

LAS(Li₂O·Al₂O₃·SiO₂)계 소지의 소결특성에 관한 연구

이응상·박 현·김동환
한양대학교 무기재료공학과
(1991년 6월 19일 접수)

The Study of Sintering Characteristics in LAS(Li₂O·Al₂O₃·SiO₂) System

Eung-Sang Lee, Hyun Park and Dong-Hwan Kim

Dept. of Inorganic Mat. Eng., Hanyang Univ.

(Received June 19, 1991)

요 약

LAS계에서의 petalite 조성은 액상과의 공존영역이 넓고 매우 낮은 (-)열팽창계수를 갖는다고 보고되어지고 있다. 본 실험에서는 이 petalite 조성에 SiO₂양을 변화시키고, 또한 MgO양을 첨가하였을 때의 미세구조와 열적, 기계적 성질의 변화에 대하여 연구하였다. SiO₂ 함유량이 80 wt% 이상인 조성에서는 β-cristobalite 결정상이 β-spodumene 고용체와 더불어 생성되었다. 일반적으로 MgO의 첨가량이 증가함에 따라 흡수율 및 기공의 감소로 인하여 치밀화가 증대되어 강도는 다소 증가하였으나, 10 wt% 첨가한 경우 제 2상의 존재와 유리상의 생성으로 인하여 (+)열팽창율을 나타냄이 관찰되었다.

ABSTRACT

It has been reported that natural petalite showed a low negative thermal coefficient and wide coefficient and wide coexisting region with liquid phase in Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ system. Therefore, we investigated variation of microstructure and thermal and mechanical properties when the amount of SiO₂ content in petalite compound and MgO addition to it compound were changed. As SiO₂ content exceeded 80 wt%, crystal phases of β-cristobalite and β-spodumene solid solution were formed. Generally, the densification and bending strength were increased by the addition of MgO, but the positive thermal coefficient was found in the case of MgO 10 wt% addition because of second phase and glassy phase.

1. 서 론

재료의 내열성은 열전도도, 열팽창율, 물리적 강도 등에 의해 좌우되며 대부분의 세라믹 화합물은 열전도도가 낮은 것이 특징이다¹⁾. 그러나 재료가 갑작스런 온도변화를 겪게되면 재료내에 무시 못할 열구배가 생기게 된다²⁾. 이러한 열구배는 재료내에 큰 응력을 유발시킬 수 있는 온도에 의한 부피변화를 초래하게 된다. 재료가 (+)의 열팽창계수를 갖고 있으면, 재료 표면은 온도상승과 더불어 압축응력을 받으나, 세라믹 제품은 대부분 압축강도가 크기 때문에 온도상승에 따른 파손위험을 적게 받는다. 그러나 급격한 온도 하락시 재료는 인장응력을 받게되어 인장강도가 비교적 낮은 세라믹스는 깨어지기 쉽다. 따라서 높은 내열충격 재료개발의 주된

목적은 낮은 열팽창에 있는 것이다³⁾. LAS(Li₂O·Al₂O₃·SiO₂)계는 이러한 낮은 열팽창 특성을 갖는 이유로 이계에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다⁴⁻⁷⁾. Hummel은 LAS계가 갖는 몇가지 화합물의 열팽창율에 대하여 보고하였고, Smoke는 LAS계 상평형도에서 (-)열팽창율을 보이는 영역을 연구하였다⁸⁾. 이들의 연구 결과 petalite(Li₂O·Al₂O₃·8SiO₂) 조성을 갖는 것이 매우 낮은 (-)열팽창계수를 갖는 것으로 밝혀졌으나, LAS계는 소성온도가 용융온도에 근접해 있고, 소성온도범위가 좁은 이유로 소결이 어렵다고 알려져 있다⁹⁾. 따라서 대부분이 glass-ceramic process를 이용하여 LAS 화합물이 제조되었다.

최근에는 Sarah, Michell 등에 의해 β-spodumene glass powders를 이용한 소결체 제조가 보고되었다¹⁰⁾.

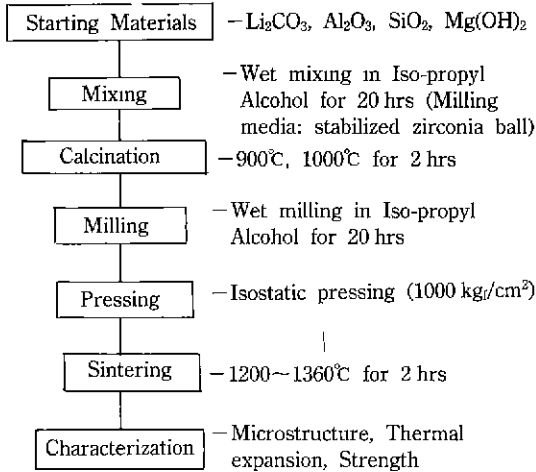


Fig. 1. Flow chart of ceramic process.

본 연구에서는 일반적인 ceramic process를 이용하여 LAS계 상평형도¹¹⁾에서 액상과의 공존영역이 넓고 매우 낮은 (-)열팽창계수를 갖는 것으로 보고된 petalite 조성과 그 주변의 조성을 택하여 SiO_2 변화량에 따른 물성변화와 petalite 조성물에 MgO를 무게비율로 변화시켜 첨가한 경우에 이것이 소결에 미치는 영향 등을 열팽창측정, SEM 관찰, X선 회절분석, MOR시험을 통하여 비교 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 실험방법

본 실험과정은 Fig. 1에 나타내었다. 출발원료는 특급 시약의 SiO_2 (Hayashi Pure Chem. Ind., Ltd), Al_2O_3 (Junsei Chem. Co.), Li_2O (Sigma Chem. Co.), Mg(OH)_2 (Shinyo Pure Chem. Co.)를 사용하였다.

원료조합은 Table 1의 조성대로 10^{-4} g 까지 정확하게 칭량한 후 plastic pot속에서 iso-propyl alcohol을 분산 매로, 안정화된 zirconia ball을 milling media로 사용하여 20시간 혼합 분쇄하였다. 그 후, 밀도차에 의한 입도분리를 방지하기 위하여 마노유발에서 유봉으로 저으면서 적외선 lamp를 사용하여 건조하였다.

D.T.A의 결과에 따라 각 조성의 혼합물을 각각 승온 속도 300°C/hr 로 800, 900, 1000°C 로 하소한 후, X선 회절분석으로 혼합원료의 반응성을 조사하였다. 또한 하소물도 원료의 혼합방식과 같은 방법으로 20시간 동안 제차 습식 분쇄한 후 건조시켰다.

건조분말은 oil press를 사용하여 300 kg/cm^2 의 압력

Table 1. Batch Composition

Symbol	Basic Composition (wt%)			
	Li_2O	Al_2O_3	SiO_2	MgO
L6	6.06	20.70	73.22	.
L7	5.40	18.45	76.13	.
L8	4.87	16.64	78.47	.
L9	4.44	15.15	80.39	.
M1	4.87	16.64	78.47	1
M3	4.87	16.64	78.47	3
M5	4.87	16.64	78.47	5
M10	4.87	16.64	78.47	10

으로 예비성형한 후 다시 isostatic press를 사용하여 1000 kg/cm^2 이 성형압에서 가압성형하였다. 성형시편의 크기는 $5 \times 10 \times 40 \text{ mm}$ 의 bar 형태로 하였다.

예비실험을 통하여, MgO를 첨가하지 않은 소결체가 1380°C 부근에서, MgO를 첨가한 소결체는 1320°C 부근에서 부분적인 액화현상을 일으킴을 확인하였다. 따라서 소결온도를 1200°C 부터 1360°C 사이에서 2시간 유지하여 행하였으며, 승온속도는 1000°C 까지는 300°C/hr 로, 그 후 소결온도까지 200°C/hr 로 변화시켰으며, 냉각은 자연 노냉으로 하였다.

2.2. 물성측정

소성수축율과 흡수율은 각각 KSL-4004와 KSL-3114에 의해 구하였다. 3점 썬임강도는 소결시편을 #400~#1200 SiC연마지와 #2000~#8000 SiC 분말을 사용하여 연마한 후, 3점 썬임강도기(Instron 4204)를 사용하여 측정하였다. 이때 cross head speed를 0.05 mm/min , span 거리는 30 mm 로 하였다. 열팽창률 측정은 dilatometer(Rigaku)를 사용하여 10°C/min 의 승온속도로 하였으며 표준물질로는 석영을 사용하였다. 각 조성의 결정상 확인을 위해 X선 회절분석을 하였다. 시편의 미세구조를 관찰하기 위해 $0.05 \mu\text{m}$ Al_2O_3 powder를 사용하여 각각 20분씩 최종 연마한 후 $70 \text{ ml}(\text{H}_2\text{O}) + 30 \text{ ml}(\text{HNO}_3) + 2 \text{ ml}(\text{HF})$ 용액에 30초 동안 화학에칭하였다. 측정장치는 Scanning Electron Microscope(JEOL JSM-35CF)를 사용하였으며, 측정조건은 25 kV , 20 mA , 1000 배의 배율로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. DTA 관찰과 하소온도

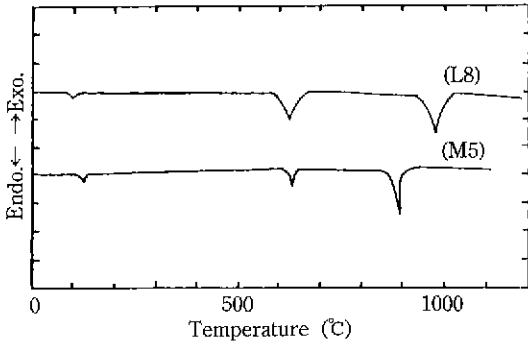


Fig. 2. DTA curves of L8 mixing powder and M5 mixing powder. Heating rate: 10°C/min

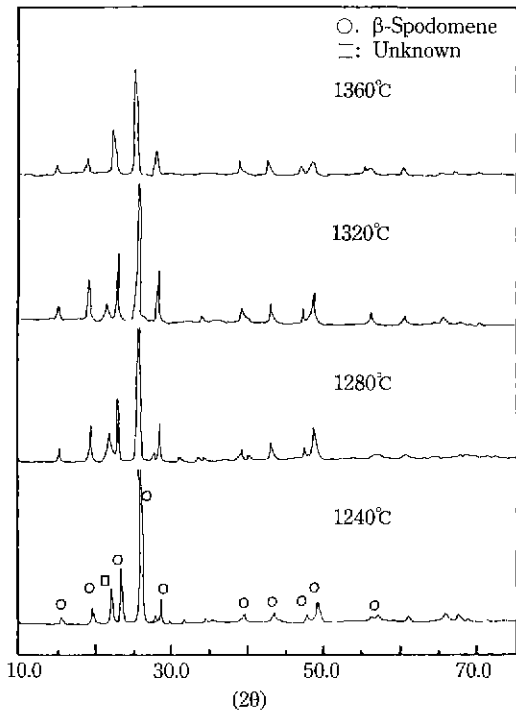


Fig. 3. XRD patterns of L8 body sintered at various temperature.

MgO를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 있어서의 혼합물에 대한 DTA 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 130°C 부근의 흡열반응 peak는 부착수에 의한 것이고 640°C 부근의 흡열 peak는 탄화물 Li₂CO₃의 CO₂ 분해에 의한 흡열 peak로 생각되어진다. (a)에서의 980°C 부근, (b)에서의 900°C 부근에서 보이는 흡열 peak는 혼합물의 각 성분들이 서로 합성반응하여 생긴 peak로 사료된다. DTA상의 결과로 얻어진 반응온도에 근거하여 MgO를

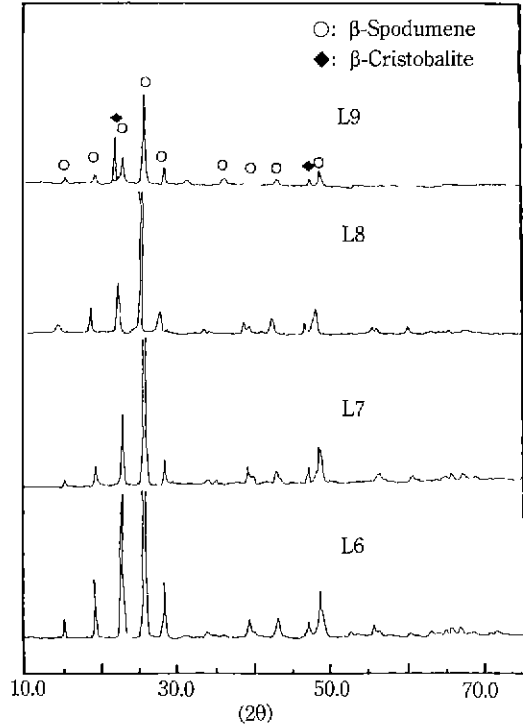


Fig. 4. XRD patterns of L-series bodies sintered at 1360°C.

첨가하지 않은 L-series(L6, L7, L8, L9)의 경우. 하소 온도를 1000°C, MgO를 첨가한 M-series(M1, M3, M5, M10)의 경우 900°C로 정하였다.

3.2. X선 회절분석

소성온도 변화에 따른 L8의 XRD pattern을 Fig. 3에 나타냈다. 소성온도 증가에 따라 β-spodumene 결정상 외의 peak는 보이지 않고 있으나 1360°C의 결정상 peak의 intensity가 다른 온도에 비해 훨씬 낮아졌음을 알 수 있었다. 이 조성을 이미 보고된 상평형도에서 살펴보면 1360°C 부근에서 β-spodumene solid solution과 액상과의 공존영역이 생김을 알 수 있으므로, 이 소결 체내에 lithium silicate로 생각되는 유리질이 내재되었을 것으로 보여진다. Fig. 4는 SiO₂ 변화량에 따른 XRD pattern을 보여주고 있다. L6, L7, L8의 경우에 결정 peak의 큰 변화는 거의 없고, 모두 β-spodumene 결정상 peak를 보이고 있으나, SiO₂ 변화량에 따라 큰 각도에서 약간의 peak shift가 있었으며, L9의 경우, shift된 β-spodumene 결정상 외에 β-cristobalite로 생각되는 제 2상이 생성되어 이들이 함께 존재함을 알 수 있었다. 여기서 XRD peak의 shift 현상은 이 조성물들이 모두 β-spodumene solid so-

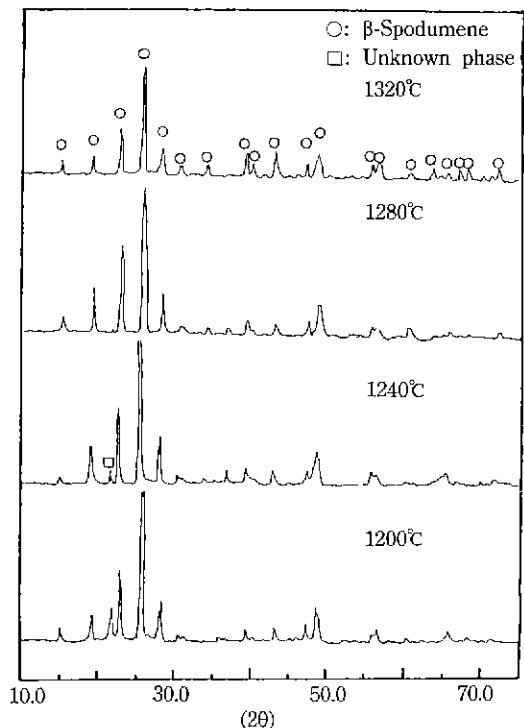


Fig. 5. XRD patterns of M5 body sintered at various temperature.

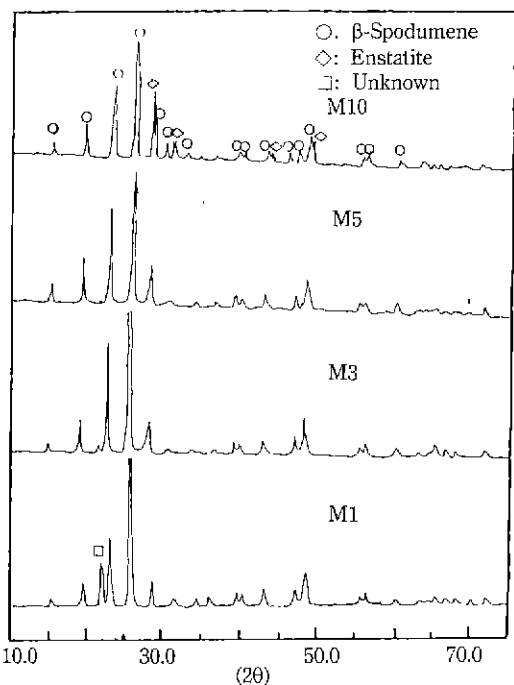


Fig. 6. XRD patterns of M-series bodies sintered at 1280°C.

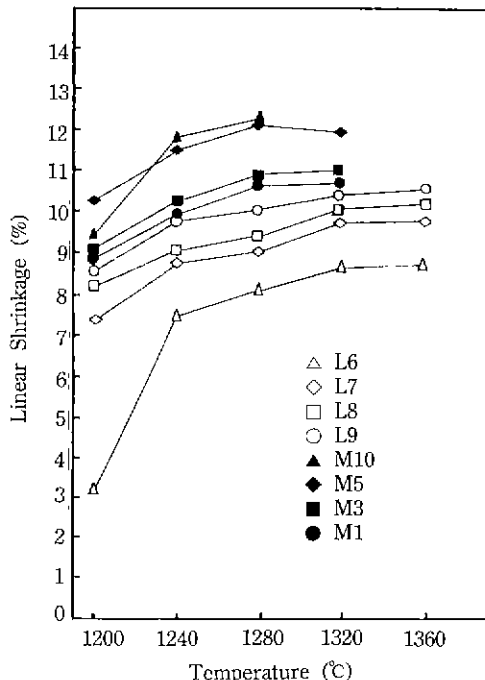


Fig. 7. Linear shrinkage of L-series and M-series sintered at various temperature.

lution을 이루기 때문이라고 생각된다¹²⁾.

Fig. 5는 M5의 소성온도에 따른 XRD pattern으로서, 1200, 1240°C의 경우에는 소성온도 증가에 따라 β-spodumene 결정상이 증가하고 있음을 알 수 있으며, 1280, 1320°C 경우에는 결정상 peak가 낮아짐을 볼 수 있는데 이는 MgO 첨가에 의해 세의 소결온도가 낮아지면서 L-series 경우보다 다소 낮은 온도에서 유리질이 생성된 것으로 생각되어진다. 그러나, 제 2상의 생성은 확인되지 않았다. Fig. 6은 M-series의 1280°C 소결체의 XRD pattern을 보여주고 있다. M10의 경우에는 enstatite(MgSiO₃)로 보이는 peak가 β-spodumene 결정상 peak와 더불어 미량 발견되었다.

3.3. 소성수축 및 흡수율

소성수축은 neck 영역에서 공극으로 입자가 이동하는 것과 입자의 일부가 액상을 형성하는데 그 원인이 있다는 보고가 있다¹³⁾. 또한 소지의 소성수축은 고온에서 유지하는 가열시간과 소지가 받는 실제온도에 의해 지배되는 것으로 알려져 있다. 여러 소결온도에 따른 수축을 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 온도가 상승됨에 따라 소결이 진행되하면서 수축을 증가를 나타내고 있으며, L-series의 경우, 각 온도에서 SiO₂양이 많을수록 다소 수축

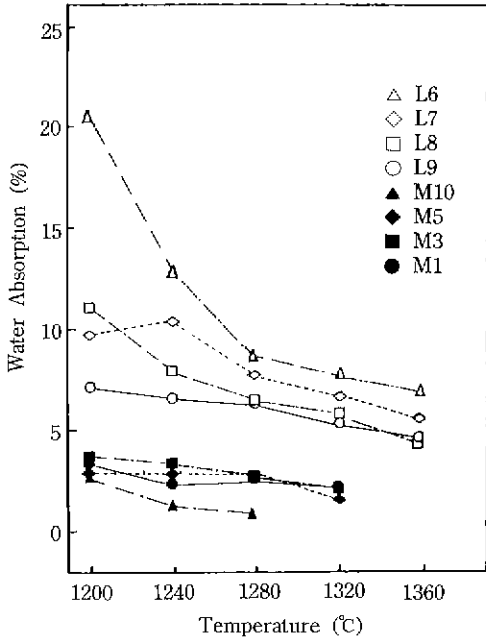


Fig. 8. Water absorption of L-series and M-series sintered at various temperature.

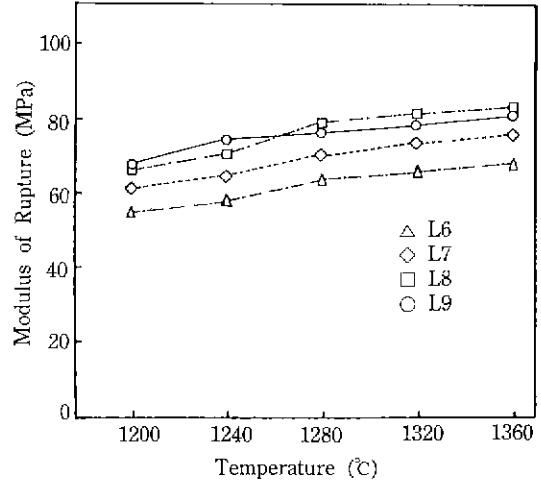
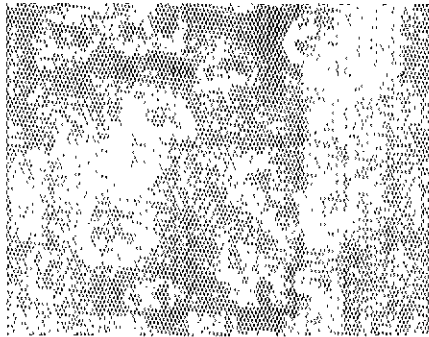


Fig. 9. Modulus of rupture of L-series sintered at various temperature.

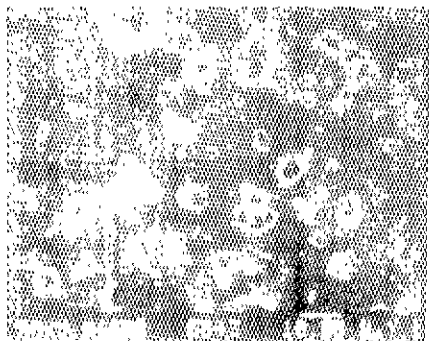
율이 크게 나타나는데 이는 SiO₂양이 증가할수록 소결 온도 범위가 넓어짐에 따라 상대적으로 낮은 온도에서부터 기공의 감소에 의한 소지의 치밀화가 진행된 것으로 생각된다. M-series 경우 모두 L-series보다 큰 수축율을



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 10. SEM photographs of L8 sintered at (a) 1240°C, (b) 1280°C, (c) 1320°C and (d) 1360°C

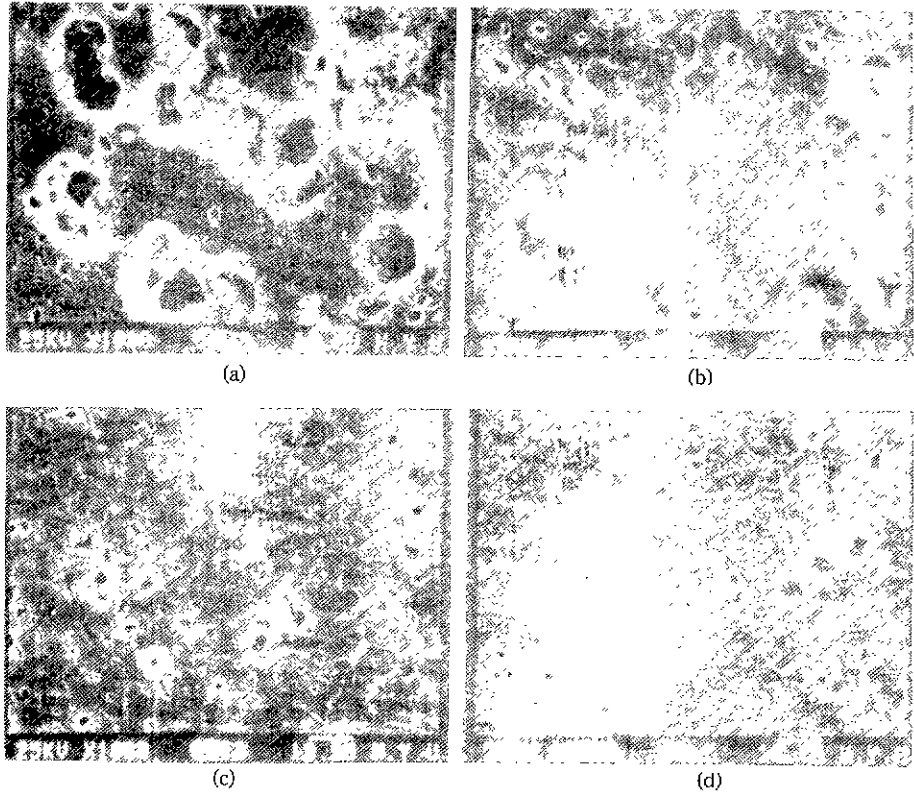


Fig. 11. SEM photographs of L-series sintered at 1360°C (a) L6, (b) L7, (c) L8 and (d) L9.

보여주고 있으며, 특히 1200°C의 비교적 낮은 온도에서 9% 정도의 높은 수축율을 갖는다. 이는 MgO가 첨가됨에 따라 계의 반응성이 향상되어 소결온도가 낮아지고 또한 소지내에 유리질이 생성되어 이에 따른 기공 소멸 효과가 증대되기 때문이라고 사료된다. Fig. 8은 온도상승에 따른 흡수율 변화를 나타내고 있다. L-series의 경우 전반적으로 흡수율이 온도상승과 더불어 떨어지는 것을 볼 수 있다. 1320°C에서 다소 큰 흡수율 감소를 볼 수 있는데, 이것은 주로 소지내에 유리질의 생성으로 인한 열림기공의 감소와, 표면에 더욱 많은 유리질이 존재하게 되기 때문인 것으로 사료된다. MgO를 첨가한 경우, 모든 조성에 걸쳐 5% 이내의 흡수율을 유지하고 있음을 볼 수 있다. 이는 MgO가 첨가됨에 따라 소지의 치밀화가 L-series보다 상대적으로 증대되었음을 알 수 있다.

3.4. 기계적 성질 및 미세구조

Fig. 9는 MgO를 첨가하지 않은 소결체에 대한 쥐임 강도를 온도별로 plot한 것이다. 각 조성 모두 소결온도가 높아짐에 따라 강도가 증가하고 있음을 보여주고 있다.

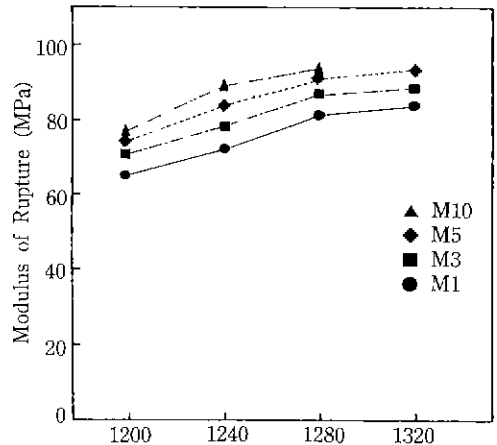


Fig. 12. Modulus of rupture of M-series sintered at various temperature.

Fig. 10은 그 중 하나인 L8의 경우를 보여주고 있는데 소결온도가 높아짐에 따라 기공의 감소와 입성장을 통한 치밀화가 이루어져 강도가 높아진다는 위 사실을 확인할

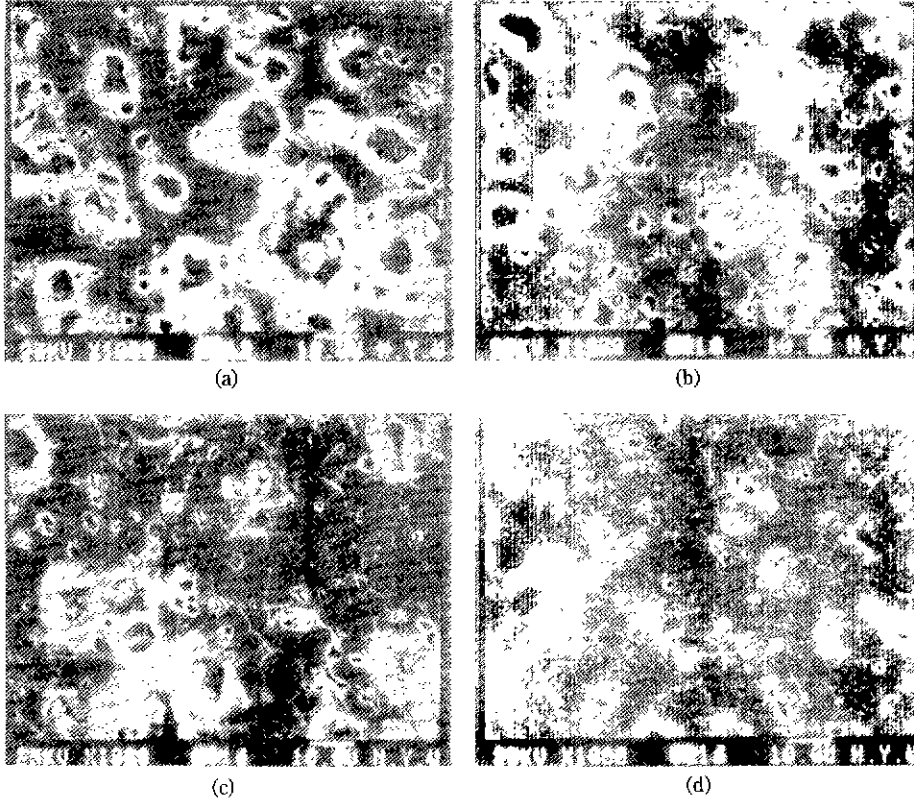


Fig. 13. SEM photographs of M5 sintered at (a) 1200°C, (b) 1240°C, (c) 1280°C and (d) 1320°C.

수 있었다.

Fig. 11은 L-series를 1360°C에서 소결하였을 때의 미세구조 사진이다. SiO₂의 양이 많아짐에 따라 유리질량이 증가하여 치밀화가 진행되면서 강도에 기여하고 있음을 알 수 있다.

MgO 첨가 효과를 살펴보면 소결온도가 증가함에 따라 강도가 증가함을 알 수 있다(Fig. 12). 이는 초기에 불규칙한 모양의 큰 기공들이 산재되어 있으나 온도상승과 더불어 기공의 모양이 구형으로 변하고, 크기 또한 작아지면서 소멸되가는 미세구조 관찰로써 설명할 수 있다(Fig. 13). MgO 첨가에 따른 강도증가는 MgO 첨가량이 증가됨에 따라 Li₂O와 MgO, Al₂O₃와 MgO 및 Li₂O와 SiO₂의 양적인 관계에 의해 생성되는 상이 달라지면서 생성된 상이 고온으로 갈수록 유리질화가 쉽게 진행되어 물질이동이 기공대로 이루어지면서 기공소멸 등을 초래하는 소지의 치밀화에 의한 것으로 사료된다(Fig. 14).

3.5. 열적 성질

L-series 소결체에 대한 X선 회절분석 결과, L6, L7,

L8의 경우 모두 β-spodumene solid solution 결정상을 가지고 있으나, L9의 경우 β-cristobalite가 공존하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 15는 이들의 열팽창율을 800°C까지 나타낸 것이다. 이들의 열팽창율은 이 온도범위에서 (-)열팽창율을 보이고 있으며, 조성 중 SiO₂양이 많아질수록 열팽창율이 (-)방향으로 향함을 볼 수 있다. Hummel, Ostertag, Smoke 등의 보고에 의하면 petalite(Li₂O·Al₂O₃·8SiO₂) 조성물은 (-)열팽창율을 가지며, β-spodumene solid solution을 이루는 Li₂O·Al₂O₃·nSiO₂의 조성에서 이들의 열팽창율은 이 온도범위에서 n이 클수록 (-)열팽창율 쪽으로 향한다고 한다⁶⁻⁸⁾. 위 실험결과와 이러한 사실은 같은 경향을 보이고 있다. M-series 소결체에 대한 열팽창율은 Fig. 16에 나타났다. 이들 소결체는 petalite 조성에 MgO를 첨가한 것들로서 이들 소결체에 대한 X선 회절분석 결과 10 wt% 경우, 미약하게 Enstatite 결정상이 검출되었으나 모두 β-spodumene solid solution을 주 생성상으로 가지고 있음을 볼 때 열적 성질은 L8, 즉 petalite 조성물의 열적 성질과 비슷한 (-)열팽창을

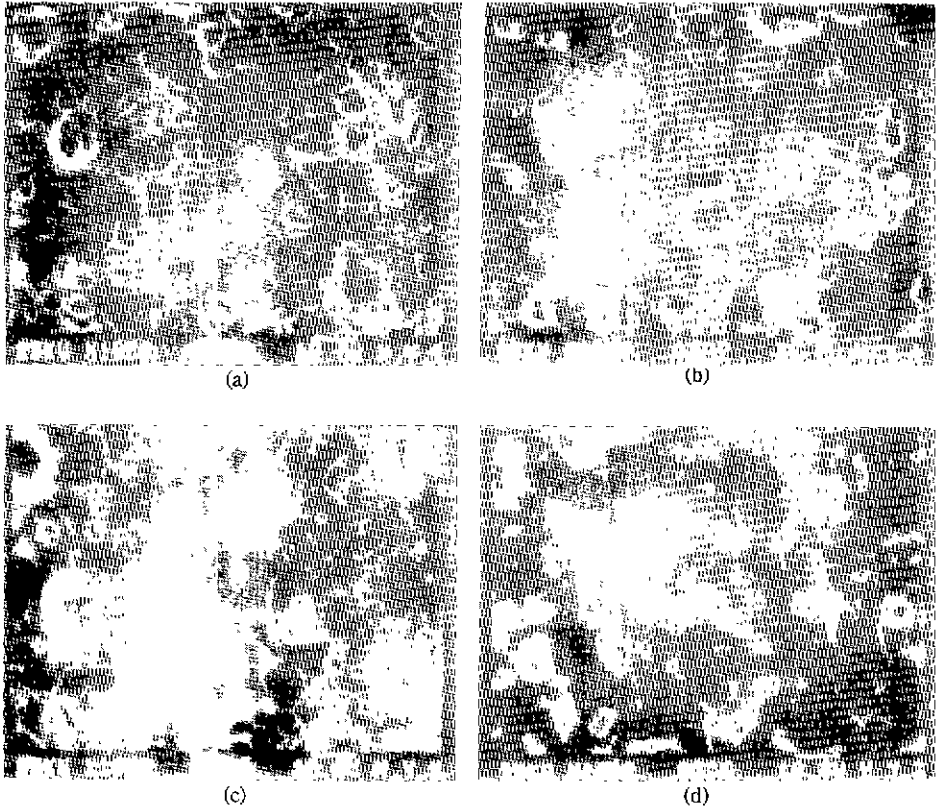


Fig. 14. SEM photographs of M-series sintered body at 1280°C (a) M1, (b) M3, (c) M5 and (d) M10.

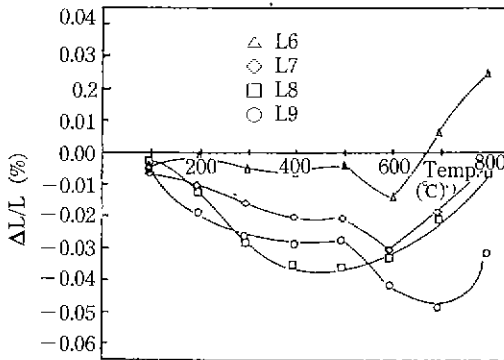


Fig. 15. Thermal expansion ratio of L-series sintered at 1360°C.

을 보여주고 있다. MgO 첨가량이 많을수록 (-) 열팽창율이 감소하여 (+)값으로 진행됨을 알 수 있는데, 이는 소결체내에 존재하는 유리질의 영향으로 사료된다¹⁴⁾.

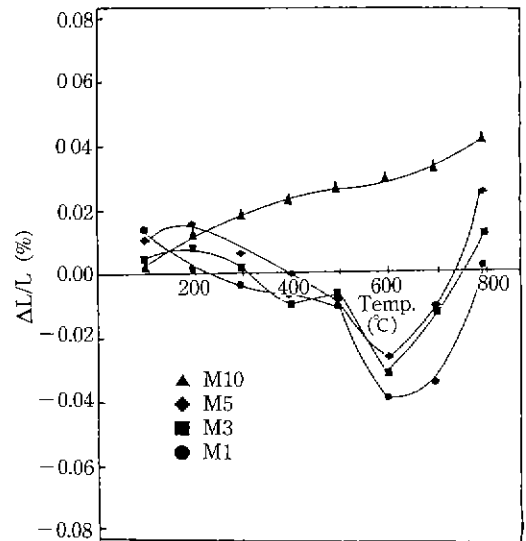


Fig. 16. Thermal expansion ratio of M-series sintered at 1280°C.

4. 결 론

1. SiO₂ 함유량이 80 wt% 이상인 조성에서는 β-cristobalite 결정상이 β-spodumene solid solution 결정상과 더불어 생성되었다.
2. SiO₂의 함유량이 78 wt%인 경우에 다소 우수한 기계적, 열적 성질을 나타냈다.
3. MgO의 첨가에 의해 흡수율 및 기공의 감소로 치밀화가 증대되었다.
4. MgO의 첨가량에 따라 강도는 다소 증가하였으나, 10 wt% 첨가한 경우 제 2상의 존재와 유리질 생성으로 인하여 (+)열팽창율을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 1989년도 문교부 신소재 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," 581-645, A Wiley-Interscience Pub. (1973)
2. W.D. Kingery, "Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramic Material," *J. Am. Ceram Soc.*, **38**, 3-15 (1955).
3. R.W. Davidge, "Mechanical Behavior of Ceramics," 118-131, Cambridge Univ. Press (1979).
4. Rustum Roy and E.F. Osborn, "The System Lithium Metasilicate-Spodumene-Silica," *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 6, 2086-2095 (1949).
5. Rustum Roy, E.F. Osborn and Della M. Roy, "Compositional and Stability Relationships Among the Lithium Aluminosilicates: Eucrytite, Spodumene, and Petalite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 5, 152-159 (1950).
6. F.A. Hummel, "Observations on the Thermal Expansion of Crystalline and Glassy Substances," *J. Am. Ceram. Soc.*, **3**, 102-107 (1950).
7. W. Ostertag, G.R. Fischer and J. P. Williams, "Thermal Expansion of Synthetic β-spodumene and β-spodumene-silica Solid Solutions," *J Am Ceram Soc.*, **51**, 11, 651-654 (1968).
8. Edward J. Smoke, "Ceramic Compositions Having Negative Linear Thermal Expansion," *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 3, 87-90 (1951).
9. G.P. Smith, U.S. Patent No. 3, 246, 972 (1966).
10. Sarah knickerbocker, Michell R. Tuzzolo and Samuel Lauhorne, "Sinterable β-spodumene Glass Ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **72**, 10, 1873-1879 (1989).
11. E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. Murdie, "Phase Diagram for Ceramists," 1964 Edited by M.K. Reser, Am Ceram. Soc., OH, Fig. 1575-1632.
12. Allen M. Alper, "Phase Diagrams Materials Science and Technology," 287-321, Academic Press (1978).
13. Kenya Hamano and Eung Sang Lee, "Studies on the densification Process of Kaoline Bodies," Research Lab. of Eng. Material, Institute of Tech., Tokyo, 28-35, July 12 (1972)
14. J.E. Rapp, "Thermal Expansion Coefficient-Crystallinity Relations in Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glass Ceramics," *J Am. Ceram. Soc. Bull.*, **52**, 6, 499-504 (1973).