

Li₂O-Al₂O₃-SiO₂계 소지의 내열 강화특성 (I)

이응상·최성철·박현·조우석

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

(1990년 1월 24일 접수)

The Thermally Resistance Strength of LAS(Li₂O-Al₂O₃-SiO₂)System (I)

Eung Sang Lee, Sung Chul Choi, Hyun Park and Woo Seog Cho

Dept. of Inorganic Materials Engineering of Hanyang Univ.

(Received January 24, 1990)

요 약

본 연구에서 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 3성분계의 소결 특성과 제반 성질이 검토되었다. 첨가제는 고려되지 않았으며, SiO₂의 양적 변화로 5가지의 조성을 취하여 본 system을 연구 검토하였다. 3성분계의 반응성을 D.T.A를 통해 관찰하였으며, 소결 특성과 미세구조가 연구 되었고, 합성된 상의 성질 및 안정성이 검토 되었다. 본 3성분계는 소결 온도 범위가 좁고, 용융 온도에 근접해 있기 때문에 일반적인 소결법으로는 소결이 어렵다는 것을 확인 하였다. 또한 이들의 선열팽창계수를 Dilatometer를 사용하여 측정하였다.

ABSTRACT

The study was aimed at investigating sintering characteristics, the overall properties from the ternary Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ system. This system, which was considered without additives and selected five compositions, was studied with variation of the amount of SiO₂. The reactivity of the system was observed by D.T.A.

Characteristics of sintering, microstructure, property and stability of produced phase were studied. It was found that because the range of sintering was narrow and the temperature of sintering was close to the melting temperature, the sintering by the general method was difficult. Also, these linear thermal expansion coefficients were measured

1. 서 론

세라믹 재료들은 금속 및 고분자 재료들보다 안정된 고온 특성 때문에 보다 우수한 상품으로서 무한한 잠재성을 갖고 있다. 고온 특성과 연관된 가장 일반적인 응용은 제품이 고온과 상온 사이를 순환할 때라 할 수 있다. 이러한 순환 조건하에서는 세라믹의 열충격에 대한 저항성이 중요한 요소로 작용된다. 이와 같은 응용에 필요한 특성

이 낮은 열팽창율로도 기인되므로 LAS 계열 통한 저열팽창성 소지를 응용해 보는 것은 큰 의미를 지닌다. LAS계는 원래 리튬 자원과 glass의 용해를 돕는 첨가물로서 이용된 것 외에는 특별히 주목되는 광물은 아니었다. 1948년 Hummel은 천연의 Spodumene과 Petalite의 1250°C 소성물이 특히 저열팽창성인 것을 보고했다¹⁻⁵⁾. 그 후의 연구에 의해 저열팽창 성질은 β-Eucryptite(Li₂O·Al₂O₃·2SiO₂)와 β-Spodumene(Li₂O·Al₂O₃·4SiO₂)에 의

한 것으로 밝혀졌다. 본 연구에서는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 의 3성분계에서 SiO_2 의 양을 변화 시킴으로서 얻어지는 β -Spodumene 과 β -Eucryptite 상의 생성 분포에 따른 열적 성질을 Dilatometer 를 사용하여 고찰하고, SEM 과 XRD 분석을 통하여 미세구조와 상관관계를 관찰하여 제반 성질과 관련 비교 검토 하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험과정

본 실험 과정은 Fig.1과 같다.

2.2. 시료의 혼합

원료는 각각 실험 조건에 맞는 mole 비로 10^{-4}gr 까지 정확하게 평량한 후 혼합하였다(Table 1) . 원료들이 충분히 혼합될 수 있도록 plastic ball mill 에서 isopropyl alcohol 과 milling media 로서 안정화 된 zirconia ball (dia. 4.7, 10.9, 14.55mm)을 사용하여 20시간 동안 분쇄, 혼합하였다. 그 후 밀도차에 의한 혼합의 불균일성을 방지 하기위해 100rpm 으로 혼합물을 저어 주면서 적외선 lamp 를 사용하여 건조 시켰다. 혼합물의 입도 분석을 한 결과 입자크기는 $4.9-5.3\mu\text{m}$ 이었다.

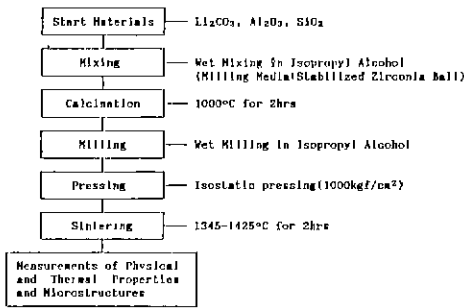


Fig.1. Flow chart of experimental procedure.

Table 1. Batch Composition.

| Symbol | Basic Composition(mole ratio) | | |
|--------|-------------------------------|-------------------------|----------------|
| | Li_2CO_3 | Al_2O_3 | SiO_2 |
| LAS 1 | 1 | 1 | 2.5 |
| LAS 2 | 1 | 1 | 2.75 |
| LAS 3 | 1 | 1 | 3.0 |
| LAS 4 | 1 | 1 | 3.25 |
| LAS 5 | 1 | 1 | 3.5 |

2.3. 하 소

D.T.A., T.G.의 결과에 따라 Li_2CO_3 가 분해된 후의 온도, 즉 700°C , 800°C , 900°C , 1000°C 에서 각각 하소 한 후 검토결과에 따라 원료 분체가 완전히 반응을 한 1000°C 를 하소 온도로 했다

2.4. 분 쇄

하소물을 마뇌유발에서 분쇄한 후 plastic ball mill 에서 isopropyl alcohol 과 milling media 로서 안정화 된 zirconia ball(dia. 4.7, 10.9, 14.55mm)을 사용하여 20 시간 동안 분쇄하였다 그 후 마뇌유발에서 저어주면서 적외선 lamp 를 사용하여 건조 시켰으며, 입도분석 결과 입자 크기는 $2.3-2.5\mu\text{m}$ 이었다.

2.5. 성 형

oil press 를 사용하여 300kgf/cm^2 의 압력으로 예비 성형한 후 재차 isostatic press 를 사용하여 1000kgf/cm^2 의 성형압에서 하였다 성형 시편의 크기는 $0.5 \times 1 \times 4\text{cm}$ 의 bar 형태로 하였다.

2.6 소 결

LAS 계의 소결 과정 중 가장 문제가 되고 있는 것은 소성 온도와 용융온도의 차의 범위가 아주 좁다는 것이다. 따라서, 정확한 온도 조절이 요구되며, 시편이 직열을 받지 않고, 온도 구배를 줄이는 것이 무엇보다 중요하다. 예비 실험을 통해 소결체가 1430°C 부근에서 액상 생성으로 인해 성형성을 잃어가는 것을 확인하고, 소결 온도를 1345°C 부터 1425°C 까지 2시간 유지하였고, 이때의 가열 속도는 1000°C 까지는 500°C/hr 로, 이 후의 온도에서는 200°C/hr 로 하였다

2.7. 열팽창 측정

RIGAKU 사의 Dilatometer 를 이용하여 표준 시료인 fused silica 와 시험 시료를 900°C 까지 가열하면서 온도에 대한 표준 시료와 시험 시료의 늘어난 길이 차로 다음 식에 의해 열팽창을 구하였다.

$\Delta L'$: 표준 시료의 늘어난 길이

$\Delta L''$: 표준 시료와 시험 시료의 팽창 길이 차

$\Delta L = \Delta L' + \Delta L''$. 시험 시료의 늘어난 길이

시험 시료의 열팽창 계수(Ref. RIGAKU 사의 Dilatometer Manual)

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L(T - T_0)}$$

L : 시편의 초기길이

T : 종말온도(°C)

T₀ : 초기온도(°C)

2.8. 상관계 및 미구조 관찰

각 조성의 phase를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석이 이용되었다. 이때 X선 분말법을 사용하였고, 미구조의 관찰을 위해 소결 시편의 파단면에 금을 증착하여 Jeol 제(JSM-35CF)주사 현미경을 사용하여 관찰하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. D.T.A.와 T.G.관찰

3성분을 혼합한 분체의 D.T.A.와 T.G.결과를 Fig.2에 나타냈다. 130°C부근에서의 작은 흡열 peak는 흡착수의 증발에 기인한 것이다. 635.7°C에서의 peak는 Li₂CO₃가 Li₂O와 CO₂로 분해되는 흡열 반응으로서, 이때 T.G. data는 중량이 감소하고 있음을 보여주고 있다. Li₂CO₃는 단미로 존재시 618°C에서 부터 일부가 Li₂O와 CO₂로 분해하기 시작 하는데⁹⁾, 분석 결과 혼합상태에 있을 때는 그보다 훨씬 낮은 온도에서 분해가 시작되고, 이러한 결과 과거 3성분의 반응을 촉진시켰으리라 사료된다. 또한 뚜렷한 중량 감소는 CO₂분해로 인한 400-700°C 사이에서 있었으며, 이 온도 구간에서의 중량감소는 12.804% 있음이 측정되었다 987.1°C에서의 peak는 3성분계가 반응하여 합성되는 peak로 사료된다.

3.2. X선 회절 분석

Fig.3에 나타난 LAS4의 소성 온도에 따른 XRD patterns를 보면, 소성 온도의 증가에 따라 peak의 Intensity 변화와 상전이 등이 나타나고 있지 않음을 알 수 있었다. 따라서, 합성된 상은 매우 안정 하다는 것을 알 수 있다. Fig.4에 나타난 XRD patterns는 SiO₂의 양에 따른 β-spodumene과 β-eucryptite의 상 변화를 보여

주고 있다 주 peak로서는 그들의 양적인 관계를 알 수가 없다. 왜냐하면 β-Spodumene과 β-Eucryptite는 거의 유사한 각도에 주 peak를 나타내고 있기 때문이다. 뚜렷한 차이는 23° 부근의 peak인데, 이것은 β-spodumene 결정상의 peak로서 SiO₂의 양이 증가함에 따라 intensity가 증가함을 알 수 있다 이로서 SiO₂의 양적인 증가는 β-spodumene 결정상의 증가를 가져옴을 확인할 수 있었다.

3.3. 미세 구조 관찰

소결 온도 변화에 따른 파단면의 주사 현미경 사진을 Fig.5에 나타냈다. 대체로 온도 변화에 따른 분체 입자의 결합이 잘 이루어 지지 않음을 알 수 있었다. Al₂O₃와 SiO₂는 모두가 확산이 잘 되지 않는 물질로서 이에 Li₂O의 첨가는 소결 온도 범위를 확장시키는 작용을 하지 못한 채 용융 온도만을 낮추는 데 지나지 않는 것으로 사료된다. 소결의 구동력은 입자가 갖는 표면 자유 에너지이고, 그 값은 입자의 반경에 반비례하여 증가한다. 따라서, 치밀화를 위해서는 입자의 크기를 최소화 하고, 소성 시

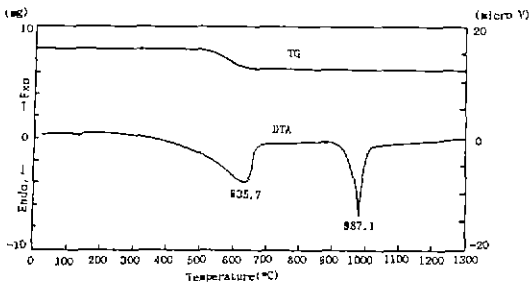


Fig.2. TG-DTA curve of LAS2 mixing powder.

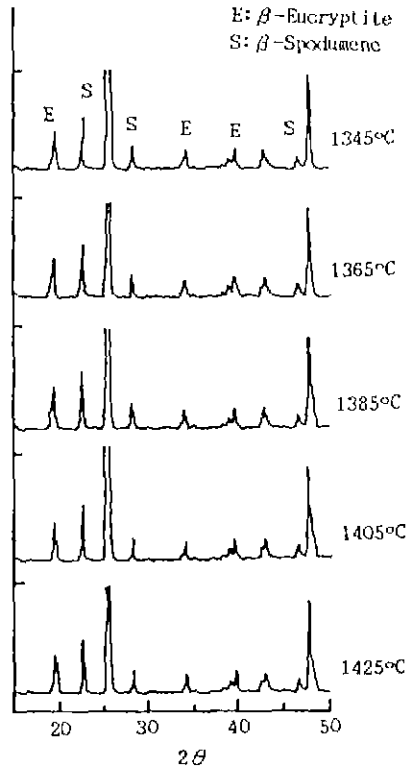


Fig.3. XRD patterns of LAS4 body VS. temperature

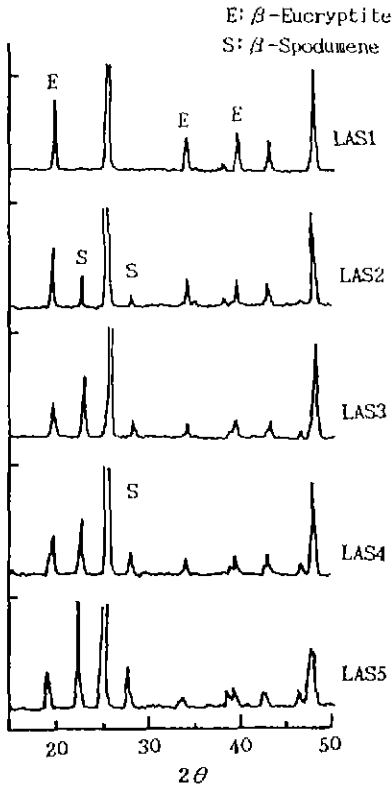


Fig. 4. XRD patterns of LAS-series bodies sintered at 1425°C

간을 증가시키는 것이 필요하다^{7,8)}. 또한 최근의 보고에 의하면 glass powder에 의한 소결 연구도 이루어지고 있다^{9,10)}.

3.4. 열팽창 성질

각 조성에 따른 열팽창율을 Fig. 6에 나타냈다. XRD 분

석 결과에 나타난 바와 같이 SiO₂의 양적인 증가는 β-spodumene의 증가를 가져왔다. β-spodumene 고용체

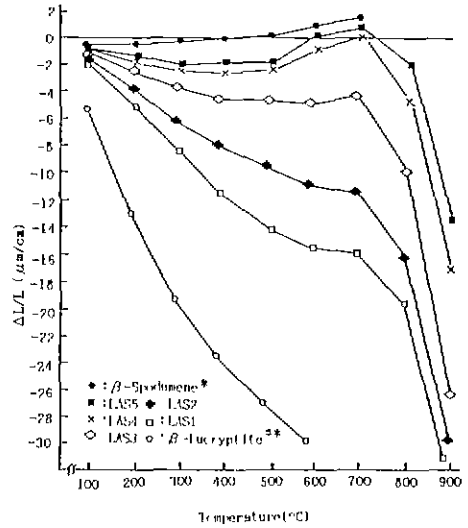


Fig. 6. Thermal expansion ratio of LAS body.

*, ** : REFERENCES 13에서 인용

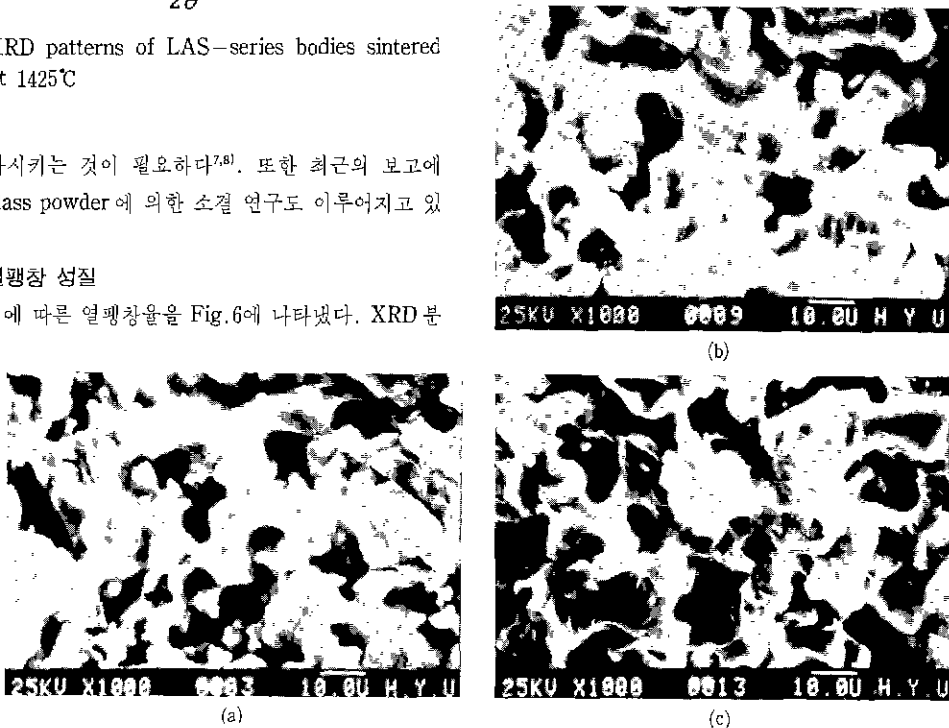


Fig. 5. SEM micrographs of LAS4 sintered at (a) 1345°C, (b) 1385°C, (c) 1425°C

및 β-eucryptite의 결정 격자의 열팽창을 비교해 보면, β-spodumene은 나선축인 c축이 (+), 그것과 직교하는 a축이 (-)의 열팽창을 나타내며, bulk 상태로는 결국 (+)의 열팽창을 한다. 또한 β-eucryptite는 β-spodumene과는 정 반대의 양상을 보이며, 결국 (-)의 열팽창을 한다¹¹⁾.

저 열팽창성의 원인으로서는¹²⁾,

1) (Si, Al)-O 결합의 열팽창이 무시된다.

2) (Si, Al)₄O₄사면체간의 결합이 이미 늘어진 상태에 있다.

3) Si-O-Si의 결합에서 수직 방향으로 산소의 열진동에 의한 결합 거리의 결보기 감소가 있다.

즉, bulk 상태의 (-)열팽창을 하는 β-eucryptite와 (+)열팽창을 하는 β-spodumene의 양적 조절을 통해 zero에 근접하는 저열팽창성소지를 얻을 수 있다. 그러나 β-eucryptite의 열팽창율의 절대값이 β-spodumene의 열팽창율의 절대값보다 크므로, β-spodumene의 양을 β-eucryptite의 양보다 크도록 조절하는 것이 필요하다.

4. 결론

Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 3성분계의 일반적인 소결법으로 반응시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) SiO₂의 양이 증가함에 따라 β-eucryptite가 β-spodumene으로 전이됨을 알 수 있었다.

2) β-eucryptite의 큰 (-)팽창으로 β-spodumene의 양이 증가함에 따라 열팽창율이 (-)에서 zero로 근접함을 알 수 있었다.

3) Li₂CO₃의 CO₂분해 온도는 단미로 존재할 때보다 SiO₂, Al₂O₃와의 혼합상태에 있을 때 훨씬 더 낮은 온도를 보였다.

「감사의 말씀」

본 연구는 1988년도 문교부 첨단공학(신소재 분야) 학술연구 조성비에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. F.A. Hummel, "Thermal Expansion Properties of Some Synthetic Lithia Materials", *J. Am.*

Soc., (8) 235-39 (1951).
 2. E.J. Smoke, "Ceramic Compositions having Negative Linear Expansion", *ibid*, 34 (3) 87-90 (1951).
 3. F.H. Gillery and E.A. Bush, "Thermal Contraction of β-Eucryptite (Li₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂) by X-Ray and Dilatometer Methods", *ibid*, 42 (4) 175-77 (1959).
 4. W. Ostertag and G.R. Fischer, "Temperature Measurements with Metal-ribbon High-temperature X-ray Furnaces", *Rev. Sci. Instr.*, 39 (6) 888-89 (1968).
 5. H. Schulz, "Thermal Expansion of Beta Eucryptite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 (7) 313-18 (1968).
 6. 日本 化學會編, "應用化學便覽", (1) 230 (1986).
 7. 窯業協會編集委員會講座小委員會編, "セラミックスの製造プロセス", 53-60 (1984).
 8. R. Hogg, "Grinding and Mixing of Non-metallic Powder", *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 60, 206, (1981).
 9. Sarah Knickerbocker, Michelle R. Tuzzolo and Samuel Lawhorne, "Sinterable β-spodumene Glass-ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (10) 1873-79 (1989).
 10. E.A. Giess, J.P. Fletcher and L.W. Herron, "Isothermal Sintering of Cordierite-type Glass Powder", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (8) 549-52 (1984).
 11. W. Ostertag, G.R. Fischer and J.P. Williams, "Thermal Expansion of Synthetic β-spodumene and β-spodumene-silica Solid Solution", *ibid*, 51 (11) 651-654 (1968).
 12. ファインセラミックス辭典編集委員會編, "ファインセラミックス辭典", 188-197 (1987).
 13. I.M. Buzhinskii, E.I. Sabaeva and A.N. Kyomyakov, "Catalyzed Crystallization of Glass", 3, 138, (1964).