

Sol-Gel 法에 의한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系 塊狀겔 및 結晶化유리의 合成

梁重植 · 作花濟夫*

慶熙大學校

*京都大學

(1988년 7월 11일 접수)

Synthesis of Monolithic Gel to Bulk glass-Ceramic in Multicomponent $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System

Joong-Sik Yang and Sumio Sakka*

Kyung Hee University, College of Natural Science

*Institute for Chemical Research, Kyoto University

(Received July 11, 1988)

요 약

졸-겔法으로 直接 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系의 低膨脹性結晶化유리들 合成하기 위하여 金屬 alkoxide 溶液으로 부터 塊狀의 乾燥겔體 및 結晶化유리의 製作條件과 이들의 物性を 研究하였다. 그 結果 龜裂이 發生하지않은 塊狀의 乾燥겔을 얻을 수 있는 加水分解에 必要한 물의 添加量範圍는 理論量의 2.5~3.0 倍였고, 700°C 以下의 燒結體는 非晶質이며 750°C 以上의 溫度에서 處理한 것은 β -eucryptite 및 β -spodumene 의 結晶相이 析出되면서 熱膨脹係數는 陰의 값과 $6.0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下의 低膨脹性を 나타내었다. 乾燥한 塊相겔體의 結晶成長에 必要한 活性化에너지는 110.1 kcal/mol 임이 確認되었다.

ABSTRACT

The purpose of this investigation was to prepare multicomponent monolithic Li-Al-Si gels of composition (mol %) 16.67 Li_2O -16.67 Al_2O_3 -66.67 SiO_2 and to convert the gels to monolithic glass-ceramic at low temperature without melting.

The hydrolysis, DTA, TGA, TMA, SEM, pore distribution, density and the activation energy for crystallization of the glass-ceramic formation with raw materials of which tetraethyl orthosilicate of network-forming cation(Si) is partially hydrolyzed, aluminum isopropoxide and lithium methoxide prepared by Li-metal react with methanol were studied.

The results were as follows

- 1) Monolithic gels which were added with additional water, resulting in a total water content 2.5 to 3.0

- times the stoichiometric amount required to fully hydrolyze the alkoxides.
- 2) Specimens were dried to form cylinders 60 mm in length and 40 mm in diameter in about 800 hrs at 50°C.
 - 3) β -eucryptite crystals and β -spodumene crystals were detected in samples heated above 750°C.
 - 4) Within the temperature and range of 25-500°C and 1,000°C the thermal expansion coefficient for crystallized samples were shown as $2.6-5.7 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ and $7.4-12.5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, respectively.
 - 5) The activation energy for the crystal growth was 11.01 kcal/mol at 794°C to 850°C.

1. 緒 言

多成分系로 調合된 金屬 alkoxide 의 均一溶液을 加水分解시켜 均質하고 龜裂이 없는 乾燥塊狀겔(dry monolithic gel) 및 結晶유리의 合成에 關한 研究가 進行되고 있으나¹⁻⁹⁾ 아직은 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系의 塊狀겔體로부터 塊狀의 結晶化유리의 合成은 塊體의 龜裂發生, 發泡(bloating) 또는 燒結過程에서 結晶相의 分離때문에 겔體로부터 直接 塊狀유리를 合成할 수 있는 方法이나 結晶化유리의 合成에 關해서는 研究報告가 없다. β -spodumene 또는 β -eucryptite의 結晶이 生成된 結晶化유리는 耐熱-低熱膨脹性이고 耐摩耗-高強度의 우수한 機械的特性을 나타내어 特殊材料로서 利用되며, helium 가스의 氣密特性때문에 helium 가스의 保管材料 等に 利用된다.⁹⁾ 또한 多細孔體로서는 觸媒의 担體 및 吸着材에 擴範하게 活用되며 特히 最近에 와서는 金屬 및 其他材料의 表面을 化學的 耐久性과 強度를 改善시킬 目的으로 表面被膜材料로서 應用研究가 進行되고 있어 機能性薄膜材料의 應用에도 크게 期待된다. 最近 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系에 對한 졸-겔法에 依한 유리 및 結晶化유리의 合成에 關한 研究는 COVINO,⁹⁾ LAMBILLY,¹⁰⁾ HENCH,^{11,12)} ZARZYCKI¹³⁾ 등의 研究가 있으나 겔體로부터 直接 燒結하여 塊狀의 유리나 結晶化유리의 合成에 關한 實驗結果는 發表되지 않고있다.

本 研究에서는 金屬 alkoxide 의 加水分解, 重合-縮合反應에서 얻은 乾燥塊狀겔의 合成¹⁴⁻¹⁶⁾ 龜裂이 發生하지 않는 塊狀유리 및 結晶化유리의 合成에 目的을 두어 spodumene 組成인 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$ 의 金屬 alkoxide 의 졸 및 겔化와 龜裂이 없는 比較的 큰 均一한 乾燥겔體로부터 유리화 및 結晶化유리의 合成方法을 究明하고 合成試料에 對한 一部의 特性을 檢討하였다.

2. 實驗方法

2.1 溶液의 調製 및 乾燥

生成分으로서 Si, Al의 金屬 alkoxide 는 試藥級(TRI-Chem.) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ 를, Li 은 特級試藥(WAKO-Chem)의 金屬粒狀(2 mm)을 使用하였고, 溶媒는 特級試藥(WAKO-Chem)의 CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ 과 蒸溜水를 利用하였다. 溶液의 調合量은 酸化物로 換算하여 50 g로 定하고, 溶液의 調合比를 表 1에 나타낸 바와 같이하여 Fig.1에 따라 調製하였다. 각 試藥은 Table 1에 表示한 量을 基準으로하여 純度에 따라 秤量하였고, 3個의 反應器를 使用하여 Si, Al, Li-alkoxide 의 각각의 溶液을 만들고, 1次로 Si-alkoxide 溶液을 Al-alkoxide 의 溶液中에 攪拌하면서 徐徐히 投入하는데 이때 物質溶液이 되도록 添加量과 攪拌速度를 調整하였다.

Table 1. Amount of starting chemicals and batch composition based on spodumene composition ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$).

Material	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$	Li-metal	methanol	ethanol	iso-propanol	H_2O
Amount (g)	111.82	54.80	1.9	105.26	123.64	80.62	9.66
(mol)	0.54	0.27	0.27	3.29	2.68	1.34	0.54

Remarks: calculated oxide composition

Wt. (%)	8.03	Li_2O 27.37	Al_2O_3 64.58	SiO_2
mol. (%)	16.67	Li_2O 16.67	Al_2O_3 66.67	SiO_2

맑은 溶液이 되면 1次와 同一한 方法으로 Li-alkoxide 를 添加했다. 特히 加水分解가 느린 Si-alkoxide 는 먼저 alkoxide 의 一部를 加水分解시켜 使用하였다.

졸化는 一定量의 溶液을 處理할 수 있는 容器(200~300 ml)에 먼저 處理溶液 부피의 20%에 해당되는 에타놀을 넣고 여기에 溶液을 넣어 攪拌하면서 約 40 秒間에 一定量의

물을 添加, 密閉시킨채 50°C의 乾燥機에 넣어 約 24 時間 熟成시킨 후, 겔의 容器 뚜껑에 겔의 윗 表面積에 對하여 1~2%에 해당되는 구멍을 만들어 約 50%의 減量까지 維持하고, 2次로 5~6%의 구멍으로 約 70%까지 20~30%의 구멍에서 75% 減量까지 維持하다가 75% 以上에서는 完全히 開放해서 重量의 減量이 平衡에 到達할 때까지 乾燥하였다.

2.2 實驗裝置

反應裝置의 容器는 理化學用 1級유리製를 利用하였고 還流冷却, 密閉攪拌, 乾燥 질소가스 投入 및 自動溫度調整加熱이 可能한 溶液 500 ml 를 反應시킬 수 있는 裝置를 利用하였다. 乾燥裝置는 8個階段까지 프로그램을 處理할 수 있는 Scienc Oven(ASAHI KAGAKU)을, 이와 同一한 機能의 眞空乾燥機(0.5 torr)를 利用하여 所定의 溫度까지 0.5°C/min 로 昇溫하였고, 50°C에서는 1,000 時間, 80°C에서 200 時間, 100, 120, 140 및 160°C에서는 각각 100 時間을 維持하고 最終 180°C에서 完了한다. 加熱爐는 炭化硅素發熱體로된 乾燥機의 機能과 同一한것으로 550°C 까지는 0.5°C/min, 그 以上에서는 2~5°C/min 의 昇溫溫度를 調整하여 加熱하였다. 겔의 유리화 및 結晶化溫度를 測定하기 위하여 示差熱分析裝置(SHIMADZ DTA-30)를 使用하여 100~140 mesh 체에 沾힌 微粒試料를 室溫에

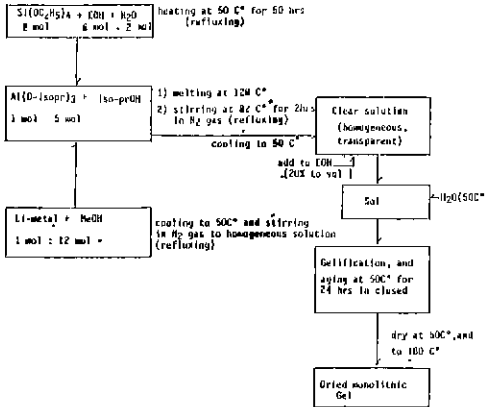


Fig.1 Flowchart for preparing Sol and monolithic Gel in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$ composition.

Table 2. Properties of the Gels Prepared in the Experiment

Added total water * H_2O Li, Al, Si-alkoxide comp.	Item temp. (°C)	Gelling time (min)	Appearance at gelation	Appearance after dry		X-ray spectra of gels heat-treated for 6 hrs at 350 °C
				50 °C	180 °C	
1.0	room	< 1,850	translucent	crack	—	—
	50	< 200	"	"	"	amorphous
1.5	room	< 32	Opaque,	crack	crack	amorphous
	50	< $8\frac{2}{3}$	"	"	"	—
2.0	room	< $3\frac{1}{4}$	"	crack free	crack	amorphous
	50	< $1\frac{1}{2}$	"	"	crack free	—
2.5	room	< $2\frac{1}{2}$	"	"	"	amorphous
	50	< 1	"	"	"	—
3.5	room	< 1	"	"	"	amorphous
	50	< $\frac{3}{4}$	"	"	"	"

* mol H_2O / mol LAS = $\frac{24 \text{ H}_2\text{O}}{\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2} = 1.0$

서 1,000°C까지 다음과 같은 條件으로 測定하였다.

試料의 重量 20 mg, 標準試料 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 昇溫速度 2~30°C/min, range $\pm 10 \mu\text{V}$ 로 空氣中에서 實驗했다. 熱膨脹(SHIMADZ TMA-30)은 試料의 크기 5~6 ϕ mm \times 15~19 mm의 棒狀과 5 mm \times 5 mm \times 15~20 mm의 長方形으로 加工하여 昇溫速度 1°C/min, range $\pm 10 \mu\text{m}$ 에서, 熱重量測定(SHIMADZ TGA-30)은 昇溫速度 2°C/min, range $\pm 10 \text{mg}$, 試料의 重量 20 mg로 하여 DTA에 使用하는 同一한 粉末試料를 空氣中에서 測定하였다. 燒結겔 및 結晶化유리의 生成結晶相을 檢討하기 위해 X-線回折裝置(RIGAKU Geiger flex)로 Target Cu $K\alpha$, Filter Ni, Tube voltage 35 KV, Current 15 mA, Full scale 8, Angle 5~70°로 하여 겔을 除外하고는 塊狀의 試料를 두께 1~2 mm로 加工하여 溫度-時間別處理한것을 測定하였다.

比表面積細孔分布를 檢討하기 위해 島津製 porosimeter (Accusorb 2100~02 type)를 使用하여 窒素가스 吸着方法으로 壓力 250~950 mm Hg 範圍에서 測定, 比表面積 및 細孔分析를 컴퓨터로 處理하여 計算하였다. 겔 및 燒結體의 構造를 觀察하기 위해 日立製 走査電子顯微鏡(S-450 type)으로 10,000~20,000 배로 擴大하여 觀察하였다. 겔

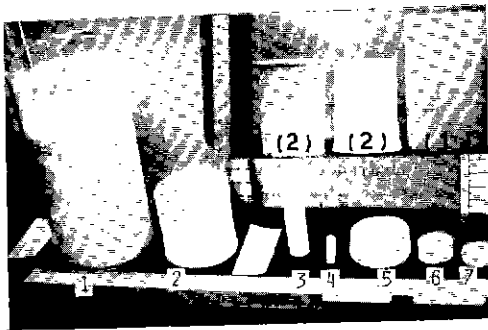


Fig. 2 Composite photograph of monolithic gel and glass-ceramic produced by sol-gel method.

- (1) Wet gel (network-forming or completed gelation).
- (2) Dried monolithic gel (at 50°C for 800 hs.).
- (3) Dried cylindrical gel (densificated gel).
- (4)-(7) Monolithic glass-ceramic (devitrified and densificated gel).

및 燒結體의 試料는 龜裂이 없는 것만을 대상으로 하였다.

3. 實驗結果

加水分解에 있어 물의 添加量에 따른 겔化의 影響과 狀態를 Table 2에 表示하였고, 龜裂이 發生하지 않은 條件에서 合成된 젤, 乾燥塊狀겔 및 結晶化유리의 試作品을 Fig.2에 나타냈다. 塊狀겔의 合成 및 塊狀燒結體의 製造를 위한 條件과 特性은 加水分解에 必要한 理論量의 물을 3倍添加한 基本試料에 대해 그 結果를 Fig.3~18에 나타냈다.

3.1 겔化

Table 2에서 물의 添加量에 따라 겔化時間은 크게 變化함을 나타내며 또한 乾燥過程에서 龜裂發生如否도 確認되었다.

졸化過程에서 室溫(10~25°C)과 50°C에서의 關係는 加水分解에 必要한 물의 添加量에 따라 현저한 差를 나타내어 理論量에서는 約 9.2倍의 長時間이 所要되었다. 이들의 겔은 透明하나 多少 乾燥되면 半透明 내지 不透明한 白色으로 變化되면서 龜裂이 發生하였고, 1.5倍以上에서는 겔時間이 현저히 短縮되면서 3倍에서는 數秒內에서 겔化가 일어났다.

溫度에 미치는 影響은 多少의 差를 나타내어 室溫보다 50°C에서 짧은 時間에서 겔化되었는데 이것은 Si-

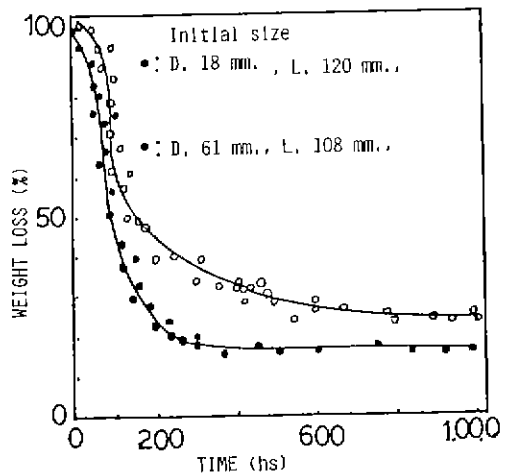


Fig. 3 Weight loss for the monolithic gel heated at 50°C with the times.

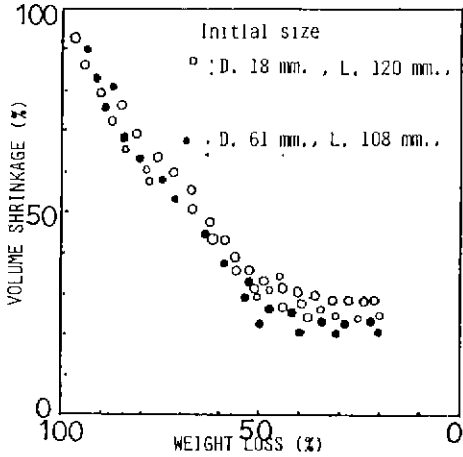


Fig. 4 Isothermal volume shrinkage-weight loss curves for the gels during the drying at 50°C.

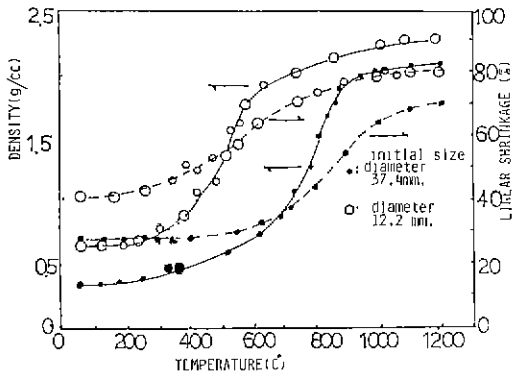


Fig. 5 The relationship between density change and linear shrinkage (L/L_0) of sol-gel synthesized bulk gel with heat-treated temperature.

alkoxide의加水分解가 촉진된것으로 생각된다.¹⁴⁻¹⁸⁾ 2.5倍以上을添加한 겔은 350°C에서 乾燥하여도龜裂이發生하지 않았다. 또한 X-線回折結果에서도非晶質體임이 確認되었다.

3. 2 乾燥, 燒成에 따른 變化

乾燥에 미치는 影響은 젖은 試料 約 300 ml 및 30 ml의 塊狀을 50°C等溫狀態에서 維持時間에 따른 무게 減量을 Fig. 3에 나타냈다. 大型 겔의 乾燥에는 溶媒가 50%程度로 減量할때까지 0.2~0.3%/h의 乾燥速度를 調整하고

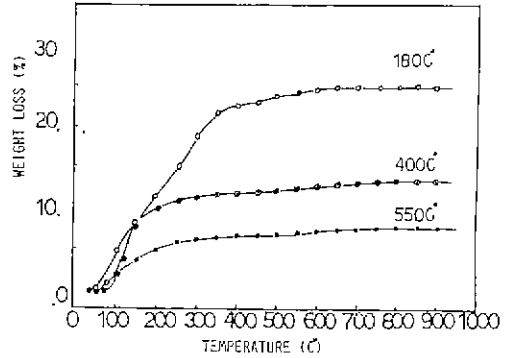


Fig. 6 TG weight loss for the sample heated from room temperature to the equilibrium state.

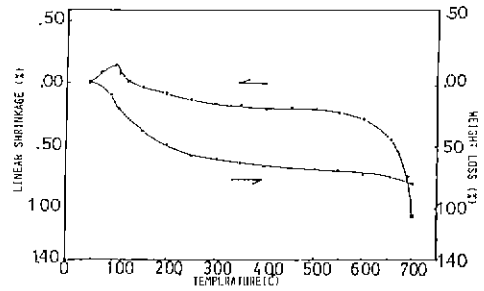


Fig. 7 Dilatometric shrinkage VS gravimetric weight loss as a function of temperature for the heat-treated monolithic sample at 550°C for 10 hs.

重量이 平衡에 도달할때까지는 約 800時間이 所要되었다. 小型의 긴 겔은 約 280時間이면 約 80%가 減量되나龜裂이 發生하지 않았다. 50°C의 等溫에서 溶媒를 70~80%까지 除去시킬 수가 있었다. 試料의 부피 變化와 무게 減量率을 Fig. 4에 나타냈다. 겔이 가장 심하게 收縮하는 條件은 무게가 20%까지 減量되는 지점으로 70~80%가 收縮되면 거의 부피 變化가 일어나지 않고 있다. 本實驗에서 겔의 龜裂이 發生하는 最惡의 지점은 乾燥時間이 150時間 附近에서 減量 20% 및 收縮率이 約 40%에 到達할 때였다. 收縮率은 젖은 겔의 3個를 平均한 것이다. 小型 겔의 收縮은 大型 겔에 比하여 심하게 일어나면서 끝부분의 상단이 變形되었다. 50°C에서 乾燥한 塊狀 겔의 加熱溫度에 따른 收縮 및 密度의 變化를 Fig. 5에 나타냈다.

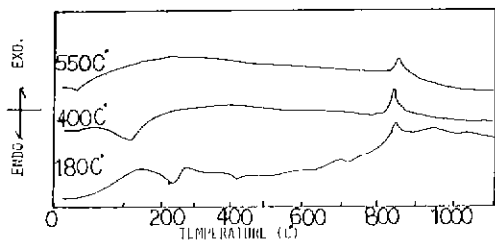


Fig. 8 DTA curves for the gels of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$ composition.

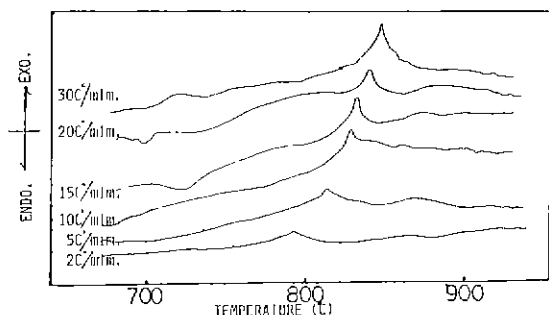


Fig. 9 Comparison of DTA curves of the gel with heating rate.

所定溫度에서의 維持時間은 180~400°C까지는 20時間, 400°C以上에서는 10時間을 各各 處理한 동일 試料의 結果이다. 密度의 增加 및 線收縮率이 심한 領域은 400~900°C 範圍로서 收縮率이 30~40%에 到達하고, 0.4~0.6 g/cm³의 密度가 2.0~2.3 g/cm³까지 增加되었다. fig.6은 乾燥 및 熱處理한 젤의 加熱減量을 나타낸 것이다. 180°C의 젤은 約 25%이고, 400°C 및 550°C에서 處理한 젤體가 12%와 7%로 減少된 것은 400~550°C의 低溫에서는 10時間 處理해도 塊狀 젤에 殘有한 水分이나 有機物이 充分하게는 除去되지 않은 것을 알 수 있다. 550°C로 處理한 試片의 特性을 檢討코지 TMA 및 TGA의 實驗結果를 Fig.7에 나타냈다. 120°C 附近까지는 膨脹을 나타내나 以上의 溫度에서는 收縮, 500°C까지 0.2%, 700°C 附近에서 急激한 收縮을 나타내어 測定이 不可能하였다. 이때의 重量減少는 1.1% 程度에 到達하였다. TM 曲線과 TG를 參考해보면 120°C까지의 膨脹은 分解-揮發分의 膨脹에 依한 것으로 생각되는데 粉末에 比하여 塊狀의 減量이 적은 것은 1~2°C/min의 加熱速度에서는 젤에 少量 殘存하고 있는 有機物이 表面層에서 부터 徐徐히 分解 또

는 酸化되고 있는 것으로 생각된다.

3. 3 示差熱分析

乾燥 젤과 燒結 젤의 結晶生成溫度 및 結晶成長에 必要한 活性化에너지를 檢討하기 위한 DTA 實驗結果를 Fig.8과 9에 表示하였다.

180°C에서 乾燥한 젤과 400°C의 젤은 각각 發熱 peak가 830°C 附近에서 나타났지만 550°C의 젤은 10°C가 높은 840°C에서 나타났다. DTA의 發熱 peak를 參考하면 結晶生成은 800°C 附近임이 추정된다. 乾燥 젤이나 燒結된 試料들은 一般的인 結晶性유리가 DTA 曲線에서 나타내는 유리의 轉移溫度(T_g)는 明確하게 나타나지 않고 있다. DTA에서 昇溫速度를 變化시켜 얻은 發熱 peak는 2°C/min에서 794°C, 5°C/min는 814°C, 10°C/min는 829°C, 15°C/min는 835°C, 20°C/min는 842°C, 30°C/min는 850°C로 確認되었다.

3. 4 X-線回折分析

生成結晶相을 檢討하고자 處理溫度 및 時間別의 X-線測定結果를 Fig.10~11에 나타냈다. 550°C에서 熱處理한 試料는 非晶質인 유리임을 알 수 있고, 750°C에서는 主 peak로서 β -eucryptite인 d값이 3.53 Å(면 102), 1.914 Å(면 203), 1.643 Å(면 212) 및 4.55 Å(면 100)이 確認되었는데 3.53 Å 附近의 peak幅의 넓이 또는 強度가 큰 것을 미루어 β -spodumene의 主 peak인 3.49 Å과 겹쳐진 것으로 생각할 수 있다. 830°C에서는 β -eucryptite와 β -spodumene의 3.49 Å(면 201), 3.91 Å(면 102), 3.47 Å(면 112) 및 3.16 Å(면 211)등이 確認되었다. 900°C에서는 β -eucryptite의 結晶相의 特性 peak가 弱해지면서 β -spodumene의 結晶相의 特性 peak가 強해진 것을 알 수 있다.

DTA 結果를 토대로 하여 830°C에서 10時間處理한 試料는 β -eucryptite 및 β -spodumene이 生成된 것을 알 수 있고 長時間 處理할수록 β -spodumene의 peak 強度가 크게 나타나 增加되고 있음을 알 수 있다. 또한 2θ 값이 25.4~25.6에서 peak幅이 넓어지고 있는 것을 봐 β -quartz의 生成도 豫想된다.

3. 5 比表面積細孔分布와 微細構造

乾燥 젤 및 結晶化유리의 比表面積細孔分布를 질소가스 吸着法으로 測定하여 컴퓨터에서 處理된 結果를 Fig.12~15에 表示하였다. 또한 試料들의 SEM觀察結果를 Fig.16에 나타냈다. 乾燥젤體의 比表面積은 379.36 m²/g였고, 細孔分布는 Fig.13에서 나타낸 바와 같이 約

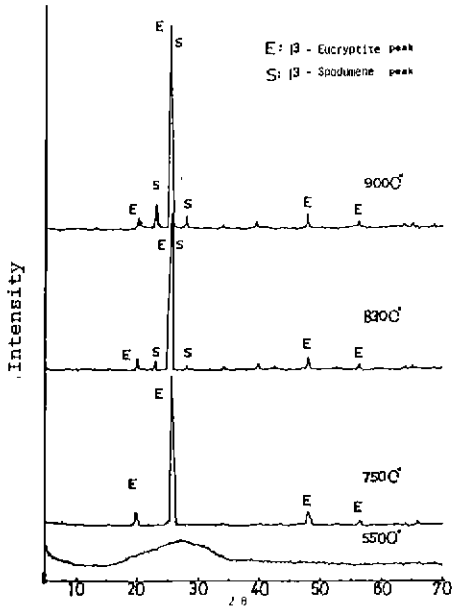


Fig.10 XRD patterns of the samples $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$ heat-treated at various temperatures for 6 hs.

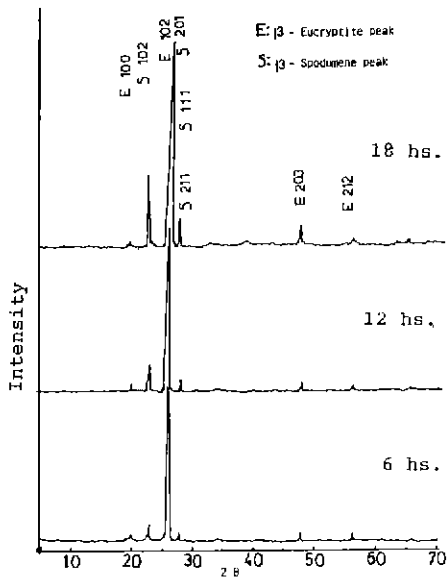


Fig.11 XRD patterns of the monolithic samples heated at 830°C for various times.

250 Å의 最大細孔이 88 cm^3/g 程度가 包含되고 있음을 알 수 있다. 結晶化유리에서는 比表面積이 6.91 m^2/g 였고, Fig.15에서 確認된 바와 같이 約 40~130 Å의 細孔들이 각각 15~28 cm^3/g 程度까지 包含되어 있어 多孔性을 나타내고 있다. Fig.13과 15를 參考하면 結晶化유리가 겔體에 比較하여 比表面積과 細孔이 현저히 減少되어 緻密화된 것을 알 수 있다. 塊狀겔 및 燒結體의 微細構造는 Fig.16의 SEM 寫眞에서 나타낸 바와 같이 乾燥한 겔體는

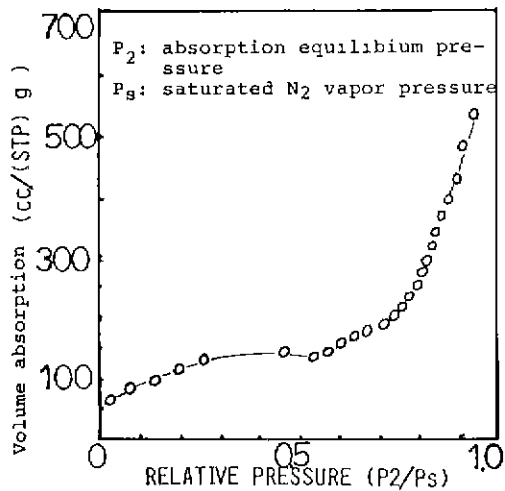


Fig.12 Nitrogen absorption-desorption isotherm plot for 0.57 g/cm^3 density of the dried gel.

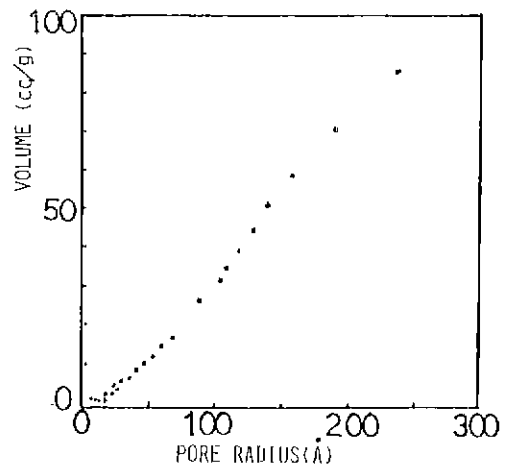


Fig.13 Pore distribution of the gel (Volume(cc/g) VS pore radius(Å)).

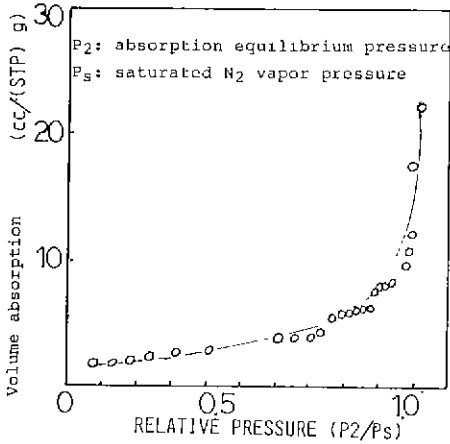


Fig. 14 Nitrogen absorption-desorption isotherm plot for 2.33 g/cm³ density of sintered sample (glass-ceramic : sintered at 1,000°C)

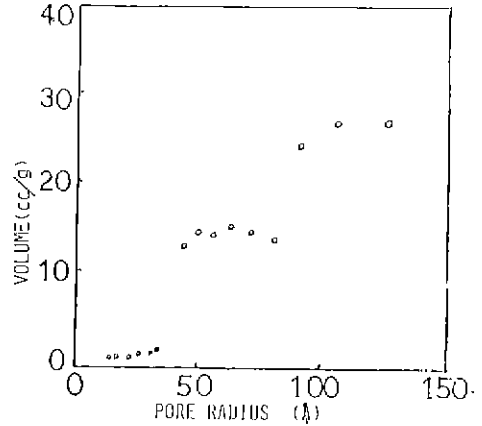


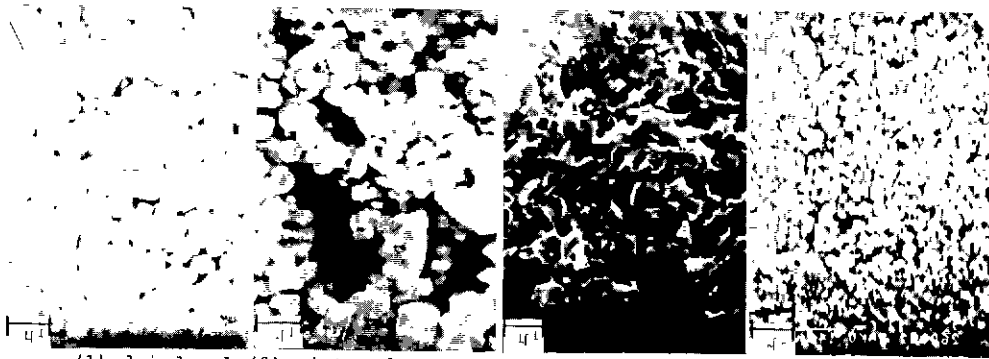
Fig. 15 Pore distribution of the sintered samples (Volume(cc/g) VS pore radius(Å))

0.1~0.2 μm의 粒狀들이 均一하게 密集되어 連結되면서 多孔構造를 形成하고 있다. 550°C로 熱處理한 試片은 粒狀들이 크게 結合되어 鎖狀으로 連結되면서 0.2~0.5 μm 程度의 連結된 細孔이 形成되고 있는 것 같이 보인다. 830°C에서 處理한 것은 生成된 結晶들이 連結되고는 있지만 細孔들 또는 非晶質相이 殘存하고 있음을 나타내고 있다. 1,000°C에서 燒結한 試片은 結晶들이 均一하게 成長되어 結晶相들의 緻密性を 나타내고 있으며 結晶群의 사이에는 細孔이 殘存하고 있음을 確認할 수 있다.

3. 6 熱膨脹性

塊狀의 gel體를 550°C에서 10時間 熱處理하고, 830°C,

900°C, 1,000°C 및 1,100°C의 각 溫度에서 10時間 熱處理하여 結晶化시킨 棒狀 및 長方形試片의 熱膨脹結果를 Fig. 17에 百分率로 나타냈다. 830°C에 熱處理한 試片은 400°C 附近까지, 900°C는 500°C, 1,000°C는 300°C 附近까지 각각 收縮되면서 마이너스의 熱膨脹係數를 나타내며 500°C 附近까지는 모든 試片의 熱膨脹係數가 石英유리보다 적고, 830°C에 熱處理한 試片은 2.6×10⁻⁷/°C, 900°C는 4.4×10⁻⁷/°C, 1,000°C는 3.8×10⁻⁷/°C, 1,100°C는 5.7×10⁻⁷/°C였다. 1,100°C에서 熱處理하여 結晶化시킨 結晶化유리는 他 結晶化유리에 比하여 큰 熱膨脹性을 나타내며 1,000°C까지는 石英유리의 約 2배를 나타냈다.



(1) dried gel (2) sintered at 550°C for 10 hs. (3) sintered at 830°C for 10 hs. (4) sintered at 1,000°C for 10 hs.

Fig. 16 SEM of the dried gel and the sintered monolithic sample prepared by the sol-gel method

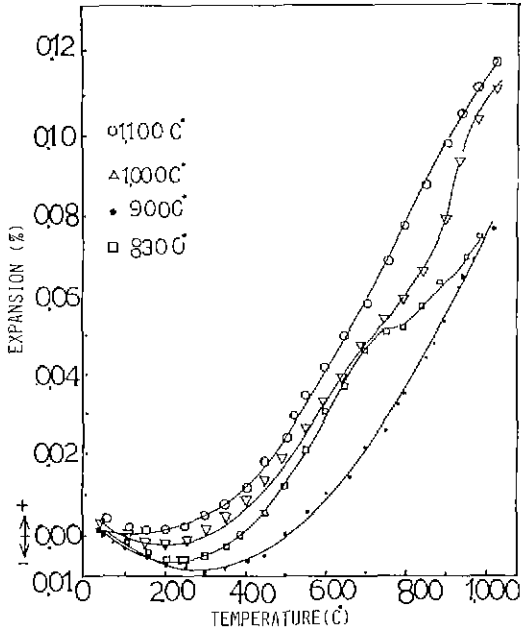


Fig. 17 Thermal expansion for the sample of heat-treated at various temperatures.

3. 7 活性化에너지

塊狀겔體의結晶化에 必要한 活性化에너지를 구하기 위해 DTA의 昇溫速度(α)를 變化시켜서 發熱 peak 溫度(T_0)를 測定하여 Kissinger 式

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_0^2}\right) = \frac{-E}{kT_0}$$

에 따라 $\log\left(\frac{\alpha}{T_0^2}\right) \sim \frac{1}{T_0}$ 을 Kissinger plot로 해서 얻은 直線의 기울기로부터 活性化에너지(E)를 求하는 方法을 택하여 그 結果를 Fig. 18에 나타냈다(k는 氣滯常數)^{19,20)} 기울기로부터 算出한 겔體의 結晶成長에 必要한 活性化에너지는 約 110 kcal/mol이다.

4. 考 察

겔速度가 빠른 Li, Al-alkoxide를 含有한 混合溶液에서는 Si-alkoxide의 加水分解時間을 가능한 빠르게 하기 위해서 Si-alkoxide의 部分加水分解가 必要하며¹²⁾ 混合溶液의 充分한 加水分解를 위해서는 加水分解에 必要한 물의 添加量은 理論量보다 2倍 以上이 必要하고, 溶化는 室溫에서 實行하는 것보다 50°C에서가 有利할 것으로 생

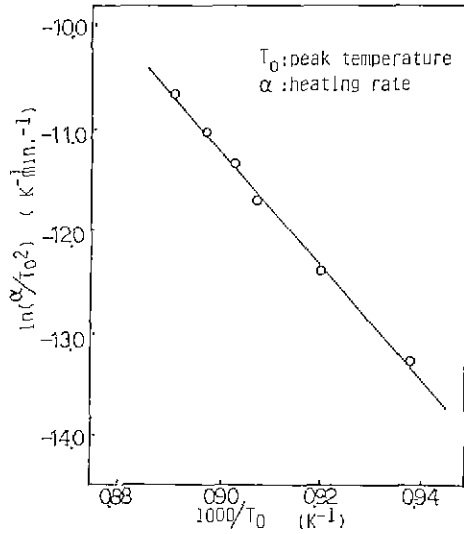


Fig. 18 Kissinger-type plot of data obtained from DTA curves of dried gel at 180°C

각된다. 室溫에서 溶化가 느린 것은 Si-alkoxide의 느린 加水分解가 支配的인 것으로 생각되며 실사 溶化가 表面上 完了된 것으로 보이나 Si-alkoxide의 느린 反應으로 均-한 加水分解가 溶液의 溶化는 加水分解가 빠른 Al 및 Li-alkoxide가 溶化에서 沈澱物이 생기지 않게 注意하면서 Si-alkoxide의 加水分解가 빨리 일어날 수 있도록 室溫보다 高溫度에서 充分한 溶媒를 添加하고 2倍 以上の 물을 添加하여 溶化하는 것이 龜裂이 있는 塊狀의 겔을 製造할 수 있을 것으로 期待된다. 乾燥過程에서는 Fig. 3~4를 參考하면 重量減少率이 20%까지는 심하게 收縮을 나타내므로 乾燥速度를 調整하면서 收縮에 依한 龜裂을 억제해야 한다. 小形인 것은 效果적으로 乾燥시킬 수 있지만 頂 부분이 優先的으로 乾燥됨으로 變形이 일어난다. 乾燥에는 Laplace²¹⁾의 式에서 나타내고 있는 바와 같이 表面蒸發과 겔體內的 細孔에 있는 溶媒의 蒸氣壓力를 減少시키는 臨界乾燥方法에 接近해야 한다. 또한 겔體의 細孔擴大와 液의 表面張力減少에 效果적인 溶媒의 研究가 必要할 것이다

熱處理過程에서는 溶媒의 揮發에 依한 收縮은 적으나 유리化 및 結晶化過程에서 심하게 일어나고 있다. 이 範圍가 緻密化段階이며 유리의 生成 또는 유리화 結晶相의 生成過程이라 생각된다. 50°C의 乾燥過程에서 高密度를 얻지 못하면 高溫燒結에서도 緻密化가 일어나지 않고 있는 것을 알 수 있는데 이것은 乾燥겔의 구조적인 결함이

라 생각된다.²²⁾

1, 200°C에서長時間燒結한 結晶化유리의 密度가 2.4 g/cm³以下라는 것을 溶融法으로 製造한 spodumene系 結晶化유리보다 적게 나타나고 있어 多孔性임이 判別된다.²²⁾

550°C에서 燒結한 試片이 再收縮과 減量이 發生하고 있는 것을 보면 유리화된 試片中에는 소량의 有機的 또는 蒸發物이 남아 있어서 再加熱함으로써 再分解와 蒸發하면서 다시 緻密化가 일어나는 것으로 추정된다.²⁴⁾ 本 結晶體의 結晶化溫度測定結果는 830°C 附近으로 나타났지만 稍稍히 昇溫하면 750°C에서도 龜裂이 發生하지 않은 結晶化유리를 合成할 수 있는 점은 結晶體의 全體에 均一하게 結晶이 生成되었을 것으로 예상되며, 또한 産業用 耐熱性結晶化유리 보다 約 100°C 낮은 溫度範圍에서도 結晶化유리의 製造가 可能하게 된다.^{25,27)} 結晶體 및 結晶化유리의 緻密構造를 細孔分布와 SEM의 觀察로 부터 檢討해보면 熱處理溫度에 따른 密度의 增加와도 一致되고 있다.

結晶化유리는 比表面積이 結晶體에 비해 1.82/100 까지 減少된 것은 有機物의 分解 및 其他 物質들의 蒸發과 함께 酸化물유리의 生成 및 結晶化유리 生成으로 緻密화된 것을 뜻한다. 즉 細孔의 크기가 작아지고 分布量도 減少된 것은 有機物 및 水分의 蒸發과 함께 處理溫度가 높아짐에 따라 生成유리의 流動性이 增加되고 또한 結晶化유리의 生成으로 細孔의 收縮과 緻密化가 進行된 것으로 思慮되는데 이 結果는 SEM 寫眞에서 잘 立證되고 있다. 熱膨脹性은 900°C에서 結晶化시킨 試片의 膨脹率이 적게 나타난 것을 X-線回折과 SEM 寫眞으로 간단히 考察해보면 830°C의 試片은 900°C의 試片에 比해서 非晶質이 많이 남아 있을 것으로 생각되며, 1,000°C의 試片은 900°C의 試片에 비해 結晶粒子가 큰 粒子로 成長된 것으로 豫想된다.

5. 結 論

金屬 alkoxide의 均一溶液으로 부터 Li₂O-Al₂O₃-4 SiO₂組成의 塊狀結晶 및 結晶化유리의 合成에 대한 結果는 다음과 같다.

1) 結晶에 必要한 물의 添加量은 加水分解의 理論量에 대한 2.5~3.0 배였고, 塊狀結晶의 密度는 0.3~0.6 g/cm³였다.

2) 1,000°C以上の 燒結體는 1.9~2.3 g/cm³의 高密度의 結晶化유리를 얻을 수 있었고, 塊狀은 多孔性的 網狀構造를 나타냈다.

3) 結晶化溫度는 800°C 附近으로 DTA에서 830°C의 發

熱 peak를 確認했고, 結晶成長活性化에너지는 110.1 kcal/mol였다.

4) X-線分析으로 結晶은 β-eucryptite 및 β-spodumene이 確認되었고, 熱膨脹係數는 室溫에서 500°C까지 2.6~5.7×10⁻⁷/°C, 1,000°C까지는 7.4~12.5×10⁻⁷/°C로 低膨脹性-結晶化유리로 確認되었다.

REFERENCE

1. J. C. Pouxviel, J. P. Boilot, A. Dauger and L. Huber, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73** 269-274 (1986).
2. I. Schwartz, P. Aderon, H. De Lambilly and L. C. Klein, *J. Non-Cryst. Solids*, **83** 391-399 (1986).
3. Z. J. Huang, T. Yoko, K. Kanya and S. Sakka, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91** (5) 215-221 (1983).
4. J. Kawaguchi, J. Iura, N. Taneda, H. Hishikura and Y. Kokubo, *J. Non-Cryst. Solids*, **82** 50-56 (1986).
5. L. L. Hench, *Ultrastructure Porcessing Ceramics, and Compositions*, Wiley Interscience (1984) pp.100-103.
6. S. Sakka and H. Kozuka, '87 Inter. Symp. and Exhibition on Sci. and Tech. of Sintering, Nov. 4-6 (1987).
7. H. Kozuka, H. Kuroki and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **95-96** 1181-1188 (1987).
8. G. Orcel and L. L. Hench, *Sci. Ceram. Chem. Proc.*, John Wiley and Sons (1986) pp.124-128.
9. J. Covino, F. G. A. Ed Laat and R. A. Welsbe, *J. Non-Cryst. Solids*, **82** 329-342 (1986).
10. H. De Lambilly and L. C. Klein, *ibid*, **102** 269-274 (1988).
11. G. Orcel, J. Phalippou and L. L. Hench, *ibid*, **82**, 301-306 (1986).
12. G. Orcel and L. L. Hench, *Sci. Ceram. Chem. Proc.*, John Wiley and Sons (1986) pp.224-230.
13. J. Phalippou, M. Prassas and J. Zarzyck, *J. Non-Cryst. Solids*, **48** 17-30 (1982).
14. S. Sakka, *Chem. Soc. Japan*, 243-252 (1988).
15. S. Sakka, M. Tomozawa and R. Doremus, *Treaties on Mater. Sci. and Tech.*, Academic

- Press, New York (1982) pp.129-167.
16. S. Sakka, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** 1463 (1985).
 17. 作花濟夫, 第 80 回 新材料研究會講演 レポート (1986) pp.1~40.
 18. 作花濟夫, 뉴어가테스日刊工業新聞社 (1987) pp.206-512.
 19. K. Matusita and S. Sakka, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **59** (1981).
 20. S. W. Freiman and L. L. Hench, *Am. Ceram. Soc.*, **51** 382-387 (1968).
 21. J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou, *Mater. Res.*, **17** 3371-3379 (1982).
 22. P. W. Mcmillan, *Glass Ceramics*, academic Press (1964) pp.159-225.
 23. T. Adachi and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **99** 118-128 (1988).
 24. C. J. Brinker, S. P. Mukherjee, *Mater Res.*, **16** 1980-1988 (1981).
 25. J. H. Simmons, *Nucleation and Crystallization in Glasses*, *Am. Ceram. Soc.*, (1982) pp.204-213.
 26. 田代仁外 3 人, 特公昭 39-21049 (1964).
 27. 和田正道外 2 人, 特公昭 40-201826 (1968).