

## 서냉소성법에 의한 사티탄산칼륨 및 육티탄산칼륨 섬유 합성

최진호 · 한양수 · 송승완

서울대학교 자연과학대학 화학과

(1993년 4월 28일 접수)

### Slow-Cooling Calcination Process to Potassium Tetratitanate and Potassium Hexatitanate Fibers

Jin-Ho Choy, Yang-Su Han and Seung-Wan Song

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Seoul National University

(Received April 28, 1993)

#### 요 약

출발원료물질인  $K_2CO_3$ 와  $TiO_2$ 를  $1250^\circ C$ 에서  $950^\circ C$ 의 온도 영역에서 서냉소성하여 사티탄산칼륨( $K_2Ti_4O_9$ )과 육티탄산칼륨( $K_2Ti_6O_{13}$ ) 섬유를 합성하였고 소성시 소성온도, 소성시간 및 서냉속도와 같은 열처리조건을 변화시킴으로써 섬유의 최적 성장조건에 관하여 고찰하였다. 조성이  $K_2O \cdot 4TiO_2$ 인 출발물질을  $1150^\circ C$ 에서 4시간 소성한 다음  $20^\circ C/h$ 로  $950^\circ C$ 까지 서냉시키고 실온으로 급냉시켰을 때 비교적 길고( $\approx 1.2 mm$ ) aspect비가 큰( $c/a \approx 500$ )  $K_2Ti_4O_9$  섬유를 얻을 수 있었다. 출발조성이  $K_2O \cdot 6TiO_2$ 인 경우는 서냉속도에 관계없이 섬유의 길이가 소성온도와 시간에 따라  $200 \sim 300 \mu m$ 이고 aspect비가  $10 \sim 15$ 인 침상형의  $K_2Ti_6O_{13}$  단결정 섬유가 형성되었다. 이런 섬유성장 조건과 결과를  $K_2O-TiO_2$  상태도를 이용하여 고찰하였다

#### ABSTRACT

Potassium tetratitanate ( $K_2Ti_4O_9$ ) and Potassium hexatitanate ( $K_2Ti_6O_{13}$ ) fibers have been prepared by the slow-cooling calcination process in a temperature range from  $1250^\circ C$  to  $950^\circ C$  using the  $K_2CO_3$  and  $TiO_2$  as the starting materials. Optimum fiber growth conditions have been also investigated by changing the physical parameters, such as calcination time and temperature, and cooling rate. Relatively long  $K_2Ti_4O_9$  fibers ( $\approx 1.2 mm$ ) have been grown with quite a high aspect ratio ( $c/a \approx 500$ ) when the starting material with a nominal composition of  $K_2O$  and  $TiO_2$  with 1:4 was calcined at  $1150^\circ C$  for 4 h, and then was slowly cooled to  $950^\circ C$  with a rate of  $20^\circ C/h$ . In case of a  $K_2O \cdot 6TiO_2$  composition, acicular shaped  $K_2Ti_6O_{13}$  fibers with  $20 \sim 300 \mu m$  long and low aspect ratio ( $c/a \approx 10 \sim 15$ ) have been formed irrespective of the cooling rate. The growth condition of fibers have been discussed based upon the phase diagram of  $K_2O-TiO_2$ .

#### 1. 서 론

$K_2O \cdot nTiO_2$  ( $n=2, 4, 6, 8$ )의 화학조성식을 갖는 티탄산칼륨 섬유는 석면대체용 무기질섬유로서 최근 많은 관심의 대상이 되고있다. 티탄산칼륨 섬유는 미세한 단결정 섬유로 녹는점( $n=4: 1114^\circ C$ ,  $n=6: 1370^\circ C$ )이 높고 열전도율( $0.03 \sim 0.09 kcal/m \cdot h \cdot ^\circ C$ )이 낮으며 적외선 반사율(투과율 =  $3 \sim 8\%$  at  $\lambda = 0.9024 \mu$ )이 높아 내열·단열성이 우수한 특성을 갖고 있을 뿐만 아니라 화학적 안정성도 뛰어난 것으로 알려졌다<sup>1-3)</sup> 이런 열적·화학적

안정성으로 인해 티탄산칼륨 섬유는 다양한 단열재, 자동차 및 수송기계용 마찰재, 플라스틱이나 세라믹의 강화·보강제로써 광범위한 응용 범위를 갖는다.

티탄산칼륨계 섬유에서 이러한 특성을 갖는 것으로 잘 알려진 것은  $n=2, 4, 6$ 인 경우, 즉 이티탄산칼륨( $K_2Ti_2O_5$ ), 사티탄산칼륨( $K_2Ti_4O_9$ )과 육티탄산칼륨( $K_2Ti_6O_{13}$ )이며 결정구조를 Fig. 1에 나타내었다. 이티탄산칼륨과 사티탄산칼륨의 결정구조는  $TiO_6$  팔면체가 연쇄결합을 통해 2차원적인 층상골격을 형성하고 층사이의 공간을  $K^+$  이온이 점유하고 있는 층상구조 화합물로 격자사이의  $K^+$

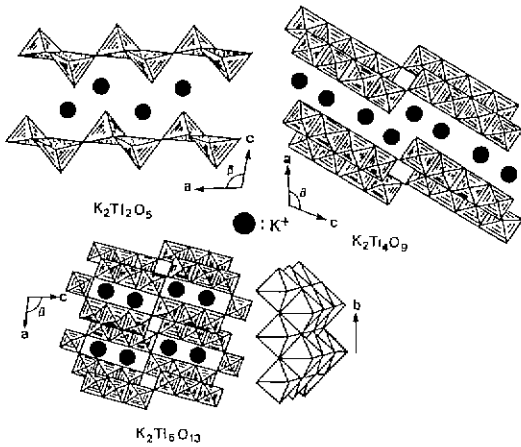


Fig. 1. Crystal structures of potassium titanate fibers.

이온이 다른 양이온으로 쉽게 치환될 수 있는 구조적 특성을 갖고 있다. 따라서 이티탄산칼륨이나 사티탄산칼륨은 고성능 이온교환제 및 흡착제나 방사성 폐액처분제 등의 원자력 관련 환경분야에 주로 이용되고 있다<sup>1-6)</sup>. 반면에 육티탄산칼륨의 결정구조는 TiO<sub>6</sub> 팔면체가 tunnel 형태의 골격을 형성하며 이 tunnel내의 공간을 K<sup>+</sup> 이온이 점유하므로써 이티탄산칼륨이나 사티탄산칼륨에 비해 구조적으로 안정할 뿐만 아니라 열적, 화학적 안정성도 보다 우수하므로 이런 특성이 요구되는 내열, 단열재 관련분야에 주로 이용이 되고 있다.

티탄산칼륨섬유의 제조에 있어서는 섬유수율의 향상과 장섬유 성장을 목표로 다양한 합성법이 개발되었으며 지금까지 보고된 합성법으로는 서냉소성법<sup>7)</sup>, Disk법<sup>8)</sup>, KDC(Kneading-Drying Calcination)법<sup>10,11)</sup>과 같은 소성법이 주를 이루고 있으며 이 외에도 수열합성법<sup>12,13)</sup> 및 flux법<sup>11-16)</sup> 등이 알려져 있다. 현재 티탄산칼륨 섬유의 양산법으로는 원료물질인 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>를 600°C ~ 1200°C에서 소성하여 섬유를 얻어내는 소성법이나 소성시 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>나 K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>와 같은 flux를 첨가하여 flux의 용융을 이용하여 섬유를 성장시키는 flux법이 이용되고 있다. K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>나 K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>와 같은 flux를 이용하여 섬유를 합성하는 경우 수율이 양호하며 장섬유를 얻을 수 있는 장점이 있는 반면 고가인 flux의 사용이 필수적이라는 문제가 있다. 반면에 소성법을 이용하는 경우 섬유의 제조공정이 간단하다는 장점이 있으나 얻어지는 섬유의 최대 길이가 100 μm 정도의 단섬유로 실제적인 응용에는 많은 제약이 따르는 것으로 알려져 있다. 따라서 flux를 사용하지 않고도 장섬유를 얻을 수 있는 제조방법에 대한 연구가

활발해졌으며 대표적인 개선방법으로 고온 소성후 냉각시 냉각속도를 조절하는 서냉소성법이 보고되었다<sup>7)</sup>. 서냉소성법을 이용하여 티탄산칼륨 섬유를 합성하는 경우 최종적으로 얻어지는 섬유의 길이와 형태 및 결정상은 소성시 열처리조건 뿐만 아니라 소성후 냉각과정에도 큰 영향을 받게 된다. 이전의 연구에서는 출발조성이 n≤5인 경우(K<sub>2</sub>O·nTiO<sub>2</sub>)에 대해서만 연구되었을뿐 n=6인 경우(K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>)는 서냉효과 및 섬유의 성장조건과 반응에 대해서는 알려지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 서냉소성법을 이용하여 사티탄산칼륨 뿐만 아니라 육티탄산칼륨 섬유를 합성하고 소성시간, 소성온도 및 냉각속도등의 열처리조건을 변화시켜 섬유성장의 최적조건과 섬유의 성장반응에 대하여 고찰해보고자 하였다.

## 2. 실험방법

출발원료물질로는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Kishida Chem. Co, 99.5%)와 TiO<sub>2</sub>(Aldrich, 99+% , rutile)를 사용하였다. 우선 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>를 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>과 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 조성에 상응하는 몰비로 취한 후 agate mortar에서 2시간 동안 분쇄, 혼합하였다. 혼합된 분말을 지름 12 mm, 두께 1 mm 정도의 원반형 시편으로 성형한 다음 시편을 전기로에 넣고 1250°C ~ 1150°C의 온도에서 4~16시간 동안 소성하였다. 소성후 서냉속도에 따른 섬유의 성장속도에 대한 영향을 관찰하기 위하여 각각의 시료에 대하여 냉각속도를 다르게 하여 950°C까지 서냉한 후 시료를 공기중으로 급냉시켜 섬유를 합성하였다. 출발조성이 K<sub>2</sub>O·4TiO<sub>2</sub>(즉 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>)인 경우 급냉후 얻어진 시편의 형태는 소성전과는 다른 피상이 일어났으며 시편에는 미세한 섬유들이 성장되어 있음을 육안으로도 관찰할 수 있었다. 그러나 조성이 K<sub>2</sub>O·6TiO<sub>2</sub>(즉 K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>)인 경우는 시편의 형태가 소성전의 원반형태를 그대로 유지하고 있었으며 섬유의 성장 또한 직접 관찰 되지는 않았다.

합성된 섬유상의 결정구조는 JEOL社의 분말 X-선 회절 분석기(Cu-Kα radiation, λ=1.54184 Å, Ni-filtered)를 이용하여 각각의 합성조건에서 얻어진 시료에 대한 X-선 회절상을 해석하여 조사하였으며 섬유의 형상과 길이 및 두께는 주사형 전자현미경(ISI-DS130 Microspec WDX-20A)으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

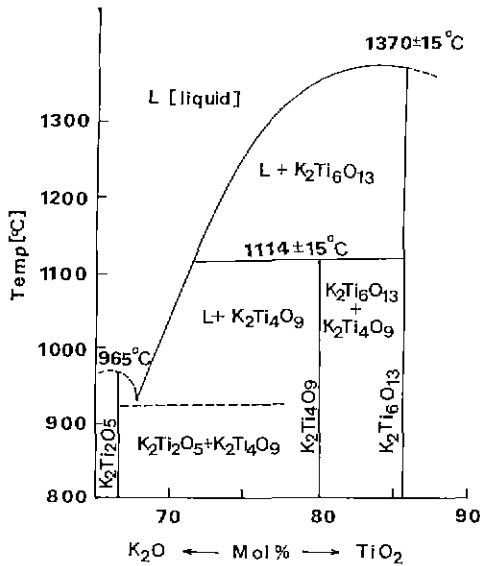
### 3.1. 사티탄산칼륨(K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>) 섬유의 성장조건 및 성장 결과

**Table 1.** Growth Conditions of Potassium Titanate Fibers by the Slow-Cooling Calcination Method and the Result of Reaction Products Obtained from Starting Material with Nominal Composition of  $K_2O \cdot 4TiO_2$

Sample No.	highest* calcination temperature (°C)	holding* time (h)	cooling* rate (°C/h)	lowest* calcination temperature (°C)	products**	average fiber length (mm)
1	1150	4	20	950	T ≫ H	1.2
2	1150	4	40	950	T ≫ H	1.0
3	1150	4	60	950	T > H	1.0
4	1150	4	—	—	T ≈ H	0.2
5	1150	8	—	—	H > T	0.3
6	1150	16	—	—	H ≫ T	0.3

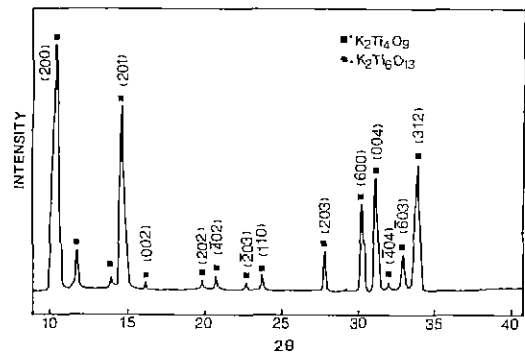
\*The every sample was heated at the highest calcination temperature with the given holding time and cooled down with a given rate to the lowest temperature and quenched in air.

\*\*T and H stand for  $K_2Ti_4O_9$  and  $K_2Ti_6O_{13}$ , respectively.



**Fig. 2.** Phase diagram of  $K_2O$ - $TiO_2$  system<sup>7)</sup>.

사티탄산칼륨 섬유 성장조건 및 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 출발조성이  $K_2O \cdot 4TiO_2$ 인 경우 소성온도는 모두 1150°C로 하였다. 이 온도는 Fig. 2의  $K_2O$ - $TiO_2$ 의 상태도<sup>7)</sup>로부터 알 수 있는 것처럼  $K_2Ti_4O_9$ 의 비합치녹는점(incongruent melting point,  $1114 \pm 15^\circ C$ ) 이상의 온도이므로 이 온도에서는 고상인  $K_2Ti_6O_{13}$ 과 액상인  $K_2O \cdot xTiO_2$ 가 공존하게 된다. 소성 후 서냉과정에서  $K_2Ti_6O_{13}(s)$ 과 액상 사이의 회합반응이 진행되며 이 회합반응 과정이  $K_2Ti_4O_9$  장섬유의 성장에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다<sup>7)</sup>. 또한 이 회합반응의 진



**Fig. 3.** X-ray diffraction pattern for the product prepared from the starting material with the nominal composition of  $K_2O \cdot 4TiO_2$  by slow-cooling calcination process

행정도는 소성 후 냉각속도에 영향을 받게 되므로 서냉속도가 섬유의 성장에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 동일한 조건에서 소성한 후 서냉속도만을 변화시켜 보았으며 소성시간에 의한 영향도 고찰하였다.

Table 1로부터 우선 얻어진 섬유의 결정상을 X-선 회절분석법을 이용하여 관찰한 결과  $K_2O \cdot 4TiO_2$  조성의 경우 모든 열처리조건에서  $K_2Ti_4O_9$ 과  $K_2Ti_6O_{13}$  결정상이 혼합되어 나타남을 알 수 있다. 소성 후 시료를 서냉시키는 경우가 급냉시킨 경우에 비해서 사티탄산칼륨의 생성량이 많았으며 서냉시키는 경우는 냉각속도가 느릴수록 사티탄산칼륨의 성장이 우수함을 관찰할 수가 있었다. 시료에 대한 X-선 회절상은 Fig. 3에 나타내었다. 한편 성장된 섬유의 길이에 있어서도 X-선 회절결과와

같은 경향성을 나타냄을 볼 수 있다. 즉, 소성후 시료를 서냉시키고 또 서냉속도가 느릴수록 더 긴 섬유가 얻어졌다. 서냉시킨 경우와 급냉시킨 경우 성장된 섬유의 길이에는 현저한 차이를 나타내었으며 서냉없이 소성시간만 연장시켜 주는 경우는 섬유의 성장에는 큰 영향이 없었다. 따라서 서냉과정이 장섬유의 성장과 단일상  $K_2Ti_4O_9$ 의 성장에 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

X-선 회절실험과 섬유의 성장에 대한 결과는 다음과 같이 해석할 수 있다. 소성온도가  $1150^\circ\text{C}$  인 경우 전술한 바와 같이 고상인  $K_2Ti_6O_{13}$ 과  $K_2O$ 가 풍부한  $K_2O \cdot xTiO_2$ 의 액상이 공존하게 된다. 따라서 소성후 서냉하게 되면 고상인  $K_2Ti_6O_{13}$ 과 액상사이의 회합반응이 진행되어  $K_2Ti_4O_9$ 이 형성된다. 이 회합반응 과정에서 tunnel type의 육티탄산칼륨은 액상인  $K_2O \cdot xTiO_2$ 와 반응하여 층상구조인  $K_2Ti_4O_9$ 로의 구조 및 조성변화가 수반되며 이 과정은 사티탄산칼륨과 육티탄산칼륨 사이의 구조적 유사성 때문에 용이하게 진행된다. 그러므로 서냉을 하게 되면 분해용융의 역반응인 회합반응에 필요한 충분한 시간적 여유가 주어지며 서냉하는 속도가 느릴수록 회합반응이 충분히 진행된다. 따라서 본 실험조건에서는  $1150^\circ\text{C}$  에서 소성후  $20^\circ\text{C}/\text{h}$ 로 서냉하는 경우가 사티탄산칼륨상의 생성이 가장 우세하고 섬유의 성장 또한 가장 양호함을 보이는 것으로 판단된다. 서냉조작없이 소성시간만을 변화시킨 경우를 비교하면 소성시간이 길어질수록 사티탄산칼륨 보다는 육티탄산칼륨상의 생성이 점차 우세함을 나타내지만 섬유의 평균길이는 거의 변함이 없음을 보인다. 이것은 고온에서 장시간 소성함에 따라 알카리 금속인  $K_2O$ 의 휘발량이 점차 증가하고 이에 따라 반응계내의 조성은  $K_2Ti_4O_9$ 보다는  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 형성에 유리한 조성에 접근하게 되어 소성시간이 길어짐에 따라 열역학적으로 보다 안정한 상인 육티탄산칼륨의 생성량이 증가하게 된다. 또한 반응계내에 고상인  $K_2Ti_6O_{13}$ 상이 증가함에 따라 상대적으로 액상인  $K_2O \cdot xTiO_2$ 의 양은 감소하게 됨으로써 액상과 고상사이의 효과적인 회합반응이 진행되지 못하여 섬유의 성장 역시 양호하지 못한 것으로 판단된다.

Fig. 4에는  $1150^\circ\text{C}$  에서 4시간 소성 후  $20^\circ\text{C}/\text{h}$ 로 서냉시켜 합성한 섬유에 대한 전자현미경 사진을 나타내었다. Fig. 4에서 (a)는 시료표면에 성장되어 있는 섬유의 모습을 보여준다. 그럼으로부터 층상형태로 발달되어 있는 섬유의 집합체를 관찰할 수 있고 여러개의 미세한 섬유가 이런 섬유의 집합체로부터 세분되어 성장하였음을 알 수 있다. Fig. 4의 (b)는 (a)의 좌측 상단부분을 확대한( $\times 100$ )

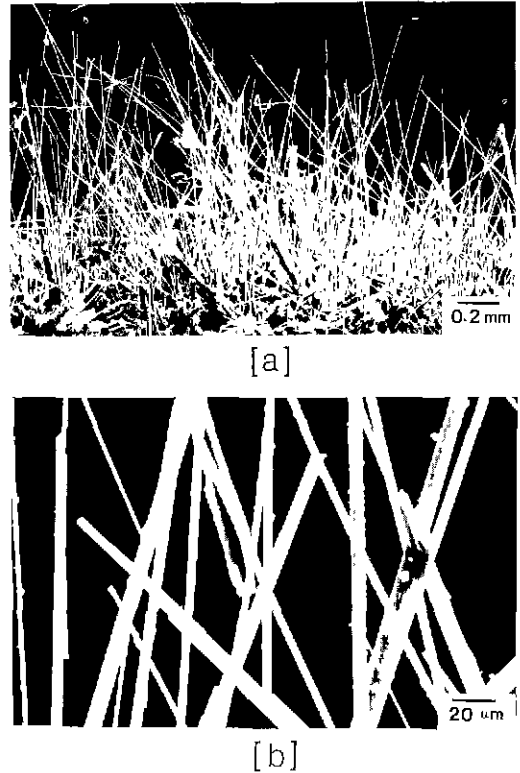


Fig. 4. Scanning electron micrographs of the fibers grown by slow-cooling calcination process with  $K_2O \cdot 4TiO_2$  nominal composition (sample No. 1); (a) fibers grown at the pellet surface, (b) magnified of the left-hand upper side of (a).

모습으로서 섬유의 두께는  $2\sim 3\ \mu\text{m}$  정도로 섬유의 aspect비가 약 500 정도의 미세한 섬유가 성장되어 있음을 확인할 수 있다.

### 3.2. 육티탄산칼륨( $K_2Ti_6O_{13}$ ) 섬유의 성장조건 및 성장결과

Table 2에  $K_2O \cdot 6TiO_2$ 의 출발조성에 대한 열처리조건과 소성후 얻어진 결과를 나타내었다. 시료 7~12번까지는  $K_2O \cdot 4TiO_2$  조성과 동일한 소성조건을 적용시켰으며 시료 13~16번에서는 소성온도를  $1200^\circ\text{C}$  와  $1250^\circ\text{C}$  로 하였다. 조성이  $K_2O \cdot 6TiO_2$ 인 경우는  $K_2O \cdot 4TiO_2$  조성과는 달리 모든 열처리조건하에서  $K_2Ti_6O_{13}$  단일상이 얻어졌으며  $1150^\circ\text{C}$  에서 4시간 소성후  $20^\circ\text{C}/\text{h}$ 로 서냉한 시료 (sample No. 7)에 대한 X-선 회절성을 Fig. 5에 나타내었다.

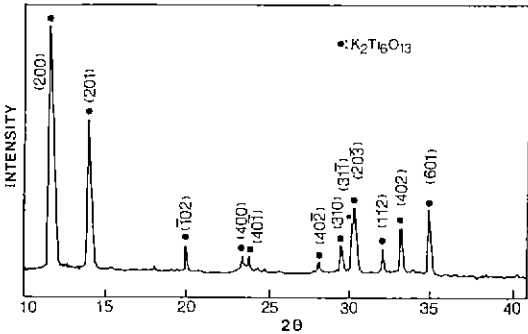
$1150^\circ\text{C}$  에서 4시간 소성후 서냉시킨 경우 서냉속도에

**Table 2.** Growth Conditions of Potassium Titanate Fibers by the Slow-Cooling Calcination Method and the Results of Reaction Products Obtained from Starting Material with Nominal Composition of  $K_2O \cdot 6TiO_2$

Sample No.	highest* calcination temperature (°C)	holding* time (h)	cooling* rate (°C/h)	lowest* calcination temperature (°C)	products**	average fiber length (mm)
7	1150	4	20	950	H	<0.1
8	1150	4	40	950	H	<0.1
9	1150	4	60	950	H	<0.1
10	1150	4	—	—	H	—
11	1150	8	—	—	H	—
12	1150	16	—	—	H	<0.1
13	1200	4	20	950	H	<0.1
14	1250	4	20	950	H	<0.1
15	1200	16	—	—	H	≈ 0.2
16	1250	16	—	—	H	≈ 0.3

\*The every sample was heated at the highest calcination temperature with the given holding time and cooled down with a given rate to the lowest temperature and quenched in air.

\*\*T and H stand for  $K_2Ti_4O_9$  and  $K_2Ti_6O_{13}$ , respectively.



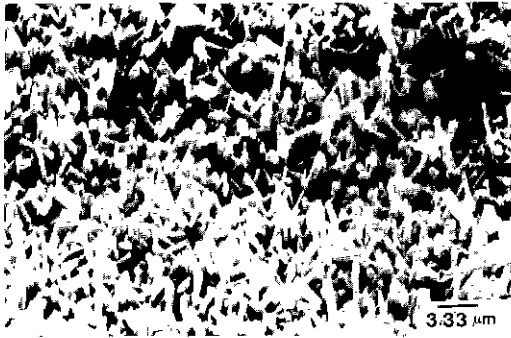
**Fig. 5.** X-ray diffraction pattern for the product prepared from the starting material with the nominal composition of  $K_2O \cdot 6TiO_2$  by slow-cooling calcination process.

관계없이 길이가 20~30  $\mu m$ , aspect비가 10~15인 침상형 단결정  $K_2Ti_6O_{13}$  섬유가 관찰되었고(Fig. 6의 (a)), 1150 °C 에서 16시간 소성하거나 1200°C ~1250°C 의 고온에서 소성하는 경우는 200~300  $\mu m$  정도의 침상형 단결정 섬유의 성장과 더불어 시편의 표면에 약간의 미세 섬유상의 형성이 관찰되었다. Fig. 6의 (b)와 (c)는 1250°C 에서 16시간 소성후 얻어진 시편에 대한 전자현미경 사진을 나타낸 것으로 (b)로부터 볼 수 있는 가늘고 긴 섬유가 시편의 표면에서 형성된 섬유로 그 길이는 0.6~0.7 mm 정도였다. Fig. 6의 (c)는 시편의 단면에 대한 현미경사

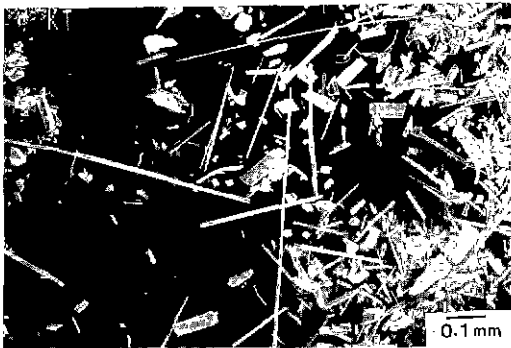
진으로 침상형태로 성장된 섬유의 모습을 관찰할 수 있으며 이 섬유의 길이는 약 200  $\mu m$ ~300  $\mu m$  정도임을 알 수 있다.

시료의 표면에 성장된 미세 섬유상과 침상형 단결정 섬유에 대한 분석을 위하여 각각에 대하여 EDX를 이용한 원소분석을 실행하였다. 시료표면의 섬유상에 대한 원소분석결과 K : Ti=28.12 : 71.88(atom%)로  $K_2Ti_4O_9$ 의 이론적인 조성의 원소비(28.98 : 71.02)에 일치하는 값을 나타내었고 침상형 단결정섬유에 대한 분석결과는 K : Ti=21.35 : 78.65(atom%)로 실제  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 이론적인 원소비(21.38 : 71.88)와 잘 일치하는 결과를 보였다. 따라서  $K_2O \cdot 6TiO_2$  조성의 고온 소성시 시편의 표면에 성장되는 미세 섬유상은  $K_2Ti_6O_{13}$ 상이 아니라  $K_2Ti_4O_9$  섬유상임을 알 수 있었다.

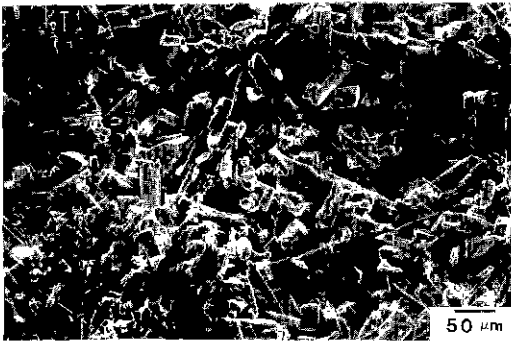
이런 결과들을 Fig. 2의 상태를 근거로 설명하면 조성이  $K_2O \cdot 6TiO_2$ (86 mol% of  $TiO_2$ )의 경우  $K_2Ti_6O_{13}$  단일상 생성영역으로 X-선 회절결과와는 잘 일치한다. 그러나  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 분해용융 온도는  $1370 \pm 15^\circ C$ 로 본 실험의 소성온도에서는  $K_2O \cdot 4TiO_2$  경우와 같은 액상이 존재하지 않으므로  $K_2O \cdot 6TiO_2$ 인 경우 액상과 고상사이의 회합반응에 의한 섬유의 성장 mechanism을 적용시킬 수 없는 것으로 보인다. 따라서  $K_2O \cdot 6TiO_2$  경우는 성분원소들의 확산경도에 의해 반응속도가 영향을 받게 되므로 섬유의 성장속도는 소성온도와 소성시간에 영향



[a]



[b]



[c]

Fig. 6. Scanning electron micrographs of fibers grown by slow-cooling process with  $K_2O \cdot 6TiO_2$  nominal composition: (a) sample No. 6, (b) and (c) No. 16 (fibers grown at pellet surface (b) and at the bulk (c), respectively).

을 받지만 서냉속도에는 큰 영향이 없는 것으로 보여진다. 소성시간이 길어지거나 소성온도가 높은 경우 시편의 표면에  $K_2Ti_6O_{13}$  섬유가 형성되는 것은 미반응  $K_2O$ 가 시편표면으로 확산되어 표면에만 부분적인  $K_2O$ -rich 영역이 존재하게되며 이곳으로부터 미량의  $K_2Ti_6O_{13}$  섬유

유상이 성장되는 것으로 해석된다.

#### 4. 결 론

$K_2O \cdot 4TiO_2$ 와  $K_2O \cdot 6TiO_2$ 의 출발물질을  $1150^\circ C \sim 1250^\circ C$ 의 온도에서 소성한 후 서냉하여 미세한  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 섬유와 침상형의  $K_2Ti_6O_{13}$  단결정 섬유를 얻을 수 있었다.  $K_2O \cdot 4TiO_2$  조성의 경우  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 비합치 녹는점( $1114 \pm 15^\circ C$ ) 이상의 온도에서 소성한 후 고상인  $K_2Ti_6O_{13}$ 과  $K_2O$ 가 풍부한 액상( $K_2O \cdot xTiO_2$ ) 사이의 회합반응에 의해 섬유의 성장이 유도되므로 서냉이 섬유 성장에 큰 영향을 주었으며 서냉속도가 느릴수록 장섬유 성장에 유리함을 알 수 있었다. 그러나  $K_2O \cdot 6TiO_2$  조성의 경우 가열에 의해 열역학적으로 안정한 상인  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 단일상이 형성되고 섬유의 성장이 성분원소들의 확산속도에 의해 지배되므로 소성온도와 시간에는 영향을 받는 반면 서냉속도에 대한 의존성은 보이지 않음을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산학협동재단의 1992년도 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

#### REFERENCES

1. H. Tanaka, N. Ohta and Y. Fujiki, "Strength of Sintered Potassium Hexatitanate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**(5), 276 (1981).
2. Y. Hasegawa, H. Tanaka and Y. Fujiki, "Some Properties of Single Crystals of Potassium Hexatitanate," *ibid.*, **91**(12), 565 (1983).
3. Y. Fujiki and Y. Mitsuhashi, "Characteristics and Applications of Potassium Titanate Fibers," *Ceramics* **19**(3), 200 (1984).
4. Y. Fujiki, Y. Komatsu and N. Ohta, "A Cesium Immobilization from an Aqueous Solution using the Crystalline Hydrated Titanium Dioxide Fibers," *Chem. Lett*, 1023 (1980).
5. T. Sasaki, Y. Komatsu and Y. Fujiki, "Immobilization of Strontium from an Aqueous Solution using the Crystalline Hydrated Titanium Dioxide Fibers," *ibid.*, 957 (1981).
6. Y. Fujiki, Y. Komatsu and T. Sasaki, "Immobilization of Barium from an Aqueous Solution using the Crystalline Hydrated Titanium Dioxide Fibers," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**(3), 313 (1986).
7. Y. Fujiki, "Growth Reactions of Potassium Titanate Fibers by Slow-Cooling Calcination Method," *ibid.*, **91**

- (4), 189 (1983).
8. T. Shimizu, H. Yanagida, K. Hashimoto and Y. Nishikawa, "Sequences of Reaction between  $TiO_2$  and  $K_2CO_3$  in the Disk Process," *ibid.* **87**(9), 493 (1979).
  9. T. Shimizu, H. Yanagida, K. Hashimoto and Y. Nishikawa, "Synthesis of Potassium Titanate "fur-fibers" by the Disk Process," *ibid.*, **88**(2), 189 (1980).
  10. T. Shimizu, H. Yanagida and K. Hashimoto, "Synthesis of Potassium Titanate Fibers by Kneading-Drying-Calcination Process," *ibid.*, **86**(8), 339 (1978)
  11. T. Shimizu, H. Yanagida, M. Hori, K. Hashimoto and Y. Nishikawa, "New Fibrous Phase of Potassium Titanate," *ibid.*, **87**(5), 273 (1979).
  12. F. Muto and M. Kunitomi, "Synthesis of Alkali Titanate Fibers by Hydrothermal Reaction," *Kogyo Kagaku Zasshi*, **65**(11), 1775 (1962).
  13. T. Shimizu, K. Hashimoto and H. Yanagida, "Hydrothermal Synthesis of Potassium Titanate Fibers from  $K_2O-TiO_2$  Glass." *Yogyo-Kyokai-Shi*, **83**(6), 305 (1975).
  14. Y. Fujiki and N. Ohta, "The Flux Growth Reactions of Potassium Tetratitanate( $K_2Ti_4O_{14}$ ) Fibers," *ibid.*, **88**(3), 111 (1980).
  15. M. Kajiwara, "The Formation of Potassium Titanate Fiber with Flux Methods," *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**, 1223 (1987).
  16. J.H. Choy, Y.S. Han and S.W. Song, "Flux Melting Route to 2- and 3-dimensional Fibrous Potassium Titanates,  $K_2Ti_{2n}O_{4n+1}$  (n=2 and 4)," Submitted for publication in *J. Kor. Chem. Soc.* (1993).