

LAS계 내열충격성 재료의 미세구조 제어(III): $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 첨가가 카올린을 공급원으로하여 합성한 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 (III): 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 made from Kaolinite

J.H. Park, H.M. Kim and H.S. Lee
Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received June 4, 1992)

요 약

카올린을 출발원료로 합성한 β -spodumene에 첨가된 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 프리트가 소결체의 미세구조 및 열팽창 거동에 미치는 영향을 연구하였다. 2.0~4.0 wt% 프리트 첨가시 액상소결을 통한 치밀화가 일어나 3% 미만의 낮은 흡수율을 나타내었으며 기계적 강도의 향상이 이루어졌다. 열팽창계수는 큰 폭으로 증가되었으나 2 wt% 프리트 첨가 소결체의 경우, $1.92 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 의 낮은 값을 나타내었다.

ABSTRACT

Effect of $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ frit addition on microstructural and thermal expansion behaviour of the β -spodumene ceramics made from kaolinite was investigated. With 2.0~4.0 wt% frit addition, the densification by liquid phase sintering caused low water absorption below 3% and enhancement of beding strength. As the amount of frit addition was increased, thermal expansion coefficient was increased to large scale, but in 2 wt% frit addition, its thermal expansion coefficient was constrained to $1.92 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

1. 서 론

본 실험에서는 하동 pink 카올린을 이용하여 합성된 β -spodumene¹⁻⁵⁾에 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ ^{6,7)} 프리트를 첨가하여 액상소결을 한 후 미세조직과 열팽창거동을 관찰함으로써 카올린을 출발물질로 한 β -spodumene의 공업적 응용 가능성에 대해서 연구하였다.

2. 실 험

2.1. 출발물질 및 시편 제조

출발원료인 카올린의 조성은 Table 1에 나타내었다. 출발물질로 사용한 β -spodumene은 카올린내에 존재하는

Al_2O_3 , SiO_2 의 무게 분율을 기준으로 Li_2CO_3 (Footc Mineral Co., U.S.A)와 SiO_2 (Hayashi Pure Chem. Co., Ltd., Japan)를 첨가하므로써 β -spodumene의 화학양론비로 보정하였다. 혼합은 polyethylene 용기내에서 직경 5 mm의 알루미늄 구석을 사용하여 24시간 습식혼합하였고 혼합매체로는 아세톤을 사용하였다. 이 혼합물을 직경 50 mm의 cake 형태로 성형하고 1200°C에서 10시간 열처리하여 출발물질인 β -spodumene을 합성하였다.

$\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 프리트는 이미 발표된 논문에서 서술한 바와 같이 준비하였다. 화학 양론비 조성으로 제조된 β -spodumene 합성분말에 이 프리트 분말을 각각 2.0, 4.0 wt%로 첨가하여 불밀에서 24시간 습식혼합하였으며 이들을 K-S0~K-SLG4라 표기하였다.

Table 1. Chemical Composition of Hadong Pink Kaolin

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Ig. loss
wt%	44.3	37.1	1.30	0.14	0.24	0.22	0.57	0.18	15.1
Total	81.4					2.65			15.1

소성용 분말은 1차 300 kgf/cm²의 단축가압 및 2차 1400 kgf/cm²의 정수압으로 5×5×40 mm의 성형체를 만들고 900℃ 부터 1300℃ 까지 50℃ 간격으로 성형성이 상실되지 않는 범위에서 소결한 후 로냉시켜 측정용 시편을 제조하였다. 이때, 각 소결온도에서의 유지시간은 모두 2시간으로 하였다.

2.2. 측정

소결시편은 Cu-Kα의 X선 회절장치(Rigaku, D-Max. 3, Japan)로 결정상을 확인하고 ASTM 373-72에 준하여 흡수율을 측정하였으며 만능 재료시험기(Intron, Model-1127, Japan)로 3점 꺾임강도를 측정하였다. 또한 미세구조는 연마면의 경우 소결온도에 약 150℃ 정도 낮은 온도에서 40분 유지하여 열에칭하였고 파단면의 경우에는 에칭을 하지 않은 채로 SEM(Jeol, JSM 35-CF, Japan)으로 미세구조를 관찰하였다.

열팽창특성은 dilatometer(Netche, 402E, West Germany)로 상온에서 800℃ 까지 5℃/min의 속도로 승온할 때 얻어지는 열팽창곡선과 이로부터 계산된 열팽창계수로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성 분체의 특성

Fig. 1에는 출발원료를 카올린으로 하여 1200℃ 에서 10시간 열처리한 분말과 이에 프릿트를 2.0 wt% 및 4.0 wt% 첨가하여 소성한 시편의 X-선 결과를 나타내었다. X-선 피크 중 d=3.21는 리치올광물에는 존재하지 않는 것으로서 KAlSi₃O₈와 NaAlSi₃O₈의 최대 피크 d=3.18와 d=3.196에 근사하므로 카올린내에 불순물로 존재하는 K₂O, Na₂O 등 산화물이 Al₂O₃, SiO₂과 반응하여 장석을 형성한 것으로 생각된다. 프릿트 첨가 소성체의 경우에도 소성 후에도 상변화없이 합성분말과 같은 피크를 나타내었다.

3.2. 소결특성 및 미세구조

Fig. 2에는 카올린 사용 합성 β-spodumene 소성체(K-S0) 및 프릿트 첨가 소성체(K-SLG2, K-SLG4)의 소성

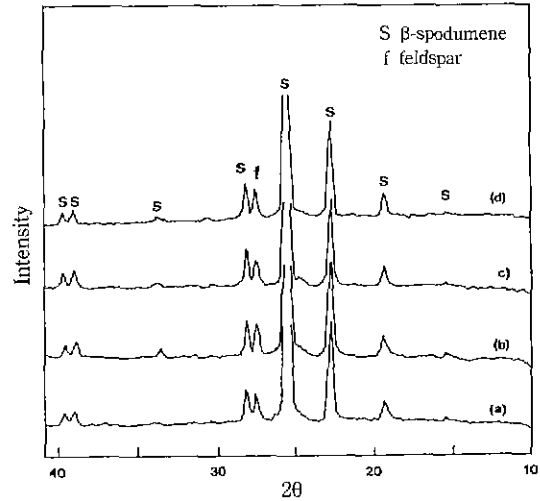


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) β-spodumene powder calcined at 1200℃ for 10 hrs, (b) K-S0 specimens sintered at 1300℃ for 2 hrs, (c) K-SLG2 specimens sintered at 1300℃ for 2 hrs, (d) K-SLG4 specimens sintered at 1200℃ for 2 hrs.

온도 변화에 따른 흡수율 측정값을 나타내었다. K-S0 조성의 경우, 온도변화에 대한 흡수율의 변화가 작았으나 2.0, 4.0 wt% 프릿트 첨가의 경우에는 첨가량의 증가 및 온도증가에 대해서 거의 직선적인 흡수율 감소를 나타내어 1% 정도의 낮은 흡수율을 보였다. 또한 Fig. 3에 나타난 순수조성 소성체 및 프릿트 첨가 소성체의 주 사현미경 미세구조 사진은 각 소성체의 흡수율 값을 반영하는 미세조직을 나타내었다. 순수조성의 소성체의 경우, 비교적 구형의 거대기공을 나타내고 있었으나 기공 주위에 존재하는 입자들은 어느 정도 부착되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 부착은 카올린내에 존재하는 불순물과 β-spodumene과의 공용으로 생성된 액상에 의해서 일어난 것으로 생각되나 생성된 액상의 양이나 조성은 정확히 조사하지 못하였다. 2.0, 4.0 wt% 프릿트 첨가 소성체의 경우에는, 프릿트 첨가에 의해 액상소결이 원활히 이루어져 순수조성 소성체의 다공성 미세구조가 크게 개선된 것을 알 수 있다. 이러한 미세구조의 개선은,

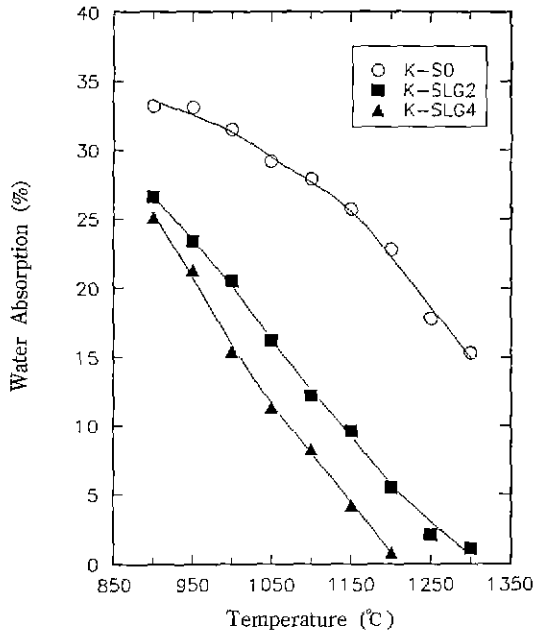
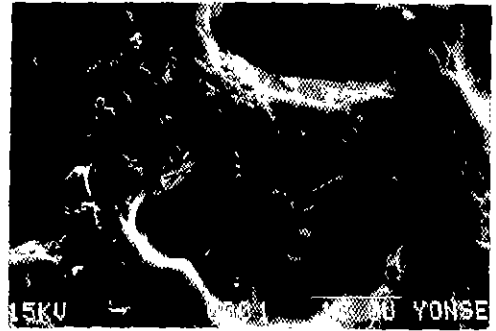


Fig. 2. Water absorption percentage of pure and Li_2O -4 B_2O_3 frit added β -spodumene bodies as a function of firing temperature.

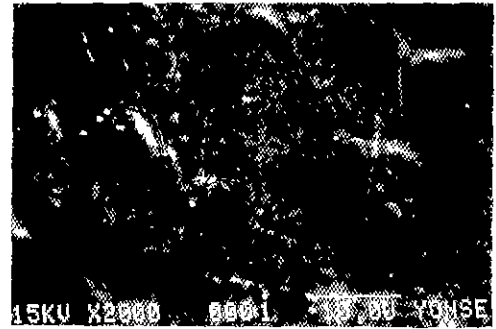
첨가된 프리트의 액상생성 요인 이외에도 카올린내에 존재하는 불순물의 영향이 동시에 소결과정 중에 개재됨으로써 일어난 것으로 생각된다.

각각의 소성체에 대하여 소성 후에 존재하는 액상의 양과 그 분포를 상대적으로 조사하기 위하여 5% HCl 용액으로 5분간 앳칭한 주사현미경 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 순수조성의 소성체의 경우 상대적으로 적은 액상이 존재함을 알 수 있다. 그러나 프리트 양이 증가함에 따라 액상의 양이 증가하여 4.0 wt% 프리트 첨가 소성체의 경우에는 입계에서 연속적이면서 두터운 층으로 분포하는 액상이 형성되었음을 알 수 있었다. 이에 비하여 2.0 wt% 프리트 첨가 소성체에서는 액상이 입자의 3중점에 주로 분포하며 그 양이 상대적으로 소량임을 알 수 있었다. 이러한 관찰로부터 액상 소결을 통한 치밀화는 2 wt% 프리트 첨가가 상대적으로 볼 때, 적당하며 4.0 wt% 프리트 첨가는 과량이었음을 추정할 수 있었다.

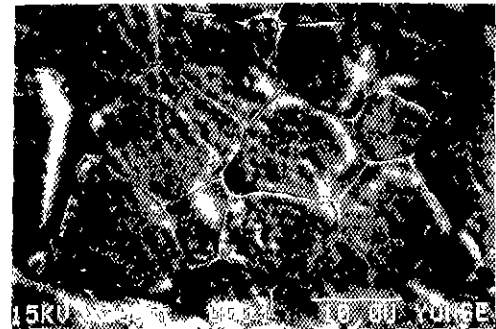
프리트 첨가가 미세구조 개선 이외에 소성체의 쪼임 강도에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 순수조성에 비하여 2.0 wt% 프리트 첨가 소성체는 향상된 강도값을 나타내었으나 두 조성 모두 온도 증가에 따라 강도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이에 대한 원인은 명확히 알 수는 없었지만, 각 조성의 소성체내에서 온도증가에



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SEM photographs of (a) K-S0 sintered at 1300 °C, (b) K-SLG2 sintered at 1300°C, (c) K-SLG4 sintered at 1150°C.

따라 카올린내에 존재하는 불순물에 의해 액상의 양이 증가된다고 가정할 경우, 액상의 생성량의 증가가 강도에 영향을 준 것으로 생각될 수 있다.

3.3. 열팽창 특성

Fig. 6에는 순수조성(K-S0), 2.0 wt% 프리트 첨가 소성체(K-SLG2) 및 4.0 wt% 프리트 첨가 소성체(K-SLG4)를 각각 1300°C 또는 1200°C에서 소성한 시편의 승온시 열팽창곡선을 나타내었다. 또한, Fig. 6의 열팽창곡선으로부터 계산된 각 조성의 열팽창계수 값을 Table

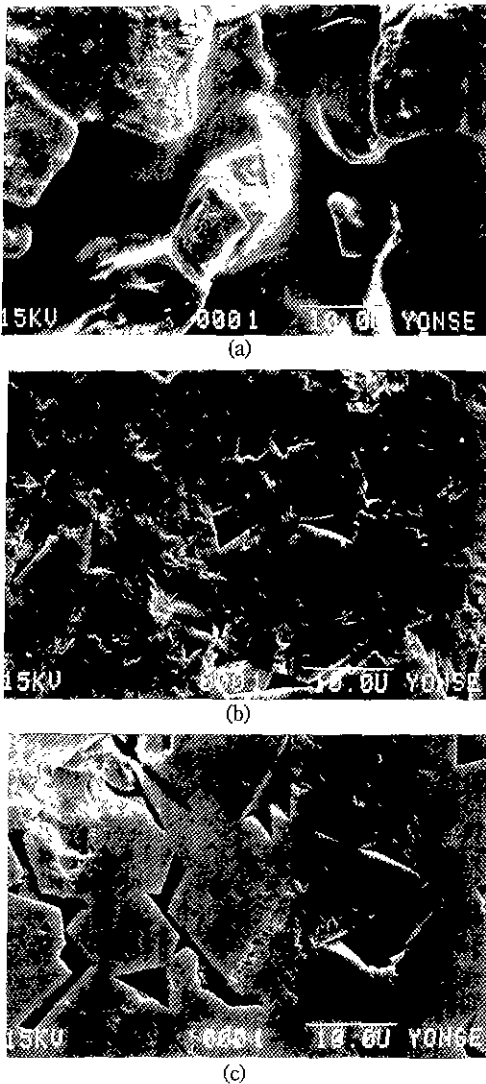


Fig. 4. SEM photographs of polishing surface of (a) K-S0 sintered at 1300°C, (b) K-SLG2 sintered at 1300°C, (c) K-SLG4 sintered at 1200°C (etching condition; 10% HCl solution, 5 min).

2에 나타내었다. 순수조성에 비하여 프릿트 첨가 소성체의 경우에는 프릿트 첨가량 증가에 비례하는 열팽창계수의 증가가 나타났다. 순수조성 소성체의 경우, β -spodumene 소성체의 열팽창계수로 알려진 $0.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 보다 큰 $1.40 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 값을 나타내었는데 이는 카올린을 출발원료로 합성된 분말내에 존재하는 여러 종류의 산화물들이 LAS계 구성성분과의 공용을 일으켜, 생성되는 액상에 의하여 열팽창계수가 증가되는 것¹⁰⁾으로 생각된다. 또한 상분석 결과에서 나타났듯이 불순

제 29 권 제 8 호(1992)

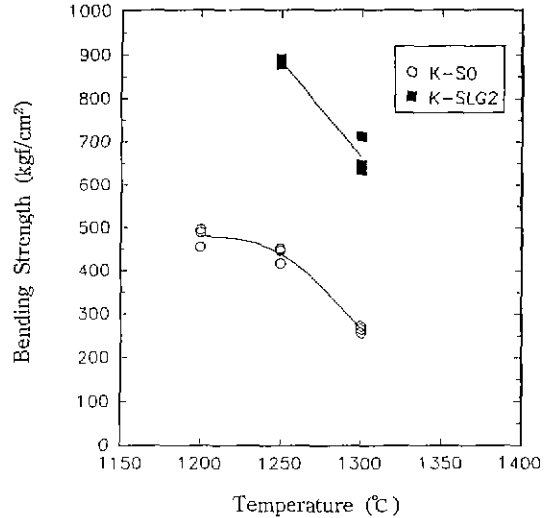


Fig. 5. Bending strength of K-S0 and K-SLG2 bodies as a function of firing temperature.

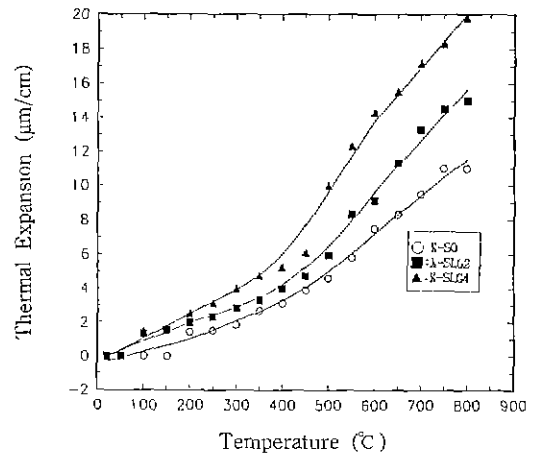


Fig. 6. Linear thermal expansion of K-S0 sintered at 1300°C, K-SLG2 sintered at 1300°C and K-SLG4 sintered at 1200°C.

Table 2. Linear Thermal Expansion Coefficient of Sintered Bodies

Specimen	Sinter Temp. (°C)	C.T.E ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
K-S0	1300	1.40
K-SLG2	1300	1.92
K-SLG4	1200	2.54

◄: Sintered for 2 hrs at each temp.

물의 영향으로 생성된 징척도 열팽창계수에 영향을 주었을 것이며 이러한 열팽창계수 증가 원인이 프릿트 첨가 소성체에서도 어느 정도 작용했을 것으로 생각된다. 프

릿트 첨가 소성체의 경우, 순수조성에 비하여 크게 증가된 열팽창계수를 나타내었으며 특히 4.0 wt% 프리트 첨가 소성체는 $2.52 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 값을 나타내어 Fig. 4에서 관찰된 과량의 액상이 열팽창계수 증가에 영향을 준 것으로 생각되었다. 따라서 열팽창계수 증가의 요인을 제 2상인 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 첨가에 의한 것, 치밀화로 인한 거대기공의 제거 외에 불순물로 작용하는 산화물의 액상 형성 등으로 제시할 수 있었으나 이중 어느 요인이 주된 작용을 하는지는 알 수 없었다.

그러나 2.0 wt% 프리트 첨가 소성체의 경우, 이미 미세조직에서 관찰되었듯이 치밀한 미세조직과 함께 비교적 양호한 열팽창계수($1.92 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)를 나타내었다. 따라서 프리트 첨가량을 2 wt% 내외에서 조절한다면 미세구조 개선과 함께 이에 따른 열팽창 물성 저하를 최소화할 수 있다고 예상된다.

4. 결 론

카울린을 출발원료로 합성한 β -spodumene에 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ 프리트를 첨가하여 30% 이상의 흡수율을 갖는 다공성 미세조직을 개선함으로써 3% 미만의 흡수율을 갖는 치밀한 미세조직을 얻을 수 있었다. 열팽창계수는 프리트 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으나 2 wt% 프리트 첨가 소성체의 경우, $1.92 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 의 낮은 값으로 억제되었다.

감사의 글

이 연구는 91년도 한국과학재단 연구비 지원에 의해

이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. F.A. Hummel, "Thermal Expansion of Some Synthetic Lithia Minerals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**(8), 235-239 (1951).
2. 小林秀彦, 石橋 昇, 秋葉徳二, 三田村孝, "ジル-글法によ β-스포즈우멘粉末의 合成と 燒結特性," 日本セラミックス協會學術論文誌, **98**(7), 703-708 (1990).
3. 宇田川重和, 井川博行, "低膨脹セラミックス: 熱膨脹と結晶構造," *セラミックス*, **14**(11), 967-976 (1979).
4. 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).
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. J.E. Shelby, "Thermal Expansion of Alkali Borate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(3), 225-227 (1983).
7. 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).
8. 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, 技報堂, 東京 (1984).
9. William B. Crandall, "Low Thermal Expansion Ceramic and Process," U.S Patent No. 4301214 (1981).
10. A.A. Fahmy and A.N. Ragai, "Thermal Expansion Behavior of Two-Phase Solids," *J. Apply Phys.*, **41**(1), 5108-5111 (1970).