

Characterization of Mullite Whiskers Synthesized with Composition of Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃

Hong-Lim Lee and Jong-Bong Kang[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received April 24, 2006; Accepted May 23, 2006)

Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃ 조성으로 합성된 물라이트 휘스커의 특성평가

이홍림 · 강종봉[†]

경남대학교 신소재공학부

(2006년 4월 24일 접수; 2006년 5월 23일 승인)

ABSTRACT

Mullite whiskers were synthesized by a vapor-solid reaction with Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃. The heat treatment temperature did not affect the shape of mullite whisker but the composition change resulted in different sizes. The first one was 30 – 50 μm in size with the aspect ratio of 60 and above, and the second one was 600 μm and below in size with the aspect ratio of 15 and below. The Al₂O₃ content in formed mullite whisker was 73.57 – 80.29 wt%, which is high Al₂O₃ content composition. The Young's modulus and the hardness measured by nano-indentation method were 136.7 GPa and 19.81 GPa, respectively.

Key words : Mullite whiskers, Vapor-solid reaction, Nano-indentation

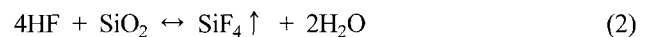
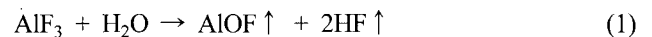
1. 서 론

물라이트는 고온, 산소 분위기에서 우수한 물성을 가지므로 휘스커상의 물라이트는 고온용 복합재료의 강화물질로 주목받고 있는 재료이다.^{1,2)} 이런 이유로 물라이트 휘스커 합성방법과 공정변수에 따른 크기와 조성에 대하여 많은 연구가 보고되었다. 형태상으로는 Moyer³⁾가 100 μm 크기의 물라이트 휘스커를 합성하였다는 보고 이외에는 합성된 물라이트 휘스커 대부분이 30 μm 보다 작았다. 조성에 대해서는 Mer 그리고 Thomas⁴⁾가 AlF₃와 SiO₂의 혼합분말을 열처리하여 Al₂O₃/SiO₂ 비가 1.5~1.83의 범위를 가지는 물라이트 휘스커를 합성하였고, Moyer⁵⁾는 같은 방법으로 합성한 결과 65.3 mol% Al₂O₃(1.88Al₂O₃/SiO₂)를 함유하였다고 하였으며, Okada와 Otsuka⁶⁾는 3Al₂O₃+2SiO₂+AlF₃ 20 mol% 조성으로 64.7 mol% Al₂O₃(1.83Al₂O₃/SiO₂)의 조성을 가지는 휘스커를 합성하였고 1200°C에서 2시간 열처리동안 실리카의 증발로 인하여 많은 양의 알루미늄을 함유하는 물라이트를 얻었다고 하였다. 이와 같이 합성된 물라이트 휘스커의 조성은 출발물질에 대해 화학양론적으로 불일치하였으며 넓은 범위를 가지고 있었다. 일반적으로 물라이트는 고용체 범위 내에서 고온 열팽

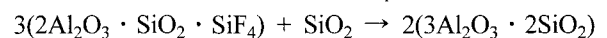
창율⁷⁾과 내화도⁸⁾는 선형적으로 다양하다. 2/1 물라이트와 3/2 물라이트를 비교해보면 2/1 물라이트가 보다 낮은 열팽창율을 가지고 있으며 보다 비등방성으로 알려져 있으므로 만약 휘스커상의 물라이트가 다량의 알루미늄을 함유하고 있다면 보다 고온 분위기에서 유용한 물라이트 형태라고 할 수 있다.

따라서 본 연구는 Al(OH)₃-비정질 SiO₂-AlF₃계에서 출발조성과 열처리 온도 변화에 대하여 합성된 물라이트 휘스커의 형상과 조성비(Al₂O₃/SiO₂) 변화에 대하여 조사하고, 휘스커 자체의 기계적 특성을 분석하여 복합재료로의 여러 가지 응용에 있어 그 특성을 제어하고자 하였다. 또한 MMC, CMC의 프리폼 또는 세라믹 필터로의 응용에 대한 가능성을 조사하고자 하였다.

Al(OH)₃-비정질 SiO₂-AlF₃계로부터 물라이트 휘스커를 합성함에 있어 본 연구는 아래의 반응식을 기초로 수행되었다.



Fluorotopaz



Fluorotopaz

Mullite



[†]Corresponding author : Jong-Bong Kang

E-mail : jbkmat@kyungnam.ac.kr

Tel : +82-55-249-2698 Fax : +82-55-248-5033

2. 실험 방법

출발원료로 평균입경이 2 μm 이하인 Al(OH)₃(H-42, Showadenko)와 평균입경이 18 μm인 비정질 SiO₂(Zeosil 55, Kofran)를 사용하였으며, 기상반응을 유도하기 위해 AlF₃(Duksan Pure Chemical Co., Ltd.)를 사용하였다.

Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃계에서 SiO₂와 AlF₃의 조성비를 7:4로 고정하고 Al(OH)₃를 3~17 몰비로 변화시켜 혼합분말을 제조하였고, 각 조성의 혼합분말을 24시간 불밀하여 혼합, 분쇄하였다. 각 조성의 혼합분말은 밀폐용기에 넣어 튜브 로에서 5°C/min 승온 속도로 1,100~1,500°C 구간에서 100°C의 간격으로 열처리되었다. 밀폐용기는 알루미늄 도가니와 알루미늄 덮개를 이용하고 도가니와 접촉하는 덮개부분과 도가니의 테두리를 연마하여 제작되었다.

상분석을 위해 분말 XRD(X'pert APD system, Philips, Netherlands)를 이용하였으며, 미세구조 분석을 위해 SEM(S-4200, Hidachi, Japan)을 이용하였다. 휘스커상의 결정학적 관찰과 화학양론적 분석을 위해 TEM(Tecnai-20, Philips, Netherlands)과 TEM에 장착된 EDS(CM200ST, EDAX, U.S.A.)을 사용하였다. 최종 열처리 시편의 기공율과 기공크기 및 분포 분석은 기공율측정장치(AutoPore IV 9510, Micromeritics, U.S.A.)를 이용하였고 휘스커상의 기계적 특성평가를 위해 나노인덴테이션(Triboscope, Hysitron, U.S.A.)과 주사탐침현미경(AutoProbe CP_R, ThermoMicroscope, U.S.A.)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조성변화

SiO₂와 AlF₃의 조성비를 7:4로 고정하고 Al(OH)₃를 3~17 몰비로 변화시켰다. 이 같은 조성변화는 물라이트 합성에 참여하는 Al₂O₃의 조성변화이며 그 범위는 59.8~81.7 wt% (46.6~72.4 mol%)이다.

Fig. 1은 혼합분말을 1,100°C에서 열처리 한 후 XRD 분석한 결과이다. Al(OH)₃가 3 몰이 혼합된 시편에서 SiO₂ 결정상인 크리스토팔라이트와 물라이트가 검출되었고, Al(OH)₃가 14 몰이 혼합된 시편에서 소량의 α-Al₂O₃와 물라이트가 검출되었으며, 3 몰과 14, 17 몰을 제외한 조성에서는 물라이트만이 검출되었다. Al(OH)₃가 3 몰인 시편에서의 크리스토팔라이트의 존재는 다량의 SiO₂를 함유하는 조성이므로 물라이트 합성반응에 참여하지 못한 SiO₂가 존재하였기 때문이며 이와 마찬가지로 14 몰 이상의 Al(OH)₃를 첨가한 조성의 시편은 다량의 Al원이 존재하기 때문에 미 반응 Al₂O₃가 최종생성물로 나타나게 된 것으로 판단된다.

Fig. 2는 1,100°C 열처리 후 조성별 미세구조로 물라이트 휘스커 크기에 따라 크게 두 그룹으로 나누어졌으며 그

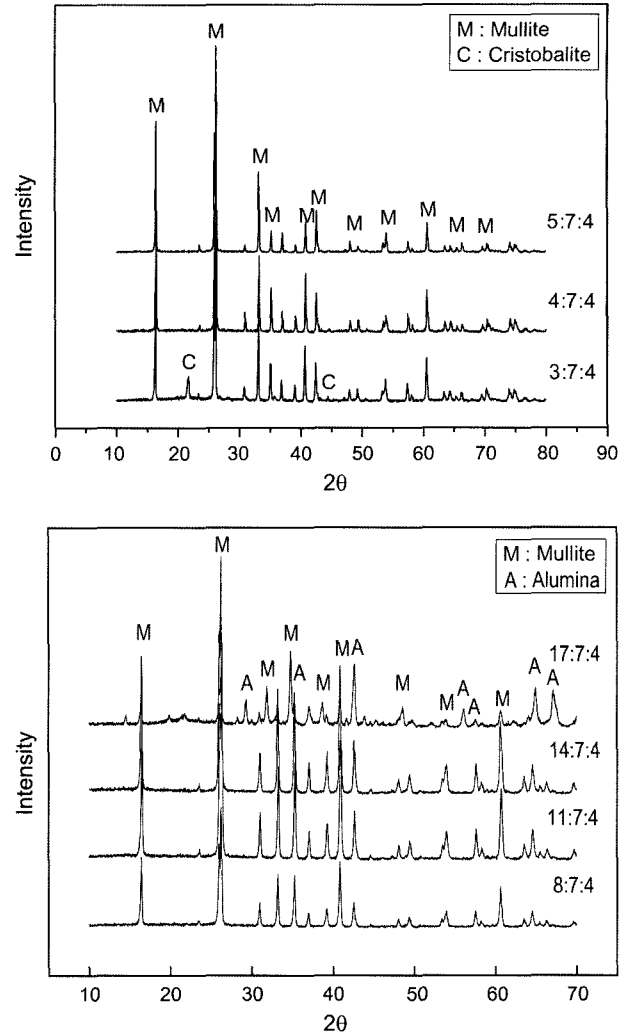


Fig. 1. XRD patterns of the Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃ mixture with molar ratio of 3:7:4~17:7:4 heated at 1,100°C.

를 내 Al(OH)₃ 조성변화에 대한 길이나 형상변화는 크게 나타나지 않았다. 첫 번째 그룹은 휘스커 길이가 30~50 μm이며 종횡비가 60 이상이고 중심에서 여러 방향으로 자라는 형상을 가지면서 휘스커 끝이 2~3개 정도의 가지를 가지는 Al(OH)₃가 6~17 몰인 조성그룹이고, 두 번째 그룹은 휘스커 길이가 100~600 μm이며 종횡비가 약 15 이하이고 양끝 부분에서 여러 개의 가지를 가지는 Al(OH)₃가 3~5 몰인 조성그룹이다. Fig. 3은 열처리 온도변화에 따른 휘스커의 미세구조로 현저한 길이변화나 형상변화는 관찰되지 않았다. 이는 물라이트 휘스커 합성과 성장이 약 1,100°C에서 완료되기 때문으로 생각된다.

각 조성별로 합성된 물라이트 휘스커는 모두 성장방향이 [001]이고 평행한 면은 {110}임을 TEM 분석을 통해 확인하였다. Fig. 4는 Al(OH)₃ 조성변화에 대한 1,100°C에서 합성된 물라이트 휘스커에 함유된 Al₂O₃ 양을 나타낸 것으로 각 조성별로 임의로 20개의 휘스커를 선택하여 Cliff

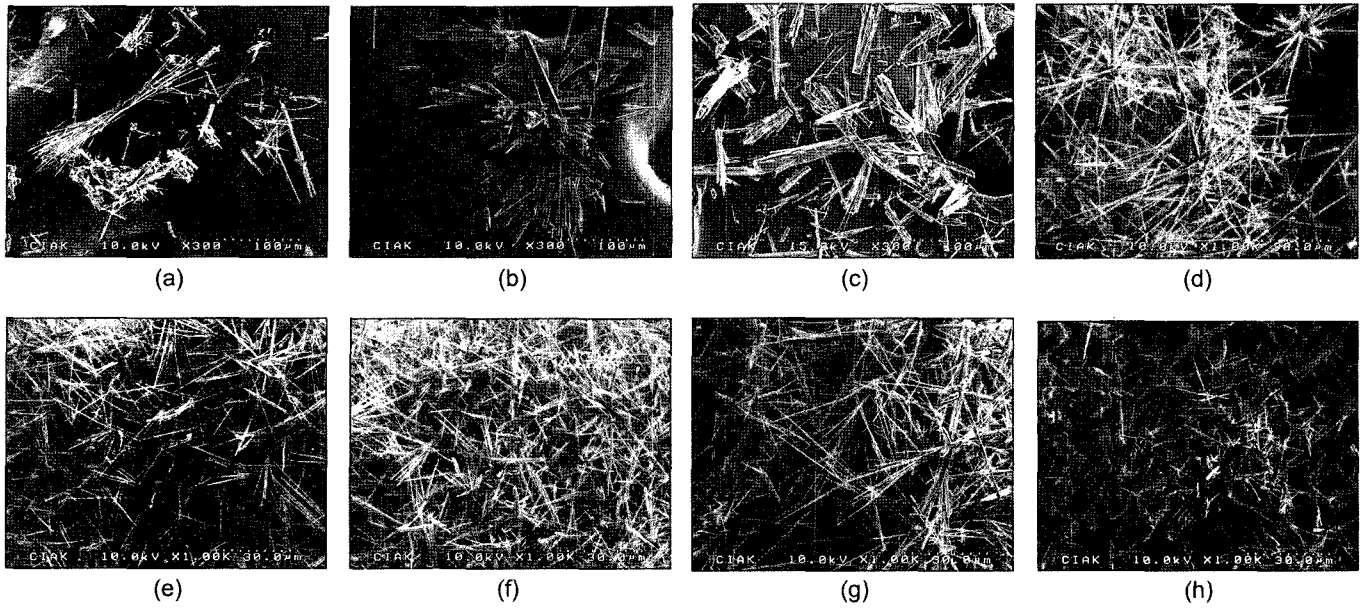


Fig. 2. SEM micrographs of the $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-SiO}_2\text{-AlF}_3$ mixture with molar ratio of (a) 3:7:4, (b) 4:7:4, (c) 5:7:4, (d) 6:7:4, (e) 8:7:4, (f) 11:7:4, (g) 14:7:4, and (h) 17:7:4 heated at $1,100^\circ\text{C}$.

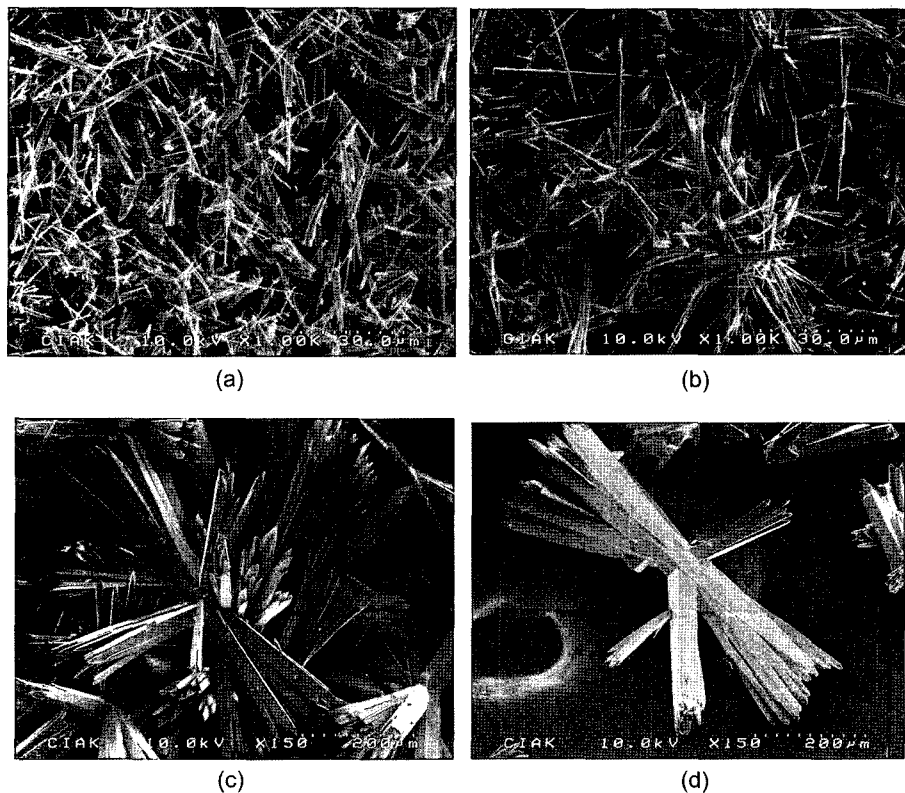


Fig. 3. SEM micrographs of mullite whiskers synthesized by heating the $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-SiO}_2\text{-AlF}_3$ mixture with molar ratio of 8:7:4 at (a) $1,300^\circ\text{C}$ and (b) $1,500^\circ\text{C}$ and molar ratio of 5:7:4 at (c) $1,300^\circ\text{C}$ and (d) $1,500^\circ\text{C}$.

Lorimer⁹⁾ 법으로 정량 분석한 결과 Al_2O_3 함유량이 평균 73.57~80.29 wt%($1.64\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \sim 2.4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 범위에 있

는 다량의 알루미늄을 함유한 몰라이트 조성으로 나타났다. 출발조성이 8 몰의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 인 경우 Al_2O_3 가 73.57 wt%

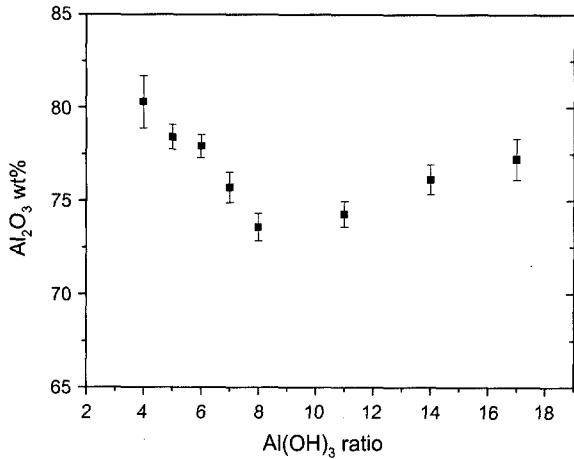


Fig. 4. Al₂O₃ contents of mullite whiskers as a function of amount of Al(OH)₃.

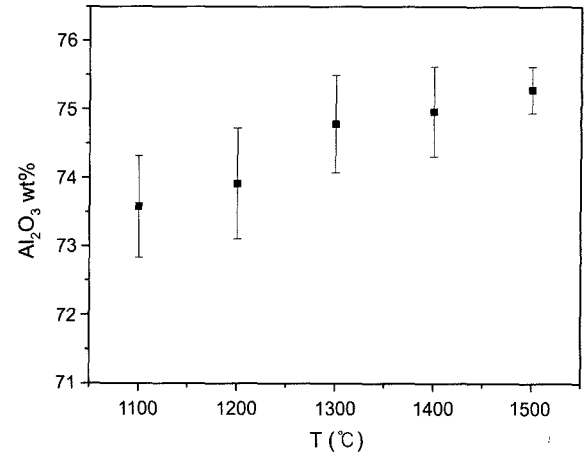


Fig. 5. Al₂O₃ contents of mullite whiskers as a function of heating temperature.

로 1.64/1(Al₂O₃/SiO₂) 물라이트였고 Al(OH)₃를 증가시킬수록 물라이트의 Al₂O₃ 함유량이 증가하여 17 몰일 때 Al₂O₃가 77.24 wt%로 2/1 물라이트였다. 그러나 8 몰을 제외한 14~17 몰의 Al(OH)₃를 가지는 출발조성으로부터 합성된 물라이트 휘스커는 예상보다 적은 양의 Al₂O₃를 함유하였다. 이는 Al(OH)₃가 물라이트 조성영역 내에 있지만 물라이트 합성에 참여하지 못하고 상전이가 일어나 미량의 α-Al₂O₃로 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 이와 대조적인 결과로 8 몰 이하의 Al(OH)₃를 사용한 경우 출발조성이 다량의 SiO₂를 함유하지만 Al₂O₃가 다량 함유된 물라이트 휘스커가 생성되었다. 이 중 4 몰의 Al(OH)₃를 첨가하였을 경우 합성된 물라이트는 80.29 wt%의 Al₂O₃를 함유하였는데 이는 2.4/1 물라이트로 Aksay와 Pask¹⁰⁾가 보고한 Al₂O₃ 고함량 물라이트 경계조성에 가까웠다. 이와 같은 결과는 Al(OH)₃로부터 분해되는 물의 양이 적어 물라이트 합성 반응 중 기상으로부터 SiO₂ 생성이 적고 기상으로 많은 양의 Si 원이 존재하기 때문으로 판단된다. 그리고 이를 뒷받침해 주는 현상으로 Al(OH)₃ 양을 적게 사용 할수록 물라이트 휘스커를 제외한 밀폐용기와 덮개에 다량의 Si를 함유하는 유리상이 두껍거나 넓은 면적으로 코팅되는 것을 발견할 수 있었다.

Fig. 5는 8:7:4 조성의 혼합분말을 1,500°C까지 열처리 온도를 변화시켜 합성된 물라이트 휘스커의 Al₂O₃ 함량을 분석한 결과이다. 모든 시편은 1,100°C에서 1시간 유지한 뒤 목적온도까지 승온시켜 2시간의 유지시간을 주어 열처리된 것으로 열처리 온도가 증가할수록 Al₂O₃ 양이 증가하였다. 1,500°C에서 열처리된 시편은 Al₂O₃가 75.28 wt% (1.79/1 물라이트)로 1,100°C 열처리 시편보다 1.71 wt% 증가된 양을 함유하고 있었다. 이것은 물라이트가 합성될 때 나타나는 플루오르토파즈 분해로 인한 SiO₂의 감소^{3,11)} 때문이 아니라 1,100°C 물라이트 휘스커 합성 후 온도가

증가됨에 따라 합성된 물라이트로부터 SiO₂ 승화에 의한 Al₂O₃ 증가¹²⁾로 판단된다. 그리고 1,100°C에서 열처리된 5:7:4 조성과 8:7:4 조성의 시편을 1,500°C로 다시 열처리하였을 경우 시편의 무게 감소율은 조성에 관계없이 약 0.16%로 Fig. 5의 결과인 Al₂O₃ 양의 증가와 거의 일치하였다. 그러나 1,500°C에서도 물라이트 결정상과 휘스커 형상도 유지하면서 2/1 물라이트에 가까운 조성이므로 고온 환경에서의 응용에도 안정할 것으로 판단된다.

3.2. 휘스커의 기계적 특성

휘스커는 두께가 마이크로 이하의 단위이기 때문에 종래의 기계적 특성평가 기기로는 불가능하므로 복합체에 적용하여 간접적으로 특성을 평가하였다. 그러나 최근 박막 연구에서 박막의 기계적 특성을 평가하기 위해 이용되고 있는 나노인덴테이션을 이용하여 휘스커 자체의 탄성계수 및 경도를 측정하였다. Fig. 6은 합성된 물라이트 휘스커에

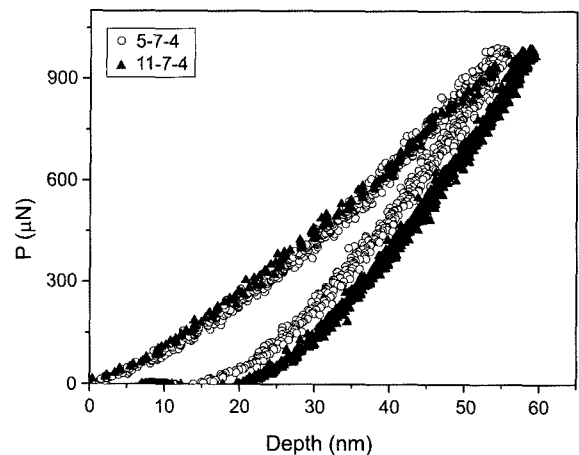


Fig. 6. Load-displacement curves for mullite whiskers.

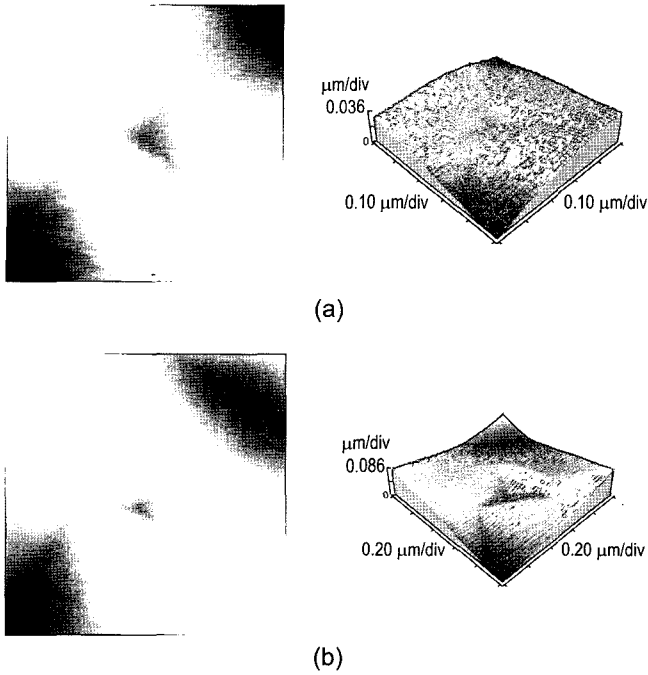


Fig. 7. Atomic force micrographs of (a) a residual impression and (b) fractured surface of mullite whisker.

대한 하중-변위 곡선이며 압자로 베르코비치(berkovich)를 사용하였고 인가 하중은 최대 1,000 μN 이었다. 탄성계수 (E_p)와 경도는 출발조성이 5:7:4인 경우 136.7 GPa과 19.81 GPa로 측정되었고 11:7:4 조성일 경우 각각 127.2 GPa과 16.80 GPa로 측정되었다. 측정된 경도 값은 보고된 물라이트 단결정의 실온에서 경도값 약 15 GPa¹³⁾에 비해 높은 수치로 나타났는데 이는 응력장 영역에서 결함이 적기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 7(a), (b)는 압입시험 후 압흔 자국의 2, 3차원이미지이며, 특히 (b)는 압입시 파괴가 일어났을 경우의 이미지이다. 압입시험 시 파괴가 일어날 경우 모두 길이방향의 직각인면 즉 (001)면으로 파괴가 일어난다는 것을 알 수 있었다. 원자간 결합 중 F 또는 OH와의 약한 결합 때문에 플루오르토파즈는 (001)면으로 벽개면을 가지는 것으로 알려져 있고 본 시스템 또한 플루오르토파즈로부터 F의 분해로 물라이트가 형성되기 때문에 물라이트 휘스커의 벽개면 형성은 플루오르토파즈로부터 기인되었다고 생각된다.

3.3. 복합체용 프리폼

혼합분말의 형상유지와 벌크체로의 응용에 있어 성형 방법으로 가압성형법을 이용하였을 경우 같은 조성임에도 불구하고 일반 분말상태보다 물라이트 휘스커의 길이가 짧고 중횡비도 낮다. 그러나 밀폐용기를 몰드로 사용하고 충전밀도(Tap density)를 주었을 경우 최종 벌크내의

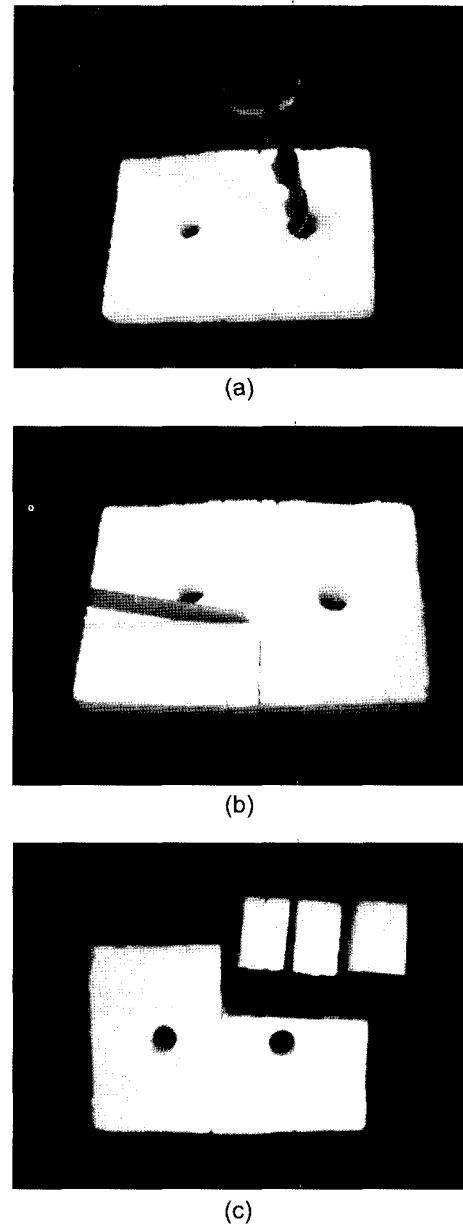


Fig. 8. Photographs of (a) drilling, (b) cutting, and (c) finishing works for mullite preform.

물라이트 휘스커는 길이와 중횡비가 분말상태로 열처리되었을 경우와 유사하고 시편취급에도 큰 문제가 없으며 가공성도 뛰어나고 부피의 팽창이나 수축도 거의 없었다. Fig. 8은 충전밀도를 주어 제조된 프리폼에 대하여 드릴을 이용한 천공작업과 칼을 이용한 절단 작업을 행하는 사진으로 이때 프리폼은 가로 8 cm, 세로 5.5 cm이고, 두께는 0.8 cm였다. 이와 같이 가압성형을 이용하지 않아도 벌크의 강도와 가공에 의한 파괴가 일어나지 않는 것은 Fig. 9와 같이 물라이트 휘스커가 일정한 배열 방향이 없고 상호교차성장(Intergrown)하기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃계에서 SiO₂와 AlF₃의 조성비를 7:4로 고정하고 Al(OH)₃의 몰비를 변화시켜 조성의 영향과 열처리 온도 변화에 대한 물라이트 휘스커의 특성을 관찰하였고 소성체의 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열처리 온도는 물라이트 휘스커의 길이나 형상에 영향을 주지 않았지만 조성의 변화에 따라 두 분류로 나누어졌다. 첫 번째 휘스커 길이가 30~50 μm이며 중형비가 60 이상인 Al(OH)₃가 6~17 몰이 함유된 조성그룹이고 두 번째는 휘스커 길이가 <600 μm이며 중형비가 약 15 이하인 Al(OH)₃가 3~5 몰이 함유된 조성그룹이다.

2. 조성변화에 따른 물라이트 휘스커의 Al₂O₃ 함량은 73.57~80.29 wt%(1.64Al₂O₃·SiO₂~2.4Al₂O₃·SiO₂) 범위 내에 있는 다량의 알루미늄을 함유한 물라이트 조성으로 나타났다.

3. 물라이트 휘스커 자체의 탄성계수와 경도를 나노인덴테이션으로 측정된 결과 출발조성이 5:7:4인 경우 각각 136.7 GPa와 19.81 GPa로 측정되었고 11:7:4 조성일 경우 각각 127.2 GPa와 16.80 GPa로 측정되었다. 그리고 Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃계로부터 합성된 물라이트 휘스커는 (001) 벽면을 가지고 있었다.

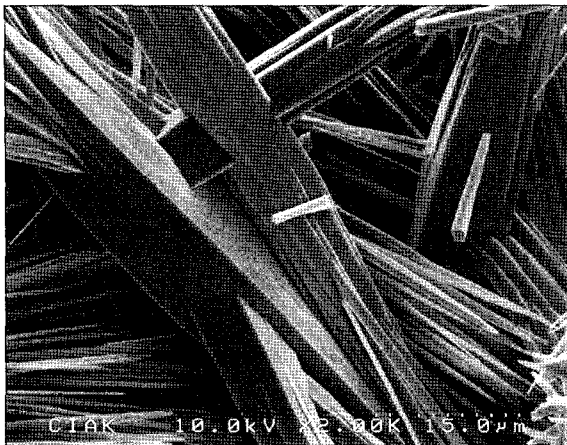
4. 무작위로 배열되고 상호 교차 성장으로 단단한 구조를 형성하는 물라이트 휘스커 소성체는 수축이 거의 없고, 약 80% 기공율을 가지므로 MMC, CMC의 프리폼 그리고 세라믹 필터로 응용될 수 있을 것으로 생각된다.

Acknowledgment

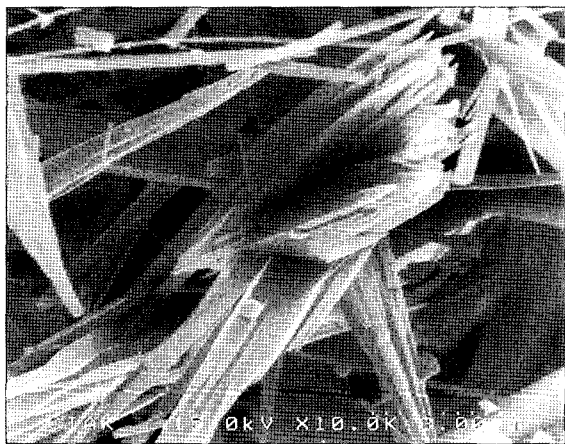
이 논문은 2006년도 경남대학교 학술 연구 조성비에 의하여 연구된 것임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. I. A. Aksay, D. M. Dabbs, and M. Sarikaya, "Mullite for Structural, Electronic, and Optical Application," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [10] 2343-58 (1991).
2. K. Okada and N. Otsuka, "Synthesis of Mullite Whiskers and their Application on Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [10] 2412-18 (1991).
3. J. R. Moyer and P. R. Rudolf, "Stoichiometry of Fluorotopaz and of Mullite Made from Fluorotopaz," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [4] 1087-89 (1994).
4. N. Merk and G. Thoma, "Structure and Compositional Characterization of Submicronic Mullite Whickers," *J. Mater. Res.*, **6** [4] 825-34 (1991).
5. J. R. Moyer, M. S. LaBarge, B. D. Brubaker, and N. N. Hughes, "Kinetics and Mechanism of Formation of Mullite Whiskers," *Mater. Sci. Monogr.*, **68** 57-66 (1991).



(a)



(b)

Fig. 9. SEM micrographs of mutually intergrown whiskers in the samples produced by heating the Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃ mixture with molar ratio of (a) 5:7:4 and (b) 8:7:4 at 1,100°C.

충진밀도를 주어 제작된 시편에 대하여 조성과 열처리 온도 변화에 따른 기공율, 기공크기 및 분포를 측정하였다. 조성과 열처리 온도변화에 의한 기공율변화는 큰 차이 없이 약 80%로 나타났지만 기공크기 및 분포는 휘스커 크기와 같이 조성변화에 의한 두 그룹으로 나타났다. 3~5 몰의 Al(OH)₃를 함유한 시편은 평균 기공크기가 8.3 μm이고 기공분포상의 주된 기공크기는 10 μm로 측정되었다. 두 번째 그룹은 6~14 몰의 Al(OH)₃를 함유한 시편으로 평균 기공 크기는 6.6 μm이었고 주된 기공크기는 0.02 μm로 측정되었다. 80%의 기공율을 가지는 물라이트 휘스커 프리폼은 MMC, CMC의 프리폼 또는 hot-gas separation/catalysis로 상용될 수 있을 것으로 판단되며 in-situ 제조 공정으로 복합체 제조 시 건강상에 위협이 되는 문제를 해결할 수 있고 부피 팽창이나 수축이 적어 near-net shape 복합체 프리폼 또는 세라믹 필터로 적합할 것으로 생각된다.

6. K. Okada and N. Otsuka, "Synthesis of Mullite Whiskers by Vapour Phase Reaction," *J. Mater. Sci. Lett.*, **8** [9] 1052-54 (1989).
7. H. Schneider and E. Eberhard, "Thermal Expansion of Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [7] 2073-76 (1990).
8. W. E. Cameron, "Composition and Cell Dimensions of Mullite," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** [11] 1003-07, 1011 (1977).
9. D. B. Williams and C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy"; pp. 599-620, Plenum Press, New York and London, 1996.
10. 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] 507-12 (1975).
11. X. Miao, "Porous Mullite Ceramics from Natural Topaz," *Mater. Lett.*, **38** 167-72 (1999).
12. J. Zaykoski, I. Talmy, and M. Nori, "Desiliconizaion of Mullite Felt," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [10] 2419-27 (1991).
13. W. Kollenberg and H. Schneider, "Microhaedness of Mullite at Temperatures up to 1000°C ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** 1739-40 (1989).