

반응소결을 통한 다공성 물라이트의 제조

강 종 봉 · 조 범 래*

경남대학교 신소재공학부

*계명대학교 재료공학과

Fabrication of Porous Mullite by Reaction Sintering

Jong-Bong Kang and Bum-Rae Cho*

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan, 631-701

*Department of Materials Engineering, Keimyung University, Taegu, 704-701

(1999년 4월 5일 받음, 1999년 5월 11일 최종수정본 받음)

초 록 $Al(OH)_3$ 와 비정질 SiO_2 를 출발원료로 사용하여 반응소결을 통한 다공성 물라이트를 제조하였다. $Al(OH)_3$ 와 SiO_2 의 몰비를 물라이트의 화학양론적 조성과 실리카와 알루미늄이 많은 조성으로 변화시키고, 각 조성에 AlF_3 를 0, 1, 5, 10wt% 첨가하여 물라이트의 생성에 미치는 조성과 첨가제의 영향을 살펴보았다. 첨가한 AlF_3 의 양이 많아질수록 낮은 온도에서 물라이트가 생성됨을 보였고, 첨가된 AlF_3 의 양이 5wt%인 경우, 화학양론적 물라이트 조성에서 물라이트가 1250°C에서부터 생성되기 시작하였으며 1300°C 이상 열처리한 경우 충분히 발달한 침상형의 다공성 물라이트가 합성되었다. AlF_3 의 양이 5wt% 이상 첨가한 경우 열처리 온도의 영향은 크게 나타나지 않았으며, 소성체의 수축도 거의 일어나지 않았다.

Abstract Porous mullites were fabricated using $Al(OH)_3$ and amorphous SiO_2 as starting materials by reaction sintering method. The molar ratios of alumina and silica varied from stoichiometric mullite composition to silica-rich and alumina-rich compositions. AlF_3 of 0, 1, 5, 10 wt% was added to each composition, and the effects of composition and the additive for the formation of mullite were examined. The temperature of mullite formation decreased as the amount of AlF_3 increased, and the mullite phase was formed in the stoichiometric composition in addition of 5 wt% AlF_3 at 1250°C and porous whiskered mullite were synthesized in the sample sintered at 1300°C and higher temperature. The effect of temperature on the mullite formation was not observed for the sample with 5 wt% or higher content of AlF_3 , and the body showed little contraction after sintering.

1. 서 론

알루미나-실리카계에서의 열역학적 안정 화합물인 물라이트는 고온에서의 기계적 특성 및 화학적 안정성이 뛰어나고 열충격 저항성이 우수하여 내화재료 및 구조재료로 사용되며, 유전특성을 이용한 기판재료로 활용되고 있다.¹⁾ 고온도 물라이트 분말 또는 소결체의 제조방법으로는 알코옥시드침전법, 연속침전법, 습식화학혼합법, 졸-겔합성법, 용융법 그리고 반응소결법 등²⁻⁵⁾이 있다. 특히 반응소결법은 균일하게 혼합된 알루미나-실리카 복합분말, 또는 알루미늄염-실리카염을 사용하여 복합분말을 제조한 후 열처리하여 물라이트 반응과 동시에 소결을 행하는 방법으로, 전자의 방법들에 비하여 제조비용이 적을 뿐만 아니라, 출발물질로 상용분말을 이용할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 온도와 조성에 의한 차이는 있으나 알루미나와 실리카계에서의 알루미늄과 실리콘 이온의 확산속도가 낮기 때문에 실리카와 알루미늄을 출발 원료로 하여 반응소결을 통한 치밀화된 물라이트 소결체를 얻기 위해서는 1500°C 이상의 높은 소결온도가 요구된다. 그러나 액상이나 기상이 존재할 경우에는 이보다 낮은 온도에서 물라이트가 생성될 수 있으며,

이는 불순물의 존재가 $Al_2O_3-SiO_2$ 계에서의 공융온도를 낮추어 액상의 개재에 의한 판상의 물라이트가 생성되었다고 설명되고 있다. 기상에 의한 반응은 AlF_3 와 실리카의 반응에 의해 저온에서 토포즈와 SiF_4 가 생성되고 고온에서 토포즈와 실리카의 반응에 의한 물라이트 휘스커가 생성된다고 Haught 등⁵⁾은 설명하고 있다.

최근 소결 후처리 공정을 최소화할 수 있는 near-net-shape 세라믹 제조 방법이 세라믹과 세라믹 복합체의 생산비를 줄일 수 있는 장점으로 인하여 주목받고 있으며 이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며⁵⁾ 그 중에서 금속/세라믹 복합체의 기지재로 사용하기 위하여 다공성 성형체의 합성에 관한 연구가 발표되고 있다.^{6,7)}

본 연구에서는 출발원료의 조성과 AlF_3 의 양, 그리고 소결 조건을 변화시켜 near-net-shape의 다공성 물라이트를 합성하고, 생성된 물라이트 소성체의 특성을 분석하여 금속/세라믹 복합체 기지재로서의 사용 가능성을 확인하고자 하였다.

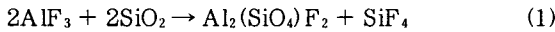
2. 실험 방법

출발원료로 평균입경이 각각 5.3 μm 와 17 μm 인 $Al(OH)_3$

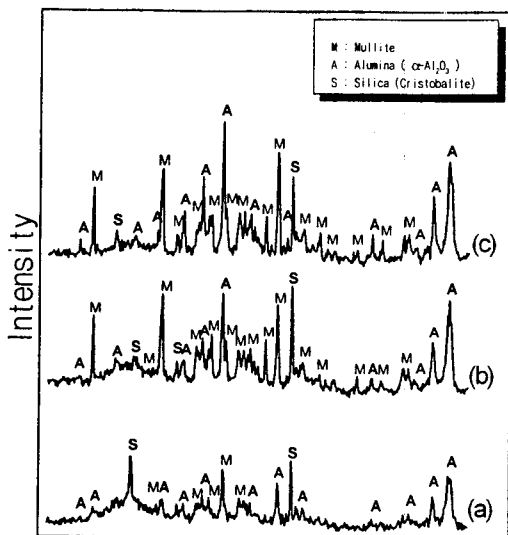
(Nippon Light Metal Co.)와 SiO₂(Zeosil 55, Kofran)를 주원료로 하고, AlF₃(Nippon Light Metal Co.)를 첨가제로 사용하였다. Al(OH)₃와 SiO₂의 몰비를 3/2, 3/1, 4/1로 하고, AlF₃를 전체 분말의 0wt%, 1wt%, 5wt% 그리고 10wt%를 각각 첨가한 후 습식으로 24시간 볼밀을 행하였다. 혼합한 슬러리를 분무건조기(Buchi B-191, Swiss)로 입구온도 180℃에서 분무건조하여 분말을 제조하고, 조립분말은 지름 40mm의 원통형 몰드를 사용하여 50MPa의 압력으로 성형한 뒤, 다시 300MPa의 압력으로 냉간정수압성형을 하였다. 각 성형체를 5℃/min의 속도로 1,250℃에서 1,400℃까지 승온한 후 2시간 동안 유지하여 반응소결을 행하였다. 소결 후 기공률측정장치(Micromeritics, Poresizer 9320)를 사용하여 기공률과 밀도를 측정하였고, XRD(Philips, X'Pert APD system)를 이용하여 상분석을 행하였다. 다공성의 여부와 기공의 크기분포 그리고 미세조직의 구조를 분석하기 위하여 주사전자현미경(Topcon, ABT-32) 등을 이용하여 소결체의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

물라이트의 형성속도와 온도는 출발물질로 사용되는 Al₂O₃와 SiO₂의 화학적 순도, 입자크기 그리고 결정형태에 의존하며, Al₂O₃와 SiO₂의 조성비에 따라 생성되는 물라이트의 형태가 변화한다. 기상이 개재하는 물라이트 생성반응식은 다음과 같다고 알려져 있다.⁸⁾ 먼저 AlF₃와 실리카의 반응이 일어나 토파즈(Al₂(SiO₄)F₂)와 SiF₄가 생성되며,

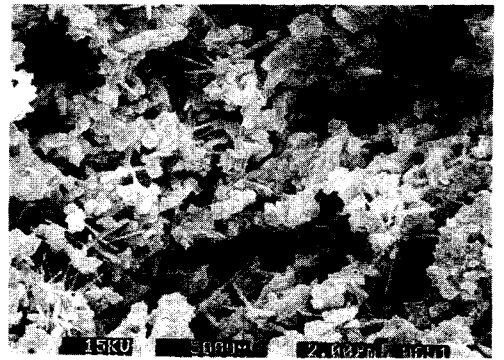


토파즈와 실리카가 반응하여 물라이트와 SiF₄가 형성된다.

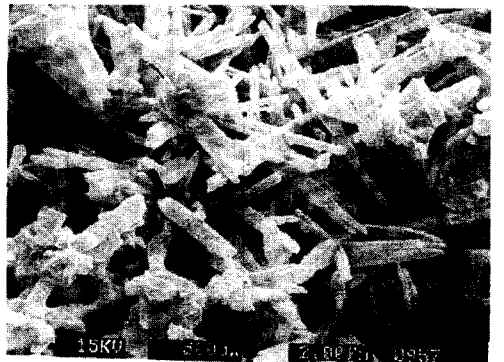


20

Fig. 1. XRD patterns of the specimens sintered at 1300℃ for 2 h. with Al(OH)₃/SiO₂ ratio of (a) 3/2, (b) 3/1, and (c) 4/1.



(a)

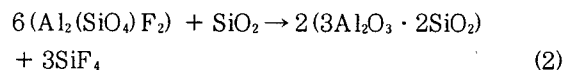


(b)

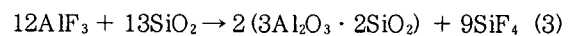


(c)

Fig. 2. SEM micrographs of the specimens sintered at 1300℃ for 2 h. with Al(OH)₃/SiO₂ ratio of (a) 3/2, (b) 3/1, and (c) 4/1.



따라서 전체적인 반응은 다음과 같다.



본 실험에서는 SiF₄의 기상 반응을 이용한 휘스커 물라이트를 제조하고자 하였으며 예비실험으로 3Al₂O₃·2SiO₂의 물라이트 조성에 AlF₃를 첨가하지 않은 시편과 10wt% 첨

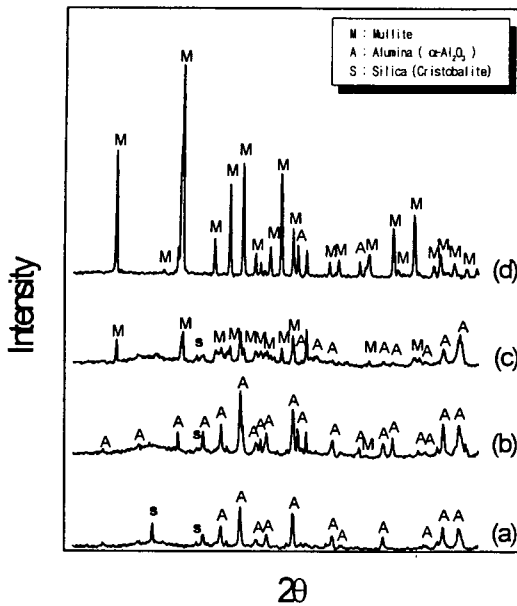


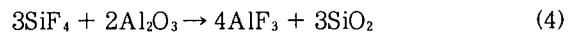
Fig. 3. XRD patterns of the specimens sintered at 1250°C for 2 h. with (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 5 wt%, and (d) 10 wt% of AlF_3 .

가한 시편을 제조하였다. 열처리는 각 시편을 알루미늄나도가니에 넣고 뚜껑을 닫은 조건과 닫지 않은 조건으로 한 다음 1400°C에서 2시간 열처리를 하였다. XRD로 확인한 결과 닫힌 시스템의 AlF_3 가 첨가된 시편에서만 물

라이트의 생성이 이루어짐을 알 수 있었다. 즉 열처리 중에 발생하는 SiF_4 기상이 열린 시스템에서는 반응에 충분히 관계하지 못하고 닫힌 시스템에서만 물라이트의 생성반응을 반복적으로 촉진하여 침상형의 물라이트가 생성됨을 확인하였다.

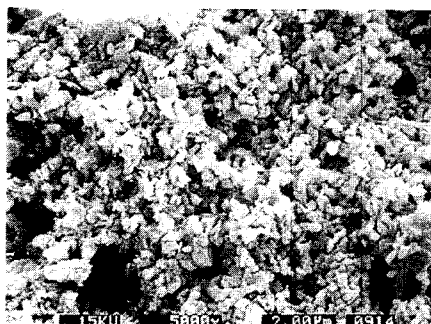
알루미늄과 실리카의 조성 차이에 의한 물라이트 생성을 알아보기 위하여 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 SiO_2 의 비를 3/2, 3/1, 그리고 4/1로 변화시켜 1300°C에서 2시간 열처리한 시편의 XRD와 전자현미경 분석 결과를 그림 1, 2에 나타내었다. 3/2 조성의 경우 미반응의 실리카와 알루미늄이 존재함을 보였고, 3/1과 4/1 조성에서는 물라이트가 생성됨을 확인할 수 있었다.

이는 본 실험에서는 물라이트 반응에 필요한 AlF_3 가 알루미늄에서 공급되어야 하므로 알루미늄이 많은 조성이 물라이트 형성에 유리함을 알 수 있으며, 아래의 반응이 예상된다.

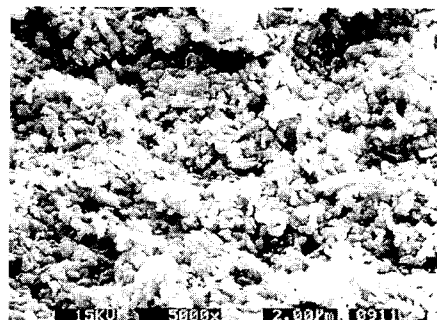


즉 생성되는 SiF_4 는 기존의 알루미늄과 반응하여 물라이트 생성에 필요한 AlF_3 를 공급하여야 함을 알 수 있으며 이는 실험 결과와 잘 일치함을 보였다.

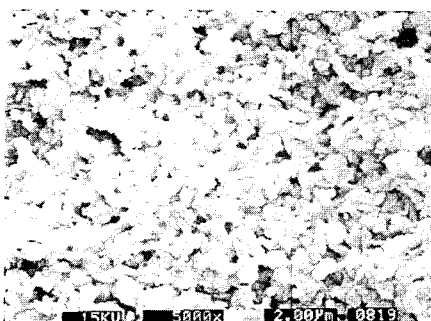
AlF_3 의 양을 0~10wt%로 변화시키고 1250°C에서 2시간 열처리한 시편의 XRD와 전자현미경 사진 결과를 그림 3, 4에 나타내었다. 1250°C에서 열처리한 시편의



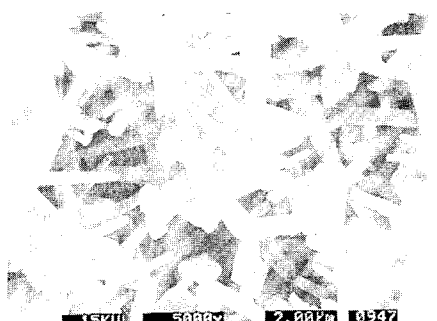
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. SEM micrographs of the specimens sintered at 1250°C for 2 h. with (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 5 wt%, and (d) 10 wt% of AlF_3 .

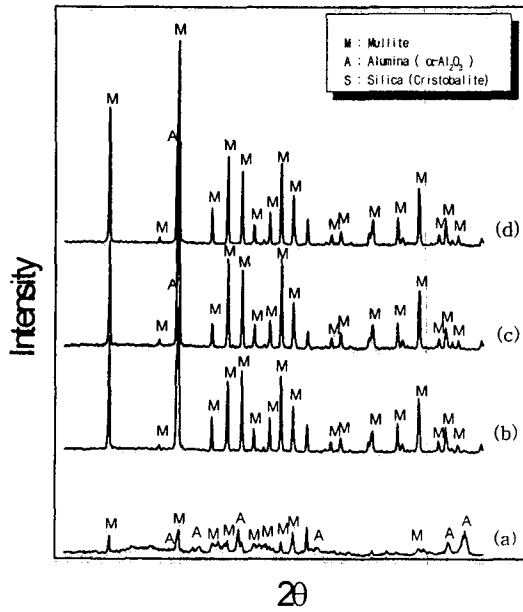


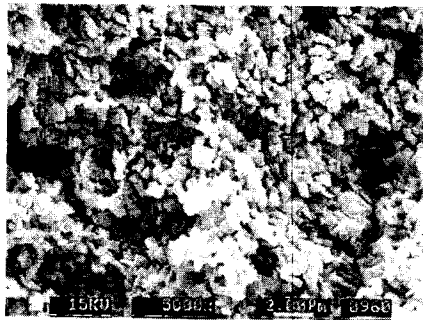
Fig. 5. XRD patterns of the specimens with 5 wt% of AlF₃ sintered at (a) 1250°C, (b) 1300°C, (c) 1350°C, and (d) 1400°C for 2h.

경우, AlF₃가 0, 1, 5wt%에서는 침상형의 몰라이트는 보이지 않으나 10wt%를 첨가한 시편에서는 침상형의

몰라이트가 생성됨을 확인하였다. 즉 AlF₃가 많으면 저온에서의 몰라이트 생성이 가능함을 확인하였다.

몰라이트 생성에 열처리 온도가 미치는 영향을 살펴보기 위하여 3/1 조성에서 AlF₃를 5wt%로 고정하고 열처리 온도를 1250에서 1400°C로 변화시켰다. 그림 5, 6에서 보여 주듯이 1300°C 이상에서는 침상형의 몰라이트가 발달한 구조를 가짐을 보여주고 있으나, 1300°C 이상에서의 차이는 크지 않음을 알 수 있다. 이는 수축률의 결과(그림 7)에서 알 수 있듯이 온도에 따른 수축률은 크지 않고 첨가되는 AlF₃의 영향이 훨씬 크다는 것을 알 수 있다.

AlF₃를 첨가하지 않거나 1wt% 첨가한 경우에는 열처리 후 약 22~23% 정도의 수축을 보이고 있으나, 5, 10wt% 첨가한 경우에는 5% 미만의 아주 작은 수축률을 보이고 있다.(그림 7) AlF₃를 첨가하지 않은 경우 기공의 크기를 보면 약 열처리 온도와 상관없이 0.01~1μm의 분포를 보이나 AlF₃를 첨가한 경우 저온에서는 AlF₃의 기화로 인하여 기공이 넓은 범위(0.01~10μm)로 나타난다. 기공률과 밀도의 관계에서 기공이 증가할수록 밀도는 낮아지게 되고, 기상반응이 충분히 일어난 시편의 경우에는 수축률이 적고 동시에 기공이 많아져 밀도는 낮게 나타났다.(그림 8)



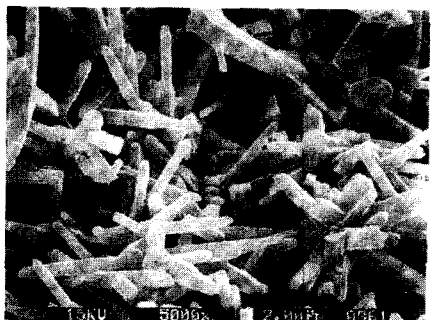
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6. SEM micrographs of the specimens with 5 wt% of AlF₃ sintered at (a) 1250°C, (b) 1300°C, (c) 1350°C, and (d) 1400°C for 2h.

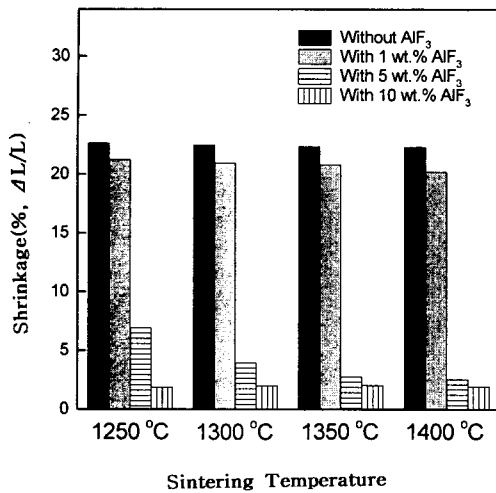


Fig. 7. Shrinkage of the specimens sintered at various temperatures

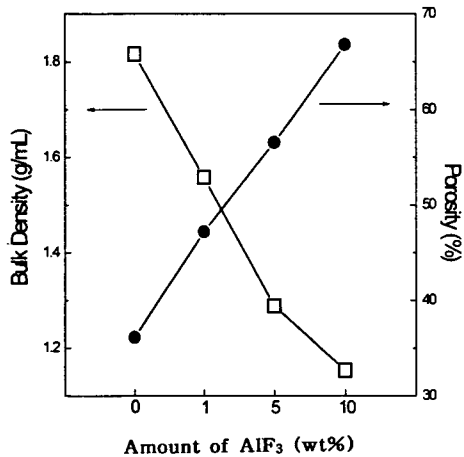


Fig. 8. Density and porosity of the specimens sintered at 1300°C for 2 h. with various contents of AlF₃.

4. 결 론

Al(OH)₃, SiO₂, 그리고 AlF₃를 출발재료로 사용하여 휘스커상의 다공성 물라이트를 제조하였으며, AlF₃의 양이 5 wt% 이상의 경우에는 비교적 낮은 온도인 1250°C에서 물라이트가 생성되기 시작하여 1300°C 이상에서는 휘스커 형태의 물라이트가 생성되었다. AlF₃의 양이 많아질수록 보다 낮은 온도에서 물라이트가 생성됨을 보였고, 수축이 거의 없는 휘스커 형태의 다공성 물라이트 성형체를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. K.S. Mazdiyacni and L.M. Brown, J. Am. Ceram. Soc., **55** (11), 548 (1972).
2. Q.M. Yuan, J.Q. Tan and J.G. Jin, J. Am. Ceram. Soc., **69** (3), 255 (1986).
3. M.D. Sack, K. Wang, G.W. Scheffele, and N. Bozkurt, J. Am. Ceram. Soc., **80** (3), 663 (1997).
4. S. Wu and N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., **74** (10), 2460 (1991).
5. D. Haught, I. Talmy, D. Divecha and S. Karmarkar, Mater. Sci. and Engr., **A144**, 207 (1991).
6. Y.-M. Chiang, Cer. Bull., **68** (2), 420 (1989).
7. 岡田清, 耐火物 **44** (12), 708 (1992).
8. I.G. Talmy, S. Spring, D.A. Haught and Reston, U. S. Patent 4,948,766 (1990).