Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 28, No, 5, PP. 415~421, 1991.

LAS계 내열충격성 재료의 미세구조 제어 (I): $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ 프릿트 첨가가 β-Eucryptite 세라믹스의 미세구조 및 열팽창특성에 미치는 영향

박정현 · 김현민 · 이화선

연세대학교 요업공학과

(1991년 4월 17일 접수)

A Study on the Microstructural Control of LAS Ceramics (I): Influence of $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ Frit Addition on the Microstructure and Thermal Expansion of β-Eucryptite Ceramics

J.H. Park, H.M. Kim and H.S. Lee

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received April 17, 1991)

요 약

조성이 $Li_2O \cdot 4B_2O_3$의 프릿트의 첨가가 β-eucryptite 세라믹스의 미세구조 및 열팽창특성에 미치는 영향을 연구하였다. 프릿트를 1.0~10.0 wt% 첨가하여 소성범위가 넓어졌으며 흡수율 5% 미만의 치밀화된 소결체를 얻을 수 있었다. 열팽창계수는 순수조성의 $-6.67\times10^{-6}℃^{-1}$에서 6 wt% 첨가시의 1.03×10^{-6} $℃^{-1}$까지 증가하였으나 열팽창 이방성의 억제가 이루어지므로써 미세균열의 감소에 기여하였다.

ABSTRACT

Influence of $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ frit addition on the microstructure and thermal expansion properties of β-eucryptite ceramics was studied. With 1.0~10.0 wt% frit addition, sintering temperature range was enlarged and densified body was obtained. Thermal expansion was increased from -6.67×10^{-6} $℃^{-1}$ of pure sintered body to 1.03×10^{-6} $℃^{-1}$ of 6 wt% added body, but this increasement was accompanied by inhibition of thermal expansion anisotropy, so that improved microcracking property.

1. 서 론

LAS계의 β-eucryptite[1]나 β-spodumene[2]등이 지니는 저팽창특성을, 궁극적으로 내열성재료에 응용하기 위해서는 취약한 기계적 특성과 비정상적인 열팽창이방성(thermal expansion anisotropy)[3,4]이 개선되어야 한다. 따라서, 소결성, 강도 및 열팽창의 제반특성이 반영되는 미세구조내의 높은 기공율, 거대기공 및 미세균열을 제어할 수 있는 해결책이 제시되어야 한다. 이러한 문제점들은 aluminum titanate (AT)[5], cordierite (MAS)[6] 등을 포함하는 여타의 저팽창세라믹스와 공통된 해결과제로서 치밀질의 소결체 제조에는 소성범위의 확장을 위한 알카리금속 산화물이나 융제의 첨가가 불가피하지만 기존의 열팽창이방성도 개선시키는 방향으로 선정되어야 한다.

열팽창이방성으로 인한 미세균열[7]은 열조작 중의 소지팽창 및 수축에 따라 균열과 치유[8]가 반복됨으로써 장기적인 내열특성에 악영향을 미치므로 이를 억제하기 위해서 미세구조 자체의 미세화가 이루어져야 할 뿐 아니라 미세균열 생성의 근본원인인 결정구조적 열팽창이방성의 억제가 필요하다. Ikawa 등[9,10]은 cordierite의 구성 양이온(Mg, Al, Si)을 타원자로 치환 또는 침입

고용시킴으로써 결정구조의 변형을 통한 해결 가능성을 제시한 바 있다.

본 연구에서는 일반 소결법에 의하여 β-eucryptite 세라믹스를 제조하되, 순수조성에서 나타나는 거대기공 및 높은 기공율이 제어된 치밀조직을 얻을 수 있는 융제를 선정함과 동시에 열팽창이방성 억제를 통한 미세균열의 억제 가능성을 타진해 보는 것을 목적으로 한다. 이러한 효과가 기대되는 첨가제로서, LAS계 결정상에 10 wt% 까지의 고용현상이 보고된 B_2O_3를 포함하는 Li_2O-B_2O_3계[11]에서 융점 800℃ 정도의 최저 열팽창조성으로 알려진 $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ 프릿트[12]를 첨가하여 미세구조 및 열팽창 특성에 미치는 영향을 순수조성의 β-eucryptite 세라믹스와 비교 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질 및 시편제조

소결체제조를 위한 출발물질로 β-eucryptite는 Li_2CO_3 (J.T. Baker Chem. Ind., U.S.A, 99.999%), Al_2O_3(Sumitomo Chem. Co., AM21, Japan, 99.8%) 및 SiO_2(Hayashi Pure Chem. Co., Japan, 99.0%)를 각각 mole비 1 : 1 : 2의 화학 양론비조성 ($LiAlSi_1O_4$)로 혼합한 뒤 1050℃에서 2시간 열처리하여 단일상으로 합성하였다. 첨가제용 $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ 프릿트는 mole비 1 : 4인 붕산이상 (boric oxide anomaly)[12] 조성으로 시약급의 Li_2CO_3 및 B_2O_3를 고순도 알루미나 도가니에 넣고 1000℃에서 용융, 급냉시켜 제조한 뒤 325 mesh에 전통되도록 분쇄하여 준비하였다. 프릿트 분말은 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 wt%로 양론비의 순수조성으로 세조된 β-eucryptite 합성분말에 첨가하여 볼밀에서 24시간 습식혼합하였고 이때, 순수조성 및 $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ 프릿트 첨가조성에 대해 각각 EU 0 및 ELG 1~ELG 10이라 칭하였다.

소결용 분말은 1차 300 kgf/cm²의 단축가압 및 2차 1200 kgf/cm²의 정수압으로 5×5×40 mm의 성형체를 만들고 800℃부터 1300℃까지 50℃ 간격으로 성형성이 상실되지 않는 범위에서 소결한 후 자연 냉각시켜 측정용 소결시편을 제조하였다. 이때, 각 소결온도에서의 유지시간은 모두 2시간으로 하였다.

2.2. 측 정

소결시편은 Cu-Kα의 X선 회절장치(Rigaku. D-Max. 3, Japan)로 결정상을 확인하고 ASTM 373-72에 준하여 흡수율은 측정하였으며 만능 제료시험기(Intron, Model-1127, Japan)로 3점 꺾임강도를 측정하여 치밀화 정도를 알아보았다. 또한 미세구조는 연마 및 파단면을 5% HF로 에칭한 뒤 SEM(Jeol, JSM 35-CF, Japan)으로 관찰하였다.

열팽창특성은 dilatometer(Netche, 402E, West Germany)로 상온에서 800℃까지 5℃/min의 속도로 승온 및 동일속도로 300℃까지 냉각할 때 얻어지는 열팽창-수축 곡선과 이로부터 계산된 열팽창계수로 분석하였다. 또한 격자축에 따른 열팽창이방성은 동일 온도범위에서 고온 X선 회절장치(Jeol, JDX 8030, Japan)를 사용하여 얻어진 상온, 200, 400, 600, 800℃에서의 (204), (106), (212), (300), (214), (206)면에 대한 2θ-d값으로 다음식[4]에 의해 최소자승법으로 계산한 a 및 c 격자상수를 대상으로 격자축에 따른 팽창곡선으로 구하여 분석하였다.

$$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3}\cdot\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

이때, (hkl) : 결정면

d : 면간거리

a, c : a 및 c 축의 격자상수

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결 특성

각 조성 소결체의 특성 측정결과를 최고 소결온도와 함께 Table 1에 나타냈다. 소결 후 최종 결정상에 있어서는 6 wt%를 첨가할 때까지는 β-eucryptite 상만이 확인되었다. 8 wt% 이상의 첨가시에는 Lithium Aluminate ($LiAlO_2$)가 제 2상으로 검출되었는데 이것은 프릿트의 Li_2O와 β-eucryptit 합성시 미반응의 Al_2O_3와의 반응에 의한 것으로 추정된다.

Fig. 1에는 800℃부터의 소성온도에 따른 흡수율의 변화를 표시했는데 첨가 유무 뿐 아니라 첨가량에 따라서도 큰 차이를 나타내고 있음을 알 수 있었다. β-eucryptite는 융점에 인접한 1300℃ 내외에서도 용융과정이 수반되면서 치밀화가 저지되므로 소결체는 높은 기공율을 가지면서도 비교적 과량의 액상이 형성된다. Table 1에 나타나 것과 같이 소결온도가 첨가제의 양에 따라 50~250℃ 저하된 것으로 미루어 볼 때 첨가된 프릿트는 소결조제로서 효과가 클 것으로 예측된다. 특히 8, 10 wt%일 때는 소결온도가 1150 및 1050℃로 크게 저하될 뿐만 아니라 흡수율이 갑자기 작아지는 것으로 보아 이러한 조성에서는 과량의 액상형성을 예상할 수 있었다.

Fig. 2에는 순수조성과 4 wt% 첨가조성 소결체의 소결온도에 따른 꺾임강도 변화를 나타냈다. 이론조성 β-

Table 1. Sintered Properties of Pure and $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ Frit Added β-Eucryptite

Properties / Specimen	Added wt% of $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ Glass	Sintering Temp. (℃)*	Water Absorption (%)	Phase** Present	C.T.E. ($\times 10^{-6}$℃$^{-1}$)
EU 0	0	1300	21.68	E	−6.67
		1250	22.90	E	−5.39
ELG 1	1.0	1250	16.66	E	−3.45
ELG 2	2.0	1250	6.78	E	−2.30
ELG 4	4.0	1250	2.20	E	−0.07
ELG 6	6.0	1250	0.93	E	1.03
ELG 8	8.0	1150	0.38	E, LA	–
ELG 10	10.0	1050	0.07	E, LA	–

*Sintered for 2 hrs at given temperature.
**E: β-eucryptite
LA: Lithium Aluminate ($LiAlO_2$).

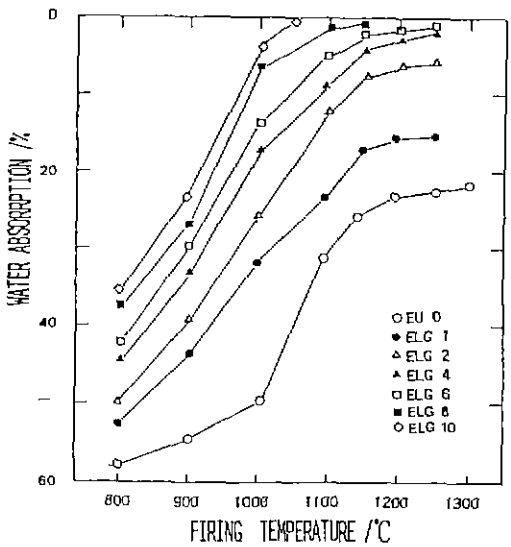

Fig. 1. Water absorption percentage of pure and $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ frit added β-eucryptite bodies as a function of firing temperature.

eucryptite 소결체의 기계적 특성에 대해서는 이렇다할 보고치가 없기 때문에 이와 같은 강도측정치의 비교근거를 제시할 수 없으나 4 wt% 첨가 소결체는 순수조성에 비해 7배 정도 높은 강도를 나타내면서도 소결온도에 따라 완만한 변화경향을 볼 수 있었으며, 동일온도 범위에서 흡수율의 변화거동과 일치하는 결과로부터 1150℃ 정도의 온도까지 소결범위가 확장되어 있음을 알 수 있어다.

3.2. 미세구조

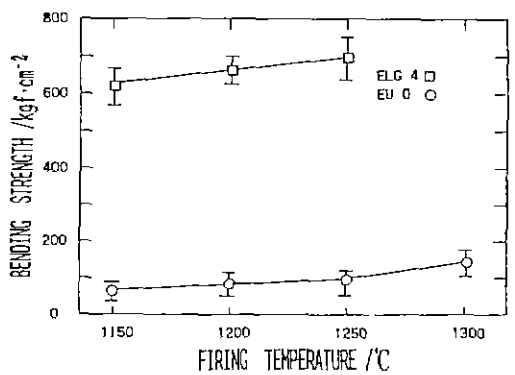

Fig. 2. Bending strength of pure and 4.0 wt% $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ frit added β-eucryptite bodies as a function of firing temperature.

Fig. 3에는 순수조성 및 첨가조성 소결체의 미세구조를 나타냈다. a), b)의 순수조성 소결체는 입자크기에 상당하는 7~8 μm의 거대기공이 다수 존재하는 다공성구조로서 1150℃ 이상에서 소결온도의 상승에 의해 큰 변화를 보이지 않는 22% 내외의 높은 흡수율을 반영하고 있다. 특히 거대기공이 대체적으로 구형[13]을 띠는 것은 과소결로 인한 입계부위로부터의 용융에 의한 것이다. 그러나 c)~d)와 같이 5% 이내의 낮은 흡수율을 얻을 수 있었던 프릿트 첨가 소결체의 미세구조는 기공을 거의 볼 수 없는 치밀화된 조직으로서 본 연구에서 선정한 첨가제가 기대했던 액상소결 과정을 원활히 진행시킬 수 있음을 알 수 있다.

이미 Ueghaki 등[14]은 치밀한 LAS계 소결체의 제조방식으로 동일 성분의 프릿트를 첨가하여, 연화점 부근으로부터 형성되는 첨가성분의 액상이 입자간 재배치의

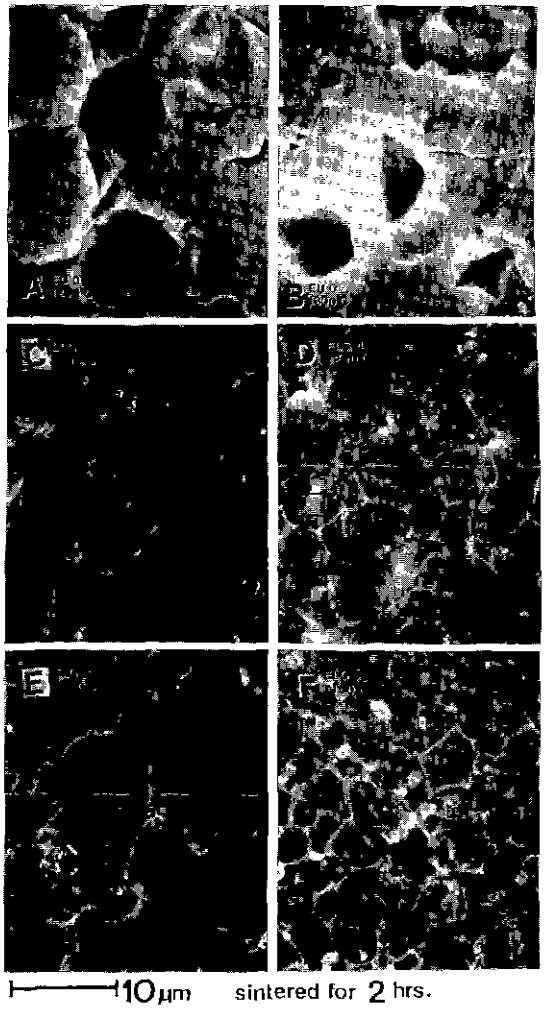

Fig. 3. Scanning electron micrographs of β-eucryptite sintered bodies.

소결과정을 용이하게 유도하므로써 치밀화된 고강도의 소지를 얻을 수 있다고 보고한 바 있다. 이러한 첨가제가 갖추어야 할 조건은 다음과 같이 요약할 수 있다. 즉, 소결과정에서 β-eucryptite의 결정도가 서서히 감소하기 시작하면서 과소결 및 액상형성이 시작되는 것으로 알려진 800℃[13]이하에서 결정입자간의 치밀배치를 유도할 수 있는 액상형성이 가능해야 한다. 또한, 대개의 융제가 10 wt% 이상으로 과량 첨가되어야 하는 점에 비추어 소결 후의 기지의 기존 특성저하나 미세구조내의 잔존 액상을 최소화할 수 있도록 소량의 첨가로도 소결특성이 개선될 수 있어야 한다. 따라서, 액상소결 및 과소결과정에 의해 형성되는 액상이 소결 후의 미세구조 및 특

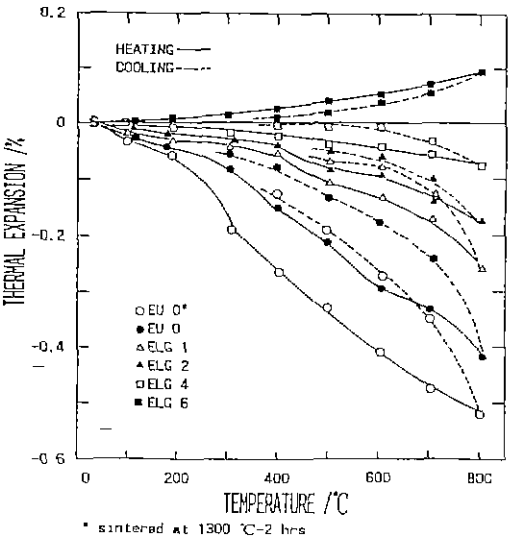

Fig. 4. Linear thermal expansion and contraction of pure and $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ frit added β-eucryptite bodies sintered at 1250℃ for 2 hrs.

성에 미치는 영향에 대한 면밀한 조사가 필요하다. 본 실험결과에서도 Fig. 3의 d), f)와 같이 전 입계에 걸쳐 비교적 연속적으로 분포하는 액상으로 예측되는 부분을 관찰할 수 있었으나 그 구성성분 및 소결체 특성에 미치는 영향을 정확히 확인할 수 없었다. 또한, 첨가량의 증가에 따라 분포입자의 크기가 대체로 감소하는 경향이 나타났는데 가장 작은 크기를 가진 8 wt% 첨가소결체의 미세구조에서 볼 수 있는 입경은 출발물질의 분말입경인 3~5 μm와 유사하였다. 저팽창세라믹스에서 입성장억제에 의한 조직의 미세화는 미세균열에 의한 기계적 특성의 열화를 개선하는데 필수적이나 프릿트 첨가에 의해서 소결온도가 저하됨에 따라 소결과정에서 입자성장의 단계가 제외되었거나, 액상이 결정입자 사이에 과량 존재하면서 입자간의 부착과정을 저지했을 가능성이 있으므로, 이러한 프릿트 첨가제가 치밀화 이외에 입성장의 억제에도 기여할 수 있는가에 대해서는 추후 연구결과를 고찰하고자 한다.

3.3. 열팽창 특성

β-eucryptite와 같이 심한 이방성 열팽창에 의해 부(−)팽창 특성이 나타나는 경우 bulk 상태로 측정되는 선팽창거동은 열팽창특성의 평가치로서 그다지 큰 의미를 갖는다고 보기 어렵다. 그러나, 미세구조내의 미세균열은 bulk상의 소지 가열 및 냉각에 따라 치유되므로써 열수축 및 팽창거동의 이력(hysteresis) 현상[8]을 보이

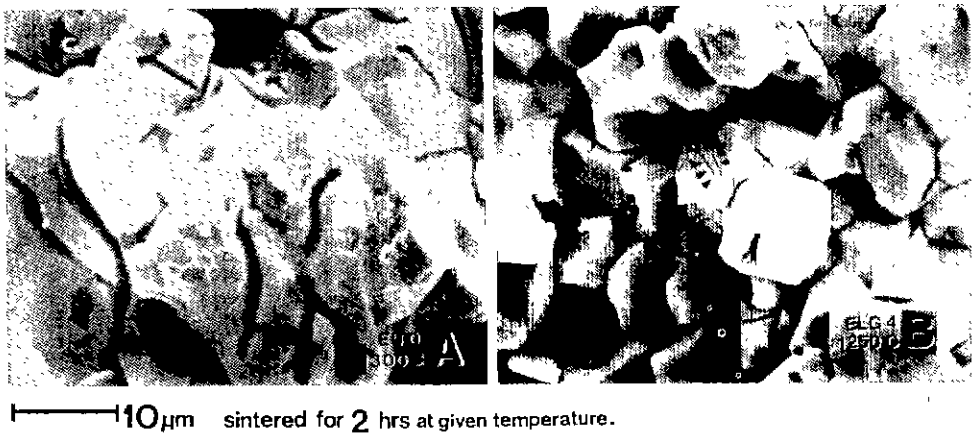

Fig. 5. Scanning electron micrographs of fractured surface of sintered β-eucryptite.

므로 소결체의 미세균열정도 평가에 미세구조상에 나타나는 가시적인 것보다 중요한 정보를 제공한다.

Fig. 4에는 각 조성 소결체의 열팽창이력 곡선을 보였으며 첨가량의 증가에 따라 순수조성에 비하여 점차로 이력면적이 감소한 결과로부터 미세균열이 억제되고 있음을 알 수 있었다. 한편, 본 실험에서 제조된 $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ 프릿트의 열팽창계수는 $6.3\times10^{-6}℃^{-1}$로써 Ohta등[12]의 보고치인 $6.03\times10^{-6}℃^{-1}$과 대체로 유사하였으며 순수조성 β-eucryptite의 열팽창계수가 $-6.67\times10^{-6}℃^{-1}$였음을 감안하면 첨가물로부터 형성되는 액상이 입계에 존재할 때 기존의 β-eucryptite 결정과의 열팽창 차에 의하여 상당한 균열 발생요인[15]이 있으나, Fig. 4의 결과로부터 첨가제에 의한 억제효과에 비하여 큰 영향을 미치지 않으리라 예상할 수 있다. Fig. 5는 순수조성과 4 wt% 첨가 소결체의 열처리하지 않은 파단면을 보인 것으로 명확히 미세균열 크기와 분포의 개선을 볼 수 있다. 각 소결체에 대한 열팽창계수는 Table 1에 보인 것과 같이 순수조성에 비하여 크게 증가하고 있으나 여타 저팽창 세라믹스와 비교하여 순수 β-eucryptite가 특히 낮은 열팽창계수를 갖는 특성때문에 6 wt% 첨가시에도 $1.03\times10^{-6}℃^{-1}$의 비교적 양호한 값을 나타냈다.

Fig. 6에는 순수조성 및 2, 4 wt% 첨가 소결체의 325 mesh 이하 분말에 대하여 측정한 a 및 c 격자상수의 팽창을 보였으며 이로부터 계산된 격자상수의 팽창계수 및 체팽창계수를 Table 2에 보였다. 동일방식으로 측정한 Gillery 등[4]의 보고치와 비교할 때 순수조성 소결체의 열팽창이방성은 유사하게 나타났으며 상온에서의 각 격자상수 값은 a 및 c에 대해 5.3023과 11.2317Å으로 다소 큰 값을 보였다. 그러나, 이러한 차이에도 불구하고 프릿트 첨가에 따라 a 및 c축의 팽창차가 감소하는 이방성

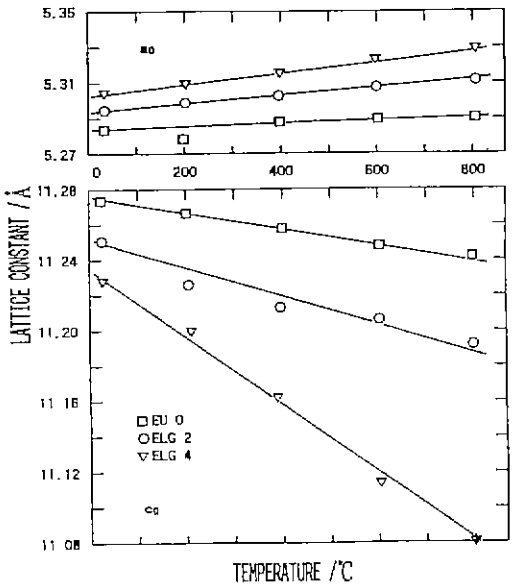

Fig. 6. Lattice constants expansion of pure stoichiometric (1300℃-2 hrs sintered) and 2, 4 wt% $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ frit added compositions (1250℃-2 hrs sintered) as a function of temperature.

억제경향을 볼 수 있었다. 따라서 Fig. 4, 5에 나타난 미세균열 억제효과는 열팽창이방성 억제에 의한 것임을 알 수 있다. 동일조성에 대하여 Table 1에 나타난 선팽창계수와 Table 2에 나타낸 체팽창계수의 차이는 bulk 상태의 미세구조상에 나타난 기공, 미세균열 및 입계상 등의 영향에 의한 것으로 볼 수 있으며 특히 기공 및 미세균열과 같은 미조직상의 특성개선이 열팽창의 증가에 기여하는 불가피한 효과를 감안할 때 $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ 프릿트 첨가는 치밀화 뿐 아니라 열팽창 특성의 개선에도

Table 2. Thermal Expansion Coefficient of Lattice Constants and Cell Volume of Some Sintered Compositions (EU0, ELG2, ELG4) at Temperature Range 25~800℃.

Composition	α_a ($\times10^{-6}$℃$^{-1}$)	α_c ($\times10^{-6}$℃$^{-1}$)	α_v ($\times10^{-6}$℃$^{-1}$)
EU 0◁	7.17	−17.45	−7.29
ELG 2	3.15	−6.22	−2.50
ELG 4	1.52	−4.45	−1.20

◁: "α_a=7.8, α_c=−17.5 ($\times10^{-6}$℃$^{-1}$)" was reported in previous study: Ref. 4.

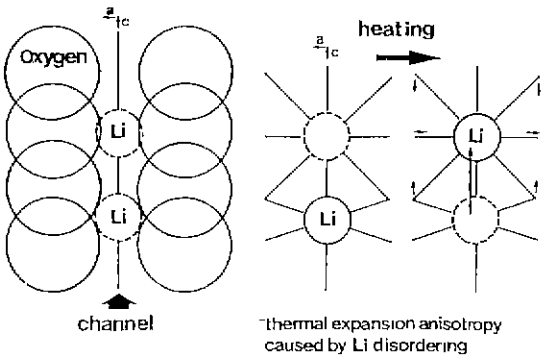

Fig. 7. Schematic thermal expansion mechanism and effect of Li atoms on coordination sites of β-eucryptite.

효과적임을 알 수 있다.

β-eucryptite의 이방성 팽창특성은 이미 Schultz[1]의 모델에서 제시된 바 있는데, 결정구조내에 존재하는 채널내부에서 인접한 산소와 4 및 6배위로 점유할 수 있는 위치를 무질서하게 이동하는 Li원자의 이동도에 의한 것으로 추정되고 있으며 그 열팽창 기구를 Fig. 7에 보였다.

Fig. 6에 나타난 프릿트 첨가에 의한 열팽창이방성의 억제경향은 Fig. 7의 열팽창 기구가 다소 변화되어 있음을 나타내는 것으로, 첨가제내의 일부 Li 및 B에 의한 기존 β-eucryptite의 결정구조 변형을 그 원인으로 예측할 수 있으며 첨가제에 의해 격자상수 a는 점차 감소, c는 증가하는 결과가 이를 뒷받침한다. 본 연구에서는 이러한 변형의 명확한 기구를 규명할 수 없었으나 Li원자의 열적이동을 억제하므로써 열팽창이방성을 개선시켰을 것으로 추측할 수 있다.

4. 결 론

$Li_2O \cdot 4B_2O_3$ 프릿트를 첨가하여 순수조성의 β-eucryptite의 소결온도는 50℃ 이상 저하되었으며 흡수율은 22% 내외에서 5% 미만으로 감소되어 거대기공 형성이 억제된 치밀한 미세구조를 얻을 수 있었다. 열팽창은 순수조성의 -6.67×10^{-6}℃$^{-1}$에서 6 wt% 첨가시의 1.03×10^{-6}℃$^{-1}$까지 증가되었거나, 열팽창 이력이 감소했기 때문에 미세균열이 억제되었음을 알 수 있었으며, 치밀화 및 미세균열 억제로 요약되는 미세구조상의 개선은 첨가제에 의한 액상소결 촉진 및 결정 격자축에 따른 열팽창이방성의 개선에 기인하는 것으로 생각 된다.

감사의 글

이 연구는 89년도 한국과학재단 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. Schultz, "Thermal Expansion of β-Eucryptite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(7), 313-8 (1974).
2. S. Knickerboker, M.R. Tuzzolo and S. Lawhorn, "Sinterable β-Spodumene Glass-Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **72**(10), 1873-79 (1989).
3. J.A. Kuszyk, and R.C. Bradt, "Influence of Grain Size on Effects of Thermal Expansion Anisotropy in $MgTiO_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(8), 420-23 (1973).
4. F.H. Gillery and E.A. Bush, "Thermal Contractions of β-Eucryptite by X-Ray and Dilatometer Methods," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(4), 175-7 (1959).
5. 大矢 豊, 中川善兵衛, 浜野建也, "チタン酸アルミウムセラミシクの 微構造の 曲げ強さに 及ぼす 數種の 添加劑の 影響," 日本窯業協會志, **94**(7), 665-70 (1986).
6. 宇田川重和, 井川博行, "低膨脹セラミクス: 熱膨脹と結晶構造," セラミシクス, **14**(11). 967-76 (1979).
7. Y. Ohya, K. Hamano and Z.E. Nakagawa, "Grain-Boundary Microcracking Due to Thermal Expansion Anisotropy in Aluminium Titanate Ceramics," *J Am. Ceram. Sic.*, **70**(8), C-184-6 (1987).
8. Y. Ohya and Z.E. Nakagawa, "Cracking Healing and Bending Strength of Aluminum Titanate Ceramics at High Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(8),

C-232-3 (1988)

9. 井川博行, 小田切正, 宇田川重和, 今井 修, 浦部和順, "高溫形ユーデイエライト 固溶體の 熱膨脹," 日本窯業協會誌, **89**(3), 42-8 (1986).
10. D.L. Evans, G.K. Fischer, J.E. Geiger and F.W. Martin, "Thermal Expansion and Chemical Modification of Cordierite," *J Am. Ceram. Soc.*, **63**(11-12), 629-34 (1980).
11. K.H. Kim, and F.A. Hummel, "Fig. 822: System Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 at 10 wt% B_2O_3" in Phase Diagram for Ceramists ed. by American Ceramic Society, The Am. Ceram. Soc. Inc., Columbus, Ohio (1985).
12. Y. Ohta, M. Koizami and M. Simada, "Properties and Structure of Lithium Borate and Strontium Borate Glasses," *J. Am. Ceram Soc*, **65**(11), 572-74 (1982).
13. 小林秀彦, 石橋 昇, 秋葉德二, 三田村孝, "ジルーゲル法による β-スポジュメン粉末の 合成 燒結特性," 日本セラミクス協會 學術論文誌, **98**(7), 703-08 (1990).
14. 上垣外修己, "高密度 セラミシクス 燒結體の 製造方法," 日本國特許廳, 公開特許公報 昭 54-34004 (1979).
15. A.A. Fahmy and A.N. Ragai, "Themal Expansion Behaviors of Two-Phase Solids," *J Appl Phys.*, **41** (1), 5108-111 (1970).