

α -Al₂O₃/SiO₂ 복합분말의 반응소결에 있어서 물라이트화 거동

이종국*, 김희수, 김 환

서울대학교 무기재료공학과, 서울, 151-742

*조선대학교 재료공학과, 광주, 501-759

Mullitization behavior on the reaction-sintering of α -Al₂O₃/SiO₂ composite powder

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

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Dept. of Materials Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

요 약 알루미나 입자표면에 실리카 흡착층을 갖는 복합분말로 제조된 시편을 반응소결시켜 물라이트화 과정을 고찰하였다. 물라이트화 반응은 알루미나와 cristobalite의 계면에서 낮은 알루미나 함량을 갖는 비정질 aluminosilicate 상이 중간층을 형성하면서 시작되고 이 층을 통한 알루미나의 확산에 의하여 물라이트가 성장되었다. 물라이트는 알루미나의 입자의 표면을 따라 성장하였으며 확산에 의해 성장속도가 제어되었다.

Abstract Sintered bodies were prepared from α -Al₂O₃/SiO₂ composite powders which each alumina particles were surrounded by silica particles and investigated the mullitization behavior on the process of reaction-sintering. Mullitized reaction was started by formation of amorphous aluminosilicate inter-layer and proceeded by diffusion of alumina through this inter-layer. The growth of mullite was happened along the surface of alumina and controlled by the rate of diffusion.

1. 서 론

물라이트(mullite; 3Al₂O₃·2SiO₂)는 알루

미나-실리카계에서 유일한 안정상의 화합물로서 고온강도 및 내열충격성이 우수하고 화학적 안정성이 뛰어나 내화, 구조재료로 사

용될 뿐 만 아니라 저유전율 및 우수한 전기 절연성 때문에 반도체용 기판, 전기절연 소재로 활용되고 있다[1-5].

그러나 몰라이트 내에서의 낮은 확산속도 때문에 완전 치밀화된 소결체를 얻기 위해서는 1700°C 이상의 높은 소결온도가 요구된다. 낮은 온도에서 보다 치밀한 소결체를 얻기 위한 방법 중의 하나로 알루미늄과 실리카 간에 균질한 복합분말을 제조하여 반응소결을 시키는 방법이 시도되고 있는데[6-8] 반응소결법은 제조 비용이 적을 뿐 만 아니라 출발물질로 상용분말을 이용할 수 있는 장점이 있다[9,10].

알루미늄과 실리카를 반응소결시키는 경우 치밀화와 몰라이트화가 동시에 일어나는데 몰라이트화는 알루미늄과 실리카 사이의 계면에서 계면반응에 의해 시작된다. 몰라이트의 성장속도는 몰라이트 층을 통과하는 Al과 Si의 상호 확산에 의존하기 때문에 몰라이트화 반응이 진행될수록 점차 느려지게 된다[11].

본 연구에서는 실리카 졸을 이용하여 이질응집에 의한 방법으로 알루미늄 입자표면에 실리카 흡착층을 갖는 복합분말을 제조한 다음 이 분말로 제조된 시편을 1450°C에서 장시간 반응 소결시켜 몰라이트화 반응과정을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 이질응집법에 의한 복합분말의 제조

이질응집법에 의한 α -Al₂O₃/SiO₂ 복합분말 및 성형체의 제조는 참고문헌 12와 동일한 방법으로 하였다[12].

2.2. 시편의 소결

성형시편은 전기로를 이용, 1300°C, 1400 및 1450°C로 각각 소결을 행하였는데, 소결 시간은 1300°C와 1400°C의 경우에는 각각 3시간, 1450°C의 경우에는 1.5시간에서 81시간까지 행하였으며, 소결온도까지의 승온 속도는 250°C로 하였다.

2.3. 소결특성 및 소결체 분석

소결한 시편의 밀도를 Archimedes법을 이용하여 측정하였으며 소결시간에 따른 상 변화를 살펴보기 위하여 소결시간을 달리한 시편에 대하여 분말 X-선 회절분석(Rigaku D/MAX II A)과 FT-IR 분석(Perkin Elmer 1725X/8700)을 행하였다. X-선 회절분석은 Si(111) 웨이퍼를 표준으로 하여 2 θ 값을 보정하였고 cristobalite(101), α -알루미나(113), 몰라이트(210) 피크의 강도를 이용하여 Wang 등[13]에 의하여 제안된 식으로 몰라이트화 정도를 분석하였는데 이때 사용된 식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} S/A &= 0.296 \times I_{Si(101)} / I_{Al(113)}, \\ S/M &= 0.203 \times I_{Si(101)} / I_{M(210)} \end{aligned} \quad (1)$$

위 식에서 S, A, M은 cristobalite, 알루미나, 몰라이트의 무게분율을 각각 나타낸다.

열처리 시편은 다이아몬드 paste 및 0.3 μ m의 알루미늄 분말을 사용하여 연마를 행한 후 thermal etching을 행하였으며 에칭 후 시편을 주사전자 현미경(JEOL JSM-35)으로 미세구조를 관찰하였다. 또한 시편을 얇게 절단한 후 ion milling(Gatan; Duo mill 600)한 다음 투과전자현미경(TEM; JEOL 2000FX) 및 EDS 분석(EDAX PV 9900)을

행하여 물라이트화 과정을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결시편의 특성

1450°C에서 3시간 소결한 시편은 밀도가 3.06 g/cm³이었으며 상대밀도로 95 % 이상의 치밀화를 나타내었다. Fig. 1에는 1300°C 및 1450°C로 3시간 소결한 시편의 주사전자현미경 사진을, 그리고 Fig. 2에는 XRD 분석 결과를 나타내었다. SEM 사진과 XRD 피크

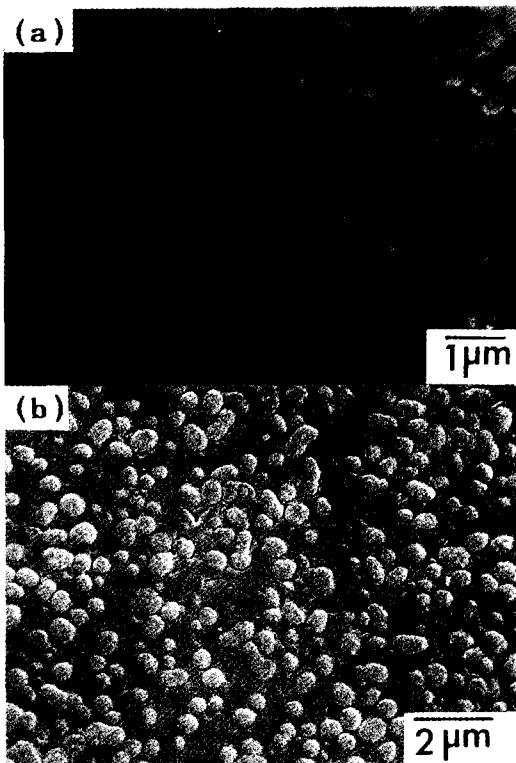


Fig. 1. Scanning electron micrographs of specimens sintered (a) at 1300°C and (b) 1450°C for 3 h, respectively.

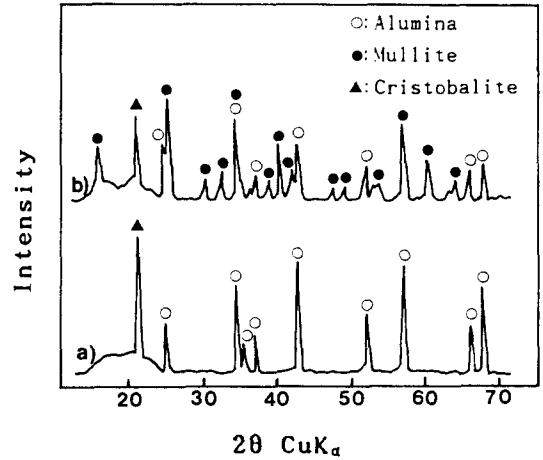


Fig. 2. XRD patterns of specimens sintered (a) at 1300°C and (b) 1450°C for 3 h, respectively.

로부터 1300°C에서 소결된 시편의 경우 0.5 ~ 0.6 μm 크기의 둥근 알루미나 입자가 cristobalite matrix에 분산된 미세조직을 보이고 있는 것을 알 수 있는 이러한 조직은 이질응집법으로 합성된 α-Al₂O₃/SiO₂ 복합분말의 미세구조에 때문에 나타난 것으로 보인다. 이질응집법으로 제조된 분말은 50 ~ 60 nm의 실리카가 약 0.6 μm의 알루미나 입자 표면을 비교적 균질하게 둘러싼 형태를 보이고 있는데[12] 이러한 분말을 성형하여 소결할 경우, 미세한 실리카 입자의 활성화 성형체내 입자간 접촉이 실리카-실리카 및 알루미나-실리카 입자사이에서만 이루어지기 때문에 물질이동에 의한 치밀화도 이들 입자간에만 일어나게 된다. 알루미나와 실리카간의 물질이동은 물라이트를 생성시키게 되는데 Fig. 2에서 보듯이 1300°C에서 소결한 시편의 경우 물라이트 피크가 없는 것으로 보아 이 시편의 치밀화는 실리카에 의하여 일어난 것으로 보인다. Cristobalite에 의해 둘러싸인 알루미나 입자의 크기는 소결온도가

1450°C로 증가될 경우 Fig. 1의 (b)에서 보듯이 0.4 μm 정도의 크기로 감소한 것을 알 수 있는데 이는 Fig. 2의 (b)에서 보듯이 몰라이트화 반응이 일어났기 때문이었다. 이러한 몰라이트화 반응은 알루미나 실리카-입자의 계면에서 상호 확산에 의해 일어나는데 반응이 진행될수록 알루미나의 입자크기는 점차 감소하고 반면에 몰라이트가 속한 matrix 부위는 증가하게 된다.

알루미나와 실리카의 계면에서 상호확산에 의한 몰라이트의 생성은 TEM 사진에서 뚜렷히 확인되었다. Fig. 3에는 1450°C에서 3시간 소결한 시편의 TEM 사진 및 전자회절 패턴을 나타내었는데 전자회절 패턴(Fig. 3의 (c)) 및 TEM 사진내의 영역을 EDS로 분석한 결과(Fig. 4), 시편 내에는 구형의 알루미나 입자와 알루미나 입자 주위를 둘러싼 약 90 nm 두께의 몰라이트 층(Fig. 3의 (a)에서 M부분), 그리고 몰라이트와 다시 인접된 불규칙한 모양의 aluminosilicate(Fig. 3의 (a)에서 S부분)가 존재하였다. 이러한 aluminosilicate는 XRD 피크 상에 나타나지 않는 것으로 보아 비정질상으로 보이며 Fig. 3의 경우 알루미나의 양이 14 wt%로 분석되었지만 전체적으로 균일하지는 않았으며 위치에 따라 알루미나 함량이 3~16 wt% 범위내에 있었다.

3.2. 소결시간에 따른 몰라이트화 반응

1450°C로 소결한 시편의 XRD 분석 결과를 소결시간에 따라 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 (a)에서 보듯이 모든 시편에서 알루미나, cristobalite, 몰라이트 피크가 관찰되었다. 그러나 소결시간이 길어질수록 cristobalite와 알루미나 피크는 점차 감소하는 반면에 몰라이트 피크는 점차 증가하였는

데, 이것은 전술한 바와 같이 cristobalite와 알루미나가 계면에서 반응하여 몰라이트를 형성하기 때문이었다. 81시간 소결한 시편에

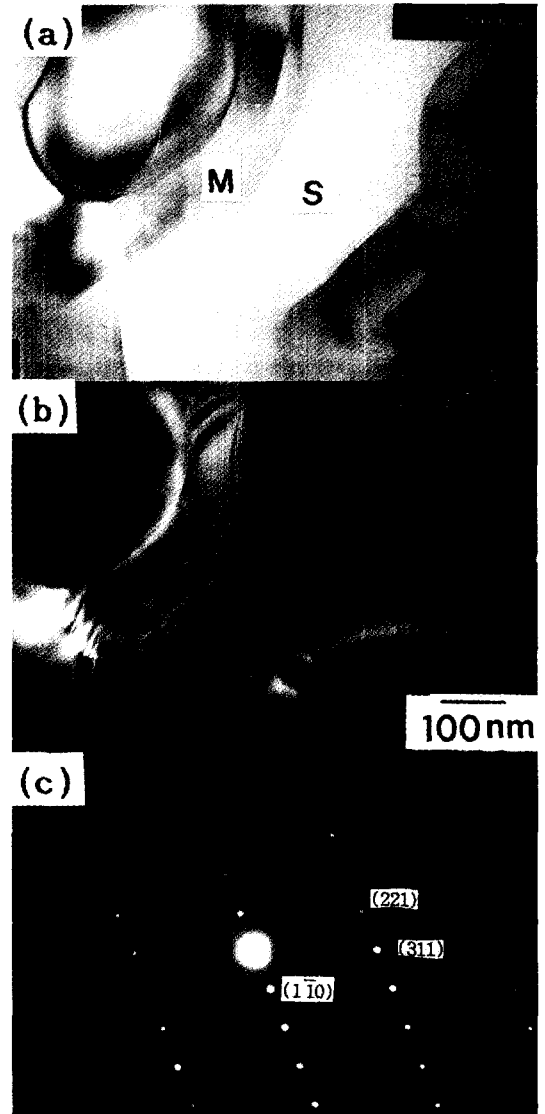


Fig. 3. Transmission electron micrographs of specimen sintered at 1450°C for 3 h; (a) bright-field image, (b) dark-field image, and (c) selected area electron diffraction pattern of grain M in (a).

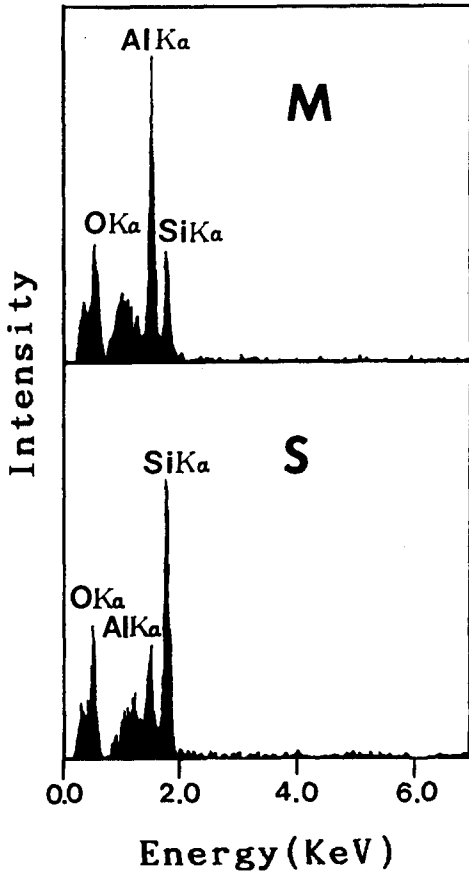


Fig. 4. The results of EDS analysis of (a) point M and (b) point S in Fig. 2

서 각 성분의 피크의 강도비로부터 (1)식을 이용하여 계산한 결과 몰라이트화 정도는 82 vol%였다.

Fig. 6에는 1400°C로 3시간 소결한 시편과 1450°C로 소결한 시편에서 행한 FT-IR 분석한 결과이다. Fig. 6의 (a)에서 보듯이 1400°C에서 소결한 시편의 경우 앞서의 결과와 마찬가지로 몰라이트에 해당되는 흡수 피크가 없는 반면에 1100 cm^{-1} 의 흡수단에서 피크가 관찰되었는데 이러한 피크는 비정질 실리카가 갖는 Si-O-Si 결합의 stretching vibration에 의한 것으로 보인다. 소결시간이

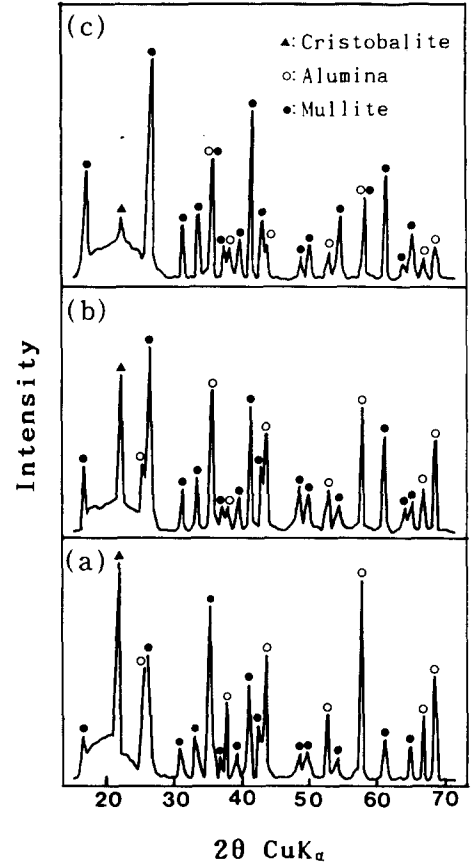


Fig. 5. XRD patterns of specimens sintered at 1450°C for (a) 1.5 h, (b) 12 h, and (c) 81 h.

길어져 몰라이트화가 진행될수록 Si-O 결합에서 나타나는 1120 cm^{-1} 의 피크와 480 cm^{-1} 피크, 그리고 알루미늄을 나타내는 530 cm^{-1} 의 shoulder가 점차 없어지고 대신 1180 cm^{-1} , 900 cm^{-1} , 550 cm^{-1} 의 몰라이트 피크가 발달하였다. 또한 Fig. 6의 (b)와 (c)에서 알 수 있듯이 12시간 소결한 시편에 잔존하던 비정질 SiO_2 가 81시간 소결한 시편에서 소멸되었는데 1100 cm^{-1} 피크의 경우 소결시간이 길어질수록 더 큰 값으로 약간씩 이동하면서 소멸되고 있다. 이러한 흡수 피크의 이동은 비정질상의 실리카를 알루미늄이 치환

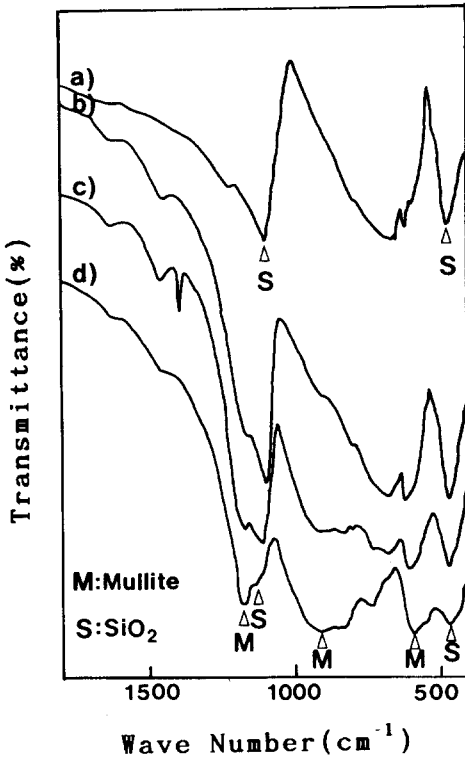


Fig. 6. FT-IR spectra of specimens sintered at (a) 1400°C for 3 h, and at 1450°C for (b) 1.5 h, (c) 12 h and (d) 81 h.

해 들어가면서 일어나는 것으로 보고된 바 있다[14,15].

3.3. 물라이트화 kinetics

1450°C로 소결한 시편에 있어서 소결시간에 따른 물라이트화 정도를 반응식(1)을 이용하여 계산하여 보았다. 그 결과 시간에 따른 알루미나-실리카의 반응으로부터 물라이트로 전이되는 양상은 Avrami 식에서 보이는 S자형이었다. Avrami 형의 kinetic equation에서 상전이에 대한 경험식은 다음과 같다[16].

$$X = 1 - \exp\{-(kt)^n\} \tag{2}$$

여기서 X는 전이된 상의 부피분율이고 k는 반응속도 상수이며, n은 시간지수(time exponent)이다. (2)식의 양변에 로그를 취하면 아래와 같다.

$$\text{Log}\{(\text{Log}(1/(1-x)))\} = n\text{Log}k + n\text{Log}t \tag{3}$$

(1)식으로 구하여진 시간에 따른 물라이트의 양에 대하여 (3)식을 적용하여 $\text{Log}\{(\text{Log}(1/(1-x)))\}$ vs. $\text{Log}t$ 의 그래프를 그려보았다. 그 결과가 Fig. 7인데 그림에서 보여지듯이 시간에 따른 물라이트화가 직선을 나타내었으며 기울기로부터 시간지수 n을 구한 결과 0.3이었다. Raghavan 등의 보고에 의하면[17] 확산제어형 성장에서 막대형으로 성장할 경우에는 시간지수가 1이고 판상결정의 두께방향으로 성장하는 경우에는 0.5인 것으

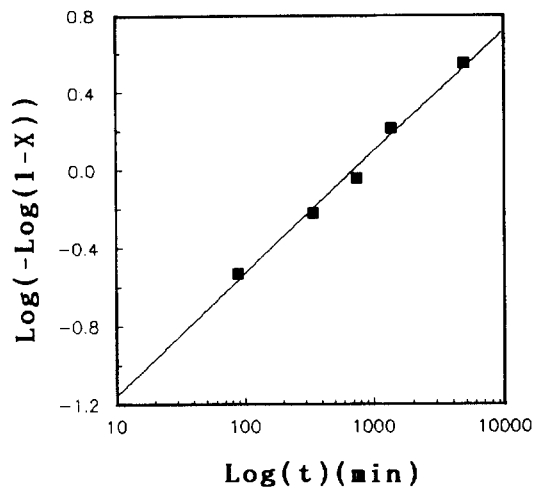


Fig. 7. Isothermal Avrami plot with sintering time in sintered specimens at 1450°C.

로 알려져 있다. 본 연구의 경우 전자현미경 사진으로 볼 때 두께방향으로 성장되는 것이 확인되고 시간지수가 1보다는 0.5에 가까운 0.3인 것으로 미루어 확산에 의해 성장속도가 제어되는 것으로 보여진다.

4. 결 론

이질응집에 의해 알루미늄 입자표면에 실리카 흡착층을 갖는 복합분말로 제조된 시편을 1450°C에서 장시간 반응 소결시켜 물라이트화 반응과정을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

복합분말로 제조된 소결체는 물라이트화 반응의 일어나는 초기단계에 95 %의 상대 밀도를 갖는 매우 치밀한 조직을 보였으며 등근 알루미늄 입자가 cristobalite matrix에 분산된 미세조직을 나타내었다. 물라이트화 반응이 진행되면서 구형의 알루미늄 입자크기는 점차 감소하고 반면에 물라이트는 증가하였다. 이러한 현상은 상분석에서도 확인되었는데 소결시간이 증가할수록 cristobalite와 알루미늄의 피크강도는 감소하고 반면에 물라이트 피크는 점차 증가하였다. 물라이트화 반응은 알루미늄과 cristobalite의 계면에서 낮은 알루미늄 함량을 갖는 비정질 aluminosilicate 상의 중간 층이 형성되고 이 층을 통한 알루미늄의 확산에 의하여 물라이트가 생성되었다. 물라이트는 알루미늄의 입자의 표면을 따라 성장하였으며 확산에 의해 성장속도가 제어되었다.

참 고 문 헌

- [1] J. Klug and S. Prochaka, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 750.
- [2] I.A. Asay et al., J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 2343.
- [3] K. Okada et al., Am. Ceram. Soc. Bull. 70 (1991) 1633.
- [4] T.I. Mah and K.S. Mazdiyashi, J. Am. Ceram. Soc. 66 (1983) 699.
- [5] P.D.D. Rodrigo and P. Boch, Int. J. High. Technol. Ceram. 1 (1985) 3.
- [6] M.D. Sacks et al., J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 2428.
- [7] P.E. Debely et al., J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) C-76.
- [8] J.G. Wang et al., J. Am. Ceram. Soc. 75 (1991) 3457.
- [9] R.F. Davis and J.A. Pask, J. Am. Ceram. Soc. 55 (1972) 525.
- [10] P. Boch et al., Advances in Ceramics, Vol. 24 (American Ceramic Society, Inc., 1988) p. 1107.
- [11] W.G. Staley and G.W. Brindley, J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 616.
- [12] H.S. Kim, J.K. LEE and H. KIM, J. Korean Ceram. Soc., to be accepted (1995).
- [13] J. Wang et al., J. Mater. Sci. Lett. 11 (1992) 1301.
- [14] Y. Hirata et al., J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 995.
- [15] K. Okada and N. Otsuka, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) 652.
- [16] J.W. Christian, Theory of Transformation in Metals and Alloys, Part I, 2nd ed. Pergamon Press (1975).
- [17] V. Raghavan and M. Cohen, Treatise on Solid State Chemistry, 5 (1975), ed. N.B. Hannay, Plenum Press, p. 67.
- [1] J. Klug and S. Prochaka, J. Am.