

## Flux 용융법에 의한 2차원 및 3차원 구조의 티탄산칼륨 섬유 합성

崔珍鎬\* · 韓良洙 · 宋丞婉  
서울대학교 자연과학대학 화학과  
(1993. 4. 30 접수)

### Flux Melting Route to 2-and 3-dimensional Fibrous Potassium Titanates, $K_2Ti_{2n}O_{4n+1}$ ( $n=2$ and 3)

Jin-Ho Choy\*, Yang Su Han, and Seung Wan Song  
Department of Chemistry, Seoul National University,  
Seoul 151-742, Korea  
(Received April 20, 1993)

**요 약.** Flux인  $K_2MoO_4$ 와 섬유원료물질인  $K_2CO_3$ ,  $TiO_2$ 를 혼합하고 1150°C에서 용융시킨 다음 950°C까지 서냉하여(서냉속도=5°C/h) 층상구조를 갖는 사티탄산칼륨( $K_2Ti_4O_9$ )과 육티탄산칼륨( $K_2Ti_6O_{13}$ ) 섬유를 합성하였다. Flux(F)와 출발원료물질(R)의 혼합비에 따른 최적 섬유성장 조건을 조사하기 위하여 F:R을 변화시키면서 반응시킨 결과 섬유의 결정상 및 성장속도가 F:R의 비에 크게 의존함을 알 수 있었으며 본 실험조건에서는 사티탄산칼륨과 육티탄산칼륨 모두 F:R=7:3일 때 섬유의 성장이 가장 양호하였다. F:R=7:3이고, 출발조성이  $K_2O \cdot 4TiO_2$ 인 경우 생성물은  $K_2Ti_4O_9$ 과 약간의  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 혼합상이 얻어졌으며 평균 섬유 길이는  $\approx 4$  mm 정도의 비교적 장섬유를 얻을 수 있었다.  $K_2O \cdot 6TiO_2$  조성인 경우도  $K_2Ti_6O_{13}$ 과  $K_2Ti_4O_9$ 의 혼합상이 형성되었고 섬유의 평균길이는  $\approx 2$  mm 정도임을 관찰할 수 있었다.

**ABSTRACT.** Two-dimensional potassium tetratitanate ( $K_2Ti_4O_9$ ) and three-dimensional potassium hexatitanate ( $K_2Ti_6O_{13}$ ) fibers have been prepared by the combined method consisting of the flux melting (1150°C)-slow cooling (cooling rate=5°C/h) process from the starting raw materials of  $K_2CO_3$  and  $TiO_2$  with the flux of  $K_2MoO_4$ . It was found that the fiber growth reaction is strongly dependent upon the mole ratio of flux (F) to raw material (R), which is 7:3 (F:R) as for the optimum growth condition. Relatively long fibers (average length  $\approx 4$  mm) with a mixture of  $K_2Ti_4O_9$  (major) and  $K_2Ti_6O_{13}$  (minor) could be obtained when the reaction was carried out for the  $K_2MoO_4$ - $K_2O \cdot 4TiO_2$  (F:R=7:3) system, but for the  $K_2MoO_4$ - $K_2O \cdot 6TiO_2$  (F:R=7:3) one, only the short fibers with  $\approx 2$  mm long could be grown as the mixed phase of  $K_2Ti_6O_{13}$  and  $K_2Ti_4O_9$ .

### 서 론

$K_2O \cdot nTiO_2$  ( $n=1 \sim 6$ )의 화학조성식으로 나타내어지는 티탄산칼륨 섬유는 광범위한 응용분야를 갖는 인공무기질 섬유로서, 특히 육티탄산칼륨( $K_2Ti_6O_{13}$ , m.p.=1370 $\pm$ 15°C) 섬유는 내열성, 단열성 및 화학적 안정성이 우수하여 단열재, 건축용 내화피복재, 마찰재 및 플라스틱이나 세라믹강화 보강제로의 용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1-3</sup>.

사티탄산칼륨( $K_2Ti_4O_9$ )과 육티탄산칼륨( $K_2Ti_6O_{13}$ )의 결정구조를 Fig. 1에 나타내었다. 사티탄산칼륨의 결정구조는  $TiO_6$  팔면체가 연쇄결합을 통해 2차원적인 층상골격을 형성하고 층사이의 공간을  $K^+$  이온이 점유하고 있는 층상구조 화합물로 격자사이의  $K^+$  이온이 다른 양이온으로 쉽게 치환될 수 있는 구조적 특성을 갖고 있다. 반면에 육티탄산칼륨은  $TiO_6$  팔면체가 3차원적인 tunnel 형태의 골격을

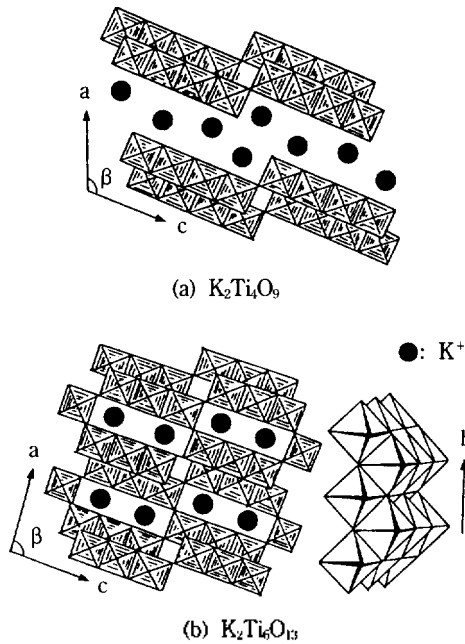


Fig. 1. Crystal structure of potassium tetratitanate (a) and hexatitanate (b) projected on the (010) plane.

형성하며 이 tunnel내의 공간을  $K^+$  이온이 점유하므로써 사티탄산칼륨에 비해 구조적으로 안정할 뿐만 아니라 열적, 화학적으로도 더 안정한 특징을 나타낸다.

티탄산칼륨계 섬유의 합성에서는 섬유수율의 향상과 장섬유 성장을 목표로 여러가지 합성법이 연구, 개발되었으며 서냉소성법<sup>4</sup>, Disk법<sup>5,6</sup>, KDC(Kneading-Drying-Calcination)법<sup>7,8</sup>, 수열합성법<sup>9,10</sup> 및 flux법 등<sup>11~13</sup>이 대표적인 합성법으로 알려져 있다. 본 연구실에서는 이전의 보고에서 서냉소성법을 이용한 티탄산칼륨 섬유의 합성조건과 섬유의 성장반응에 대하여 고찰하였다<sup>14</sup>. 서냉소성법을 이용한 합성결과 사티탄산칼륨의 경우 비합치녹는점(incongruent melting point,  $1114 \pm 15^\circ\text{C}$ ) 이상의 온도( $1150^\circ\text{C}$ )에서 소성하면 고상인  $K_2Ti_6O_{13}(s)$ 와  $K_2O$ 의 풍부한 액상이 형성되고 이를 서냉함으로써 회합 반응의 진행에 의하여 섬유의 결정성장이 일어남을 알 수 있었으며 서냉속도의 조절이 장섬유 성장 및 단일상 형성에 중요한 요인임을 알 수 있었다. 반면에 육티탄산칼륨의 경우 섬유의 성장속도가 성분원소의 확산속도에 의존하게 되므로 소성온도 및 소성시간

의 변화에는 영향을 받지만 서냉속도에는 큰 영향이 없음을 알 수 있었으며 얻어진 섬유도 수백  $\mu\text{m}$ 의 침상형 단섬유였다.

따라서 본 연구에서는 서냉소성법에 비해 장섬유의 성장에 보다 효과적인 것으로 알려진 flux법을 이용하여 티탄산칼륨 섬유를 합성하고자 하였다. 티탄산칼륨 섬유의 성장에 이용된 flux로는 초기에  $KCl$ ,  $KCl-KF$ 계<sup>15</sup>,  $K_2O-B_2O_3$ ,  $K_2O-Na_2O-B_2O_3$ 계 등<sup>16</sup>이 연구되어졌다. 할로겐류 flux는 flux의 휘발성을 클 뿐만 아니라 용매농도 우수하지 못하며 봉산염류 flux인 경우 점성이 높고 반응 후 증류수나 유기용매를 이용한 flux의 제거가 곤란하다는 점이 각각 단점으로 지적되었다. 따라서 할로겐과 봉산염류 flux계의 이러한 문제점의 극복과 더불어 수율이 높고 장섬유 성장이 가능한 flux로서  $K_2MoO_4$ 와  $K_2WO_4$ 가 보고되었으며 이를 이용하여 효과적으로 티탄산칼륨 섬유를 성장시킬 수 있었다<sup>11</sup>. 이 외에도  $PbO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $K_2CO_3-K_2P_2O_7$ ,  $K_2CO_3-V_2O_5$ ,  $PbO-K_2P_2O_7$ 과 같은 flux가 티탄산칼륨 섬유의 합성에 이용되었으나 섬유의 성장에 효과적이지는 못했다<sup>17</sup>.

본 연구에서는 이미 알려진 flux 중에서  $K_2MoO_4$ 를 이용하여 티탄산칼륨 장섬유를 합성하고 최적의 섬유성장 조건 및 성장반응에 대하여 고찰하고자 하였다. Flux 용융액으로부터 결정성장의 유무, 성장속도 및 결정형태 등은 반응계의 포화상태에 의해 결정되며 반응제를 적절한 포화상태로 유도하는 방법으로는 용매휘발법이나 용융액의 서냉법이 있다<sup>18</sup>. 그런데  $K_2MoO_4$  flux인 경우는 증기압이 매우 낮은 것으로 알려져 있고 또한 반응중에 생성되는 섬유가 용융액과의 비중차이에 의해 용융액의 표면에 형성됨으로써 용매의 휘발을 방해하는 것으로 알려져 있다<sup>11</sup>. 따라서 본 실험에서는 용매휘발법보다는 용융액의 서냉을 이용하여 계의 포화상태를 조절하고자 하였다. 한편 반응계가 과포화상태를 형성하는 모든 영역에서 결정성장이 일어나는 것은 아니고 용융액의 농도가 결정성장에 적합한 경우에만 성장이 진행된다. 따라서 원료물질과 flux의 혼합비를 변화시킴으로써 섬유 성장에 적합한 용융액의 농도를 결정해 보고자 하였다.

## 실 험

출발섬유 원료물질로는  $K_2CO_3$ (Kishida Chem. Co., 99.5%)와  $TiO_2$ (Aldrich, 99+%, rutile)를 사용하였으며 flux인  $K_2MoO_4$ 는 시제품 대신  $K_2CO_3$ 와  $MoO_3$ 를  $K_2MoO_4$ 에 상용하는 몰비로 혼합한 후 사용 전에  $500^\circ C$ 에서 1시간 열처리하여  $K_2MoO_4$ 를 제조한 다음 이것을 flux로 이용하였다. 우선 출발물질인  $K_2CO_3$ 와  $TiO_2$ 를  $K_2Ti_4O_9$ 과  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 조성에 상용하는 몰비로 취한 후 agate mortar에서 2시간 동안 분쇄, 혼합하였다. 이 섬유원료분말(R)과 flux(F)를 혼합비(F:R=5:5, 7:3, 9:1)를 달리하여 혼합한 후 전기로를 이용, 소성하였다. 소성온도는 flux인  $K_2MoO_4$ 의 녹는점( $919^\circ C$ )보다 높은  $1150^\circ C$ 로 하여 반응물질이 충분히 용융상태가 되도록 하였다.  $1150^\circ C$ 에서 4시간 동안 유지한 다음  $950^\circ C$ 까지 서냉하였으며 이때 서냉속도는  $5^\circ C/h$ 로 하였다.  $950^\circ C$ 까지 서냉시킨 다음 시료를 공기중으로 급냉시키고 증류수에 넣어 flux인  $K_2MoO_4$ 를 용해시켜 섬유만을 분리하였다. 분리된 섬유를 증류수로 2~3회 세척한 후  $110^\circ C$ 의 오븐에서 5시간 동안 건조하여 최종섬유를 얻어내었다.

Flux를 제거한 후 얻어진 섬유상에 대한 결정구조는 JEOL社의 분말 X-선 회절분석기(Cu-K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , Ni-filtered)를 이용하여 각각의 합성조건에서 얻어진 시료에 대한 X-선 회절상을 얻고 이것을 ASTM상의 자료와 비교하여 조사하였다. 또한 섬유의 형태와 길이 및 두께는 주사형 전자현미경(ISI-DS130 Microspec WDX-20A)으로 관찰하였다.

## 결과 및 고찰

### 사티탄산칼륨( $K_2Ti_4O_9$ ) 섬유의 성장조건 및 성장

결과. 사티탄산칼륨 섬유의 성장조건 및 결과를 Table 1에 나타내었다. 출발조성이  $K_2O \cdot 4TiO_2$ 인 경우 소성온도와 시간은  $1150^\circ C$ , 4시간으로 모두 동일하게 하였다. 이것은 이미 보고된 바에 의하면<sup>12</sup>,  $K_2MoO_4$ (m.p.= $919^\circ C$ ) flux를 사용하는 경우 반응계가 충분한 용융상태를 유지할 수 있는 조건이 된다. 또한 용융액을 서냉하여 과포화상태를 유도하기 위해서는 서냉속도의 결정이 무엇보다도 중요한 요인이 되며 서냉속도( $d\theta/dt$ )의 결정을 위해서는 용해도의 온도존성, 즉 용해도 계수( $ds/d\theta$ )에 대한 정보가 요구된다. 그러나  $K_2O-TiO_2-K_2MoO_4$ 계에서의 용해도 계수에 대한 자료는 아직 보고된 바가 없다. 따라서 본 실험에서의 서냉속도는 일반적으로 적용되는 것으로 알려진  $5^\circ C/h$ 로 결정하였다<sup>18</sup>. 한편 일반적으로 모든 과포화 영역에서 결정성장이 일어나는 것은 아니며 용융액 중에서의 성분원소들의 확산거리, 용융액의 점도 및 핵형성 등의 조건이 새로운 핵형성이 없이 결정성장에 적합한 영역에서만 성장이 일어나며 이것은 용질( $K_2O \cdot nTiO_2$ )과 용매( $K_2MoO_4$ ) 사이의 양적관계, 즉 용융액의 농도에 상관관계를 갖게 된다. 따라서 본 실험에서는 용질인  $K_2O \cdot nTiO_2$ 와 용매인  $K_2MoO_4$  사이의 몰비(F:R)를 변화시킴으로써 결정성장에 적합한 용융액의 농도 조건을 연구하고자 하였다.

용융액의 농도, 즉 F:R을 변화시키면서 성장시킨 결과 생성물의 결정상과 섬유의 성장속도가 flux와 출발원료물질의 혼합비에 밀접한 상관관계가 있음을 Table 1로부터 알 수 있다. 또한  $K_2O \cdot 4TiO_2$  조성의 경우 서냉소성법과 마찬가지로 사티탄산칼륨상과 육티탄산칼륨상이 혼합되어 나타남을 볼 수 있으며, X-선 회절상을 Fig. 2에 나타내었다. F:R=5:5 (a),

Table 1. Growth conditions of potassium titanate fibers by the flux melting process and the results of reaction products obtained from the starting material with nominal composition of  $K_2O \cdot 4TiO_2$

Sample No.	Mole ratio of flux:raw mat. (F:R)	Melting temp. <sup>a</sup> high $\rightarrow$ low ( $^\circ C$ )	Products <sup>b</sup>	External form	Average fiber length (mm)
1	5:5	1150 $\rightarrow$ 950	T>H	short fiber	<1.0
2	7:3	1150 $\rightarrow$ 950	T $\gg$ H	bunchy fiber	4.0
3	9:1	1150 $\rightarrow$ 950	T $\ll$ H	milky gel	-

<sup>a</sup>The every sample was melted at  $1150^\circ C$  for 4 hours and slowly cooled down to  $950^\circ C$  with a cooling rate= $5^\circ C/h$  and then quenched in air. <sup>b</sup>T and H stand for  $K_2Ti_4O_9$  and  $K_2Ti_6O_{13}$ , respectively.

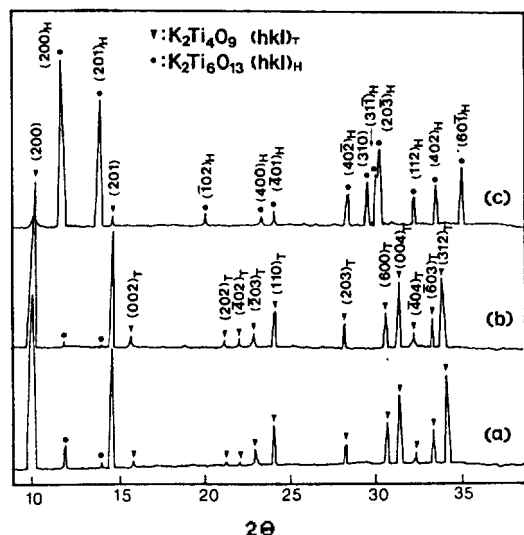
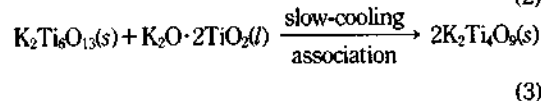
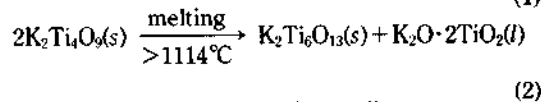
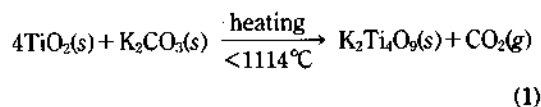


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for the products prepared by flux melting process with the given growth conditions in Table 1; the mole ratios of flux to raw material (F:R) for (a) (b) and (c) are 5:5, 7:3 and 9:1, respectively.

7:3 (b)인 경우는 사티탄산칼륨의 생성이 우세한 반면 9:1 (c)인 경우는 반대로 육티탄산칼륨의 생성이 현저하게 증가함을 Fig. 2로부터 볼 수 있다. Fig. 2와 Table 1로부터  $K_2O \cdot 4TiO_2$  조성의 경우 F:R=7:3일 때 사티탄산칼륨의 단일상에 가장 가깝고 섬유의 성장 또한 가장 양호함을 알 수 있다. 이런 결과는 F:R=7:3인 경우에 결정성장에 적합한 용융액의 농도임을 반증하는 것으로서 성분원소들의 확산거리, 용융액의 점도, 핵형성조건 등이 결정의 성장에 적절한 상태임을 의미한다.  $K_2Ti_4O_9$  섬유의 성장과정은 이미 보고된 바와 같이<sup>12,14</sup> 분해용융-회합반응 mechanism을 따르는 것으로 보이며 다음과 같은 반응식으로 표현될 수 있다.



위 반응식 중 (2)와 (3) 단계의 과정은 가역과정이며 (3)의 회합반응으로부터  $K_2Ti_4O_9$  섬유가 성장된다. 이 회합반응 과정은 서냉속도의 영향을 받게 되고 서냉속도가 느릴수록 효과적인 회합이 진행된다.<sup>14</sup> 결국 F:R=7:3이고 서냉속도가 5°C/h인 경우 용융액의 용해도 계수( $ds/d\theta$ )가 섬유성장에 적합하고 회합반응도 효과적으로 진행되므로  $K_2Ti_4O_9$  섬유의 단일상 형성 및 장섬유 성장이 가능한 것으로 보인다. 반면 F:R=5:5인 경우 서냉이전에 이미 반응계가 과포화상태를 형성함으로써 냉각개시 이전에 다핵형성이 일어나거나 용질의 용해가 충분히 진행되지 못하게 된다. 따라서 F:R=5:5인 경우는 반응계가 과포화 상태로 인한 다핵형성과 섬유성장을 촉진시킬 수 있는 액상내의  $K_2O$ 의 량(반응계의 염기도)의 상대적인 부족에 의해 F:R=7:3인 경우에 비해 회합반응이 효과적으로 진행되지 못하는 것으로 판단된다. F:R=9:1인 경우는 섬유의 성장이 거의 관찰되지 않았을 뿐만 아니라 flux를 제거한 후 남아있는 결정들에 대한 X-선 회절결과도 육티탄산칼륨상이 우세함을 보인다. 이것은 F:R=5:5인 경우와는 반대로 반응계의 불포화 상태에 기인한 것으로 서냉을 중단하는 온도인 950°C까지도 반응계의 과포화 상태 유도에 의한 결정성장 영역이 존재하지 않기 때문인 것으로 보인다. 육티탄산칼륨상이 우세한 것은 육티탄산칼륨은 사티탄산칼륨에 비해 화학적으로 보다 안정하므로 용해도가 비교적 낮아 사티탄산칼륨보다는 높은 온도에서도 재결정화가 가능하기 때문인 것으로 사료된다. 이때 반응용융액내에는 flux인  $K_2MoO_4$ 로부터 해리된 일부의  $K_2O$ 가 존재하게 되고 고상인 육티탄산칼륨과의 회합반응에 의한 사티탄산칼륨의 생성이 예측됨에도 불구하고 5:5나 7:3인 경우에 비해 사티탄산칼륨의 생성량이 현저히 감소하는 이유는 용융액내의 조성이 사티탄산칼륨보다는 이티탄산칼륨( $K_2Ti_2O_5$ )의 형성에 유리한 상황이 되어 실제로 반응생성물 내에는 이티탄산칼륨이 다량 포함되어 있을 것으로 생각된다. 그러나 이티탄산칼륨은 흡습성이 커서 반응 후 flux를 제거하기 위한 수세 과정 중 쉽게 분해되므로 수세 후 얻어지는 생성물의 X-선 회절선의 상대적인 세기로부터 측정되는 생성물의 상대적인 양에서는 육티탄산칼륨과 약간의 사티탄산칼

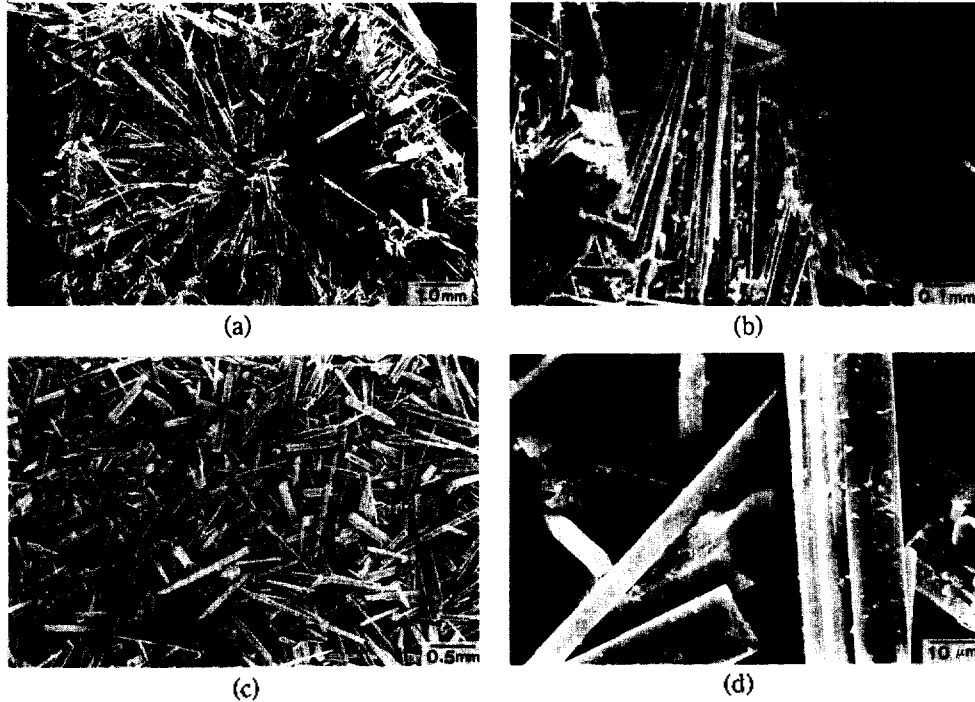


Fig. 3. Scanning electron micrographs of the fibers prepared from the mixture of  $K_2MoO_4 : K_2O \cdot 4TiO_2$  with a mole ratio of 7:3 (sample No.2) by flux melting process; the enlarged morphology of the fibers before (a, b) and after (c, d) the flux removal.

롬이 혼합되어 나타나는 것으로 해석된다.

Fig. 3은 F:R=7:3인 경우(sample No. 2) 성장된 섬유의 모습을 전자현미경을 이용하여 관찰한 것을 나타낸 것이다. Fig. 3의 (a)와 (b)는 합성 후 flux를 제거하기 전의 상태로 (a)에서는 성장된 섬유들이 집합체를 이루고 있음을 관찰할 수 있다. 이들 섬유집합체 가운데 하나를 더 확대한 모습을 (b)에 나타내었으며 이로부터 미세섬유들의 집합체 형성 모습과 집합체내의 섬유들이 일방향으로 잘 성장되어 있음을 볼 수 있다. Fig. 3의 (c)와 (d)는 수세하여 flux를 제거한 후 얻어진 섬유만의 모습을 나타내었다. (c)는 섬유의 외형이 리본 형태이면서 각이져 있음을 보여주며 (d)로부터 이것을 확실히 관찰할 수 있다. 한편 (d)에서는 미세한 섬유와 여러 개의 결이 형성되어 있는 섬유를 비교해서 볼 수 있는데 미세한 섬유의 두께가 결의 간격과 유사한 크기(4~5  $\mu m$ )임을 알 수 있었다. 이로부터 성장이 진행됨에 따라 여러 개의 층상구조의 집합체가 점차 미분화되면서 미세한 섬유가 형성됨을 예측할 수 있었다.

**육티탄산칼륨( $K_2Ti_6O_{13}$ ) 섬유의 성장조건 및 성장결과.** 육티탄산칼륨 섬유의 성장에 이용된 성장조건 및 결과를 Table 2에 나타내었다. 출발조성이  $K_2O \cdot 6TiO_2$ 인 경우도  $K_2O \cdot 4TiO_2$  경우와 동일한 소성조건을 적용하였으며 결정성장 영역에 대한 고찰을 위하여 역시 flux와 섬유원료물질의 혼합비를 변화시켜 보았다. 성장반응 후 얻어진 생성물에 대한 X-선 회절결과(Fig. 4) 서냉소성법<sup>14</sup>과는 달리 F:R에 따라 육티탄산칼륨과 사티탄산칼륨상이 혼합되어 나타남을 알 수 있었다. F:R=5:5 (a)인 경우는 육티탄산칼륨의 단일상이 형성되는 반면 7:3 (b), 9:1 (c)인 경우는 사티탄산칼륨도 생성됨을 보인다. 특히 7:3인 경우 X-선 회절강도의 대략적인 비교로부터 H:T=7:3 정도로 사티탄산칼륨상이 비교적 많이 형성되었음을 알 수 있었다.

950°C까지 서냉시킨 후 공기중으로 급냉시켜 얻어낸 시료는 F:R=7:3인 경우 섬유집합체가 형성되어 있음을 직접 관찰할 수 있었고 5:5, 9:1인 경우는 각각 괴상이나 milky겔 형태를 이루고 있

Table 2. Growth conditions of potassium titanate fibers by the flux melting process and the results of reaction products obtained from the starting material with nominal composition of  $K_2O \cdot 6TiO_2$

Sample No.	Mole ratio of flux : raw mat. (F : R)	Melting temp. <sup>a</sup> high → low (°C)	Products <sup>b</sup>	External form	Average fiber length (mm)
4	5 : 5	1150 → 950	H	—	—
5	7 : 3	1150 → 950	H > T	bunchy fiber	2.0
6	9 : 1	1150 → 950	H >> T	milky gel	—

<sup>a</sup>The every sample was melted at 1150°C for 4 hours and slowly cooled down to 950°C with a cooling rate = 5°C/h and then quenched in air. <sup>b</sup>T and H stand for  $K_2Ti_4O_9$  and  $K_2Ti_6O_{13}$ , respectively.

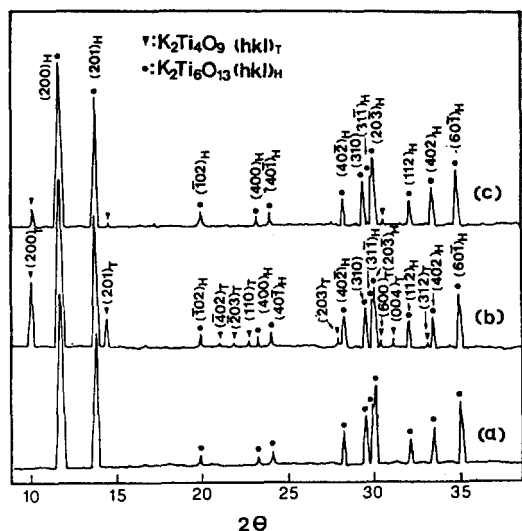


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for the products prepared by flux melting process with the given growth conditions in Table 2; the mole ratios of flux to raw material (F : R) for (a), (b) and (c) are 5 : 5, 7 : 3 and 9 : 1, respectively.

었다. 이로부터  $K_2O \cdot 6TiO_2$ 인 경우도  $K_2O \cdot 4TiO_2$ 의 경우와 마찬가지로 flux와 원료물질의 혼합비에 따라 섬유 성장속도와 성장속도가 크게 좌우됨을 알 수 있었으며 F : R = 7 : 3일 때 결정성장률에 최적조건임을 알 수 있었다.

출발조성이  $K_2O \cdot 6TiO_2$ 인 경우의 섬유성장 결과로부터 F : R = 7 : 3인 경우가  $K_2O \cdot 4TiO_2$ 의 경우와 같이 결정성장률에 적합한 용융액을 형성한다는 것을 추정할 수 있다. 이 경우 사티탄산칼륨상과 육티탄산칼륨의 혼합상이 형성되는 것과 섬유의 성장반응에 대해서는 다음과 같이 설명할 수 있다. 먼저  $K_2O \cdot$

$4TiO_2$  경우처럼 승온과정에서 flux와의 반응전에 성분금속이온들의 확산반응에 의하여  $K_2Ti_6O_{13}$  결정이 생성되며 본 실험의 소성온도인 1150°C에서는 이전의 보고에 의하면  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 생성률이  $K_2Ti_4O_9$ 에 비해 상대적으로 100% 정도가 된다<sup>12</sup>. 용융 후 서냉을 시작하면 용융액이 과포화 상태가 되어  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 핵이 형성되고 계속적인 서냉에 의하여  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 재결정화에 의한 결정성장이 촉진되게 된다. 그런데 반응계의 용융액내에는 flux인  $K_2MoO_4$ 의 용융에 의하여 해리되는  $K_2O$  성분이 다량 존재하게 되고 이중 일부가 용융액으로부터 석출되는  $K_2Ti_6O_{13}$ 와 식 (3)의 회합반응을 통해  $K_2Ti_4O_9$ 을 형성할 수 있게 된다. 따라서 용융액내에서 서냉시 재결정화 반응과 회합반응이 동시에 일어나므로  $K_2Ti_4O_9$  결정과  $K_2Ti_6O_{13}$  결정이 혼합되어 나타나는 것으로 해석할 수 있다.

반면에 5 : 5인 경우는 X-선 회절결과 육티탄산칼륨의 단일상이지만 섬유 성장에 관찰되지 않은 것은 F : R의 비가 결정성장률에 적합하지 않기 때문임을 의미하며 이것은  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 용해도를 고려하여 고찰할 수 있다. 즉  $K_2Ti_6O_{13}$ 은  $K_2Ti_4O_9$ 보다 구조 및 화학적으로 안정하므로 용해도가 작을 뿐만 아니라 7 : 3에 비해 용매인  $K_2MoO_4$ 의 양이 적으므로 용질인  $K_2Ti_6O_{13}$ 의 용해가 충분하지 않아 용해-재결정에 의한 섬유의 성장이 효과적이지 못한 것으로 생각된다. 9 : 1인 경우는  $K_2O \cdot 4TiO_2$  조성의 경우처럼 역시 반응계가 불포화 상태가 되어 서냉과정에서도 섬유성장을 유발하는 과포화 상태가 유도되지 못하기 때문인 것으로 보인다.

결론적으로  $K_2O \cdot 6TiO_2$ 인 경우 섬유성장률 F : R = 7 : 3인 경우에만 효과적으로 진행되는 데 이 경우

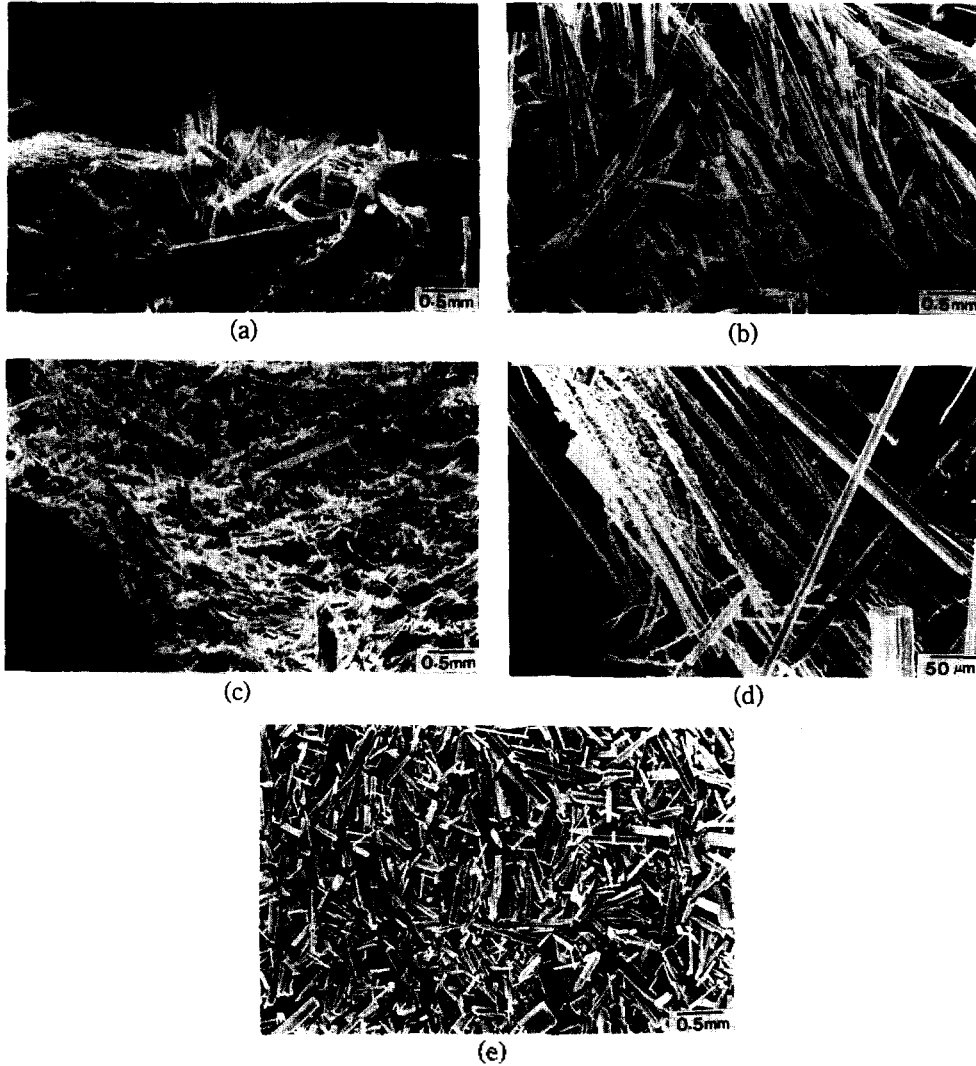


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the fibers prepared from the nominal composition of  $K_2O \cdot 6TiO_2$  by flux melting process with the given mole ratios of flux to raw material (F:R) (=5:5 (a), 7:3 (b) and 9:1 (c)); (d) represents the enlarged micrographs of (b), where the flux of  $K_2MoO_4$  heavily aggregated on the surface of the crystalline fibers, after leaching out the flux with  $H_2O$ , the fibers are segregated one another (e).

생성되는 섬유상은 육티탄산칼륨과 사티탄산칼륨의 혼합상이었다. 섬유의 성장반응은 사티탄산칼륨의 경우 이미 언급한 바와 같이 분해용융과 회합반응에 의해 진행되며 육티탄산칼륨 섬유의 성장은 과포화 용융액으로부터의 재결정화 반응을 통해 일어나는 것으로 보인다.

Fig. 5의 (a)~(c)는 flux대 원료물질의 비가 다른 시료로 flux를 제거하기 전의 모습에 대한 전자현

미경 사진이다. 전자현미경 관찰로부터 flux와 원료 물질의 비가 섬유의 성장에 큰 영향을 준다는 것을 직접적으로 확인할 수 있다. (a)의 F:R=5:5인 경우는 일부가 리본 또는 층상형태로 성장되어 있음이 관찰되나 전체적으로 섬유의 성장은 볼 수 없다. (c)의 경우는 무정형의 겔과 같은 모습을 보이며 역시 섬유의 성장은 관찰되지 않았다. (b)는 F:R=7:3인 경우로서 (a), (c)와는 달리 확실한

차이가 있음을 보인다. 이 경우 여러 개의 미세섬유들이 집합체를 이루고 있으며 일방향으로 잘 성장되어 있음을 보여준다. (d)는 (b)의 일부를 확대한 섬유들의 집합체의 모습을 나타낸 것으로 미세한 섬유상의 집합체임을 확인할 수 있다. Fig. 5의 (e)는 수용액 중에서 flux인  $K_2MoO_4$ 를 제거하고 섬유만을 분리해 낸 다음의 섬유 모습이다. X-선 회절결과로부터 이들 섬유상은 사티탄산칼륨과 육티탄산칼륨의 혼합물임을 알 수 있지만 섬유의 모습으로부터 이들을 구별할 수는 없었다.

### 결 론

Flux인  $K_2MoO_4$ 와 섬유원료물질인  $K_2CO_3$ ,  $TiO_2$ 을 혼합하여  $1150^\circ C$ 에서 용융시키고  $950^\circ C$ 까지 서냉하여(서냉속도 =  $5^\circ C/h$ ) 사티탄산칼륨과 육티탄산칼륨 섬유를 합성하였다. Flux 용융법에서는 flux와 원료물질의 혼합비가 생성물의 결정상과 섬유의 성장속도에 중요한 요인으로 작용함을 알 수 있었다. 본 실험에서는 F:R=7:3일 때 출발조성이  $K_2O \cdot 4TiO_2$ 와  $K_2O \cdot 6TiO_2$ 인 경우 모두 섬유성장이 가장 양호하였는데 이것은 이 조건에서 용융액의 농도가 섬유 성장에 최적임을 의미하는 것이었다. 섬유성장 결과 F:R=7:3이고  $K_2O \cdot 4TiO_2$  조성인 경우 사티탄산칼륨 결정상과 약간의 육티탄산칼륨 결정상이 혼합되어 나타났으며 평균섬유의 길이는  $\approx 4$  mm 정도의 비교적 장섬유를 얻을 수 있었다. 반면에  $K_2O \cdot 6TiO_2$  조성에서는 육티탄산칼륨과 사티탄산칼륨의 생성량이 7:3 정도로 혼합되어 생성되었으며 섬유의 평균길이는  $\approx 2$  mm 정도였다. 또한 섬유의 성장반응은 사티탄산칼륨인 경우는 분해용융-회합 반응에 의해, 육티탄산칼륨인 경우는 과포화 용융액으로부터의 재결정화 반응에 의해 진행됨을 알 수 있었다.

본 연구는 1992년도 산학협동재단의 학술연구비

지원에 의해 수행되었으며 matching fund로 참여하여 준 대원동상에 감사드린다.

### 인 용 문 헌

1. H. Tanaka, N. Ohta, and Y. Fujiki, *J. Ceram. Soc. Jap.*, **89**, 276 (1981).
2. Y. Hasegawa, H. Tanaka, and Y. Fujiki, *ibid.*, **91**, 565 (1983).
3. Y. Fujiki and Y. Mitsuhashi, *Ceramics*, **19**, 200 (1984).
4. Y. Fujiki, *J. Ceram. Soc. Jap.*, **91**, 189 (1983).
5. T. Shimizu, H. Yanagida, K. Hashimoto, and Y. Nishikawa, *ibid.*, **87**, 493 (1979).
6. T. Shimizu, H. Yanagida, K. Hashimoto, and Y. Nishikawa, *ibid.*, **88**, 189 (1980).
7. T. Shimizu, H. Yanagida, K. Hashimoto, *ibid.*, **86**, 339 (1978).
8. T. Shimizu, H. Yanagida, M. Hori, K. Hashimoto, and Y. Nishikawa, *ibid.*, **87**, 273 (1979).
9. F. Muto and M. Kunitomi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **65**, 1775 (1962).
10. T. Shimizu, K. Hashimoto, and H. Yanagida, *J. Ceram. Soc. Jap.*, **83**, 305 (1975).
11. Y. Fujiki and F. Izumi, *ibid.*, **85**, 155 (1977).
12. Y. Fujiki and N. Ohta, *ibid.*, **88**, 111 (1980).
13. M. Kajiwara, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**, 1223 (1987).
14. J. H. Choy, Y. S. Han, and S. W. Song, Submitted for publication in *J. Kor. Cer. Soc.*, (1993).
15. K. L. Berry, U.S.P., 2,841,470 (1958).
16. H. Saito and N. Takusawa, *Kyogyo-kagaku-Zasshi*, **67**, 297 (1975).
17. M. Kajiwara, *J. Mater. Sci.*, **22**, 1223 (1987).
18. A. M. Anthony and R. Collingues, "Preparative Methods in Solid State Chemistry", edited by P. Hagemmuller, Academic Press, New York and London, p. 184 (1972).