

Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃계에서 플라이트 휘스커 합성과 열분석

이홍림 · 이영우* · 이정원* · 강종봉†

경남대학교 신소재공학과

*한국원자력연구소

Synthesis and Thermal Analysis of Mullite Whiskers in Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃ System

Hong-Rim Lee, Young-Woo Lee*, Jung-Won Lee* and Jong-Bong Kang†

Department of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

*Korea Atomic Energy Institute

(2005년 8월 8일 받음, 2005년 9월 23일 최종수정본 받음)

Abstract The thermal analysis of Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃ system was done. The thermal behaviors of components and the effect of moisture on the formation of mullite were investigated via TG-DTA and XRD analysis. The mixture of Al(OH)₃, SiO₂, AlF₃ showed two endothermic peaks with drastic weight loss and one exothermic peak. Fluorotopaz was formed at 800°C and turned into mullite completely at 1100°C. But the mixture of Al₂O₃ or dehydrated Al(OH)₃ and SiO₂ could not form mullite even at 1200°C in which the crystalline phases were α -Al₂O₃ and cristobalite. It was found that the synthesized mullite was aciculate shaped single crystalline whisker.

Key words mullite whiskers, fluorotopaz, TG-DTA.

1. 서 론

플라이트는 고온에서의 기계적 특성 및 화학적 안정성이 뛰어나고 열충격 저항성이 우수하여 고온에서 사용되는 내화재료로 많이 이용되고 있으며 최근에는 고온에서 응용되는 구조재료로 주목 받고 있다.¹⁾ 특히 휘스커상의 플라이트가 다공성 세라믹 재료나 복합재료의 기지상 또는 강화재 재료로 높은 가능성을 주목받고 있으며 이와 함께 휘스커상의 플라이트 합성에 관한 많은 연구들이 수행되어왔다.

Okada와 Otsuka²⁾는 Al₂O₃-SiO₂ xerogel과 AlF₃ 혼합물을 기밀용기에 넣고 열처리하여 기상-고상반응을 통하여 플라이트 휘스커를 합성하였다. Talmy와 Haught³⁻⁵⁾는 AlF₃, SiO₂, Al₂O₃분말을 혼합하고 1400°C에서 열처리하여 플라이트 휘스커를 합성하였으며 플라이트가 합성되기 이전에 토파즈상이 합성된다는 것을 관찰하였다. Ismail 등⁶⁾은 Okada와 Otsuka²⁾와 비슷한 실험방법을 사용하였으나 AlF₃ 대신에 HF를 사용하였다. 용융물로부터 플라이트 휘스커의 합성은 Percera와 Allott⁷⁾ 그리고 Katsuki 등⁸⁾에 의해 이미 연구되어졌으며 카울린 광물(2SiO₂·

Al₂O₃·2H₂O)을 1600°C 이상의 온도에서 열처리하여 합성하였다.

본 실험에서는 플라이트 휘스커를 합성하기위해 출발 물질로 활성이 높아 낮은 온도에서 플라이트가 합성될 것으로 판단되고 열적특성이 잘 알려져 있는 Al(OH)₃, 비정질 SiO₂, AlF₃가 사용되었다. Al(OH)₃는 플라이트 합성에 필요한 Al과 수분의 공급처로 사용되었다. 일반적으로 열처리온도에 따라서 여러 상들을 거치게 되고 최종적으로 안정상인 α -Al₂O₃로 전이되어진다고 알려져 있다.⁹⁾ 또한 360~800°C 온도 범위에서 급속 열분해하면 대부분 ρ -Al₂O₃인 비정질 알루미나로 분해되고, χ -Al₂O₃와 γ -Al₂O₃ 및 Boehmite가 생성된다고 보고되고 있다.¹⁰⁾ 비정질 SiO₂는 비표면적이 넓어 활성이 매우 높을 것으로 기대되어 사용되었다. 일반적으로 SiO₂는 열처리 온도에 따라 상온 안정 구조인 Quartz, 870°C 이상의 온도에서는 Tridymite, 1470°C 이상의 온도에서는 Cristobalite 결정상으로 전이된다고 알려져 있다. AlF₃는 플라이트 합성시 기상반응제와 Al 공급원으로 사용되었다. 약 1300°C에서 급격한 분해가 일어나며 매우 안정하고 열 등에 의하여 분해되지 않으며 물의 존재 하에 400°C에서 분해를 일으켜 알루미나와 HF를 생성한다고 알려져 있다.

본 실험의 목적은 Al(OH)₃, 비정질 SiO₂, AlF₃를 출발

†E-Mail : jbkmat@kyungnam.ac.kr

물질로 하는 혼합분말을 휘스커상의 플라이트로 합성하는데 있어 열분석을 통하여 각 성분들의 열적거동과 상호반응을 이해하고자 하였고 특히 플라이트 합성반응 과정 중의 수분의 영향을 살펴보고자 하였다.

2. 실험 방법

출발원료로는 평균입경이 2 μm 이하인 Al(OH)₃(H-42, Showadenko)와 평균입경이 18 μm 인 비정질 SiO₂(Zeosil 55, Kofran) 그리고 기상반응을 유도하는 AlF₃(Duskan Pure Chemical Co., Ltd.)를 불화물 첨가제로 사용하였으며, 수분의 영향을 알아보기 위한 실험에서는 Al(OH)₃를 800°C에서 1시간 동안 하소시킨 분말을 사용하였다.

Al₂O₃-SiO₂계의 중간안정화합물인 플라이트는 일정 영역의 조성비에서 나타난다. 본 연구에서 사용된 Al(OH)₃, 비정질 SiO₂와 AlF₃의 혼합분말은 일반적으로 잘 알려져 있는 3Al₂O₃·2SiO₂의 조성을 가지는 플라이트가 합성될 것으로 판단되는 조성인 8:7:4의 몰 비로 제조되었다. Al(OH)₃와 비정질 SiO₂, AlF₃의 조성비가 8:7:4인 조성을 중심으로 출발원료 상호간의 열적거동을 이해하기 위해 2성분계, 3성분계 혼합분말이 사용되었고 수분의 영향을 관찰하고자 하소시킨 Al(OH)₃, 비정질 SiO₂와 AlF₃를 8:7:4 몰비로 혼합분말을 제조하여 사용하였다. 혼합분말의 분쇄, 분산을 위해 Attrition mill을 이용하였고 열분석결과에 근거하여 각 혼합분말을 열처리하였다.

각 출발물질과 혼합분말의 열분석을 위해 시차열분석기(DTA)와 열중량분석기(TGA)가 사용되었다 (SDT2960, TA Instruments, 미국). 분석시 반응성이 낮은 알루미늄아컵이 사용되었고 승온속도는 10°C/min로 하였다. 100 ml/min 유속의 공기분위기에서 분석이 진행되었다. 열분석결과를 근거로 열처리된 분말의 상분석을 위해 분말 엑스선 회절분석기(XRD, X'pert APD system, Philips, Netherlands.)를 이용하였으며, 시편의 미세구조 분석을 위해 SEM(S-4200, Hitachi)을 사용되었고 결정학적 관찰과 화학양론적 분석을 위해 TEM(Tecnai-20, Philips, Netherlands.)과 TEM에 장착된 EDS(CM200ST, EDAX)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 출발물질

출발물질인 Al(OH)₃, 비정질 SiO₂, AlF₃의 열적거동을 TG-DTA로 관찰하였다. Fig. 1은 Al(OH)₃의 TG-DTA 열분석결과로 3개의 흡열피크가 관찰되었다. 293°C의 피크는 Boehmite의 상전리로 생성된 것이며, 303°C에서의 피크는 γ -Al₂O₃로 전이되는 과정에서 나타난 피크로 탈수현상을 동반하여 TG 곡선상에 약 30%의 무게 감소

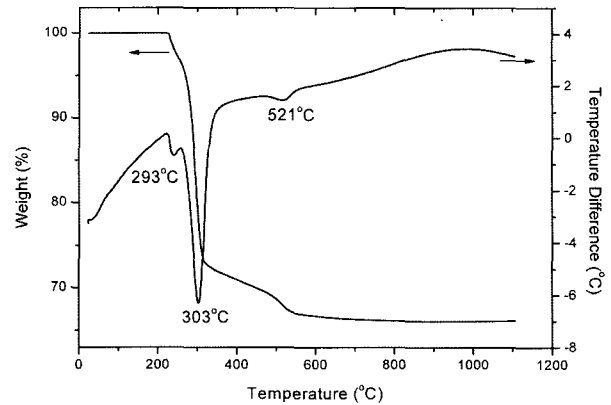


Fig. 1. TG-DTA curves of Al(OH)₃. Heating rate 10°C/min.

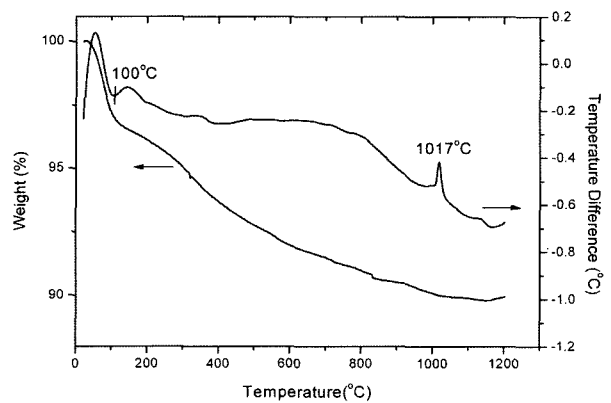


Fig. 2. TG-DTA curves of amorphous SiO₂. Heating rate 10°C/min.

를 보였다. 521°C에서 나타난 흡열피크는 γ -Al₂O₃로의 상전리로 사료된다.⁹⁾

Fig. 2는 비정질 SiO₂의 TG-DTA 열분석 결과로서 한 개의 흡열피크와 한 개의 발열피크가 관찰되었다. 급격한 무게 감소를 동반하는 100°C에서의 흡열피크는 부차수의 분해에 의한 것으로 판단되며, TG곡선 상에 1200°C까지 지속적인 약 10%의 무게 감소는 비표면적이 넓은 비정질 실리카 표면에 흡착되어있는 OH기의 분해로 나타난 현상으로 판단된다. Fig. 3은 1000°C에서 열처리한 비정질 SiO₂ 분말의 XRD 분석결과 비정질페턴과 함께 저온형 Cristobalite 피크가 검출되었으며 이결과로 Fig. 2에 나타난 1017°C에서의 발열피크가 Cristobalite 형성을 나타낸 것임을 알 수 있었다.

Fig. 4는 AlF₃ 분말에 대한 TG/DTA 열분석결과로서 1125°C에서 승화에 의한 급격한 무게 감소를 동반하는 흡열피크가 관찰되었다. 총 무게 감소는 약 83%로 나타났지만 이중 10%는 900°C까지의 강열감량의 결과이며 70%가 AlF₃ 승화의 결과로 나타났다. 1200°C까지 열처리 후 잔여 분말은 XRD분석결과 모두 α -Al₂O₃로 전이되었음을 알 수 있었다.(Fig. 5)

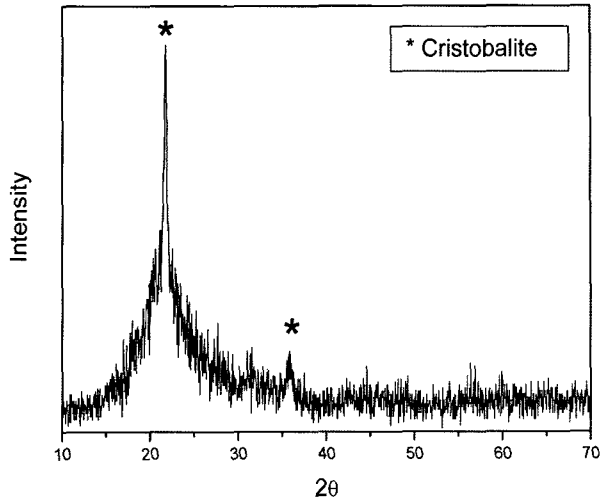


Fig. 3. X-ray Diffraction pattern of amorphous silica heat treated at 1000°C

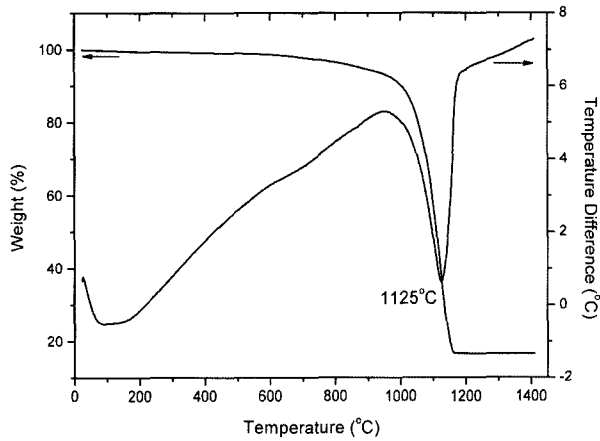


Fig. 4. TG-DTA curves of aluminium fluoride. Heating rate 10°C/min.

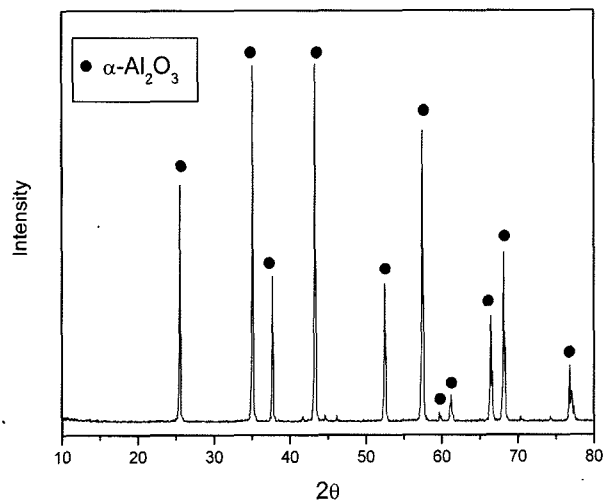


Fig. 5. X-ray Diffraction pattern of AlF₃ heat treated at 1200°C.

3.2 이성분계 혼합분말

3.2.1 Al(OH)₃와 AlF₃ 혼합분말

Fig. 6는 Al(OH)₃와 AlF₃를 2:1몰비로 혼합된 분말의 TG-DTA 열분석결과로 TGA 결과 2단계의 무게감소 현상이 관찰되었다. 첫 번째 단계는 약 650°C까지의 감소 현상으로 급격한 무게 감소 현상을 포함하고 있으며 Fig. 1과 비교해볼 때 Al(OH)₃에 의한 현상임을 알 수 있다. 두 번째 단계는 650~1200°C 구간의 무게 감소현상으로 Fig. 4에서 1100°C 이상의 온도에서 나타난 급격한 AlF₃ 분해가 Al(OH)₃와 혼합되었을 경우 650°C로 낮아졌음을 알 수 있다. 이것은 Al(OH)₃에서 분해된 수분의 영향으로 AlF₃의 분해온도가 낮아졌기 때문으로 생각된다. Al(OH)₃는 650°C 이상의 온도에서 큰 무게감소를 보이지 않으므로 650~1200°C 구간에서의 12.8%의 무게 감소는 AlF₃의 분해에 의한 것으로 판단된다. 그러나 Fig. 4에서 AlF₃의 분해로 나타난 약 70%의 무게 감소에 비해 절반 정도에 대응되는 값이며 반응 또한 급격하게 일어나지 않았다. 그리고 최종 약 36%의 무게 감소는 출발물질이 모두 알루미늄으로 되었을 경우의 무게 변화 37%와 거의 유사한 결과이므로 분해된 AlF₃가 300°C 이후 Al(OH)₃로부터 분해된 H₂O의 영향으로 α-Al₂O₃로 핵생성을 하거나 결정성장을 일으키고, 해리가 일어나지 않은 AlF₃와 반응하여 α-Al₂O₃로 전이되었기 때문인 것으로 판단된다.¹¹⁻¹⁵⁾ 이와 같은 AlF₃의 영향은 Al(OH)₃와 혼합한 분말을 650, 700, 750°C에서 열처리한 후 XRD를 이용하여 상분석한 결과(Fig. 7)로 확인할 수 있었다. 750°C 이전의 온도에서는 γ-Al₂O₃와 AlF₃ 상이 공존하였고, 750°C에서 α-Al₂O₃와 AlF₃ 결정상이 공존하였다. 이결과로 664°C에서의 발열피크(Fig. 6)는 AlF₃의 분해로 전이중인 Al(OH)₃가 γ-Al₂O₃로의 결정화를 촉진시켜 나타난 것으로 판단되며, 일반적으로 1000°C 이상 온도에서 일어나는 Al(OH)₃에서 α-Al₂O₃로의 전이가 AlF₃의

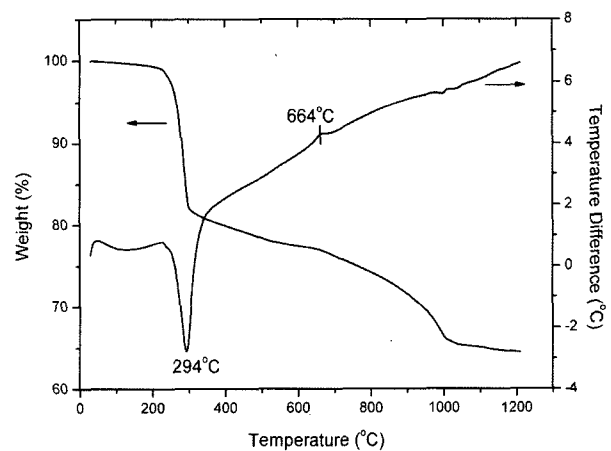


Fig. 6. TG-DTA curves of the powder with Al(OH)₃-AlF₃ mix of mol ratio 2:1. Heating rate 10°C/min.

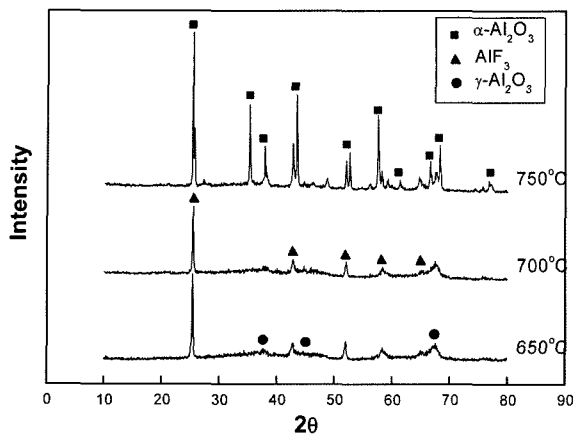


Fig. 7. X-ray Diffraction patterns of the powder with Al(OH)₃-AlF₃ mix of mol ratio 2:1 heat treated at 650°C, 700°C, 750°C.

영향으로 750°C 부근의 낮은 온도에서 α -Al₂O₃로 빠른 상전이가 일어난다는 것을 알 수 있었다.

3.2.2 SiO₂와 AlF₃ 혼합분말

Fig. 8은 비정질 SiO₂와 AlF₃를 몰비 7:4로 혼합한 분말에 대한 DTATG 열분석 결과로서 두개의 매우 작은 흡열피크가 관찰되었고 600~800°C 온도영역에서 급격한 무게 감소를 보였으며 800°C 이후의 온도 영역에서도 지속적인 무게 감소가 나타났다. Fig. 9는 혼합분말을 800°C, 1200°C에서 열처리하여 XRD로 상분석한 결과로서 800°C에서 열처리한 혼합분말은 토파즈상과 많은 양의 비정질상을 포함하고 있었으며 1200°C까지 열처리하였을 경우 플라이트가 합성되었고 Cristobalite, α -Al₂O₃ 상이 검출되었다.

열분석 결과에 나타난 672°C 이전까지 7%의 무게 감소는 비정질 SiO₂와 AlF₃의 부착수 분해로 인한 무게 감소이며 672°C에서의 흡열피크는 부착수를 함유한 출발물질의 영향으로 낮은 온도에서의 AlF₃의 분해로 판단된다. 745°C에서의 흡열피크는 AlF₃의 분해와 함께 생성된 SiF₄와의 반응으로 상분석 결과(Fig. 9(a))에 나타난 토파즈의 합성 때문으로 사료된다. 이런 반응들에 의해서 600~800°C 온도구간에서 급격한 무게 감소가 나타난 것으로 생각된다. 1200°C까지 열처리된 혼합분말(Fig. 9(b))에서는 800°C에서 열처리된 혼합분말에서 관찰되었던 토파즈상이 검출되지 않고 플라이트상이 검출되었다. 이것은 800°C 이전 온도에서 합성된 토파즈가 800°C 이후 SiF₄를 잃는 분해반응이 진행되면서 낮은 온도에서 플라이트가 합성되었기 때문인 것으로 생각되며 이로 인해 800°C 이상의 온도구간에서도 계속적인 무게감소 현상을 보이는 것으로 사료된다.^{16,17)} 그리고 다량의 SiO₂가 출발물질로 사용되었기 때문에 토파즈나 플라이트 합성반응에 참여하지 못한 많은 양의 비정질 SiO₂가 저온형 Cristobalite상으로 전이되어 존재하게 되고 반응에 참여하지 못한 AlF₃로부터 상전이 된 α -Al₂O₃가 존재하는 것

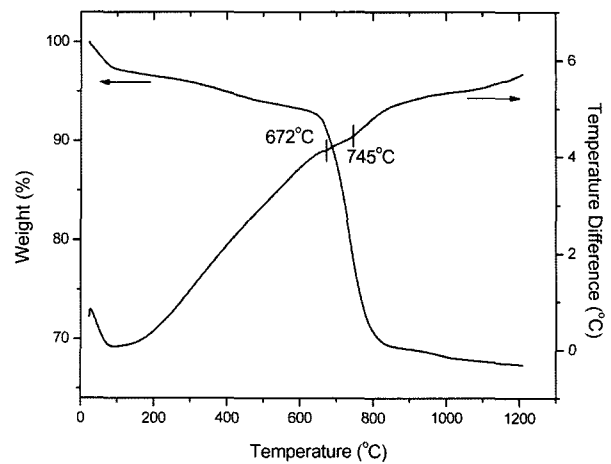


Fig. 8. TG-DTA curves of the powder with SiO₂-AlF₃ mix of mol ratio 7:4. Heating rate 10°C/min.

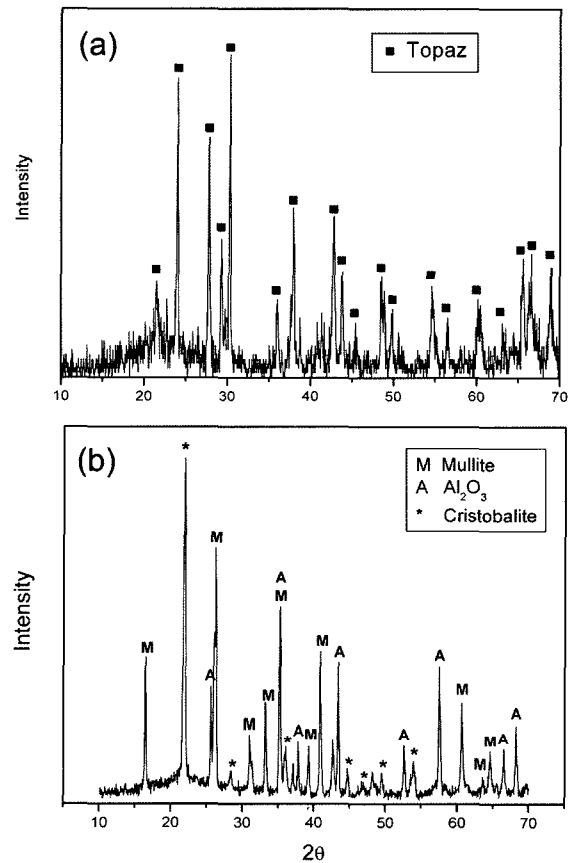


Fig. 9. X-ray Diffraction patterns of the powder with SiO₂-AlF₃ mix of mol ratio 7:4 heat treated at (a) 800°C (b) 1200°C.

으로 판단된다.

3.3 3성분계 혼합분말

3.3.1 수분을 함유한 혼합분말

Fig. 10은 Al(OH)₃, 비정질 SiO₂, AlF₃를 8:7:4 몰비

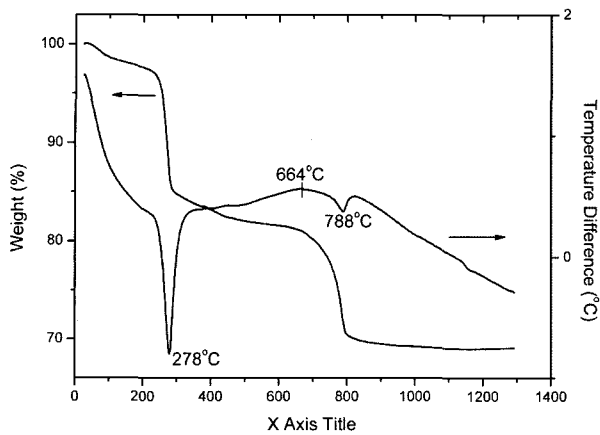


Fig. 10. TG-DTA curves of the powder with Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃ mix of mol ratio 8:7:4. Heating rate 10°C/min.

로 혼합한 분말을 TG-DTA 열분석한 결과로 두개의 흡열피크와 한 개의 발열피크가 관찰되었으며, 2단계의 급격한 무게 감소를 동반하였다. 13.6%의 급격한 무게 감소를 동반하는 278°C에서의 매우 큰 흡열피크는 Fig. 1과 6에서 알 수 있었던 출발물질로 사용된 Al(OH)₃의 탈수 현상으로 판단되며 664°C에서의 작은 흡열피크와 788°C에서의 흡열피크, 그리고 600~800°C 온도구간의 약 11%의 무게 감소는 Fig. 6과 8에서 나타난 결과와 비교해 볼 때 664°C에서 γ -Al₂O₃의 재결정과 AlF₃의 급격한 분해가 시작되며 동시에 SiF₄가 생성되는 반응의 결과이고 788°C에 나타난 흡열피크는 발생된 가스상과 고상과의 반응으로 토파즈가 합성되면서 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 11은 Al(OH)₃, SiO₂, AlF₃를 8:7:4 몰비로 혼합한 혼합분말을 여러 온도에서 열처리한 후 XRD로 상분석한 결과이다. 혼합 분말을 400°C까지 열처리 하였을 경우 Boehmite와 AlF₃ 상이 공존하였는데 이중 Boehmite는 Al(OH)₃의 내부수증기압의 발생에 의해 생성되어진 것이며 이 후 온도가 증가됨에 따라 Boehmite가 결정수를 잃고 γ -Al₂O₃로 상전이 되었고 AlF₃ 또한 Al(OH)₃로부터 분해된 수분의 영향으로 계속적인 분해를 일으켜 700°C까지 열처리되었을 경우 결정상은 γ -Al₂O₃와 분해되지 않은 AlF₃가 존재하는 것으로 판단된다(Fig. 11(a)). 800°C부터 토파즈상과 미량의 물라이트가 관찰되기 시작하였는데 이는 Al(OH)₃로부터 시작된 상전이는 최종상인 α -Al₂O₃로 되기 전에 Si, F, Al, O를 포함하는 기상들과 반응하여 토파즈를 합성하게 되고 동시에 시료내부보다는 표면부분부터 토파즈의 분해가 일어나기 시작하여 소량의 물라이트가 생성되었기 때문으로 판단된다. 800°C 이후 열처리 온도가 증가될수록 합성된 토파즈는 분해가 가속화되어 많은 양이 물라이트로 전이되었기 때문에 온도증가에 따라 물라이트상이 증가하였고 토파즈상은 감소하는 것으로 생각되며 1100°C에서 토파즈 분

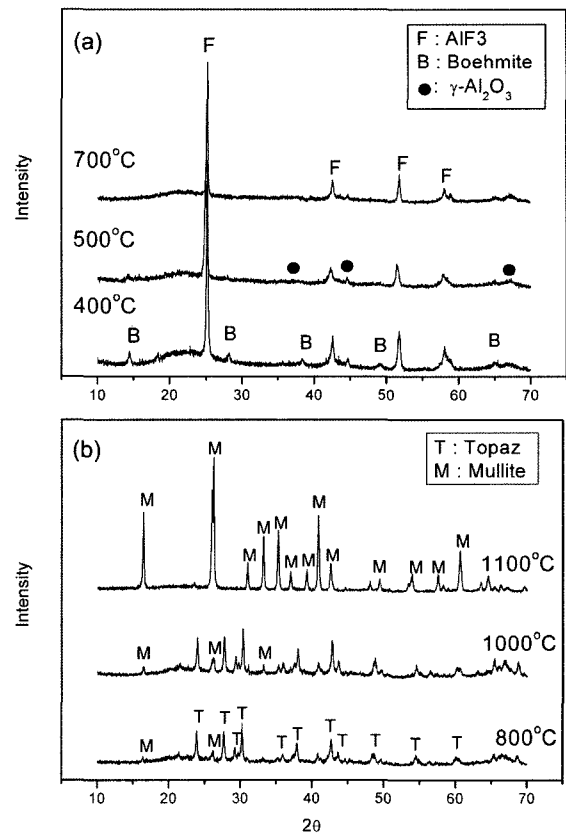


Fig. 11. X-ray Diffraction patterns of the powder with Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃ mix of mol ratio 8:7:4 heat treated at (a) 400~700°C (b) 800~1100°C.

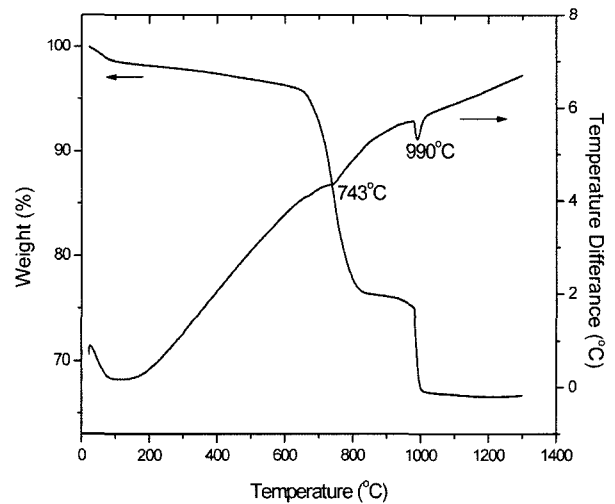


Fig. 12. TG-DTA curves of the powder with calcined Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃ mix of mol ratio 8:7:4. Heating rate 10°C/min.

해가 완료되어 물라이트상 만이 검출된 것으로 판단된다 (Fig. 11(b)).

3.3.2 수분을 제거한 혼합분말

Fig. 12는 800°C에서 1시간동안 하소시킨 Al(OH)₃와

비정질 SiO₂ 그리고 AlF₃를 8:7:4의 몰비로 혼합한 분말을 열분석 한 결과로서 743°C, 990°C에서 다량의 무게 감소를 동반하는 흡열피크가 나타났다. 990°C이전 온도까지는 SiO₂와 AlF₃의 이성분계와 비슷한 열적거동을 보이는데 이것은 하소시킨 Al(OH)₃로부터 분해되는 수분이 없고 알루미늄 전이도 이미 800°C까지 완료된 상태이므로 비정질 SiO₂와 AlF₃의 반응이 이 온도구간에서 주를 이루기 때문에 743°C에서의 흡열피크는 AlF₃의 분해와 SiF₄ 생성으로 인한 토파즈 합성으로 생각된다. Fig. 13에 나타난 1000°C 열처리 결과에서의 토파즈상의 존재와 1200°C 열처리결과에서의 토파즈와 물라이트의 부재는 743°C에서 합성된 토파즈가 이후의 고온에서 분해가 일어났으나 물라이트로 전이가 되지 않았다는 것을 보여주고 있으며 Fig. 13(a)에 나타난 많은 양의 Cristobalite는 토파즈 합성에 적은 양의 SiO₂가 관여하고 나머지는 결정상으로 상전이 되었기 때문이며, α-Al₂O₃상 또한 AlF₃의 적은 양이 토파즈 합성에 관여하였고 나머지는 α-Al₂O₃로의 전이에 간접적, 직접적으로 참여하였기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 13(b)에서의 물라이트 부재는

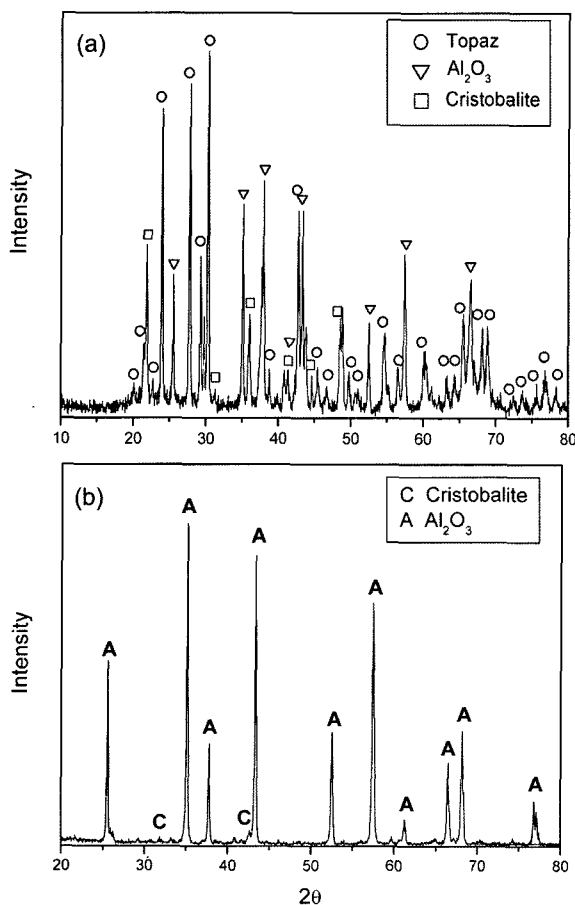


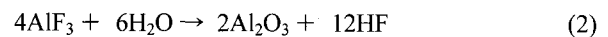
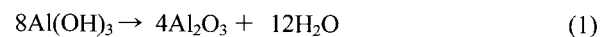
Fig. 13. X-ray Diffraction patterns of the powder with calcined Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃ mix of mol ratio 8:7:4 heat treated at (a) 1000°C (b) 1200°C.

SiF₄는 토파즈를 합성할 때와 토파즈가 분해되어 물라이트로 전이될 때 생성되지만 토파즈가 분해 될 때 Si 원자를 SiF₄ 형태로 모두 잃어버린다면 토파즈는 알루미늄으로 전이될 것으로 판단되므로 990°C에서 나타난 무게감소 (Fig. 12)를 동반하는 흡열반응은 토파즈를 α-Al₂O₃로 전이시키는 분해반응으로 사료된다. 즉 수분을 제거한 혼합분말에서는 수분과 AlF₃가 반응하여 생성될 것으로 사료되는 HF가 제한되고 이 HF는 SiO₂와 반응하여 생성되는 SiF₄ 가스를 제한시키게 될 것이다. 또한 전이를 촉진 시키는 AlF₃ 촉매 작용으로 이미 전이되어 반응성을 잃은 상당량의 α-Al₂O₃와 Cristobalite가 토파즈나 물라이트 합성에 관여하지 않을 것이므로 이때 생성된 토파즈의 Si 성분은 SiF₄로부터 충원되고 고온에서의 토파즈 분해시 Si 성분을 모두 잃어 물라이트가 합성되지 않는 것으로 사료된다.

3.4 물라이트합성

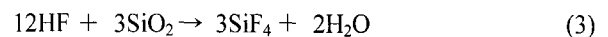
몰비 8:7:4의 Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃ 계에서 휘스커상의 물라이트가 합성되는 것은 위 열분석과 XRD 결과로부터의 고찰되는 다음과 같은 주요 반응으로 사료된다.

8몰의 Al(OH)₃는 300°C 부근의 온도에서 열분해로 상당량의 H₂O를 분해시키고, 승온 됨에 따라 Al₂O₃ 상전이 과정을 거쳐 갈 것이다. 4몰의 AlF₃는 Al(OH)₃의 열분해로 발생된 6H₂O와 반응하여 2Al₂O₃와 12HF를 생성하게 될 것으로 판단된다.

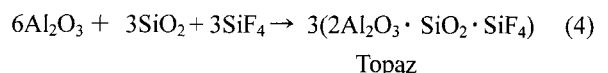


또한 AlF₃는 출발물질인 Al(OH)₃로부터 300°C 이상의 온도에서도 완전하게 분해 되지 못한 수분을 분해 시키는 촉매 역할로 Al₂O₃의 전이를 촉진시키는 것으로 사료된다.

반응 (2)에서 발생된 12HF는 비정질 SiO₂ 7몰 중 3몰과 반응하여 3SiF₄ 가스를 발생시킬 것으로 생각된다.



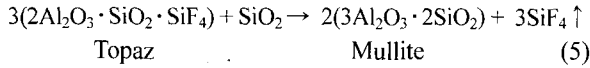
식 (3)에서 생성된 3몰의 SiF₄ 가스상은 식 (1),(2)에서 생성된 6몰의 Al₂O₃와 7몰 중 3몰의 SiO₂와 반응하여 토파즈를 형성 할 것이다.



식 (3), (4) 반응은 600~800°C 열처리구간에서 거의 동시에 일어날 것이며, 토파즈 합성반응도 진행될 것이다. 788°C에서 토파즈 합성 반응은 활발히 일어날 것으로 생각된다. 그러나 적은 양의 수분은 식 (3), (4)의 반응을

제한함으로써 토파즈 합성반응에 참여하지 않는 활성이 낮은 Al₂O₃와 SiO₂가 많이 존재할 것으로 사료된다.

아래 반응식과 같이 토파즈는 800°C부터 열분해되기 시작하고 1100°C에서 침상의 물라이트와 가스상의 SiF₄를 생성하는 것으로 사료된다.



일반적인 물라이트 합성 방법에 비해 본 실험에서의 1100°C 낮은 열처리 온도에서의 전량 물라이트가 합성되었다. 합성은 식 (2), (3)에서의 알 수 있듯이 Al(OH)₃의 열분해로 생성된 H₂O가 낮은 온도에서 AlF₃의 분해를 가능하게 하는 촉매제로 작용한다는 것이 주원인으로 사료된다.

합성된 물라이트는 주사전자현미경 분석결과(Fig. 14(a)) 전량 침상이었으며 투과전자현미경 분석결과(Fig. 14(b)) 모든 침상들이 성장 방향이 [001]이고 성장방향에 평행

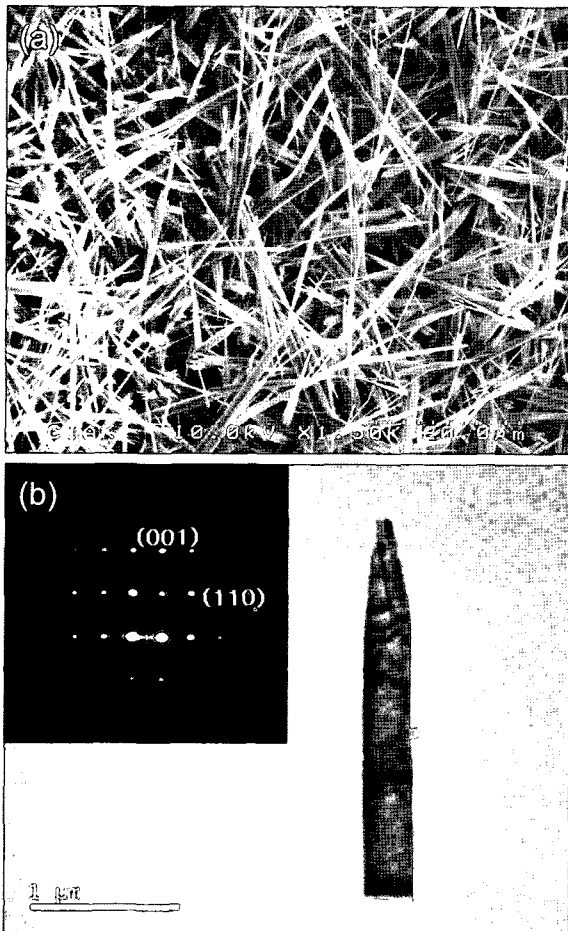


Fig. 14. EM micrographs of mullite whisker synthesized from a mixture of Al(OH)₃-SiO₂-AlF₃ mix of mol ratio 8:7:4 heat treated at 1100°C (a) SEM image (b)TEM image (Inset shows the corresponding electron diffraction pattern.)

한 면은 {110}면인 단결정으로 물라이트 휘스커임을 확인할 수 있었으며 물라이트 휘스커의 화학적 조성을 ATEM(Analytical TEM)으로 분석한 결과 Al₂O₃ 평균함량이 73.56wt%(표준편차 0.74)로 측정되었다.

4. 결 론

출발물질로 Al(OH)₃, 비정질 SiO₂, AlF₃ 사용하여 휘스커상의 물라이트를 합성하는데 있어 열분해를 통하여 각 성분들의 열적거동과 상호간의 반응을 이해하고자 하였다.

8:7:4의 몰비로 혼합된 분말의 TG-DTA 와 XRD분석 결과, 약 280°C에서 Al(OH)₃로부터 수분의 분해와 함께 상전이가 시작되고 약 800°C에서 토파즈가 합성되었다. 이 후 온도가 증가됨에 따라 토파즈상이 감소하고 물라이트상이 증가하여 1100°C에서 전량 물라이트 휘스커로 합성되었다. 수분을 제거한 하소시킨 Al(OH)₃를 출발물질로 사용하였을 경우 1200°C 열처리 후 최종 생성물은 α-Al₂O₃와 미량의 Cristobalite였다.

수분의 존재는 AlF₃를 낮은 온도에서 분해시킬 뿐 아니라 SiF₄ 생성과 SiO₂, Al₂O₃의 활성에도 영향을 주어 낮은 온도에서의 물라이트 합성을 이끄는 촉매작용을 하여 물라이트 합성 온도로서 매우 낮은 1100°C에서 휘스커상의 물라이트가 합성 되었다. 합성된 물라이트 휘스커는 성장 방향이 [001]이고 성장방향에 평행한 면은 {110}면이었으며 Al₂O₃ 평균함량은 73.56wt%였다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 경남대학교 학술 연구 조성비에 의하여 연구된 것임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. I. A. Aksay and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(11-12), 507-512 (1975).
2. K. Okada and N. Otsuka, *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**(9), 1052-54 (1989).
3. I. Talmy and D. Haught, U.S. Patent 4,910,712, 1990.
4. I. Talmy and D. Haught, U.S. Patent 4,911,902, 1990.
5. I. Talmy and D. Haught, U.S. Patent 4,948,766, 1990.
6. M. G. U. Ismail, H. Arai, Z. Nakai and T. Akiba, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(9), 2736-39 (1990)
7. D. S. Perera and G. Allott, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**(10), 1270-72 (1985).
8. H. Katsuki, S. Furuta, H. Ichinose and H. Nakao, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **96**(11), 1081-86 (1988).
9. Walter H. Gitzen, p.7, *Alumina as a Ceramic Material*, Published in the American Ceramic Society, Inc.,

- Columbus, Ohio (1970).
10. N. Jovanovic, T. Novakovic, J. Janackovic and A. Terlecki-Baricevic, *J. Coll. Interface. Sci.*, **150**(1), 36-41 (1992)
 11. F. W. Dynys and J. W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(9), 442-48 (1982).
 12. G. N. Gopienko. , *Inorg. Metall. (Engl. Transl.)*, **8**(4), 781-82 (1972).
 13. K. Daimon and E. Kato, *J. Cryst. Growth*, **75**, 348-52 (1986).
 14. E. V. Erokhin, N. A. Zhegul'skaya, L. N. Sidorov and N. A. Akishin, *Neorg. Mater. (Engl. Transl.)*, **3**(5), 873-74 (1967).
 15. J. G. Kim, C. S. Park and J. S. Chun, *Thin Solid Films*, **97**, 97-106 (1982).
 16. A. M. Abdel-Rehim, *Thermochim. Acta*, **340-341**, 377-869 (1999).
 17. John R. Moyer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(11), 2965-68 (1996).