

## 論文

## 알루미나-실리카계 세라믹복합체 제조 연구(II)

김철수<sup>\*+</sup>, 이형복<sup>\*</sup>

## Synthesis of Alumina-Silica ceramic material(II)

Cheol-soo Kim<sup>\*+</sup>, Hyung-Bock Lee<sup>\*</sup>

## ABSTRACT

In this study, to improve the ballistic efficiency of very brilliant alumina-silica armor material, forming press and sintering temperature were changed. After physical/mechanical measurement, we measured ballistic properties about KE(Kinetic Energy, L/D=10.7, tungsten heavy alloy) and HEAT(High Explosive Anti-Tank, K215) projectiles and analyzed them. As a result, in 1235°C, it appeared the highest ballistic efficiency about HEAT and it improved 22% ballistic efficiency, better than invented alumina-silica armor material before.

## 초 록

본 연구에서는 방탄물성이 매우 우수한 알루미나-실리카계 방탄재료(PL-8)의 방탄물성을 향상시키기 위해 성형압력 및 소결온도를 변화시켰다. 물리/기계적 물성을 측정된 후 성형작약(HEAT)/운동에너지(KE)탄에 대한 방탄물성을 측정하여 분석하였다. 그 결과 소결온도 1235°C에서 성형작약탄에 대한 방탄물성이 가장 높았으며 기 개발된 알루미나-실리카계 방탄재료(PL-8)에 비해 22% 방탄물성이 향상되었다.

**Key Words** : 방탄물성(ballistic property), 복합 재료(Composite material), HEAT 탄(HEAT projectile), KE 탄(KE projectile)

## 1. 서론

세라믹 방탄재료 중 가장 널리 연구되고 적용된 것은  $Al_2O_3$ , SiC,  $B_4C$ ,  $TiB_2$  그리고 AlN 등이다. 상업적으로 가장 널리 유통되고 있는 것은 고온 가압 소결한  $B_4C$ 와 SiC 및 상압 소결한 85%  $Al_2O_3$  등으로써 이들의 방탄물성과 가격의 범위는 다양하다.

본지에 동시 게재되는 “알루미나-실리카계 세라믹복합체 제조 연구(I)”에서 연구된 알루미나-실리카계 세라믹 방탄재료(PL-8)는  $Al_2O_3$ , SiC,  $B_4C$ ,  $TiB_2$ , AlN에 비해 방탄물성이 우수할 뿐만 아니라 가격이 저렴하여 매우 경제적이다.

그러나 알루미나계 세라믹스는 밀도가 높을수록 반드시 방탄 물성이 좋아지지는 않는다. 적절한 기공이 포함되면 방탄 물성이 높아질 수도 있다. 따라서 알루미나-실리카계 소제

(PL-8)의 기공율(밀도)을 변화시키고자 성형압을 달리하여 방탄물성을 향상시키고자 하였다.

알루미나-실리카계 소결체 내의 미세구조를 조절할 수 있는 유력한 방법으로 제조공정 변수 중 하나인 소결온도를 변화시키는 것이다. 알루미나-실리카계의 결정상들 및 유리질은 소결 중 원료 상호간의 고온 반응의 결과로 생성된 것이므로 소결 온도를 변화시킴으로써 상들 간의 상대적인 함량이나 형상들을 체계적으로 변화시킬 수 있다. 최적 온도를 설정해 주고 온도변화에 따른 미세구조 및 상 함량 변화의 상관관계를 이해하는 것은 실용적 측면뿐만 아니라 앞으로의 방탄소재 개발요구조건 및 방향을 도출 해 내는 데 필요한 자료를 제공한다는 면에서 매우 중요하다. 이를 위하여 본 논문에서는 문헌 조사를 통하여 사용된 원료 자체 및 상호간의 고온 반응을 조사하였으며 이를 토대로 소결온도를 1,200~1,500°C로 정하고

\*+ 명지대학교 신소재공학과 교신저자(E-mail:csookim007@yahoo.co.kr)

\* 명지대학교 신소재공학과

그리고 이 조건에서 얻어진 소결체의 미세구조와 최종 방탄물 성과의 관계를 고찰함으로써 알루미나-실리카계 방탄물성 향상을 위한 토대를 마련하고자 하였다. 그리고 알루미나-실리카계 소재의 최적 소결온도 설정을 통해 방탄 물성의 증대를 도모하고 온도변화에 따른 소재의 미세구조 및 상 함량 변화의 상관관계를 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 밀도변화 연구

최종 소결체의 기공율(밀도)을 변화시키기 위한 방법으로 성형체 제조시 가하는 압력을 달리하였다. 그 외의 알루미나-실리카계 분말 제조 및 소결조건(승온, 온도, 유지시간, 냉각 속도 등)은 본지에 동시 게재되는 “알루미나-실리카계 세라믹 복합체 제조 연구(I)”의 PL-8과 같다. 밀도 조절시편의 성형밀도와 PL-8의 성형밀도를 그 최종 소결체의 밀도와 함께 Table 1에 비교하였다.

Table 1 Sintered density as a function of green density

Specimen	Green Density (g/cm <sup>3</sup> )	Density (g/cm <sup>3</sup> )
PL-8	1.80	2.68
Specimen 1	1.70	2.55
Specimen 2	1.49	2.24

### 2.2 소결온도변화 연구

시편 제조방법은 본지에 동시 게재되는 “알루미나-실리카계 세라믹복합체 제조 연구(I)”의 PL-8과 동일하나 소결온도만 1,200~1,500℃ 범위내에서 변경하여 각각 2시간 씩 소결하여 제조하였다. 소결된 시편의 밀도, 흡수율 및 기공율은 KSL-3114에 따라 측정하였다. 주사전자현미경을 사용한 소결체의 미세조직 관찰을 위하여 시편을 연마한 후 에칭(etching) 과정을 거쳤으며 Au-Pd 코팅을 한 후 관찰하였다. 또한 X-선 회절분석을 통하여 소결체 내에 존재하는 몰라이트, 알루미나, 석영, cristobalite 상들을 확인하였다.

### 2.3 방탄물성 측정

30mm 고체추진제발강포(SPG: Solid Propellant Gun)와 40mm K215 자탄을 이용하여 운동에너지탄과 성형착약탄에 대한 세라믹 재료의 방탄물성을 측정하였다. 상세내용은 본지에 동시 게재되는 “알루미나-실리카계 세라믹복합체 제조 연구(I)”와 동일하다.

## 3. 실험결과 및 분석

### 3.1 밀도변화연구

Table 2에 소결체의 밀도를 달리한 알루미나-실리카계 조성의 시편들에 대한 기본 물성들을 비교하여 나타내었다. Table 2에서와 같이 성형밀도의 감소는 소결체 밀도의 감소와 직결되며 흡수율 및 기공율의 증가 및 제반 기계적 성질들의 감소로 이어졌다.

Table 2 Physical and mechanical properties of specimens

Specimen	PL-8	Specimen 1	Specimen 2
Density(g/cm <sup>3</sup> )	2.68	2.55	2.24
Absorption(%)	0.36	2.15	8.49
Porosity(%)	0.95	5.5	18.8
MOR(MPa)	159	100.2	46.8
Vicker's Hardness(GPa)	6.3	4.04	1.74
Young's Modulus (GPa)	116	78.7	64.7

Table 3은 PL-8보다 낮은 밀도를 갖도록 성형압을 감소시킨 후 1,295℃에서 소결한 시편의 성형착약탄(3 CD, 2 layer)에 대한 방탄물성 평균값을 PL-8 방탄물성을 1.00으로 표준화한 값을 나타내고 있다.

Table 3 Ballistic efficiency of density change specimens and PL-8

Specimen	PL-8	Specimen 1	Specimen 2
Ballistic Efficiency(HEAT)	1.00	0.99	0.84

밀도의 감소에 따라서 방탄물성은 단순 감소하는 경향을 보이고 있다. 순수 알루미나 등의 경우 약 85-90% 정도의 이론 밀도를 갖는 시편이 완전 치밀화된 경우(100%)보다 방탄물성이 우수한 것으로 알려져 있다. 알루미나-실리카계 소결온도 시리즈 중 가장 높은 밀도를 갖는 소결체(1,295℃ 소결)가 가장 높은 방호물성을 보인 것은 아니라는 사실은 뒤에서 제시될 소결온도 변화 연구를 통해서 입증되었다. 그러나 이 경우 유리질 함량의 변화가 수반된 온도변화 시리즈에서의 연구 결과이므로 순수 기공율의 영향만으로 보기는 어렵다. 알루미나-실리카계 기본 소재의 밀도는 완전 치밀화시의 이론 밀도의 약 95% 이상인 것으로 생각되며 따라서 이 보다 낮은 밀도로 갈수록(기공이 많을수록) 방탄물성이 단순 감소한다는 사실은 알루미나-실리카계의 고유특성인 것으로 보인다.

Table 4 Change in crystal phase content with sintering temperature  
(단위 : wt%)

Sintering Temperature	Mullite	Corundum	Quartz	Cristobalite	Glass
1,200°C	13.3	40.0	2.5	2.0	42.2
1,235°C	11.0	41.0	4.1	0.5	43.4
1,255°C	10.3	34.8	4.0	0.8	50.0
1,295°C	14.5	31.0	2.0	2.2	50.3
1,315°C	27.0	29.0	2.4	1.2	40.4
1,335°C	63.0	31.0	1.1	0.5	4.4
1,400°C	67.5	28.5	1.0	1.8	1.2
1,500°C	65.5	29.8	1.5	2.0	1.2

### 3.2 소결온도 변화 연구

Table 4는 소결 온도를 1,200에서 1,500°C까지 변화시킴에 따라서 나타나는 각 결정상들의 상 함량의 변화를 나타내고 있다.(X-선 회절분석 결과)[1] 미량 검출되는 indialite는 유리질 함량에 포함시켜 나타내었다.

Table 4에서 보는바와 같이 이미 1,200°C에서부터 유리질 함량이 40wt% 이상 관찰되며 1,295°C에서 최대값을 나타내다가 그 이후 급격히 감소하고 있다. 승온 전 출발 원료 중 26wt% 이상이던 실리카(quartz, cristobalite)는 전 온도범위에 걸쳐 그 함량이 매우 감소하였는데 이는 이미 1,200°C 이하 온도에서부터 상당량이 유리질화 하였음을 의미한다. 일반적인 전통 세라믹의 조성(약 55-70%의 유리질, 약 20%의 몰라이트, 그리고 약 10~25%의 석영)에서 석영이 약 1,250°C까지 안정하다가 이온도에 이르러 작은 결정 입자들의 모서리가 용융되어서 무디어 지기 시작한다는 문헌조사[2~3] 결과에 비추어 이미 1,200°C에서 상당량의 석영 성분이 용융되고 있음을 보여주고 있는데 이는 탈크와 장석 성분중의 알칼리 및 알칼리 토류 산화물이 일반 전통 세라믹보다 공용 온도를 더 낮추었을 것으로 판단된다. 1,295°C 이상부터 소결온도의 증가에 따라서 유리질의 급격한 감소와 함께 몰라이트가 주 안정상으로 변하고 있다.

1,200°C에서 알루미늄 함량은 초기의 31.6wt% 보다 증가한 값이었다. 알루미늄 성분을 함유한 카올리나이트가 몰라이트 및 실리카로 분해하기도 하지만 알칼리의 존재 하에서 몰라이트는 다시 알루미늄과 실리카로 분해되기도 하는데 본 연구에서 알루미늄 결정상의 함량이 높게 나타났다는 것은 몰라이트의 분해가 1,200°C 이하에서 일어났다는 것을 의미한다. 1,235~1,335°C 온도구간에서 몰라이트 상의 생성에 소요되는 알루미늄(corundum) 결정상의 감소는 자연스런 결과로 보이며 몰라이트의 생성에 필수적인 또 다른 요소인 실리카 성분은 실리카의 결정상(석영 및 cristobalite) 함량이 미미할 뿐만 아니라 이 온도

Table 5 Change in density and porosity with sintering temperature

Sintering Temperature (°C)	1200	1255	1275	1295	1315	1335	1355	1400	1450	1500	1550
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.66	2.68	2.66	2.69	2.64	2.61	2.55	2.53	2.53	2.57	2.53
Porosity (%)	2.45	0.86	0.85	0.84	0.85	0.85	0.83	0.06	0.05	0.05	0.05

구간에서 특별한 함량 변화도 보이지 않고 있는 점으로 미루어 유리질내의 실리카 성분들로부터 주로 공급된다는 것으로 판단된다. 주목할 만한 몰라이트화 반응의 진척을 보인 이 온도구간에서 몰라이트화 반응에 따른 알루미늄의 함량감소는 약 10wt% 이었던 데 반해 실리카의 주원료인 유리질의 함량감소는 이보다 많은 약 40wt% 이었다. 몰라이트 합성을 위하여 알루미늄의 소량이 실리카보다 더 많은 사실(71.8wt% 알루미늄과 28.2wt% 실리카)로 미루어 볼 때 이 온도구간에서 새로 녹아 들어간 알루미늄 외에 이 온도구간 이전에도 이미 유리질 형성시 알루미늄은 실리카 및 여러 원료성분과의 공용반응을 통해 유리질로 함입되어 있었다고 생각된다.

1,335°C 이후는 몰라이트의 상 함량 증가 및 유리질의 상 함량 감소가 거의 비슷한 비율로 급격히 완화되고 있는바 이 또한 알루미늄-실리케이트 유리질로부터의 몰라이트 생성을 뒷받침하여주고 있으며 최근의 알루미늄-실리카 2성분계로부터 몰라이트화 반응에 대한 연구 보고들[4~10]과 일치하고 있다.

Table 5는 소결온도 변화에 따른 소결밀도 및 기공율을 나타내고 있다. 1,200°C에서 제조된 시편의 경우 밀도는 비교적 높은 값을 가지나 상대적으로 기공율이 매우 높음을 알 수 있다. 유리질 함량이 이미 이 온도에서 40wt% 이상 되었던 점에 미루어 폐기공을 제거하는 소결은 이미 상당히 진전되었을 것으로 판단된다. 따라서 매우 많은 개기공이 1,200°C에서 제조된 시편에 존재함으로 말미암아 높은 기공율 및 흡수율을 나타낸 것으로 볼 수 있다.

밀도의 경우 1,295°C에서 최대값을 나타내고 있는 데 이는 1,295°C까지 유리질의 함량증가가 수반되었던 점에 비추어 폐기공을 제거하는데(최적 치밀화를 이루는데) 알루미늄-실리케이트계 유리질의 유동성이 기여한 것으로 추측된다. 1,295°C 이후는 밀도가 온도 상승에 따라 지속적으로 감소함을 보이고 있다.

Fig. 1은 소결온도 변화에 따른 미세조직의 변화를 주사전 자현미경을 사용하여 나타낸 것이다. EDS 분석결과 휘스커 및 각 상들은 몰라이트로 판명되었다. 여기서 한 가지 특기할 사항은 몰라이트 상들이 1,200°C에서는 아주 미세한 휘스커 형태를 갖다가 승온에 따라 점점 굵어지면서(반경/길이비 증가) 각기동 형태로 점차 변해 간다는 점이다.

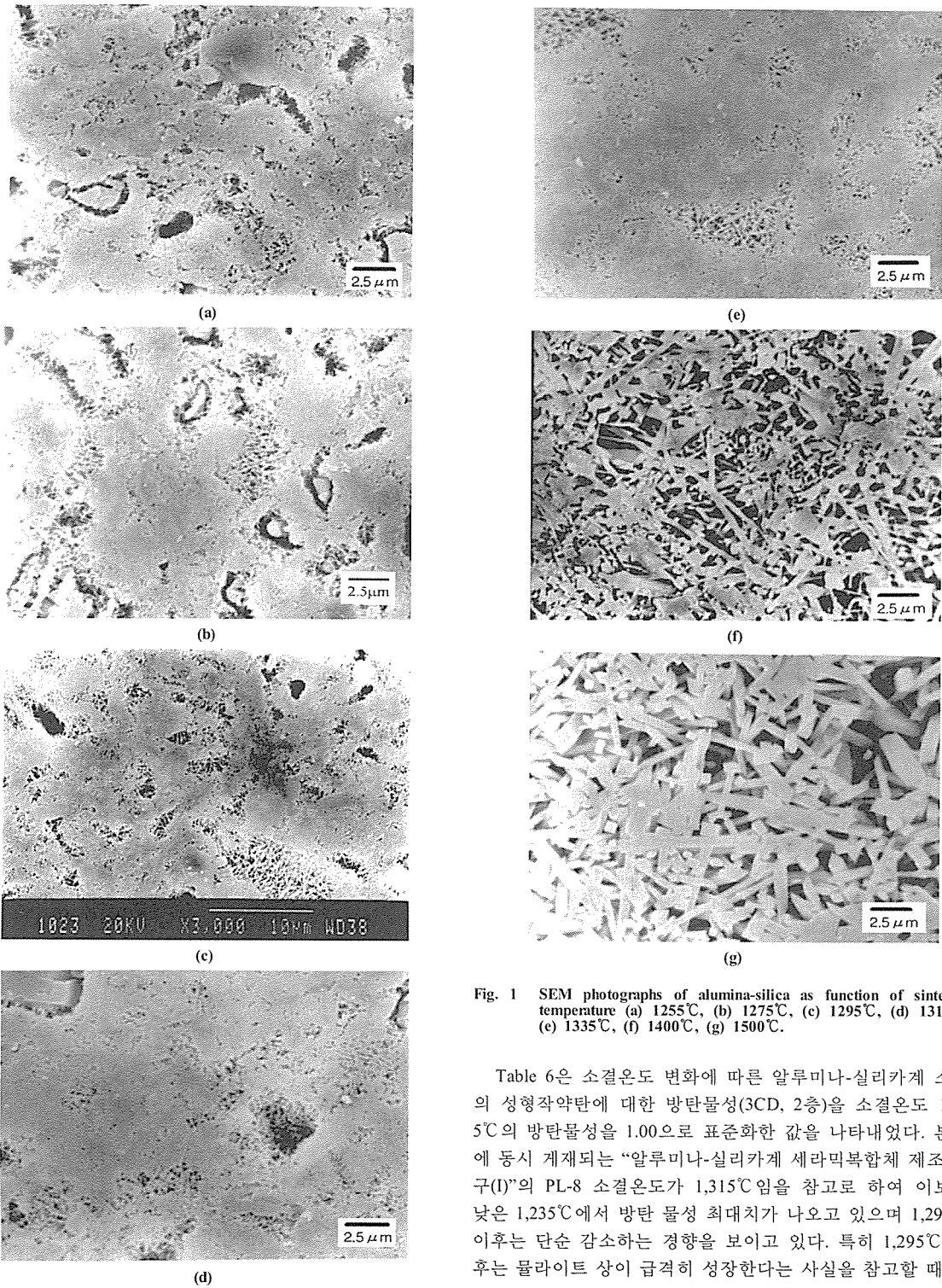


Fig. 1 SEM photographs of alumina-silica as function of sintering temperature (a) 1255°C, (b) 1275°C, (c) 1295°C, (d) 1315°C, (e) 1335°C, (f) 1400°C, (g) 1500°C.

Table 6은 소결온도 변화에 따른 알루미나-실리카계 소재의 성형작약탄에 대한 방탄물성(3CD, 2층)을 소결온도 1,295°C의 방탄물성을 1.00으로 표준화한 값을 나타내었다. 본지에 동시에 게재되는 “알루미나-실리카계 세라믹복합체 제조 연구(I)”의 PL-8 소결온도가 1,315°C임을 참고로 하여 이보다 낮은 1,235°C에서 방탄 물성 최대치가 나오고 있으며 1,295°C 이후는 단순 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히 1,295°C 이후는 플라이트 상이 급격히 성장한다는 사실을 참고할 때 주

Table 6 Ballistic efficiency of alumina-silica(HEAT projectile)

Sintering Temperature (°C)	1,200	1,235	1,255	1,295	1,315	1,335	1,400	1,500
Ballistic efficiency	1.05	1.22	1.08	1.00	0.99	0.99	0.96	0.90

결정상인 물라이트의 최적 성장은 성형작약탄에 대한 방탄물성에 별 이로우미 없는 것으로 판단된다.[11~12]

방호물성이 최적이었던 1,235°C에서의 소결 반응에 따른 소결체의 미세구조를 근거로 살펴보면 다음과 같다. 1,235°C는 우선 다성분계 원료조성이 공용반응을 통해 40wt% 이상의 풍부한 유리질이 형성되기는 하였으나 아직 AES-11 알루미늄 성분 유리질로 본격적으로 녹아 들어가기 직전 단계로 유리질 함량면에서는 최대값보다 약간 낮은 온도이지만 알루미늄-실리카계 소결체에서 생성되는 유리질 조성 중 가장 실리카 성분의 농도가 높은 온도조건인 셈이다. 예상되는 소결체의 미세구조는 실리카가 풍부한 유리질(43wt%) 채널속에 소결온도 변화조건 중 가장 많은 양의 알루미늄(41wt%)와 소량(11wt%)의 미세 물라이트 결정립, 그리고 미소량의 석영과 cristobalite 상들이 존재하는(embeded) 상태이다. 알루미늄과 물라이트는 압축강도에 의해 성형작약탄에 대한 1차적인 저항능력을 갖지만 수축팽창이 적어 2차적인 재트후반부 교란효과는 적다. 그러나 유리질은 그 반대이다. 1,235에서 소결된 시편은 알루미늄이 최대(41wt%)이고 유리질(43wt%)도 상당량이 존재하는 적절한 조합으로 가장 높은 방탄물성을 나타내었다.

Fig. 2는 1,235°C, 1,255°C 및 1,295°C에서 소결한 시편의 운동에너지탄에 대한 연강판 기준 방탄물성을 나타내고 있다. 성형작약탄에 대해 최적이었던 1,235°C 시편의 물성은 1,295°C에서 소결한 시편보다 약간 감소된 값이었다. Fig. 2에서 1,315°C 이후 온도영역에 대해서는 조사되지 않았는데 이는 이온도 이후에서 주로 유리질로부터 물라이트와 반응이 급격하게 일어나는 점을 고려할 때 운동에너지탄에 대한 방탄물성 증진에 이로우미 없을 것으로(단순 감소할 것으로) 해석되었기 때문이다. 이는 물라이트 상의 함량이 PL-8보다 증진되었던 서빙 시편의 경우 운동에너지탄에 대한 방탄물성은 감소하였다는 사실에 근거한 것이었다.

운동에너지탄에 대한 방호물성이 최적이었던 1,295°C에서의 소결 반응에 따른 소결체의 미세구조를 Fig.1에 대한 논의를 근거로 살펴보면 다음과 같다. 1,295°C에서는 우선 다성분계 원료조성이 공용반응을 통해 50wt% 이상의 최다량의 유리질이 형성되었으며 이 중에는 AES-11 알루미늄 성분이 이미 그보다 낮은 온도에서부터 유리질로 본격적으로 녹아 들어간 온도조건이다. 이 온도에서는 유리질 함량 면에서는 최대값을 갖고 알루미늄-실리카계 소결체에서 생성되는 유리질 조성 중 알루미늄 성분이 가장 많은 온도인 셈이다. 그리고 이 때는 물라이트 결정화 과정에서 3차원적으로 연결된 유리질 채널을

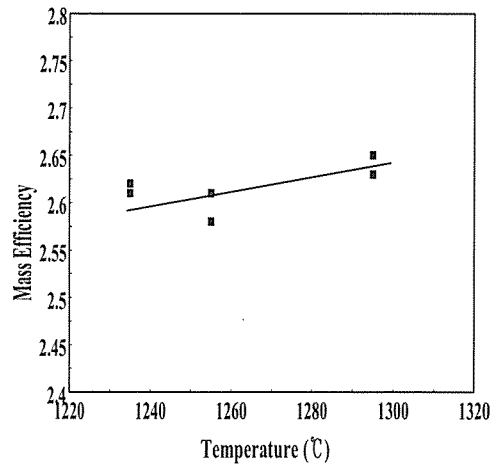


Fig. 2 Ballistic efficiency of alumina-silica.(KE projectile).

따라서 물라이트가 서서히 성장해 나가는 마지막 임계온도이며 이 온도를 지나면 물라이트가 본격적으로 성장하기 시작하는 온도이다. 이 온도에서 예상되는 소결체의 미세구조는 풍부한 유리질(가장 알루미늄 성분 많음) 채널 속에 다량의 알루미늄(30wt%) 결정립과 소량(13wt%)의 미세 물라이트 결정립, 그리고 미소량의 석영과 cristobalite 상들이 포함(embeded)된 상태로 가장 밀도가 높다. 즉 가장 치밀화된 경우로 운동에너지탄에는 가장 좋은 방탄물성을 갖게 된다.

#### 4. 결론

알루미늄-실리카계 방탄재료(PL-8)의 방탄물성을 향상시키기 위해 성형압력 및 소결온도를 변화시켜 기계적 물성을 측정 후 방탄특성을 측정하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 성형압을 낮추어 밀도가 낮아질수록 방탄물성은 감소하였다.
2. 소결온도는 1235°C가 가장 높은 방탄물성을 나타내었으며 PL-8에 비해 22% 향상되었다.
3. 1,200°C 이하에서부터 상당한 유리질화 반응이 진행되어 1,295°C에서 최대치(50wt%)를 나타내다가 그 이후 급격하게 감소하였다.

#### 참고문헌

- 1) 신현호, 김철수, 김창욱, 장순남, 성완, 장동환, 강석원, 최석홍, "다성분 산화물 요체계의 고온 물라이트화 반응 정량분석",

- 한국세라믹학회지, Vol. 35, No. 1, 1998, pp. 5-10
- 2) R.B. Sosman, "The Properties of Silica", Chemical catalog, New York, 1927.
  - 3) F.H. Norton, "Fine Ceramics: Technology and Applications", McGraw-Hill, New York, 1970.
  - 4) M.D. Sacks, K. Wang, G.W. Scheffele, N. Bozkurt, "Effect of Composition on Mullitization Behavior of  $\alpha$ -Alumina/Silica Micro-composite Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, VOL. 80, NO. 3, 1997, pp. 663.
  - 5) M.D. Sacks, K. Wang, G.W. Scheffele, N. Bozkurt, "Activation Energy for Mullitization of  $\alpha$ -Alumina/Silica Microcomposite Particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, VOL. 79, NO. 2, 1996, pp. 571.
  - 6) D.X. Li, W. J. Thompson, "Kinetic Mechanisms for the Mullite Formation from Sol-Gel Precursors," *J. Mater. Res.*, VOL. 5, NO. 9, 1990, pp. 1963.
  - 7) W. C. Wei, J. W. Halloran, "Transformation Kinetics of Diphasic Aluminum Silicate Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, VOL. 71, NO. 7, 1988, pp. 581.
  - 8) J.C. Huling, G. L. Messing, "Epitactic Nucleation of Spinel in Aluminium Silicate Gels and Effect on Mullite Crystallization," *J. Am. Ceram. Soc.*, VOL. 74, NO. 10, 1991, pp. 2374-2381.
  - 9) S. Sundaresan, I. A. Aksay, "Mullitization of Diphasic Aluminosilicate Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, VOL. 74, NO. 10, 1991, pp. 2388-2392.
  - 10) L. A. Glenn, B. Moran, A. S. Kusubov, "Jet penetration in glass," International conference on mechanical and physical behavior of materials under dynamic loading (3rd), Strasbourg (France), Oct 1991, pp. 14-18.
  - 11) Z. Rozenberg, M. A. Meyers, "Effect of Stress State and Microstructural Parameters on Impact Damage of Alumina-Based Ceramics," *J. Impact Eng.*, VOL. 7, NO. 3, 1988, pp. 357-362.
  - 12) L. H. L. Louro, M. A. Meyers, "Effects of Stress State and Microstructural Parameters on Impact Damage of Alumina-Based Ceramics," *J. Mater. Sci.*, VOL. 24, 1989, pp. 2516-2532.