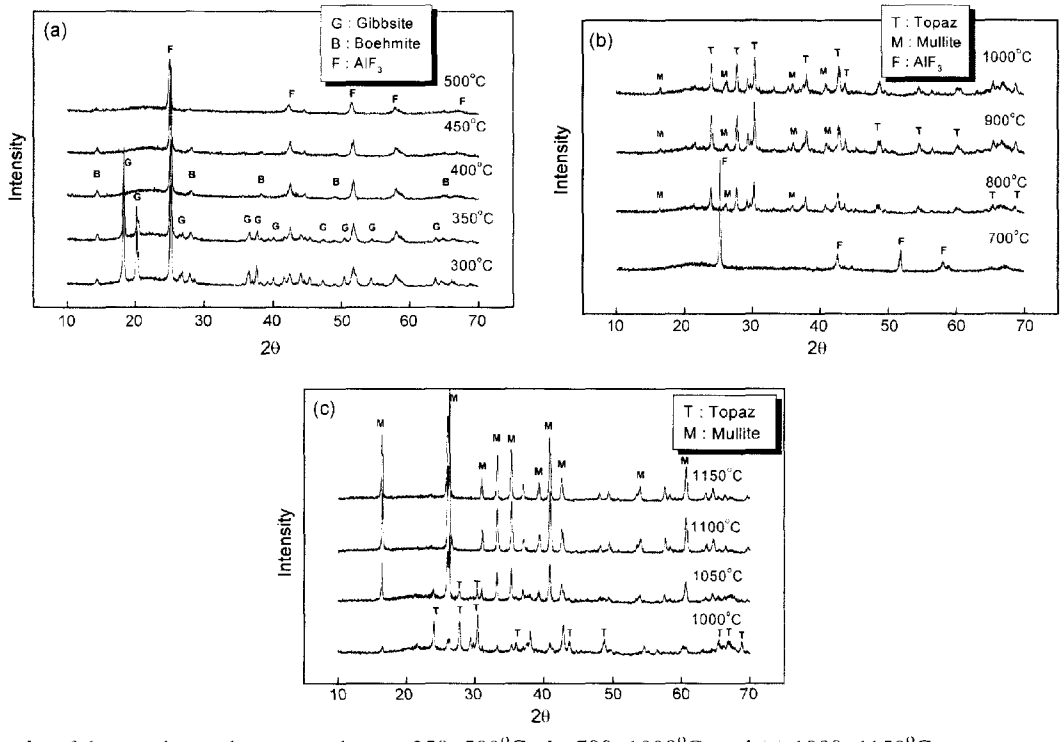

Fig. 3. XRD peaks of the specimens heat treated at (a) 350~500°C, (b) 700~1000°C, and (c) 1000~1150°C.

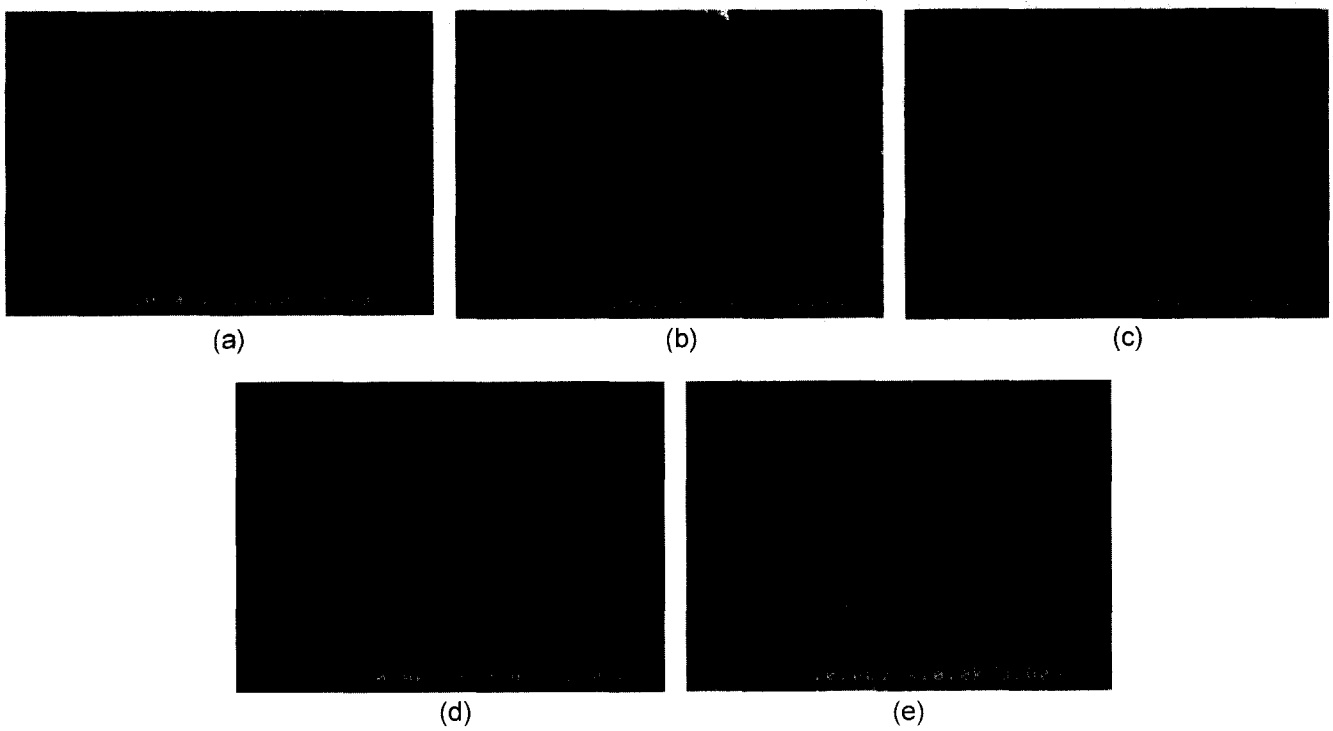

Fig. 4. SEM micrographs of the specimen with mol ratio of 8 : 7 : 4 heat treated (a) 25°C, (b) 500°C, (c) 750°C, (d) 800°C, and (e) 1050°C.

에서 열처리된 시편의 표면은 매끈한 유리상으로 덮인 것 같이 관찰되었다. 이 후 700°C 열처리 구간까지 미세구조상의 큰 변화는 없었다(Fig. 4(b)).

Fig. 4(c)는 750°C 온도에서 열처리한 미세구조 사진으로 표면이 매끈한 유리질의 표면에서 다시 출발원료와 유사한 표면 형상으로 변화하였으나, 표면에 기공이 많이 발생한 것을 관찰할 수가 있었다. 800°C의 온도에서 열처리한 시편에서는 엽상과 미량의 휘스커상이 존재하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4(d)).

Fig. 4(e)는 1050°C에서 열처리된 시편의 미세구조 사진이다. 800°C의 미세구조사진과 비교해 볼 때 엽상이 감소하고 휘스커상이 증가하였다.

$Al(OH)_3$와 SiO_2, AlF_3계에서 휘스커상의 뮬라이트가 합성되는 것은 위 XRD와 SEM 결과로부터의 고찰되는 다음과 같은 주요 반응으로 사료된다.

AlF_3는 Gibbsite의 열분해로 발생된 H_2O와 반응해서 Al_2O_3와 HF를 생성하게 될 것으로 판단된다.

$$2AlF_3 + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6HF \quad (1)$$

AlF_3는 1294°C에서 증기압이 767 mmHg이고 약 1300°C에서는 쉽게 분해가 일어난다. 하지만 H_2O가 존재할 경우 400°C의 낮은 온도에서 분해되는 물성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 또한 $Al(OH)_3$를 열처리하면 여러 단계의 상전이 과정을 거쳐 최종적으로 α-알루미나가 되며 이런 과정에서 H_2O가 발생하게 된다. 이런 출발물질의 물성으로 반응식 (1)을 설명할 수 있다.

반응(1)에서 발생된 HF는 비정질의 SiO_2와의 반응하여 SiF_4 가스를 발생시킬 것으로 생각된다.

$$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2H_2O \quad (2)$$

HF생성과 HF와 SiO_2의 반응은 500°C에서 열처리된 시편의 표면이 매끈한 유리상으로 덮인 것 같이 관찰되었던 Fig. 4(b)로 예상할 수 있었다. (1), (2) 반응은 Fig. 3(a)의 결과와 500~800°C 열처리구간의 미세구조 관찰결과(Fig. 4)로 800°C 이전 온도까지 계속되는 것으로 판단된다.

800°C 부근에서 SiF_4 가스상은 알루미나, SiO_2와 반응하여 엽상의 토파즈를 형성하고,

$$6Al_2O_3 + 4SiO_2 + 3SiF_4 \rightarrow 3(2Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot SiF_4) \quad (3)$$
Fluorotopaz

약 1000°C에서는 엽상의 토파즈가 열분해되어 침상의 뮬라이트와 가스상의 SiF_4를 생성하는 것으로 사료된다.

$$3(2Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot SiF_4) + SiO_2 \rightarrow 2(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + 3SiF_4 \quad (4)$$
Fluorotopaz Mullite

반응식 (3)에 의해 생성된 엽상의 토파즈는 Gibbsite가 열분해 될 때 (001)면으로 벽개를 일으키는데 이런 이유

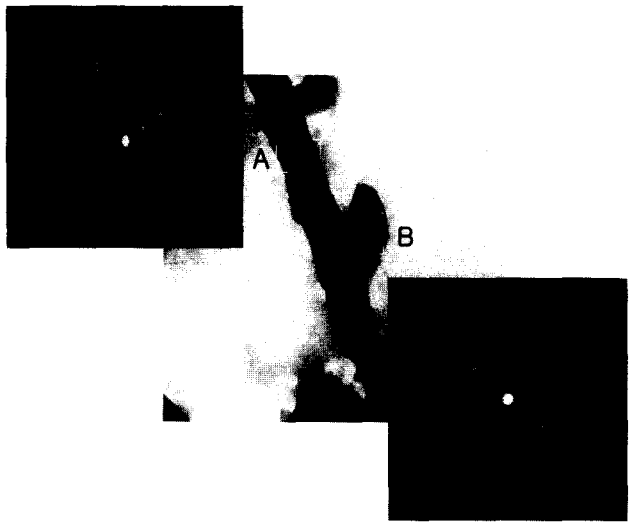

Fig. 5. TEM micrograph of Mullite whisker and Topaz heat-treated at 800°C.

로 염상으로 토파즈가 합성되는 것으로 생각된다.

일반적인 뮬라이트 합성 방법에 비해 본 실험에서의 낮은 열처리 온도에서의 합성은 식 (1), (2)에서의 알 수 있듯이 Gibbsite의 열분해로 생성된 H_2O가 촉매제로 작용한다는 것이 주원인으로 사료된다.

뮬라이트 합성 과정에서 생성되며 반응에서 중요한 역할을 하는 SiF_4와 H_2O는 가스상태이기 때문에 반응이 종료된 후에는 그만큼의 중량감소가 예상되어 진다. 이러한 반응을 검증하기 위해 열처리 시료의 중량변화를 측정하였다. 열처리전 시편의 무게와 열처리후의 무게를 측정한 결과 무게 감소율은 약 38.3%으로 측정되어졌다. 이론상으로 계산된 무게 감소율 38.2%에 거의 일치함을 알 수 있었다.

3.3. 휘스커상 특성평가

Fig. 5는 800°C에서 열처리한 시편을 TEM으로 분석한 결과이다. 제한시야 회절법을 이용하여 A, B 두 부분의 회절패턴을 분석한 결과 A부분은 뮬라이트였고 B부분은 토파즈상임을 알 수 있었다. 또한 관찰된 모든 침상이 A부분의 회절패턴과 같은 결과를 보였다. Fig. 4(d)에서 관찰되었던 크기가 작고 소량의 침상이 뮬라이트 휘스커임을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 1200°C에서 열처리한 시편을 TEM으로 분석한 결과이다. 다른 형상의 입자 없이 침상만이 관찰되었고 관찰된 침상 모두 Fig. 6(a)와 같이 단결정 뮬라이트의 회절패턴을 보였다. 뮬라이트 휘스커의 성장 방향은 [001] 방향이었으며, 성장방향에 평형한 면은 {110}면이었다. Fig. 6(b)는 휘스커 끝 부분을 고분해능 이미지로 관찰한 것이다. 격자무늬가 선명하게 관찰되었고 뮬라이트의 {110} 면과 일치하였다. (110)면 사이의 면간 거리는 5.34 Å으로

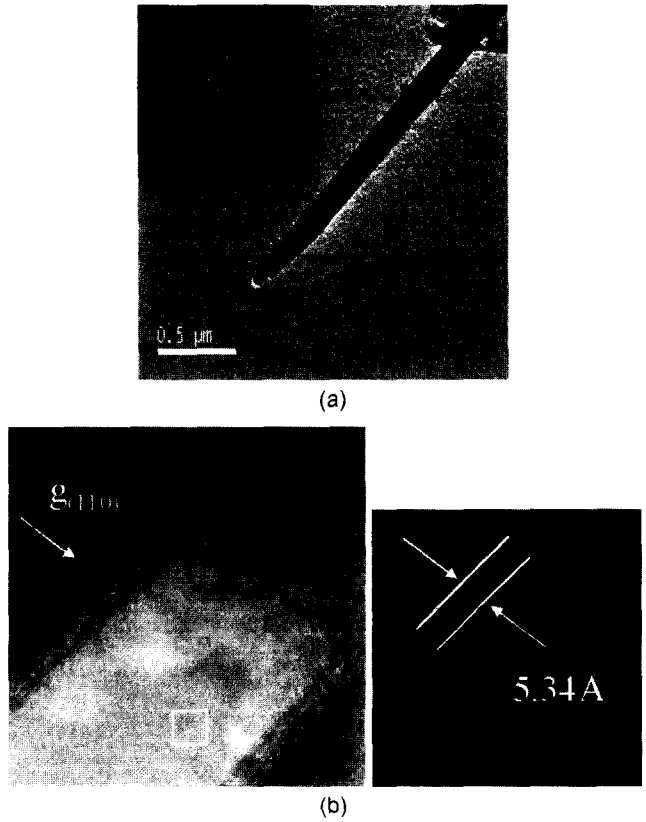

Fig. 6. TEM micrograph of Mullite whiskers heat-treated at 1200°C; (a) bright image and diffraction pattern and (b) HRTEM image of the tip of a whisker and interplanar spacing of (110).

측정되었다.

휘스커 끝 부분은 전형적인 기상반응의 결과로 나타나는 미세구조 이미지를 나타내고 있고 액상이 개재된 반응에서 나타나는 작은 방울형상이 SEM, TEM 관찰 시 발견되지 않았다. 이것은 휘스커 성장 기구가 기상-고상 반응임을 뒷받침해 주고있다.

뮬라이트 휘스커의 화학적 조성을 ATEM(Analytical TEM)으로 조사하였다. Cliff-Lorimer법[9]을 이용하여 정량하였고 Al_2O_3 함유량이 73.56(1.39)wt%로 측정되었다(괄호 안의 수치는 표준편차를 나타낸 것이다). 이 Al_2O_3 함유량은 합성하고자 하였던 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 뮬라이트가 함유하는 약 72 wt%에 거의 비슷한 결과를 보이고 있다.

4. 결 론

Al원으로 $Al(OH)_3$와 Al_2O_3를 사용하고 SiO_2, AlF_3 분말을 출발물질로 사용하여 휘스커상의 뮬라이트를 합성하였다.

출발물질로 $Al(OH)_3$를 사용한 경우가 Al_2O_3를 사용한 결과보다 휘스커 크기는 작지만 균일한 형상과 1100°C의 낮은 온도에서 미반응물질 없이 전량 휘스커상의 뮬라이

트를 얻을 수 있었다. 800°C에서 중간생성물인 엽상의 플로르화토파즈가 생성되었으며 1000°C부터 시작되는 토파즈의 열분해로 1100°C에서 휘스커상의 뮬라이트가 합성되었다. 무게 감소율의 측정으로 합성반응시 기상개재가 있었음을 확인할 수 있었다.

1200°C에서 합성된 뮬라이트 휘스커는 성장 방향이 [001] 방향이었으며, 성장방향에 평형한 면은 {110}면이었다. (110)면 사이의 면간 거리는 5.34 Å으로 측정되었다. 뮬라이트를 이루는 Al_2O_3의 함유량은 73.56(1.39) wt%로 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 뮬라이트의 함유량과 유사하였다. 휘스커상의 평균 길이는 약 7 μm이고 두께는 약 0.4 μm이었다.

휘스커 끝부분의 미세구조와 액상이 개재된 반응에서 나타나는 작은 방울형상(drop-let)이 발견되지 않았다. 이것은 휘스커 성장 기구가 기상-고상 반응임을 뒷받침해 주고 있다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 경남대학교 학술 연구 조성비에 의하여 연구된 것임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. I. A. Aksay and J. A. Pask, "Stable and Metastable Eqilibria in the System SiO_2-Al_2O_3," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** [11-12] 507-12 (1975).
2. Q. M. Yuan, J. Q. Tan, and J. G. Jin, "Preparation and Properties of Zirconia Toughened Mullite Ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [3] 265-67 (1986).
3. M. I. Sack, K. Wang, G. W. Scheiffele, and N. Bozkurt, "Effect of Composition on Mullitization Behavior of Alumina/Sillica Microcomposite Powders," *J. Am. Ceram, Soc.*, **80** [3] 663-72 (1997).
4. S. Wu and N. Claussen, "Fabrication and Properties of Low-Shrinkage Reaction Bonded Mullite," *J. Am. Ceram. Soc*, **74** [10] 2460-63 (1991).
5. I. Talmy and D. Haught. Proc. 12th Conf. on Composite Materials and Structures, *in NASA conf. publ. 3018*, 1-11 (1988).
6. I. Talmy and D. Haught, "Mullite Whisker Preparation," *U.S. Patent 4,948,766*, 1990.
7. D. Haught, I. Talmy, D. Divecha, and S. Karmarkar, "Mul-Lite Whisker Felt and its Application in Composites," *Mater. Sci. and Eng.*, **A144** 207-14 (1991).
8. Y.-M. Chiang, J. S. Haggerty, R. P. Messner, and C. Demetry, "Reaction-based Processing Methods for Cermic-Matrix Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68** [2] 420-28 (1989).
9. D. B. Williams and C. B. Carter, Tramsmission Electron Microscopy; pp. 599-620, Plenum Press, New York and London, 1996.