

LAS계 내열충격성 재료의 미세구조 제어(II):
 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 프리트 첨가가 β -Spodumene의 미세구조 및
열팽창특성에 미치는 영향

박정현 · 김현민 · 이화선
연세대학교 세라믹공학과
(1992년 6월 4일 접수)

A Study on the Microstructural Control of LAS Ceramics (II):
Influence of $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ Frit Addition on the Microstructure
and Thermal Expansion of β -Spodumene

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

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received June 4, 1992)

요 약

$\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 프리트 첨가가 β -spodumene 세라믹스의 미세구조 및 열팽창 거동에 미치는 영향을 연구하였다. 4.0~8.0 wt.% 프리트 첨가로 인하여 소결범위의 확장과 함께 액상소결을 통한 미세조직의 치밀화가 이루어졌다. 프리트 첨가시 순수조성의 소결체에 비하여 열팽창계수는 증가하였지만 $1.72 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 의 값을 나타내어 제 2상 첨가로 인한 열팽창계수 증가가 비교적 작았다.

ABSTRACT

Effect of $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ frit on the microstructural and thermal expansion behaviour of β -spodumene ceramics was investigated. With 4.0~8.0 wt.% frit addition, sintering temperature range was enlarged and densification was enhanced through liquid phase sintering. As the amount of frit addition was increased, thermal expansion coefficient was increased to $1.72 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ of its highest value, which indicated that the increment of thermal expansion coefficient due to the second phase was constrained.

1. 서 론

$\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ (LAS)계의 화합물인 β -spodumene($\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$)¹⁻³⁾은 내열충격성 재료가 필요로 하는 저열팽창특성을 지닌다. 그러나 기존의 저열팽창성 재료인 β -eucryptite⁴⁾, cordierite⁵⁾, aluminum titanate⁶⁾와 마찬가지로 일반소결법으로는 거대기공을 갖는 다공성의 미세구조를 나타내기 때문에 기계적 강도의 물성이 저하되는 문제점을 갖고 있다. 이에 대한 원인은 소결시 소결범위의 협소와 융점에 인접한 소결범위, 소결시 확산을 통한 물질이동이 원활하지 못한 것으로 요약된다⁷⁾.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 대개는 LAS계의 유리조성 영역을 선택하여 용융, 성형, 결정화시키는 결

정화 유리 공정⁸⁾을 이용하거나 강도 증진을 목적으로 fiber나 제 2상을 첨가하여 복합체를 제조⁹⁾하기도 하며 또한 최근에는 유리 분말을 일반소결법¹⁰⁾으로 이용하는 방법도 제시되고 있다. 그러나 이러한 방법들은 제조공정상의 비경제성과 제 2상 첨가로 인한 열팽창률 증가 등의 문제점이 있다.

본 실험에서는 화학 양론 조성으로 합성한 β -spodumene 분말에 820°C의 용점을 갖는 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ ^{11,12)} 프리트를 첨가하여 액상 소결을 통한 미세구조의 개선과 이에 따른 강도의 증진과 동시에 상대적으로 열팽창계수가 낮은 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 프리트 첨가로 인한 최종 소결체의 열팽창계수 증가를 최소화하고자 하는데 목적이 있다.

2. 실험

2.1. 출발물질 및 시편제조

β -spodumene은 Li_2CO_3 (Foot Mineral Co., U.S.A), Al_2O_3 (AM-21; Sumitomo Chem. Co., Japan: 99.8%) 및 SiO_2 (Hayashi Pure Chem. Co., Japan: 99.0%)를 각각 1:1:4 몰비의 화학 양론조성($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)로 혼합하였다. 이 혼합물을 $\Phi 50\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 의 형태로 성형하고 1300°C 에서 10시간 열처리하여 합성한 후 400메시 체에 전통되도록 분쇄하였다. 첨가제용 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 프리트는 mole비 1:4인 붕산이상(boric oxide anomaly) 조성으로 시약급의 Li_2CO_3 및 B_2O_3 (Junsei Chem. Co., Ltd., Japan)를 혼합 후 고순도 알루미늄 도가니에 넣고 1000°C 에서 용융, 급냉시켜 제조한 뒤 400메시 체에 전통되도록 분쇄하여 준비하였다. 화학양론 조성으로 제조된 β -spodumene 합성분말에 이 프리트 분말을 예비실험 결과에 따라 각각 4.0, 6.0, 8.0 wt%로 첨가하여 불밀에서 24시간 습식혼합하였고 이때, 화학양론 조성 및 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 프리트 첨가조성에 대해 각각 S0 및 SLG4~SLG8 이라고 표시하고 Table 1에 그 특성을 나타냈다.

소성용 분말을 1차로 300 kgf/cm^2 의 단축가압 및 2차로 1400 kgf/cm^2 의 점수압으로 $5 \times 5 \times 40\text{ mm}$ 의 성형체를 만들고 900°C 부터 1350°C 까지 50°C 간격으로 소성한 후 로냉시켜 측정용 소성시편을 제조하였다. 이때, 각 소성 온도에서의 유지시간은 모두 2시간으로 하였다.

2.2. 측정

소성시편은 Cu-K α 의 X선 회절장치(Rigaku, D-Max. 3, Japan)로 결정상을 확인하고 KSL 3114에 준하여 흡수율을 측정하였으며 만능 재료시험기(Intron, Model-1127, Japan)로 3점 꺾임강도를 측정하였다. 또한 미세 구조는 연마면의 경우 소성온도보다 약 150°C 낮은 온도에서 40분 유지하여 열에칭하였고 파단면의 경우에는 에칭을 하지 않은 상태에서 SEM(Jeol, JSM 35-CF, Japan)으로 관찰하였다.

Table 1. Linear Thermal Expansion Coefficient of Sintered Bodies

Specimen	Sinter. Temp ($^\circ\text{C}$)	C.T.E ($\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$)
S0	1350	0.89
SLG4	1300	1.37
SLG6	1250	1.62
SLG8	1100	1.72

◀ Sintered for 2 hrs at each temp.

열팽창특성은 dilatometer(Netteh, 402E, West Germany)로 상온에서 800°C 까지 5°C/min 의 속도로 승온시킬 때 얻어지는 열팽창곡선과 이로부터 계산된 열팽창계수로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상분석

Li_2CO_3 , Al_2O_3 및 SiO_2 를 β -spodumene의 화학양론 조성으로 혼합하여 1300°C 에서 10시간 유지하여 합성한 분말과 S0, SLG4, SLG6, SLG8 조성을 각각 1350°C , 1300°C , 1250°C , 1100°C 에서 소성한 시편의 X선 회절 피크를 Fig. 1에 나타내었다. 합성분말, 순수조성 및 프리트 첨가 시편의 경우 모두 미반응물이나 제 2상의 생성없이 β -spodumene의 X선 회절피크를 나타내었으나 프리트 첨가 소성체내에는 프리트 첨가에 의한 액상이 유리상으로 잔존할 것이 예상된다.

3.2. 소결특성 및 미세구조

Fig. 2에는 프리트 첨가 소성체의 900°C 부터 1350°C 까지의 소성온도 변화에 따른 수축률을 나타내었다. S0의 경우 수축률은 낮은 값을 유지하면서 온도변화에 대해 원만한 곡선을 나타내었으나 SLG4, SLG6, SLG8의 경

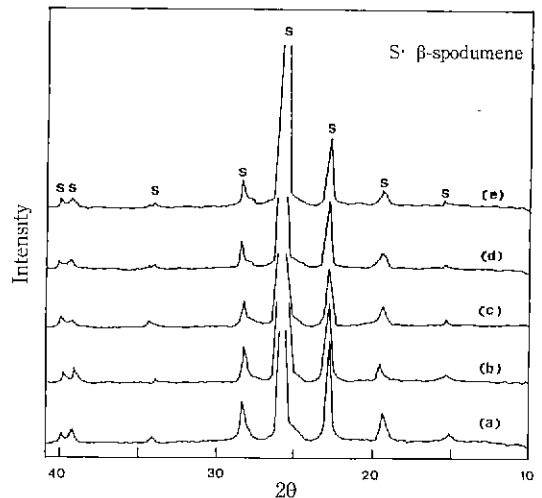


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) β -spodumene powder calcined at 1300°C for 10 hrs, (b) S0 specimens sintered at 1350°C for 2 hrs, (c) SLG4 specimens sintered at 1300°C for 2 hrs, (d) SLG6 specimens sintered at 1250°C for 2 hrs, (e) SLG8 specimens sintered at 1100°C for 2 hrs.

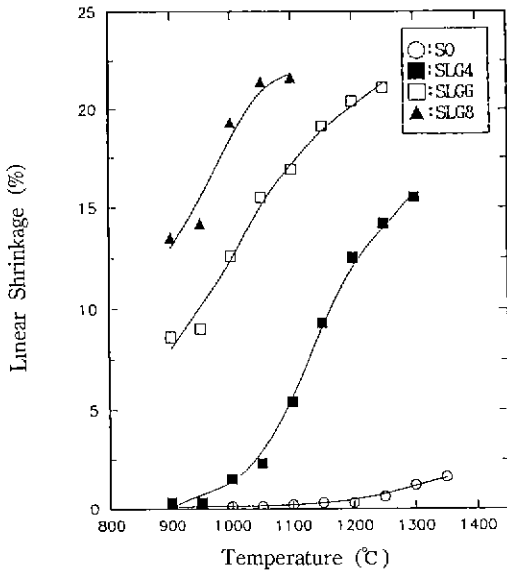


Fig. 2. Linear shrinkage of pure and $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ frit added β -spodumene bodies as a function of firing temperature.

우에는 소성온도가 증가함에 따라 수축률이 크게 증가하였다. 특히 SLG6와 SLG8는 소성온도가 증가됨에 따라 최고 소성온도에서는 비슷한 수축률을 나타내었고 또한 소결온도가 증가하여도 더 이상의 수축률 변화가 일어나지 않는 온도 영역이 나타났다. 이러한 온도 영역의 형성은 소성범위가 확장되었음을 의미한다.

Fig. 3에는 900°C 부터 1350°C 까지의 소성온도에 따른 흡수를 변화를 나타내었다. 프릿트 첨가량이 증가함에 따라 흡수율 변화 거동도 서로 상이함을 알 수 있었다. S0의 경우, 높은 흡수율을 갖는 채 온도증가에 대해 완만한 감소를 나타내었으며, SG4의 경우에는 이와 달리 흡수율을 낮게 온도증가에 크게 의존하여 1300°C에서는 2.1%의 낮은 값을 나타내었다. 한편, SG6, SG8은 S0와 마찬가지로 온도증가에는 흡수율을 낮게 완만히 감소하였지만 상당히 낮은 값을 나타내었다. S0 소결체에 있어서 흡수율의 미미한 감소는 온도가 증가함에 따라 비교적 비슷한 기공율을 나타내는데 이러한 현상은 기공의 모양만 변하고 치밀화는 일어나지 않기 때문으로 생각되지만 이와 달리 SLG6와 SLG8의 경우에는 액상 소결에 필요한 액상이 비교적 저온인 1000°C 내외의 온도 범위에서 이미 생성된 것으로 생각된다.

Fig. 4에는 S0, SLG4, SLG6, SLG8의 연마면의 미세구조를 나타내었다. S0의 경우 1350°C 에서도 기공 주위 입자들이 서로 부착되긴 하지만 높은 흡수율을 반영하는

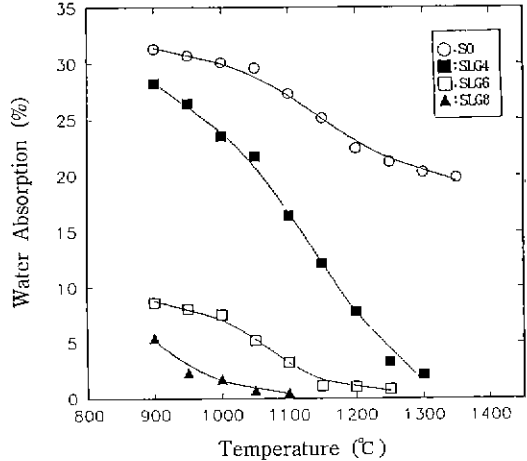


Fig. 3. Water absorption percentage of pure and $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ frit added β -spodumene bodies as a function of firing temperature.

거대기공의 미세구조를 나타내었다. 그러나 SLG4, SLG6 및 SLG8의 미세구조를 보면 프릿트 첨가에 의해 거대기공을 갖는 순수조성 S0의 미세구조가 크게 개선된 것을 알 수 있으며 특히 6wt%의 프릿트 첨가 소결체의 경우, 비교적 낮은 온도인 1150°C 에서 액상소결을 통한 치밀화가 완료되었으며 1200°C, 1250°C 로 소성온도가 증가함에 따라 입자크기의 증가외에는 별다른 변화없이 치밀한 미세조직을 나타내어 순수조성에 비하여 비교적 낮은 온도범위에서 액상소결을 통한 치밀화가 원활히 진행된 것을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 1150°C 부터 1300°C 까지 50°C 간격으로 소성한 S0와 SLG6의 꺾임강도 값을 나타내었다. S0의 경우 소성온도가 증가하여도 꺾임강도 값은 커다란 변화가 없었으며 이는 거대기공의 미세구조를 반영하는 것이다. 그러나 SLG6는 S0에 비하여 뚜렷한 강도 증가를 나타내었다. 또한 SLG6의 경우 소성온도가 1150°C 에서 1250°C 로 증가함에 따라 서서히 꺾임강도 값이 감소하였는데 이러한 현상에 대한 원인으로서는 Fig. 4의 (c), (d) 및 (e) 미세구조 사진에서 확인할 수 있듯이 이미 1150°C 에서 치밀화는 완료된 채 소성온도 증가에 의해 평균입자크기만 증가한 것 때문으로 생각된다.

Fig. 6에는 각각 1300°C 와 1150°C 에서 소성한 S0와 SLG6의 파단면 미세구조를 나타내었는데 파단면에서 나타나듯이 프릿트 첨가시 나타나는 꺾임강도 증가는 거대기공이 제거됨으로써 얻어지는 결과이며 프릿트 첨가로 얻어지는 비교적 낮은 소성온도 범위로 입자생장이 배제된 것도 또 하나의 요인으로 생각된다.

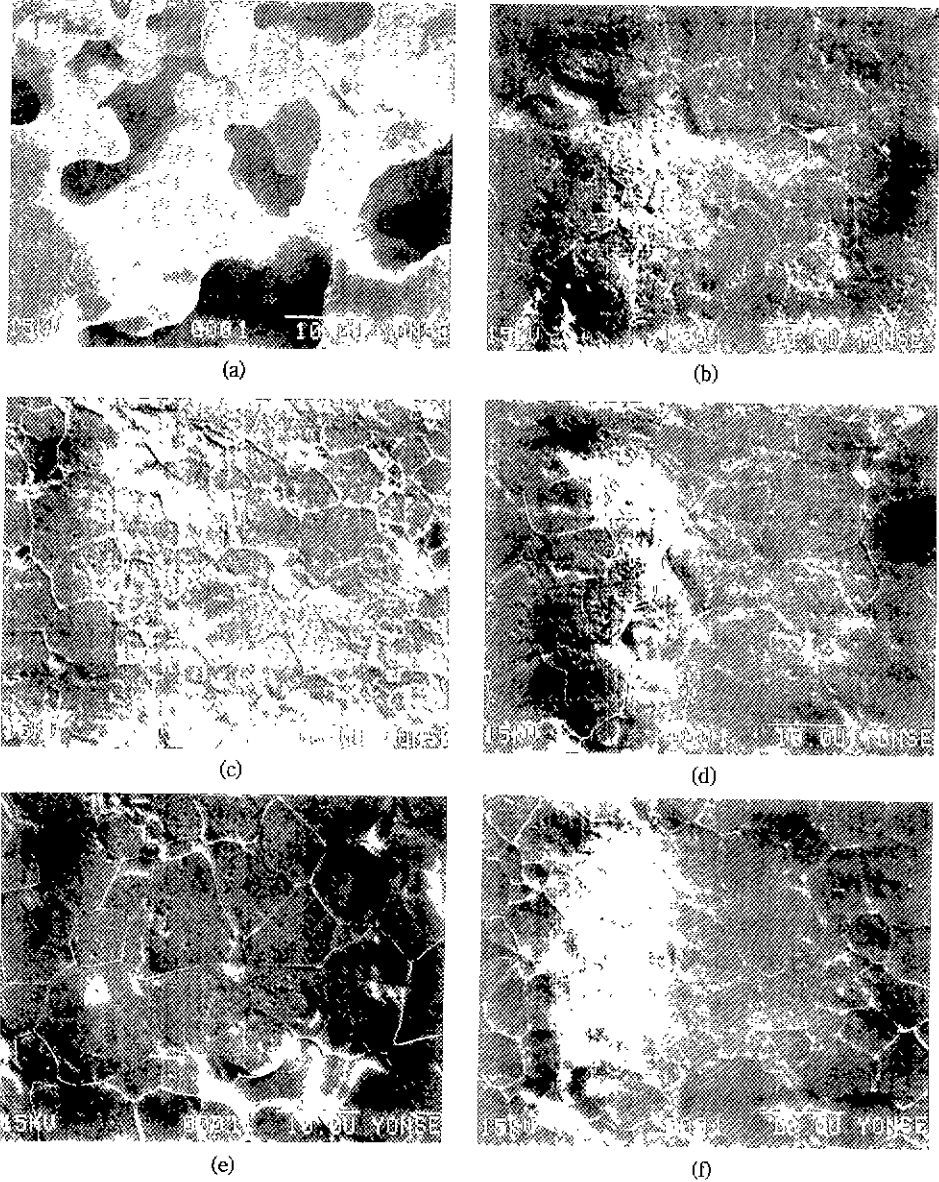


Fig. 4. SEM photographs of (a) S0 sintered at 1300°C, (b) SLG4 sintered at 1300°C, (c) SLG6 sintered at 1150°C, (d) SLG6 sintered at 1200°C, (e) SLG6 sintered at 1250°C, (f) SLG8 sintered at 1100°C.

β -eucryptite, cordierite, aluminum titanate 등은 난소결성이라는 문제점 외에도 열팽창 이방성¹³⁻¹⁵⁾에 의해 내열충격성이 열화되는 문제점을 갖고 있다. 그러나 β -spodumene의 경우 열팽창 이방성이 상대적으로 작아, 제조공정면에서 비경제적인 결정화유리 공정을 제외할 경우, 일반 소성법으로 열팽창계수의 증가를 최소화하면서 동시에 치밀한 소성체를 얻는다면 내열충격 재료의 응용이 가능하다고 생각된다.

본 실험의 경우, 앞에 나타난 미세구조에서 확인할 수 있듯이 프릿트 첨가에 의해 치밀한 소성체를 얻을 수 있었다. 또한 Fig. 7에 나타난 순수조성 및 프릿트 첨가 소성체의 상온에서 800°C 까지 승온시 열팽창곡선과 Table 1에 나타난 각 조성의 열팽창 계수 값을 보면 제 2 상 첨가에 의한 열팽창계수의 증가가 낮은 값으로 억제된 것을 알 수 있다.

순수조성의 소성체의 경우 열팽창계수는 0.89×10^{-6}

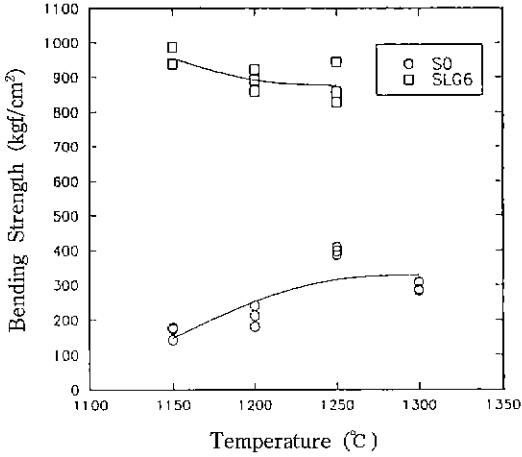


Fig. 5. Bending strength of S0 and SLG6 bodies as a function of firing temperature.

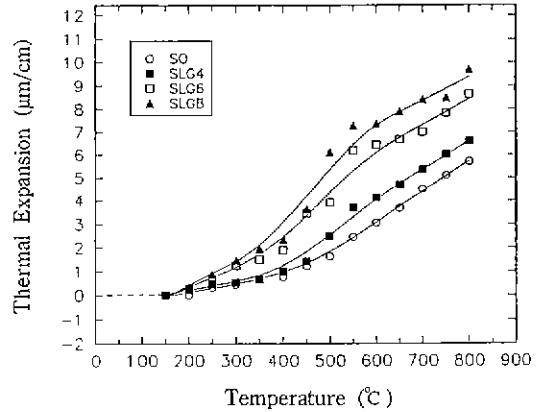
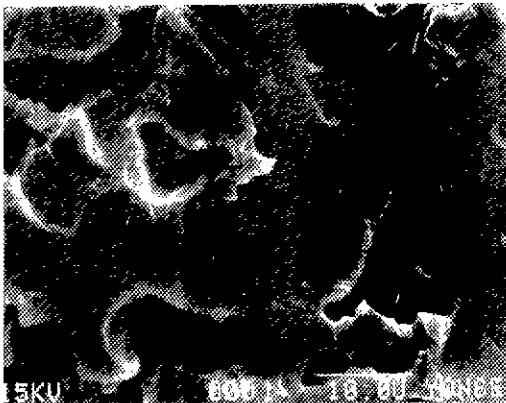
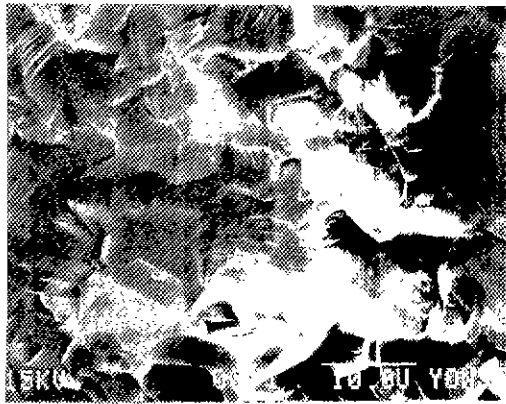


Fig. 7. Linear thermal expansion of S0 sintered at 1350°C, SLG4 sintered at 1300°C, SLG6 sintered at 1250°C and SLG8 sintered at 1100°C.



(a)



(b)

Fig. 6. SEM photographs of fractured surface of (a) S0 sintered at 1300°C, (b) SLG6 sintered at 1150°C.

°C⁻¹로 낮은 값을 나타내었으나 sol-gel법으로 합성한 순수조성의 β-spodumene 소결체에서는 이보다 높은 값인 $1.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 의 열팽창계수¹⁶⁾를 나타낸 바가 있다. 이는 본 실험의 순수조성 S0 소결체가 sol-gel법으로 합성한 순수조성의 β-spodumene 소결체에 비해 상대적으로 다공성의 미세조직을 갖는다는 것을 반영한 것이다. 일반적으로 내열충격성 재료로 구분되는 물질의 열팽창계수 상한선은 약 $2.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 인데 반해 프릿트 첨가량이 비교적 많은 SLG8 소결체의 경우, 측정된 열팽창계수는 이 한계값보다 낮은 $1.72 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 이었다. 또한 소결체내에 비정질상이 존재할 경우, 결정상과 액상간의 가성성 원리¹⁷⁾는 열팽창의 증가에도 적용되는 것이 일반적이는데 본 실험에서도 프릿트 첨가량이 증가할수록 열팽창계수가 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 프릿트 첨가 소결체의 경우, 제 2상인 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 프릿트에 의한 액상의 입계상 형성 이외에도, 프릿트 첨가시 일어나는 미세구조 개선에 따른 기공의 제거가 동시에 열팽창거동에 영향을 줌으로써 열팽창계수 증가가 일어난 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 순수조성의 β-spodumene에 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 프릿트를 첨가함으로써 100~150°C 정도로 확장된 소성범위를 얻었으며 흡수율은 30% 내외에서 3% 이하로 감소되어 다공성의 미세조직이 개선된 치밀한 미세조직을 얻었다.
2. 프릿트 첨가시 일어난 미세조직의 치밀화에 의해 기계적 강도가 향상되어 6 wt.% 프릿트 첨가 소성체의

경우, 957 kgf/cm²으로 순수조성에 비하여 2배 이상 증가된 쥐임강도 값을 나타내었다.

3. 열팽창계수는 프리트 첨가량이 증가함에 따라 순수조성($0.89 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)에 비하여 증가되었으나 6 wt.% 첨가 조성체의 경우, $1.62 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 의 비교적 낮은 값을 나타내어 제 2상 첨가로 인한 열팽창계수 증가가 억제되었다.

감사의 글

이 연구는 90년도 한국과학재단 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Rustum Roy, Della M. Roy and E.F. Osborn, "Compositional and Stability Relationships Among the Lithium Aluminosilicates: Eucryptite, Spodumene and Petalite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**(5), 152-159 (1950).
2. F.A. Hummel, "Thermal Expansion of Some Synthetic Lithia Minerals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**(8), 235-239 (1951).
3. ファインセラミックス編集委, ファインセラミックス事典, pp. 188-197, 枝報堂, 東京 (1984).
4. Edward J. Smoke, "Ceramic Compositions having Negative Linear Thermal Expansion," *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**(3), 87-90 (1951).
5. M.F. Hochella, Jr. and G. Brown, Jr., "Structural Mechanism of Anomalous Thermal Expansion of Cordierite-Beryl and Other Framework Silicate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(1), 13-18 (1986).
6. 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).
7. W. Ostertag, G.R. Fisher and J.P. Williams, "Thermal Expansion of Synthetic β -spodumene and β -spodumene-Silica Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(11), (1968).
8. H. Scheidler and E. Rodek, " $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass-Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(11), 1926-1930 (1989).
9. A. Fletcher and B. Derby, "Interfacial Mechanical Properties of Glass and Glass-Ceramic Matrix Composites," *Brit. Ceram. Proc.*, **45**(3), 319-330 (1990).
10. S. Knickerboker, M.R. Tuzzolo and S. Lawhorn, "Sinterable β -Spodumene Glass-ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(10), 1873-1879 (1989).
11. Y. Ohta, M. Koizumi and M. Simada, "Properties and Structure of Lithium Borate and Strontium Borate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(11), 572-574 (1982).
12. J.E. Shelby, "Thermal Expansion of Alkali Borate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(3), 225-227 (1983).
13. 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), 629-634 (1980).
14. R.W. Rice, R.C. Pohanka and W.J.M. Donough, "Effect of Thermal Expansion Anisotropy, Phase Transformations, and Second Phases on the Strength of Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(11), 703-711 (1980).
15. D.K. Agrawal and V. Stubican, "Germanium-Modified Cordierite Ceramic with Low Thermal Expansion," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(1), 13-18 (1986).
16. 小林秀彦, 石橋 昇, 秋葉徳二, 三田村孝, "ジル-グループによ β -스포즈메멘粉末의 合成と 焼結特性," 日本セラミックス協會學術論文誌, **98**(7), 703-708 (1990).
17. A.A. Fahmy and A.N. Ragai, "Thermal Expansion Behaviors of Two-Phase Solids," *J. Apply. Phys.*, **41**(1), 5108-5111 (1970).